

## 日本標準海水のカルシウム成分について

日向野良治\*

### ON THE CALCIUM CONCENTRATION OF THE JAPANESE STANDARD SEA WATER

Ryoji Higano

*Received 15 October 1976*

#### Abstract

Calcium carbonate of sediments in the polyethylene bottles, which had contained 20 liters of sea water for 4 years since it had been collected in the area south of Honshu (Japan mainland), were analyzed.

The results of the analysis can be summarized as follows :

Calcium concentration of sea water in these bottles was decreased by 0.1% from the initial composition, and this decrease corresponded to 10 to 20 percent of variation in the ratio of calcium to chlorinity of sea water in the ocean.

Although this 0.1% decrease in the ratio of calcium to chlorinity makes the electric conductivity ratio lower for the salinity determination by use of a salinometer, this change is still the same order as the sensitivity of salinometer.

#### 1. ま え が き

海水の塩分を測定するには、硝酸銀溶液で、海水中のハロゲン（塩素・臭素）イオンを定量する“塩素定量法”が、「海洋探査のための国際委員会（1902年創立）」によって標準法として採用されている。

海洋の調査研究を目的として使用されるこの分析法では、全世界共通の標準を使用する必要があるので、1900年、コペンハーゲンで調製された原標準海水を基にして、Martin Knudsen の指導の下に検定された標準海水と比較されて塩素量が検定された海水（容量約 250 ml の硝子アンプールに封入された、いわゆるデンマークの標準海水）、（モナコ海洋研究所報告 No. 1047）が、各国において使用されて来た。

第2次大戦勃発当時、我国では、ヨーロッパとの運輸がとたえ、デンマークの標準海水の輸入がほとんど不可能になったので、学術研究会議測地学および地球物理学部海洋学分会内に、臨時に標準海水委員会が設立され（昭和16年1月）、昭和17年に最初の日本標準海水が作製された。以後、委員会の監督の下に、この作業が継続されて来た。

1960年代には、海水の状態方程式に関する国際会議が何回か開かれ、電気伝導度と塩分との詳しい関係や、塩素量と塩分との新しい関係が認められた（UNESCO 1965）。

\* 海象課海洋汚染調査室

現在、海水の塩分を求めるには、ほとんどの場合、標準海水と試水の電気伝導度の比較測定によっている。

その測定精度は、塩分として、 $\pm 0.003\%$ 程度であり、海水の組成の変化に基づく値のふらつきの領域に入る精密さである（海水の Ca/Cl 比および Mg/Cl 比には、0.5~1% の変化がみられる）。

海水中には、炭酸カルシウムのように、過飽和の成分も含まれている。したがって、海水を長期間硝子瓶に入れて置くと、必ず、瓶内壁に炭酸カルシウムが析出してくる。

日本標準海水の作製に際しては、有機物の酸化分解を待ち、組成の安定化を考え、海水採取後4~5年間保存されてから、逡過され、十分混合された後、100ml あるいは 200ml のアンプルに封入されている。

海水の貯蔵に硝子瓶を用いた頃は、海水と硝子との境界面付近では pH が高くなり、瓶内壁には、相当の炭酸カルシウムが沈殿したものと想像されるが、標準海水が塩素量としての標準にだけ用いられていた当時は、全く問題にならなかったはずである。しかし、近年、ほとんどの海洋調査機関は、電気伝導度法による塩分測定法（サリノメーター方式）を採用している。

若し、海水中のカルシウムが炭酸カルシウムとして沈殿するならば、同じ塩素量でも電気伝導度は下がるはずである。最近では、日本標準海水用海水の貯蔵には、ポリエチレン瓶が用いられているが、この場合でも、貯蔵中に炭酸カルシウムの沈殿が起る可能性がある。

昭和50年度の標準海水委員会で、その件について検討の必要性を提言した筆者を含めた3人が、実際の試料について検討するよう決められていたが、都合により、筆者1人で分析することになった。

