

3P076

## クエン酸およびクエン酸ナトリウム水溶液の熱特性

(日大院総合基<sup>1</sup>,日大文理<sup>2</sup>) ○山本純史<sup>1</sup>, 名越篤史<sup>2</sup>, 藤森裕基<sup>2</sup>

Thermal properties of citric acid and sodium-citrate aqueous solutions  
(Graduate School of Integrated Basic Sciences, Nihon Univ.<sup>1</sup>, College of Humanities and  
Sciences, Nihon Univ.<sup>2</sup>)

○Atsushi Yamamoto<sup>1</sup>, Atsushi Nagoe<sup>2</sup>, Hiroki Fujimori<sup>2</sup>

### 【序】

一般に、水溶液中の水-親水分子は、マクロには均一に混合しているようにみえても、ミクロにみると不均一な会合状態を形成していると考えられている。そのような非理想的な混合状態は、混合エントロピーの低下につながる。凝固点降下度は、希薄な組成では、溶媒和熱の影響を受けず、混合エントロピーに依存するため溶液中の会合状態を調査するための指標となる。

クエン酸は、3個のカルボキシル基を持つ弱酸である。3種類のナトリウム塩は、ナトリウムイオンの数に応じてクエン酸イオンの価数が変化する。また、プロトンが解離していないカルボキシル基同士は、プロトンを媒体とした水素結合2量体を形成することも予想される。本研究では、水溶液中でのクエン酸イオンの会合状態に対するイオン強度、カルボキシル基の影響を調査するために、クエン酸と3種類のクエン酸ナトリウム塩水溶液の相図を調査し、凝固点降下特性を明らかにした。

### 【実験】

本研究では、クエン酸(以下 0NaC)、クエン酸二水素ナトリウム(以下 1NaC)、クエン酸水素二ナトリウム(以下 2NaC)、クエン酸三ナトリウム(以下 3NaC)の水溶液を試料として用いた。示差走査熱量測定(DSC)は、TA Instruments 製 DSC 2910 を用いた。試料を測定開始前に 223 K でアニール処理することで溶媒である水の一部を結晶化させ、7 Kmin<sup>-1</sup>の昇温速度で測定した。セルにはアルミニウムセルを用い、走査温度範囲は、223~500 K である。また、それぞれの融解温度は融解開始側でベースラインと変曲点の接線の交点で決定した。

### 【結果と考察】

図1はクエン酸二水素ナトリウム(1NaC)水溶液 33wt%の DSC 測定結果を示す。溶媒である水の一部が、測定開始前のアニール処理で結晶化し、結晶化していない残存溶液が 240 K 付近にガラス転移を示すことが確認された。また、270 K 付近に氷の融解にともなう吸熱ピークが観測された。融点は、262.93 K と決定した。

各水溶液について濃度を変えて DSC 測定を行い、相図を作成した。また、相図上

において溶媒の一部または全部の結晶化・融解が観測される領域について、溶媒の融点を溶質のモル分率に対しプロットすることで図2のような各水溶液試料の凝固点降下特性を得た。希薄組成において溶媒の化学ポテンシャルに溶質のモル分率に比例する。溶質組成  $x < 0.01$  の濃度では、3つのナトリウム塩水溶液の融点は、溶質のイオン種の物質量の総和が異なるにもかかわらず等しい。 $x = 0.01$  で、1NaC、2NaC が 3NaC から分岐した。さらに、 $x = 0.02$  で 1NaC が 2NaC から分岐した。高濃度では、3水溶液の凝固点降下度の比率はおよそ 2:3:4 であり、各イオン種の物質量の総和に等

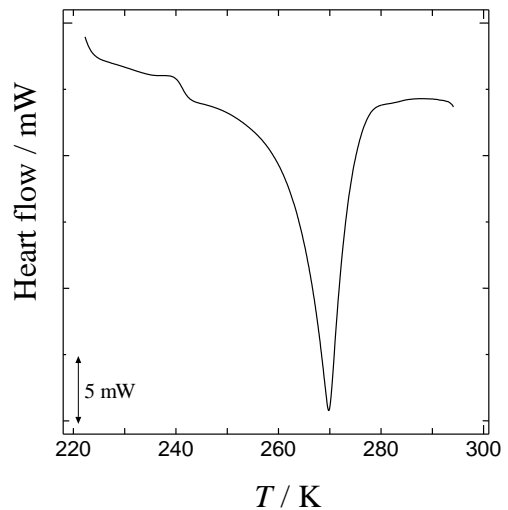


図1. 1NaC(33wt%)のDSC測定結果.

しい。このことはイオン強度によらず、高濃度では、水溶液中のクエン酸イオンが同じ様にふるまっていることを示しており、クエン酸イオン同士が互いに会合していないことを示している。一方、低濃度では凝固点降下の挙動が3水溶液で異なっている。クエン酸の  $pK_{a1} = 3.09$  であるので、プロトンの解離は理由として適当でないと考えられる。低濃度では、ナトリウムイオンの減少にともなって、溶媒の融点が低下している（つまり、溶液状態が安定になっている）と考えられる。このことからカルボキシル基と溶媒の水の間で強い水素結合が存在し、溶液相を安定化していることが予想される。

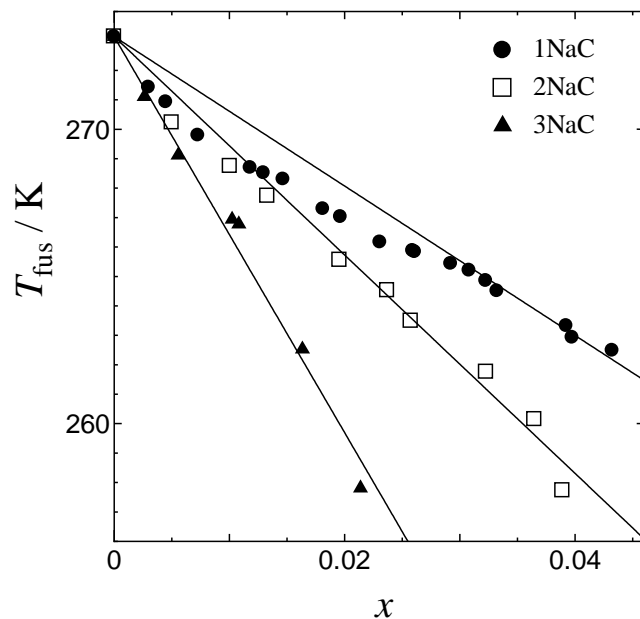


図2. それぞれの水溶液における氷の凝固点降下の挙動.