

遠紫外 CTTS バンドを利用した塩水溶液凍結過程のイオンの化学形態観察

池羽田 晶文¹、森澤 勇介²

¹農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所、²近畿大学理工学部

概要 塩の動態、あるいはイオンの化学形態を知ることは生体機能の解明、食品品質の保持など多くの分野において重要だが、直接的な観測方法が十分ではない。本研究課題では、我々がこれまでに開発した減衰全反射遠紫外分光法 (ATR-FUV) によって観測可能となった、水の第一電子遷移吸収帯 ($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$) および塩化物イオンの CTTS (Charge Transfer to Solvent) バンドを利用し、塩を構成するイオンの化学形態を直接観測するスペクトル分析法を提案する。

$\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドは水素結合の変化を捉えることができ、液体水では 155 nm、氷では 149 nm と水の状態評価に利用できる。CTTS バンドは Beer の法則に従うことが知られており、ヨウ化物イオンでは UV 領域に観測されるため環境水の分析指標としても利用される。しかし、今回対象とする塩化物イオンの CTTS バンドは 175 nm の FUV 領域に観測されることが分かっており、これを直接観測するには ATR-FUV 分光法を利用するほか手段がない。本研究ではまず、試料溶液の冷却が可能な ATR アクセサリを製作した。反射素子に接するチタン製ブロックを液体窒素によって冷却する方式により、室温から -40°C の範囲で ATR-FUV スペクトル測定が可能となった。

次に、本手法の論証のため、よく知られた塩化ナトリウム水溶液の相図を利用し、凍結および解凍過程の観察を行った。氷が析出する温度以下で塩化物イオンの CTTS バンド強度が増加したことから、溶液相部分でのイオンの濃縮を直接観測することに成功した。

また、CTTS バンドの変化から共晶の生成に伴う固液相転移についても分光学的に検出することができた。共晶が生じる -21.1°C 以下の温度ではすべて固体相だが、その直前の液体相部分が示す CTTS ピーク波長は仕込み濃度に寄らず 174.5 nm 付近に観測された。さらにピーク強度もまた 0.55 程度でほぼ共通した値となることから、凍結直前の溶液相の濃度はもとの仕込み濃度に寄らず、23.3 wt%、即ち共晶組成濃度になっていることが予想された。

以上のことから FUV 領域に観測される CTTS バンドの利用による直接的なイオンの化学形態観察が可能であることが示された。

1. 研究目的

190 nm 以下の遠紫外 (FUV) 光は、分子の外殻電子遷移による強い吸収によってほとんど透過しない。これに対し我々は、IR 域でしばしば使われる減衰全反射 (ATR: attenuated total reflection) 法を応用し、誰でも簡単に 145 nm までのスペクトル測定を可能な ATR-FUV 装置を開発した¹。ATR 法では反射素子上にしみ出たエバネッセント波と呼ばれる光の吸収のみを感知する。FUV 光の場合、エバネッセント波は反射素子表面から僅か 50 nm の近傍に局在するため、吸収の強い試料でも測定が容易となる。

特に水溶液の測定が容易になったことで、以下の重要な知見を得た。一点目は 150 nm 付近に現れる水の第一電子遷移吸収帯 ($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$) の変化である²。

これは酸素原子の非結合性軌道の電子 ($1b_1$)₂ が σ^* 軌道 ($4a_1$) および 3s Rydberg 軌道へ励起することに起因する (図 1(a))^{3,4}。したがって水素結合状態の変化に敏感で、温度の上昇や塩の添加によって長波長シフトを示す²。さらにそのシフトはイオンの表面電荷密度と関連することを解明した⁵。二点目は Cl^- の CTTS バンドの発見である。UV~FUV 領域にはハロゲンイオンから周囲の水 (溶媒)

