受賞論文

X線吸収微細構造によるイオン交換体
対イオンの局所構造解析

原田 誠

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

(受理日：2008年4月14日)

要 旨

イオン交換樹脂やミセルの表面は電荷を持った界面であることが多い。これら電荷を持つ表面に対して対イオンの溶媒状態を探るために、X線吸収微細構造(XAFS)解析を利用した。陰イオン交換樹脂上に存在している対イオンは、溶媒によって溶存状態が異なり、非水溶媒中ではほとんどすべてが樹脂上に存在するのにに対し、水やメタノール中では樹脂上と溶媒中に分配し、樹脂上に分配した場合でも溶媒分子と強く相互作用していることがわかった。

また、ミセル表面の疑似モデルとして水溶液表面に展開した界面活性剤膜に着目し、この表面膜に引き寄せられる下層水溶液中の臭化物イオンの表面吸着量を見積もった。測定法として全反射全電子収量XAFS法を用い、表面近傍の臭化物イオンに特化したスペクトルを得た。表面膜の膜圧を調整しながら測定した結果、臭化物イオンは膜の電荷密度に依存して吸着状態が変化していくことが明らかとなった。

キーワード：気液界面、固液界面、XAFS、局所構造、イオン交換、電気二重層

1. はじめに

化学分野において、物質を分離したり識別したりすることは、個々の物質の性質を知る上で必要なことである。クロマトグラフィーや電気泳動、溶媒抽出といった主要な分離分析法では、液液界面、固液界面を利用することが多く、界面が重要な反応の場になっている。クロマトグラフィーで頻繁に用いられるイオン交換樹脂では、溶存したイオンが樹脂上のイオンと交換するというように、樹脂という固体表面上で起こる反応である。またミセル表面に溶存イオンが吸着させることによって、電気泳動を用いて物質を分離することができる。このように、樹脂表面やミセル表面とバルク溶液との間の界面が溶存イオンの分離・交換挙動に大きく関わっている。これら電荷を持った表面はこれまでに種々の研究がなされ、分離・吸着のメカニズムの解明を試みられてきた。しかしながら、界面での現象その

ものを捉えることはバルク中での現象に比べて遙かに困難であり、これは界面の特異な構造に起因している。例えば液液界面は非常に柔らかく、プローブの接近が液液界面に影響を与えること、また界面の上下が固相であったり、液相であったりするために、プローブ自体を界面にアプローチさせること自体が難しいなど、多くの困難さが指摘される。そのため、界面は分離場として広く用いられているにも関わらず、界面での反応挙動や構造は類推的になることが多かった。

このような荷電表面に関する理論的なアプローチとしてGouy-ChapmannモデルやSternモデルのような電気二重層モデルが提唱され、実験事実の解釈に一役を担ってきた^{1,2)}。岡田らは電気二重層モデルといった理論的解釈を分離挙動に持ち込むことによって、それまで経験的、各論的であった分離反応機構の解釈に一石を投じている³⁾。

*本稿は平成19年度進歩賞受賞研究の内容をまとめたものである。

Makoto HARADA

筆者紹介

[略 歴] 1998年10月 大阪大学大学院理学研究科博士後期課程修了

1999年4月 東京工業大学大学院理工学研究科助手 現在に至る

[専 門] 分析化学, 溶液化学, 界面化学

[連絡先] 〒152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1

東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻

E-mail: hmakoto@chem.titech.ac.jp

このような荷電表面上のイオンに関して、その構造を明らかにすることは、荷電表面とイオンとの相互作用や、溶媒の分離挙動への寄与を議論する上で重要な因子である。

近年、構造解析技術の発展とともに、さまざまな状況下での物質の構造が解明されるようになった。構造解析で重要な位置を占めるX線は指向性や輝度の高いシンクロトロン放射光を利用することでより広範化し、複雑で微小な測定系など、それまでは測定すること自体が困難だった領域にも手を伸ばすことができるようになってきた。X線吸収測定法であるX線吸収微細構造(XAFS)による構造解析⁴⁻⁶⁾は、試料に照射したX線を試料がどの程度吸収したかを見積もることができれば、そのXAFSスペクトルを得ることができる。よってX線吸収量の測定法を工夫することで様々な状況下の構造解析を行うことができるといった大きな利点を持っている。測定されたXAFSスペクトルを解析することで、イオンの局所構造や荷電表面に対する吸着量などの知見が得られる。

