

機関番号：12301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20350033

研究課題名（和文）液液光導波路分光法の開拓と界面反応解析への応用

研究課題名（英文）Development of Waveguide Spectroscopy Using Liquid-core/Liquid-Cladding Optical Waveguide and Its Application to Liquid/Liquid Interface Studies

研究代表者

角田 欣一（TSUNODA KIN-ICHI）

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30175468

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を利用する液/液光導波路（Liquid-core/Liquid-cladding Waveguide: LLW）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、安定なLLWを高い再現性で構築できる装置の開発を行った。つぎに、その装置で形成されるLLWについて、数値流体力学に基づくシミュレーションモデルの構築を行い、実験結果と比較し、そのモデルが実験結果をよく反映することを確認した。本装置をラジカル消去反応、錯形成反応などの観察に応用し、界面反応測定法としての評価を行った。さらに、水/イオン液体界面を観察するための液液光導波路装置を開発した。

研究成果の概要（英文）：

Waveguide spectroscopy using a liquid-core/liquid-cladding optical waveguide (LLW) was developed for liquid/liquid interfaces studies. Firstly, a new LLW instrumental set-up was developed for stable and reproducible LLW formation. Secondly, a simulation model of the LLW was developed based on computational fluid dynamics. The simulation results showed good agreement with those of LLW experiments. Thirdly, the LLWs were applied to the observation of a radical scavenging reaction and a complexing reaction. Additionally, a new LLW for the study on water/ionic liquid interfaces was developed.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2009年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：

液液光導波路、マイクロチップ、数値流体力学、粒子画像流速測定法、界面反応

1. 研究開始当初の背景

研究代表者ら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、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（Liquid-core /Liquid-cladding

Waveguide: LLW) を提案している。この概念は申請者が世界で最初に提案したものであり (*Appl. Spectrosc.*, **57**(8), 1039-1041 (2003)), その後、Harvard 大学の Whitesides のグループ (*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **101**, 12434 (2004)) を含む数グループが、この研究を報告している。申請者らは様々な溶媒を用いて LLW の生成条件を検討してきたが、特に LLW が様々な混じり合う溶媒 (水/有機溶媒あるいは水/高塩濃度水溶液) により極めて安定に生成することを見出してきた。すなわち、溶媒の線速度が約 0.5 ~ 3 cm/s の場合に、数十 cm にも及ぶ安定な LLW の形成が可能である。このとき、混じり合う溶媒でも安定な“液液界面”が形成される。

2. 研究の目的

この混じり合う溶媒間あるいは水と高塩濃度水溶液間の“液液界面”(これらを、以下「混じり合う溶媒間の界面」と呼ぶ)を新たな反応場および分離場として利用するとともに、界面選択的な計測・解析手法として、この LLW 法を確立することが研究の目的である。この「混じり合う溶媒間の界面」は、混じり合わない溶媒間のいわゆる液液界面とは全く異なる性質をもつと予想される。たとえば、後者はその厚さが 1 nm 以下であるのに対し、前者の厚さは、少なくとも μm オーダーと見積られる。この「混じり合う溶媒間の界面」については、これまで研究手法がなく、ほとんど研究対象とされてこなかった。しかし、①生体中では神経伝達はその代表であるように大きな塩濃度勾配が重要な生理機能を果たしている、②有機化学反応においては、水と混ざり合う有機溶媒のわずかな添加でもその選択性や反応性が劇的に変化する例が知られている (例えば、S. Niwayama, *J. Org. Chem.*, **65**, 5834 (2000)), などを考慮すると、申請者らは、この「混じり合う溶媒間の界面」が新たな機能発現の可能性をもつ反応場および分離場であると考えている。

3. 研究の方法

I) より安定で高精度な LLW 装置の開発

現在は、市販の T-ジョイントを組み合わせた手作り装置を用いている (4 項図 4 参照)。本装置でも、基本的な検討は出来てきたが、実験者の熟練が必要であり、また、流体力学的には必ずしも最適な設計とはいえないとの指摘があった。そこで、これまでの経験や意見に基づいたより安定で高精度な装置の設計・開発を行う。

