

XRF によるドーブ氷中での金属イオンの分布解析 Distribution analysis of metal ions in doped ice by XRF

原田 誠*, 稲川有徳, 清水雅也, 岡田哲男

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

Makoto Harada*, Arinori Inagawa, Masaya Shimizu and Tetsuo Okada

Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 1-1 Ookayama, Meguro-ku, 152-8551, Japan

1 はじめに

溶質を含む水溶液を急速に凍結させると、いわゆるドーブ氷となる。ドーブ氷は溶質を氷内に含んでいるが、微視的には純粋な氷の微結晶が凝集しており、溶質はその微結晶の間隙であるグレインバウンダリーに濃縮された水溶液となって存在する。凍結が進むと、水溶液から水分子を奪い、濃縮が高まる。この現象を利用し、水溶液中に含まれる微量溶質を凍結濃縮することによって検出感度の向上や物質分離に応用できる。本研究では、ドーブ氷中での種々の金属イオンの濃縮を検証するため、XRF によるマッピングを行い、氷内での分布状況を観察した。

2 実験

XRF 測定は図 1 に示すような低温測定セルを用い BL-4A にて行った。氷試料の冷却のため、ペルチェユニットを用い、コントローラで測定温度に対し±0.1°Cに維持した。結露と空気による蛍光 X 線の吸収を抑制するためにセル内をヘリウムで満たした。XRF マッピングには Kirkpatrick-Baez 型集光光学系を使用し、X 線照射サイズを 5 μ m 角とした。蛍光 X 線検出には SSD を用い、励起光として 10keV の単色光を照射した。BL-4A の試料周りは位置合わせや試料観察用のカメラが設置されているため、60mm 角のペルチェユニットを集光位置に設置できないので、図 1 のようにペルチェユニット上にアルミブロックを取り付けた。また氷試料を透過した照射 X 線がアルミブロックに当たって散乱 X 線等を生じないように、アルミブロックには 5mm ϕ の穴を開けた。試料は-5°Cで凍結し、-8°C、-12°Cに設定して測定した。

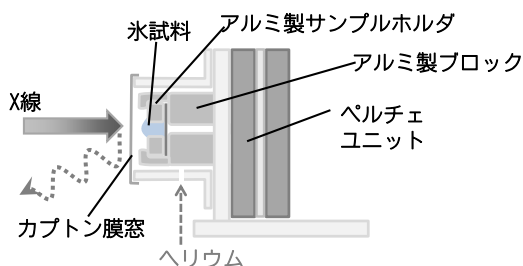


図 1 : XRF 測定用低温セル

試料として Mn, Co, Cu, Zn の 1 μ M の硝酸塩および 18mM NaCl の水溶液を用いた。NaCl によってグレインバウンダリーでの水溶液の濃縮率を制御した。-8°Cでは約 100 倍、-12°Cでは約 160 倍に濃縮される。各金属元素および Cl の分布を比較し、氷のどの部分に濃縮されるか観察した。

3 結果および考察

図 2 に XRF マッピング結果を元素毎に示す。Cl の分布は水溶液の存在する領域を示していると考え

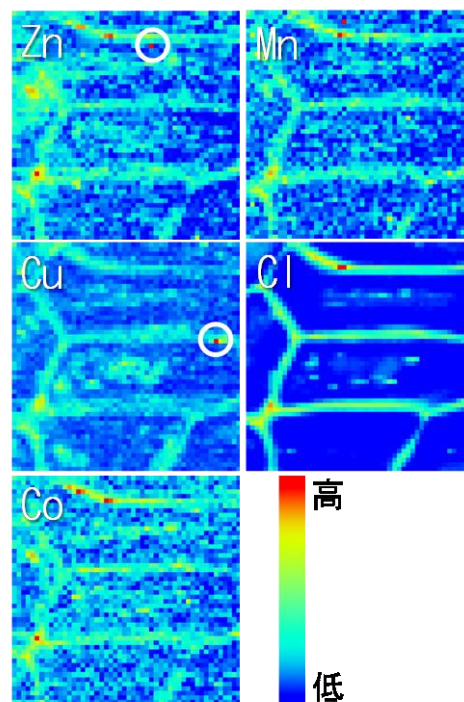


図 2 : Mn, Co, Cu, Zn 硝酸塩と 18mM NaCl ドーブ氷の蛍光 X 線測定によるマッピング。

ることができる。青で示された蛍光 X 線強度の低い部分は氷微結晶であり、高い部分がグレインバウンダリーであると推察される。グレインバウンダリー中の水溶液が均一な濃度であると仮定すると、蛍光

強度の高い部分は濃度が高いのではなく、水溶液量が多いと考えられ、これらのサイトは実際にはより深い領域まで水溶液が存在しているとみなすことができる。図 2 の Cl のマップ中に赤で示された高 X 線強度のサイトはグレインバウンダリーの三重重点であり、水溶液の量が多くなっていると考えられる。上述したように、Cl の分布が水溶液の分布に対応しているとすると、各金属元素の分布は水溶液の分布に一致しており、金属イオンが水溶液中に存在していると推測することができる。しかしながら、Zn や Cu は図 2 中に○印で示すような、Cl や Mn、Co には見られない濃厚なサイトが存在している。Zn や Cu は放出される蛍光 X 線のエネルギーが高く、観測深さが Cl 等よりも深いため、Cl では検出されない深い部分に濃縮されたサイトを検出しているとも考えられる。しかしながら、比較的観測深さが近い Zn と Cu を比較しても、同じサイトに強い蛍光 X 線が検出されているわけではないため、単純により深い場所に存在する水溶液を観察した結果とみなすことは困難である。このことは Zn や Cu が Mn や Co のようにドープ氷中の水溶液中だけに濃縮されているのではないことを示している。このような特異濃縮された金属元素について、これらのサイトを特定し、XANES 測定等を実施することによって金属元素の状態を確認することを検討している。

4 まとめ

ドープ氷中の金属イオンの分布を XRF によるマッピングによって観測した。金属イオンはグレインバウンダリー中に存在する水溶液に濃縮されていることがわかった。一方、Zn や Cu は水溶液中に均一に存在するだけでなく、特異な濃縮している可能性も示唆された。

参考文献

- [1] 原田誠、稲川有徳、岡田哲男、第 74 回分析化学討論会要旨集
- [2] 原田誠、稲川有徳、岡田哲男、第 81 回日本分析化学会有機微量分析研究懇談会・第 95 回計測自動制御学会力学量計測部会・第 31 回合同シンポジウム要旨集、p84.