

赤外線吸収スペクトル解析による塩の水分，平均粒径および マグネシウムイオン濃度の同時測定法の検討（第1報）

－測定原理の検討－

正岡 功 士，長谷川 正 巳

要 旨

塩の水分，マグネシウムイオン濃度および平均粒径の同時測定法を開発することを目的として，赤外線吸収スペクトルから3つの測定対象と吸光度との関係を検討した。その結果，3つの測定対象が変化することにより吸光度が変化した。何れの測定対象が変化した場合にもスペクトルを測定した全波長範囲で吸光度変化が見られ，その寄与率は波長によって異なった。測定される吸光度はそれらを全て加算したものであることから，寄与率が大きく異なる複数の波長の吸光度を測定して，3つの測定対象以外の寄与を計算上分離することで，平均粒径，水分およびマグネシウムイオン濃度が同時に測定できると考えられた。

1. 緒 言

近年，塩の種類は著しく多様化している。特に製品の流動性，溶解性，固結現象¹⁾などの点から，付着母液組成や粒径へのユーザーの要求は一層多様化，厳密化しており，製塩工場ではこれらを精度良く管理することが求められている。このうちイオン交換膜製塩法による工場では，製品の水分，粒径および付着母液中のマグネシウム (Mg) イオン濃度が製品規格の指標となっており，工程管理のために頻繁に測定されている。

これらの測定法として，水分は140℃乾燥減量法，粒径はふるい分け法およびMgイオン濃度はキレート滴定法が塩試験方法²⁾に示されている。しかし，これらの方法は，測定に多くの測定時間と熟練した操作を必要とし，工程管理には不向きである。一方，工程管理における粉粒体の水分，粒径およびMgイオンの測定については，様々な光学的手法が実用化されており，非破壊，非接触，かつ迅速に測定できることから，食品業界を中心に広く用いられている。このうち水分測定については赤外光³⁾を，粒径測定についてはレーザー光⁴⁾を利用した方法が一般的に用いられている。また，Mg等の無機イオンについても水分子の赤外線吸収挙動の変化を用いて水溶液中の濃度を測定する方法⁵⁾が報告されており，粉粒体の付着液にも適用できると考えられる。しかし，塩に光学的測定を適用した場合には，測定対象である水分，粒径およびMgイオン濃度が互いに外乱因子となり，正確に測定できないのが現状である。

本報では，このような外乱の影響を受けない測定法を見出すことを目的として，赤外線吸収スペクトルを解析し，水分，平均粒径およびMgイオン濃度と赤外線吸光度との関係を検討した。さらに，この知見を基に，これら3つの測定対象の同時測定法を検討したので報告する。

2. 方 法

2.1 試料調製

予めふるい分けした塩化ナトリウム結晶を，製塩工場で通常生産される製品相当の粒径分布となるように調製した。また，これとは別にイオン交換膜製塩法で生産される製品の付着液相当の成分組成をもつ塩化ナトリウム飽和水溶液を調製し，この水溶液を粒径調製した粉体に添加したものを調製試料とした。

調製試料の粒径分布および添加した塩化ナトリウム水溶液（調製苦汁）の成分組成をそれぞれ表1および表2に示す。表に示すように，粒径分布が4水準，添加液組成が4水準，さらに添加液の添加量を0～2 wt%で5水準となるように，各150 gずつ合計80点の試料を用意した。

表1 試料の粒径分布

	平均粒径 (mm)	標準偏差 (mm)
a	0.4	0.1
b	0.6	0.2
c	0.8	0.3
d	1.0	0.4

表2 調製苦汁の組成 (wt%)

	CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl
A	0	0	0	0
B	0.02	1.62	4.96	1.45
C	0.03	3.24	9.92	2.91
D	0.05	4.86	14.89	4.36

