

1p051

小角散乱法による高温高压におけるペンタン水溶液の構造解析

(愛知教育大・教育) ○村井 博美 , 田中 英一 , 森田 剛

【序】疎水性の代表である炭化水素と水との混合は、無極性分子と極性分子の混合という点で、更に水という非常に特異な溶媒を用いるという点で、大変興味深い現象である。しかしながら、高温高压水溶液は少しの分子量変化で圧力が著しく変化することにより、安定した測定は難しく、現在までに分子構造的な議論のされる研究はあまりなされてこなかった。そこで、水溶液中で炭化水素がどのような挙動を示すのか、また水溶液全体がどのような混合状態となるのか、ということについての研究に着手した。

炭化水素水溶液が実際に存在する場の一例として、深海における熱水噴出孔付近の状態が挙げられる。生命発生減少の観点から見ると、深海の熱水噴出孔付近で最初の生命が発生したであろうことを示唆する説もある。本研究ではこの説に注目し、300 °Cでの n-Pentane 水溶液で、擬似的に深海の熱水噴出孔付近の状態の再現を試みた。この系は水と炭化水素、つまり親水性と疎水性という相容れない性質をもつ2成分を用いている。このため、溶解度は温度・圧力によって大きく変化する。本測定では、溶解度データを参照し、濃度を決定した。またこの状態は、常温常圧において混ざらないものが混ざり合っている、いわば「異常」な状態であるといえる。本研究では、この特殊な溶液状態の混合状態について議論するため、小角 X 線散乱 (SAXS) 法を用いた。

【実験】 SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設にある BL-15A にて行った。測定は、HPCL ポンプを用いて $\text{H}_2\text{O} : \text{Pentane} = 98 : 2$ の体積比で送液し、昇圧過程で行った。溶液濃度は、Pentane 濃度で 0.0032 のモル分率であった。温度は 299.6 ± 0.2 °C の等温条件で行った。検出器には、二次元検出器 (イメージングプレート) を用い、各測定の露光時間は 600 秒であった。図 1 に用いた試料セルを示す。セルの本体やフランジは、耐食性に優れ、熱膨張係数の小さい純チタンで作られた。X 線窓部のダイヤモンドのシールには金線が用いられた。これらにより、高压領域まで試料長をわずかな変化に抑えた測定が可能となった。

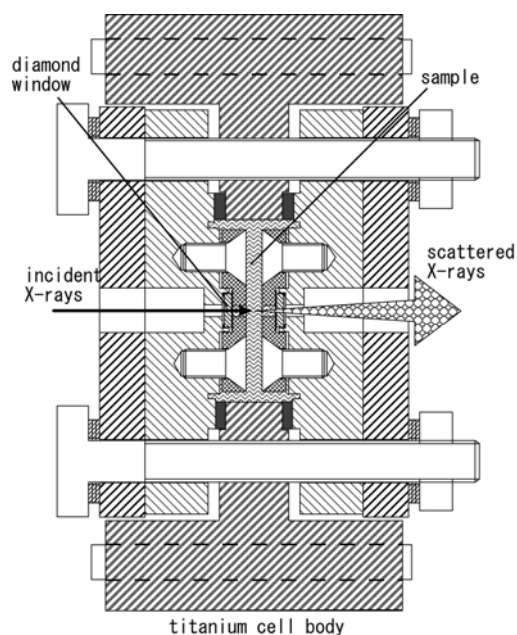


Fig.1 Sample cell. In the present measurements, the sample-thickness was set in 4.7 mm.

【結果と考察】図2に neat な Pentane と本系の Pentane の部分モル体積 ν_i の圧力依存性を示す。 ν_i は、X 線吸収の関係から導かれる密度を基に算出したモル体積と、neat な系のモル体積、モル分率をもとに算出された。 図より、neat な系よりも本系は注目する圧力領域で ν_i の値が大きい値をとっているため、水溶液中で Pentane は強い疎水性であり、熱的に無理に混ざっていると考えられる。 次に、圧力に対する減少率が本系のほうが小さい。 これもまた、強い疎水性であるために溶液中の Pentane は周囲の水分子との間に強力な斥力が生じ、柔軟性を欠いたと考えられた。