本論文では、様々な溶媒中に湿潤した陰イオン交換樹脂上の対イオンである臭化物イオンに関し、XAFS法を用いた局所構造解析について紹介する。また、気液界面に界面活性剤を展開することによってできる表面膜を擬似的なミセル表面のモデルと見なし、この表面膜下に引き寄せられる溶存イオンについて全反射全電子収量法を用いたXAFS測定について紹介する。

これらのXAFS測定はつくば市にある高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光研究施設のビームラインBL-7C, BL-9A, BL-12Cを利用した。

2. 陰イオン交換樹脂上の対イオンの局所構造⁷⁻¹¹⁾

イオン交換樹脂上で起こるイオンの交換はイオンと溶媒、そして樹脂の交換基がどのように相互作用しているかということが重要な鍵である。イオン交換樹脂の場合、静電的な相互作用が支配的である場合が多い。しかしながら、例えば、移動層である溶媒が水であり、交換されるイオンが親水的であれば、イオンが強く水和するために必ずしも静電的な相互作用がイオン交換を決める要因とはなり得ない。すなわち、樹脂上に存在する対イオンが移動層である溶媒とどのように相互作用しているか、ということに強く依存している。よって、対イオンの溶媒和構造がわかることで、樹脂や溶媒分子との相互作用を推定することができ、対イオンと溶存イオンとの交換に関する知見を得ることができる。

2.1 イオン交換樹脂のXAFS測定

用いたイオン交換樹脂は陰イオン交換樹脂Amberlyst26であり、対イオンとしてBr⁻を持った樹脂(R4 Br)を調製した。調製したR4Brを微粉末に粉砕した後真空乾燥し、水、メタノール、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルフォキシド(DMSO)、アセトン、アセトニトリル(AN)に湿潤して測定した。XAFS測定

はもっとも一般的な透過法を用いてBr K端にて行った⁸⁾。透過法の測定原理は可視吸収測定と同じであり、試料に対する入射X線強度と透過X線強度を測定し、試料のX線吸収量を見積もっている。詳しい測定手順や解析法は成書をご覧ください⁴⁻⁶⁾。

2.2 XAFS解析結果

測定したXAFS χ スペクトルをFig. 1に示す。比較のためにR4Br樹脂のスペクトル以外に水中のBr⁻のスペクトルも追加した。XAFSスペクトルは振動のパターンによって原子周囲の環境を類推することができる。水中のBr⁻のスペクトルは不連続な部分のない振動構造で、隣接原子である酸素原子(実際には水素であるが、水素はX線解析的には透明であると見なす)の配位距離や温度依存因子が1種類であり、水分子がイオンから等距離に存在していることを示す。周期や振幅は異なるが、R4Brの乾燥粉末のスペクトルも1種類の単調減衰する振動構造を有し、臭化物イオンとイオン交換樹脂の交換基であり、陽電荷を持っているテトラメチルアンモニウム基に存在する炭素原子や窒素原子が等距離にあることを示している。興味深いことに、R4Brの乾燥粉末のスペクトルとDMF、DMSO、アセトン、AN中に湿潤した試料のスペクトルは、振幅の違いを除けば非常に似通っている。これらの溶媒中では臭化物イオンは乾燥粉末中と類似した構造を持つと考えられる。振幅の違いはBr⁻近傍での溶媒分子の有無が反映された結果である。溶媒分子も臭化物イオンに対して樹脂上の原子と同程度の距離、すなわち両者ともにBr⁻の第一配位圏に存在していると見なされる

Fig. 1 XAFS spectra at Br K-edge for R4 Br soaked in various solvents.

Fig. 2 Schematic illustration of hydrated structures of Br^- in R4 Br soaked in (a) AN and (b, c and d) water.

