

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23245015

研究課題名(和文)単一コロイド・エアロゾル液滴に基づくマイクロ分析化学

研究課題名(英文)Microchemistry Based on Single Colloidal and Aerosol Particles

研究代表者

喜多村 昇 (Kitamura, Noboru)

北海道大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50134838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,700,000円、(間接経費) 11,610,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロメートルサイズの単一コロイド微粒子およびエアロゾル水滴をレーザー光により操作しながら、同時に顕微計測を行うことにより、新たなマイクロ分析化学の展開を図った。特に、温度・湿度制御下において単一エアロゾル水滴を計測する手法を確立するとともに、紫外光照射によるマイクロメートルサイズのエアロゾル水滴形成過程を実験的に明らかにした。また、光のWhispering Gallery Mode共鳴に基づいたエアロゾル水滴のサイズ精密計測法を開発し、そのサイズをナノメートルレベルで計測することに成功した。さらに、陽イオン交換樹脂中におけるイオン拡散に対するドナン膜電位依存性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Novel techniques based on laser trapping - microspectroscopy on single micrometer-sized colloidal particles in solution as well as single aerosol water droplets in air have been developed. In particular, we have developed temperature- and moisture-controlled laser trapping of single aerosol water droplets in air. We also confirmed experimentally photoinduced aerosol droplet formation in air and its mechanistic aspects were elucidated. Furthermore, we succeeded in determining the sizes of single aerosol droplets in a nanometer level based on whispering gallery mode resonances of Raman scattering light in single aerosol droplets. We also showed that the intraparticle diffusion of a cation dye in single cation-exchange resin microparticles was determined by the Donnan electric membrane potential generated at the resin/water interface, which was the first observation for single ion-exchange microparticles.

研究分野：基盤化学

科研費の分科・細目：分析化学

キーワード：レーザー捕捉 単一微粒子 コロイド エアロゾル マイクロ分析化学

1. 研究開始当初の背景

研究代表者らは 1990 年頃から溶液中の単一コロイド微粒子(高分子ビーズ、液滴等)をレーザー捕捉するとともに、これを微粒子毎に顕微計測(吸収・蛍光・電気化学)する研究を精力的に行い、数々の成果をあげてきた。また、新たな発想のもと、ある種の油水混合液体に顕微鏡下において集光 1064 nm レーザー光を照射することによりレーザー光焦点近傍に単一油滴を形成・捕捉できることも明らかにしている。さらに、コロイド微粒子のみならず、気相中の微粒子であるエアロゾル微粒子のレーザー捕捉・顕微計測にも成功した。これらの研究のバックグラウンドのもと、単一コロイド・エアロゾル微粒子を対象とした新たなマイクロ分析化学を提唱できるものとの着想を得て、本研究課題に取り組んだ。

2. 研究の目的

1 で述べた研究の背景のもと、本研究においては、以下の3点について研究を行い、マイクロ分析化学の更なる展開を図ることとした。

(1)『液相系におけるレーザー誘起単一液滴形成・捕捉・顕微計測(蛍光・ラマン)と、液/液抽出ダイナミクスとその分離・分析化学の展開』: 1-ブタノール(BuOH)水溶液の光誘起単一液滴形成に基づく、ピコリットル液滴への微量成分の濃縮とそのダイナミクスを顕微計測により明らかにするとともに、これをマイクロ流路や分離・分析法へ展開する。

(2)『気相系におけるレーザー誘起単一水滴形成・捕捉・顕微ラマン計測による気/液抽出ダイナミクスの解明』: 気相系におけるレーザー誘起単一水滴形成反応を確立するとともに、これに基づき、気相から単一エアロゾル水滴への物質分配過程のダイナミクスを解明することを通して、単一エアロゾル水滴の化学を明らかにする。

(3)『単一イオン交換樹脂中におけるイオン拡散過程に対するドナン膜電位効果の解明』: 当初の研究計画には無かったが、研究期間中にイオン交換過程に対するドナン膜電位効果を単一イオン交換樹脂レベルで解明する手法の端緒を得たため、これについても研究を行うことにより、単一コロイド微粒子に基づくマイクロ分析化学の確立を図る。

3. 研究の方法

研究代表者らのグループが永年にわたって経験を有する単一微粒子のレーザー捕捉・顕微計測法を基盤として研究を行うとともに、エアロゾル水滴の研究にあたっては研究目的を達成させるために新たな装置を構築した。また、レーザー誘起液滴形成・捕捉・液/液抽出実験にあたっては、研究グループが実績のあるマイクロ流路を駆使して研究を行った。

