

TECHNICAL REPORTS OF THE METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE No.41

Coulometric Precise Analysis of Total Inorganic Carbon in Seawater
and
Measurements of Radiocarbon for the Carbon Dioxide in the Atmosphere
and for the Total Inorganic Carbon in Seawater

BY

Masao Ishii, Hisayuki Y. Inoue and Hidekazu Matsueda
Geochemical Research Department

気象研究所技術報告

第 41 号

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

石井雅男、吉川久幸、松枝秀和
地球化学研究部



気 象 研 究 所

METEOROLOGICAL RESEARCH INSTITUTE, JAPAN

MARCH 2000

Meteorological Research Institute

Established in 1946

Director-General : Mr. Takashi Nakayama

Forecast Research Department	Director : Dr. Sadao Yoshizumi
Climate Research Department	Director : Mr. Hiroki Kondou
Typhoon Research Department	Director : Mr. Shouin Yagi
Physical Meteorology Research Department	Director : Mr. Toyooki Tanaka
Atmospheric Environment and Applied Meteorology Research Department	Director : Dr. Tatsuo Hanafusa
Meteorological Satellite and Observation System Research Department	Director : Dr. Tsutomu Takashima
Seismology and Volcanology Research Department	Director : Dr. Akio Yoshida
Oceanographical Research Department	Director : Dr. Takeshi Uji
Geochemical Research Department	Director : Dr. Katsuhiko Fushimi

1-1 Nagamine, Tsukuba, Ibaraki, 305-0052 Japan

Technical Reports of the Meteorological Research Institute

Editor-in-chief : Hiroki Kondou

Editors : Masakatsu Kato Toshiro Inoue Naoko Kitabatake
 Masashi Fukabori Naoko Seino Yoshimasa Takaya
 Osamu Kamigaichi Tamaki Yasuda Hidekazu Matsueda
Managing Editors : Hiroshi Satoh, Takafumi Okada

The *Technical Reports of the Meteorological Research Institute* has been issued at irregular intervals by the Meteorological Research Institute since 1978 as a medium for the publication of technical reports, data reports and comprehensive reports on meteorology, oceanography, seismology and related earth sciences (hereafter referred to as reports) contributed by the members of the MRI and the collaborating researchers.

The Editing Committee reserves the right of decision on acceptability of manuscripts and is responsible for the final editing.

©2000 by the Meteorological Research Institute.

The copyright of reports in this journal belongs to the Meteorological Research Institute (MRI). Permission is granted to use figures, tables and short quotes from reports in this journal, provided that the source is acknowledged. Republication, reproduction, translation, and other uses of any extent of reports in this journal require written permission from the MRI.

In exception of this requirement, personal uses for research, study or educational purposes do not require permission from the MRI, provided that the source is acknowledged.

Coulometric Precise Analysis of Total Inorganic Carbon in Seawater
and
Measurements of Radiocarbon for the Carbon Dioxide in the Atmosphere
and for the Total Inorganic Carbon in Seawater

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

Masao Ishii, Hisayuki Y. Inoue and Hidekazu Matsueda
石井雅男、吉川久幸、松枝秀和

Geochemical Research Department
地球化学研究部

Abstract

Climate change is one of the biggest issues on the earth, and the research on the climate system has been paid much attention today. The behavior of carbon dioxide (CO₂), one of the major green house gases, and its related substances within and among the atmosphere, the ocean and the land biosphere is playing a key role in regulating the climate.

The ocean contains ca. 4×10^{19} g of carbon, which is about 50 times of that in the atmosphere. The change in carbon cycle in the ocean is considered to have a crucial impact on the concentration of CO₂ in the atmosphere. However, little has been quantitatively known about the variability of CO₂ in the ocean and its controlling physical, chemical and biological processes.

The observations of the concentration and carbon isotopic ratio of total dissolved inorganic carbon (TCO₂) in seawater occupy important part of the research on the behavior of carbon in the ocean. In the first part of this report, we describe the fundamental knowledge of CO₂ system in seawater and the method to precisely measure TCO₂ including sampling method, the structure and the operation of the instrument we developed, and the way to assure the quality of the data. We also present some results we obtained in the western North Pacific and the equatorial Pacific. In the second part, we report the methods to collect and treat samples for the analysis of the isotopic ratio of radio carbon (¹⁴C) in the atmospheric CO₂ and TCO₂ in sea water.

目 次

1. 電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析法	1
1-1 はじめに	1
1-1-1 高精度の全炭酸濃度分析の背景と動機	1
1-1-2 装置の性能に関する目標について	4
1-2 炭酸系の気液平衡と化学平衡	5
1-3 全炭酸測定装置	7
1-3-1 装置の概要	7
1-3-2 二酸化炭素抽出装置	8
1-3-3 電量滴定装置	10
(1) 測定原理	10
(2) セル内の配置	12
(3) カソード溶液の寿命	12
1-3-4 定量ガス供給装置	12
1-3-5 薬品	12
(1) ガスシリンダー	12
(2) 薬品	12
1-3-6 装置の自動操作	13
(1) 海水の全炭酸濃度分析の自動操作	13
(2) リン酸ブランク値の測定	15
(3) 標準ガスによる電量滴定装置の性能監視	15
(4) 窒素ガスブランク値の測定	16
1-3-7 各層採水試料の全炭酸濃度分析法	16
(1) 分析作業の流れ	16
(2) 装置の起動	18
(3) 電量滴定セルのセット	19
(4) その他のセットアップ作業	20
(5) リン酸ブランクの測定	20
(6) 採水手順	20
(7) 海水試料の測定	21
(8) 測定終了時の処理	22
(9) 装置の停止	23
(10) プログラムについて	23
1-4 装置のキャリブレーション	24
1-4-1 濃度の計算法	24
1-4-2 炭酸ナトリウム溶液による装置のキャリブレーション	25
(1) 炭酸ナトリウム標準溶液の調製	25
(2) 検量線の作成	27
1-4-3 国際相互比較実験	28

1-5	標準海水の調製と使用	30
1-5-1	使用目的	30
1-5-2	調製方法	32
1-5-3	標定結果	32
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	34
1-6-1	観測の概要	34
1-6-2	標準物質によるデータの品質評価	34
1-6-3	重複分析による精度の評価	36
1-6-4	観測結果	38
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	39
1-7-1	観測の概要	39
1-7-2	標準ガスと標準海水の分析結果	40
1-7-3	観測結果	42
1-8	全炭酸濃度に関する試料海水の保存実験	44
1-9	塩化水銀(II)含有廃液の処理	46
2.	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法	47
2-1	はじめに	47
2-2	^{14}C 同位体比の表記	48
2-3	大気中の二酸化炭素の ^{14}C 同位体比の測定	49
2-3-1	試料の採取方法	49
2-3-2	ベンゼン合成	49
2-3-3	液体シンチレーション法による β 線計数	50
2-3-4	二酸化炭素採取装置の性能	50
2-3-5	太平洋中部・西部海域における観測結果	52
2-4	海水中の全炭酸の ^{14}C 同位体比測定	53
2-4-1	測定の手順	53
2-4-2	採水方法	54
2-4-3	二酸化炭素の抽出	54
2-4-4	相互比較実験	58
2-4-5	太平洋西部海域における観測結果	58
	謝辞	60
	参考文献	61
	気象研究所技術報告一覧表	62

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

概 要

気象研究所地球化学研究部では過去50年近くにわたり、海洋の二酸化炭素の分布や挙動に関する調査研究を実施してきた。この研究の中で、大気と海洋は二酸化炭素に関して気液平衡にはなっておらず、その間の二酸化炭素フラックスがさまざまな時空間スケールで変動していることを具体的に明らかにするなど、大気と海洋の炭素循環に関する知見を得ることができた。1958年にハワイのマウナロアと南極点で米国スクリプス海洋学研究所のC. D. Keeling博士らが大気中の二酸化炭素の測定を開始したとき、その濃度は約315ppmだったが、1997年には約365ppmにも達しており、その温室効果による地球の温暖化は、今日きわめて大きな社会問題となっている。そうした中で、大気と海洋や陸上の植生をも含めた地球上の物質循環に関する研究は、ますますその重要性を増している。氷期・間氷期の時間スケールまで含めて、地球の気候はどういった因子によって支配され変動してきたのか、そして人間活動により今後どう変化しようとしているのか、こうした問題を解く鍵は、二酸化炭素(CO₂)、メタン(CH₄)、一酸化二窒素(N₂O)などの温室効果気体やエアロゾルなどの分布・変動の調査・解析とともに、それらと関連したさまざまな過程の解明を目的とする地球の物質循環の研究にあると言っても過言ではない。

地球の物質循環の研究において、地球表面のおよそ70%を占める海洋の炭素循環の解明は、きわめて重要な課題のひとつである。その中で、溶存炭酸物質の総濃度（全炭酸濃度）の測定や、炭素同位体比の測定は、調査研究における手法として重要な位置を占めている。本論では、地球化学研究部で実施している全炭酸濃度の高精度分析法の詳細を記述するとともに、試料採取の方法や標準海水の調製法など、分析値の品質を管理し保証するための方法について紹介する。また、大気中の二酸化炭素や海水中の全炭酸に含まれる放射性炭素 (¹⁴C) の同位体比を測定するための、試料採取法や試料処理法についても記述する。

1. 電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析法

1-1 はじめに

1-1-1 高精度の全炭酸濃度分析の背景と動機

海水中には海水1kgあたり約2mmol（ミリモル）の炭酸物質が溶けており、全海洋を合わせると、その総量は大気中の二酸化炭素の約50倍にも達する。この膨大な量の溶存炭酸物質は、海洋表層で植物プランクトンの生産活動によって有機物や炭酸カルシウムの殻に姿を変え、生物群集の呼吸・有機物分解や炭酸カルシウムの溶解によって炭酸物質に姿を戻しながら、さまざまな時空間スケールの海水の動きや生物粒子の沈降などによって、世界の海を表層から深層までくまなく巡っている。

一方、1960年代初頭の大気圏核実験によって大気中へ放出された放射性炭素のその後の挙動を追跡した結果、大気と海洋の間では、活発な二酸化炭素の交換が行われており、大気中の二酸化炭素の平均滞留時間は10年にも満た

ないことが明らかになった。これらの観測事実から、海洋の炭酸物質の挙動は大気中の二酸化炭素濃度に対して極めて大きな影響力を持っており、海洋の生物活動の変化や海水の循環の変化は、大気中の二酸化炭素濃度に大きな変化を引き起こし得ることは明らかである。南極ポストーク基地付近の氷床に閉じ込められていた過去の大気を分析した結果、氷期-間氷期には大気中の二酸化炭素濃度が大きく変動していたことが明らかになったが、こうした変動に対して海洋が何らかの重要な役割を担っていたことは、ほぼ間違いないと思われる。

個々の海域を見ると、大気と海洋が二酸化炭素について気液平衡の状態になっていることはまれで、冬季の西部北太平洋亜熱帯域や夏季の西部北太平洋亜寒帯域のように海洋が大気中の二酸化炭素を吸収している海域もあれば、太平洋の赤道湧昇域のように海洋が大気へ二酸化炭素を放出し、エルニーニョやラニーニャにともなってその放出量を大きく変化させている海域もある。しかし、このような海洋中の二酸化炭素の分布や変動に関するデータは未だに不十分で、多くの海域については二酸化炭素の吸収・放出量や、その年々変動は明らかになっていない。しかしながら、比較的新しい南極氷床の気泡の分析結果から、産業革命以前の少なくとも1000年の間は、大気中の二酸化炭素濃度は 280 ± 10 ppmの範囲でほぼ安定していたことが分かっている。すなわちこの時間スケールでは、大気-海洋間の二酸化炭素交換は、個々の海域では非平衡にありながら、全球的に見ればほぼ定常状態にあったと見なすことができる。産業革命以後の大規模な人間活動は、大気と海洋や陸上の植生の間で成り立っていたこの二酸化炭素循環の定常状態を、化石燃料の消費や森林破壊によって大規模に乱し続けているのである。

こうした状況の中、大気と海洋の炭素循環の研究を進める上で、海水中の全炭酸濃度（溶存炭酸物質濃度の総和）を高い精度で測定することは、以下のa)~c)の点で意義深いと思われる。

a) 大気中の二酸化炭素濃度の増加に応じて、海洋中の全炭酸濃度がどの程度増加しているか、すなわち人類が化石燃料の消費などによって放出した二酸化炭素を、海洋がどの程度吸収しているのか、長期的な観測によって評価すること。

1981年以来、地球化学研究部と気象庁海洋課汚染分析センターが、毎年1月から2月にかけて凌風丸で実施している観測により、東経137度線に沿った海域では、表面海水中の二酸化炭素分圧は毎年増加していることが明らかになった。特に北緯15度より北の海域では、大気中の二酸化炭素濃度の増加に追随するように、表面海水中の二酸化炭素分圧は毎年平均 $1.8 \mu \text{atm}$ ずつ増加している。これを全炭酸濃度の変動に換算すると、表面海水中の全炭酸濃度は毎年約 $1 \mu \text{mol kg}^{-1}$ ずつ増加していると予測される。全炭酸濃度を海洋表層から中層にかけて長期に観測し続けられれば、海洋表層に蓄積された人為起源の二酸化炭素の量や、二酸化炭素の増加による海水の化学的性質の変化を評価できるはずである。

b) 海洋表層の二酸化炭素分圧の時空間変動を支配している因子を明らかにすること。

個々の海域・時期における大気-海洋間の二酸化炭素フラックス (F) は次式で表される。

$$F = K \cdot \Delta p\text{CO}_2 = K \cdot (p\text{CO}_2\text{sea} - p\text{CO}_2\text{air}) \quad (1-1)$$

K はガス交換係数で、おもに風速と水温の関数で表されている。 $\Delta p\text{CO}_2$ は大気と表面海水中の二酸化炭素分圧の差である。大気中の二酸化炭素濃度については、北極圏から南極点に及ぶ数多くの地点で観測がなされており、少なくとも地表レベルでは全球的な二酸化炭素濃度の分布や変動が明らかにされている。一方、海洋中の二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2\text{sea}$)については、上にも述べたように観測データが不十分で、その分布や変動は必ずしも明らかになっていない。しかし、これまでの観測によれば、大気中の二酸化炭素濃度の季節的・緯度的な分布の変動幅がおよそ15ppmであるのに対し、海洋表面の $p\text{CO}_2\text{sea}$ の変動幅は、その20倍のおよそ $300 \mu \text{atm}$ にも達しており（局所的にはこの範囲を越える観測例もある）、 $\Delta p\text{CO}_2$ の時空間変動には $p\text{CO}_2\text{sea}$ の変動が大きく寄与している。

(1-1)式で大気-海洋間の二酸化炭素フラックスを計算するには、そうした海洋表面の $p\text{CO}_2\text{sea}$ に関して時間的にも海域的にも密度の高いデータセットが必要である。現実には、船によって $p\text{CO}_2\text{sea}$ を観測する機会は限られてい

るため、現場観測によりその分布や変動を知ると同時に、それらを支配している因子を明らかにして、観測データの少ない海域や時期の分布や変動を、もっと高密度の観測が可能な別のパラメータから推測できるようにしておくことも必要である。また、 $p\text{CO}_2\text{sea}$ の時空間変動を支配している因子を明らかにすることは、水温、降水量、海水の動き、生物活動など、海洋における種々の環境因子の変動が、大気-海洋間の二酸化炭素フラックスにどういった影響を及ぼすかを予測する上でも、必要不可欠である。

次の章で述べる二酸化炭素の気液平衡や海水中の溶存炭酸物質間の化学平衡を考えれば、海洋表層で $p\text{CO}_2\text{sea}$ を変動させる因子として、次のi) ~vi) を挙げることができる。

- i) 水温の変化
- ii) 大気-海洋間の二酸化炭素の移動
- iii) 生物活動 (有機物生産と分解)
- iv) 生物活動 (炭酸カルシウム殻の形成と溶解)
- v) 海水の希釈, 濃縮
- vi) 異なる炭酸系の海水の混合

これらのうち、ii) ~vi) は、 $p\text{CO}_2\text{sea}$ の変動とともに、全炭酸濃度の変化も引き起こす現象である。全炭酸濃度と同時に塩分を測定すれば、それらの関係からv) やvi) の寄与を評価することができる。また、ii) はアルカリ度を変化させないし、iii) もアルカリ度をわずかにしか変化させないが、iv) は、顕著にアルカリ度を変化させる。一方、ii) は栄養塩濃度を変化させないが、iii) は栄養塩濃度を変化させる。したがって、全炭酸濃度と $p\text{CO}_2\text{sea}$ 、pH、水温、塩分、栄養塩濃度、植物プランクトンの活動の指標となるクロロフィル濃度などを同時に測定すれば、ii) ~iv) の寄与をかなり分別することができ、 $p\text{CO}_2\text{sea}$ の時空間変動を支配する因子について知見が深まるはずである。

c) 生物生産量 (純群集生産量) を評価し、海洋表層から中・深層へ輸送されている有機物の量を評価すること。

陸上の植物が光合成によって栄養塩と二酸化炭素から有機物を合成し、陸上生態系の基礎生産者となっているように、海洋表層の有光層に浮遊する植物プランクトンも、海水中の溶存炭酸物質や栄養塩から有機物を光合成し、海洋生態系の基礎生産者となっている。海洋では生産された有機物は沈降や鉛直混合によって海洋表層から中深層へと輸送され、そこで分解されて再び溶存炭酸物質や栄養塩となる。その結果、全炭酸濃度は表層で低く、中深層では高くなる。こうした作用 (生物ポンプ) には、表層海水中の $p\text{CO}_2\text{sea}$ を下げて大気中の二酸化炭素濃度を低くする効果がある。したがって、植物プランクトンの生産量が少なくなれば、大気中の二酸化炭素濃度は高くなるはずである。たとえば Sarmiento and Toggweiler (1984) は、産業革命以前の条件で植物プランクトンによる生産を仮想的にゼロにすれば、大気中の二酸化炭素濃度は280ppmではなく450ppmになると推測している。

