

- σ_R^2 : 各バッチの標準海水の真の濃度の分散
- σ_m^2 : 同一濃度の試料を繰り返して分析した場合の値の分散
- σ_e^2 : 検定因子の誤差に基づく分散

同一の炭酸ナトリウム溶液を繰り返して分析した場合の分析精度から、 σ_m^2 は $0.8 (\mu\text{mol kg}^{-1})^2$ と評価された。また、検定因子の相対標準誤差は通常0.03%以下だから、検定因子の系統誤差が一定とすれば（実際には必ずしもそうとは考えられないが） σ_e^2 は $0.4 (\mu\text{mol kg}^{-1})^2$ と評価できる。これらより、各バッチの標準海水の真の濃度の標準偏差 σ_R は、最も小さいバッチFで $0.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 、最も大きなバッチDで $2.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 程度と考えられる。目標とする $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ の精度でデータの品質を管理するには、バッチDの濃度の標準偏差は大きく、不十分である。長期的にデータの品質を管理する上で、均質性の高い標準海水を調製し続けることは、重要な課題のひとつである。

認証標準物質の分析値の平均値は、バッチ#20が $1982.5 \pm 1.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ($n=31$)、バッチ#25が $2123.8 \pm 2.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ($n=15$)である。バッチ#20については認証値 $1983.40 \pm 1.59 \mu\text{mol kg}^{-1}$ との間に5%の危険率では統計的に有為な差があるとはいえない。一方バッチ#25については、認証値 $2127.21 \pm 1.02 \mu\text{mol kg}^{-1}$ との間に5%の危険率で統計的に有為な差 $3.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ がある。このことは、バッチ#25を使用した時期の分析値に系統誤差があることを暗示しているが、バッチ#25と同時期に測定したバッチBとバッチCの分析値は、バッチ#20を使用した時期の分析値と有為な差があるとは言えないことから、全炭酸濃度の高いバッチ#25のみに系統誤差がある可能性も否定できない。この原因については今後も検討し、究明する必要がある。

そのほか、複数の標準海水の分析値が、顕著に小さい時がある（例えば906日目=1994年6月24日）。こうした時は、炭酸ナトリウム標準溶液に基づく検量線から評価した検定因子に問題があると考えられ、標準海水のその日の分析値と平均値の比から逆に検定因子を評価した。ただし、補正した検定因子に基づいて求めた試料海水の全炭酸濃度のデータにはフラッグをつけ、取扱いには注意することとしている。

