



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	X 線分光による凍結電解質溶液中のイオンの分布と局所構造の解明
Author(s)	岡田, 哲男; Okada, Tetsuo
Citation	低温科学, 84, 1-11
Issue Date	2026-03-10
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.84.1
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/99012
Type	departmental bulletin paper
File Information	01_p001-011_LT84.pdf



X線分光による凍結電解質溶液中のイオンの分布と局所構造の解明

岡田 哲男

2025 年 8 月 29 日受付, 2025 年 10 月 2 日受理

水溶液を凍結すると電解質などの溶質は水から氷粒界に排除され、電解質を構成するイオンは、水和イオンまたは塩として氷粒界に濃縮される。凍結した水溶液（以下、凍結水溶液という）に含まれるイオンの挙動を知ることは、そこで起こる反応や凍結現象そのものを理解する上で重要である。X線分光は、感度や選択性の観点から、凍結水溶液内のイオンの分布や局所構造を知るために有力な選択肢の一つである。本論文では、著者らがこれまで行ってきた、X線分光による研究に基づいて電解質を含む凍結水溶液について議論する。具体的には、蛍光X線による凍結水溶液中のイオンの分布とイオンの鉄水酸化物への吸着のin situ計測、X線吸収微細構造による凍結溶液内部と表面でのイオンの水和および氷結晶格子に取り込まれたイオンの局所構造などについて述べる。

Distribution and Local Structure of Ions in Frozen Electrolyte Solution Studied by X-ray Spectroscopy

Tetsuo Okada

When solutions are frozen, most impurities, including electrolytes, are expelled from the ice crystals and accumulate at the boundaries of the polycrystalline ice grains. The ions constituting electrolytes are expected to exist as hydrated ions or salts. X-ray spectroscopy is one of the optimal choices for understanding the distribution and local structure of ions within frozen aqueous solutions, from the perspectives of sensitivity and selectivity. This paper discusses these topics based on our research using X-ray spectroscopy. It covers in situ measurements of ion distribution in frozen aqueous solutions and ion adsorption onto iron hydroxide using X-ray fluorescence, as well as the hydration of ions within frozen solutions and at their surfaces and the local structure of ions incorporated into the ice crystal lattice, as determined by X-ray absorption fine structure (XAFS).

キーワード： 蛍光X線イメージング, X線吸収微細構造, 鉄水酸化物へのイオンの吸着, 氷表面でのイオンの水和, 氷結晶格子に取り込まれたイオンの構造
X-ray fluorescence imaging, X-ray absorption fine structure, Ion adsorption on ferric hydroxide, Hydration of ions on the ice surface, Structure of ions incorporated into ice crystal lattice.

1. 緒言

私たちが日常的に目にする水，すなわち多結晶の水を主成分とするマクロスケールの凍結した水溶液（以下，凍結水溶液という）はほとんどの場合不純物を含んでいる．雪，氷河，海水など，自然界で見られる氷はほとんどこのような凍結水溶液である．本稿では氷Ih以外の氷結晶には言及しないので，以降氷はすべて氷Ihを指す．氷結晶内部に取り込まれる不純物は少なく，大部分は氷結晶から排除され氷粒界に存在する．塩などの水溶性の不純物は共晶点以上の温度では濃厚溶液となる．このような溶液を凍結濃縮溶液 (Freeze concentrated solution, FCS) ということにする．FCSはリアクターとして機能し，地球環境における物質の反応や循環に関与すると言われている (Abbatt et al., 2012; Bartels-Rausch et al., 2014; Honrath et al., 1999; McNeill et al., 2012)．著者らは，分子プローブを用いて分光測定 (Miyagawa et al., 2020; Muto et al., 2020)，電気化学計測 (Qu et al., 2015, 2017)，物質分配の評価 (Tasaki and Okada, 2011; Yanagisawa et al., 2018) などにより，FCSで起こる反応や現象を評価してきた．これらの測定を通して，凍結により反応が特異的に促進する (Tasaki and Okada, 2012) ことや，分子プローブの溶解度が増加すること (Miyagawa et al., 2020; Qu et al., 2017)，分子集合状態が変化すること (Miyagawa et al., 2020; Muto et al., 2020) などを明らかにした．分子プローブを用いる計測では，系への影響をできるだけ小さくするために，分子プローブの濃度を極力低く保つ必要がある．しかし，分子プローブによる影響を完全に排除できているか，特定の分子プローブに固有の現象を見ただけでFCSの一般的物性を評価できていないのではないかなどの批判はつきまとう．

塩は氷と共に見出される最も一般的な不純物の一つであり，自然界の凍結水溶液はほぼすべて塩を含んでいる (Legrand et al., 1984; Morganti et al., 2007)．また，このような凍結水溶液は寒剤などとして利用されることも多い．たとえば，NaCl/水の凝固点効果曲線から，共晶点は -21.3°C であり，寒剤としてこの温度まで冷却可能であることがわかる．また，任意濃度のNaCl水溶液を -11.5°C で凍結すると，FCS中のNaCl濃度は 3.0 M となる (Cohen-Adad et al., 1991)．したがって， 10 mM のNaCl水溶液をこの温度で凍結すると，NaClはFCS中に300倍濃縮される．微量の他の不純物がNaClと共存する場合，これらも300倍に濃縮される．凍結温度が低いほど，またNaClの当初濃度が低いほど濃縮率が高くなる．この効果により凍結濃縮された物質間の反応が促進されることが示されている (Takenaka

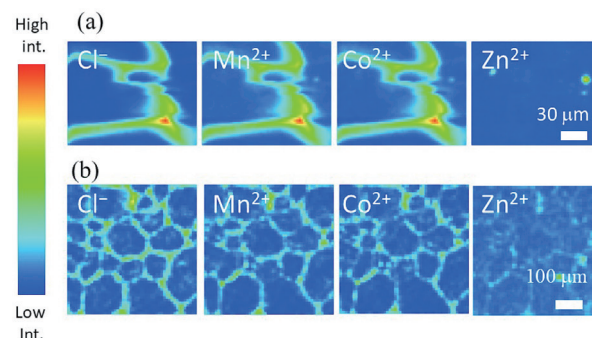


図1：凍結水溶液のXRFイメージング．試料，(a) 17 mM NaCl , $25\text{ }\mu\text{M Mn}^{2+}$, $15\text{ }\mu\text{M Co}^{2+}$, $5\text{ }\mu\text{M Cu}^{2+}$, $5\text{ }\mu\text{M Zn}^{2+}$, -5.0°C ．(b) 34 mM NaCl , $250\text{ }\mu\text{M Mn}^{2+}$, $150\text{ }\mu\text{M Co}^{2+}$, $50\text{ }\mu\text{M Cu}^{2+}$, $50\text{ }\mu\text{M Zn}^{2+}$, -12.0°C ．文献 (Tokumasu et al. 2016) より許可を得て転載．

Figure 1: XRF imaging of frozen solutions. Sample: (a) 17 mM NaCl , $25\text{ }\mu\text{M Mn}^{2+}$, $15\text{ }\mu\text{M Co}^{2+}$, $5\text{ }\mu\text{M Cu}^{2+}$, $5\text{ }\mu\text{M Zn}^{2+}$, -5.0°C and (b) 34 mM NaCl , $250\text{ }\mu\text{M Mn}^{2+}$, $150\text{ }\mu\text{M Co}^{2+}$, $50\text{ }\mu\text{M Cu}^{2+}$, $50\text{ }\mu\text{M Zn}^{2+}$. Temperature, -12.0°C . Reproduced with permission from Tokumasu et al. 2016.

