

氷ではかる，氷をはかる

岡田 哲男*

はじめに

水はありふれた物質であるが，未解明の現象や特異な物性が多く，種々の観点から興味を惹いている物質の一つである．液体の水だけでなく，その固体である「氷」も興味深い性質を持っており，化学，物理，地球環境，生体科学などの基礎科学から熱工学，エネルギー科学，土木工学，医学，食品科学などの応用分野，さらにはスポーツに至るまで，多くの分野において研究対象になっている．氷の結晶多形はよく知られており，今も新しい結晶形が発見されている．これまでに15以上の結晶形が見つかったが，その多くは高圧下でのみ存在するものである（図1）．大気圧下で存在する氷は六方晶系のIh，立方晶系のIc，およびXIである．Ihは，私達が日常目にする氷であり，Icは低温状態

でのみ存在する準安定相である．これらの中ではプロトンがdisorderしているのに対して，低温ではIhの秩序相としてXIが生じる．ここでは，氷という語は基本的にIhを指すことにする．

氷Ihの結晶形はもちろん，その基本的な物性はこれまでによく調べられている．しかし，その表面や他の相との界面については未知なことが多い．たとえば，Faradayが氷の表面は液体であることを示唆して以来，氷表面が固体か液体か，液体の場合液層の厚さはどの位か，その温度依存性はどの程度か，などの疑問に答えるべく種々の実験的，理論的研究が試みられてきた．その結果，少なくとも融点近傍で表面液層が存在することは誰もが認めるところになっているが，その厚さや温度依存性は試料や評価手法による違いが大きく，未だにコンセンサスは得られていない．また，地球環境における窒素酸化物の輪廻に氷が深く関与していることが指摘されており，氷表面や氷と共存する液相が一定の役割を果たすものと考えられているが，詳細は明かではない．このように，氷の表面や氷と共存する液相の物性や機能には未知な点が多い．

氷が種々の物質輪廻に関与している点に着目すると，その表面や共存液相の機能を反応や計測に用いることができないかというアイデア，つまり「氷ではかる」に行き当たる．これまでこのような観点で研究が行われた例はほとんど

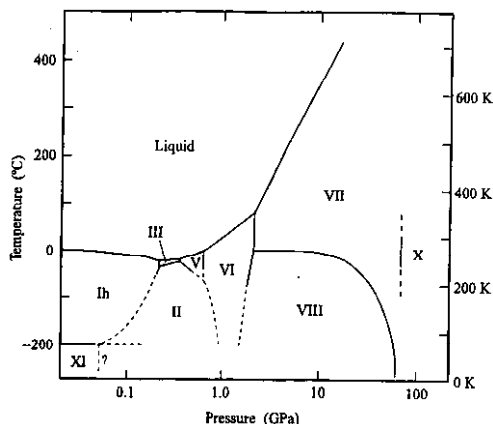


図1 高圧領域における水の相図
ローマ数字は氷の結晶形を表す

*東京工業大学大学院理工学研究科教授

ない。「水ではかる」ことは当然氷を理解すること、すなわち「氷をはかる」ことにもつながる。本稿では、筆者が最近数年間行っている氷を機能性材料とした計測化学の展開とそこから見える氷の化学について紹介する。

アイスクロマトグラフィー

「水ではかる」ことを発想した出発点は、氷を固定相とするアイスクロマトグラフィーの着想であった。氷表面には、-OHと-O-ダングリングボンドがあり、いずれも水素結合に関わることが予想できる。したがって、適当な移動相を用いることで氷表面への物質の吸着を利用する分離法が開発可能であると考えた。試行錯誤の後、噴霧器または超音波加湿器などを利用して生成した液滴を直接液体窒素に導入することで比較的大きさのそろった球状の氷固定相の調製が可能であることを見出した。ヘキサンをベースにした移動相を用いることで、たとえば図2のような分離が実現でき、さらに移動相に加える極性成分(THFやジエチルエーテル)の濃度に対する保持の依存性から、保持に働いている水素結合の数を決定することもできた¹⁾⁻⁴⁾。たとえば、ヒドロキノンやレゾルシノー