1-6 全炭酸濃度の鉛直各層観測におけるデータの品質管理

～ 西部太平洋における観測結果を例として

1-6-1 観測の概要

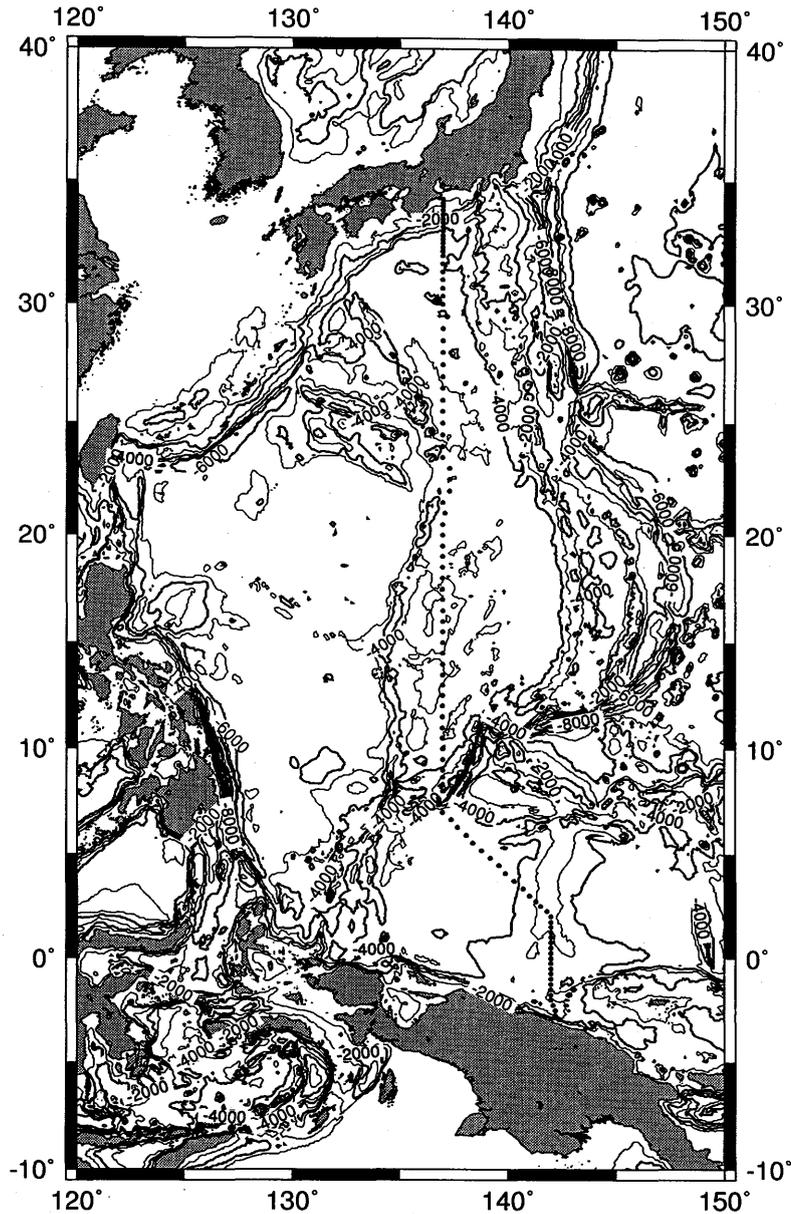
1994年7月から8月にかけて気象庁凌風丸で実施した世界海洋大循環実験 (WOCE)のP9線（おもに東経137度線上の南北ライン; Fig. 1.6.1) ワンタイム観測に参加し、23の停船観測点において表面から海底直上までの各層採水を行い、他の多くの分析項目とともに全炭酸濃度を分析した。品質管理には、スクリプス海洋学研究所のDr. Dicksonの認証標準物質バッチ#20と気象研で調製した標準海水バッチBを併用した。各停船観測点ごとに電量滴定装置のカソード・アノード両溶液を交換し、採水試料の分析を行うとともに、認証標準物質の分析を2度（同一の瓶）と標準海水Bの分析を2度（異なる瓶）行った（ただし8測点では1度のみ）。

1-6-2 標準物質によるデータの品質評価

Fig. 1.6.2に認証標準物質の $\bar{x}-R$ 管理図を示す。 \bar{x} は2回の分析の平均値、 R は分析値の差の絶対値である。 \bar{x} 管理図中の5本の横線は上からそれぞれ、

上部3シグマ管理限界：UCL	= $\bar{x} + 3s$	= $1987.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$
上部2シグマ限界：UWL	= $\bar{x} + 2s$	= $1985.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$
\bar{x} の平均値		= $1982.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$
下部2シグマ限界：LWL	= $\bar{x} - 2s$	= $1979.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$
下部3シグマ管理限界：LCL	= $\bar{x} - 3s$	= $1977.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$

を示し、 R 管理図中の3本の横線は、上からそれぞれ



WHP section P9

Fig. 1.6.1 Location of stations occupied in World Ocean Circulation Experiment (WOCE) Hydrographic Program (HP) P9 one-time cruise by R/V Ryofu-maru in July - August 1994.

上部3シグマ管理限界 : UCL	= $D_4 \bar{R}$	= $3.267 \bar{R}$	= 4.6
上部2シグマ限界 : UWL	= $D_4(2) \bar{R}$	= $2.512 \bar{R}$	= 3.5
Rの平均値 (\bar{R})	= 1.4		

を示す。平均値や限界値はそれぞれ溶液番号1~12での分析結果をもとにして計算した。sは \bar{x} の標準偏差である。溶液番号13以降の分析値はすべて2s限界以内にあり、 \bar{x} は管理状態にあったといえる。一方、R管理図では溶液番号17での分析値が上部2s限界を越えたが、以後は再び上部2s限界以内に戻ったので、対策は施さなかった。

溶液番号13以降の認証標準物質の分析値については、 \bar{x} は $1982.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 、標準偏差は $1.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ だった。F検定を行ったところ、5%の危険率では溶液番号12までの分析値の標準偏差との間に有為な差はなかった。また student's t検定を行ったところ、溶液番号1~12と溶液番号13以降の平均値は95%の信頼率で一致した。そこで