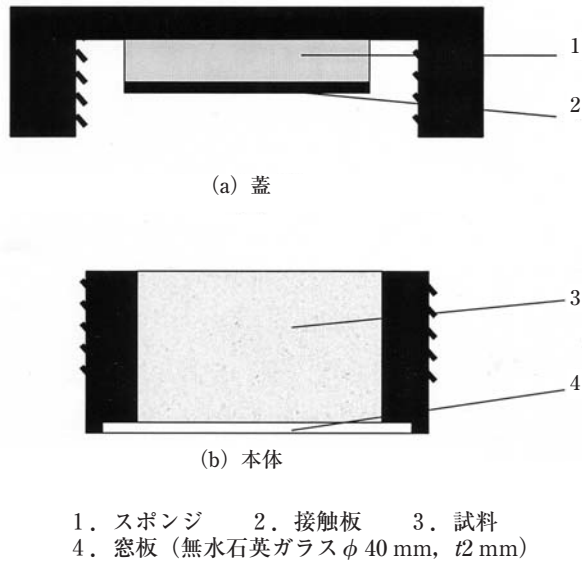


図1 測定セル

2.2 赤外線吸光度の測定

塩の赤外線吸収スペクトル測定には、赤外分光光度計（株）島津製作所製：UV3100PC）を用いた。試料充填用セルの概要を図1に示す。セルは赤外線を照射する本体と締込式の蓋からなる。セル本体には無水石英ガラスの窓材（厚さ2 mm, 直径40 mm）を配し、また蓋には裏面にスポンジを配した試料接触板を設けた。

図1のセル本体に、試料を一杯になるまで充填し、上下に数回振動を与えてから薬さじで平滑にして蓋を閉めた。そしてセルを分光光度計に設置し、試料に1200 nm～2400 nmまでの波長の赤外線を2 nmごとに光強度I₀にて照射して、反射光スペクトルを測定した。測定した反射光強度Iを(1)式に代入し、吸光度Aを算出した。

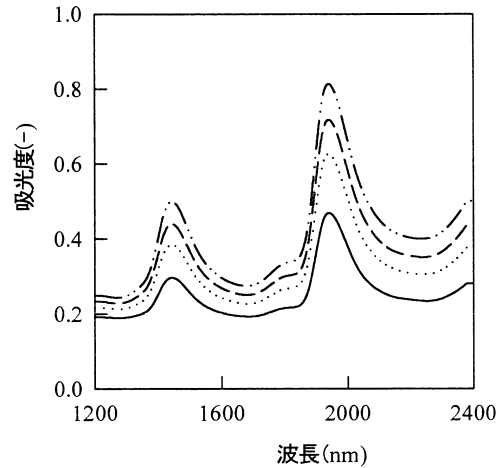
$$A = -\ln(I/I_0) \quad (1)$$

2.3 水分、粒径分布およびMgイオン濃度の測定

各試料の水分、粒径分布およびMgイオン濃度はそれぞれ、ふるい分け法、140℃乾燥減量法およびキレート滴定法によって測定した。なお、正規粒径分布による平均粒径を各試料の粒径と定義した。

3. 結果および考察

3.1 赤外線吸収スペクトルの検討



水分0.5 wt%
水分1.0 wt%
水分1.5 wt%
水分2.0 wt%

図2 水分変化に伴う吸光度の変化

(平均粒径：0.54 μm, マグネシウムイオン濃度：0.01 wt%)

図2に、分光光度計で測定した塩の赤外線吸収スペクトルを例示する。測定した波長範囲において、スペクトルは1300～1500 nm付近および1850～2150 nm付近でピークを生じ、また波長が長くなるにつれ吸光度は全体的に増大した。測定では、いずれの試料においてもこのようなスペクトルが得られた。一般に附着母液中に含まれる無機イオンや塩化ナトリウムそのものに赤外線は吸収されない。すなわち、このようなベースラインの傾きおよびピークは、水分子の存在によって生じていると考えられ、それぞれ表3⁶⁾に示すような水の分子振動に起因した吸光ピークの重ね合せによると思われる。しかし、ベースラインの位置や傾き、ピークの高さや形状は、試料の水分以外にもMgイオン濃度や粒径の影響を受けて変化した。

また、図2は粒径および附着母液中の共存成分組成が一定で水分が異なる試料について、赤外線波長と吸光度との関係を示す。吸光度は水分増加に伴って、全体的に吸光度が高くなり、この傾向は長波長領域と2つのピークが存在する波長領域では顕著であった。

