

小角 X 線散乱法による高温高压水溶液の濃度ゆらぎ密度ゆらぎ

(千葉大院自然科学) ○森田 剛, 田中 良忠, 高橋 宜弘, 西川 恵子

【序】水は、地球上で最も一般的な溶媒である。しかし、特異な性質を多々示すことでも知られる。超臨界状態を含む高温高压下でも様々な特異性を持ち、分子分布の不均一性についても、超臨界水は他の物質には見られない大きな値を示す。この分子分布の不均一さは、「ゆらぎ」により定量的に議論され、ゆらぎ構造は超臨界流体を特徴付ける重要な概念である。我々は、超臨界状態の平均的構造を議論するのではなく、ゆらいだ状態そのものを定量的に解析することが、超臨界流体の構造の理解につながると着眼し、超臨界流体のゆらぎ構造の解析を系統的に行っている。このゆらぎ構造は、「密度ゆらぎ」や「相関距離」、さらに溶液系での溶質分子の混合状態を示す「濃度ゆらぎ」により定量的に表現される。これらの知見を得るため、小角 X 線散乱実験と熱力学測定を交えた解析を行った。本研究では、水に「水と油」の関係にある *n*-ヘプタンを混合し、その超臨界状態について実験および解析を行い、世界に先駆けて、実験的に超臨界状態での密度ゆらぎと濃度ゆらぎを分離することに成功した。ヘプタン-水系は、図 1 に示すような複雑な相平衡を示し、^{1,2)} 常温常圧下では相分離するが、ある特定の状態下では均一相を形成し、均一混合状態では他の炭化水素系でも異常体積挙動が報告されるなど、^{3,4)} ゆらぎ構造に関しても興味を持たれている。

【実験】小角 X 線散乱測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設の BL-15A にて行った。散乱強度の補正（吸収やバックグラウンド）には、精確な吸収係数が必要であるが、本測定では小角散乱測定と同時測定で吸収係数を決定するシステムを構築し用いた。温度測定には白金測温抵抗体を用い、絶対温度で ± 0.02 K の精度で補正した。圧力測定には半導体

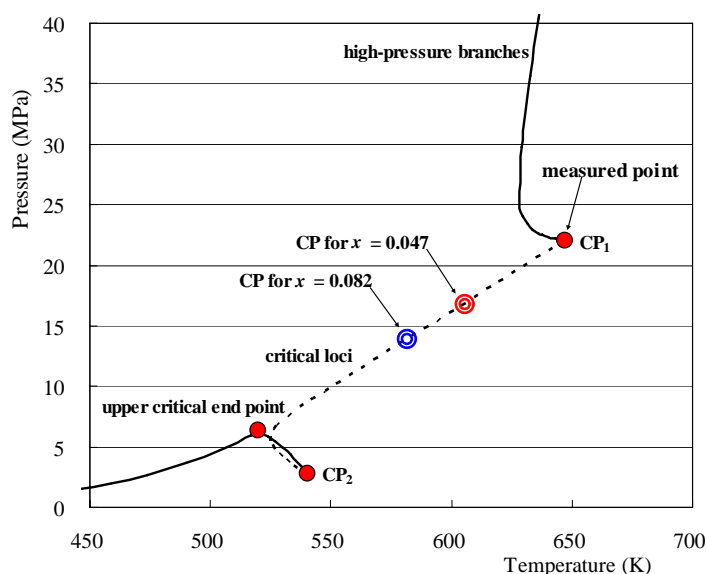


Fig. 1 P - T phase diagram for aqueous *n*-heptane solution. CP_1 and CP_2 represent the critical point of water and *n*-heptane, respectively.

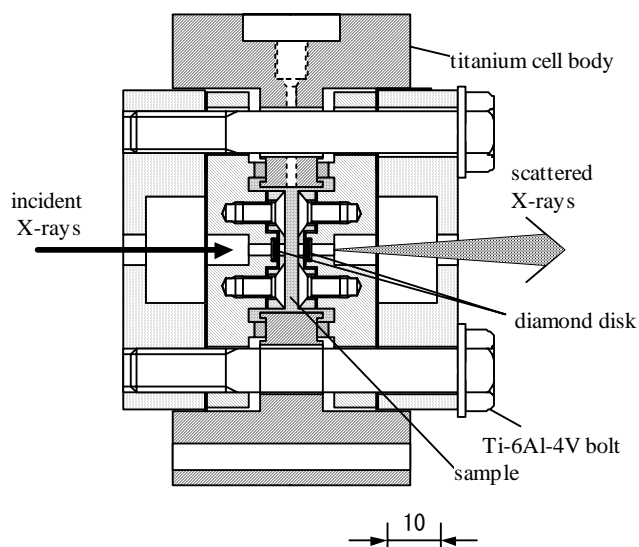


Fig. 2 High-temperature and high-pressure titanium sample holder for aqueous solutions..

