

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-195409

(P2005-195409A)

(43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int.Cl.⁷

GO 1 N 30/02

GO 1 N 30/48

F I

GO 1 N 30/02

GO 1 N 30/48

テーマコード (参考)

L

H

審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2004-754 (P2004-754)
 (22) 出願日 平成16年1月6日(2004.1.6)

(71) 出願人 301023238
 独立行政法人物質・材料研究機構
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号
 (72) 発明者 加藤 誠一
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 品川 秀行
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 木戸 義勇
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内
 (72) 発明者 小原 健司
 茨城県つくば市千現一丁目2番1号 独立
 行政法人物質・材料研究機構内

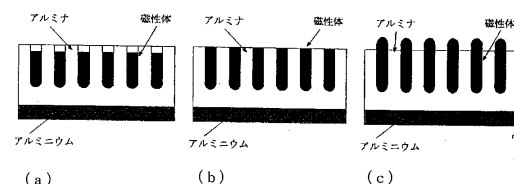
(54) 【発明の名称】 磁気クロマトグラフィー装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、磁性体の微細化を可能とする簡単でしかも製造効率的にも再現性のあるすぐれた手段を提供し、これによって、磁場勾配を飛躍的に増大させた、分析効率の大幅アップを可能とする磁気クロマトグラフィー装置を提供しようというものである。

【解決手段】 アルミニウムを陽極酸化させることにより得られてなる多孔質アルミナの微細孔中に磁性体を充填することによって、細分化された微小磁性体を設計する。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミナ表面に分布している微細細孔に磁性体を充填して、微細な磁性体細線が形成されたアルミナを得、これを磁場中に設置された被検溶液が通過するカラム内に取り付けたことを特徴とする、磁気クロマトグラフィー装置。

【請求項 2】

該アルミナが、アルミニウム基板を陽極酸化することによって生成したアルミナを含んでいる、請求項 1 記載の磁気クロマトグラフィー装置。

【請求項 3】

該陽極酸化されるアルミニウム基板が、予め任意形状、構造に加工されている基板を含んでいる、請求項 2 記載の磁気クロマトグラフィー装置。 10

【請求項 4】

該微細細孔が、電解液組成、電解条件、電解時間を調整することによってその孔径、深さ、分布密度が任意に調整されてなる細孔を含んでいる、請求項 1 記載の磁気クロマトグラフィー装置。

【請求項 5】

該微細細孔に充填される磁性体が、電解析出法によって充填されてなる磁性体を含んでいる、請求項 1 記載の磁気クロマトグラフィー装置。

【請求項 6】

該磁性体が、鉄、C o、N i の一種又は 2 種以上からなる、請求項 1 または 4 記載の磁気クロマトグラフィー装置。 20

【請求項 7】

該磁性体が、N i を含む材料で構成されている、請求項 1、5、6 の何れか 1 項記載の磁気クロマトグラフィー装置。

【請求項 8】

該アルミナからなる磁気カラムが、低圧力損失にて気体あるいは液体を通過させうる空間を有している、請求項 1 ないし 6 の何れか 1 項記載の磁気イオンクロマトグラフィー装置。

【請求項 9】

アルミニウム基板を陽極酸化して微細細孔を有してなるアルミナ層を生成する工程と、該アルミニウム層表面の形成された微細細孔に磁性金属を電解析出させる工程とを含む、アルミナを磁性体微細化保持手段とする磁気カラムの製造方法。 30

【請求項 10】

アルミニウム基板を陽極酸化する際、電解液、電解条件、電解時間を調整することや陽極酸化後に酸やアルカリに浸すといった後処理をすることによって、該微細細孔の面密度、間隔、孔径、深さを任意に調製することを特徴とする、請求項 9 記載のアルミナを磁性体微細化保持手段とする磁気カラムの製造方法。

【請求項 11】

電解析出工程における電解液が鉄、C o、N i の一種又は二種以上のイオンを含んでいる、請求項 9 記載のアルミナを磁性体微細化保持手段とする磁気カラムの製造方法。 40