and Bandow, 2007)．

電解質を含む凍結溶液の場合，イオンそれ自身がプローブとして機能する．たとえば，イオンの濃度分布から凍結試料の中でのFCSの分布，イオンが関与するFCS中の反応などの評価が可能である．また，凍結によるイオンの水和構造への影響や氷結晶格子にわずかに取り込まれたイオンの局所構造を知ることも有意義である．つまり，適切な測定法を用いれば分子プローブを加えなくても凍結水溶液に関する様々な情報を得ることができる．著者らは，X線分光を用いてミセル (Harada et al., 2021)，表面単分子膜 (Harada et al., 2003)，イオン交換体 (Harada et al., 2002; Okada and Harada, 2004) などに取り込まれたイオンの水和構造などを明らかにしてきた．本稿では，これらの研究で培った技術や解析法を利用して凍結水溶液について得られた結果について述べる．

2. 蛍光X線による凍結電解質中のイオン分布の可視化

試料に1次X線を照射したとき，試料を構成する元素の原子核から電子がたたき出され，その空位に外側の軌道から電子が遷移する．このとき，軌道間のエネルギー差に相当する蛍光X線 (XRF) が放出される．したがって，XRFは元素によりエネルギーが決まっており，元素選択性が高い．また，検出器でXRFの波長やエネルギーを区別することにより多元素同時測定が可能である．

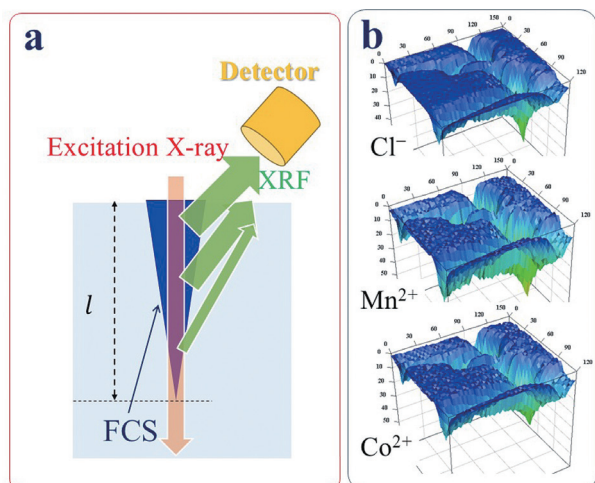


図2：(a) 凍結溶液試料への1次X線の侵入とXRFの脱出模式図と(b) 図1(a)の二次元画像から(1)式により変換した三次元画像。三次元画像は文献(Tokumasu et al. 2016)より許可を得て転載。

Figure 2: (a) Schematic representation for the penetration of excitation X-ray and attenuation of XRF and (b) 3D images converted from the 2D images shown in Figure 1(a) using Equation (1). 3D images were reproduced with permission from Tokumasu et al. 2016.

凍結水溶液中のイオンの分布をXRFで可視化する際、分解能は1次X線を照射する領域の大きさで決まる。XRFを凍結水溶液に適用するにあたり、10 keVの1次X線を最小2.5 $\mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m}$ にまで絞ることとした。この条件でも十分な輝度が得られる高エネルギー加速器研究機構(KEK)のフォトンファクトリー(PF)のビームライン(BL)4Aを利用して測定を行った(Tokumasu et al., 2016)。25 μM Mn^{2+} , 15 μM Co^{2+} , 5 μM Zn^{2+} を含む17 mM NaClを -4.6°C で凍結した試料および250 μM Mn^{2+} , 150 μM Co^{2+} , 50 μM Zn^{2+} を含む34 mM NaClを -12.0°C で凍結した試料中に存在する Cl^- , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} からのK α 線強度に基づく二次元画像を図1に示す。 Cl^- , Mn , Co のXRFでは氷粒界に存在するFCSが良く見えており、トリプルジャンクションで高い強度のXRFが検出されていることがわかる。これは、イオンがトリプルジャンクションに高濃縮されているのではなく、FCSの深さの違いによるものである。図2aに模式的に示すように、表面からのXRFに比べて深い位置から放出されたXRFは検出するまでに氷やFCSなどの媒体による吸収のため減衰する。しかし、XRF強度は検出器に届いたX線の積算値で決まるため、FCSが深くまで存在するところほど強度は大きくなる。その結果、数十 μm の深さを持つトリプルジャンクションでは、それより浅い所に比べて高いXRF強度が検出される。

上述のように、FCS中のイオン濃度が一定の場合、2次

元XRF画像の色の違いはFCSの深さの違いを反映している。図2aに示すように1次X線はFCS中を進み、XRFは水中を透過すると仮定し、FCSの深さを概算した。詳細は省略するが、式(1)に示す通り、XRF強度(I/I_0)は以下の式でFCSの深さ(l)に換算可能である。

$$\frac{I_i}{I_0} = \varepsilon c_i \frac{d_0 d_i}{d_0 + d_i} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d_0 + d_i}{d_0 d_i} l\right) \right\} \quad (1)$$

ここで、 ε は比例定数、 c_i は測定イオンの濃度、 d_0 と d_i はそれぞれ1次X線とXRFの減衰長である。 -4.6°C におけるFCS中での d_0 は約1.2 mm、 Cl^- , Mn , Co のK α 線の d_i はそれぞれ40 μm , 432 μm , 696 μm である。この式を用いて、図1aに記載の二次元画像を図2bに示すFCS深さを表す三次元画像に変換することができる。プローブとした元素により若干の違いはあるが、トリプルジャンクションの深さは、 Cl^- , Mn^{2+} , Co^{2+} をプローブとしたときにそれぞれ48.5 μm , 56.0 μm , 41.0 μm であり、概ね一致した値が得られた。実際には1次X線が氷の中を透過したり、XRFがFCS中を透過したりするなど仮定とは異なる部分もあり、装置を含めた改善は必要であるが、二次元のXRF測定から三次元イメージを取得できる点は本法の利点の一つである。

図1では Zn^{2+} の画像にはFCSの構造があまり明確に見えておらず、図1aの画像では数か所で Zn^{2+} が局所的に検出されているだけである。試料によってはFCSの構造が見えることもあり、少しの条件の違いにより挙動が変化することがわかった。この挙動を明らかにするために、 Zn^{2+} が濃縮されている場所でX線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)を測定した(Tokumasu et al., 2017)。XAFSでは吸収端のスペクトルは吸収原子の電子遷移スペクトルに相当し、元素の価数や化学形態を反映している。一方、吸収端から高エネルギー側の広い領域(1 keV程度まで)はX線広域微細構造(Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS)には光電子の干渉が表れており、吸収原子の近傍構造がわかる。

図3に Zn^{2+} が濃縮されている点で測定したXAFSスペクトルを示す。比較のため、水和 Zn^{2+} のほか $\text{Zn}(\text{OH})_2$ および ZnO のXAFSスペクトルを示す。 Zn^{2+} が局所的に検出された場所で測定された吸収端のスペクトルは明らかに ZnO のものに類似していることがわかる。しかし、条件により、単に Zn^{2+} が濃縮されている場合や、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生じる場合もあった。検討の結果、 Zn^{2+} や $\text{Zn}(\text{OH})_2$ はFCSで検出されるのに対し、 ZnO はFCSが存在しないところで検出されることが多いことがわかった。NaCl水溶液を凍結するとFCSのpHが塩基性にシフトする(Takenaka et al., 2006; Watanabe

