

マイクロ波による無機塩の定量化法の開発 ～hot spot を利用した発光分析～

朝熊 裕介

兵庫県立大学大学院工学研究科

概要 液体に超音波を照射すると、キャビテーション現象によって無数の気泡が発生する。この気泡は音速に近い速度で急激に収縮し、断熱圧縮の効果によって瞬間的に数千度以上の高温状態となるため、気泡内部では、高温によって熱励起された原子・分子による発光が生じる。一方で、申請者らは、マイクロ波照射のホットスポットによって、同様のバブル生成現象を発見している。同時に、照射時に対流が起きていることを明らかにしており、濃度の均一化が期待される。これらの特徴から、マイクロ波照射においても、同様の発光現象が生じ、この定量化によって、無機塩の濃度測定に利用できるのではと考えた。

本研究では、マイクロ波照射炉内において、溶液の輝度を測定するシステムを構築した。これにより、照射中や照射直後でも、溶液の発光現象が測定可能となった。例えば、後述するパルス照射も可能であり、様々な照射モードの検証を行うことができるようになった。

基礎研究として、マイクロ波照射出力と溶質濃度の影響の2つの実験を検討した。まず、照射出力変更実験では、30-360 W の出力を変更した。出力の増加とともに発光強度は比例して大きくなった。より高出力では沸騰が生じるため、180 W 程度が今回の条件では最適な値であった。長時間の連続照射は濃度や発光現象の均一化に有利であるものの、沸騰の可能性が高まることになる。そこで、照射エネルギーを減らし、温度上昇を抑制するため、パルス照射を試みた。照射方法の違いによる分析精度の向上を試みたが、照射時間が 10 s と長い場合、2 回目以降のパルス照射では輝度が急激に減少していき、必ずしも最適な照射条件ではなかった。次に、溶質濃度変更実験では、高濃度になる程、輝度が大きくなることを示した。照射時間が 2 s と短い場合、複数照射で濃度の相関が得られた。

以上の結果より、マイクロ波照射は、水溶液中の塩濃度測定に有効であることを示した。一方で、実用化に向けていくつかの課題が残った。例えば、溶質が高濃度の測定では、ある程度の良い定量的な相関が得られたものの、低濃度では発光が非常に弱くなり、その測定は困難であった。予算の都合上、カメラによる動画撮影となったが、動画による輝度の評価には限界があり、光電子増倍管などの光学機器による高精度化が必要である。さらに、他の塩に対しても今回と同様の検証が必要である。

1. 緒言

液体に超音波を照射すると、キャビテーション現象によって無数の気泡が発生する。この気泡は音速に近い速度で急激に収縮し、断熱圧縮の効果によって瞬間的に数千度以上の高温状態となるため、気泡内部では、高温によって熱励起された原子・分子による発光が生じる。しかし、超音波では、定在波が原因の発光現象の濃淡が生じ、光

量の分布ができるため測定が安定せず、音響キャビテーションの定量評価は困難であった。これらを解決するために、マイクロ波照射による水分子の振動・回転を利用することを考えた。現在、申請者らの研究から、マイクロ波照射のホットスポットによって、ナノバブルが生成していることを明らかにしている^[1-4]。そのため、微小液滴へのマイクロ波の照射の場合、照射後の表面張力はナノバブルに起因し

た特異挙動を示し^[5-9], 照射中に内部対流^[6,9]が生じることから発光現象の濃淡を防ぐことができる(**Fig. 1**)。これらの特徴から、マイクロ波照射による発光現象の定量化をめざし、最終的には、発光分析による簡便な無機塩の新規元素分析装置の開発を目指す。一方、学術的には、マイクロ波が持つ光子エネルギーは極端に小さく、発光現象を生み出すためには、ナノバブルの生成のようなエネルギーの蓄積過程が必要である。このマイクロ波エネルギーの蓄積が音響キャビテーションと同様に説明できることは学術的に大変興味深く、熱工学、光化学、分析化学の発展に貢献することが期待されている。

