近赤外域の単一波長を利用した 中和反応で生成する塩濃度の可視化

川嶋 大介¹⁾, 角田 直人²⁾, 有本 英伸³⁾ 近藤 克哉⁴⁾, 山田 幸生⁵⁾

Visualization of Concentrations of Salts Produced during Neutralization

Reactions by using Single Wavelength in the Near-infrared Region

Daisuke Kawashima, Naoto Kakuta,
Hidenobu Arimoto, Katsuya Kondo and Yukio Yamada

ABSTRACT

This paper proposes a novel imaging method using near infrared light of single wavelength to visualize the concentration distribution of salt generated by neutralization reaction of aqueous solutions of acid and alkali in a microfluidic channel. This method is based on the absorption characteristics of the aqueous solutions at the wavelength of 1520 nm in the $\nu_1 + \nu_3$ absorption band of water. The wavelength of 1520 nm is an isosbestic point for the aqueous solutions of the acid and alkali with respect to their concentrations while the absorbance of the salt solutions at 1520 nm vary with their salt concentrations. To verify the proposed single-wavelength imaging method, the concentration images of sodium chloride (NaCl) were obtained and analyzed in two cases of the combinations of two liquids flowing into a T-shaped microchannel: (i) water and aqueous solution of NaCl, and (ii) hydrochloric acid and sodium hydroxide. The measured concentrations of NaCl agreed well with the expected distributions of the concentrations and verified the proposed method.

Keywords : Visualization, Concentration, Near-infrared, Water, Neutralization reaction, Salt, Absorption

1. はじめに

近年、マイクロ流路を有した分析・反応デバイスが数多く考案されており、化学・生化学分野や創薬分野への応用が期待されている¹⁻³⁾。マイクロ流路を利用するメリットとして、装置の小型化、試料量の低減、加熱冷却時間の短縮などがあげられるが、加えて、流路構造の工夫により試料の拡散混合・反応・分離過程を段階的に計測制御できることも大きな利点である⁴⁾。これらの混合反応系の計測制御では、試料溶液の各物質濃度、とりわけ反応後の生成物濃度が重要であるため、特定の生成物濃度を選択的に測定できる技術が求められてきた。

マイクロ流路内の物質濃度測定には、これまで、蛍光物質を利用した手法が数多く提案されてきた⁵⁾。その中でも特に、レーザー誘起蛍光法 (LIF 法) が精力的に研究され、物質濃度のみならず、温度⁶⁾や pH⁷⁾の測定にも利用されてきた。また、LIF 法では蛍光以外の影響を極力排除して高精度な測定を実現するため、2 波長を用いる場合も多い (2 色 LIF 法)⁸⁾。さらに、LIF 法と粒子イメージ流速法 (PIV 法) を組み合わせた pH と速度場の同時計測手法も考案されている⁹⁾。しかし、実際の化学分析や合成では蛍光物質のような異物の混入は純度の点から許されない場合が多い。加えて、蛍光物質の存在が拡散反応場に影響を与えている可能性もあるため、蛍光物質を使用しない可視化手法が望まれてきた。一例として、密度差を利用するマッハツェンダー干渉計を応用した方法¹⁰⁾があるが、複数種の物質が混在する場合の測定は極めて難しい。また、ラマン分光法が近年盛んに研究されており¹¹⁾、最近では空間走査を必要としないコヒーレントアンチストークスラマン散乱を利用したイオン濃度計測も考案されている¹²⁾。

本論文で提案する計測法は、水溶液の近赤外吸収分光特性

* 原稿受付 2016 年 7 月 3 日

1) 学生員 首都大学東京大学院 理工学研究科 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1, E-mail : kawashima-daisuke@ed.tmu.ac.jp)

2) 正会員 首都大学東京大学院 理工学研究科

3) 産業技術総合研究所 電子光技術研究部門

4) 鳥取大学大学院 工学研究科

5) 電気通信大学 脳科学ライフサポート研究センター

に基づいて決定された単一波長を用いる方法である。近赤外分光法は、ラマン分光法と同様に、PDMS やガラスなどのセル内部の試料の測定に有利であるが、ラマン分光法と異なる点は、光源の制約がなく、光学システムも簡素化しやすいため、簡便で低コストの測定システムを実現できることである。また、近赤外スペクトルは溶媒である水とイオンの相互作用による水和構造の変化を反映するため、イオンや溶質単体の濃度のみならず、温度、圧力、粘性などの情報も取得することができる¹³⁾。そのため、近赤外分光法は様々な分野で広く用いられてきたが、最近では、ハイパースペクトラルイメージングと呼ばれるイメージ分光技術の開発も盛んである¹⁴⁾。しかし、ハイパースペクトラルイメージング技術の多くは空間走査型ゆえに過渡的な現象を捉えることは難しい。これに対して本手法は、単一波長の吸収画像を近赤外カメラによって取得する従来型の方法ではあるが、測定システムの簡素化と高速なイメージングが実現でき、拡散・反応過程の時間分解測定に適している。

