

## FFF にシングルパーティクル ICP-MS をオンライン接続

### 一般情報

ID0039

アプリケーション：ナノ粒子

テクノロジー：AF4-splICP-MS

機器構成：AF2000 MT、PN9050 ICP-MS インターフェース、  
Agilent 7900 ICP-MS

キーワード：非対称フロー・FFF、単一粒子 ICP-MS、分子数分配(PNSD)

### はじめに

自然環境下で複雑なナノ材料の評価で難しいのが、濃度や粒度分布と言った数値基底情報、それも環境下において妥当な濃度での確保である。

粒子・分子分離システムと誘導結合プラズマ質量分析器(FFF-ICP-MS)の組み合わせは自然環境サンプル[1-3]の評価には必要不可欠な分析技術として証明されましたが、粒子数の直接計測には不足していました。シングルパーティクルICP-MS (spICP-MS)は一兆分率(ppt)濃度[4,5]での単分散鉄と鉄酸化ナノ粒子の数値基底情報を提供するための新しい分析技術です。

このアプリケーションノートは金の混合ナノ粒子を数と大きさを評価するために非対称フロー・FFF(AF4)システムにspICP-MSを接続させた報告書です。

### 実験項

PostnovaAF2000非対称フロー粒子・分子分離システム(AF4)がAgilent 7900 ICP-MSに直接接続されました。AF4の溶出液はICP-MSの噴霧吸入器にAF4の出口からキャピラリーでICP-MS噴霧吸入器注入口につないで注入しました。カップリング実験には30nm (NIST, RM8012, 27.6 nm (TEM)) と 60nm (NIST, RM8013, 56.0 nm (TEM))の金ナノ粒子の希薄混合液が使用されました。混合液の30nmと60nmのナノ粒子の濃度はそれぞれ250pptと1000pptでした。ICP-MSシステムはspICP-MSモードで作動されました。

spICP-MS分析にはレプリケート54個を分析時間30秒のシーケンスで構築されました。各レプリケートの時間差は14秒でした。AF4システムに混合液を注入することでシーケンスは開始しました。

各レプリケートは個別に保管され、Agilent Mass Hunter Workstationソフトウェアにより粒子数と大きさを分析されました。計測されたナノ粒子とレプリケートの平均直径はOriginProとエクセルを使い手動で集計され、グラフ化されました。



図 1：AF2000 MTおよびAgilent 7900 ICP-MS

## 結果と考察

各レプリケートのナノ粒子数は計測され、経過時間と比較すると二つの明確なピークで現れました(図2)。最初のピークの溶出は12.5から18.3分の間で二つ目のピークは18.3から25分の間で溶出されました。最初のピークは混合液の最も多い個体群を表し、計測された粒子数の3分の2を占めます。AF4-spICP-MSで得られたピークにまたがるレプリケートのサイズ分析結果(赤点)も図2に表れています。溶出中に計測されたナノ粒子数は最初のピークは平均直径 $28.6 \pm 0.6$  nmで二つ目のピークでは $59.5 \pm 0.6$  nmでした。計測された平均直径値はナノ粒子の基準値と良く一致しています。ピーク面積によると、混合液のナノ粒子の数は30nmが $6.2 \times 10^8$ と 60 nmが $2.9 \times 10^8$ とそれぞれ算出されました。これら数値は混合液内にあるナノ粒子数より35%低く、両ナノ粒子サイズの65%の回収率を表していて、書籍で記されている金のナノ粒子の回収率と良く一致します。[6]

この30nmと60nmのナノ粒子比率(2.13)は混合体内のナノ粒子比率(2.09)と1.9%しか違わないため、サンプルロスとしては非特異的です。サンプルロスはメンブレン・送管にナノ粒子が吸収されたか、ピーク面積の過少見積もりによるものとされます。非特異的ナノ粒子の回収は揮発性の高い酢酸アンモニウムなど塩系を溶液に追加することで増加します。ピーク面積の概算はデータポイントを増やすことで向上でき、これはレプリケートごとの分析時間を減らすことで達成できます。

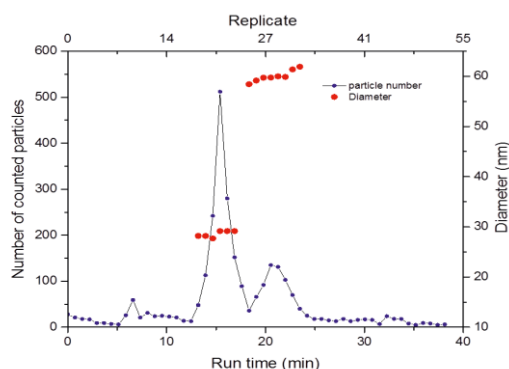


図 2. AF4-spICP-MS により得られた 30 nm および 60 nm の Au 金ナノ混合物粒子のフラクトグラム。

赤い丸は spICP-MS で測定した平均複製直径。 それぞれのピーク最大値での粒子サイズ分布を示された

ヒストグラムは、Agilent MassHunter Workstation ソフトウェアから直接入力

## まとめ

この研究のデータによると混合体内のナノ粒子の数とサイズの測定を二つの分子特徴化技法、AF4とspICP-MSのインターフェースが成功したことを示しています。この組み合わせですと、spICP-MS分析のためにある程度浄化され、単純化されたサンプルサブ・ストリームをAF4が提供することが必要不可欠である。この二つの技法の提携はどちらか一方の技法だけでは評価できないような複雑なマトリックスの独特な測定方法が可能になります。例えばこの連結技法は分解された又はされていない金属元素の評価に活用できます。AF4分離の結果として、分解かイオン化された成分は分子構造から外されるので、spICP-MSの分解されていない成分の分析が単純化されます。この機能はナノ粒子毒物学など微粒子成分と分解された成分の区別に必要不可欠な研究に有益に働くでしょう。

## 参考文献

- [1] Taylor, H.E., et al., *Analytical Chemistry*, 1992, 64(18), 2036-2041.
- [2] Leshner, E., et al., S.K.R. Williams and K.D. Caldwell, Editors, 2012, Springer Vienna, 277-299.
- [3] v. d. Kammer, F., et al., *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, 2003, 31(4-5), 400-410.
- [4] Pace, H.E., et al., *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(22), 12272-12280.
- [5] Mitrano, D.M., et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(7), 1131
- [6] Gray, E.P., et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27, 1532-1539.