4. 研究成果

(1)『液相系におけるレーザー誘起単一液滴形成・捕捉・顕微計測(蛍光・ラマン)と、液/液抽出ダイナミクスとその分離・分析化学の展開』

図1に示すように、BuOH水溶液は、ある温度(臨界温度 = T_p)以上において均一相から油相と水相へ相分離を起こす。特に、7wt%程度のBuOH水溶液は室温近辺において相分離を引き起こす。一方、水はOH伸縮振動の

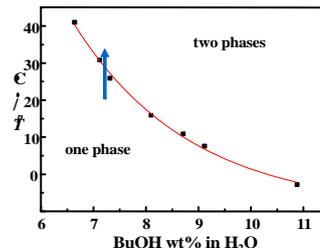


図1. BuOH水溶液の熱相分離温度(T_p)

倍音である 1064 nm 近辺に吸収を持つため、顕微鏡下において BuOH 水溶液に CW Nd:YAG レーザーの基本波である 1064 nm レーザー光を照射することにより、レーザー光焦点近傍の数 μ m 領域を光熱変換的に温度上昇させることが可能である。この事を利用して、顕微鏡下における 1064 nm レーザー光照射により、pl ~ fl レベルの単一 BuOH 油滴を生成させることができる。実際に、図2に示した実験装置を用い、レーザー誘起単一油滴形成を試みた。蛍光色素としてローダミン B (RB^+)を含む BuOH 水溶液に 1064 nm を照

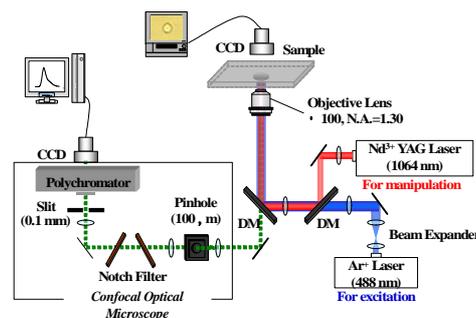


図2. レーザー誘起単一油滴形成・捕捉・計測装置

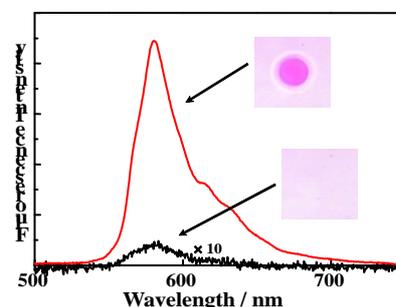


図3. レーザー誘起単一油滴形成・捕捉・液/液抽出

射したところ、単一 BuOH 油滴が生成するとともに、1064 nm 光により BuOH 油滴をレーザー捕捉することができた。さらに、油滴形成とともに、周囲の水相から BuOH 油滴に RB が抽出されることが単一油滴のレーザー捕捉・顕微蛍光計測から明らかになった(図3)。

そこで、本手法を自動化するため、図4に示すマイクロ流路系へ研究を展開した。一定流速においてシリンジポンプにより BuOH 水溶液をマイクロ流路に導入し、

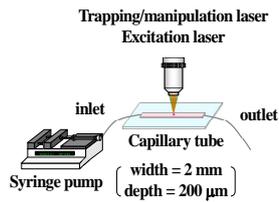


図4. 流体制御下実験

単一油滴形成を観測した。レーザー誘起単一油滴形成速度は送液速度の増加とともに早くなるが、送液による物質供給速度と冷却効果が釣り合う最適速度が存在することが明らかになった。また、最適流速では、図5のように、送液による油滴体積の増加速度と抽出RB⁺の蛍光強度増加は一致し、レーザー誘起液滴形成法により油滴への液/液抽出が定量的に起こることを実験的に確認することができ、抽出ダイナミクスの研究に展開できることを明らかにした。さらに、送液しながらレーザーをオン・オフすることにより、レーザー誘起単一油滴形成・抽出を高繰り返しで自動化可能であることも明らかにすることができた。シリンジポンプによる送液では無く、電気泳動(電気浸透流)による送液とレーザー誘起単一油滴形成・抽出・計測を組み合わせることも成功し、新たな高感度マイクロ分析・計測法の端緒を得ることができた。

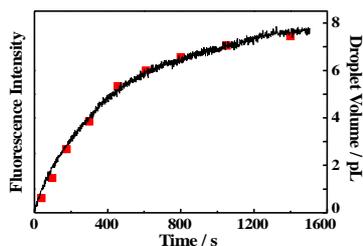


図5. 単一油滴レベルにおける液/液抽出ダイナミクス測定(蛍光強度(黒線)、油滴体積(赤丸))

