

平成 22 年 6 月 9 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～ 2009

課題番号：20750059

研究課題名（和文）微小液滴の電磁泳動挙動の解明と二相流マイクロリアクタへの応用

研究課題名（英文） Study of electromagnetophoretic behavior of micro-droplets to develop the new technique for control of liquid-liquid two phase micro-reactions

研究代表者

飯國 良規 (YOSHINORI IIGUNI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60452215

研究成果の概要（和文）：1M塩化カリウム中に分散させた2-フルオロトルエン液滴の電磁泳動挙動の観測を行い、実測された泳動速度から2-フルオロトルエンの表面電気伝導度が求められた。また、界面活性剤を添加した場合の2-フルオロトルエン液滴の電磁泳動速度から、添加した界面活性剤濃度が高いほど表面電気伝導度が大きくなり、その泳動挙動から液滴表面吸着分子のキャラクタリゼーションや定量が可能であることが示された。さらに、イオン液体液滴の電磁泳動挙動の観測から、イオン液体においては表面電気伝導度だけでなく、内部の電導度も電磁泳動挙動に影響している可能性が示唆され、本手法は液滴を用いたマイクロ反応系における液液界面吸着分子および内包成分の新規な検出法として期待できる。

研究成果の概要（英文）：The electromagnetophoretic migration behavior of droplets of 2-fluorotoluene dispersed in 1 M KCl solution was observed. The surface conductivity of 2-fluorotoluene droplets could be calculated from electromagnetophoretic migration velocity. When surfactants were added to 1 M KCl containing 2-fluorotoluene droplets, the change of surface conductivity was detected by the measurement of electromagnetophoretic migration velocity. As this result, it was demonstrated that molecules adsorbed on the droplet surface could be characterized and determined from electromagnetophoretic migration velocity. Moreover, for droplets of ionic liquids, it was suggested that the migration velocity was affected by not only the surface conductivity, but also the intrinsic conductivity. As this result, it was expected that the electromagnetophoresis has the possibility of the new technique for molecules adsorbed on and/or contained in droplets in micro-reaction system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：4701

キーワード：反応・分離工学

1. 研究開始当初の背景

近年、生命科学・環境科学における分析手法として、Lab-on-a-chip、 μ -TAS に代表されるようなマイクロチャンネルなどの比表面積が大きい微小空間を用いる分離・精製・抽出・反応は重要な技術の一つとなっている。さらに、体積が小さくなるに従い比表面積は大きくなることから液滴を用いるマイクロリアクタの研究も広く行われている。これらの微小分析システムやマイクロリアクタは大きい非表面積および短い分子拡散距離となるために高効率な微量物質の捕集、抽出が可能である。また、試薬、サンプル、廃液の低減できるだけでなく、高速処理およびシステムの小型化が可能となるなど数多くのメリットを有する。

微小空間内の反応において流路内での溶液の混合、反応制御および液滴の捕捉や移送するマニピュレーションやパターニングが可能なる外場を利用する泳動法は有効な技術である。レーザー、電場、磁場など外場を利用する泳動法が μm サイズの液中微粒子を取り扱う手法が報告されている。一方で、さらに簡易かつ効率的な手法の開発が求められている。また、これらの泳動法により液滴を操作するためには、対象が外場に対応する物性を有することが必要となる。そのため、これらと異なる外場を用いた泳動法を利用することにより、さらなる発展が期待できる。そこで、これまでに泳動分析法として電磁泳動に注目した。電磁泳動とは、微粒子を分散させた電解質溶液に均一電場 i とさらにそれに直交する均一磁場 B を印加したとき、微粒子が磁場および電流に直交方向に泳動する現象である。電磁泳動は対象に対して非接触に力を作用させることが可能であり、さらに印加電流によりその力の大きさおよび方向を容易に制御できるという利点を有する。これまで、電磁泳動は固体粒子を対象とした分析手法として研究が行われており、非接触で容易に微粒子の挙動を制御できるという利点を活かして、さらに対象を広げることで新規な分析手法としての可能性が期待できる。

2. 研究の目的

電磁泳動は液中微粒子分析法としての適用が有効であったことから、その発展的応用として、様々な粒子を対象とした新規な分析手法としての可能性を有している。特に、非接触で容易に泳動挙動が制御できるという特徴から、液滴を対象とすることが可能であり、微小反応場の制御法としての発展が期待

