

B 1 1 1

マイクロリアクター内の反応生成物濃度分布計測への 2色法の適用

木谷 考宏[○](中部大院), 平沢 太郎(中部大), 鎌田 祐一(鎌田科学)

Two-Color Method Applied to Measurement of Concentration Distribution of Reaction Products in Microreactor

Takahiro KIYA and Taro HIRASAWA and Yuich KAMATA

ABSTRACT

Acceleration of liquid mixing in microreactor enables shorter analysis time and downsizes hardware. While it is obviously conducive to better performance of microreactor, developing measurement methods to evaluate mixing reaction is insufficient. Therefore, the present study investigated the way to improve the credibility in measurement of the concentration distribution of reaction product in micro channel by applying two-color method. The distribution of reaction product, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ (blood red) which is produced by reaction between Fe^{3+} (yellow) and 2SCN^- (colorless), is measured by detecting the intensity of transmitted light using a color CCD camera. Applying two-color method results in diminishing error due to fluctuation of backlight in the concentration measurement.

Keywords: Microreactor, Concentration Distribution, Two-Color Method

1. 緒言

マイクロリアクターとは、 $10^0 \sim 10^2 \mu\text{m}$ の微細流路を有した反応器の総称である。マイクロチャンネル内の液体混合の促進は、分析に要す時間の短縮や小型化につながり、マイクロリアクターの性能向上に役立つ。

混合反応の促進に最適なチャンネル構造や流量制御に関して検討を行うためには、混合反応の促進機構の検討や促進効果の定量的評価が必要である。そのためには、反応生成物の濃度分布計測が不可欠である。秋元ら⁽¹⁾はマイクロチャンネル内の温度分布を計測する方法として光学的手法での可視化定量計測の有用性を示している。混合反応は拡散により時間の経過と共に進行するため、マイクロチャンネル内の反応生成物濃度分布についても同様に光学的手法を用いた可視化定量計測が求められる。

マイクロリアクターの反応生成基礎特性を検討するための濃度分布計測には、反応物も生成物も流れにおよぼす影響が少ないイオンで、かつ反応物は無色に近く、生成物は有色となる反応を用いることが望ましい。そこで本研究では、溶液中の Fe^{3+} (淡黄色) と 2SCN^- (無色) が反応して $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ (血赤色) が生じる反応⁽²⁾を用いる。

吸光度に基づく均一溶液の濃度計測はすでに一般的な

計測手法であるが、不均一な溶液の濃度分布計測についてはまだ一般的ではなく、その計測手法についてもまだ発展の余地が残されている。透過率を求める際の分母、特に背景光源の空間的均一性を保証することは、一般に困難である。しかしながら、透過率の分母の変動は、濃度測定精度に直接的に影響を与えてしまう。リアクターに純水を流した場合を背景光として撮影しておけばよいように思われるかもしれないが、光源強度の時間的変動や、リアクターとカメラの相対位置のずれの影響などの誤差要因が増え、計測信頼度を保証することは実際的には困難となる。

本研究では、この問題を回避するために、温度計測などでよく用いられている2色法を濃度分布計測に応用して、測定信頼度の向上を図る方法について検討を加える。

2. 実験装置および方法

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 (10mmol/l), KSCN 水溶液 (20mmol/l), およびこれらの溶液の混合による反応生成物 $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ を含む溶液 (0~7.5mmol/l) について分光計測を行った。分光計測は Fig.1 に示すように光源と分光計を用いて行い、奥行き 10mm の Cuvette 内に入れた水溶液の透過スペクトルを計測した。

Fig.2 に濃度分布計測に用いた実験装置概略図を示す。

背景光光源としてライトビューアー(ハクバ社製 KLV5700)を使用し、マイクロリアクターを通過した透過光を Bayer 型のカラー CCD カメラ (BASLER 社製, A102fc) により撮影する。この際、外乱光を遮断するためにカラー CCD カメラおよびマイクロリアクターの周囲を完全に暗幕で覆っている。

