

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13718

研究課題名(和文) オプトフルイディクスのための新原理に基づく液液光導波路の開発

研究課題名(英文) Development of new types of liquid-core/liquid-cladding optical waveguides for optofluidics

研究代表者

角田 欣一 (Tsunoda, Kin-ichi)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：30175468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Optofluidicsへの応用のために、キャピラリー管内の層流を利用する新たな原理に基づく以下の二種類の液液光導波路(LLW)の構築を試みた。すなわち、1)キャピラリー管を流れる混合溶媒における壁面効果を利用したLLW、2)キャピラリー管内の層流の線速度分布を利用する動的LLW、の構築である。しかし、両者とも、微弱な信号の増減は認められたが、意図した強い光導波現象を確認するには至らなかった。一方、塚越らにより見出された層流において水-親水性/疎水性有機溶媒三成分混合溶液が管径方向に分配する現象を利用したLLWについて、現象の確認とキャラクター化を行い、その可能性を実証した。

研究成果の概要(英文)：To be developed for optofluidics applications were two types of liquid-core/liquid-cladding optical waveguides (LLW), i.e., 1) LLW based on the wall effect of glass capillary tubing using laminar flow of mixture of water and organic solvent, 2) dynamic LLW based on the tube radial gradient of the linear flow velocity in segmented laminar flow in capillary tubing. However, strong guided light was not observed in both cases. Instead, characterization of LLW based on tube radial distribution of ternary mixed solvents was thoroughly done.

研究分野：分析化学

キーワード：マイクロ流路分析 液液光導波路

### 1. 研究開始当初の背景

申請者らは以前よりスラブ光導波路や液体コア型光導波路(LCW)(注1)など様々な光導波路の分析化学的应用に関する研究を行ってきた。一方,そうした光導波路の一つとして,申請者らは屈折率の異なる2つの溶媒のシースフローを利用する液/液光導波路(注2)を提案している(図1参照)。この概



図1 シースフローを利用する液液光導波路(混じり合う溶媒による)

コア(内側の流れ), 5%NaCl水溶液 : クラッド(外側の流れ), 水

キャピラリー中で光導波路が形成されている。コアには蛍光色素が添加されている。LLWにより,コアとクラッドの境界,すなわち液液界面を選択的に計測することができる。

念は申請者らが世界で最初に提案したものである(Takiguchi et al., *Appl. Spectrosc.*, **2003**, 57, 1039).その後, Harvard 大学の Whitesides のグループ(*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2004**, 101, 12434)など,多くの研究グループが,この概念をマイクロチップ内の流体による光の制御法に応用し,「オプトフルイデクス(optofluidics)」と呼ばれる新分野が誕生している。一方,申請者らは,このLLWの分析化学的应用を目指した基礎検討を行ってきた。H23~24年度に挑戦的萌芽研究の補助を得て,流れ中の温度勾配形成による光導波路の構築に関する研究を行なった。その結果,水の流れるキャピラリー管を数十度の温度差で周囲から加熱するだけでLLWが形成されること,およびそのLLWはグレーテッドインデックス(GI)型の光ファイバーの性質を示すことを世界で初めて見出した(投稿準備中)。さらに, Tsukagoshiらにより見出された,層流において水-親水性/疎水性有機溶媒三成分混合溶液が管径方向に分配する現象(管径方向分配現象(TRDP), *Anal. Sci.*, 2011, **27**, 793)を利用したLLWの構築にも成功した(投稿準備中)。これらの研究に, ガラスなどのキャピラリー管内



図2 混合溶媒における壁面効果を利用したLLW(タイプ1)の概念図



図3 層流中の線速度分布を利用する動的LLW(タイプ2)の概念図

に混じり合う水/有機溶媒の混合溶液を流した時,壁面の効果により,壁面付近にわずかな濃度勾配(バルク中よりも壁面表層の水の濃度が高い)が形成されれば,LLWが形成される可能性がある(図2参照)。キャピラリー管内の層流においては,管中心と壁面近くでは線流速に大きな違いがあるため,屈折率の違う溶媒を交互に流すだけで,動的なLLWが形成される可能性がある(図3参照),という二つのアイデアを着想した。

(注1) コアを液体として,クラッドには通常コアの液体よりも屈折率の低い材質のチューブを用いる。チューブの中に液体(コア)を満たし,その内に光を閉じ込め伝送する。分析化学的には長光路セルとしての応用が一般的である。