分子への電荷移動に由来する CTTS (charge transfer to solvent) バンドが観測される (図 1(b))^{6, 7}。Br⁻ や I⁻ の CTTS バンドは 190~250 nm 付近に存在するため、市販の UV 分光光度計でも観測可能だが、Cl⁻ の CTTS バンド中心が 175 nm に存在することは ATR-FUV 法によって明らかとなった⁷。また、F⁻ ではカウンターイオンと会合体を作ると考えられているが⁸、CTTS バンドが観測されないことを見いだした (図 2 の NaF 水溶液のスペクトルを参照)⁷。即ち、CTTS バンド強度は、イオン濃度のみならず、イオン会合を定量的に示す指標として利用可能と考えられる。

以上の背景から、本研究ではハロゲンイオンの CTTS バンドの減少、即ちイオンの減少 (イオン会合の生成)、および水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンド変化、即ち水素結合状態の二つの指標を利用し、特に食塩を構成する Cl⁻ の化学形態を直接観測する方法の確立を目的とする。具体的には水溶液の塩濃度増加に加え、凍結過程における変化をターゲットとする。水溶液を凍結させると先に水分が氷として析出するため、液体相では溶質の濃縮が起こり、電解質溶液ではイオン会合が起こる可能性がある。以上は溶質の凍結濃縮法として工業的に利用されている原理だが、一方で食材や試料用細胞の冷凍過程などでも少なからず影響を及ぼし、品質の劣化を招く一因となることが示唆されている。これまでにイオンの会合状態等を直接観測する方法は存在しなかったことから、本研究課題で提案する遠紫外 CTTS バンド観測法は、上記のような冷凍に関する問題を解決する一助となると期待できる。

2. 研究方法

2.1 冷却装置の作成

広い温度範囲での ATR-FUV スペクトル測定を可能とするため、図 3 に示す ATR 温調アクセサリを設計・製作した。本アクセサリは既存の FUV 分光器 (KV200, 分光計器株式会社) に装着することができる。中心部分の SUS 製冷却管に液体窒素を流し込むことで、サファイア製の内部反射素子 (IRE, 一辺 10 mm, 長さ 20 mm の三角柱) を保持するチタン製ブロックごと冷却する。液体窒素は窒素ガスボンベからのわずかな加圧により、徐々に ATR 温調アクセサリに注入した。試料の温度は、チタンブロック内部の IRE に近い部分に埋め込んだ熱電対によりモニターできる。分光器内部は酸素の吸収を避けるため窒素ガス充填

