

総合論文

新しい分離場の設計と分析化学的展開

岡田 哲男^{®1}, 田崎友衣子¹

新しい分離場として、物理場、化学場それぞれについて著者らの研究を中心に述べる。物理場内で粒子が受ける力は一般に大きさの関数である。したがって、物理場を用いて分離を行うと、その結果は粒子の大きさを反映する。同じ材料の粒子を分離対象とし、大きさだけを見分けることを目的とする場合は問題ないが、材料と大きさの両方が異なる粒子を含む複雑な試料では、不要に複雑な分離結果を与える。音場-重力複合場は大きさを見分けず、粒子の音響物性のみを見分ける点でユニークである。この方法を用いる粒子材料の区別と、この物理場をチャンネル内に組み込んだ流れ分離の例を紹介する。化学的な分離場としては、氷を固定相とするアイスクロマトグラフィーを紹介する。極性成分を含むヘキサンを移動相とし、 -3°C 以下の温度で測定を行うと、氷表面への吸着により分離が起きる。これに対しより高い温度範囲では、氷表面が融解した擬似液膜が発達し物質の分配が保持を支配するようになる。氷表面、氷が関与する界面は、生体科学や地球科学的にも注目されており、分離結果を基に分光学的手法などの計測系を設計し、比較するのも興味深い。

1 緒 言

物質分離は科学の基盤であり、物質分離なしに科学の進歩はあり得ない。とりわけ、化学の進歩は物質分離に負うところが大きい。これまでに、物質の性質に応じた種々の分離法が開発され、幾つかは広く用いられている。物質の大きさを基準にして考えてみると、低分子から高分子については、クロマトグラフィーと電気泳動が有力な分離法であろう。高分子やナノサイズの粒子になると、クロマトグラフィーでは分子ふるいの独壇場である。電気泳動はここでも高い分離能力を発揮するが、部分構造の違いを見分けることは低分子に比べて困難になる。更に大きなサブマイクロ粒子やマイクロ粒子になると、クロマトグラフィーは対応できなくなり、フィールドフローフラクショネーション(FFF)が分離の選択肢として登場する。電気泳動はこの大きさでも一定の有用性を保っており、細胞や微生物の分離に用いることができる¹⁾²⁾。

このように、分子レベルからマイクロメートルのオーダーまでの物質に対して対応できる分離法が既に存在し、新たな方法の開発は不要であるかのような印象を受ける。しかし、幾つかの観点から、従来とは異なる原理や概念を創出することがやはり必要である。一つは、上述の分離法のうち、FFFの普及が他のものに比べて極端に限定的であることに関係する。Giddingsによって種々のFFFの原理や概念が提案され³⁾、既に30年以上が過ぎている。しかし、

その後マイクロチップFFFが開発された程度で本質的な部分はあまり進歩していない⁴⁾⁵⁾。また、応用面でも格段の進歩が見られない。これは、FFFで用いられる物理場が持つ本質と関連していると、著者らは考えている。物理場が粒子に対して及ぼす力は、粒子の大きさに依存する。そのため、物理場が本来見分けるべき粒子の物性と大きさの2つの因子によって、粒子分離が起きる。ポリスチレンラテックスに代表される素性の明らかな単一物性の粒子分離では大きさの識別が利点となる。しかし、地球科学や生命科学分野などの未知試料に適用すると、物理場が物性と大きさという二重の観点で識別してしまい、無用に複雑な分離結果を生む。この観点からは、粒子の大きさを見分けられない物理場のほうが有用であるとさえ言える。

FFFの物理場に対し、クロマトグラフィーでは化学的な場が分離に用いられる。固定相に対して適切な修飾を施すことで新しい化学的な場を構成することが多い。この方法に基づく研究例は数多く、今後も新たな分子が固定相表面に導入されることで高度な分離選択性や分離機能が付与されていくと考えられる。クロマトグラフィーの固定相として最も広く用いられているシリカゲルは、分光学計測場としての界面を形成するために用いられる石英ガラスと同じ化学組成を持っている。異なるアプローチで同じ界面を観るという点で、クロマトグラフィーを表面(あるいは界面)化学との関連で考えることで、どちらか一つでは達成が困難な新しい展開が可能である⁶⁾⁷⁾。シリカゲルやアルミナなどは、比較的初期からクロマトグラフィーの固定相としての地位を確保しており、材料としての入手のしやす

¹ 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻: 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

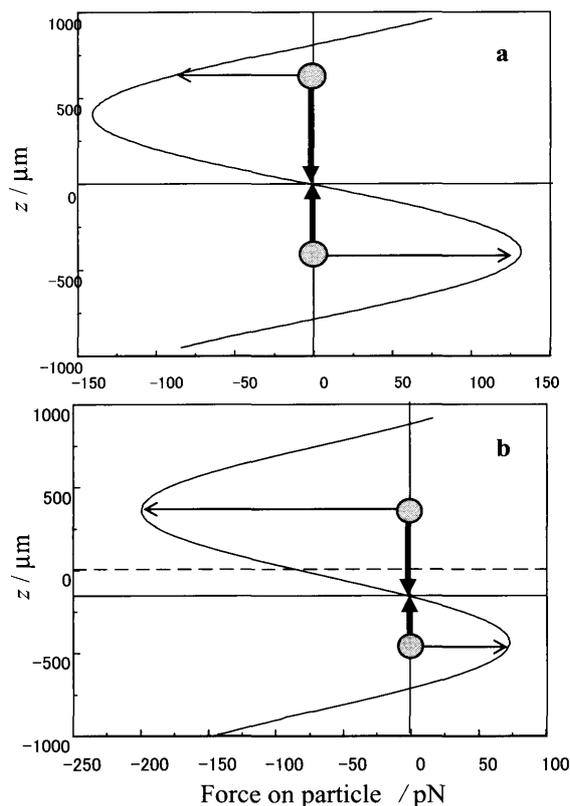


Fig. 1 Variations of the forces on a 10 μm silica-glass sphere in (a) an acoustic field and (b) a coupled acoustic-gravity field ($E_{\text{ac}} = 10 \text{ Jm}^{-3}$) with the distance (z) from the node of the standing wave of a 500 kHz ultrasound

The intersection of the sine curve with the solid horizontal line in each figure represents the aggregation coordinate.

さと適度な反応性などがその後の界面研究への利用にもつながったものと推察する。このような推移を考慮に入れると、表面（界面）に対して大きな興味を持たれている物質を分離場の構築に利用することで、分離科学だけでなく広範な分野にかかわりのある研究が展開できることに思い至る。

このような観点から、著者らは粒子分離のための物理場として音場-重力複合場を提案し、また表面（界面）化学的な興味の対象となり得る化学場である氷を用いる分離を最近提唱している。本総論論文では、これら2つのトピックスについて著者らの研究を中心に述べる。

2 粒子の大きさを見分けられない物理場/音場-重力複合場

2.1 定在波内での音響放射力

上述のように、物理場を用いる粒子分離では、粒子の大きさを見分けられないことも重要な特性である。しかし、物理的な力は基本的に粒子の大きさの関数であり、単純な物理場ではこの目的を達することはできない。著者らは、音と

重力を競合させることでこれを達成することに着目し、音場重力複合場の概念を提唱している。初めに音響放射力について概説する。

音の定在波中にある球状粒子は次式で表される音響放射力を受ける⁸⁾。

$$F_{\text{ac}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 k E_{\text{ac}} A \sin\left(\frac{4\pi z}{\lambda}\right) \quad (1)$$

ここで、 r は粒子の半径、 λ 、 k 、 E_{ac} は、それぞれ音波の波長、波数、平均エネルギー密度であり、 z は定在波の節からの距離である。 A は、

$$A = \frac{5\rho^* - 2\rho}{2\rho^* + \rho} \frac{\rho c^2}{\rho^* c^{*2}} = \frac{5\rho^* - 2\rho}{2\rho^* + \rho} \frac{\gamma^*}{\gamma} \quad (2)$$

で与えられる。ここで、 ρ 、 c 、 γ は、それぞれ媒質と粒子（*を付したもの）の密度、音速、圧縮率である。水中の固体粒子について、一般に A は正であり、25°Cにおいて密度と圧縮率から計算したポリスチレンラテックス（PS）、アルミナ、石英ガラスについてそれぞれ $A = 0.530$ 、 1.96 、 1.50 である。式(1)から明らかなように、 A の大きなものほど大きな音響放射力を受ける。式(1)で与えられる音響放射力をFig. 1aのように図示することができる。この図によると、節からの距離に応じて音響放射力は変化し、節のすぐ下にある粒子は上向きの、節の上の粒子は下向きの力を受ける。その結果、すべての粒子は最終的に節に集まる。また、式(1)から大きな粒子ほど大きな力を受けること、音波の波長を小さくする（ k を大きくする）ほど音響放射力は大きくなることなどが分かる。このことから、小さな粒子に力を作用させるには、波長の小さい（周波数の大きい）音を用いるほうがよく、可聴音より超音波が適していることが分かる。音響化学では、超音波キャビテーションによる反応が研究対象になることが多い。この2つは全く異なる現象であり、音響放射力を利用する際に、媒質を擾乱させるキャビテーションは避けるべきである。キャビテーションは低い周波数で起きやすく、これを抑制するためにも周波数は高いほうが都合がよい。

式(1)は粒子の大きさによって受ける力が異なることを示しており、音響放射力もまた他の物理場同様粒子の大きさを見分けることを示唆している。また、すべての粒子が大きさや音響物性によらず節に集まることを示している。この原理を利用して、超音波による粒子や細胞のマニピュレーションが、物理や機械、化学工学などの分野で広く行われている^{9)~13)}。しかし、平衡位置への粒子凝集を利用して粒子を分けることはできず、また大きさを見分けられないという目的も達成できない。粒子分離の立場からは更

