

2P064 回折格子を用いた新しい動的光散乱法によるナノ粒子計測

(中央大・理工) 野村紘子、尾形博規、永徳 丈、片山建二

【序】

ナノ粒子の粒径測定的手法として動的光散乱法が最もよく用いられている。しかし、一般的には光路長5～10mmの試料からの散乱光の揺らぎを検出するものがほとんどであり、ミリメートル以下の微小空間には適用しにくいのが現状である。一方、近年、溶液中での反応を制御・モニターするためにガラスキャピラリーやマイクロリアクター等の微小空間が積極的に利用されている。例えば2液混合後の変化の様子をモニターする場合、Y字やT字型のマイクロリアクターを用いると、観測地点を変えるだけで混合後の様子時間分解能よく検出することができる。また、通常の試料セルに比べて熱容量が小さいため、温度ジャンプ法を適用させるのにも向いている。このような特徴を持つ微小空間を用いて動的光散乱法でナノ粒子の粒径測定を行うための装置を開発し、また、実際にこの装置を用いて既知のサンプルを測定することにより計測が正しく行われていることを確認した。また、微小空間内で試料をフローさせた時の動的光散乱測定は他に例がなく、実際にこのような測定が分析手法として使えるかどうかを検討した。

【方法】

実験のセットアップを図1に示す。試料に光を入射すると散乱光が得られるが、図のように透過型回折格子を置くことにより、回折光を参照光として散乱光を増幅しヘテロダイン検出できる。フォトダイオードによって検出された散乱光強度の揺らぎから自己相関関数を計算すると、相関時間から拡散係数が得られ、Stokes-Einsteinの式に従う試料であれば粒径（水和半径）を算出することができる⁽¹⁾。

光源には Nd:YVO₄ レーザー（波長532nm, 5mW）回折格子は格子間隔60 μ mのものを用い、18次回折光を参照光として散乱角約10度で検出した。試料溶液は標準試料として50nmラテックス溶液を用い、石英ガラス角型キャピラリー及びマイクロリアクター（光路長0.2mm～1mm）などの微小空間に注入した試料を測定した。

【結果】

1mm石英セル、ガラス角型キャピラリー（内径0.8mm）を用いて50nmラテックス溶液を測定して得られた自己相関関数を図2に示す。物性値51 \pm 7nmに対し、この

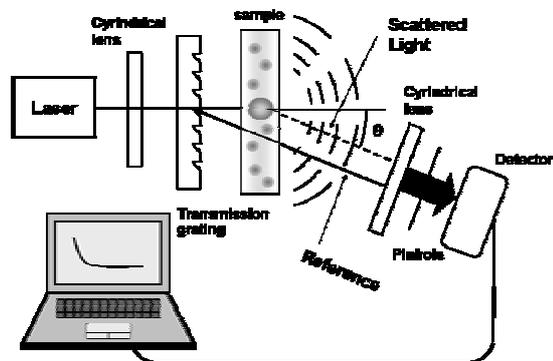


Fig.1 Schematic illustration of our novel DLS (or Flow-DLS) setup.

装置で求められた値はそれぞれ 48nm、51nm であり、物性値に近い値が得られた。通常の光散乱測定と比較して、非常に光路長が短いにも関わらず、十分な S/N で正しい値が得られていることがわかった。得られた自己相関関数は、濃度 300ppm、粒径 50nm の Latex 溶液に関しては単分散の試料についての解析式で精度よく fitting させることができ、これは測定の際にしばしば問題となる多重散乱等の影響を排除できていることを意味する。

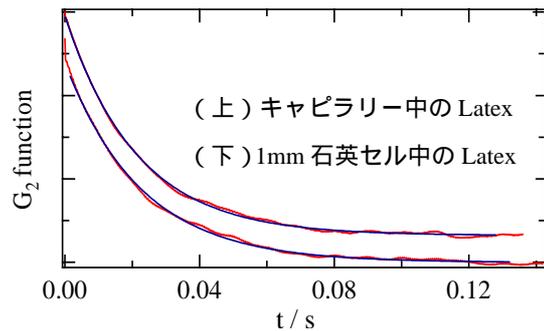


Fig.2 DLS signal of 50nm latex sample in 1mm cell and 0.8mm glass capillary

測定可能な粒径範囲、特に、どれだけ小さいものを検出できるかを明らかにするために、蛋白質溶液の拡散係数を測定した。図 3 は BSA (Bovine Serum Albumin ; 分子量 66kDa) を測定した時の自己相関関数である。レイリー散乱の散乱光強度は粒径の 5 乗に比例するため、粒径が約 7.1nm であるこの試料からの散乱光強度は 50nm latex 溶液の時の 1% 以下になり、測定が困難になる。測定結果 (図 3) は、予想通り S/N は著しく悪くなったが、拡散係数を求めるには十分な結果を得ることができた。

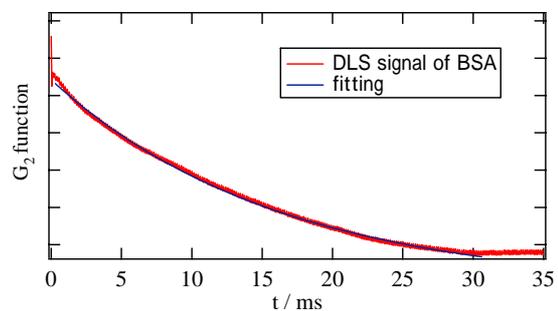


Fig.3 DLS signal of protein solution (BSA, 5mg/ml) in 1mm quartz cell

内径 0.8mm の角型石英キャピラリー中で、フローがある条件で 50nm ラテックス溶液を測定した時の結果を図 4 に示す。DLS 信号は、(直流)電気泳動光散乱法と同様の解析式、すなわち

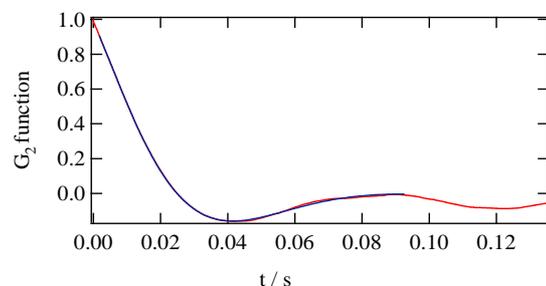


Fig.4 Flow-DLS signal of 50nm latex solution ($v=1.5$ mm/min)

$$G_2 = A \exp(-Dq^2 t) \cos(q \cdot vt) \quad (2)$$

で解析できるような信号が得られ、拡散係数と流速を同時に求めることができた。また、得られた粒径は 49nm であり、物性値と良い一致を示した。これは、この領域の流速下では、convection と diffusion を分離できていることを意味する。しかし、流速を上げていくと、上の解析式からは少しずつずれていく様子が観測された。このように、フローしている試料の拡散係数が求められれば、stopped-flow などの測定系に適用可能な動的散乱法装置ができるだろうと思われる。

【参考文献】

1. H.Nomura and K.Katayama, *Anal.Sci.*, **25**, 459 (2008)
2. Charles S. Johnson Jr. and Don A. Gabriel, *Laser Light Scattering*, CRC Press, (1981)