

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21245020

研究課題名（和文） 氷を機能性材料とする計測化学の展開

研究課題名（英文） Analytical Chemistry with Ice as Functional Material

研究代表者

岡田 哲男 (OKADA TETSUO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：20183030

研究成果の概要（和文）：

氷および電解質などをドープした氷を機能性材料と位置付けて、種々の計測法を展開した。たとえば、共存液相をリアクタとして用いると、1 μm オーダーの液相中に閉じ込められた 1000 個程度のマグネシウムイオンを検出可能であり、凍結による濃縮と平衡移動による高感度計測が可能であった。また、これらの研究を通じて、ドープ氷中の共存液相では種々の反応が著しく促進され得ることを見出した。これらの分子的起源を明らかにすることを目指し、X 線吸収微細構造を用いて、氷表面、内部でのイオンの状態解析を行い、周辺構造を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Various analytical methods, including chromatography, microreactor etc, have been developed with ice and salt-doped ice as functional materials. We can, for example, detect 1000 magnesium ions confined in a liquid inclusion with a diameter of 1 μm using salt-doped ice as a microreactor. This strongly suggests that sensitive analyses are possible with salt-doped ice as a platform for microreaction. These analytical studies have revealed that some reactions are remarkably facilitated in a liquid phase coexistent with ice. In addition, X-ray absorption fine structural analyses have revealed the difference in the hydration structure of ions between in bulk doped ice and on its surface.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	23,000,000	6,900,000	29,900,000
2010 年度	10,700,000	3,210,000	13,910,000
2011 年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
年度			
総計	37,600,000	11,280,000	48,880,000

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：複合化学/分析化学

キーワード：氷、物質分離、計測、マイクロリアクタ、共存液相

1. 研究開始当初の背景

氷は最も身近な物質“水”の一形態である。魅力的な物性をもっており、長年多方面から研究されているが、未解明現象が少なくない。たとえば、水の凍結過程や低温物性の精密な

測定研究例は多いが、非平衡過程を含む Mpemba 効果（熱水が冷水より早く凍結する現象）のような単純に見える現象すら十分には理解されていない。氷が関与する界面については理解できていないことがさらに多く、

実験的研究例が極めて少ない。研究代表者らは、氷を固定相とするアイスクロマトグラフィーを開発し、種々の物質分離が可能であることを示すと共に、氷と有機溶媒の界面における物質の吸着の評価や氷表面液層の厚さの測定が可能であることを示した。つまり、氷を用いる分離手法が、物質分離にとどまらず氷が関与する界面化学の評価手段として有効であることを明らかにした。さらに、氷中に不純物が含まれると、熱力学的に予想可能な組成をもつ液相が出現する。この液相の大きさや化学的な特性は未知であり、さらにはそれを積極的に計測に生かした例はない。これらの点に鑑み、本研究では氷の特性を利用した計測科学研究を展開すると共に、それを通じて氷の関与する化学を解明することを目指した。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下の通りである。

- (1) 氷を機能性環境調和材料と位置づけることによって、その物理的・化学的特徴を生かし、分離、分光計測などの新たな方法論を展開する。
- (2) 氷を用いる計測科学展開を通じて、氷に関わる新現象や新機能を見出し、その分子過程を解明する。
- (3) 化学や物理にとどまらず気象学、地質学、天文学、エネルギー・環境科学、生命科学など多くの分野で注目されている氷の科学の解明に寄与し、氷の学術研究を促進すると共に、これら周辺分野の進歩に寄与する

3. 研究の方法

以下の方法を用いて研究を遂行した。

- (1) アイスクロマトグラフィー
- (2) 共晶点蛍光顕微鏡を用いるドープ氷マイクロリアクタ
- (3) X線吸収微細構造(XAFS)
氷温度は低温恒温槽またはペルチェ上で制御した。(1)と(2)は主に研究代表者の研究室において、(3)は高エネルギー加速器研究機構放射光科学研究施設で行った。

