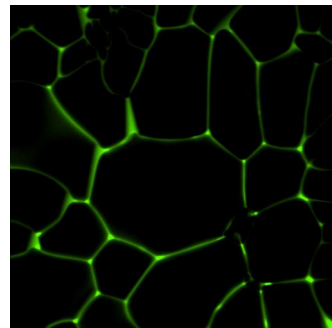


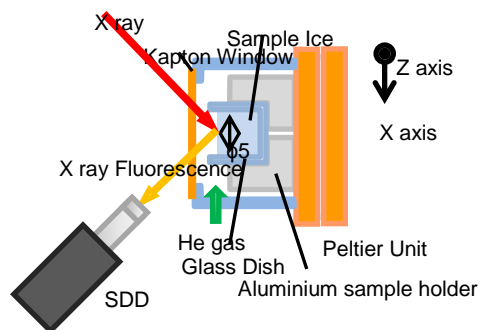
ドープ氷中に含まれる金属塩のキャラクタリゼーション

○原田 誠・徳増 宏基・岡田 哲男
東京工業大学大学院理工学研究科

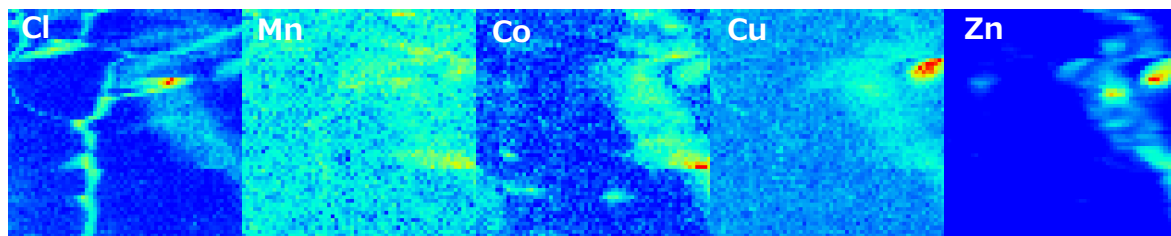
■序論■ 水溶液を冷却すると水溶液は凍結し、いわゆるドープ氷となる。ドープ氷は氷中に溶質を含むものの、微視的には純粋な微結晶氷とその隙間であるグレインバウンダリーに濃縮された水溶液が存在している。右図はフルオレセインを含む塩化カリウム水溶液を-5°Cで凍結させ、共焦点顕微鏡にて蛍光測定した写真であるが、グレインバウンダリーでフルオレセインが光っている様子が観測できる。すなわちグレインバウンダリーには水相が存在している。水溶液中の水分子が氷となって奪われることで水相中の溶媒である水分子が減少するため、グレインバウンダリーでは溶質が濃縮される。凍結濃縮は他の濃縮法に比べてエネルギー的には有利とは言えないものの、溶質の排除効率が高いといった利点がある。自然界では海水が凍結した冰山などの海氷は一見、生物を寄せ付けない世界に見えるが、海氷によって凍結濃縮された栄養素が氷山下から徐々にしみ出し、豊かな環境となっている。このように氷を使った凍結濃縮は自然界にも大きく影響しているのだが、氷に関する研究はグレインバウンダリーの水相よりもむしろ氷そのものが注目されることが多い。本研究では XRF を用いて氷中での金属元素のマッピングを実施し、水溶液に溶存する金属イオンがドープ氷中でどのように濃縮されるか検討を行った。



■実験■ ドープ氷中での金属元素分布状況を知るために、右図のような装置を作成し、BL-4AにてXRF測定によるマッピングを実施した。ペルチェユニットを用いて±0.1°C程度で温度制御を行い、ドープ氷試料中での金属元素についてマッピングを行った。試料は17mM NaCl、25μM Mn、15μM Co、5μM Cu、5μM Zn 硝酸塩水溶液を凍結させたドープ氷を用いた。



■結果と考察■ 以下にXRFマッピング結果を示す。



塩素と他の金属元素では一見、分布状況が異なっているように見えるが、主成分分析を実施すると、Mn~Znの金属も塩素と同様な分布となっていた。これはそれぞれの吸収端から生じる蛍光X線の観測深さの違いによるものである。塩素は表面のグレインバウンダリーを反映した分布を示していると考えられるが、CoやCuに見られる分布はより深いグレインバウンダリーに濃縮した金属元素を観測している。またZnも同じくグレインバウンダリー中に濃縮されているが、より深いグレインバウンダリー中で、しかも水和ではなく固体状態で存在していることが濃縮サイトでのXANES測定によって示唆された。本発表ではこれらの報告とBL15A1、SPring8利用を視野に入れた今後の展開について発表する。