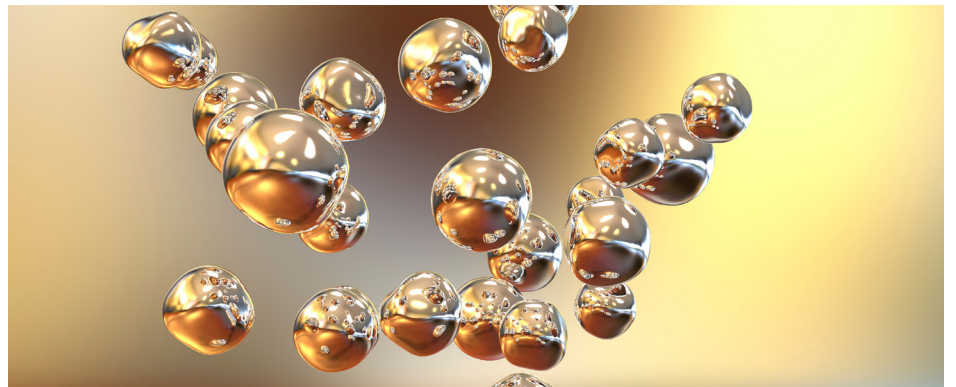


ICP-MS と短いドウェルタイムを用いた 単一ナノ粒子の分解能の向上

単一ナノ粒子の信号プロファイルにおける 50 μ s の
ドウェルタイムの利点



著者

Tetsuo Kubota
Agilent Technologies, Inc.

概要

単一ナノ粒子 (sNP) は、粒径が 100 nm 未満の粒子として定義されています。ほかとは異なる物理特性と化学特性を持つことから、工業ナノ粒子は性能や機能性を高めるために幅広い製品に組み込まれています。同時に、潜在的な汚染物質としての認識も徐々に高まっています。例えば半導体産業では、プロセス薬品中に 1 桁の nm サイズの sNP が存在しても短絡が発生し、製品歩留まりの低下につながる可能性があります。また、環境系や生物系への sNP の影響は現在も調査中です。これまでに、単一粒子 ICP-MS (splCP-MS) を用いた sNP の測定メソッドが研究者により開発されてきました¹。Agilent ICP-MS は、その高速多元素スキャン機能、超高感度、低いバックグラウンド、および統合データ解析ソフトウェアから、sNP の特性解析に広く使用されています^{2~5}。

sNP は高エネルギー ICP 中で分解、原子化、イオン化されます。粒子から生成されたイオンは真空チャンバにイオンクラスターとして進入し、バックグラウンド信号上の過渡信号ピークとして検出されます。通常、各 sNP イベントによる信号の存続期間は 400 ~ 1,300 μs です。この瞬間的な信号を高分解能で検出するために、高速時間分析 (fast-TRA) による取り込みが採用されています。一般には、デフォルトのドウェルタイム 100 μs が使用されます。さらに高いピーク分解能が必要な場合は、Agilent 9500 トリプル四重極 ICP-MS (ICP-QQQ) を 50 μs という短いドウェルタイムで動作させることができます。9500 ICP-QQQ では、その開発中に行われた装置ハードウェアの改善により、はるかに短いタイミング間隔でも TRA を確実に制御できるようになりました。その結果、9500 はドウェルタイム 50 μs で高い動作安定性を実現し、高分解能の sNP 分析に有効な装置となっています。また、Agilent ICP-MS のプラズマは、 CeO^+/Ce^+ 比が 1 % 未満であることから明らかに優れた堅牢性を発揮します。標準溶液とサンプル間の測定データに差異を生じさせるマトリックス効果の解消にも役立ちます。

今回の研究では、ドウェルタイム 50 μs を使用した sNP 分析の基礎評価を実施しました。金 (Au)、シリカ (SiO_2)、および白金 (Pt) のナノ粒子を 9500 ICP-QQQ で分析し、その結果を、ドウェルタイム 100 μs で得られた結果と比較しました。

実験方法

装置

Agilent 9500 ICP-QQQ では、トーチを除き、標準構成 (Ni 製コーンおよび μ -レンズ) を使用しました。ICP におけるイオンクラスターの拡散を最小限に抑え、よりシャープで明確に分離したピークを得るために、内径 (ID) 1.5 mm インジェクタ付き石英製トーチを使用しました。