II) マイクロチップ型 LLW の開発

マイクロチップも「混じり合う溶媒間の界面」の研究に用いることができる。現時点では、本 LLW 装置には、マイクロチップに比べて、安定な液液界面 (LLW) を数十 cm (条件

を選べば時間的には分単位まで) 維持することが可能であり、測定法を含め実験条件の選択の幅が広い、などの利点がある。一方、 μs オーダーのより高速な反応の観察などにはマイクロチップが適している。そこでマイクロチップ型 LLW を開発し、その評価を行う。なお、その材質には、申請者がこれまで検討してきた低屈折率フッ素系高分子を素材として用いる。

III) 数値流体力学 (CFD)、粒子画像流速測定法 (PIV) および蛍光プローブ法による LLW のキャラクタリゼーション

LLW における反応を定量的に解析するには、界面における物質の拡散や導波路の構造の変化を定量的に予測・観測することが必須である。申請者らは、これまでも CFD 計算や蛍光プローブの蛍光強度の実測値をアーベル変換する手法などを用いて、その方法論の確立に努めてきた。しかし、実験装置の精度の問題もあり、必ずしも定量的な解析が行える状況に至っていない。そこで、分光測定システムを整備し、さらに精度を上げた解析法を確立する。

IV) LLW による混じり合う溶媒間の界面における化学反応の観察

上記の成果を実際の反応の解析に応用し、システムの評価を行う。特に、現在、LLW を用いたラジカルの消去反応や酸塩基中和反応に関する基礎検討を行っており、これらを様々な溶媒や流速条件で行うことにより、リアクターとしての LLW の性能を評価する。

4. 研究成果

I) より安定で高精度な LLW 装置の開発

図 1 に、今回作製した LLW 実験装置を示す。コア溶液を導入するためのステンレス管の先端にテーパーをかける、クラッド溶液の流入部分に整流フィルターを入れる、などの工夫を行った。また、送液にはガス圧、あるいは重力差を利用するなどして極力脈流を防ぎ安定な送液が行える方法を採用した。これらの改良により、従来に比べより安定で、再現性の高い LLW 形成が可能となった。

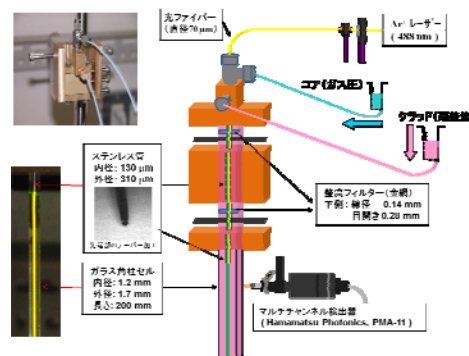


図 1. LLW 装置図

II) マイクロチップ型 LLW の開発

当初の計画の中には含まれていたが、キャピラリー管を用いる LLW 装置の研究に集中したため、数度、試作チップを作製したが、大きな進展は得られなかった。

III) 数値流体力学 (CFD)、粒子画像流速測定法 (PIV) および蛍光プローブ法による LLW のキャラクタリゼーション

熱流体解析プログラムの一つである STAR-CD を用いて、実験と同じ条件における LLW モデルの作成に取り組んだ。シミュレーションにおいて正確な計算値を得るためには、現象を支配している法則を見極めると同時に、モデリングやグリッドの品質向上が重要である。そのため、グリッドの直交性やグリッドサイズの検討及び最適解析条件の検討を行った。そして、完成したモデルを用いて、実験的に確認することが難しい領域における LLW 中の流体挙動を、CFD シミュレーションにより解析した。さらに、溶媒の濃度勾配シミュレーションを行い、拡散や対流による分子の拡散過程を導出した。間接蛍光法により実験的に算出された導波光の広がりとの比較を行った。

