

小角 X線散乱法による超臨界二酸化炭素－水混合系の構造解析

(千葉大院自然科学) ○中川真人・森田剛・新井亜沙子・西川恵子

【緒言】

これまで、超臨界二酸化炭素一成分系のゆらぎ構造に関しては数多くの研究が行われてきた。ここに、水のような強い双極子を持つ物質が混合することにより、二酸化炭素の分子分布がどのように変化するかということは、超臨界流体の特異的物性である「ゆらぎ構造」の解析のうえで興味深い。また、超臨界二酸化炭素がエントレーナとして水を含むと、特定の物質に対する溶解度が飛躍的に上がることが知られており、抽出操作における新規溶媒として注目されている。

本研究では、モル分率で 0.1% という微量の水を含む超臨界二酸化炭素二成分系について、小角 X線散乱 (SAXS) 法でこの流体系の「密度ゆらぎ」を求め、その分子分布について議論した。また、密度測定より得られる等温圧縮率 κ_T とも比較した。

【実験】

・ サンプルの調製

本実験では濃度を一定条件で、系統的に数多くの測定を行う必要がある。そこで、モル分率一定条件下での測定が出来、且つ調製したサンプルを効率よく使用するため、攪拌機能を持つ、体積可変式のサンプリングセルを設計、製作した。図 1 にサンプリングセルの断面図を示す。本体はチタン製で、内部の観測用にパイレックスガラス製の窓材(図中 f)を取り付け、マグネチックスターラー(図中 e)による外部からの攪拌機能を持たせた。体積可変部はサンプルとなる流体(図中 c)と直接接触しない反対側(図中 a)から二酸化炭素を加圧してピストン(図中 b)を押す方法をとった。水はマイクロシリンジでセル側面の入り口(図中 d)から入れた。水の量はマイクロシリンジの目盛りから、二酸化炭素の量はサンプリングセルの真空時と調製後の重量を量りその差から、それぞれのモル分率を計算し、毎回水 0.1% が含まれるようにした。調製した流体はピストンで押すか、または装置全体の温度を上げることで、各測定容器に送り込んだ。

・ SAXS 法による「密度ゆらぎ」の測定

SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の放射光共同利用実験施設 BL-15A で行った。ステンレス製のサンプルセルを用い、セルの温度を熱電対で測定し出力に棒ヒーターを用いて温度を安定させた。流体の温度の測定は白金抵抗体を用い、圧力の測定にはひずみゲージを用いた。X 線の通過する窓部にはダイヤモンドを用いた。

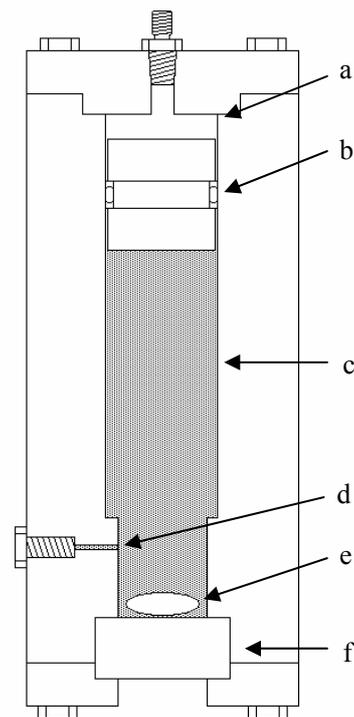


図 1 サンプル調製用セル

測定は温度 316.9K（換算温度 $T_r=1.04$ ）圧力 7.5~11.9MPa の範囲で一成分系、二成分系をそれぞれ測定した。温度換算に用いた二成分系の臨界定数は、二酸化炭素-水飽和系の臨界点を測定したところ、二酸化炭素一成分のときと同じであったため、測定したモル分率でも同じであるとした。各測定時間は 300 秒で行った。

・密度測定

実験はチタン製で、パイレックスガラス製の窓材がついたセルを用いて行った。セル全体を保温容器内に入れ、温度を熱電対で測定し出力に棒ヒーターを用いて温度を安定させた。流体の温度測定は白金抵抗体を用い、圧力の測定にはひずみゲージを用いた。温度、圧力が十分平衡状態に達した後、サンプルセルの重さを量り真空時と比較した。二酸化炭素一成分系の測定から密度測定の誤差は 2%以内であることを確認した。そのうえで、二酸化炭素-水二成分系について測定を行い、求めた値をベリアル状態方程式でフィッティングし、SAXS の解析に用いた。また等温圧縮率 κ_T も求め、比較を行った。

【結果と考察】

SAXS 測定から求まる散乱強度 $I(s)$ を、式(1)に示す臨界点近傍で成り立つ Ornstein-Zernike 式でフィッティングし、 $I(0)$ を求めた。さらに $I(0)$ と密度より二酸化炭素の「密度ゆらぎ」を得た。

$$\frac{1}{I(s)} = \frac{1}{I(0)} + \frac{\xi^2 s^2}{I(0)} \quad (1)$$

図 2 に、得られた二酸化炭素-水混合系の密度ゆらぎを二酸化炭素一成分系の実験データとともに示す。横軸は臨界密度で規格化した密度 ρ_r である。また、図 3 には密度測定の結果をベリアル状態方程式でフィッティングし、微分することで得た等温圧縮率を示す。

図 2 に示されるように、混合系の密度ゆらぎが一成分系よりすべての密度範囲でわずかではあるが増大した。この増加は誤差の中を超えた有意な違いである。また、密度測定より算出した等温圧縮率は、ピーク付近で一成分系より大きな値を示した。

これらの結果から、水は二酸化炭素の「密度ゆらぎ」を増大させる働きがあるものと考えられる。今後は、この系での正確な臨界定数を求めると同時に水のモル分率を増やしていき、超臨界二酸化炭素-水流体の混合状態をより詳しく議論していく。

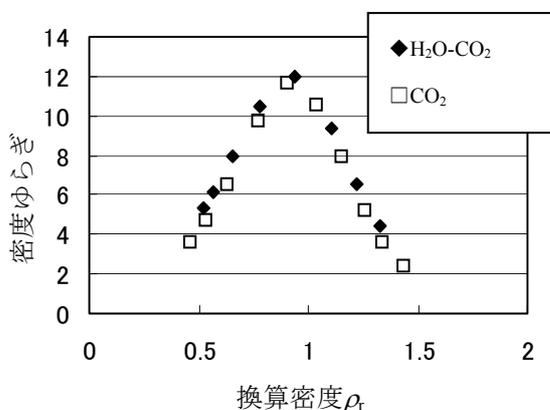


図 2 密度ゆらぎの密度依存

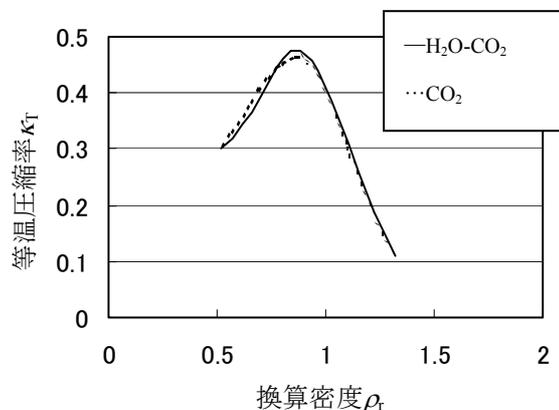


図 3 等温圧縮率の密度依存