一般に、近赤外域における吸収バンドは、中赤外域の吸収バンドと比較してブロードで強度も小さいため、マイクロ流路内水溶液の溶質濃度を直接測定することは困難な場合が多い。加えて、水の吸収バンドが圧倒的に大きく支配的であるため、溶質固有の吸収バンドが埋もれてしまう場合も多い。逆に、著者らはこの水の吸収バンドの大きさに着目し、マイクロ流路のように光路長が小さい場合は、水の吸収バンドの測定が溶質濃度の推定に有効であることを示してきた¹⁵⁾。そして、各種水溶液のスペクトル分析を通じて、各濃度に対して高感度な波長や、感度がない波長(等吸収点)を見出し、各波長の組み合わせもしくは単独に利用したイメージングの可能性を探ってきた¹⁶⁻²⁰⁾。

本論文は、水溶液の代表的な反応のひとつである酸・アルカリ中和反応に着目し、そこで生成される塩濃度を波長 1520 nm を用いてイメージングすることを目的としている。波長 1520 nm は、酸・アルカリ・塩の濃度に対する水の $\nu_1 + \nu_3$ 吸収バンドの変化特性に基づき決定されたものであり、著者らの知る限り、濃度測定に用いられた例はない。単一波長を用いる利点は先に述べたとおりであるが、一方で濃度以

外の変動成分の影響が懸念される。そのため、著者らは同じく中和反応に対して複数波長によるイメージングを試みてきたが¹⁶⁻¹⁹⁾、マイクロ流路のように流路形状や光路が変化しない場合は、それらの影響は十分小さいことを実証し、単一波長による本イメージング法の提案に至った。塩濃度の計測は、中和反応以外にもシリコンウェハーのエッチングやソーダ工業で精製される水酸化ナトリウム中に存在する NaCl などの不純物の検出や、淡水化研究の分野において必要不可欠である。提案する方法の現状ではこれらの用途に対する精度等の具体的な検証はしていないが、将来、これらのインライン測定や画像分析などに活用されることも期待される。

本論文では、はじめに、酸・アルカリ・塩の水溶液の近赤外吸収スペクトルを示し、各濃度に対する変化特性を明らかにするとともに塩濃度の可視化手法を解説する。次に、本手法の有効性を評価するため、T 字型マイクロ流路内で水と塩水溶液を接触させ、拡散による濃度変化を可視化する。最後に、酸・アルカリ水溶液の反応場における塩濃度測定を行い、結果について考察する。

2. 酸・アルカリ・塩の近赤外吸収スペクトル

塩酸 HCl (aq), 硫酸 H₂SO₄ (aq), 水酸化ナトリウム水溶液 NaOH (aq), 水酸化カリウム水溶液 KOH (aq), およびそれらの生成塩水溶液である塩化ナトリウム水溶液 NaCl (aq) と塩化カリウム水溶液 KCl (aq) の近赤外吸収スペクトルを測定した。以下では水溶液についてのみ言及するため、(aq) は省略する。濃度は、すべての水溶液で 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 M (mol/L) とした。なお、上記の酸・アルカリの組み合わせによる塩としては K₂SO₄ と Na₂SO₄ もあるが、水への溶解度が小さいため今回は対象外とした。試料溶液は光路長 1.0 mm の石英セルに封入し、測定には FT-IR 分光光度 (IR Prestage-21, SHIMADZU, Japan) を使用した。試料温度は、FT-IR 試料室に搭載された温度制御装置 (110-6015, PIKE Technology, USA) を用いて、20.0 ± 0.1 °C に調整した。Fig. 1 に、波長範囲 1250–1650 nm における HCl, NaOH, NaCl の吸収スペクトルを示す。吸光度 A は、次式から算出した。

Fig. 1 Absorbance spectra of aqueous solutions of HCl (left), NaOH (center), and NaCl (right) with the concentrations of 0, 0.2, 0.5, 1.0, and 2.0 M at the temperature of 20 °C.

$$A(\lambda, c_1, c_2, \dots) = -\log_{10} \frac{I(\lambda, c_1, c_2, \dots)}{I_0(\lambda)} \quad (1)$$