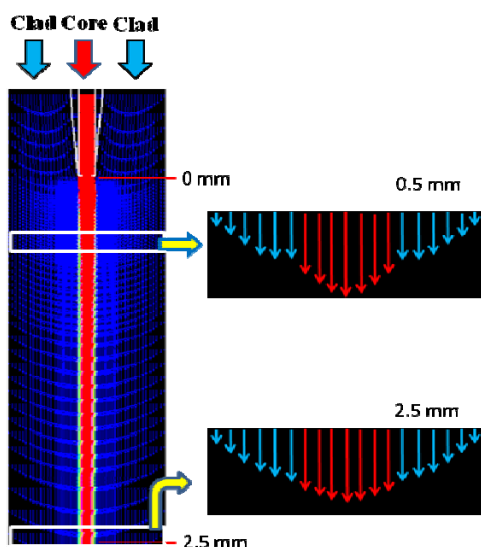


図 2 合流直後の溶液の速度ベクトル分布 (軸方向)

図 2 に、ステンレス管内径 130 μm モデルにおける合流直後の速度分布を示す。合流部における乱れは確認されず、合流後約 2.5 mm の位置では、綺麗なパラボリック状態の速度分布となっていることがわかる。また、コア・クラッド合流後の半径方向への速度分布を図 3 に示す。やはり、合流直後は半径方向へのコアからクラッドに向う速度とクラッドからコアに向う速度が大きくはなるが、合流後 1.5 mm の位置では、半径方向への速度はほぼ 0 と

いう結果が得られた。一度安定なパラボリック状態となってからは、一定の線速度のまま、流出部まで到達した。これらのことから、この LLW の系では、合流後まもなく安定なシースフローを形成する、非常に短い助走区間を持つ安定した系であると言える。

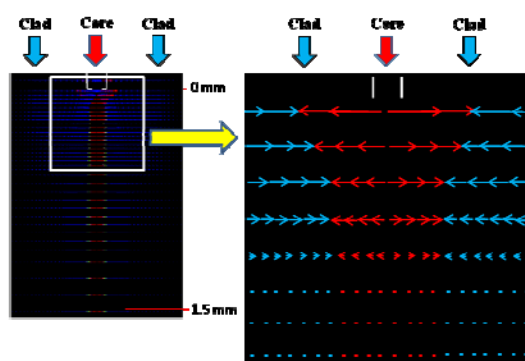


図 3. 半径方向の速度分布

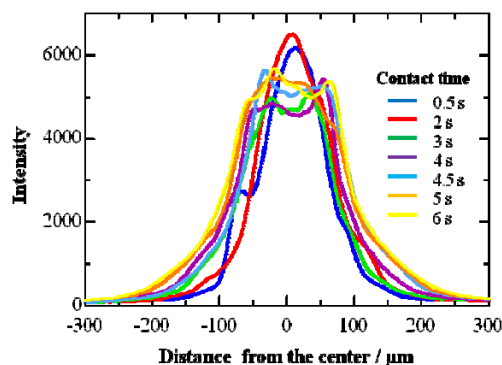


図 4. LLW における蛍光強度分布

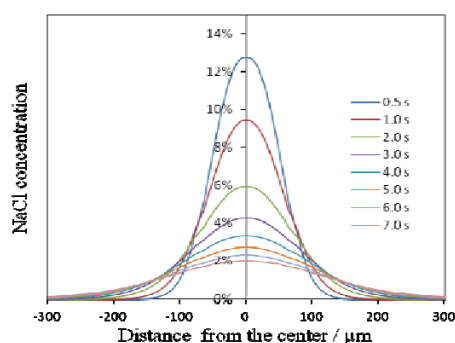


図 5. 15 %NaCl 水溶液の濃度分布

コアに 4 μM ローダミン B (RB) を含む 15 %NaCl 水溶液、クラッドに同じく 4 μM RB を含む水溶液を 1.5 : 1 の線流速比で送液することで形成させたシースフローを、デジタル顕微鏡を用いて撮影し、二相接触時間における吸収を考慮した LLW における蛍光分布を算出した。その結果を図 4 に示す。二層接触時間 0.5 s から 6 s までで、わずかな変動はあるが、蛍光強度は安定して近い値を