2. 手法

音波は空気など物理的な媒質が振動して伝わる疎密波(ゆらぎ)であり、その媒質がないと伝わることはない。そのため、陽イオンの炎色反応に起因した発光色および定在波が原因の発光現象の濃淡が生じる。その結果、光量の分布ができるため測定が安定せず、音響キャビテーションの定量評価は困難であった^[10]。これらを解決するために、濃淡が生じないようにするため、マイクロ波照射による水分子の振動・回転を利用することを考えた。最終的には、このマイクロ波キャビテーションによって、陽イオンに起因するラジカル発光現象を定量化し、新規元素分析装置の開発を目指す。つまり、発光強度は陽イオン濃度よりもバブルの生成量に起因する可能性があることから、マイクロ波の出力や照射時間、陽イオンの種類など、基礎的検討から始め、精密な定量化に向けた照射炉形状等の装置開発の検討を行うことを最終的な目標としている。本研究では、この基礎研究として、マイクロ波照射中での発光現象を観察した。



Fig. 1. Convection in droplet under microwave irradiation

3. 原理

関連研究の対流の結果から^[6,9], 非接触で攪拌が可能になり、上記に示すような超音波照射時のビーカー内の粗密波と比べ、マイクロ波吸収による発光強度の濃度分布は少なく、均一な濃度場を得られることを期待した。一方で、この対流によりマイクロ波吸収度合いの時間差が生じるため、気泡の圧壊に重要な圧力差がある。つまり、圧力が高いところでは自己加圧効果により音速で圧壊する。さらには、自由表面には高出力でマイクロ波が吸収されるもの、対流により同じ溶液が留まり吸収することがないため気泡が大きくなり、ある程度高出力でも微細気泡のまま維持し沸騰現象を抑制する。従って、マイクロ波照射により安定したソルミネッセンスによる気泡の圧壊が期待できる。最終的に、下記のような基礎研究を遂行し、溶質濃度、照射強度に関して発光現象の定量化を行い、簡便な新規元素分析装置の開発を目指すことができると考えた。

4. 実験

本研究では、**Fig. 2** に示すようなマイクロ波照射炉を用いた。側部のカメラにより発光現象を観察できる。今回は、鉄イオンの発光を行うことを目的とした。所定の濃度の 1 ml をガラスセルに入れ、照射の炉の中心に設置する。その後、反応炉側部のカメラより動画撮影を開始した。**Fig. 3** にその発光の現象を示す。マイクロ波照射により発光が激しくなる。撮影動画から 3 原色データを抽出し、発光強度を数値化した^[11-13]。

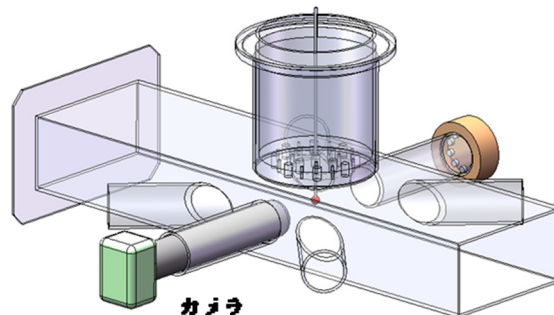


Fig. 2. Experimental apparatus

実験 1

発光現象に関して、マイクロ波の効果を確認するため同じ照射エネルギーで実験を行った。いずれも 3,600 J のエネルギーを照射している。これ以上のエネルギーを照射すると溶液が沸騰するため、今回の条件では、この照射エネルギーが限界値である。下記 **Table 1** に実験条件を示す。

実験 2

この実験では、鉄の濃度の影響を確認するために、出力を固定し実験を行った。下記 **Table 2** に実験条件を示す。

5. 結果と考察

Figs. 4, 5 に、**Table 1** の条件で行われた時の、溶液の輝度変化を示す。なお、図中点線で囲んだ赤色の領域は各出力における照射領域を示す。いずれの濃度において

も、30 W では、輝度の大きな変化は生じていない。出力を上げていくと、溶液の色が明るくなるのがわかる。特に照射中に急激に輝度が上昇する。その後、照射停止後しばらくして、徐々に溶液は暗くなっていく。一方で、照射を繰り返しても、2 回目以降は発光しづらいことがわかる。特に、180 W 以降では2度目の照射では輝度の変化は少なかった。複数回照射することで、測定精度の向上を狙ったが、輝度が低下するため、必ずしもよい結果とはならなかった。また、照射時間も 10 s は必要なく、以下の濃度の影響実験では、照射時間を 2 s とした。