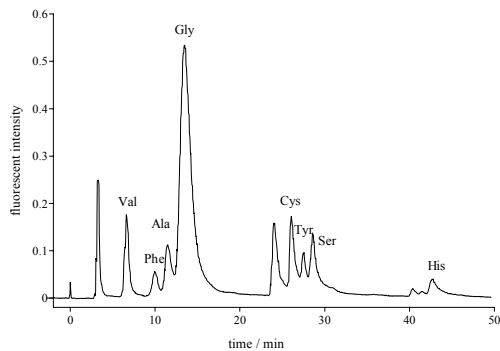


図2 アイスクロマトグラフィーによるアミノ酸のOPA誘導体の分離例

ルなど分子中に2個の水酸基を含むものでは両方が同時に氷表面と水素結合を生成しているのに対し、クラウンエーテルのように多数の極性基を含むものではそのうちの2-3個程度が表面との水素結合形成に寄与していることが明らかとなった。一方、極性基を一つしか持たない物質の保持は極めて弱く、多点水素結合は氷固定相への保持には必須であることもわかった。氷同様水素結合的吸着によって物質が分離される典型的な固定相にシリカゲルがある。氷はシリカゲルに比べ、溶質の極性基の数に対する保持の依存性が大きく、また類縁体の分離選択性が両者の間で必ずしも一致しないなどの特徴が見られた。シリカゲルに比べて、氷の表面状態をキャラクタライズするのは容易であると考えられるが、前述の通りプロトンのdisorderのために氷表面のダングリングボンドの配置は一定ではないために残念ながら定量的な議論にまでは至っていない。

アイスクロマトグラフィーは、氷上での相互作用をプローブする上で有効であるだけでなく、氷の界面融解の評価にも適用できる。図3はプローブとして用いたヒドロキノンとレゾルシノールの保持の温度依存性である。低温域では温度上昇と共に保持が若干弱くなっている。これは

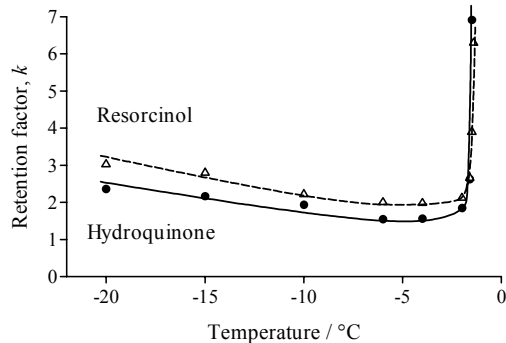


図3 保持の温度依存性

水素結合が一般に発熱的であることと一致する。一方、氷の融点直下の温度で保持が急速に大きくなっており、これは氷の界面が液体的にふるまうために、主要な保持機構が吸着から分配に変化したことを示唆する。このように生じた液体相は通常バルク水とは異なる性質を持つ可能性があると思われるが、第一近似としてプローブ物質の分配係数に基づいて融点直下での急速な保持変化を説明することを試みた。未知数は氷界面の液層体積のみであるので、固定相の表面積から液層の厚さを算出することが可能である。結果を図4に示す。均一な厚さの液層が生じると仮定すると、厚さはnmから10nmのオーダーである。ここで求めた液層の厚さは、これまで氷表面に関して報告されている擬似液体層厚さに比較的近い値であるが、その温度依存性は報告値より極端に大きい。このことは、アイスクロマトグラフィーが氷と移動相の界面を扱っていること、移動相成分のTHFが関与して界面液相の発達を促していることなどによるものと考えられる。また、プローブにより算出される液層の厚さに差がある。これは界面液層をバルク水と同じ物性を持つものとして扱うことの問題点、別の言い方をすると界面液層への分配

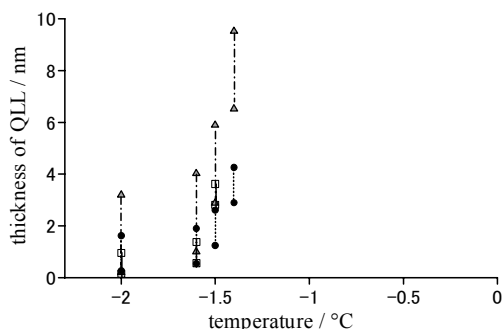


図4 界面液層の厚さの温度依存性
分子プローブ (□) ヒドロキノロン, (△) レゾルシノール, (○) B18C6.

