

はじめに

ナノテクノロジーの発展は、幅広い業界に大きな影響を及ぼすと予測される。ICP-MSは単一粒子 (single particle, sp) ICP-MS(sp-ICP-MS) と呼ばれる手法を用いることにより、個々のナノ粒子 (nano particle, NP) 測定が可能である。このアプローチにより、個数濃度、元素組成、粒子サイズ、サイズ分布などの結果を得ることができる。ICP-MS は、走査型電子顕微鏡法 (SEM) や透過電子顕微鏡法 (TEM)、原子間力顕微鏡法 (AFM) などの手法にくらべて、迅速でサンプル前処理もほとんど必要としない[1-4]。

7900 ICP-MS は、100usのデータ採取およびセトリング時間も不要 (高速TRAモード) なので、連続した高速データ採取が可能である。これにより、1つの粒子イベント内における様々な測定が実現されことになり、単一ナノ粒子に由来する信号の統合、および複数の粒子に対しても信号のオーバーラップの解消をもたらす。また、サンプル希釈に対しても、より幅広い柔軟性をもたらす。

この発表では、単一ナノ粒子アプリケーションモジュール (G5714A) で構成されるICP-MS MassHunter ソフトウェアおよび Agilent 7900 ICP-MS による金 (Au) および銀 (Ag) の NP リファレンスマテリアルを用いた測定を紹介し、そこで得られた粒子サイズと濃度情報を既知の値と比較する。

実験

リファレンスマテリアルおよびサンプル

金 NPs

- NIST 8013: nominal 60 nm 粒径 (56.0 ± 0.5 nm by TEM)
- NIST 8012: nominal 30 nm 粒径 (27.6 ± 2.1 nm by TEM)

銀 NPs

- Sigma-Aldrich nominal 20 nm, 40 nm, 60 nm, 100 nm

サンプル前処理

すべてのリファレンスマテリアルとサンプルは、10% エタノール脱イオン水溶液で 50 ~ 1000 ng/L に希釈。5 分間超音波処理してサンプルを均一に分散させた。

セットアップ

MassHunter用単一ナノ粒子アプリケーションモジュールに付属される「シングルパーティクル分析」(Fig. 1) でセットアップを行った。



Fig. 1 メソッドウィザードのナノ粒子モード選択画面

NP分析に必要ないくつかの計算パラメータは、セットアップ (Fig. 2) で予め用意された値が適用され、他のパラメータは自動的に計算される。

- サンプル流量: この値は噴霧効率のために用いられる。ここでは、自動的にペリポンプのスピードとチューブ内径を基に計算される。
- リファレンスマテリアル: リファレンスマテリアル濃度はNISTに規定され、噴霧効率を計算するために使われる。この情報はソフトウェアが保有するデータベースから自動的に使用される。
- 元素密度: この値は噴霧効率と粒子サイズの計算に用いられる。この値は、設定された元素に関してソフトウェアが保有するデータベースから自動的に適用される。
- パーティクル検出閾値: この値は、ノイズやイオンから粒子を区別するための下限値を示す。測定されたデータが分析される際に自動的に計算される。



Fig. 2 メソッドウィザードであらかじめ設定されているパラメータ

装置及び一般的な設定

Agilent 7900 ICP-MS および単一粒子アプリケーション用 MassHunterソフトウェアをデータ採取および解析に用いた。主なパラメータをTable 1に示す。

Table 1 ICP-MS パラメータ

パラメータ	値
RF パワー	1550 w
サンプリング深さ	7 mm
キャリアガス	0.76 l/min
サンプル取り込みレート	0.35 ml/min
スプレイチャンバー温度	2 °C
ドウェル時間	100 μsec
セトリング時間	0 sec
データ採取時間	60 sec

ナノ粒子NPsの時間分析 (TRA)

NP測定は時間分析 (TRA) データとしては狭いピーク幅になり、そのピークの強度は粒子質量に依存する。標準的なピークはFig. 3に示す。高速TRAモード (100 μsec のドウェル時間、セトリング時間なし) により、単一ナノ粒子からのイオンルームの形状と持続時間を測定できるようになる。

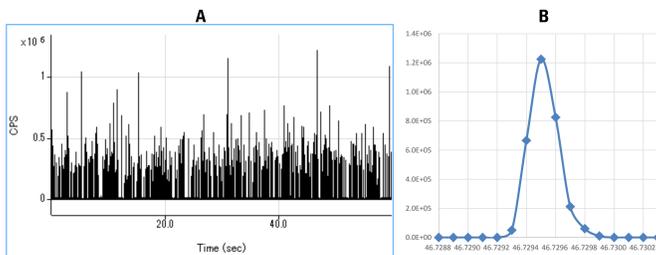


Fig. 3 ドウェルタイム100 μsecの高速 TRAモードで採取したナノ粒子イベント (A: 広範囲表示, B: 30 nm および 60 nm の Au NP のピークの拡大表示)

