

報 文赤外全反射減衰法による製塩工程溶液の硫酸イオン濃度の  
測定法吉川 直人<sup>®\*</sup>, 佐藤 寿邦<sup>\*\*</sup>, 大矢 晴彦<sup>\*\*</sup>A Method for determining the sulfate ion of solutions in the salt-manufacturing  
process by the attenuated total reflectance-IR methodNaohito YOSHIKAWA<sup>\*</sup>, Hisakuni SATO and Haruhiko OHYA<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Sea Water Science Research Laboratory, The Salt Industry Center of Japan, 4-13-20, Sakawa, Odawara-shi, Kanagawa 256-0816

<sup>\*\*</sup> Department of Material Science and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Yokohama National University, 79-5, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-0067

(Received 7 April 1998, Accepted 26 May 1998)

Since the sulfate ion is a main impurity contained in highly pure salt products manufactured through a dissolution purification process, controlling the sulfate-ion concentration of the process solutions is important regarding salt production. Furthermore, in the case of considering automation, the elimination of labor and optimization of the process, it is necessary to research and develop an in-line quantitative determination method. Thus, the authors carried out a study using an attenuated total-reflectance-IR (ATR-IR) method for a determination using SO degenerate stretching. As a result, this method could make an accurate determination of the sulfate ion of the process solutions possible by using a sodium chloride-saturated solution as a standard solution without any effects of the index of refraction and sample temperature. We therefore believe that it adapts a simple determination and an in-line determination of the process solutions.

**Keywords** : attenuated total reflectance-IR; sulfate ion; SO degenerate stretching; salt-manufacturing process; in-line determination.

## 1 緒 言

日本の製塩方法には、イオン交換膜電気透析法による方法（イオン製塩法）、天日塩を原料として再製する方法（溶解再製製塩法）がある。イオン製塩法では、工程溶液中にナトリウム、塩化物、カルシウム、マグネシウ

ム、カリウムイオンが多量に存在しており、硫酸イオンはごく少量である。これら硫酸イオン以外の組成測定法として、イオン選択性電極を用いる方法<sup>1)</sup>、赤外全反射減衰（ATR）法による方法<sup>2)</sup>について既に報告した。一方、溶解再製製塩法では工程溶液中の不純物であるカルシウム、マグネシウムイオンを精製操作により除去しており、残りの不純物は硫酸イオンが主体であるため<sup>3)</sup>、硫酸イオン濃度の管理は重要である。

従来より、工程溶液の硫酸イオン濃度の管理はイオンクロマトグラフ法（IC）により行っている<sup>4)</sup>。しかし、

<sup>\*</sup> (財)塩事業センター海水総合研究所: 256-0816 神奈川県小田原市酒匂 4-13-20

<sup>\*\*</sup> 横浜国立大学工学部物質工学科: 240-0067 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

分析結果を迅速に工程にフィードバックすることができないため、最適な工程制御操作を行えないのが現状である。更に、製塩工程の自動化、省力化、最適化を図るためには、硫酸イオン濃度をインラインで迅速に測定できる測定法の開発が必要である。

赤外 ATR 法は内容成分に特有の吸収があれば、定量できる可能性が高く<sup>5)</sup>、更にフローセル、プローブ式の ATR を用いればインライン測定にも対応できる。硫酸イオンには  $1104\text{ cm}^{-1}$  に特有の SO 縮重伸縮振動吸収<sup>6)</sup>が見られる。そこで本報告では、赤外 ATR 法による SO 縮重伸縮振動吸収を用いた製塩工程溶液の硫酸イオン濃度の測定法について検討した。

