

Agilent 8900 ICP-QQQ による 10 nm 金ナノ粒子の分析

アプリケーションノート

材料、環境、食品

著者

Susana Nunez and
Heidi Goenaga Infante,
LGC Limited, UK

Michiko Yamanaka
Takayuki Itagaki
Agilent Technologies, Japan

Steve Wilbur,
Agilent Technologies, USA



はじめに

欧州委員会 (EC) 勧告 (2011/696/EU) では、規制目的におけるナノ材料は、「1 つ以上の外径寸法が 1 ~ 100 nm の非束縛状態、凝集状、または塊状の粒子を個数粒度分布で 50 % 以上含む天然材料、付随的材料、または製造された材料」として定義されています [1]。こういったナノメートルスケールの外径寸法または内部構造を持つ材料は、マクロスケール形態の材料にはない特有の特性を発現します。



Agilent Technologies

金ナノ粒子 (NP) の用途は多岐に渡り、例えば医療アプリケーションでは、薬物送達物質として、また腫瘍や心臓疾患の診断におけるバイオマーカーとして用いられています。産業および技術アプリケーションでは、プラスチック、コーティング、および繊維から、有機薄膜太陽電池、電子チップの製造、触媒アプリケーション、燃料電池まで、幅広く使用されています。さらに、食品の食用安全性を検査するための比色センサーにも利用されています [2]。

金は銀と同様に一般的なスペクトル干渉を受けないため、ICP-MS での測定が比較的容易な元素です。また、NP により生成される信号をバックグラウンド信号から容易に区別できることから、サンプルに含まれる金ベースの NP 成分の特性解析には、ICP-MS が非常に適しています [3]。サンプルの NP 個数濃度は、ICP-MS で単一粒子採取モード (spICP-MS) を用い、各 NP がプラズマを通過するときに生成される信号を検出することにより測定できます [4]。専用のソフトウェアを用いれば、データ採取とキャリブレーションを容易に自動化し、サンプル中の NP の粒子数、濃度、およびサイズ分布を計算することも可能です [5]。

ところが、超微小粒子 (20 nm 未満) の場合は、生成される信号強度が弱い場合、一般的な spICP-MS では検出が困難です。spICP-MS で測定される信号強度は、個々の粒子に存在するイオンの数にもとづき、粒子の質量に比例しますが、粒子質量は粒子径の 3 乗に比例して減少します。すなわち、粒子径が 1/2 になれば (例えば 60 nm から 30 nm に減少)、質量は 1/8 になり、結果的に信号強度も 1/8 になります。同様に、15 nm の粒子によって生成される信号強度は、60 nm の粒子のわずか 1/64 です。このことから、微小粒子の検出および分析には、きわめて高い感度と非常に低いバックグラウンド性能を備えた機器が不可欠なことは明らかです。

Agilent 8900 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) は、低バックグラウンド性能 (0.2 cps 未満) と Gcps/ppm までの感度を備え、微小粒子の検出に最適です。また、非常に短い (0.1 ms) ドウェルタイムでの動作が可能のため、超高速時間分析 (TRA) に対応でき、優れた S/N 比が得られます。

本研究では、Agilent 8900 ICP-QQQ を spICP-MS モードで動作させ、アジレントの単一ナノ粒子アプリケーションモジュール (ソフトウェアオプション) を用いて、10 nm の金ナノ粒子 (Au NP) を測定しました。このアプリケーションノートでは、個々の微小 NP のピーク信号に対する Agilent 8900 の測定性能について考察します。

実験方法

標準物質とサンプル前処理

調査では、Au NP 標準物質として、NIST 8011 (公称粒径 10 nm、透過電子顕微鏡 (TEM) による測定値 8.9 ± 0.1 nm)、NIST 8012 (公称粒径 30 nm、TEM による測定値 27.6 ± 2.1 nm)、および NIST 8013 (公称粒径 60 nm、TEM による測定値 56.0 ± 0.5 nm) の 3 種類を使用しました。

イオン性金標準液の安定化

spICP-MS による測定信号を粒子サイズに変換するには、対象元素に対する特異的感度 (単位濃度あたりの 1 秒あたりのカウント数) が分かっている必要があります。この特異的な元素感度の特定には、目的とする NP サンプルに含まれる元素 (この場合は金) と同じ元素のイオン性標準液が用いられます。ただし、イオン性金の場合、酸性溶液中でもこの目的に十分な安定性が得られません。この場合、代替手段として L-システインを用いることができます。これは、L-システインのチオール基と金の表面間に化学結合が形成され、L-システインがイオン性金に有効な安定剤として機能するためです [6]。本研究では、金のイオン性標準液の安定性を確保し、すべての溶液のマトリックスを一定にするために、金のイオン性溶液および Au NP サンプルの両方を、0.01 % の L-システインを含む溶液で調製しました。

