

## H<sub>2</sub>O-NaCl系の低温相変態 -海水の過冷却現象-

### The phase transition of H<sub>2</sub>O-NaCl system at low temperature - The supercooling phenomena of seawater -

遠藤 将一<sup>1)</sup>・金島 和哉<sup>1)</sup>・地下 まゆみ<sup>1)</sup>・松尾 隆祐<sup>2)</sup>

Shoichi ENDO<sup>1)</sup>, Kazuya KANESHIMA<sup>1)</sup>, Mayumi JIGE<sup>1)</sup>,  
and Takasuke MATSUO<sup>2)</sup>

純水と NaCl を溶かした塩水について低温で示差熱分析 (DTA) を行った。すべての試料について極端な過冷却現象が見られた。高純度水は $-30^{\circ}\text{C}$ で、水道水は $-20^{\circ}\text{C}$ で氷った。100g の高純度水に NaCl を 30g まで溶かした塩水を冷却した場合には氷は徐々に析出しないで、過冷却された共晶点で一気に (氷+溶液) となり、さらに低温で、その溶液が (氷+NaCl $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O) の混晶として析出する 2 段階変化を示した。しかし、その後の昇温では 2 成分の共晶点をもつ相図通りの温度で連続的に溶液に戻った。海水から海氷はできにくく、逆に融けて海水に戻るの簡単であることがわかった。

#### 1. 地球温暖化と海水

“地球温暖化にともない世界中の山岳氷河はほぼ例外なく、溶けつつある。しかも、その多くが急速な勢いで。ここには耳を傾けるべきメッセージがある”。これは元アメリカ副大統領アル・ゴアが「不都合な真実」<sup>(1)</sup>で警告した文章である。同書中の、スイス・ベルニナ地方にある有名なチェルバ氷河の消失を図 1 に示す。山岳に限らず、南極、北極、グリーンランドなどの極地方でも急速な変化が起きている。ケンブリッジ大学の P. ワダムズ教授は“北極海で観測された海氷のほとんどは凍結してから 1 年未満の氷。氷塊の蓄積がほとんどない状態だ”と発表し、“夏季の海水は 20 年後にすべて消滅する可能性がある！”という衝撃的な報告書をまとめた<sup>(2)</sup>。氷河・海氷の消失は地球規模での水不足、海面上昇、生態系の混乱を始めとする様々な災難をもたらす。



図 1. アルプス氷河の後退<sup>(1)</sup>: 1910年(左)、2001年(右)

そもそも水が冷えて  $0^{\circ}\text{C}$  以下になったときにどのように氷るのか、過冷却が起きるといわれるがどの程度だろうか？ それを日常生活で目にすることはほとんどない。食塩 (NaCl) などの塩類を大量に溶かし込んでいる海水の場合はどうなのだろうか？ 上記の地球温暖化の問題にからんで少しは役に立ちそうなことが得られないかを、動物・環境システム学科に設置されている熱分析装置を使って 4 年生の卒業研究として行った。

連絡先：遠藤将一 sendo@cis.ac.jp

1) 千葉科学大学危機管理学部動物・環境システム学科  
Department of Animal and Environmental System,  
Faculty of Risk and Crisis Management, Chiba  
Institute of Science

2) クラーク記念国際高等学校大阪キャンパス  
CLARK Memorial International High School, Osaka  
Campus

(2010年09月30日受付, 2010年12月16日受理)

#### 2. 海水中の塩分<sup>(3)</sup>

海洋の水は地球上に存在する天然水の 99% にあたり、地球表面の 70% を占める。標準の海水には約 3.5% の塩類が溶けており、このうち Na<sup>+</sup>イオンは 1.065%、Cl<sup>-</sup>イオンは 1.898% である。他にも K<sup>+</sup>、Br<sup>-</sup> など様々な +、- イオンが含まれている。海水を濃縮していくと多いイオン同士である Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> が結びついた食塩 NaCl が一番多く析出してくる。その量は元の海水の 2.7~2.8% といわれる。

