

令和 4 年 5 月 23 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05164

研究課題名(和文) 混じりあう溶媒間の界面における反応解析のための液光導波路分光法の確立

研究課題名(英文) optical waveguide spectroscopy for liquid/liquid interface studies using liquid-core/liquid-cladding optical waveguides

研究代表者

角田 欣一 (Tsunoda, Kin-ichi)

神戸大学・海事科学研究科・客員教授

研究者番号：30175468

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：混じり合う屈折率の異なる2つの溶媒のシースフローにより生成する液/液光導波路を利用する新たな液液界面反応解析法の構築を目的として、種々の検討を行った。まず、LLW中の有機溶媒の濃度分布を測定する方法として、蛍光法およびラマン散乱法の開発し、数値流体力学(CFD)シミュレーションとの比較により、それらの有用性を確かめた。次に、最も拡散係数や反応速度定数が大きい酸塩基中和反応をLLWにより観測した。さらに、Al(III)-ルモガリオンなどの錯形成反応を観測し、LLWを用いて特定のAl化学種を選択的に検出する可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の研究対象である異なる2つの溶媒のシースフローを利用する液/液光導波路(LLW)は、私たちが世界で最初に提案し、その可能性を実証したものである。その後、これはOptofluidicsと呼ばれる新領域の基本技術となり、この領域に関して、現在(2022年)までに約1000件の関連論文が発表されている。一方、私たちは、LLWの新たな分析用分光セルとしての可能性に着目し、独自の検討を続けてきたが、本研究では、そのための基礎と応用に関して、様々な重要な手法を開発するとともに今後の応用の基礎となる知見を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Waveguide spectroscopy using a liquid-core/liquid-cladding optical waveguide (LLW) was developed for the studies on the interfaces of miscible solvents. Firstly, fluorescence method and Raman scattering method were developed to measure the concentration profile of the organic solvent in the LLWs. Secondly, the acid-base reaction, which shows the fast reaction kinetics, was successfully monitored with the LLW. Thirdly, the LLWs were applied to the observation of the complexing reaction of Al(III) and lumogallion, and their applicability to speciation analysis for Al was evaluated.

研究分野：分析化学

キーワード：液液光導波路 液液界面反応 混じりあう溶媒系 蛍光 ラマン散乱

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

私たちは以前よりスラブ光導波路や液体コア型光導波路など様々な光導波路の分析化学的応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、私たちは屈折率の異なる2つの溶媒のシースフローを利用する液/液光導波路(Liquid-core/Liquid-cladding Waveguide: LLW)を提案している。この概念は私たちが世界で最初に提案し、その可能性を実証したものである(2003年)。その後、Harvard大学のWhitesidesのグループ(2004)を含む多くのグループ、特に物理系の研究者が本概念について研究を行い、「Optofluidics」(2005年に初めてこの用語が用いられた)と呼ばれる新領域の基本技術となった。この分野は現在も発展を続けており、現在(2022年)までに約1000件の関連論文が発表されている。この分野におけるLLWの利用目的は、主に、マイクロチップを用いた様々な光操作技術の開発であるが、一方、私たちは、LLWの新たな分析用分光セルとしての可能性に着目し、独自の研究を行ってきた。そして、そのための装置開発、様々な溶媒を用いるLLWの生成条件の検討、LLWのキャラクタリゼーションのための手法開発とその応用、新たな原理に基づくLLWの構築、などの基礎研究を行ってきた。本研究は、これまでの研究を基盤にして、LLWの分析用分光セルとしての基礎と応用に関して、さらに研究の発展を目指すものである。

2. 研究の目的

本研究では、このLLWを用いる混じり合う溶媒間の界面反応の新しい観測システムの可能性を実証的に追究することが目的としている。具体的には、以下の3つのテーマについて検討を行った。