(Fig. 2a)。一方、水中の R4Br のスペクトルは、水中の Br^- のスペクトルとかなり類似しているために、樹脂上の Br^- は水分子と強く相互作用してバルク水溶液中の Br^- と同じような水和構造を持っているのではないかと推察される。しかしながら、バルク水溶液中のスペクトルと比べると振幅はかなり小さく、 Br^- すべてがバルク中と同様の水和構造を持っているわけではないことが明らかである。

これらの XAFS χ スペクトルをカーブフィッティングにより解析した結果を Table 1 に示す。XAFS 解析によって、隣接原子までの距離 $r/\text{\AA}$ 、配位原子数 N 、デバヤー因子 $\sigma/\text{\AA}$ を得ることができた。ただし、 N はバルク中の Br^- の配位数を 6 と見なして規格化した値である¹²⁾。デバヤー因子は熱的揺らぎに関連した因子である。併せてそれぞれの溶液中での Br^- の XAFS 解析結果を示す¹²⁾。非プロトン性溶媒に湿潤させた試料の場合、多少の差はあるものの、似通った解析結果となっている。このことは非プロトン性溶媒の種類によって樹脂の対イオンである Br^- の溶媒和に差がなく、 Br^- と溶媒分子が強く相互作用しているわけではないと考えられる。

Table 1 EXAFS parameters by curve-fitting

Solvents	R-4		
	$r/\text{\AA}$	N^a	$\sigma/\text{\AA}^{-1}$
water	3.22	3.44	0.121
MeOH	3.02	1.74	0.101
AN	3.50	4.45	0.174
acetone	3.55	3.79	0.185
DMSO	3.61	4.57	0.169
DMF	3.64	4.10	0.169

Solvents	Br^- *		
	$r/\text{\AA}$	N^a	$\sigma/\text{\AA}^{-1}$
water	3.19	6.0	0.126
MeOH	3.15	3.7	0.089
AN	3.48	4.7	0.162
acetone	3.57	5.8	0.203
DMSO	3.53	5.6	0.177
DMF	3.61	6.3	0.192

^a N value of Br^- in water is assumed to be 6.

* Reference 12.

よって容易に脱溶媒和が起きるので、樹脂上の Br^- のイオン交換選択性は官能基であるテトラメチルアンモニウム基との相互作用が支配的になると推論できる。乾燥した R4Br のスペクトルとの差から、樹脂に残った Br^- に対して非プロトン性溶媒分子が 1, 2 個程度は配位している構造が妥当である。よって、溶媒の影響は多少残っていることが示唆される。これは非プロトン性溶媒中での Br^- の解析結果が R4Br の結果に近いことから支持されることである。

水やメタノールなどのプロトン性溶媒に R4Br を湿潤させた試料では明らかに非プロトン性溶媒とは様相が異なる。前述したように、これらのスペクトルは R4Br 乾燥粉末のスペクトルよりもバルク中での Br^- のスペクトルに非常に似通っており、対イオンである Br^- の局所構造はバルク中の溶媒和構造に近いことが考えられる。しかしながら、振幅が異なること、XAFS χ スペクトルの $k=2-3 \text{\AA}^{-1}$ の領域に見られる肩や変曲点が見られる (Fig. 1 矢印) など、バルク中のスペクトルとの違いもあるために、樹脂側の影響も十分残っていると考えられる。実際に、解析した結果 (Table 1) を見ると、配位数 N に顕著な違いがある。これらのことから、いくつかのモデルを考え (Fig. 2), その妥当性について検討した⁸⁾。(b) は非プロトン性溶媒と同じような樹脂と水分子の配位構造、(c) は樹脂のアンモニウム基と Br^- との間に水分子が入り込み、水分子が樹脂と Br^- を架橋している構造、(d) は樹脂から離れて水和した構造である。(c), (d) の場合、 Br^- の第一配位圏は水分子のみであるため、バルクの Br^- のスペクトルと比べて振幅に違いは出るものの、肩や変曲点