【請求項 12】

前記電解液が N i イオンを含み、得られる磁性体が N i 微細細線である、請求項 9 記載のアルミナを磁性体微細化保持手段とする磁気カラムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、磁気カラムに関する。さらに詳細には、多孔質アルミナに多数分布している細孔に磁性体材料を充填することによって、磁性体を微小磁性体に細分化せしめるとともに、アルミナ表面に均一且つ高密度に分布せしめ、磁場中に設置したときに大きな磁場勾 50

配が形成される、分離効率の高い磁気カラムを有する磁気クロマトグラフィー装置に関する。

【背景技術】

【0002】

磁場中に置かれた磁気カラムが溶液中のイオンに作用する磁気力を利用して溶液中に含まれているイオンを同定、識別する手法を、磁気クロマトグラフィーといい、新しい化学分析法として注目され、その原理については各種学術文献に掲載されている（例えば、非特許文献1、2、3を参照のこと）。

【0003】

【非特許文献1】三橋和成、吉崎亮造、小原健司、和田仁：分析化学、vol. 51、No. 9、p. 697、日本分析化学会、2002年。

【非特許文献2】電気学会技術報告第932号、p. 30、電気学会、2003年7月25日。

【非特許文献3】K. Mitsuhashi、R. Yoshizaki、T. Ohara、F. Matsumoto、H. Nagai、H. Wada：Separation Science and Technology、vol. 37、No. 16、p. 3635、Marcel Dekker、Inc.、2002年。

【0004】

磁気クロマトグラフィーは、磁場中に置かれた磁性体が発する磁気力により溶液中のイオンを吸着し、排出される溶液のイオン濃度を検出し、検知データをコンピュータ処理することによって水溶液に含まれているイオンを識別、同定するものであり、そのシステムの概要は図1に示すような磁気カラムとそれに付随する検出機器類及びコンピュータからなるイオン検知・同定システムである。

【0005】

金属イオンを含む水溶液を送液ポンプを介してタンクから磁場中に置かれた磁気カラムを通過させた後、イオン検出器でイオン濃度を測定する。イオンは磁気カラムにより吸着され、その吸着力の違いから、イオンの識別を行おうとするものであり、その原理の詳細については前記非特許文献に紹介されている。そのシステムを設計するにおいては、磁気カラムに作用する磁気力と磁気勾配の設定が重要で、磁気力による吸着力が強いものが求められている。磁気力の弱いものではシステムは効率が落ち、強い磁気力程分析システムの効率が良くなると言われている。なお、ここではその検知する対象を水溶液としたが、水溶液に限るものではなく原理的には気体でも可能である。

【0006】

上記したように、磁気クロマトグラフィー装置の設計においては、磁気力とその調整が問題であり、重要である。

磁気力Fは、次式で与えられる（例えば、非特許文献4を参照のこと）。

$$F = V_p \cdot \mu_0 \cdot H_0 \cdot \chi_{eff} \cdot \nabla H$$

式中、 V_p ：粒子の体積、 μ_0 ：真空の透磁率、 H_0 ：外部印加磁場、 χ_{eff} ：実効磁化率、 ∇H ：磁場勾配である。

すなわちこの式から、磁気力は、（粒子の体積）×（外部印加磁場）×（実効磁化率）×（磁気勾配）に比例することを意味している。粒子の大きさ及び実効磁化率は分析しようとする被験溶液によるため、調整することは出来ないので、結局磁気力を調整し、向上させようすると外部印加磁場をコントロールするか磁気勾配をコントロールすることになる。

【0007】

【非特許文献4】小原健司、渡辺恒雄、西島茂宏、岡田秀彦、佐保典英：応用物理、vol. 71、No. 1、p. 57、日本応用物理学会、2002年。

【0008】

磁場中に置かれた磁性体の作る磁場勾配は、一般に磁性体が微小になるほど大きくなる。例えば半径aの円柱が側面に垂直に磁化されて磁化Mをもつ場合、磁場勾配は M/a で