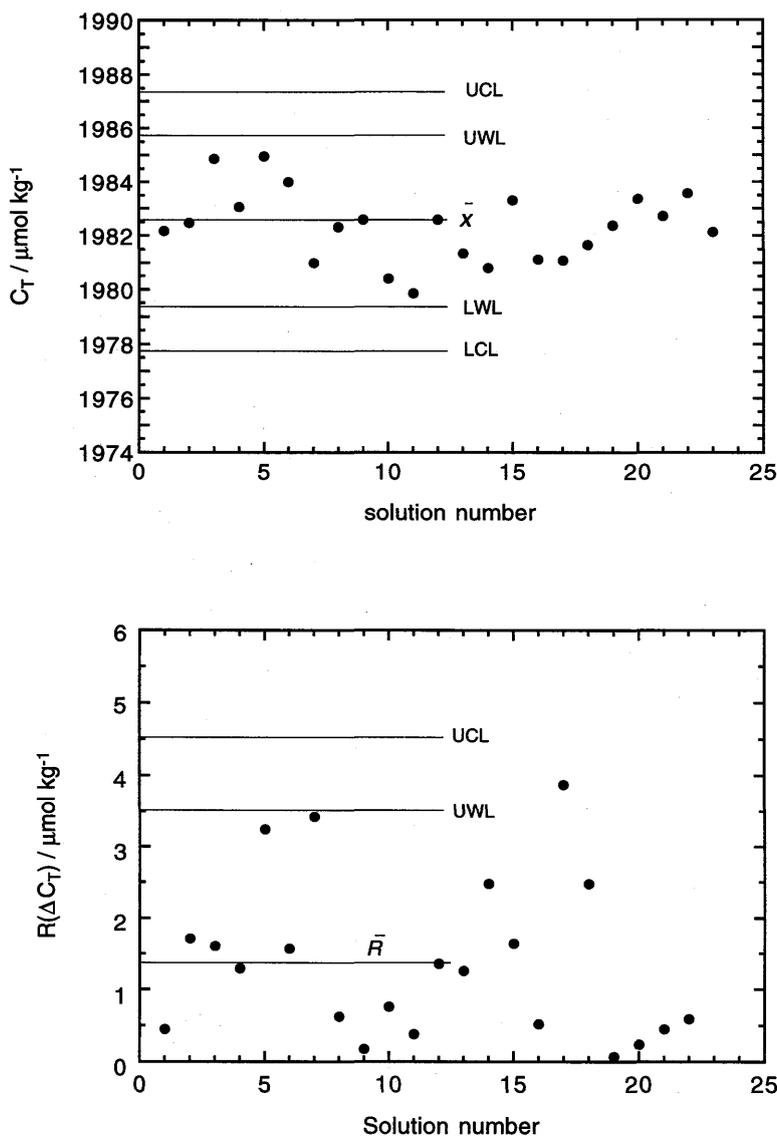


Fig. 1.6.2 Property control chart and range control chart for the analyses of Certified Reference Material #20 during WOCE HP P9 one-time cruise.

すべてのデータに基づいて平均値と標準偏差を評価しなおし、新たな管理限界値を設定して、以後の分析に役立てた。

全分析値の平均値は $1982.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 、標準偏差 s は $1.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ で、認証値 $1983.40 \pm 1.59 (1s) \mu\text{mol kg}^{-1}$ と95%の信頼率で一致した。このことからWOCE P9線ワントime観測時の分析全般に亘って系統誤差はなかったと考えた。標準偏差も満足なレベルにあった。

気象研究所で調製した標準海水バッチBについては、すべての停船観測点で分析を2度したわけではないので、上述のような解析を厳密に行うことはできないが、参考までに認証標準物質の分析結果と同様に $\bar{x}-R$ 管理図を作成した (Fig. 1.6.3)。溶液番号12までの標準海水バッチBの \bar{x} の標準偏差は $0.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ で、認証標準物質の分析値の標準偏差 $1.6 \mu\text{mol kg}^{-1}$ のおよそ半分だった。一方、溶液番号13以降の \bar{x} の標準偏差は $1.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ で、同時期に分析した認証標準物質の \bar{x} の標準偏差 $1.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ と同等だった。すべての溶液番号の \bar{x} の平均値と標準偏差は $2004.3 \pm 1.0 (1s) \mu\text{mol kg}^{-1}$ であり、標準海水Bの分析結果からも、分析精度が満足なレベルにあったことを裏付けることができた。

