

SOP 2

海水中の全炭酸濃度の定量

1. 範囲と適用分野

ここでは、海水中に溶けている全炭酸（全溶存無機炭素）の濃度を、海水 1 kg 当たりの炭素のモル濃度の単位で定量する手順について述べる。この方法は、海水中の全炭酸濃度のレベル(1800–2300 $\mu\text{mol kg}^{-1}$)の分析に適しているが、黒海で見られるような高い濃度レベル(3800–4300 $\mu\text{mol kg}^{-1}$)にも適用できる。

2. 定義

海水中の全炭酸濃度は 式(1)で定義される。

$$C_T = [\text{CO}_2^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

角括弧[]は、溶液中の各成分の濃度を表し、単位は mol kg^{-1} である。[CO_2^*]はイオン化されていない H_2CO_3 と CO_2 の化学種の濃度の和を表す。

3. 原理

既知量の海水を脱気管（ストリップングチャンバー）に導入し、酸を加えて不活性ガスで脱気する。炭酸カルシウム(CaCO_3)のような固体の炭酸塩が含まれると測定の障害になる（測定はできるが、全炭酸濃度に固体成分が含まれてしまう）。不活性ガス中に遊離した CO_2 は、エタノールアミン（2-アミノエタノール）を含む溶液に吸収させ、 CO_2 とエタノールアミンの反応で生成した強酸のヒドロキシエチルカルバミン酸を電量滴定することで定量する。溶液の pH は酸塩基指示薬チモールフタレインの 610nm 付近の光透過度を測定することでモニターする。溶液の光透過度が（つまり pH が）一定に保たれるように、電量滴定装置で水酸化物イオンを発生させ、ヒドロキシカルバミン酸を中和するのである。溶液中では次の化学反応が起きている。



そして



水酸化物イオンはカソード（陰極）で、水の電気分解によって発生させる。



一方、アノード（陽極）では銀が溶出する。



電量滴定装置全体の測定効率は、既知量の CO_2 ガスや炭酸ナトリウム溶液を使って較正する。

4. 装置

1980年代後半に、全炭酸濃度を高い精度で分析するため、電量滴定装置（クーロメーター）に接続して使う Single Operation Multi-parameter Metabolic Analyzer (SOMMA) が開発された (Johnson et al., 1985; 1987; 1993)。SOMMA は、1990年代初期に数年間市販され、電量滴定法による全炭酸濃度自動分析の標準機となった。SOMMA システムの元々のメーカーは今では操業していない。しかし、こうした手法は、全炭酸濃度測定において今も最も一般的な手法となっている。

4.1 海水分取システム

海水分取システムは、海水を採水瓶から精度よく分取し、 CO_2 を外気とまったく交換させることなく抽出システムに送るシステムである¹。一定体積の海水を分取するならば、海水の水温を $\pm 0.4^\circ\text{C}$ の誤差範囲内で測定しておかなければならない。

4.2 CO_2 抽出システム

海水サンプルを、ホウケイ酸ガラス製の脱気管内でリン酸と反応させる。脱気管には、分析済みのサンプルを排出するドレインがついている。リン酸添加によって酸性になった海水サンプルを、脱気管の底にあるガラスフリットを通じて送られるキャリアガスでバブリングし、キャリアガス中に CO_2 を遊離させる。脱気管からキャリアガスとともに出た酸性の液滴が電量滴定セルに混入しないように、キャリアガスを処理する

4.3 電量滴定システム（クーロメーター）

UIC社製の Model 5011 や 5012 CO_2 クーロメーターが、最も広く使用されているシステムである [訳注1]。これらのシステムでは、電量滴定セルの陰極（カソード）に白金電極を使い、陽極（アノード）に棒状に加工した銀電極を使っている（これらも UIC社から販売されている）。電量滴定セルの温度は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ の範囲内に制御すること

¹ 基本的に 2 つの分取方法がある：(a) シリンジを使って、一定体積の海水を抽出槽のセプタムのポートを通じて抽出管内に分取する（陸上ではサンプル海水を抽出槽に入れる前と入れた後のシリンジの重さをそれぞれ量ることで、分取した海水の重量を求めることができる）；(b) 両端をバルブで閉じた検定済みのピペットを使う。SOMMA システムでは、後者の方法を使っている。

