

## 塩溶解による水の近赤外吸収スペクトルの変化

(東農工大院・連農<sup>1</sup>, 農<sup>2</sup>) ○高柳 正夫<sup>1</sup>, 勝 さやか<sup>2</sup>, 内田 考哉<sup>2</sup>, 吉村 季織<sup>1</sup>

## Variation of near-infrared spectrum of water with dissolved salt

(United Grad. School of Agricult. Sci.,<sup>1</sup> Grad. School of Agricult.,<sup>2</sup>

Tokyo Univ. Agricult. &amp; Technol.)

○Masao TAKAYANAGI,<sup>1</sup> Sayaka KATSU,<sup>2</sup> Naruya UCHIDA,<sup>2</sup> Norio YOSHIMURA<sup>1</sup>

【序】塩を水に溶かすと、生成するイオンの効果により水の水素結合ネットワークが変化するとされている。しかしその測定や解析が十分に行われているわけではない。我々は、塩を溶かしたときの水の水素結合ネットワークの変化を近赤外分光法により観測してきた[1]。水の水素結合ネットワークには、OH伸縮振動の倍音の領域に、水素結合をしたOHによる吸収と水素結合していない（あるいは弱く水素結合した）OHによる吸収がわずかにシフトして重なり合い一つの吸収帯として観測される。温度を変化させたり塩を溶かしたりすると、水素結合の様子が変化して吸収帯の形が変化する。本研究では、約40種の塩の希薄水溶液の近赤外吸収スペクトルを3つの異なる温度で測定し、ケモメトリックスの手法を用いてその変化を解析した。

【実験】カチオンがNa<sup>+</sup>の塩16種、Mg<sup>2+</sup>の塩5種、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の塩11種、アニオンがCl<sup>-</sup>の塩9種、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の塩5種を用いた。重複があるので塩の総数は40種である。電気抵抗率が3 MΩ cm以上のイオン交換水にモル分率で0.1~0.5% (0.1%刻み)で塩を溶かし、光路長1 mmの石英セル（スクリーキャップ付）を用いて、20, 25, 30°Cで近赤外吸収スペクトルを測定した。試料の温度は、アルミブロック恒温槽（タイテック, CTU-Mini）を改造して作製した温度調節機能付きセルホルダーで安定化した。スペクトルは、FT-NIR分光光度計（Bruker, MPA, 分解能8 cm<sup>-1</sup>, 積算回数64回）で測定した。ケモメトリックスによるスペクトルの解析は、Excel上で自作したプログラムにより行った[2]。

【結果と考察】カチオンがNa<sup>+</sup>の塩の測定例を図1に示す。測定したままの生スペクトルでは変化を明確に見ることができないので、観測されたスペクトルから純水のスペクトルを引いた差スペクトルとして示してある。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を溶かしたときには、塩濃度の増大と共に高波数側の吸収が弱くなって低波数側の吸収が強くなっていることから、水素結合が強くなったことがわかる。一方NaClO<sub>4</sub>とNaIの水溶液では、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の水溶液とは反対の変化が見られており、水素結合が弱くなったことがわかる。さらに良く見ると、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とNaClO<sub>4</sub>の水溶液に見られる変化は単純に反対になっているわけではない。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を溶かしたときには6200 cm<sup>-1</sup>付近の吸収が著しく増大しているが、NaClO<sub>4</sub>を溶かしたときの強度変化は6700 cm<sup>-1</sup>付近で最大となっていて、6200 cm<sup>-1</sup>の領域の吸収は若干弱くなっているに過ぎない。NaClO<sub>4</sub>を溶かしたときとNaIを溶かしたときの変化は類似しているが、これらについても等吸収点の位置が異なることや、高波数領域の吸収強度増大と低波数領域の吸収強度減少の大きさの比率が異なるなどの違いが見られる。