ある海域の海洋表層で、どれほどの有機炭素が正味で生産されているか、すなわちどれほどの溶存炭酸物質が正味で消費されているかを評価する上でも、全炭酸濃度の測定は有効な手段である。海洋表層の生物群集による全炭酸消費量は、以下のように表わすことができる。

$$\begin{aligned}
 & \text{生態系による正味の全炭酸消費量} \\
 = & \text{正味の有機炭素生成量} + \text{炭酸カルシウム殻生成量} \\
 = & \text{純群集生産} + \text{炭酸殻カルシウム生成量} \\
 = & \text{植物プランクトンによる基礎生産} - \text{生物群集による呼吸} + \text{炭酸カルシウム殻生成量} \\
 = & \text{沈降粒子中の有機および無機炭素のフラックス積算量} \\
 & + \text{懸濁態有機および無機炭素の増加量} \\
 & + \text{溶存態有機炭素の増加量}
 \end{aligned}$$

極域や亜寒帯域などは、冬季の鉛直混合により下層から表層に栄養塩が供給され、夏季には表層が成層して生物活動が活発になる。そうした海域では、全炭酸濃度とアルカリ度の表層の鉛直分布とそれらの季節変化の観測によって、夏季における正味の全炭酸消費量、すなわち正味の有機物生産量と生物の殻として存在する炭酸カルシウムの生産量を評価できる。冬季には日射量の低下にともなって生物生産は弱まり、冷却によって混合層が深まって、夏季に生産され表層に蓄積された有機物や炭酸カルシウムも中深層へ輸送されるので、こうして評価した正味の全炭酸消費量は、年間の表層から中深層への有機炭素輸送量（移出生産）と炭酸カルシウム輸送量の和にほぼ等しいと考えられる。

1-1-2 装置の性能に関する目標について

前節に述べた目的にかなう全炭酸濃度のデータを取得するためには、 $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ （表層海水濃度のおよそ0.05%）の分析精度が必要である。また、多くのデータを取得するためには、試料を短時間に分析できなければならない。高い品質のデータを維持・管理するためにも、二酸化炭素分圧やpHなど、他の項目も同時に観測するためにも、装置の自動化による分析作業のパターン化や省力化は必須条件といえる。

こうした条件にかなう測定方法としては、電量分析法（Coulometry）を利用した方法が挙げられる。海水に酸を直接に添加する滴定法では、共存イオンの効果や等量点決定の問題などにより、高精度の測定はできなかった。また、海水から CO_2 を抽出し、その総量をガスクロマトグラフや赤外線ガス分析器で測定する方法も、検出器のノイズや測定感度のドリフトの問題に加え、適切な試料海水量が少ないため、かえって試料を正確に分取することが難しいといった問題もあり、測定精度に限界があった。

電量分析法はファラデーの電気分解の法則を基礎とした絶対分析法のひとつで、目的とする試料成分を直接または間接に100%の電流効率が得られる条件下で電解し、目的とする試料成分が完全に電解されつくすまでに要する電気を測定して、目的物質を定量する方法である。電気の測定は高い精度で行うことができるので、精度の高い定量分析が可能で、種々の標準溶液の検定などにも使用されている。電極表面で発生した物質（たとえば水の電気分解によって発生する水酸化物イオン OH^- ）によって化学反応を進める場合には、形式上ふつうの酸塩基滴定や酸化還元滴定に似ているので、電量滴定と呼ばれる。

電量滴定法を海水中の全炭酸濃度の定量に応用し、高精度の分析を初めて成功させたのは、ロードアイランド大学（アメリカ合衆国）のJohnsonら（Johnson et al., 1985）である。彼らの分析方法は、海水を直接に電量滴定するのではなく、ピペットを使って海水を正確に分取し、リン酸を添加して含まれる炭酸物質を二酸化炭素とし、これを電解セル内の溶液に吸収させ、エタノールアミンとの反応によって生成する強酸を、電解によって発生する水酸化物イオンで酸塩基滴定する、というものである。海水から二酸化炭素を抽出するプロセスなどが100%の効率で行われている保証はなく、キャリブレーションが必要なためにこれを絶対法と言うことはできないが、彼らは大西洋のパミューダ沿岸で採取した海水（全炭酸濃度 $2007.2 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ）17試料を分析し、1 standard errorが $\pm 0.5 \mu\text{mol dm}^{-3}$ と、従来の方法に比べて精度がほぼ一桁も向上した分析を実現した。

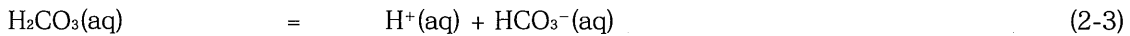
地球化学研究部で開発した全炭酸分析装置は、Johnsonらの電量滴定を応用した方法を参考にして、海水から二酸化炭素を抽出する装置、標準ガスを使って電量滴定装置の異常を検出する装置や、これらを操作するソフトウェアを独自に設計し、検出部となる市販の電量滴定装置と組み合わせたものである。高い収率と繰り返し精度で二酸化炭素を海水から抽出できるよう工夫をこらしたほか、インターフェースを介してコンピューターと接続し、電磁バルブの制御、データの取り込みなどの分析操作を自動化してある。また、各層採水で得られる海水試料の分析だけでなく、表面海水中の二酸化炭素分圧と同時に観測することも念頭において、船底から連続的に供給される表面海水の分析も定期的に自動で行えるよう、ソフト・ハードの両面で工夫してある。

また、単に高い精度を維持するだけでなく、過去・未来の分析データや世界のさまざまな機関の分析データと直接比較できるように（トレーサビリティの確保）、分析装置のキャリブレーション、標準海水の調製や比較など、デ

一タの品質管理・品質保証の方法についても検討し、実行している。

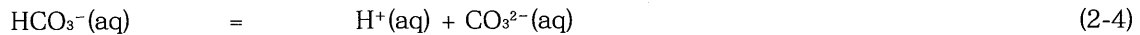
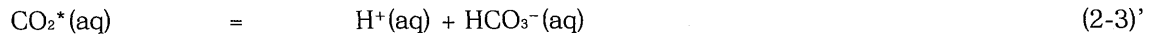
1-2 炭酸系の気液平衡と化学平衡

二酸化炭素を水溶液に溶かすと、やがて(2-1)に示す気液平衡と、(2-2)~(2-4)に示す水溶液内の化学平衡の状態に達する。



ここで(g)は気体状態、(aq)は水溶液内での水和状態、(l)は液体状態を表わす。気相中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{g})$ と水溶液中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ は、やがて(2-1)式で示される気液平衡状態に達する。また水溶液中には水和した二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、炭酸 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ 、炭酸水素イオン $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 、炭酸イオン CO_3^{2-} といった4種類の炭酸物質が存在し、それらは(2-2)式~(2-4)式で示される化学平衡の状態に達する。これらの炭酸物質の濃度の総和を、ここでは全炭酸濃度と呼ぶことにする。

(2-2)式における $\text{CO}_2(\text{aq})$ と $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ の存在比率はおよそ1000対1だが、これらの化学種は酸塩基滴定では識別できないので、ふつう $\text{CO}_2(\text{aq})$ と $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ をひとまとめにして $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ と表記している。したがって、(2-1)式~(2-4)式の化学平衡は、以下のように表現される。



「海水の二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2\text{sea}$)」と呼ばれているのは、「海水中の溶存二酸化炭素 $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ と気液平衡にある気相中の二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{g})$ の分圧」のことで、海水中の溶存二酸化炭素濃度 $[\text{CO}_2^*(\text{aq})]$ との関係は以下の式で示される。

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = K_0 \cdot p\text{CO}_2\text{sea} \quad (2-5)$$

K_0 は気液平衡のヘンリー一定数で、海水との気液平衡に関しては、温度と塩分の関数として表わされているWeissの式(Weiss, 1974)がある。

(2-3)'式、(2-4)式の化学平衡の平衡定数は、それぞれ次のように示される。

$$K_1 = [\text{H}^+(\text{aq})] [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] / [\text{CO}_2^*(\text{aq})] \quad (2-6)$$

$$K_2 = [\text{H}^+(\text{aq})] [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] / [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] \quad (2-7)$$

[] は、それぞれの化学種の濃度を表わす。海水中の平衡定数 K_1 と K_2 については、常圧下で温度と塩分の関数として

表現された式がいくつか報告されているが、どれが最も信頼できるかに関しては、未だに議論が続いている。新しい式としては、Royらの式 (Roy et al., 1993) やMilleroの式 (Millero, 1995) がある。

(2-3)式と(2-4)'式の表現に従えば、全炭酸濃度 C_T は、(2-8)式で表わされる。

$$C_T = [\text{CO}_2^*(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] + [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] \quad (2-8)$$

したがって、(2-6)式～(2-8)式より、各炭酸物質の濃度は以下のように表現できる。

$$[\text{CO}_2^*(\text{aq})] = C_T \{1 + K_1/[\text{H}^+(\text{aq})] + K_1K_2/[\text{H}^+(\text{aq})]^2\}^{-1} \quad (2-9)$$

$$[\text{HCO}_3^-(\text{aq})] = C_T \{[\text{H}^+(\text{aq})]/K_1 + 1 + K_2/[\text{H}^+(\text{aq})]\}^{-1} \quad (2-10)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})] = C_T \{[\text{H}^+(\text{aq})]^2/K_1K_2 + [\text{H}^+(\text{aq})]/K_2 + 1\}^{-1} \quad (2-11)$$

(2-9)式～(2-11)式から明らかなように、溶液内における各炭酸物質の存在比率は、平衡定数 K_1 と K_2 を変化させる温度・塩分・圧力のほか、水素イオン濃度によっても変化する (Fig. 1.2.1)。酸性の条件では $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ の存在比が高くなり、その結果 $p\text{CO}_2\text{sea}$ も増加する。リン酸などの酸を加えて海水を強酸性にすると、溶存炭酸物質はすべて二酸化炭素 $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ になるので、酸性にした海水に窒素などのキャリアガスを通すと、溶存炭酸物質はすべて二酸化炭素としてキャリアガス中に放出されることになる。一方、アルカリ性になると炭酸イオン $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ の存在比が高くなる。

海水は弱アルカリ性でpHは8前後である。この条件では、Fig. 1.2.1から分かるように、炭酸物質の約90%は炭酸水素イオン $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ として存在している。大気-海洋間の交換に重要な $p\text{CO}_2\text{sea}$ に関与する表面海水中の $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ は、全炭酸濃度の1%にも満たないが、温度、塩分、pHといった種々の条件の変化によって海水中の炭酸系がシフトすると、その濃度は敏感に変化する。海水の酸塩基的な性質は溶存炭酸物質の平衡系にほぼ支配されているが、生化学実験などで使用される緩衝液とは異なり、海水はpHが変化しやすい領域にある。このことは全炭酸濃

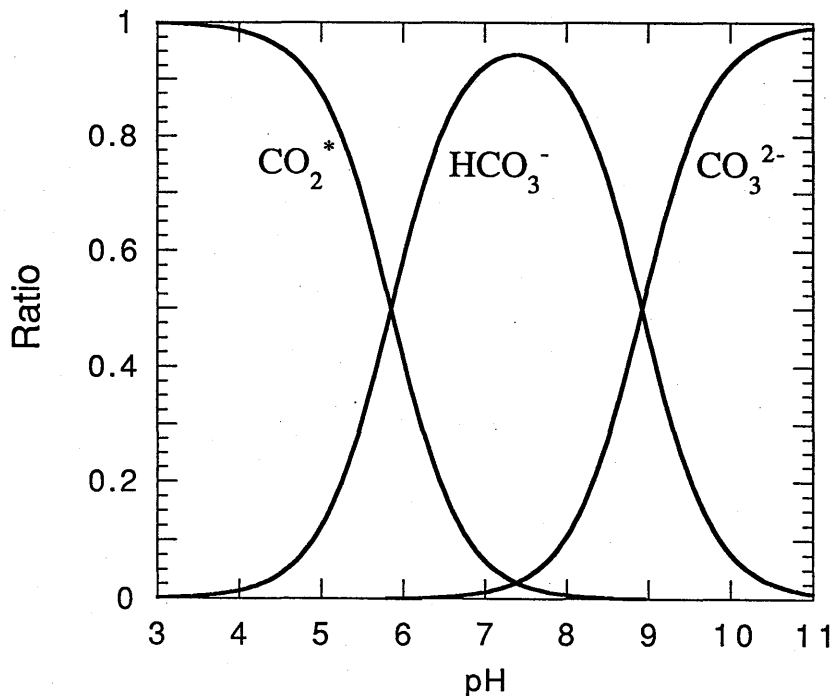


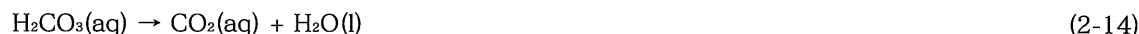
Fig. 1.2.1 Equilibrium diagram for carbonate species in seawater at $t = 25^\circ\text{C}$, $S = 35$.

度の変化などによって $p\text{CO}_2\text{sea}$ が敏感に変化することの物理化学的な背景となっている。大気から溶け込む CO_2 や生物の呼吸作用によって発生する CO_2 も、それ自体が炭酸という「酸」として作用するために、全炭酸濃度のみならずpHをも変化させ、結果的に全炭酸濃度の増加率の約10倍の割合で $p\text{CO}_2\text{sea}$ を増加させるのである。

次に(2-2)式～(2-4)式の溶液内反応の反応速度に着目する。



といったプロトン付加反応は、二次の速度定数が $10^{10}\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$ のオーダーという極めて速い反応で、反応するイオン同士が溶液内で遭遇するのに要する時間が反応を律速している（拡散律速）と考えて差し支えない。半減期は海水条件の $\text{pH} = 8$ でも1/100秒以下であり、より酸性の条件下ではさらに短い。炭酸 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ が二酸化炭素 $\text{CO}_2(\text{aq})$ になる脱水反応：



では、一次の速度定数が $10 \sim 20\text{s}^{-1}$ ($20 \sim 25^\circ\text{C}$)と比較的遅いが、それでも秒のオーダーで反応は完結してしまう。したがってリン酸を加えて海水を強酸性にした場合、すべての炭酸物質はリン酸の添加から数秒以内に $\text{CO}_2(\text{aq})$ になる。(2-14)の逆反応



は溶液内の炭酸平衡系の中では最も遅い反応で、一次の速度定数が $0.025 \sim 0.04\text{s}^{-1}$ (25°C)と評価されており、完結するのに数分を要する。しかし、この反応でも海洋表層における水温の変化や、大気・海洋間の CO_2 交換や生物活動による全炭酸濃度の変化の時間スケールに比べると、十分早いと考えてよい。

このように、溶液内の炭酸物質は濃度条件や温度条件などが変化すると、素早く新たな化学平衡の状態に達し、個々の炭酸物質を単離することは事実上不可能である。 $\text{CO}_2^*(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, CO_3^{2-} といった個々の炭酸物質の濃度は、確率的な量として、 $p\text{CO}_2\text{sea}$, 全炭酸濃度, pH, アルカリ度といった測定可能なパラメーターから、計算によって評価するしかないのである。

1-3 全炭酸測定装置

1-3-1 装置の概要

全炭酸測定装置は、二酸化炭素抽出装置、電量滴定装置、定量ガス供給装置、制御装置、電源部の各部から構成されている (Fig. 1.3.1)。このほか各層採水試料を分析する際には、外部循環ポンプ付きの恒温槽が必要である。

二酸化炭素抽出装置は海水中の溶存炭酸物質を二酸化炭素として抽出し、電量滴定装置へ送る装置で、電量滴定装置とともに高精度の全炭酸濃度分析を行う上での心臓部である。この装置は、海水試料から海水を一定量正確に分取する → リン酸を添加して試料海水を酸性にする → 窒素ガスでパージし、発生する二酸化炭素を海水中から取り出す → 水蒸気を除去する → 電量滴定装置に送る という一連の手順をコンピューター制御で行う。

電量滴定装置は市販の製品（カーボンクローメーター Model 5011またはModel 5012, UIC社（アメリカ合衆国））を使用している。二酸化炭素抽出装置から送られる窒素キャリアガス中の二酸化炭素を電解セルのカソード溶液に吸収させ、水の電気分解で生ずる水酸化物イオンによって正確に電量滴定する。

定量ガス供給装置は、二酸化炭素の標準ガスを電量滴定装置に一定量送り、電量滴定装置の性能に異常がないか監

視するための装置である。

制御装置は、パーソナルコンピューター、プリンター、リレーアクチュエーター、リレードライバー、データロガーから成る。GPIBインターフェースを介して、二酸化炭素抽出装置とガス検量装置の電磁弁の開閉を操作すると同時に、これらの装置からデータロガーに送信される温度・圧力情報を読み取る。また、RS232Cインターフェースを介して電量滴定装置の制御とデータの読み取りを行う。