## 2. 実 験

### 1) 試 料

1972年10月、気象庁の凌風丸によって採取された本洲南方（北緯30度，東経147度）の表層海水（塩分34.7‰）を20l ポリエチレン瓶63本に満たして貯蔵したうち、その2本について1976年5月に分析した。

### 2) 前処理

20l ポリエチレンの海水貯蔵瓶中の海水を静かに別の容器に移し、空になった瓶の内壁を0.5l の0.1%塩化アンモニウム溶液（アンモニヤ水で pH=8.3 に調節）で静かに4回洗った。

次に、容器の内壁を6規定塩酸（超特級）の50ml で洗い、更に、蒸留水50ml で洗った。

洗液を合わせて、固形水酸化ナトリウムで中和し、加熱後、水酸化鉄の沈殿を逡別した（逡紙 No. 1）

Table 1 Results of analysis of calcium carbonate deposited in the sea water storage bottle for preparation of Japanese Standard Sea Water

項 目	試 料	M/100 EDTA の消費量 ml	瓶内壁に析出した Ca, Mg 量	瓶内海水中の濃度減少率
Ca	瓶No.1 200ml 中50ml を使用	6.64	10.7 mg	$1.29 \times 10^{-3}$
	瓶No.2 200ml 中20ml を使用	2.08	8.34 mg	$1.01 \times 10^{-3}$
	M/100 Ca標準溶液 10ml を使用	(10.00, 10.01 滴定値)		
Mg	瓶No.1 200ml 中10ml を使用	0.05 (1.38—1.33)	0.24 mg	$0.94 \times 10^{-5}$
	瓶No.2 200ml 中20ml を使用	0.15 (2.23—2.08)	0.36 mg	$1.4 \times 10^{-5}$
	約5/100M Mg溶液2ml を使用	(12.23, 12.22 滴定値)		

濾液を 200ml 定容とし、カルシウム、マグネシウムの分析試料とした。

### 3) カルシウム、マグネシウムの定量

分析用試料の一定量を取り、5%シアン化カリウムの 2ml を加え、更に10%水酸化ナトリウム溶液を加えて pH=12.0 とした後、ドータイト NN を指示薬として、N/100 EDTA 溶液でカルシウムを滴定した。

マグネシウムの場合は、pH=10.0 とし、BT 指示薬を使用し、N/100 EDTA 溶液でカルシウム、マグネシウムを滴定し、カルシウム分を差引いた。分析値は表 1 に示した。

## 3. 検 討

海水の成分イオンの電気伝導度の分担率 (Kilho Park and wayne V. Burt 1965a) で、 $\text{Ca}^{2+}$  は 0.77%、 $\text{Mg}^{2+}$  は、2.7% であるから、炭酸カルシウム等の析出のために、カルシウムおよびマグネシウムの濃度減少 (表 1 に示す) に基づく電気伝導度の変化割合は、 $(0.77 \times 0.0013) + (2.7 \times 0.00001) = 0.0010\%$  即ち、 $1 \times 10^{-5}$  となる。

カルシウムと結合した炭酸イオンの影響については、複雑なので\*、ここでは Park 等 (Kilho Park and wayne V. Burt 1965b) の論文中の炭酸カルシウムの 2mmol の溶解で、電気伝導度が約 0.002 増加することを、逆向きに適用すると、カルシウム濃度が、約 0.01mmol 減少した貯蔵海水の電気伝導比は、0.00002 減少することになる。

一方、サリノメーターの測定感度は、 $\pm 3 \times 10^{-5}$  (電気伝導度比として) なので、炭酸カルシウム等の沈積に基づく塩分変化は、サリノメーターの測定感度と同じ程度とみることが出来る。

海水の塩分組成の中で、カルシウム成分については、深度と共に増加していることが分かり、若し、このカルシウムを酸性炭酸カルシウムであるとする、電気伝導度法で測定した塩分は、約 0.01% 増加することに相当する (UNESCO・1963) ことが述べられている。