Fig. 6 に、1 回目の照射時の最大輝度を出力に対してプロットした。輝度は照射出力に強く影響していることがわかる。しかしながら、鉄濃度の影響は、今回の濃度範囲では明らかにならなかったため、**Table 2** の実験を行った。また、**Fig. 3** の発光現象が示すように、マイクロ波照射においても、濃度の濃淡が生じてしまい課題が残った。つま

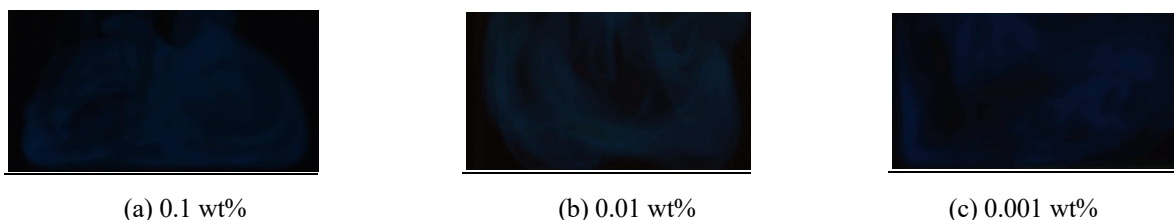


Fig. 3. Image of luminescence of solution during the irradiation

Table 1. Experimental conditions for different power

Fe [wt%]	Power [W]	Irradiation time [s]	Interval [s]	Cycle number
0.01	30	10	10	12
0.1	60	10	10	6
	90	10	10	4
	120	10	10	3
	180	10	10	2
	360	10	10	1

Table 2. Experimental conditions for different concentration

Fe [wt%]	Power [W]	Irradiation time [s]	Interval [s]	Cycle number
0.1	180	2	18	3
0.01	180	2	18	3
0.001	180	2	18	3
0.0001	180	2	18	3

