

# 水溶液中の二酸化炭素、炭酸イオンのプロトン および $^{13}\text{C}$ 炭素 NMR による研究

化学技術部  
材料技術部 ナノ材料チーム

深澤 宜行  
上元 好仁  
吉岡 謙  
藤井 寿  
奥田 徹也

気体の二酸化炭素と水中の二酸化炭素、ならびに種々の金属炭酸水溶液中の重炭酸イオン、および炭酸イオンの状態をプロトンおよび  $^{13}\text{C}$  炭素の NMR の測定を行った。この中で、特に炭酸カリウムは比較的高い濃度まで水に溶け、また pH の変化も示すので、金属炭酸塩の水溶液の代表としてプロトンおよび  $^{13}\text{C}$  炭素の NMR 化学シフトの詳細な測定を行った。この溶液のプロトン NMR 化学シフトは測定濃度範囲で直線を示した。プロトン化学シフトに対しては pH が 11 以下でプロトン化学シフトの変化はほとんどなく、それ以上で変化が大きかった。 $^{13}\text{C}$  炭素 NMR 化学シフトは、気体の二酸化炭素と水に溶解した二酸化炭素でそれぞれ 125.61 ppm と 125.53 ppm でほとんど同じであった。重炭酸イオンは 160 ppm~163 ppm に、炭酸イオンは 168 ppm~169 ppm に観測された。炭酸水溶液の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルからは  $\text{H}_2\text{CO}_3$  の炭酸分子の存在は確認できなかった。

キーワード：二酸化炭素、重炭酸イオン、炭酸イオン、水溶液、炭酸カリウム、pH、プロトン、炭素  $^{13}$ 、NMR、化学シフト

## 1 はじめに

近年、二酸化炭素は地球環境規模の温暖化の問題の物質である<sup>1)</sup>。大量の二酸化炭素の発生が、生体系の循環で対応できなくなっている結果である。二酸化炭素の対策を考える上で、水に溶けた分子の状態を調べることが必要と思われる。二酸化炭素の海水等の水への溶解の研究は以前から行われているが、多くは、炭酸イオンや重炭酸イオンの解離平衡状態を対象にしている<sup>2)</sup>。

ところで、二酸化炭素の水への溶解は水との相互作用として調べる上で、水の中での二酸化炭素や炭酸イオンの存在状態は非常に重要と考えられる。水の中での二酸化炭素や炭酸イオンの存在状態をそのままの状態を観測するのに NMR スペクトルが有効と考えられる。

重炭酸イオンや炭酸イオンの存在についての報告は多いが<sup>3)</sup>、その状態を  $^1\text{H}$  NMR により調べている例は見あたらないし、気体の二酸化炭素や水中の二酸化炭素あるいは炭酸イオンの  $^{13}\text{C}$  炭素の天然存在量での  $^{13}\text{C}$  NMR による研究は少ない。 $^{13}\text{C}$  NMR の研究が始まった当初には  $^{13}\text{C}$  炭素濃度を上げた化合物で行なわれ、その後は FT-NMR ( $^{13}\text{C}$  共鳴周波数 25 MHz) での結果が報告されている<sup>4)</sup>。それら化合物の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル化学シフトの精度は 0.2 ppm である。その後のより正確な化学シフトの報告は未だされていない。

本研究では自然存在状態で、気体の二酸化炭素、水中における二酸化炭素、重炭酸イオン、炭酸イオンのプロトンおよび  $^{13}\text{C}$  NMR の化学シフトと水溶液中での状態を調べた結果を報告する。

## 2 実験

測定に使用した試薬は炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸カルシウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウムでいずれも特級である。炭酸ガスは純度 99.9% のものを使用した。

これらの化合物は飽和溶液の濃度に調製した。炭酸カリウムについては 0 m (m : mole/kg $\text{H}_2\text{O}$ ) から飽和濃度まで、適当な濃度に調製し、測定試料とした。調整した試料は NMR 試料管 (Willmad 製の直径 5 mm grade A) に一定量をいれ、これに TMS 入りの球付きキャピラリーを外部基準としてセットし、測定に供した。測定温度は  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  で行った。これら試料のプロトンおよび  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル測定は同じ試料で行った。また、気体状態での二酸化炭素の測定を行った。測定試料は二酸化炭素で十分に試料管内をパージし、その後  $2 \sim 3 \text{ kg/cm}^2$  で耐圧キャップ付きの NMR 試料管に充填した。この時、液体での化学シフト基準に使用した TMS 入りの球付きキャピラリーを試料管の中に入れた。