が望ましい。カソード溶液のpH変化を感知する変色指示薬の酸解離定数が、温度変化に対して敏感に変化するからである。滴定の始めと終わりの温度差が大きいと、測定誤差が大きくなる。この誤差の大きさは、カソード溶液を100 cm³使用したとき、1°Cの温度変化あたり200カウントになる。海水サンプルの測定において必ずしも重要な誤差要因とは言えないが、バックグラウンドレベルの正確な測定を難しくする。

4.4 ガスループ較正システム

電量滴定装置は、注意深く調製した炭酸ナトリウム溶液を使って正確に較正できるので、ガスループを使った較正作業は滴定装置に必須の操作ではない。しかし、ガスループによる較正はシステムの最も一般的な較正方法であり、強く推奨される。典型的な例では、容積が既知のステンレス管ループ（精度±0.02%以内）² 2本を8ポートのクロマトグラフィバルブ³に繋ぎ、温度を制御するため格納容器に入れる。ガスループ中のCO₂のモル数を定量するためには、精度が±0.05°C以内の温度計と、精度が±20 Pa (±0.2 mbar)以内の気圧計が必要である。

4.5 コンピューター制御

コンピューター制御は測定操作に必須ではないが、これによって装置の操作を著しく単純化でき、また測定結果をすぐに品質評価できるようになる。コンピューターを使用するなら、電量滴定装置とインターフェースで接続し、データを収録できるようにすべきである。また、サンプルの分取・脱気装置の自動化や、ガスループ較正システムの運転、関連する温度・気圧データの取得も可能になる。

5. 試薬類

5.1 高圧ガス

脱気管から電量滴定セルにCO₂を送るため、CO₂が含まれていないキャリアガスを準備する必要がある。キャリアガスは純空気発生器を使って現場で製造できるほか、高圧ガスシリンダー（純度99.995%以上の窒素ガスなど）から供給することもできる。標準的な“Aシリンダー”なら、SOMMAシステムを通常の条件下で連続運転させた状況で、およそ3週間使用できる。較正にガスループを使うなら、純CO₂ガス（純度99.99%以上）の小さなシリンダー（Scotty 48 cylinder など）が必要となる。

5.2 キャリアガスからのCO₂除去

キャリアガス中にCO₂が混入していると電量滴定のブランクレベルが上がるので、CO₂を確実に除去するために、CO₂吸収剤（Ascarite® IIやMalcosorb®など）を詰めたカラムにキャリアガスを通す。CO₂がキャリアガス中に入っていないければ、これらの吸収剤を頻繁に交換する必要はない。

² これらのガスループの容積は、バルブに装着した状態で水を使って較正できる。(→SOP 11)

³ Valco 8ポートバルブの配管図を附録に示す。

5.3 サンプルの酸性化

脱気管でサンプルを酸性化するために、試薬級のリン酸が必要である。ふつうは 85%リン酸を脱イオン水でおよそ 10 倍に希釈し、サンプルにおよそ 1.5 cm³ ずつ添加する。

5.4 サンプル気流の精製

脱気管で海水サンプルから CO₂ を遊離させたら、CO₂ を含むキャリアガスから余分な水蒸気や CO₂ 以外の酸性ガスを除去しなければならない。SOMMA システムでは、キャリアガスを冷却凝結槽に通し、続いて過塩素酸マグネシウムを充填したカラムに通すことで水蒸気を除去している。さらに活性シリカゲルのカラムと Supelco 社の ORBO-53® を通して、CO₂ 以外の酸性ガスを除去している⁴。

硫化水素を含むサンプルを分析する場合は、さらに別の洗浄液が必要になる。すなわち、100 cm³ の脱イオン水に 3 g の硝酸銀を溶かし、70%硫酸を何滴か加えて pH を 3 程度に調整する。洗浄液を使うときは、毎日、その洗浄液 15 cm³ に 30%過酸化水素水をおよそ 1 cm³ 加える。この洗浄液に硫化水素や亜硫酸ガスが吸収されると、溶液内に黒色の沈殿が生成する。この洗浄液はハロゲンも除去する。ハロゲン化合物の沈殿は一般に鈍い灰色や黄色がかっている。

