

1P030

水酸化物イオンとヒドロニウムイオンによる水の近赤外吸収スペクトルの変化

(東農工大院・農¹, 連農²) ○勝さやか¹, 吉村季織², 高柳正夫²

Variation of near-infrared absorption spectrum of water by hydroxyl ion and hydronium ion

(Tokyo Univ. Agricult. & Technol.)

○Sayaka KATSU, Norio YOSHIMURA, Masao TAKAYANAGI

【序】水の近赤外吸収スペクトルは、温度や他の物質を溶かすことにより変化する。その変化は、重なり合ういくつかのスペクトル成分の比の変化で表すことができると考えられる。先行研究により、種々の塩を溶かしたときの水のスペクトル変化が主に二つの成分からなることが分かってきた^{1,2)}。第一の成分は、温度を変化させたときに純水のスペクトルに見られる変化と類似している。一方、第二の成分は、水の pH と関連しているように見えるので、水酸化物イオン (OH^-) またはヒドロニウムイオン (H_3O^+) が引き起こす変化であると考えられるが、その起源は明確ではなかった。そこで本研究では、後者を解明するための実験と解析を行った。

【実験】強塩基 (水酸化ナトリウム, 水酸化カリウム) と強酸 (硫酸, 硝酸, 塩酸) (いずれも和光特級, 精製や乾燥をせずに使用) の水溶液を様々な濃度 (モル分率) で調製し, FT-NIR 分光光度計 (Bruker, MPA, 分解能 8 cm^{-1} , 積算回数 64 回) により, 光路長 1 mm と 10 mm の石英セルを用いて近赤外吸収スペクトルを測定した。溶液の温度は, 外部温度調節器 (タイテック, CTU-Mini を用いて作製) により設定した。得られたスペクトルには, 溶液調製時の重量測定および文献³⁾を参考にして密度補正を施した。

【結果と考察】はじめに, OH^- によるスペクトル変化について述べる。Figure 1 は, 純水と様々な濃度 (モル分率 1.0~20%) の水酸化ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトルである。濃度が高くなると約 7060 cm^{-1} を吸収極大とする幅の狭いバンドと等吸収点 (約 6630 cm^{-1}) の低波数側の吸収強度の増大が観測される。前者のバンドの位置は温度やカチオン (Na^+ と K^+) によって変わることがない。また高温で顕著に観測される水素結合していない水の吸収と比べると極大がやや高波数側で幅が狭い。これらのことから, このバンドは OH^- の伸縮振動の倍音であると考えられる。このことは, 量子化学計算によっても支持される。この帰属が正しいとすると, 後者の吸収増大は OH^- によるものではないとありえず, 水の吸収によるものと考えられる。

Figure 2 に, 濃度の異なる水酸化ナトリウム水溶液と純水の近赤外吸収スペクトル (それぞれ 3 つの温度で測定) 計 21 の解析により得られたローディングを示した。まず, 第一成分 p1 は温度の異なる純水のスペクトルのみ主成分分析にかけた結果, 得られたローディングである。第二主成分 p2 は残りの平均スペクトルに対応するので省略し, 変化の成分にあたる p1 と第三主成分 p3 のローディングを示した。2 つの成分, p1 と p3 でスペクトル変化の大部分にあたる約 99.9%を説明することができる。p1 のみでは, スペクトルの低波数側側の吸収強度変化を説明することができない。一方 p3 には, 低波数側の吸収

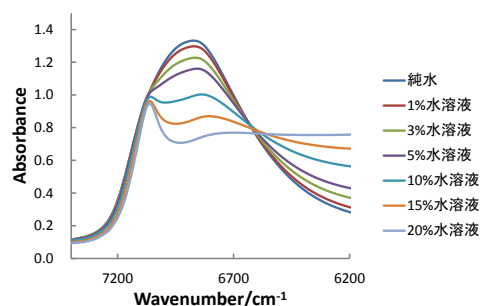


Figure 1 温度 20°C で測定した純水と 6 つの異なる濃度の NaOH 水溶液の近赤外吸収スペクトル

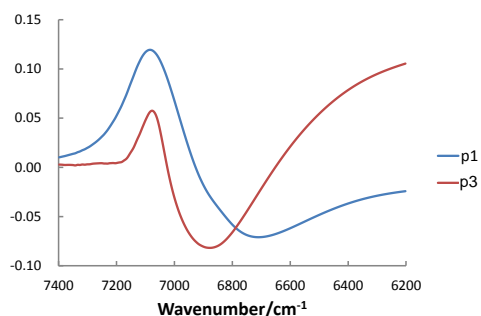


Figure 2 種々の濃度の NaOH 水溶液と純水の近赤外吸収スペクトル (種々の温度で測定) の主成分分析結果 (ローディングスペクトル)

変化が含まれている。さらに p3 には、OH⁻の吸収に帰属した 7060 cm⁻¹ のバンドも含まれる。これらから、p3 は OH⁻に起因したスペクトル変化に対応していること、すなわち低波数側の吸収強度変化も OH⁻が引き起こしていると考えられる。

次に H₃O⁺による変化について述べる。Figure 3 に、純水と様々な濃度の硫酸水溶液の近赤外吸収スペクトルを示す。約 6650 cm⁻¹ の等吸収点の低波数側の吸収強度の増大がみられる。この部分の吸収強度の増大は水の吸収によるものであると考えられる。スペクトル形状は少し異なるが、塩酸や硝酸の水溶液でも同様のスペクトル変化が観測された。