表1 種々の炭酸塩の各濃度における水素および13炭素NMR化学シフト。

測定化合物	CO <sub>2</sub> (aq)	CO <sub>2</sub> (gas)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> )HCO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaHCO <sub>3</sub>
δ <sub>cor,H</sub> / ppm	4.915	—	4.933	4.910	—	4.988	5.457	5.488	4.966
δ <sub>cor,13C</sub> / ppm	125.53	125.61	168.46	161.33	160.06	169.06	162.79	163.31	161.19
					124.86		162.67	163.16	
							166.62	166.53	
濃度 / mole · kg <sup>-1</sup>	飽和	~3 atom	3.65	1.05	1.05	1.71	1.99	7.57	0.50

溶液の水素イオン指数の測定は東亜電波工業製のpHメータ(HM-60S)を使用し、pH電極GSP-5125を用いて測定した。

1H NMR スペクトルの観測は共鳴周波数400 MHz、観測周波数幅8000 Hz、観測データポイント32 K、13C NMR スペクトル観測は共鳴周波数100 MHz、観測データポイント32 K、観測幅27000 Hzで行った。NMR スペクトルの分解能は水素および13炭素でそれぞれ、0.25 Hz (0.000625 ppm)、0.84 Hz (0.008 ppm)である。プロトンおよび13C NMR 化学シフトはTMS入りの球付きキャピラリーによる外部基準法で測定した<sup>9)</sup>。

### 3 結果と考察

測定した各炭酸イオン、重炭酸イオンならびに水中ならびに気体の二酸化炭素の磁化率補正した1Hおよび13C NMR 化学シフト(表中のδ<sub>cor,H</sub> およびδ<sub>cor,13C</sub>)を表1に示す。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、KHCO<sub>3</sub>、CaHCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の水溶液と炭酸ガスの13C NMR 化学シフト測定を中心に行ったが、炭酸カリウム以外は飽和溶液濃度が低いため濃度変化に対する13C NMR の化学シフトの詳細なデータは得られなかった。測定した各溶液のプロトンNMR の化学シフトは表1に示している。純水の25°Cでの化学シフトは4.865 ppmで、いずれの溶液も低磁場側にシフトする結果が得られた。ナトリウムやカリウムの塩化物水溶液の化学シフトは0.05 ppm/mで<sup>9)</sup>、これらに比べやや大きい。低磁場へのシフトは陽イオンの影響が大きいと思われる。

気体の二酸化炭酸と水に溶解した二酸化炭酸の13C NMR 化学シフトはそれぞれ125.61 ppmと125.53 ppmでほとんど同じであった。他の報告<sup>6)</sup>より1.3 ppm低磁場に観測された。また、炭酸カリウムは1本のピークのみで168.46 ppmで、1Mの重炭酸ナトリウム水溶液に塩酸を加え、pHを7以下にし、二酸化炭素を発生させた状態では160.06 ppmと124.86 ppmに2本ピークを観測した。

同じ液の塩酸を加える前は161.33 ppmの1本のピークのみであった。炭酸ナトリウムの飽和水溶液は169.06 ppmであった。炭酸カルシウムは溶解度が低いため13C NMR