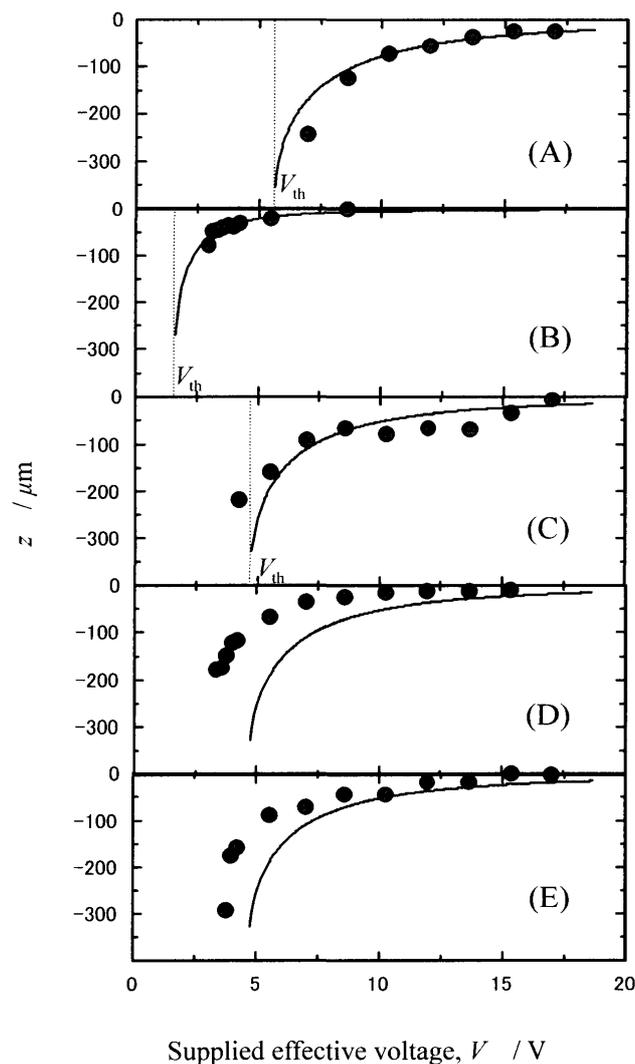


Fig. 2 Relations between the aggregation coordinates and supplied voltage to the transducer

Samples: (A) alumina; (B) PS; (C) silica glass; (D) Wakogel LP40; (E) Wakogel C100. Solid-curves show the results of calculations based on Eq.(3). Reproduced with permission from ref.14

に一工夫必要である。

2.2 大きさを見分けない物理場/音場-重力複合場

式(1)は、音響放射力が粒子の体積に比例することを示している。したがって、体積に比例する第二の力を音響放射力とつり合わせれば粒子の大きさの効果を打ち消すことができる。このような力に重力(浮力を含めた沈降力)がある。つまり、超音波を鉛直方向に発生させるだけで、音響放射力と重力が拮抗する状況を作り出すことができる。この場合、力のつり合いから次式が得られる¹⁴⁾。

$$F_{ac} + F_{sed} = -\frac{4}{3}\pi r^3 k E_{ac} A \sin\left(\frac{4\pi z}{\lambda}\right) + \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho^*) g = 0$$

$$z = \frac{1}{2k} \sin^{-1} \left\{ \frac{(\rho - \rho^*) g}{k A E_{ac}} \right\} \quad (3)$$

式(3)から、この複合場中での凝集位置は粒子の大きさによらず、粒子の音響物性(Aと ρ^*)によって決まることが分かる。媒質に水を用いることを想定すると、固体粒子の多くは水より重い。したがって、Fig. 1aで節に集まっていた粒子は、Aと ρ^* に応じて節よりも少し下に凝集する(Fig. 1b)。この凝集位置の違いを利用することで、粒子を見分けたり分離したりすることが可能である。

石英セル内の厚さ約1.5 mm(水中における500 kHz超音波の2分の1波長)のチャンネルに水を入れ、500 kHzの超音波の定在波を形成して粒子の凝集を観察した。このセルでは、超音波の周波数が500 kHzのとき、定在波の節がセル中央に形成される。定在波の節から粒子の凝集位置までの距離を測定し、超音波トランスデューサに印加した電圧に対してプロットした結果をFig. 2に示す。超音波が十分に強いとき、粒子はセルの中央付近に凝集するが、超音波が弱くなるに従って凝集位置が下に移動していく。しかし、その程度は粒子の種類によって異なり、Fig. 2の例では、アルミナが最も浮揚しにくく、PSが最も節近くに凝集していることが分かる。上述のとおりアルミナのほうがPSよりもAの値が大きく、強い超音波放射力を受ける。しかし、アルミナの密度が高いためにPSよりも沈降しやすく、全体としてこのような結果になる。このことは式(3)から定量的に理解できる。Fig. 2の実線は式(3)による計算結果であり、実験値と計算値はすべての粒子についてよく一致している。また、式(3)は $\frac{(\rho - \rho^*) g}{k A E_{ac}} > 1$ のとき不定となるが、これは粒子が音響放射力によって浮揚せず底に沈んでしまうことを意味しており、Fig. 2の破線で示す限界浮揚電圧 V_{th} に対応する。

粒子はしばしば多孔性である。シリカゲルは典型的な親水性多孔性粒子であり、水中では粒子全体に水が浸透する。シリカゲルの孔径は数十ナノメートル以下であり、音響放射力からの圧力で孔内の水が動くことはない。つまり、水が浸透したシリカゲル粒子は、水とシリカゲルの骨格が混ざり合った一つの粒子として挙動する。シリカゲルの骨格は石英ガラスと同じ音響物性をもつと考えると、水中のシリカゲルは石英ガラスと水の中間の音響物性をもつはずである。密度について考えると、水が浸透した見掛け上の粒子密度は以下のように表される¹⁵⁾。

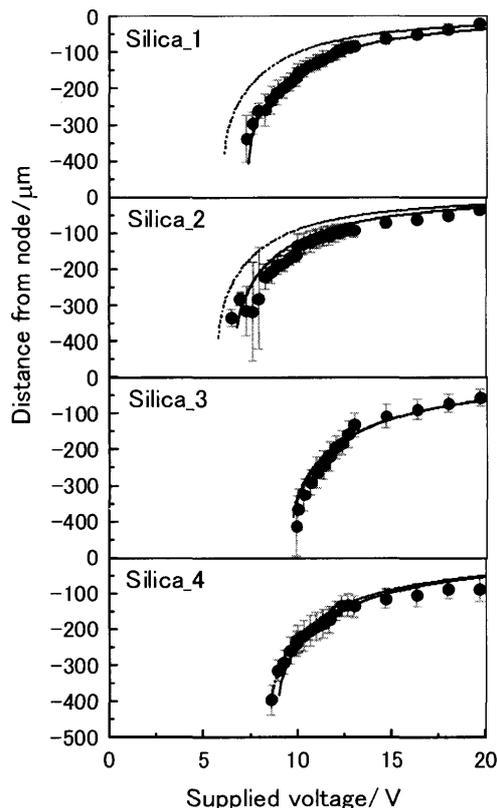


Fig. 3 Relations between the aggregation coordinates of different silica gel particles and supplied voltage to the transducer

Solid curves were calculated by Eq.(3) with porosity as an unknown parameter. Broken curves show the results of similar calculations with the porosities determined by a water-penetration method; *i.e.* $\varepsilon = 72.5\%$, 69.6% , 22.7% , and 38.9% for Silica_1, 2, 3, and 4, respectively. Reproduced with permission from ref.15

$$\rho^* = \varepsilon\rho + (1-\varepsilon)\rho' \quad (4)$$

ここで、 ε は多孔度であり、 ρ' は石英ガラスの密度である。したがって、沈降力は次式で表すことができる。

$$F_{\text{sed}} = \frac{4}{3}\pi R^3 \{(1-\varepsilon)\rho - (1-\varepsilon)\rho'\}g \quad (5)$$

圧縮率も同様に考えることができるので、この考え方で修正した式を用いて、種々の多孔度をもつシリカゲルについて音場重力複合場内での挙動を追跡した。Fig. 3に示すように、多孔度が小さくなるにつれて容易に沈降することが分かった。図中の破線は、水を浸透させて求めたシリカゲルの多孔度に基づいた計算結果、実線は多孔度を未知パラメータとしてカーブフィッティングした結果である。多孔度の大きなSilica_1と_2では両者のずれが大きいが、多孔度が小さいSilica_3と_4では両者がほぼ一致してい

る。この不一致は、シリカゲル内部の構造の違いに起因するものと考えられる。このように、音場内の挙動を観察することで密度や圧縮率だけでなく、多孔性に関する情報も得られることが分かった。

2.3 粒子分離への展開

音場-重力複合場内では、粒子は音響物性に応じて異なる位置に凝集することが分かった。この場に直交する流れを利用すると、粒子間の凝集位置の違いあるいは浮揚(沈降)が起きる音響放射力の違いによって粒子の分離が可能である。一般にレイノルズ数の小さな狭いチャンネル内には層流が形成される。この流れを有効に利用するには、チャンネルの壁際に粒子を集めることが望ましく、上述の観察セルのようにチャンネル中央の流れの速い部分に粒子を凝集させても高い分離能は得られない。壁際に節を形成するために、チャンネルの厚さを音波波長の4分の1(500 kHzの超音波では約0.75 mm)に調節した。更に壁際付近に定在波の節を形成するために、超音波の周波数を変化させる方法と¹⁶⁾、チャンネルの上下から位相の異なる超音波を発生させる方法¹⁷⁾を考案した。前者の操作は、比較的簡単な構造の分離チャンネルで実現できるが、超音波トランスデューサを共振周波数では駆動できない。このため、電圧を上げるなど無駄なエネルギーを投入することになり、熱の発生を伴う恐れがある。それに対して、後者では常に共振周波数でトランスデューサを駆動できるが、チャンネルの上下にトランスデューサを置く必要があり、チャンネルの構造が複雑になってしまう。一例として、Fig. 4に位相調節用のチャンネルの模式図を示す。この装置では分離に利用できるチャンネルの長さが2 cm程度である。約0.8 mmのテフロン製スペーサの上下にトランスデューサを設置し、位相を調節することによって節の位置を変えることができるよう設計されている。周波数調節用のチャンネルは同様の構造であるが、下側にだけトランスデューサを設置したもので、上側にはステンレス製の板を反射板として取り付けた。チャンネル構造が単純であるので、長さ14 cmのトランスデューサを利用して、チャンネル長さを大きくとった。

初めに周波数を変化させた例について述べる。Fig. 5にPSの流出曲線を示す。周波数はFig. 5a-cの順に463, 774, 500 kHzである。463 kHzでは、粒子はチャンネル内にトラップされずに流出しているのに対し、774 kHzでは超音波を切っても粒子は流出せず、500 kHzでは超音波を切ると粒子が流出する。このことから、粒子の凝集について次のように考えることができる。463 kHzでは、粒子がチャンネルの中央付近に凝集しているか又は全く凝集が起きておらず、その結果流れとともに流出する。774 kHzではチャンネルの底面付近で凝集が起きており、流れの影響をほとんど受けないうちに流出しない。超音波放射力がなくな