水分およびMgイオン濃度が一定で粒径が異なる試料

表3 塩の赤外線吸収スペクトルの特徴と水の赤外線吸収バンド

図2の特徴	水の赤外線吸収 (1200 - 2800 nm) ³⁾			
	波長 (nm)*	基底状態からの励起数		
		対称伸縮振動	変角振動	逆対称伸縮振動
1300 - 1500 nm のピーク	1343	0	0	2
	1379	1	0	1
	1388	2	0	0
	1454	0	2	1
	1476	1	2	0
1850 - 2150 nm のピーク	1875	0	1	1
	1910	1	1	0
	2142	0	3	0
ベースの傾き	2662	0	0	1
	2734	1	0	0

*は赤外線吸収バンドの中央値

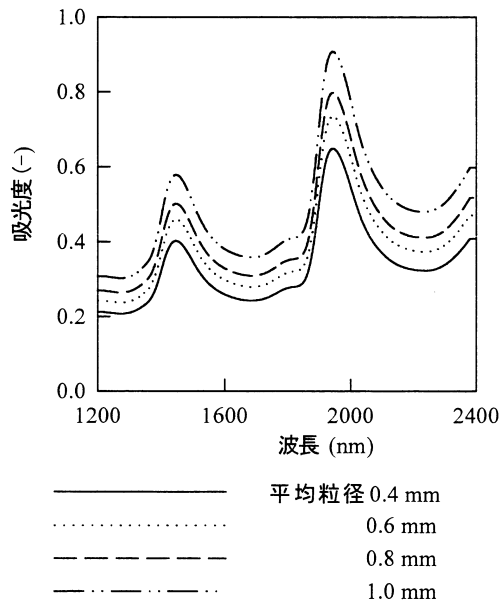


図3 粒径変化に伴う吸光度の変化

(水分：1.2 wt%，マグネシウムイオン濃度：0.04 wt%)

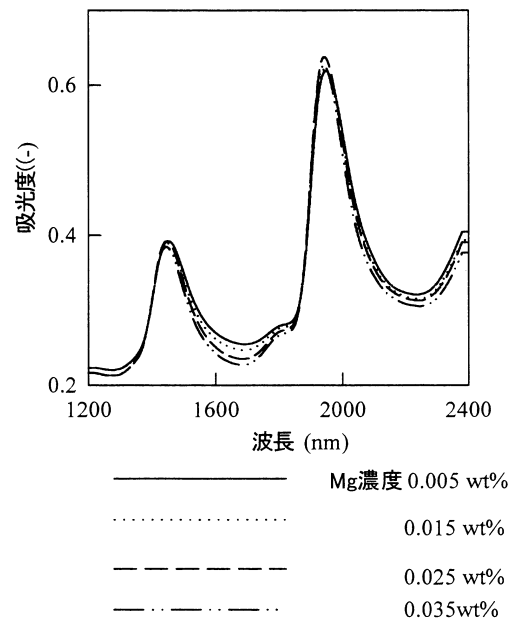


図4 Mgイオン濃度変化に伴う吸光度変化

(平均粒径：0.54 mm，水分：0.8 wt%)

について、照射した波長と吸光度との関係を図3に示す。吸光度は粒径増加に伴って、全体的に吸光度が高くなり、長波長領域ほど顕著であった。また、2つのピークの吸光度も僅かに増加した。これら傾向は水分が変化した場合と同様であり、粒径変化による結晶表面での水の層厚の変化が起因していると考えられる。

粒径および水分が一定でMgイオン濃度が異なる試料について、波長と吸光度との関係を図4に示す。Mgイオン濃度が増加した場合は全波長領域での吸光度変化は小さく、長波長側で僅かに減少した。また、1350～1500 nm付近のピークの形状が変化して、見かけ上、吸光度が減少した。このようなピーク形状の変化はMgイオンの存在により水の分子振動が変化したため³⁾である

と考えられる。

図5に、これまでに述べた吸光度と水分、粒径およびMgイオン濃度の関係を模式的に示す。試料に赤外線を照射した場合に測定される吸光度変化は太実線で示すが、このような吸光度変化は前述した水分(点線)、粒径(破線)およびMgイオン濃度(点破線)の変化による吸光度変化が全て加算されて生じると考えられる。