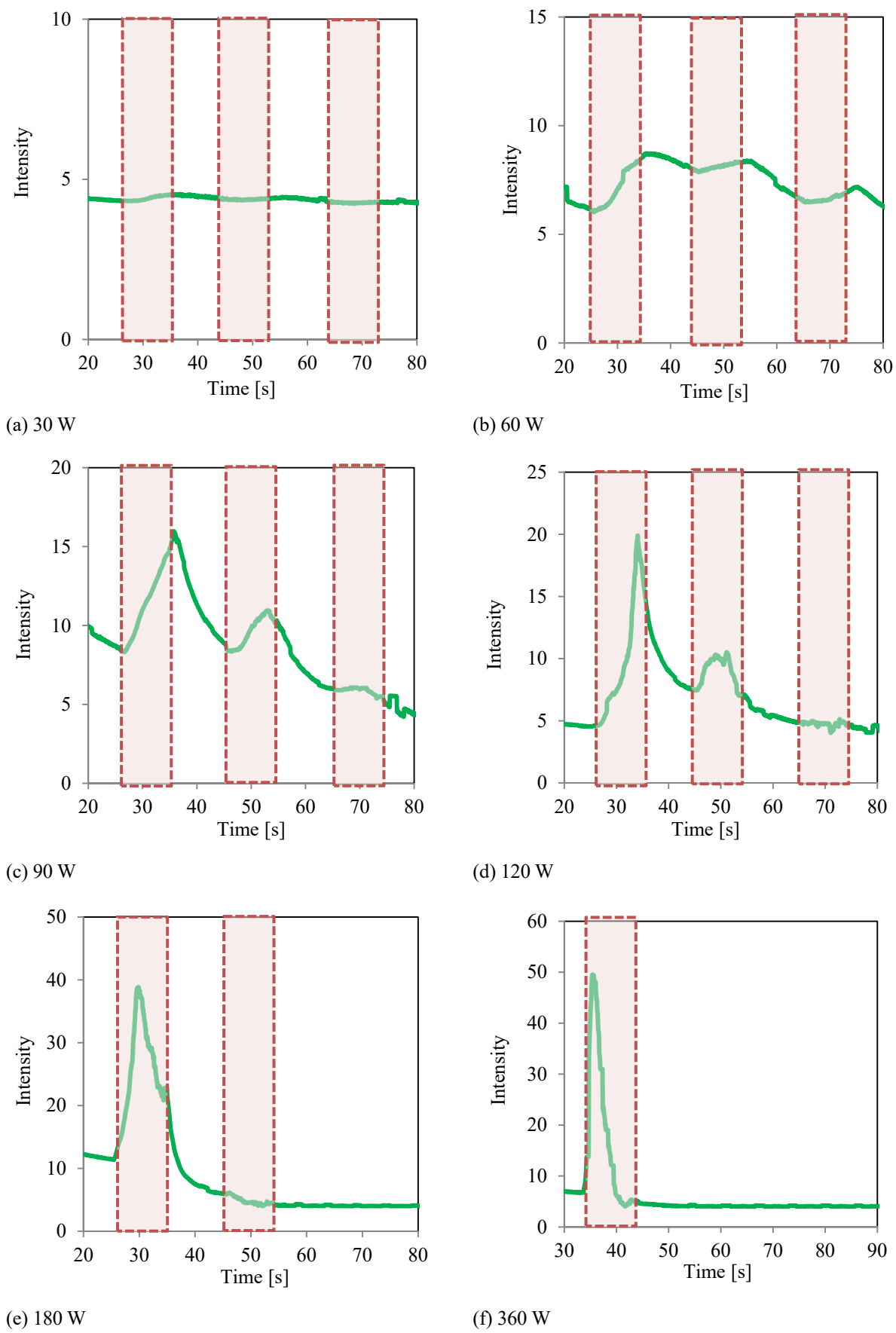
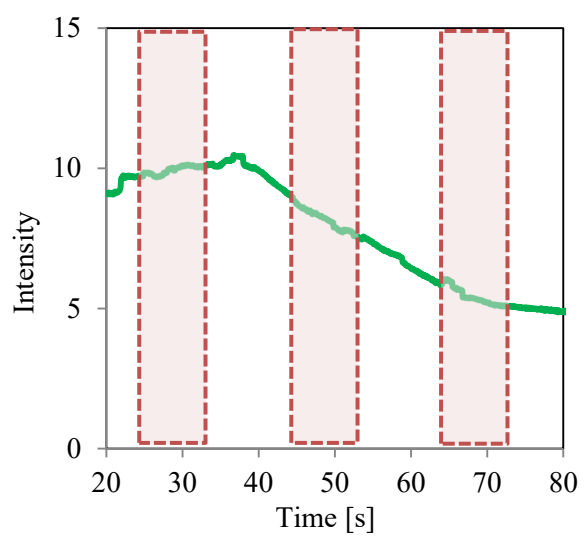
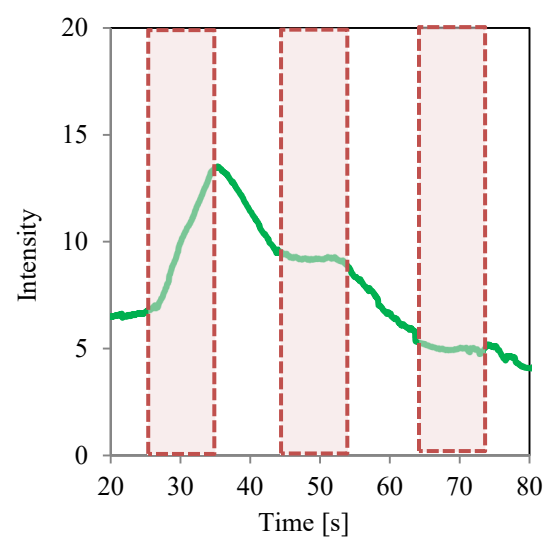


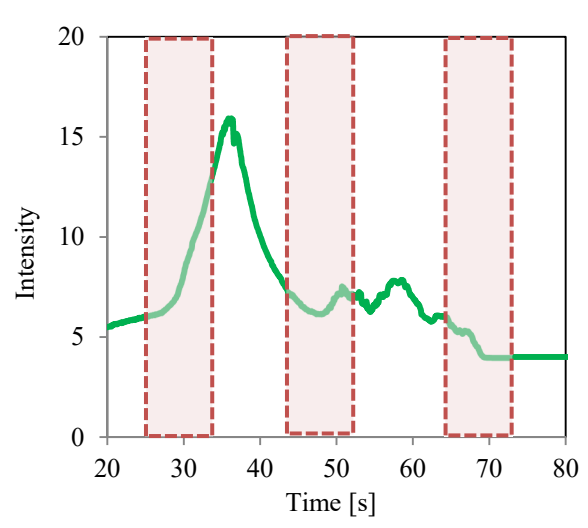
Fig. 4. Intensity of solution during pulse irradiation (0.01 wt%)