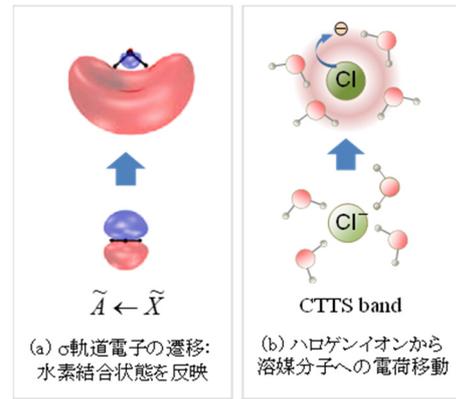


図 1. FUV スペクトルに観測される吸収ピークの遷移イメージ

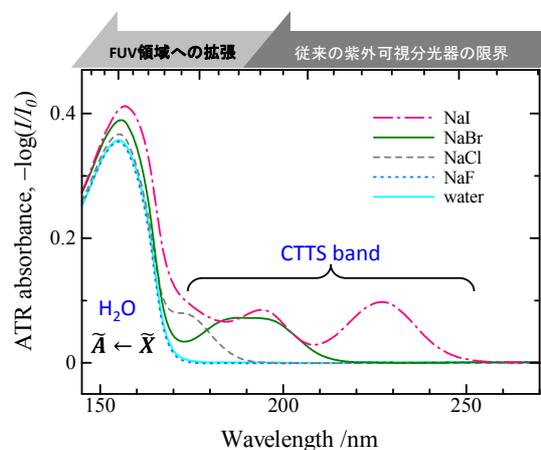


図 2. 1M のハロゲン化ナトリウム水溶液および純水の遠紫外 ATR スペクトル

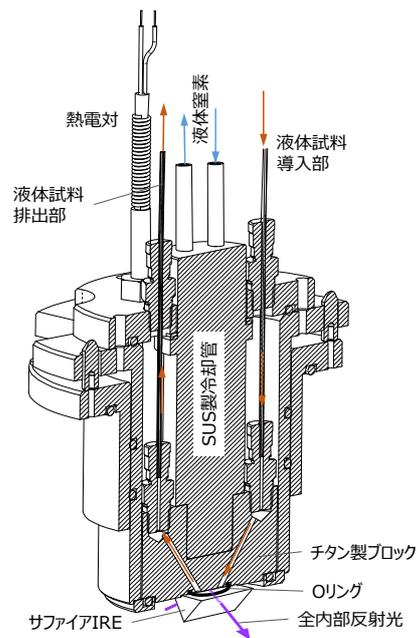


図 3. 製作した ATR 温調アクセサリ

されているが、試料の導入や IRE 位置の微調整などは窒素パーズを破ることなく、外部(大気環境)から行うことが可能である。

2. 2 試料

よく知られている食塩水の相図(図 4)をもとに、凍結・解凍の過程において遠紫外分光スペクトルを観測した。塩化ナトリウム(和光純薬特級)は購入した物をそのまま使用した。食塩水の濃度は 0、10、15、20、23.31、25、26 wt%と、純水からほぼ飽和状態までの濃度範囲で調整した。なお 23.31 wt%は共晶組成であり、冷却すると $T_E = -21.1^\circ\text{C}$ で均一相溶液から共晶に相転移する。

2. 3 FUV スペクトル測定

ATR-FUV 分光測定には現有の KV200(分光計器株式会社)をベースとした分光器を使用した。波長範囲は 140 ~ 300 nm、150 nm/min の掃引速度で 0.1 nm 刻みのスペクトルを取得した。まず室温状態にて IRE 上に試料液体がない(空気)の状態での反射強度スペクトル(I_0)をリファレンスとして測定し、その後試料を注入して反射強度スペクトル(I)を順次測定し、ATR 吸光度として $-\log(I/I_0)$ を保存した。冷却のための液体窒素の注入量は制御せず、およそ 70 分程度かけて室温から約 -40°C まで降温させたのち、液体窒素の供給を止め、再び自然に室温まで昇温させた。この間、自動化ソフト UWSC(ver.5.1.0)を用い

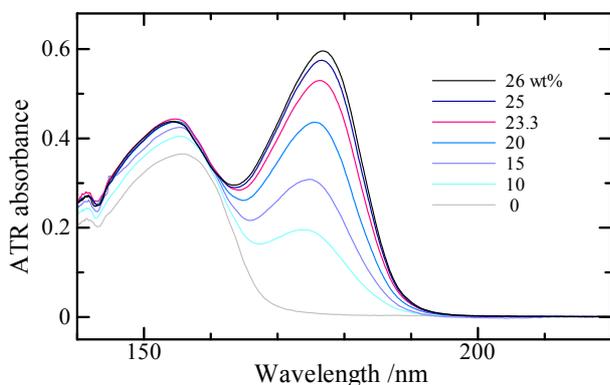


図 5. 20°C一定条件で測定した NaCl 水溶液の ATR-FUV スペクトル

て、3 分おきにスペクトルを測定した。なお、本来であれば ATR スペクトルはエバネッセント波の潜り込み深さ補正、または Kramers-Kronig 変換²により屈折率の効果を分離する必要があるが、現段階ではこれらを適用せず、ATR 吸光度 ($-\log(I/I_0)$) をそのまま解析に用いた。

3. 結果および考察

温度変化の前に、図 5 に 20°C一定条件でのスペクトルの濃度変化について結果を示す。155 nm 付近に水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンド、175 nm 付近に塩化物イオンの CTTS バンドが観測される。図 6 にはそれぞれのピーク波長、ピーク強

