

# Agilent 7900 ICP-MS による ナノ材料の単一粒子分析

## アプリケーションノート

材料、環境

### 著者

Sébastien Sannac

Agilent Technologies, France



### はじめに

ナノ粒子 (Nanoparticle; NP) は、産業界で使用されているさまざまな材料内に存在する一般的な成分です。その業界は幅広く、ハイテクエレクトロニクス、光学、医療機器から、食品添加物、医薬品、化粧品、環境科学の分野にまで至ります。ナノ材料は自然に発生するものですが、人工または工業ナノ粒子 (ENP) の開発により、使用が急速に拡大しています。この比較的新しい材料が健康に与える影響はいまだ十分に解明されておらず、安全性への関心が高まっており、NP の同定と分析に適したメソッドを開発することが急務となっています。このようなメソッドでは、成分の総濃度を測定するだけでなく、サンプル内に粒子が存在するかどうかを同定し、その粒度と数も分析できる必要があります [1]。



**Agilent Technologies**

この点において、ICP-MS は、フィールドフローフラクシオネーション (FFF) [2] などの分離手法用の元素検出器としても、またサンプル内の個々の粒子を測定する機器としても対応できる柔軟性を備えています [3]。この「個々の粒子を測定する」モードを、単一粒子 (SP-ICP-MS) モードといいます。

SP-ICP-MS モードを適切に動作させるには、溶液内の粒子数が十分少ない状態で NP を含むサンプルを低流量で導入する必要があります。ICP-MS を時間分析 (TRA) モードで動作させると、単一粒子が気化してプラズマ内でイオン化された際に、その強度を測定することができます。その後、各測定データポイントの信号強度を、NP の粒度および質量分率に関連付けることができます。SP-ICP-MS 分析の主な特長は、個々の NP から集めたデータを識別して、ベースライン (機器のバックグラウンド、干渉、および溶液内に溶解した元素成分が原因の信号) から NP 信号を分離することができる ICP-MS の機能を基にしています。これを実現するためには、サンプル希釈 (溶液内の粒子数) および積分時間の選択が重要です [3 ~ 5]。サンプル希釈 (および積分時間) は、測定データポイントの約 10 分の 1 以下に単一粒子が含まれるように選択します。残りの測定ポイントは、バックグラウンドを正確に測定するために使用します。これは、溶解した元素成分や電気的なバックグラウンドから、粒子の信号を正確に区別するために重要です。

希釈に従ってサンプル内の NP を指定した含有量にするには、ICP-MS の積分時間を次のように設定します。

- 1 つの NP からの信号の全体を収集するのに十分な長さに設定して、粒子が部分的に測定される (1 つの粒子の信号が ICP-MS の 2 つのデータポイントに分割される) のを防ぎます。部分的に測定された場合、粒子の粒度を小さく測定してしまったり、粒子数を過大に測定してしまったりする原因となります。また、バックグラウンド信号から NP 信号を正確に区別するためにも、積分時間を十分に長く設定することが重要です [4]。
- NP の粒度を大きく測定してしまったり、粒子数を過小に測定してしまったりする原因となるため、1 回の積分範囲に 2 つの NP を測定することができない程度の短さに設定します [3、5]。

これら両方の要件を満たすために、以前の研究で使用した推奨される積分 (または、ドウェル) 時間は、標準で 1 ポイントあたり 1 ~ 10 ms の範囲です。

Agilent 7900 ICP-MS では、ドウェル時間を短くすることを可能にしたため (1 ms 未満)、各測定間で必要になる設定時間が排除されます。これによって、別の測定手法が使えるようになります。つまり、ICP-MS の採取レートを十分に速くして、検出器に到達した 1 つの粒子が生成したイオン雲からの信号パルス間に、複数ポイントで測定する手法です。この手法より、単一粒子からの信号を積分することができます。これは、非常に短い時間のクロマトグラフピークの測定手法に類似しています。

ナノ粒子に関する以前の研究では、Agilent 7700x ICP-MS を使用しましたが [6]、本研究では、個々の NP のピーク信号の測定について、Agilent 7900 ICP-MS の性能の評価を行います。7900 ICP-MS には、新型の直交型検出器システムが搭載されています。このシステムは、高速な積分時間 100  $\mu$ s、TRA 読み取り間の設定時間ゼロ、TRA モードにおける全採取速度が 7700x の 30 倍高速、という性能を実現しているため、高速で瞬時の信号を測定することができます。

## 実験

### 使用機器

すべての測定に Agilent 7900 ICP-MS を使用しました。この機器には、MicroMist ネブライザと Scott タイプのダブルパススプレーチャンバから構成される、標準サンプル導入システムが搭載されています。サンプルは、Agilent ASX-520 オートサンプラを使用し、標準のペリスタルティックポンプとチューブ (内径 1.02 mm) で ICP-MS に直接導入しました。