できる。そこで、液液二相系として水溶液中の有機液滴を対象とした電磁泳動挙動の観測によりその支配因子の明らかにする。また、界面活性剤等の液液界面に吸着した分子の電磁泳動挙動への影響を明らかにすることで液滴正面のキャラクタリゼーション法としての検討を行う。さらに、近年グリーンケミストリーとして、液液反応における溶媒として注目されているイオン液体についてもその泳動挙動の観測を行う。イオン液体を対象とした制御法は報告されていない。以上のように、液滴の電磁泳動挙動の観測により、その支配因子の解明をおこない、界面反応等の液滴の電磁泳動挙動への影響を明らかにし、液液二相系界面反応場の制御法として確立する。

3. 研究の方法

(1) 永久磁石を用いた液滴の電磁泳動挙動観測システムの構築

電磁泳動観測セルとしては内径 $200 \times 200 \mu\text{m}$ の正方形熔融シリカキャピラリーの両端に長さ 8 mm 、 $\phi 6 \text{ mm}$ の銀ロッドの中央に穴をあけ流路としたものを電極として接続し、さらに送液用の PTFE チューブを接続したものを観測セルとして作製した。このセルをこのとき水溶液と有機溶媒の密度差による液滴の浮上等の影響を除くために、キャピラリーを縦向きに設置し、2 個の Nd-Fe-B 磁石をキャピラリーを 1 mm の間隔を開けキャピラリーを挟むように設置した。CCD カメラ付き顕微鏡を側方から観測できるように設置した。

1 M 塩化カリウム水溶液に直径 $10 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子を分散させたものを試料として観測システムの確認を行い、またその泳動速度からこの系における磁束密度を実験的に求めた。

(2) 電解質溶液中に分散させた単一有機液滴の電磁泳動速度測定

有機溶媒として水と密度の近い 2-フルオロトルエンを用いた。1 M 塩化カリウム水溶液中に 2-フルオロトルエンを添加し、超音波により分散させた有機液滴を試料とし、シリンジポンプを用いて正方形熔融シリカキャピラリー中に導入し、直流電源および永久磁石を用いて電流 i と磁場 B を直交方向に印加した。このときの電磁泳動挙動および液滴サイズの顕微観察を行った。有機液滴の電磁泳動挙動はビデオに録画し、この映像から画像解析により液滴の泳動速度を測定すを行った。

電磁泳動速度 v_{EMP} は Kolin の理論から以下の式 (1) で表される。

$$v_{EMP} = \frac{4}{9} \left(\frac{\sigma_p - \sigma_f}{2\sigma_f + \sigma_p} \right) \frac{iBr^2}{\eta S} \quad (1)$$

ここで r は液滴半径、 η は粘性抵抗力、 S は泳動セルの断面積、 σ_f は媒体の電気伝導度、そして σ_p は液滴の表面電気伝導度である。得られた有機液滴の電磁泳動速度と Kolin の理論から、液滴の表面電気伝導度を求め、固体粒子のものとの比較を行った。

(3) 電磁泳動挙動に対する液滴表面状態の影響の解明

電磁泳動挙動に対する液滴表面状態の影響の解明のために、界面活性剤を添加し、液滴表面に吸着させることで液滴表面状態を変化させ、そのときの電磁泳動挙動の観測を行った。

1 M 塩化カリウム水溶液中に 2-フルオロトルエン液滴を分散させた液滴分散試料に対して界面活性剤を添加した。界面活性剤としては、陽イオン性の臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) および陰イオン性のドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を用いた。このとき電磁泳動速度を上記と同様の方法により測定を行った。添加された界面活性剤の濃度は 10^{-4} M、 10^{-5} M および 10^{-6} M とした。この液滴分散溶液を試料として、電磁泳動速度測定を行い、そこから液滴表面へ吸着した界面活性剤の表面電気伝導度への影響を求めた。

(4) 電解質溶液中に分散させたイオン液体液滴の電磁泳動挙動の観測

導電性を持つイオン液体を 1 M および 0.5 M 塩化カリウム水溶液中に液滴として分散させ、その電磁泳動挙動の観測を行った。用いたイオン液体は、1,3-ジアリルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (daimTFSI: 0.0026 S cm^{-1}) N-メチル-N-ブチルピロリジウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (mbpTFSI: 0.0026 S cm^{-1}) および N-メチル-N-プロピルピロリジウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (mmpTFSI: 0.0039 S cm^{-1}) である。

