

サイズ排除型クロマトグラフィーによる 金ナノ粒子のサイズ分離

(茨城大・理, (株)リガク・X線研究所[†]) ○幕内悦予, 林真人, 佐々木明登[†], 泉岡明

【緒言】2 nm 以下の粒径を有する金ナノ粒子は量子サイズ効果が発現するとされ、新規デバイスとして大きな注目を集めている。サイズ選択的に金ナノ粒子を得るには分子設計された配位子を用いてナノ粒子を調製する方法や電気泳動¹²・液体クロマトグラフィーによる分離³などが報告されている。分取型のクロマトグラフィーによって多量にナノ粒子を分離することができれば、ナノ粒子の研究の飛躍的な発展が期待できる。本研究では非常に分布幅の狭く、粒径分布のわかった金ナノ粒子を用いてサイズ排除型クロマトグラフィー (SEC)でのナノ粒子の分離能について検討した。

【実験】テトラ-*n*-オクチルアンモニウムブロミド (TOAB) と DT のトルエン溶液に塩化金酸水溶液を加え、水素化ホウ素ナトリウムにより金を還元し、各サイズの DT@Au を調製した。得られた金ナノ粒子は SEC (日本分析工業 LC-908-G10, Shodex KF-803 8 φ カラム, THF 溶媒、流速 1 ml/min) により、分離を行った。金ナノ粒子の粒径は X 線小角散乱 (SAXS) により見積もった。

【結果と考察】調製した金ナノ粒子は SAXS より 1.64 ($\sigma = 0.15$) nm と見積もられ、非常に分布幅の狭いナノ粒子であることがわかった。このナノ粒子について SEC を用いて分離を行った。35 μ M の DT@Au について展開溶媒を THF と 0.1% DT/THF で行った結果を図 2 及び図 3 に、3.5 μ M の DT@Au について展開溶媒を 0.1% DT/THF で行った結果を図 4 に示した。

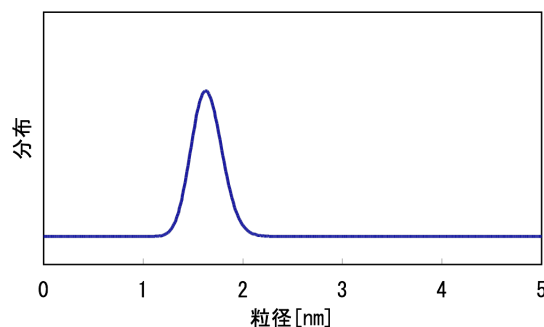


図 1 DT@Au の分布図

ナノ粒子を THF で展開した場合には 8.46 min、9.57 min の保持時間をもつ 2 つのピークに分離した。一方、0.1% DT/THF で展開した場合には 9.03 min、9.57 min にピークが現れ、メインピークのみ保持時間が短くなった。また、3.5 μ M の DT@Au について、0.1% DT/THF で展開した場合には 9.62 min に 1 つのピークのみとなった。これらのことから、2 つのピークはナノ粒子がサイズ分離されたものではなく、9 min より手前に出現するピークはナノ粒子どうしが会合したピークに由来するものと考えられる。

DT のような長鎖アルキル基をもつチオールは隣接した DT どうしでアルキル鎖の分散力が働き、ナノ粒子表面から脱離しにくい配位子である。しかし、一度、ナノ粒子どうしが

会合した場合、ナノ粒子間で分散力が働き、会合したナノ粒子どうしの解離が抑えられることが考えられる。展開溶媒に DT を共存させた場合、DT はナノ粒子表面に化学吸着している DT の隙間に入り込み、ナノ粒子どうしの会合が抑えられることが予想される。注入濃度が薄く、0.1% DT/THF で展開した場合、ナノ粒子どうしの会合が完全に解かれ、1つのピークになったと考えられる。

SEC に注入する際のナノ粒子濃度と会合したピークの保持時間との関係を図 5 に示す。THF のみの場合でも 0.1% DT/THF の場合でもナノ粒子濃度が増加するにつれ、保持時間が長くなる傾向であった。THF のみの場合ではナノ粒子濃度が増加するにつれ、急激に保持時間が長くなり、0.1% DT/THF の場合ではナノ粒子濃度が増加するにつれ、保持時間が緩やかに増加する傾向であった。一般に、ナノ粒子濃度が増加するにつれ、急激に会合の平衡定数が大きくなるために保持時間は短くなると予想される。このように、逆の傾向があらわれた理由について現在検討中である。

