研究論文

マランゴニ流を利用した新しい簡易分離分析手法の開発

岡田　英樹*　永井　直人*

On-Plate Chromatographic Spectroscopy Using Marangoni Convection

OKADA Hideki* and NAGAI Naoto*

抄　　録

工業製品におけるトラブルや食品の混入異物の分析のスクリーニングレベルの向上を目指し，マランゴニ流でサンプル溶液を駆動して，分離をアシストする新しい簡易分離技術を開発した。イメージングシステム，ケモメトリックスを活用することによって，分離が難しい成分を分けることができた。

また，溶液を展開する基板材料は高価な金ミラーを使用しているが，代替として県内企業の技術である電解複合研磨によって鏡面化したアルミニウムやステンレス鋼の利用が可能であることが分かった。ただし，金ミラーに比べて取り扱いに注意が必要であった。

1. 緒　　言

県内企業からの依頼試験において複雑な混合物の組成や混入異物の問い合わせは非常に多い。これらは一見地味であるが，ものづくり企業を支え，食品の安全・安心などの面で国民生活の基盤整備の観点から極めて重要である。その中で，分離分析の果たす役割は大きく，GC や LC など分析感度も高い。しかし，分離分析では前処理で夾雑物を取り除き，混入物の推測ができているものが分析試料としては適しており，素性が分からないサンプルの場合，分析が困難となってくる。このようなサンプルに対しては，赤外分光分析などで当たりをつける必要があるが，ベテランの分析者でもせいぜい 2，3 種の成分の存在を判定できる程度で，0.1～1%くらいの混入成分を同定することは難しい。

顕微赤外分光法は感度が高く，スポットにピコグラム（pg）あれば十分物質の同定が可能なシグナルが得られる。分離・濃縮展開することができれば，分光分析を使ってこのような素性が分からないサンプルのスクリーニングレベルを向上させることができる。

近年，ナノテクノロジーを使って基板上に流路を作成して分離・分析することも試みられ，この分野は大きな進展を見ている。しかしながら，基板の作成には大きなコストがかかり，医療分野などハイエンド向けが大部分である。一方，工業製品のトラブルや食品混入成分分析には，あまりコストをかけることはできないが，継続的に強いニーズが存在している。低コストで分離・濃縮する手法があれば，このようなニーズにも対応することができる。

これまで我々は中小企業や食品メーカが直面しているトラブル・クレーム・混入異物を効率的に分析して安価に情報を提供するための簡易分離分析法を開発してきた [1, 2]。この評価が多くの分析機関で行われ，効率的に工業製品分析・食品異物分析が可能となることが目標である。併せて県内企業の保有する電解複合研磨技術の新しい応用利用分野を拡大することも目指す。主要な開発課題としては，（1）分離技術の省力化（イメージングシステムによる赤外分光分析・ラマン分光分析），（2）数学的（多変量解析等）および物理的処理による分離性能向上，（3）電解複合研磨を利用した低コスト化，以上の 3 点について検討した。電解複合研磨の低残渣化，酸化被膜層の極薄化については

*　下越技術支援センター

新潟県内企業の（株）中野科学と連携して行った。

2. 実験および考察

2.1 実験内容

本簡易分離手法の概略図を図 1 に示す。シリコンウェハー（Si）や金蒸着基板（Au）などの基板上にカバーガラスを斜めに配置し，Line-α からサンプル溶液を導入する。流れと気化の様子を図 2 に示す。流れを可視化するため，粒子を分散させたものを溶液としている。カバーガラスと基板の間の隙間に溶液が導入されると毛管現象によって固定されギャップから漏れない。各 Line から溶液の溶媒が気化を始め（特に Line-β，δ 上の γ に近い位置から），導入された溶液に濃度差や温度差が発生し，マランゴニ流が発生する。発生したマランゴニ流によって，渦が形成され粒子濃度に差が出始める。気化によって溶液が減少し，Line-α は徐々に Line-γ のほうへ移動していく。その過程で Line-β，δ 上に溶質が吸着される。最終的に完全に溶媒が気化して，カバーガラスを外すと図 3 に示したような Line-α 以外のカバーガラスの周囲に沿った“しみ”が形成される。この“しみ”を分析すると試料の構成物が分離されていることを見出し，この手法の原理の解明，適用などを検討してきた[1,2]。