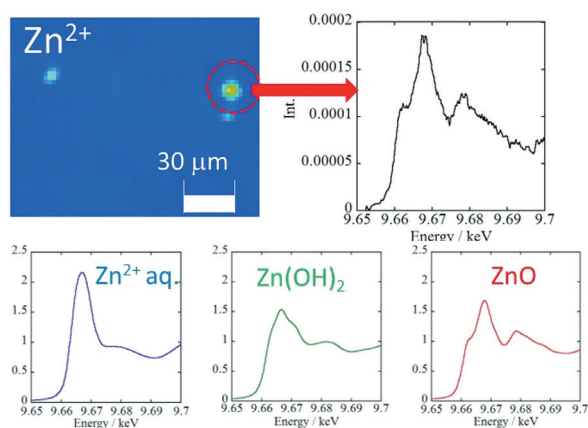


図3：図1 (a) に示したZnのXRF画像上で取得したZn-K端のXAFSスペクトルと(Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ および ZnO)のスペクトル。

Figure 3: XAFS spectrum at the Zn-K edge obtained at intense spots on the XRF image shown in Figure 1(a). Spectra for Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$, and ZnO are shown for comparison.

et al., 2014). この塩基性化と凍結濃縮により高くなった Zn^{2+} 濃度が $Zn(OH)_2$ の溶解度積で規定される限界値を越えることでまず $Zn(OH)_2$ が生じる。さらに、この固体が氷結晶間の水がほとんどない空間に入り込むと脱水して ZnO が生じる可能性があると思われるが、詳細な機構は明らかではない。以下のセクションでも言及するが、 Zn^{2+} の特異的濃縮はしばしば観察される。

3. 鉄水酸化物による遷移金属イオン除去への凍結の影響

鉄は地球上に豊富に存在する元素である。一方で、酸素存在下で安定な三価の鉄イオン Fe^{3+} の水への溶解度は極めて低く、その結果海洋などの天然水に溶解している鉄は微量で、大部分が固体の化合物として存在する。海洋における鉄は生物生産を制御する主要な因子であり、固体として陸地や大気から供給され、その後海洋にわずかに溶け出して生物に利用される (Martin and Gordon, 1988)。高緯度地域ではこの過程に海水が関わっている。降雪などで海水に蓄えられた鉄を含む固体が、海水と共に移動し、その後海洋に供給される (Aguilar-Islas et al., 2008; Person et al., 2021)。

一方、鉄の酸化物や水酸化物は吸着剤としてはたらく (Hlavay and Polyak, 2005; Srivastava and Srivastava, 1990)。たとえば、この性質を利用した重金属イオンを含む廃液のフェライト処理はよく知られている (Tu et al., 2012)。同様に天然水中でも鉄を含む酸化物や水酸化物への微量金属イオンの吸脱着がその供給や除去に関わっている (Krauskopf,

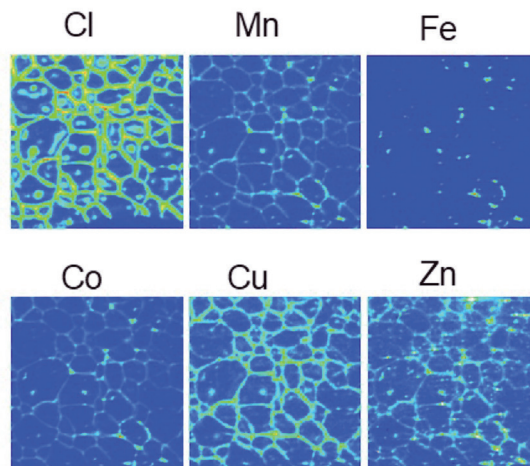


図4：FeOxH存在下での3 mm×3 mmの領域のXRF画像。を20 $\mu m \times 2.0 \mu m$ の範囲ごとに測定。試料、3 ppm Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} および $Fe(OH)_3$ (0.05 g L^{-1} as Fe) を含む 50 mM NaCl + 10 mM tris pH 7.5 を $-15.0^\circ C$ で凍結

Figure 4: XRF images of frozen samples at pH 7.5 based on the signal intensities of each element obtained on an area of 3 mm×3 mm. Original sample solution contained 50 mM NaCl, 10 tris, 3 ppm of each metal ion, and $Fe(OH)_3$ (0.05 g L^{-1} as Fe) before freezing. Temperature, $-15.0^\circ C$.

1956)。この過程は水中だけでなく、氷の中でも起こり得る。上述の通り海水が鉄を含む固体を輸送する際に氷に含まれている他の金属イオンはFCSに濃縮され、FCS中で鉄の固体化合物に吸着し、また氷の融解時には鉄を含む固体と共に放出され、その過程で脱着する。一般に、試料として採取された水試料は一度融解され、そこに含まれる鉄(溶存、固体)やその他の金属イオンの濃度が計測される (Krauskopf, 1956)。しかし、融解した試料の分析では、凍結下での吸着状態はわからない。そこで、上記のXRFを用いて凍結状態での金属イオンの鉄固体への吸着を評価した。鉄の固体吸着剤の場合、吸着剤の存在をFeからのXRFで知ることができる。同時に吸着対象の金属イオンからのXRFを測定できるため、これらの相関から凍結状態での金属イオンと鉄を含む固体化合物間の相互作用をin situで評価することが可能である (Doi et al., 2022)。

50 mM NaCl, 3 ppmの Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} および 0.05 g L^{-1} (Feとして) の水酸化鉄 (III) (FeO_xH , 実際には酸化物と水酸化物の混合物) を含む、10 mM tris (トリスヒドロキシメチルアミノメタン) でpHを7.5とした試料溶液を $-15.0^\circ C$ で凍結した。KEK PFのBL-15A1で、試料表面3 mm×3 mmの範囲を20 $\mu m \times 2 \mu m$ の領域毎に合計22801点でXRF強度を測定した。図4に2次元XRF画像を示す。Feを除く画像では水粒界にFCSがあることがわかり、上述の通り深さのあるト

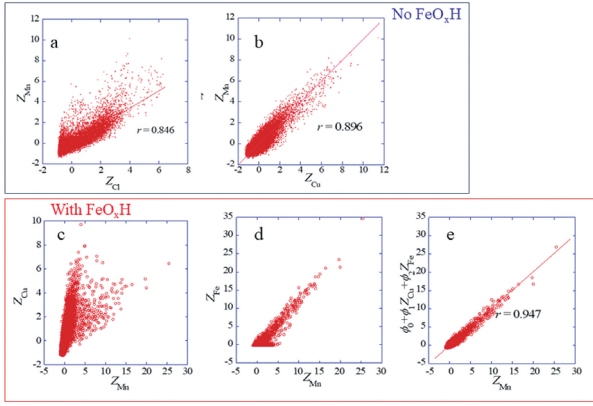


図5: Z_{Mn} と他元素の Z の関係. FeO_xH がいない時の (a) $Z_{Mn}-Z_{Cl}$, (b) $Z_{Mn}-Z_{Cu}$, FeO_xH 存在下での (c) $Z_{Mn}-Z_{Cu}$, (d) $Z_{Mn}-Z_{Fe}$, (e) Z_{Cu} , Z_{Fe} を用いた重回帰分析結果と Z_{Mn} の関係. 文献 (Doi et al. 2022) より許可を得て転載.