(1) LLWのキャラクタリゼーション手法の高精度化とその評価

私たちは、有機溶媒/水LLW中の有機溶媒の濃度分布(屈折率分布)を測定する方法としてソルバトクロミックな蛍光色素である8-アニリノ-1-ナフタレンスルホン酸(ANS)の蛍光スペクトルを用いる方法(蛍光法)有機溶媒分子と水分子のラマン散乱強度比から濃度を測定する方法の開発を行ってきた(ラマン散乱法)。これまで、数値流体力学(CFD)シミュレーションとの比較などにより、その基本的な有用性を確かめてきたが、方法の信頼性に問題があった。そこで、アーベル変換などの手法を導入し、さらに信頼性の改善を図ることにより方法の確立を目指す。

(2) LLWにおける反応物の拡散係数の効果の検討

CFDシミュレーションによれば、LLWでの反応に最も大きな影響を与えるパラメーターは反応物や生成物の拡散係数であることがわかっている。そこで、最も拡散係数が大きく、また反応速度定数も大きな反応として酸塩基中和反応を例にとり、こうした早い反応を観測する方法としてのLLWを、実験およびCFDシミュレーションを用いて評価する。

(3) LLWの錯形成反応観察への応用

Al^{3+} はルモガリオンと1:1錯体を形成し強い蛍光を発する。また、5-スルホ-8-キノリノール(HQS)は Al^{3+} と1:2錯体を生成し、やはり強い蛍光を発する。そこで、これらの錯形成反応を例にとり、LLWを用いてその反応の進行を様々な条件で観察し、環境化学において要請の高いAlのスペシエーション分析についてのLLWの可能性を評価する。すなわち、LLWを用いて、種々のAl化学種とキレート剤との反応速度の違いから、特定のAl化学種を選択的に検出する可能性を検証する。

3. 研究の方法

(1) LLWの実験装置

図1に液-液光導波路形成装置の概略図を示す。本装置は、本研究以前に確立した装置をそのまま用いた。2枚の整流フィルターとステンレス管の先端部にテーパ加工を施すことにより流れの乱れを低減させている。送液方法としてコア側はガス圧、クラッド側は落差法によって送液を行った。

(2) CFDシミュレーションモデルの作成とその評価

汎用物理シミュレーションソフトであるCOMSOL Multiphysicsを用いてシミュレーションモデルの作成と計算を行った。まず、図2のように、中心軸から半分のみの2次元モデルを作成し、そのモデルを中心軸に対して回転させることによ

