

Agilent 7900 ICP-MS と単一ナノ粒子 アプリケーションモジュールによる 単一ナノ粒子の自動高感度分析

アプリケーションノート

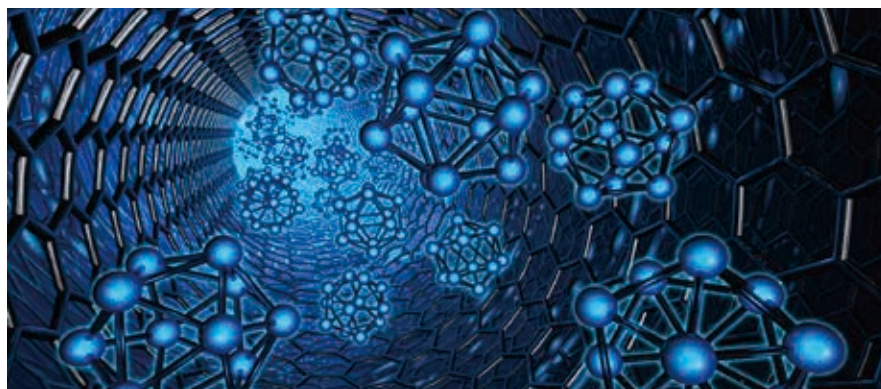
材料、環境

著者

山中理子、山中一夫、板垣隆之
アジレント・テクノロジー株式会社

Steven Wilbur
Agilent Technologies、米国

Ed McCurdy
Agilent Technologies、英国



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およぼすものと予測されます。ナノ粒子 (NP) は従来の材料にはない物理的特性や化学的特性を持つため、多くは、その環境動態や毒性がまだ解明されていません。このような背景から、さまざまな種類のサンプルに含まれる NP の特性解析や定量に利用できる、高速性、真度、および感度に優れた分析手法の開発が急務となっています。ICP-MS では、単一粒子 ICP-MS (sp-ICP-MS) と呼ばれる手法を用いることで、個々の NP について、粒子サイズ、サイズ分布、元素組成、および個数濃度を 1 回の高速分析で同時に測定することが可能です [1-3]。また、近年、ICP-MS のハードウェアおよびソフトウェアが改善・強化され、この手法はさらなる進化を遂げています。

アジレントは、ICP-MS MassHunter ソフトウェアにて単一ナノ粒子アプリケーションモジュール (G5714A) を開発しました。このモジュールを利用すれば、Agilent 7900 ICP-MS で sp-ICP-MS 分析を容易に実行できます。7900 ICP-MS で短いドウェルタイム (1 ms 未満) と高速時間分析 (TRA) モードを使用すると、わずか 100 μ s のサンプリングスピードで元素データを採取でき、セトリング時間も不要です。また、単一粒子からの信号パルスでさまざまな測定を行えるため、隣接する粒子による信号のオーバーラップを大幅に解消できます。



Agilent Technologies

この他、低いサンプル希釈率でサンプルデータの採取時間を短縮する方法もあります。sp-ICP-MS 分析により生成される大量のデータセットは、単一ナノ粒子アプリケーションモジュールで管理、処理できます [4]。

このアプリケーションノートでは、Agilent 7900 ICP-MS と単一ナノ粒子アプリケーションモジュールの性能を、金 (Au) および銀 (Ag) NP 参照標準試料を用いて評価しました。

実験

参照物質とサンプル前処理

Au NP 参照物質として、NIST 8013 (公称粒径 60 nm、透過電子顕微鏡 (TEM) による測定値 56.0 ± 0.5 nm) および NIST 8012 (公称粒径 30 nm、TEM による測定値 27.6 ± 2.1 nm) を使用しました。Ag NP サンプルには、公称粒径 20 nm、40 nm、60 nm、および 100 nm の 4 種類 (Sigma-Aldrich 社より入手) を使用しました。すべての参照物質とサンプルは、10 % エタノール脱イオン水溶液で 10 ~ 100 ng/L に希釈し、5 分間超音波処理してサンプルを均一に分散させました。また、10 % エタノール/1 % HCl 溶液で 1 $\mu\text{g/L}$ の Au イオン標準液を調製し、これをもとに元素レスポンス係数を決定しました。

