

キーワード：強磁場、弱磁性粒子、磁気アルキメデス分離、多成分分離、空間磁場制御

【背景】

近年、超伝導マグネットの普及により、10 Tを越える強磁場を研究室レベルで容易に発生させることができるようになった。それに伴い、以前は磁場には影響を受けないと考えられてきた常磁性物質、反磁性物質のような弱磁性物質でも、強い磁場の下ではその影響が顕著に現れることがわかってきた。これは、強磁性体だけでなくあらゆる物質に対し、磁場が新たな制御因子となることを意味しており、磁場効果に関する研究が活発化した。強磁場が弱磁性物質に対して及ぼす磁場効果のメカニズムの一つに磁気力がある。磁気力を応用した例として、磁気アルキメデス分離と呼ばれる物質分離手法が近年実用化へ向けて注目されている。従来の磁気分離が磁性の有無により物質を選別するのにに対し、磁気アルキメデス分離は、複数種の物質毎の分離が可能である、応答速度が速いなどの特徴を有する。そのため、リサイクルや成分分析などの分離プロセスへの適用が期待されている。

【磁気アルキメデス分離の原理】

磁気アルキメデス分離は、磁気浮上の原理に基づき行なわれる。磁気浮上は、強磁場を利用することで反磁性物質に鉛直上向きの磁気力を与え、重力とつりあわせることによって実現する。周囲の媒体を調整し、物質に作用する磁気力の効果を相対的に増強することで、必要となる磁場条件を緩和する手法が磁気アルキメデス浮上である。磁気アルキメデス浮上では、より常磁性の大きな物質を媒体として用いることにより、常磁性物質の浮上も可能となる。磁気アルキメデス浮上の条件は、次のように表すことができる。

$$B \text{ grad } B = \frac{\Delta \rho}{\Delta \chi} \mu_0 g \quad \dots(1)$$

ここで、 B :磁束密度、 $\Delta \chi$:周囲媒体と物質の磁化率の差、 $\Delta \rho$:周囲媒体と物質の密度差、 μ_0 :真空の透磁率、 g :重力加速度である。

$B \text{ grad } B$ は超伝導磁石の試料スペースの中で、空間的に変化する。磁化率と密度は物質に固有の物性であるから、複数の物質を一つの媒体中で浮上させると、浮上に必要な $B \text{ grad } B$ の値がそれぞれの物質で異なる。このため、図1の色ガラスの例に見られるように、物質ごとの分離が実現する。



図1 液相中での色ガラスの磁気アルキメデス分離

【目的】

現在まで、磁気アルキメデス分離は、気相中・液相中において 0.1 mm オーダー以上の粒子に対して適用された例が知られる。物質リサイクルや分析への応用を考えた場合、磁気アルキメデス効果を効率的に機能させるには、液相中での分離が有利で、しかも、マイクロメートル粒子に適用できることが望ましい。そこで、本研究では、この磁気アルキメデス分離を、液相中における弱磁性マイクロメートル粒子の分離に適用する手法について検討する。

このためのアプローチとして、本研究では以下の2つの要素についての検討を行なった。

- 1) 磁気アルキメデス分離が液相中のマイクロメートル粒子に適用可能であることの検証
 - 2) 磁気アルキメデス分離の分離分解能向上につながる空間磁場分布の設計
- 1) については、これまで、粒子の凝集や、微細化に伴う磁気エネルギーと熱エネルギーの競合の問題などから、小さな粒子への適用の検討がなされてきていない。しかし、微細な粒子への適用が可能になれば、物質分離のみならず、多成分同時定量分析手法としての利用も期待されるため、これを検討する。また、2) に関しては、 $B \text{ grad } B$ の空間変化を緩やかにすることができれば、磁気アルキメデス分離の際にその分解能の向上につながる。そこで、本研究では、この条件を計算機シミュレーションにより検討する。以上を通して、磁気アルキメデス分離の実用化に資することを目指した。

【実験方法】

本研究では、磁場発生装置として伝導冷却タイプの超伝導磁石 JASTEC 社製 JMTD13C100 を用い

た。直径 100 mm の円筒形室温空間を試料空間として持ち、内部の磁場は図 2 (b)に示すように、ボア軸上のコイル中心位置($z = 0$ mm)で最大 13 T であり、試料空間の両端に向かって次第に減衰する。今回は、この室温ボア空間を地面と鉛直にして使用した。この磁場空間から生じる磁気力は $z = 146$ mm で最大となる(図 2 (c))。実験に使用した粒子と周囲媒体は、表 1 の通りである。粒子には、成分分析プロセスの際、よく用いられているアガロースやシリカなど、表面処理が容易で汎用的に使用される物質を選択した。また、粒子はいずれも反磁性物質であるので、磁気力を増強させるために周囲媒体は常磁性である塩化マンガン水溶液を用いた。各物質の磁化率は SQUID により、密度は定容積膨張法による乾式密度計により計測した。