(注2) シースフローの内側の流れ(コア:より高屈折率の溶媒)に光を導入すると,外側の流れ(クラッド:より低屈折率の溶媒)との境界での全反射により,光ファイバーのようにその光が減衰せずに導波されるシステム。

### 2. 研究の目的

以下の二つの形式のLLWの構築を試み,これらの分析化学的应用を目指した評価を行うことを目的とした。

- 1) キャピラリー管を流れる混合溶媒における壁面効果を利用したLLWの構築。(タイプ1)
- 2) キャピラリー管内の層流の線速度分布を利用する動的LLWの構築。(タイプ2)

さらに,タイプ1の類縁である管径方向分配現象(TRDP)を利用したLLW(図4参照)の構築についても,本申請を利用してさらにその性質の詳しい検討を行うことも目的とした。

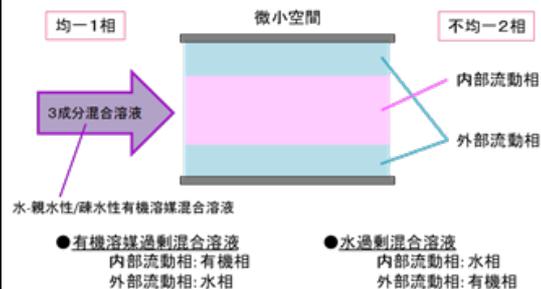


図4 TRDPを利用するLLWの概念図

### 3. 研究の方法

それぞれのテーマについて実験装置を自作し検討を行った。基本的には図5に示す実験装置を用い,それぞれのテーマに合わせ,細部を変更して実験を行った。1)タイプ(1)のLLWの実験では,シリカキャピラリー(I.D. 530  $\mu\text{m}$ , O.D. 660  $\mu\text{m}$ )内にループインジェクター,LCポンプを用いて,流速を制御し

ながら水-有機溶媒混合溶液を送液した(図5). 2)タイプ(2)の LLW の実験では, ダブルプランジャー方式の LC ポンプを改良し, 2つのプランジャーを切り離して2種類の溶液を交互に送液できるようにした. 3)TRDP に基づく実験では, 基本的に1)と同じ装置(図5)を用い, シリカキャピラリーとステンレスキャピラリー(I.D. 500  $\mu\text{m}$ , O.D. 1600  $\mu\text{m}$ )を用いて, 水, アセトニトリル, 酢酸エチルの三成分混合溶液を送液した. また, 必要に応じて, 温度調整が可能となるように装置を改良した.

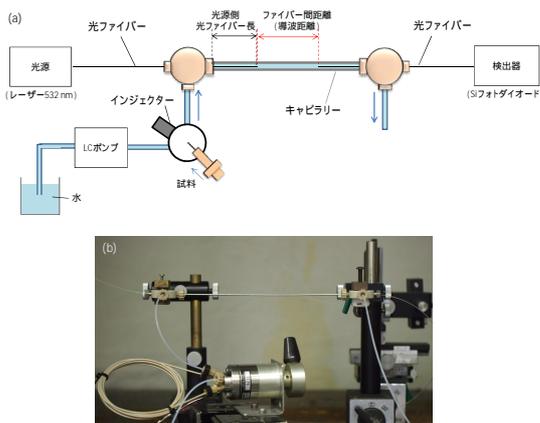


図5 装置概略図と写真

#### 4. 研究成果

##### 1)タイプ(1)の LLW

有機溶媒として, アセトニトリル, THF, DMF, ジオキサンを用いた. 水/有機溶媒の体積比が(a)3:7, (b)5:5, (c)7:3, となるように調整し, 塩析効果を利用して, クラスタ分離を促進させるために 0.12 M となるように NaCl を添加したものを試料とした. 光源側光ファイバー長を 3 cm, 導波距離を 5 cm に固定し, 流速を 0.05, 0.1, 0.7 mL/min と変化させ, 各試料の光強度測定を行った. 試料送液直後にピークが現れたが, いずれの条件においてもクラスタ分離による光導波路形成は確認することができなかった. 図中に見られる試料の切り替え時のピーク状の光強度上昇は, 層流の特性によって, 試料がコア, 水(キャリア溶液)がクラッドという液液光導波路が一時的に形成されたためだと考えられる.