3.2 平均粒径、水分およびマグネシウムイオン濃度同時測定法の検討

前項より、ある波長の吸光度は以下の(2)式のように表せる。

$$A = a + f_D(D) + f_M(M) + F_C(C) \quad (2)$$

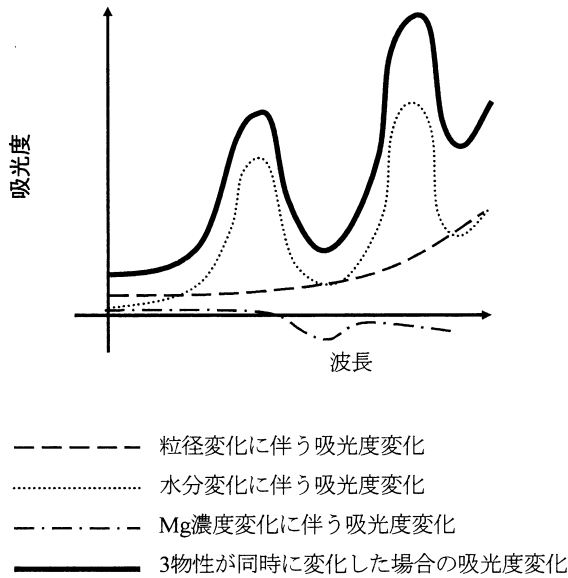


図5 波長と吸光度の関係の模式図

(2)式の未知数は3個となり、3つの測定対象値における吸光度への寄与率が異なる波長を3種類以上測定すれば、理論上3つの測定対象値を演算することができる。ここでn種類の波長の吸光度を測定し、所望の測定対象値を算出する式は(3)式ようになる。

$$Y = a_0 + \sum_{m=1}^n f_m (X_m) \quad (3)$$

(3)式を実験的に決定し、検量線として用いることで、同時測定が可能になると考えられる。そこで、所定の7波長を選定して、同時測定法を検証した。

7波長のうち、6波長を測定波長、1波長を参照波長と定め、各測定波長の吸光度 A_2 を測定波長の反射光強度 I と参照波長の反射光強度 I_R を用いて(4)式のように定

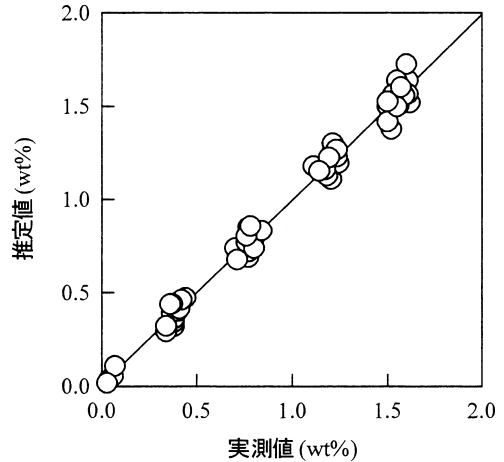


図6 水分推定結果

義した。

$$A_2 = -\ln(I/I_R) \quad (4)$$

ここで、水分と吸光度との関係が2次関数で相関されると仮定すると、(3)式は(5)式のように表せる。

$$Y = a_0 + \sum_{m=1}^6 (a_m A'_m + a'_m A''_m) \quad (5)$$

取得した吸光度データより(5)式の各定数を求め、全ての試料の水分の実測値と、(5)式を用いた予測値との関係を図6に示す。両者は良好に45度線上に点綴され、予測値への粒径およびマグネシウムイオン濃度の影響は認められなかった。ここで相関係数は0.99、両者の誤差の平均値は0.035 wt%であった。