4. 研究成果

(1) アイスクロマトグラフィー

本研究におけるアイスクロマトグラフィーの研究成果を以下に要約する。

①分配・吸着制御

塩などをドープした氷固定相を用いると、氷表面への吸着に加えて共存液相への分配が保持の制御因子になる。共存液相への分配は、アイスクロマトグラフィーの実験条件において相図から計算される共存液相の体積と、溶質の分配係数により評価可能である。また、共存液相の体積が小さいときには氷の表面積は一定であると見なすことができる。

したがって、この両者からアイスクロマトグラフィーの保持を予測できる。NaCl, KCl ドープ氷固定相に対する、ヒドロキノンとレゾルシノールの保持因子(プロット)とその計算値(曲線)の温度依存性を図1に示す。いずれの溶質についても両者は良く一致しており、基本的にこの概念で保持の予測と制御が可能である。しかし、KClの共晶点である -10.6°C 以下においても、連続的に保持が変化しており、過冷却領域でも共晶点以上の温度から共存液相が連続して存在することが示唆された。

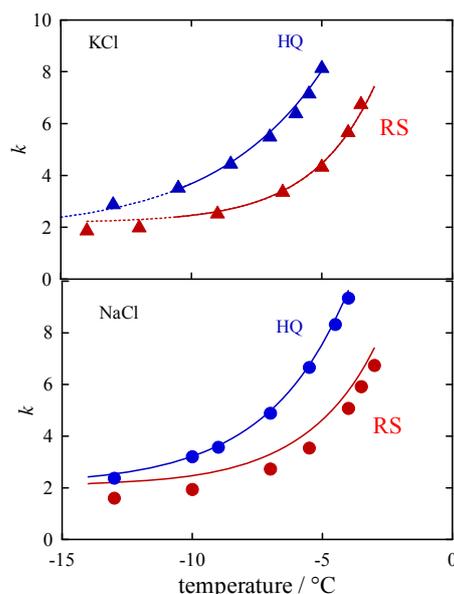


図1 KCl、NaCl(40mM)ドープ氷固定相へのヒドロキノン(HQ)およびレゾルシノール(RS)の保持(プロット)とその計算値(実線)

②クラウンエーテルの錯生成特異的促進

①の例と同様にクラウンエーテルについても検討したところ全く異なる結果が得られた。図2に NaCl ドープ氷固定相を用いた際のクラウンエーテルの保持と、錯生成を考慮した分配係数による計算値(点線)を示す。両者には大きな隔たりがあり、共存液相内で特異的に錯生成が促進されていることが示唆された。実験値を説明するには、氷共存液相中でクラウンエーテルの錯生成が 10^4 倍程度にまで増加していると考えられることがわかった。これは氷と共存する液相が通常の水とは異なる物性を持つことを強く示唆する結果である。

③キラルアイスクロマトグラフィー

シクロデキストリン(CD)をドープした氷固定相により、光学分離が可能であることを見出した。CDの光学認識は高極性媒体中で起

きるために、CDのみをドーブした氷では光学認識は起きない。しかし、塩とCDを同時にドーブすると、CDは共存液相に溶解し、光学認識が起きる。図3に分離例を示す。吸着や液相への分配を考慮したモデルを構築し、検討したところ、共存液相内で1:1および1:2の錯体が生じており、錯生成は水溶液相に比べて2-3倍程度大きくくなっていることがわかった。この例も②と同様共存液相の特異的物性を支持するものである。

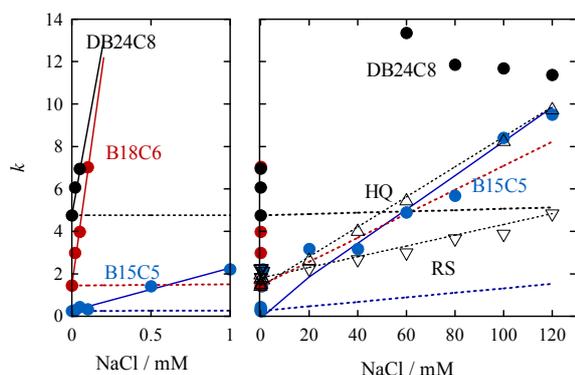


図2 NaC ドープ氷固定相へのクラウンエーテルなどの保持。点線：分配係数からの予測。実線：直線近似(この直線から錯生成定数を計算可能)