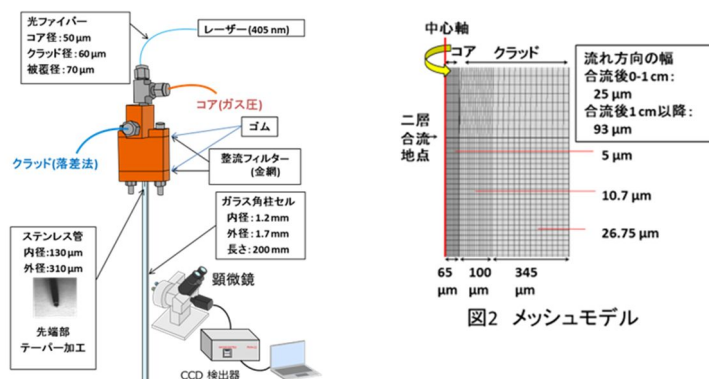


図1 液-液光導波路装置概略図

りコア、クラッドともに円柱である LLW 形成装置モデルを作成した。

4. 研究成果

(1) LLW のキャラクタリゼーション手法の高精度化とその評価

蛍光法においては、ANS を添加したエタノールや THF 水溶液をコア溶液に用い、また、クラッドには純水を使用して LLW を作製し、有機溶媒分子の濃度分布測定を行った。濃度分布測定のための検量線は、セルに濃度の異なる溶液を満たし、励起光 (405 nm) を導入して生じた蛍光を CCD 検出器で測定することにより得られた、2 つの波長における蛍光強度比 (495 nm/487 nm) を濃度に対してプロットすることにより、濃度分布測定のための検量線を作成した。ラマン散乱法においては、有機溶媒(エタノールと THF)と水のラマン散乱光の最大強度波長、それぞれ 462 nm と 473 nm、における光強度の測定を行った。濃度分布測定のための検量線には、と同様の方法で散乱光強度を測定し、それらの強度比 (462 nm/473 nm) をとり、その対数を濃度に対してプロットした曲線を用いた。なお実験で LLW により測定されるラマン散乱光は、y 軸方向に光強度を積分した結果であるので、アーベル変換を行い LLW 中の各点における光強度を算出し、この変換後の値を用いて計算した強度比から有機溶媒の濃度分布を求めた。さらに CFD シミュレーションにおいては、拡散による有機溶媒の濃度変化に伴う拡散係数の変化を考慮にいれ、図 3 に示すようにエタノール濃度に対するエタノールの拡散係数をプロットし、その近似曲線を求め、それを用いてシミュレーションを行った。THF 水溶液についても同様に計算した。

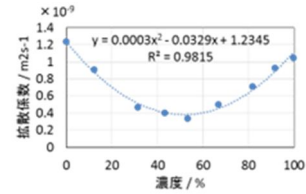


図3 エタノール濃度に対するエタノールの拡散係数

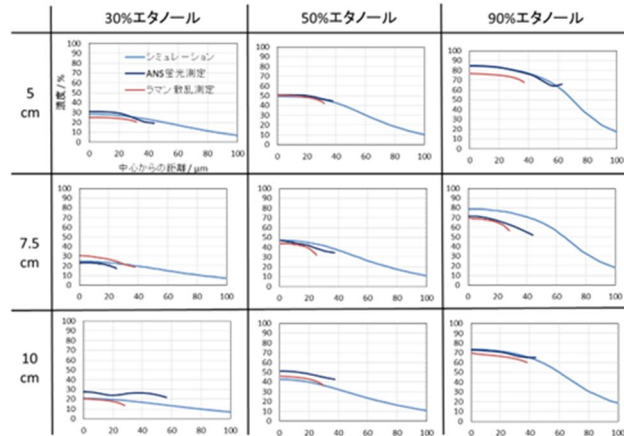


図4 コア溶液エタノールでの測定結果とシミュレーションの比較

図 4 に一例としてエタノール/水 LLW についての結果を示す。送液条件は、コア、クラッドの線流速 9.1 cm/s および 3.0 cm/s で、導波距離は 5、7.5、10 cm で観測を行った。図からわかるように、CFD シミュレーションの結果と、蛍光法 および ラマン散乱法による測定結果は概ね一致した。このことは、これら 3 つの方法が、LLW のキャラクタリゼーションを行う方法としてそれぞれ有用であることを示している。なお、CFD シミュレーションにおいて、拡散係数として固定値を用いた場合に比較して、図 3 に示した拡散係数の値を用いた場合に、実験値とのよりよい一致が得られた。このことから、LLW における拡散係数の値の重要性が明らかとなった。

(2) LLW における反応物の拡散係数の効果の検討

酸塩基中和反応の計測では、基礎検討として光導波路を形成させず、シースフローのみを形成させて実験を行った。すなわち、異なる pH に調整した 2 種類の水溶液をコア、クラッド溶液としてそれぞれ送液して、両者の混合、反応に伴う pH 変化の様子を観察した。pH の推定には pH により蛍光強度が変化する蛍光色素であるフルオレセインナトリウム(ウラニン)を用いた。また、コア、クラッド合流後の距離で pH が変化する様子を観察するため、シースフロー中の pH 分布のうち、コア中心部の pH を比較した。コア溶液に 5 μM のウラニンを添加した pH 4.0 の水溶液を用い、クラッド溶液に 5 μM のウラニンを添加した pH 10.0 の水溶液を用いた (図 5)。また、コア溶液の pH を 10.0、クラッド溶液の pH を 4.0 にして送液した場合についても実験を行った (図なし)。平均線流速は 3.0 cm/s で送液した。また、実験値に、溶液に溶解している炭酸やフルオレセインを酸解離による pH の影響を考慮した補正を行った。実験値とシミュレーションを比較した結果を図 5 に示す。補正後の実験値とシミュレーションは概ね一致した結果を得ることが出来た。この結果から、非常に早い反応の観測にも LLW が有用であることが分かった。