実験では、表 1 に示した粒子を種々の組み合わせで混合し、液相中で磁気アルキメデス浮上させた際の粒子挙動を観測する。塩

化マンガン水溶液と分離対象物(混合粒子試料)をシリンダーに入れ、あらかじめ励磁した超伝導磁石の試料空間へ導入する。導入後の粒子の挙動は CCD カメラで観測した(図 2 (a))。粒子同士の凝集が強い場合は、必要に応じて、前処理として、溶液の pH 調整、界面活性剤の添加

などの分散処理を行なう。分散性の評価は、 ζ 電位の測定を行った。 ζ 電位とは、液相中での粒子表面と周囲媒体の間に存在する電位差のことである。 ζ 電位が大きいほど粒子表面に存在する電荷の量は多いため、粒子間の電気的な反発力は大きくなり分散性の向上が期待される。

各粒子はあらかじめ単体で磁気アルキメデス浮上させ、その浮上位置を確認しておく。これは、粒子及び周囲媒体の磁化率と密度から、計算によっても確認できる。混合粒子の分離評価は、粒子が分離した後、単体で浮上させた際の浮上位置との比較、及び、採集した試料の光学顕微鏡観察により行なった。

空間磁場制御の検討では、前出の 13 T 超伝導磁石の試料空間中(ボア中)に鉄を配置する方法を検討する。強磁場中に鉄が導入されると、鉄が磁化することにより周囲の空間磁場分布が変化する。鉄の形状・大きさ・設置位置をパラメータとして変化させることにより、目的とする $B \text{ grad } B$ が緩やかに変化する空間磁場を得るための条件を検討した。計算には、有限要素法に基づく磁場解析ソフトを用いた。

【実験結果】

今回、表 1 に示す粒子の種々の組み合わせについて検討したが、50 μm 以上の粒子を使用した場合は、前処理がなくても混合粒子の液相中における磁気アルキメデス分離が可能であることがわかった。

一例として、50 μm のソーダ石灰ガラス粒子と 50 μm のホウ珪酸ガラス粒子を分離させた場合の結果を図 3 に示す。ここでは、周囲媒体として、3 wt%MnCl₂ 溶液を用いている。左側 2 枚の写真は、それぞれの粒子を単体で浮上した場合、右の写真が混合粒子を浮上させた際の結果である。図左の軸は、粒子が浮上した位置近傍の $B \text{ grad } B$ の空間変化を表しており、

それぞれの写真の位置は、実際に超伝導磁石中で粒子

表 1 粒子と周囲媒体の物性

物質	粒径 (μm)	密度 (kg/m^3)	磁化率(-)
アガロース	100	1.55E+03	-9.59E-06
SiO ₂	75	2.27E+03	-1.52E-06
ソーダ石灰ガラス	50	2.80E+03	-8.56E-06
ホウ珪酸ガラス	50	2.63E+03	-6.00E-06
赤色SiO ₂	20	2.31E+03	-1.27E-05
白色SiO ₂	20	2.20E+03	-9.23E-06
周囲媒体			
2wt% MnCl ₂ aq		1.01E+03	2.70E-05
3wt% MnCl ₂ aq		1.02E+03	3.59E-05

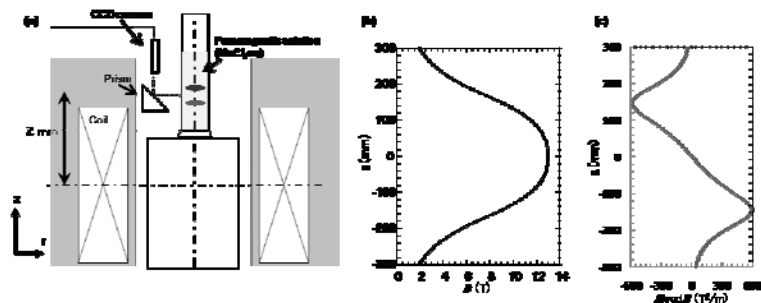


図 2 (a)実験装置概要 (b)磁場分布 (c) $B \text{ grad } B$ 分布

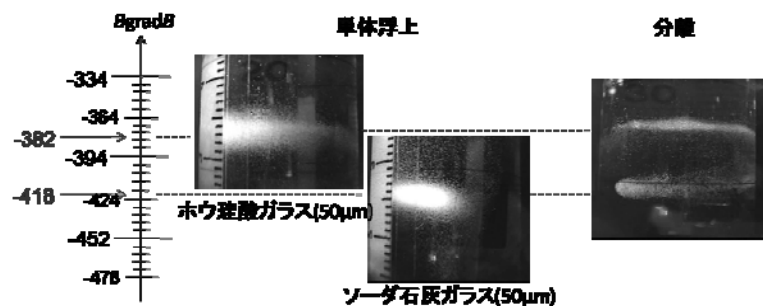


図 3 50 μm 粒子の磁気アルキメデス分離

が浮上した位置と対応するように配置した。右の写真に見られるように、混合した粒子が分離されているのははっきり分かる。分離された試料の浮上位置は、それぞれが単体で浮上した場合と同じで、この2種類の粒子の分離を確認することができる。