分析は TRA モードで実行しました。積分時間は、実験に応じて 1 ポイントあたり 3 ms または 0.1 ms (100  $\mu$ s) に設定しました。ただし、すべての分析において合計採取時間は 60 s に固定しています。7900 ICP-MS の全般的な設定を表 1 に示しています。

### データ解析

SP-ICP-MS 分析のデータ確認と解釈に使用した手法の詳細については、文献 [2 ~ 7] を参照してください。この研究では、積分時間 3 ms で実行した測定のデータ変換に、オランダ国立食品安全研究所 (RIKILT) で開発された専用のスプレッドシートを使用しました。

簡単に説明すると、専用スプレッドシートでは、信号強度の分布図を使用して、バックグラウンド (機器ノイズ、および溶液内に溶解した元素成分が原因の信号) から NP 信号を区別することができます。対象元素に対する ICP-MS の感度 ( $\mu$ g/L あたりの cps) は、標準溶液の従来どおりの (NP 以外) 測定で校正できます。また、NP の信号ピークは、測定した元素の質量濃度に変換できます。次に、対象材料または元素の密度をスプレッドシートに入力すると、各 NP の容積が計算できます。NP は球状であると仮定して、NP の容積の立方根から各 NP の直径が計算できます。この結果から粒度の分布図を作成して、NP の粒度の中央値を計算します。強度から正確な粒子の粒度に変換するために、対象元素の感度の他に、ICP-MS のネブライザ効率を計算しておく必要があります。このため、NP を含むサンプルの分析シーケンスには、最低限でも、次の物質に関する測定が含まれることになります。

表 1. 7900 ICP-MS 動作条件

パラメータ	値
RF 出力	1550 W
キャリアガス	1.05 L/min
メイクアップガス	0.10 L/min
スプレーチャンバ温度	2 °C
ネブライザーポンプ	0.1 rps
サンプリング深さ	8.0 mm
酸化物生成比	1.5 %
積分時間	3 ms または 100 $\mu$ s (本文参照)
採取時間	60 s
モニターした質量数	<sup>107</sup> Ag または <sup>197</sup> Au

- NP の粒子の粒度が既知である参照物質 (ネブライザ効率の評価用)
- NP が未知である物質と同じ物質から生成されたイオン性の (溶解した) 溶液 (ICP-MS 感度の測定用)
- 未知のサンプル (複数可)

指定したサンプルのナノ粒子の含有量を詳細に解析する場合は、SP-ICP-MS 分析とこの専用スプレッドシートを使用した計算により、サンプル中の粒子数、粒子の粒度分布、NP 群の粒度の中央値、NP が構成される元素の質量濃度を測定することができます。

## サンプル前処理

粒子直径の参照値が約 60 nm である金のナノ粒子参照物質 (RM) NIST 8013 を NIST (メリーランド州ゲイザーズバーグ、米国) から購入しました。粒子の直径が 10 ~ 100 nm の銀の NP サンプルは、Sigma-Aldrich (ミズーリ州セントルイス、米国) から入手しました。

このナノ粒子サンプルをポリプロピレンバイアル中で超純水により希釈しました。劣化を防ぐためにサンプルは測定当日に希釈しました。サンプルの希釈と測定の前には、すべての溶液を超音波浴に 10 分間入れ、NP サンプル溶液を完全に均質化しました。

粒子の直径が 60 nm である金の NP 標準 (NIST 8013) を、50 ng/L の Au 濃度に希釈しました。これは、生の信号を NP サイズにデータ変換するのに使用するネブライザ効率の評価用です。

銀のイオン性溶液を 0.5 µg/L に希釈しました。これは、Ag に対する ICP-MS システムの感度の測定用です。

銀のナノ粒子サンプルは、粒度に応じて、サブ ng/L ~ 400 ng/L の間の濃度に希釈しました。一般的に、ナノ粒子の粒度が小さくなれば、溶液内の粒子数を測定に最適なレベルまで減少させるために必要な希釈率が高くなります (これは、測定数の約 10 分の 1 に単一の NP が含まれるようにするためです)。

## 結果と考察

### 積分時間 3 ms による単一粒子の分析

最初の分析は、積分時間 3 ms で実行しました。この値は、文献 [3 ~ 7] で使用されている時間範囲内で標準的な値です。

図 1 は、7900 ICP-MS を用いて測定した 40 nm Ag NP 溶液の TRA 分析結果を示しています。この生データから専用スプレッドシートを用いてバックグラウンド信号を除去しました。バックグラウンド除去後の信号強度を粒子の粒度に変換して、図 2 に示す分布パターンを得ました。

