

人工海水を用いた沈殿法の検討 ～高塩濃度の水試料に沈殿法が使えるか～
**Examination of the precipitation method using artificial seawater:
Is the precipitation method is usable to water samples of high salinity?**

南 雅代^{1*}・高橋 浩²
Masayo Minami^{1*} and Hiroshi A. Takahashi²

¹名古屋大学宇宙地球環境研究所・²産業技術総合研究所

¹ Institute for Space-Earth Environmental Research, Nagoya University, Nagoya 464-8601, Japan

² Geological survey of Japan, AIST, Tsukuba, Ibaraki 305-8568, Japan

*Correspondence author. E-mail: minami@nendai.nagoya-u.ac.jp

Abstract

We have started a Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series (RICE-W) program in 2013. Eight water samples of RICE-W01～W08 (surface seawater, ground water, hot spring water, and sodium bicarbonate solution) were analyzed among six AMS laboratories to compare the ¹⁴C results. Based on the results, we pointed out that water samples with high salinity showed low carbon yield only in the precipitation method, and that high Ca, Mg, and S concentrations in the water samples had a considerable effect on low carbon yield. In this study, therefore, we aimed to elucidate the cause of low carbon yield in waters with high salinity using artificial seawater. The results showed that Ca²⁺ and Mg²⁺ disturbed to precipitate DIC as SrCO₃, and that SO₄²⁻ reacted preferentially with Sr²⁺ than CO₃²⁻ does and precipitated as SrSO₄. In both the cases, DIC in water samples keeps dissolving, and therefore carbon yield is low in water samples with high salinity.

Keywords: water sample; ¹⁴C; precipitation method; RICE-W

1. はじめに

我々は、溶存無機炭素(DIC)濃度・塩濃度の異なる水試料に対し、化学処理法ならびに測定法等の違いによる ¹⁴C 比較プログラム(RICE-W: Radiocarbon Intercomparison on Chemical Experiments, Water series)を2013年に立ち上げ、現在進行中である(南ほか, 2014a; 南ほか, 2014b; 高橋ほか, 2016)。これまで、DIC 濃度・塩濃度の異なる 8 つの試料水(RICE-W01～W08: 表層海水、温泉水、地下水、NaHCO₃水溶液)を国内の6研究機関に配布し、予想的な比較検討を行った結果、以下のような知見が得られている。

- ① 適切な化学処理法を行えば、バブリング法、ヘッドスペース法、沈殿法の3つのCO₂抽出法による¹⁴C値の違いはない。
- ② 天然水の場合、採取から分析までの間に、試料中の生物活動の影響でDICの¹⁴C濃度が増加することがある。したがって、天然水の場合は、毒物(HgCl₂溶液など)添加の必要がある。
- ③ ガス透過性のある保存容器(PP製)に入れた水試料は、保存中に大気CO₂の混入によって¹⁴C濃度が増加するため、ガラス擦合せ瓶あるいはPAN製テクノボトルを使用する必要がある。
- ④ 沈殿法によって海水ならびに塩濃度の高い水を処理する場合、沈殿が生じなかったり、沈殿が生じても炭素収率が低い場合がある。この状況は、用いる沈殿剤、pH調整剤によって異なり、また、沈殿を回収する際に現代炭素による汚染を受ける可能性がある(南ほか, 2015)。

2. 沈殿法について

沈殿法は、水試料に SrCl_2 や BaCl_2 を添加して炭酸塩の沈殿を生成させた後、沈殿に酸（リン酸を用いることが多い）を添加して CO_2 を発生させる方法である。この方法は、容積の異なる反応容器を用いることにより、さまざまな DIC 濃度をもつ水試料にも柔軟に適応可能であり、特に、幅広い DIC 濃度をもつ陸水を扱う際に便利である。また、沈殿生成まで行っておけば、 CO_2 抽出は後でまとめて行うことが可能なため、近年普及しつつある CO_2 ガス直接導入（ガスイオン源）の AMS- ^{14}C 連続測定にも適する。しかし、上の④で述べたように、塩濃度の高い水の場合、沈殿が生じなかったり、沈殿が生じても炭素収率が低い場合があるという欠点を有している。

