

## クエン酸ナトリウムの水和特性

(日本院総合基<sup>1</sup>, 大阪大院理<sup>2</sup>, 日本大学文理学部<sup>3</sup>)○吉留 祥平<sup>1</sup>, 山本 純史<sup>1</sup>, 名越 篤史<sup>2</sup>, 杉本 隆之<sup>3</sup>, 藤森 裕基<sup>1</sup>

## Hydration characteristics of sodium citrate

(Graduate School of Nihon Univ.<sup>1</sup>, Graduate School of Science, Osaka Univ.<sup>2</sup>,  
College of Humanities and Sciences, Nihon University<sup>3</sup>)○Syohei Yoshidome<sup>1</sup>, Atsushi Yamamoto<sup>1</sup>, Atsushi Nagoe<sup>2</sup>, Takayuki  
Sugimoto<sup>3</sup>, Hiroki Fujimori<sup>1</sup>

【緒言】 一般に、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る。そのような非理想的な混合状態は、混合エントロピーや凝固点降下度に影響する。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。これまでの示差走査熱量測定(DSC)を用いた研究ではクエン酸水溶液中での希薄濃度で氷の凝固点降下度がナトリウム数により異なることが分かっている [1]。これは水溶液中での溶媒の水素結合状態の違いが影響していると考えられる。そこで、本研究ではクエン酸及び3種類のクエン酸ナトリウム水溶液中の水分子の水素結合状態をラマン分光分析装置を用いて調べた。

【実験】 本研究では Sigma-Aldrich 社製のクエン酸(0NaC), クエン酸ナトリウム(1NaC), クエン酸二ナトリウム(2NaC), クエン酸三ナトリウム(3NaC)を軽水または重水に溶解させ、それぞれ 1, 5, 10, 15 wt%の濃度に調製したものを試料とした。ラマン分光分析装置は ParkinElmer 社製 RamanStation400FN を用いた。測定条件は、室温常圧で、1秒間の照射を4秒間隔で300回積算した。また DSC 測定は TA Instruments 製 DSC 2910 を用い、7 Kmin<sup>-1</sup>の昇温速度で行った。213 ~ 500 K の温度範囲で測定を行い、氷の融解温度を決定した。

【結果及び考察】 図1はクエン酸二水素ナトリウム水溶液の DSC 測定結果を示す。33 wt%試料では 240 K 付近に非結晶化成分のガラス転移が、270 K 付近に氷の融解ピークが確認された。図2は、クエン酸軽水溶液のラマン測定結果を示す。軽水試料では、3200-3400 cm<sup>-1</sup>付近に O-H 伸縮振動に由来する2つの大きなスペクトルが観察される。低波数側は、正四面体に水素結合ネットワークを組んだ Ice-like な水分子に由来し、高波数側は、ネットワークの形成が不十分な水分子に由来するスペクトルである。しかし、装置の性質上、3000 cm<sup>-1</sup>以上での定量的な解析が困難であるため、重水溶液中で O-D 伸縮スペクトルを同位体効果により低波数側へシフトさせてより詳細な解析を試みた。図3はクエン酸二水素ナトリウム重水溶液のラマン測定結果を示す。2400-2600 cm<sup>-1</sup>に観察された O-D 伸縮スペクトルを2つのガウシアン型と仮定して解析した結果、波数、半値全幅は組成によりほとんど変化しなかったが、スペクトル面積は大きく変化した。

図 4 は、低波数側のスペクトル面積の濃度依存性を示す。溶質の種類に依らず、一様に減少することが見出された。これは水分子が溶質と離れた位置で水素結合ネットワークを形成しているため、溶質種類による違いの影響が小さいためだと考えられる。一方で、高波数のスペクトル面積は、重水組成の低下とともにわずかに小さくなりながら、溶質種によってその挙動がわずかに異なることが見出された。

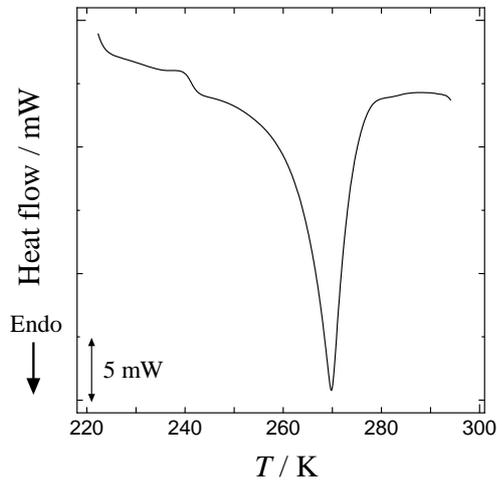


図 1. 1NaC(33 wt%)の DSC 測定結果[1].

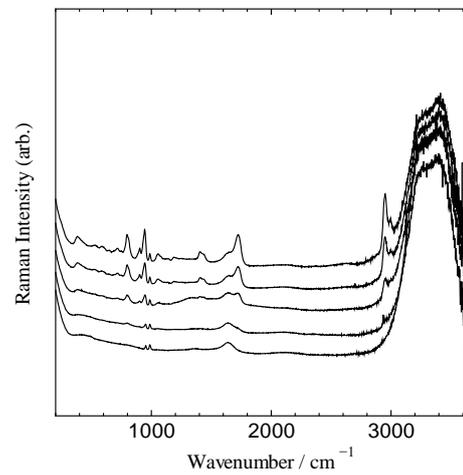


図 2 クエン酸軽水溶液のラマン測定結果

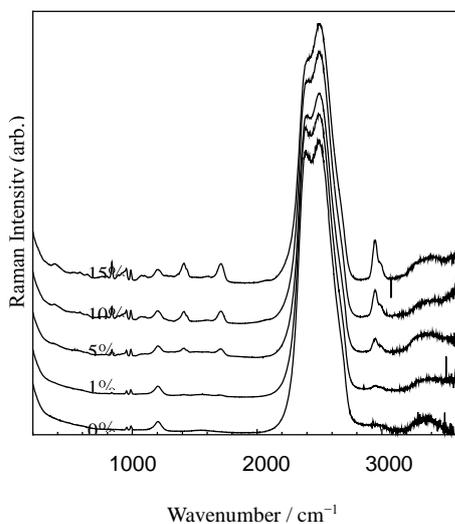


図 3 クエン酸二水素ナトリウム重水溶液のラマン測定結果.

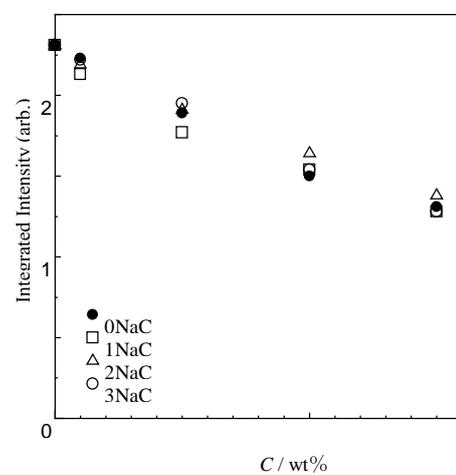


図 4 O-D 伸縮振動の低波数側スペクトルのピーク面積.

[1]A.Yamamoto et al. private communication.