5.4 サンプル気流の精製

電量滴定セルの本体には、カソード液(UIC 社から購入可能)を約 100 cm³ 注ぎ入れる。カソード溶液は、水、エタノールアミン、臭化テトラエチルアンモニウム、チモールフタレインをジメチルスルホキシド(DMSO)⁵ に溶かした専用の溶液である。電量滴定セルの側腕には、アノード溶液 (やはり UIC 社から購入可) をカソード溶液の液面より 1 cm ほど低いレベルまで注ぎ入れる。アノード溶液は水と DMSO のヨウ化カリウム飽和溶液である。アノード溶液が確実に飽和状態を保つために、試薬級ヨウ化カリウムの結晶を電量滴定セルの側腕に添加しておく。

⁴ 酸性ガスや水蒸気を除去する方法は、ほかにもいろいろある。SOMMA では、ウォータージャケットの凝結槽、乾燥剤を詰めたチューブ、活性シリカゲルトラップを順に使っている。気流からエアロゾルを除去するために、化学物質を使わず、Pyrex®ガラスウールやテフロン®フィルターを使う方法を好む者もいる。

⁵ DMSO とエタノールアミンは潜在的に毒性があるので、取り扱いや廃棄は適切に行わなければならない。電量滴定セルからの排気には、これらの薬品がかなりの量含まれている。それらは活性炭を詰めたトラップを使って除去できるが、このトラップが抵抗になってカソードセルの内圧が高くなり、カソード液がアノードとカソードを隔てているガラスフリットを通してアノードに漏れ出さないように注意しなければならない。

6. サンプリング

分析サンプルの採取、殺菌、保管は、SOP 1 で詳細に述べた手順にしたがって行うことが重要である。サンプルの採取やその後の操作の中で、大気と CO₂ を交換させないように注意を払わなければならない。海洋各層から 36 本掛けのロゼット採水システムを使って海水サンプルを採取するときは、3 組の duplicate サンプルを採取することが望ましい。それらは深層、表面付近、中層（酸素極小槽付近）からそれぞれ採水する。セルの安定性を確かめるためには、duplicate サンプルを続けて分析せず、一連のサンプルの中に散在させて分析する。

7. 手順

7.1 はじめに

電量滴定装置に新しく溶液をセットしてからの手順の概要を表 1 に示す⁶。手順通りに作業が進んでいることを確かめるため、手順のそれぞれの段階で、結果をシステムの履歴と比較する。最初のテストが完了したら、海水サンプルの分析を始めることができる。較正因子は一連の分析を通じていつも確認し、分析が終わってセル溶液を廃棄する前に⁷もう一度確認する。

表 1 推奨される分析手順

実施項目	節
ピペットの容積を記録（航海のはじめ）	SOP 12
セルに新しいアノード溶液とカソード液を注入	5.5
ジャンク海水 2 本を分析（システムの慣らし運転）	7.5
バックグラウンドレベルの測定	7.3
較正	7.4
海水標準物質の測定	7.5
サンプルの分析	7.5
較正の確認（ガスループ、標準物質、 または重複サンプルによる）	7.4, 7.5
サンプルの分析	7.5
較正の確認（ガスループ、標準物質、 または重複サンプルによる）	7.4, 7.5
セル溶液の廃棄	脚注 5
セルと電極の洗浄	7.6

⁶ ドリフトや電子回路の温度安定性の問題を避けるため、理想的には電量滴定装置の電源は ON にしたままがよい。最適な安定性を得るため、電量滴定の最大電流は 50 mA に調節する。（電量滴定装置の取扱説明書を参照）

⁷ セル溶液は、測定を始めてから 12 時間後か、滴定された CO₂ の総量が 2 mmol に達したか、較正因子が大きく変化したときに交換する(9 節参照)。セル溶液は安全に廃棄する⁵。

7.2 海水サンプル分取システムの検定

航海の始めに船内でシステムを組み立てたときや、航海の終わりにシステムを梱包する前に、ピペットの容量を確認するため、陸上の実験室でピペットで分取した水の重量を測るサンプルを何本か繰り返し採取しておく。つまり、分取システムを使って予め秤量しておいたシーラム瓶に脱イオン水を採取する。瓶を密閉し、陸上の実験室に戻ったら秤量するよう保管しておく。別の分取装置を使って繰り返し測定した結果を比較することで、船上での値の偏りの有無を評価できる。問題があるかどうかは、標準物質を分析することでも調べることができる。