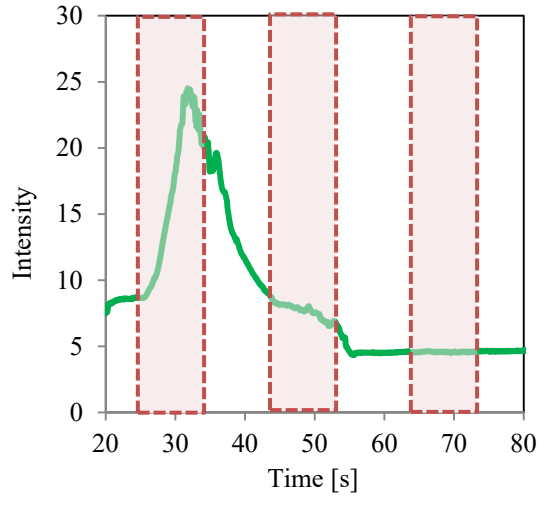
(a) 30 W



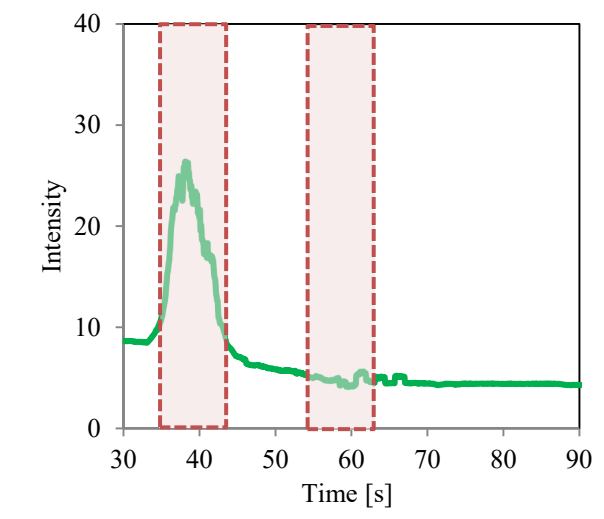
(b) 60 W



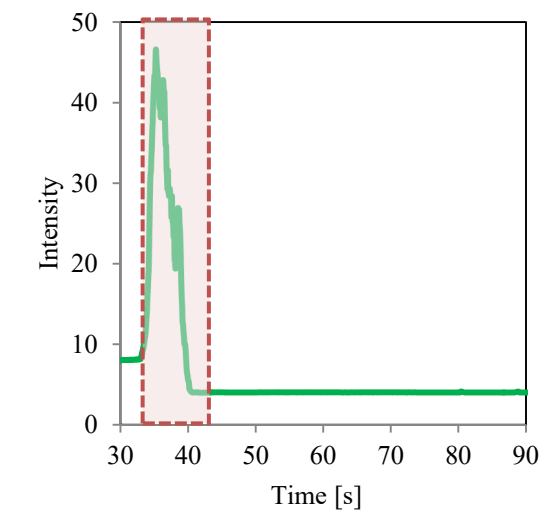
(c) 90 W



(d) 120 W



(e) 180 W



(f) 360 W

Fig. 5. Intensity of solution during pulse irradiation (0.1 wt%)

り、高出力ほど速い対流が引き起こされ濃淡がなくなる傾向がみられるが、より高出力では沸騰の可能性が高まり測定が困難であった。また、長時間照射も濃度平坦化には有利であるが、同様に沸騰の危険性がある。このような結果から、濃度の影響を検討するための条件として180 Wとした。

Fig. 7 に、**Table 2** の実験条件での、各濃度での輝度を示す。**Figs. 5, 6**と同様に、赤色は照射領域を示す。いずれの条件においても照射によって輝度が上昇することがわかる。**Fig. 8** に、1回目および2回目照射時の最大値を濃度に対してプロットした。**Table 1** の実験条件の照射時間10 sと異なり、**Table 2** の照射時間は2 sと短いた