## 2 実験

### 2.1 実験装置及び方法

FT-IR (Perkin Elmer FT-IR Model 1650) 及び ZnSe 製 ATR 装置を用いて、蒸留水をバックグラウンドとしたときの赤外 ATR スペクトルを測定した。測定条件は、スキャン回数 128 回、測定波数  $4000\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 、分解能  $4\text{ cm}^{-1}$  とした。試料温度は、硫酸イオン濃度の測定領域の検討と塩分濃度の影響を検討する場合には  $20^\circ\text{C}$  とし、試料温度の影響、工程試料の測定を行う場合には、工程試料の温度範囲に対応できるように  $20, 40, 60, 80^\circ\text{C}$  とした。

### 2.2 試料

溶解再製製塩工場の工程溶液の硫酸イオン濃度は  $0\sim 40\text{ g kg}^{-1}$  の範囲にあり<sup>7)</sup>、工程ごとにその濃度は大きく異なる。

硫酸イオン濃度の測定領域について検討するため、硫酸ナトリウムを用いて、低硫酸イオン濃度測定用の溶液（硫酸イオン濃度  $0, 1, 2, 3, 4\text{ g kg}^{-1}$ ）と高硫酸イオン濃度測定用の溶液（硫酸イオン濃度  $10, 20, 30, 40\text{ g kg}^{-1}$ ）を調製した。

塩分濃度により、赤外光の試料内での屈折率が異なり、試料への進入深さが異なるため、同じ硫酸イオン濃度においても、吸光度が異なることが考えられる<sup>8)</sup>。そこで、塩分濃度の影響について検討するため、塩化ナトリウム濃度が異なる試料（塩化ナトリウム濃度  $0, 100, 200\text{ g dm}^{-3}$ 、飽和）を調製した。

工程溶液への適用について検討するため、溶解再製製塩工場の工程溶液を 10 点用意した。

### 2.3 試料の分析

硫酸イオン濃度の分析は、公定法に従い、IC 法<sup>9)</sup>によ

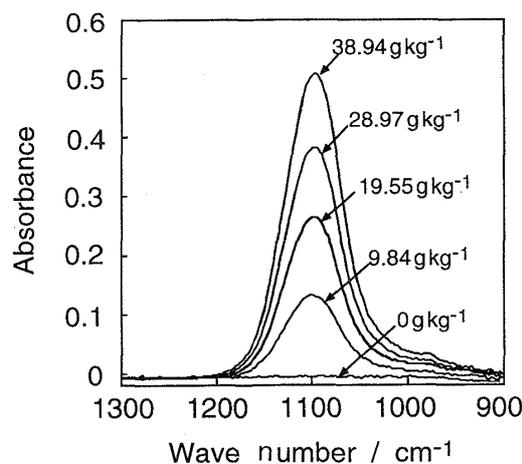


Fig. 1 ATR-IR spectra of sodium sulfate solutions

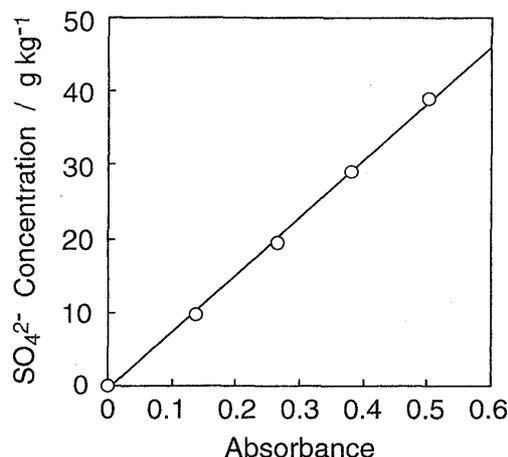


Fig. 2 Relation between the sulfate ion concentration and the absorbance at  $1100\text{ cm}^{-1}$  for high sulfate ion concentration solutions

り行った。

### 2.4 吸光度の算出

Fig. 1 に測定した赤外 ATR スペクトルの一例を示す。 $1100\text{ cm}^{-1}$  付近には硫酸イオンに特有の SO 縮重伸縮振動の吸収が見られた。又、この吸収強度は、硫酸イオン濃度の増加に伴い増大した。硫酸イオン濃度の測定には、波数  $1200\text{ cm}^{-1}$  の吸光度をベースとしたときの波数  $1100\text{ cm}^{-1}$  の吸光度を用いることとし、測定したスペクトルから各々吸光度を算出した。