コア 5 μM ウラニン水溶液 pH 4.0
クラッド 5 μM ウラニン水溶液 pH 10.0 平均線流速 3 cm/s

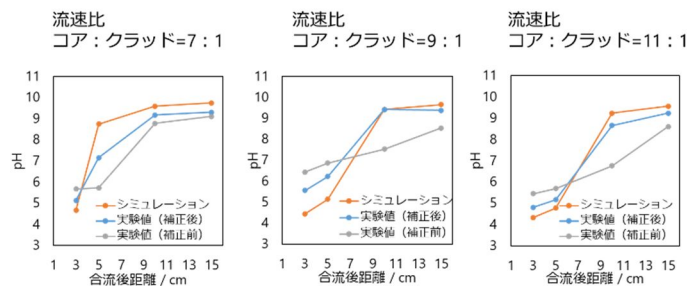


図 5. 実験値とシミュレーションの比較結果 (酸塩基中和反応)

(4) LLW の錯形成反応観察への応用

本研究では、50%エタノール/水 LLW を形成させ、コアに Al^{3+} 、クラッドに蛍光誘導体化物質で配座数の異なるキレート剤であるルモガリオンまたは HQS を添加し、錯体生成反応の測定を行った。さらに、LLW を用いた Al のスペシエーション分析法の確立のため、フリーの Al^{3+} と水酸化アルミニウム、 Al^{3+} -クエン酸錯体、 Al^{3+} -シュウ酸錯体、 Al^{3+} -フッ化物錯体を例に取り、ルモガリオンと HQS により、どの Al 化学種が検出できるかについての基礎研究を行った。コア溶液は Al^{3+} +キレート剤+50%水/エタノール混合溶液、クラッド溶液はルモガリオンまたは HQS 水溶液 (pH 6.0) を用いた。コア、クラッドの線流速比は 5:1、平均線流速 3.0 cm/s で送液した。 Al^{3+} -キレート剤錯体とルモガリオン、HQS の錯体生成反応の挙動の差を測定し、平衡計算ソフトから得られたフリーの Al^{3+} の存在率と比較し、評価した。10 μM Al^{3+} (pH 4.5)、20 μM ルモガリオンで行った結果を図 6 に示した。これより、平衡計算から得られたフリーの Al^{3+} の存在率と実験値から得られた Al^{3+} -ルモガリオン錯体の存在率が一致したことから、 Al^{3+} -クエン酸錯体、 Al^{3+} -シュウ酸錯体、 Al^{3+} -フッ化物錯体は検出されず、フリーの Al^{3+} のみを検出できることがわかった。ルモガリオン、HQS で比較すると、ルモガリオンはフリーの Al^{3+} のみを検出できるのに対し、HQS は Al^{3+} -シュウ酸錯体の一部、 Al^{3+} -フッ化物錯体をフリーの Al^{3+} と同時に検出できることがわかった。本研究から LLW を用いた Al のスペシエーション分析法の可能性が示された。