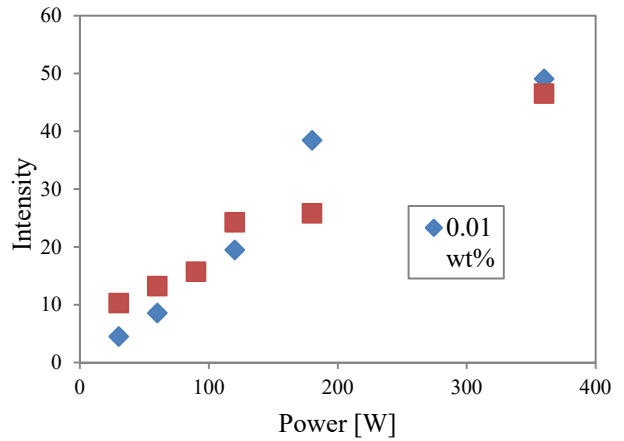
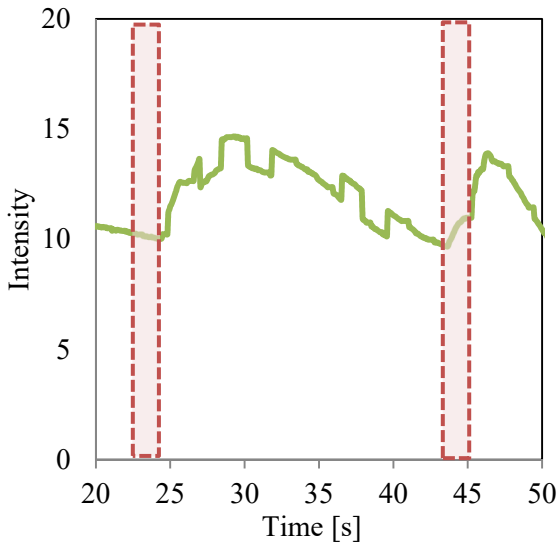
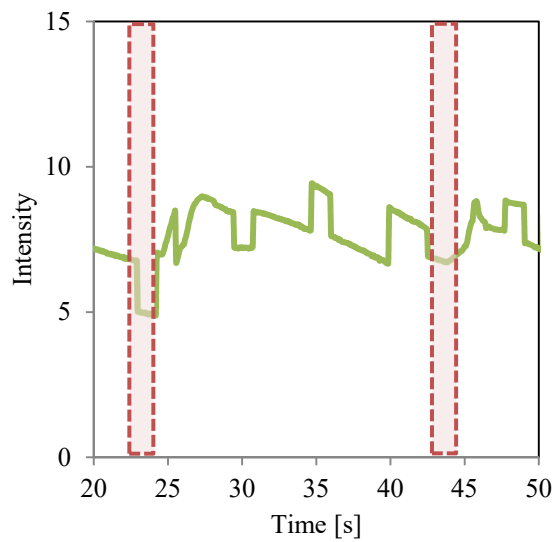


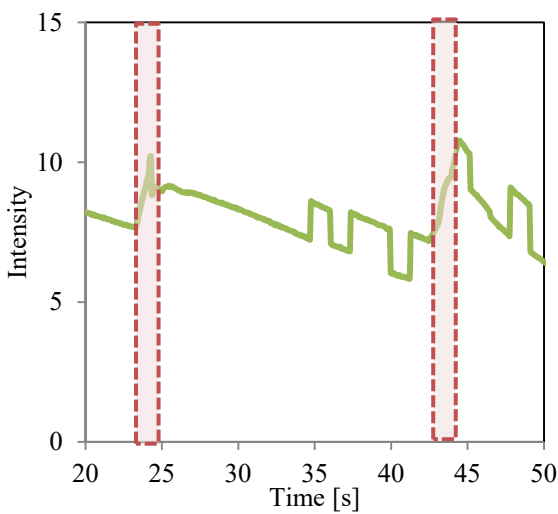
Fig. 6. Maximum intensity for microwave power