7.3 バックグラウンドレベルの決定

CO₂ を含まないキャリアガスを抽出システムに通し、電量滴定セルに送る。バックグラウンドレベルが安定したら、電量滴定装置のカウントを 10 分間積算してバックグラウンドレベルを決定する。バックグラウンドレベルが指定された許容範囲の中に入っていたら(9 節参照)、その値を記録し、さまざまな分析を開始する。バックグラウンドレベルが高すぎる場合は、もう一度バックグラウンドレベルをチェックするか、システムを修復する。

7.4 サンプルについての資料作成

電量滴定装置の電流較正は完全に正確とはいえない(SOP 14 参照)。滴定セル内で起きている電極過程の効率が必ずしも 100%ではないことも知られている。したがって、一連のサンプルを測定するたびに(すなわちセル溶液を新しく交換するたびに)電量滴定装置を較正し、定期的(10–12 サンプルまたは 4 時間ごとの早い方)に較正を確認することが望ましい。これには主に二つの方法がある。ひとつは、容積を検定したガスループから既知の温度・気圧下で既知量の純 CO₂ ガスを電量滴定セルの導入する方法、もうひとつは、炭酸ナトリウム水溶液を海水サンプルのように分析することである。ここでは、これら二つの方法について述べる⁸。

ガスループによる検量 — 容積が既知のステンレス製ループ管を、コンピューターから制御できるクロマトグラフィー用バルブに組み込む。ガスループに純 CO₂ ガスを充填し、温度と気圧を平衡状態にさせる。温度と気圧を測定した後、バルブを切り替えてループにキャリアガスを流し、ループ内の CO₂ を電量滴定セルに導入する。電量滴定の速度(カウントの増加速度)がバックグラウンドレベルに落ち着いたら、滴定値を読み取る。

⁸ これら二つの方法の相対的な利点と欠点は、まだ論議が続いている。ガスループは、初めに容積を検定するのが難しい(Wike et al., 1993 および SOP 11 参照)、これを使用するには温度と気圧を正確に測定する必要がある。(4.4 節参照)。しかし、いったんガスループのシステムを搭載できれば、電量滴定装置の応答だけを検討する方法(サンプルの容積や抽出効率の変化は対象にならない)として、とりわけ便利な方法である。炭酸ナトリウム溶液は、しばしば調製する必要があるし、較正するたびに一連の溶液を分析する必要がある。しかし、必要な器具類は高価ではないし、そのような溶液を使用することで、システム全体の応答(ピペット容量、抽出効率、電量滴定の応答)を較正することができる。

平均較正因子を、サンプルに含まれる CO_2 の測定領域を網羅する一対のループの測定値から 8.2 節で述べる方法で計算し、較正に使用する。較正因子の値は、ループ管 1 本の場合の測定値を使って正しく較正できているかどうか確認する。較正值の履歴と見比べて、システムが許容範囲内で安定していることを確認する (9 節参照)。

炭酸ナトリウム溶液による検量 — 炭酸ナトリウム水溶液 (調製方法は SOP 14 を参照) を海水サンプルと同様の手順で測定する (7.5 節を参照) [訳注 2]。濃度の異なる一連の溶液を調製して測定し、較正因子を評価することが望ましいが⁹、分析中に較正因子が変化していないことを確認するためには、単一の溶液の測定値を用いてもよい。8.2 で述べる方法で計算される較正值をそれまでの値と比較し、システムが許容範囲内で安定していることを確かめる (9 節参照)。

7.5 海水サンプルの分析

バックグラウンドレベルと較正因子について満足のいく結果が得られたら、システムを海水サンプルの分析に使用する。海水サンプルとヘッドスペースの間の CO_2 ガス交換を最小限に抑えるように、海水サンプルを取り扱うこと。

サンプル (~ 30 cm^3) を脱気管に導入し、リン酸 (~ 1.5 cm^3) を添加して酸性にする。サンプル導入システムが新しいサンプルで適切に共洗いされることを確認すること。 CO_2 を含まないリン酸を使用するか¹⁰、さもないければ酸ブランク (リン酸から発生する CO_2 による電量滴定値) を測定して補正值を決定しておかなければならない。電量滴定速度がバックグラウンドレベルに落ち着いたら、電量滴定値を読み取る。

