

グリセロールと水の混合溶液の屈折率

高橋 徹*・佐野 博昭**

*大分工業高等専門学校 〒870-0152 大分県大分市牧 1666

**防衛大学校 〒239-8686 神奈川県横須賀市走水 1 丁目 10 番 20 号

Refractive Index of Aqueous Glycerol Mixture Solution

Tohru TAKAHASHI* and Hiroaki SANO**

*National Institute of Technology, Oita College, 1666 Maki, Oita, Oita, 870-0152

**National Defense Academy of Japan, 1-10-20 Hashirimizu, Yokosuka, Kanagawa, 239-8686

Glycerol is a useful engineering material because of its highly absorbent of water and un-freeze property. The refractive index of glycerol in visible light decreases with increasing water content. We propose a theoretical equation that can be used to determine the water content of a glycerol mixture solution from measured refractive index. This equation corresponds to the one obtained from Wiener's upper law for the dielectric constant of mixtures.

Key words: glycerol, water content, refractive index, Wiener upper law, dielectric constant

はじめに

グリセロール ($C_3H_5(OH)_3$) は 3 価のアルコールであり、水に溶けやすく凍結しにくいなどの特徴から、さまざまな工学用途に使用されている。グリセロール水溶液 (グリセロールと水の混合溶液) の可視光における屈折率は、水分含有率の増加とともに減少するという特性を示す^{1,2)}。そこで、このグリセロールの性質を利用して廃石膏ボードの石膏にグリセロールを混合し、抽出されたグリセロール水溶液の屈折率を測定することにより、石膏に含まれる水分の含水比測定に利用できるのではないかと考えている³⁾。グリセロールと水の混合溶液の可視光における屈折率については、水の質量割合に対して線形に変化する式でよく近似できるものの、実測値よりも上回ることが報告されている^{1,2)}。本報告では誘電分極に関する考察から、グリセロールと水の混合溶液の可視光における屈折率を導出することを試みる。

1. 混合溶液の誘電分極

物質の外部電場 E による分極 P は

$$P = \epsilon_0(\epsilon_s - 1)E \quad (1)$$

と表されるが、物質を構成する分子の電気双極子モーメントベクトル p の単位体積あたりの総和に等しく

$$P = \sum_{k=1}^N p_k \quad (2)$$

と表すことができる。ここで、 ϵ_s は物質の比誘電率、 N は単位体積当たりの電気双極子の個数である。したがって、体積 V の物質の電気双極子モーメントベクトルの総和は、

$$V \sum_{k=1}^N p_k = VP \quad (3)$$

となる。

2 種類の液体を混合した際に、2 種類の物質 1, 2 に化学的な分子変化がなく機械的に混ざり合い、それぞれの物質の電気双極子モーメントに変化がないとすると、混合後も分子数には変化がないので、混合液体の電気双極子モーメントベクトルの総和は

$$VP = V_1 \sum_{k=1}^{N_1} p_{k1} + V_2 \sum_{k=1}^{N_2} p_{k2} = V_1 P_1 + V_2 P_2 \quad (4)$$

と表すことができる。ただし、 V_1, V_2 は混合前の物質 1, 2 の体積、 V, P は混合後の体積と分極である。したがって、式 (1), (4) から、

$$V(\epsilon_s - 1) = V_1(\epsilon_{s1} - 1) + V_2(\epsilon_{s2} - 1) \quad (5)$$

が導かれる。本式は、 V を混合前の体積と一致すると考えた場合における比誘電率に関するウィーナーの上限式⁴⁾

$$\epsilon_s = \epsilon_{s1}\phi_1 + \epsilon_{s2}(1 - \phi_1) \quad (6)$$

に一致する。ここで、 ϕ_1 は物質 1 の体積分率である。

水もグリセロールも有極性分子であるが、可視光の周波数領域に対しては、外部電場によって誘起される電子分極

のみを考えればよく、式 (5) が成り立つと仮定する。また、水とグリセロールは非磁性体であるので、屈折率を n として $\epsilon_s = n^2$ が成り立つ。したがって式 (5) から、

$$V(n^2-1) = V_w(n_w^2-1) + V_g(n_g^2-1) \quad (7)$$

が導かれる。ここで V_w, V_g は、混合前の水とグリセロールの体積、 n_w, n_g は水とグリセロールの可視光での屈折率とする。さらに、混合前の水とグリセロールの密度を c_w, c_g 、質量を m_w, m_g とすると、

$$V(n^2-1) = (n_w^2-1)\frac{m_w}{c_w} + (n_g^2-1)\frac{m_g}{c_g} \quad (8)$$

となる。混合後に体積変化がないものとする、 $V = V_w + V_g = m_w/c_w + m_g/c_g$ であるので、

$$n = \sqrt{\frac{m_w c_g n_w^2 + m_g c_w n_g^2}{m_w c_g + m_g c_w}} = \sqrt{\frac{R_{wg} c_w n_w^2 + c_w n_g^2}{R_{wg} c_g + c_w}} \quad (9)$$

