超伝導磁気分離による火力発電所給水中からのスケール除去

廣田 憲之¹, 岡田 秀彦¹, 三島史人², 西嶋茂宏², 秋山庸子³, 松浦英樹⁴, 難波正徳⁴, 関根智一⁵ (物材機構¹、福井工大²、阪大³、(株)四国総合研究所⁴、荏原工業洗浄⁵)

Application of superconducting magnetic separation for the removal of scales from boiler feed water in thermal power plants

N. Hirota¹, H. Okada¹, F. Mishima², S. Nishijima², Y. Akiyama³, H. Matsuura⁴, S. Namba⁴ and T. Sekine⁵ (NIMS¹, Fukui Univ. of Tech.², Osaka Univ.³, Shikoku Research Institute Inc.⁴, Ebara Industrial Cleaning Co. Ltd.⁵)

火力発電は主要な発電手段であるが、二酸化炭素の排出量が多い。このため、火力発電所において発電効 率を向上させれば、発電のための燃料消費量の低減につながり、ひいては、二酸化炭素の排出量の削減につ ながると期待される。火力発電所においては、ボイラーにおいて発生した高温の蒸気はタービン発電機を回 して発電を行ったのち、凝縮して水となり、配管を通じてボイラーに戻る。火力発電所給水配管には鉄系酸 化物スケールの付着が起こり、この酸化物層が熱交換効率を低下させる原因となっている。したがって、ス ケールの付着を低減できれば、二酸化炭素排出量の削減に寄与できると考えられる。スケールは主として酸 化鉄で構成される。鉄は給水配管中の比較的低温部分の壁面から溶出し、200℃以上の高温になる部分でマグ ネタイトとなって、給水配管壁面に付着する。マグネタイトはその磁気的性質を利用して容易に分離するこ とができる。そこで我々は火力発電所給水配管中のスケール除去に高勾配磁気分離技術を適用する方法を検 討している。高勾配磁気分離では強磁性ワイヤーを編んだ網を積層して構成されるフィルターマトリックス を超伝導磁石のボア中を通過する流路内に設置して使用する。マグネタイト粒子は磁化された強磁性ワイヤ 一表面に磁気力によって引き寄せられることで流体中から分離される。本研究プロジェクトでは、火力発電 所ボイラー給水系のどの部分に磁気分離システムを設置するのが適切か、最適なマトリックス構造、磁場条 件、運転条件や手順などについてシミュレーションと実験により検討を行なった。AVT タイプの火力発電所 の場合、温度 200℃、流量 400-500 m³/h、圧力 20 atm の高圧ドレインと呼ばれる場所が適切な設置場所と 考えられることがわかった。バッチ式の高温高圧実験、常温常圧大流量の循環式実験を通して、マトリック スに必要な条件を検討した。当日はこれらの検討結果の詳細を報告する。

謝辞

本研究の一部は国立研究開発法人 科学技術振興機構(JST) 先端的低炭素化技術開発(ALCA)のグラント番号 JPMJAL1304 を受けて実施したものである。

磁気マーカーのクラスタ形成を利用した 洗浄工程不要の免疫検査法の開発

秋吉一輝、五藤仁哉、吉田敬、笹山瑛由、圓福敬二、原美里* (九州大学、多摩川精機*)

Wash Free Detection of Biological Targets Utilizing Cluster Formation of Magnetic Markers K. Akiyoshi, J. Goto, T. Yoshida, T. Sasayama, K. Enpuku, M. Hara* (Kyushu University, Tamagawa Seiki*)

<u>はじめに</u>

免疫検査とは血液検査などの医療診断において、疾患由来の蛋白質や病原体などのバイオ物質(抗原)の 有無や量を測定する方法である。磁気マーカーを用いた免疫検査法では、ブラウン磁気緩和現象を用いるこ とにより、バイオ物質に結合した磁気マーカー(Bound markers)と未結合マーカー(Free markers)を磁気的 に識別できる。このため、従来の光学的手法で必要とされてきた B/F 分離のための洗浄工程を省いた迅速な 検査が可能となる。今回、磁気マーカーとバイオ物質の結合により磁気マーカーのクラスタを形成させる手 法を導入し、このクラスタを用いた洗浄工程不要の検査法を開発した。

<u>実験方法</u>

Fig.1に磁気的免疫検査法の原理を示す。本研究では、バイオ物 質として C-反応性蛋白質(CRP)を用いており、磁気マーカーは C6cc 抗体付き FG ビーズと C2 抗体付き FG ビーズ(多摩川精機) を用いた。CRP 及び2種類の磁気マーカーを溶液中で1時間反応 させることで、Fig.1に示すように、CRP を介して磁気マーカーが クラスタを形成する、これが結合マーカーとなる。なお、溶液中 には結合していない磁気マーカー(Free markers)も共存する。