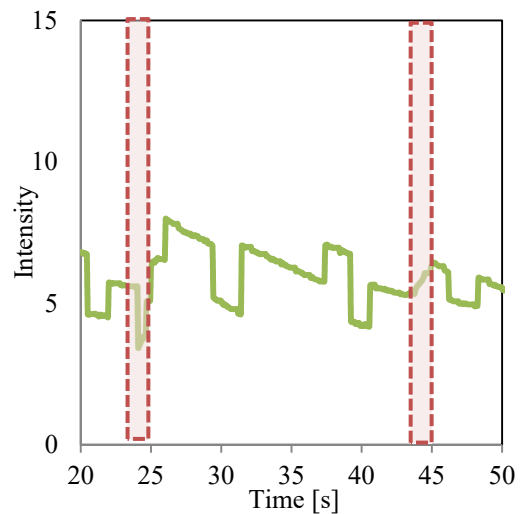
(a) 0.1 wt%



(b) 0.01 wt%



(c) 0.001 wt%



(d) 0.0001 wt%

Fig. 7. Intensity of solution during pulse irradiation for different concentration

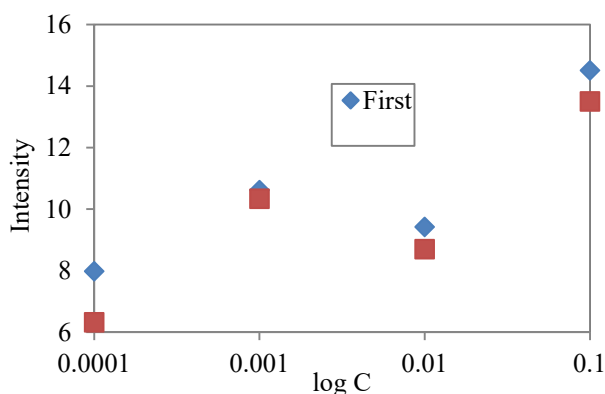


Fig. 8. Maximum intensity for concentration

め、2回目の照射も1回目と同様の結果が得られた。いずれの照射回数においても濃度とともに輝度は上昇する。照射時間を短くすることによって、複数回照射が可能となり、測定精度の向上につながることを示している。今後、3回目以降も照射し、この傾向を確認する必要があると考えられる。また、0.0001 wt%と低濃度においても、動画から発光現象が観察されたことは興味深いものの、さらなる低濃度では、光電子増倍管等の検出器が必要であると考えられる。

6. 結論

今回、鉄イオンを含む溶液にマイクロ波を照射し、発光現象を観察した。発光強度は出力と関係することを示したものの、沸騰現象を抑える必要があり、照射時間を短くする必要がある。また、濃度に関しても同様の比例が得られたものの、低濃度では、さらに高精度にする必要がある。一方で、今回は他の金属イオンについての検討が残されたままである。マイクロ波の効果がある程度確認されたものの、多くのイオンに対応できるよう工夫が必要であり、課題も残された。例えば、現在、市販の動画撮影カメラを使用しているが、高精度な光電子増倍管などの検出装置が適当であると考えられる。

7. 参考文献

- [1] Y.Asakuma, T.Munenaga, R.Nakata, Observation of bubble formation behavior in water during microwave irradiation by DLS, *Heat and Mass transfer*, 52, 1833-1840 (2016)
- [2] Y.Asakuma, R.Nakata, S.Matsumura, A.Saporo,

Mechanism of microwave heating through molecular orbital method and bubble size profiles, *Procedia Engineering Journal*, 157, 411-416 (2016)