さらに, 試料として水-アセトニトリル混合溶液(体積比 4:6)を用いて, 光源側光ファイバー長を 3 cm, 導波距離を 5 cm, 流速を 0.05 mL/min に固定し, NaCl 濃度を 0.1, 0.17, 0.2 M と変化させ, 光強度測定を行った. その結果, 塩析によって二層分離が生じる境界付近で光強度上昇がみられたが, 再現良く結果を得ることはできなかった. 強度上昇した理由として, 本研究の目的である壁面効果, または均一/不均一境界にある試料で

強度が上昇したことから, TRDP によって導波路が形成されたと考えられる. しかし, 現時点では, どちらが要因であるのか明確に結論付けることはできなかった.

以上, 壁面効果を利用した液液光導波路の構築を試みた. 有機溶媒として, アセトニトリル, THF, DMF, ジオキサンを用いて, 溶媒組成, 流速, 塩濃度の検討を行ったが, 光強度上昇は確認できず, 壁面効果による LLW の実現には至らなかった.

##### 2)タイプ(2)の LLW

混じりあい, かつ屈折率の異なる様々な溶媒の組み合わせについて, ダブルプランジャーポンプを改良して交互送液の実験を行った. 多くの組み合わせで気泡が発生し, 実験に適さないことが分かった. しかし, エタノール( $n=1.36$ )/シクロヘキサン( $n=1.43$ ), エタノール( $n=1.36$ )/酢酸エチル( $n=1.37$ ), 水( $n=1.33$ )/20% NaCl( $n=1.36$ )水溶液などは気泡の発生が見られないことがわかり, こうした組み合わせを用いて実験を行った. その結果, エタノール/シクロヘキサンの組み合わせにおいて, ポンプの送液間隔と透過光強度の上下の間隔が一致する信号が得られ, LLW の形成が推定された. しかし, 現在のところ, 応用のためには強度が弱すぎるため, さらにポンプの検討などが必要である.

##### 3)TRDP を利用する LLW

管径方向分配現象(TRDP)とは, 層流条件下で, 水-親水性/疎水性有機溶媒のような3成分混合溶液を微小空間内に送液したとき, 体積比率の大きな溶媒がチャンネルの中心に, 小さな溶媒がチャンネル壁面に分配し, 相分離を引き起こす現象のことである. 本研究では3成分からなる均一な液体を用い, 管径方向分配現象(TRDP)による LLW の構築を試みた. 実験では, 透過光強度をモニターすることにより, 温度依存性や圧力依存性などの LLW 形成条件を検討し, その性質を明らかにした.

【温度依存性】図5のキャピラリー部分を温水や冷水のジャケットで覆うことにより, 温度調整を行った. 試料は, 水:アセトニトリル:酢酸エチルを体積比率(A)20:53:27 (B)22:56:22 (C)23:62:15 (D)15:50:35 (E)30:52:18 (F)40:50:10 で混合した均一溶液を用いた. (A)から(F)の各組成の混合溶液について, 2種類のキャピラリーを用いた場合の液液光導波路が構築された温度を表1に示す. 試料を導入しているときのみ, 透過光強度が安定して増加した場合に, LLW が構築されたと判断した. 表1の結果は, この混合溶液系の相図により, 矛盾なく説明されることがわかった. すなわち, 透過光の増加が TRDP により生じていることの証拠の一つと考えられる.

表1 導波光強度の温度依存性

組成 (水:アセトニトリル:酢酸エチル)	キャピラリー	
	ステンレス	シリカ
(A) 20:53:27	15~25	25~40
(B) 22:56:22	15~20	20~40
(C) 23:62:15	5~15	20~40
(D) 15:50:35	5~25	25~40
(E) 30:52:18	25	25~40
(F) 40:50:10	20~25	20~40

【圧力依存性】図5の出口に径の小さいキャピラリーをつなぐことにより背圧をかけ、LLWの生成条件を検討した。背圧が高くなると、LLWは生成されにくくなったが、これも相図から予想される変化と一致した。

【導波光強度の導波距離依存性】熱勾配に基づくLLWでは、グレーデッドインデックス型(GI型)のLLWが形成され、導波光強度は導波距離に対して振動しながら減衰していくことが観測されているが、TRDPを利用するLLWでは、導波光強度は単調に減少した。すなわち、このLLWがステップインデックス型(SI型)であることを示唆している。これもTRDPから予想される結果と一致した。