型歪ゲージを用い、 $\pm 0.006\%$ の精度で測定した。測定点は、図1に示される水の臨界温度・臨界圧力 (647 K, 22.1 MPa) の状態点で行った。水溶液のモル分率は、ヘプタンのモル分率で0.047と0.082で行った。各溶液の臨界点は図1に示す通りである。

部分モル体積と等温圧縮率を求めるため、X線をプローブとした密度測定装置を構築し各水溶液の密度を測定した。X線波長はMo-K α 線 (0.7107 Å)で、モノクロメータには高配向性グラファイトを使用した。X線管の条件は、管電圧と管電流それぞれ34 kVと40 mAであった。散乱実験および密度測定には同一の高温高压試料ホルダーを用い、耐食性に優れ熱膨張係数の小さいチタン製で、パッキングなどの部品で流体に触れる部分はすべてチタン製で製作した。窓材には単結晶ダイヤモンドを用い、金リングをパッキングとしてセル本体にセットした。図2に用いたチタン製の試料ホルダーを示す。

【結果と考察】図3に得られた小角X線散乱強度を示す。図3の右側にヘプタンのモル分率を示す。CO₂は散乱体積の見積もりを行うための測定であり、水溶液と同一条件で行った。得られた散乱強度から散乱角0° ($s=0$)における散乱強度 $I(0)_{\text{exp}}$ を外挿より求め、等温圧縮率から熱力学的に計算される $I(0)_{\text{abs}}$ と比較することで絶対強度化した。本測定では、二酸化炭素を試料として絶対強度化を行った。二酸化炭素は高精度な状態方程式が提案されており、本測定での標準試料として最適である。

水溶液中での $I(0)$ と、密度測定より求めた等温圧縮率と部分モル体積を組み合わせ、濃度ゆらぎ(S_{cc})と密度ゆらぎ(S_{nn})を算出した。その結果、 S_{cc} はモル分率0.082の水溶液で0.8となり、0.047の水溶液では2.9~3.2となった。これらの値は、室温付近のアルコール水溶液と比較すると、モル分率0.082の水溶液はエタノール水溶液、同0.047では1-プロパノール水溶液程度である。^{5,6)}しかし、高温高压のメタノール水溶液 (423 K, 7 MPa) での S_{cc} は最大で0.6程度であり、高温高压状態の液体に比べ、超臨界ヘプタン-水系は大きな濃度ゆらぎを有した混合状態にある系であると言える。濃度ゆらぎの増大は、密度ゆらぎの増加とともに顕著になっており、超臨界状態に特徴的な溶媒分子そのものの大きなゆらぎが、溶質の混合状態にも影響していることが考えられる。

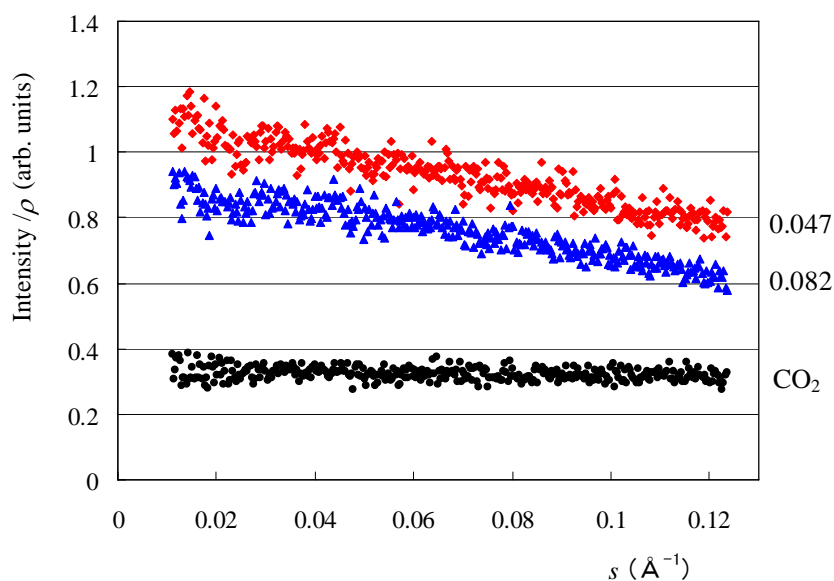


Fig. 3 SAXS intensities for supercritical aqueous heptane solutions at $x = 0.047$ and 0.082 mole fraction of *n*-heptane.

References

- 1) E. Brunner, *J. Chem. Thermodynamics*, **22**, 335 (1990).
- 2) R.A. Heidemann and A.M. Khalil, *AIChE J.*, **26**, 769 (1980).
- 3) Y. Jin and S. Ikawa, *J. Chem. Phys.*, **121**, 2694 (2004).
- 4) S. Furutaka and S. Ikawa, *Fluid Phase Equilib.*, **217**, 181 (2004).
- 5) K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Phys. Chem.*, **97** 10824 (1993).
- 6) H. Hayashi, K. Nishikawa and T. Iijima, *J. Chem. Phys.*, **94**, 8334 (1990).