っても粒子がチャンネル内に沈んでいるために短時間では流出しない。500 kHz ではチャンネルの上部に凝集しており、超音波放射力で抑えられている間は流出しないが、放射力がなくなると沈降力によってチャンネル中央付近の流れの速い部分に沈み、やがて流出する。このように周波数の調節によってほぼ予想どおり粒子のトラップが起きることが分かった。

Fig. 5c では、500 kHz の超音波で粒子をチャンネル上部に凝集させた後、超音波を完全に切って粒子を流出させた。時間とともに超音波放射力を弱くしていき、粒子の流

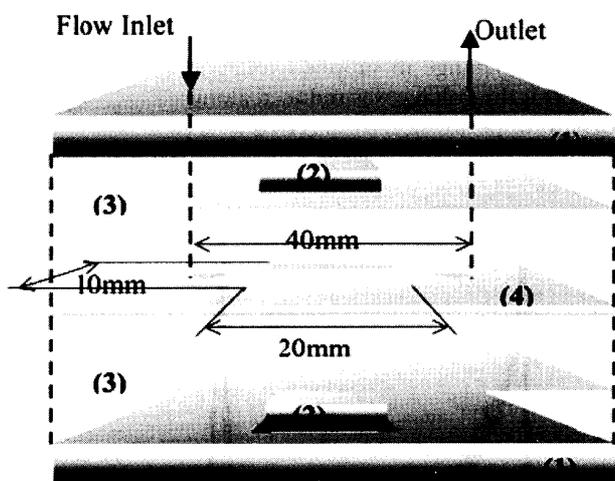


Fig. 4 Schematic illustration of the coupled acoustic-gravity field channel

(1) Aluminum plate (12 mm in thickness); (2) PZT transducer (510 kHz in resonant frequency); (3) PTFE film (0.080 mm in thickness); (4) PTFE spacer (0.8 mm in thickness). Reproduced with permission from ref.16

出時間を制御することも可能である。Fig. 6 に徐々に超音波放射力を弱くしたときの流出曲線を示す。Fig. 6a は初めから超音波をかけずに粒子がチャンネルを素通りしたときの流出曲線である。Fig. 6b と 6c は、超音波放射力を時間とともに徐々に弱めていったときの流出曲線であり、流出時間が変化していることが分かる。この流出時間は比較的簡単に予想することができ、したがって流出時間の制御が可能である。

上下のトランスデューサが発生する超音波の位相差を利用する方法でも同様の調整が可能であった。Fig. 7 に例を示す。ここでは、下側のトランスデューサに対して、上側のトランスデューサに加えるサイン波の位相を 90° 、 260° ずらした例を示す。 90° の位相差では粒子はチャンネルの上端付近に凝集するのに対し、 260° ではチャンネルの下端から少し上側に凝集するものと考えられる。これを反映して、流出は 260° 、 90° の順になっている。周波数を変化させた例とは異なり、チャンネルが小さいので、超音波を弱めなくても粒子はチャンネルから流出している。しかし、いずれの位相差においても超音波放射力によりトラップされていることは明らかである。

位相差を用いて異種の粒子 (PS とアクリル系粒子) を分離した例を Fig. 8 に示す。個々の粒子の流出曲線との比較からアクリル系粒子に続いて PS 粒子が流出していることが分かる。これは、超音波によって異種の粒子の流れ分離に成功した初めての例である。このほかにも種々の粒子について音場の有効性を確かめたが、粒子間の相互作用が凝集によって強まり、予想とは異なる挙動をする例が多く、Fig. 8 の分離例をしのぐ結果は得られていない。

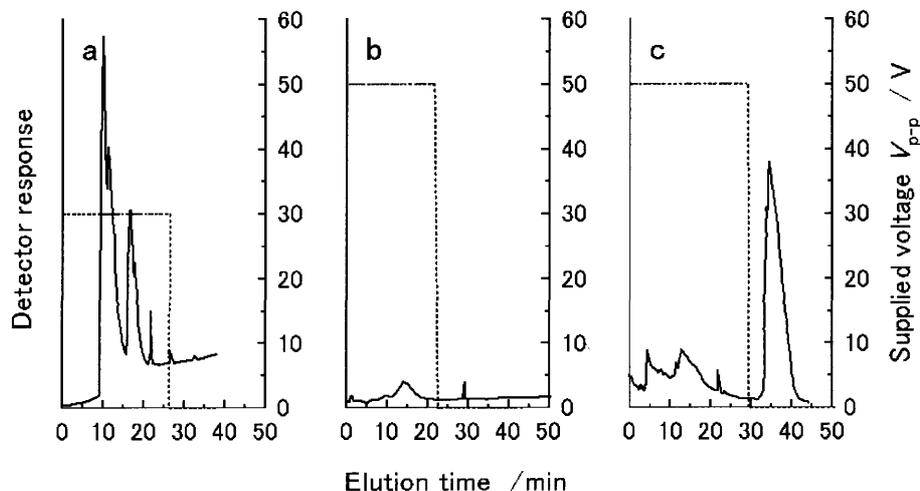


Fig. 5 Elution curves of PS latex with varying frequency and voltage : (a) 463 kHz, $30 V_{pp}$; (b) 774 kHz, $50 V_{pp}$; (c) 500 kHz, $50 V_{pp}$

Dotted lines represent changes in supplied voltage. Reproduced with permission from ref.16

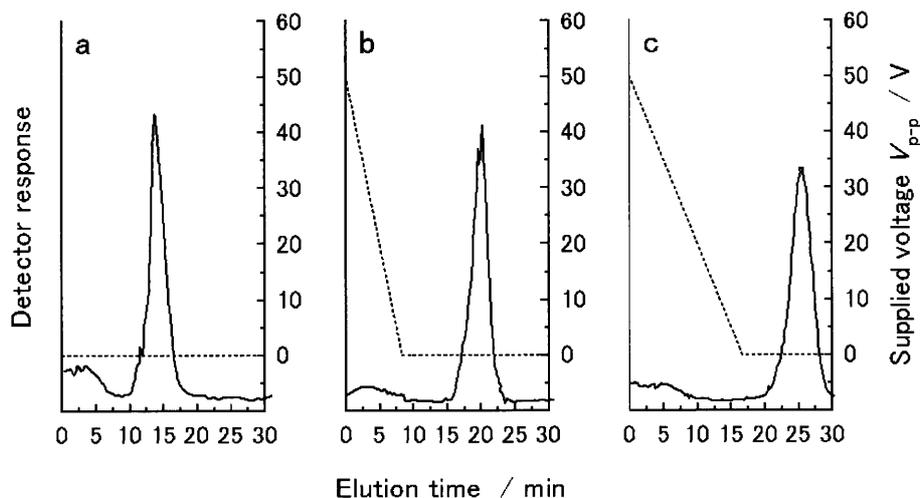


Fig. 6 Control of the elution time of PS latex by time-change in supplied voltage : (a) a supplied voltage was turned off at 0 s ; (b) and (c), the voltage was reduced along broken lines illustrated in the figures. Reproduced with permission from ref.16

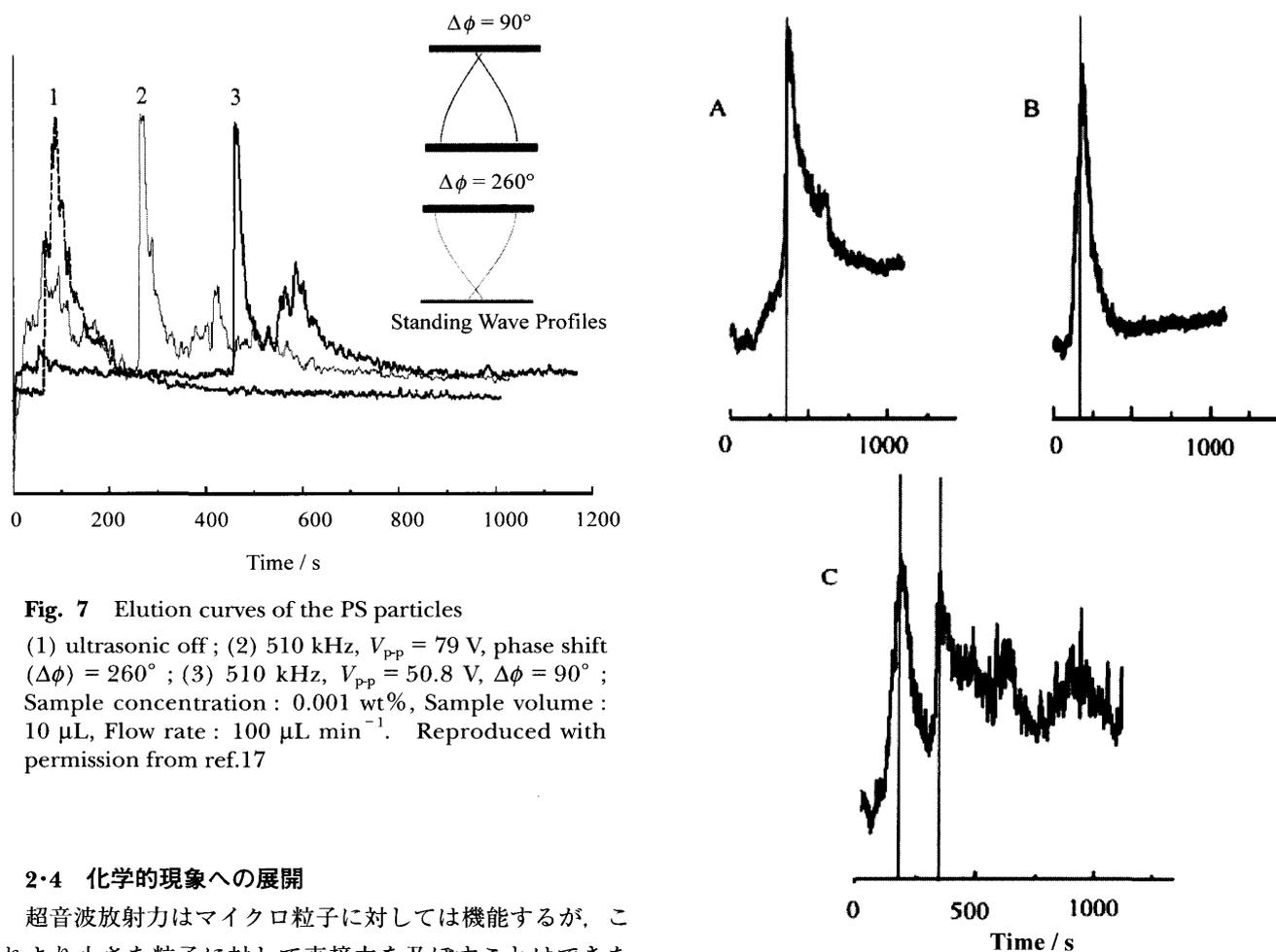


Fig. 7 Elution curves of the PS particles

(1) ultrasonic off ; (2) 510 kHz, $V_{pp} = 79$ V, phase shift ($\Delta\phi$) = 260° ; (3) 510 kHz, $V_{pp} = 50.8$ V, $\Delta\phi = 90^\circ$; Sample concentration : 0.001 wt%, Sample volume : 10 μL , Flow rate : 100 $\mu\text{L min}^{-1}$. Reproduced with permission from ref.17