多元素 NP データの取り込みと解析には、Agilent OpenLab ICP-MS ソフトウェア用のオプションの単一ナノ粒子アプリケーションモジュールの高速多元素ナノ粒子解析モードを使用しました。高速多元素ナノ粒子解析モードでは、1 回のサンプル取り込みで多元素データが連続的に採取され、すべてのデータが 1 つのファイルにまとめられます。このメソッドにより、すべての分析成分の測定に必要なサンプル取り込みと洗浄が 1 回で済むため、時間を節約できます。また、分析は 1 回のみで複数回行う必要がないため、サンプルの汚染リスクが非常に低く抑えられ、データ品質の向上が期待できます。

表 1. 多元素ナノ粒子分析に用いた Agilent 9500 ICP-QQQ の操作条件

	ノーガス
RF 出力 (W)	1550
サンプリング位置 (mm)	10
ネブライザガス流量 (L/min)	0.96
レンズ電圧	オートチューン
ドウェルタイム (μs)	50 または 100

網掛けされたセルのパラメータは、メソッドウィザードで多元素ナノ粒子分析用のプリセットメソッドを選択するかオートチューン機能に従うことにより、自動的に定義されたものです。

サンプル前処理

NP 標準物質として、30 nm、60 nm、および 100 nm の Au NP、50 nm および 70 nm の Pt NP、500 nm および 1000 nm の SiO_2 NP (nanoComposix 社、米国カリフォルニア州サンディエゴ) で構成される 7 種類のナノ粒子懸濁液を使用しました。イオン性金属の感度を測定するため、水性の Au、Pt、および Si 標準物質 (1000 ppm、関東化学社、日本) を超純水で希釈しました。

結果と考察

ドウェルタイム 50 μs および 100 μs を使用した場合のピーク形状の比較

60 nm の Au NP 溶液をドウェルタイム 50 μs で測定しました。図 1 に示すように、ドウェルタイム 50 μs の場合 (上段グラフ) のナノ粒子の信号ピークは、データが 100 μs ごとに測定される場合 (下段グラフ) よりもシャープで、より明確に分離されています。

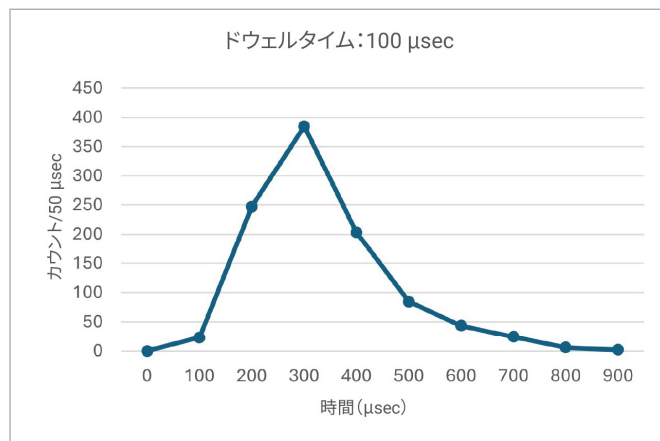
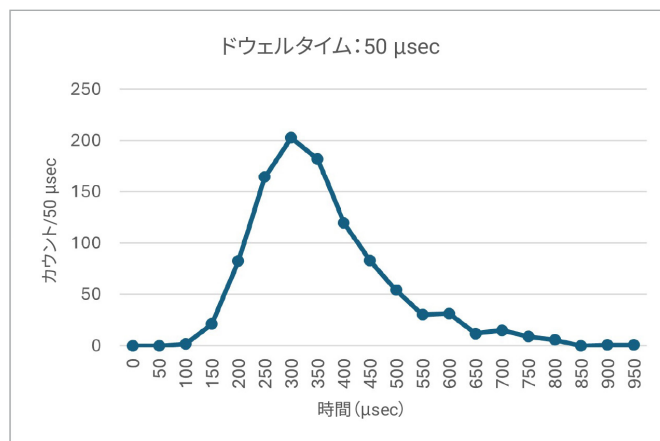