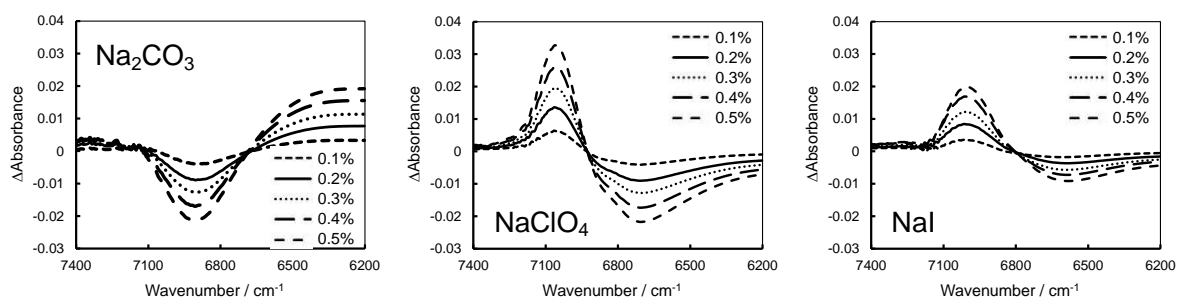


図1 それぞれ5つの濃度で測定した3種の塩水溶液の近赤外吸収スペクトル（20°Cで測定）。溶液のスペクトルから純水のスペクトルを引いた差スペクトルとして示した。

溶かす塩の種類によって、水のスペクトルはさまざまに変化する。しかし主成分分析を行うことにより、これらのさまざまな変化の大部分が3つの成分の重ね合わせで説明できることが明らかになった。図2に、測定されたすべてのスペクトル(40種の塩について3つの温度、5つの濃度で測定したスペクトルに3つの温度で測定した純水のスペクトルを加えた603のスペクトル)に対して平均中心化することなく主成分分析を行うことにより得られたローディングの最初の3つを示す。これらが、塩の溶解および温度変化により引き起こされるスペクトルの変化を最も良く説明する3つの成分スペクトルに対応し、この3つですべてのスペクトルの99.999%を再現できる。P1は平均スペクトルに対応し、P2とP3がスペクトル変化の成分である。P2は純水の温度を変化させたときに観測されるスペクトル変化の成分に非常に近い。一方、P3は低波数側(6600~6200 cm<sup>-1</sup>)の吸収の強度を大きく変化させる成分であり、強い水素結合を形成している水分子の量の変化に対応するスペクトル成分である。すなわち、塩を溶かしたときの水の水素結合状態の変化は、水を温度変化させたときに起こる水素結合状態の変化と、それよりも強い水素結合の生成消滅という二つの成分の重ね合わせになっていることがわかった。後者は主に水溶液中のpH(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>とOH<sup>-</sup>の濃度)に関係した変化だと考えられる(本討論会のポスター発表, 1P030を参照)。

図3はNa<sup>+</sup>をカチオンとする16種の塩の水溶液について20°Cで観測されたスペクトルのスコアプロット(それぞれのスペクトルがP2とP3を含む量をそれぞれ横軸と縦軸にとって示した図)である。横軸は、P2のスコア(分量)を表している。左に進むと、純水で温度を上昇させたときに見られる変化に対応する変化となる。縦軸は、P3のスコアを表しており、下に進むと低波数の吸収が強くなる(強く水素結合した水分子の増加に対応)。塩の水溶液のプロットは、純水のプロット[座標(0.35, 0.03)の■]を出発点としてそれぞれ塩の種類によって決まる特定の方向に、濃度を大きくするにしたがってほぼ直線的にシフトしてゆく。この直線的なシフトは、Na<sup>+</sup>をカチオンとして持つ塩の水溶液だけではなく、すべての塩について共通に観測された。

塩濃度を変えたときに観測されるスペクトルの変化では、等吸収点の波数位置が塩の種類により移動する(図1参照)。一般に等吸収点の存在は、測定対象が二成分系であることと同義と扱われる。しかしここでの測定対象はすべて水なので、塩の種類により等吸収点の位置が変化することは不思議に感じられる。図3から、塩を溶かしたときのスペクトル変化が2つのスペクトル成分P2とP3からなること、それら2つの成分比は塩の種類ごとに決まり、濃度を変化させても一定であることがわかる。この状況は、溶かす塩の種類ごとに異なる位置に等吸収点が観測されることを合理的に説明する。

以上はスペクトルの変化を数値的に解析して得られた結果であり、塩を溶かしたときや温度を変化させたときに起こる水の水素結合ネットワークの変化の具体的な描像を示すものではない。今後、今回の解析結果と矛盾しない分子論的な描像を検討する必要がある。

【参考文献等】[1] Uchida, N., Yoshimura, N., Takayanagi, M., *Journal of Solution Chemistry*, **44**, 2167 (2015). / 内田, 勝, 吉村, 高柳, 第9回分子科学討論会(東京), 4P022 (2015). / 内田, 勝, 吉村, 高柳, 第38回溶液化学シンポジウム(高知), O08.

[2] 吉村, 福原, 三ツ木, 高柳, 日本コンピュータ化学会論文誌, **10**, 32 (2011).

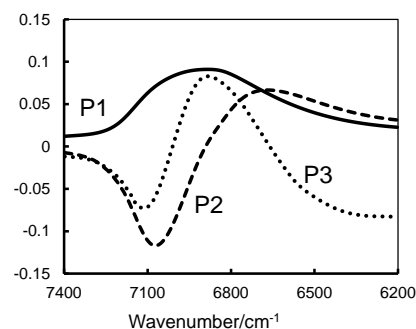


図2 塩の水溶液のスペクトルの主成分分析で得られたローディング(成分スペクトル)。P1, P2, P3がそれぞれ第1, 第2, 第3主成分に対応。

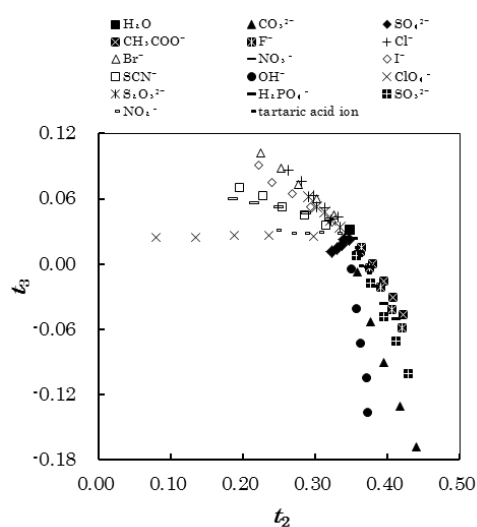


図3 20°Cで測定したNa<sup>+</sup>をカチオンとする16種の塩の水溶液(5つの異なった濃度)および純水のスペクトルの主成分スコアプロット。