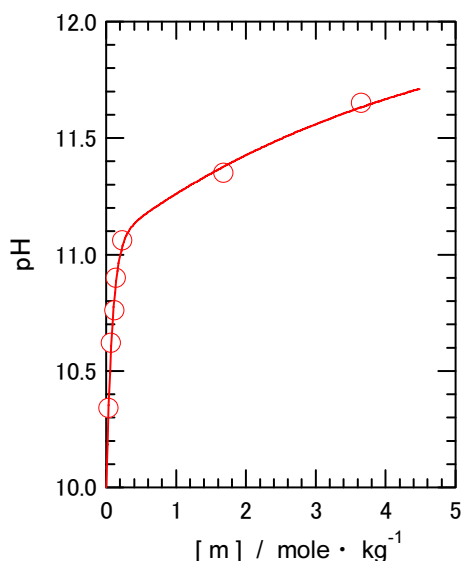


図1 炭酸カリウム濃度 [ m ] に対する水素イオン指数 pH との関係

のピークは測定できなかったが、重炭酸カルシウムは161 ppmに観測された。この状態の重炭酸イオンは重炭酸ナトリウム水溶液で観測された結果に近いものであった。

一方、炭酸アンモニウムおよび重炭酸アンモニウムでは3本の13C NMR 化学シフトが観測された。特に、重炭酸イオンと考えられるピークはいずれの溶液においても2本観測されている。測定した範囲では、アンモニウム塩に限った現象のようで、アンモニウムイオンが関係している様であるが、2本存在する理由は現在のところ原因は良く分からない。

これらの結果から、各種の炭酸塩の水溶液中の重炭酸イオンならびに炭酸イオンは異なる化学シフトを示し、それぞれ160 ppm~163 ppmと168 ppm~169 ppmに観測された。炭酸イオンが重炭酸イオンより低磁場に観測されたのは炭酸イオンの炭素の電子密度が小さいことを示している。

気体と水中のCO<sub>2</sub>はほぼ同じに観測され(それぞれ125.61と125.53 ppm)、水溶液中におけるH<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の炭酸分子の存在は確認できなかった。Pattersonの測定結果<sup>7)</sup>より、重炭酸イオンは0~2 ppm低磁場側に、炭酸イオンは1~2 ppm高磁場側に観測された。

### 3. 1 炭酸カリウム水溶液のpHと<sup>1</sup>H NMR化学シフト

炭酸カリウムは溶解度が高く、他の炭酸塩より水素ならびに<sup>13</sup>C NMR スペクトルの観測が可能であったので、炭酸塩の水溶液の代表として、これら測定を行った。炭酸カリウムの飽和水溶液濃度は3.65 mで、この飽和濃度から0 mの濃度の範囲に対するpHと<sup>1</sup>H NMR スペクトルを測定した。

図1に炭酸カリウム濃度に対する水素イオン指数pHとの関係を示す。炭酸カリウム濃度が0.2 mまでのpHの変化は大きく、これ以降の濃度でのpHの変化は緩やかなものとなった。炭酸カリウム水溶液がアルカリ性を示しているのは、炭酸イオンCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>が弱酸で水の中で重炭酸イオンHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>との間に以下の解離平衡を起こしていることによる<sup>8)</sup>。



炭酸カリウム濃度が0.2 m以上では炭酸イオンのプロトンに対する親和性が小さくなっていることを示している。

炭酸カリウム水溶液の<sup>1</sup>H NMR スペクトル化学シフトの結果を図2に示す。炭酸カリウム水溶液の<sup>1</sup>H NMR スペクトルは主に水の水素を観測している。炭酸カリウム水溶液の濃度に対する<sup>1</sup>H NMR 化学シフトは低磁場側への直線的な変化を示した。化学シフトが低磁場側へのシフトを示しているのは、この溶液中の水素、すなわち水分子の水素の電子密度が減少していることを示している。

塩化カリウム等の金属塩水溶液の<sup>1</sup>H NMR スペクトルは濃度変化に対して化学シフトを起こすことは知られている<sup>9)</sup>。直線的な変化を示す塩溶液も多い。この研究での炭酸カリウム水溶液のモル化学シフトは0.0735 ppm/moleであった。カリウムイオンやナトリウムイオンのモル化学シフトはいずれも高磁場側へのシフトを示していて、約-0.05 ppm/moleである。炭酸カリウム水溶液のモル化学シフトが正の値を示していることは、カリウムイオンの水に対する化学シフトの影響が炭酸イオンの影響より大きいことを示している。この影響は炭酸イオンかあるいはこのイオンが弱酸性のため、重炭酸イオンとの解離平衡による水酸イオンの生成による影響が加わった結果と考えられる。

図3に炭酸カリウム溶液のpHに対する<sup>1</sup>H NMR 化学シフトをプロットした結果を示す。炭酸カリウム溶液のpHが11付近までは化学シフトは4.93 ppmから4.95 ppmと、ほとんど変化を示していないが、pH 11以上では急激な変化を示している。炭酸カリウム濃度に対して化学シフトは直線的な変化であるが、pH に対しては明らかに異なる挙動を起こしている。炭酸カリウム溶液の化学シフトがpHに対して大きく増加を始める11付近で、この溶液の状態に何らかの変化が起きていることを示唆していると考えられ