本研究では，先にあげたような本手法の開発課題に対して，検討を行った。具体的には，赤外分光分析（FT-IR）やラマン分光分析のイメージングシステムを利用し，測定を自動化して省力化を図る。しかし，このように取得したデータは非常に膨大になり，一つ一つのデータをチェックするには測定以上に時間を要する。そこで，統計的な処理（ケモメトリックス）を活用し，混合スペクトルの分離など有効なデータを抽出する方法について検討した。

FT-IR では透過・反射，ラマンでは散乱といった測定モードとなり，それに合わせた基板の使用が必要となる。したがって，FT-IR とラマンの両方でデータを取得する場合は，反射用の基板を使用することになる。現状，反射で使用している基板は Au を使用しているが，非常に高価なため，本手法では使い捨てを前提にしていることからほかの基板が利用できないか，検討することとした。新潟県内には，金属表面処理を得意とする（株）中野科学があり，連携して Au に替わる材料について検討した。金属材料としては，安価で手に入りやすい純アルミニウム（A1050）とステンレス鋼（SUS304）を

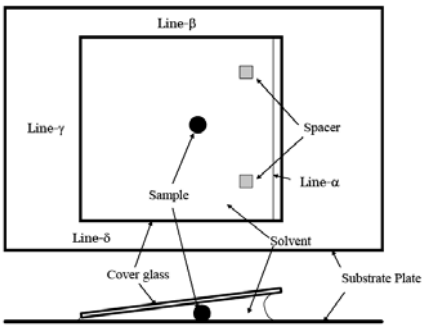

図 1　システムの構成概略図[1)]

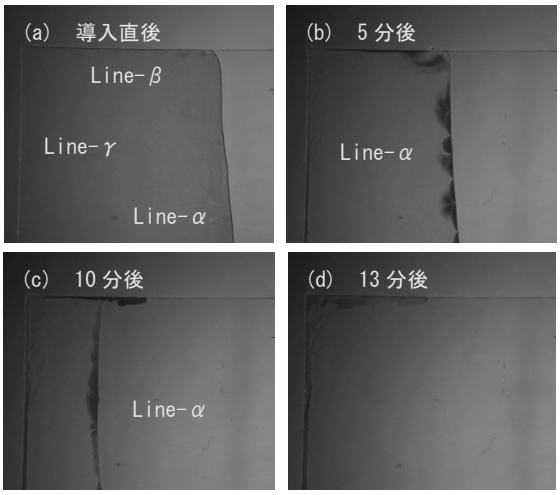

図 2　流れと気化の様子

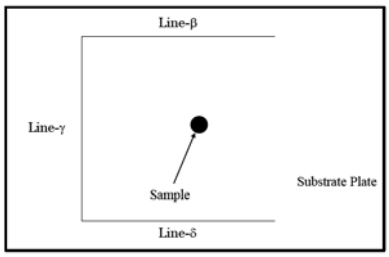

図 3　溶媒の気化後に形成される“しみ”

対象とした。表面処理は，ナノレベルで平滑な表面を出せる電解複合研磨処理とした。

2.2　実験結果と考察

2.2.1　分離技術の省力化と数学的手法

分離技術の省力化と分離能の向上のため，これまで分離が難しいとされていた糖の混合物を用いて検討を行った。糖としてスクロースとラクトースを使用し，それぞれ 10mg/100mL となるように調整した。溶媒は水:エタノールを 2:8 で混合したものを使用した。基板は Si を用いた。Line-β 上の線分析を行い，ケモメトリックスにて分離の検討を行った。線分析は長さ 10mm を 0.1mm ピッチで測定をした（およそ 100 点の赤外スペクトル，Line-γ との交点を 0mm とした）。