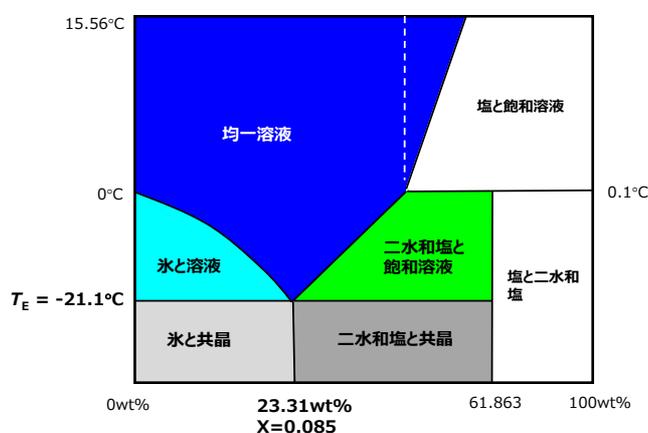


図 4. 食塩水の相図

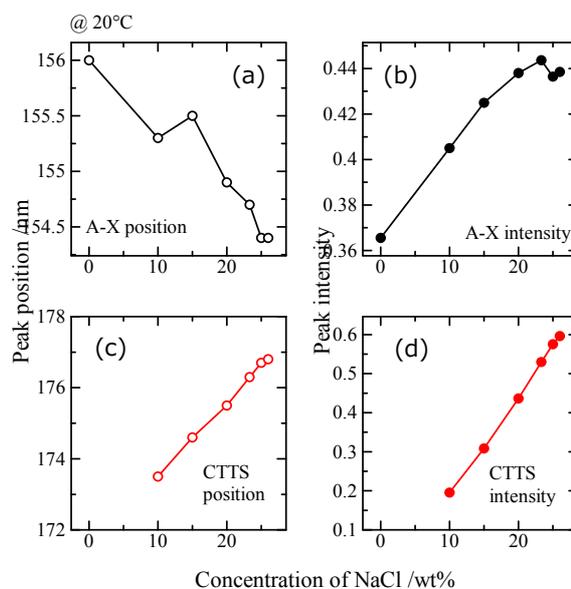


図 6. 図 5 に示したスペクトルにおける水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドのピーク位置(a)、強度(b)および塩化物イオンの CTTS バンドのピーク位置(c)、強度(d)

度を示した。ピークの位置は塩濃度の増加に伴い、 $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドでは短波長に、CTTSバンドでは長波長にシフトした。また、CTTSバンド強度は可溶性濃度範囲全てにおいて Beer の法則に従うことが明らかとなった。一方で水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドも NaCl濃度の増加とともに強度が増しているが、これは CTTS バンドの一部が重積したためと考えられる。

図 7 に水の温度変化スペクトルを示す。水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンドピーク波長は、液体水では 155 nm、氷では 149 nm と、概ね二状態を反映する結果となった。厳密には同一状態にあっても温度が下がるほど(水素結合が強固になるほど)ピーク位置は若干の短波長シフトを示す。図7の挿入図に示すとおり、過冷却状態も観測されるが、相図に沿った議論を行うため、以降では昇温時のデータについてのみ解説する。

図 8 に NaCl の 15 wt%溶液が固体状態から徐々に昇温され、均一相溶液状態に至るまでの ATR-FUV スペクトルを示した。この組成では①氷と共晶(固体状態)から始まり、 T_E で共晶が溶けて②氷と溶液の混合相となる。最後に -10.9°C で氷が全て融解し、③均一相となることが予想される。①では水のピークは明確ではないが短波長に観測され、固体状態になっていることが確認できる。CTTSバンドは他の相に比べてブロード化する傾向が見られた。②の相では温度が低いほど CTTS バンドの強度が強くなる様子が観測された。そのピーク強度は 0.56 であり、氷の析出によって共晶濃度 (23.3 wt%) 近くまで濃縮が進んでいることが示唆される。また、CTTS ピーク位置は低温ほど長波長シフトすることから、図6に示した高濃度化の傾向とも一致する。③の溶液相では水の $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ バンド強度、CTTS バンド強度とも温度に対する変化は小さい。CTTS バンドは -10°C から 20°C までの均一溶液相の間に、2 nm 程度の長波長シフトを示した。15 wt%、23.31 wt%、25 wt%の溶液について、解凍過程の CTTS バンドのピーク波長(上段)、ピーク強度(下段)の温度変化について図 9 にまとめた。