Figure 5: Relationship between Z_{Mn} and Z from other element. (a) $Z_{Mn}-Z_{Cl}$ and (b) $Z_{Mn}-Z_{Cu}$, in the absence of FeO_xH . (c) $Z_{Mn}-Z_{Cu}$ and (d) $Z_{Mn}-Z_{Fe}$ in the presence of FeO_xH . (e) Relationship between Z_{Mn} and results of multiple linear regression. Reproduced with permission from Doi et al. 2022.

リプルジャンクションですべての元素のシグナル強度が高くなっている. 一方, 固体として加えた Fe からは点状のシグナルが観察された. Fe のシグナルは FCS の存在する箇所検出されており, FeO_xH もまた FCS 中に存在することがわかる. Cl と Cu からの XRF では特に FCS の網目構造が明らかであるのに対し, Mn , Co , Zn では網目構造がやや不鮮明である. 画像は省略するが, FeO_xH が存在しないときには, Mn^{2+} , Co^{2+} も Cl^- 同様 FCS の構造を明確に示していたことから, FeO_xH 存在下では, Mn^{2+} , Co^{2+} が FeO_xH に吸着して FCS 中の濃度が低くなったために網目構造が不鮮明になったと考えられる. Cu^{2+} は pH 調整のために加えた tris と錯体を形成する. その結果 Cu^{2+} は負に帯電し, FeO_xH に吸着しない. そのため FeO_xH 存在下でも, FCS にほぼすべて溶存し, 明確な FCS 構造を示したものと理解できる.

XRF のシグナル強度を濃度に比例するよう補正した後, その相対値 (Z_i) を求めた.

$$Z_i = \frac{I_i - \langle I_i \rangle}{\sigma_{I_i}/I_0} \quad (2)$$

ここで, σ_{I_i}/I_0 は XRF 強度の標準偏差である. FeO_xH を加えていないときの Mn の値 (Z_{Mn}) と Z_{Cl} および Z_{Mn} と Z_{Cu} 間の相関を図 5a, b に示す. Cl , Mn , Cu では XRF の脱出深さが異なり, Cl からの XRF の脱出深さは, ここで検討した金属イオンに比べて著しく小さい. そのため, Z_{Cl} は, 比較的浅い所に存在する金属イオンの Z とは比較的良好な相関を示すが, より

深い FCS 中に存在する金属イオンの値との相関は低い. 図 5a で相関関係が確認できる点と回帰直線から外れた点が混在しているのはこのためである. 一方, Mn と Cu でも XRF の脱出深さには差があるが, Z_{Mn} と Z_{Cu} 間には良い相関が見られる (図 5b). このことは, Mn からの XRF が減衰する 200 μm より深い位置からの XRF の寄与は小さく, 表面に近い部分からの寄与が大きいことを示唆する.

図 5c, d に FeO_xH を加えた pH 8.5 の試料を用いて計測された, $Z_{Mn}-Z_{Cu}$, $Z_{Mn}-Z_{Fe}$ 間の相関を示す. 上述の通り, Cu^{2+} は tris と錯体を形成しており, FeO_xH には吸着せず FCS に存在すると考えられる. $Z_{Mn}-Z_{Cu}$, $Z_{Mn}-Z_{Fe}$ いずれの場合も 2 つのグループに分かれて相関関係を示している. すなわち, FeO_xH に吸着した Mn^{2+} と, 吸着せず FCS に溶存している Mn^{2+} の 2 つの状態が存在することがわかる. 吸着した Mn^{2+} からの XRF 強度は Z_{Fe} に比例し, 溶存 Mn^{2+} は Z_{Cu} に比例することから, Z_{Mn} を次の式で表すことができる.

$$Z_{Mn} = \phi_0 + \phi_1 Z_{Cu} + \phi_2 Z_{Fe} \quad (3)$$

重回帰分析により得られた係数は $\phi_0=0$, $\phi_1=0.682$, $\phi_2=0.464$ であった. 式 (3) を用いて, 計算した XRF 強度相対値と実験値の Z_{Mn} の関係を図 5e に示す. 両者はよく一致しており, 上記のアプローチで, 凍結状態で FeO_xH に吸着した Mn^{2+} と吸着せずに FCS に溶存している Mn^{2+} の割合を定量できることがわかった. Co^{2+} と Zn^{2+} についても同様に凍結状態の吸着を定量可能であった. 上述の通り Zn^{2+} は酸化物などとして自己凝集, 沈殿するため, Zn だけが特異的に検出された点を除去して重回帰分析を行った. Mn^{2+} に比べて, Co^{2+} と Zn^{2+} は FCS プロブとして用いた Cu^{2+} と XRF 脱出距離が近い. そのため, これらの金属イオンの式 (3) による計算値は, Mn^{2+} よりも実験値をよく再現した.

このようにして得られたパラメータから凍結状態での吸着率 (R%) を次の式で決定できる.

$$R\% = 100 \phi_2 / (\phi_1 + \phi_2) \quad (4)$$

上の議論では, Cu^{2+} の tris 錯体を FCS プロブとして用いたが, tris は他の金属イオンとも錯形成する恐れがある. その後の検討で pH 7 以下では Ni^{2+} を, pH 7 以上ではクロム酸を FCS プロブとして用いることで, より広い pH 範囲で, 金属イオンの吸着を定量的に評価できることがわかった (Fukuda et al., 2024). 図 6 に凍結状態で in situ 測定した吸着率の pH 依存性と, 融解した後測定した吸着率の pH 依存性を比較する. ここには, Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} の結果を示す.

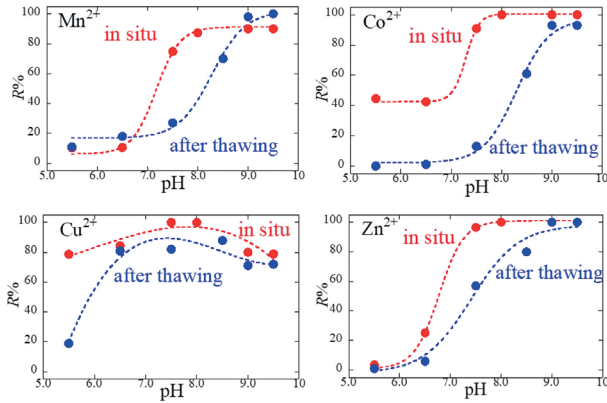


図6: -15.0°C における金属イオンの FeO_xH に対する吸着率($R\%$)のXRFによるその場測定 (in situ) と融解後測定のパH依存性の比較. 文献(Fukuda et al. 2024)より許可を得て転載.

Figure 6: Comparison of pH dependence of $R\%$ for each metal cation using two methods: the in situ XRF method and a conventional method that includes sample thawing. Reproduced with permission from Fukuda et al. 2024.

Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} では、低pH側で凍結状態で測定した吸着率が高くなっており、凍結状態で吸着した金属イオンが、融解過程で一部脱着していることがわかる。凍結濃縮によりFCS中では金属イオン濃度が高くなり、その結果吸着率も高くなる。一方、融解により濃度が低くなると脱着が進むことから、上述の結果は妥当であると考えられる。しかし、凍結状態での Co^{2+} の吸着率は低pH側でゼロにはならず、異なる機構が存在する可能性が示唆される。また、 Cu^{2+} では、pH 5.5を除いて融解による吸着率への影響はほとんどなく、高pH側では融解による脱着が遅いことがわかる。このように、金属イオンによる吸脱着速度の違い、そのpH依存性などがこの結果に表れていると考えられる。この測定で用いている金属イオン濃度は自然界のものに比べてはるかに高く、環境中の挙動を直接議論することはできない。これを可能にするためには、より高感度の測定が求められる。

4. XAFSによるFCSにおけるイオンの水和状態の検討

XAFSはFCS中のイオンの水和状態を構造的な側面から検討するために有効な手段である。ここでは、吸収X線のエネルギーが大きく比較的XAFSの測定が容易な Br^- に関して得られた結果を示す(Tasaki et al., 2010)。透過法により測定した1 mM RbBr凍結水溶液のBr-K端XAFSスペクトル(以下バルクと表記)と、全反射法で測定した表面から深さ

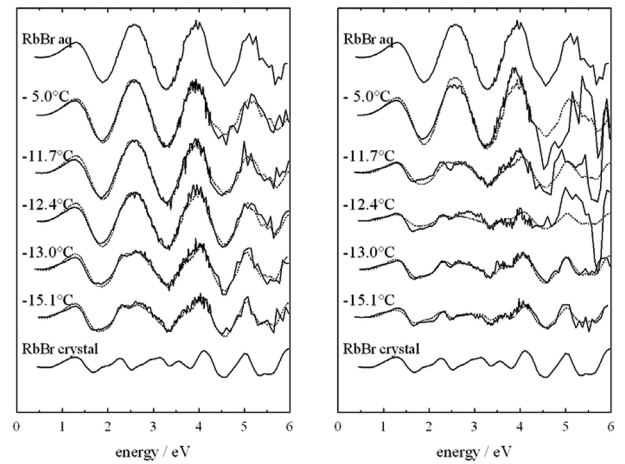


図7: 凍結RbBr (1 mM) 水溶液バルクと表面でのBr-K端XAFSスペクトルの温度依存性。比較のために水溶液とRbBr固体を試料とするXAFSスペクトルを記載。

Figure 7: Temperature dependence of XAFS spectra at the Br-K edge obtained for bulk and at the surface of frozen RbBr solution (1 mM). The XAFS spectra for hydrated Br^- and the RbBr crystal for comparison.

数十Å程度の範囲のXAFSスペクトル(表面と表記)の温度依存性を図7に示す。RbBr水溶液の共晶点は、 -12.7°C である。バルクでは、この温度より高温側では水和 Br^- のスペクトル、低温側ではRbBr結晶のスペクトルに類似したスペクトルが得られている。表面でも、同様の変化がみられるが高温側でRbBr結晶の影響が強く表れている、つまり同じ温度ではバルクに比べて表面の方が乾いていることがわかる。

これらのスペクトル(χ)はRbBr結晶のスペクトル(χ_1)と水和 Br^- のスペクトル(χ_2)の重ね合わせで表せると考え、次の線形結合に従うものとして係数(α と β)を算出した。

$$\chi = \alpha\chi_1 + \beta\chi_2 \quad (4)$$

図8にバルクで得られた α と β の温度変化の例を示す。50 mMより高い濃度のRbBr水溶液を凍結したときには、共晶点より高温で α は小さくなりほぼゼロになっているのに対し、 β は逆に大きくなりほぼ1になっている。低温側では逆に α はほぼ1、 β はゼロになっている。このように共晶点を境に優勢な化学種が入れ替わっていることがわかる。しかし、RbBr濃度が低いとき、低温側での挙動は多少異なる。図8bに示す1 mM RbBrの場合、低温側で α と β は共に0.5前後で推移し、 β はゼロにならない。このことは共晶点以下でも半分程度のイオンは水和しており、塩の結晶にはならないことを示唆している。図8cに -20°C における α と β のRbBr濃度依存性を示す。RbBr濃度が10 mMを下回ると水和イオ

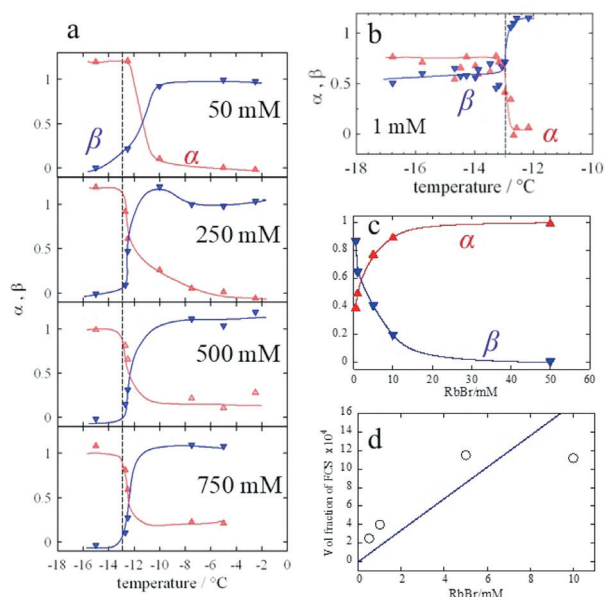


図8：凍結RbBr水溶液試料のXAFS測定から決定したバルクの α (固体RbBrの寄与)と β (水和Br⁻の寄与)の、(a)各濃度における温度変化、(b) 1 mM RbBrに関して得られた温度依存性 (共晶点付近を拡大)、(c) -20.0 °Cにおける α と β の濃度依存性、(d) 10 mM以下の領域の β の値から求めた-20.0 °Cにおける残存FCSの体積分率と理想溶液を仮定した凝固点効果曲線の延長から求めた液相の体積分率 (直線) の比較。文献 (Tasaki et al. 2010およびHarada et al. 2012) より許可を得て転載。

Figure 8: Temperature dependence of α (contribution from solid RbBr) and β (contribution from hydrated Br⁻) determined by XAFS measurements of frozen RbBr aqueous solution samples: (a) temperature variation at each concentration, (b) temperature dependence obtained for 1 mM RbBr (magnified near the eutectic point), (c) Concentration dependence of α and β at -20.0 °C, (d) Comparison of the volume fraction of residual FCS at -20.0 °C (derived from β values below 10 mM) with the liquid phase volume fraction (straight line) obtained by extending the freezing point effect curve assuming an ideal solution. Reproduced with permission from Tasaki et al. 2010 and Harada et al. 2012.

