

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：82111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410167

研究課題名(和文)イオンの化学形態を直接観測する新しいATR遠紫外スペクトル分析法

研究課題名(英文)ATR-Far Ultraviolet Spectroscopy for Observing Chemical Form of Ions

研究代表者

池羽田 晶文 (IKEHATA, Akifumi)

国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構・食品研究部門 食品分析研究領域・ユニット長

研究者番号：40342745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ハロゲン化物イオンのCTTSバンドや水の第一電子遷移吸収を利用し、イオンの化学形態を直接観測する新しい遠紫外減衰全反射(ATR)分光法を提案した。塩化物イオンでは175nm付近にCTTSバンドが観測され、濃度に対して極めて線形な変化を示すことから、分光学的な塩分定量法を提案した。既存法に比べて指示薬不要で、リアルタイム定量が可能である。塩化銀の生成過程や、味噌、醤油などの食品中の塩分定量、塩水溶液の凍結濃縮過程などに応用した。また、装置由来の歪みを補正するKramers-Kronig変換法を提案し、ATR測定から正確な遠紫外吸収スペクトルが得られるようになった。

研究成果の概要(英文)：A new method of attenuated total reflection far-ultraviolet spectroscopy to observe the chemical form of the ion by use of CTTS band of the halide ion. The proposed method of salinity measurement is based on chloride CTTS band observed near 175 nm showing linear change for salinity in an extremely wide concentration range. In comparison to the conventional methods, the proposed spectroscopic method realizes indicator-free and real-time measurement. The method was applied to a generation process of silver chloride, salinity measurement in food such as soy sauce and miso, and a freeze concentration process of the NaCl-water solutions. In addition, a correction method of the inherent distortion derived from an instrument for Kramers-Kronig conversion was also newly proposed for perfect conversion from ATR spectra to absorption (extinction) spectra in the far- and deep-ultraviolet region.

研究分野：分析化学

キーワード：遠紫外 ATR CTTSバンド Kramers-Kronig変換 凍結濃縮 水 第一電子遷移

1. 研究開始当初の背景

遠紫外波長域 (120~200 nm) には様々な分子の電子遷移が観測される。これらの吸収は非常に強く、光が透過しにくいため、希薄な気体等に用途が限られてきた。こうした状況に対し、代表研究者らは減衰全反射法 (ATR 法) を利用して液体試料の遠紫外スペクトル測定が可能な装置を開発した (図1参照) [1]。遠紫外スペクトルに観測される第一電子遷移吸収帯は外殻の対電子等に由来するため、分子間相互作用の変化を鋭く反映する。代表研究者らは遠紫外スペクトルには様々な情報が含まれることを明らかにしてきた [2]。本研究計画では特に水溶液中のイオンの化学形態観測を目標に、以下の3つのポイントを複合的に利用するスペクトル分析手法を提案した。

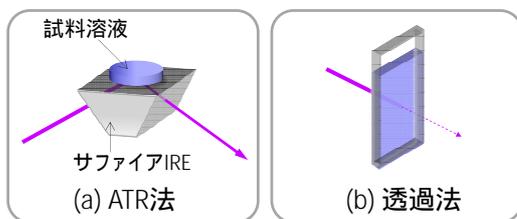


図1:(a)液体の遠紫外分光を可能にした ATR 法。試料溶液は反射素子 (IRE) 上部に一滴程度接触させればよい。(b)透過法では液膜を厚さ 100 nm 以下にする必要があり、実質的に不可能である。

(1) 水の第一電子遷移吸収バンドによる水素結合状態の評価

水のバンドのピークは 150 nm 付近にあり、我々の ATR 法によって初めて詳しく調べられた。温度の上昇 [3] や塩の添加 [4] によって水素結合が弱まると、低エネルギーシフトすることを明らかにした。この特徴を用いることで水の水素結合状態を調べられる。

(2) イオン平衡の観察

水溶液中のアミノ酸の遠紫外スペクトルもまたごく近年、我々の実験で明らかとなった。特に pH 変化によるプロトンの解離平衡の違い (酸性、双性、塩基性) はスペクトルに明瞭に現れる [5]。共存する塩によるイオンの交換についても同様に期待できる。