特性がバルク水への分配とは異なることを示している⁹⁾。

氷表面や界面の融解は、通常の相転移ではなく二次元的に起きる相転移の一種であるとも考えることができる。しかし、通常の熱力学で表すことが困難であることを考慮すると、分配に基づく評価もまた困難な点が多い。そこで、電解質をドープした氷を固定相とするアイスクロマトグラフィーを用いて、吸着-分配スイッチングおよびその保持の定量的な評価を行った。NaCl や KCl 等の塩を含む氷の挙動は基本的に相図に基づいて議論できる。また、これらの系については詳細なデータが入手可能である。ちなみに、KCl- 水、NaCl- 水系の共晶点はそれぞれ -10.6°C 、 -21.1°C であり、共晶点組成よりも希薄な系では、この温度以上融点以下の温度領域で氷と濃縮された電解質溶液が共存する。図5はNaClドープ氷を固定相へのヒドロキノンの保持因子の温度変化である。温度と共に共存液相体積が増加し、液相への分配が支配的になるために、保持もまた増加している。この場合、液相体積を相図に基づいて算出可能である。計算結果を図中に点線で示す。実験結果と計算結果は良く一致しており、液相の物性はバルク水とほとんど同じであると考えられることができる。

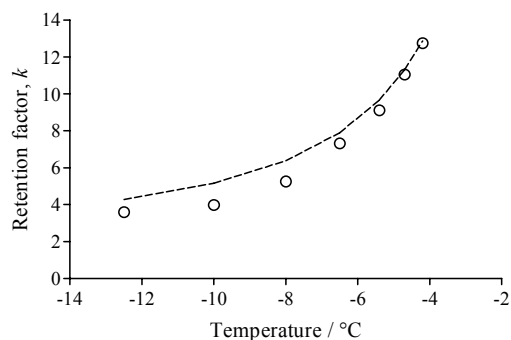


図5 40mM NaCl ドープ氷固定相へのヒドロキノンの保持の温度依存性

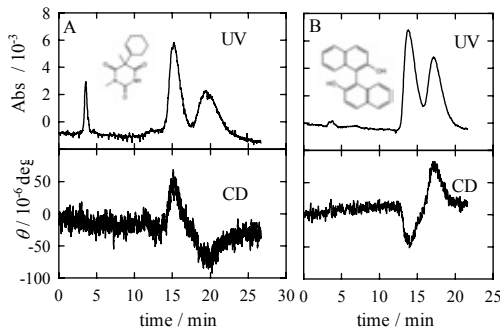


図6 β CD, KCl ドープ氷によるキラル分離

しかし、プローブ物質により実験と計算の一致が必ずしも良くない例もあり、一般に水への分配が小さな物質ほど氷と共存している液相にはよく溶ける傾向がある⁶⁾。

水中に成長した共存液相に第3の物質を加えることでさらに機能を付与することが可能である。図6には β -シクロデキストリン (β CD) とKClを同時にドープした氷固定相を用いるキラル分離の例を示す⁷⁾。この場合、 β CDによるキラル認識は共存液相中で起きる。バルク中での β CD包接化合物生成に比べて共存液相中では1桁程度錯生成定数が大きくなっており、さらに β CDの溶解度も高くなっていることがわかっている。これも上述の共存液相の分配特性と関連があるものと考えられる。

共存液相濃縮による高感度化と金属錯体の蛍光特性変化

電解質溶液を液体窒素などで急速凍結すると、水の中に電解質結晶が分散した状態になる。この電解質ドープ氷を共晶点以上の温度にすると、電解質は周辺の水を融かして溶液となり、その体積は温度と共に大きくなる。図7はフルオレセインとKClをドープした氷の共晶点顕微鏡画像である。明るく見えるところが液相、暗い