ンが検出され始め、その割合は濃度が減少するにしたがって大きくなっている (Harada et al., 2012)。図8dに、-20°CにおけるRbBrの β から求めたFCSの体積分率のRbBr濃度依存性を示す。図中の直線は、凝固点降下曲線が理想溶液に従って共晶点以下に延長できると仮定して得られた過冷却FCSの体積分率であり (Cho et al., 2002)、両者はほぼ一致している。しかし、過冷却FCSは試料の凍結の仕方や温度履歴などに依存すると考えられ、同じ状態が常に再現できるかどうかは慎重な検討が必要である。

図7のXAFSスペクトルからバルクに比べて表面の方がより高温域からイオンの脱水和が始まる傾向があることを述べた。表面のスペクトルもバルクスpectル同様基本的に式 (4) で説明できたが、若干振動強度や周期が異なることがわかった。通常のXAFSスペクトルの解析ではこの

原因を解釈することが困難だったため、いくつかのモデルに基づいてXAFSスペクトルを計算により再現して比較した。詳細は省略するが、RbBr結晶のRb⁺に水が配位していると実験スペクトルに近いものが得られることがわかった (Tasaki et al., 2010)。したがって、表面ではイオン水和に関わる水が少なく、RbBr結晶の生成が共晶点より高い温度で始まり、その際Br⁻から優先的に脱水和して、Rb⁺上には配位水が残っていると推測された。

5. 氷に取り込まれたイオンの構造

凍結水溶液に存在する電解質は氷結晶に取り込まれず、すべてFCS中に存在することを前提に議論を進めてきた。しかし、実際には微量のイオンが氷結晶内に取り込まれる。イオンの種類により氷結晶への取り込みに違いがあり、陰イオンと陽イオン間の取り込みの差が生じる。その結果、氷結晶の成長時には氷内部と外部の間に凍結電位と呼ばれる電位差が生じることが知られている (Wilson, P.W. and Haymet, 2010)。多くの場合陰イオンの方が氷結晶に取り込まれやすく、電荷均衡を保つためにFCSには水酸化物イオンが供給されてpHが凍結前に比べて塩基性側にシフトする (Kataoka et al., 2021; Watanabe et al., 2014)。

MDによるシミュレーションの結果から、氷結晶内に取り込まれたイオンの構造が議論されている。NaClの場合、Cl⁻は氷結晶中の水二分子を置換して結晶格子内に入り、一方Na⁺は氷結晶内の空隙に取り込まれることを、CondeらはMDを用いて示している (Conde et al., 2017)。しかし、MDによって予測される氷内のイオン濃度が実際に測定されているイオンの取り込み量に比べてかなり高く、必ずしも現実のイオンを取り込んだ氷結晶を表していない。重大な問題点の一つは、氷に取り込まれたイオンの構造に関する実験的な情報がなく、MDの結果を評価できないことである。そこで、XAFSを用いて氷に取り込まれたイオンの局所構造を実験的に明らかにすることを考えた。

Na-K端のXAFSの測定は、周辺に存在する水分子からの影響を強く受けるため、極めて困難である。そこで、NaClの代わりにKClを取り込んだ氷の測定を行った (Yashima et al., 2021)。KCl水溶液から調製した多結晶氷では、氷結晶内に取り込まれたイオンに比べて氷粒界に存在するKClの量が圧倒的に多く、X線吸収を支配すると予想される。したがって、この測定にはKCl水溶液から成長させた単結晶氷が必要である。末端にキャピラリー構造を持つガラス管を-3 °Cに保ったKCl水溶液に200 nm s⁻¹の速度で沈めることで、ガラス管内に単結晶の水を成長さ

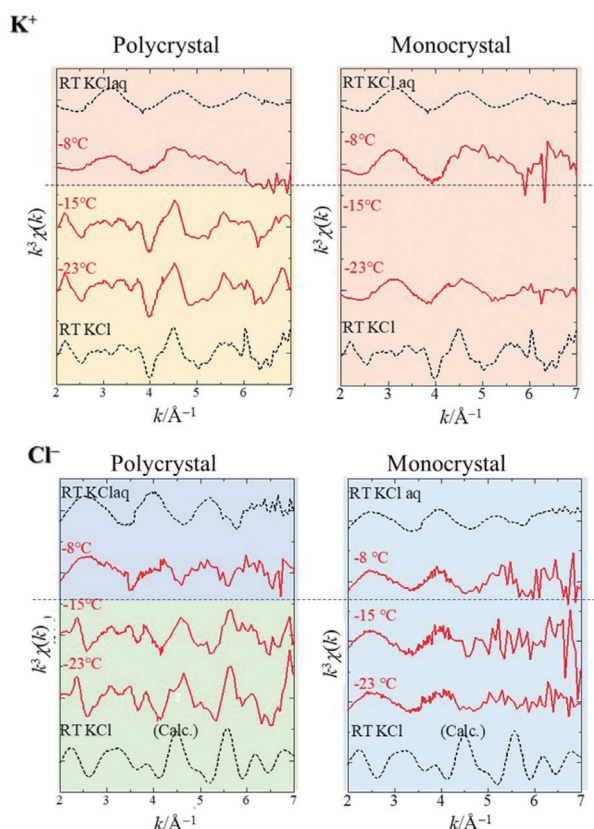


図9：10 mM KClを凍結した多結晶氷と10 mM KCl水溶液から成長させた単結晶氷の、K-K端およびCl-K端XAFSスペクトル。
Figure 9: XAFS spectra at the K and Cl K-edges for hydrated ions, KCl crystal, polycrystalline ice, and single-crystal ice samples. Polycrystalline ice was prepared by freezing 10 mM KCl. Single-crystal ice was grown from a 10 mM KCl solution.

せた。水中の K^+ と Cl^- 濃度は、10 μ Mのオーダーであった。この氷を用いて蛍光X線の検出によりK-K端およびCl-K端のXAFSを測定した。図9に示す通り、RbBr同様KCl水溶液から調製した多結晶氷試料でも、XAFSスペクトルはKCl水溶液の共晶点である -10.6°C 付近を境に大きく変化し、高温側では水和イオンに類似したスペクトルが、低温側ではKCl結晶に類似したスペクトルが得られた。これに対し、単結晶氷では共晶点の高温側でも低温側でもスペクトル形状に大きな変化はなく、氷単結晶に取り込まれたイオンからのシグナルが測定されていることを示唆する。しかし、イオンの濃度が低いためスペクトルのクオリティは低く、通常の解析は不可能であった。そこで、以下に示す密度汎関数理論(DFT)計算を併用して解析を行った。

図10に示す4つのモデルを想定した。Model 1は氷結晶の空隙にイオンが取り込まれることを想定したモデルであり、CondeのMDシミュレーションでの Na^+ の取り込みに相当する。Model 2は氷結晶格子中の一分子の水をイオンが

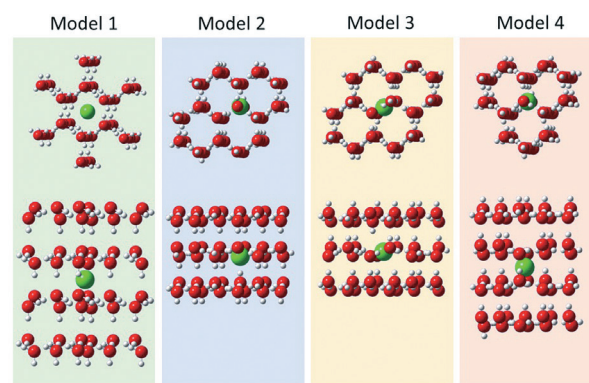


図10：DFT計算に利用した4つのモデル。Model 1, 結晶格子間の空隙に Cl^- が取り込まれる場合。Model 2, 水一分子を Cl^- が置換する場合。Model 3, a軸方向に水2分子を置換する場合。Model 4, c軸方向に水2分子を置換する場合。

Figure 10: Four configurations with a Cl^- ion accommodated in the crystal lattice of ice. In Model 1, the ion is trapped in a hexagonal cavity. Model 2 involves the replacement of one water molecule by the ion. In Models 3 and 4, the ion replaces two water molecules (along the a and c axis, respectively) in the ice crystal lattice.