このサイズ分布図から算出した粒子の粒度の中央値は 40 nm でした。この測定値は、サプライヤが透過電子顕微鏡法 (TEM) 分析により確認した  $40 \pm 4$  nm という値と良好に一致しています。希釈サンプル中の粒子数は、 $3.4 \times 10^7$  個/L、Ag の質量濃度は 13 ng/L と推定されます。

表 2 は、別の粒度の NP を含む複数の Ag NP サンプルの分析結果を要約して示したものです。すべてのケースにおいて、7900 ICP-MS の分析結果は、NP サプライヤが示したスペック値と一致しています。

また、Agilent 7700x ICP-MS により実施した以前の研究 [3] と比較して、7900 ICP-MS は優れた感度を示しており、より小さい NP の粒度の測定が可能になっています。分析当日に測定された 7900 ICP-MS の感度は、フェムトグラムの銀あたり 600 カウントです。

さらに、新設計の直交型検出器システムでは、NP 分析での電子的バックグラウンド (ノイズ) の影響が減少しているため、SP-ICP-MS モードで数アトグラム程度の銀の測定が可能です (NP の粒度にして 7 ~ 9 nm の間)。

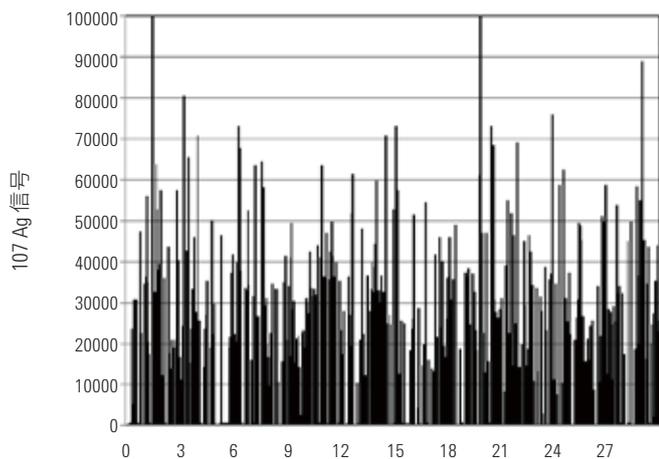


図 1. SP-ICP-MS モードを用いた 40 nm Ag NP の測定

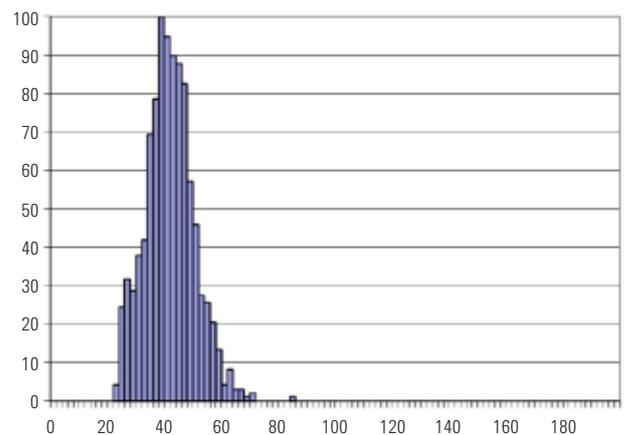


図 2. 40 nm Ag NP サンプルの粒子の粒度分布

表 2. Ag NP 分析による粒子の粒度 (直径)、粒子数、および元素濃度の結果

サプライヤによるスペック (nm)	10 ± 4	20 ± 4	40 ± 4	60 ± 8	100 ± 8
実験に基づく粒度 (nm)	9	18	40	55	103
粒子数 (個/L)	$1.8 \times 10^7$	$3.9 \times 10^6$	$3.4 \times 10^7$	$1.5 \times 10^7$	$5.2 \times 10^7$
元素濃度 (ng/L)	0.07	0.2	13	14	424

### 積分時間 100 $\mu$ s による単一粒子の分析

先に述べたように、7900 ICP-MS の新しい高速 TRA 機能により、積分時間 100  $\mu$ s による SP-ICP-MS 分析を実行できます。積分時間をこれだけ短くできるため、単一 NP がプラズマを通過する際に生成されるイオン雲からの信号パルス間に、複数のデータポイントで測定することが可能です (図 3)。反対に、積分時間が 3 ms の場合は、個々の NP からの信号パルス全体が 1 回の TRA 測定に含まれ、単一の強度として報告されます。

別の Ag NP サンプルを、積分時間 100  $\mu$ s で分析しました。データセットごとに、個々の NP ピークが積分されています。専用スプレッドシートにより、バックグラウンド信号 (機器ノイズ、および溶液内に溶解した元素成分が原因の信号) を除去しました。これにより、各 NP の中央値信号が同定できます。これにより、NP の粒度と ICP-MS により得られたその信号間関係を調査することが可能になります。