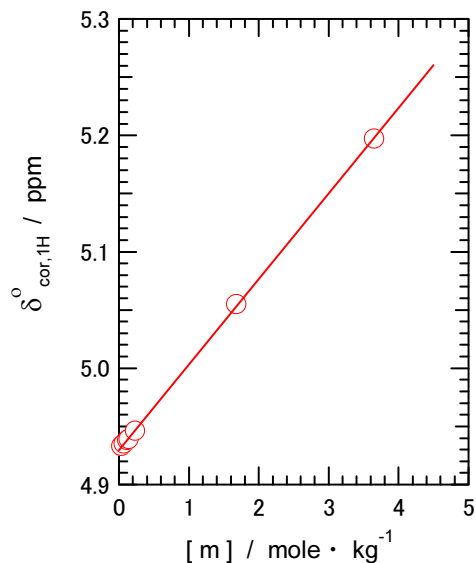


図2 炭酸カリウム濃度 [ m ] に対する <sup>1</sup>H NMR 化学シフト δ°<sub>cor,1H</sub>

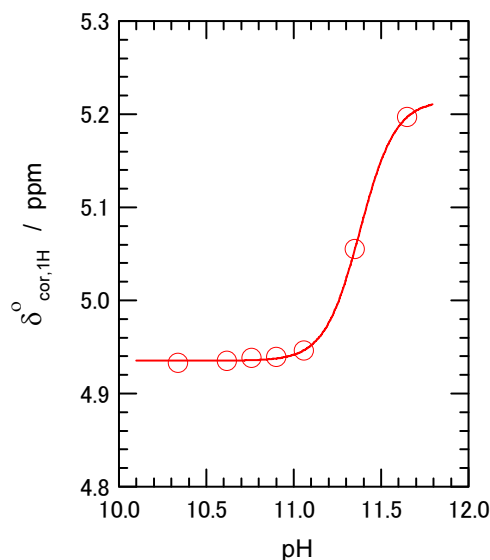


図3 炭酸カリウム溶液の pH に対する <sup>1</sup>H NMR 化学シフト δ°<sub>cor,1H</sub>

る。炭酸カリウム溶液中で、状態変化を起こすと考えられる溶液成分は水分子と炭酸イオンである。水分子は炭酸カリウムの溶解によりカリウムイオンへの配位と炭酸イオンによる水分子間の水素結合に入り込みにより、それぞれ水の構造が破壊される<sup>10)</sup>。このことによるpHの変化は濃度との間に一定の関係、例えば直線関係等を示すことが考えられる。図1での0.2 mまでのpHの変化は、前に述べた炭酸カリウムの溶解に伴い、カリウム、炭酸イオンによる水の構造への直接の影響を示している結果と考えられる。このことについては、重炭酸イオンから炭酸イオンへの解離によることが考えられるので、<sup>13</sup>C NMR スペクトルの以下の節で論じる。

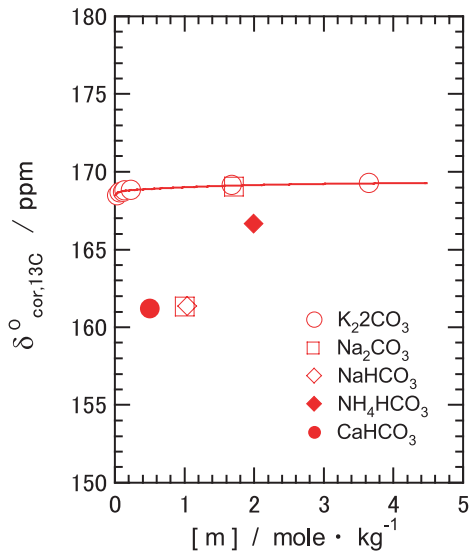


図4 種々の炭酸塩濃度 [ m ] に対する  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフト  $\delta_{\text{cor},^{13}\text{C}}^{\circ}$