置換するもの、Model 3と4はそれぞれa軸方向とc軸方向の水2分子をイオンが置換したものである。図11にDFT計算による構造最適化およびその後の手順の概略を示す。一辺20 Åの立方体の氷結晶(約240水分子)を想定し、その中心にそれぞれのモデルに相当する K^+ または Cl^- を置いた。イオン周りの計算にはできるだけ精度の高い基底関数を用い、イオンから遠くなるにしたがって計算コストの小さな基底関数を用いて構造最適化を行った。つぎに、FEFFを用いて最適化された構造を反映するXAFSスペクトルを計算して、実験結果と比較した。

図12に K^+ 、 Cl^- それぞれについて4つのモデルに従ってDFTで最適化された構造から計算したXAFSスペクトルと実験で得られたスペクトルを比較する。 K^+ については、Model 2つまり水一分子を結晶格子内でイオンが置換したモデルが最もよく実験スペクトルを説明できていることがわかる。この最適化構造では、4つの配位水分子がすべて酸素を K^+ に向けており、これにより結晶が収縮している。しかし、このひずみは第二、第三層で緩和されそれより外側にひずみの影響は見られなかった。

Cl^- については、Model 2とModel 4が共に実験スペクトルをよく再現している。Model 4はc軸方向に水2分子を置換したモデルであり、CondeのMDシミュレーションで Cl^- の氷結晶内の構造で最もあり得るものの一つと指摘されている。スペクトル再現の観点からはModel 2と4のいずれがより確からしいかは判断できない。しかし、 Cl^- の配位数の観点からは、Model 2では配位数4であるのに対し

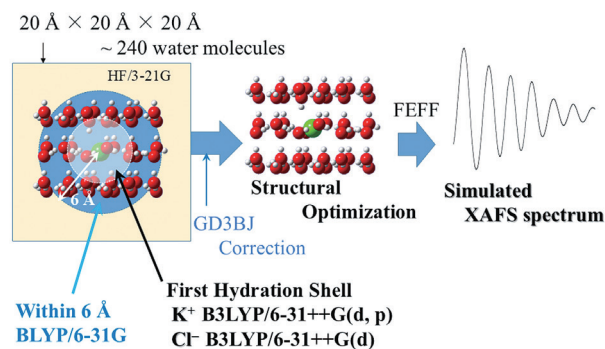


図11：DFT計算-XAFSスペクトルのシミュレーション手順の模式図

Figure 11: Schematic representation of the procedure of DFT calculations and FEFF simulations of an XAFS spectrum

Model 4では配位数が3であり、前者の方がより安定した構造であることが示唆される。Model 2の構造では、Cl⁻周辺の4分子の水がすべて水素をCl⁻に向けており、水二分子が回転することで氷結晶構造にひずみを生じている。しかし、Na⁺の場合と同様に周辺でこのひずみは緩和されている。

このように、イオンを格子内に取り込んだ単結晶氷を用いたXAFS測定とDFT計算により、K⁺とCl⁻ではいずれも一分子の水を氷結晶格子内で置換した構造が最もあり得ることがわかった。この測定では単結晶氷中の低いイオン濃度とXAFSの検出感度の限界のため、直接スペクトル解析から構造を知ることはできなかったが、氷結晶内に取り込まれたイオンの構造に関する初めての実験データを提供した点、DFT計算を併用することで構造をある程度解明できた点で有意義であったと考えている。

6. 結語

著者らが取り組んできたX線分光による凍結水溶液に関わる研究を概説した。著者は溶液を対象とした研究をしてきたので、氷や凍結水溶液も溶液の延長線上で考える習慣がある。そのため、大気圧下で測定することを基本に考えてきた。しかし、これにはエネルギーの小さいX線が使えないという本質的な限界がある。つまり、原子番号の比較的小さな元素、たとえばLi, F, Na, Mg, P, Sなど、生物・生命、環境、エネルギーなどの観点から重要なものを測定の対象にできない。この点は方法論的な大幅な改善が必要である。また、購入できる装置レベルで測定できないかとの質問を国際会議などで度々受けている。感度の点で高輝度なX線を必要とするために放射光の使用が基本

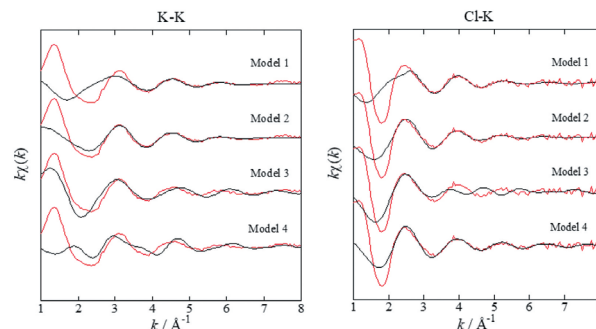


図12：DFT計算により最適化された構造に基づきFEFFで求めたXAFSスペクトル(黒線)と実験スペクトル(赤線)の比較。文献(Yashima et al. 2021)より転載。

Figure 12: Comparison of the averaged experimental XAFS spectrum for single-crystal ice samples (red curves) with those simulated based on the four models. Reproduced from Yashima et al. 2021.

になっているため、著者らのアプローチは多くの研究者にとってハードルがやや高いものになってしまっている。これも方法論的な限界となっており、妥協点を見出す必要があると考えている。

氷、凍結水溶液、FCSなどは未開の領域がたくさんある科学的な研究対象である。一方で、より多くの研究者をひきつけるためには、応用分野への広がりも重要である。今後、基礎科学だけでなく、応用科学的な観点からも多くの研究が展開されることを期待したい。そのためにも、多面的に研究していく必要があると考える。

参考文献

- Abbatt, J. P. D., Thomas, J. L., Abrahamsson, K., Boxe, C., Granfors, A., Jones, A. E., King, M. D., Saiz-Lopez, A., Shepson, P. B., Sodeau, J., Toohey, D. W., Toubin, C., von Glasow, R., Wren, S. N., and Yang, X. (2012) Halogen activation via interactions with environmental ice and snow in the polar lower troposphere and other regions. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 6237–6271.
- Aguilar-Islas, A. M., Rember, R. D., Mordy, C. W., and Wu, J. (2008) Sea ice-derived dissolved iron and its potential influence on the spring algal bloom in the Bering Sea. *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L24601
- Bartels-Rausch, T., Jacobi, H. W., Kahan, T. F., Thomas, J. L., Thomson, E. S., Abbatt, J. P. D., Ammann, M., Blackford, J. R., Bluhm, H., Boxe, C., Domine, F., Frey, M. M., Gladich, I., Guzmán, M. I., Heger, D., Huthwelker, T., Klán, P., Kuhs, W. F., Kuo, M. H., Maus, S., Moussa, S. G., McNeill, V.