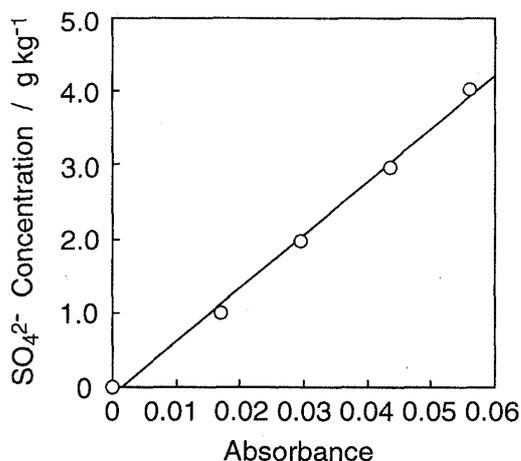


Fig. 3 Relation between the sulfate ion concentration and the absorbance at  $1100\text{ cm}^{-1}$  for low sulfate ion concentration solutions

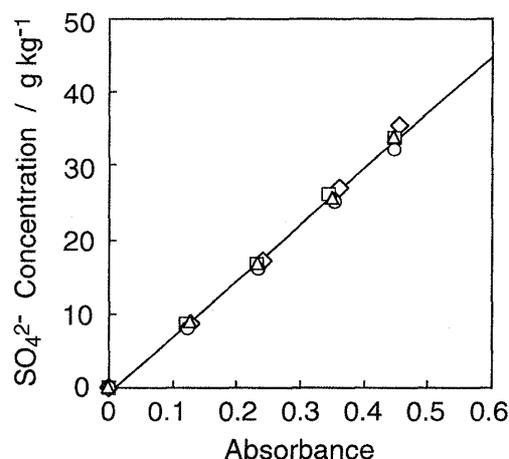


Fig. 5 Effect of sample temperature on the absorbance by sulfate ion at  $1100\text{ cm}^{-1}$   
○: 20; □: 40; △: 60; ◇: 80°C

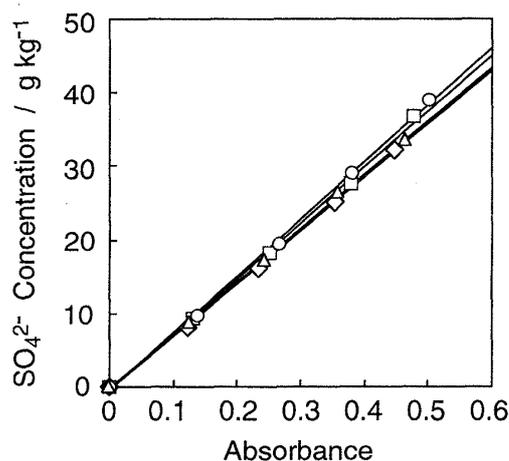


Fig. 4 Effect of NaCl concentration on the absorbance by sulfate ion at  $1100\text{ cm}^{-1}$   
○: 0 (NaCl conc.); □: 100; △: 200  $\text{g dm}^{-3}$ ; ◇: saturated

### 3 結果及び考察

#### 3.1 硫酸イオン濃度の測定領域

Figs. 2, 3 に試料温度  $20^\circ\text{C}$  における高硫酸イオン濃度及び低硫酸イオン濃度領域の硫酸イオン濃度と吸光度との関係を示す。いずれの硫酸イオン濃度領域においても良好な直線関係が見られた。又、分散の推定値は高硫酸イオン濃度領域においては  $0.125$ 、低硫酸イオン濃度領域においては  $0.014$  であり、溶解再製製塩工場の工程溶液の硫酸イオン濃度領域に対して適用可能であること

