

1999年度 総合理学研究所 共同研究報告書

1. テーマ

N. 水の科学と高周波分光

2. 共同研究者

代表者 杉谷嘉則

共同研究者 武井尊也

3. 研究の概要

A) エチレングリコール水溶液の会合状態変化と高周波分光スペクトル

水は 4 °Cにおいて密度が最大になることが知られている。本研究室で超純水の高周波分光測定を温度を変えて行ったところ、吸収強度が 4 °Cにおいて最大になるということが見出された。本研究では不凍液の主成分であるエチレングリコールを用い、高周波分光測定を行うことでエチレングリコール水溶液の溶液構造変化を捉えることを試みた。また、分子形状による影響を確認するため 3 価のアルコールであるグリセリン水溶液についても測定を行い比較検討を行った。

実験： 重量比を変えることにより、エチレングリコールモル分率 0.0 ~ 0.2 のエチレングリコール水溶液を 0.02 刻みで調製した。同様にグリセリンモル分率 0 ~ 0.2 のグリセリン水溶液を 0.02 刻みで調製した。高周波分光測定には銅板平行電極にスペクトラムアナライザーを接続したものをを用い、測定条件は溶液温度 4 °C、周波数範囲は 0 ~ 2000MHzとした。測定は銅板平行電極を試料溶液に浸すことにより行った。さらに、モル分率 0.1 と 0.15 のエチレングリコール水溶液を調製し、測定温度を-12.0 ~ 30.0 °Cとし 2 °C刻みで行った。

結果、考察： Fig.1 にエチレングリコール水溶液 4 °Cにおける高周波分光スペクトルを示す。これより、低濃度では 460MHz 付近にあったピークは濃度増加に伴い高周波側にシフトし、モル分率 0.16 で 480 および 500MHz 付近に合計 2 つのピークを持つスペクトルが出来るということが分かる。Fig.2 には、エチレングリコールおよびグリセリン水溶液の濃度に対する共振周波数の変化について示す。これより、エチレングリコールではモル分率 0.16 グリセリン水溶液ではモル分率 0.1 で共振周波数の値がステップ状に変化していることが分かる。これはエチレングリコールおよびグリセリンと水分子が水素結合することに関係があると思われる。この 2 つの分子は水酸基を 2 個または 3 個持ち、1 個の水酸基に対して 3 個の水分子が会合出来る。その時のモル分率を計算するとエチレングリコールでは 0.143、グリセリンでは 0.1 となる。この値は、Fig.2 で見られるステップ状の変化が起きている濃度とほぼ一致する。

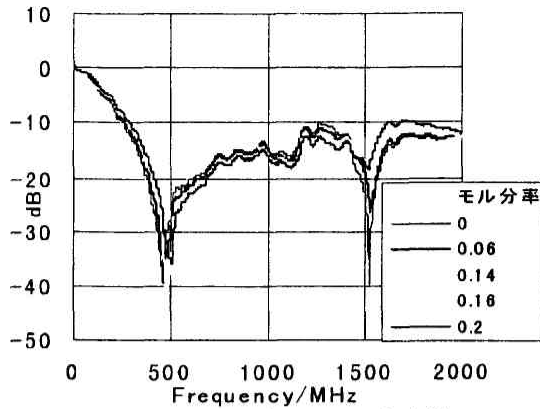


Fig.1 エチレングリコール水溶液の
4°Cにおける高周波分
(Reference: Air)

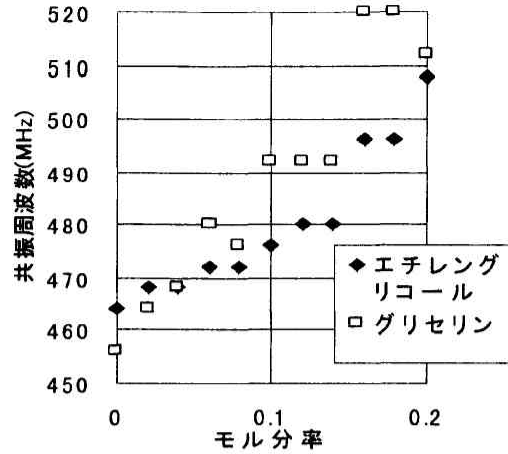


Fig.2 各種水溶液の4°Cにおける
濃度による共振周波数変化

B) アセトン水溶液の高周波分光スペクトル

水-アルコール混合系では、共振周波数が溶液濃度、溶液温度、超音波加振の有無により変化することが見いだされている。混合比により異なったクラスター構造をとる系は、水-アルコール混合系以外においても見られる。ここでは、水と任意の割合で混合が可能なアセトン、およびアセトンと似た構造をとるアセトールについての高周波分光測定を行い、溶液構造の変化をとらえることを試みた。