電源部は、無停電電源、安定化電源からなり、供給される電源の瞬間停電などに対処すると同時に、光学系を有する電量滴定装置に安定した電源を供給する。

二酸化炭素抽出装置、電量滴定装置、定量ガス供給装置それぞれについて、以下に記述する。

1-3-2 二酸化炭素抽出装置

二酸化炭素抽出装置は、一定容量の海水中に含まれる炭酸物質を二酸化炭素として抽出し、電量滴定装置へ送る装置である。

観測室に供給される表面海水を定期的に自動分析する場合 (Fig. 1.3.2) は、装置に付属したガラス製のボトル (容量300cm³) に海水を毎分3リットル程度の流量で連続的に導入し、測定時刻になったら、一時的にボトルへの海水の供給を止めて、ボトル内の海水を窒素ガス圧によってジャケットのついたピペット内へ導入する。表面海水はピペット外側のジャケットにも常時供給し、ピペットに採取された海水の温度が、室温との差によって著しく変化しないようにする。ピペット内の海水温度は、ジャケット内の海水温度をPt-100Ωで測定し、これと同一と見なす。

各層採水等でボトルに採取した海水や標準海水を分析する場合 (Fig. 1.3.3) には、試料海水の入ったボトルを恒温層に浸す。分析時にはボトルの口にアダプター (Fig. 1.3.4) を取り付け、窒素ガスで圧力をかけてピペットに導入する。恒温層内の水は外部循環ポンプによってピペット外側のジャケットにも導入し、ピペット内の海水温度を恒温層内と同一に保つ。

ピペットは容量20~25cm³のものを製作し、使用している。一定容量のピペットに導入される海水の質量は、塩分や温度によって変化する。1 μmol kg⁻¹以内の測定精度で全炭酸濃度を定量するためには、ピペット内の海水温度

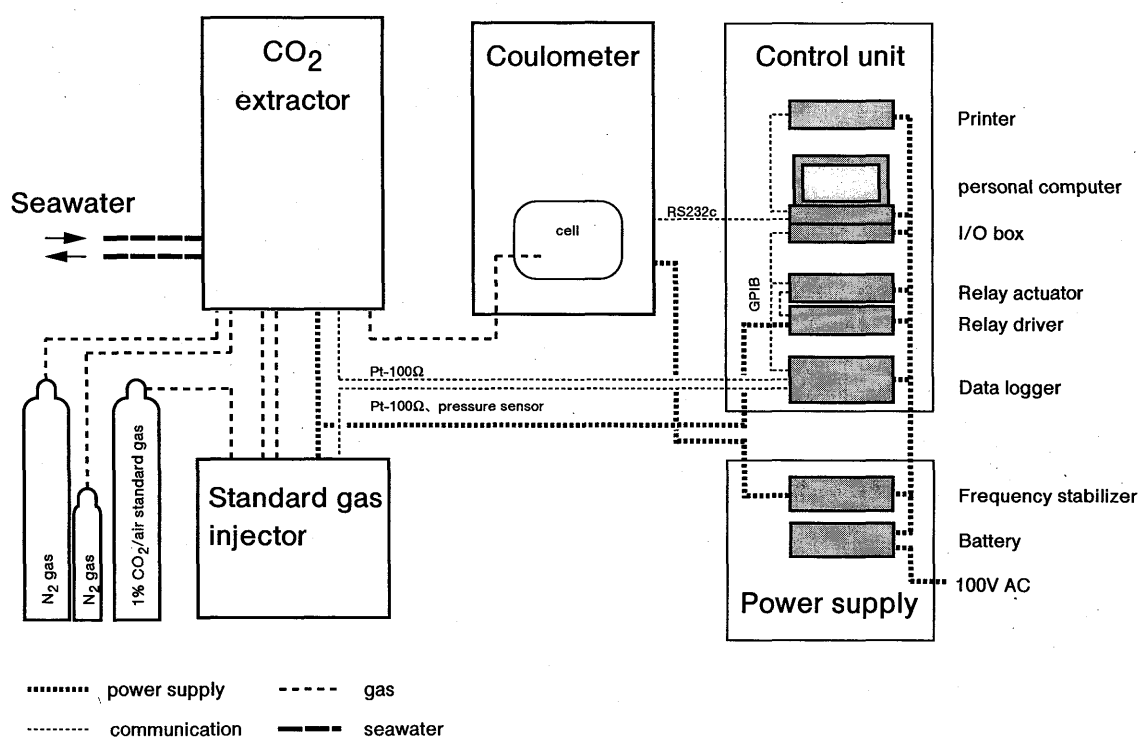


Fig. 1.3.1 Schematic diagram for the system of coulometric total inorganic carbon analysis.

を0.1℃以内の精度で測定する必要がある。ピペットに導入した海水は、水温を測定した後、窒素ガスの圧力で抽出管に送り、ここで10%リン酸約2cm³と混合する。

キャリアガスには、純窒素ガスを毎分130~140cm³の流量で流す。導入の前にアスカライト (Thomas Scientific 社、アメリカ合衆国) の入ったカラムを通過させ、残存する微量の二酸化炭素を除去する。配管材料には、管の壁からの二酸化炭素の浸透を最小限に抑えるため、窒素ガスのみが通過する配管は、外径1/8インチのステンレスチュー

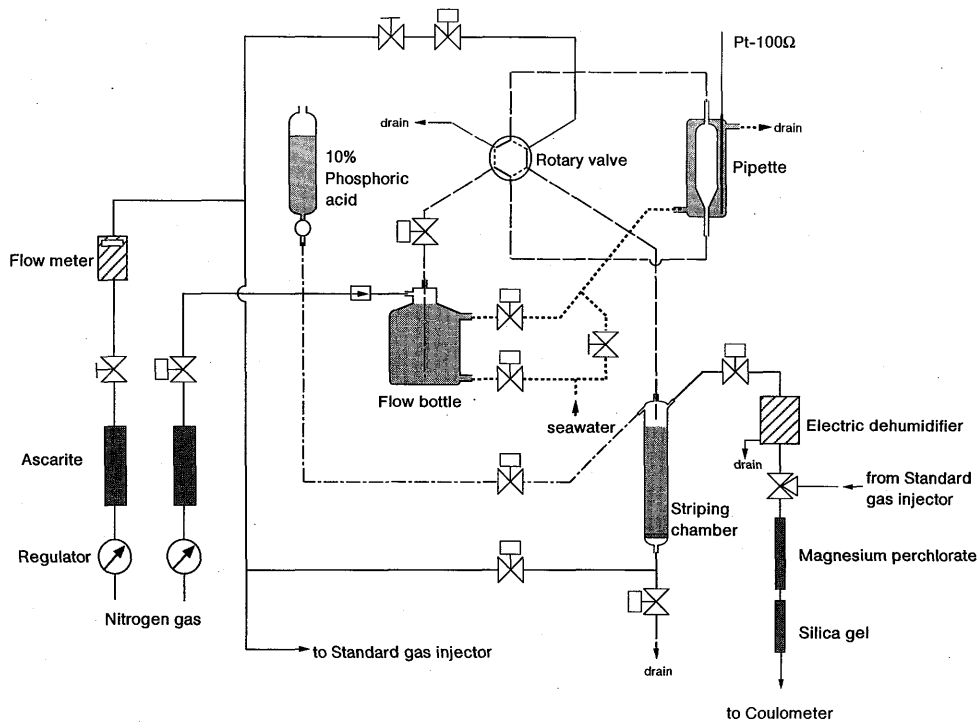


Fig. 1.3.2 Schematic diagram for the CO₂ extractor for the automated continual analysis.

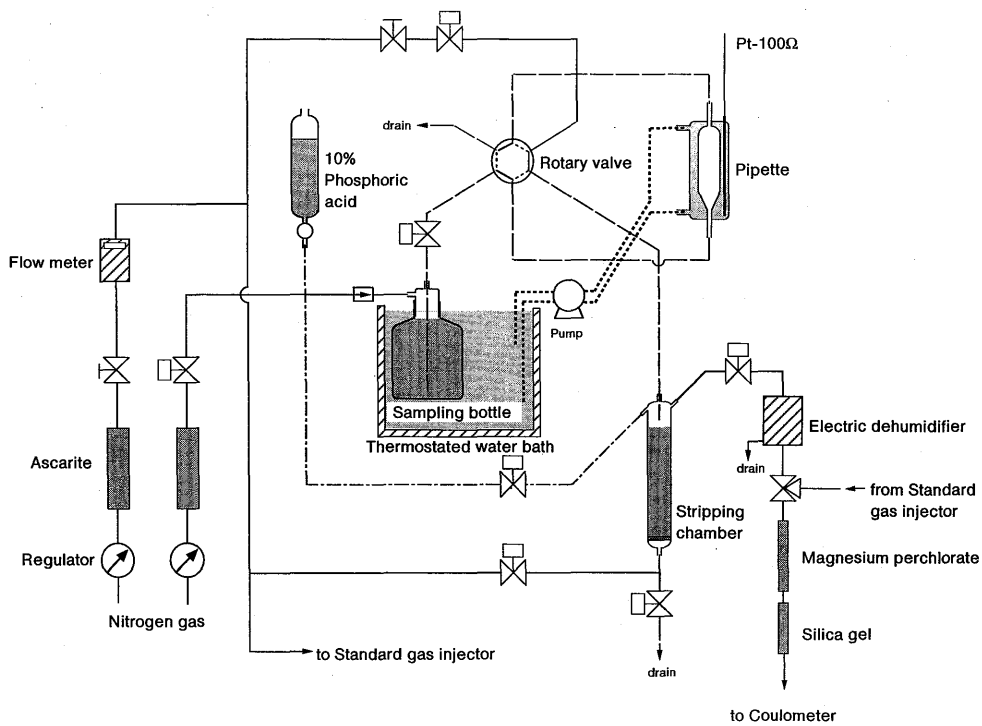


Fig. 1.3.3 Schematic diagram for the CO₂ extractor for the discrete sample analysis.

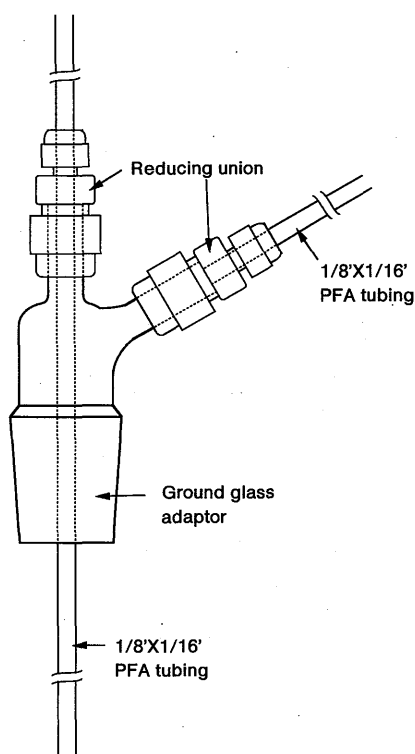


Fig. 1.3.4 Adaptor for discrete sampling bottles.

ブを使用し、海水やリン酸が触れる部分には、外径1/8インチ内径1/16インチまたは外径3mm内径1mmのPFAチューブを使用している。抽出管を通過したキャリアガスは、電子冷却器、過塩素酸マグネシウムを充填した外径6mm長さ15cmのカラム、活性シリカゲルを充填したカラムを順次通過させて水蒸気を除去した後、電量滴定装置に送る。活性シリカゲルを使用するのは、発生する二酸化炭素以外の酸性ガスを除去するためと、過塩素酸マグネシウムの乾燥能力が保持されているかどうかを見るためで、必ずしも必要というわけではない。活性シリカゲルはキャリアガス中の二酸化炭素と相互作用をするため、これを多く使用すると抽出された二酸化炭素がすべて電量滴定装置に送られるのに余計な時間がかかることになる。

1-3-3 電量滴定装置

(1) 測定原理

電量滴定装置では、二酸化炭素抽出装置から送られてくる窒素キャリアガス中の二酸化炭素を、電解セルのカソード溶液に吸収させ、水の電気分解で生ずる水酸化物イオンにより、電量滴定する。

電解セル (Fig. 1.3.5) のカソードには、攪拌子を入れ、カソード溶液を注いだ後、白金電極などを組み込んだキャップをセットする。カソード溶液には、ジメチルスルホキシド (dimethyl sulfoxide)、水、モノエタノールアミン (monoethanolamine)、変色指示薬のチモールフタレイン (thymolphthalein) が含まれている。アノードにはヨウ化カリウムを葉さじ一杯入れ、アノード溶液を注いだ後、銀電極をセットする。アノード溶液にはヨウ化カリウムが飽和している。海水から抽出された二酸化炭素を含む窒素キャリアガスがカソードに導入されると、カソードとアノードではそれぞれ以下の反応が起きる。

カソード：



(導入されたキャリアガス中の二酸化炭素が、瞬時にモノエタノールアミンと反応してヒドロキシエチルカルバミン

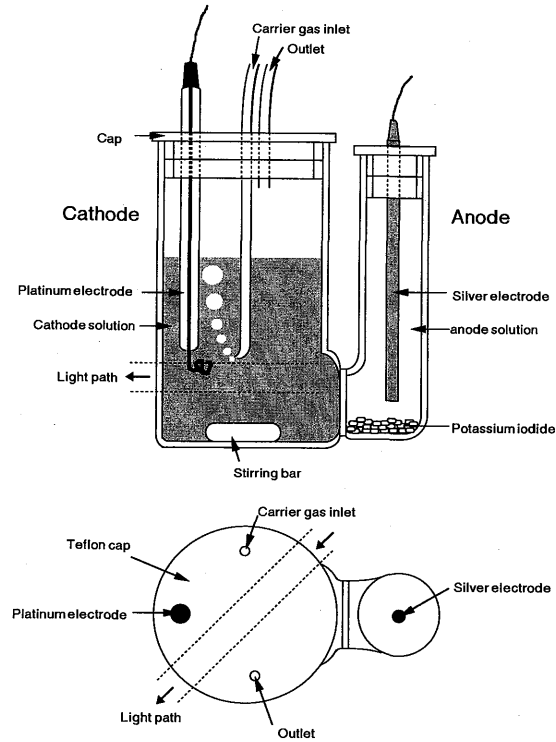
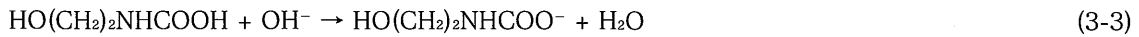


Fig. 1.3.5 Coulometric cell.

酸が生成する。)



(白金電極上で、水の電気分解により、水素と水酸化物イオンが発生する。)



(ヒドロキシエチルカルバミン酸と水酸化物イオンとの中和反応が起こる。)

アノード：

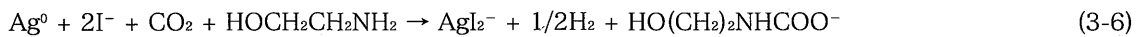


(銀電極から電子が奪われ、銀が陽イオンになってアノード溶液に溶け出す。)



(溶け出した銀イオンは、ヨウ化物イオンと錯形成反応する。)

まとめると、以下の反応が起きていることになる。



したがって、反応に関与した二酸化炭素と等量の電子が、電極間に流れることになる。

変色指示薬のチモールフタレインの発色によって、カソード溶液の色は酸性では黄色に、中和状態では青に、アルカリ性では濃い青に変化する。電量滴定装置には光学検出器がついており、溶液の色の変化を光の透過率としてモニターしている。中和状態では光の透過率は29%Tである。二酸化炭素がカソード溶液に吸収されると、ヒドロキシエチルカルバミン酸が生成して(反応(3-1))カソード溶液が酸性化し、溶液の色は淡い青になる。その結果、光の透

過率が上がるので、透過率が下がるように電極間に電流を流して水の電気分解を起こさせ（反応(3-2)）、過剰なヒドロキシエチルカルバミン酸を中和する（反応(3-3)）。透過率が29%Tに下がると電流が止まり、水の電気分解による水酸化物イオンの発生が止まるように回路が設計されている。すなわち、セルを通る光の透過率をモニターし、いつも中和状態が保たれるようフィードバックが働いて電流がオン・オフされ、流れた電流量からカソード溶液に吸収された二酸化炭素の総量を求めるのである。

キャリアガス中に二酸化炭素以外の酸性物質があると、これもカソード溶液内の化学反応に寄与してしまうので、キャリアガス中の酸性物質は除去しておかねばならない。また、キャリアガス中に多量の水蒸気が含まれていると、カソード溶液が希釈されて光の透過率が上がってしまうので、キャリアガスは乾燥していなければならない。

(2) セル内の配置

カソード内には攪拌子を入れておき、カソード溶液を注入した後、白金電極やキャリアガスの導入管などを組み込んだキャップをセットする。セルを組み立てる際はセルの表面をきれいに拭くほか、これらの電極などや導入管から放出されるキャリアガスの泡がセルを横切る光路を妨害しないように留意しなければならない。またカソード溶液は二酸化炭素を吸収しやすいので、空気中の二酸化炭素を吸収しないように、セルのキャップをしっかりと閉じておかなければならない。

