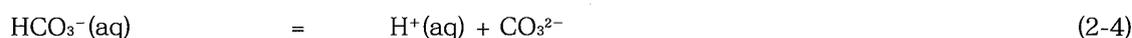
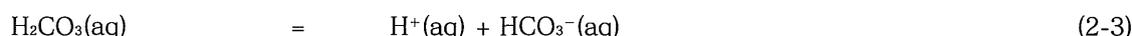


一タの品質管理・品質保証の方法についても検討し、実行している。

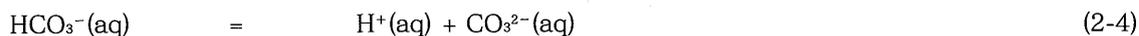
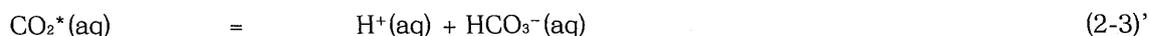
## 1-2 炭酸系の気液平衡と化学平衡

二酸化炭素を水溶液に溶かすと、やがて(2-1)に示す気液平衡と、(2-2)~(2-4)に示す水溶液内の化学平衡の状態に達する。



ここで(g)は気体状態、(aq)は水溶液内での水和状態、(l)は液体状態を表わす。気相中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{g})$ と水溶液中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ は、やがて(2-1)式で示される気液平衡状態に達する。また水溶液中には水和した二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、炭酸 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 、炭酸水素イオン $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 、炭酸イオン $\text{CO}_3^{2-}$ といった4種類の炭酸物質が存在し、それらは(2-2)式~(2-4)式で示される化学平衡の状態に達する。これらの炭酸物質の濃度の総和を、ここでは全炭酸濃度と呼ぶことにする。

(2-2)式における $\text{CO}_2(\text{aq})$ と $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ の存在比率はおよそ1000対1だが、これらの化学種は酸塩基滴定では識別できないので、ふつう $\text{CO}_2(\text{aq})$ と $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ をひとまとめにして $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ と表記している。したがって、(2-1)式~(2-4)式の化学平衡は、以下のように表現される。



「海水の二酸化炭素分圧 ( $p\text{CO}_2\text{sea}$ )」と呼ばれているのは、「海水中の溶存二酸化炭素 $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ と気液平衡にある気相中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{g})$ の分圧」のことで、海水中の溶存二酸化炭素濃度 $[\text{CO}_2^*(\text{aq})]$ との関係は以下の式で示される。

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = K_0 \cdot p\text{CO}_2\text{sea} \quad (2-5)$$

$K_0$ は気液平衡のヘンリー一定数で、海水との気液平衡に関しては、温度と塩分の関数として表わされているWeissの式(Weiss, 1974)がある。

(2-3)'式、(2-4)式の化学平衡の平衡定数は、それぞれ次のように示される。

$$K_1 = [\text{H}^+(\text{aq})] [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] / [\text{CO}_2^*(\text{aq})] \quad (2-6)$$

$$K_2 = [\text{H}^+(\text{aq})] [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] / [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] \quad (2-7)$$

[ ] は、それぞれの化学種の濃度を表わす。海水中の平衡定数 $K_1$ と $K_2$ については、常圧下で温度と塩分の関数として

表現された式がいくつか報告されているが、どれが最も信頼できるかに関しては、未だに議論が続いている。新しい式としては、Royらの式 (Roy et al., 1993) やMilleroの式 (Millero, 1995) がある。

(2-3)式と(2-4)'式の表現に従えば、全炭酸濃度 $C_T$ は、(2-8)式で表わされる。

$$C_T = [\text{CO}_2^*(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] + [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] \quad (2-8)$$

したがって、(2-6)式～(2-8)式より、各炭酸物質の濃度は以下のように表現できる。

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = C_T \{1 + K_1/[\text{H}^+(\text{aq})] + K_1K_2/[\text{H}^+(\text{aq})]^2\}^{-1} \quad (2-9)$$

$$[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = C_T \{[\text{H}^+(\text{aq})]/K_1 + 1 + K_2/[\text{H}^+(\text{aq})]\}^{-1} \quad (2-10)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = C_T \{[\text{H}^+(\text{aq})]^2/K_1K_2 + [\text{H}^+(\text{aq})]/K_2 + 1\}^{-1} \quad (2-11)$$

(2-9)式～(2-11)式から明らかなように、溶液内における各炭酸物質の存在比率は、平衡定数 $K_1$ と $K_2$ を変化させる温度・塩分・圧力のほか、水素イオン濃度によっても変化する (Fig. 1.2.1)。酸性の条件では $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ の存在比が高くなり、その結果 $p\text{CO}_2\text{sea}$ も増加する。リン酸などの酸を加えて海水を強酸性にすると、溶存炭酸物質はすべて二酸化炭素 $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ になるので、酸性にした海水に窒素などのキャリアガスを通すと、溶存炭酸物質はすべて二酸化炭素としてキャリアガス中に放出されることになる。一方、アルカリ性になると炭酸イオン $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ の存在比が高くなる。

海水は弱アルカリ性でpHは8前後である。この条件では、Fig. 1.2.1から分かるように、炭酸物質の約90%は炭酸水素イオン $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ として存在している。大気-海洋間の交換に重要な $p\text{CO}_2\text{sea}$ に関与する表面海水中の $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ は、全炭酸濃度の1%にも満たないが、温度、塩分、pHといった種々の条件の変化によって海水中の炭酸系がシフトすると、その濃度は敏感に変化する。海水の酸塩基的な性質は溶存炭酸物質の平衡系にほぼ支配されているが、生化学実験などで使用される緩衝液とは異なり、海水はpHが変化しやすい領域にある。このことは全炭酸濃