マイクロリアクターは、厚さ 5mm の PMMA(polymethylmethacrylate)板 2 枚を重ねたもので、一方の板の内側にマイクロチャンネルが加工されている。濃度分布計測対象としたメインチャンネルの断面は、幅 800 μm 深さ 200 μm の矩形形状である。

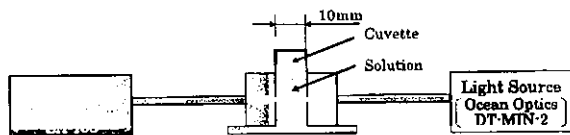


Fig. 1 Schematic Drawing of Experiments for Spectroscopic Measurement

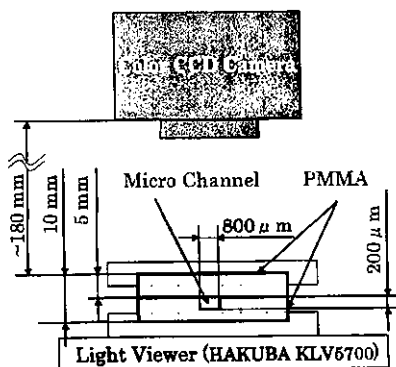


Fig. 2 Layout of Apparatus for the Measurement of Concentration Distribution

3. 結果および考察

3.1 分光計測

Fig.3(a)に分光計測の結果を、Fig.3(b)にカラー CCD カメラのカatalogデータから得た RGB 各色の分光特性を示す。反応生成物は濃度が濃くなると次第に透過率が減少しているが、これは波長に依存していることが分かる。CCD の R バンド(550nm 以上)では、生成物の透過率は濃度の増加に対しゆるやかに減少しているが、B バンド(550nm 以下)は、濃度 2.5mmol/l まで急激に減少し、2.5mmol/l 以上ではその波長帯のうち大半の波長帯ですべて吸収されてしまい濃度変化に対し応答しなくなることがわかる。

3.2 濃度分布計測

単色で濃度を測定しようとする場合、背景光強度の時間変動を考慮すると画像 1 枚毎に透過率の分母に対応する参照値が必要となる。そこで、T 字型マイクロリアク

ター内の 20×20 pixels について濃度校正を行う際、Fig.4 に示すように、チャンネル外の 20×20 pixels についても平均輝度を測定する。従って、RGB 各受光部に対応した波長帯の透過率は以下の式により求められる。

$$\frac{I_i}{I_{i(Rc,f)}} \quad i=R,G,B$$

ここで、 I_i はチャンネル内 20×20 pixels の平均輝度値、 $I_{i(Rc,f)}$ はチャンネル外 20×20 pixels の平均輝度値を示している。ただし、この方法では、この $I_{i(Rc,f)}$ を求める位置の変化が透過率を求める際の誤差要因となってしまう。

一方、2 色法を用いると、参照値として近接する他の色の受光部の輝度値を利用することができ、参照値を求める位置の変化が誤差要因となることを防ぐことができる。RGB 各色のうち 2 色の強度比を用いるが、この場合 I_G/I_R , I_B/I_R , I_B/I_G の 3 つの組み合わせが考えられ

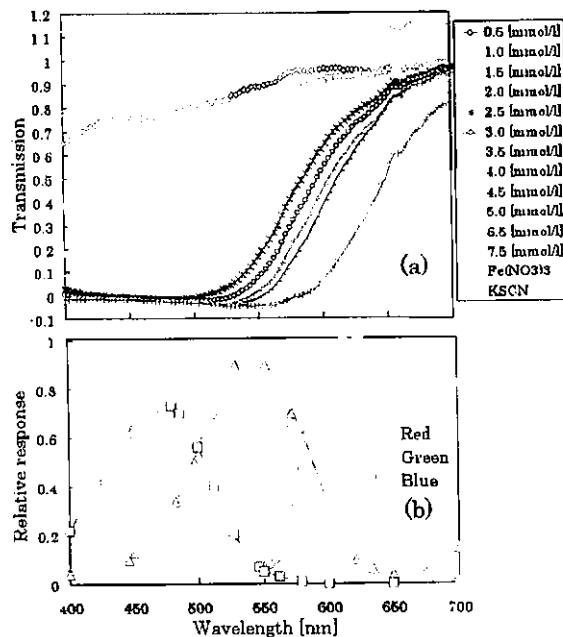


Fig. 3 (a) Transmission Spectrum of Reactants and Product, (b) Spectral Response of CCD at Each RGB Color