- [3] S. Nishijima, R. Nakata, S. Matsumura, Y. Asakuma, Mechanism on bubble size formation by two-stage microwave irradiation, *IEEE explore*, 4211 - 4215 (2016)
- [4] Y.Asakuma, R.Nakata, A.Saporo, Bubble formation in water with magnetite nano-particles during microwave irradiation, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 119, 101-105 (2017)
- [5] H.Parmar, Y.Kanazawa, M.Asada, Y.Asakuma, C.Phan, V.Pareek, G.Evans, Microwave-induced memory of water, *Langmuir*, 30, 9875–9879 (2014)
- [6] M.Asada, Y.Kanazawa, Y.Asakuma, I.Honda, C.Phan, V.Pareek, Surface tension and oscillation of water droplet under microwave radiation, *Chemical Engineering Research and Design*, 101, 107-112 (2015)
- [7] A.Saporo, Y.Kanazawa, M.Asada, Y.Asakuma, C.Phan, Influence of Microwave Irradiation on the Surface Tension of Nanofluids, *Experimental Thermal and Fluid Science*, 72, 228-234(2016)
- [8] K.Tanaka, Y.Asakuma, A.Saporo, C.Phan, Surface tension profiles of nanofluid containing surfactant during microwave irradiation, *Materials Science and Engineering*, 206 (2017) 012011
- [9] Y.Asakuma, S.Matsumura, M.Asada, C.Phan, In-situ investigation of microwave impacts on ethylene glycol aqueous solutions, *International Journal of Thermophysics*, 31, 21 (2018)
- [10] 崔 博坤, ソノルミネセンス : 音から光を生み出す, *電気情報学会誌* **93** (2010) 468-472
- [11] Y.Asakuma, Y.Maeda, N.Araki, Oscillatory reaction of a pendant drop in a liquid-air system under microwave irradiation, *International Journal of Chemical Kinetics*, 47, 811-816 (2015)
- [12] Y.Asakuma, S.Takahashi, A.Saporo, Y.Maeda, N.Araki, Oscillatory reaction in a liquid-liquid system with nano-particle by microwave irradiation, *Particle and Aerosol Research Journal*, 11, 77–84 (2015)

[13] Y.Asakuma, S.Takahashi, Y.Maeda, N.Araki,
A.Saporo, Chemical reaction behavior in liquid-liquid
system by non-contact heating of microwave irradiation,

Journal of the Japan Petroleum Institute, 61, 150-155
(2018)

Establishment of Quantification Method of Salt by Microwave -Emission Analysis by Means of Hot Spot Produced by Irradiation-

Yusuke Asakuma

University of Hyogo, Department of Chemical Engineering

Summary

Introduction

Luminescence by the bubble collapse in solvent is called 'sono-luminescence'. For example, ultra-sound is irradiated to solvent, and fine bubbles are produced. This bubble has higher potential because it is broken by self-pressurizing effect. In this case, the bubble becomes higher pressure and higher temperature, which are enough for decomposition of water molecule, when bubble collapses quickly and adiabatically. Finally, OH radical is produced by the thermal excitation of the bubble collapse, and it used for the luminescence behavior. Our previous study found that microwave caused fine bubble efficiently and the radical might be produced as well. The convection happened during the irradiation at the same time, and it is useful for getting homogeneous distribution of ion. Accordingly, we thought that this characteristic of microwave is used for the luminescence as well as ultra-sound.

Experimental

First, microwave reactor is set up so as to observe the solution color during the irradiation by placing camera on the side of the reactor. Secondly, microwave is irradiated to a solution with iron ion for prediction of the concentration through the captured movie. Finally, luminescence behavior is observed under microwave for the power (Exp. 1) and the different concentration (Exp. 2).

Results and discussion

(Exp. 1). Effect of power

Relation between intensity and time, bright solution was obtained during the irradiation. The maximum brightness during the irradiation is related with the power. For example, 30 W is not enough for luminescence behavior, and around 180 W is moderate to get bright color of the solution. The relation between the power and the brightness showed the possibility of prediction of ion concentration by microwave irradiation. Higher power is effective for getting bright solution. However, boiling behavior must be cared because the detection of the color became impossible.

(Exp. 2). Effect of concentration

Bright color of solution was obtained for not only higher concentration (0.1 wt%) but also lower concentration (0.0001 wt%). In particular, detection of the lower concentration is interesting because microwave irradiation accelerated luminescence behavior of ion. According to the profiles of brightness of the solution, it was found that short irradiation time (2 s) of 180 W is moderate as preventing the boiling behavior, appropriate

irradiation condition was decided for the detection. In this case, pulse irradiation is not necessary for the detection.

Conculusion

In this study, possibility of concentration detection of iron was shown during the irradiation. However, accuracy of the detection must be solved as a problem. Moreover, more investigation of different type of ion except for iron must be required for the application of this method. Detection of subtle luminescence is necessary by means of optical detection measurement like photo-multiplier.