南ほか(2015)は RICE-W01～W08 水試料に沈殿法を適用し、塩濃度の低い水試料では 90% という高い炭素収率が得られるが、塩濃度が高い水試料においては収率が低くなり、特に RICE-W01（表層海水）においては 50% 程度という低い収率が得られることを報告した。水試料中の Ca と Mg の合計量と炭素収率の間には負の相関があり、Ca、Mg が、 SrCO_3 沈殿形成を阻害していると考えられた。さらに、W01 は、リン酸と反応して CO_2 を発生しない白色沈殿が多量に生じており、他の水試料に比べ、Ca、Mg に加え、S 濃度が高いことが、炭素収率が悪い原因となっていることが示唆された。そこで、本稿においては、人工海水に対し、沈殿法によって DIC を抽出し、高塩濃度の水試料で炭素収率が低い原因（上記の④）、白色沈殿の素性を探ることを目的とした。

3. 用いた試料と実験方法

用いた人工海水は、富田製薬製の「マリンアート SF-1」である（表 1）。海水の 1/10、1/2、1、5 倍の 4 種類の濃度の溶液を作成して、以下に示す沈殿法によって、DIC 抽出を行った。

- (1) 水試料を共通摺り合わせガラス製ナスフラスコに移し、アンモニア水の入った飽和 SrCl_2 溶液 5 mL を加えて直ちに密栓し、沈殿が形成するまで静置する（3 日～1 週間程度）。
- (2) アスカライトを用いて CO_2 フリーにしたグローボックス内でナスフラスコの栓をとり、静かに傾けて 10 mL くらいになるまで上澄み液を捨てる。
- (3) リン酸 5 mL を入れた小型サンプル瓶をナスフラスコ中にセットした後、コック付きジョイントで栓をし、ナスフラスコをグローボックスから取り出す。
- (4) 真空ラインに接続し、ナスフラスコ内部を真空排気した後、栓をし、小型サンプル瓶を倒して、リン酸と沈殿を反応させる。
- (5) 発生した CO_2 を精製・回収する。

4. 結果

4 種類の濃度の人工海水に対し、沈殿法を用いて CO_2 抽出を行った場合の炭素収率を、横軸に $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 濃度をとって南ほか(2015)の RICE-W01～W08 の結果とともに図 1 に示す。W02、W03、W04 は温泉水であり、Ca、Mg 濃度が高くなるにつれ、炭素収率が低くなっている。つまり、Ca、Mg が SrCO_3 沈殿形成を阻害しており、これらの水中での濃度が高くなってくると DIC が SrCO_3 として完全に沈殿できず、一部溶存態として存在するために、炭素収率が低くなっていると考えられる。このことから、Ca、Mg 濃度の高い温泉水等を沈殿法で処理する場合は、炭素を含まない水で希釈するか、あるいは、 SrCl_2 を添加する前に、あらかじめ Ca、Mg を除去しておけばよいと考えられる。しかし、いずれも、外来炭素の汚染を招く可能性があるため、注意が必要である。

表 1. 人工海水「マリンアート SF-1」に含まれる化学成分

	含有量 (mg/L)
NaCl	22100
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9900
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1500
Na_2SO_4	3900
KCl	600
NaHCO_3	190
KBr	96
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	78
SrCl_2	13
NaF	3
LiCl	1
KI	0.081
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0006
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.002
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.008
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.005
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.002
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.018

一方、海水、人工海水の場合も、陸水と同様、Ca、Mg 濃度が高くなるにつれ、炭素収率が低くなるが、陸水よりも炭素収率の減少の程度が大きい(図1)。この原因として、Ca²⁺、Mg²⁺以外の溶存イオンの影響が考えられる。Ca²⁺、Mg²⁺以外で、陸水よりも海水に多く含まれる主要なイオンとしては、SO₄²⁻が挙げられる。そこで、S 濃度と炭素収率の関係を調べたところ、図2に示すように、S 濃度が高くなるにつれ、炭素収率が低くなっていることがわかった。つまり、海水においては、Ca²⁺、Mg²⁺に加えて水中の SO₄²⁻が、炭素収率を減少させる要因となっていると考えられる。