2.4 化学的現象への展開

超音波放射力はマイクロ粒子に対しては機能するが、これより小さな粒子に対して直接力を及ぼすことはできない。しかし、粒子内での化学的な反応の結果粒子の音響物性が変化すれば、化学的な現象を追跡するためにも上の原理を利用することができる。ここではイオン交換に音響放射力を適用した例について紹介する。

イオン交換樹脂の膨潤度は、樹脂基材の架橋度や化学的

Fig. 8 Elution curves of (A) PS, (B) PAVM, and (C) PS and PAVM

Sample concentration, PS = 2×10^{-9} particles L^{-1} and PAVM = 0.535 g L^{-1} . Sample volume : 10 μL . $V_{pp} = 50.8$ V (518 kHz), $\Delta\phi = 90^\circ$. Flow rate : 100 $\mu\text{L min}^{-1}$. Reproduced with permission from ref.17

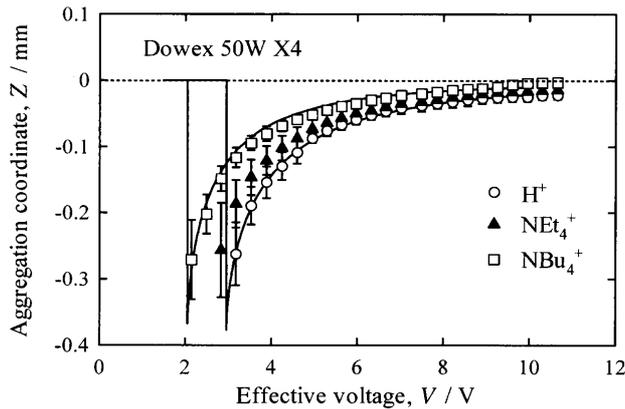


Fig. 9 Relations between the aggregation coordinates of Dowex 50W X4 cation-exchange resins with different counterions and supplied voltage to the transducer

Reproduced with permission from ref.18

組成のほか、対イオンの溶媒和によって影響を受ける。膨潤度の違いは、イオン交換樹脂の密度や圧縮率などの音響物性に影響を与える。イオン交換樹脂の大きさは一定ではなく、大きさによらずに音響物性だけを見分ける音場-重力複合場はこのような対象に最適である¹⁸⁾¹⁹⁾。Fig. 9にH⁺型、テトラエチルアンモニウムイオン (NEt₄⁺) 型、テトラブチルアンモニウムイオン (NBu₄⁺) 型の陽イオン交換樹脂 (Dowex 50WX4) の複合場内挙動をまとめて示す。H⁺型が最も音響放射力を受けにくく、同じ強さの音場内ではNEt₄⁺型、NBu₄⁺型の順に浮揚しやすいことが分かる。この3種類の対イオン型の樹脂の密度はほとんど変わらず、音場内挙動はほぼ圧縮率の違いだけで説明できる。つまり、NBu₄⁺型はあまり水を吸収せず、圧縮率が小さい(硬い)のに対し、H⁺型は膨潤しやすくその結果圧縮率が大きい。そのために、NBu₄⁺型が最も大きな音響放射力を受け、節近くに凝集する。

音場重力複合場を用いると対イオンに基づくイオン交換現象の視覚的判別が可能である。H⁺型とNBu₄⁺型樹脂を混合した試料を音場内に入れて観察した一連の画像をFig. 10に示す。超音波が十分に強いときには、対イオンの種類によらずイオン交換樹脂はほぼ同じ位置に浮揚しているが、超音波が弱くなるとNBu₄⁺型に比べて音響放射力を受けにくいH⁺型樹脂の凝集位置が低くなり、両者の凝集バンドが分かれてくる。更に、超音波放射力が小さくなると、浮揚しにくいH⁺型の樹脂は沈んでしまい、NBu₄⁺型のみが浮揚している。これを利用することでイオン交換過程を連続的に追跡することが可能になり、樹脂内の拡散とイオン交換反応そのものの速度などを評価できるものと考えている。

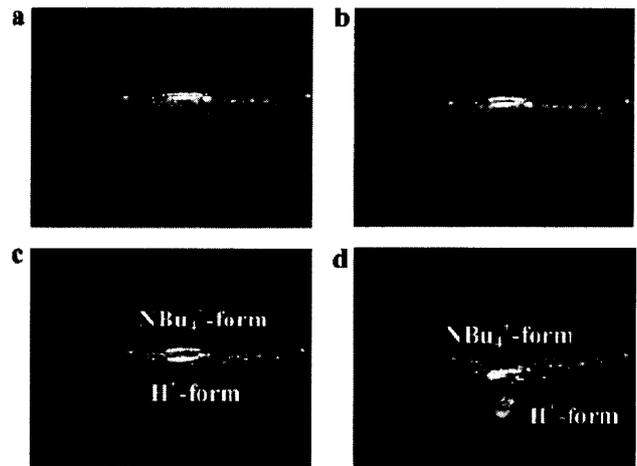


Fig. 10 Aggregation of Dowex 50W X4 resins in the observation cell

Effective voltage, (a) 3.53 V, (b) 3.18 V, (c) 2.83 V, and (d) 2.49 V. Reproduced with permission from ref.18

3 新しい化学的分離場-アイスクロマトグラフィー

3.1 氷を固定相とするクロマトグラフィー

クロマトグラフィーは物質の分離・精製に広く用いられており、実用面で注目されることが多いが、固体表面で起こる現象や表面の物性をプローブする方法としても有用である。著者らは、これまでクロマトグラフィーを用いて種々の荷電性界面の研究を行い^{20)~23)}、それに基づいてX線吸収微細構造などの構造研究を展開してきた^{24)~29)}。つまり、表面・界面化学的に注目される系を用いてクロマトグラフィー研究を展開することにより、広く興味の対象となる知見が得られるだけでなく、新たな分光学的研究などの切っ掛けを与えることにもつながる。このような観点から、クロマトグラフィーの特徴を生かして、多くの分野にインパクトを与え得る固体として氷に着目し、氷を固定相とするアイスクロマトグラフィーを提案した^{30)~32)}。

氷はごくありふれた物質であるが、未解明な点が多い。とりわけ自然界で氷が関連する現象は数多く、その物理的・化学的性質の解明が種々の分野において研究者の興味をひいている^{33)~37)}。氷表面が研究対象となることが多く、一般に光をはじめとする物理プローブを用いて構造や物性が検討される^{35)~37)}。実験的な制約から真空中で氷が扱われることも少なくない。アイスクロマトグラフィーは氷-液体界面を取り扱うことができ、そこでの物質と氷の相互作用又は界面の物性についての情報を与える点で既存法とは異なる。氷の表面特性の違いを分離に反映させたり、それを通じて界面物性を検討したりすることができる。更に天然の雪や氷を用いる分離も可能であると考えられる。このように、基礎的な側面からも、実用面からもアイスクロマトグラフィーは種々の展開の可能性を秘めている。ま

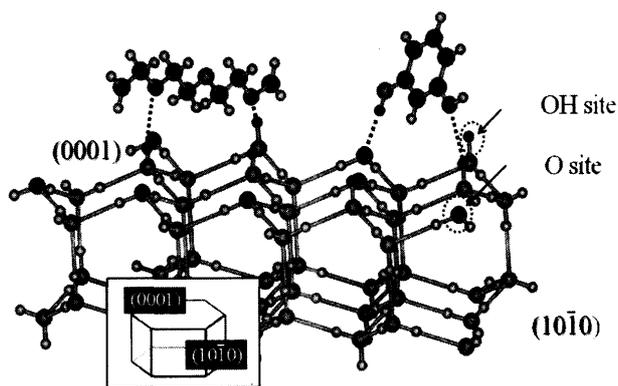


Fig. 11 Schematic illustration of the molecular interactions of a polyether (left) and a phenol (right) on the basal plane (0001) of water-ice crystalline Ih

Black spheres indicate the dangling bonds, *i.e.* OH sites and O sites.