### 3. H<sub>2</sub>O-NaCl 状態図<sup>(4,5)</sup>

化学工業では混合溶液を蒸発濃縮したり、あるいは、熱い濃い溶液を冷やして結晶を析出させることがよく行われる。このように液体から固体が析出するような変化を相変化あるいは相転移という。ある組成と温度のときに存在する液体と固体の関係を図に表したものが状態図あるいは相図と呼ばれる。相図が一旦作られると、どんな結晶がどれだけの量析出するかが簡単な図計算によって求められて大変便利になる。

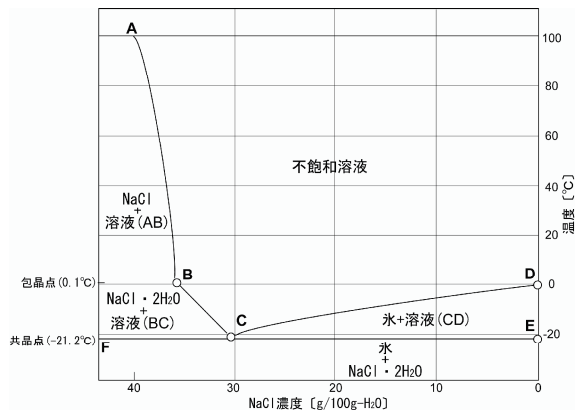


図 2. H<sub>2</sub>O-NaCl 系の相図

今回、NaCl を溶かし込んだ水の実験を行う際に基準とした相図を図 2 に示す。このような図はそれぞれの温度で水 100g 中にどれだけの固相が溶けるか、その最大 g 数（多相平衡値）を測って求められるが、平衡値に達する時間は場合によって違い、時には数日から数週間を越える大変な根気を必要とする。塩の種類によっては過飽和になりやすく、平衡値がなかなか得られないことがあるといわれる。

## 4. 実験法

### 4.1 示差熱分析

相変化（相転移）が起きているか否かを検出するための方法はいろいろあって、通常は対象とする試料の性質（物性）にもっとも敏感なものが使われる。ここでは、相転移を原理的に規定する熱力学に基づいて、相転移の際の熱の出入りを検出した。氷が溶けるためには周囲から熱を奪い、逆に、氷が氷るときに発熱する。このいわゆる融解の潜熱の検出には通常、示差熱分析法という方法が用いられる。よく知られているように、この方法は図 3(左)のように温度可変の環境中に試料と温度によって相転移しない基準物質を並べて配置し、熱電対によってそれぞれの温度（試料： $T_s$ 、基準物質： $T_r$ ）を測定する。時間とともに昇温すると、ある温度で試料が融けだし、すべてが融け終わるまで

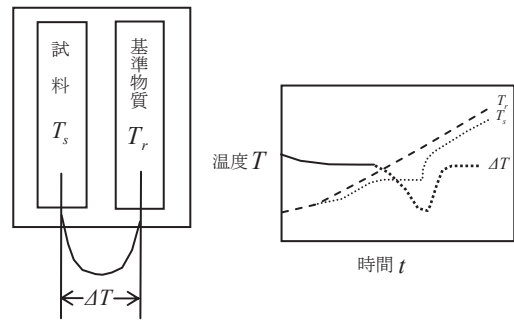


図 3. 示差熱分析法の原理

試料の温度  $T_s$  は一定（融点）となる。右図のように、もし  $\Delta T = T_s - T_r$  をプロットするとこの変化は  $T_s$  に比べて非常に大きくなり、融解現象の検出が極めて容易になる。他にも、蒸発、結晶構造相転移など熱の出入りを伴う変化の研究によく使われる。本実験で用いた示差熱分析（DTA）装置はリガク DSC8230 である。

### 4.2 試料

用いた試料は Milli-Q で精製した高純度水 100g にそれぞれ 2.8、10.0、15.0、20.0、25.0、27.5、30.4、33.0、33.75、34.125、34.5g 近傍の NaCl を精確に秤量して、常温で溶かし込んだ不飽和溶液である。他に、比較のために銚子市水道水と名洗海岸で採水した海水を用いた。これらをマイクロシリンジでアルミニウム製の容器（パン）に約 1mg 注入した後、蓋をしてかきめた。