ここで、 I_0 は入射光強度、 I は透過光強度、 c_i は溶質成分 i のモル濃度を表す。 I_0 は照射光強度であるが、ここでは空の石英セルの透過光強度を用いた。尚、他の水溶液のスペクトルについては同様の傾向を示したため省略した。

Fig. 1 では、すべての水溶液において、波長 1450 nm をピークとした水の $\nu_1 + \nu_3$ 吸収バンドが観察される。この吸収バンドは水分子の OH 結合の対称および逆対称伸縮振動の結合音に対応する²¹⁾。これらの吸収スペクトルの顕著な違いとして、次の二点があげられる。まず、HCl と NaOH では、波長 1520 nm において A が濃度によらず一定となる等吸収点が存在するが、NaCl では観察されないことである。これについては吸光度差スペクトルでより明瞭に確認されるため、後述する。もう一点は、濃度上昇とともに、HCl と NaOH ではピーク付近の A が全体的に減少するのに対して、NaCl では減少に加えてピークが短波長側にシフトすることである。この変化の違いは、水素結合状態と密接に関係する。水の吸収バンドは、複数の水素結合種に帰属されるサブバンドのコンボリューションと解釈され^{22, 23)}、その中で水素結合のない自由水に帰属されるサブバンドが、短波長側(1400 nm 付近)に存在する²⁴⁾。つまり、NaCl 濃度の増加によって吸収バンドが短波長シフトした原因は、自由水の割合が相対的

に増加したことと考えられる。NaCl が水溶媒中に溶け込むと Na^+ や Cl^- は水分子と相互作用し、これらのイオンの周辺に水和を形成するが、さらに、そのまわりには自由水の領域が存在すると考えられている²⁵⁾。イオン半径の大きなイオンとなる NaCl の場合には、水分子との相互作用が弱いため、NaCl 濃度上昇によって自由水の領域が相対的に拡大し、短波長シフトを引き起こしたと解釈できる。

Fig. 2 に、20 °C の純水の吸光度を基準とした各水溶液の吸光度差スペクトルを示す。吸光度差 ΔA は次式により算出される。

$$\Delta A = A - A_r = -\log_{10} \frac{I}{I_0} - \left(-\log_{10} \frac{I_r}{I_0} \right) = -\log_{10} \frac{I}{I_r} \quad (2)$$

ここで、 A_r は基準吸光度、 I_r は基準透過光強度である。波長範囲 1200–1520 nm ではすべての試料で濃度上昇にともなって ΔA が減少する。一方、1520–1600 nm では、酸・アルカリ水溶液については ΔA が増加し、波長 1520 nm が等吸収点となる。この等吸収点は、 H^+ や OH^- の存在に起因する。これらのイオンは、NaCl 同様、水分子間の水素結合に影響を与えるが、イオン自体も水分子との水素結合を形成するため、NaCl や KCl とは異なるスペクトル変化を生じたと考えられる。NaCl と KCl の塩水溶液については、波長 1520 nm では ΔA は塩濃度と共に減少する。

以上の事実は、波長 1520 nm の ΔA を測定することで、酸・

Fig. 2 Absorbance difference spectra of aqueous solutions of acid (HCl, H₂SO₄), alkali (NaOH, KOH), and salt (NaCl, KCl) with the concentrations of 0.2, 0.5, 1.0, and 2.0 M at the temperature of 20 °C. The reference is the absorbance of pure water (0 M). The vertical dashed line in each graph indicates the wavelength of 1520 nm.

Fig. 3 Absorbance difference, ΔA , of acid (HCl, H₂SO₄), alkali (NaOH, KOH), and salt (NaCl, KCl) at the wavelength of 1520 nm as functions of their concentrations. The optical path length is 1.0 mm.

アルカリの濃度変化の影響を受けずに、塩濃度のみを選択的に定量できることを意味する。Fig. 3 は各水溶液の濃度と波長 1520 nm の ΔA の関係である。酸・アルカリでは濃度依存性がなく、塩に関しては良好な線形関係 ($-4.59 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$) があることが分かる。なお、分光測定で得られる光強度および波長の誤差と、等吸収点が濃度範囲によって異なること^{26, 27}を考慮すれば、厳密には、Fig. 2 の HCl, H₂SO₄, NaOH および KOH の等吸収点は 1520–1525 nm の範囲に存在すると述べるのが適切かもしれない。しかし実際には、使用する狭帯域透過フィルタの半値幅によって ΔA は平均化されることもあり、この波長範囲内に透過ピークがあるフィルタを選択すれば、1520 nm からの差は十分無視でき、測定精度上の問題はほとんどない。