4. 研究成果

(1) 永久磁石を用いた液滴の電磁泳動挙動観測システムの構築

永久磁石を用いた観測系において磁場の強度と均一性を得るために 2 個の Nd-Fe-B 磁石を 1 mm の間隔をあけて配置し、そこにキャピラリーセルを設置し側方から泳動の観測ができるようにした。このような配置において、微粒子の泳動方向は観測面に対して奥行き方向であるため、観測時と泳動時で 90

度キャピラリーセルを回転させることで、一定時間の電流印加後の泳動の始点と終点から泳動速度を測定する観測システムを構築した。

本系を用いて 1 M 塩化カリウム水溶液に分散させた直径 $10 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子の電磁泳動速度を測定したところ、その印加電流依存性は理論と一致し (図 1)、その結果から求めた磁束密度は 1.0 T となり、予想された磁束密度とよく一致した。この結果から、構築した本観測システムを用いて液中微粒子の電磁泳動挙動観測が可能であることが確認できた。

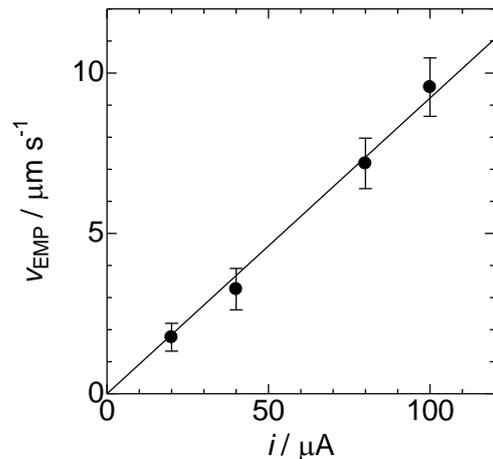


図 1 ポリスチレン粒子の電磁泳動速度

(2) 電解質溶液中に分散させた単一有機液滴の電磁泳動速度測定

1 対の Nd-Fe-B 磁石を 1 mm の間隔で設置し作製した 1 T の磁場中で、1 M KCl 溶液中に分散させた 7-15 μm の直径の 2-フルオロトルエン液滴の電磁泳動速度を測定した。実測した 2-フルオロトルエンの電磁泳動速度は印加電流値に比例し (図 2)、印加電流 80 μA における直径 8 μm の液滴の泳動速度は 5.0 $\mu\text{m s}^{-1}$ であった。この結果から、液滴も固体粒子とどのように電磁泳動によりその挙動を制御することが示された。また、実測された泳動速度から式 (1) を用いて求められた 2-フルオロトルエン液滴の表面電気伝導度は 0.027 S cm^{-1} であった。電磁泳動の支配因子である表面電気伝導度は微粒子表面の電気二重層に起因しており、一般的に水中の液滴は水中に存在する疎水性の高いイオンの吸着によりその表面には電気二重層が形成することが知られている。本研究に求められた 2-フルオロトルエン液滴の電気伝導度は、これまでに報告されているポリスチレン粒子の 0.019 S cm^{-1} や酵母細胞の 0.072 S cm^{-1} と同程度であり、この表面電気伝導度である

