

# 小角X線散乱法によるドーブ氷中の金属塩結晶の粒径解析

## Particle size of metal salt crystals in doped ice by small-angle X-ray scattering technique

原田誠<sup>1\*</sup>, 橋本拓也<sup>1</sup>, 社本泰樹<sup>1</sup>, 岡田哲男<sup>1</sup>

<sup>1</sup>東京工業大学大学院理工学研究科、〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

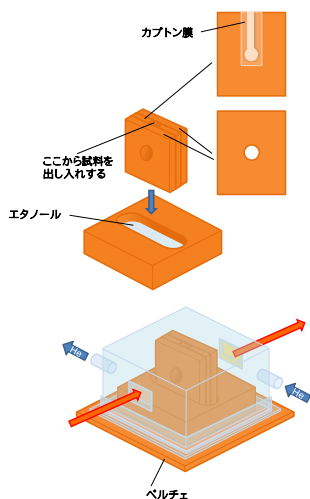
### 1 はじめに

最も身近な溶媒である水の固体である氷は、水溶液を凍結させると、溶解していた塩は氷の中に閉じこめられることがある。ゆっくりと時間を掛けて凍結させると、氷は溶解しているイオン等を水分子のネットワークから排除しながら結晶成長するために純粋氷となるが、急速に冷却することで、塩は氷中に残り、いわゆるドーブ氷となる。しかしながら、溶質は氷のネットワーク中に取り込まれるわけではなく、グレインバウンダリーという氷微結晶の狭い隙間に濃縮される。グレインバウンダリーの塩は共晶点に依存し、共晶点以下では塩結晶となり、共晶点以上では水和状態となっていると考えられている。本研究では、水溶液を凍結した際にグレインバウンダリーに析出する金属塩の結晶の大きさを小角X線散乱法によって解析し、用いる水溶液の塩濃度や金属塩の種類、凍結からの時間経過などで、結晶の粒子径がどのように依存するのかを検討した。

### 2 実験

測定は BL-10C に備え付けられている酵素回折計を使い、検出器として PSPC を用いた。-5~-20°C の低温下で小角X線散乱測定を行うために、試料ホルダとして図 1 に示すようなセルを用いた。セルの温度を調整するためにペルチエ素子を用い、Pt100 を温度センサとして常に試料の温度を測定した。図 1 上のような銅製サンプルホルダに試料水溶液を入れ、ホルダ毎液体室素中に沈めて急速に冷凍し、試料溶液を凍結した。凍結後、ペルチエ素子上に設置した

図 1 氷小角X線散乱測定セル。



試料に照射した。試料によって散乱したX線は後方のカプトン窓から酵素計を通過して PSPC へ透過するようにした。

### 3 結果および考察

図 2、3 に測定したスペクトルを Guinier 解析した結果を示す。時間経過によってグレインバウンダリーの結晶成長が見られることを期待したが、粒径の経時変化は見られなかった。ドーブ氷を作成してから測定スタートするまでに 5 分程度を要するため、この時間にグレインバウンダリーを

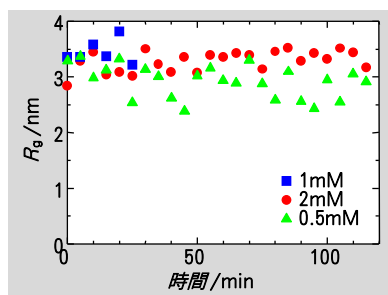


図 2 -15°Cでの RbBr ドーブ氷の Guinier Plot の結果。

が起ったか、もしくは氷の微結晶が生じる際に同時に塩が結晶化したかのどちらかが考えられる。図 2、3 からも明らかなように、多少の差は見られるが濃度が違っても粒径には大きな違いはなく、ほぼ一定しており、これは濃度が塩結晶微粒子の大きさではなく、粒子数に依存することがわかった。

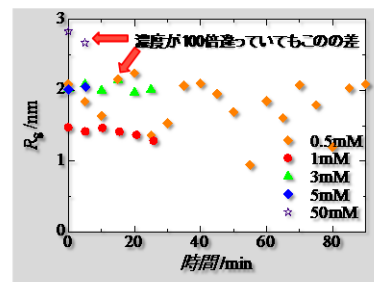


図 3 -15°Cでの KCl ドーブ氷の Guinier Plot の結果。

金属塩の種類が変わるといくらか大きさが異なり、結晶を構成するイオンの結晶での半径(結合距離)が異なるためではないかと考えている。

### 4 謝辞

本実験を進めるに当たり、さまざまな助言・ご指導をいただいた東京工業大学・野島修一先生に深く感謝いたします。

### 5 参考文献

M. Harada, Y. Tasaki, H. Qu, T. Okada *RSC Adv.*, **2012**, 2, 461-466