### 4.3 温度変化

測定の際の温度変化は、常温以上は装置に内蔵してある電気炉で、常温以下は液体窒素が気化した窒素ガスで冷却した。温度変化の割合を最初に純水で 1~5°C/分の範囲でいくつか試してみたがあまり結果に違いがなかったので、測定ではすべて ±5°C/分 で変化させた。まず常温から -50°C ~ -80°C まで冷却し、その後 +80°C まで加熱しながら測定した。

## 5. 実験結果と考察

### 5.1 高純度水 (NaCl = 0) と銚子市水道水

まず、NaCl を含まない高純度水の測定結果（図 4（右上））を例にして図の見方を説明する。横軸（温度軸）に沿って冷却していくと 0°C ではなにも起こらず、はるか低温の -30°C 付近で氷結に伴う発熱ピークが現れ、顕著な過冷却現象が見られた。その後で昇温すると今度はほぼ 0°C で吸熱ピークが見られ、氷が融解して水に戻った。相図（図 2）の右側の D 点と一致する。

次に、銚子市水道水の結果を図 4（右下）に示す。過冷却度はやや小さく、-20°C までに氷った。この差は水道水

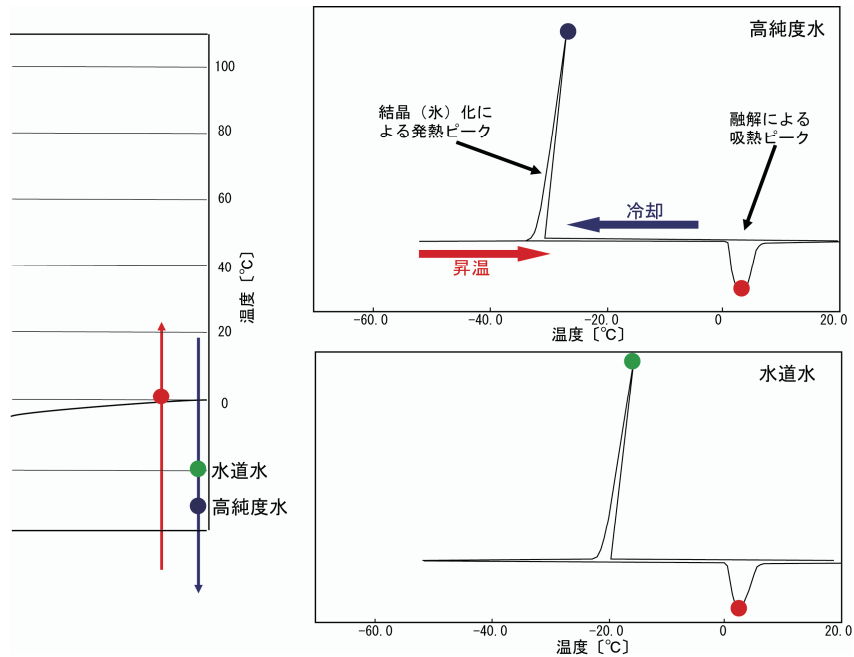


図4. 高純度水 (NaCl = 0) と銚子市水道水の比較. 冷却時に生じる鋭いピークが右に傾いているのは、突発的に起こる結晶化の発熱によって、冷却中にもかかわらず試料温度が上昇するからである. 図6と7でも同様である.

の不純物に帰せられよう。

### 5.2 0 g < NaCl < 30.4 g (H<sub>2</sub>O=100g に対して)

示差熱実験のデータと順番が逆になるが、相図を用いてこの場合の結果を先に説明する。

まず、基礎となる二成分の共晶型と呼ばれる相図(図5(左))を説明する。図中の“溶液”を冷却すると、まず  $T_1$  から A 成分の結晶を析出しながら溶液の成分が次第に B の多い方へ変わって行く。さらに冷却が進んで共晶温度  $T_3$  に達すると(結晶 A と結晶 B)の混じったものを析出して液体は無くなる。昇温では逆のことが起こって元

