

ソノルミネッセンス強度を指標とした

新たなウルトラファインバブル定量計測技術の開発

高知工業高等専門学校 ソーシャルデザイン工学科

秦 隆志

1. はじめに

2017年に国際標準化（ISO）において日本発の技術であるファインバブルに関する基本規格「ファインバブルの使用と計測に関する一般原則」が発行された。これに基づく「ファインバブル」とは気泡径 100 μm 未満の気泡を指し、さらにその内訳として 1~100 μm の直径を持つ「マイクロバブル」、1 μm 未満の「ウルトラファインバブル」と定義された。このファインバブルは身近に見られる 100 μm (= 0.1 mm) 以上の気泡とは著しく異なる物理的・化学的性質、例えば cm サイズの単一気泡と同じ容積となる複数個のファインバブルの総表面積は格段に大きく、気液界面での化学反応や物理的吸着・物質輸送が飛躍的に向上することや、獲得した巨大な総表面積から内包気体の溶解効率が向上するといった特性を顕在化させる。そのため、流体力学・混相流や気液反応等の化学工学分野のみならず、洗浄や廃水処理、農水産業、医薬品、食品加工等の幅広い産業分野への応用研究、さらに SDGs を達成する技術とした利用が始まっている。特に現在、ファインバブルの粒子径や数密度と学術的・産業的効果の関連付け、つまり産業的効果を生むファインバブルの粒子径や数密度の特定をおこない、学術的説明に繋げ、効果のエビデンス確保や効果の促進、さらには他分野への利用拡充といった研究が精力的に進んでいる。

その一方、ファインバブルの計測技術については、マイクロバブルはその大きさから光学的顕微鏡等により同時に含まれる不純物との識別は可能である一方、1 μm 未満のウルトラファインバブルは微細さからその存在自体の検証が容易ではなく、さらに現状の計測手法では混入した不純物との識別が難しいといった課題がある。そのため、学術的研究においては不純物が限りなく少ない超純水や純水を原水としてウルトラファインバブル水を作製し、処理前後の差分から評価されているものの、人や装置といった要因が介在することから多くの場面において不純物の混在が起こる。また、産業的には超純水を用いない場合が多い。そこで、物質の固有振動数を用い、正の浮力を持つ粒子と負の浮力を持つ粒子の区別が可能な共振質量測定法によりウルトラファインバブルと不純物を識別する手法が提唱されている 1)。あるいは、凍結解凍を用いてウルトラファインバブルを除去し、その前後の測定結果の差分からウルトラファインバブルの濃度を見積もるといった評価方法も提案されている 2)。しかしながら、前者においてはラボ的な手法、後者においては凍結溶解処理で時間が掛かるといった問題点があり、またファインバブルは産業的現場で利活用が進んでいることから、現場で迅速にウルトラファインバブルを計測しうる技術開発が切望されている。

そこで本研究では当該課題解決を目的に、超音波印加によるウルトラファインバブルの崩壊、あるいは急激な形状変化でソノルミネッセンス強度が増強される研究結果 3) を活用した新たなウルトラファインバブル定量計測技術の開発を目指した。

2. 目指す計測技術と課題

前述、また研究課題の通り「ソノルミネッセンス強度を指標とした新たなウルトラファインバブル定量計測技術の開発」をおこなう。このコア技術としては、気泡（バブル）に超音波を印加することで生じるソノルミネッセンス（発光現象）を指標とする。ソノルミネッセンス、例えば、多数気泡が関与するソノルミネッセンスは超音波のキャビテーションによって溶液中で多数のバブルの発生と収縮が起こり、発光が生じる現象を指す。ではここで、この溶液中に元々、バブル、例えば、本研究のターゲットであるウルトラファインバブルが存在した場合はどうであろうか？ キャビテーションによって生じるバブルに元々存在するウルトラファインバブルが加算されて、ソノルミネッセンス強度が上がると推測される。その予想の元、図 1 に示すようなソノルミネッセンス挙動を観測できる装置を自作し、ソノルミネッセンス強度を光電子数として評価したところ、ウルトラファインバブルの数濃度とソノルミネッセンス強度に強い相関性を確認した。さらに、純水中でウルトラファインバブルと固体ナノ粒子が混在した系（結果を図 2 に示す）やイオンが溶解した系、あるいはファインバブル発生機器からの混入が懸念される機械油が分散し白濁した系のそれぞれにおいて、ウルトラファインバブルの正確な数密度、つまり定量計測の実現性を確認した。