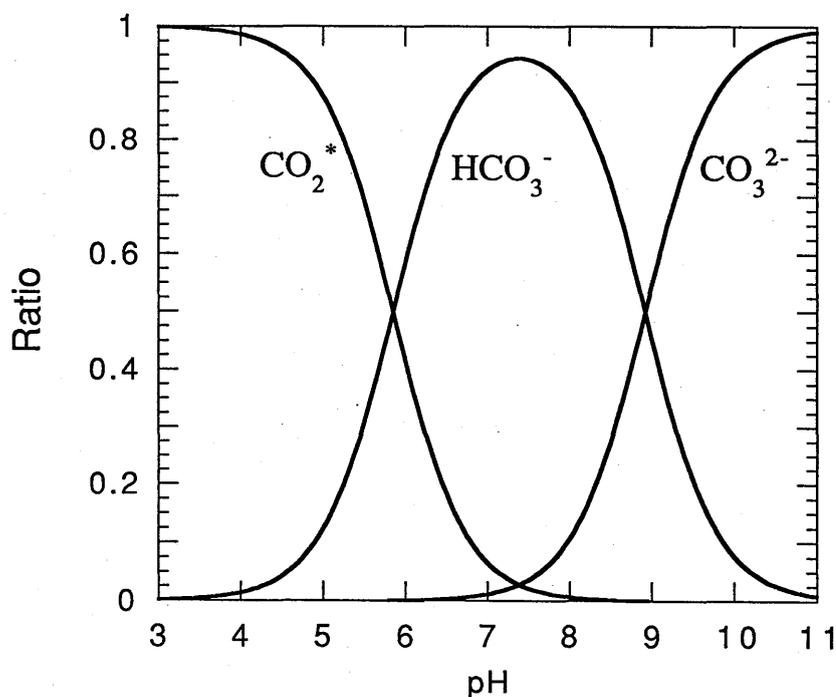


Fig. 1.2.1 Equilibrium diagram for carbonate species in seawater at  $t = 25^\circ\text{C}$ ,  $S = 35$ .

度の変化などによって $p\text{CO}_2\text{sea}$ が敏感に変化することの物理化学的な背景となっている。大気から溶け込む $\text{CO}_2$ や生物の呼吸作用によって発生する $\text{CO}_2$ も、それ自体が炭酸という「酸」として作用するために、全炭酸濃度のみならずpHをも変化させ、結果的に全炭酸濃度の増加率の約10倍の割合で $p\text{CO}_2\text{sea}$ を増加させるのである。

次に(2-2)式～(2-4)式の溶液内反応の反応速度に着目する。



といったプロトン付加反応は、二次の速度定数が $10^{10}\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ のオーダーという極めて速い反応で、反応するイオン同士が溶液内で遭遇するのに要する時間が反応を律速している（拡散律速）と考えて差し支えない。半減期は海水条件の $\text{pH} = 8$ でも1/100秒以下であり、より酸性の条件下ではさらに短い。炭酸 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ が二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ になる脱水反応：



では、一次の速度定数が $10 \sim 20\text{s}^{-1}$  ( $20 \sim 25^\circ\text{C}$ )と比較的遅いが、それでも秒のオーダーで反応は完結してしまう。したがってリン酸を加えて海水を強酸性にした場合、すべての炭酸物質はリン酸の添加から数秒以内に $\text{CO}_2(\text{aq})$ になる。(2-14)の逆反応



は溶液内の炭酸平衡系の中では最も遅い反応で、一次の速度定数が $0.025 \sim 0.04\text{s}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ )と評価されており、完結するのに数分を要する。しかし、この反応でも海洋表層における水温の変化や、大気・海洋間の $\text{CO}_2$ 交換や生物活動による全炭酸濃度の変化の時間スケールに比べると、十分早いと考えてよい。

このように、溶液内の炭酸物質は濃度条件や温度条件などが変化すると、素早く新たな化学平衡の状態に達し、個々の炭酸物質を単離することは事実上不可能である。 $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ ,  $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ といった個々の炭酸物質の濃度は、確率的な量として、 $p\text{CO}_2\text{sea}$ , 全炭酸濃度, pH, アルカリ度といった測定可能なパラメーターから、計算によって評価するしかないのである。

### 1-3 全炭酸測定装置

#### 1-3-1 装置の概要

全炭酸測定装置は、二酸化炭素抽出装置、電量滴定装置、定量ガス供給装置、制御装置、電源部の各部から構成されている (Fig. 1.3.1)。このほか各層採水試料を分析する際には、外部循環ポンプ付きの恒温槽が必要である。

二酸化炭素抽出装置は海水中の溶存炭酸物質を二酸化炭素として抽出し、電量滴定装置へ送る装置で、電量滴定装置とともに高精度の全炭酸濃度分析を行う上での心臓部である。この装置は、海水試料から海水を一定量正確に分取する → リン酸を添加して試料海水を酸性にする → 窒素ガスでパージし、発生する二酸化炭素を海水中から取り出す → 水蒸気を除去する → 電量滴定装置に送る という一連の手順をコンピューター制御で行う。

電量滴定装置は市販の製品（カーボンクローメーター Model 5011またはModel 5012, UIC社（アメリカ合衆国））を使用している。二酸化炭素抽出装置から送られる窒素キャリアガス中の二酸化炭素を電解セルのカソード溶液に吸収させ、水の電気分解で生ずる水酸化物イオンによって正確に電量滴定する。

定量ガス供給装置は、二酸化炭素の標準ガスを電量滴定装置に一定量送り、電量滴定装置の性能に異常がないか監