が現れることはない。(c)の構造では、アンモニウム基は Br^- から遠く ($\sim 5 \text{ \AA}$)、XAFS スペクトルへの寄与はほとんどない。しかし(b)のような構造では、非プロトン性の場合と比較してアンモニウム基と Br^- の結合距離がかなり近い。水中、メタノール中の R4Br のスペクトルを他のスペクトルと比較してみると、 $k=2-3 \text{ \AA}^{-1}$ の領域では R4Br の乾燥粉末の、 $k>3 \text{ \AA}^{-1}$ の領域ではバルク溶媒中での Br^- のスペクトルに似通っており、これらのスペクトルは両者の重ね合わせではないか、と推察される。残念なことに、これらのスペクトルは明瞭な振動構造の現れている k 範囲が狭く、また Br^- から隣接原子までの距離が $3 \text{ \AA}$ 以上と長く、さらに Br^- と樹脂のアンモニウム基との距離 ($r=3.5 \text{ \AA}$)、 Br^- の水和分子までの距離 ($r=3.2 \text{ \AA}$) と、両者の距離が近いために、XAFS 解析手段として用いているカーブフィッティング法では妥当な結果が得られない。よって、 Br-O ($r=3.2 \text{ \AA}$) と Br-C ($r=3.5 \text{ \AA}$) の XAFS スペクトルを FEFF プログラムを用いて見積もった^{8,11)}。FEFF は理論的に XAFS スペクトルをシミュレートできるプログラムである¹³⁾。水中やメタノール中の R4Br の XAFS スペクトル χ はこれらのスペクトル $\chi_{\text{Br-O}}$ と $\chi_{\text{Br-C}}$ の線形結合で表すことができると仮定すると、

$$\chi = \alpha\chi_{\text{Br-O}} + \beta\chi_{\text{Br-C}}$$

となり、係数 α , β を見積もったところ、 $\alpha=3.6$, $\beta=1.0$ であった。この方法では Br-O , Br-C の各 χ スペクトルがシミュレーション結果に拘束されるために厳密には妥当な方法とは言えないが、大まかな傾向を掴む上では有用である。水に起因する寄与がかなり大きいものの、アンモニウム基の寄与も明確に存在している。アンモニウム基と Br^- 間の配位数は Br-C に換算すると 3.5 程度であることを勘案すると、 $\beta=1.0$ であるから、 $1/3$ 程度の Br^- はアンモニウム基と直接相互作用していることになる。

樹脂のアンモニウム基上に存在する Br^- の水和数を見積もるために、水蒸気圧を調整した雰囲気下に十分乾燥した R4Br の粉末を置いて吸着水分量を制御した試料を調製した¹⁰⁾。実際に R4Br が吸収した水分量から、 Br^- 1個当たりの水和数を見積もったところ、 Br^- はイオン交換基上では水分子を最大 3 個まで配位できるが、4 分子以上は水和できないことがわかった^{10,11)} (Fig. 2b)。上記の式から見積もった水の配位数は 3.6 であり、またカーブフィッティングによる XAFS 解析結果でも 3.44 であることから、 Br^- が Fig. 2b, c のような樹脂のアンモニウム基上に存在する構造のみを持つのではなく、Fig. 2d のような水和構造も考えられる。よって、臭化物イオン型の陰イオン交換樹脂を水やメタノールに湿潤させた場合は、溶媒分子が Br^- をイオン交換基上から引き剥がして溶媒和することによってイオン交換が行われる、溶媒和に支配された系であることが明らかとなった。

3. 全反射全電子収量 XAFS 法による気液界面観察

ミセル表面で起こる現象を議論する場合、ミセル表面から発せられる情報のみを選択しなければならない、溶液中に分散した小さなミセルから直接得ることは不可能である。このミセル表面の疑似モデルとして気液界面を用いた。気液界面、主に水溶液表面に界面活性剤を展開すると、界面活性剤がイオン性であるならば、イオン基を水溶液側へ、長鎖側(有機側)を気相へ向けた表面膜を生じる。この膜の構造はミセルの表面構造に近く、ミセルのモデルとして利用できる。水溶液の表面、すなわち気液界面に対する溶存イオンの吸着挙動に関して、全反射全電子収量法を用いた XAFS 測定を行い、構造解析を進めてきた¹⁴⁻²⁷⁾。そのうち、膜密度を調整しながら行った全反射 XAFS 測定について述べる。