塩と酸・アルカリが共存している場合、例えば pH 調整された NaCl と HCl の混合水溶液の場合、Cl⁻ が共通しているものの、HCl 由来の Cl⁻ の影響は排除され、NaCl の濃度のみを選択的に測定することができる。これは、近赤外吸収スペクトルには、イオン種ではなく、その水和構造すなわち塩としての吸収特性が反映されるためである。よって、中和反応過程でも塩濃度を選択的に測定できる。ただし、NaCl と KCl など複数の塩が混在する場合は、混合塩としての濃度が検出される。

吸収スペクトルは温度によっても変化するため²¹、反応熱による影響を受ける可能性がある。例えば、 $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ の中和熱は 56.5 kJ/mol であり、断熱状態で 1 mol が完全反応した場合、温度上昇は約 6 °C となる。しかし、マイクロ流路の場合、大きな比表面積ゆえに溶液から周囲への熱損失が大きく、さらに反応は溶液間界面の局所的なものであることから、反応熱による実際の温度変化は非常に小さい。なお、波長 1520 nm では、温度変化 +1 °C は濃度変化 -0.075 M の濃度変化に相当する。

3. 塩濃度のイメージング方法

塩濃度のイメージングには、著者らがこれまでに開発した装置^{16–19}の光学フィルタを変更した装置を用いた。ハロゲンランプからの光を中心波長 1520 nm、半値全幅 10 nm の狭帯域透過フィルタ (NBPF) を通して試料に照射した。尚、比較のため、中心波長 1442 nm、半値全幅 10 nm の NBPF を交換して使用した¹⁵。これは、Fig. 2 で示されるように、波長 1442 nm の A は塩濃度に対する変化が小さく、酸・アルカリに対しては大きく変化するため、波長 1520 nm の画像とは対照的に、塩濃度によらない画像が得られる。そのため濃度以外の要因、例えば屈折率変化などの影響を確認できることから 1442 nm の画像を取得し比較した。試料は、顕微鏡 (BX-51, Olympus, Japan) のステージ上に置かれ、2 次元透過光画像を近赤外カメラ (CV-N800, Sumitomo Electric Industries, Japan) によって取得した。カメラ素子は 320 × 256 pixels の InGaAs 素子、出力データは 16 bit、フレームレートは 320 fps (max) である。

今回の実験では、T 字型の流路を用いて、2 つの異なる水溶液をそれぞれ枝流路から流して主流路で合流させた。Fig. 4 に示すように、2 枚の石英ガラス板の間に、主流路 (幅 2.0 mm) と枝流路 (幅 1.5 mm) からなる T 字に型取った厚さ 0.2 mm のシリコンシートを挟むことで流路を形成した。試料の組み合わせは以下の 2 種類を設定した: (i) 純水と濃度 1.0 M または 2.0 M の NaCl, (ii) 等濃度 (0.5, 1.0, 2.0 M) の HCl と NaOH. (i) は 2 液の拡散混合, (ii) は中和反応時の濃度測定を目的としている。流れはシリンジポンプの吸引モードによって生じさせ、流量は 80 $\mu\text{L/hr}$ (流速 0.055 mm/s) とした。

取得した透過光画像は、 3×3 pixel 平均で平滑化を行い、式(2)にしたがって ΔA 画像を得た。基準となる I_r 画像には、流路を純水で満たした状態での透過光画像を用いた。 ΔA は

Fig. 4 Schematics of the T-shaped microfluidic chip made of two glass plates and a sandwiched silicone plate with a T-shape cutout. The width of the main channel is 2.0 mm and that of the branch channels is 1.5 mm. The depth of the channel is 0.2 mm.

次式によって NaCl 濃度 (c_{NaCl}) の変化量に変換される.

$$\Delta c_{\text{NaCl}} = \frac{\Delta A(1520\text{nm})}{\alpha d} \quad (3)$$

ここで, d は光路長 (mm), α は吸収係数 ($\Delta A/d$) の濃度に対する変化率 ($\text{M}^{-1}\text{mm}^{-1}$) であり, 前節の分光測定結果より, $\alpha = -4.38 \times 10^{-2} \text{M}^{-1}\text{mm}^{-1}$ を得た. すなわち, d が既知の試料に対して, 測定された ΔA に $1/\alpha$ を掛けることで濃度を求めることができる. ただし, この値と NBPF を用いた場合の α の値は若干異なることと, 今回用いた流路の d の不確かさを考慮して, 実際のイメージング装置と流路を用いた検量実験を行い, 変換係数として $1/(\alpha d) = -133.3 \text{M}$ を得た. 本研究ではこの値を用いて濃度変換した.