筆者は、黒潮源泉海域から本洲南方海域までで、黒潮をまたいでの両海域と、その混合水域である黒潮の中で Ca/Cl 比の観測 (Cl 測定の精度に匹敵するよう器具の工夫とキレート逆滴定を採用) を実施して、陸側と沖側の水塊、あるいは、表層と中層以深の水で、0.5~1% の差のあることを経験している (日向野・1967)

角皆氏等は (角皆, 西村, 中谷. 1968, 角皆, 山崎, 西村・1971). 本洲, 北海道の東方海域や、日本の南極地域観測隊の往復航路筋および南極海等で集めた海水試料について分析して Ca/Cl 比を求め、水塊の指標としての有用性を明示しているが、Ca/Cl 比の変化幅は、約 1% である。

これらの Ca/Cl 比の変化の幅と、今回の標準海水用貯蔵海水のカルシウム濃度減少とを比較すると、後者は、前者の 1~2 割程度である。器壁面で pH 変化の起らないポリエチレン瓶でも、この程度のカルシウム濃度の変化は、貯蔵中の水温の変化に伴って、当然生じることであろうし、また、この事により、アンペア封入後の標準海水の塩類組成の安定性が増加したともみることが出来る。

## 4. あとがき

日本標準海水に用いるため本洲南方で採取される表層水は、採取後 4 年間、ポリエチレン瓶に貯蔵された場合

\* 海水中の炭酸イオンの減少があれば、炭酸物質間の化学平衡を保つように、重炭酸イオン濃度が変化するのであろう。海水に、食塩や炭酸ソーダを加えて、炭酸イオンの増加に対する電気伝導度比の変化を測定してみたが炭酸イオンの効果が負に出てしまった。これは、肉眼では検出し得ない炭酸カルシウムの生成に起因するものと考えている。CO<sub>2</sub> の増加に対する伝導度の減少については、溶液の粘性の変化等も考えられている。

瓶の内壁に炭酸カルシウムを析出する。この瓶内の海水のカルシウム成分の減少割合は、自然に海洋で起る変化量の1~2割程度である。

また、塩分測定の場合は、サリノメーターの感度と同程度、あるいは、それ以下であり、今回のテストでは全く問題はなかった。

塩素量の表示だけしかない標準海水が、現在では、塩分測定のための電気伝導度の標準として使用されているので、標準海水の塩類組成の安定性がその信頼性に影響する。したがって、深層水や底層水の塩分測定に関しては、今後もこのような検討は必要であろう。

かつて、筆者は、海水と電気伝導度の温度係数が等しく、かつ、純粋な物質として求め易いものを探したことがあったが、残念なことに、単一なものでは見当らなかった。

若し、安定な電気伝導度の溶液として、海水の代理となる二次標準溶液が作られるようになれば便利であると思う。

#### 参 考 文 献

Helge Thomsen Instructions pratiques sur la determination de la salinite de l'eau mer par la methode de titrage de Mohr-Knudsen. Bulletin de l'Institut Oceanographique N°1047 30, VII 1954 Monaco

UNESCO (1963). Second report of joint panel on the equation of state of sea water.

UNESCO (1965). Second report of the joint panel on oceanographic tables and standards. Unesco technical papers in marine science No. 4 1965.

Kilho Park and Wayne V. Burt (1965a). 海水の電気伝導度と塩分計 (その1), (英文), 日本海洋学会誌, 21巻2号

Kilho Park and Wayne V. Burt (1965b). 海水の電気伝導度と塩分計 (その2), (英文), 日本海洋学会誌, 21巻3号

日向野 (1967), フィリピン東方およびルソン海峡の化学成分について, "シンポジウム" 黒潮および隣接水域の化学 (昭和42年1月17日), 日本海洋学会誌 23巻2号1967

角皆静男, 西村雅吉, 中谷 周 (1968), 海水のカルシウムおよびマグネシウム含量とトレーサーとしてのカルシウム/塩素量比 (英文) 日本海洋学会誌 24巻4号

角皆静男, 山崎忠茂, 西村雅吉 (1971), 南極海におけるカルシウム (英文) 日本海洋学会誌 27巻5号