(3) カソード溶液の寿命

反応式(3-1)に示されるように、カソード溶液に含まれるモノエタノールアミンは二酸化炭素との反応によって消費される。したがって、ある一定量以上の二酸化炭素を分析したらカソード溶液を交換せねばならない。RobinsonとWilliams（1991）によると、100cm³のカソード溶液を使用して同一試料を繰り返し分析した場合、炭素に換算して20～30mgの二酸化炭素を滴定すると、それ以後は分析精度が低下する。20mgを限度とした場合、これは全炭酸濃度2300 μmol kg⁻¹の海水の約30試料分に相当する。したがって表面海水を1時間に1回自動分析する場合は1日に1回、停船観測点での各層採水で1測点あたり25層採水する場合は測点ごとに、カソード溶液とアノード溶液を交換する必要がある。何らかの事情で交換時間の間隔を長くする場合や、1測点あたりの試料数が多い場合には、カソード溶液の量を150cm³程度まで増やしておく必要がある。

1-3-4 定量ガス供給装置

定量ガス供給装置は、二酸化炭素を含む標準ガスを一定量電量滴定装置に送る装置である（Fig. 1.3.6）。標準ガス中の二酸化炭素量を電量滴定装置で測定し、ランプ、受光部、電子回路の異常など、電量滴定装置の性能に異常が起きていないかを監視する。

ステンレス製フラスコ（容量約70cm³）に、二酸化炭素を1%含む空気ベースの標準ガスを満たす。温度と気圧を測定した後、これをキャリア窒素ガスによって電量滴定装置に送り、含まれる二酸化炭素の量を測定する。表面海水中の全炭酸濃度を自動で定期的に測定するときは、この標準ガスの測定を4時間に1回程度行う。

1-3-5 薬品

装置の運用にあたっては、以下のガスや薬品等が必要である。

(1) ガスシリンダー

純窒素ガス (>99.9999%) 47Lシリンダー：2本

1% CO₂標準ガス 47Lシリンダー：1本

(2) 薬品

カーボンカソード溶液 (UIC社)

カーボンアノード溶液 (UIC社)

ヨウ化カリウム

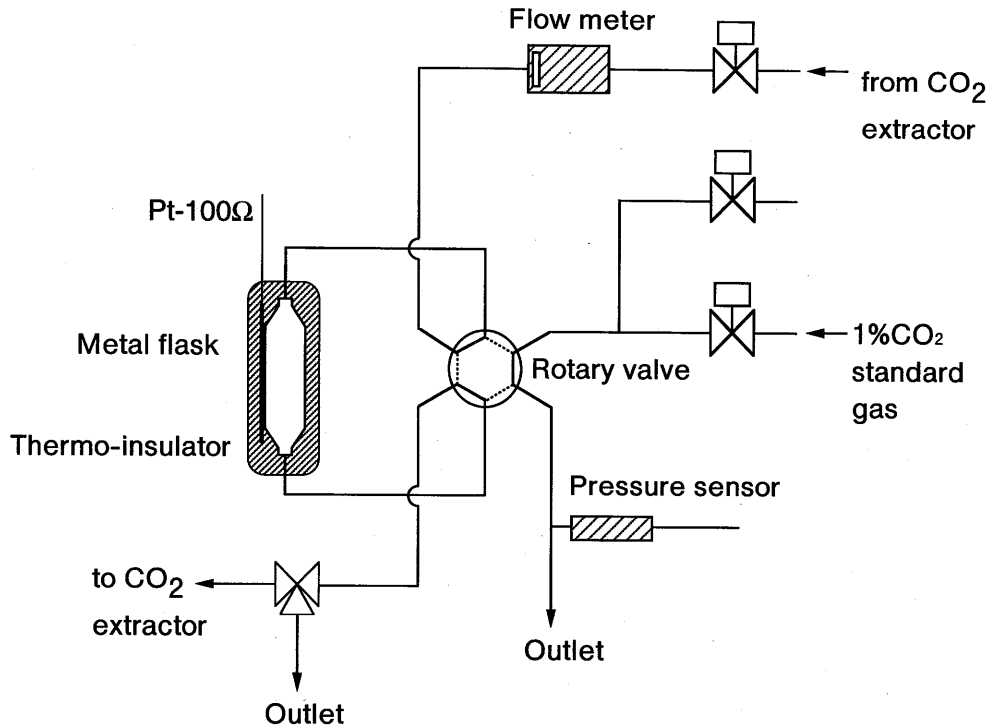


Fig. 1.3.6 Schematic diagram for the standard gas injector.

- 二酸化炭素吸収剤 (アスカライトなど)
- 過塩素酸マグネシウム (元素分析用)
- 活性シリカゲル
- リン酸 (10倍希釈溶液)

1-3-6 装置の自動操作

(1) 海水の全炭酸濃度分析の自動操作

海水試料, 標準海水, 装置の検定に用いる炭酸ナトリウム溶液などの分析においては, 装置は以下のように動作するようプログラムされている。

- a. 10%リン酸を数cm³抽出管に導入し, 窒素キャリアガスでパージして, リン酸中の溶存二酸化炭素を除去する。
(2分30秒間)
- b. フローボトルへの海水の導入を停止する (表面水の自動分析時のみ)
- c. 窒素ガスで圧力を加えて試料水をピペットに導入する。導入に際して, ピペット容量の約2倍量の試料水をピペットに流す。
- d. ピペットの水温を測定する。
- e. 電量滴定装置のカウント値を0にセットする (リセット)。
- f. 窒素ガスで圧力を加えてピペット内の試料水を抽出管に導入する。(1分間)
- g. リン酸と混合した試料水を, 窒素キャリアガスでパージし, 電量滴定装置に送る (11分間)。
- h. 電量滴定装置のカウントを読み取り, サンプル時刻や水温とともに記録する。
- i. 窒素キャリアガスによる試料水のパージを停止し, 抽出管内の測定済み試料水を排出する。

Fig. 1.3.7は, 電量滴定装置のリセットから12分後までの, 30秒ごとの電量滴定装置のカウントと, その増加量の一例である。

全炭酸の約99.6%は, はじめの5分間までにカウントされているが, カウントの増加量がリン酸のブランク値の

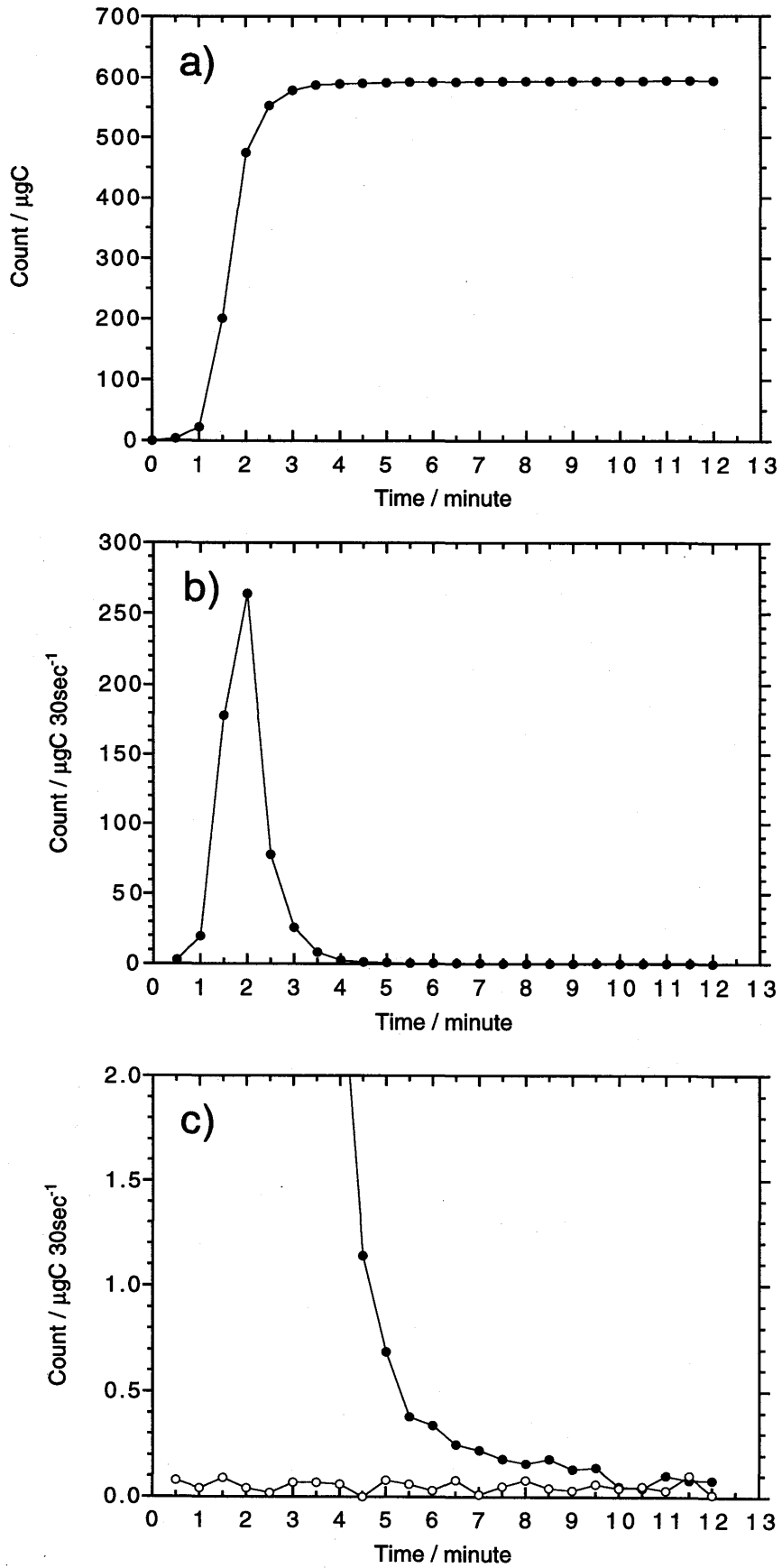


Fig. 1.3.7 Increase in the coulometric count during a sample analysis. (a) total count; (b) count rate per 30 seconds; (c) count rate per 30 seconds (enlarged)

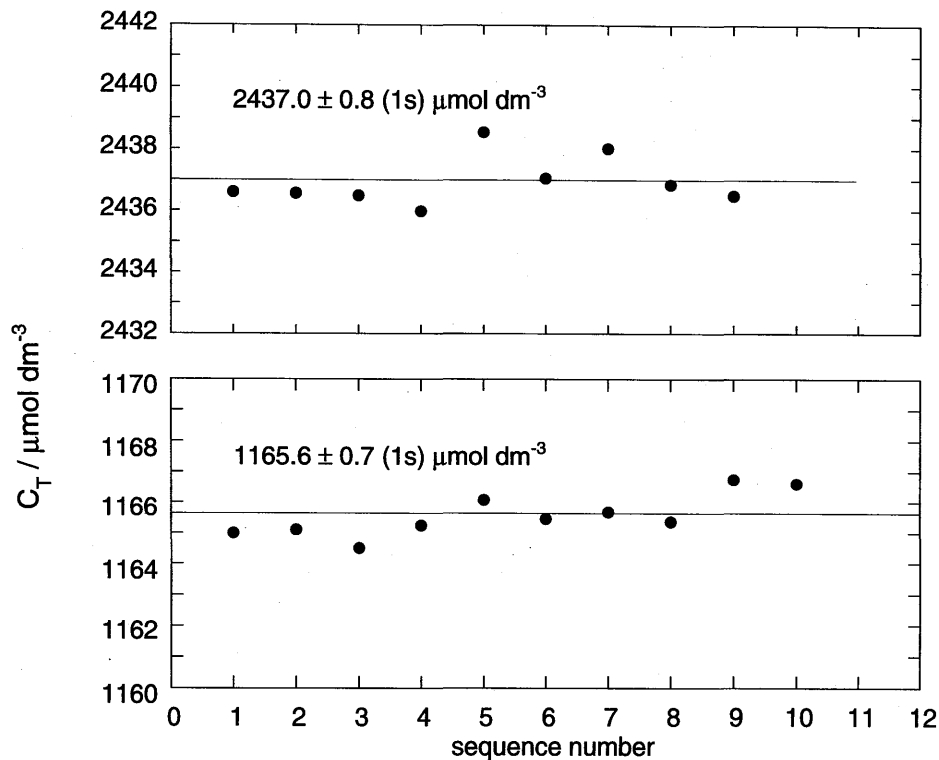


Fig. 1.3.8 Examples of replicate analyses of sodium carbonate solutions (these experiments were made on board R/V Hakuho-maru during KH-94-4 cruise on 21 December 1994).

レベルに下がるまでには、さらに5～7分間を要する。1 μmol kg⁻¹ (約0.05%) の測定精度を達成するためには、増加量がリン酸ブランクのレベルに下がるまでカウントを続ける必要がある。

Fig. 1.3.8には、炭酸ナトリウム溶液を繰り返し測定した場合の例を示した(濃度の算出法は、2-4-1で述べる)。分析値の標準偏差は高濃度の溶液(2437.0 μmol dm⁻³)が0.8 μmol dm⁻³、低濃度の溶液(1165.6 μmol dm⁻³)が0.7 μmol dm⁻³で、ともに良好な繰り返し精度を得ることができた。

(2) リン酸ブランクの測定

試料水的全炭酸濃度決定に必要なリン酸ブランク値の測定においては、装置は以下のように動作するようプログラムされている。

- a. 10%リン酸を数cm³抽出管に導入し、窒素キャリアガスでパージして、リン酸中の溶存二酸化炭素を除去する。(2分30秒間)
- b. 電量滴定装置のカウント値をリセットする。
- c. そのままリン酸をパージしながら、12分間カウントを続ける。
- d. 12分後、電量滴定装置のカウント値を読み取り、サンプリング時刻とともに記録する。
- e. 窒素キャリアガスによるパージを停止し、抽出管内のリン酸を排出する。

全炭酸測定装置が良好な状態であれば、リン酸のブランク値は12分間で0.60 μgC以下になる。

(3) 標準ガスによる電量滴定装置の性能監視

定量ガス供給装置を使った電量滴定装置の性能監視については、以下のように装置の動作がプログラムされている。

- a. 1%CO₂標準ガスを毎分1dm³の流量でステンレス製フラスコに3分間導入し、ステンレス製フラスコ内を完全に標準ガスで置換する。
- b. a.と同時に、キャリアガスの流路に窒素キャリアガスを流し、流路内を完全に窒素置換する。
- c. ステンレス製フラスコ内の標準ガスの温度と圧力を測定する。

d. 電量滴定装置のカウンタ値を0にリセットした後、キャリアガスの流路を変え、ステンレス製フラスコ内の標準ガスをキャリアガスで電量滴定装置に送る。

e. 計測を10分間続けた後、電量滴定装置のカウンタ値を読み取り、時刻とともに記録する。

メタルフラスコに満たされる標準ガスの量は温度と気圧によって変化する。したがって、標準ガスを理想気体と仮定し、(3-7)式により測定値を $P=1013 \text{ hPa}$, $t=25 \text{ }^\circ\text{C}$ (298.15K) に規格化している。

$$n\text{-count} = (\text{count} - \text{blank}) \cdot 1013/P(\text{hPa}) \cdot (273.15+t(^{\circ}\text{C}))/298.15 \quad (3-7)$$

(3-7)式中のcountは標準ガスを導入した場合の測定値、blankはキャリアガスのみを導入した場合の測定値を表わし、n-countは圧力と温度で規格化した測定値を示す。結果の一例をFig. 1.3.9に示す。温度や圧力の変化にもかかわらず、規格化した分析値は $376.51 \pm 0.08 \mu\text{gC}(1\text{s})$ (相対誤差 0.02%) の精度で安定した。電量滴定装置の性能が変化した場合や異常が発生した場合は、n-countの値や精度にも変化が現われるはずである。

気象研究所の実験室で行った分析では、(3-7)式の右辺第1項(count - blank)の代わりに、電量滴定装置の単位時間あたりのカウンタ増加率が後述する窒素キャリアガスのブランクレベルに到達した時点までのカウンタ値を使った方が、良い繰り返し精度が得られる。このことは、窒素ガスブランクの原因が必ずしもガス中の二酸化炭素に起因するものではなく、ブランクと標準ガスのカウンタの間に、

$$\text{標準ガスのカウンタ} = \text{標準ガスの正味のカウンタ} + \text{窒素ガスブランク}$$

のような加成性が成立していない可能性を示唆している。しかし、船上ではおそらく船の揺動のために、カウンタ終盤のカウンタ率の減少がスムーズではなく、ブランクレベルに到達した時点を明確に定義できない場合があり、(3-7)式を使用するのが現実的である。こうしたブランクの取り扱い方法による結果の曖昧さを極力小さくするためには、窒素ガスのブランク値を極力小さくすることが肝要である。

(4) 窒素ガスブランクの測定

ステンレス製フラスコ内に分取された標準ガスに含まれる二酸化炭素量を決定するには、窒素キャリアガスを流しただけの場合のブランク値も測定しておかねばならない ((4-1)式参照)。窒素ガスのブランク値の測定については、以下のように装置の動作がプログラムされている。

- a. 標準ガスをメタルフラスコに一瞬の間、導入する。
- b. 窒素キャリアガスを、メタルフラスコを通過させて電量滴定装置に送る。
- c. 5分後、電量滴定装置のカウンタ値を0にリセットする。
- d. 窒素キャリアガスを流した状態のまま、計測を10分間続けた後、電量滴定装置のカウンタ値を読み取り、時刻とともに記録する。