なお, ΔA は d に依存するため, d の大きさが濃度の測定精度に大きく影響し, 同じ透過光強度が得られるならば, d が小さいほど濃度測定の精度は悪くなる. 今回の $d = 0.20 \pm 0.02 \text{mm}$ の場合, 測定信号の S/N に基づくノイズは測定される濃度に換算すると $\pm 0.06 \text{M}$ ($\pm 0.35 \text{w/w}\%$) の誤差に相当すると見積もられる. d をより大きくできるのであれば, 例えば $d = 1.00 \text{mm}$ の場合, 測定される濃度の誤差は $\pm 0.003 \text{M}$ ($\pm 0.017 \text{w/w}\%$) となり, 一般的な屈折率計の精度 ($\sim 0.1 \text{w/w}\%$) よりも高い精度が得られる. ただし, d を大きくすると同じ透過光強度を得ることは難しくなるため, 濃度値の測定誤差は d と透過光強度との兼ね合いで決まる¹³⁾. より高い精度を求める場合は, 露光の時間を長くすることでノイズレベルを低減することや, さらに短い光路長 ($d \leq 0.1 \text{mm}$) の場合には吸収係数のより大きい $\nu_2 + \nu_3$ 吸収バンド²⁸⁾を利用することが考えられる.

4. 結果と考察

4.1 水-塩水溶液の拡散

Fig. 5 (a) は, 純水と NaCl を T 字型流路に流入させたときの NaCl 濃度 (以下 c_{NaCl}) の画像である. 2つの流体間で明瞭な c_{NaCl} の違いが表れ, 上支流路からの水の流入部では c_{NaCl} がほぼ 0 となり, 下支流路からの NaCl の流入部の c_{NaCl} は調整濃度 (1 M, 2 M) を反映した. 今回, 水の流量が僅かに大きかったため, 合流部では両溶液の境界面は中央より若干下側に形成されたが, 流れ方向 (x 方向) とともに NaCl が拡散によって y 方向に拡がり, 偏りが緩和される様子が観察された. Fig. 5 (b) は c_{NaCl} の y 方向ラインプロファイルである. ここで, 座標 x, y の原点およびライン位置は Fig. 5 (a) に示すとおりである. どの条件でも, $y = 0 \text{mm}$ で c_{NaCl} が最大となり, y の増加とともに c_{NaCl} が単調減少している. また, x が大きくなるに従って, 濃度勾配は全体的に緩やかになり, 拡散の進行も確認できる.

Fig. 5 (b) には, 比較のため, 次の定常二次元拡散方程式

の数値計算結果を示した.

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \quad (4)$$

ここで, u, v は x, y 方向の速度, c を NaCl のモル濃度とし, 拡散係数 D には水溶媒中での NaCl の拡散係数 ($1.6 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ at 25°C) を用いた²⁹⁾. 濃度 c については, 壁面でノイマン条件 ($\partial c / \partial y = 0$) を与え, 流速 u, v には定常二次元非圧縮流体の数値解を用いた. 計算結果は実験結果と概ね一致していることがわかる. このときのペクレ数はおよそ 12 と見積もられ, x 方向は対流, y 方向は拡散が支配的であり, 典型的なマイクロ流路内の輸送形態となっている. そのため, 特に中央付近 ($y \sim 1.0 \text{mm}$) においては y 方向勾配の x 方向の変化が実験結果と一致したことは, 実験で得られた c_{NaCl} 分布が x 方向の対流と y 方向の拡散が支配的という点から妥当であることを示唆している. また, 一様流速 $u = u_0 = \text{const}$ の場合に式(4)の y 方向の対流項 (左辺第 2 項) と x 方向の拡散項 (右辺括弧内第 1 項) を無視し, $x = u_0 t$ として得られる非定常一次元 (y 方向) 拡散の仮定に基づく拡散係数の推定法³⁰⁾を本実験結果に適用すると, $D = 1.3 \times 10^{-9} \sim 1.9 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$ と求められ, 上で示した文献値²⁹⁾と一致する.

Fig. 5 (c) は, Fig. 5 (a) と同条件で取得した波長 1442 nm の ΔA 画像である. 尚, 比較のため, Fig. 5 (a) には濃度スケールとともに変換前の ΔA の値を示している. 流路内全体で波長 1442 nm の ΔA は波長 1520 nm のそれよりも著しく小さい. これは Fig. 2 の NaCl と KCl の差スペクトルに示されるように, 塩では波長 1442 nm 付近の ΔA が相対的に非常に小さいためである. ただし, 完全な等吸収点ではないため, 濃度変化により流路下側の ΔA は若干増加しているが, それ以外の有意な変化はみられない. すなわち, 波長 1442 nm と 1520 nm に共通して現れる液体間の屈折率差のような他の要因にほとんど影響されていないことが分かる. このことは, 波長 1520 nm の ΔA 画像が c_{NaCl} のみによって説明されることを示している.