- F., Newberg, J. T., Pettersson, J. B. C., Roeselová, M., and Sodeau, J. R. (2014) A review of air–ice chemical and physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 1587–1633.
- H. Cho, H., Shepson, P. B., Barrie, L. A., Cowin, J. P., and Zaveri, R. (2002) NMR Investigation of the Quasi-Brine Layer in Ice/Brine Mixtures. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11226–11232.
- Cohen-Adad, R., Vallee, P., and Lorimer, J. W. (1991) Alkali metal and ammonium chlorides in water and heavy water (Binary systems). Solubility Data Series, Oxford, Pergamon.
- Conde, M. M., Rovere, M., and Gallo, P. (2017) Spontaneous NaCl-doped ice at seawater conditions: focus on the mechanisms of ion inclusion. *Phys Chem Chem Phys.*, **19**, 9566–9574.
- Doi, M., Harada, M., and Okada, T. (2022) In situ X-ray fluorescence evaluation of metal ion adsorption on ferric oxyhydroxide in frozen solutions. *ACS Earth Space Chem.*, **6**, 218–227.
- Fukuda, Y., Harada, M., and Okada, T. (2024) Adsorption/desorption characteristics of metal ions on ferric oxyhydroxide during a freeze-thaw cycle. *ACS Earth Space Chem.*, **8**, 263–273.
- Harada, M., Okada, T., and Watanabe, I. (2002) Solvation structure of bromide ion in anion-exchange resins. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 34–40.
- Harada, M., Sakai, H., Fukunaga, Y., and Okada, T. (2021) Hydration of bromide at reverse micelle interfaces studied by X-ray absorption fine structure. *J. Colloid Interface Sci.*, **599**, 79–87.
- Harada, M., Tasaki, Y., Qu, H., and Okada, T. (2012) Hydration of ions and salt crystallization in liquid phase coexistent with ice at temperature below eutectic point. *RSC Adv.*, **2**, 461–466.
- Harada, M., Watanabe, I., and Okada, T. (2003) X-ray absorption fine structure of ions attracted by zwitterionic surface monolayer. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2275–2280.
- Hlavay, J., and Polyak, K. (2005) Determination of surface properties of iron hydroxide-coated alumina adsorbent prepared for removal of arsenic from drinking water. *J. Colloid Interface Sci.*, **284**, 71–77.
- Honrath, R. E., Peterson, M. C., Guo, S., Dibb, J. E., Shepson, P. B., and Campbell, B. (1999) Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack. *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 695–698.
- Kataoka, S., Harada, M., and Okada, T., 2021, Microscale pH inhomogeneity in frozen NaCl solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 18595–18601.
- Krauskopf, K. B. (1956) Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in sea-water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **9**, 1–32.
- Legrand, M., de Angelis, M., and Delmas, R. J. (1984) Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in Antarctic snow and ice. *Anal Chim Acta*, **156**, 181–192.
- Martin, J. H., and Gordon, R. M. (1988) Northeast Pacific iron distributions in relation to phytoplankton productivity. *Deep-Sea Res., Part A*, **35**, 177–196.
- McNeill, V. F., Grannas, A. M., Abbatt, J. P. D., Ammann, M., Ariya, P., Bartels-Rausch, T., Domine, F., Donaldson, D. J., Guzman, M. I., Heger, D., Kahan, T. F., Klán, P., Masclin, S., Toubin, C., and Voisin, D. (2012) Organics in environmental ices: sources, chemistry, and impacts. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 9653–9678.
- Miyagawa, A., Harada, M., Fukuhara, G., and Okada, T. (2020) Space size dependent transformation of tetraphenylethylene carboxylate aggregates by ice-confinement. *J. Phys. Chem. B*, **124**, 2209–2217.
- Morganti, A., Becagli, S., Castellano, E., Severi, M., Traversi, R., and Udisti, R. (2007) An improved flow analysis–ion chromatography method for determination of cationic and anionic species at trace levels in Antarctic ice cores. *Anal Chim Acta*, **603**, 190–198.
- Muto, T., Harada, M., Fukuhara, G., and Okada, T. (2020) Ice confinement-induced solubilization and aggregation of cyanonaphthol revealed by fluorescence spectroscopy and lifetime measurements. *J. Phys. Chem. B*, **124**, 3734–3742.
- Okada, T., and Harada, M. (2004) Hydration of halide anions in ion-exchange resin and their dissociation from cationic groups. *Anal. Chem.*, **76**, 4564–4571.
- Person, R., Vancoppenolle, M., Aumont, O., and Malsang, M. (2021) Continental and sea ice iron sources fertilize the southern ocean in synergy. *Geophys. Res. Lett.*, **48**, e2021GL094761.
- Qu, H., Harada, M., and Okada, T. (2015) Freeze enrichment protocol based on voltammetric probing of liquid-phase growth in frozen aqueous electrolyte solutions. *Anal. Chem.*, **87**, 4314–4320.

- Qu, H., Harada, M., and Okada, T. (2017) Voltammetry of viologens revealing reduction of hydrophobic interaction in frozen aqueous electrolyte solutions. *ChemElectroChem*, **4**, 35–38.
- Srivastava, A., and Srivastava, P. C. (1990) Adsorption-desorption behaviour of zinc(II) at iron(III) hydroxide-aqueous solution interface as influenced by pH and temperature. *Environ. Pollut.*, **68**, 171–180.
- Takenaka, N., and Bandow, H. (2007) Chemical kinetics of reactions in the unfrozen solution of ice. *J. Phys. Chem. A*, **111**, 8780–8786.
- Takenaka, N., Tanaka, M., Okitsu, K., and Bandow, H. (2006) Rise in the pH of an unfrozen solution in ice due to the presence of NaCl and promotion of decomposition of gallic acids owing to a change in the pH. *J. Phys. Chem. A*, **110**, 10628–10632.
- Tasaki, Y., Harada, M., and Okada, T. (2010) Eutectic transition of local structure for bromide Ion in bulk and on surface of doped ice. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 12573–12579.
- Tasaki, Y., and Okada, T. (2011) Control of ice chromatographic retention mechanism by changing temperature and dopant concentration. *Anal. Chem.*, **83**, 9593–9599.
- Tasaki, Y., and Okada, T. (2012) Up to four orders of magnitude enhancement of crown ether complexation in aqueous phase coexistent with ice. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6128–6131.
- Tokumasu, K., Harada, M., and Okada, T. (2016) X-ray fluorescence imaging of frozen aqueous NaCl. *Langmuir*, **32**, 527–533.
- Tokumasu, K., Harada, M., and Okada, T. (2017) Freezing-facilitated dehydration allowing deposition of ZnO from aqueous electrolyte. *ChemPhysChem*, **18**, 329 – 333.
- Tu, Y.-J., Chang, C.-K., You, C.-F., and Wang, S.-L. (2012) Treatment of complex heavy metal wastewater using a multi-staged ferrite process. *J. Hazard. Mater.*, **209–210**, 379–384.
- Watanabe, H., Harada, M., and Okada, T. (2014) Imbalance between anion and cation distribution at ice interface with liquid phase in frozen electrolyte as evaluated by fluorometric measurements of pH. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 15723–15731.
- Wilson, P.W. and Haymet, A.D. (2010) Effect of ice growth rate on the measured Workman–Reynolds freezing potential between ice and dilute NaCl solutions. *J. Phys. Chem. B*, **114**, 12585–12588.
- Yanagisawa, K., Harada, M., and Okada, T. (2018) Liquid-liquid extraction from frozen aqueous phases enhances efficiency with reduced volumes of organic solvent. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 10120–10126.
- Yashima, Y., Okada, Y., Harada, M., and Okada, T. (2021) Structures of ions accommodated in salty ice Ih crystals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 17945–17952.