3.1 全反射全電子収量 XAFS 法

プローブや検出器を界面へ近づけると、プローブ等が界面に干渉し、界面の機能を失ったり、界面以外の現象を捉えるおそれがあるため、界面の観察には光を利用するケースが多い。光による界面の観測には、界面での全反射を利用するケースがほとんどである。光を界面に対して全反射するように照射すると、光は反射面から下方へ進行するエバネッセント波を生じる^{28,29)}。エバネッセント波は照射した光と同じ波長を持つ電磁波であり、界面からごくわずかに浸入する性質を利用している。エバネッセント波のしみ込み深さは水溶液の濃度や X 線の入射角などにも依存し、この領域がエバネッセント波による観測領域となる。例えば、測定に用いた X 線 (Br K 端で 13.5 keV) を水溶液表面で全反射させたときには、エバネッセント波はおおよそ $100 \text{ \AA}$ 程度のしみ込み深さがある¹⁶⁾ (Fig. 3)。

この全反射現象を利用し、表面近傍の XAFS 測定装置を Fig. 4 に示す²⁰⁻²⁷⁾。この装置では、シンクロトロン放射光施設の蓄積リングから水平に出射される X 線をミラーで反射してわずかに下向きにし、その X 線を水溶液表面で全反射させる。生じたエバネッセント波を界面に存在する原子が吸収することで発生する光電子、オージェ電子の量を測定することによって、X 線吸収量を見積もっている。これらの電子は高い運動エネルギーを有している

Fig. 3 Auger electron emission process by evanescent waves generated by total reflection X-ray.

Fig. 4 Schematic total-reflection total-conversion-electron yield XAFS cell.

Fig. 5 DMDPABr.

ので、セル内にヘリウムガスを満たしておけばヘリウムを次々とイオン化するため、電子やヘリウムイオン数が増倍し、高感度となる。約 -150 Vの電圧を印加した電極に生じたヘリウムイオンを収集することで、電流量からX線吸収量を見積もることができる。

3.2 陽イオン性界面活性剤の陰イオン吸着量

水溶液表面に界面活性剤の膜を形成する場合、①水溶液に可溶性界面活性剤を用い、バルク水溶液中と表面との吸着平衡によって表面膜を形成する、②水溶液に不溶性界面活性剤をクロロホルムやベンゼンといった展開溶媒に溶かし、水面に滴下して膜を形成する、という方法がある。ここでは水に不溶性臭化ジメチルジパルミチルアンモニウム (DMDPABr, Fig. 5) のベンゼン溶液を水溶液上に展開して表面膜を生成した。

XAFS スペクトルの吸収端は、各原子種の K , $L1$, $L2$, $L3$ 端ごとに固有のエネルギー値を持つために、吸収端でのジャンプ量は他の原子に影響されことなく、その吸収端を持つ原子の数にのみ比例する。よって、全反射 XAFS ジャンプ量からは、任意の原子種の表面吸着量を見積もることができる。ここでは、Br K 端にて XAFS 測定を行い、 Br^- の表面吸着量を見積もった。

Fig. 4 に示した装置は表面圧も測定することができる。残念ながら、この装置は Wilhelmy プレート法を用いて表面圧 Π を測定するために、多少表面を歪ませることになり、約 1 mrad で X 線をすれすれ入射させる必要がある XAFS 測定とは同時に用いることはできない。しかし同じ装置を用いることができるので、別個に測定しても成

Fig. 6 (a) Π - A curve and (b) the edge jump for DMDPA⁺ surface membrane on KBr aqueous solution.

膜する条件が同一であれば、同じ表面状態のデータとして比較できる。

3.3 XAFS によるジャンプ量と表面圧

DMDPABr を 10 mM KBr 水溶液表面に展開して XAFS スペクトルを測定して、見積もった XAFS ジャンプ量を Fig. 6 に示す^{26,27)}。表面圧も併せて示す。この Π - A 曲線からわかるように、 $A > 120 \text{ Å}^2$ の領域では、表面圧自体に変化がなく、DMDPA⁺ 膜は気体膜になっている。また $A < 120 \text{ Å}^2$ になると、表面圧は一分子当たりの占有表面積 A の減少に伴って、単調に増大して A に反比例し、気体膜から液体膜へ変化していることが伺える。膜状態の変化は滑らかに進行しているので、界面活性剤同士が島状に凝集するといった特殊な構造は考えられない。よって、DMDPA⁺ 表面膜の電荷密度も連続的に表面積 A に反比例すると見なすことができる。