粒子混合試料が $20\ \mu\text{m}$ の粒子を含む場合は、凝集の影響が見られ、事前に分散処理が必要であった。この場合の例として、 $2\text{wt}\%\text{MnCl}_2$ 溶液中で $50\ \mu\text{m}$ のソーダ石灰ガラス粒子と $20\ \mu\text{m}$ の赤色シリカ粒子を分離した場合の結果を図4に示す。このケースでは、 pH を 10.08 とし、界面活性剤 $\text{tween}20$ を $0.1\text{wt}\%$ 添加した後、ホモジナイザーにより20分間、 $9\ \text{W}$ の出力で超音波を印加することにより分散性の向上を図ることができた。図3と同様、試料が浮上した位置近傍の $B\ \text{grad}\ B$ の空間変化を左の軸に表し、左上下の写真が単体で浮上させた場合の位置、右が混合粒子を浮上させた場合の写真である。先ほどと同様に分離した各粒子は単体浮上で得られた浮上位置と同じ位置に分離しており、分離を確認することができた。また、各浮上位置で試料を採取し光学顕微鏡で観察した結果、予想された通り、それぞれの位置で色の異なる粒子の存在が確認され、分離が正確に行われていることが確認できた。

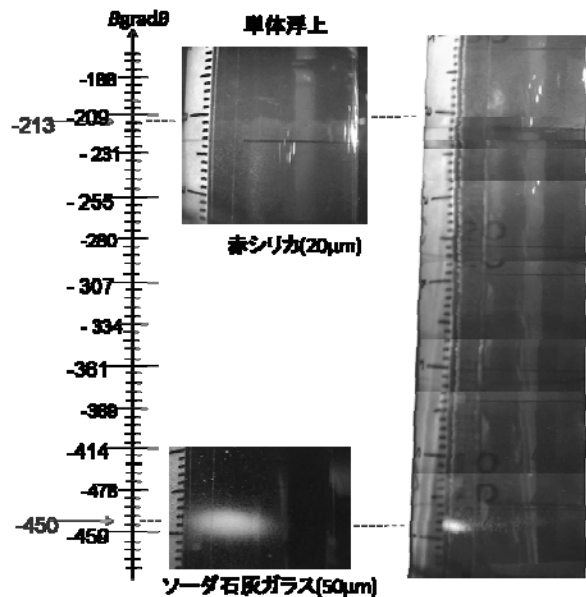


図4 $50\ \mu\text{m}$ 粒子と $20\ \mu\text{m}$ 粒子の分離

以上の結果から、本研究において液相中での弱磁性物質の磁気アルキメデス分離の適用範囲が $20\ \mu\text{m}$ までは有効であることが確認できた。

また、鉄の配置による空間磁場制御の結果例として、外径 $60\ \text{mm}$ 、内径 $30\ \text{mm}$ 、高さ $100\ \text{mm}$ のリング状の鉄の下面を磁場中心から $z = 200\ \text{mm}$ の位置に配置した場合の結果を図5に示す。破線で示した磁性体を配置しない場合の $B\ \text{grad}\ B$ の分布と比較すると、実線で示した鉄リングを配置した場合には、磁気力最大位置 $z = 146\ \text{mm}$ 付近で磁気力が緩やか変化していることが確認できる。図5のケースでは、物性値 $(\Delta\rho/\Delta\chi)$ が 10% 異なる物質同士を分離した場合に、磁性体を配置することで、分離幅が 29% 拡大できる。このように、磁性体をうまく配置することにより、空間磁場分布を制御すれば、物質同士の分離幅を広げることができ、より分解能の高い精密な分離を行うことができると考えられる。

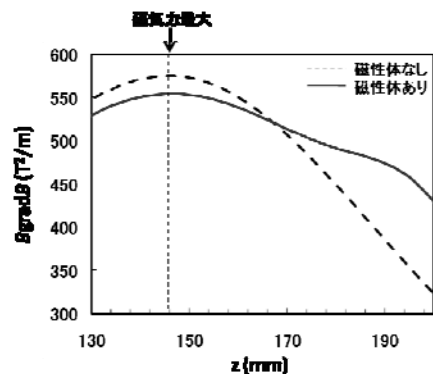


図5 磁性体を配置した場合と

磁性体なしの場合の磁気力分布の違い

【本研究の成果】

本研究では、磁気アルキメデス分離を、液相中における弱磁性マイクロメートル粒子の分離に適用する手法について検討した。実験的に、適用サイズ範囲として、 $20\ \mu\text{m}$ の大きさの粒子までを対象とすることができることを示すことができ、本手法の分離対象となるサイズ範囲を広げることができた。さらに粒子の分散性を向上をはかることができれば、より小さな粒子に対しても分離が可能であると考えられる。

また、磁石中に磁性体を配置することにより、磁気アルキメデス分離の分離分解能を向上させることを示すことができた。本研究で得られた知見を生かすことで、今後、磁気アルキメデス分離手法が、物質分離のみならず、微粒子を用いた化学分析に適用することで新規の多成分同時定量分析手法としても利用できる可能性があると考えられる。