(3) 塩化物イオンの CTTS バンド強度の増減によるイオン会合度の推定

紫外 - 遠紫外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。その強度はイオン濃度に比例するため、しばしば水質分析等に用いられる。Br⁻ や I⁻ の CTTS バンドは 180~250 nm 付近であるため、市販の紫外可視分光器でも観測可能である。しかし Cl⁻ の CTTS バンド中心はさらに短波長に存在し、観測は困難を極めた。ところが我々の ATR 法によって 175 nm 付近にピークを持つことが明らかとなり、さらに F⁻ では CTTS バンドが観測されない

ことも明らかとなった (図2参照)。中性子散乱等の結果によれば、F⁻ はカチオンとイオン会合を形成しやすい。この場合、アニオンは電子を周囲の水分子に渡すのではなく、カチオンと共有していると考えられる。以上のことから、CTTS バンドの強度減少は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。

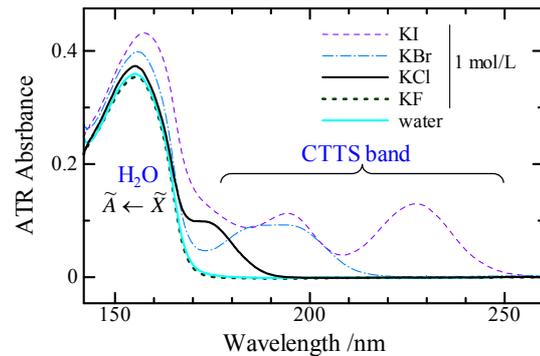


図2:(左) ATR 法によって得られるハロゲン化カリウム水溶液の紫外 - 遠紫外吸収スペクトル。

2. 研究の目的

本研究課題では特にハロゲン化物イオンの CTTS バンドに注目し、イオン会合、あるいはイオン交換の系を例に遠紫外スペクトル分析を試みることである。第一に水溶液の塩濃度変化および凍結過程における変化をターゲットとする。塩水を凍結させると、純粋な氷の微結晶と塩分が濃縮した液体相に相分離する (凍結濃縮)。塩分濃縮相ではイオン会合が起こると期待できるため、CTTS バンド強度によるイオン会合度の定量を試みる。一方でハロゲン化物イオンの交換を、硝酸イオンの $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移吸収、および CTTS バンド強度から検証する。I⁻ の CTTS バンドについてはよく調べられているが、Cl⁻ についてはこれまで観測例がないため、その基礎的性質について、量子化学計算を併用して検討する。

3. 研究の方法

(1) 塩水溶液の凍結過程の観測

図3に示す液体窒素冷却式の温度制御内部反射アクセサリーを構築した。中央の SUS 製冷却管に液体窒素を徐々に注入し、先端のチタン製ブロックとこれに設置したサファイア反射素子全体を冷却する。温度は制御せず、-40 付近まで冷却した後、液体窒素の供給を止めて室温に戻る過程を3分おきに自動でスペクトル計測した。このアクセサリーを用いて、よく知られている食塩水の相図 (図4) をもとに、凍結過程でのスペクトル挙動を観測した。共晶組成 (塩濃度 23.31%) を含む様々な濃度について比較し、凍結濃縮や二水和塩の検出可能性について調べた。