が導かれる。ここで R_{wg} は、水とグリセロールの質量比 m_w/m_g である。したがって、本報告の目的の水とグリセロールの混合溶液の屈折率の測定値 n から水とグリセロールの質量比 R_{wg} を求める式

$$R_{wg} = \frac{c_w(n_g^2 - n^2)}{c_g(n^2 - n_w^2)} \quad (10)$$

が得られる。

2. グリセロールと水の混合溶液の屈折率

グリセロールと水の混合溶液の屈折率の測定値および、式 (9) による計算値を Fig. 1 に示す。温度 20°C においてグリセロール 10 g に水を混合した場合の、水とグリセロールの質量比 R_{wg} に対する可視光における屈折率 n を示している。式 (9) の値を得るために用いたグリセロールと水の 20°C における物性値は、グリセロールの密度 c_g が 1.26 g/cm³、グリセロールの屈折率 n_g が 1.47414、水の密度 c_w が 0.99820 g/cm³、水の屈折率 n_w が 1.33299 である。

グリセロールは吸湿性が高いため、測定中に混合溶液の水分割合が増加して測定値に影響しないよう工夫する必要がある。ここでは、文献 3 で示した測定方法を用いている。混合溶液が空気と接する表面積をできるだけ小さくするため、直径 5.9 cm、高さ 3.1 cm のステンレス製容器で 5 分間攪拌して混合溶液を作成し、この混合溶液から約 0.3 mL を採取して屈折計のプリズム面に滴下する。その後、測定値が一定値に飽和するように 5 分間静置して測定を行う。この間、ステンレス製容器の上面をパラフィルム (材質: パラフィン, 厚さ: 0.13 mm) を被せ、混合溶液への大気中の水分の吸湿を極力避ける配慮を行う。この操作を 5 回繰り返し、測定値にばらつきがないことを確認している。これにより、測定時の水分割合の増加は水とグリ

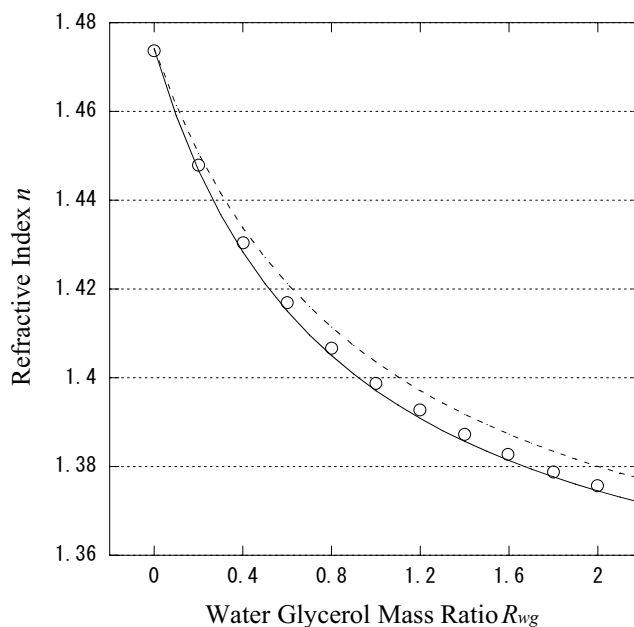


Fig. 1 Refractive index n of glycerol solution with various water glycerol mass ratio R_{wg} . Open circles denote measured values, solid line and dotted line denote the values derived from eq. (9) and eq. (11) respectively.