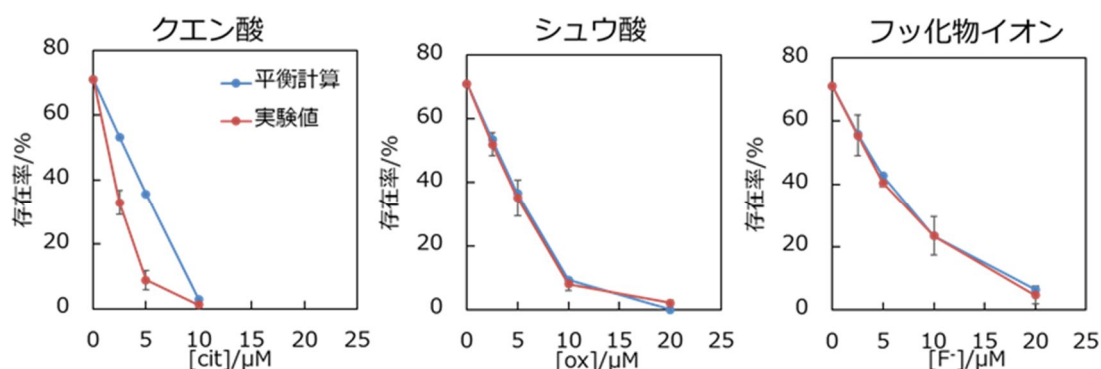


図 6 ルモガリオンによる Al 化学種の存在率に関する実験結果と平衡計算結果の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 堀田 弘樹・孟 広治・谷嵐 正之・角田 欣一・紀本 岳志
2. 発表標題 赤外光導波路センサーによる水中溶存CO2の定量
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤聡太郎・孟広治・堀田弘樹
2. 発表標題 硫化物イオンの電気化学検出による高感度簡易分析
3. 学会等名 日本分析化学会第80回分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 孟広治、堀田弘樹、角田欣一、紀本岳志
2. 発表標題 赤外光導波路を用いた水中の二酸化炭素検出の高感度化
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山澤隆史、高橋浩三、天野健一、作花哲夫、堀田弘樹、花岡健二郎、西直哉
2. 発表標題 粘度応答性蛍光分子を用いるイオン液体界面の粘性評価の検討
3. 学会等名 第37回関西界面科学セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山澤隆史、高橋浩三、天野健一、作花哲夫、堀田弘樹、花岡健二郎、西直哉
2. 発表標題 イオン液体の界面粘度：粘度蛍光プローブと光導波路分光法を組み合わせた研究
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山澤隆史、高橋浩三、作花哲夫、堀田弘樹、花岡健二郎、西直哉
2. 発表標題 粘度応答性蛍光分子プローブを用いるイオン液体界面の粘性評価
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Hotta, Guangzhi Meng, Kin-ichi Tsunoda, Takashi Kimoto
2. 発表標題 Detection of dissolved carbon dioxide in water by infrared optical waveguide spectroscopy
3. 学会等名 The 100th CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浪岡 耕平・佐藤 記一・角田 欣一
2. 発表標題 液液光導波路形成に用いるシースフローにおける酸塩基中和反応の計測法の開発とその評価
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 孟 広治・堀田 弘樹・紀本 岳志・角田 欣一
2. 発表標題 赤外光導波路を用いた水中溶存二酸化炭素の検出
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上岡 拓弥・西脇 拓哉・佐藤 記一・角田 欣一
2. 発表標題 スラブ光導波路上の脂質二分子膜中の色素の配向の研究
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷嵐正之, 孟広治, 堀田弘樹, 角田欣一, 紀本岳志
2. 発表標題 赤外光導波路による溶存二酸化炭素センサーの開発研究
3. 学会等名 日本分析化学会第70年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 谷嵐正之, 孟広治, 堀田弘樹, 角田欣一, 紀本岳志
2. 発表標題 赤外光導波路による水中溶存二酸化炭素センサーの作製
3. 学会等名 日本赤外線学会第30回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀田弘樹
2. 発表標題 赤外の多重全反射を利用した水中溶存二酸化炭素の測定
3. 学会等名 広帯域極限電磁波生命理工連携研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	堀田 弘樹 (Hotta Hiroki) (80397603)	神戸大学・海事科学研究科・教授 (14501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------