XAFS スペクトルから得られるジャンプ量は本手法で観測できる領域の Br^- 数に依存している。ジャンプ量は占有表面積 A が減少すると増大しているものの、反比例はしていない (Fig. 6 点線)。膜の電荷密度が A に正確に反比例しているとするならば、 Br^- の表面吸着は A の変化に伴って範囲で異なった挙動をしていることが予想される。

表面での X 線の全反射について詳細に検討すると、Fig. 7 のようになる。まず、表面膜は占有表面積 A に伴ってその凝集の度合いが変わっていくため、照射された X 線が表面膜に吸収され、水溶液表面に到達する X 線強度が減衰する。また、X 線の入射角は水面 (Br K 端での全反射臨界角: 約 1.7 mrad) に対して約 1 mrad と低いので、表面膜の凝集によって一部の X 線は膜表面で全反射

Fig. 7 The contribution of a surface membrane to incidence X-ray.

Fig. 8 Contributions of Br^- for 1:1 adsorption model and Gouy-Chapman electrical double layer model.

するようになる。表面膜上面での全反射によって生じるエバネッセント波は膜内を通過した後に、水溶液に到達するため、水面で全反射した場合のエバネッセント波よりも余分に減衰していることになる。よって測定されたジャンプ量に対してこれらの補正を行った。

DMDPA⁺表面膜に対する Br^- の吸着モデルについて検討する。もっともシンプルなモデルは1つのDMDPA⁺に対して1つの Br^- が吸着している、1:1吸着モデルである (Fig. 8)。この場合、膜直下では膜の電荷密度と同一の Br^- 濃度となり、 Br^- 層の下はバルク中の Br^- 濃度10 mMとなる。もう一つのモデルとして、もっとも代表的な電気二重層モデルの一つであるGouy-Chapmanモデルを考える。Gouy-Chapmanモデルでの電気二重層の厚さ κ^{-1} はバルクのKBr濃度10 mMであるとき、約30 nmとなる。エバネッセント波はバルク方向への進行に伴

Fig. 9 Π - A curve (dotted line) and the edge jump for DMDPA⁺ surface membrane on 10 mM KBr aqueous solution. The other lines show the calculated edge jump values from the 1:1 adsorption model (long dashed short dashed line) and the Gouy-Chapman model (solid line).

い、経路に存在する水分子や Br^- , K^+ に吸収され、その強度は指数関数的に減衰していく。実際に観察されるXAFSジャンプ量は Br^- の深さ方向の分布とX線強度分布の積となる。

これらのモデルから見積もった値を補正された実測のジャンプ量と比較したグラフが Fig. 9 である。占有表面積 A を逆数で表した。比較のため、各占有表面積毎に実測値、Gouy-Chapmanモデルから見積もられる値を1:1吸着モデルによる値によって規格化した。表面圧は $A = 120 \text{ \AA}^2$ 以降、 A^{-1} と直線関係にあり、DMDPA⁺表面膜がこの領域では液体凝集膜であることがわかる。この $A = 120 \text{ \AA}^2$ を境に、 $A > 120 \text{ \AA}^2$ の領域では1:1吸着モデルが、 $A < 120 \text{ \AA}^2$ の領域ではGouy-Chapmanモデルが表面膜への吸着は支配的になっていることが明らかとなった。

4. おわりに

イオン交換樹脂、表面膜へのイオンの吸着について、これまでに行ってきたXAFS法を用いた構造解析によるアプローチを紹介した。非常に多くのイオン交換樹脂やミセルの研究結果が存在する反面、構造測定結果を議論した例は少なく、本研究が一石を投じることができれば幸いである。

残念なことに、全反射全電子収量XAFS法は他の手法と比較して完成された方法とはいえない。これから汎用的に用いていただけるように、さらなる改良が必須である。

本研究を進めるに当たり、東京工業大学理学研究科岡田・長谷川研究室の方々、大阪大学理学研究科渡會研究室の方々の多大なるご協力に深謝する。また、水溶液表面での全反射という特殊な測定をするのに、高エネルギー加速器研究機構放射光研究施設のスタッフの方々には様々なご協力をいただいた。ここに深謝するものである。