図 1. ドウェルタイム 50 μs を使用した場合 (上段) とより少ないデータポイント (100 μs ごと) を使用した場合 (下段) の 60 nm の Au NP のピーク形状の比較

sNP-ICP-MS 分析では、ピークがオーバーラップし、粒子サイズ分布に正の偏りが、また粒子数濃度に負の偏りが生じる可能性があります。稀に、ドウェルタイムを短くすると、これらのオーバーラップがより効果的に軽減され、個々のナノ粒子イベントが分離される可能性が高まることがあります。図 2 は、2 種類の 60 nm の Au NP を 1 つの 50 μ s のドウェルタイム間隔内で明確に分離できることを示しています。

ただし、ドウェルタイムを短くすると、ピーク強度とバックグラウンド信号の両方がより短い間隔でサンプリングされるため、S/N 比が低下します。ナノ粒子信号とイオンのバックグラウンドの相対的な大きさによっては、より長いドウェルタイムで観察可能だった小さなピークの検出効率が損なわれる可能性もあります。

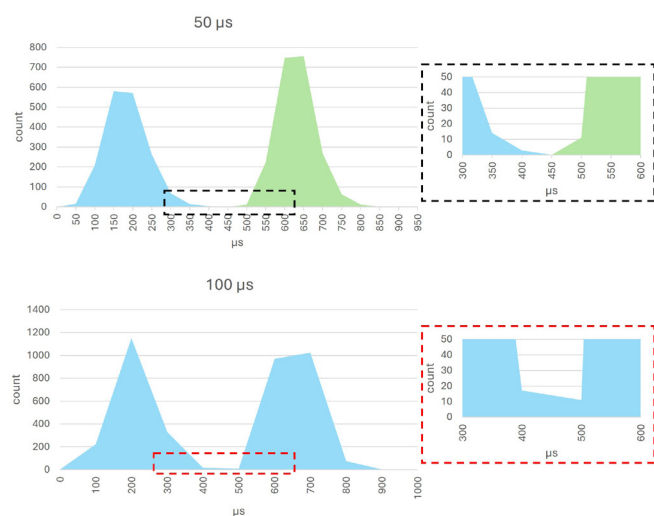


図 2. 上段：隣接する 2 つの sNP ピークが 1 つのポイント (50 μ s) で分離されています。
下段：ドウェルタイム 100 μ s で測定したピークでは、2 つの sNP が 1 つの信号として誤って報告され、粒子サイズ分布や粒子数濃度の結果に影響します。

ドウェルタイム 50 μ s および 100 μ s を使用した場合の平均粒子サイズ結果の比較

nanoComposix 社から入手した 7 種類の Au、Pt、および SiO₂ のナノ粒子懸濁液を 9500 ICP-QQQ で分析し、平均粒子サイズを評価しました。60 nm の Au 材料を使用して噴霧化効率を測定し、この効率を、Pt および SiO₂ の信号を粒子サイズに変換するために適用しました。その際に、イオン性標準液を使用した感度の補正も行いました。

ドウェルタイム 50 μ s では、すべてのナノ粒子について得られた平均粒子サイズがメーカーの認証値 (TEM により取得) と一致していました。また、ドウェルタイム 100 μ s を使用した場合の結果とも一致していました (表 2)。

表 2. 3 種類の Au、Pt、および SiO₂ ナノ粒子について、ドウェルタイム 50 μ s および 100 μ s で測定した平均粒子サイズと認証値の比較

元素	認証サイズ (nm)	平均粒子サイズ (nm)	
		50 μ s	100 μ s
¹⁹⁷ Au	30 \pm 2	29	29
	57 \pm 6	57	59
	98 \pm 7	100	101
¹⁹⁵ Pt	46 \pm 5	41	41
	71 \pm 4	68	68
²⁸ SiO ₂	512 \pm 21	498	503
	1013 \pm 30	992	987

ドウェルタイム 50 μ s および 100 μ s を使用した場合の粒子サイズ分布の比較

認証 NP サイズが 57 \pm 6 nm の Au ナノ材料の信号分布をドウェルタイム 50 μ s および 100 μ s で取得しました。図 3 に示すように、どちらの測定結果も、約 60 nm を中心とし、40 ~ 80 nm 程度の範囲に広がる、ほぼ正規分布形のサイズ分布になりました。また、どちらの分布にも、小さいサイズ範囲 (40 ~ 60 nm) に向かってわずかな歪みが見られ、これは、分析証明書に記載されている粒子サイズ特性と合致しています (著作権による制限のため、nanoComposix 社提供の分布プロットはここに掲載できません)。