各点の代表的な赤外スペクトルを図 4 に示す。一見するとまったく同じ赤外スペクトルが並んでいる。このデータをケモメトリックスで主成分分析（PCA）した結果とスクロース，ラクトースの同領域の赤外スペクトルを図 5 に示す。PCA を行う前にベースライン補正，データの規格化を前処理として行っている。また，解析領域を 1188～960cm^{-1} とした。ローディング PC-1 は Y 軸が反転しているもののスクロースのスペクトルとピーク位置がほぼ一致しており，ラクトースについては一致度は低いもののローディング PC-3 と一致している。全波数領域での解析や成分数が増えた場合など検討すべき課題はあるが，分離の難しい成分をケモメトリックスによって分離できる可能性を示せた。

2.2.2　電解複合研磨を利用した低コスト化

Au の代替材料として A1050，SUS304 の電解複合研磨品を検討した。Au をバックグラウンドにしたときの電解複合研磨した A1050 と SUS304 の赤外反射スペクトルを図 6 に示す。どちらの材料も汚染のようなシグナルはほとんど確認することができず，また酸化被膜に由来するようなシグナルも確認できなかった。また，

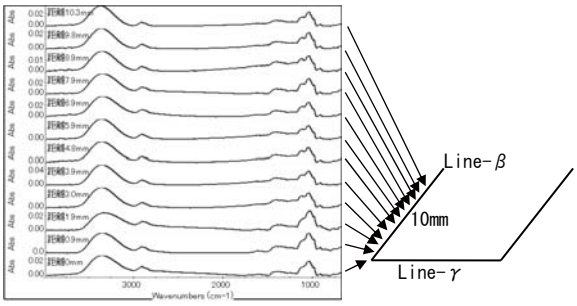

図 4　Line-β 上の線分析の結果

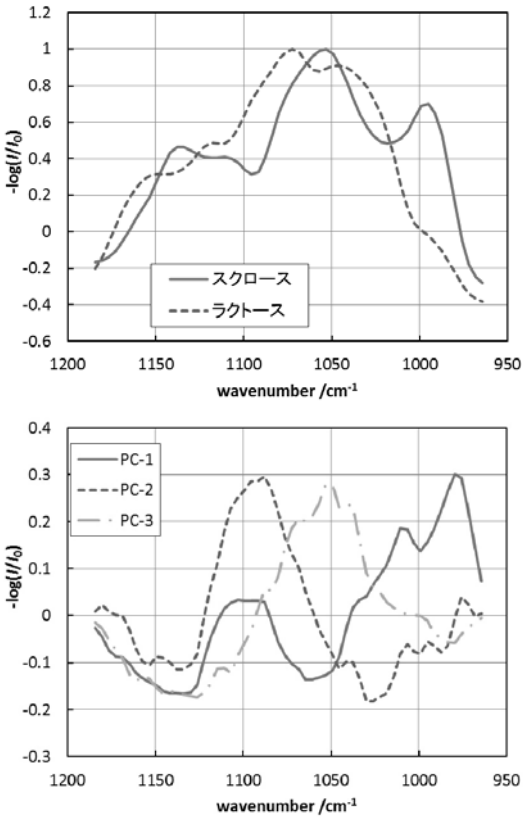

図 5　標準スペクトルとケモメトリックスの解析結果

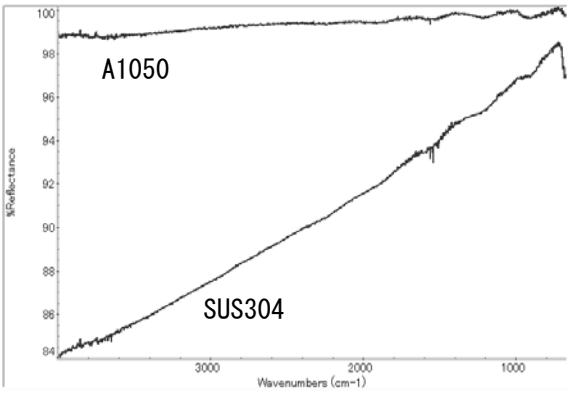

図 6　A1050 と SUS304 の反射率

A1050 の反射率（2000cm^{-1}）は 99%程度，SUS304 の反射率は 91%程度であり，A1050 のほうが Au に近いことが分かった。しかし，A1050 は非常に柔らかく，カバーガラスとわずかに擦れるだけで傷がついてしまうので，取り扱いに注意が必要であった。SUS304 に関しては，Au と同等の取り扱いが可能であった。