以上より, 水中での NaCl の拡散現象の可視化および定量化に関して, 本イメージング法が有効であることを確認した.

4.2 酸・アルカリ水溶液の反応拡散

Fig. 6 (a) は, 等濃度 (0.5, 1.0, 2.0 M) の HCl (流路上側) と NaOH (下側) を合流させたときの c_{NaCl} 画像である. また, それぞれの画像に対する濃度ラインプロファイルを Fig. 6 (b) に示した. Fig. 6 (a), (b) より, 流れ方向に沿った流路中央付近 ($y \sim 1.0 \text{mm}$) において NaCl が生成し, y の正負両方向に拡散する様子が確認できる. Fig. 6 (b) のすべてのグラフに共通して, 流路中央に関して対称的な濃度分布が観察された. 2.0 M の場合, x 方向によって濃度分布に有意な変化が

Fig. 5 (a) Concentration images of NaCl when the water and aqueous solution of NaCl flow in the T-shaped channel. The concentrations of the aqueous solution of NaCl are 1.0 M (left) and 2.0 M (right). (b) Line profiles of the concentration of NaCl along the dashed lines shown in (a). (c) Images of the absorbance difference, ΔA , at the wavelength of 1442 nm under the same conditions as in (a).

Fig. 6 (a) Concentration images of NaCl when the inflows of the aqueous solutions of HCl and NaOH have the same concentrations in the T-shaped channel. The concentrations of the aqueous solutions are 0.5 M (left image), 1.0 M (center) and 2.0 M (right). (b) Line profiles of the concentration of NaCl along the dashed lines shown in (a).

確認できるが、0.5 M の場合、濃度のピークは検出できるものの、誤差のため下流方向に分布するわずかな濃度変化は検出できていない。

Fig. 6 (b) には、次の生成項を含む定常二次元拡散方程式の数値解析結果も表示した。

$$u \frac{\partial c_i}{\partial x} + v \frac{\partial c_i}{\partial y} = \begin{cases} D \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \right) - k c_1 c_2 & (i = 1, 2) \\ D \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \right) + k c_1 c_2 & (i = 3) \end{cases} \quad (5)$$

ここで、 k は反応速度定数であり、中和反応での $k = 1.4 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を採用した。 i は化学種 (1: HCl, 2: NaOH, 3: NaCl) を表す。流速 u は前節と同じである。

流量の偏りのため、 $x = 1.36 \text{ mm}$ では実験値とのずれが見受けられるが、概ね一致した。特に、実験値と数値解ともに流路中央 ($y \sim 1.0 \text{ mm}$) の c_{NaCl} は x の位置によらずほぼ一定値を示した。つまり、NaCl の周囲への拡散が生成と釣り合っており、 k が非常に大きいため、反応は拡散律速として進行していることを示唆している。その領域に供給

される HCl と NaOH についても相互拡散により NaCl と同程度の拡散輸送量となるため、そのような釣り合いが成り立つと考えられる。

また、流路中央の c_{NaCl} は、設定された HCl と NaOH 濃度のおよそ半分の値を示した。これは化学量論的に生成塩のモル数は反応物のそれと等しいが、体積が 2 倍になるためである。このとき同時に H_2O も生成するが、溶媒としての水が元々多量に存在するため、体積変化はおおよそ 2% と小さく、濃度への影響はほとんどない。

HCl または NaOH のみが存在すると考えられる流路中央から離れた領域では、 c_{NaCl} はほぼ 0 を示した。しかし、 $x = 1.36 \text{ mm}$ ではわずかながら負値を示した。この原因は、Fig. 3 に示されるように等吸収点においても酸・アルカリ水溶液の影響を完全に排除できないことにある。ただし、 c_{NaCl} の 0 からのずれは、最大でも 2.0 M の HCl と NaOH のときの $\pm 0.1 \text{ M}$ 程度であり、特に、注目する界面付近では HCl と NaOH 濃度が低いため、無視できるほど小さくなる。

5. 結論

マイクロ流路内の中和反応により生成される塩濃度の可視化手法を提案した。本手法は波長 1520 nm の吸光度画像から塩濃度画像を構成するもので、簡便で高速なイメージングを実現する。波長 1520 nm は水の $\nu_1 + \nu_3$ 吸収バンド内に存在し、その吸光度は塩濃度に対して大きく変化する一方で、酸・アルカリ濃度に対しては変化しないという特性に基づき選定された。本手法による生成塩濃度の可視・定量性について、以下の 2 つの実験により評価した。