た、このような研究を通じて氷界面での相互作用に関する分子過程についての具体的な描像を得ることが、氷表面の物性や自然界における氷の働きを理解することにもつながるものと期待できる。

従来のクロマトグラフィーは、固定相の材質や試料の保持を支配する相互作用によって様々に分類されることが多い。分配クロマトグラフィーと吸着クロマトグラフィーは代表的なものであるが、通常は異種の固定相を用いる。氷固定相では移動相等の条件が同じでも温度を変えるだけで吸着-分配機構を切り替えることができる。これは、ある温度以上で表面に擬似液体層が現れるという氷の特徴に起因する。

アイスクロマトグラフィーのもう一つの特徴は、究極の環境調和型分離法としての位置付けが見込まれる点である³⁰⁾。固定相材料そのものが無害であるだけでなく、その調製に化学反応等を必要とせず、水以外の化学物質が不要である。近年グリーンケミストリーが注目される中で、クロマトグラフィーでは環境負担を軽減する可能性をもつ移動相が提案されている³⁸⁾³⁹⁾。クリーンな固定相を提案する本法は、完全環境調和型分離のプロトタイプになり得る。以下で、これらの特徴について詳述する。

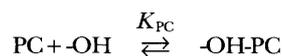
3.2 水素結合形成による氷表面への吸着

3.2.1 氷表面吸着サイトと選択性

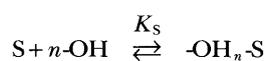
氷の結晶は、圧力や温度によって少なくとも15種類の型が存在することが知られている。常圧下で我々が通常目にする結晶はIhである (Fig. 11)。アイスクロマトグラフィーの固定相は、常温の水を噴霧して液体窒素温度で急冷して調製した。このようにしてできる氷はアモルファス氷であるが、表面構造はFig. 11と類似していると考えられる。すなわち、バルク氷ではテトラヘドラルな水分子 (2つは共有結合性、

2つは水素結合性) がヘキサゴナル骨格のネットワークを形成しているが、基底面 (0001) 表面には酸素及び水素原子のダングリングボンドが存在する。氷を吸着担体と見なすとき、これら2種類のダングリングボンドが吸着サイトとして機能する。以後これらをそれぞれ-O-サイト及び-OHサイトと呼ぶ。ちなみに、150 K以下では水分子の双極子は凍結しているので氷の誘電率は3程度であるが、150 Kでは180、アイスクロマトグラフィーを行う温度領域では95~100であると報告されている⁴⁰⁾。これは水の誘電率よりも大きく、氷が極性の大きい吸着担体として機能することを理解できる。実際に、対流圏や惑星大気中での氷粒子への物質の吸着の研究例は多く、吸着機構は水素結合形成で説明されている³⁷⁾。後述のように、アイスクロマトグラフィーにおいても、エーテル基又はヒドロキシル基を持つ化合物などが-OHサイト又は-O-サイトに水素結合を介して吸着する³⁰⁾³¹⁾。Fig. 11に示すように、エーテル基は氷表面の-OHサイトと、ヒドロキシル基は-OHサイト、-O-サイトのいずれとも相互作用する可能性がある。しかし、立体的に内部に埋もれている-O-サイトへの吸着よりも、最表面に存在する-OHサイトへの吸着が支配的である。

3.2.2 移動相中極性溶媒との競争吸着 氷固定相が表面に極性をもつことから予想されるとおり、非極性溶媒を用いるアイスクロマトグラフィーは順相系クロマトグラフィーと見なすことができる。すなわち、極性が大きい分子ほど氷表面への吸着は強く、また、移動相中の極性成分の濃度が高いほど試料の溶出は早くなる。フェノール及びクラウンエーテルの保持が移動相の主成分のヘキサンに加える極性成分濃度によりどのように変化するかをFig. 12に示す。白抜きがジエチルエーテルを加えたもの、黒が一定濃度のTHFを含むヘキサンにドデカノールを加えた結果である。溶出能力に違いはあるが、いずれの場合も、試料-極性成分の氷表面での競争吸着を考えると*k*の変化を理解できる。極性成分(PC)及び試料(S)の氷表面-OHサイトへの吸着平衡は、それぞれ以下のように表される。



$$K_{\text{PC}} = \frac{\Gamma_{\text{OH-PC}}}{[\text{PC}]\Gamma_{\text{OH}}}$$



$$K_{\text{S}} = \frac{\Gamma_{\text{OH}_n\text{-S}}}{[\text{S}]\Gamma_{\text{OH}}^n}$$

ここで、 K_{PC} 及び K_{S} はそれぞれ、極性成分と試料の吸着平衡定数であり、 Γ_{OH} は-OHサイトの表面濃度を表す。

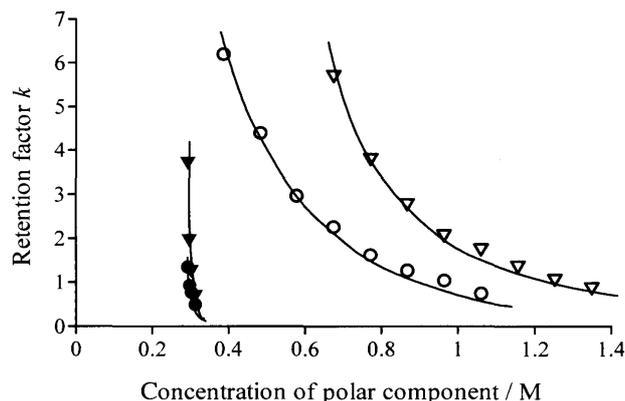


Fig. 12 Dependence of k for hydroquinone (●, ○) and for DB24C8 (▼, ▽) on the concentration of polar component in the mobile phase

Mobile phase: open symbols, diethylether in hexane; solid symbols, dodecanol in 0.29 M THF in hexane. Temperature: -5°C (octanol) and -10°C (diethylether).

これらの平衡定数を置換すると, 保持係数 k は以下の式で表される.

$$k = \frac{A\Gamma_{\text{OH-S}}}{V[\text{S}]} = \frac{A\Gamma_{\text{OH}}^n K_S}{V(1 + mK_{\text{PC}}[\text{PC}])^n} \quad (6)$$

m は極性溶媒が氷表面に吸着することによって活性を失う周辺の吸着サイト数であり, mK_{PC} を一つの平衡定数と考えてもよい. 式(1)において $1 < mK_{\text{PC}}[\text{PC}]$ が成り立つと, $\log k - \log [\text{PC}]$ プロットは傾き n の直線を与えることになる. 実際に, ジエチルエーテル (DEE) 濃度に対して幾つかの試料の保持変化を調べると, Table 1 に示す n の値を傾きとする直線が得られた. フェノール類は $-\text{O}-$ サイトへの吸着も起こり得るが, 保持の DEE 濃度依存性においてエーテル類と差は見られなかった. また, Fig. 11 からも分かるように, $-\text{O}-$ サイトに比べて $-\text{OH}$ サイトは氷の表層にある. これらのことから, フェノール類のように水素結合に関して両性をもつ分子の場合でも, $-\text{OH}$ サイトへの吸着が支配的であると考えられる. OH 基を2つ持つヒドロキノンとレゾルシノールについて, どちらも $n \sim 2$ であることは, 上述のモデルの妥当性を示している. ポリエーテルの n が, エーテル基の数より小さく, $n = 1.5 \sim 2.6$ であることは非常に興味深い. これは, エーテル基の数に関係なくおよそ2本の水素結合形成で氷表面に吸着することを示唆している. ただし, 相対的な吸着の強さはエーテル基数に依存するので, エントロピー効果や吸着に関与する極性基の配置などが副次的に働いていると考えられる.

3・2・3 極性成分の吸着によって生じる新たな吸着サイ

Table 1 Number of interacting points (n)

compounds	n	DEE conc. range, % (v/v)
hydroquinone	2.06	4~11
resorcinol	2.17	4~11
POE(4)-NPE	1.56	5~12
POE(6)-NPE	2.37	6~13
B18C6	1.77	4~11
DB24C8	2.61	7~14

The n values were determined based on 6-8 measurements. Abbreviation: POE(p)-NPE; polyoxyethylene(p)nonylphenyl-ether (p is the number of repeating oxyethylene units); B18C6, benzo-18-crown-6; DB24C8, dibenzo-24-crown-8

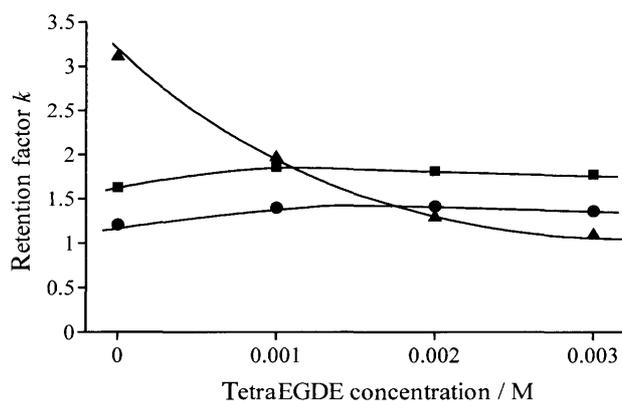


Fig. 13 Dependence of k on the tetraEGDE concentration in 0.29 M THF in hexane as the mobile phase. Temperature: -5°C . Solute: (●) hydroquinone, (▲) DB24C8 and (■) resorcinol

ト 3・2・2 で挙げた移動相への極性添加剤はいずれも氷表面への吸着が比較的弱い物質であり, 試料との競争吸着のみが起きた. 一方で, 比較的強く氷表面に吸着するものを用いると, その濃度に応じて氷固定相の吸着特性が変化し, 試料の保持も変化する. テトラエチレングリコールジメチルエーテル $\text{CH}_3(\text{OCH}_2)_4\text{OCH}_3$ (tetraEGDE) を極性成分として移動相に添加し, その濃度に対するフェノール類とクラウンエーテルの k の変化を測定した結果を Fig. 13 に示す. tetraEGDE はエーテル酸素を5つ含み, 氷に対して強い吸着性をもつ. その結果, ジベンゾ24クラウン8 (DB24C8) は, tetraEGDE との競争吸着によって保持が減少する. tetraEGDE は5つのエーテル基のうち, 2つ程度を通じて $-\text{OH}$ サイトと水素結合を生じて, 吸着すると考えられる. 吸着に直接関与していないエーテル酸素は, 氷表面の $-\text{O}-$ サイトに比べて移動相内に露出しており, フェノール類のような水素結合ドナーに対する新たな吸着サイトとして機能する. これにより, フェノール類の保持は tetraEGDE 濃度増加とともにわずかに強くなる. このことは, 移動相への添加成分を選ぶことによって, 氷固定相表面の性質を簡単に変えることができることを示している.