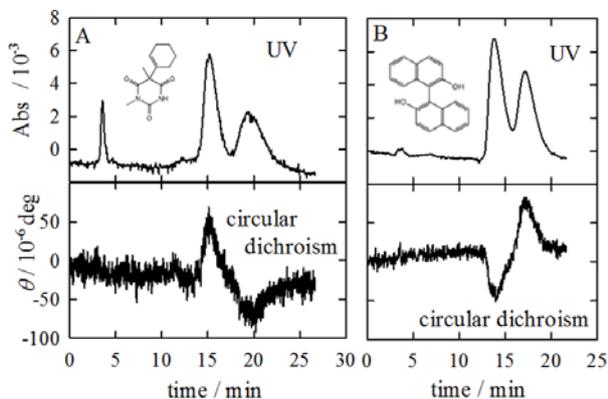


図3 β CD ドープ氷を用いるヘキサバルビタール(A)とビスナフトール(B)のキラルアイスクロマトグラム

(2) ドープ氷マイクロアクタ

①共存液相の大きさ制御

共焦点蛍光顕微鏡を用いて電解質ドーブ氷中に生じる液相の大きさを評価した。直接観察では正確な大きさがわからないので、フルオレセイン (FL) を塩と共にドーブし、FLからの蛍光強度を計測して大きさを決定し

た。図4にKClドーブ氷の例を示す。共存液相の大きさはサブ μm から数 μm であり、温度または電解質濃度の増加と共に大きくなる傾向が見られた。いずれの条件においても蛍光強度の相対標準偏差は1%以下であり、極めて再現性良く大きさのそろった液相を調製できることが明らかになった。

また、液相の大きさはドーブする塩によっても多少変化し、塩化物塩では、水和の強い陽イオンの方が大きくなる傾向にあった。

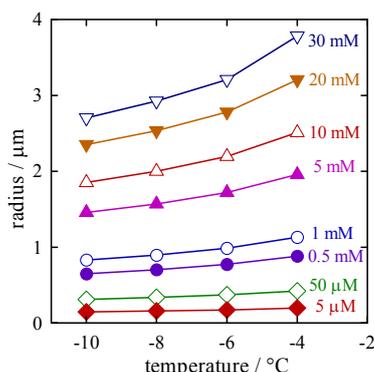


図4 KCl ドープ氷に生じる液相の大きさのKCl濃度、温度依存性

②マイクロリアクタ

①で大きさを評価した液相中での反応を行い、マイクロリアクタとしての電解質ドーブ氷の特性を明らかにすることを目指した。KCl ドープ氷をプラットフォームとして、マグネシウムイオンとオキシンスルホン酸錯体の蛍光を測定した。マグネシウムイオンとオキシンスルホン酸が液相中に濃縮されて濃度が高くなり、さらに濃縮により錯生成平衡が生成側に移動するために、極めて高感度に計測することが可能であった。一つの液相当たり 1000 個程度のマグネシウムイオンを検出することができた。

また、オキシンスルホン酸の代わりにオキシンを加えると凍結前と凍結後で蛍光特性が変化することを見出した。詳細は未解明であるが、(1)②と同様氷と共存する液相の特異物性であると考えており、今後詳細な検討を加える予定である。

(3) X線吸収微細構造(XAFS)

①ドーブ氷バルクと表面でのイオンの局所構造

上述の通り、電解質ドーブ氷に関連して種々の特異的反応や物性を見出した。この原因の一つとしてイオンの水和構造がバルク水と異なることが考えられた。そこで、電解質ドーブ氷を試料としてXAFS測定を行った。

プローブとしてはこれまで研究代表者らのグループで計測の実績のある臭化物イオンを用いた。RbBr ドープ氷の共晶点は -12°C であり、この温度を境に臭化物イオンの構造がどのように変化するかを高エネルギー加速器研究機構のビームラインを利用して測定した。