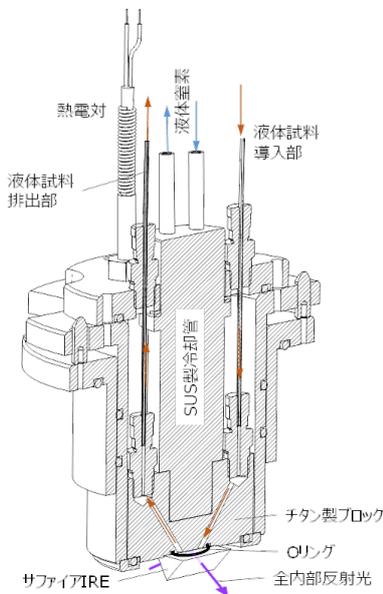


図3：作製した液体窒素冷却式の温度制御内部反射アクセサリー

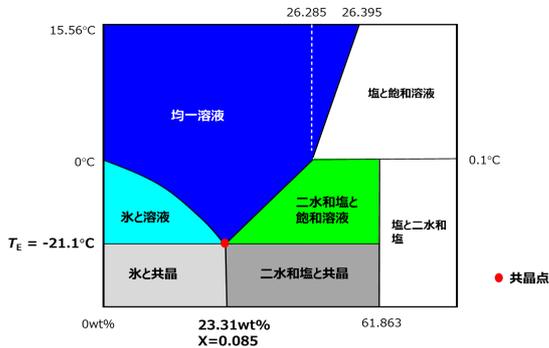


図4：塩水の相図

(2) 異種イオン会合

一部のカチオンは条件を満たせばハロゲン化物イオンをトラップできる。CTTS バンド強度に注目して解析することでイオン会合を定量化する。デモンストレーションとして、ATR 素子上のバッチセルに 0.5M の NaCl 水溶液を 15mL 入れ、0.5M の AgNO₃ 水溶液を 3mL ずつ滴下した。実験中は AgCl 沈殿が反射素子表面に堆積しないように攪拌しながらスペクトルを測定した。

(3) 透過法と ATR の比較

ATR スペクトルは屈折率(分散)の影響によって本来の吸収スペクトルとは異なるため、Kramers-Kronig 変換(KKT)によって補正する必要がある。これには比較用の透過スペクトルが必要だが、液体の遠紫外透過測定はきわめて難しい。そこで妥協案として光路長を 1μm 程度とした条件で 175-300 nm の範囲の透過スペクトルを測定し、短波長側の吸収スペクトルを外挿によって予測する方法を提案した。

4. 研究成果

(1) 塩水溶液の凍結過程の観測

氷と溶液の共存線以下の温度において、溶液部分の凍結濃縮による CTTS バンド強度の増大が観測された(図5)。これは特にハロゲン原子サイズが大きくなるほど顕著に観測された。液体相の濃縮の上限(または下限)は、初期濃度によらず共晶組成となることが確かめられた。一方、溶液と二水和塩・飽和溶液の境界は明確ではなく、二水和塩における電解状態が示唆された。氷と共晶からなる固体相でのスペクトルのブロードニングは、屈折率の急激な変化とも会合体形成が原因とも解釈できるが、現時点ではその起源は不明であり、さらなる研究が必要である。