サンプルの密度を計算するために、サンプルの塩分と脱気管に導入する直前の水温のデータが必要である。

7.6 装置の洗浄

海水の分取システムと脱気システムを、脱イオン水で徹底的に濯いで洗浄する。電量滴定セルは、はじめにアセトンで、次に脱イオン水で濯いで洗浄する。カソード・アノード間のガラスフリットもこれらの溶媒を浸透させて洗浄する。ガラスフリットの汚れがひどい場合は、セルを王水で洗い、残った王水を脱イオン水で完全に洗い流す必要があるかもしれない。セルのキャップと電極も洗って乾かす。乾かしたセルとキャップは、さらに 50°C のオーブンで 12 時間乾燥させてから使用する。

陰極の白金電極も、表面に付いた銀の沈着物を取り除くため、時々硝酸で洗うとよい。銀電極はヨウ化銀の沈着物をガラスウールでこすり取るとよい。

⁹ 少量の Na_2CO_3 粉末を秤量して溶液を調製する作業において避けられない実験上の問題や、脱イオン水中に CO_2 が普遍的に溶けているといった問題があるため、単一の炭酸ナトリウム水溶液を $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 以内の誤差で調製することは、ふつうは不可能である。このように一連の溶液を調製して測定することで、得られる較正因子の誤差を小さくすることができる。

¹⁰ リン酸を海水サンプルに先立って脱気管に導入すれば、脱気管内でリン酸中の CO_2 を脱気できる。

8. 計算と結果の表現

8.1 バックグラウンド滴定速度の計算

バックグラウンド滴定速度 (min^{-1} で表される) ¹¹ を式(6)で計算する。

$$b = N_b / 10 \quad (6)$$

ここで

N_b = 10 分間の電量滴定値(カウント数)

8.2 較正因子の計算

8.2.1 単一のループに基づく計算

既知の容積のガスループに既知の温度・気圧条件下で充填した $n(\text{CO}_2)$ モルの CO_2 を電量滴定装置に導入し、その測定結果から、較正因子 c (count mol^{-1})を計算する。

$$c = \frac{N_c - bt}{n(\text{CO}_2)} \quad (7)$$

ここで

N_c = ガスサンプルの電量滴定値(カウント)、
 b = システムのバックグラウンドレベル(count min^{-1})、
 t = 測定に要した時間(min) 、
 $n(\text{CO}_2)$ = ガスループから電量滴定装置に導入された CO_2 の量 (mol)、

$$n(\text{CO}_2) = \frac{V(T)}{V(\text{CO}_2)} \quad (8)$$

$V(T)$ は較正温度 T におけるガスループの溶積(SOP11 の 4.4 節参照)、 $V(\text{CO}_2)$ は較正時の温度(T)と圧力(p)における純 CO_2 のモル体積で、式(9)により反復計算を行うことで求めることができる。

$$V(\text{CO}_2) = \frac{RT}{p} \left\{ 1 + \frac{B(\text{CO}_2, T)}{V(\text{CO}_2)} \right\} \quad (9)$$

ビリアル係数 $B(\text{CO}_2, T)$ の数値は、(10)式で表される。

$$\begin{aligned} \frac{B(\text{CO}_2, T)}{\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}} = & -1636.75 + 12.0408 \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 \\ & - 3.27957 \times 10^{-2} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2 + 3.16528 \times 10^{-5} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^3 \end{aligned} \quad (10)$$

(10)式の適用範囲は $265 < T/\text{K} < 320$ である(5章で値を確認すること)。

¹¹ カウントを単位カウント(UIC のクーロメーターでは mode 0)で表すと感度が最も高い。
 μgC のような他のセッティング (たとえば mode 2) を使って結果を表示させた時も、
 任意の単位と解釈してこれらの式に使うことができる。