粒子のブラウン緩和時間 τ_B は粒子の直径により決まり、動的光 散乱法により計測した結合マーカー(クラスタ)の直径は $d_{HB} > 1 \mu m$ であるため、緩和時間は $\tau_{BB} > 0.4 s$ となる。一方、未結合 マーカーの流体力学的直径は $d_{HF} = 160 nm$ であり、緩和時間は $\tau_{BF} = 1.6 ms$ となる。

この緩和時間の違いにより、 $f >> 1/\tau_{BB}$ となる周波数の交流磁 界を印加した場合には、結合マーカーからは磁気信号が発せら れず、未結合マーカーからのみ信号が発せられる。従って、B/F分離を磁気的に行うことが可能となる。実験では振幅 4 mT、周 波数 330Hz の励起磁界を印加し、検出コイルにより検出した第 三高調波 (f = 990 Hz)を測定信号とした。

<u>実験結果</u>

Fig. 2 に CRP の検出結果を示す。図の横軸は CRP の濃度 ϕ_{CRP} である。図の縦軸は第三高調波信号の減少率gを示す。ここで減少率gは、CRP がない状態の測定信号 $V_0(\phi_{CRP}=0)$ から各 CRP 濃度の測定信号 $V(\phi_{CRP})$ を引いた値を V_0 で割った値である。図 に示すように、減少率は CRP 濃度とともに増加し、両者には良 い相関が得られた。最小の検出限界は 0.1 ng/mL となった。こ の結果は、洗浄工程なしで CRP の検出が可能なことを示してお り、本手法の有効性が示された。



Fig. 1. Wash-free detection of biological targets using cluster formation of magnetic markers.



Fig. 2. Wash-free detection of CRP. Reduction of 3^{rd} harmonic signal is shown when concentration of CRP is changed from 0.1 to10 ng/mL.

スイッチ磁界に対する磁性ナノ粒子の応答性を利用した細菌検出

高橋隼之介*,トンタットロイ*,小野寺英彦**,沖田和彦**,薮上信*,**,横田琴音*,**,

古谷真衣子*, 金高弘恭*, 三浦由則***, 高橋英樹***

(*東北大学,**東北学院大学,***ジーエヌエス有限会社)

Measurement of bacteria using magnetic beads by switching magnetic field.

S. Takahashi*, L. Tonthat*, H. Onodera**, K. Okita**, S. Yabukami***, K. Yokota***, M. Furuya*, H. Kanetaka*,

Y. Miura***, H. Takahashi***

(*Tohoku University, **Tohoku Gakuin University, ***JNS Co., Ltd.)

<u>1 はじめに</u> スイッチ磁界に対する磁気ビー ズの応答性から抗原抗体反応により培養したう蝕菌 等を検出した。

2 計測方法 Fig.1は試作システムの構成を示 したものである。本システムは容器、回転機構、磁 石および励磁コイル、磁気ビーズからの漏れ磁界を 検出する磁界センサ(ジーエヌエス製 MI センサ) から構成される。試料は永久磁石 (NdFeB 磁石,4mm ×4mm×1mm) で約 600 秒間着磁され、永久磁石を 取り除いて 54 回転する(回転速度は 100 degree/sec)。 励磁コイルにより周回毎にスイッチ磁界により磁性 ナノ粒子をスイッチし、段階的に磁界を増加させる。 コイルによる毎回の着磁時間は 10 秒~30 秒程度、 磁界強度は最大10mT程度とした。容器は周回して 磁界センサで磁性ナノ粒子の漏れ磁界を検出して、 細菌との結合の違いによりスイッチ磁界に対する磁 性ナノ粒子の応答性が異なることから細菌数を検出 する。

<u>3 計測結果</u> Fig. 2 は培養菌の検出結果を示したものである。Protein A が添加された磁性ナノ粒子 (Nanomag-D, 平均粒径 0.5 µm¢)と1次抗体 (Anti-S. mutans antibody あるいは Anti-P. gingivalis antibody) を結合させた後、う蝕菌 (S. mutans) あるいは歯周病菌 (P. gingivalis) と抗原抗体反応をさせた。細菌の濃度を変化させてスイッチ磁界に対して磁性ナノ 粒子が磁化反転する際の磁束密度を縦軸に表した。

S. mutans あるいは P. gingivalis の濃度が高くなるに 従って、磁性ナノ粒子の磁化反転に必要な磁束密度 が高くなることから、細菌濃度、細菌数が計測可能 であると考えられる。また細菌濃度については 10⁴ CFU/ml 程度までの検出が可能であり、実用化されて いる別評価方法に比較して同程度かより高感度であ ることがわかる²⁰。健常者および高齢者施設入居者 の口腔細菌を検出しており、学術講演会では報告予 定である。

<u>謝辞</u> 本研究の一部は JST COI TOHOKU プロジェク

トの研究成果である。本研究の一部は JST ASTEP の 成果である。

<u>参考文献</u> 1) W.F. Brown, J. Appl. Phys. 34, 1319 (1963). 2) 細菌カウンタカタログ(パナソニック).