10mg/100mL のグリセリン溶液，クエン酸溶液，シュウ酸ナトリウム溶液，ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム溶液を作成した。溶媒は水:エタノールを 2:8 で混合したものを使用した。基板に Au，A1050，SUS304 を用いてこの溶液を展開したところ，どの組み合わせにおいても同じような“しみ”を作ることができた。A1050 とグリセリン溶液の場合，溶媒の揮発が非常に遅く，わずかな溶質の違いによって基板との相互作用が変わり揮発速度が変わることが分かった。この相互作用は分離性能に大きく影響してくるものと考えられる。

作成した“しみ”を FT-IR にて分析すると，SUS304 とクエン酸の組み合わせでは基板と溶質で反応が起こってしまい，クエン酸がクエン酸塩となっていることが確認された。“しみ”の Line-β の上流側では，クエン酸が多いが，Line-γ ではクエン酸塩が多くなっていた（図 7）。A1050 ではこういった現象は見られなかった。サンプル溶液によって基板の材質を選ぶ場合がある。その他の成分については同等の結果が得られた。

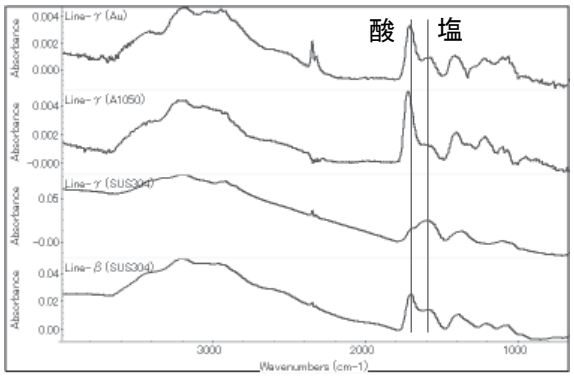

図 7　各基板上のクエン酸のスペクトル

コスト的には，今のところ Au が 2960 円/枚，A1050 が 1860 円/枚，SUS304 が 1615 円/枚となり，低コスト化は十分可能であった。混合溶液についても検討したが，分離性能は同等であった。

3. 結　　言

(1) 波数領域や成分数など検討すべき課題はあるもののイメージングシステム, ケモメトリックスを活用することによって, 分離が難しい成分を分けることができた。

(2) Au の代替として県内企業の技術である電解複合研磨によって鏡面化した A1050 や SUS304 の利用が可能であることが分かった。ただし，Au に比べて取扱いに注意が必要であった。また，溶質や基板によって相互作用が変わり，流れや気化の状態が変わることが分かった。分離性能に影響するものと考えられる。

なお，本研究は（独）科学技術振興機構の平成 25 年度研究成果最適展開支援プログラム A-STEP「マランゴニ流を利用した新しい簡易分離分析手法の開発」の一環で実施したものである。

参考文献

1) 永井直人，笠原勝次，佐藤健，“食品産業支援の化学チップ開発”，新潟県工業技術総合研究所工業技術研究報告書，no.37，2009，pp.3-8.

2) 永井直人，笠原勝次，平石誠，“食品産業支援の化学チップ開発”，新潟県工業技術総合研究所工業技術研究報告書，no.38，2010，pp.67-72.