以上までが申請時までの研究成果であり、当該課題の解決に迫り着けつつある一方、実用化や産業界への技術移転の可能性検証のためには「簡便な操作と安価な価格帯が検討できる構成」での評価が必要であった。図 1 に示した試作計測機を用いたソノルミネッセンス挙動の観測は職人的熟練が必要なことや高額なイメージインテンシファイアを用いているため、実用化にはより簡便であり、かつ購入できる価格帯での再構築といった課題が残る。本計測技術のポイントは計測するサンプル水から超音波印加によって生じるソノルミネッセンスの光電子量の全量を如何に精度・再現性よく捕捉できるかである。ソノルミネッセンスを一部のみ捕捉した場合は、結果としてウルトラファインバブルの数密度は実際数より下がる。逆にサンプル水全体

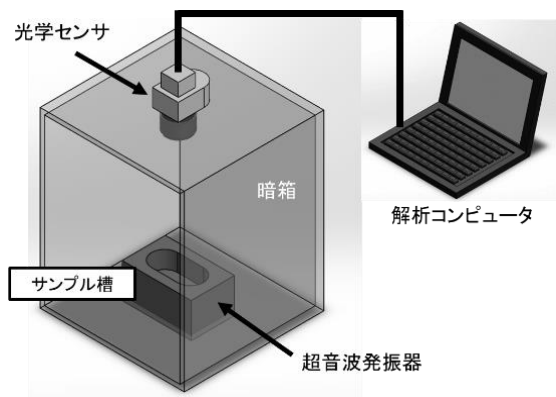


図 1. ソノルミネッセンス挙動を観測できる自作装置

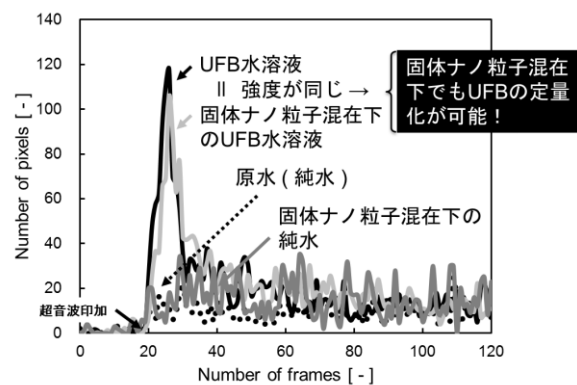


図 2. 図 1 の装置を用いた各溶液におけるソノルミネッセンス強度（ウルトラファインバブル（UFB）水に固体ナノ粒子が混在していても、UFB 水の場合と同程度のソノルミネッセンス強度を示しており、UFB のみを識別して定量計測が可能）

に超音波が印加されなければ、ウルトラファインバブルの崩壊・急激な形状変化も一部しか起こらず、実際数よりも少ない値が算出される。このような課題に対しては、イメージインテンシファイアを用いたシステムでは測定の都度で確認と最適化が可能であったが、例えば安価なフォトンカウンティングユニットを用いた場合では単純に光電子を補足するため、その都度の確認と最適化が難しい。また、簡便な操作性を担保するためには、フォトンカウンティングユニットの固定化が必要なため、「生じるソノルミネッセンスからの光電子量を全量捕捉できる位置合わせ」・「サンプル水全体に超音波を均一に印加させる超音波端子の位置合わせ」、ならびに「それらの条件に最適な超音波周波数」の最大公約数的な最適解が必要となる。本研究ではその最適解の探索を実施し、合わせて現場（オンサイト）での計測が可能といった携行性の獲得についての技術開発にも注力した。

3. 実験

3.1. ウルトラファインバブルの作製

ウルトラファインバブルの作製には液相の旋回流から気相のせん断場が得られる気液せん断方式を用いた。また、液相には超純水を、導入する気相には実用性を考え空気とし、経路上には中空糸フィルターを設置することで空気中に存在する不純物の混入を防止した。さらに、ウルトラファインバブルの作製においては同時に発生するマイクロバブルの浮上分離を十分に待ってウルトラファインバブルのみとした。なお、ウルトラファインバブルの粒度分布および数密度測定にはナノ粒子トラッキング解析法による ZetaView (Particle Metrix) を用いた。