キャリアガスが流れていない状態からキャリアガスを電量滴定装置に導入する瞬間に、過滴定状態になってセルを通過する光の透過率が29%Tを下回ることがある。これは突発的にカソードに供給される多量の気泡によって光学系が幻惑されるためと思われる。過滴定状態になるのを防ぐため、わずかな量の二酸化炭素を導入し、キャリアガスの流れとブランク値が安定してから、ブランク測定のカウントを開始している。装置が良好な状態なら、窒素キャリアガスのブランク値は10分間あたり $0.50 \mu\text{gC}$ 以下 (標準ガスの総カウンタの0.15%以下) になる。

1-3-7 各層採水試料の全炭酸濃度分析法

(1) 分析作業の流れ

本節では、停船観測点における各層採水試料の分析の手順について述べる。

航海の前には、配管の交換、電磁弁の交換、ピペットの洗浄、リーク試験、動作試験などを行って、装置を整備しておく。またデータの品質管理に使用する標準海水を調製しておく (1-5参照)。航海の前後には、炭酸ナトリウ

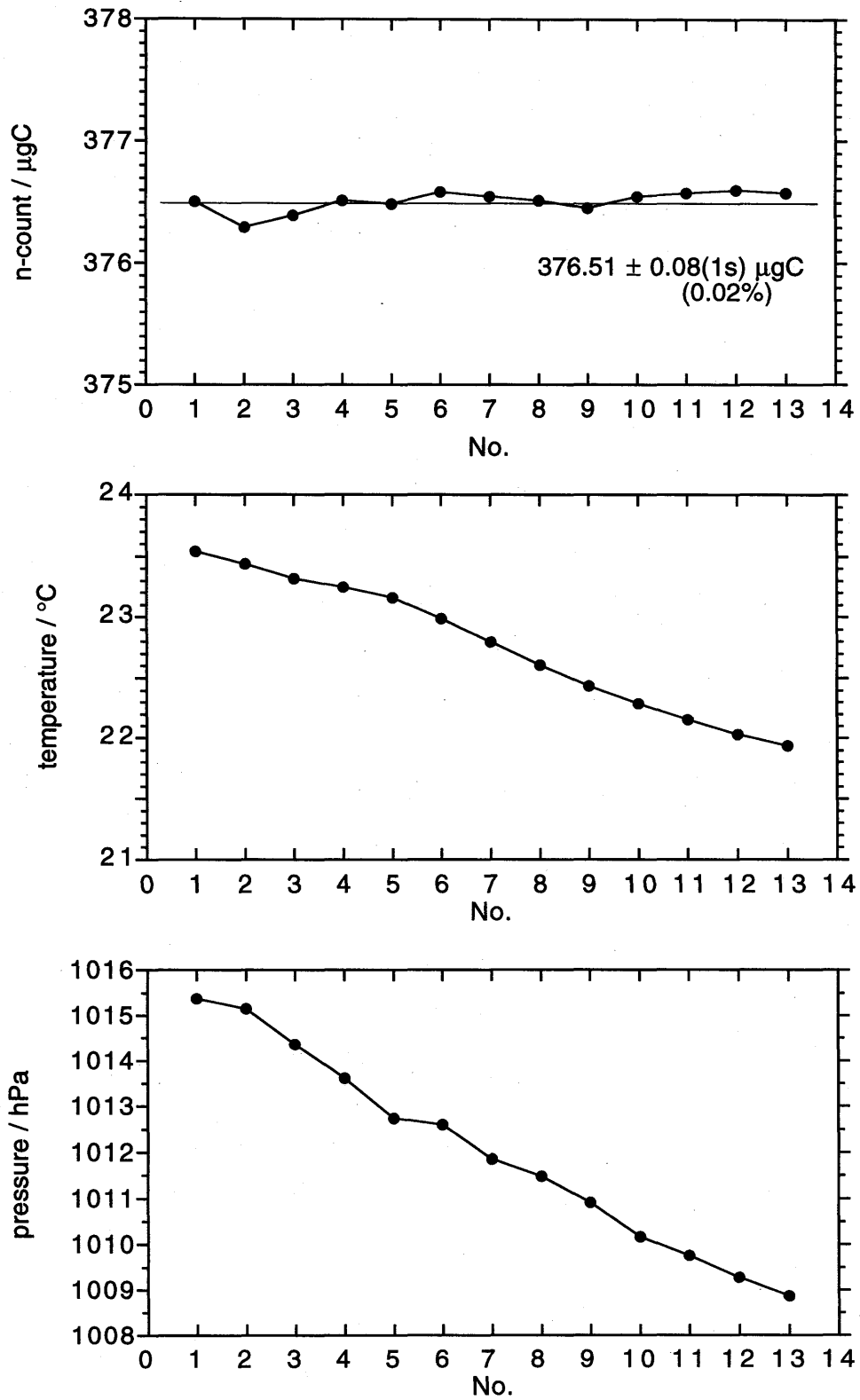


Fig. 1.3.9 An example of the replicate analyses of 1 % CO₂ in air standard gas. (a) normalized coulometric count (b) temperature of the metal flask (c) pressure of the standard gas.

ム溶液を使って装置のキャリブレーションを行って検定因子を決定する（1-4参照）と同時に、調製した標準海水の濃度を標定する。航海の途中でも標準海水の分析値に顕著な変化があった場合には、同様に炭酸ナトリウム溶液を使ったキャリブレーションを行うことが望ましい。

各停船観測点における一連の分析の始めと終わりには、標準海水を分析する（実例を1-6-2に示した）。また

分析精度を推定するために、それぞれの鉛直各層採水点で8層あたり1層程度を目安に、同一層から2試料の海水を採水して分析する（実例を1-6-3に示した）。少なくとも6試料を分析するたびに一回ほどの頻度で、リン酸ブランクを測定する。ある停船観測点における一連の分析作業の流れを以下にまとめた。括弧内の番号は、関連する本節の項を示す。

- a) 装置を起動する (2)
- b) 電量滴定セルをセットする (3)
- c) その他のセットアップ作業を行う (4)
- d) リン酸ブランクを繰り返し測定する (5)
- e) 各層採水を行い、試料の前処理を行う (6)
- f) 分析済みの標準海水などを分析し、抽出装置の動作や電量滴定装置の性能に異常がないか調べる。(7)
- g) リン酸ブランクを分析する。(5) ブランクが $0.60 \mu\text{gC}$ 以下になってから、以下の分析作業を行うことが望ましい。
- h) 標準海水を分析する。(7) コントロールチャート(1-6-2参照)と比較し、分析結果が過去の分析結果と著しく異なった場合(平均 $\pm 2s$ の範囲外)は、標準海水が変質している可能性もあるので、念のためもう一度標準海水を分析する。
- i) 採水試料を分析する。(7) 6試料分析するたびに一度ほどの目安でリン酸ブランクを測定する。(5)
- j) すべての採水試料の分析が終わったら、再び標準海水を分析する。(7) コントロールチャート(1-6-2参照)と比較し、分析結果が過去の分析結果と著しく異なった場合(平均 $\pm 2s$ の範囲外)は、もう一度標準海水を分析する。コントロールチャートに一連の分析の初めに測定した標準海水の分析値との平均 \bar{x} と差の絶対値 R を記入する。
- k) 測定終了時の諸処理を行う。(8)

l) 装置を停止する。(9) 一連の観測を続ける場合には、必ずしも停止する必要はない。

試料の交換に要する時間を含めて1試料の分析には15分から20分を要するため、24層から採水した場合は、試料の分析、標準海水の分析(2本)、リン酸ブランク値の測定を含めて約12時間の分析時間を要する。

観測室に表面海水を連続的に汲み上げ、その全炭酸濃度を定期的に自動分析する場合は、海水試料の分析、リン酸ブランクの分析だけでなく、海水のサンプリングや標準ガスの分析も自動化されている。この場合も、以下に述べる各項の内、装置の起動・電量滴定セルのセット・その他のセットアップ作業・標準海水の測定・測定終了時の処理・装置の停止といった各作業の内容は同じで、装置を制御するソフトウェアが異なること、海水を導入する配管とその調整、標準ガス検量装置のスイッチのON・OFF、標準ガスの元栓の開閉が必要なことなどが相違点である。

(2) 装置の起動

- a) 無停電電源 スイッチON
- b) 安定化電源 MAIN スイッチON, OUTPUT スイッチON
- c) データロガー スイッチON (緑色のランプが点灯することを確認する)
- d) リレードライバー スイッチON
- e) GPIB リレーアクチュエーター スイッチON

リレードライバーのすべてのランプが点灯してしまったら(すべてのバルブが開いてしまったら)、すぐにリレードライバーのスイッチを切る。

- f) 拡張I/Oボックス スイッチON
- g) ノートパソコン スイッチON

h) プリンターに用紙をセットし、スイッチON

i) 全炭酸抽出装置の電子冷却器 スイッチON

j) 全炭酸抽出装置のフローメータースイッチON

表面水の自動分析の場合は、ガス検量装置の流量計と気圧計もスイッチON

k) 窒素ガス (47 L シリンダーと10 Lシリンダー) の元栓をそれぞれ開ける。

表面水の自動分析をする場合は、標準ガスの元栓も開ける。

レギュレーターは二次圧が 0.8kgcm^{-2} になるように調節する。

l) 恒温層スイッチON スイッチは2カ所 (冷却, 加熱+外部循環) にある。

表面水の自動分析をする場合は、恒温層水の代わりに、船底から連続的に汲み上げている表面水を装置に導入する。

m) ディスプレー上で、メモリスイッチを設定する。

ESC → キャリッジリターンの各キーを使ってRS232C-0を

回線速度 : 1200

1文字のビット長 : 8 bit

パリティ制御 : なし

ストップビット長 : 1 bit

x 制御 : なし に設定する。

→ Windows 3.1が立ち上がる。

n) アイコン「仕事はなあに？」をダブルクリックする。

o) フォルダー「全炭酸分析」のアイコン「DICanalysis」をダブルクリックする。

→ MS-DOS上のN88BASICが起動し、画面にOKが表示される。

(3) 電量滴定セルのセット

a) 洗浄したセルを乾燥させ、きれいに拭く。

b) アノード (側管) にヨウ化カリウムの結晶を葉さじ一杯入れる。

c) カソード (本体) に攪拌子を入れる。

d) カソードにカソード溶液 (1ガロンのプラスチックボトル入り) を100mlの目盛まで静かに注ぐ。入れ終わったらボトルの口をしっかりと閉める。

・この溶液はジメチルスルホキシドやエタノールアミンなど触れると有害な物質を含んでいるので、手につけないよう注意する。

・カソード溶液は空気中の二酸化炭素を極めて吸収しやすいので、ボトルの口を開けたままにしない。

・カソード溶液とアノード溶液は、冷暗所に保存する。

e) 白金電極やキャリアガス導入管の組み込まれているカソードキャップを、カソードにセットする。(フタについている印が、アノード側を向くように。)

・フタにセットされている白金電極とキャリアガス導入管は、セル内の光路を邪魔しないようにセットしてあるので動かさないこと。

・フタがゆるい場合は、フタの「翼」を開いてセルにフィットさせる。

f) アノードにアノード溶液を、カソード溶液の液面の3mm程度下まで注ぎ、銀電極の差し込んであるキャップをセットする。

g) セルのまわり、特に光の通過する部分をきれいに拭く。

- h) アノードの部分を持って、セルをクーロメーターにセットする。(アノードを右に当たるまで回す。)
- i) キャリアガス導入管(手前)と排出のテフロン管(奥)を、それぞれ接続する。
- j) 電極端子をそれぞれ色を合わせて差し込む。
- k) クーロメーターの扉を閉める。
- l) クーロメーターのCELLが中間の位置(OFFの状態)になっていることを確認した上で、POWERをONする。
→ セルの部分ではランプが点灯し、攪拌子が回転する。その他の表示も出る。カウントが0.00になっていなければ、RESETボタンを押す。
- m) 1分待ち、ADJUSTのつまみを回して、%Tの表示が100になるよう調整する。
- n) クーロメーターのCELLスイッチをONする。
→ 電極に電流が流れ始め、セル内に小さい泡が発生すると同時に、カソード溶液が青くなってゆく。%Tの表示は28-29へと下がる。それに伴い、クーロメーターのカウントの上昇もゆるやかになる。
- o) 観測ノートに、日付、溶液を交換した時刻(GMT)、観測開始からの通しの溶液番号、観測点の情報を記入する。
- p) プリンターを改ページする。

(4) その他のセットアップ作業

- a) 電子冷却器のドレインのコックをゆるめ、ドレインに溜まった水を抜く。キャリアガスがリークしないよう、きちんとコックを締める。
- b) 全炭酸抽出装置の過塩素酸マグネシウムとシリカゲルのカラムを、異径ジョイントの3mm側のジョイントを緩めてそれぞれ取り外す。
- c) 過塩素酸マグネシウムカラム両端の異径ジョイントをはずす。使用済みのカラムは、中の過塩素酸マグネシウムを洗い流し、乾かしておく。
- d) シリコンチューブのついたロートを使って、新しい過塩素酸マグネシウムカラム(外径6mm、長さ約15cmのガラス管)に過塩素酸マグネシウムを詰め込む。両端はガラススールで軽く栓をする。
- e) カラムの両端に異径ジョイントを取り付け、全炭酸抽出装置にセットする。
- f) シリカゲルカラムの一端の異径ジョイントを取り外す。使用済みのシリカゲルを取り出し、シリコンチューブのついたロートを使って、新しい活性シリカゲルを詰める。
- g) ガラススールで軽く栓をし、異径ジョイントを取り付けて、全炭酸抽出装置にセットする。
- h) 10%リン酸を全炭酸抽出システム前面のロートに補充する。

(5) リン酸ブランクの測定

- a) "DICDIS12" を load し、RUNする。
エラーメッセージが表示されたら、各機器のスイッチがONになっているか、確かめる。
- b) 日付(GMT)を聞いてくるので、正しければ Y を入力する。間違っていたら、N を入力して訂正する。
- c) 日付(GMT)を聞いてくるので、正しければ Y を入力する。間違っていたら、N を入力して訂正する。
- d) 通しのクーロメーター溶液番号を入力する。(ディスプレイに表示されたデータファイル一覧を参考にする。)
→ メニューパターンが現われる。
- e) f・3 (リン酸ブランク測定)を入力する。
- f) 繰り返し測定の回数を入力する。
→ リン酸ブランクの測定が始まる。指定した回数の測定が終わると、メニューパターンに戻る。

(6) 採水手順

- a) 採水器から溶存酸素分析用試料の次に採水する。

- b) 採水ボトルは、250cm³または500cm³の共通すり合せ栓付ホウケイ酸ガラス試薬瓶を使用する。
- c) 繰り返し精度をチェックするために、8層あたり1層については2試料採水する。
- d) 溶存酸素分析の採水と同様に、大気から混入させないように、瓶の底から静かに採水する。瓶の中が濡れているときは静かに2回共洗いする。少なくとも試薬瓶の容積と同程度の量の海水をオーバーフローさせる。
- e) 採水が終わったらその場で栓をする。
- f) 一連の採水が終わったら、すぐにg)の作業に移る。
- g) 瓶の栓をはずし、デジタル式のピペットなどを使って水面から海水を2cm³取り、ヘッドスペースを作る。(海水が熱膨張しても、栓が取れないようにするためである。) 試料ごとにピペットのチップを拭き、試料を相互に汚染させないようにする。
- h) デジタル式のマイクロピペットなどを使って、飽和塩化水銀溶液を0.2cm³静かに添加する。
- i) 栓と瓶の摺り合わせ部分についた海水をキムワイプで拭き取る。
- j) 栓にアピエゾングリースを塗り、瓶に栓をする。
- k) 栓が抜けないよう、クリップで固定する。
- l) 冷所で保管する。

(7) 海水試料の測定

a)~d)は、「(5) リン酸ブランクの測定」と共通である。必要なら再度ここで実行し、ファイル"DICDIS12"のメニューを表示させる。

分析する試料は分析の30分前までに恒温層に浸しておく。(表面海水の自動分析中に標準海水を測定する場合は、標準海水の温度を汲み上げられる表面水の温度に馴染ませておく。) 各試料の分析の前に、ピペットを試料水で共洗いする。

- e) 試料水の入った瓶をセットし、ピペットを共洗いする。
 - i) 試料の栓を取り、アダプターを取り付け、金具で固定する。
 - ii) f-1 (ピペット洗浄) を入力する。
 - iii) 抽出管上部の異径ユニオンの3mm側のナットを緩め、試料導入のチューブを抜く。
 - iv) キーをどれか2回たたく。
 - ボトル内に窒素のガス圧がかかり、試料がピペットに少量導入され、約5秒後、引き抜いたチューブから排出される。このときアダプターの接続から窒素が漏れていたなら、アダプターを手で押さえる。
 - v) 何かキーをたたく。 → 窒素ガスの流れが止る。
 - vi) R を入力する。
 - vii) キーをどれか1回たたく。 → 試料が再度ピペットに導入される。
 - viii) 試料がピペットの上部に達したら、キーをどれか1回たたく。
 - 5秒後に試料溶液が排出される。
 - ix) ピペット内の海水が完全に排出されたら、さらに5秒程度待ち、キーをどれか1回たたく。
 - 溶液を排出させた窒素ガスが止る。

窒素ガスが流れた状態のままテフロンチューブをストリッピングチェンバーに差し込んではいならない。チェンバー内が加圧状態になり、後でリン酸が入らなくなってしまう。

- x) 流量計の数字が0になったら F を入力する。 → メニューに戻る。
 - xi) 引き抜いたテフロンチューブを抽出管に差し込んで、異径ユニオンのナットを手でしっかり締める。
- f) 海水試料と標準海水の測定