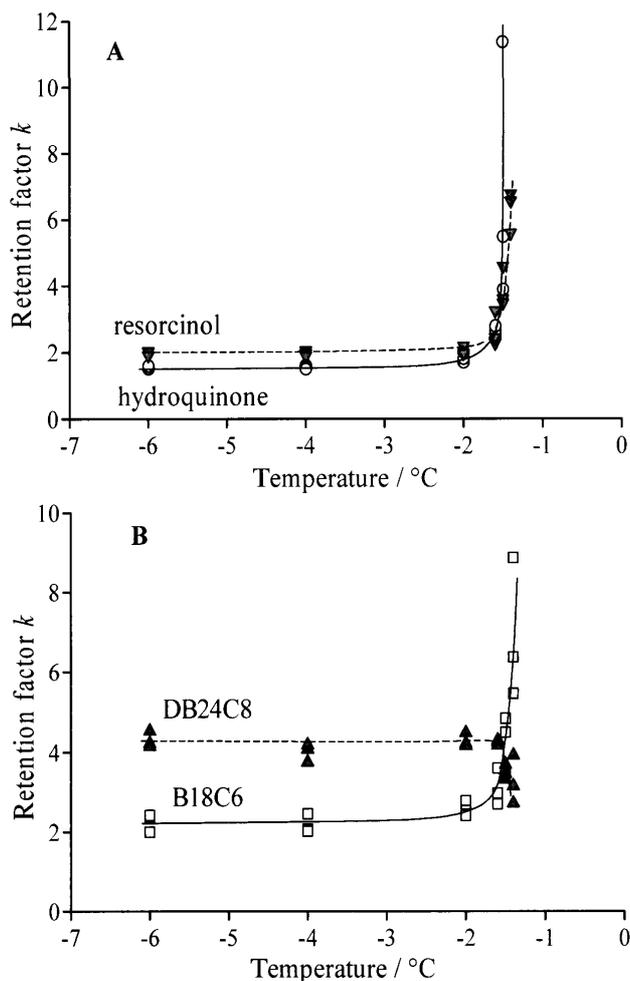


Fig. 14 Temperature dependencies of k for (A) phenols and (B) crown ethers. Mobile phase, 3% (v/v) THF in hexane

Reproduced with permission from ref.32

3.3 氷表面擬似液体層

3.3.1 固体表面融解現象

固体の表面融解は、融点以下の温度で、表層の原子又は分子が並進運動を開始することによって、長距離秩序を消失した薄層が形成される現象である。溶液の過冷却は簡単に起こるのに対して、結晶の過熱がほとんど観察されない理由は、結晶の表面融解で説明される⁴¹⁾。このほか、微粒子の大きさが小さくなるときに生ずる融点降下⁴²⁾、微粒子の接合成長機構⁴³⁾、温度上昇に伴う結晶の表面拡散係数の増加⁴⁴⁾などの現象は表面融解と関連していると考えられている。融点近傍の温度領域で固体表面の微細構造を検出するのは非常に難しいが、半導体や希ガスの結晶では表面融解現象が確認されている⁴⁵⁾⁴⁶⁾。この表面層は、しばしば表面擬似液体層 (quasi liquid layer, QLL) とも呼ばれる。

水に対してこの概念を導入したのは Faraday である⁴⁷⁾。0°C 以下の氷は針金で切断することができ、更に針金通過後には切断面は再凍結する、復氷と呼ばれるこの現象を説

Table 2 Partition coefficients (K_d) of selected solutes between 3% (v/v) THF in hexane and an aqueous phase (3.75% THF in water) at 0°C

	Hydroquinone	Resorcinol	B18C6	DB24C8
K_d	3.26×10^{-3} (6.46×10^{-5}) ^{a)}	9.40×10^{-3} (1.65×10^{-3}) ^{a)}	3.83×10^{-3} (1.29×10^{-4}) ^{a)}	0.421 (1.93×10^{-2}) ^{a)}

a) Standard deviations in parentheses ($n = 3$)

明するために氷表面 QLL が提唱された。氷表面の QLL の自然現象への関与や、物理的性質に関する総説があるが⁴⁸⁾⁴⁹⁾、現在も未解明な部分が多い。氷表面の QLL を実験的に研究するために、全反射赤外吸収法 (ATR-IR)⁵⁰⁾、核磁気共鳴法⁵¹⁾、和周波発生 (SFG)⁵²⁾、ヘリウム後方散乱⁵³⁾等の手法が適用されている。これらの研究では物理プローブを用いて氷-気体界面を扱っているのに対して、本法は分子プローブにより氷-液体界面にアプローチする点で異なる特徴をもつ。

3.3.2 氷表面擬似液体層への分配 上述のように、-3°C 以下のアイスクロマトグラフィーでは QLL の存在が無視でき、物質の氷への保持は水素結合による吸着で説明することができた。一方で、-3°C 以上のある温度範囲では QLL が試料との相互作用に大きく関与することが分かった³²⁾。すなわち、QLL が存在すると、試料は QLL に分配される。つまり、低温域では吸着機構で進行したアイスクロマトグラフィーの保持が、QLL が存在する温度領域では分配機構によって決定される。3% テトラヒドロフラン (THF)-ヘキサンを移動相として用いると、試料の k は Fig. 14 に示すような温度依存性を示す。いずれも -2°C 以下では k の値に変化はないが、-1.5°C 以上で顕著な変化を示す。これは QLL への分配が支配的な保持機構になったためである。各溶質の温度依存性は、Table 2 に示すヘキサン-THF/水系の分配特性で説明できる。すなわち、分配係数 $K_{d(\text{hex-THF/wat})}$ ($= C_{\text{hex-THF}}/C_{\text{wat}}$) が他に比べて大きい DB24C8 は水への分配が起こりにくく、QLL が成長してもほとんど分配されない。むしろ氷表面が固体から液体的になることによって水素結合吸着が抑制されて k が小さくなっているようである。一方、他の 3 つの溶質は QLL への分配が主な保持機構となり、 k が増加する。-1.2°C 付近でヒドロキノンとレスルシノールの k の相対値が逆転しているのも分配の大きさで説明できる。

QLL の厚さは、-2°C 以上での k の変化量 (Δk) から見積もることができる。 Δk は、擬似液体層の厚さ L と溶質の QLL-移動相間分配係数によって決まる。QLL の溶媒としての特性をバルク溶媒で代表できると、つまり QLL への分配係数は Table 2 のバルクの値に等しいと仮定すると、 Δk と L の間に以下の関係を導くことができる。

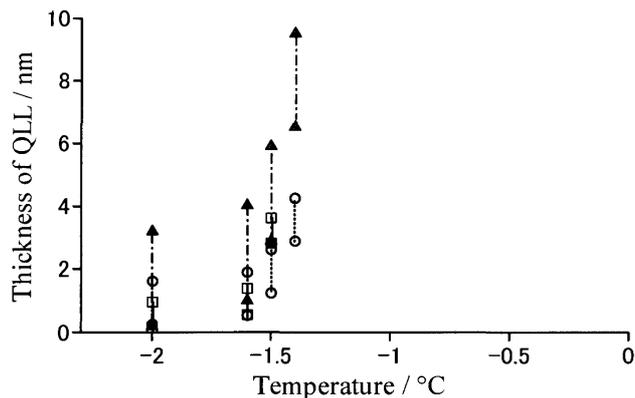


Fig. 15 Change in the thickness of QLL with temperature

Mobile phase, 3% (v/v) THF in hexane. Probe solutes: (□) hydroquinone, (△) resorcinol, and (○) B18C6. Reproduced with permission from ref.32

$$\Delta k = \frac{V_{\text{QLL}}}{V_m} K_d^{-1} = \frac{LS}{V_m} K_d^{-1} \quad (7)$$

ここで, V_m は移動相の体積, S は氷の表面積である. この式に基づいて計算した L の温度依存性を Fig. 15 に示す. L の温度依存性は多くの方法で調べられているが, 方法や測定系への依存性が大きいためにデータの不一致が大きい^{48)~52)}. そのため, 数値だけを比較して議論をすることにあまり意味はないので, 定性的な議論にとどめる. 厚さのオーダーは氷表面の値として報告されているものにほぼ一致しているが, 他の報告値に比べて温度依存性が大きい傾向があるようである. これは, 本法で対象としている水界面が他法とは異なり, “液体と接している” ことが大きな要因であると考えられる.

3.3.3 氷への物質溶解の効果 上述のように, アイスクロマトグラフィーでプローブできる QLL は移動相液体と接しているので, 純粋な水ではなく移動相から極性成分などの物質が溶け込んだ一種の混合溶媒である. また, 混合溶媒の性質を反映して, 移動相組成に依存した温度特性を示す. すなわち, THF などの移動相中極性溶媒は QLL に溶解することによって周辺の水分子の構造を乱すので, その濃度が高いほど QLL の成長を促す. Fig. 16 に, 2% 及び 3% THF-ヘキサンを移動相としたときのヒドロキノンの k の温度依存性を示す. Fig. 16 中に示すように, T_{th} を保持機構の転移点, つまり QLL の成長開始温度と定義することにする. Fig. 16 から, THF 濃度が高いと, T_{th} が小さく, 低温から QLL の成長が始まっていることが分かる. 更に, THF よりも水への分配が小さいジエチルエーテルは, QLL を成長させる能力が低く, 逆に水への分配が大きい 1,4-ジオキサンは低濃度, 低温でも QLL

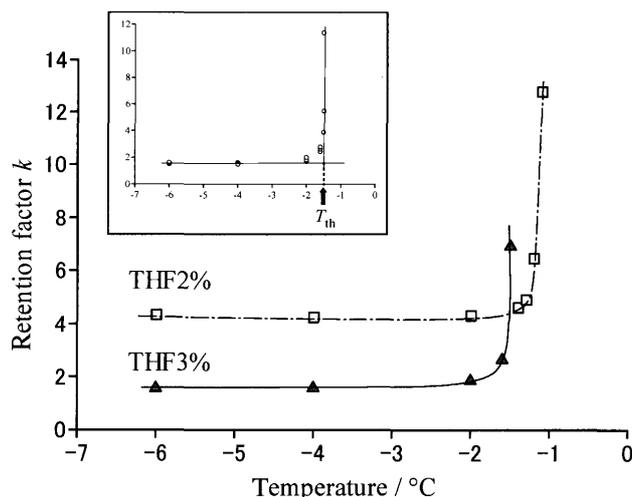


Fig. 16 Comparison of the temperature dependence of k for hydroquinone obtained with 2% (v/v) THF in the hexane-based mobile phase with that with 3% (v/v) THF

The inset illustrates the determination of T_{th} for 3% THF as an example. Reproduced with permission from ref.32

を成長させることが分かった. このように, T_{th} の値は移動相に加えた極性成分の水への分配特性を反映する. 更に, 酒石酸を含む水溶液から調製した水で温度依存性を確かめたところ, やはり水中の物質濃度が高いほどより低温側から QLL への分配機構が働き始めることが分かった³²⁾. これは, 水中の不純物が水分子ネットワークを乱すという Fukasawa らの分子動力学計算の結果と一致する⁵⁴⁾. 添加物の濃度に依存して T_{th} がシフトすることは, 凝固点降下に類似しているように考えられる. しかし, いずれの場合も, 凝固点降下による融点よりも十分低い温度での現象をとらえている. Fig. 17 に, THF と DEE の T_{th} 及び予想される凝固点降下温度を示す. T_{th} は常に融点よりも低いことが分かる. 更に, THF-水系はハイドレートクラスレートを形成することが知られており⁵⁵⁾, この系では -1.4°C 以下でバルクの液層は存在しない. このように, バルク氷は固体であり, Fig. 14~17 に挙げた例は, いずれも表面現象によるものである. 以上のように, アイスクロマトグラフィーは, 氷-液体界面 QLL についての情報を与え得る数少ない方法であり, 今後更なる展開が期待できる.