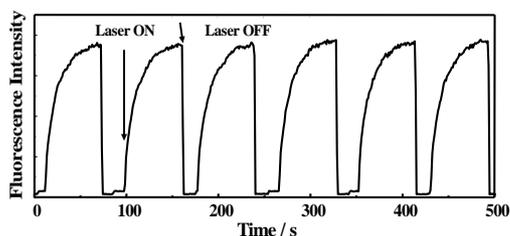


図6. 流体制御下におけるレーザー誘起単一微小油滴形成・捕捉・液/液抽出

(2)『気相系におけるレーザー誘起単一水滴形成・捕捉・顕微ラマン計測による気/液抽出ダイナミクスの解明』

既に単一エアロゾル水滴のレーザー捕捉・顕微計測(蛍光・ラマン)に成功している。本研究においては、光誘起エアロゾル水滴形成、エアロゾル水滴のサイズ決定、エアロゾル測定チャンバーの湿度制御、水滴中の無機塩の濃度決定、および気相から単一エアロゾル水滴への物質分配過程の5つの課題について検討した。

水蒸気で飽和させたチャンバーに紫外線を照射することにより数マイクロメートルサイズのエアロゾル水滴を生成させ、これを同時にレーザー捕捉することに成功した。また、紫外線照射による過酸化水素の生成を経て光誘起水滴形成が起こることを明らかにすることができた。

空気中でレーザー捕捉したエアロゾル水滴はシャープな気/液界面を有すると共に真球となる。そのため、水滴を光励起すると光が水滴内部で全反射して共鳴現象を示す(Whispering Gallery Mode Resonance(WGM共鳴))。実際に水のラマン散乱バンドに、WGM共鳴で発生する鋭いピークが観察される。

このピーク間隔は水滴中における励起光波長と水滴サイズに依存する。そのため、励起波長を基に共鳴ピーク間隔を解析することにより、水滴サイズをnmオーダーで決定できる。実際に、このような測定と解析からエアロゾル水滴のサイズを精密決定することに成功した。

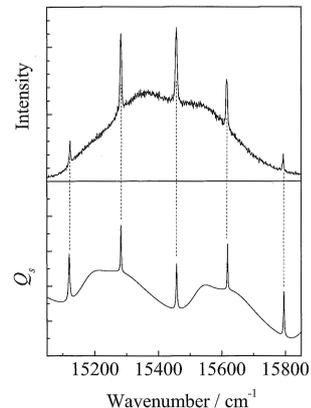


図7. 単一エアロゾル水滴のWGM共鳴

エアロゾル水滴をレーザー捕捉しながら測定チャンバーの温度を25から-50程度まで冷却すると、図8のように水滴サイズの増加(25 → 20)と減少(-25 → -50)が観測される。これは測定チャンバー内の湿

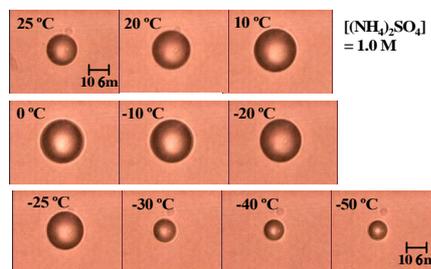


図8. 単一エアロゾル水滴サイズの温度依存性

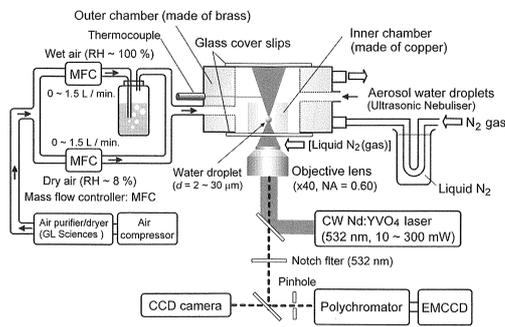


図 9. 湿度・温度制御型単一エアロゾル水滴のレーザー捕捉・顕微計測システム

度が制御されていないため、25 → 20 では周囲の水蒸気の水滴への凝縮によるサイズ増大、-25 → 50 では水滴の蒸発によるサイズ減少が起こるものと考えられる。このような条件では定量的な実験を行うことが出来ないため、本研究において、新たに湿度制御下での実験システムを構築（図 9）して研究を行った。