図5にスペクトルの例を示す。このスペクトルの解析から、図6に示すように、氷内部に存在する臭化物イオンの構造は、共晶点を境にRbBr結晶から水和イオンへと変化した。しかし、氷中の水和イオンの第一水和圏構造はバルク水中と全く同じであった。また、RbBrの濃度が低いときには構造転移温度が共晶点からずれること、共晶点以下の温度でも水和イオンが相当量存在することなどが明らかになった。

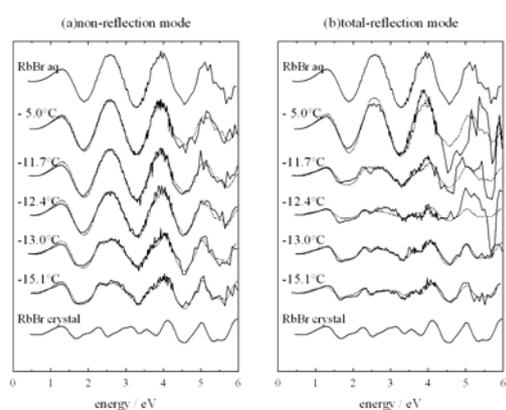


図5 バルクの RbBr ドープ氷(左)と表面(右)での Br-K XAFS スペクトル

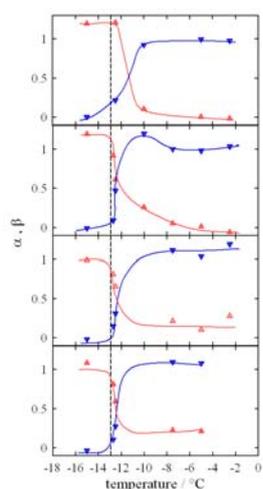


図6 共晶点付近での臭化物イオンの局所構造の温度変化。上から 50、250、500、750 mM RbBr ドープ氷における RbBr(Δ)および水和臭化物イオン(\blacktriangledown)の割合。

さらに、氷表面での全反射を利用して、ド

ープ氷表面と内部でのイオンの局所構造、共晶点温度付近での変化を追跡した。擬似液層の存在と考え合わせると、表面の方がより低い温度で融解すると予想されたが、実測では表面の方が乾燥しており、イオンの水和が進行しづらいことがわかった。また、表面の XAFS スペクトルは内部のものと異なることがわかった。解析の結果、RbBrの結晶のRb側から水和が進行すると考えるとスペクトル構造が説明できることがわかった。

②過冷却液相の存在とイオンの局所構造の動的変化

①で述べたように低濃度の塩をドープした氷では、共晶点以下でも水和イオンが存在することがわかった。この状態のイオンを長時間測定し続けると、図7に示すように水和状態から塩に転移することを見出した。これは過冷却状態で共存液相が存在し、熱力学的に不安定な水和イオンが摂動により塩に変化するものと解釈できる。

この他凍結して生じる塩の結晶の大きさをX線小角散乱で測定し、1つの塩結晶は数nm程度の大きさであり、それらが 10^6 - 10^8 個程度集合して液相の種結晶を形成していることなどを明らかにした。

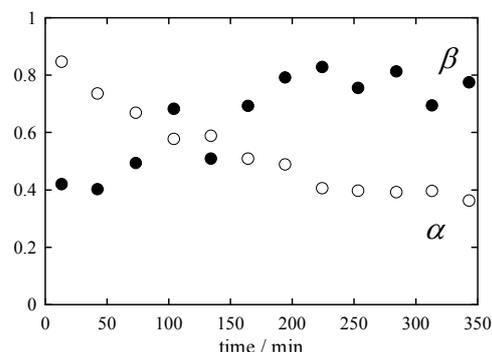


図7 0.5 mM RbBr ドープ氷中の臭化物イオンの局所構造の時間変化。 α : RbBr 結晶中の臭化物イオン、 β : 水和臭化物イオンの割合。

以上、本研究では氷を機能性材料として分離や計測の方法を開発すると共に、それを通じて氷が関与する新しい化学の側面を開拓することができた。しかし、共存液相の物性は未解明である。共存液相中での未知の特異反応がさらに多数あるものと推測される。これらに関する知見を蓄積しつつ、氷と共存する液相の特性を明らかにし、それを高感度、高選択的な分子認識や分離に生かすことが今後求められると考えている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計 25 件)