あることが知られている。

【0009】

従来の磁気カラムは例えば図4(a)に示すように磁性体細線を平行に並べたものであった。これは細線のパターンをもつマスクを用い、真空蒸着法により磁性体を蒸着することにより作製される。従ってその製造に要する装置は、極めて大がかり、且つ高価な装置を使用せざるをえないものであった。しかも、得られる細線の直径はせいぜい10 μ m程度であり、それ以下のものを作製することは技術的、経済的に事実上困難であった。このような事情により、従来の磁気カラムは、磁気力が限界に達しており、これを補うためカラム設計を数10センチメートルといった長いカラムとしていた。そのため、これに対応する蒸着装置は、大きな真空チャンバーをもつ蒸着装置が必要となり、高コストの原因となっていた。 10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従来の磁気カラムは、如上の現状であり、その細線構造には限界があり、したがって得られる磁気力にも限界があった。そのため、分析効率を向上させようとするにおいては充分でなく、更なる効率のアップが求められていた。本発明はこれに応えようとするものである。すなわち、本発明は、磁性体の微細化を可能とする簡単でしかも製造効率的にも再現性のあるすぐれた手段を提供し、これによって、磁場勾配を飛躍的に増大させた、分析効率の大幅アップを可能とする磁気カラムを提供しようというものである。 20

【課題を解決するための手段】

【0011】

そのため本発明者らにおいては、鋭意研究した結果、アルミニウムを陽極酸化させることにより得られてなる多孔質アルミナの微細孔中に磁性体を充填することによって、細分化された微小磁性体を設計することができること、すなわち、従来の細線の限界を超えた、磁気勾配設計の良否に直接影響を与える超微細直径を有する磁性体の細線を簡単に、しかも再現性を以て得ることが可能であり、これによって、これまで蒸着法によって設計されてきた磁気カラムに比し分離効率の高い磁気カラムを容易に得ることが出来ることを見いだした。本発明は、この知見に基づいてなされたものである。その解決手段として講じた構成は、以下(1)～(12)に記載する通りである。 30

【0012】

(1) アルミナ表面に分布している微細細孔に磁性体を充填して、微細な磁性体細線が形成されたアルミナを得、これを磁場中に設置された被検溶液が通過するカラム内に取り付けたことを特徴とする、磁気クロマトグラフィー装置。

(2) 該アルミナが、アルミニウム基板を陽極酸化することによって生成したアルミナを含んでいる、前記(1)記載の磁気クロマトグラフィー装置。

(3) 該陽極酸化されるアルミニウム基板が、予め任意形状、構造に加工されている基板を含んでいる、前記(2)記載の磁気クロマトグラフィー装置。

(4) 該微細細孔が、電解液組成、電解条件、電解時間を調整することによってその孔径、深さ、分布密度が任意に調整されてなる細孔を含んでいる、前記(1)記載の磁気クロマトグラフィー装置。 40

【0013】

(5) 該微細細孔に充填される磁性体が、電解析出法によって充填されてなる磁性体を含んでいる、前記(1)記載の磁気クロマトグラフィー装置。

(6) 該磁性体が、鉄、Co、Niの一種又は2種以上からなる、前記(1)または(4)記載の磁気クロマトグラフィー装置。

(7) 該磁性体が、Niを含む材料で構成されている、前記(1)、(5)、(6)の何れか1項記載の磁気クロマトグラフィー装置に使用される磁気カラム。

(8) 該アルミナからなる磁気カラムが、低圧力損失にて気体あるいは液体を通過させる空間を有している、(1)ないし(6)の何れか1項記載の磁気クロマトグラフィー 50

装置。

【0014】

(9) アルミニウム基板を陽極酸化して微細細孔を有してなるアルミナ層を生成する工程と、該アルミニウム層表面の形成された微細細孔に磁性金属を電解析出させる工程とを含む、アルミナを磁性体微細化保持手段とする磁気カラムの製造方法。