3.4 分離への応用

3.4.1 ポリエーテル, エストロゲンの分離 上述のように, 試料が氷表面に水素結合吸着をするような条件下では, 極性基数の多い物質ほど強く吸着する. このことから, 氷固定相の極性基数選択性は高いと期待できる. このような選択性を示す分離例として, 非環状ポリエーテルとエストロゲンの分離を Fig. 18 と Fig. 19 に示す. ポリエ

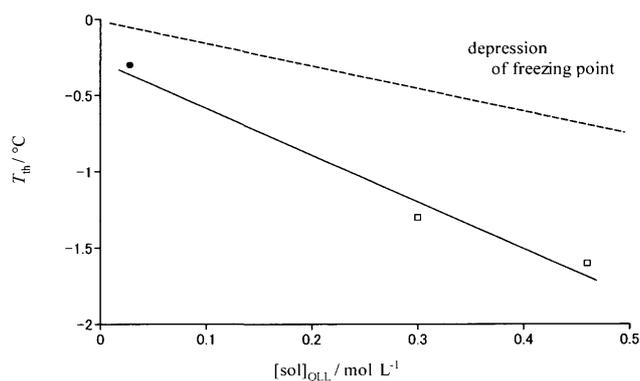


Fig. 17 Relation between T_{th} and the concentration of the polar solvent in QLL

Symbols: (□) THF and (●) DEE. Broken line represents the depression of the freezing point of water. Reproduced with permission from ref.32

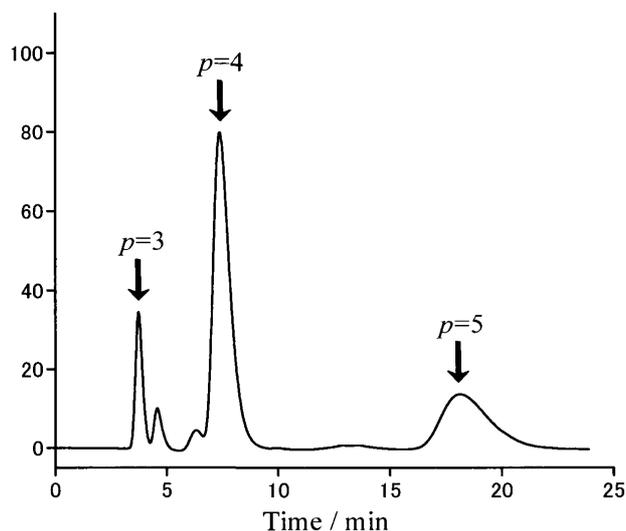


Fig. 18 Separation of POE(p)NPE, $p = 3, 4$ and 5
Mobile phase: 3% DEE in hexane; Detection: UV (275 nm); Temperature: -5.0°C

ーテルは、 $p = 3, 4, 5$ の混合物であり、オキシエチエレンの数が1つずつ異なるごとに保持が大きくなっている。また、エストロゲンでは基本の多環構造が同じであるが、ヒドロキシル基の数が異なるものが分離されている。表面が-OH基に覆われている点で、氷はシリカゲルに類似した吸着担体であると考えられることができるが、氷の極性基選択性はシリカゲルより大きく、氷固定相ではエストロゲンの分離係数が5.0であるのに対して、シリカゲルでは2.3であった。

3.4.2 高分離能氷固定相 3.4.1で挙げた例のように、極性基数が異なる物質は氷固定相との相互作用の大きさが明らかに異なるので、比較的容易に分離を達成することができる。しかし、極性基数が同じで、保持時間に大き

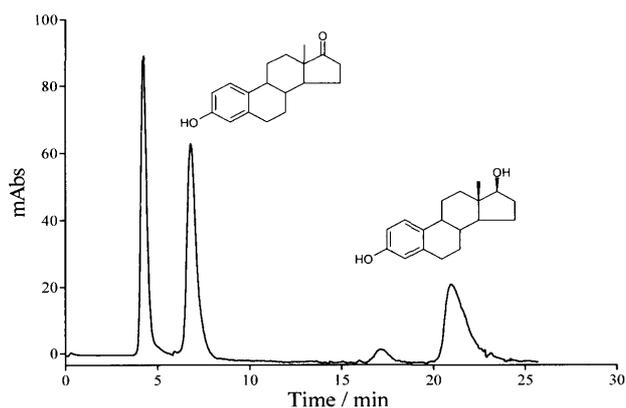


Fig. 19 Separation of estrogen

Mobile phase: 5% DEE in hexane; Detection: UV (275 nm); Temperature: -10°C

な差がない場合は、これまでの例に示したピーク形状では分離が困難である。基礎的な検討のためには、氷固定相として数十 μm 程度の粒径のものを用いてきたが、加湿器を利用すると10~20 μm 程度にまで粒径を減少させることが分かった。更に、純水に種々の塩(NaCl, NaBr, KClなど)を加えてその影響を検討したところ、臭化テトラブチルアンモニウム(TBAB)水溶液を用いると更に有効であることが分かった。Fig. 20の顕微鏡写真に示すように、TBAB氷固定相では氷粒子径が均一であり、更に粒子どうしの凝集が小さい。この固定相により理論段数が大きく改善され、分離能が大幅に向上した。例えば、B24C8に対して、基礎検討で用いた氷固定相では理論段数が250段程度であったが、TBABを加えた氷では1500段になった。1 mM程度のTBABは物質の保持に影響しないため、試料の保持挙動は、これまでの実験結果から予想することができる。大きさが均一の氷粒子が得られることなどから考えて、TBAB水溶液の表面張力等がなんらかの影響を与えると考えられるが、現時点では詳細は明らかではない。塩を加えることにより液相が生じ、保持に影響することが予想されるが、TBAB-水系ではハイドレートクラスレートが生成し、低濃度側の共晶点は -0.5°C 程度であることが知られている⁵⁶⁾。したがって、TBAB-水系では共存する液相の影響を受けずにアイスクロマトグラフィーが可能である。

この高性能氷固定相を用いたオルトフタルアルデヒド(OPA)-アミノ酸エステル及び緑茶成分の分離例を示す。アミノ酸は、蛍光検出を可能にする目的で、OPAを用いた誘導体化を行った。この誘導体化は、保持にも大きな効果を持ち、誘導体化過程で付加されるチオール由来の極性基がアミノ酸誘導体の氷表面吸着に大きく寄与することが分かった。Fig. 21に示すように、8種類のアミノ酸誘導体を分離することができた。ここでは、OPA誘導体化の

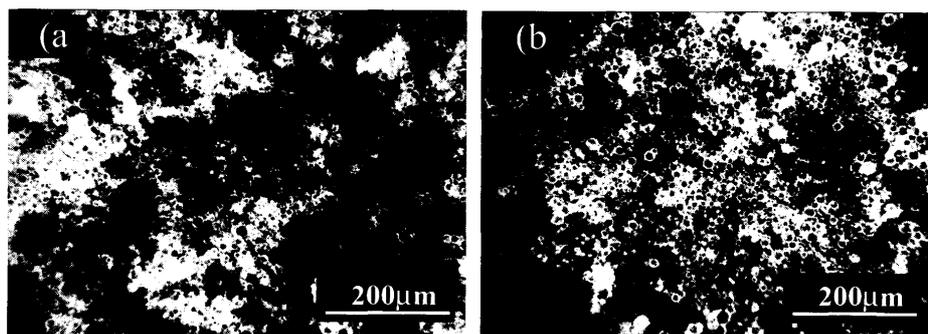


Fig. 20 Micrographs of ice stationary particles prepared with an ultrasonic humidifier (a) plain ice particles ; (b) ice particles prepared from aqueous 1 mM TBAB ; Magnification : $\times 400$

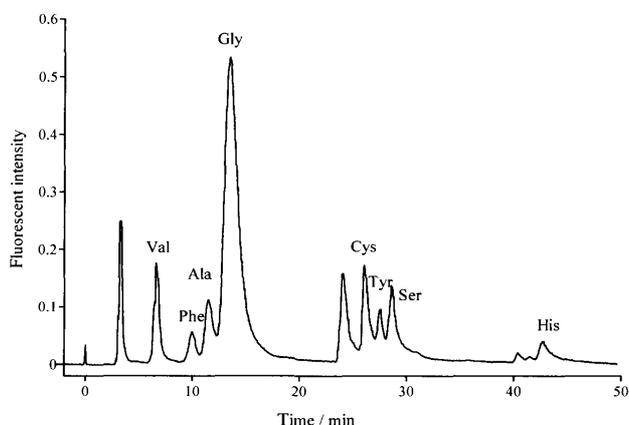


Fig. 21 Separation of OPA derivatives of amino acid esters with step gradient elution

Mobile phase : 5.4% DEE in hexane (0 ~ 23.8 min) \rightarrow 26.5% DEE in hexane (23.8 ~ 40.0 min) \rightarrow 50.0% DEE in hexane (40.0 ~ 50.0 min); Detection : fluorescence ($\lambda_{ex} = 330$ nm and $\lambda_{em} = 400$ nm); Temperature : -10°C

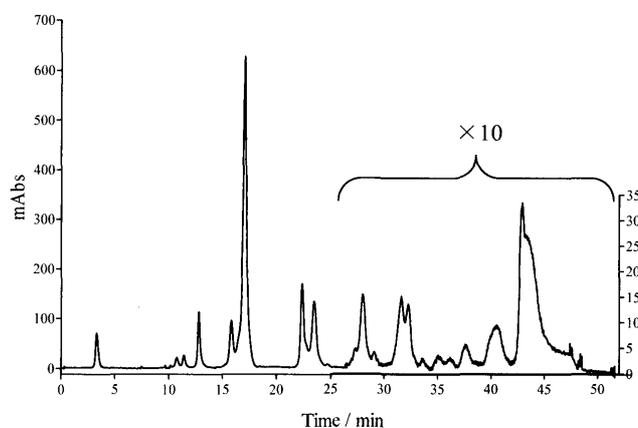


Fig. 22 Separation of ingredients in green tea leaves with gradient elution

Mobile phase : gradient from hexane (0 ~ 8.7 min) to 6.0% DEE in hexane (49.0 min); Detection at 420 nm ; Temperature : -10°C

