

## 赤外全反射減衰法による高濃度塩類混合水溶液の組成測定法 (p.745)

抄録：吉川直人

Method for Determining the Composition of Aqueous Highly Concentrated Salt Mixture Solutions by Attenuated Total-Reflectance IR Spectrometry

Naohito YOSHIKAWA, Yumi UEDA and Haruhiko OHYA \*

### 要旨

製塩工場の晶析装置の缶内母液はNaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KClからなる高濃度塩類混合水溶液であり、これらの濃度を測定することは重要である。本測定法は赤外全反射減衰(ATR)法により測定した水の吸収波数に関する6波数の吸光度変化を利用して缶内母液の各成分濃度を測定する方法であり、実験に基づいた結果として、各成分濃度を正確に測定でき、他の成分より赤外スペクトル変化が大きい塩化マグネシウム濃度については、化学分析に近い精度で測定できることがわかった。

### 1. 緒 言

日本の製塩工場の晶析装置の缶内母液は主成分であるNaClと不純物であるCaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KClなどからなる高濃度塩類混合水溶液である。この組成は塩製品の品質に影響を与えるため組成管理は重要である。さらに、工程の自動化、省力化、最適化を考えた場合、缶内母液の成分濃度をオンライン測定できる測定法を研究開発することが必要である。著者らは、缶内母液の内容成分である無機塩類の種類、濃度により水の赤外吸収が変化することに着目し、缶内母液の内容成分をオンラインで測定できる赤外ATR法を用いた測定法を開発した。

### 2. 実 験

#### 2.1 赤外ATRスペクトルの測定

FT-IR及びフローセル式のZnS製ATR装置を用いて蒸留水をバックグラウンドとした時の赤外ATRスペクトルを測定した。測定温度は後述する単成分塩類溶液の場合には20°C, 缶内母液モデル溶液の場合には20, 40, 60, 80°Cとした。

#### 2.2 測定溶液の調製

8種類の特級試薬を用いて1~4Mの20種類の単成分塩類溶液を調製した。また、3種類の塩類(CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, KCl)を不純物として含有し、塩化ナトリウムで飽和にした缶内母液モデル溶液を調製した。モデル溶

液は、不純物の組成比を9点変化させ、各組成比について不純物濃度を10点変化させることにより、90点調製した。

#### 2.3 測定溶液の分析

測定溶液中の各成分濃度は塩試験法<sup>1)</sup>に従い分析した。

#### 2.4 スペクトルの同定

缶内母液モデル溶液のスペクトルより、HOH変角振動、HOH変角振動倍音、OH伸縮振動の水の各吸収波数の吸光度は不純物の組成比、濃度に依存して変化した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 単成分塩類溶液のスペクトル変化

1, 2価陽イオン1M塩類溶液のスペクトルより、陽イオンの水和エネルギー<sup>2)</sup>が大きな成分溶液のスペクトルは、水和エネルギーが小さな成分溶液のスペクトルと比較して大きな変化を示した。また、OH伸縮振動およびHOH変角振動倍音に起因する吸光度は陽イオンの水和エネルギーと同一の傾向を示した。さらに、陽イオンの価数の違いによる影響を見た場合、2価陽イオンは1価陽イオンと比較して水和エネルギーが大きいため、スペクトル変化は2価陽イオンの塩類溶液の方が大きかった。

#### 3.2 波数の選定

NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>の単成分塩類1M溶液の

\* 横浜国立大学名誉教授

スペクトルを用いて缶内母液モデル溶液の成分濃度算出に用いる測定波数、参照波数の選定を行った。波数の選定は陽イオン種によるスペクトル変化を考慮して行い、OH伸縮振動の吸収帯において1組、HOH変角振動倍音吸収帯において1組、HOH変角振動吸収帯において4組の計6組の測定波数、参照波数を選定した。