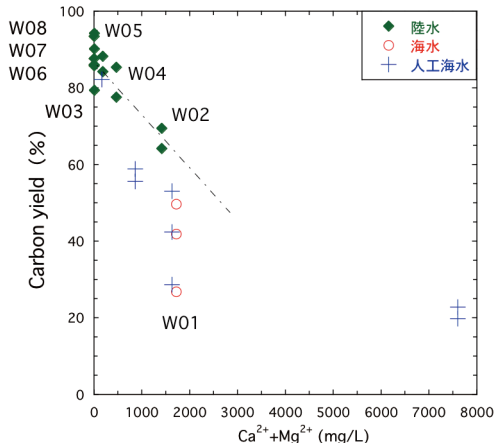


図1 RICE-W01~W08と人工海水を沈殿法によって処理したときの炭素収率と(Ca²⁺+Mg²⁺)含有量の関係

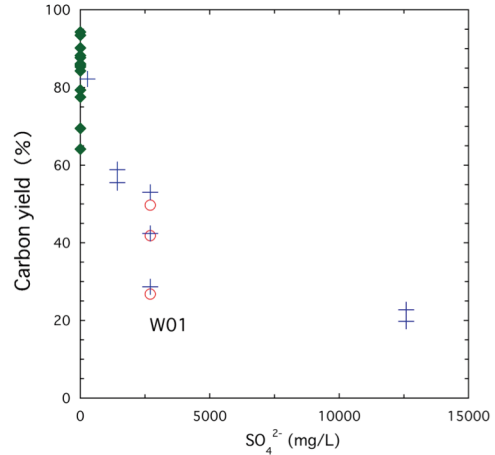


図2 RICE-W01~W08と人工海水を沈殿法によって処理したときの炭素収率とSO₄²⁻含有量の関係

海水を沈殿法で処理した時、リン酸とは反応しない白色沈殿が生じる。この白色沈殿を XRD および EPMA で分析した結果、XRD パターンにおいては、SrSO₄ のピークが、EPMA 分析からは、Sr と S が非常に多く含まれることがわかった(図2)。これらのことから、白色沈殿は、添加した SrCl₂ 溶液の Sr²⁺と水中の SO₄²⁻が反応して生成した SrSO₄ であることが判明した。つまり、水中に SO₄²⁻が多く含まれる場合、Sr²⁺が CO₃²⁻よりも SO₄²⁻と優先的に反応してしまい、SrCO₃ 沈殿生成が阻害されたと考えられる。このことを確かめるために、SrCO₃ 沈殿除去後の上澄み液にさらに SrCl₂ 溶液を添加して、SrCO₃ が形成するかどうかを、海水の 10 倍の濃度に調製した人工海水で調べた。その結果、はじめに SrCl₂ を添加した時の一次沈殿の炭素収率が 24.3%、沈殿除去後の上澄み液に SrCl₂ を添加した時の二次沈殿の炭素収率が 17.1%となり、確かに、DIC が SrCl₂ と反応せず、溶存状態にあるために、炭素収率が低くなっていることが明らかになった。