図 9 を見ると、23.31 wt%の共晶組成では固体では CTTS バンド強度が小さく、ピーク位置は短波長に観測されることがわかる。このことは固体状態が①氷と共晶となる低濃度溶液の場合と共通している。共晶組成よりも高濃度の 25 wt%では④二水和塩と共晶(固体)、⑤二水和塩と

飽和溶液(固体と液体)および③均一相(液体)となることが予測される。④と⑤の間では CTTS バンドの強度、

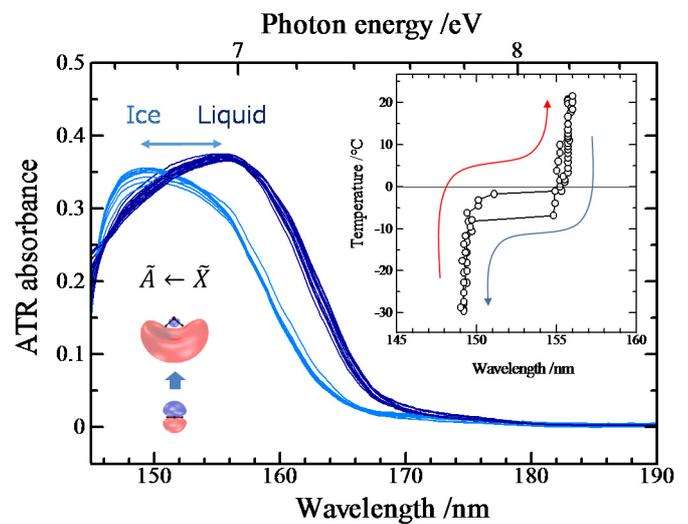


図 7. 純水の ATR-FUV スペクトルの温度変化。挿入はピーク波長のシフトを示す。

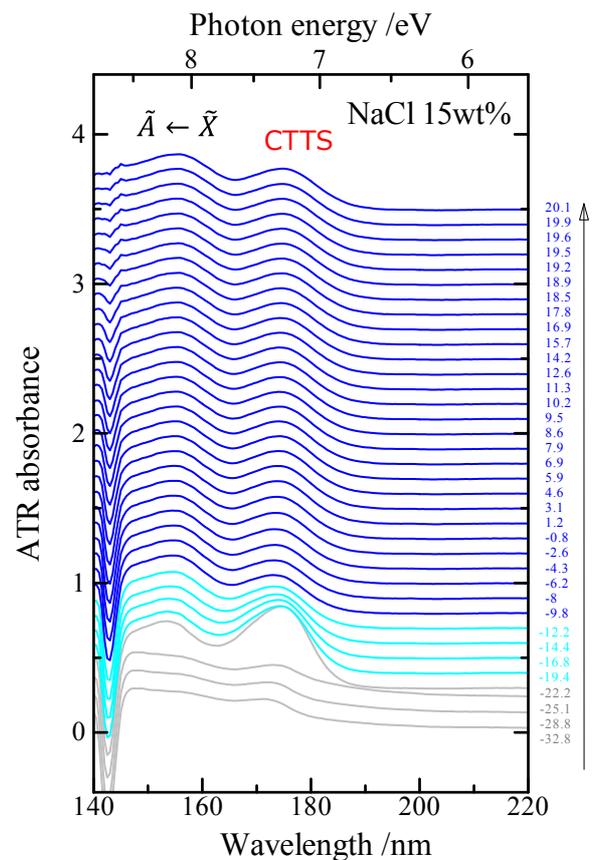


図 8. NaCl 15 wt%溶液の ATR-FUV スペクトルの温度変化 (-32.8°C からの昇温過程)