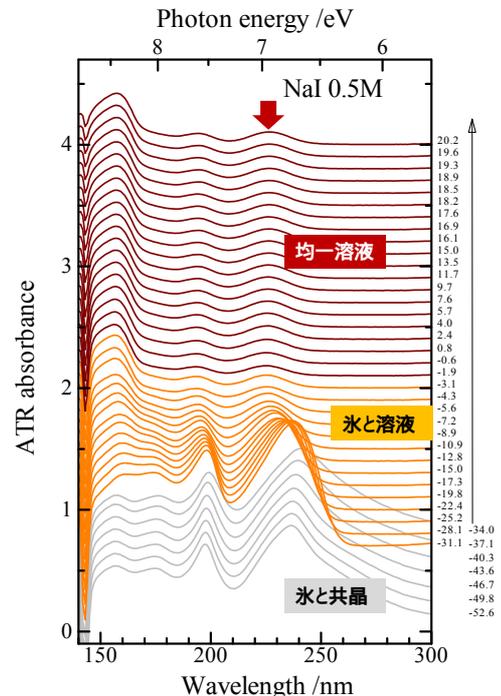


図5：0.5M NaI 水溶液の解凍過程での ATR-FUV スペクトル変化

(2) 異種イオン会合

NaCl 水溶液と AgNO₃ 水溶液の反応による AgCl 沈殿生成に伴い、溶液中の Cl⁻ は減少する。このことは図6に示すとおり、NO₃⁻ の π→π*遷移(200 nm)の増加と Cl⁻ の CTTS バンドの減少によって完全にモニターされ、リアルタイムで反応終点を決定することができた。さらに醤油や味噌などの塩分測定を試み、アミノカルボニル反応物の色などに影響されず、良好な塩分定量が可能であることを示した。これは Cl⁻ の CTTS バンド吸収が極めて大きな吸収係数を持つことによる恩恵と言える。さらに従来のもル法や HPLC のように指示薬や前処理を必要とする塩分定量法に対し、本方法ではこれらを全く必要とせず、光学的にモニタリング可能であることを示すことができた。

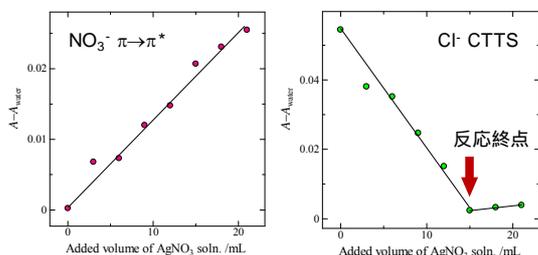


図6: AgCl 沈殿生成に伴う各バンド強度の変化と反応終点の検出

(3) 透過法とATR の比較

ATR スペクトルから屈折率(分散)と吸収の寄与を分けるためのKKTを正しく機能させるため、紫外領域に観測されるI⁻の2つのCTTSバンド(²P_{1/2}および²P_{3/2})強度比を用いた補正を検討した。スペクトルの歪みは装置に由来するが、装置関数自体を知ることは出来ない。そこで上記CTTSバンド強度比が透過スペクトルから得たそれと、KKTによって得られた吸収スペクトル(虚部)のそれが一致するように、反射素子の屈折率の分散を表す関数のパラメータを最急降下法によって決定した。これによって、NaI水溶液などを標品としてシステムごとに一度測定すれば、以降は正しい吸収スペクトルが得られるようになった(図7参照、雑誌論文)。なお、I⁻の2つのCTTSバンドは180~225nmの深紫外域に存在するが、補正は遠紫外領域の150nm付近まで有効に外挿されていることが確かめられた。

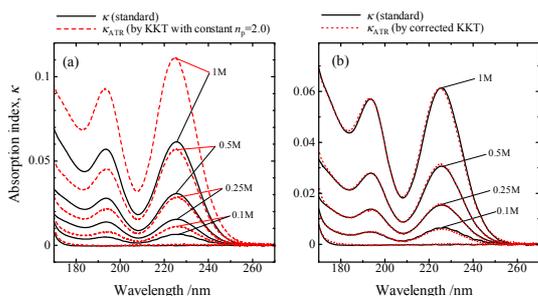


図7: (a)通常のKKTによる吸収スペクトル(赤点線)と透過から得た吸収スペクトル(基準・黒線) (b)本研究で開発した装置関数補正KKT(赤点線)は基準の吸収スペクトルとほぼ完全に一致する。

<引用文献>

- [1] N. Higashi, A. Ikehata, Y. Ozaki, *Rev. Sci. Instrum.*, **78**(10), 103107 (2007).
- [2] 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).
- [3] A. Ikehata, Y. Ozaki, and N. Higashi, *J. Chem. Phys.*, **129**(23), 234510-1-5 (2008).
- [4] A. Ikehata, M. Mitsuoka, Y. Morisawa, N. Kariyama, N. Higashi, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. A*, **114**(32), 8319-8322 (2010).
- [5] T. Goto, A. Ikehata, Y. Morisawa, Y. Ozaki, *J.*

Phys. Chem. A, **117**(12), 2517-2528 (2013).