使用機器

今回の実験は、すべて Agilent 7900 ICP-MS で実施しました。Agilent 7900 ICP-MS には、標準のニッケル製サンプリングコーンとスキマコーン、標準のガラス製同軸ネブライザ、石英製スプレーチャンバ、および石英トーチを装着しました。サンプルは、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、積分時間を 1 ポイントあたり 0.1 ms (100 μs)、測定間のセトリング時間を 0 に設定して、TRA モードで実行しました。

メソッド設定およびデータ解析には、新たに開発された ICP-MS MassHunter ソフトウェアの単一ナノ粒子アプリケーションモジュールを使用しました。メソッドウィザードでは、画面上の指示に従うことでメソッド設定プロセスを完了でき、重要なメソッドパラメータは自動的に提示または計算されます。単一粒子の最終的なバッチ結果は、図 1 に示すように、自動的に表およびグラフ形式で表示されます。バッチ結果の表でサンプルをスクロールして選択すると、該当する結果をグラフで確認できます。必要に応じて、強力な手動最適化ツールを利用することも可能です。今回の実験に用いた Agilent 7900 ICP-MS の一般的な設定を表 1 に示します。

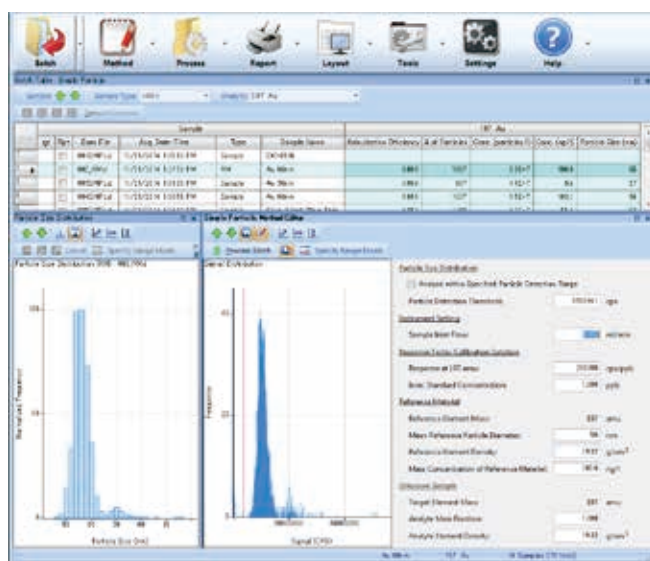


図 1. ICP-MS MassHunter ソフトウェアの単一ナノ粒子アプリケーションモジュールのスクリーンショット

表 1. ICP-MS の操作パラメータ

パラメータ	値
RF 出力	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
スプレーチャンバ温度	2 °C
ドウェルタイム	0.1 ms
セトリング時間	0 ms

結果と考察

NP の時間分析

ICP-MS で NP を測定すると、粒子質量に応じた強度を持つ狭い時間分析ピークが得られます。一般的なピークを図 2 に示します。粒子サイズが半分になると質量が 1/8 になるため、それに従って信号強度は小さくなります。高速 TRA モードでは、単一 NP のイオンプルームの形状および持続時間を測定できます。

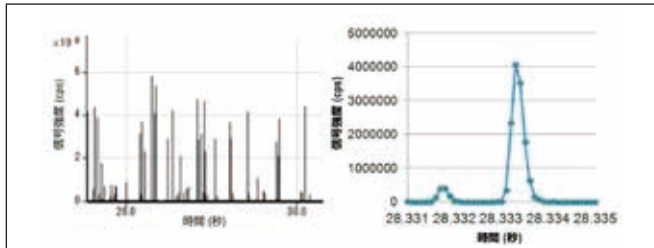


図 2. ドウエルタイム 0.1 ms の高速 TRA モードで採取したナノ粒子イベント。左 - 広範囲。右 - 30 nm および 60 nm の Au NP のピークを拡大。