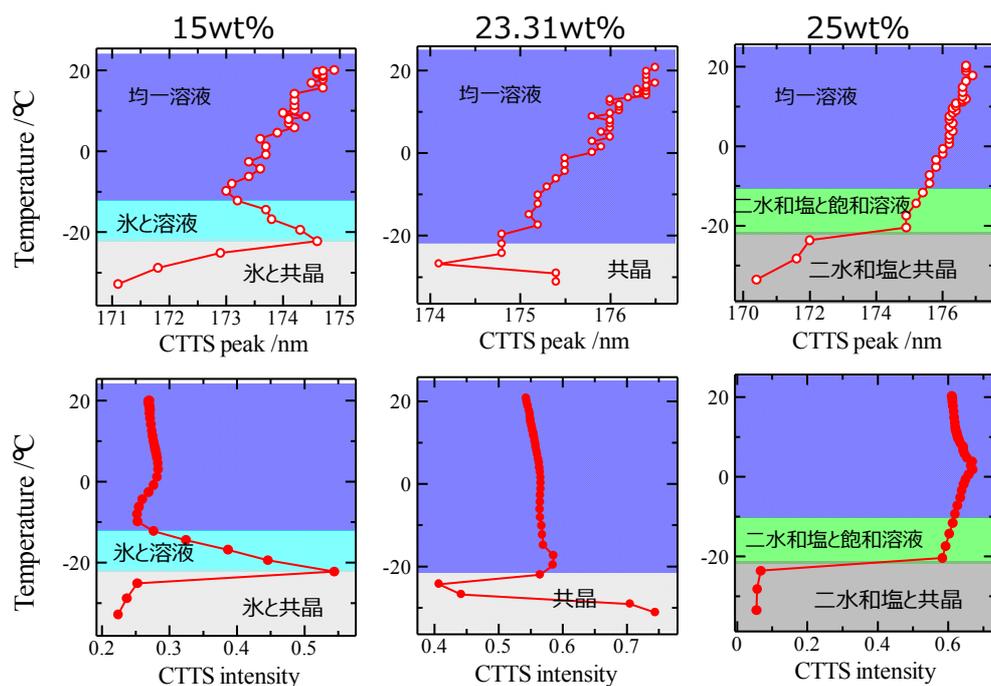


図 9. 15 wt%、23.31 wt%、25 wt% NaCl 水溶液の解凍過程における CTTS バンドピークの変化。上段:ピーク波長の変化。下段:ピーク強度の変化。

ピーク位置とも大きな変化が観測されたのに対し、⑤と③の間では明瞭な変化は見られなかった。二水和塩ではフッ化ナトリウムの事例同様、CTTS バンドが消失したため溶液状態との違いが不明瞭となった可能性がある。

図 10 に各濃度の NaCl 溶液の CTTS ピーク波長と温度の関係プロットした。灰色で塗りつぶした -21.1°C 以下の温度ではすべて固体相となっているが、その直前の液体相部分が示す CTTS ピーク波長は仕込み濃度に寄らず 174.5 nm 付近に観測された。さらにピーク強度もまた 0.55 程度ではほぼ共通した値となることから、凍結直前の溶液相の濃度はももとの溶液濃度に寄らず、 23.3 wt\% 、即ち共晶組成濃度になっていることが予想された。

4. 結 語

以上のように、FUV 領域に観測される CTTS バンドと水の第一電子遷移吸収に注目し、凍結・解凍過程における相転移を明確に観測できた。また、塩化物イオン以外の Br^- 、 I^- ハロゲンイオンについても同様の実験を行い、相の変化を観測することができた。以上のことから、ATR-FUV 分光法を用いた CTTS バンドの観測がイオンの化学形態観察において有用であることが示された。今後