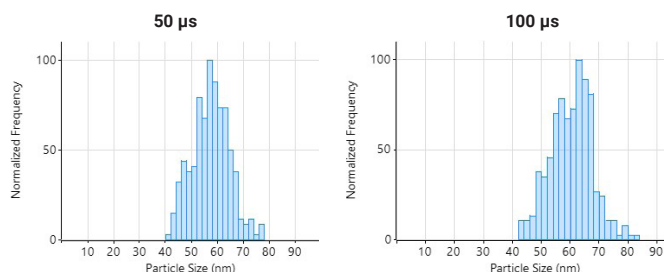


図 3. ドウェルタイム 50 μ s (左) および 100 μ s (右) を使用した場合の Au 57 \pm 6 nm NP の粒子サイズ分布の比較

結論

Agilent 9500 ICP-QQQ は、高分解能のナノ粒子分析のために、デフォルトのドウェルタイム設定 100 μ s に加え、50 μ s のドウェルタイムを使用した単一粒子モードでの動作も可能です。ドウェルタイムの短縮はハードウェアとソフトウェアの進化により実現されており、これらが連携することで、より高分解能の単一ナノ粒子測定がサポートされます。

今回の実験では、ドウェルタイム 50 μ s に設定することで、Au、SiO₂、および Pt ナノ粒子について、標準のドウェルタイム設定 100 μ s と同等の性能を維持しながら、ピーク分解能が向上することが実証されました。ナノ粒子懸濁液に対してドウェルタイム 50 μ s で得られた平均粒子サイズは、メーカーが提示する認証範囲内でした。同様に、50 μ s と 100 μ s で測定した粒子サイズ分布は、メーカー提供の分布とほぼ一致していました。

より短いドウェルタイムでは、ピーク分解能の向上に加え、1 つのドウェルタイム内で複数の粒子が検出される可能性が低くなるため、データ精度の向上が期待できます。

ただし、全体的なデータ量はドウェルタイムと反比例して増加するため、ドウェルタイム 50 μ s では単位時間あたりに生成されるデータポイントが増加します。大量のデータセットを扱う際の処理時間を短縮するために、Agilent ICP-MS ソフトウェア (ICP-MS MassHunter および OpenLab ICP-MS) では、sNP データの解析にマルチスレッド CPU ベースの計算が使用され、効率的なデータ管理が維持されます。

50 μ s を必要とする sNP 分析はそう多くないかも知れませんが、このような短いドウェルタイムを使用するオプションがあれば、柔軟性が高まります。例えば、粒子数が予想外に多いサンプルを追加希釈なしで分析できるようになります。

参考文献

1. Waegeneers, N. et al. Estimation of the Uncertainties Related to the Measurement of the Size and Quantities of Individual Silver Nanoparticles in Confectionery, *Materials*, **2019**, 12,17 2677, <https://doi.org/10.3390/ma12172677>
2. spICP-QQQ による半導体プロセス試薬の多元素ナノ粒子分析, Agilent publication, [5994-0987JAJP](#)
3. Analysis of Nanoparticles in Organic Reagents by Agilent 8900 ICP-QQQ in spICP-MS Mode, Agilent publication, [5994-1306EN](#)
4. spICP-MS による有機溶媒中の15 nm 鉄ナノ粒子分析, Agilent publication, [5994-1747JAJP](#)
5. ICP-MS 機能の拡張による食品中のナノ粒子の検出, Agilent publication, [5994-1748JAJP](#)

このアプリケーションで使用された製品

アジレント製品

製品タイプ	説明	部品番号
サンプル導入システム	9500 ICP-MS 用 1.5 mm トーチ	M5150-67012
ソフトウェア	単一ナノ粒子モジュール	G5714A

www.agilent.com/chem/9500icpqqq

ホームページ

www.agilent.com/chem/jp

カスタムコンタクトセンター

0120-477-111

email_japan@agilent.com

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っていません。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。

DE-013881

アジレント・テクノロジー株式会社
© Agilent Technologies, Inc. 2026
Printed in Japan, June 01, 2026
5994-9127JAJP