セロールの質量比 R_{wg} に換算して 0.0002~0.0005 程度に抑制することができる³⁾。

Fig. 1 からわかるように、式 (9) による計算値は測定値を下回る傾向にあるものの、計算値と測定値との偏差は最大で 0.1% 程度とよく一致しており、本報告の目的である廃石膏ボードの含水比を推定する上で実用に供する精度を示している。グリセロールを 20 g, 30 g として測定した場合にも同様の結果となった。したがって、グリセロールと水の混合溶液の屈折率を測定することにより、式 (10) を用いて水の含水比を推定することができる。ただし、異なる温度ではその温度での物性値を用いる必要がある。

グリセロールと水の質量の割合配分により屈折率を求める近似式²⁾

$$n = \frac{m_w n_w + m_g n_g}{m_w + m_g} = \frac{R_{wg} n_w + n_g}{R_{wg} + 1} \quad (11)$$

を用いた計算値を Fig. 1 に破線で示している。よい近似となっているが、この近似式では偏差が最大で 0.4% 程度となり、式 (9) による計算値のほうが測定値に近い値を示していることがわかる。また、混合体の誘電率に関する理論式は、ウィーナーの上限式以外にも、ブラッグマンの式、ワグナーの式、ウィーナーの下限式などが提案されているが⁴⁾、これらの式による計算値は式 (9) による計算値を下回るため、式 (9) はこれらに比べて測定値によく一致する式となっている。

式(9)は混合後の体積が変化しないとした場合、すなわち $V = V_w + V_g$ が成り立つ場合に導かれるものであり、実際にはグリセロールは吸湿性が高く、混合後の体積は混合前の体積の総和よりも減少する。このため、式(4)から混合溶液の分極 P が増加し結果として屈折率も増加するはずであるが、測定値からはそのような増加がみられなかった。

混合後の体積 V が混合前の体積 $V_w + V_g$ の β 倍になるものとする、式(4)、(8)より、混合溶液の屈折率 n について、

$$\varepsilon_0(n^2-1)E = \frac{R_{wg}c_g \sum_{k=1}^{N_w} p_w + c_w \sum_{k=1}^{N_g} p_g}{\beta(R_{wg}c_g + c_w)} \quad (12)$$

が成り立つ。ここで p_w, p_g は、外部電場 E によって誘起される水分子、グリセロール分子の電気双極子モーメントである。混合によって体積が β 倍に減少するにもかかわらず屈折率に変化が生じないということは、式(12)から体積減少によって電気双極子モーメントの総和が β 倍になることを意味しており、混合によって水とグリセロールの分子の個数には変化がなく、したがって電気双極子モーメントの個数には変化がないものと仮定すると、電気双極子モーメント p_w, p_g 自身が混合前の β 倍になることを示唆している。

含水比の推定においては、屈折率の測定値にフィッティングした検量線を用いることもできる。例えば文献3では R_{wg} が 0~1 の範囲で最小自乗法によりフィッティングして得られた

$$R_{wg} = -1300.341813n^3 + 5725.464881n^2 - 8410.788041n + 4122.294137 \quad (13)$$

を検量線として提案し、石膏の含水比推定に有用であることを確認している³⁾。この検量線は R_{wg} が 1 を超える場合には含水比の推定に用いることはできないが、式(10)がこの検量線の理論的根拠と信頼性を与えることになる。石膏に含まれる水分量推定にとどまらず、さまざまな物質に含まれる水分量推定への応用において、本報告で示した理論式が検量線作成の指針にもなり得るものと考えている。

ま と め

グリセロールと水の混合溶液の可視光における屈折率からグリセロールと水の質量比率を求めることのできる関係式を、誘電分極に関する考察によって導出した。導出した関係式は廃石膏ボードの石膏の水分含有率を推定する上では十分な精度を示すものの、実測値と最大で 0.1% 程度の違いを生じた。この結果は、グリセロールと水を混合した場合には混合後に体積が減少するものの、その減少率と一致するように等価的に電気双極子モーメントが小さくなることを示唆しているが、その機構については今後の検討課題である。また、実用的な側面から、混合溶液にグリセロールと水以外の不純物が含まれる場合における屈折率への影響も今後の検討課題である。

文 献

- 1) L. F. Hoyt: Ind. Eng. Chem., **26** (1934) 329-332.
- 2) K. Takamura, H. Fischer and N. R. Morrow: J. Pet. Sci. Eng., **98-99** (2012) 50-60.
- 3) 佐野博昭, 森岡秀一, 川満 洋, 山田幹雄, 小竹 望, 前稔文, 尾形公一郎, 川原秀夫: 土木学会論文集 C (地圏工学), **77** (2021) 172-184.
- 4) 新井智一: 計測自動制御学会論文集, **7** (1971) 458-466.