3.2. ソノルミネッセンス挙動の観測

ソノルミネッセンス挙動は、安価な、また利便性や携行性が確保できる市販の暗箱内にフォトンカウンティングヘッドを組み込み観察した（図 3）。また、当該ソノルミネッセンスに關与する可能性があるヒドロキシル (OH) ラジカルの識別を目的に当該ラジカルに起因する 310 nm 付近 (260~400 nm) の波長を選択的に透過するバンドパスフィルターを具備した。なお、超音波周波数は 27~160 kHz の範囲内で種々、受光ユニットの位置は超音波処理箇所での接写を 0 cm とし、1.5 cm、2.5 cm と離してそれぞれ検討した。



図 3. 試作中のウルトラファインバブル計測装置

4. 結果と考察

4. 1. ウルトラファインバブルの粒度分布・数密度

図 4 に作製したウルトラファインバブルの粒度分布を示す。100 nm 近辺にピークを持ち、粒子数としては約 2.3×10^7 個 mL^{-1} のウルトラファインバブルを得た。

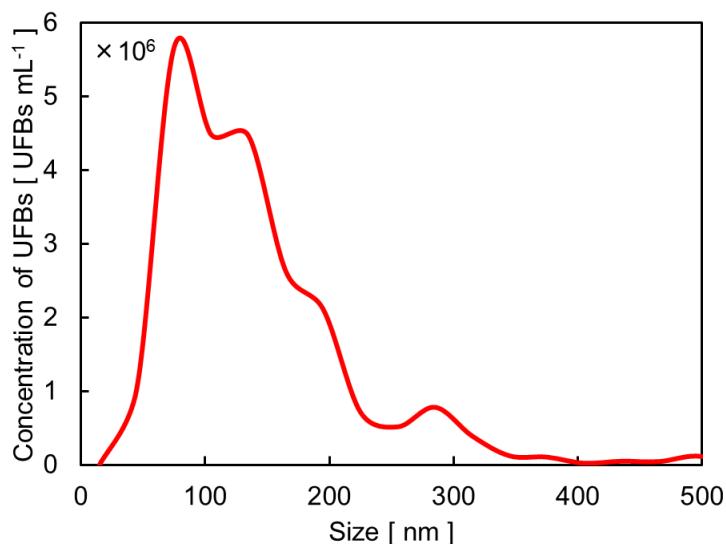


図 4. 使用したウルトラファインバブルの粒度分布

4. 2. ソノルミネッセンス挙動に与える超音波周波数の影響

図 5 にウルトラファインバブル有無のソノルミネッセンス挙動に与える超音波周波数の影響を示す。今回用いたすべての超音波周波数において、ウルトラファインバブル水と原水（超純水）の両方で超音波を印加した瞬間（30 ms）からソノルミネッセンス挙動が確認された。また、その挙動は原水よりもウルトラファインバブル水の方が大きいことから、ウルトラファインバブルの存在がソノルミネッセンス挙動に影響を与えていると考えられる。他方、そのソノルミネッセンス強度は周波数によって変化し、周波数の増加に従い上昇を示すものの、100 kHz を境にして降下に転じた（図 6）。

本研究の目的であるウルトラファインバブルの評価においては原水とウルトラファインバブル水のソノルミネッセンス強度での差分を指標とするため、その差分の大きい周波数がよ