が分かった。

#### 3.2 塩分濃度の影響

Fig. 4 に塩化ナトリウム濃度をパラメーターとしたときの高硫酸イオン濃度領域における硫酸イオン濃度と吸光度との関係を示す。塩化ナトリウム濃度が一定の場合には、硫酸イオン濃度と吸光度との間には良好な直線関係(分散の推定値  $0.126\sim 0.486$ )が見られた。しかし、塩化ナトリウム濃度が異なる場合には、塩化ナトリウム濃度の増加に伴い、直線のこう配が増大した。これは、塩化ナトリウム濃度の増加に伴い、屈折率が増加し、赤外光の試料への進入深さが増加したためである。

溶解再製製塩工場の工程溶液は、いずれも塩化ナトリウム飽和であり、硫酸イオン濃度測定の際には、工程溶液と屈折率をほぼ同一にするために、検量線作成用の標準溶液は塩化ナトリウムで飽和にする必要がある。

#### 3.3 試料温度の影響

溶解再製製塩工場の工程溶液を測定する場合、試料温度は、吸光度に種々の影響を与える。工程溶液は、塩化ナトリウムで飽和になっているため、試料温度の上昇に伴い、塩化ナトリウムの溶解度は増加し<sup>9)</sup>、塩分濃度も増加する。このため、屈折率は増加し、吸光度も増加することが考えられる。一方、塩分濃度が同一の場合には、試料温度の増加に伴い屈折率は減少するため<sup>10)</sup>、吸光度は試料温度の上昇に伴い減少することが考えられる。又、吸収ピークは温度上昇に伴い低波数側へシフトすることが考えられる。

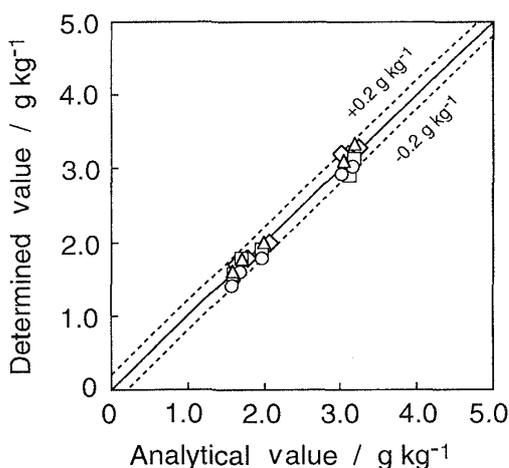


Fig. 6 Plots of determined value vs. analytical value for high sulfate concentration process solutions

○: 20; □: 40; △: 60; ◇: 80°C

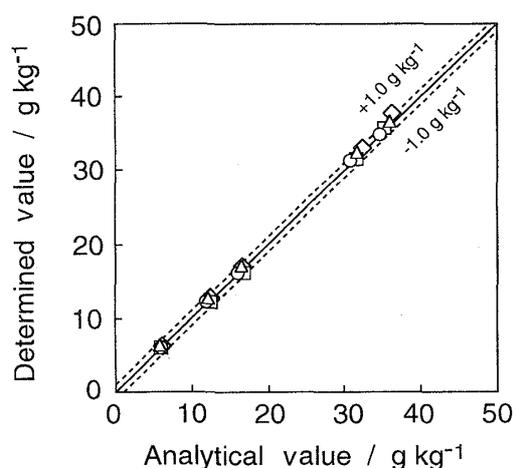


Fig. 7 Plots of determined value vs. analytical value for low sulfate concentration process solutions

