

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05894

研究課題名(和文) マイクロ空間制御分析による微粒子/溶液系の物質移動解析

研究課題名(英文) Analysis of mass transfer in the microparticle/solution system controlled in the micrometer-sized space

研究代表者

中谷 清治 (NAKATANI, Kiyoharu)

筑波大学・数理工学系・教授

研究者番号：00250415

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：マイクロメートル空間における溶液中の拡散は速く効率が良いことを利用し、分光学及び電気化学的に化学・物理プロセスを制御・計測することで、多孔性微粒子/溶液系の物質移動過程を解明した。ODSシリカゲル等の単一粒子をレーザー捕捉し、短時間のレーザー照射で色素を退色させ、溶液から微粒子に色素が分配する過程を、また、薄層セル中で溶液中の色素を短時間でバルク電解し、単一粒子から色素が放出される過程を顕微蛍光計測した。物質移動過程が粒子内拡散律速となる場合、細孔内拡散は細孔内溶液中の拡散ではなく、細孔壁に沿った拡散に支配された。また、細孔壁での脱着過程が物質移動過程に影響を与えることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義
クロマトグラフィーや触媒の分離機構、物質移動機構に直接関連するとともに、新規分析手法として高分子/溶液界面、液/液界面や電極/溶液界面等、界面に関わる基礎プロセスの解明に関連し、分析化学、界面・コロイド科学、生化学、環境科学などの分野の極めて重要な知見になったものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Mass transfer of a dye in the porous microparticle/solution system has been analyzed using microspectroscopic and microelectrochemical methods controlled in the micrometer-sized space. A single microparticle such as ODS silica gel was trapped by laser manipulation technique. The distribution rate of a dye from a solution into the single laser-trapped microparticle was measured by fluorescence recovery after quick photobleaching. Release of a dye from the laser-trapped microparticle into the solution was measured by fluorescence microspectroscopy after quick bulk electrolysis of the dye. The intraparticle diffusion was controlled by surface diffusion, not pore diffusion. Furthermore, the mass transfer was significantly influenced by desorption of the dye on the pore walls of the microparticle.

研究分野：分析化学

キーワード：細孔内拡散 物質移動 シリカゲル 顕微分析 多孔性粒子

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多孔性粒子/溶液系における物質移動過程は、クロマトグラフィーや固相抽出、触媒反応、土壌中における汚染物質の除去などに関連し重要な研究課題である。一般的に多孔性粒子への溶質の抽出・放出速度などの測定は多粒子系で行われることが多いが、これらの速度は、外部溶液と粒子表面間の物質移動(粒子外物質移動)、粒子表面で細孔から出入りする過程、粒子内部での細孔内拡散、細孔壁での吸着・脱着等が含まれており、これらを分離して議論することは非常に難しい。研究代表者らは、顕微鏡下でマイクロキャピラリーマニピュレーション法により粒径が数十 μm の単一の多孔性シリカゲルや ODS シリカゲル粒子等を色素溶液に添加し色素が分配される過程を、また、色素が分配平衡にある粒子を、色素を含まない溶液に添加し色素が放出される過程を、顕微吸光法や共焦点顕微蛍光法で単一粒子ごとに1分(粒子を添加してから測定開始までに要する時間)以降の速度論的計測から、細孔内拡散などを議論してきた。この方法は溶液中に単一粒子を存在させることで粒子外物質移動が定常的な球拡散となり、粒子直径依存性から粒子表面と粒子内部での現象、細孔壁での吸脱着のどの過程が律速になっているかを容易に判断できるため、有用な分析手法となっている。この手法で、順相クロマトグラフィーで用いられる多孔性シリカゲル/水溶液系では細孔内拡散はポア拡散(細孔溶液中の拡散)が支配的であることを明らかにしてきた。一方、逆相クロマトグラフィーで用いられる ODS シリカゲル系での単一粒子測定では、粒子外物質移動が律速となり細孔内拡散を議論できなかった。単一粒子測定をより小さな粒子で測定できれば粒子外物質移動は速くなり、粒子内物質移動を議論できるが、微粒子のインジェクションから単一粒子の測定までに1分を要し、速い物質移動過程の定量的な議論は困難である。また、小さな粒子の測定中のブラウン運動を抑制する必要がある。

本研究では、単一微粒子をレーザー捕捉し、単一微粒子中の蛍光色素をレーザー光で瞬時に退色させること、瞬時に電気分解を行うことで物質移動を誘起し、顕微蛍光分析することで速い物質移動過程を観測し、ポア・表面拡散、粒子表面での細孔への取り込み・放出過程、粒子外物質移動等を定量的に解明することを目指した。