実験： アセトン水溶液をアセトンモル分率 0 ~ 1 の範囲で 0.05 刻みで調製した。これを恒温槽を用いて 15 °C、25 °C、35 °C に保った。アセトールについても同様に調製し、所定の温度に保った。高周波分光測定には銅板平行電極板にスペクトラムアナライザーを接続した装置を用い、観測周波数範囲を 0 ~ 2000MHz として測定を行った。

結果・考察： Fig.1 に 25 °C におけるアセトン水溶液の高周波分光スペクトルを示す。これより純水においては 480MHz 付近と 1520MHz 付近に吸収ピークが見られることが分かった。また、アセトンの量が増加するに従って 480MHz 付近のピークは高周波側にシフトし、1520MHz 付近のピークは次第にその強度が弱くなっていくことが分かった。Fig.2 にアセトン水溶液およびアセトール水溶液の濃度に対する共振周波数変化を示す。これよりアセトン水溶液ではアセトンモル分率 0.2 付近において共振周波数の飛躍が観測され、それ以上の濃度においてはアセトン濃度の増加に対して連続的に共振周波数が変化することが分かった。一方、アセトール水溶液においてはアセトールモル分率 0.3、0.8 付近において共振周波数の飛躍が観測され、アセトール濃度の増加に対して共振周波数は段階的に変化することが分かった。共振周波数が試料濃度の増加に伴って段階的に変化する傾向はアルコール水溶液においても見られ、これは溶液中の分子会合状態を反映したためと考えられる。アセトールがアセトンに比べ段階的な変化を示すのは、アセトールはアルコールと同様に水分子と水素結合することが可能な水酸基を有するためと考えられる。

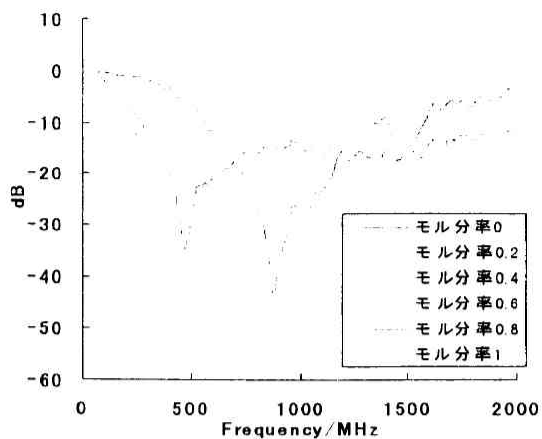


Fig.1 アセトン水溶液の
高周波分光スペクトル(25℃)

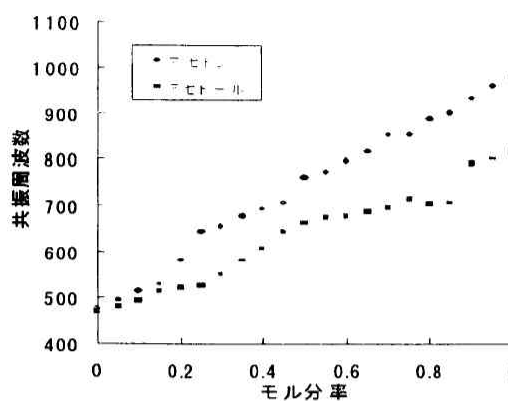


Fig.2 各水溶液における
共振周波数変化(25℃)

4. 発表論文など

(1) State Analysis of Water in Polyether-polyol by High-frequency Spectroscopy

Takaya Takei, Kazuki Kageshima, Megumi Tomita, Yoshinori Sugitani, Kyon Hun Min,
and Kiyoshi Matsumoto

Analytical Sciences 15, 1083 (1999).

(2) 学会口頭発表 6件。