1. Hydration of Ions and Salt Crystallization in Liquid Phase Coexistent with Ice at Temperature below Eutectic Point, Makoto Harada, Yuiko Tasaki, Hui Qu, and Tetsuo Okada, *RSC Advances*, **2**, 461-466 (2012) 査読有
2. Wide-Bore Capillary Hydrodynamic Chromatography with ICP-MS Detection for Evaluation of Lanthanide Uptake by Molecular Aggregates, Ryoji Umehara, Hidekazu Miyahara, Akitoshi Okino, Makoto Harada, and Tetsuo Okada, *Analytical Sciences*, **28**, 359-365 (2012) 査読有
3. Molecular Rearrangement in a Zinc Stearate Langmuir Film Dependent on a Film Preparation Method Studied by Using Polarization-Modulation Infrared Reflection Absorption Spectroscopy and X-ray Absorption Fine Structure, Maiko Muro, Makoto Harada, Tetsuo Okada, and Takeshi Hasegawa, *Journal of Physical Chemistry B*, **116**, 3148-3154 (2012) 査読有
4. Up to Four Orders of Magnitude Enhancement of Crown Ether Complexation in Aqueous Phase Coexistent with Ice, Yuiko Tasaki and Tetsuo Okada, *Journal of American Chemical Society*, **134**, 6128-6131 (2012) 査読有
5. Anisotropic Light Absorption by Localized Surface Plasmon Resonance in a Thin Film of Gold Nanoparticles Studied by Visible Multiple-Angle Incidence Resolution Spectrometry, Akiyoshi Kasuya, Yuki Itoh, Tetsuo Okada, Masatoshi Osawa, Yukina Takahashi, Emiko Kazuma, Tetsu Tatsuma and Takeshi Hasegawa, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 9691-9696 (2011) 査読有
6. Electrolyte-doped Ice as Platform of Femto to Attoliter Reactor Enabling Zeptomol Detection Takuya Hashimoto, Yuiko Tasaki, Makoto Harada, and Tetsuo Okada, *Analytical Chemistry*, **83**, 3950-3956 (2011) 査読有
7. Control of Ice Chromatographic Retention Mechanism by Changing Temperature and Dopant Concentration, Yuiko Tasaki and Tetsuo Okada, *Analytical Chemistry*, **83**, 9593-9599 (2011) 査読有
8. Advances of analytical methodologies with ice as a functional material, Tetsuo Okada, Yuiko Tasaki, Kohei Sugiya, Takuya Hashimoto, Hui Qu *Physics and Chemistry of Ice 2010*, Hokkaido University Press, 95-99 (2011) 査読有
9. Characterization of salt-doped ice near the eutectic temperature, Yuiko Tasaki, Makoto Harada, and Tetsuo Okada, *Physics and Chemistry of Ice 2010*, Hokkaido University Press, 441-445 (2011). 査読有
10. 氷ではかる。氷をはかる, 岡田哲男、海洋科学研究、24 巻、9-15 (2011) 査読無
11. 氷を用いて光学異性体を分けるーキラルアイスクロマトグラフィー、岡田哲男、応用物理、80 巻、966-969 (2011) 査読有
12. 氷 -反応・計測場として-、高橋さつき、岡田哲男、化学、66 巻 2 号、72-73 (2011) 査読無
13. Coupled Acoustic-gravity Field for Dynamic Evaluation of Ion-exchange with a Single Resin Bead, Takahiro Kanazaki, Shungo Hirawa, Makoto Harada, and Tetsuo Okada, *Analytical Chemistry*, **82**, 4472-4478 (2010) 査読有
14. Eutectic Transition of Local Structure for Bromide Ion in Bulk and on Surface of Doped Ice, Yuiko Tasaki, Makoto Harada, and Tetsuo Okada, *Journal of Physical Chemistry C*, **114**, 12573-12579 (2010) 査読有
15. Chiral Ice Chromatography, Taiki Shamoto, Yuiko Tasaki, and Tetsuo Okada, *Journal of American Chemical Society*, **132**, 13135-13137 (2010) 査読有
16. Ice chromatography: Current progress and future developments, Tetsuo Okada and Yuiko Tasaki, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396, 221-227 (2010) 査読有
17. Hydrodynamic chromatography in narrow and wide-bores; whether radial diffusion is essential or not, Tetsuo Okada, *Journal of Liquid Chromatography and Related Techniques*, 33, 1116-1129 (2010) 査読有
18. Facilitation of Applicability in Ice Chromatography by Mechanistic Considerations and by Preparation of Fine Water-ice Stationary Phase, Yuiko Tasaki and Tetsuo Okada, *Analytical Chemistry*, **81**, 890-897(2009) 査読有
19. Water-ice Chip with Liquid-core Waveguide Functionality. Toward Lab on Ice, Kohei Sugiya, Makoto Harada, and Tetsuo Okada, *Lab on a Chip*, **9**, 1037-1039 (2009); *Chemical Technology*, **6**, T35, (2009) 査読有
20. Evacuation of Counteranions from Langmuir Monolayers of Double-tailed Quaternary Ammonium Ions into Subphase at High Surface Pressures as Studied by Total Reflection X-ray Absorption Spectrometry, Makoto Harada and Tetsuo Okada, *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 12476-12482 (2009). 査読有
21. Temperature-Induced Molecular Structural Changes of Linear Poly(ethyleneimine) in Water