### 3.3 単成分塩類溶液の濃度依存性

単成分塩類溶液の1~4Mのスペクトル変化の一例としてNaCl、MgCl<sub>2</sub>のスペクトル変化について検討した結果、水の吸収波数における吸光度は濃度により大きく変化し、吸光度は濃度に依存した。また、選定した波数のうち2組の吸光度差と各成分濃度との関係について検討した結果、成分ごとに吸光度差と濃度とは直線関係にあった。また、直線の傾きは成分ごとに異なった。

### 3.4 解析

一般に固有の赤外吸収を持つ多成分系の個々の成分濃度を定量する場合には、重回帰分析の手法が用いられる<sup>3)</sup>。多成分塩類水溶液の場合には成分固有の赤外吸収は見られないが、水の吸収波数が成分、濃度により特有の変化を示すため、同様に重回帰分析の手法が有効であると考えられる。そこで、前述した缶内母液モデル溶液について各成分濃度C(i)を従属変数、選定した6組の波数の吸光度差A(j)を独立変数とした線形重回帰分析法により、回帰係数a(i,j)を算出した。

$$\begin{aligned} C(i) &= a(i, 0) + a(i, 1)A(1) + a(i, 2) \\ &\quad A(2) + a(i, 3)A(3) + a(i, 4) \\ &\quad A(4) + a(i, 5)A(5) + a(i, 6)A(6) \end{aligned}$$

回帰係数と成分濃度を算出するための各波数の吸光度差

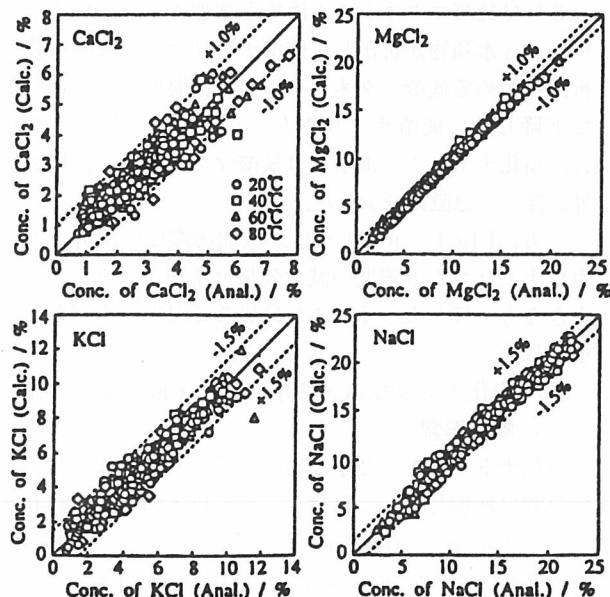


Fig.1 Plots of the values of the concentration calculated using the regression coefficient versus the analytical values of the concentration of the components.

の寄与を示すt値は、成分ごとに異なった値を示した。

### 3.5 成分濃度の算出

前項で算出した回帰係数を用いて算出した各成分濃度と分析値との関係をFig.1に示す。CaCl<sub>2</sub>とMgCl<sub>2</sub>については、プロットはほぼ±0.5%の範囲に入っており、KClとNaClについては±1.0%の範囲に入っていた。

## 4. 結論

以上の結果より、本測定法は製塩工程の晶析装置の缶内母液の成分濃度の測定に対応でき、特にMgCl<sub>2</sub>濃度については他の成分と比較してスペクトル変化が大きいため化学分析に近い精度で測定が可能であった。また、ATR装置に用いられているZnS結晶は高い耐水性を持つため、長期使用が可能であり、フローセル型又はプローブ型のATR装置を用いればオンライン測定にも適用可能である。さらに、本測定法は、固有の赤外吸収を持たない無機塩類水溶液の成分濃度測定を可能にしたことから、他の無機成分あるいは無機有機成分を含む水溶液の定量にも応用できると考えられる。

## 引用文献

- Japan Tobacco Inc., "Method for Salt Analysis", (1989)
- D.R.Rosseinsky, Chem. Rev., 65, 467(1965)
- M. Iwamoto, J. Jpn. Soc. Food Sci. Tech., 27, 464(1980)