ことが確認できた。加えて、この表面電気伝導度は微粒子表面の電気的物性を反映していることから液滴表面のキャラクターゼーションへの応用が可能であることが示唆された。

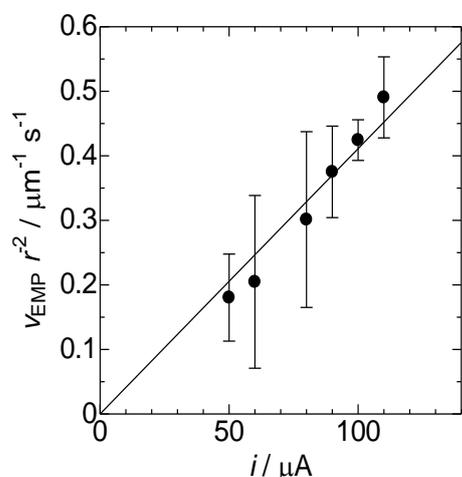


図2 2-フルオロトルエンの電磁泳動速度

(3) 電磁泳動挙動に対する液滴表面状態の影響の解明

界面活性剤として陽イオン性の CTAB を濃度 10^{-4} M、 10^{-5} M および 10^{-6} M で添加したときの 1 M 塩化カリウム水溶液中に分散させた 2-フルオロトルエン液滴の電磁泳動速度は、CTAB の濃度が高くなるほど遅くなった。実測された泳動速度から CTAB 添加 2-フルオロトルエン液滴の表面電気伝導度を求めると CTAB 濃度が高くなるほど表面電気伝導度は大きくなり、CTAB 濃度が小さくなるほど無添加の 2-フルオロトルエン液滴の表面電気伝導度の値へ漸近した (図3)。これは添加された CTAB の液滴表面への吸着により、液滴表面の電荷が増加することにより、電気二重層

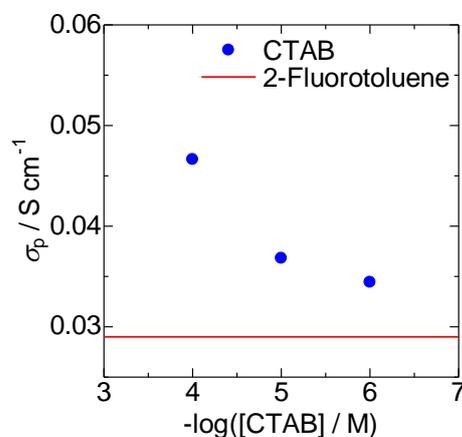


図3 CTAB 吸着液滴の表面電気伝導度

中のイオン数が増加したためであると考えられる。陰イオン性の界面活性剤である SDS を添加した場合も同様に表面電気伝導度の変化が観測された。この結果より、本方法により液滴表面の物性変化を電磁泳動速度から検出することが可能であり、液滴表面吸着分子のキャラクターゼーションや定量が可能であることが示された。

(4) 電解質溶液中に分散させたイオン液体液滴の電磁泳動挙動の観測

使用したイオン液体はすべて陰イオンが同じであり、daimTFSI と mbpTFSI は陽イオンが異なり電気伝導度が等しく、mbpTFSI と mmpTFSI は陽イオンがほぼ同じで電気伝導度が異なる。電磁泳動速度測定から求められたイオン液体液滴の表面電気伝導度は daimTFSI で 0.016 S cm^{-1} 、mbpTFSI で 0.015 S cm^{-1} 、mmpTFSI で 0.025 S cm^{-1} となった。電気伝導度が等しい daimTFSI と mbpTFSI では同程度となり、電気伝導度の大きい mmpTFSI では daimTFSI および mbpTFSI のものよりも大きくなった。mbpTFSI と mmpTFSI はその構造より電気二重層に大きな違いがあることが考えられないことから、固体粒子では内部に電流は流れず、その電導度は表面電導現象によるものであったのに対して、イオン液体では内部の電気伝導度が泳動に関与していることが示めされた。このことよりイオン液体液滴の内包成分が泳動速度への影響を持つことが示唆され、本手法は液滴を用いたマイクロ反応系における液滴界面吸着分子や内包成分の新規な検出法として期待できる。

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)

[学会発表] (計 5 件)

- ① 飯國良規、液中微粒子の電磁泳動を利用した新規な分離・分析法の開発、第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2009 年 11 月 7 日、岐阜大学、(岐阜県)
- ② 時田雄太、飯國良規、大谷 肇、微小有機液滴の電磁泳動速度解析、第 28 回分析化学中部夏期セミナー、2009 年 8 月 19 日、サンレイク美浜 (静岡県)
- ③ Yoshinori Iiguni and Hajime Otani、Measurement of Electromagnetophoretic Migration Velocity of Micro-droplets with or without Surfactant、Asia Young Analytical Chemist Session 2009 (AYACS 2009)、2009 年 8 月 10 日、Kuala Lumpur, Malaysia

- ④ 飯國良規, 末平大樹, 大谷 肇、永久磁石を用いた液中微粒子の電磁泳動のための新規泳動セルの作製、第70回分析化学討論会、2009年5月16日、和歌山大学（和歌山）
- ⑤ 飯國良規, 大谷 肇、微小有機液滴の電磁泳動挙動解析、第69回分析化学討論会、2008年5月15日、国際会議場（名古屋）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯國 良規 (YOSHINORI IIGUNI)
名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：60452215