Studied by Mid-Infrared and Near-Infrared Spectroscopies, Hiroyuki Kakuda, Tetsuo Okada, and Takeshi Hasegawa, *Journal of Physical Chemistry B*, **113**, 13910–13916 (2009) 査読有

22. 氷の化学—宇宙や地球環境でも注目されている物性と機能、岡田哲男、化学、64 巻 2 号、68-69 (2009) 査読無

23. 有機イオン交換体対イオンの水和、岡田哲男、高分子、58 巻、87 (2009) 査読有

24. Consideration of Ion Recognition Selectivity Based on Hydration of Ions in Confined Spaces, Tetsuo Okada, Takumi Ohki, and Makoto Harada, *Analytical Sciences*, 25, 167-175(2009). 査読有

24. イオン交換現象の理解と解明に資する新規分析法の開発、岡田哲男、イオン交換学会誌、20 巻、70-77 (2009) 査読無

25. 氷を用いる分離—アISKROMATOGRAPHY、田崎友衣子、岡田哲男、冷凍、84 巻、922-928 (2009) 査読有

〔学会発表〕(計 30 件)

1. Tetsuo Okada, Chiral Ice Chromatography, Separation Science Asia, July 28, 2011, Biopolis, Singapore

2. Tetsuo Okada, Yuiko Tasaki, Taiki Shamoto, Yuji Miyazaki, and Satsuki Takahashi, Separation Modes in Ice Chromatography, HPLC 2011, June 20, 2011, Budapest, Hungary

3. Tetsuo Okada, Yuiko Tasaki, Taiki Shamoto, and Takuya Hashimoto, ICAS 2011, May 24, 2011, Kyoto

〔図書〕(計 1 件)

1. 藤波真紀、岡田哲男、加納健司、久本秀明、豊田太郎「分析化学」基礎から理解する化学 3 (分担)、2009、みみずく舎 (東京)、pp33-69、総頁数 144 頁。

〔産業財産権〕

○取得状況 (計 1 件)

名称：「物質分離材および物質分離方法」

発明者：岡田哲男、社本泰樹、田崎友衣子

権利者：同上

種類：特許

番号：「特願 2010-36718」

出願年月日：2010 年 2 月 22 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~okada/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡田 哲男 (OKADA TETSUO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20183030

(2) 研究分担者

原田 誠 (HARADA MAKOTO)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：60313326

長谷川 健 (HASEGAWA TAKESHI)

京都大学・化学研究所・教授

研究者番号：30258123

(3) 連携研究者

古川 義純 (FURUKAWA YOSHINORI)

北海道大学・低温科学研究所・教授

研究者番号：20113623