Fig. 1 Schematic view of the sensor.



Fig. 2 Magnetic flux density when the magnetic nanoparticles are reversed as a function of density of bacteria.

MPI における未結合粒子と結合粒子の識別手法の開発

東大路、野口裕希、吉田敬、圓福敬二 (九州大学)

Development of the discrimination method of mobile and immobilized magnetic nanoparticles in MPI Oji Higashi, Yuki Noguchi, Takashi Yoshida, Keiji Enpuku

(Kyushu University)

1 はじめに

近年、磁気応用による医療診断技術が注目されており、その中の一つに磁気粒子イメージング(MPI)が挙げ られる。本研究では、MPIで用いられる磁気ナノ粒子 MS1 において、検査対象と結合した粒子を「固相サン プル」、未結合の粒子を「液相サンプル」として疑似的に再現し、それぞれの高調波信号特性の違いにより両 者の識別を行うことを目指した。

2 原理

2.1 高調波磁化特性

MPIで用いられる直流傾斜磁界に対する、高調波の信号特性を利用して識別を行う。液相サンプルと固相サンプルでは、磁気緩和に違いが生じるため、直流傾斜磁界に対する信号の減衰に差異が生じる。

本研究では、固相サンプルの磁化容易軸を交流励起磁界と同じ方向に揃え、また検出信号として第三,第五高調波を用いることで、精度の高い状態識別を目指した。

2.2 画像再構成

第三、第五高調波の検出信号 v_{3rd} と v_{5th} から、液相及び固相サンプルの空間分布 c_{liq} と c_{sol} を再構成する手法 として、以下に示す NNLS(Nonnegative Least Squares)法を用いる。

$$\begin{pmatrix} v_{3rd} \\ v_{5th} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} A_{liq3rd} & A_{sol3rd} \\ A_{liq5th} & A_{sol5th} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{liq} \\ c_{sol} \end{bmatrix}$$
(1)
$$\begin{bmatrix} A_{liq3rd} & A_{sol3rd} \\ A_{liq5th} & A_{sol5th} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{liq} \\ c_{sol} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} v_{3rd} \\ v_{5th} \end{bmatrix} \|^2 + \lambda \left\| \begin{bmatrix} c_{liq} \\ c_{sol} \end{bmatrix} \right\|^2 \to min$$
(2)

ここで、A_{liq3rd},A_{sol3rd}は、液相・固相サンプルの第三高調波 PSF(Point Spread Function)、A_{liq5th},A_{sol5th}は、液相・ 固相サンプルの第五高調波 PSF である。

3 実験結果

サンプル容器のサイズは、直径 6 mm、深さ 13 mm の物を使用した。液相サンプルは MS1 を 10.8 µL に精製水 139.2 µL 加えて作成し、固相サンプルは MS1 を 10.8 µL にエポキシ樹脂 180 mg 混ぜ合わせ て作成した。

本研究では液相サンプルを(x,y) = (7 mm,0 mm)に 置き実験を行った。測定条件は交流励起磁界の振 幅 3.5 mT、周波数 3 kHz、直流傾斜磁界が x 軸方 向に 1 mT/mm、y 軸方向に 2 mT/mm とした。



Fig1.に示すように、高調波信号特性を利用することで、状態識別が行えていることが分かる。固相サンプルと液相サンプルを同時に配置し、イメージングを行った結果についても報告する予定である。

参考文献

 Yoshida, Takashi, et al. "Effect of alignment of easy axes on dynamic magnetization of immobilized magnetic nanoparticles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 427 (2017): 162-167.

磁気センサアレイによる磁気ナノ粒子トモグラフィの開発

笹山 瑛由、吉田 敬 (九州大学)

Magnetic nanoparticle tomography using magnetic sensor array Teruyoshi Sasayama, Takashi Yoshida (Kyushu University)

1. はじめに

ナノメートルサイズの磁気ナノ粒子を高分子でコーティングし、その表面に検査試薬や薬剤を固定したも のは磁気マーカーと呼ばれる。その磁気マーカーを体内に注入し、磁気マーカーからの磁気信号を検出する ことにより、癌等の疾病領域を高感度・高分解能に画像化する磁気粒子イメージング(MPI)が医療診断にお いて注目されている。MPI は強い傾斜磁場を用いることで空間分解能が高くなるが、人体スケールで実現し ようとすると、その傾斜磁場を生成することが困難なことが課題なっている。

