

1B02

近赤外分光法を用いたイオンによる水の水素結合ネットワークの変化の追跡
内田考哉¹, 吉村季織², 高柳正夫² (¹東京農工大学農学府, ²東京農工大学大学院連合農学研究科)

Variation of Hydrogen-bonding Network of Water upon the Dissolution of Electrolyte Studied by Near-infrared Spectroscopy

¹ Faculty of Agriculture and ² United Graduate School of Agricultural Science, Tokyo University of Agriculture and Technology

Address: Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

Email :50013535004@st.tuat.ac.jp

【序】水の水素結合状態は、イオンを溶かすことにより変化すると古くから考えられてきた。そしてイオンは、塩析・塩溶のようなマクロなデータを用いて、水の水素結合ネットワークをより構造化させるイオン種（コスモトロープ）と構造を破壊するイオン種（カオトロープ）に分類されてきた。近年、より厳密な取扱いとして、イオンによる水の水素結合状態の変化をイオンが個々の水分子に及ぼす影響から考察することにより、マクロなデータをマイクロなモデルで説明することも試みられているが、まだ十分理解が進んだとは言えない。そこで本研究では、さまざまな種類・濃度・温度の電解質水溶液の近赤外吸収スペクトルを測定して、主成分分析を用いてスペクトルの変化を解析することにより、分子論的にイオンによる水の水素結合ネットワークの変化を考察した。

【実験】さまざまな種類・濃度（モル分率）・温度の電解質水溶液を調整し、その近赤外吸収スペクトルを FT-NIR 分光光度計（Bruker, MPA, 分解能:8 cm⁻¹, 積算 32 回）により光路長 1 mm の石英セルを用いて測定した。溶液の温度は、外部温度調節器（タイテック, CTU-Mini を用いて作製）により調整した。測定したスペクトルは密度補正を行った後に解析に用いた。

【結果・考察】結果の解析には、7400~6200 cm⁻¹ の OH 伸縮振動の第一倍音を用いた。まず Fig. 1 に、いくつかの異なる濃度（モル分率）の Na₂CO₃ 水溶液と NaClO₄ 水溶液の近赤外吸収スペクトルを、純水からの差スペクトル（20℃）として示す。Na₂CO₃ では、濃度を上げると低波数側の吸収強度が増大し、高波数側の吸収強度が減少した。一般に、低波数側の吸収は強く水素結合した水、高波数側の吸収は弱く水素結合した水に対応することから、Na₂CO₃ を溶かすことにより水の水素結合が構造化したことが分かる。反対に NaClO₄ の濃度を上げると、低波数側の吸収の強度が減少し高波数側の吸収強度が増大した。これは、水素結合ネットワークが破壊されたことに対応する。しかしスペクトルをよく観察すると、変化している波数域が二つの電解質で

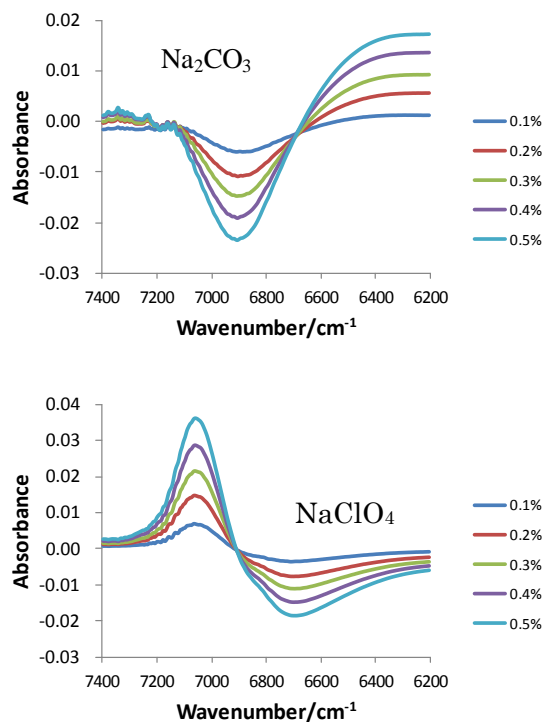


Fig. 1 炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) と過塩素酸ナトリウム (NaClO₄) の水溶液 (いくつかの異なる濃度) の近赤外吸スペクトル (密度補正後) の純水からの差スペクトル (温度 20℃)