エアロゾル水滴の蒸発を防ぎ、水滴を安定に形成するため水滴発生用の水には硫酸アンモニウム等の無機塩を加える必要がある。しかしながら、で述べたように、エアロゾル水滴では水蒸気の凝固や水滴の蒸発を伴う。従って、水滴中の無機塩の濃度を水滴ごとに決定する必要がある。そこで、無機塩として硫酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) を選定し、その硫酸イオンのラマンピーク強度 (I_{980}) と水のラマンピーク強度 (I_{3420}) に着目し、 I_{980} と I_{3420} の強度を指標として単一エアロゾル水滴中の硫酸アンモニウム濃度を評価した。実際に、図 10 に示すように、硫酸アンモニウム濃度と I_{980}/I_{3420} 値は直線関係を示し、これを検量線として単一エアロゾル水滴中の硫酸アンモニウム濃度を決定することができる。エアロゾル水滴を発生する水溶液中の硫酸アンモニウム濃度を 0.05 M ~ 1.0 M とし、それぞれの水溶液から発生させた単一エアロゾル水滴のレーザー捕捉・顕微ラマン分光から水滴中の硫酸アンモニウム濃度を測定した。その結果、母液の硫酸アンモニウム濃度によらず、エアロゾル水滴の濃度は約 0.1 M となった。水滴中の塩濃度は水滴の蒸発速度を規定する。従って、低塩濃度

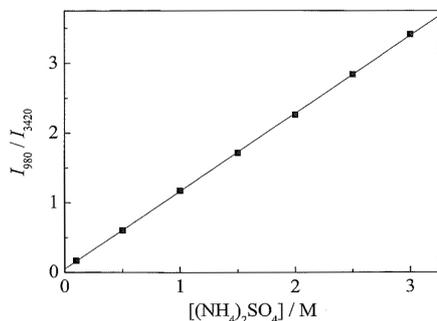


図 10. 単一エアロゾル水滴中の硫酸アンモニウム濃度決定

の場合は水滴の蒸発により、また高塩濃度の場合は水滴に対する水蒸気の衝突による希釈が起こるため、母液の塩濃度によらず、エアロゾル水滴の硫酸アンモニウム濃度は一定になることを明らかにした。

空気中から単一エアロゾル水滴への SO_x ガスの分配過程についてレーザー捕捉・顕微ラマン分光から研究を行った。エアロゾル水滴中に分配した SO_x のラマンピーク強度の経時変化を追跡することにより、 SO_x ガスの水滴への分配ダイナミクスを明らかにすることができることを明らかにした。しかしながら、室温条件下ではガスの分配速度は速く、分配ダイナミクスを正確に解析することは困難であった。手法の開発には成功しているため、今後、低温下における実験により気相 / 水滴分配のダイナミクスを解明できるものと考えている。

(3) 『単一イオン交換樹脂中におけるイオン拡散過程に対するドナン膜電位効果の解明』: 図 11 に示すように陽イオン交換樹脂にカチオン性蛍光色素である RB^+ を均一吸着させておき (step 1)、この樹脂を非蛍光性カチオン色素であるマラカイトグリーン (MG^+) 水溶液に浸漬させる (step 2)、 MG^+ が樹脂内に拡散すると RB^+ 蛍光は MG^+ により励起エネルギー移動消光される。単一イオン交換樹脂のレーザー捕捉・顕微蛍光法により RB^+ の蛍光消光率の時間経過を測定することにより、樹脂内における MG^+ の拡散距離 (θ) を決定することができる (step 3)。さらに、樹脂内における MG^+ の拡散を 1 次元 (拡散初期) と仮定すると、 MG^+ の樹脂内拡散速度定数 (D) は $\theta = (2Dt)^{1/2}$ で与えられるため、 θ の樹脂浸漬時間依存性を解析することにより MG^+ の D 値を決定することができる。

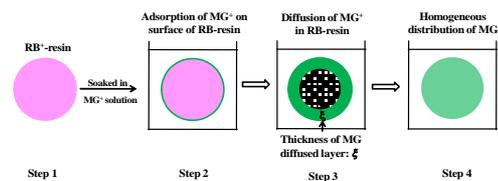


図 11. MG^+ の単一イオン交換樹脂内における MG^+ の樹脂内拡散の直接測定

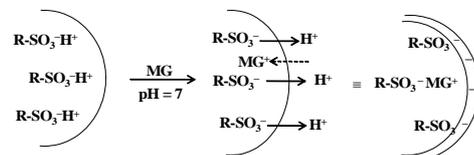


図 12. ドナン膜電位の発生

一方、用いているイオン交換樹脂は強酸性イオン交換樹脂であり、イオン交換基は固定電荷である。従って、例えば図 12 に示したように、樹脂を pH = 7 の水溶液に浸漬すると、樹脂内から H^+ が周囲の水相に分配し、結果的に樹脂 / 水相界面にドナン膜電位が発生す