(10) アルミニウム基板を陽極酸化する際、電解液、電解条件、電解時間を調整することや陽極酸化後に酸やアルカリに浸すといった後処理をすることによって、該微細細孔の面密度、間隔、孔径、深さを任意に調製することの特徴とする、前記(9)記載のアルミナを磁性体微細化保持手段とする磁気カラムの製造方法。

(11) 電解析出工程における電解液が鉄、Co、Niの一種又は二種以上のイオンを含んでいる、前記(9)記載のアルミナを磁性体微細化保持手段とする磁気カラムの製造方法。 10

(12) 前記電解液がNiイオンを含み、得られる磁性体がNi微細細線である、前記(9)記載のアルミナを磁性体微細化保持手段とする磁気カラムの製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明は、磁気カラム設計を、陽極酸化法による多孔質アルミナを利用して直径をnmオーダーの超微細細線構造にまで設計可能であり、これまでの限界を超えることができた。しかも、高いコストのかかる従来法のものに比し、コスト的に安く、性能的にもはるかに大きな磁気力を発生させることが可能となった。その製作プロセスは、電解液中で電流を流すだけで作製できる、しかも電解条件を調整することによって細孔を任意の孔径、深さ、分布密度に調整可能であるため、低コストで大面積のものが容易に作製できるものである。これによって磁気カラムの磁場勾配設計が飛躍的に向上し、高精度且つ高効率の磁気クロマトグラフィーが実現できる。 20

【0016】

加えて、本発明によると、基板材料が加工性に優れたアルミニウム基板から出発することが出来るため、予め任意形状に加工したアルミニウム基板を使用することによって所望の形状のアルミナを簡単に得ることが出来、これによってカラムの形状や構造を自由に設計することが出来る。例えば、図4(b)、同(c)、同(d)、同(e)、同(f)に示すような各種構造が容易に設計することができることも本発明の利点の一つとして挙げることができる。 30

【0017】

さらに、一般に、従来のクロマトグラフィー法はカラムに特定の固体や液体を用い、物質によってカラムに吸着する力が異なることを利用して分析を行っている。そのためカラムには分析対象の物質が付着し、これが2次廃棄物となる。これは特に放射性物質のような有害または有用物質を処理した場合に問題となる。また分析によってはカラムが容易に損傷を受けるために頻繁に交換しなくてはならない。これに対して、磁気クロマトグラフィーでは磁場の印加を止めることにより分析対象物質を容易に回収することができ、カラムは原理的には何度でも再利用できる。従って2次廃棄物が発生しないため環境負荷が低く、廃棄物処理のコストが削減できることも大きな利点の一つである。 40

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

ポーラスアルミナはアルミニウムを陽極酸化させることにより表面にできる皮膜で図2のような構造をもつ。穴の径は作製条件により変化し、約10nmから数百nmのものを作ることができる。また、酸化時間を変えることにより任意の長さの孔を作ることができる。この穴の中に電解析出等の方法により磁性体を充填し、図3(a)のような断面をもつものを作ることができる。電解析出時間を調整することによって図3(b)に示すようにアルミナの表面と同一水準面にすることができる。そして、電解析出操作終了後に酸等によりアルミナを一部溶解させることにより図3(c)に示すように直径が数十nmレベルから100nmレベルの細線がつきだした状態のものを作ることができる。 50

【0019】

磁場中に置かれた磁性体の作る磁場勾配は、一般に磁性体が微小になるほど大きくなる。例えば半径 a の円柱が側面に垂直に磁化されて磁化 M をもつ場合、磁場勾配は M/a であることは前述したとおりである。図1で示した高勾配磁気分離では磁場勾配を大きくするためにマスキングし、真空蒸着することによって磁性細線を得ていたが、この細線の直径はせいぜい $10\ \mu\text{m}$ 程度であり、それ以下のものを作製することは困難であった。ところが、本発明のポーラスアルミナ中に充填した磁性体では、直径を約 nm オーダーまで小さくすることができるため、その作る磁場勾配は飛躍的に向上し、高精度、高効率の磁気クロマトグラフィー装置の設計が可能となった。