20×20 pixels

1 pixel = 6.8×10^{-3} mm

Fig. 4 Method for Concentration Calibration (Monochrome Method)

える。

Fig.5に単色法による濃度較正曲線を示す。RGB各色でRedは透過率の変化が数%と小さく、濃度変化に対する感度が他の色に比べ極めて低いといえる。一方、Blueは透過率の変化が他の色に比べ大きく、濃度変化に対する感度は一番高くなっている。また、Blueの透過率はFe(NO₃)₃、KSCN水溶液ともに他の色に比べ低く、このため、0.25mmol/l程度の低濃度では反応物濃度と生成物濃度の区別ができないことが分かる。

Fig.6(a)および6(b)に2色法による濃度較正曲線を示す。ここで縦軸は、2色の輝度比を0mmol/l (H₂O)での輝度比で規格化している。すなわち、縦軸は

$$\frac{I_G/I_R}{I_{G(C=0)}/I_{R(C=0)}}, \quad \frac{I_B/I_R}{I_{B(C=0)}/I_{R(C=0)}}, \quad \frac{I_B/I_G}{I_{B(C=0)}/I_{G(C=0)}}$$

を表している。ここで、I(C=0)は0mmol/l (H₂O)での輝度値を示している。

濃度感度はBlueとRedの2色の組合せが最も高く、BlueとGreenの組合せ、GreenとRedの組合せの順に減少することが分かる。Fig.6(b)はFig.6(a)の低濃度範囲を拡大したものである。GreenとRedの組合せの場合以外は、Fe(NO₃)₃、KSCN水溶液とも輝度比が低く、0.25mmol/l程度の低濃度では生成物と反応物の区別ができないことが分かる。これに対し、GreenとRedの組合せの場合では、0.05 mmol/l程度の低濃度まで区別することが可能である。これは単に低濃度の場合だけの問題ではなく、反応物と生成物が混在する領域では生成物濃度の測定値に反応物分のバイアスがかかってしまうことになるため、高濃度でも誤差要因として無視できない。

次に、濃度の均一な反応物水溶液をチャンネル内に封入し、濃度分布がフラットな場合の濃度分布計測を単色法および2色法により行った。これにより計測誤差につ

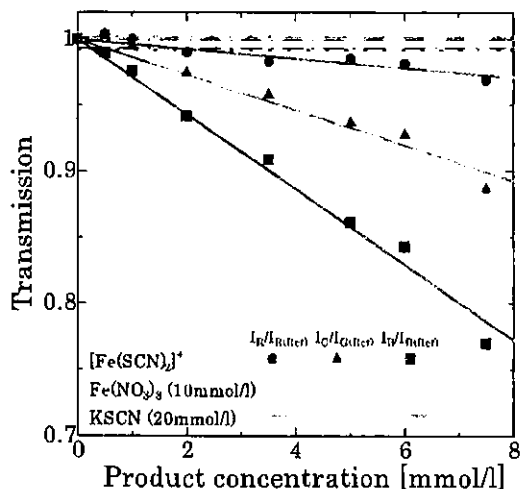
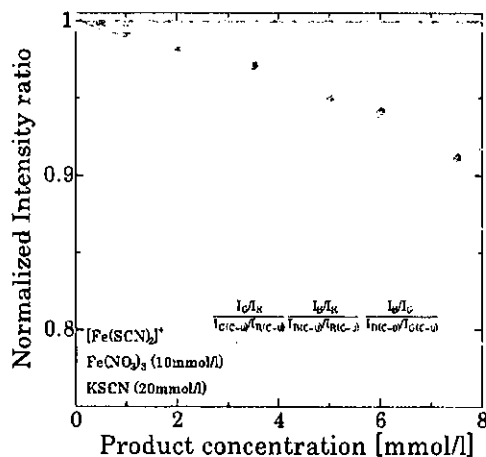