- i) f・4またはf・5を入力する。

f・4を入力した場合は、試料の分析の前にリン酸ブランクが1回測定される。

- ii) 同一試料の繰り返し測定回数を聞いてくるので、1を入力する。

- iii) 瓶や抽出管のチューブがセットされていることを確認し、キーを何か入力する。

標準海水ボトルの番号を入力する。

→ キャリッジリターンを押すと、測定が自動的に始まり、約15分で終了する。

海水試料が加圧されたとき、アダプターが抜けないように気をつける。空気が漏れていたなら、ピペットへの海水の導入が終わるまでアダプターを手で押さえる。海水がピペットに満たされる前に試料水の導入が終了してしまったら、HELPキーを押し、再度RUNする。

- v) 標準海水の分析をした時は、測定が終わったら、観測ノートに結果（日付、時刻、溶液番号、番号、カウント数、測定温度）を記録する。

クーロメーターのカウントが過去の分析値の±2sの範囲外だったら、もう一度別の瓶の標準海水の分析を行う。その結果も過去のデータと大きく異なっていた場合は、できるだけ早い時期に炭酸ナトリウム溶液を使って、装置のキャリブレーションをする。

g)分析中は、以下の点に注意する。

- i) 電子冷却器のドレインに水が溜まり過ぎていないか。

ドレインのシリコンチューブいっぱいにならぬようなら、測定をしていない時に、ピンチコックをはずして水を抜く。

- ii) シリカゲルが脱色していないか。

脱色していたら、測定が行われていないタイミングを見計らって、過塩素酸マグネシウムカラムとシリカゲルカラムを交換する。

- iii) 窒素キャリアガスの流量は正常か。

流量は $135\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 前後に調整する。海水試料をパージしている時、流量が $130\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 以下または $140\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ 以上だったら、抽出システム前面右下のニードルバルブで調整する。

- iv) 表面海水の自動分析を行うときは、フローボトルに供給される海水の流量を毎分3リットル程度に調整する。

注1) 標準海水には塩化水銀が含まれているので、廃液は必ず水銀含有用廃液溜めに入れ、決して海に流さない（「2-8 水銀含有廃液の処理」参照）。

注2) 標準海水のカウント値は、航海の進行とともに少しずつ小さくなることもある。これは、ピペットの汚れの累積によるものと思われる。

(8) 測定終了時の処理

- a)クーロメーターのCELLスイッチを中間の位置(OFF)にする。

→ セルに電流が流れなくなる。

- b)クーロメーターのPOWERをOFFする。

→ 各デジタル表示が消える。セルの攪拌子が止まる。

- c)クーロメーターの扉を開け、銀電極、白金電極それぞれの接続端子を抜く。

- d)扉の中の2本のテフロンチューブのジョイントを外し、セルを取り出す。

- e)セルのカソード、アノードそれぞれのテフロンキャップを外す。電極やキャップの内側を水洗いし、水をふき取る。テフロンチューブの先端に残っている水も吸い取る。

- f)攪拌子を取り出し、溶液を拭き取る。

- g)セル内の溶液を廃液溜めに捨てる。
- h)セルを水道水、次に純水でよく洗う。水をよくきり、内外両面を拭く。ガラスフリットに吸収されている水もできるだけ吸い取る。
- i)セルのアノード部を持って、ドライヤー（プラジェット）の先端をカソード部に突っ込み、熱風を吹き付ける。ガラスフリットから出てきた水分をふき取る。
セルがとても高温になるので、やけどしないよう気をつける。

(9) 装置の停止

- a)恒温層のスイッチを切る。スイッチは2カ所（冷却、加熱+外部循環）ある。
表面水の自動分析を行った時は、海水の導入を止める。
- b)窒素ガス（47Lシリンダーと10Lシリンダー）の元栓をそれぞれ閉める。
表面水の自動分析を行った時は、標準ガスの元栓も閉める。
- c)全炭酸抽出システムのフローメーターのスイッチを切る。
- d)表面水の自動分析を行った場合は、ガス検量システムの流量計と気圧計のスイッチを切る。
- e)全炭酸抽出システムの電子冷却器のスイッチを切る。
- f)プリンターのスイッチを切る。
- g)ノートパソコンのスイッチを切る。
- h)拡張I/Oボックスのスイッチを切る。
- i)リレードライバーのスイッチを切る。
- j)GPIBリレーアクチュエーターのスイッチを切る。
- k)データロガーのスイッチを切る。
- l)安定化電源OUTPUTスイッチOFF, MAINスイッチOFF
- m)無停電電源のスイッチOFF

（すぐに使用する機会がある場合はONのままにしておく）

(10) プログラムについて

DICanalysisをダブルクリックすると立ち上がるA:¥DIC¥には、全炭酸測定装置の操作用に以下のプログラムがある。

- a. DICCON06 : 表面海水連続観測
はじめに、窒素ブランク、標準ガスの分析を2回繰り返した後、毎時44分からリン酸ブランクを測定し、毎時正時にボトル中を流れる表面海水を採水して、その全炭酸濃度を自動的に測定する。また4時間に一度、窒素ブランクと標準ガスの分析を行う。
- b. DICDIS12 : 標準海水、各層採水試料測定
標準海水や各層採水試料など、ボトルを交換しながら測定する時に使用する。リン酸ブランク測定の繰り返し、ボトル試料の繰り返し測定も行うことができる。抽出管に海水が残ったまま測定を中断した時、海水の排出もできる。
- c. DICMANU3 : 手動操作
手動による電磁弁操作、温度や気圧などの手動測定、クーロメーターとの通信テストに使用します。全炭酸抽出システムのリークテストや、システム組立時のデータ通信テストに使用する。
- d. DICAUTO2 : 任意の連続測定
ブランクの測定、標準ガスの検定、ボトル試料の測定などの順序を任意に設定して測定する。
- e. SMOW2 : 標準海水や試料海水の密度を計算する。

1-4 装置のキャリブレーション

1-4-1 濃度の計算法

全炭酸濃度は、以下の(4-1)式に基づいて算出する。

$$C_T = (N_s - b) / cV / \rho_{sw} \quad (4-1)$$

C_T	: 全炭酸濃度	(mol kg ⁻¹)
N_s	: 試料測定時の電量滴定装置のカウント値	(gC)
b	: リン酸ブランク測定時の電量滴定装置のカウント値	(gC)
cV	: 検定因子	(gC mol ⁻¹ dm ³)
ρ_{sw}	: ピペットに分取された海水の密度 (ピペット内の水温における海水密度)	(kg dm ⁻³)

全炭酸濃度の単位は、温度や圧力に影響を受けない単位質量海水中のモル濃度 (mol kg⁻¹) で表わす。分析は海水を一定容量のピペットに分取して行うので、別に測定した塩分値Sとピペット内の水温 t からピペット内の海水の密度 ρ_{sw} を計算する必要がある。海水の密度はMillero and Poisson (1981)にしたがい、以下の式で計算する。

$$\rho_{sw} / (\text{kg m}^{-3}) = \rho_{SMOW} / (\text{kg m}^{-3}) + AS + BS^{1.5} + CS^2 \quad (4-2)$$

$$\begin{aligned} \rho_{SMOW} / (\text{kg m}^{-3}) = & 999.842594 + 6.793952 \times 10^{-2}(t/^\circ\text{C}) - 9.095290 \times 10^{-3}(t/^\circ\text{C})^2 \\ & + 1.001685 \times 10^{-4}(t/^\circ\text{C})^3 - 1.120083 \times 10^{-6}(t/^\circ\text{C})^4 \\ & + 6.536332 \times 10^{-9}(t/^\circ\text{C})^5, \end{aligned}$$

$$A = 8.24493 \times 10^{-1} - 4.0899 \times 10^{-3}(t/^\circ\text{C}) + 7.6438 \times 10^{-5}(t/^\circ\text{C})^2 - 8.2467 \times 10^{-7}(t/^\circ\text{C})^3 + 5.3875 \times 10^{-9}(t/^\circ\text{C})^4$$

$$B = -5.72466 \times 10^{-3} + 1.0227 \times 10^{-4}(t/^\circ\text{C}) - 1.6546 \times 10^{-6}(t/^\circ\text{C})^2$$

$$C = 4.8314 \times 10^{-4} \quad (4-3)$$

なお、ここに使用している水温はInternational Practical Temperature Scale of 1968 (IPTS 68)であり、現行のInternational Temperature Scale of 1990 (ITS 90)との関係は以下の式で表される。

$$t_{90} / ^\circ\text{C} = 0.0002 + 0.99975 t_{68} / ^\circ\text{C} \quad (4-4)$$

分析される試料の電量滴定装置のカウント値は、測定試料のカウント値とリン酸のみをパージした場合のカウント値 (リン酸ブランク値) の和になっていると考えられるので、リン酸ブランク値の測定も試料の測定とできるだけ同一の条件下で行って評価せねばならない。リン酸ブランクが滴定される原因は必ずしも明らかではないが、以下の因子を挙げることができる。

- 窒素キャリアガス中に残存する二酸化炭素
- 配管の壁を通じた大気中の二酸化炭素の浸透
- リン酸溶液中に残存する溶存二酸化炭素
- キャリアガス中に含まれる水蒸気によるカソード溶液の希釈
- セル内の気泡による光学検出系の眩惑
- その他、電量滴定装置回路中のフィードバック機構の問題

リン酸ブランクの値が高いと、その繰り返し精度が悪くなる傾向があり、結果的に全炭酸濃度の分析精度が悪化する。したがって、ブランクの値を低く抑えることは高い精度で全炭酸濃度を分析する上での必須条件のひとつである。装

置が良好に作動しているときは、ブランク値は12分当たり0.6 μgC以下になる。これは海水試料のカウント値(12分当たり600 μgC前後)の約0.1%に相当し、そのばらつきの範囲はさらに小さい。裏返して言えば、ブランク値のばらつきが分析精度に大きな影響を及ぼさないように、分析に供する海水の量(ピペット容量:20~25cm³)を決定しているのである。

検定因子cVは電量滴定装置のカウント値(μgC)を全炭酸の容量モル濃度(μmol dm⁻³)に換算するための装置の状態に固有な因子であり、(4-5)式のように表現できる。

$$cV = M \cdot f_{\text{ext}} \cdot f_{\text{coul}} \cdot V \quad (4-5)$$

M : 炭素の原子量 12.011

f_{ext} : 海水からの二酸化炭素の抽出率

f_{coul} : 電量滴定セル内での二酸化炭素吸収率×電気化学効率

V : ピペットの容積

f_{ext}とf_{coul}の積は0.994前後で変化する。f_{coul}は溶液を交換する際に少し変化したり、電量滴定装置の異常によって急変することがある。こうした変化は、ガス検量装置から定期的に1%CO₂標準ガスを導入して測定することにより監視することができる。ピペットの容積Vは使用にともなってピペットの内壁が汚れると、少しずつ減少することがある。検定因子cVの値は、複数の炭酸ナトリウム標準溶液を使ってキャリブレーションすることにより決定している(次節参照)。

1-4-2 炭酸ナトリウム溶液による装置のキャリブレーション

(1) 炭酸ナトリウム標準溶液の調製

必要な機器等

- a) 天秤および標準分銅 (100g) (0.01mgの精度で秤量できるもの)
- b) 電気炉 (600℃に加熱できるもの)
- c) 純水製造装置 (たとえばMILLIPORE社製 Milli-Q SP.TOC.)
- d) 超音波洗浄器 (1dm³のメスフラスコの洗浄できるもの)
- e) 恒温槽 (20.0±0.1℃に制御できるもの)

必要な器具

- a) るつぼ
- b) 五酸化ニリン入りのデシケーター
- c) 秤量瓶 (容積数cm³程度のもの5~6個)
- d) 1 dm³のメスフラスコ (検定済みのもの)
- e) 純窒素ガスシリンダー
- f) 窒素気流下で作業するためのガラスアダプター (Fig. 1.4.1)

必要な薬品

- a) 無水炭酸ナトリウム (官封試薬の容量分析用標準物質)
- b) 五酸化ニリン
- c) アピエゾングリースL

手順

前日の作業

- a) 超音波洗浄器などを使って、1dm³のメスフラスコを洗浄し、洗剤が残らないように純水で十分濯いだ後、室温下

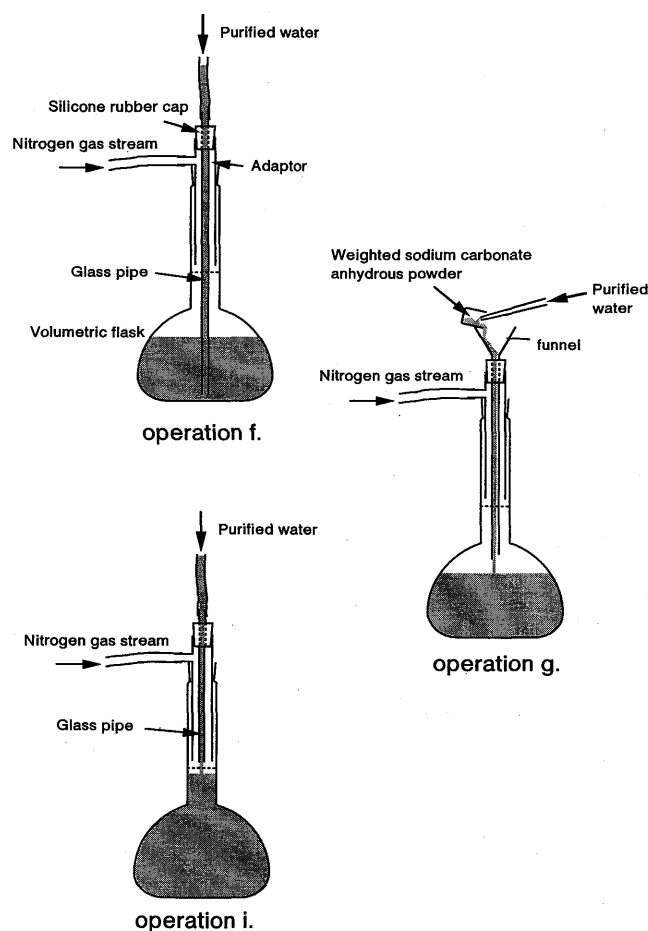


Fig. 1.4.1 Preparation of standard sodium carbonate solutions.

で乾かす。

- b) 秤量瓶も同様に洗浄し、乾燥した後、天秤室内に置いておく。
- c) 無水炭酸ナトリウム（容量分析用標準物質）の粉末数グラムをるつぼに入れる。電気炉内で600℃、1時間加熱し、すぐに五酸化ニリン入りのデシケーターに入れてデシケーター内で放冷する。

直前の作業

- d) 1 dm³のメスフラスコ内を窒素ガスで置換する。
- e) 前日に乾燥させた無水炭酸ナトリウム（容量分析用標準物質）の粉末を0.05から0.25gの範囲で、0.01mgの桁まで秤量瓶に精秤する。
- f) 窒素気流下で、メスフラスコに新鮮な純水を700cm³ほど底から静かに注ぎ入れる (Fig. 1.4.1)。
- g) 精秤した無水炭酸ナトリウムの粉末を、純水で完全にメスフラスコに流し込む (Fig. 1.4.1)。
- h) メスフラスコに栓をして揺さぶり、炭酸ナトリウムを溶解させる。(ただし、標線より上に溶液が上がらないよう注意する。
- i) 窒素気流下で、標線の直下まで純水を注ぐ (Fig. 1.4.1)。
- j) アピエゾングリースLを塗った栓をして20.0℃の恒温槽にメスフラスコを浸す。
- k) 20分以上経過したら、純水を慎重に注いで標線に合わせる。
- l) メスフラスコをよく振って、炭酸ナトリウム溶液を均一に混ぜる。

船上では天秤が使用できないので、船上でキャリブレーションをする場合には、陸上の実験室で密閉できる容量2 cm³ほどのバイアルに炭酸ナトリウム粉末を秤量しておく。Fig. 1.4.2のようにシリカゲルの入った大きなバイアル

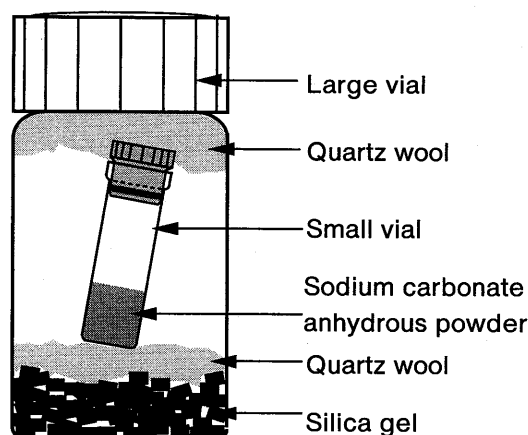


Fig. 1.4.2 Preservation of weighed sodium carbonate powder.