シグナル分布

時間分析データに対して、シグナル全体からノイズがキャンセルされる。次に、Fig. 3 Bに示されるようなNPイベント (ピーク) が検出され積分される。シグナル分布 (Fig. 4) はこのようにして作成された新しいデータセット全体から計算される。また、パーティクル検出閾値はこの分布から計算される。

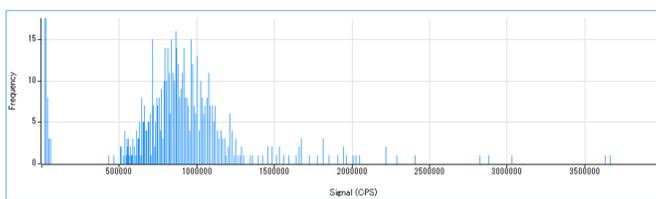


Fig. 4 30nm Au NPの信号分布

濃度情報と粒子サイズ

シグナル分布の計算によって得られたデータセットが、以下の式で適用される。

$$C_p = N_p \times \frac{1}{\eta_n} \times \frac{1}{V} \times \frac{1}{T} \times 10^3 \quad (1)$$

ここで、 N_p は検出された粒子数、 η_n は噴霧効率、 V はサンプル流量 (ml/min)、 T は全測定時間 (min) を示す。

粒子質量濃度 (ng/l)、 C_m は式(2)で計算される。

$$C_m = \frac{\sum m_p}{10^3} \times \frac{1}{\eta_n} \times \frac{1}{V} \times \frac{1}{T} \quad (2)$$

ここで、 m_p は粒子質量 (fg) を示す。

球形であることが前提とされる粒子径 (nm)、 d_p は式(3)で計算される。

$$d_p = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \times \frac{m_p}{10^{15} \times \rho_p}} \times 10^7 \quad (3)$$

ここで、 ρ_p は粒子の元素密度 (g/ml) を示す。

溶液濃度とBED

粒子サイズの計算に加えて、溶液濃度とBED (Background Equivalent Diameter, バックグラウンド相当粒径) が計算される。溶液濃度 (ppb)、 C_{ion} は溶解溶液濃度を意味しており、式(4)で計算される。

$$C_{ion} = \frac{I_{noise}}{s} \quad (4)$$

ここで、 I_{noise} はノイズ信号に対する強度の大きさ (cps)、 s は装置に対するレスポンス (cps/ppb) を示す。

BED (nm) は、粒子サイズの検出下限に対する指標となり得る。バックグラウンド相当質量 (fg)、 m_{bkgn} は式(5)で計算される。

$$m_{bkgn} = I_{noise} \times \frac{1}{s} \times \frac{t_d \times 10^{-6}}{60} \times V \times \eta_n \times 10^6 \quad (5)$$

ここで、 t_d はドウェル時間 (μsec) を示す。式(3)から、BED、 d_{bkgn} は式(6)で計算される。

$$d_{bkgn} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi} \times \frac{m_{bkgn}}{10^{15} \times \rho_p}} \times 10^7 \quad (6)$$

結果と考察

Au NPsの分析

60 nm Au NP (NIST8013)、30 nm Au NP (NIST8012) を用意し測定を行った。Table 2はその解析結果を示している。得られた濃度測定値は、用意された溶液濃度とよく一致していることが分かる。また、測定粒子サイズもTEMIによって測定された参照値ともよく一致していることが分かる。

Table 2 Au NPs 分析結果

サンプル	濃度測定値 (個/l)	濃度測定値 (ng/l)	粒子サイズ測定値 (nm)	溶液測定濃度 (ng/l)	BED (nm)	TEMIによる参照粒子サイズ (nm)
NIST 8013 (50 ng/l)	2.66×10^7	50.4	55.2	0.027	4.8	56.0 ± 0.5
NIST 8012 (5 ng/l)	2.39×10^7	4.8	26.4	0.008	3.2	27.6 ± 2.1