ふたつのガスループ管を使って評価した較正因子がよく一致したら、その後の計算には、それらの較正因子の平均値を使用する。

8.2.2 単一のループに基づく計算

一連の炭酸ナトリウム溶液の分析結果から、較正因子 c を計算する。

$$\frac{N_s - b \cdot t - a}{V_s} = c \cdot dw + c \cdot M \quad (11)$$

ここで

N_s = Na_2CO_3 溶液の電量滴定値(count),

a = 酸のブランク (count)¹²,

b = システムのバックグラウンドレベル(count 毎分),

t = Na_2CO_3 溶液の測定に要した時間(分),

V_s = Na_2CO_3 溶液の体積(dm^3)¹³,

dw = Na_2CO_3 溶液の調製に使った脱イオン水に含まれる CO_2 によるバックグラウンドレベル(mol dm^{-3}),

M = 調製に使った Na_2CO_3 の質量から計算した Na_2CO_3 溶液の「名目上の」濃度(mol dm^{-3}) (SOP 14 参照)。

較正因子 c は、(11)式の左辺を M に対してプロットしたとき、その回帰直線の傾きから求めることができる(SOP 23 を参照)。傾きの標準誤差が c の誤算となる。回帰直線の切片は、脱イオン水中に溶けている CO_2 の「ブランク」の dw となる。したがって、較正因子を決定するために dw の値を予め知っておく必要はない。その誤差は、すべての標準液 ($M = 0 \text{ mol dm}^{-3}$ の溶液を含む) について平均化されたものとなる。

8.3 海水サンプルの計算

海水サンプル中の全炭酸濃度は(12)式で表される。

$$C_T' = \frac{N_s - b \cdot t - a}{c} \cdot \frac{1}{V_s \cdot \rho} \quad (12)$$

さまざまな項は：

C_T' = サンプル中の全炭酸濃度 (mol kg^{-1}),

N_s = 海水サンプルの電量滴定値 (count),

a = 酸のブランク (count)¹²,

b = システムのバックグラウンドレベル (count 毎分),

c = 電量滴定装置の較正因子 (counts mol^{-1}),

t = 海水サンプルの測定に要した時間 (分),

¹² SOMMA システムでは、酸を抽出セルに注入して測定を始める (サンプルを注入する) 前に酸に溶けている CO_2 を完全に除去するので、 $a=0$ である。

¹³ 式(11)と式(12)の両式において V_s が等しければ、ピペット容積 V_s の検定誤差は、式(11)から求めた c を式(12)に代入するとき相殺される。なお、これが成り立つには、 Na_2CO_3 水溶液と海水が同じ温度で分取されなければならないことに注意が必要である。

V_S = 分取時の温度における海水サンプルの体積 (dm^3)¹³ (SOP 12)。較正に Na_2CO_3 溶液を使用した時は脚注 13 を参照)
 ρ = 海水サンプルの密度 (g cm^{-3}) (5 章参照)。

濃度をもっと正確に計算するならば、元の海水中の全炭酸濃度の計算にさらに 2 つの小さな補正項を加える必要がある。ひとつは、海水サンプルを分取したときに添加した塩化水銀水溶液による希釈効果の補正¹⁴、もうひとつは、採水瓶中のヘッドスペースとの CO_2 交換の補正¹⁵である。

$$C_T = 1.0002 (C_T' - \Delta C_T) \quad (13)$$

ここで ΔC_T は瓶のヘッドスペースとの交換による C_T の変化を表す。ヘッドスペース比 r が 1% 未満なら、その補正值は $0.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 未満になるだろう。

8.2 海水サンプルの計算¹⁶

8.4.1 ブランクの計算

N_b = 100 count (10 分) のとき、
 b = $100 / 10$
 = 10 counts 毎分。

8.4.2 一本のガスループ管を用いた較正因子の計算

T = 298.15 K,
 p = 101.325 kPa,
 $V(298.15\text{K})$ = 1.5000 cm^3 ,
 $B(\text{CO}_2, 298.15\text{K})$ = $-123.2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$,
 N_c = 294033 counts (15 分間に)

このとき、(9)式の反復計算より、

$$V(\text{CO}_2) = 24341.6 (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$$

また

$$n(\text{CO}_2) = 1.5 / 24341.6 \text{ mol}$$

$$= 61.6229 \mu\text{mol}.$$

したがって

$$c = \frac{294033 - 10 \times 15}{61.6229 \times 10^{-6}}$$

$$= 4.7691 \times 10^9 \text{ counts mol}^{-1}.$$

¹⁴ この 1.0002 という数値は、飽和塩化水銀溶液を 0.02% の体積比で海水サンプルに添加した時の数値である。サンプルの保存に 50% 飽和水溶液を用いたときは、体積比の最小値は 0.04% となる (SOP 1 を参照)。