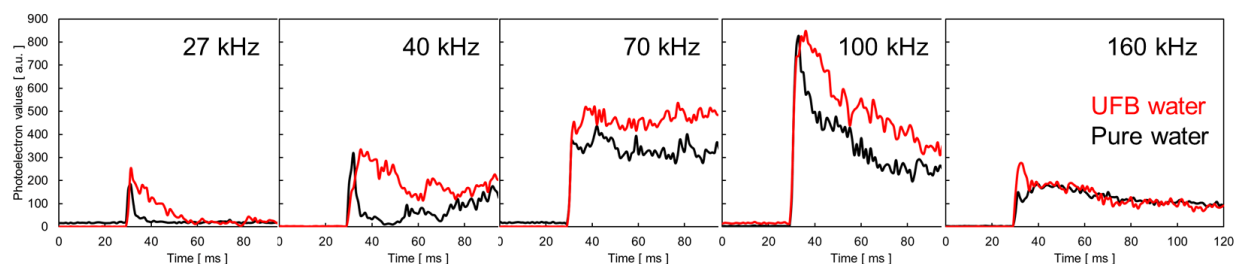


図 5. ウルトラファインバブル有無のソノルミネッセンス挙動に与える超音波周波数の影響（30 ms で超音波印加）

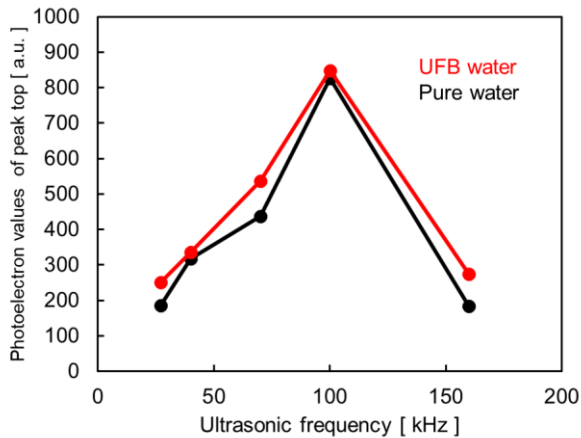


図 6. ウルトラファインバブル有無のソノルミネッセンス挙動のピーク最大値に対する印加超音波周波数の影響

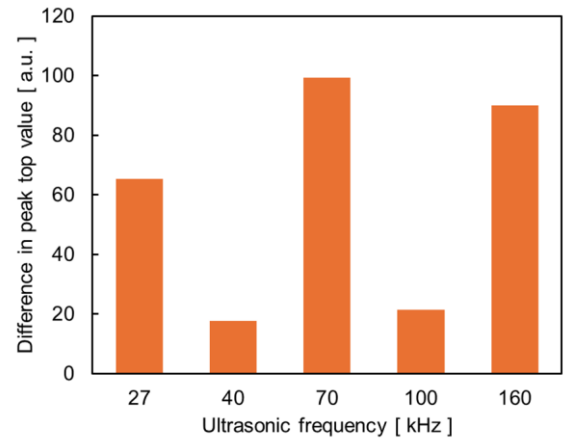


図 7. ウルトラファインバブル有無のソノルミネッセンス挙動のピーク最大値差分と印加超音波周波数の関係

い。そのため、図 6 の原水とウルトラファインバブルのソノルミネッセンスのピーク挙動の差分をとり、周波数に対し整理した（図 7）。結果、27 kHz、70 kHz、および 100 kHz において差分が大きくなった。つまり、ソノルミネッセンス強度としては、図 5・6 に示したように 100 kHz が最も高い一方、本研究の目的としては 27 kHz、70 kHz、および 100 kHz が、さらにソノルミネッセンス挙動の波形からピークとして認識し易い 27 kHz および 160 kHz が適切な周波数と選定される。

4. 3. ソノルミネッセンス挙動に与える受光ユニット位置調整

上記で選定した超音波周波数 27 kHz および 160 kHz のうち、160 kHz を用い、図 3 の測定ユニット内の超音波処理箇所と受光ユニット（フォトンカウンティングユニット）間の距離を接写 0 cm から 1.5 cm、2.5 cm と離して、ウルトラファインバブル有無のソノルミネッセンス挙動を観測した。それらの結果を図 8 に示す。今回調整した距離すべてでソノルミネッセンス挙動と、ウルトラファインバブル有においてその強度が強くなることを確認した一方、すべて