2. 研究の目的

ODS シリカゲルなどの多孔性微粒子/溶液系における 10^{-1} 秒～数分の時間領域で起こる物質移動を観測できる手法を開発し、溶質の粒子外物質移動過程、粒子表面での細孔への取り込み・放出過程、細孔内での表面・ポア拡散過程等を明らかにし、クロマトグラフィーにおける分離過程等を解明することを目的とした。

粒径 $2\sim 40\ \mu\text{m}$ のオクタデシル化学修飾シリカゲル(ODS シリカゲル, C-18)、オクチル化学修飾シリカゲル(C-8)、ブチル化学修飾シリカゲル(C-4)などを用い、開発した手法により粒子/溶液系での物質移動過程解明を目指す。

3. 研究の方法

単一微粒子をレーザー捕捉法、マイクロキャピラリーマニピュレーション法を用いて操作し、レーザー光退色、電気分解で微粒子内物質移動を誘起し、(共焦点)顕微蛍光法で定量的に解析できる手法の開発を行った。

- (1) 単一粒子中の蛍光色素を高強度のレーザー光で瞬時に退色させることで物質移動を誘起し、共焦点顕微蛍光法で定量的に解析できる手法開発
- (2) 単一微粒子をレーザー捕捉し、瞬時の電気分解を行い、単一粒子内の空間分解蛍光分布を共焦点顕微蛍光法で計測できる手法開発
- (3) 10^{-1} 秒以上の時間領域で起こる速い物質移動過程を観測し、C-18, C-8, C-4 等の粒子/溶液系での物質移動過程の解明

これらの手法開発・解析により、C-18 などの多孔性微粒子/溶液系における短時間領域以降で起こる物質移動を観測し、溶質の粒子外物質移動過程、粒子表面での細孔への取り込み・放出過程、細孔内での表面・ポア拡散過程等の解析を行った。

4. 研究成果

(1) 手法開発

光学顕微鏡(Olympus, BX-60)にCW-Nd³⁺:YVO₄レーザー(Spectra-Physics, Millennia IR)の1064 nm光を導入し、溶液中で直径 $3\ \mu\text{m}$ の球状オクタデシル化学修飾シリカゲル粒子(C-18, 細孔直径12 nm)等をレーザー捕捉できるようにした。408 nmの半導体レーザー(NeoArk, TCSQ-405 0300)光をビームスプリッターで光退色用の高強度レーザー光と蛍光励起用の低強度レーザー光に分離した。捕捉レーザー光と蛍光励起用低強度レーザー光を同軸で導入し、単一粒子に分配したクマリン系色素の蛍光スペクトルが測定(Hamamatsu Photonics, PMA11, C7473-36)できるようにした。

クマリン系色素の分配過程測定は以下のように行った。光退色用高強度レーザー光は、ビームエキスパンダーでビーム径を大きくし、単一粒子全体に高速シャッター (Spectra-Physics, 76992) -パルスジェネレータ (Stanford Research Systems, DG535) で 0.1 秒間照射できるようにした。これにより粒子中の全てのクマリン系色素を光退色させることが可能となった。さらに、低強度半導体レーザー光を用いて、周囲の溶液から微粒子に色素が取り込まれる過程が 0.2 秒間隔で蛍光計測できるようにした。この手法を用いて、溶液相から単一 C-18 粒子等中に蛍光色素が 10 秒程度で分配する速度を観測できるようにした。

クマリン系色素の放出過程測定は以下のように行った。電気化学装置 (DropSens, μ Stat200) を用い、薄層セルの電極上で溶液中の色素を短時間でバルク電解し、単一 C-18 粒子等からの色素放出過程を、低強度半導体レーザー光を用いて、蛍光強度の時間変化として計測できるようにした。

測定から得られた蛍光回復曲線を通常の一次反応型として速度定数を算出するとともに、球拡散モデルで解析・シミュレーションし、拡散係数を算出できるようにした。3 μm 以下の単一粒子であれば粒子中の全ての色素を光退色や電気分解でき、単一粒子の顕微蛍光測定で、速度論的解析が可能となった (図 1)。