得られた SAXS プロットを図3に示す。 この散乱シグナルは、ローレンツ型をしており、Ornstein-Zernike (OZ) プロットに変換することが可能である。 この OZ プロットから相関長 ξ 、散乱角 0° での散乱強度を求め、X 線吸収から求められる密度、またその一次微分量である等温圧縮率と組み合わせて密度密度相関関数 $G(r)$ を求めた。 この値は、注目する単位体積からどれ程長距離まで密度相関が保たれるかという値で、指数関数的に減少する。 図4に $G(r)$ の圧力依存性を示す。 図より、この系では 18, 19, 24 MPa の $G(r)$ は一見重なってしまい、大きく変化しないことがわかった。 しかし、18 MPa での各距離 r での $G(r)$ に対して、19, 24 MPa での値の比を見ると、少しずつ $G(r)$ 変化していることが示唆された。 これにより、18 MPa に対して 19 MPa の方が長距離での相関関係が強くなり、24 MPa では 18 MPa よりも相関関係が保たれにくくなることが示された。 この長距離での相関関係が比較的強い 19 MPa は、溶解度のプロットにおいて溶解度が急激に増大する圧力である。

以上より、本系での水溶液中の Pentane の挙動は neat な系よりも強い斥力が周囲の分子に働いていることから、強い疎水性で、熱的に無理に混ざっていると考えられ、溶解度が頭打ちになる 19 MPa では比較的長距離の密度相関が強くなることが示された。

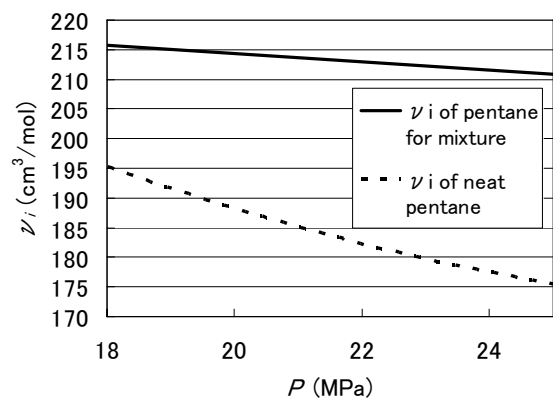


Fig.2 Pressure dependence of partial molar volume of pentane for neat pentane and mixture.

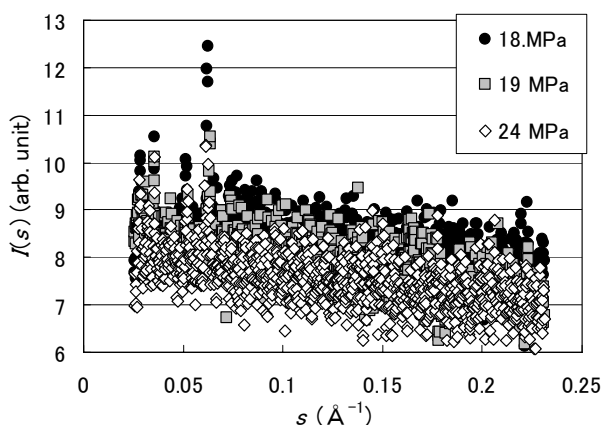


Fig.3 Scattering signals for each pressure.

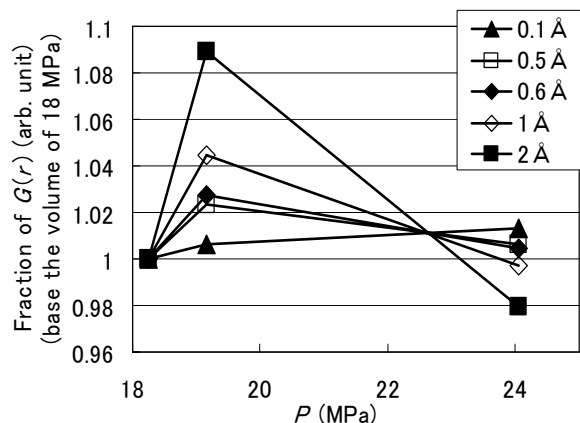


Fig.4 Pressure dependence of fraction of $G(r)$ that is based on the each volume of 18 MPa.

参照文献

- [1] J. F. Connolly, *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 13 (1966)