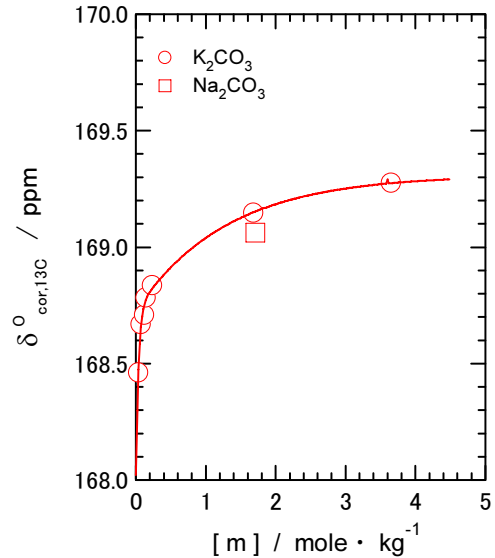


図5 炭酸カリウム濃度 [ m ] に対する  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフト  $\delta_{\text{cor},^{13}\text{C}}^{\circ}$

### 3. 2 炭酸塩水溶液の $^{13}\text{C}$ 炭素 NMR 化学シフト

各種炭酸塩の水溶液と炭酸ガスの  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル化学シフトは炭酸カリウムが飽和水溶液濃度 3.65 m で、0 m からこの濃度範囲で測定した pH に対する  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトの結果を図4, 図5に示す。

炭酸カリウム水溶液の  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトについては濃度変化を, その他については飽和濃度における値を示している。炭酸カリウムと炭酸ナトリウムは 168 ppm ~ 189 ppm と最も低磁場であるが, 重炭酸塩の重炭酸ナトリウム, 重炭酸アンモニウムおよび重炭酸カルシウムは 162 ppm であった。二酸化炭素と炭酸水は約 126 ppm で, 36 ppm の高磁場側に観測されている。炭酸イオン, 重炭酸イオンのいずれも, 二酸化炭素に比べ, 炭素の電子密度は減少をしていると考えられる。

炭酸カリウム水溶液の  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトは 0.2 M 付近まで, 大きく低磁場シフトし, その後は緩やかに低磁場にシフトをしている (図4)。炭酸ナトリウムの飽和溶液は, 炭酸カリウムと同じ濃度では, ほぼ同じ化学シフト値を示した。

一方, pH に対する  $^{13}\text{C}$  化学シフトの変化は, pH が 10.6 以下と 10.6~11.1 および 11.3 以上とに分けられる。特に 11.1 と 11.3 の間は化学シフトの急な変化がおきていることが示唆されている。

炭酸の解離平衡と  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトを同じ pH のスケールでみるために, pH が 10~12 の範囲での, 重炭酸イオン,  $\text{HCO}_3^-$  と炭酸イオン  $\text{CO}_3^{2-}$  の解離平衡の計算結果を図7に示す。  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフトが pH=11.2 で大きく変化しているのは, 重炭酸イオンがほとんど炭酸イオンに変化したところと一致している。前の,  $^{13}\text{C}$  NMR 化学

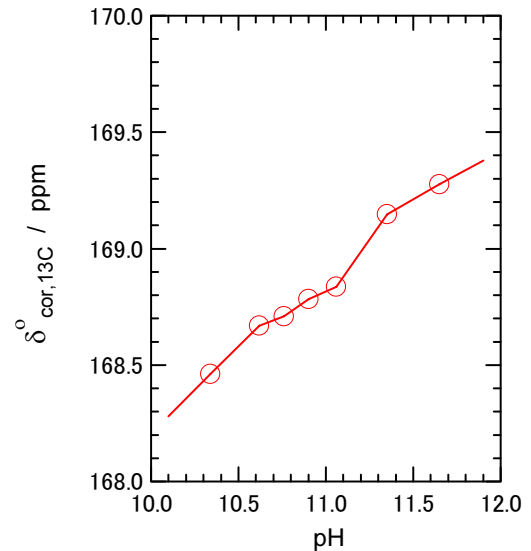


図6 炭酸カリウム水溶液の pH に対する  $^{13}\text{C}$  NMR 化学シフト  $\delta_{\text{cor},^{13}\text{C}}^{\circ}$