【0020】

磁気カラムの形状としては、例えば前記したように従来法として示した図4(a)に示す態様以外に、図4(b)ないし(f)に示すように各種設計が考えられる。もちろんこれは一つの例であり、本発明がこれに限定されるわけではない。

【0021】

図4(b)ないし(f)に示す態様について説明する。図4(b)に示す態様は、アルミニウム平板を用い、その表面を陽極酸化処理してアルミナ層を形成し、さらに処理して、図5に示すような電解装置によって電解溶液から磁性体成分を析出処理し、アルミナ層に形成されている細孔に磁性体材料を電解析出させて細孔内に充填し、該細孔をテンプレートとして超微細な磁性体細線を形成するものである。図4(b)は、これら一連の処理を施してなるアルミニウム平板を磁気カラムとする態様を示すものであり、本発明はこの態様を含むものである。

なお、磁性体の充填手段としては、電解析出法以外にも、化学的、機械的手段によって磁性体を析出させ、あるいは充填することもできることは言うまでもない。

【0022】

図4(c)に示す態様は、該アルミニウム平板に代え、アルミニウムパイプを用いる態様である。すなわち、アルミニウムパイプを用い、その内面に前記一連の処理を施し、磁性細線を形成した態様を示すものである。本発明はこの態様を含むものである。

【0023】

また、図4(d1)に示す態様は、アルミニウム線・棒・ロッドを用い(d2)、これに該一連の処理を施して超微細磁性細線を形成し、適宜束ね、磁気クロマトグラフィーを構成するカラム又はパイプの中に充填した態様のものを示すものである。本発明はこの態様を含むものである。何れにしても、これらは折り曲げることが比較的容易であり(図4(e))、磁気カラムおよび磁気クロマトグラフィー装置をコンパクトに設計することができる。本発明はこの態様を含むものである。さらに、前記線・棒・ロッド状のものに代えアルミニウムボールを用い、その表面に形成したアルミナ層の細孔に微細磁性体を充填してアルミナ層を超微小磁性体構造とし、これを通液するカラムないしパイプ内に充填する構造に設計することも出来(図4(f))、本発明は、この態様を含むものである。

【実施例】

【0024】

以下、本発明を、図面及び実施例に基づいて説明するが、これらは本発明を容易に理解するための一助として開示するものであり、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0025】

実施例1；

始めにアルミニウム板を陽極酸化し多孔質アルミナを作製する。

先ず、99.99%のアルミニウムシートを用意し、アセトンで脱脂後図5で示す装置を用い陽極酸化した。陰極にはカーボンを用い、電解液には10%硫酸または0.3Mシュウ酸を用いた。直流電源を用い、電圧は硫酸の場合28V、シュウ酸の場合40Vで約5時間陽極酸化処理を行った。図6に生成した多孔質アルミナのSEM像を示す。硫酸を用いた場合は約15nm(図6(a))、シュウ酸を用いた場合は約50nmの細孔が得

10

20

30

40

50

られた（図 6（b））。

【0026】

さらに室温において同様の装置を用い磁性体の電解析出を行った。Ni を充填する場合は 120 g / l 硫酸ニッケル、40 g / l ホウ酸水溶液中で 50 Hz の交流電流を用い電解析出を行った。電圧は硫酸被膜の場合 15 V、シュウ酸被膜の場合 28 V であった。また電解時間は 30 秒から 10 分であった。電解析出を 5 分間行った試料を 5 wt % リン酸溶液に十分な時間浸し、アルミナ部分を完全に溶解除去したものの SEM 像を図 7（a）に示す。多数の細線ができていることがわかる。シュウ酸被膜に 10 分解析出させた試料は一部を 5 wt % リン酸溶液に適当な時間浸し、アルミナを一部溶解させ、Ni の一部を露出するようにした。その SEM 像を図 7（b）に示す。また Ni 電解液で電解析出した後の試料の X 線回折パターンを図 8 に示す。これらのデータから、生成した細線は、確かに Ni から構成されてなるであることが確認された。