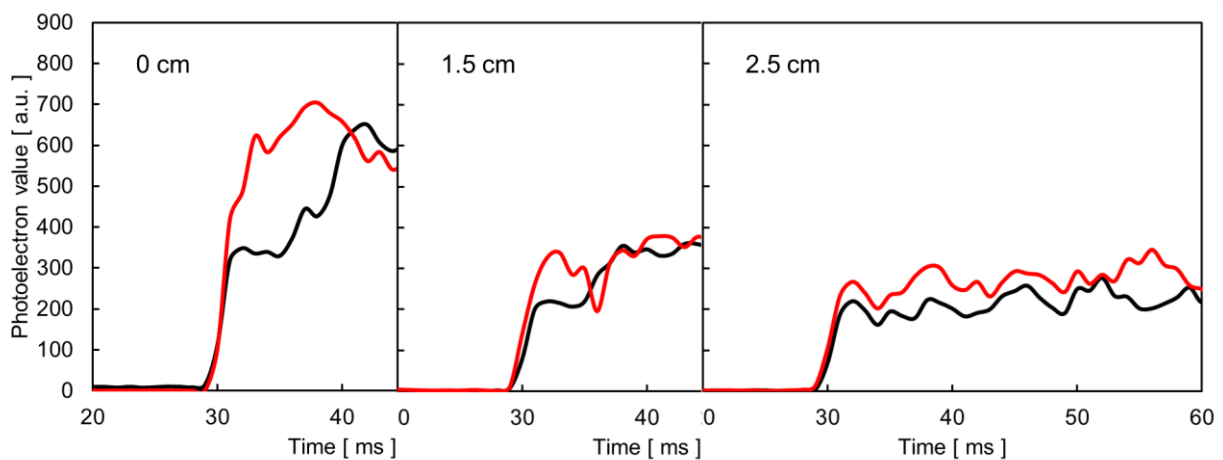


図 8. ウルトラファインバブル有無のソノルミネッセンス挙動の観測に対する受光ユニット位置の影響（30 ms で超音波印加）

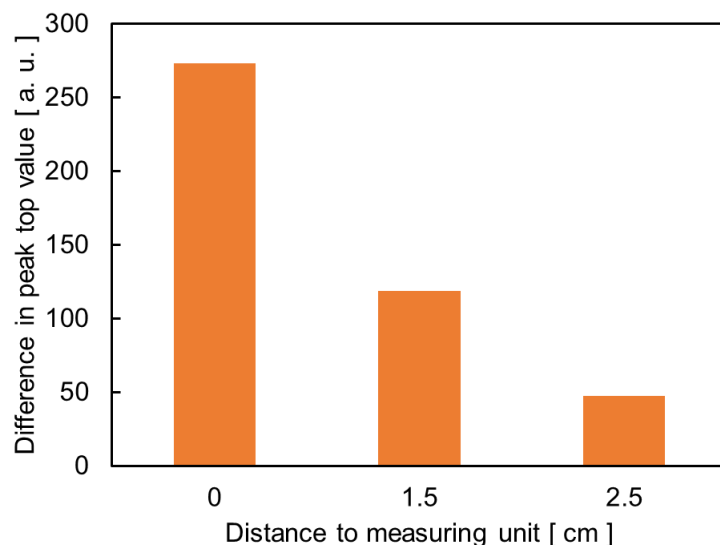


図 9. ウルトラファインバブル有無のソノルミネッセンス挙動のピーク最大値差分と受光ユニット位置の関係

の強度は距離が長くなるにつれて減少した。受光ユニットの受光角度($\theta > 90^\circ$)から考えると、ある程度の距離を確保した方が集光量が多いと推測したが、減衰の影響が強く、接写が本構成では最も良いと確認された。

5. まとめ

本研究では、ソノルミネッセンス強度を指標とした新たなウルトラファインバブル定量計測技術の開発を目的として、構成要素である超音波周波数、および受光ユニット位置調整の最適解を探索した。結果、超音波周波数は 27 kHz および 160 kHz が、受光ユニット位置では接写が最適な解として得られた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) H. Kobayashi, S. Maeda, M. Kashiwa and T. Fujita, “Measurement and identification of ultrafinebubbles by resonant mass measurement method,” Proc. SPIE, 9232, doi: 10.1117/12.2064811, 2014.
- 2) N. Nirmalkar, A. W. Pacek and M. Barigou, “Interpreting the interfacial and colloidal stability of bulk nanobubbles,” Soft Matter, vol.14, pp. 9643-9656, 2018.
- 3) 秦 隆志, 山脇直也, 西内悠祐, 奥村勇人, 赤松重則, “ソノルミネッセンス増強効果を用いるウルトラファインバブルと固体ナノ粒子の識別,” 分析化学, vol. 68, no. 11, pp. 847-852, 2019.