部分が氷である。塩濃度が60mMを越えると、液相ポア同士がつながり、徐々にチャンネル構造へと変化するが、それ以下の濃度では離散的なほぼ球状のポアが生成する。図8に示すように、温度とドープする塩の濃度を変化させることにより0.3~2.5 μ m程度(体積としてaL~fLレベル)の範囲で、液相ポアの大きさを制御することが可能であった。電解質水溶液を凍結するという極めて単純な方法であるが、生じるポアの大きさは比較的再現性が高く、ポア直径の相対標準偏差は1%以下であった。また、ペル

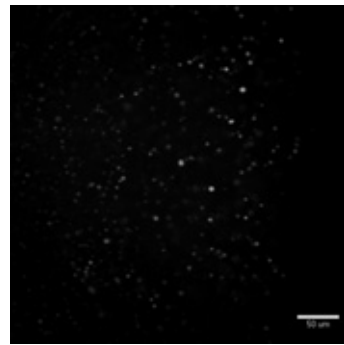


図7 KCl ドープ氷中の液相からの蛍光
10mM KCl ドープ. 温度: -8.0°C , フルオレセイン $0.3\mu\text{M}$

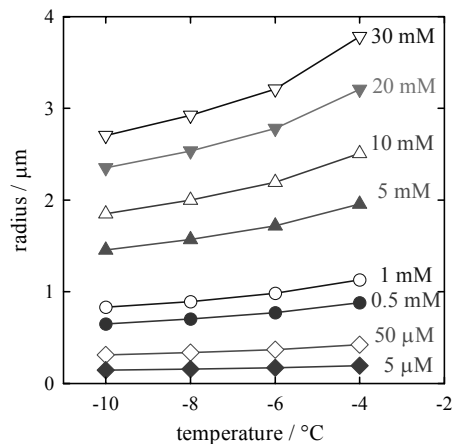


図8 KCl ドープ氷中に生じる共存液相ポアの直径

チェ素子上で -15°C 程度で凍結させると液体窒素凍結に比べてやや大きさのばらつきが大きくなったが、調製できる液相ポアのサイズはほぼ同じであった。

この液相ポアを測定場として利用すると、液相への濃縮と濃縮による平衡シフトを利用して高感度化や高選択性化を図れる可能性がある。また、液相ポアは内部が液体の水、それを取り囲む壁は固体の水という他に類のない制御空間である。また、温度により連続的にサイズ制御できる点もユニークである。上述のアイスクロマトグラフィーにおけるプローブの分離・分配特性が物質により異なることも、特殊な空間に閉じこめられた水の物性と関連すると考えることができる。水中の液相ポアを反応場や測定場として利用するには、反応物の混合が必要である。ここでは、第一段階として単純な混合物の凍結を検討した例を紹介する。 Mg^{2+} はヒドロキシキノリンと蛍光性の錯体を形成する。これを利用して、液相ポアの測定場としての有効性を検証した。配位子にはヒドロキシキノリン-5-スルホン酸 (HQS) とオキシシ (ox) を用いて、錯体の外部構造等の違いによる影響を期待した。

HQS を用いて得られた氷共存液相からの蛍光強度の濃度依存性を図9に示す。HQS 過剰条件では nM レベルの Mg^{2+} が測定できることがわかる。 Mg^{2+} の検出限界濃度は 1 nM 程度であった。これは、凍結濃縮により Mg^{2+} 濃度が高くなった効果に加えて、 Mg^{2+} と HQS が共存液相ポア中に濃縮されたことにより錯生成が進む方向に平衡シフトしたことによる。一方、これらの効果を考慮すると HQS 錯体の蛍光強度増加は解釈できたが、ox 錯体では説明できなかった。ox 錯体は HQS 錯体に比べて蛍光強度が小さいが、凍結状態ではこの関係が逆転