Au NP の分析

測定により得られた標準物質 (SRM) 溶液中の Au NP 濃度は、公称濃度および TEM による参照サイズと良好に一致していました (表 2)。図 3 に、60 nm および 30 nm の粒子の粒子サイズ分布グラフを示します。

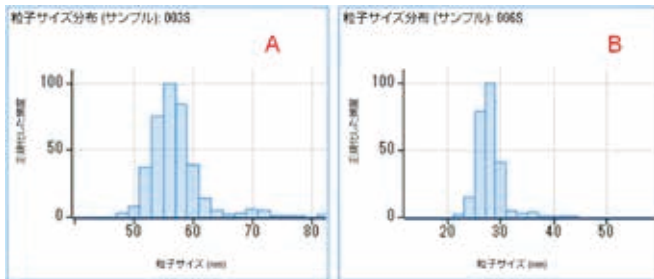


図 3. Au NP の粒子サイズ分布。A: NIST 8013 (公称サイズ 60 nm)。B: NIST 8012 (公称サイズ 30 nm)。

表 2. Au NP の分析結果

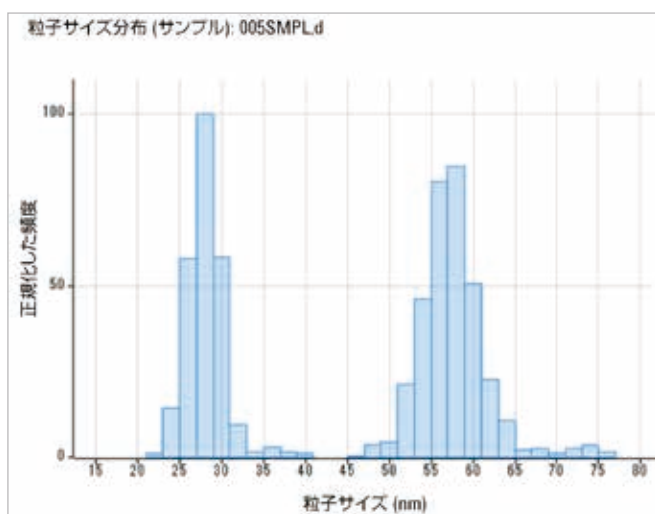
サンプル (調製濃度)	濃度測定値 (個/L)	濃度測定値 (ng/L)	粒子サイズ測定値 (nm)	TEM による参照粒子サイズ (nm)
NIST 8013 公称 60 nm (100 ng/L)	5.59×10^7	103	55	56.0 ± 0.5
NIST 8012 公称 30 nm (10 ng/L)	4.27×10^7	10.5	28	27.6 ± 2.1

Au NP 混合液の分析

sp-ICP-MS は、粒子サイズの分離能に優れているだけでなく、複数のサイズ群の粒子数を定量することも可能です。このことを確認するために、60 nm および 30 nm の Au NP の割合がそれぞれ異なる 2 種類の混合液を調製し、測定しました。表 3 に示すように、合計粒子濃度について良好な結果が得られました。測定により得られた各粒子サイズの粒子数分布は、調製した粒子数とほぼ一致していました。これを図 4 および 5 に示します。また、各粒子サイズ群の中央値は、TEM で得られた値と一致していました。以上の結果は、この手法により粒子サイズ群を正確に判別できることを示しています。