Au NPs 溶液の分析

60 nm Au NPsと溶液の割合が異なる2種類のサンプルを準備して分析を行った。得られた時間分析のデータ (Fig. 5) から、ベースライン付近に溶液由来のシグナルを見ることが出来る。Table 3は分析結果を示しており、得られた測定濃度と用意された溶液濃度がよく一致していることが分かる。また、得られた粒子サイズはTEMIによって得られる参照値ともよく一致していることが分かる。BEDがTable 2にくらべて大きくなった要因は、溶液のバックグラウンドが高かったことに影響された結果と言える。

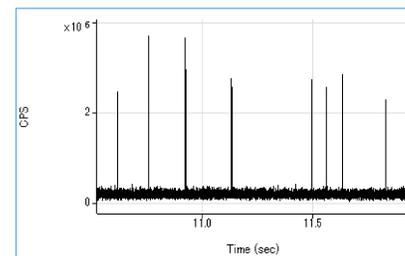


Fig. 5 60 nm Au NPsとAu (1.00 ng/l)溶液の時間分析データ

Table 3 Au NPs溶液の分析結果

Sample	測定濃度値 (個/l)	測定濃度値 (ng/l)	粒子サイズ測定値 (nm)	溶液測定濃度 (ng/l)	BED (nm)	TEMIによる参照粒子サイズ (nm)
NIST 8013 (50 ng/l) + Au Ion (0.5 ng/l)	2.63×10^7	50.9	55.5	0.55	13.0	56.0 ± 0.5
NIST 8013 (50 ng/l) + Au Ion (1.00 ng/l)	2.78×10^7	52.6	55.5	1.01	16.0	56.0 ± 0.5

Ag NPsの分析

単一ナノ粒子サイズに対する優れた分解能だけでなく、sp-ICP-MSでは異なるサイズ群中でも粒子数を定量することができる。Fig. 6に異なるAg NPサイズの分析結果を示す。Agilent 7900 ICP-MSが非常に高感度であるために、20nmと非常に小さい粒径のAg NPも容易に測定することができる。得られた混合 (20 nm, 40 nm, 60nm, 100 nm) Ag NP粒子に対するパーティクル径分布から、優れた分解能の結果が得られていることが分かる。

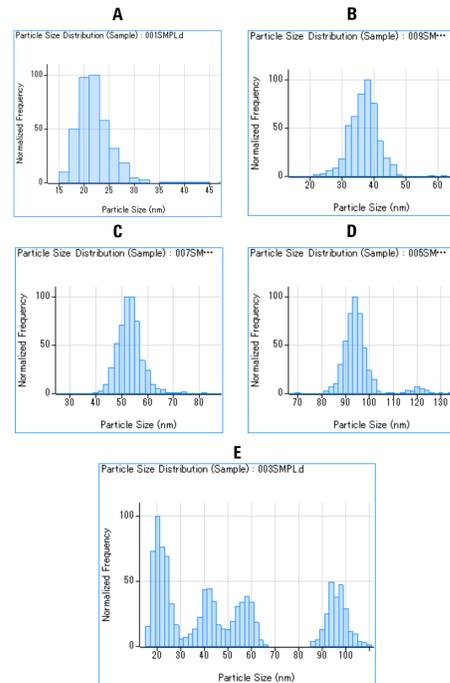


Fig. 6 Ag NPsサイズ分布結果 (A: 20 nm, B: 40 nm, C: 60 nm, D: 100 nm, E: mixture of 20, 40, 60, 100nm)

結論

本発表では、単一粒子をICP-MSで測定する複雑なデータ処理を含んだ解析法を確立した。単一ナノ粒子に特化した Agilent 7900 専用ソフトウェアは、金 (Au) および銀 (Ag) のナノ粒子の測定および特性解析において非常に優れていることが確認された。単一粒子をICP-MSで測定することにより、用いられたサンプルに対して、粒子サイズ、サイズ分布、粒子濃度および溶液濃度の優れた結果を得ることができた。

参照

- [1] C. Degueldre, P. Favarger, Colloids Surf., A 2003, 217(1-3), 137-142
- [2] H. E. Pace, N. J. Rogers, C. Jarolimek, V. A. Coleman, C. P. Higgins and J. F. Ranville, Anal. Chem., 2011, 83, 9361-9369
- [3] J. W. Olesik and P. J. Gray, J. Anal. At. Spectrom., 2012, 27, 1143-1155
- [4] Sun, X.; Tabakman, S.M.; Won-Seok, S.; Zhang, K.; Zhang, G.; Sherlock, S.; Bai, L.; Dai, H.. Separation of Nanoparticles in a Density Gradient: FeCo@C and Gold Nanocrystals. Ang. Chem. 2009, 48, 939-942.