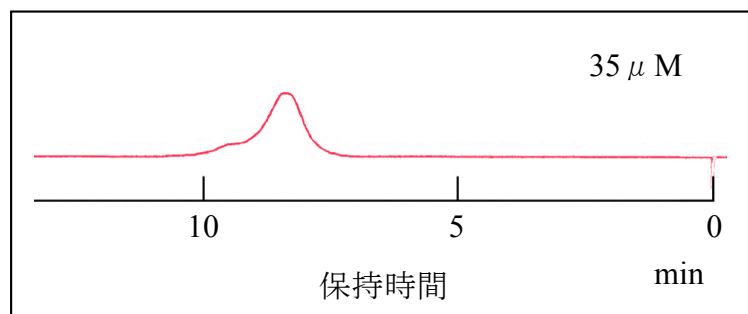


図 2 THF 溶媒で展開した DT@Au

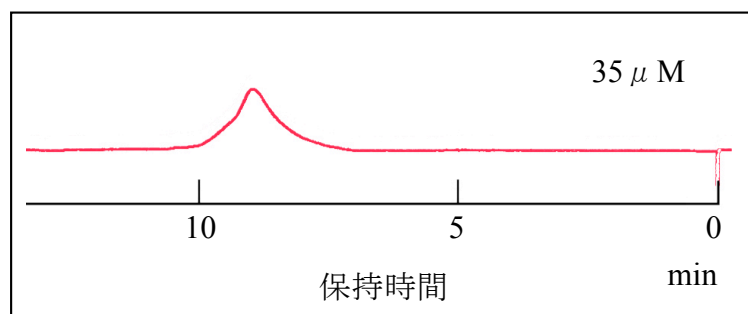


図 3 0.1% DT/THF 溶媒で展開した DT@Au

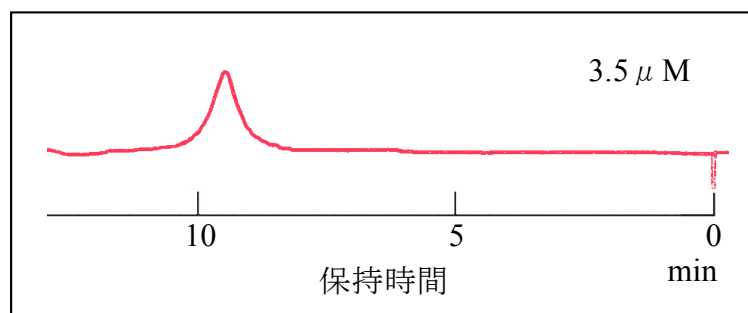


図 4 0.1% DT/THF 溶媒で展開した DT@Au

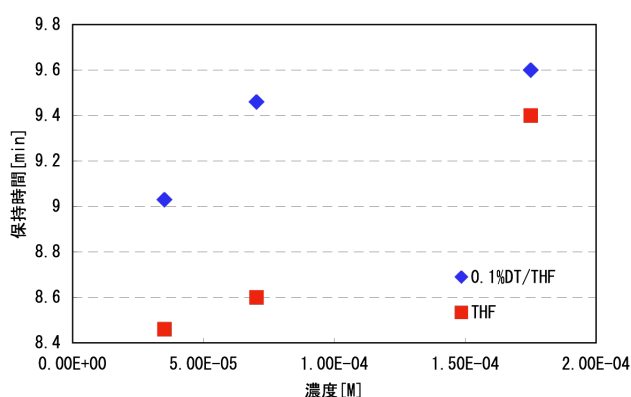


図 5 注入ナノ粒子濃度と保持時間

¹ T. G. Schaaff, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2630

² Y. Shichibu, Y. Negishi, H. Tsunoyama, M. Kanehara, T. Teranishi, T. Tsukuda, *small* **2007**, *3*, 835

³ A. M. Al-Somali, K. M. Krueger, J. C. Falkner, V. L. Colvin, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 5903