1-6-3 重複分析による精度の評価

試料の採水過程で生ずる誤差をも含めた分析の精度を評価するため、各観測点の2層もしくは3層の採水層では、

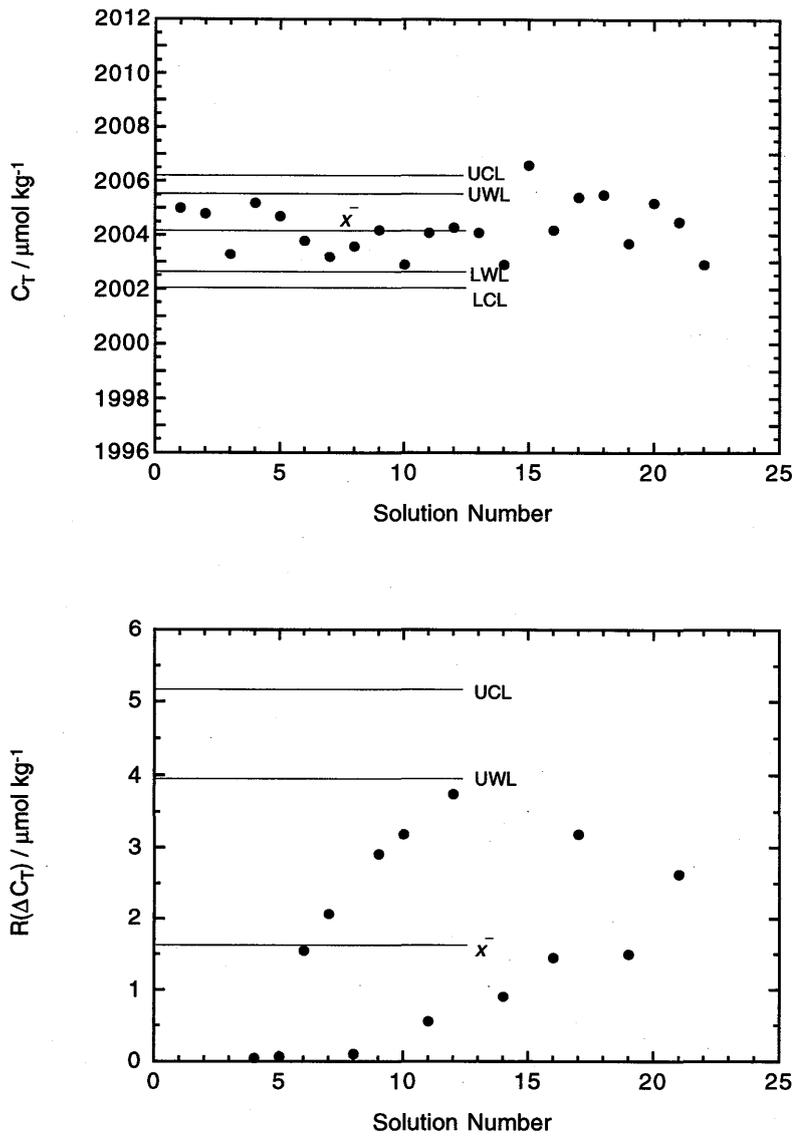


Fig. 1.6.3 Property control chart and range control chart for the analyses of Reference Material B prepared in MRI during WOCE HP P9 one-time cruise.

Table I-VI-I. Mean of the absolute value of the difference between duplicate analyses from the same Niskin bottle.

Layer	Mean of the absolute difference in $\mu\text{mol/kg}$ $/ \mu\text{mol/kg}$	Estimate of the standard deviation $/ \mu\text{mol/kg}$	Number of analyses
10m – 75m	1.2	1.1	20
500m – 700m	1.5	1.3	6
1000m – 2250m	1.7	1.5	18
3250m – 4750m	2.2	2.0	11
Total	1.6	1.4	55

試料海水を同一のニスキン採水器から2本の採水瓶に分取し、それらの全炭酸濃度の分析値を比較した。また、同一の採水層で複数の採水器を使って採水した場合にも、それぞれの採水器から試薬瓶に1本ずつ分取し、全炭酸濃度の分析値を比較した。Table I-VI-Iには同一ニスキン採水器から分取した2本の試料の分析値の差の平均 \bar{R} と、(6-1)式に基づいて推測したこの観測時全般の分析値の標準偏差 $\hat{\sigma}$ を、採水層の深さごとに分けて示した。

$$\hat{\sigma} = \bar{R} / d_2 = \bar{R} / 1.128 \quad (6-1)$$

推定された標準偏差は表層水 (10m-75m) については $1.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ だが、深さとともに大きくなり、最深層 (3250m-4750m) では $2.0 \mu\text{mol kg}^{-1}$ だった。F検定によれば、この標準偏差の違いは5%の危険率では有為である。原因は特定できないが、 CO_2 分圧の高い深層水を採取し分析する過程で、気液交換が起きたなど、何らかの問題点があると思われる。