溶液中の NP の安定性を確保するために、まず 1 % のエタノールを含む脱イオン水で中間希釈溶液を調製しました。その後、最終的な溶液の Au 濃度が 0.2 ~ 50 ng/L (ppt) になるように、0.01 % L-システイン溶液で希釈しました。Au の元素レスポンス係数の測定には、0.01 % L-システイン溶液で調製した 100 ng/L のイオン性金標準液を使用しました。また、ネブライザ効率を「粒子サイズメソッド」により求めました [7]。このメソッドは、既知の粒子サイズのサンプル (参照) を ICP-MS に導入して、ネブライザ効率を計算するものです。今回は、NIST 8013 Au NP 標準物質 (TEM による測定値 56 nm) を参照粒子サイズとして使用しました。

使用機器

すべての測定には、Agilent 8900 ICP-QQQ (#100、アドバンス仕様)を使用しました。この装置には、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、内径 1.0 mm のインジェクタ付き石英製トーチ、標準のニッケル製サンプリングコーンおよびスキマコーンが搭載されています。サンプルは、標準のペリスタルティックポンプとポンプチューブ (内径 1.02 mm) で ICP-MS に直接導入しました。分析では、ドウェルタイムを 1 ポイントあたり 0.1 ms (100 μ s)、測定間のセトリング時間を 0 に設定して、高速 TRA モードで ^{197}Au を測定しました。Au の信号の測定には、コリジョンリアクションセル (CRC) でセルガスをうけないシングルクワッドモードを使用しました。実験に用いた Agilent 8900 ICP-QQQ の全般的な設定を表 1 に示します。

表 1. ICP-QQQ 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
キャリアガス流量	0.78 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
採取質量数	197
採取時間	60 秒
セルガス	(ノーガスモード)

単一ナノ粒子アプリケーションモジュール

メソッド設定およびデータ解析はすべて、ICP-MS MassHunter ソフトウェアの完全統合型単一ナノ粒子アプリケーションモジュールオプションを用いて行いました。このソフトウェアに搭載されているメソッドウィザードは、採取パラメータの設定、参照物質値の入力、データ解析パラメータの決定など、メソッドの作成を自動で行います。また、「Batch at a Glance」データテーブルには、バッチ全体のサンプル結果がまとめられます。このテーブルでサンプルを選択すると、該当するサンプルの結果が詳細なグラフで表示されるため、結果を表示して比較したり、必要に応じてメソッド設定を最適化したりできます (図 1)。



図 1. ICP-MS MassHunter の単一ナノ粒子アプリケーションモジュールのデータビュー。最終的なバッチ結果が表形式とグラフ形式でレポートされます。

結果と考察

10 nm Au NP の時間分析信号

高速 TRA モードでは、プラズマでイオン化された各粒子による狭い信号パルスが収集されます。イオン強度は元の粒子に含まれるターゲット元素の質量に比例するため、粒子が球状であるという仮定をもとに、粒子サイズを求めることができます。ブランク溶液 A (Au NP を含まない 0.01 % L-システイン溶液) と、10 nm の Au NP を含む溶液 B の測定により得られた代表的な TRA 信号を図 2 に示します。Agilent 8900 ICP-QQQ の優れた感度と低バックグラウンドにより、10 nm の微小 Au NP に対して、ブランク溶液の信号 (図 2A) と容易に区別できる明確なピーク (図 2B) が得られています。

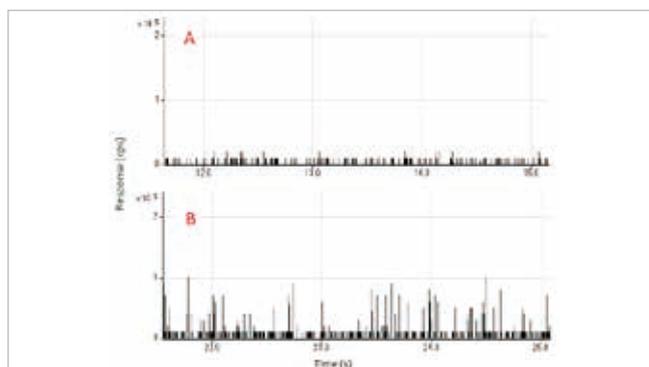


図 2. ドウェルタイム 0.1 ms の高速 TRA モードで採取した単一ナノ粒子イベント。A: ブランク (0.01 % L-システイン溶液)。B: 10 nm Au NP。