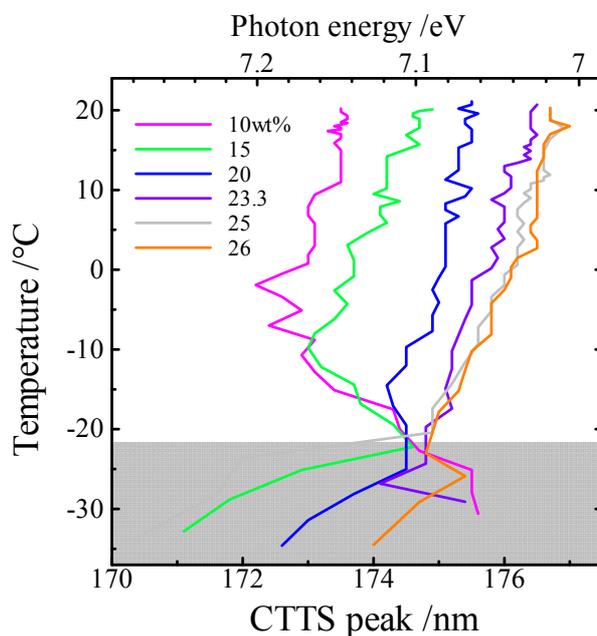


図 10. 各濃度の NaCl 溶液の CTTS ピーク波長の温度依存性

は更なる解析を進めると同時に、量子化学計算を併用により CTTS 遷移を再現し、スペクトルの変化を分子構造から説明する予定である。

参考文献

1. N. Higashi, A. Ikehata, Y. Ozaki, *Rev. Sci. Instrum.*, **78(10)**, 103107 (2007).
2. A. Ikehata, Y. Ozaki, N. Higashi, *J. Chem. Phys.*, **129(23)**, 234510-1-5 (2008).
3. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **3**, 506 (1935).
4. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure III: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1966).
5. T. Goto, A. Ikehata, Y. Morisawa, N. Higashi, Y. Ozaki, *PCCP*, **14(22)**, 8097-8104 (2012).
6. M. J. Blandamer, M. F. Fox., *Chem. Rev.*, **70 (1)**, 59-93 (1970).
7. 池羽田 晶文, 後藤 剛喜, 森澤 勇介, 東 昇, 尾崎 幸洋, *分析化学*, **60(1)**, 19-31 (2011).
- A.K. Soper, *Biophys.Chem.*, **124**, 180 (2006).

Observation of Chemical Form of Ions in Aqueous Salt Solutions during Freezing Process by Far-Ultraviolet CTTS Band

Akifumi Ikehata¹, Yusuke Morisawa²

¹ National Food Research Institute, NARO, ² Faculty of Science and Engineering, Kinki University

Summary

Although understanding of chemical states of salts and ions is significantly important to reveal nature of life and preservation of food, there has been no direct observation method. This research project proposes a spectral approach to direct observation of ions based on the first electronic transition ($\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$) of water and charge transfer to solvent (CTTS) of halogen ions by use of attenuated far-ultraviolet (ATR-FUV) spectroscopy the authors developed. $\tilde{A} \leftarrow \tilde{X}$ band of water shows change in hydrogen bonding, for example the peak wavelengths are observed at 155 nm and 149 nm for liquid water and ice, respectively. CTTS band of iodide ion observed in UV range is known as a good chromophore for direct observation of anions because it obeys Beer's law. However, chloride ion that is our target, shows its CTTS band in the FUV range peaked at 175 nm. The only way to observe this band is ATR-FUV spectroscopy. At first, an ATR accessory was developed for cooling of the sample salt solutions with liquid nitrogen. This accessory realized measurement of ATR-FUV spectra from room temperature to about -35°C. Next, according to the famous phase diagram of brine, we investigated freeze-and-thaw processes of NaCl solutions with different concentrations to demonstrate the usefulness of ATR-FUV spectroscopy. During freezing process, condensation of ions with separation of ice was observed by increase of the intensity of CTTS band of chloride ion. The phase transition to eutectic solid phase was also differentiated by CTTS band. Moreover, it is found that all CTTS spectra of the solutions with different concentrations showed the same feature just above the melting temperature of eutectic -21.1°C. This result indicate that NaCl-water solids melt via solution having eutectic concentration i.e. 23.31 wt% without depending on the initial concentrations. The usefulness of ATR-FUV spectroscopy for quantification and observation of states halogen ions of was evaluated.