を準備し、その中に入れて船に持参するとよい。

標準炭酸ナトリウム溶液の濃度は、秤量した無水炭酸ナトリウムの重量から(4-6)式によって計算する。なお、ここでは調製に使用した純水中に含まれている全炭酸の濃度は考慮していない。

$$C_r(\text{nominal}) = w \cdot f_{\text{pure}} \cdot f_{\text{buoy}} / M_{\text{sc}} / V_i \quad (4-6)$$

$C_r(\text{nominal})$: 炭酸ナトリウム標準溶液の20.0℃における容量モル濃度 (mol dm^{-3})

w : 秤量した無水炭酸ナトリウムの重量 (g)

f_{pure} : 標準無水炭酸ナトリウムの純度

f_{buoy} : 浮力補正項 (1.0003としている)

M_{sc} : 無水炭酸ナトリウムの分子量 = 105.99

V_i : 1 dm^3 のメスフラスコの検定値 (dm^3)

(柴田科学社製のsuper gradeは、検定を行ったメスフラスコ6本すべてが1.0000 dm^3 だった)

(2) 検量線の作成

前節で述べた要領で、500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ から2500 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ の範囲の炭酸ナトリウム標準溶液を複数調製し、調製に使用した純水とともに、1-3に述べた全炭酸測定装置を使って、それぞれの全炭酸含量を測定した。結果の一例をFig. 1.4.3に示す。

Fig. 1.4.3(a)は検量線、Fig. 1.4.3(b)は、直線回帰式からの残差(濃度単位に換算)を炭酸ナトリウム標準溶液の濃度に対してプロットしたものである。これらの図からも明らかなように、本装置で作成した検量線は直線性が極めて高い。この検量線の傾きが検定因子cVに相当する。傾きの標準誤差は通常0.03%以内であり、濃度ゼロから深層海水中の全炭酸濃度のレベルまで、高精度の分析が可能ながわかる。

なお、Fig. 1.4.3(a)の回帰直線には、わずかながら切片がある。これは炭酸ナトリウム溶液の調製に使用した純水中に二酸化炭素が溶けていたためである。Millipore Ltd.の純水製造装置MILLI-Q. SP-TOCで製造した新鮮な純水には、ふつう5 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ 以下の二酸化炭素が溶けている。この水をポリプロピレン製の容器に入れておくと、1ヵ月の間に二酸化炭素濃度は数十 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ にまで増加する。経験的には、炭酸ナトリウム標準溶液の調製に使った純水の全炭酸濃度が高いと、検量線の傾きの誤差は大きくなる傾向にある。したがって、船上で炭酸ナトリウム標準溶液を調製する場合には、観測室にこうした純水製造装置を設置し、新鮮な純水を使用することが望ましい。

Fig. 1.4.4には、無水炭酸ナトリウムを秤量後すぐに調製した標準溶液と、秤量後Fig. 1.4.2の方法で1ヶ月間保存しておいた無水炭酸ナトリウムを使って調製した標準溶液の両方を使って作成した検量線を示す。両者が同一の

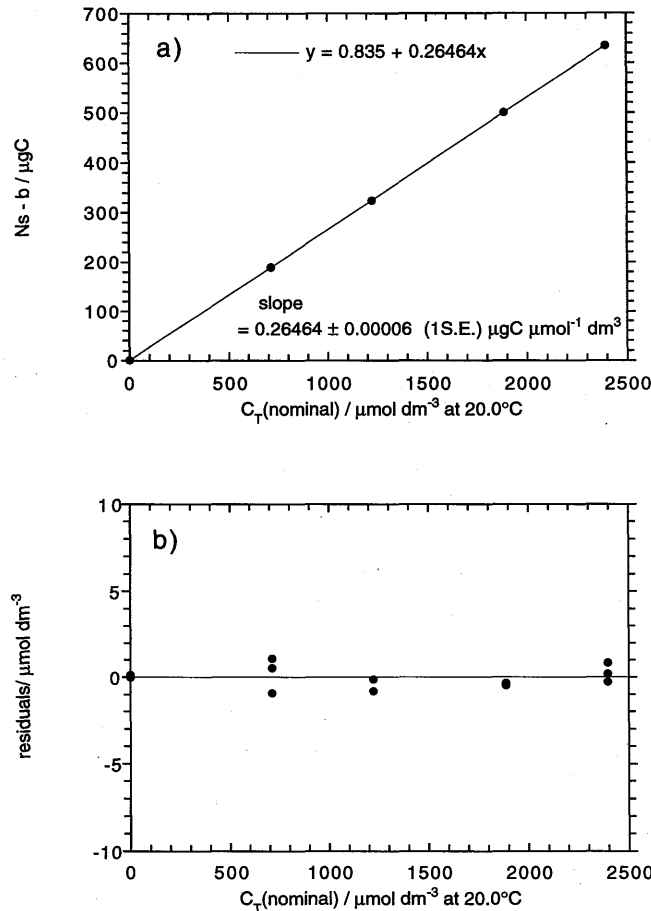


Fig. 1.4.3 An example of the calibration line for the coulometric system made with a suite of standard sodium carbonate solutions. a) calibration line b) residual plots.

回帰直線上に乗っていると見なせることから、Fig. 1.4.2の保存方法を使えば、炭酸ナトリウム粉末を良好な状態に保存できることがわかる。

1-4-3 国際相互比較実験

測定値には必ず分析誤差，すなわち真の値との差があり，分析誤差は，偶然誤差 (accidental error) と系統誤差 (systematic error) に分類できる (Fig. 1.4.5)。測定値のばらつきとなって現われる誤差が偶然誤差である。偶然誤差は統計的性質を持っており，測定値のばらつきの小さい程度が「精度 (precision)」である。また測定値について母集団を仮定した場合，その母平均と真の値との差をかたよりの誤差を系統誤差という。かたよりの度合いを「真度 (trueness)」という (この用語はJIS Z 8402(1991) およびISO 5725 (1992)によるもので，それ以前には，かたよりの程度に対し「正確さ (accuracy)」という語が用いられていた)。

炭酸ナトリウム標準溶液を使って検量線を作成すれば，「精度」の高い測定が行えることは前節で述べた。また炭酸ナトリウム溶液による検定は，本来「真度」についても信頼できる方法である。しかし，実際には，標準無水炭酸ナトリウムの粉末の乾燥状態，秤量に用いる天秤の校正具合，メスフラスコの容量の正確さ，溶液を調製する者のくせなどにより，常に「真度」の高い検量線が得られるという保証はない。

そこで，製作した装置とその検量方法により，どれほど真度の高いデータが得られるのか，もしくは，得られたデータが他の機関で得られたデータとどれほど一致するかを調べるため，カリフォルニア大学スクリプス海洋学研究所のDr. A. G. Dicksonが1993年に主催した電量滴定法による全炭酸濃度測定の実験に参加した。この実験には欧米を中心に約20の機関が参加し，5種類各2本ずつ計10本の殺菌・密閉された海水試料が，濃度を知らされ

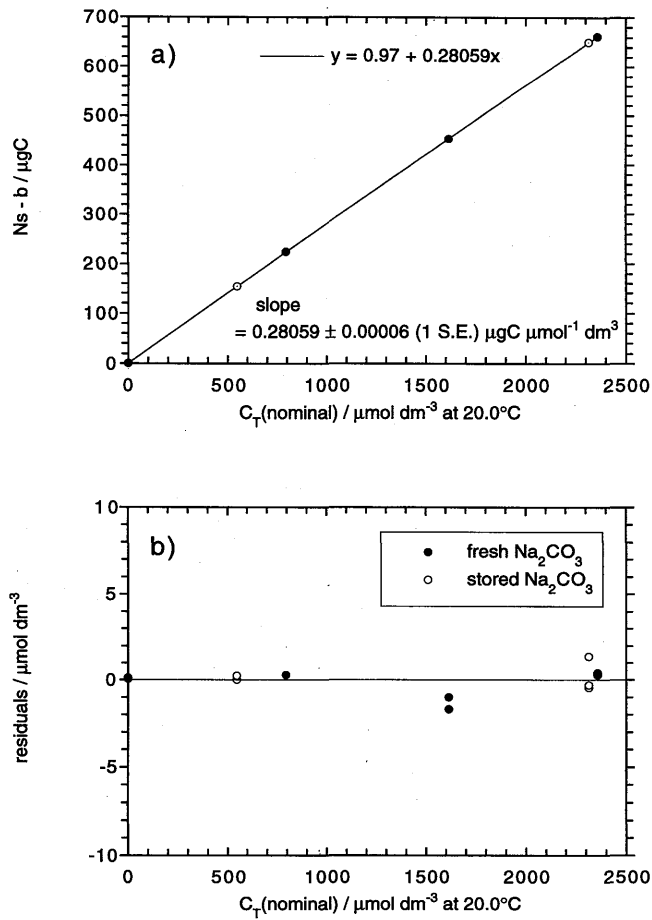
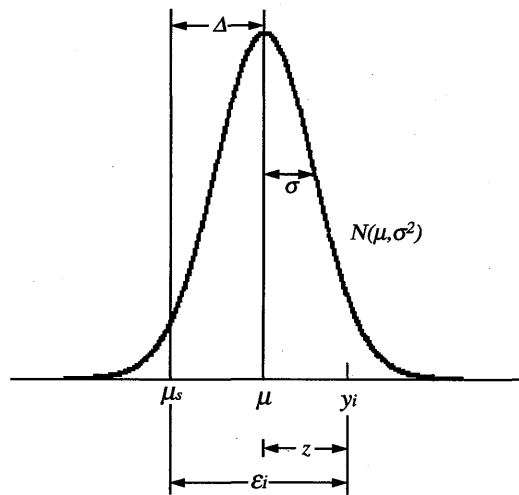


Fig. 1.4.4 An example of calibration line for the coulometric system made with a suite of fresh and stored (see Fig. 1.4.2) standard sodium carbonate. a) calibration line b) residual plots.



analytical value y_i

= true value μ_s + analytical error ϵ_i

= true value μ_s + systematic error Δ + accidental error z

= mother mean μ + accidental error z

σ : mother standard deviation (precision)

Δ : systematic error (trueness)

Fig. 1.4.5 Systematic and accidental errors in analytical values.

Table I-IV-I Results of total DIC intercomparison experiment

Sample	No.	$C_T / \mu\text{mol kg}^{-1}$	$C_T / \mu\text{mol kg}^{-1}$	Difference	Difference of duplicate
		(MRI; coulometry)	(SIO; manometry)		
A	209	1987.5	1990.2	-2.7	0.8
	389	1986.7	1990.2	-3.5	
B	48	2063.5	2067.8	-4.3	2.4
	233	2065.9	2067.8	-1.9	
C	126	2052.4	2051.7	+0.7	0.4
	152	2052.0	2051.7	+0.3	
D	362	2129.6	2129.1	+0.5	1.9
	487	2131.5	2129.1	+2.4	
E	262	2200.5	2198.6	+1.9	0.5
	400	2201.0	2198.6	+2.4	

Average of difference : $-0.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$
 Average of absolute difference : $2.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$
 Average of absolute difference of duplicate : $1.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$

MRI : Meteorological Research Institute
 SIO: Scripps Institution of Oceanography

ずに各機関に送られ、それぞれの機関で分析された。

気象研での分析結果を、カリフォルニア大学スクリプス海洋学研究所のDr. C. D. Keelingの圧力法 (manometry) による分析結果と比較してTable I-IV-Iに示す。

Dr. C. D. Keelingの圧力法は電量滴定法に比べて手間がかかるものの、正確な分析値が得られるとされている。気象研での分析結果と圧力法による分析結果との差は平均 $-0.4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 、差の絶対値の平均値は $2.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ で、各機関の間の分析値のばらつきの目標値「 $4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 未満」を十分に満たした。また、2本の同一バッチ試料の分析値の差の絶対値の平均は $1.2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ で、測定 of 繰り返し精度も良好だった (1-6-3参照)。この実験の結果、気象研で製作した装置と1-4-2の検定方法に基づく全炭酸濃度の分析は、真度に関しても満足 of ゆくものであることがわかった。

1-5 標準海水の調製と使用

1-5-1 使用目的

異なる時に、異なる場所で、異なる人が、異なる (状態) 装置を使って測定したデータを比較し、海水中の溶存成分の濃度分布や変動に関して信頼できる結論を導くためには、測定値それぞれに対して分析のばらつきの大きさ、すなわち「精度 (precision)」と、分析値の偏りの大きさ、すなわち「真度 (trueness)」が評価されていなければならない。「1-1 はじめに」で述べたように、海水中の全炭酸濃度の分布や変動に関して我々が知りたい変動の大きさは、その平均的な濃度に比べてごく小さいことが多い。したがって、電量滴定法の測定精度に見合う均質な標準海水を大量に確保し、その分析を繰り返して分析精度を評価したり、前節で述べたような他機関との相互比較や同一機関内での経時的な分析を通じて個々の検定因子の妥当性を評価し、分析の真度を評価することは、海水中の全炭

酸濃度の分析においては必須の条件である。

現在、全炭酸濃度データの品質を管理するための国際的な標準海水は、カリフォルニア大学スクリプス海洋学研究所のDr. A. G. Dicksonの研究室で調製されており、同研究所のDr. C. D. Keelingの研究室において圧力法(monometry)によって濃度が決定され、認証標準物質(Certified Reference Material)として広く利用されている(http://www-mpl.ucsd.edu/people/adickson/CO2_QC/)。認証標準物質はその名の通り標準物質であり、これを用いて装置のキャリブレーションを行うことができる。しかし、認証標準物質といえども、凍結したり高温下にさらして栓が緩んだりなど、保存方法が不適切であれば濃度が変わるおそれがある。したがって1-4に述べた炭酸ナトリウム溶液を使用したキャリブレーションなど、別の方法によるキャリブレーションを併せて行うべきであり、相互に矛盾する結果が出たら、どちらが悪いのか原因を究明し解決することが、データの品質を保証する上で望ましい。我々は、通常1-4に述べた方法でキャリブレーションを行って検定因子cVを評価し、これに基づいて標準海水の分析値の生データからその濃度を算出し、それが認証値(気象研で調製した標準海水の場合は標定値)と矛盾しないことを確認する、という手順で検定因子の妥当性を確認している。

世界海洋大循環実験(WOCE)の一環として行った東経137度での全炭酸濃度観測(凌風丸:1994年7月~8月)では、観測点の数を越える本数の認証標準物質をDr. Dicksonより分け与えてもらい、これを船上で採取した試料海水とともに分析してデータの品質保証に利用した。しかし認証標準物質の供給量には限界があるし、購入のコストも20本で10万円前後と安くはないので、通常は気象研究所で独自に標準海水を調製し、認証標準物質との比較分析をしてその濃度を保証した上で、これを二次標準海水として使用している。認証標準物質と気象研究所での分析のトレーサビリティ体系の概略をFig. 1.5.1に示す。

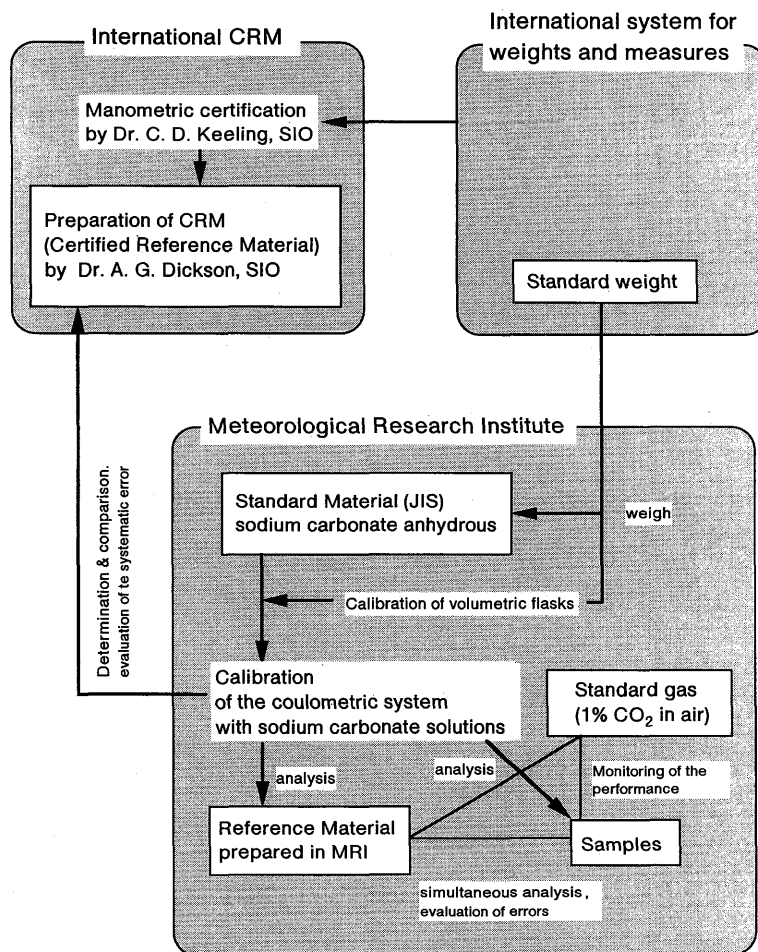


Fig. 1.5.1 Traceability for the determination of total inorganic carbon in seawater.

