

4P032 ゆらぎに基づいた超臨界流体におけるエントレーナ効果の解析

(千大院自) 中川真人, 新井亜沙子, 森田 剛, 西川恵子

【緒言】超臨界二酸化炭素に微量の水を加えると、特定の有機物に対する溶解度が劇的に増加することが知られており、これをエントレーナ効果（助溶媒効果）という。一方、当研究室は、一成分系の超臨界流体を小角X線散乱法（以下 SAXS 法）から得られる「ゆらぎ」「相関距離」という情報を用いて、構造の解析を進めてきた。本研究では、超臨界二酸化炭素にモル分率にして 0.3% という微量の水を加えた場合、元の二酸化炭素の構造がどのように変化するかという観点から実験を行った。また、解析の基礎データとして密度測定も行い、水の部分モル体積を算出した。

【実験】

1. SAXS 測定

本実験では濃度を一定に保ち、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る体積可変サンプルセルの設計、開発を行った。このセルは内部にピストン構造を持っており、測定する流体を純粋な二酸化炭素を用いてピストンの反対側から加圧することで、圧力を調整できる。また、サンプル調製用に攪拌機能を持ち、水の溶解度が高くなる高圧状態で調製した。

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。上記のサンプルセルを用い、低密度から高密度領域まで広範囲な密度領域で測定した。圧力の測定には歪ゲージを用いた。温度は温度補正をした熱電対で計測し、セルの温度調節は PID 制御でロッドヒーターへ出力して安定させた。

測定温度は 322.9 K ($T_r = 1.062$)、圧力は 7.7 MPa ~ 12.8 MPa の範囲で一成分系 (CO_2)、二成分系 ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) をそれぞれ測定した。二成分系の水のモル分率は 0.3% である。尚、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、二酸化炭素一成分系のときと同じであったため、測定を行っ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。

2. 密度測定

測定方法は直接秤量法を用いた。測定用セルはチタン製でパイレックスガラスの窓がついている。バルブや配管を含む装置全体を保温容器に入れて安定させた。温度は白金抵抗体で、圧力は歪ゲージで計測した。特に歪ゲージは ± 0.003 MPa の高精度のセンサーを用いた。温度圧力が十分安定したところでサンプルセルの重さを量り、真空時の質量と比較した。セルの容積は窒素とその状態方程式を用いて見積もった。密度測定の精度評価は、純粋な二酸化炭素での計測結果とその状態方程式から行き、 $\pm 0.4\%$ 以内であることを確認した。その上で二成分系 ($\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$) の測定を行った。混合流体試料はサンプル調整用セルを用いて調整し、それを密度測定用のセルに移し変えた。測定温度は 322.9 K ($T_r = 1.062$)、圧力は 7.5 MPa ~ 13.3 MPa の範囲で水のモル分率は 0.3% である。得られた結果をビリアル状態方程式でフィッティングし、SAXS 測定の解析に用いた。また水の部分モル体積を算出し、混合状態の議論を行った。

【結果・考察】

SAXS 測定から求まる散乱強度 $I(s)$ を、臨界点近傍で成り立つ Ornstein-Zernike 式でフィッティングし、これより得られる密度ゆらぎと相関距離を算出した。

図 1 に相関距離 ξ 、図2に密度ゆらぎの換算密度 ρ_t 依存性を示す。また、 \square は二酸化炭素-水混合系、 \diamond は二酸化炭素単成分系である。図 1 の高密度側では二成分系の相関距離が一成分系のそれに比べて 4.5%ほど、大きくなっている。相関距離は低密度側では分子集合体の大きさを、ピークを越えた高密度側では分子の存在しない空間の大きさを表わす。つまり、高密度側では流体内の空孔が一成分のときと比べて大きくなっているといえる。また、図 2 から同様に高密度側でわずかな密度ゆらぎの増大が見られた。

一方、密度測定より得られた混合状態での溶液の密度 d 、一成分系での密度を d_1 、水の質量モル濃度 m から式(1)用いて、水の部分モル体積 v_2 を求めた。

$$v_2 \cong \varphi_2 = \frac{1}{d} - \frac{1}{d_1} + \frac{M_2}{m} \quad (1)$$

尚、 φ_2 は見かけのモル体積であるが、水の量が十分に少ないため、 φ_2 は部分モル体積に近似できるとした。その結果を図3に示す。図3からわかるように、二酸化炭素中の水は希薄系で負の部分モル体積を持つことがわかる。以上のことから水分子が二酸化炭素分子に対して引力的な作用を持っているものと推測できる。

今後は、これらの結果を踏まえた上で、他の測定法による結果との比較を行う予定である。また、溶媒-エントレーナの二成分系以外にも、溶質-溶媒-エントレーナ等の三成分系の SAXS 測定も行い、実際にエントレーナ効果が溶媒分子または溶質分子に対してどのように働いているか解明していきたい。

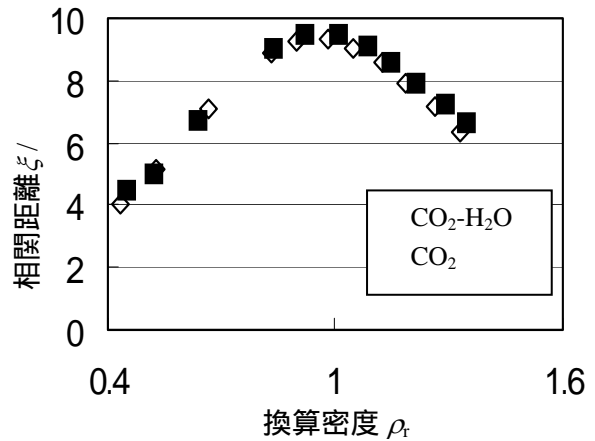


図 1 相関距離 ξ と換算密度

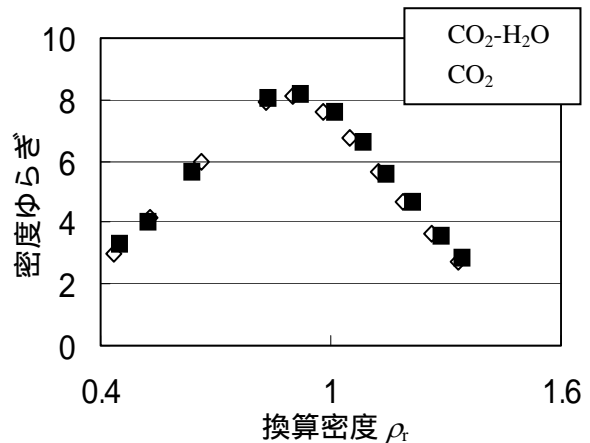


図 2 密度ゆらぎと換算密度

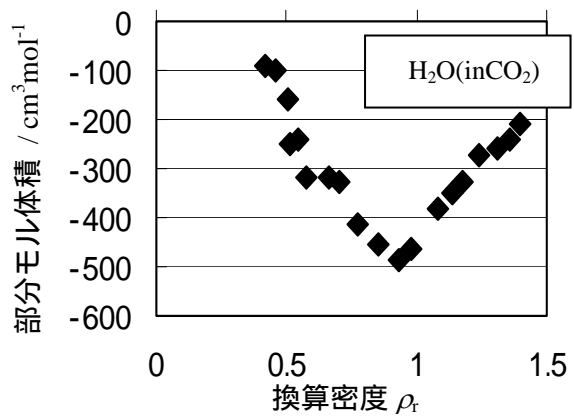


図 3 部分モル体積と換算密度