10

【0027】

以上によって作製されてなる Ni 細線、すなわち、Ni を細孔に充填した多孔質アルミナの磁化過程を、SQUID 磁束計を用い調べた。図 9 に例として硫酸被膜中に Ni を充填させた試料の磁化曲線を示す。測定は 300 K で行った。実線は面に垂直、すなわち細線に平行に磁場をかけた場合、点線は面に水平、すなわち細線に垂直に磁場をかけた場合のものである。いずれの場合も強磁性を示すことがみてとれる。強磁性であるため弱磁場で効率的に磁場勾配を発生させることができる。

【0028】

こうして作製した試料を本発明の実施態様図として示した図 4（b）ないし図 4（f）に示す磁気カラムに設定し、使用することにより、一様な磁場の下で形成される磁気勾配は、本発明の微小磁性体細線によって格段に向上し、極めて高価な製作プロセスによって得られた従来法によるものに比し、格段に精度が良くなり、分析の効率も向上し、優れた磁気クロマトグラフィーを提供することが可能となる。

20

【0029】

実施例 2；

実施例 1 に示したものと同一方法でシュウ酸皮膜を作製した。これを基板とし、100 ml の水に対して FeSO_4 5 g、ホウ酸 2.5 g、 L^+ アスコルビン酸 0.1 g、グリセリン 0.2 ml を溶解した物に少量のアンモニア水を加え pH を 5 にしたものを電解液として用い、室温で 29 V の交流を使い電解析出を行うことにより鉄の細線を作製した。これを 300 K で磁化曲線を測定したところ図 10 のように強磁性を示す結果が得られた。但し、磁場は細線に平行に印加した。

30

電解液に硫酸コバルト 10 wt %、ホウ酸 30 g / l 水溶液を用いたところコバルトの細線の作製に成功した。

【産業上の利用可能性】

【0030】

磁気カラムを使用した磁気クロマトグラフィー技術は、極めて新しく、今後大いに期待がもてる機器分析技術である。分析技術の重要性、精度の向上と効率化は、言うなれば技術進歩の源泉であり、縷々述べるまでもない。本発明は、新しい手法による分析技術でしかも従来法の設計限界を一気に破るものであり、これによって格段の分析精度、効率アップが可能となることに加え、製造プロセスも簡単且つ再現に優れていることから、各種技術分野の分析技術に採用され、これによって各技術分野の進歩に大いに貢献するものと期待される。

40

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図 1】：磁気クロマトグラフィー装置の概要を説明する図。

【図 2】：陽極酸化による本発明の多孔質アルミナの構造を示す図。

【図 3】：磁性体を充填させた多孔質アルミナの断面図。

【図 4】：磁気カラムの構造の態様を示す図。

（a）：従来の態様。

（b）

50

、(c)、(d)、(e)、(f)：本発明の態様。

【図5】：磁気カラム試料作成装置。

【図6】：ポーラスアルミナのSEM像 (a)：硫酸を使用した陽極酸化アルミナ皮膜のSEM像。 (b)：シュウ酸を使用した陽極酸化アルミナ皮膜のSEM像。

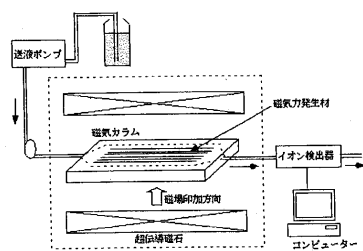
【図7】：ポーラスアルミナ中にできたNi細線のSEM像。 (a)：アルミナを完全に除去したもの。 (b)：アルミナを一部除去したもの。

