

トラップ型気相移動度測定システムの開発とナノ物質の検出と分離

東邦大理

○菅井 俊樹, 星野 裕大, 森田 博暉, 浜野 裕太, 寺田 夏樹, 内山 史章,
中野 佑樹, 染井 一優, 宮本 莉央奈, 陣内 涼太

Detection and Separation of Nanomaterials with Ion Trap Ion Mobility Measurement System

○Toshiki Sugai, Yudai Hoshino, Hiroki Morita, Yuuta Hamano, Natsuki Terada, Fumiaki Uchiyama, Yuuki Nakano, Kazumasa Somei, Reona Miyamoto, Ryota Jinnouchi
Department of Chemistry, Toho University, Japan

【Abstract】 We have been an ion trap ion mobility measurement system, which can hold and measure wide size ranges of particles from 20 μm to 50 nm for hours. However, to measure nano particles with unknown structures and small numbers of charges, it is inevitable to maintain and to know their charge number with enhanced detection sensitivity. The particles should also be identical to combine other measurements such as photoluminescence. Here we present newly developed ion trap ion mobility system to improve the sensitivity and stability with a separation function. With this system, we have succeeded not only to detect nano particles of graphene quantum dots with the diameter of 20 nm and the several charges and to hold them for 5 hours but also to separate their charge states.

【序】 気相移動度測定(IMS)は、バッファーガス中のイオンの静電場下での運動を測定することで、イオンとガス分子との衝突断面積という構造に直結する情報が得られることが特徴である[1]。これまでに我々は、金属内包フラーレンの構造および構造変化[2]を測定してきたが、従来の手法ではイオンのガス中拡散を抑制できず、分解能と感度が損なわれてきた。近年これらの問題を解決するために、イオントラップと繰り返し測定を行うことで、分解能と感度を向上させる試みが行われている[3,4]。しかし、ほとんどの場合検出には電子倍增管や高感度電流計による破壊的検出法を用いていたために、蛍光特性など他の手法を組み入れることは困難で、ある状態での構造を調べることに特化されている。我々は、トラップ型気相移動度測定システムを開発し、従来行われてこなかった、荷電蛍光粒子のトラップと直接顕微鏡観察を直径 20 μm から 50 nm まで数桁にわたる幅広いサイズの微粒子に対して行い、移動度と電荷分布の測定、さらに数時間におよぶ長時間追跡などを行ってきた。今回、イオン化効率と観察感度を大きく向上させることで、蛍光性ナノ物質である直径 20 nm 程度のグラフェン量子ドット(GQD)の長時間保持と構造測定、および分離に成功した。

【方法】 従来我々が開発してきたトラップ型気相移動度測定システム[5]を発展させ、サイズと電荷数が小さく、安定なイオン化と保持、そして観測が困難なナノ物質に適用できるようにした。詳細は 4P052 に示しているが、システムは高電圧支援レーザー脱離イオン化源、積層リング電極(SRIG)トラップ、およびイオン化レーザーおよび観測用レーザーとトラップ移動度測定用電源で構成されている。外部気流や観測用レーザーに由来する上昇気流を防ぐために、トラップを高気密性の容器に封入し、高純度窒素中で実験を行った。さらにイオン化とトラップの配置を最適化した。このトラップ電極にはイオントラップ用高電圧高周波電圧(RF:20 kHz, 1 kVpp)

と低周波低電圧電圧(LF: 2.5 Hz, 10 Vpp)を印加し、数時間にわたりイオントラップと移動度測定を継続して行った。GQDからの蛍光検出効率を向上させるため、観測用レーザーに従来よりも短波長で大出力の405 nm, 500 mWの半導体レーザーを用いた。GQDのトラップ中の運動はビデオ記録し、画像解析することで移動度、電荷数、そして構造を求めた。