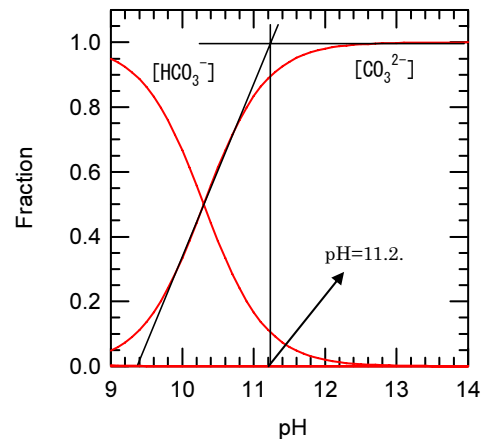


図7 pH に対する重炭酸イオンと炭酸イオンの解離平衡における各イオンの濃度分率

シフトのpHとの関連は、pHが10.6以下のところは重炭酸イオンが多いところで、10.6~11.2は炭酸イオンが増加する領域で、11.2以上は炭酸イオンのみの領域と一致する。1H NMR 化学シフトからはpHが11.2付近以上と以下の領域とに分かれたデータが得られたが、これは水溶液中の水分子の状態の、pHを通しての1H NMR 化学シフトへの影響として得られた。これに対し、13C NMR 化学シフトのデータは溶液中の炭酸イオン種に関係した分子状態の違いが観測され、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>と炭酸イオンCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の解離平衡と一致する結果が得られた。

#### 4 まとめ

気体の二酸化炭素と水中の二酸化炭素の13C NMR 化学シフトからは同じ化学状態と考えられる結果が得られた。炭酸分子H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の存在は観測できなかった。炭酸カリウム水溶液のpHに対する1Hおよび13CのNMR 化学シフト変化はHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>と炭酸イオンCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の解離平衡の計算と良く一致する結果が得られた。

#### 文 献

- 1) R. A. Houghton and G.M.Woodwell ; *Scientific American*, **260**(4), 36-44 (1989).
- 2) C. B. Andersen ; *J. Geosci Ed.*, **50**(4), 389 (2002).
- 3) Kruus and Keith C. Lee ; *Can. J. Chem.*, **60**, 1000-1006 (1982).
- 4) J.B.Stothers ; "Carbon-13 NMR Spectroscopy", pp.303-304, Academic Press (1972).
- 5) K. Momoki and Y. Fukazawa ; *Anal. Chem.*, **62**(15), 1665-1671 (1990).
- 6) R. Ettinger, et. al ; *J. Chem. Phys.*, **33**, 1597 (1960).
- 7) A. Ptterson, Jr. and R. Ettinger; *Z. Elektrochem.*, **64**, 98 (1961).
- 8) H. F. Walton ; "Elementary Quantitative Analysis" p.180 (19xx), Prentice Hall, Inc.
- 9) J. W. Emsley, J. Feeny, and L .H. Sutcliffe ; "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol.1, p.511 (1965), Pergamon Press Ltd.
- 10) J. N. Shoolery and B. J. Alder ; *J. Chem. Phys.*, **23**, 805 (1955).
- 11) J. F. Hinton and E. S. Amis ; *Chem. Rev.* **67**(4) (1967)

## Investigation of Carbon dioxide and Carbonate Ions in Aqueous Solutions by 1H and 13C NMR

Yoshiyuki FUKAZAWA, Yoshihito KAMIMOTO, Ken YOSHIOKA,  
Hisashi FUJII, and Tetsuya OKUDA

We investigated the states of gaseous carbon dioxide, carbon dioxide dissolved in water, bicarbonate ion and carbonate ion in several metal carbonates in aqueous solutions by 1H and 13C NMR. In those metal carbonates, potassium carbonate dissolved in water well and at high concentration. Also it shows a change of pH from low to high concentration, so that we easily observed 1H and 13C NMR spectra in detail for the representative metal carbonate compounds. Proton NMR chemical shift of this solution showed a straight line in the measurement concentration range. There were hardly any proton chemical shifts in the change up to pH=11, however, change was large more than 11. 13C NMR chemical shifts of gaseous carbon dioxide and carbon dioxide dissolved in the water were 125.61 ppm and 125.53 ppm, respectively and had almost the same results. Bicarbonate ion and carbonate ion were observed in 160 ppm~163 ppm and in 168 ppm~169 ppm, respectively. From 13C NMR spectra of aqueous carbonic acid solution, the existence of the molecule H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> couldn't be confirmed.