Au NP サンプルの分析

粒子サイズ 10 nm、30 nm、および 60 nm の Au NP を含む溶液を、それぞれ濃度 0.25 ng/L、5 ng/L、および 50 ng/L に調製しました。これらの溶液を Agilent 8900 ICP-QQQ で高速 TRA モードを用いて測定しました。これにより得られた信号の頻度分布プロットを図 3 に示します。10 nm の粒子についても (図 3B)、粒子信号をバックグラウンド信号 (図 3A) と明確に区別することができました。これは、Agilent 8900 ICP-QQQ の優れた感度を示しています。図 3B より、実際の粒径検出限界は約 30,000 cps (約 6.5 nm に相当) であると推定できます。また、10 nm 粒子の標準液の分析から、バックグラウンド相当径 (BED) は 3 nm であると考えられます。

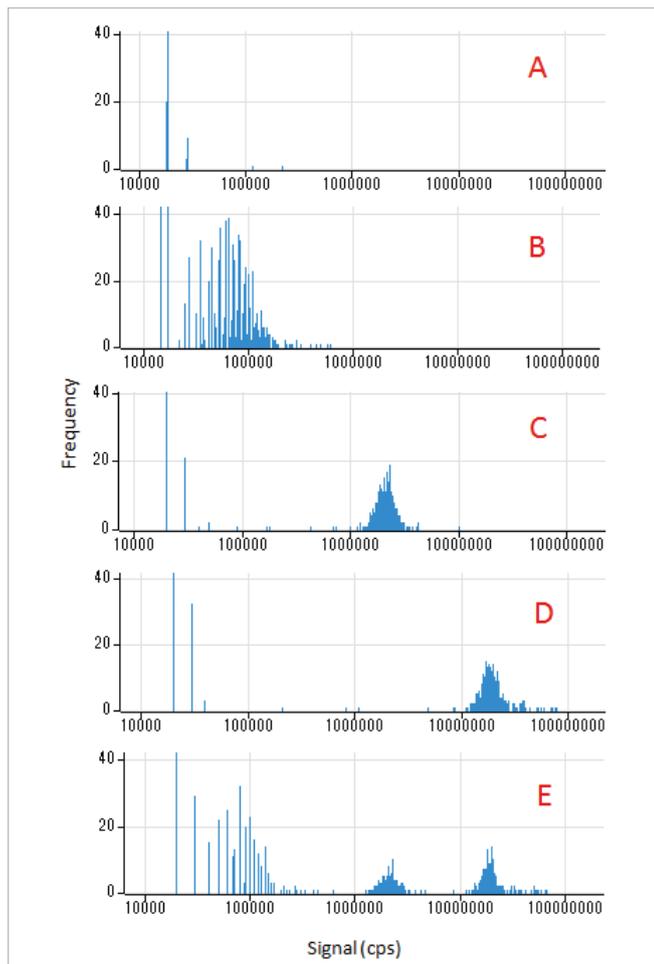


図 3. Au NP 信号の頻度分布。A: ブランク (0.01 % L-システイン溶液)。B: 10 nm。C: 30 nm。D: 60 nm。E: 10 nm、30 nm、および 60 nm の混合物。

図 4 は、各 Au NP 溶液の粒子サイズの解析結果です。これらのすべてのサイズ分布は、NIST による「調査報告」に示されているとおりのガウス分布を示しており、10 nm の NP も含め、すべての粒子サイズの Au NP を正確に測定できたことを裏付けています。図 4D は、10 nm、30 nm、および 60 nm の Au NP 混合物について計算された粒子サイズ分布です。このプロットから、混合溶液中の複数の粒子サイズを正確かつ良好な分解能で分析できたことがわかります。3 つのすべての標準液の中央値、最頻値、および平均粒子サイズの結果は、TEM で測定された参照サイズと良好に一致しています (表 2)。