(1) 水と NaCl を T 字型マイクロ流路内で合流させたときの NaCl 濃度 (c_{NaCl}) の画像を取得した。流路内で形成される両液間の c_{NaCl} の明瞭な違いと、拡散による濃度勾配の変化を確認した。また、 c_{NaCl} は調整した濃度値とよく一致した。これらの実験結果より提案手法の定量性を確認した。

(2) 同流路を用いて、HCl と NaOH の中和反応によって生成する c_{NaCl} を画像化した。流れ方向に形成される両液間の界面で c_{NaCl} が最も大きく、その分布は下流ほど広がる様子が確認できた。界面での c_{NaCl} は常に一定値を示し、拡散による周囲からの酸・アルカリの供給と塩生成がおおよそつり合っていることが示唆された。また、その値は反応溶液の濃度の 1/2 となり、化学量論的にも妥当な結果となった。

最後に、本手法では単一波長を用いたが、複数のフィルタなどを利用することで多波長化が容易であり、複数成分濃度の同時測定や温度測定に拡張できることを付記しておく。このとき、塩に関わる反応系であれば、多変量の測定において本論文で提案した等吸収点は欠かせない。また、他の反応系であっても同様の等吸収点の存在が確認できれば、有効な単一波長の測定法が提案できると思われる。

参 考 文 献

- Hartman, R.L., Jensen, K.F.: Microchemical systems for continuous-flow synthesis, Lab on a Chip - Miniaturisation for Chemistry and Biology, Vol. 9, Issue 17 (2009) pp. 2495–2507.
- Kopp, M.U., De Mello, A.J., Manz, A.: Chemical Amplification: Continuous-Flow PCR on a Chip, Science, Vol. 280, Issue 5366 (1998) pp. 1046–1048.
- Zhang, H., Liu, D., Shahbazi, M.-A., Mäkilä, E., Herranz-Blanco, B., Salonen, J., Hirvonen, J., Santos, H.A.: Fabrication of a Multifunctional Nano-in-micro Drug Delivery Platform by Microfluidic Templated Encapsulation of Porous Silicon in Polymer Matrix, Advanced Materials, Vol. 26, Issue 26 (2014) pp. 4497–4503.
- Kim, H., Min, K.-I., Inoue, K., Im, D.J., Kim, D.-P., Yoshida, J.-I.: Submillisecond organic synthesis: Outpacing Fries rearrangement through microfluidic rapid mixing, Science, Vol. 352, Issue 6286 (2016) pp. 691–694.
- Kuswandi, B., Nuriman, Huskens, J., Verboom, W.: Optical sensing systems for microfluidic devices: A review, Analytica chimica acta, Vol. 601, Issue 2 (2007) pp. 141–155.
- Natrajan, V.K., Christensen, K.T.: Two-color laser-induced fluorescent thermometry for microfluidic systems, Measurement Science and Technology, Vol. 20, Issue 1 (2009) 015401.
- Shinohara, K., Sugii, Y., Hibara, A., Tokeshi, M., Kitamori, T., Okamoto, K.: Rapid proton diffusion in microfluidic devices by means of micro-LIF technique, Experiments in Fluids, Vol. 38, Issue 1 (2005) pp. 117–122.
- 佐伯壮一, 兼田幹也, 秋元宏之, 斉藤俊, 西田輝夫, 中村和行: 2 色 LIF 法を用いたマイクロチャネル流れにおけるスカラー量分布計測, 可視化情報学会誌, Vol. 25, No.1 (2005) pp. 301–304.
- Hoffmann, M., Schluter, M., Rabiger, N.: Experimental investigation of liquid-liquid mixing in T-shaped micro-mixers using μ -LIF and μ -PIV, Chemical Engineering Science, Vol. 61, Issue 9 (2006) pp.2968–2976.
- Torres, J.F., Komiya, A., Shoji, E., Okajima, J., Maruyama, S.: Development of phase-shifting interferometry for measurement of isothermal diffusion coefficients in binary solutions, Optics and Lasers in Engineering, Vol. 50, Issue 9 (2012) pp.1287–1296.
- Salmon, J.-B., Ajdań, A., Tabeling, P., Servant, L., Talaga, D., Joanicot, M.: In situ Raman imaging of interdiffusion in a microchannel, Applied Physics Letters, Vol. 86, Issue 9 (2005) pp. 1–3.
- Noguchi, T., Kuriyama, R., Ozawa, K., Sato, Y.: Cars microscopic measurement of multiple ion concentration in a chemical reaction, Proceedings of 17th International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences, MicroTAS 2013, Vol. 2 (2013) pp. 913–915.
- Kakuta, N., Kondo, K., Ozaki, A., Arimoto, H., Yamada, Y.: Temperature imaging of sub-millimeter-thick water using a near-infrared camera, International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 52, Issue 19–20 (2009) pp. 4221–4228.
- Manley, M.: Near-infrared spectroscopy and hyperspectral imaging: Non-destructive analysis of biological materials, Chemical Society Reviews, Vol. 43, Issue 24 (2014) pp. 8200–8214.
- Kakuta, N., Arimoto, H., Kondo, K., Kawashima, D., Yamada, Y.: Simultaneous imaging of temperature and concentration of aqueous solutions using the near-infrared absorption characteristics of water, Proceedings of the ASME 2013 11th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels (2013) ICNMM2013-73155.
- Kawashima, D., Kakuta, N., Kondo, K., Arimoto, H., Yamada, Y.: Visualization and analysis of heat and mass transfer with chemical reactions in microchannels, Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference IHTC-15, IHTC15-9380 (2014).
- Kawashima, D., Kakuta, N., Arimoto, H., Kondo, K., Yamada, Y.: Near-infrared multi-wavelength imaging to elucidate ionic diffusion and reaction in aqueous solutions, Proceedings 5th Asian Pacific-Rim Symposium on Biophotonics, APBP7-5 (2015).
- 川嶋大介, 角田直人, 近藤克哉, 有本英伸, 山田幸生: 近赤外域の 2 波長同時イメージング法を利用したマイクロ流路内の発熱反応の可視化, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2014 講演論文集 (2014), D142.
- 川嶋大介, 角田直人, 有本英伸, 近藤克哉, 山田幸生: 近赤外吸収分光法を利用した中和反応生成物の可視化, 第 43 回可視化情報シンポジウム講演論文集 (2015), E108.
- 川嶋大介, 角田直人, 近藤克哉, 有本英伸, 山田幸生: 近赤