○: 20; □: 40; △: 60; ◇: 80°C

Fig. 5 に試料温度 20~80 °C における塩化ナトリウム飽和にした溶液の高硫酸イオン濃度領域における硫酸イオン濃度と吸光度との関係を示す。これらは、試料温度によらず一定の直線で近似できた。又、分散の推定値は 0.544 であり、適合性も良好であった。これは、溶解度の増加による吸光度の増加分と試料温度上昇による吸光度の減少分が相殺され、見掛け上吸光度は試料温度の影響をほとんど受けなかったためであると考えられる。又、測定したスペクトルから、温度変化に伴う吸収ピークの波数変化は見られなかった。この結果、本試料温度領域においては吸光度測定の際、温度補正を行う必要はないと考えられる。

### 3.4 工程溶液の測定

Fig. 5 に示した高硫酸イオン濃度領域における硫酸イオン濃度と吸光度との関係を検量線として、工程溶液の吸光度の測定結果から、硫酸イオン濃度を測定した。参照値である分析値と比較した結果を Fig. 6 に示す。又、低硫酸イオン濃度領域においても、同様の方法で測定し、分析値と比較した結果を Fig. 7 に示す。これらの図より、測定値と分析値との関係は、高硫酸イオン濃度領域においては  $\pm 1 \text{ g kg}^{-1}$  の範囲に、低硫酸イオン濃度領域においては  $\pm 0.2 \text{ g kg}^{-1}$  の範囲に入っており、工程溶液中の硫酸イオン濃度の高精度な測定が可能であった。

以上の結果より、赤外 ATR 法により測定した SO 縮

重伸縮振動波数の吸光度から、溶解再製製塩工場の工程溶液の硫酸イオン濃度を測定する本測定法は、塩化ナトリウムで飽和にした溶液を検量線作成用の標準溶液として用いることにより、屈折率及び試料温度の影響をほとんど受けずに高精度な測定が可能であることが示された。又、本方法は工程溶液の簡易測定及びインライン測定に十分対応できると考えられる。

(1994 年 6 月, 日本海水学会第 45 年会にて一部発表)

### 文 献

- 1) 吉川直人: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **46**, 633 (1997).
- 2) N. Yoshikawa, H. Sato, H. Ohya: *Anal. Sci.*, **14**, 803 (1998).
- 3) 村上正祥: 日本海水学会誌, **48**, 294 (1994).
- 4) 日本海水学会, (財)ソルトサイエンス研究財団共編: “塩の分析と物性測定”, (1992), (日本海水学会).
- 5) 例えば, R. J. McGowan: *Anal. Chem.*, **41**, 2074 (1969).
- 6) 島内武彦: “赤外線吸収スペクトル解析法第 7 版”, p. 136 (1967), (南江堂).
- 7) 村上正祥: 日本海水学会誌, **47**, 375 (1993).
- 8) 田中誠之: “赤外・ラマン分析 改訂版”, p. 119 (1974), (共立出版).
- 9) 日本海水学会: “海水利用ハンドブック”, p. 82 (1974), (日本海水学会).
- 10) J. P. Riley, G. Skirrow: “*Chemical Oceanography Vol. I*”, p. 108 (1965), (Academic Press, San Diego).

## 要 旨

日本の製塩方法の一つである溶解再製製塩法では, 工程溶液中の不純物は硫酸イオンが主体であり, 硫酸イオン濃度の管理が必要である. 更に, 製塩工程の自動化, 省力化, 最適化を図るためには, 工程溶液の硫酸イオン濃度をインラインで迅速に測定することのできる測定法の開発が必要である. 著者らは, 硫酸イオンに特有の SO 縮重伸縮振動に着目し, この振動バンドを用いた硫酸イオン濃度の測定法について, 赤外全反射減衰 (ATR) 法により測定濃度領域, 吸光度に対する塩分濃度と試料温度の影響についての検討を行い, 工程溶液の測定を行った. その結果, 本法は塩化ナトリウム飽和溶液を検量線作成用の標準溶液として用いることにより, 屈折率及び試料温度の影響をほとんど受けずに高精度な硫酸イオン濃度の測定が可能であることを示した. 本法は工程溶液の簡易測定及びインライン測定に十分対応できると考えられる.