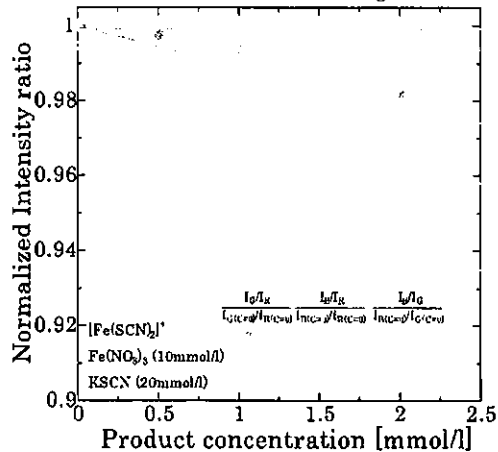
Fig. 5 Calibration Curve for Product Concentration (Monochrome Method)

いて検討を行う。Fig.7に示すように、マイクロチャンネル内の破線で囲まれた領域 (1361×113 pixels)を、チャンネルの幅方向に1×113 pixelsごとに輝度の平均値を求め、x軸方向の輝度分布を求めた。

マイクロチャンネル内に0mmol/lの水溶液すなわち純水を封入した場合について、RGB各輝度値から単色法で得た濃度計測の元になる透過率の分布をFig.8(a)に、2色法で得た輝度比の値の分布をFig.8(b)に示す。単色法では濃度計測の元になる濃度換算前の測定値がx軸方向に大きく変化しているのに対し、2色法ではほぼフラットになっていることが分かる。



(a) All Concentration Range



(b) Low Concentration Range

Fig. 6 Calibration Curve for Product Concentration (Two-Color Method)

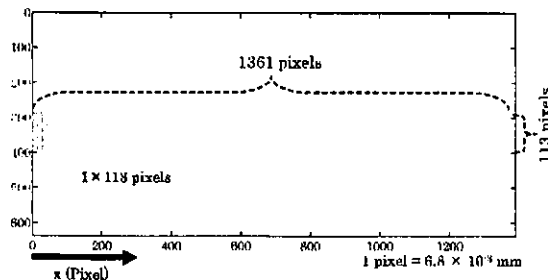


Fig. 7 Approach to Estimate Fluctuation of Measured Value

同様に、マイクロチャンネル内に mmol/l の反応物水溶液を封入した場合の結果を Fig.9 の(a), 9 (b)に示す。5mmol/l の反応物水溶液の場合も、同様に単色法では測定値が x 軸方向に大きく変化しているのに対し、2色法ではほぼフラットになっていることが分かる。

このような結果となった原因は、ライトビューアー光源の輝度の不均一な変化が x 軸方向にあったためと考えられる。この結果は、2色法では2色の比をとるため、色が変わっていなければ、輝度値が変化してもその影響がキャンセルされたためと理解できる。

Fig.5, Fig.6(a)に示した濃度校正関数を用いて、Fig.8(a), 8(b), 9(a), 9(b)で示した結果を濃度に換算した結果をそれぞれ Fig.10 (a), 10(b), 11(a), 11(b)に示す。

単色法の場合は各色の濃度に対する感度の影響から、Red が最も大きな濃度計測誤差が生じており、Green, Blue の順に誤差が小さくなる。2色法の場合はいずれの色の組合せでも単色法で最も誤差の小さい Blue の場合よりも誤差が小さくなっている。また、Green と Red の組合せの場合濃度に対する感度が最も低いが、他の色の組合せの場合とほぼ同程度に誤差が小さい。したがって、反応物が混在した場合に生じる誤差が最も小さいことを考慮すると、この反応の生成物濃度分布計測には、Green と Red の組合せが最も適していると言える。