また、同一深度において別々のニスキン採水器を使って採水し、それぞれから試料を分取した場合、分析値の差の平均 \bar{R} から推測した標準偏差は、水深100mから800mでは $1.3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (n=15)、1000mから4400mでは $2.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (n=18)だった。この差は有為とは言えないものの、同一の採水器から分取した場合と同様に、深層水の分析値に標準偏差が大きい傾向が見られた。

1-6-4 観測結果

WOCE P9線の鉛直各層観測点における全炭酸濃度の鉛直分布と濃度断面をそれぞれFig. 1.6.4(a)(b)と

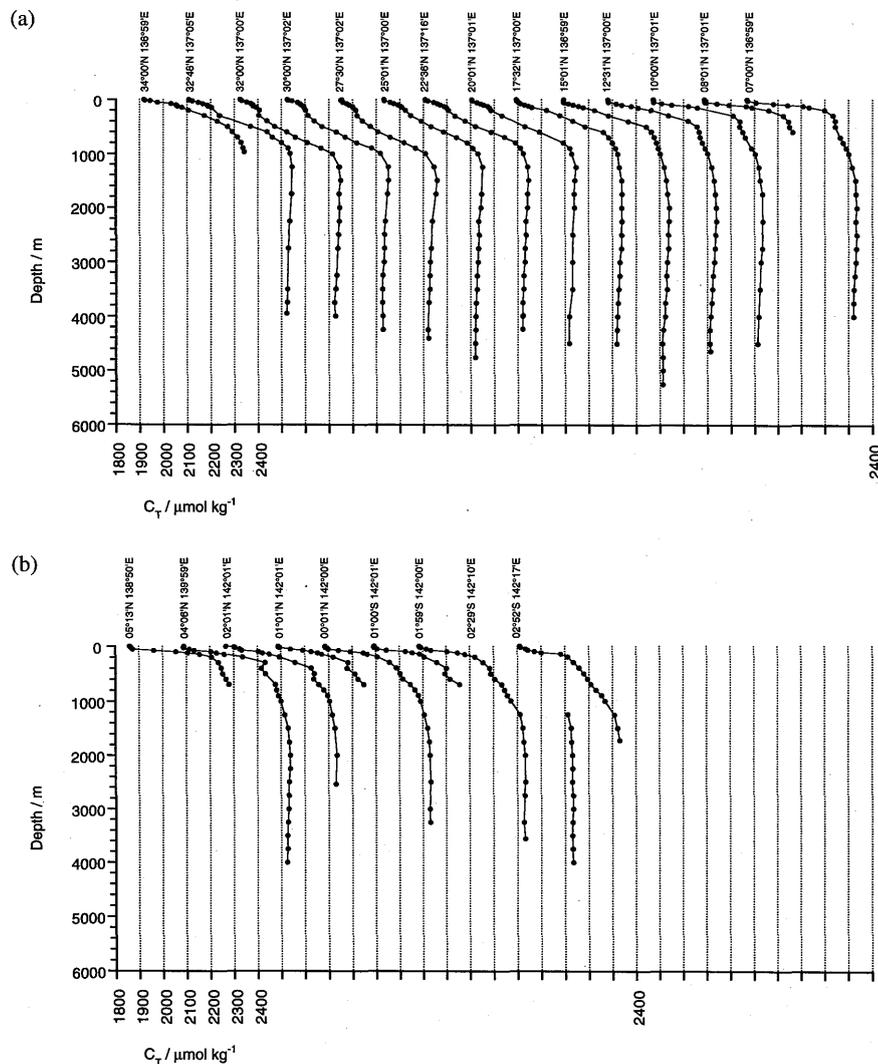


Fig. 1.6.4 Vertical profiles of total inorganic carbon in WOCE HP P9 observed in July - August 1994.