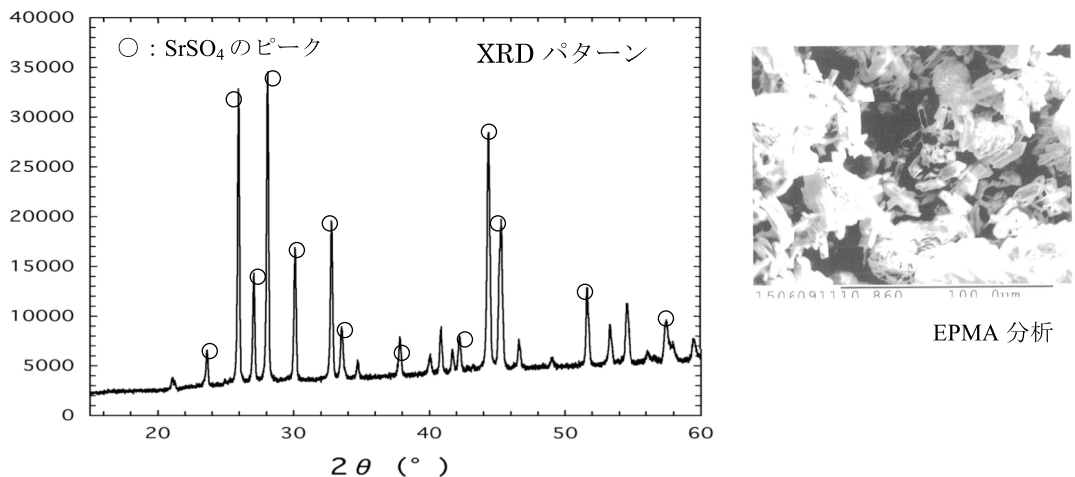


図3 リン酸と反応せずに残った白色沈殿の XRD パターンと EPMA 分析結果

図4に、 $\delta^{13}\text{C}$ 値と炭素収率の関係を示す。炭素収率が低くなるほど、 $\delta^{13}\text{C}$ は高くなる傾向が見られる。すなわち、炭素収率が悪いときは、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の低い炭素が溶存し、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の高い炭素が選択的に SrCO_3 沈殿になった状態であることが伺える。図4に、一次沈殿の $\delta^{13}\text{C}$ 値(-2.93‰)を矢印の始点に、一次沈殿と二次沈殿の炭素収率、それぞれの $\delta^{13}\text{C}$ 値(二次沈殿の $\delta^{13}\text{C}$ 値は-9.25‰)をもとに計算した一次沈殿、二次沈殿を合わせた $\delta^{13}\text{C}$ 値を矢印の終点で示した。このことから、まず $\delta^{13}\text{C}$ 値の高い炭素から沈殿形成し、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の低い炭素は溶存態として存在することがわかった。南ほか(2015)の RICE-W01~W08 の結果から、炭素収率が低い場合でも、 ^{14}C 値には影響がないと考えられるが、今後、人工海水よりもっと化学組成の単純な NaHCO_3 と NaSO_4 の2試薬の混合比率を変えた(C/Sを変化させて)水試料を用いて、炭素収率、 $\delta^{13}\text{C}$ 値、 ^{14}C 値を詳細に調べていく予定である。

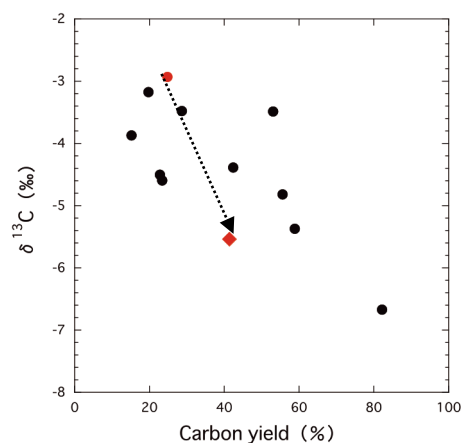


図4 人工海水を沈殿法によって処理したときの $\delta^{13}\text{C}$ 値と炭素収率の関係

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費「水試料の放射性炭素濃度の相互比較と前処理手法の検討: RICE-W プロジェクト(26340017)」の助成を受けて行なわれました。宇宙地球環境研究所の加藤丈典氏には、EPMA および XRD 分析に関してお世話になりました。

引用文献

- 南 雅代・高橋 浩・荒巻能史・太田友子・中村俊夫(2014a) 水試料の放射性炭素分析のための前処理法の比較検討. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXV, 171-179.
- 南 雅代・高橋 浩・荒巻能史・中村俊夫・國分(齋藤)陽子・伊藤 茂・和田秀樹(2014b) 水試料の ^{14}C ・ $\delta^{13}\text{C}$ 分析のための前処理法の比較検討. 第16回 AMS シンポジウム報告集, 56-60.
- 南 雅代・高橋 浩・荒巻能史・國分(齋藤)陽子・伊藤 茂・中村俊夫(2015): 水試料の ^{14}C 比較プログラム(RICE-W)-沈殿法の検討-. 名古屋大学加速器質量分析計業績報告書, XXVI, 132-137.
- 高橋 浩・南 雅代・荒巻能史・國分(齋藤)陽子・和田秀樹・中村俊夫・伊藤 茂・半田宙子・板木さゆり・坪井辰哉・松原章浩・西尾智博・山形秀樹(2016) 水試料の化学処理法による ^{14}C 比較プログラム(RICE-W)-経過報告-. 第17回 AMS シンポジウム報告集, 56-59.

日本語要旨

高い塩濃度の水試料(特に海水)を沈殿法で処理した場合、沈殿が生じなかったり、沈殿が生じても CO_2 が発生せず、炭素収率が低くなる。本研究においては、この原因を、人工海水を用いた検証により探った。その結果、高い Ca、Mg 濃度をもつ水試料の場合、 SrCO_3 沈殿が形成しにくくなり、炭素収率が低くなることがわかった。また、高い SO_4^{2-} 濃度をもつ水試料(海水)の場合には、 Sr^{2+} が CO_3^{2-} よりも SO_4^{2-} と優先的に反応し SrSO_4 沈殿を形成してしまい、 SrCO_3 沈殿生成が阻害されるために炭素収率が低くなることがわかった。したがって、高塩濃度の水試料を沈殿法で処理する場合は、炭素収率を上げるために、炭素を含まない水で希釈してから行うか、あらかじめ、沈殿形成を妨害するイオンを除去しておくことが必要と考えられる。炭素収率が低い場合は炭素同位体分別が生じており、 SrCO_3 沈殿の $\delta^{13}\text{C}$ 値は高く、溶存している炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値は低いことがわかった。RICE-W01~W08 の結果から、炭素収率が低い場合でも、 ^{14}C 値には影響がないと考えられるが、今後、 ^{14}C 値についても検討を行って行く予定である。