4. 結 言

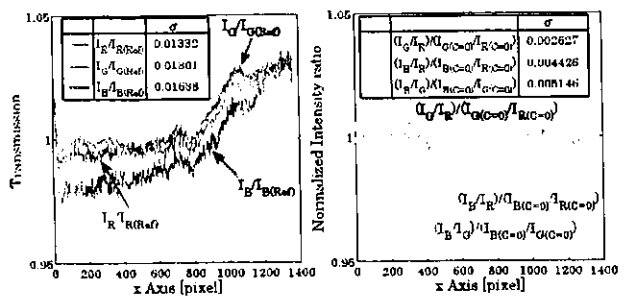
マイクロリアクター内の反応生成物濃度分布の光学的計測手法について検討を加えた。2色法の適用は背景光の輝度分布などの影響をキャンセルすることができるため、単色法に比べ高い信頼度で計測が可能となることが示された。2色法の適用に際し、マイクロリアクターの反応生成基礎特性の検討に適した $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液と KSCN 水溶液の反応では、反応物が混在した場合の生成物濃度計測を考慮すると Green と Red の比を用いることが最も適していることも示された。

謝 辞

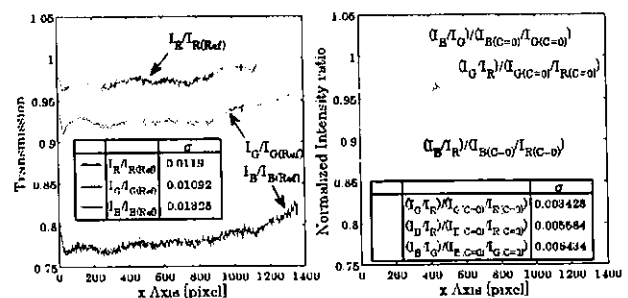
本研究は文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業の援助を受けて行われた。記して謝意を表します。

参 考 文 献

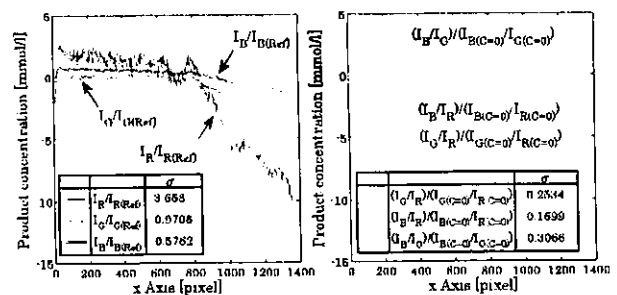
- 1) 秋元宏之, 佐伯壮一, 斉藤俊, 西田輝夫, 中村和行: 2色レーザー誘起蛍光法を用いたマイクロ流路内部温度分布の画像計測, 日本機化学会論文集, 72 巻, 713 号 (2006-1), pp. 90-95.
- 2) Nagatsu, Y., Toshihisa, U.: Effects of Reactant Concentrations on Reactive Miscible Viscous Fingering, *AIChE Journal*, vol. 47, No. 8 (2001), pp. 1711-1720.



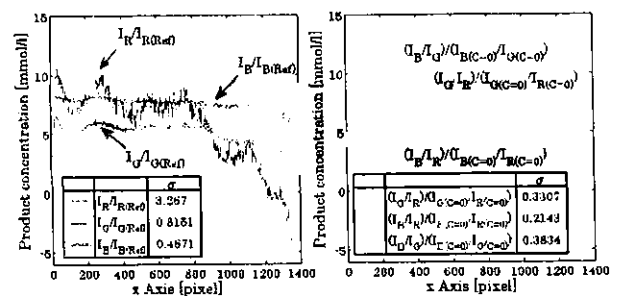
(a) Monochrome Method (b) Two-Color Method
Fig. 8 Spatial Fluctuation of Measured Value
(Uniform Concentration of Product 0mmol/l)



(a) Monochrome Method (b) Two-Color Method
Fig. 9 Spatial Fluctuation of Measured Value
(Uniform Concentration of Product 5mmol/l)



(a) Monochrome Method (b) Two-Color Method
Fig. 10 Spatial Fluctuation of Measured Concentration Value
(Uniform Concentration of Product 0mmol/l)



(a) Monochrome Method (b) Two-Color Method
Fig. 11 Spatial Fluctuation of Measured Concentration Value
(Uniform Concentration Of Product 5mmol/l)