## 0g < NaCl < 30.4g

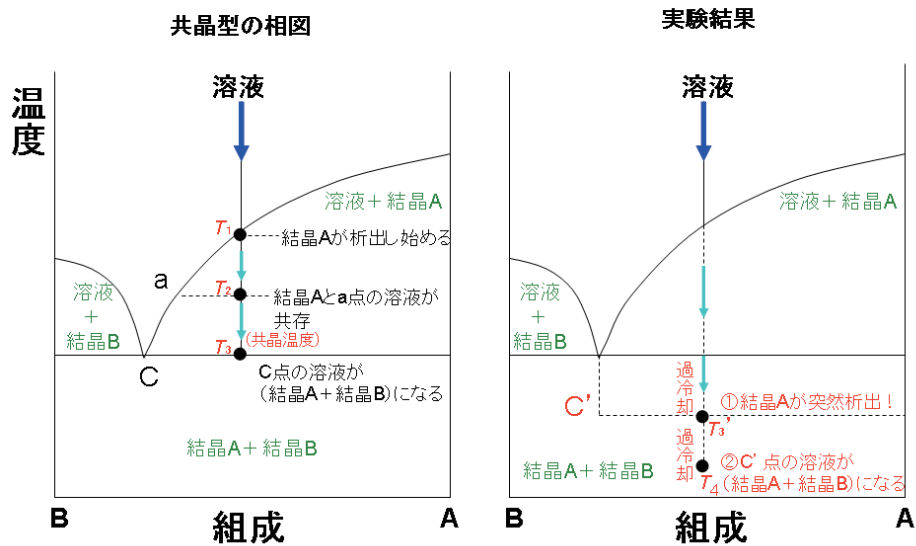


図5. 相図による 0 g < NaCl < 30.4 g の結果の説明

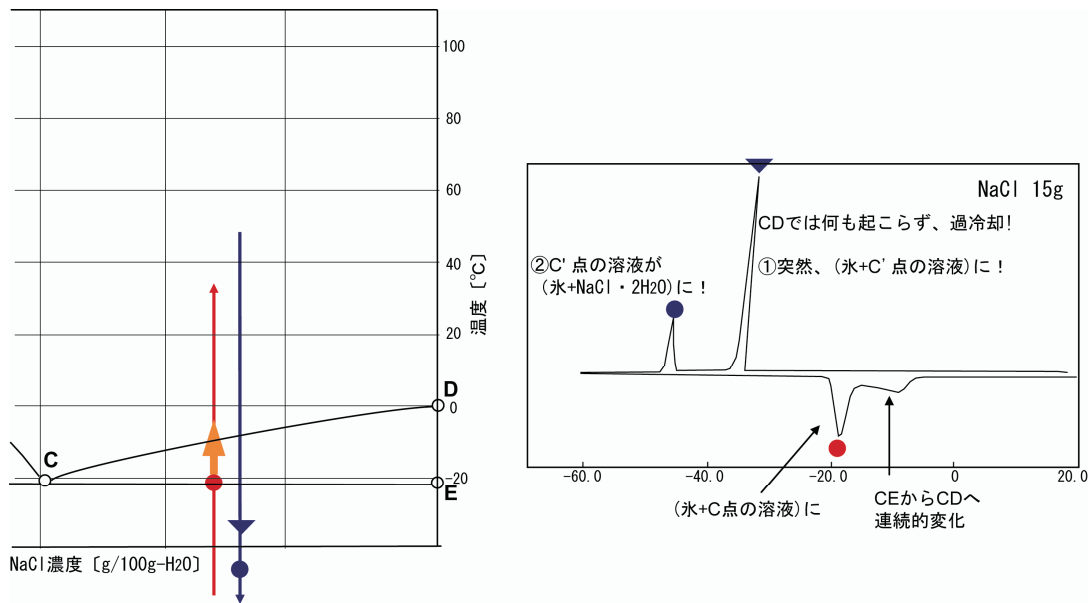


図 6.  $0 \text{ g} < \text{NaCl} < 30.4 \text{ g}$  の実験結果

の不飽和溶液に戻る。以下に示す実験結果はこの様になる筈だった。ところが、予想と違って図 5 (右) のようになった。すなわち、 $T_1$ 、 $T_2$ はおろか共晶温度  $T_3$  を過ぎてても結晶 A (氷) は析出せず、過冷却された共晶温度  $T_3'$  に相当するところで結晶 A (氷) が突然現れた。さらに、より低温  $T_4$  で残っていた溶液 ( $C'$ ) から (結晶 A と結晶 B (塩化ナトリウム二水和物) ) の混晶が一気に析出した。