- 外吸収イメージング法を用いた中和反応界面近傍の濃度の計測, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2015 講演論文集 (2015), G221.
- 21) 岩本令吉: 近赤外スペクトル法, 講談社 (2008).
 - 22) Šašić, S., Segtnan, V.H., Ozaki, Y., Self-modeling curve resolution study of temperature-dependent near-infrared spectra of water and the investigation of water structure, *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 106, Issue 5 (2002) pp. 760–766.
 - 23) Czarnik-Matusewicz, B., Pilorz, S., Hawranek, J.P.: Temperature-dependent water structural transitions examined by near-IR and mid-IR spectra analyzed by multivariate curve resolution and two-dimensional correlation spectroscopy, *Analytica Chimica Acta* Vol. 544, Issue 1–2, (2005) pp. 15–25.
 - 24) Grant, A., Davies, A.M.C., Bilverstone, T.: Simultaneous determination of sodium hydroxide, sodium carbonate and sodium chloride concentrations in aqueous solutions by near-infrared spectrometry, *The Analyst* (1989) Vol. 114, pp. 819–822.
 - 25) Frank, H.S., Wen, W.: Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: A suggested picture of water structure (1957) Vol. 24, pp. 133–140.
 - 26) Libnau, F. O., Kvalheim, O. M., Christy, A. A. and Toft, J.: Spectra of water in the near- and mid-infrared region, *Vib. Spectrosc.* Vol. 7 (1994) pp. 243–54.
 - 27) Czarnik-Matusewicz B. and Pilorz S.: Study of the temperature-dependent near-infrared spectra of water by two-dimensional correlation spectroscopy and principal components analysis, *Vib. Spectrosc.* Vol. 40 (2006) pp. 235–45.
 - 28) Kirby, B. J.: *Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics*, Cambridge University Press (2010) pp. 82-84.
 - 29) Lemaigre, L., Budroni, M.A., Riolfo, L.A., Grosfils, P., De Wit, A.: Asymmetric Rayleigh-Taylor and double-diffusive fingers in reactive systems, *Physics of Fluids*, Vol. 25 (2013) 014103.
 - 30) Kakuta, N., Yamashita, H., Kawashima, D., Arimoto, H., Kondo, K., Kawashima, D., Yamada, Y.: Simultaneous imaging of temperature and concentration of ethanol–water mixtures in microchannel using near-infrared dualwavelength absorption technique, *Meas. Sci. Technol.* Vol. 27 (2016) 115.