際に、メルカプトエタノールを用いており、新たに導入された -OH 基が保持と分離に有効に働いている。最後に、より複雑な未知物質の適用例として緑茶成分の分離を Fig. 22 に示す。移動相をヘキサンから 6% THF に段階的に変化させたところ、少なくとも 15 種類の成分を確認することができた。緑茶に含まれる成分は、カテキン類をはじめ、クロロフィル、カロテンやビタミン類であると知られている。最初の溶出ピークは、吸収スペクトルから極性基を持たないカロテンであると考えられる。その他はすべて 460 nm 及び 650 nm 付近に吸収帯をもつことから、クロロフィルの一種である。氷固定相が、基本構造が同じクロロフィル類をよく識別している。

実用上の問題点としては、氷固定相の安定性が低い点が挙げられる。液相が共存しない条件では比較的安定であるが、それでも 1 日通しての測定は難しい。安定性の向上はアイスクロマトグラフィーの実用化を考える上では重要な

課題である。

4 結 語

以上のように、粒子の大きさを見分けられない物理場と氷を用いる化学場について述べた。前者では、粒子分離の点で種々の限界があることが判明した。主に粒子間相互作用のために、マイクロ粒子の分散液を試料とする分離は困難である可能性が高い。しかし、単一粒子間の分離については音場-重力複合場は有効であり、金属や金属酸化物のような高密度粒子の分離、イオン交換体などでの反応跡など今後も応用範囲を広げることが可能であると考えている。

アイスクロマトグラフィーについても、水-水系の分離など未開拓の分野は多々あると考えている。また、当初の目的の一つである、表面・界面化学的展開については、水に添加物を加えた際の挙動を解析するために、X線吸収微細構造の測定を開始している。このような測定に基づい

て、分離と分光法に代表される分子論的な計測法を車の両輪として、新しい化学を展開することが著者らの目標である。アイスクロマトグラフィーはそれを実現できる素材であると期待している。

文 献

- 1) W. Korohoda, A. Wilk : *Cell. Mol. Biol. Lett.*, **13**, 312 (2008).
- 2) T. Shintani, M. Torimura, H. Sato, H. Tao, T. Manabe : *Anal. Sci.*, **21**, 57 (2005).
- 3) J. C. Giddings, F. J. Yang, M. N. Myers : *Science*, **193**, 1244 (1976).
- 4) A. I. K. Lao, D. Trau, I.-M. Hsing : *Anal. Chem.*, **74**, 5364 (2002).
- 5) B. K. Gale, K. D. Caldwell, A. B. Frazier : *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **45**, 1459 (1998).
- 6) S. M. Mahurin, S. Dai, M. D. Barnes : *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13336 (2003).
- 7) M. L. Ferrer, F. del Monte, D. Levy : *Langmuir*, **19**, 2782 (2003).
- 8) K. Yoshioka, Y. Kawasima : *Acustica*, **5**, 167 (1955).
- 9) 岡田哲男 : ぶんせき (*Bunseki*), **2006**, 524.
- 10) T. Masudo, T. Okada : *Current Anal. Chem.*, **2**, 213 (2006).
- 11) 益戸 孝, 岡田哲男 : 化学工業, **54**, 415 (2003).
- 12) N. R. Harris, M. Hill, R. Townsend, N. White, S. P. Beeby : *Sens. Actuators B*, **111**, 481 (2005).
- 13) M. Wiklund, P. Spégel, S. Nilsson, H. M. Hertz : *Ultrasonics*, **41**, 329 (2003).
- 14) T. Masudo, T. Okada : *Anal. Chem.*, **73**, 3467 (2001).
- 15) T. Masudo, T. Okada : *Anal. Sci.*, **17** (Supplement), i1341 (2001).
- 16) T. Masudo, T. Okada : *Anal. Sci.*, **20**, 753 (2004).
- 17) T. Masudo, T. Okada : *Anal. Sci.*, **23**, 385 (2007).
- 18) S. Hirawa, T. Masudo, T. Okada : *Anal. Chem.*, **79**, 3003 (2007).
- 19) S. Hirawa, T. Okada : *J. Ion Exchange*, **18**, 10 (2007).
- 20) T. Okada : *Anal. Chem.*, **72**, 1307 (2000).
- 21) T. Okada, Y. Sugaya : *Anal. Chem.*, **73**, 3051 (2001).
- 22) K. Iso, T. Okada : *Langmuir*, **16**, 9199 (2000).
- 23) T. Ohki, M. Harada, T. Okada : *J. Phys. Chem. B*, **110**, 15486 (2006).
- 24) 岡田哲男, 原田 誠 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **54**, 27 (2005).
- 25) T. Okada : *Anal. Chim. Acta*, **540**, 139 (2005).
- 26) T. Okada, M. Harada : *Anal. Chem.*, **76**, 4564 (2004).
- 27) M. Harada, T. Okada : *Langmuir*, **20**, 30 (2004).
- 28) M. Harada, T. Okada, I. Watanabe : *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2275 (2003).
- 29) M. Harada, H. Satou, T. Okada : *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12136 (2007).
- 30) Y. Tasaki, T. Okada : *Anal. Chem.*, **78**, 4155 (2006).
- 31) Y. Tasaki, T. Okada : *J. Chromatogr. A*, **1189**, 72 (2008).
- 32) Y. Tasaki, T. Okada : *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2618 (2008).
- 33) S. A. McFarlane, R. T. Marchand : *J. Geophys. Res.*, **113**, D07209 (2008).
- 34) D. A. Wiens, S. Anandakrishnan, J. P. Winberry, M. A. King : *Nature*, **453**, 06990 (2008).
- 35) J. P. Devlin, M. Farnik, M. A. Suhm, V. Buch : *J. Phys. Chem. A*, **109**, 955 (2005).
- 36) E. S. Moon, C. W. Lee, J. K. Kim, S. C. Park, H. Kang : *J. Chem. Phys.*, **128**, 191101 (2008).
- 37) K. Mizuno, S. Imafuji, T. Fujiwara, T. Ohta, Y. Tamiya : *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3972 (2003).
- 38) R. M. Smith : *J. Chromatogr. A*, **1184**, 441 (2008).
- 39) F. Tang, L. Tao, X. Luo, L. Ding, M. Guo, L. Nie, S. Yao : *J. Chromatogr. A*, **1125**, 182 (2006).
- 40) H. Wang, R. C. Bell, M. J. Iedema, G. K. Schenter, K. Wu, J. P. Cowin : *J. Phys. Chem. B*, **112**, 6379 (2008).
- 41) R. W. Cahn : *Nature*, **323**, 668 (1986).
- 42) K. Hoshino, K. Shimamura : *Phil. Mag. A*, **40**, 137 (1979).
- 43) C. Kaito : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 261 (1985).
- 44) K. H. Jung, S. C. Park, J. H. Kim, H. Kang : *J. Chem. Phys.*, **121**, 2758 (2004).
- 45) S. Inasawa, M. Sugiyama : *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3114 (2006).
- 46) X. M. Chen, G. T. Fei, P. Cui : *J. Phys. Condens. Matter*, **18**, 7013 (2006).
- 47) M. Faraday : *Phil. Mag.*, **17**, 1620 (1859).
- 48) Y. Li, G. A. Somorjai : *J. Phys. Chem.*, **111**, 9631 (2007).
- 49) J. G. Dash, A. W. Rempel, J. S. Werrlaufer : *Rev. Modern Phys.*, **78**, 696 (2006).
- 50) G. E. Ewing : *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15953 (2004).
- 51) Y. Mizuno, N. Hanafusa : *J. Phys.*, **48**, 511 (1987).
- 52) X. Wei : *Phys. Rev. B*, **66**, 13 (2002).
- 53) M. T. Suter, P. U. Andersson, J. B. C. Pettersson : *J. Chem. Phys.*, **125**, 174704 (2006).
- 54) T. Ikeda-Fukazawa, K. Kawamura : *Chem. Phys. Lett.*, **417**, 561 (2006).
- 55) W. D. Davidson, K. S. Grag, A. J. Ripmeester : *J. Magn. Reson.*, **31**, 399 (1978).
- 56) H. Oyama, W. Shimada, T. Ebinuma, Y. Kamata, S. Takeya, T. Uchida, J. Nagao, H. Narita : *Fluid Phase Equilib.*, **234**, 131 (2005).

Designs and Analytical Exploitation of Novel Separation Fields

Tetsuo OKADA¹ and Yuiko TASAKI¹

¹ Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8551

(Received 11 July 2008, Accepted 28 August 2008)

This paper reviews the designs of novel physical and chemical separation fields principally based on the authors' work. Usual physical fields simultaneously recognize materials and sizes of particles and may therefore result in unnecessarily complex separation in some cases. A physical field incapable of resolving a particular particle property, such as size, must be useful from this point of view. We have devised a coupled acoustic-gravity field, in which particles are aggregated at a particular position determined only by their acoustic properties. This field has been successfully applied to probe the interior structures of silica gel particles, separation of particles based on materials, the acoustic recognition of counterions in cation-exchange resins etc. Water-ice is related to various phenomena occurring in the global environment, and therefore the molecular processes taking place at its surface are of broad interest. If water-ice is used as a chromatographic stationary phase, we can effectively probe the molecular interactions at the interface between water-ice and a mobile phase. From this perspective, we have developed ice chromatography and have successfully verified various phenomena involved in retention processes. At temperatures lower than -3°C , solute retention can be explained by the hydrogen bonding of a solute with the -OH dangling bonds on the water-ice surface. However, the surface of water-ice becomes liquid-like as the temperature is raised; this surface melting has been detected by a drastic change in the dominant retention mechanism from adsorption to partition. Ice chromatographic separation of various compounds, which is realized by the development of an efficient method for fine ice particle preparation, is also presented, involving estrogen, amino acid derivatives, ingredients in green tea leaves etc.

Keywords : ultrasound ; particle separation ; acoustic recognition of counterions ; water-ice ; quasi liquid layer ; ice chromatography.