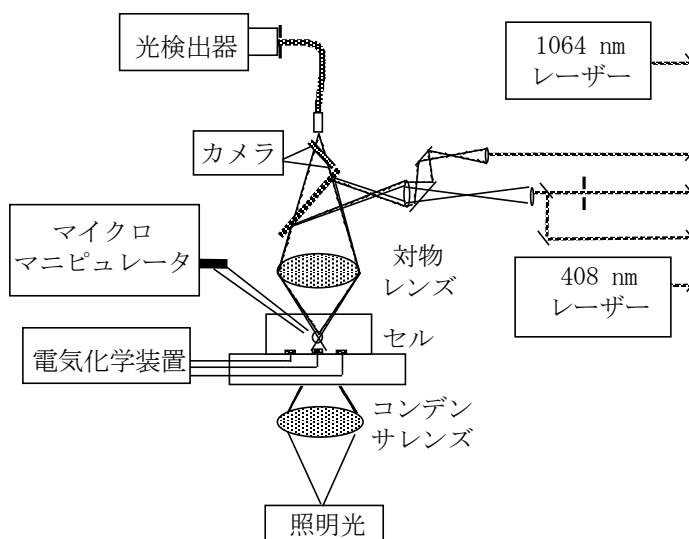


図1. 微粒子操作・顕微分析装置

(2) 分配過程

ジメチルホルムアミド (DMF) -水混合溶媒系でクマリン系色素を分配平衡に達した C-18 (粒径 $\sim 3 \mu\text{m}$, 細孔径 12 nm) の単一粒子について、周囲の溶液から微粒子に色素が取り込まれる過程を蛍光計測した。測定から得られた蛍光回復曲線を一次反応型として速度定数を算出したところ、DMF の割合に依存して、速度定数が変化した。この結果を粒子外拡散、粒子内拡散モデル等で解析・シミュレーションし、速度論的に解明できるようになった。

粒子外拡散が律速で分配が起こる場合、溶液中の溶質の定常的な球拡散は粒子サイズが小さくなるほど効率よく起こる。速度定数 k は、溶液-粒子間の分配比 K と粒径 (半径 r)、溶液中の拡散係数 D_w の関係式、 $k = 3D_w / (r^2 K)$ 、で解析できた。DMF 量が高くなると分配速度の律速段階が粒子内物質移動となり、粒子内拡散としてカーブフィッティングできた。この粒子内拡散係数 D は、細孔内拡散としてポア-表面拡散モデル、 $D = D_w H / [\tau_w (1 + K^*)] + D_s R^2 / [\tau_s (1 + K^*)]$ 、(H : 細孔障壁のパラメータ、 $K^* = K / \epsilon_p$, ϵ_p : 多孔率、 D_s : 表面拡散係数、 τ : 屈曲率) で解析すると、細孔内溶液中の拡散 (ポア拡散、 $D_w H / [\tau_w (1 + K^*)]$) ではなく、細孔壁に沿った拡散 (表面拡散、 $D_s R^2 / [\tau_s (1 + K^*)]$) が律速となった。細孔内拡散と粒子表面での細孔への取り込み及び粒子外物質移動を分離して議論するため、比較的大きな粒子 (C-18, C-8, C-4, 粒径 20 \sim 60 μm) の中心近傍のみを光退色させ、細孔内拡散のみ観測したが、類似した結果を示したことから、表面拡散で細孔内拡散が進行していることを明らかにできた。しかし、ポア-表面拡散モデルで、ポア拡散が律速になると予想される条件においても、実測の粒子内拡散係数は表面拡散係数と同程度であり、細孔壁での脱着過程が遅いことが示唆された。

(3) 放出過程

C-18 (粒径 $\sim 3 \mu\text{m}$, 細孔径 12 nm) から水相へのクマリン 102 (中性) とカチオン性及びアニオン性のクマリン誘導体の放出過程を検討した。分配平衡に達した単一 C-18 粒子をレーザー捕捉し、電解で単一粒子からの色素放出過程を蛍光強度の時間変化として計測した。放出過程は二成分の減衰で解析可能であり、粒子外拡散よりも明らかに遅く、この過程は律速段階でないことがわかった。しかしながら、粒子内拡散 (ポア拡散と表面拡散) だけでは説明できず、細孔壁での脱着過程が遅いことが確認された。

本手法を用いて、多孔性微粒子/溶液系の細孔内拡散、吸脱着、粒子外拡散過程等を定量的に考察することが可能となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中谷清治
2. 発表標題 レーザー捕捉・顕微分光・電気化学法による多孔質微粒子/溶液系物質移動過程の解析
3. 学会等名 日本分析化学会第80回分析化学討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本間廉，長友重紀，中谷清治
2. 発表標題 単一多孔質微粒子/溶液系の物質移動過程における分配比と吸脱着速度の影響
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秦克弥，中谷清治
2. 発表標題 単一ODSシリカゲル微粒子/溶液系におけるクマリン系色素の移動機構の解析
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 本間廉，秦克弥，中谷清治
2. 発表標題 レーザー捕捉・光退色後蛍光回復法による単一多孔質微粒子/溶液系における物質移動過程の検討
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 秦克弥, 佐藤辰巳, 中谷清治
2. 発表標題 共焦点顕微蛍光法による表面修飾シリカゲル/溶液系におけるポア・表面拡散過程の解析
3. 学会等名 日本分析化学会第77回分析化学討論会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

筑波大学化学域中谷研究室 http://www.chem.tsukuba.ac.jp/nakatani/

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