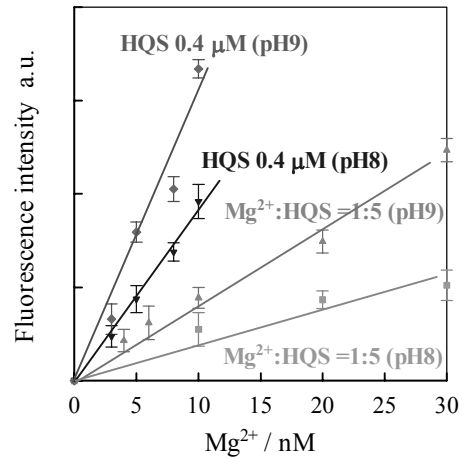


図9 凍結状態における Mg^{2+} -HQS 錯体からの蛍光の濃度依存性
10mM KCl ドープ氷、温度： -8°C

し、ox 錯体の方が強い蛍光を発するようになる。 Mg^{2+} の HQS 錯体では 1 : 1 錯体の方が 1 : 2 錯体より蛍光強度が高いのに対し、ox 錯体では 1 : 2 錯体の方が強い蛍光を発する。このことを考慮すると、共存液相中で、1 : 2 の Mg^{2+} -ox 錯体生成が促進されていることが示唆される。一方、錯体の蛍光寿命がバルク水中とは異なっている可能性も考えられる。近日中に後者の可能性を検証したいと考えている。

ドープ氷中の電解質の状態

図8の液相ポアの体積から、一つのポアに溶解している電解質の物質質量を見積もることができる。凍結溶液中の電解質濃度が高いほど、ポア体積が増加しており、ポアを生じる電解質の物質質量も大きくなっていると考えられる。一つのポアが電解質の単結晶から生じると仮定すると、共晶点以下で水中に存在する電解質結晶の大きさは 1 mM KCl では約 $0.2\mu\text{m}$ 、10mM では約 $0.8\mu\text{m}$ と見積もれる。一方、小角 X 線散乱を用いて同じ電解質ドープ氷を測定すると、

電解質結晶の大きさは約 2 nm であり、濃度依存性はほとんどないことがわかった。このことは、2つの可能性を示している。一つは、凍結時には臨界結晶核のサイズに近い 2 nm 程度の小さな結晶のみが生じ、共存液相が生じる温度にまで昇温する際の水の結晶化に伴って小さな電解質結晶が氷結晶の間に集まってくるという描像である。他の解釈は、電解質結晶の臨界結晶核はやはり 2 nm 程度であるが、それよりも大きな結晶も生じる。後者はサブマイクロメーターの大きさを持つために小角 X 線散乱では測定できないというものである。小角 X 線散乱の強度からどちらの描像が正しいかを現在検討中である。いずれにしても、上述の共存液相ポアを計測・反応場として用いる検討が、電解質ドープ水中で生成する電解質結晶の核生成や結晶成長の理解を促すことは、「氷ではかる」が「水をはかる」につながることを強く示唆している。

電解質ドープ氷を試料として X 線吸収微細構造 (XAFS) の研究も進めている。これまで、筆者らのグループで測定実績のある Br^- をお

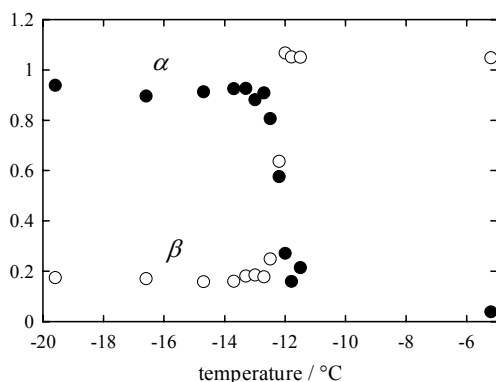


図10 3 mM RbBr ドープ水中における Br^- の局所構造変化。
 α : RbBr 中の Br^- の割合. β : 水和 Br^- の割合.