¹⁵ SOP 1 付録の (2) 式を参照。

¹⁶ 有効数字の桁数が多いが、これはコンピューター計算を実行するときのチェックに役立つためである。

8.4.3 6本の Na_2CO_3 溶液を用いた校正因子の算出

$b = 10 \text{ counts min}^{-1}$; $a = 40 \text{ counts}$, $V_s = 27.000 \text{ cm}^3$;

$$M_1 = 0.0 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_s = 1892 \text{ counts (15 分間)}$$

$$M_2 = 498.8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_s = 66357 \text{ counts (15 分間)}$$

$$M_3 = 1001.9 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_s = 130818 \text{ counts (15 分間)}$$

$$M_4 = 1500.8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_s = 195216 \text{ counts (15 分間)}$$

$$M_5 = 2002.5 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_s = 260068 \text{ counts (15 分間)}$$

$$M_6 = 2497.1 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}; \quad N_s = 323456 \text{ counts (15 分間)}$$

直線回帰式(SOP 23)より、

$$\text{傾き} = 4.76908 \times 10^9 \text{ counts mol}^{-1},$$

$$\text{切片} = 67695.1 \text{ counts dm}^{-3}.$$

したがって(11)より

$$c = 4.76908 \times 10^9 \text{ counts mol}^{-1}$$

そして

$$dw = 14.195 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}.$$

8.4.4 海水サンプルの計算

$S = 35.00$; $t = 25.0^\circ\text{C}$; $\rho(S, t) = 1.02334 \text{ g cm}^{-3}$;

$$V_s = 27.0000 \text{ cm}^3,$$

$$a = 40 \text{ counts}; \quad b = 10 \text{ counts min}^{-1},$$

$$N_s = 289874 \text{ counts (15 分間)}.$$

(12)式より、

$$\begin{aligned} C_T' &= \frac{289874 - 10 \cdot 15 - 40}{4.76908 \times 10^9} \cdot \frac{1}{27 \cdot 1.02334} \\ &= 2197.64 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}. \end{aligned}$$

塩化水銀 (0.02 % の飽和水溶液) の添加による希釈を補正すると、

$$C_T = 2198.07 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}.$$

9. 品質保証

9.1 分析品質管理の一般的な原理は、3章参照

9.2 分析品質管理の具体的な応用

以下に概要を示す様々な品質管理限界は、データの精確さ(accuracy)や精度(precision)の適切さを確かめるために必要である。初めての世界的な CO_2 観測では、

ひとつの航海内での精度(標準偏差)が最大 $1.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 、航海間(研究室間)のかたよりの範囲が $4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 未満を目標とした。これらの精度目標は、この方法についての共同実験によって、実現可能なことが分かっている。

速報値を迅速に計算し、以下に概要を述べる管理図(コントロールチャート)をできるだけ早急に更新すること。分析野帳を準備し、実行した分析の詳細と、分析システムに施した調整作業について、すべて記入すること。

以下の目標設定を、さまざまなパラメーターに対して推奨する。

9.2.1 バックグラウンドレベルの安定性と大きさ

バックグラウンドは1分間に25カウント($0.05 \mu\text{gC}$)未満で、1分間に ± 10 カウントの範囲で安定していること。 \bar{X} 管理図(property control chart)を作成し、バックグラウンドレベルの数値をプロットすること(SOP22)。

9.2.2 大きさの異なる2つのガスループ間の一致

複数のガスループから導入される CO_2 量の範囲は、海水サンプルに含まれる CO_2 量の予測値の範囲をカバーするように選ぶべきである。二つのガスループによる滴定値から算出される較正因子は、0.05%の範囲内で一致すべきである。

9.2.3 Na_2CO_3 水溶液による較正の品質

検量線の傾きの相対標準誤差の計算値は、0.05%以内とすべきである。

9.2.4 較正因子の安定性

一対のガスループから求めた較正因子の平均値や、 Na_2CO_3 溶液使用時の回帰直線の傾きが0.1%の範囲で安定していること。 \bar{X} 管理図を作成し、結果をプロットする(SOP22)。

9.2.5 海水標準物質の分析

濃度が安定した標準物質¹⁷を定期的に(少なくとも電量滴定溶液を交換するたびに)分析する。 \bar{X} 管理図を作成し、結果をプロットする(SOP22)。

9.2.6 重複分析

10サンプル分析するごとに、重複分析を行う。 \bar{R} 管理図(range control chart)を作成し、重複した採取した2つのサンプルの分析結果の差をプロットする(SOP22)。