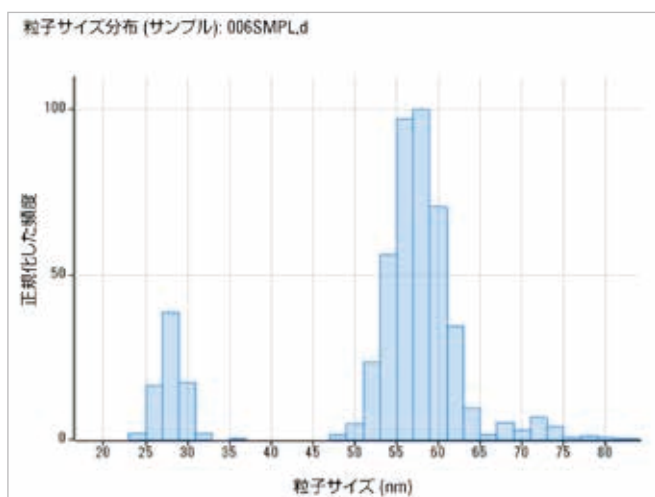
表 3. Au NP 混合液の分析結果

サンプル	濃度測定値 (個/L)	濃度測定値 (ng/L)	調製した 合計濃度 (ng/L)	回収率 (%)
60 nm (NIST 8013) 50 ng/L + 30 nm (NIST 8012) 5 ng/L	4.78×10^7	57.6	55	105
60 nm (NIST 8013) 80 ng/L + 30 nm (NIST 8012) 2 ng/L	5.13×10^7	86.1	82	105



TEM による参照粒子サイズ (nm)	粒子サイズ測定値 (nm)	調製した粒子数の比率 (%)	粒子数の比率の測定値 (%)
56.0 ± 0.5	58	55.6	57.8
27.6 ± 2.1	28	44.4	42.2

図 4. 60 nm の Au NP 50 ng/L と 30 nm の Au NP 5 ng/L を含むサンプルの粒子サイズ分布



TEM による参照粒子サイズ (nm)	粒子サイズ測定値 (nm)	調製した粒子数の比率 (%)	粒子数の比率の測定値 (%)
56.0 ± 0.5	58	83.3	84.7
27.6 ± 2.1	28	16.7	15.3

図 5. 60 nm の Au NP 80 ng/L と 30 nm の Au NP 2 ng/L を含むサンプルの粒子サイズ分布

Ag NP の分析

複数の粒子サイズで構成される Ag NP 混合液の分析結果を図 6 に示します。20 nm の Ag NP についても、高感度の Agilent 7900 ICP-MS なら容易に測定できます。Ag NP 混合液の測定により得られた粒子サイズ分布から、20 nm、40 nm、60 nm、および 100 nm の粒子が良好に分離しているのがわかります。

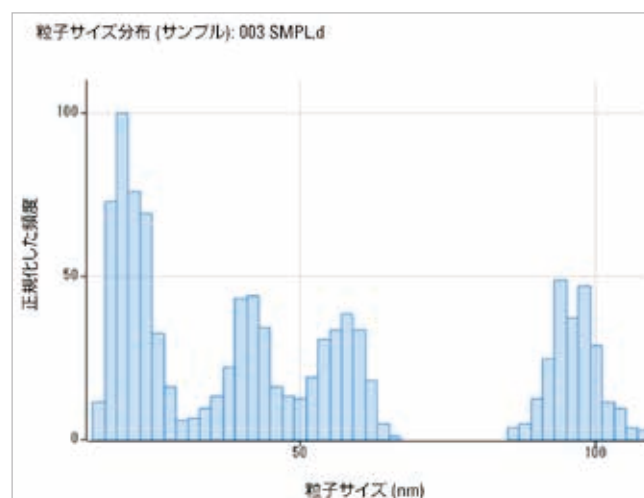


図 6. 20、40、60、100 nm の Ag NP のサイズ分布結果

結論

今回の実験を通じ、ナノ粒子の測定および特性解析における、Agilent 7900 ICP-MS と ICP-MS MassHunter ソフトウェアの専用の単一ナノ粒子アプリケーションモジュールの優れた性能が確認されました。この統合データ解析ソフトウェアは、単一粒子の分析に必要となる複雑な計算をすばやく自動的に実行できます。また、単一粒子モードで得られた分析結果を簡単かつ視覚的に最適化し、検証することが可能です。sp-ICP-MS メソッドなら、粒子サイズ分布とサンプル濃度情報をあわせて取得できます。これは、他のほとんどの手法では成し得ないことです。

参考文献

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. S.Wilbur, 山中理子、S.Sannac,
「ICP-MSを使用した水溶性サンプル中ナノ粒子の特性解析」、
アジレントアプリケーションノート、2015、5991-5516JAJP

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。

本資料に記載の情報、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 May 19, 2015
5991-5891JAJP