もなプローブとして、共晶点付近を中心に構造解析を進めている。典型的な測定例を図10に示す。 α と β は、それぞれ RbBr 中の Br^- および水和 Br^- の割合を表す。この測定では、共晶点以下で電解質 (RbBr) を形成していた Br^- が、共晶点付近を境に水和することがよくわかる。一方、熱力学では解釈できない現象も見つかっている⁸⁾。

- ① 低濃度の電解質を凍結すると、共晶点以下で水和構造が相当な割合で維持される。
- ② 条件によって1の水和構造が時間変化し、最終的に電解質結晶の構造に変化する。
- ③ 氷表面は氷内部に比べてやや乾燥している。
- ④ 氷表面では一次元結晶構造が生じ、その陽イオン側から水和が起こる。

①と②については、上述の臨界結晶殻にも関係があると考えられる。すなわち、2 nm 程度の微細な結晶では表面に存在するイオンが結晶内部のイオンに比べて多く、部分的に水和している可能性が高い。一方で、時間変化することは水和構造を保ったイオンがそのまま凍結されている可能性を示唆しているとも考えられる。②の現象が起こる温度などの条件は相当狭い範囲に限られており、再検証が必要であるが、氷の中でイオンとイオン結晶が織りなす現象として興味深い側面を含んでいる。

その他

バルクの氷の重要な特性の一つに屈折率が $n_D = 1.309$ と水 ($n_D = 1.333$) より小さいことがあげられる。このことは、水をはじめとする多くの溶媒をコアとして、氷をクラッドとする光導波路を形成できることを示唆する。実際に水中に液相のトンネル構造を作ることによって、光を伝播させることが可能であり、図11のようなフ

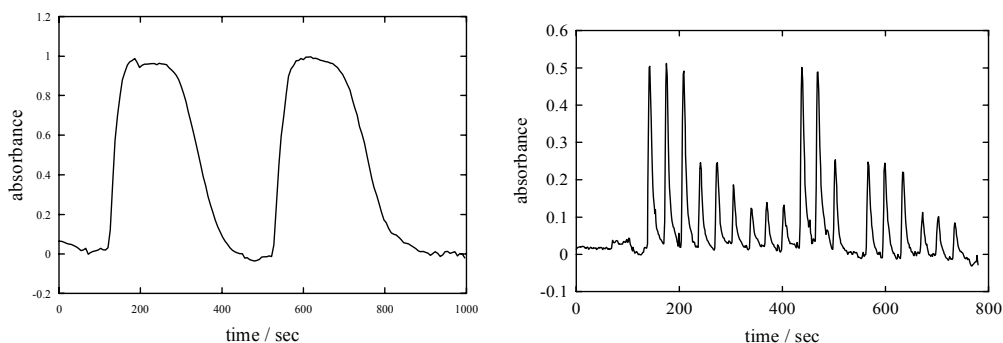


図11 氷クラッド，ヘキサソコア光導波路を用いたキリザリングリーン (QG) の吸光度測定．導波路長：約5 cm
 左：30 μ M QG 溶液150 μ L 注入．右：276, 138, 55 μ M 溶液0.5 μ L を順次注入．

ローインジェクション分析や長光路測定が可能である⁹⁾．

この他にも氷マトリクスを用いる電気化学的測定として，イオン移動ボルタンメトリーや共存液相への濃縮を用いるボルタンメトリー，伝導率測定などを行っている．これらについても今後機会があれば紹介したい．

参考文献

- 1) T. Okada, Y. Tasaki, *Anal. Bioanal. Chem.* **396**, 22
- 2) Y. Tasaki, T. Okada, *Anal. Chem.* **78**, 4155 (2006)
- 3) Y. Tasaki, T. Okada, *J. Chromatogr. A*,

1189, 72 (2008)．

- 4) Y. Tasaki, T. Okada, *Anal. Chem.* **81**, 890-897 (2009)
- 5) Y. Tasaki, T. Okada, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2618 (2008)
- 6) Y. Tasaki, T. Okada, *Anal. Sci.* **25**, 177 (2009)
- 7) T. Shamoto, Y. Tasaki, T. Okada, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 13135 (2010)
- 8) Y. Tasaki, M. Harada, T. Okada, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12573 (2010)
- 9) K. Sugiya, M. Harada, T. Okada, *Lab on a Chip*, **9**, 1037 (2009) 1 (2010)