このように、TRDPによるLLWは、理論から推定される性質と実験結果がよく一致し、その構築は確かなものと考えられ、今後の応用が期待される。

#### 4) まとめ

Optofluidicsへの応用のために、キャピラリー管内の層流を利用する新たな原理に基づく以下の二種類の液液光導波路(LLW)の構築を試みた。すなわち、1)キャピラリー管を流れる混合溶媒における壁面効果を利用したLLW、2)キャピラリー管内の層流の線速度分布を利用する動的LLW、の構築である。しかし、両者とも、微弱な信号の増減は認められなかったが、意図した強い光導波現象を確認するには至らなかった。一方、塚越らにより見出された層流において水-親水性/疎水性有機溶媒三成分混合溶液が管径方向に分配する現象(TRDP)を利用したLLWについて、現象の確認とキャラクター化を行い、その可能性を実証した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1件)

- 1) H. Takiguchi, S. Asanuma, J. Kamiyama, H. Murata, Y. Hasegawa, S. Yoshizawa, H. Hotta, T. Odake, T. Umemura, K. Sato, K. Tsunoda, Development of Tetrahydrofuran/Water Optical Waveguide and Its Application to the Observation of Extraction Behavior of 1-Anilino-8-naphthalene Sulfonate at the Tetrahydrofuran/Water Interface, *Anal. Sci.*, **2017**, *33*, 449-455

(DOI: 10.2116/analsci.33.449). (査読有)

〔学会発表〕(計 10件)

- 1) K. Tsunoda, Y. Hasagawa, S. Yoshizawa, K. Sato (Invited), Developments of Liquid-core/liquid-cladding Optical Waveguides for Liquid/Liquid Interface Studies, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, Hawaii, Dec. 19, 2015.
- 2) S. Yoshizawa, H. Murata, K. Sato, K. Tsunoda, "Speciation Analysis for Aluminum with a Liquid-core/ liquid-cladding Optical Waveguide, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), Honolulu, Hawaii, Dec. 19, 2015.
- 3) 芳澤理志, 佐藤記一, 角田欣二, 石松亮一, 液/液光導波路におけるAIのスペシエーション分析への応用, 日本分析化学会第65年会, 9月16日, 北海道大学(札幌)(2016).
- 4) K. Tsunoda, S. Yoshizawa, K. Namioka, K. Sato (Invited), Development and characterization of a liquid-core/liquid-cladding optical waveguide for chemical analysis, International Congress on Analytical Sciences 2017 (ICAS 2017), Hainan, China, May 7, 2017.
- 5) K. Tsunoda, K. Namioka, T. Kamioka, K. Sato (Keynote), Development of optical waveguide cells for highly sensitive UV/VIS spectrometry, *Advances in Pharmaceutical Analysis (APA 2017)*, Wuhan, China, November 19, 2017.
- 6) K. Tsunoda, K. Namioka, T. Kamioka, K. Sato (Keynote), Application of optical waveguides to UV/VIS spectrometry for liquid samples, *The 6<sup>th</sup> International Colloquium on Microfluidics*, Shenyang, September 24, 2017.
- 7) K. Tsunoda (Invited), Liquid-core/Liquid-cladding Optical Waveguides - Their Characteristics and Applications to Chemical Analyses, *The 2nd Joint-Symposium on Chemistry between Gunma University and Xiamen University*, Xiamen, China, December 14, 2017.
- 8) 上岡 拓弥, 塩田 栞那, 中村 真奈美, 佐藤 記一, 角田 欣二, 管径方向分配現象を利用した液液光導波路の構築とそのキャラクター化, 日本分析化学会第66年会, 9月10日, 東京理科大学葛飾キャンパス(東京)(2017).
- 9) 浪岡 耕平, 芳澤 理志, 佐藤 記一, 角田 欣二, 酸塩基中和反応を利用する液/液光導波路のキャラクター化, 日本分析化学会第66年会, 9月10日, 東京理科大学葛飾キャンパス(東京)(2017).

10)上岡拓弥,佐藤記一,角田欣一,層流中の管径方向分配現象・線速度分布を利用した液液光導波路の構築,7th CSJ 化学フェスタ 2017,11月18日,タワーホール船堀(東京)(2017).

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

角田 欣一(TSUNODA KIN-ICHI)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号:30175468