示した。つまり、Rh-Bの吸収以外の光の減少が少ないことが確認できた。一方、作製したステンレス管内径 130 μm のLLWモデルを用いて、実験と同様の送液条件におけるコア溶液である 15%NaCl水溶液の二層接触時間に対する濃度勾配シミュレーションを行った。その結果を図5に示す。シーフロー形成からの時間経過に伴いNaClの拡散が進み、徐々に濃度勾配がブロードになっていることが分かる。コア濃度初期値 15%に対して接触時間7秒においては、初期濃度の13%に相当する2.0%まで減少している。この結果から、 $n_2 \sin \theta \geq n_1$ の式を用いて、臨界角を算出したところ $\theta_c = 86.3^\circ$ ということが分かった。この値は遠視野法で実験的に得られた値(86.5°)とよい一致を示した。これは、今回のシミュレーションが、実験結果をよく反映しているモデルであることを示す結果の一つと考えられる。

また、ステンレス管内径 310 μm のモデルでコア (THF)・クラッド (水) 合流前の平均線流速比を1.3:1、平均線流速8.8 mm/sとして、THF 濃度勾配シミュレーションを行ったところ、二層接触時間 14 sにおいて100 %THFが存在しているという結果が得られ、15 %NaClaqをコアとする時よりも、拡散が小さいことがわかった。これも実験結果と一致する結果であった。

このように、今回の研究で、実験で得られるLLWとよく対応するシミュレーションモデルの作成を行うことができた。しかしながら、粒子画像流速測定法 (PIV) による詳細な実験結果との比較までには至らず、今後の課題として残った。

IV) LLWによる混じり合う溶媒間の界面における化学反応の観察

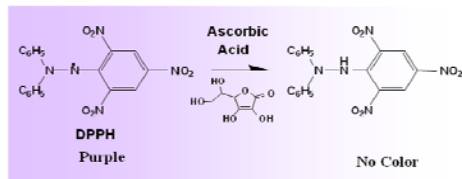


図6. ラジカル消去反応

1) ラジカル消去反応

図6に示す DPPH ラジカルのアスコルビン酸による消去反応をLLWで観測した。すなわち、コアにアスコルビン酸を、クラッドにDPPHと蛍光プローブとして微量のローダミンBを加えてLLWで反応させる。アスコルビン酸を加えないと、DPPHによる光吸収により、ローダミンBの蛍光は強く阻害されるが、アスコルビン酸の添加により、DPPHが還元されると無色の化合物に変化するために、ローダミンBの蛍光が回復する。すなわち、蛍光プローブの利用により、LLWにおける吸収測定

を行った。その結果、界面反応速度定数の算出など、反応の定量的な評価を行うことに成功した。

2) 錯形成反応

Al^{3+} とルモガリオン錯形成反応をLLWで観察した。 Al^{3+} と錯形成しやすいクエン酸などを添加すると錯形成反応に影響がみられることが確認され、こんごLLWが元素のスペシエーション分析に可能性を持つことが実証された。

V) イオン液体と水の液液光導波路の作製と評価

当初計画には入っていなかったが、水とイオン液体の混じり合わない液液界面を観測する装置を開発し、色素やタンパク質の水/イオン液体界面における挙動研究に応用した。図7に、その装置図を示す。

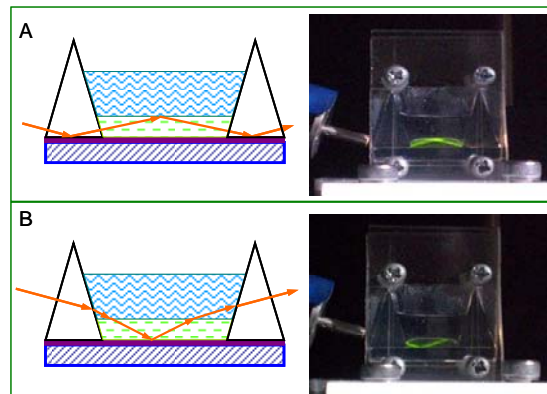


図7 水/イオン液体測定用光導波路の構成と写真

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 X.-w. Chen, A. Sakurazawa, K. Sato, K. Tsunoda, and J. Wang: A Solid-cladding/liquid-core/liquid-cladding Sandwich Optical Waveguide for the Study of Dynamic Extraction of Dye by Ionic Liquid BmimPF₆, *Applied Spectroscopy*, 査読付, 印刷中.