一方、心磁図や脳磁図は体内で自発的に生成された磁界を磁気センサアレイで計測する手法がある。これ らの特長として、時間分解能が高い他、磁気センサーを高密度に配置することにより空間分解能を高められ る。また、人体を覆うような傾斜磁場コイルは不要となる。そこで、本稿では、傾斜磁場コイルを用いず磁 気センサアレイを用いて磁気ナノ粒子の分布を可視化する手法(磁気ナノ粒子トモグラフィ)を提案する。

2. 方法

図1に開発している磁気ナノ粒子トモグラフィシステムを示す。1個の大きな励磁コイルの内側に16個の 小さな検出コイルを配置している。励磁電流の周波数は 5400 Hz とし、振幅は 1, 2, ..., 20 A と変化させて、 磁気ナノ粒子より得られる磁界データを増加させた。検出コイルの電圧を A/D コンバータで計測し、磁気ナ ノ粒子から生ずる第3高調波の磁界信号を高速フーリエ変換により取得した。磁気マーカーは、MPIの研究 でも広く用いられている Resovist (富士フィルム RI ファーマ製)を用い、それをグリセロールで固相化した サンプルを用いた。まず、サンプルを自動ステージで走査しシステムファンクションを生成した。次に、サ ンプルを複数配置して磁界計測を行い、その計測結果と事前に取得したシステムファンクションを用いて逆 問題を解き、サンプルの位置を推定した。なお、励磁コイルとサンプルとの距離は 30 mm とした。

3. 結果

図2に、2個サンプルを配置した時の、逆問題解析によるサンプル位置の推定結果を示す。図より、2個の サンプル位置を区別して推定できていることから、本提案手法が有効であることがわかる。



謝辞:本研究はJSPS 科研費(19K14996)および公益財団法人マツダ財団助成による。





Fig. 2 Estimated distribution of the magnetic nanoparticle concentration

振動磁場中における酸化鉄ナノ粒子分散液の磁気誘起直線二色性

諏訪雅頼、魚谷明良、塚原聡 (大阪大学)

Magnetic linear dichroism of iron oxide nanoparticle suspension under alternating magnetic field Masayori Suwa, Akira Uotani, Satoshi Tsukahara

(Osaka Univ.)

はじめに

振動磁場中における磁気ナノ粒子(Magnetic nanoparticle, MNP)の配向・回転運動は、磁気粒子イメージン グの精度やハイパーサーミアの発熱効率に影響を及ぼす。また、MNPの流体力学径の変化を利用したバイオ アッセイや、MNPをプローブとしたナノレオロジー測定など、MNPの回転を利用した新手法も考案されて いる。我々は以前の研究¹⁾で、振動磁場中で MNP分散液の吸光度を Faraday 配置で測定したところ、その時 間変化から MNPの配向・回転運動が観測できることを実証した。これは測定した MNPの磁化容易軸と光軸 が平行で、光の進行方向(即ち磁場の方向)に光軸が配向するためである。しかし、流体力学的に取り扱い が容易な球状の MNPを測定した場合、吸光度変化が非常に小さく解析が困難であった。そこで本研究では、 磁場と光を垂直とする Voigt 配置により磁気誘起直線二色性の直接測定を試みた。

実験方法

Fig.1 に磁気誘起直線二色性測定装置を示す。以前と同様に、LCR 回路の放電で得られる減衰振動磁場を利用した。回路内のキャパシタを交換することで、27 kHz~180 kHz の間で離散的に周波数を変えた。Voigt 配置に設定するためスプリット型の空芯コイル(ボア径 10 mm ¢)を作製した。MNP分散試料は光路長 3 mmの石英光学セルに入れ、コイル内に設置した。光源には波長 405 nmのレーザ光を用い、入射偏光角を磁場に対して 45°に調節した。ウォラストンプリズムで透過光を 0°と 90°の直線偏光に分離し、その差分をバランス検出器により測定した。得られたシグナルから、試料内の磁気誘起二色性による偏光角変化を見積もった。試料として、粒径 10 nm ~ 25 nm のマグネタイト MNP 分散液(Sigma-Aldrich)を測定した。

結果と考察

Fig.2 に減衰振動磁場印加に伴った直径 10 nm の MNP 分散液中の偏光角変化を示す。MNP はほぼ球 形で個々の MNP の二色性が小さいため、以前の吸 光度変化測定系では質の良い信号が得られなかっ たが、本研究では直線二色性の直接観測により高感 度化に成功し、明瞭な信号が観測できた。さらに、 偏光角変化から MNP 容易軸の平均角を見積もり、 MNP の配向・回転運動の粒径依存性を調査した。



Fig.1 The illustration of the experimental setup for magnetic linear dichroism measurement under oscillating magnetic field.



Fig.2 Typical waveform of polarizing angle change $\Delta \Theta$ in MNP suspension (a) under the damped oscillating magnetic field (b).

参考文献

1) M. Suwa, A. Uotani, S. Tsukahara, J. Appl. Phys. 125, 123901 (2019).