5. 主な発表論文等 (雑誌論文)(計1件)

Akifumi Ikehata, Takeyoshi Goto, Yusuke Morisawa (2017), A Correction Method for Attenuated Total Reflection-Far Ultraviolet Spectra Via the Use of Charge Transfer to Solvent Band Intensities of Iodide in the Ultraviolet Region, *Applied Spectroscopy*, DOI: <https://doi.org/10.1177/0003702817704171>(査読有)

(学会発表)(計13件)

池羽田晶文 遠紫外CTTSバンドを用いたハロゲン塩水溶液の定量および相転移過程の観察. 日本分光学会遠紫外分光部会 第2回講演会「拓かれる紫外・遠紫外分光法の研究領域」.

2017.01.17 日関学大東京キャンパス(東京都・千代田区)

池羽田晶文, 森澤勇介. 減衰全反射遠紫外分光法を用いたハロゲン塩水溶液の固液相転移の観察. 第39回溶液化学シンポジウム.

2016.11.09~11 産総研つくばセンター共用講堂(茨城県・つくば市)

池羽田晶文, 森澤勇介. 遠紫外分光法を用いた電解質水溶液の凍結過程の観察. 日本分析化学会第65年会.

2016.09.14~16, 北大工学部(北海道・札幌市)

池羽田晶文, 森澤勇介. ATR-FUV分光法によるCTTSバンドの観察: 塩化ナトリウムの分光学的定量法. 平成28年度日本分光学会年次講演会.

2016.05.24~26 大阪大学(大阪府・豊中市)

池羽田晶文. ハロゲンイオンのCTTS遷移を用いた塩分の分光学的定量法. 日本食品科学工学会関東支部大会.

2016.03.05 日本大学(神奈川県・藤沢市)

Yuka Nishikawa, Yusuke Morisawa, Akifumi Ikehata. Study of electronic states of aqueous solutions of sodium halides by using temperature dependence attenuated total reflectance spectroscopy in the far ultraviolet region. The Pacificchem 2015.

2015.12.15-20 Honolulu (USA)

Yusuke Morisawa, Yuka Nishikawa, Akifumi Ikehata. Temperature Dependence of FUV Spectra for Aqueous Solutions of Alkali Halide to the Freezing-point of Eutectic. SciX2015.

2015.09.27-10.02 Providence, RI (USA)

池羽田晶文, 森澤勇介. 遠紫外 CTTS バンドを用いた塩化物イオンの定量. 日本分析化学会第 64 年会.
2015.09.09 ~ 11 九州大学 (福岡県・福岡市)

池羽田晶文, 西川由華, 森澤勇介. ATR-FUV 分光法による CTTS バンドの観察: 塩化ナトリウム水溶液の凍結・解凍過程. 平成 27 年度日本分光学会年次講演会.
2015.06.01 ~ 03 東工大 (東京都・目黒区)

池羽田晶文, 西川由華, 森澤勇介. 遠紫外 CTTS バンドによるハロゲン塩水溶液の凍結・解凍過程の観察. 第 75 回分析化学討論会.
2015.05.23 ~ 24 山梨大学 (山梨県・甲府市)

池羽田晶文. 遠紫外分光法の開発と溶液化学への応用. 日本分析化学会第 63 年会
2014.09.17 ~ 19 広島大学 (広島県・東広島市)

吉村正俊, 進藤久美子, 池羽田晶文. 遠紫外分光を利用したミネラルウォーターの分析 - 各種イオン間の相関と定量原理について. 第 74 回分析化学討論会.
2014.05.24 ~ 25 日本大学 (福島県・郡山市)

池羽田晶文, 進藤久美子. 遠紫外分光法を利用したミネラルウォーターの分析 - 各種イオン濃度推定特性について. 第 74 回分析化学討論会.
2014.05.24 ~ 25 日本大学 (福島県・郡山市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池羽田 晶文 (IKEHATA, Akifumi)
国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構・食品研究部門 食品分析研究領域・ユニット長
研究者番号: 4 0 3 4 2 7 4 5

(2) 研究分担者

森澤 勇介 (MORISAWA, Yusuke)
近畿大学・理工学部・講師
研究者番号: 6 0 5 1 0 0 2 1

(3) 連携研究者

尾崎 幸洋 (OZAKI, Yukihiro)
関西学院大学・理工学部・教授
研究者番号: 0 0 1 4 7 2 9 0