Figure 4 に、濃度の異なる硫酸水溶液と純水の近赤外吸収スペクトル（それぞれ 3 つの温度で測定）計 18 を成分解析して得られたローディングを示した。p1 と p3 でスペクトル変化のほぼ 100.0% を再現できる。p1 は OH⁻の場合と同様に純水スペクトルの温度変化を説明する成分になるように処理を行った。得られた p3 は Figure 2 の p3 と似ており、低波数側の吸収強度の変化を説明する。すなわち、強酸の水溶液の場合も強塩基の水溶液の場合と同様な成分でスペクトルの変化を説明できる。

OH⁻の場合とは異なり、Figure 3 の波数領域には H₃O⁺に帰属できる吸収バンドが見られない。そこで、より高波数領域のスペクトルに注目した。Figure 5 は、Figure 3 の高波数側に隣り合う領域で種々の濃度の硫酸のスペクトルを測定した結果である。硫酸の濃度上昇とともに約 8600 cm⁻¹ の吸収強度が増大することが観測された。この波数の吸収は、溶質の吸収が重なっていなければ増大することは無い。従って、約 8600 cm⁻¹ の吸収増大は、水による吸収に H₃O⁺の吸収が重なって起こったと考えられることができる。

Figure 3 と Figure 5 の波数領域間の吸収の相関を、Figure 6 に示した二次元相関スペクトル（同時相関）により検討した。この解析には、フリーウェアの 2D shige⁴⁾を用いた。濃度変化という摂動に対して、約 6650 cm⁻¹ の等吸収点の低波数側の吸収と約 8600 cm⁻¹ の H₃O⁺によるものと考えられる吸収は高い相関を示し、同方向の動きをしていることがわかる。このことから、Figure 5 の p3 に含まれる低波数側の吸収強度の増加は H₃O⁺に起因していると考えられることができる。

【参考文献】 1) Uchida, N., et al., *J. Solution. Chem.*, 44, 2167 (2015). 2) 高柳, 勝, 内田, 吉村, 本討論会, 1B12. 3) 化学便覧, 第 5 版. 4) Shigeaki Morita, <https://sites.google.com/site/Shigemorita/home/2dshige>.

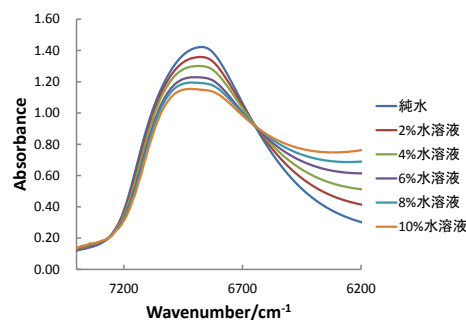


Figure 3 20°Cで測定した純水と種々の濃度の硫酸の近赤外吸収スペクトル

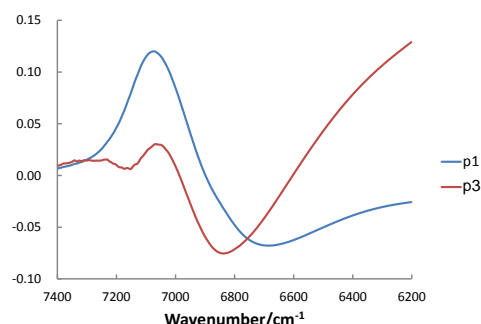


Figure 4 種々の濃度の硫酸および純水の近赤外吸収スペクトル（種々の温度で測定）の主成分分析結果（ローディングスペクトル）

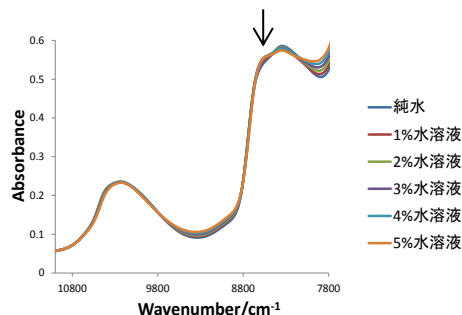


Figure 5 硫酸の近赤外吸収スペクトル（20°C）

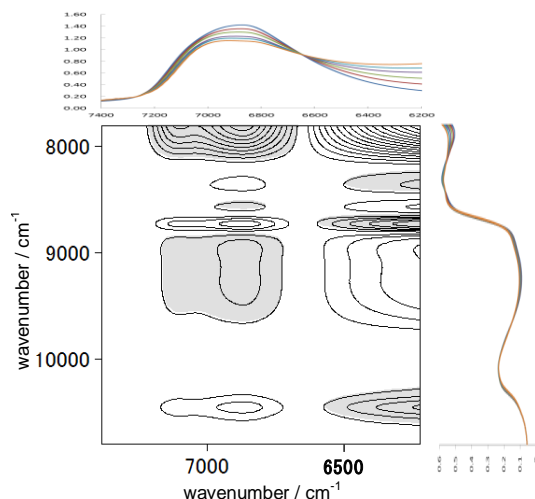


Figure 6 二次元相関スペクトル（同時相関）