¹⁷ このような標準物質は、カリフォルニア大学サンディエゴ校スクリプス海洋学研究所海洋物理学研究室の Andrew, G. Dickson 博士から入手できる(9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0244 アメリカ合衆国 (fax: 1-858-822-2919; e-mail: cp2crms@ucsd.edu)。

10. 文献

- Dickson, A.G. 1992. The determination of total dissolved inorganic carbon in sea water. The first stage of a collaborative study. U.S. Department of Energy No. DOE/RL/01830T-H14.
- Huffman, Jr., E.W.D. 1977. Performance of a new automatic carbon dioxide coulometer. *Microchem. J.* **22**: 567–573.
- Johnson, K.M., King, A.E. and Sieburth, J.M. 1985. Coulometric TCO₂ analyses for marine studies; an introduction. *Mar. Chem.* **16**: 61–82.
- Johnson, K.M., Williams, P.J. leB., Brändström, L. and Sieburth, J.M. 1987. Coulometric TCO₂ analysis for marine studies: automation and calibration. *Mar. Chem.* **21**: 117–133.
- Johnson, K.M., Wills, K.D., Butler, D.B., Johnson, W.K. and Wong, C.S. 1993. Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an automated continuous gas extraction system and coulometric detector. *Mar. Chem.* **44**: 167–187.
- UIC Inc. 1985. Instruction manual; model 5011 CO₂ coulometer.
- Wilke, R.J., Wallace, D.W.R. and Johnson, K.M. 1993. Water-based, gravimetric method for the determination of gas sample loop volume. *Anal. Chem.* **65**: 2403–2406.

附録

図 1 に 8 ポート弁 (Valco Instruments 社 の W type バルブなど) への二つのガスループの正しい配管方法に示す。バルブのローターチャンネルの体積はガスループの体積に含まれない。Valco Instruments 社の製品便覧 101 “インラインロータリーバルブのガスクロマトグラフへの応用(1992)”より引用。

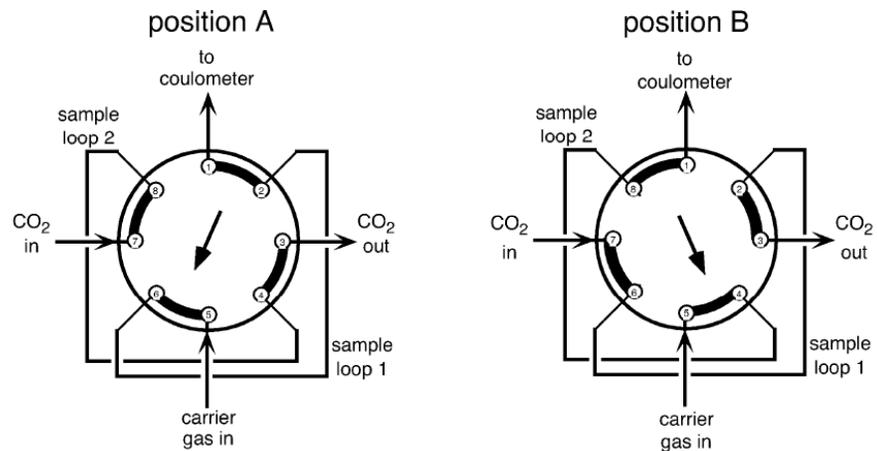


図 1 ガスループ検量バルブの配管。

- [訳注 1] 日本国内でも、平成 17 - 19 年に、文部科学省海洋開発及び地球科学技術調査研究促進費「地球観測システム構築推進プラン」に採択された財団法人地球科学技術総合推進機構、国土交通省気象庁気象研究所、独立行政法人海洋研究開発機構の共同研究「海洋中二酸化炭素の次世代分析装置の開発」の中で、高精度の電量滴定装置が開発された。製品は（株）日本アンス（東京都府中市）で受注生産されている。
- [訳注 2] 石井雅男，吉川久幸，松枝秀和(2000)：電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析および大気中の二酸化炭素と海水中の全炭酸の放射性炭素同位体比の測定、気象研究所技術報告 41 号，DOI:10.11483/mritechrepo.41。