[学会発表] (計11件)

- ① 神山潤也、浅沼奏人、滝口裕実、堀田弘樹、角田欣一、杉井康彦、数値流体力学シミュレーションによる水/水光導波路およびTHF/光導波路のキャコア・クラッド共に水からなるラクトリゼーション, 日本分析化学会第60年会, 2011.9.15, 名

- 古屋大学.
- ② J. Kamiyama, S. Asanuma, H. Takiguchi, H. Hotta, K. Tsunoda, Y. Sugii,
Characterization of water / water and THF/
water optical waveguides by computational
fluid dynamics calculation, JAIMA
Conference 2011, 2011.9.9, Makuhari.
- ③ J. Kamiyama, S. Asanuma, H. Hotta, K. Tsunoda, Y. Sugii, “Characteristics of
liquid-core / liquid-cladding optical
waveguide as studied by computational
fluid dynamics,” ICAS-2011, 2011.5.23,
Kyoto.
- ④ K. Tsunoda (Plenary), Optical
Waveguides for Interface Studies and
Chemical Sensing, 2010
China-Japan-Korea Symposium on
Analytical Chemistry, 2010.11.1,
Wuhan University (Wuhan China).
- ⑤ 神山潤也、浅沼奏人、堀田弘樹、角田欣二、杉井康彦、水／水光導波路の構築とその数値流体力学シミュレーションによるキャラクターゼーション、日本分析化学会第59年会、2010.9.15、東北大学、仙台。
- ⑥ S. Asanuma, H. Hotta, T. Yoshii, J. Kamiyama, Y. Sugii, K. Tsunoda,
Development of liquid/liquid optical
waveguides with miscible solvents and
their analysis by computational fluid
dynamics, ISMM2009 , 2009.11.8
(Kanazawa).
- ⑦ 浅沼奏人、堀田弘樹、吉井拓郎、神山潤也、杉井康彦、角田欣二、液液光導波路を利用した液液界面化学反応追跡のための流体解析、日本分析化学会第58年会、2009.9.24、北大（札幌）。
- ⑧ 浅沼奏人、堀田弘樹、吉井拓郎、神山潤也、杉井康彦、角田欣二、コア・クラッド共に液体から成る液液光導波路の構築とその流体解析シミュレーション、光化学討論会、2009.9.17（桐生）。
- ⑨ 鈴木祐哉、浅沼奏人、桑原裕貴、増澤大輔、杉井康彦、堀田弘樹、角田欣二、液／液光導波路を用いた不均一場で起こる抗酸化剤によるラジカル還元反応の解析、ポーラログラフィー及び電気分析化学討論会、2008.11.22、熊本大学（熊本）。
- ⑩ 浅沼奏人、鈴木祐哉、増澤大輔、堀田弘樹、角田欣二、杉井康彦、水水光導波路の構築とMAC法を用いた流れ解析、日本分析化学会年会、2008.9.12、福岡大学（福岡）。
- ⑪ S. Asanuma, Y. Suzuki, D. Masuzawa, H. Hotta, K. Tsunoda, Yasuhiko Sugii,
Development and characterization of
water/water optical waveguides, Tokyo

Conference-Asia Young Analytical
Chemist Session 2008, 2008.9. 4,
(Makuhari, Chiba)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

角田 欣一 (TSUNODA KIN-ICHI)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：30175468

(2) 研究分担者

杉井 康彦 (SUGII YASUHIKO)
東京大学・大学院工学系研究科・特任准教授
研究者番号：90345108

(3) 連携研究者

堀田 弘樹 (HOTTA HIROKI)
奈良教育大学・教育学部・准教授
研究者番号：80397603