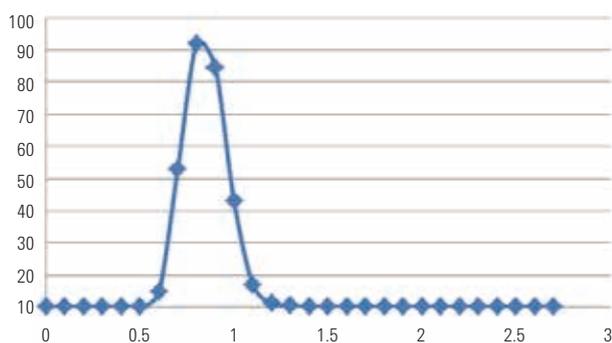


図 3. 積分時間 100  $\mu$ s を用いた単一 100 nm Ag NP の測定

図 4 は、Ag NP の粒度と中央値信号の関係を示す図です。2 つのパラメータ間の実験的関係を示すために、Microsoft Excel により傾向線を計算しました。

この図からわかるように、NP の直径はその信号 (原子数) の立方根に比例しており、粒子が球状であると仮定したときの SP-ICP-MS 分析の理論 [7, 8] と一致しています。NP の信号とその粒度の間には顕著な直線性が認められます。これは、10 ~ 100 nm の粒度の各 NP が、7900 ICP-MS に導入された際に完全にイオン化されていることも示しています。この結果は、直径が 100 nm よりも小さい固体粒子を ICP が完全に分解してイオン化している、という予想とよく一致しています。

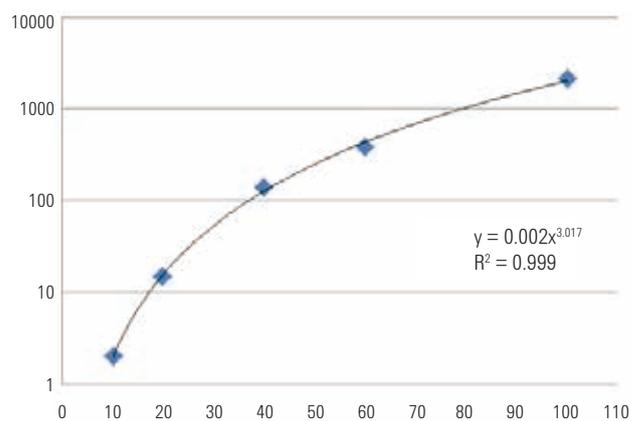


図 4. NP の粒度と積分中央値信号の関係を示す図。計算した傾向線も同時に示しています。

注: 見やすくするために、中央値信号は対数スケールで示しています。

## 結論

Agilent 7900 ICP-MS は、今回の困難なアプリケーションに対して非常に優れた分析性能を発揮しました。これは、前の世代の ICP-MS と比較して、優れた検出器、高速な TRA 採取モード、高い感度、およびバックグラウンドの高い検出能力が備えられているためです。分析結果から、粒度が 10 ~ 100 nm の範囲の単一 Ag NP の分析に対して 7900 ICP-MS が非常に適していることが確認されました。また、研究目的の場合は、積分時間を 100  $\mu$ s まで短くして、単一 NP あたりに採取するデータポイント数を増やすこともできます。ここで説明した SP-ICP-MS メソッドでは、NP サンプルの粒度分布、粒子の粒度の中央値、粒子数、および元素の濃度を得ることができました。

## 謝辞

積分時間 3 ms による SP-ICP-MS 分析の生データを NP の粒度に変換する際に用いた Microsoft Excel ワークシートを提供して下さった RIKILT に感謝します。

## 参考文献

1. ISO TS 80004-1:2010:Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1:Core terms
2. Tadjiki S., Moldenhaur E., Pfaffe T., Sannac S., (2013), Agilent ICP-MS Journal, 5991-2209EN
3. Laborda F., Jiménez-Lamana J., Bolea E., Castillo J.R., (2011) Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26:1362-1371.
4. Tuoriniemi J., Cornelis G., Hassellöv M., (2012) Analytical Chemistry, 84:3965-3972.
5. Mitrano D., Barber A., Bednar A., Westerhoff P., Higgins C., Ranville J., (2012) Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27:1131-1142.
6. Sannac S., Tadjiki S., Moldenhaur E., (2013), Agilent Application Note, 5991-2929EN
7. Pace H., Rogers J., Jarolimek C., Coleman V., Higgins C., Ranville J., (2011) Analytical Chemistry, 83:9361-9369.
8. Olesik J., Gray P., (2012) Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 27:1143-1155.

**[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)**

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2015

Published November 11, 2015

Publication number: 5991-4401JAJP