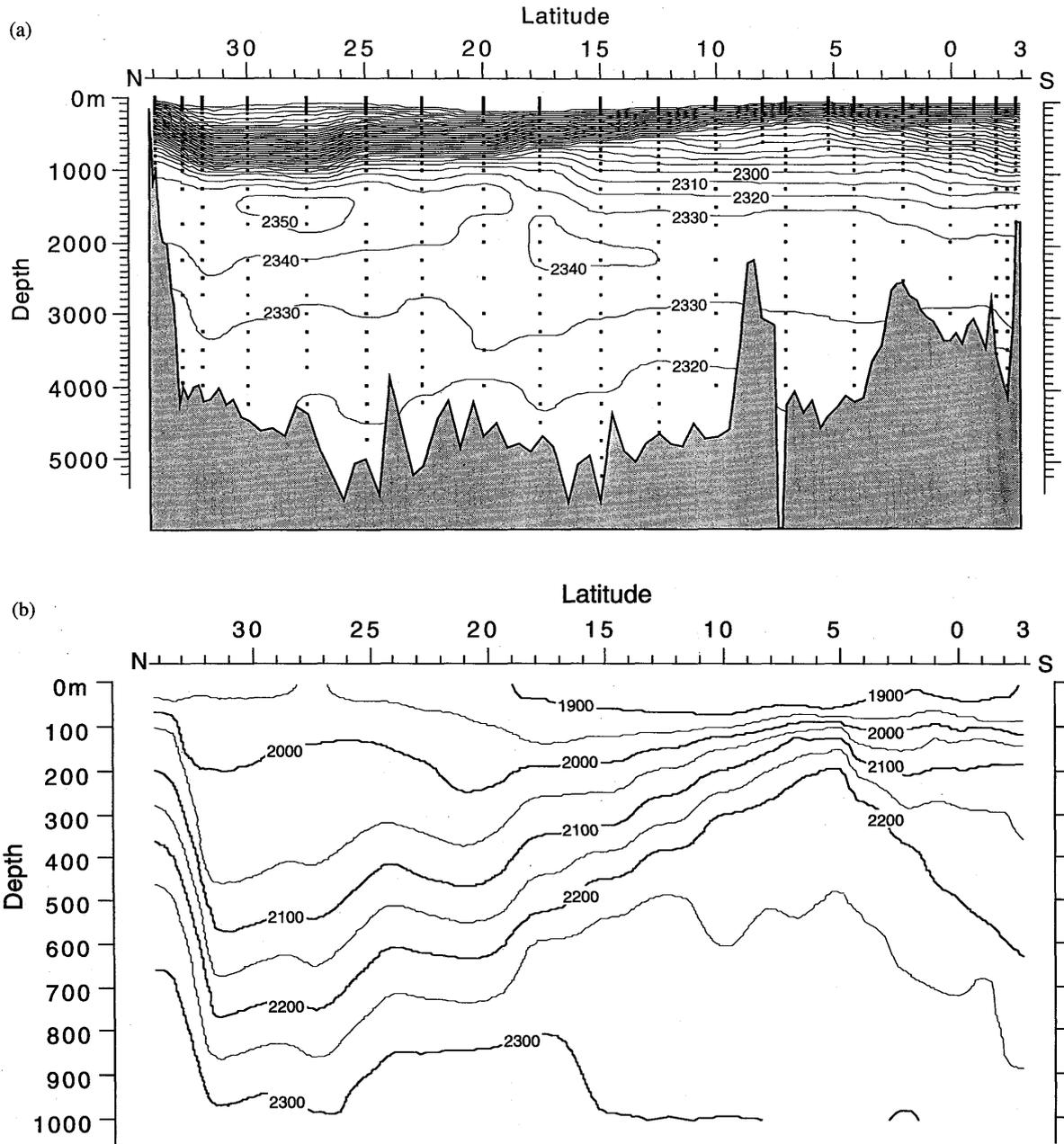


Fig. 1.6.5 Total inorganic carbon section in WOCE HP P9 observed in July - August 1994.

Fig. 1.6.5(a)(b)に示す。全炭酸の濃度は、栄養塩類の濃度と同様に、表層では低く中深層では高い。P9線での全炭酸濃度の極大値は、北緯20度より北では水深1500m付近に、北緯17度30分より南では水深2500m付近にあり、北緯27度30分や北緯30度の水深1500m付近では $2350 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 以上の高い値を示した。

1-7 表面水の連続採水による自動観測におけるデータの品質管理

～ 太平洋中部・西部赤道域における観測結果を例として

1-7-1 観測の概要

1994年1月から2月にかけて、海洋科学技術センターの調査船「かいよう」のKY9401航海に参加し、太平洋中部・西部赤道域において表面海水中の全炭酸濃度を分析した。船底からポンプで連続的に汲み上げている海水を、毎正時に抽出装置のピペットに導入し、その全炭酸濃度を自動的に測定した。海水試料を測定する直前には、リン酸ブ