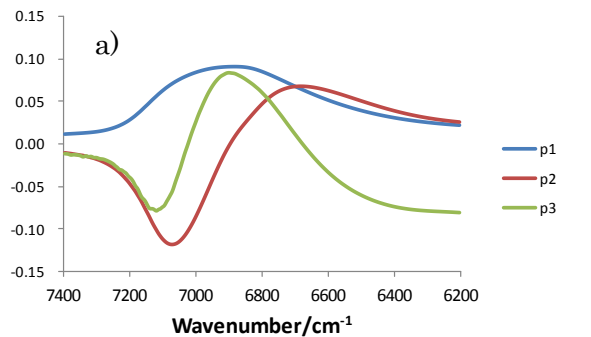
完全に一致してはいないことがわかる。したがって CO_3^{2-} と ClO_4^- は水に対して反対の効果をもたらすが、それらの効果は完全に逆方向の効果という訳ではないことがわかる。

さらに多くの種類の電解質水溶液のスペクトルが濃度や温度によりどのように変化するかを詳細に追跡するために、主成分分析 (PCA, principal component analysis) を行った。カチオンを Na^+ で統一してアニオンを変化させた 16 種類の電解質の水溶液について、濃度を 5 種、温度を 3 点変化させ、それぞれ近赤外吸収スペクトルを測定した。得られた水溶液のスペクトル計 $16 \times 5 \times 3$ 本に 3 つの異なる温度での純水のスペクトル 3 本を加えた計 243 本のスペクトルについて主成分分析を行った。Fig. 2a に得られたローディングベクトル (主成分のスペクトル) を示した。p1 は全スペクトルの平均を表し、スペクトルの変化は p2 および p3 で表される。p3 まで用いると、全変化の 99.82% まで説明することができる。イオンの種類より明らかに少ないベクトルでスペクトルの変化が表されることから、この二つのベクトルはイオンに直接接している水というよりは、さらに外側の水の水素結合変化を表している可能性が高い。

p2 および p3 がそれぞれ何を表すのかについての情報を得るために、測定結果のスコアプロットを行った。20°C の測定結果に対するプロットを Fig. 2b に示す。Fig. 2b には示していないが、温度を変化させるとプロット全体が p2 の方向 (横軸方向) にシフトすることがわかった。すなわち、p2 は温度変化に対応する。

Fig. 2b のプロットで、水をより構造化させるイオン種 (コスモトロープ) と構造を破壊するイオン種 (カオトロープ) を区別できることがわかった。溶液の濃度を大きくするにしたがってプロットがグラフ上を左あるいは左上方向に移動するのがカオトロープのイオン種、濃度と共にグラフの下方にシフトするのがコスモトロープのイオン種である。すなわち、p3 はコスモトロープのイオンを溶かした時に大きく変化する成分である。コスモトロープのイオン種とカオトロープのイオン種でスコアプロット上での濃度に対する挙動が異なることが、Fig. 1 に示した二つのイオンを溶かしたときのスペクトルの挙動が完全には逆向きになっていないことに対応している。Fig. 2b を見る限りでは、カオトロープのイオン種を溶かした時の水素結合の変化は、温度を変化させたときの変化に近い。一方、コスモトロープのイオン種を溶かした時には、温度変化により引き起こされるのとは異なった水素結合の変化が起こりやすい。

アニオンを Cl^- で統一してカチオンを変化させたときの電解質水溶液の近赤外吸収スペクトルの濃度や温度による変化についても、主成分分析により解析した。その結果、カチオンの濃度を変えた時の変化は、すべての場合で温度を変えた時の変化に近いことが見いだされた。



	累積寄与率
t2	96.00%
t3	99.82%

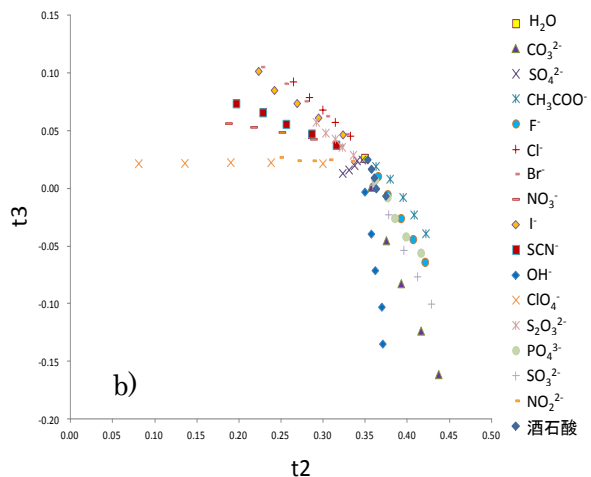


Fig. 2 16 種類の電解質水溶液の濃度・温度別近赤外吸収スペクトルの主成分分析結果 a)ローディングスペクトル b)スコアプロット (20°C 拡大)