References

- 1) F. Kitahara, K. Furusawa, M. Ozaki and H. Ohshima, *Zeta Den-i*, Saientisuto (1995)
- 2) R. Tamamushi, *Denki Kagaku*, 2nd Ed., Tokyo Kagaku Dojin (1991).
- 3) T. Okada, *Anal. Sci.*, **14**, 469 (1998).
- 4) B. K. Teo, *XAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer-Verlag (1986).
- 5) Y. Utagawa, Ed., *X-sen-kyushu-bisai-kozo*, Gakkai Shuppan Center (1993).
- 6) T. Ohta Ed., *X-sen-kyushu-bunkoho*, IPC (2002).
- 7) M. Harada and T. Okada, *Anal. Sci.*, **17**, 233 (2001).
- 8) M. Harada, T. Okada and I. Watanabe, *J. Phys. Chem., B*, **106**, 34 (2002).
- 9) M. Harada and T. Okada, *J. Ion Exchange (Supplement)*, **14**, 25 (2003).
- 10) T. Okada and M. Harada, *Anal. Chem.*, **76**, 4534 (2004).
- 11) T. Okada, *Bunseki Kagaku*, **54**, 27 (2005).
- 12) H. Tanida, H. Sakane and I. Watanabe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2321 (1994).
- 13) A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr and S. D. Conradson, *Phys. Rev.*, **B58**, 7565 (1998).
- 14) I. Watanabe and H. Tanida, *Anal. Sci.*, **11**(3), 525 (1995).
- 15) I. Watanabe, *J. Mol. Liquids*, **65/66**, 245 (1995).
- 16) I. Watanabe, H. Tanida, S. Kawauchi, M. Harada and M. Nomura, *Rev. Sci. Instrum.*, **68**, 3307 (1997).
- 17) I. Watanabe, H. Tanida and S. Kawauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12018 (1997).
- 18) M. Harada, T. Okada and I. Watanabe, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **132**, 121 (2001).
- 19) I. Watanabe, *Hyomen Kagaku*, **25**, 139 (2004).
- 20) M. Harada, T. Okada, H. Tanida and I. Watanabe, *Bunseki Kagaku*, **52**, 405 (2003).
- 21) T. Okada and M. Harada, *Bunseki Kagaku*, **54**, 27 (2005).
- 22) M. Harada, T. Okada and I. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2275 (2003).
- 23) M. Harada, T. Okada and I. Watanabe, *Anal. Sci.*, **18**(10), 1167 (2002).
- 24) M. Harada and T. Okada, *J. Ion Exchange*, **14 Suppl**, 13 (2003).
- 25) M. Harada and T. Okada, *Langmuir*, **20**, 30 (2004).
- 26) M. Harada and T. Okada, *PF Activity Report 2004*, #22 part A, 17 (2005).
- 27) M. Harada and T. Okada, *Hyomen*, **43**, 487 (2005).
- 28) L. G. Parratt, *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).
- 29) J. Kawai, M. Takami, M. Fujinami, Y. Hashiguchi, S. Hayakawa and Y. Gohshi, *Spectrochim. Acta B*, **47**, 983 (1992).

Award Paper

Local Structure Analysis of Counter Ions at Ion-exchanger Surface by X-ray Absorption Fine Structure

Makoto HARADA

Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

(Received April 14, 2008)

Abstract

Charged interfaces are used for separation and recognition such as ion-exchange chromatography, micellar partition and so on. X-ray absorption fine structure (XAFS) method has been applied to analyze the local structure of solvated ions at charged interfaces. Counter-anions at ion-exchange resins soaked in water or methanol have strongly solvated, while resins soaked in aprotic solvents such as acetone, acetonitrile, etc. almost give the same local structure as dry resins.

Surface monolayers have advantages as models of micellar surfaces because these intrinsic properties can easily be varied. The amount of anions attracted by cationic surface monolayers has been estimated by the total-reflection total-conversion-helium ion yield XAFS method. The surface absorption states of anions gradually change depending on the surface charge density as the surface area was changed by membrane compression.

Keywords: Air-liquid interface, Solid-liquid interface, XAFS, Local structure, Ion-Exchange, Electric double layer