【結果・考察】Fig. 1に得られたトラップ内ドリフト速度の時間変化を示す。ドリフト速度は5時間にわたりほとんど変化せず、GQDの構造と電荷状態が一定に保たれていることがわかった。従来のシステムでは、粒子サイズがnmクラスまで小さくなると、検出効率およびトラップ効率が低下するとともに、安定に長時間保持することが困難であった。しばしば保持時間に伴い電荷数が減少していた。今回の結果は、装置の改善により、検出およびイオン化効率、さらには長期間安定性を大きく向上させたことを示している。詳細は4P052に示しているが、電荷数が1という最小荷電状態も実現することができたため、GQDのサイズは直径20 nmと測定され、透過型電子顕微鏡観察(TEM)によるサイズ測定の結果と一致した。

またFig. 2にGQDのトラップ内部での運動の軌跡を示す。このように、複数の電荷状態が運動の軌跡の長さの違いとして識別できる。初期状態では電荷量+6e, +4e, +3eと複数のGQDが同時にトラップされているが、トラップのRF強度を調整し、トラップの保持能力を下げることで、高電荷状態の粒子を選別できた。選別の前後でドリフト速度の変化はなく、電荷数や構造が保存されていることがわかる。電荷数が1違うだけで、軌跡の長さの違いが把握できることから、装置の構造分解能と共に、GQDの構造均一性もかなり高いことが示唆された。この結果はTEM測定で得られた、2~3倍程度と広いGQDのサイズ分布矛盾しており、現在考察中である。

さらに電荷数や電荷の極性制御も実現しており、今後光学測定や高分解能測定を行うことで、GQDを初めとする蛍光ナノ物質の高度単粒子複合測定が可能であることを示すことができた。

【参考文献】

- [2] H. E. Revercomb and E. A. Mason, *Anal. Chem.* **47**, 970 (1975).
- [2] T. Sugai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 6427 (2001).
- [3] D. E. Clemmer *et al.*, *Anal. Chem.* **81**, 1482 (2009)
- [4] F. Fernandez-Lima *et al.*, *J. Ion Mobil. Spec.* **14**, 93 (2011)
- [5] 廣芝他, 第8回分子科学討論会, 2C04(2014).

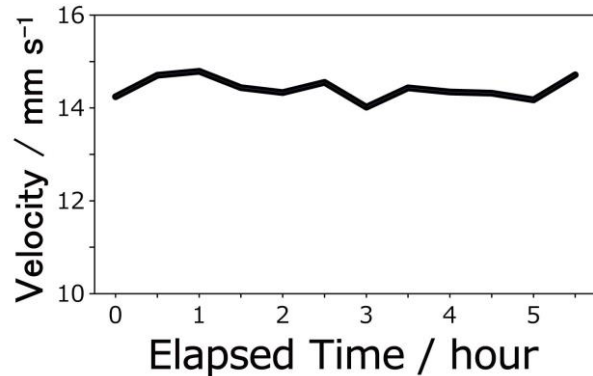


Fig. 1. Long-term Stability of Observed Drift Velocity

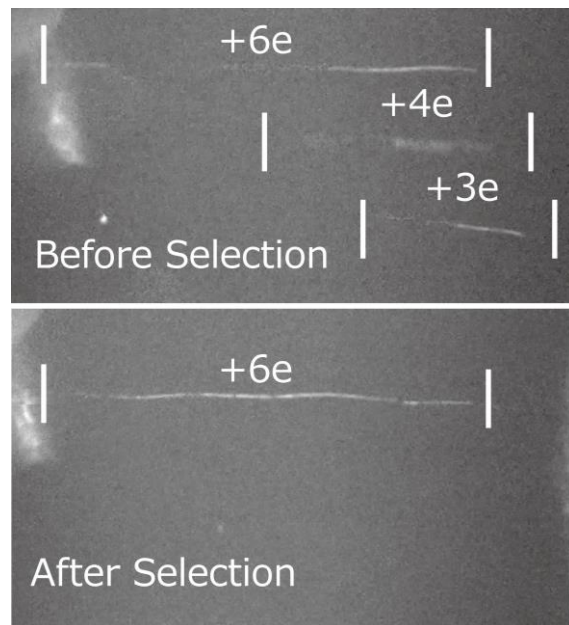


Fig. 2. Particle Selection