【図8】：Ni電解液で電解析出した細線試料のX線回折パターン

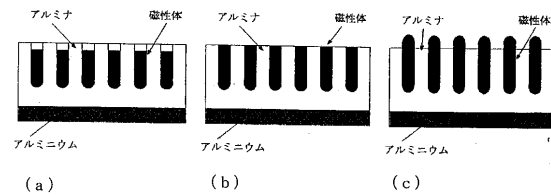
【図9】：Niを充填したポーラスアルミナの磁化曲線。

【図10】：Feを充填したポーラスアルミナの磁化曲線。

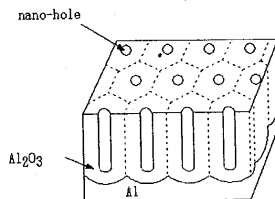
【図1】



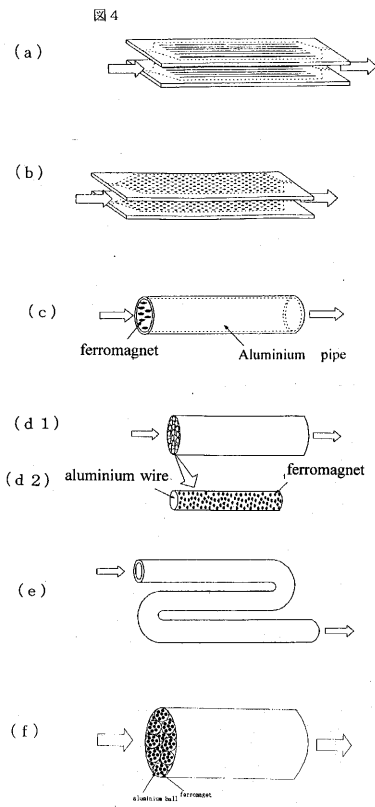
【図3】



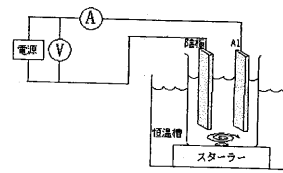
【図2】



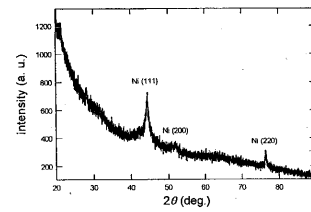
【図 4】



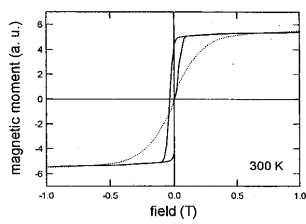
【図 5】



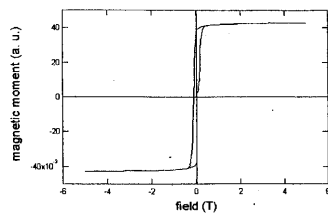
【図 8】



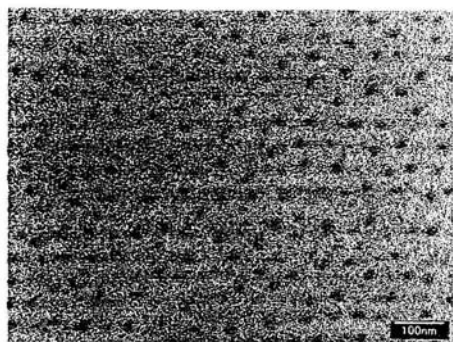
【図 9】



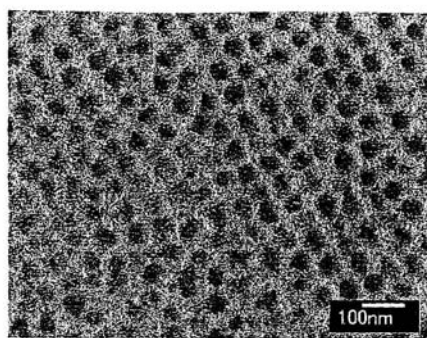
【図 10】



【図 6】



(a)

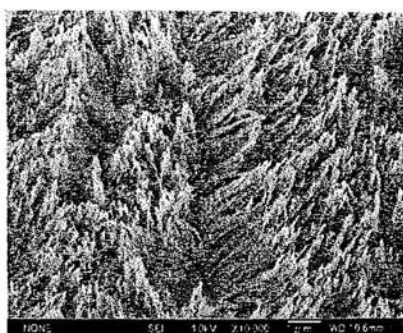


(b)

【図 7】



(a)



(b)