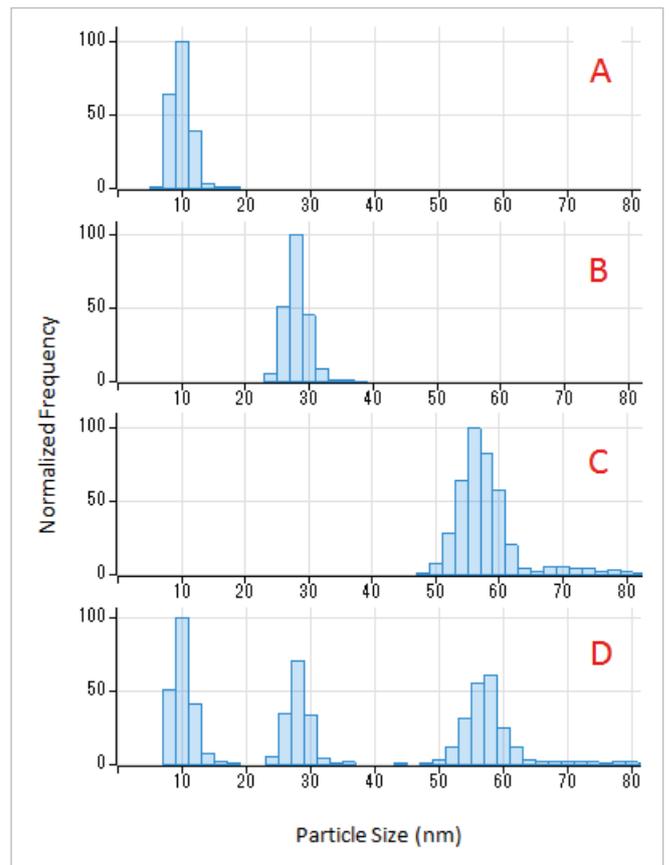


図 4. Au NP について計算された粒子サイズ分布。A: 10 nm。B: 30 nm。C: 60 nm。D: 10 nm、30 nm、および 60 nm の混合物。

表 2. Au NP の粒子サイズおよび粒子濃度の測定値

公称サイズ (nm)	粒子サイズの測定値 (n = 10)						*TEM による 参照粒子 サイズ (nm)
	中央値		最頻値		平均値		
	サイズ (nm)	RSD (%)	サイズ (nm)	RSD (%)	サイズ (nm)	RSD (%)	
10	9.0	3.3	10	0.0	9.2	3.3	8.9 ± 0.1
30	26.9	0.3	28	0.0	27.0	0.3	27.6 ± 2.1
60	56.1	0.3	56	1.8	57.2	0.4	56.0 ± 0.5

*NIST による値

結論

低バックグラウンド性能と優れた感度を備えた Agilent 8900 ICP-QQQ は、超微小 NP を含む溶液の単一粒子分析に最適です。本研究では、Au NP 溶液に含まれる 10 ~ 60 nm の粒子のサイズおよび組成を良好な真度で特性解析することができました。推定粒径検出限界は 6.5 nm、BED は 3 nm でした。10 nm、30 nm、および 60 nm の NP を含む混合溶液についても、正確な粒子サイズ分析を良好な分解能で実施できました。

また、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オプションを用いることで、NP 測定プロセス全体を効率化できました。以上より、Agilent 8900 と専用のソフトウェアを用いたメソッドにより、直径 10 nm までの Au NP についてすばやく正確な結果が得られることが実証されました。

参考文献

1. EU, 2011a. Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial (ナノ材料の定義に関する 2011 年 10 月 18 日発行委員会勧告) (2011/696/EU). Official Journal L 275, 38–40.
2. Gold Nanoparticles - Properties, Applications (金ナノ粒子 - 特性、アプリケーション), Mar 27 2013, AZoNano, www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3284
3. S. Sannac, 'Single particle analysis of nanomaterials using the Agilent 7900 ICP-MS' (Agilent 7900 ICP-MS によるナノ材料の単一粒子分析), Agilent publication, 2014, 5991-4401JAJP
4. S. Wilbur, M. Yamanaka and S. Sannac, 'Characterization of nanoparticles in aqueous samples by ICP-MS' (ICP-MS を使用した水溶性サンプル中ナノ粒子の特性解析), Agilent publication, 2015, 5991-5516JAJP
5. M. Yamanaka, K. Yamanaka, T. Itagaki, S. Wilbur, 'Automated, high sensitivity analysis of single nanoparticle using the Agilent 7900 ICP-MS with Single Nanoparticle Application Module' (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), Agilent publication, 2015, 5991-5891JAJP
6. C. G. Doderio, L. De Michieli, O. Cavalleri, R. Rolandi, L. Oliveri, A. Dacca, R. Parodi, *Colloids Surf., A*, 2000, 175, 121-128
7. H. E. Pace, N. J. Rogers, C. Jarolimek, V.A. Coleman, C.P. Higgins and J. F. Ranville, *Anal. Chem.*, 2011, 83, 9361-936

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンタ

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本資料掲載の製品は、すべて研究用です。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。

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2016

Printed in Japan, June 1 2016

5991-6944JAJP



Agilent Technologies