る。周囲の水相の pH を制御することによりドナン膜電位を制御することが可能である。図 11、12 の方法を併用し、 Mg^{2+} の樹脂内拡散速度定数に対するドナン膜電位依存性を明らかにすることが可能である。実際に、図 13 に示すように、水相の pH の増加とともに Mg^{2+} の D 値は減少し、樹脂内の拡散速度が低下することが分かる。図 12 のモデル図から予想される通り、水相の pH の増加とともに樹脂内から水相へ分配される H^+ 濃度は増大し、結果的にドナン膜電位は負に増大する。従って、カチオン性の Mg^{2+} はドナン膜電位により樹脂内拡散が阻害される結果、 D 値が減少したものと結論される。

イオン交換過程に対するドナン膜電位依存性はイオン交換膜については報告例があるが、単一イオン交換樹脂レベルの実験としては初めてであり、本研究の大きな成果の一つである。

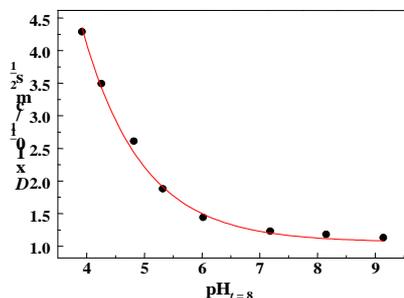


図 13. Mg^{2+} の樹脂内拡散速度定数 (D) に対するドナン膜電位依存性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 36 件)

S. Ishizaka, K. Yamauchi, N. Kitamura, In Situ Quantification of Ammonium Sulfate in Single Aerosol Droplets by Means of Laser Trapping and Raman Spectroscopy, *Anal. Sci.*, 査読有, Vol. 29, 2013, 1223 - 1226. <http://www.jsac.or.jp/analsci/>

石坂 昌司, 山内 邦裕, 喜多村 昇 単一エアロゾル微小水滴のレーザー捕捉と顕微ラマン分光, *分析化学*, 査読有, Vol. 62 巻, 2013, 361-367. <http://www.jsac.or.jp/node/47>

N. M. Cuong, S. Ishizaka, N. Kitamura, Donnan Electric Potential Dependence of Intraparticle Diffusion of Malachite Green in Single Cation Exchange Resin Particles: A Laser Trapping - Microspectroscopy Study. *American J. Anal. Chem.* 査読有, Vol. 3, 2012, 188 - 194. <http://www.scirp.org/journal/ajac/>

S. Ishizaka, T. Wada, N. Kitamura, In Situ Observations of Freezing Processes of Single Micrometer-Sized Aqueous Ammonium Sulfate Droplet in Air, *Chem. Phys. Lett.*, 査読有, Vol. 506, 2011, 117 - 121. <http://www.journals.elsevier.com/chemical-physics-letters/>

[学会発表] (計 54 件)

小野 力, クオン ゲエンマイン, 作田 絵里, 喜多村 昇, 単一陽イオン交換樹脂内のイオン拡散に対するドナン膜電位および対イオン依存性, *光化学討論会*, 愛媛大学, 2013. 9.11 - 13.

石坂 昌司, 山内 邦裕, 藤原 照文, 喜多村 昇, レーザー捕捉・顕微ラマン分光法を用いた過冷却微小水滴の凝固点に関する研究, *光化学討論会*, 愛媛大学, 2013. 9.11 - 13.

N. Kitamura, Laser Trapping-Microspectroscopy of Single Aerosol Droplets in Air, *Hokkaido University - Nanjing University - Suzhou University Joint Symposium*, Nanjing University, 2011.11.9 - 12.

石坂 昌司, 齊藤 翔太, 喜多村 昇, レーザー捕捉・顕微分光法を用いた空気からの光誘起微小水滴発生機構に関する検討, *日本分析化学会第 60 年会*, 名古屋大学, 2011. 9.14-16.

N. Kitamura, Laser-Controlled Single Droplet Formation and Liquid/Liquid Extraction, *IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011*, Kyoto International Conference Center, Kyoto, 2011.5. 22 - 26.

[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

<http://wwwchem.sci.hokudai.ac.jp/~bunseki/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

喜多村 昇 (KITAMURA.Noboru)
北海道大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：50134838

(2) 研究分担者

石坂 昌司 (ISHIZAKA, Shoji)
広島大学・大学院理学研究科・准教授
(平成 24 年度異動)
研究者番号：80311520

(3) 分担研究者

作田 絵里 (SAKUDA, Eri)
北海道大学・大学院理学研究院・助教
研究者番号：80554378