同様にマグネシウムイオン濃度および平均粒径測定の予測値と実測値の関係を図7および図8に示す。各予測

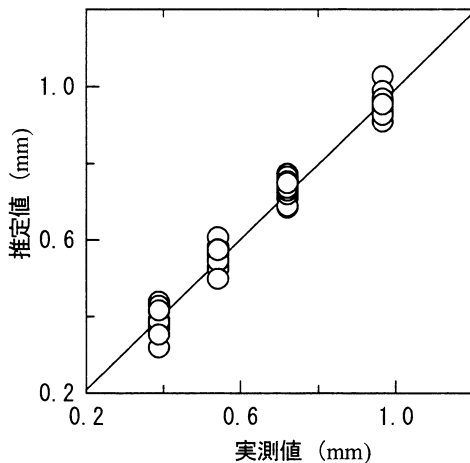


図7 平均粒径推定結果

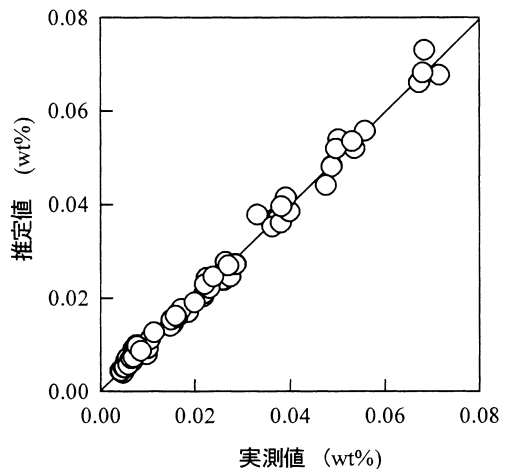


図8 Mg濃度推定結果

値は45度線上に点綴され、相関係数は0.99および0.97、平均誤差は0.001 wt%および0.041 mmとなり水分測定と同様良好に相関された。

以上のことより、本報告の7波長の吸光度を測定することで、3つの測定対象を同時測定できることが示唆された。

4. 結 言

塩の水分、マグネシウムイオン濃度および平均粒径の同時測定法を開発することを目的として、赤外線吸収スペクトルから3つの測定対象と吸光度との関係を検討した。その結果、3つの測定対象が変化することにより吸光度が変化した。何れの測定対象が変化した場合にもスペクトルを測定した全波長範囲で吸光度変化が見られ、その寄与率は波長によって異なった。測定される吸光度はそれらを全て加算したものであることから、寄与率が大きく異なる複数の波長の吸光度を測定して、3つの測定対象以外の寄与を計算上分離することで、平均粒径、水分およびマグネシウムイオン濃度が同時に測定できると考えられた。

引 用 文 献

- 1) Kamine, M.: "Prevention of Caking of the Common Grade Salt", *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, **32**, 4, pp. 206-210(1978)
- 2) (財)塩事業センター, "塩試験方法", pp.4-76(2002)
- 3) 篠原富男, 瀬戸山伸日古, 尾方 昇; "反射式赤外線水分計による各種塩水分の連続測定", *日本海水学会誌*, **43**(1), pp. 39-47 (1989)
- 4) Hayashi, S.: "Determination of Particle Size Distribution from Intensity Profiles of Scattered Light", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **27**, pp. 417-422(1990)
- 5) Yoshikawa, N., H. Sato, H. Ohya, "A Method for Determining the Composition of Aqueous Highly Concentrated Salt Mixture Solutions by Attenuated Total - Reflectance IR Spectrometry", *Anal. Sci.*, **14**, p. 803(1998)
- 6) 尾崎幸洋, 河田聡, 日本分光学会測定法シリーズ32 "近赤外分光法", p. 5, 学会出版センター(1996)

Abstract

Simultaneous Measurement Method for Moisture, Particle Size and Magnesium Ion Content of Salt Using Infrared Absorption Spectrum (Part1) – Measurement Principle –

Koji MASAOKA and Masami HASEGAWA

A simultaneous measurement method for moisture, mean particle size and magnesium ion content of salt was studied. In this study, the relationships between the absorbance measured using a spectrophotometer and characteristics (i.e. moisture, mean particle size and magnesium ion content) of salt were examined. The results are as follows.

- (a) The absorbance of salt at any wavelength varies with the change in the salt's characteristics. The contribution of the characteristics of salt to the change in the salt's absorbance varies with wavelength.
- (b) It was considered that measuring the absorbance of salt at some wavelengths is effective for determining the characteristics of salt.