上記の説明の根拠となった、NaCl を 15g 溶かしたものの実験データを図 6 に示す。温度が CD 曲線を過ぎてても結晶 A (氷) が徐々に析出することではなく、① CE よりも低温で氷が突然現れ、② さらに低温で残っていた溶液から (氷+NaCl・2H<sub>2</sub>O) の混じりあった結晶が析出した。

昇温では、-21°C の直線 CE で (氷+溶液) に戻った後、曲線 CD に向かって氷が溶液に戻る連続的な変化が見られた。図 6(左) の共晶型の相図通りである。

### 5.3 海水及び海水と等量 (2.8g) の NaCl を含む高純度水

定性的には 5.2 と全く同じ現象が観察された。しかし、海水の方が NaCl を含んだ高純度水に比べて、冷却のときの氷の析出が 10°C 以上高目であった。海水に含まれている他の塩類の効果であろう。CE から CD への戻りは相図通りにやはり連続的であった。

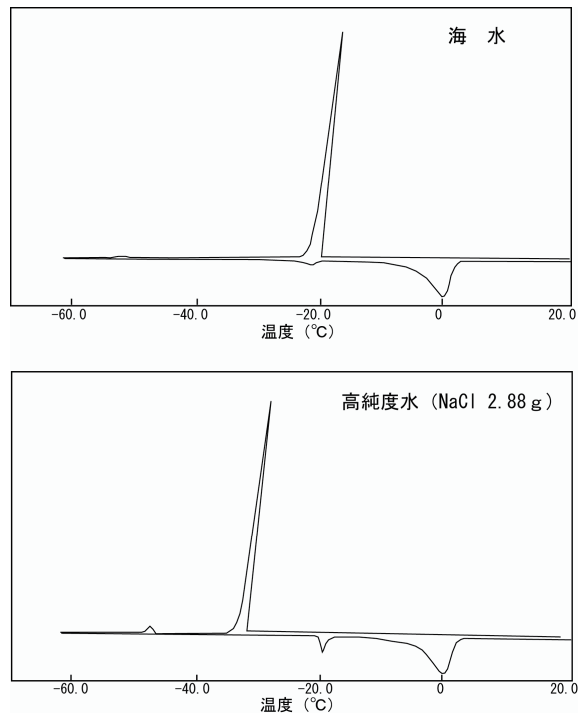


図 7. 海水 (上) と高純度水に NaCl (2.8g) を溶かした高純度水 (下)

## 6. まとめ

NaCl を含む、あるいは含まないにかかわらず、氷のでき方には予想を越える過冷却現象が観測された。

100g の H<sub>2</sub>O 中に NaCl を 30g まで溶かした試料については氷は徐々に析出するわけではなく、過冷却された温度

で突然、2段階的に析出することがわかった。一方、昇温での液体への戻りに関しては完全に共晶点をもつ 2 成分系の相図通りであった。塩分を含んだ水溶液が氷するには大変な過冷却が必要だが、逆はそうではない。

本稿の成果を海氷に及ぼす温暖化の影響の研究にどのように取り入れるかは今後の課題であるが、海氷はできにくい、しかし、一旦できた海氷は融けやすいとは言えるだろう。また、図 4 の説明文で述べたが、氷の生成による発熱のために冷却中であるにもかかわらず試料の温度が上昇したように、融解の潜熱が他の物質に比べて桁違いに大きいことを実感した。地球には水が多量にあり、しかも融点が適当であるために気候の調節に大きな役割を果たしているといわれるのもっともである。

なお、本実験に関連する文献を探したが、海水の氷り方についての具体的な実験報告を見つけることができなかったことを付記しておきたい。

#### 参考文献

- (1) アル・ゴア(枝廣淳子訳)：不都合な真実、ランダムハウス講談社、2007.
- (2) 日経エコロジーレポート 2010年01月18日.
- (3) 北野 康：水の科学、NHK ブックス 92、1989.
- (4) 岡 俊平：塩類の相律、日本海水学会誌 **25**(2), 163-175(1971).
- (5) W. F. Linke and A. Seidell: Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, Vol. II, pp. 958-959, American Chemical Soc. (1965).