1-5-2 調製方法

電量滴定法による全炭酸濃度の分析に使用する標準海水は、以下の諸条件を満たす必要がある。

- ・ 全炭酸濃度以外の組成についても分析試料とできるだけ類似していること。すなわち海水ベースであること。
- ・ 均質なものが大量にあること。
- ・ 濃度が明確に記述されていること。
- ・ 濃度が経時的に変化しないこと。

これらの諸条件を踏まえ、以下の手順で標準海水を調製した。

- a) 西部北太平洋中緯度域の表面海水を約100dm³採水し、これを容量20dm³のポリプロピレン製容器5箱に分ける。各容器に殺菌剤として飽和塩化水銀(II)溶液を10cm³ずつ添加し、気象研究所に持ち帰る。(分析済みの試料海水や標準海水を集めて持ち帰ってもよい)
- b) 半年以上そのまま冷暗所に保管した後、この海水を100dm³のポリエチレンタンクに入れ、目合0.45μmのメンブランフィルターでろ過しながら、別の100dm³のポリエチレンタンクに移す。
- c) 海水をろ過しながら、また空気と十分に接触させながら、約12時間攪拌する。
- d) 水面にエアキャップを浮かせて海水を大気と遮断し、約12時間静置する。
- e) 容量300cm³の共通摺り合わせ栓付きホウケイ酸ガラス製試薬瓶を、洗剤や超音波洗浄器などを使ってきれいに洗う。さらに希リン酸で洗った後、純水で酸を十分に洗い流し、完全に乾かす。バッチ名と通し番号を書いたラベルを試薬瓶に貼る。
- f) ポリエチレンタンクの内壁についた気泡を取り除いた後、再度数分間攪拌し、タンク下部の蛇口からe)で洗浄・乾燥した試薬瓶へ番号順に採水する。採水にあたっては、溶存酸素濃度の分析の採水と同様に、瓶の底から大気とできるだけ接触しないよう静かに採水し、約100cm³をオーバーフローさせた後、瓶に海水を満たす。
- g) いったん栓をした後、また栓を取り、デジタルピペットを使って水面から静かに海水を2cm³取り除く。
- h) 共通摺り合せの部分についた海水を拭きとる。アピエゾングリースLを塗った栓をし、栓が抜けないよう、クリップで固定する。
- i) タンク内の海水の残量が10dm³程度になったら、採水をやめる。
- j) 電量滴定装置を炭酸ナトリウム溶液で検定した後、調製した標準海水をランダムに10本程度分析して、その全炭酸濃度 ($\mu\text{mol dm}^{-3}$ at 20.0 °C) を決定する。併せて認証標準物質も分析する。
- k) 標準海水の塩分を測定し、全炭酸濃度 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$) を決定する。

この方法では約200本の標準海水を調製することができる。調製された標準海水の全炭酸濃度は表面水の濃度レベルにあり、海水の全炭酸濃度としては低濃度の領域である。しかし1-4-2で述べたように検量線の直線性はきわめて良いので、この濃度レベルの標準海水だけでも、装置の作動状況を監視し、データの品質保証をする上で問題はない。

なお、オーバーフローした海水やタンクに残った海水、分析後の標準海水など、塩化水銀(II)を含む海水やその洗液などは、決して流しに捨ててはならない。再利用できる海水は標準海水を調製する次の機会に使用し、利用できない海水は適切に処分しなければならない(1-8参照)。

1-5-3 標定結果

これまでに、バッチAからMまで13のバッチの標準海水を調製し、濃度を決定した上で、船上や実験室で全炭酸濃度を分析する際の品質管理に役立てている。バッチA~Fの全炭酸濃度の経時変化をFig. 1.5.2に、結果をTable I-V-Iに示す。Fig. 1.5.2の横軸は、1992年1月1日からの通算の日付である。

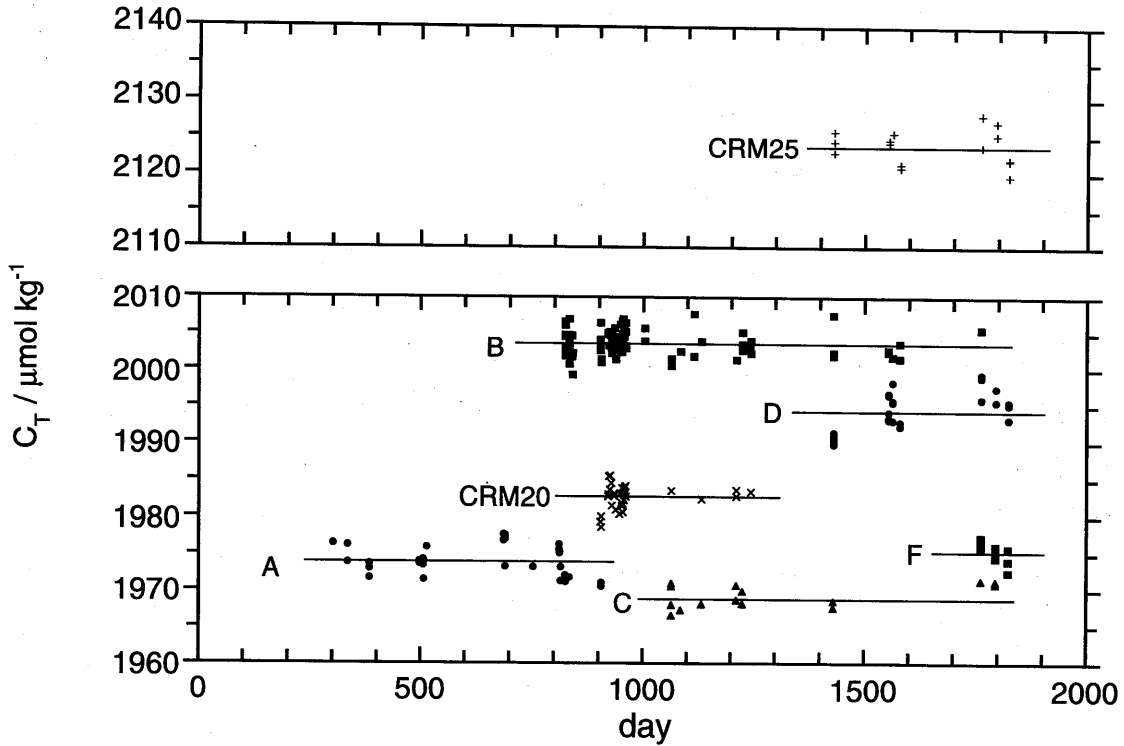


Fig. 1.5.2 Results for the analyses of total inorganic carbon in Certified Reference Materials #20 and #25 provided by Dr. Dickson (Scripps Institution of Oceanography) and Reference Materials "A"-"F" prepared in Meteorological Research Institute since 1992.

Table I-V-I Results of the analyses for Reference Materials

Batch	Date of preparation	C_T / $\mu\text{mol kg}^{-1}$	$\pm 1s$	n	salinity
CRM #20		1982.5	± 1.6	31	33.14
(certified value:		1983.40	± 1.59	13)	
CRM #25		2123.8	± 2.4	15	34.910
(certified value:		2127.21	± 1.02	9)	
A	8/7/92	1974.1	± 2.1	31	34.63
B	3/30/94	2003.7	± 1.7	89	34.98
C	10/19/94	1969.3	± 1.6	15	34.41
D	10/25/95	1994.2	± 2.8	26	34.74
F	9/13/96	1975.6	± 1.3	11	34.73

バッチBの標準海水は、標準偏差 $1.7 \mu\text{mol kg}^{-1}$ で2年7ヵ月にわたって安定しており、濃度の経時変化は見られない。標準海水A, C, D, Fについても同様に濃度の経時変化は見られない。バッチEは、調製後7ヵ月の間に濃度が約 $50 \mu\text{mol kg}^{-1}$ も増加したので（図には示していない。）廃棄した。海水の殺菌が不十分だったことが原因と考えられる。

Table I-V-Iに示した標準海水A~Fの分析値の標準偏差は、 1.3 から $2.8 \mu\text{mol kg}^{-1}$ の範囲にあり、したがってその分散は 1.7 から $7.8 (\mu\text{mol kg}^{-1})^2$ である。標準海水の分析値の母分散 σ_T^2 は、以下のように表わされる。

$$\sigma_T^2 = \sigma_R^2 + \sigma_m^2 + \sigma_e^2$$

- 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

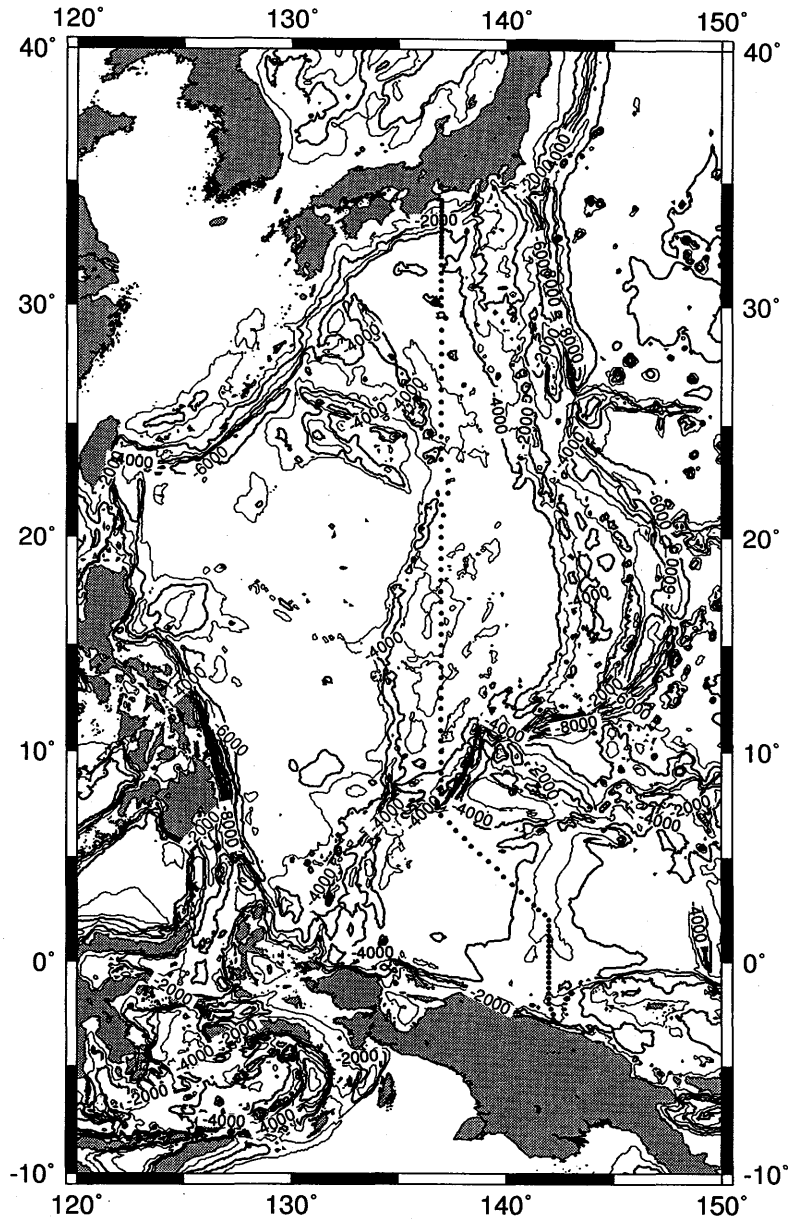
1994年7月から8月にかけて気象庁凌風丸で実施した世界海洋大循環実験 (WOCE)のP9線（おもに東経137度線上の南北ライン；Fig. 1.6.1）ワンタイム観測に参加し、23の停船観測点において表面から海底直上までの各層採水を行い、他の多くの分析項目とともに全炭酸濃度を分析した。品質管理には、スクリプス海洋学研究所のDr. Dicksonの認証標準物質バッチ#20と気象研で調製した標準海水バッチBを併用した。各停船観測点ごとに電量滴定装置のカソード・アノード両溶液を交換し、採水試料の分析を行うとともに、認証標準物質の分析を2度（同一の瓶）と標準海水Bの分析を2度（異なる瓶）行った（ただし8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

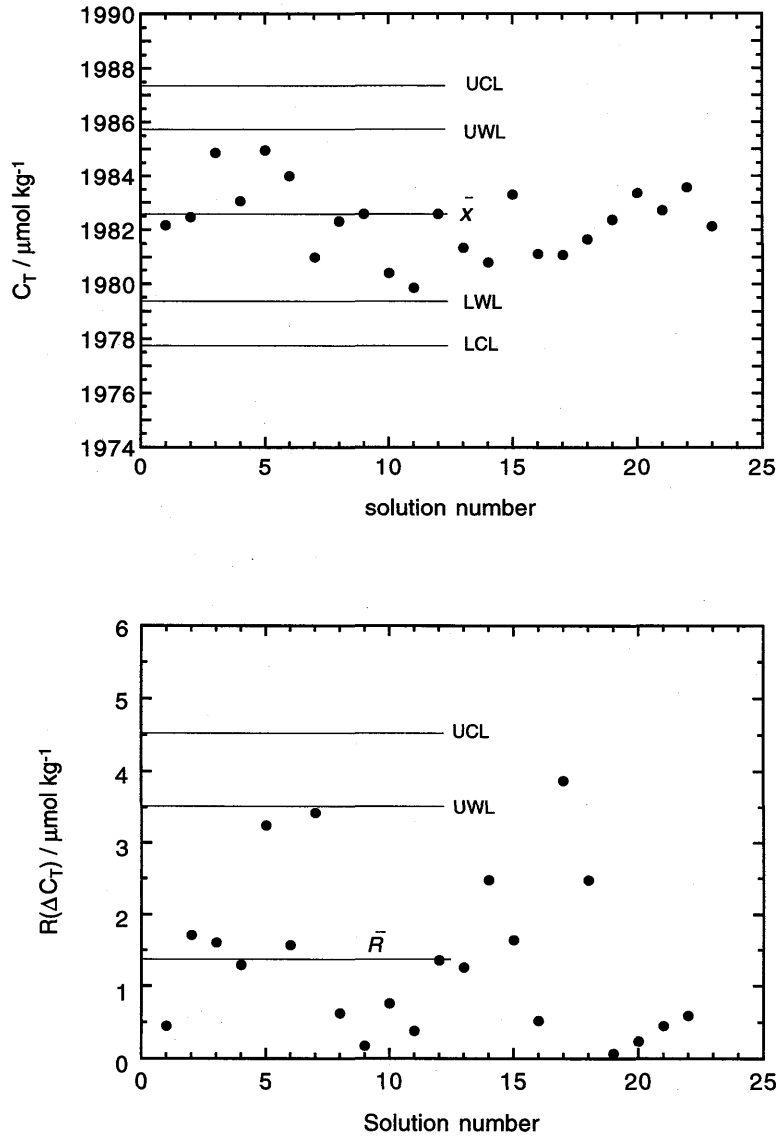


Fig. 1.6.2 Property control chart and range control chart for the analyses of Certified Reference Material #20 during WOCE HP P9 one-time cruise.

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線ワントタイム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、

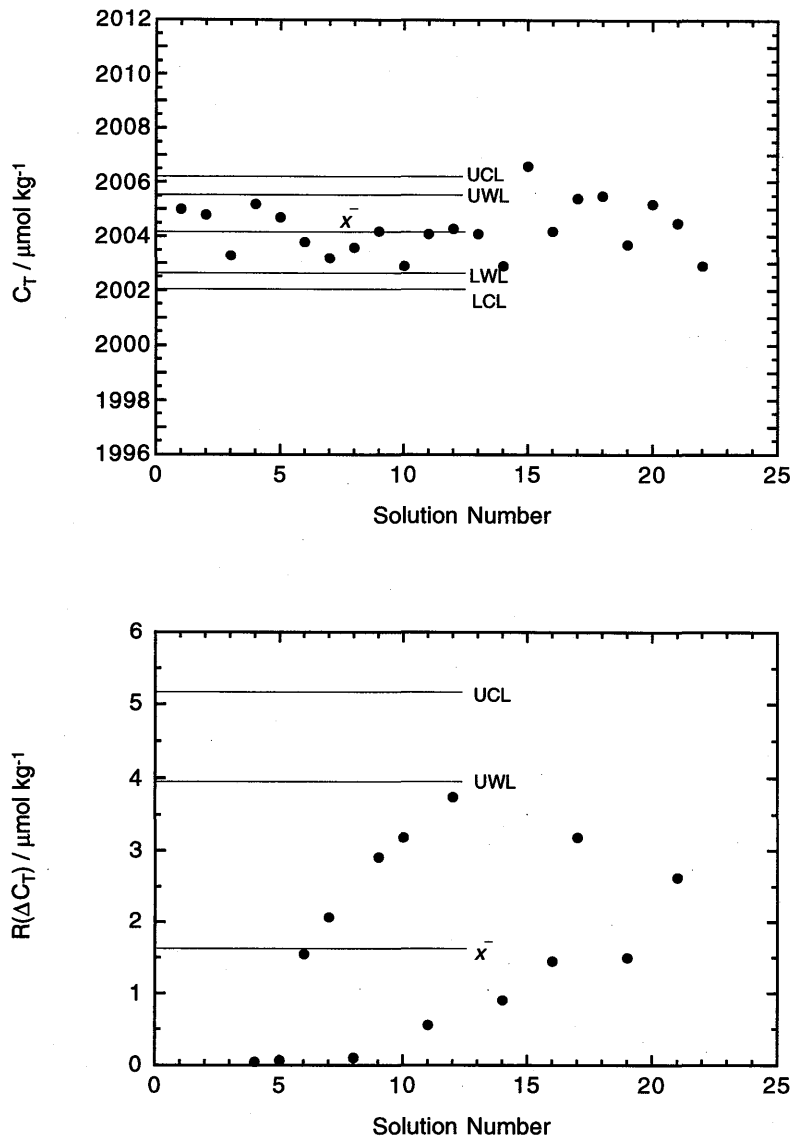


Fig. 1.6.3 Property control chart and range control chart for the analyses of Reference Material B prepared in MRI during WOCE HP P9 one-time cruise.

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。

$$\hat{\sigma} = \bar{R} / d_2 = \bar{R} / 1.128 \tag{6-1}$$

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

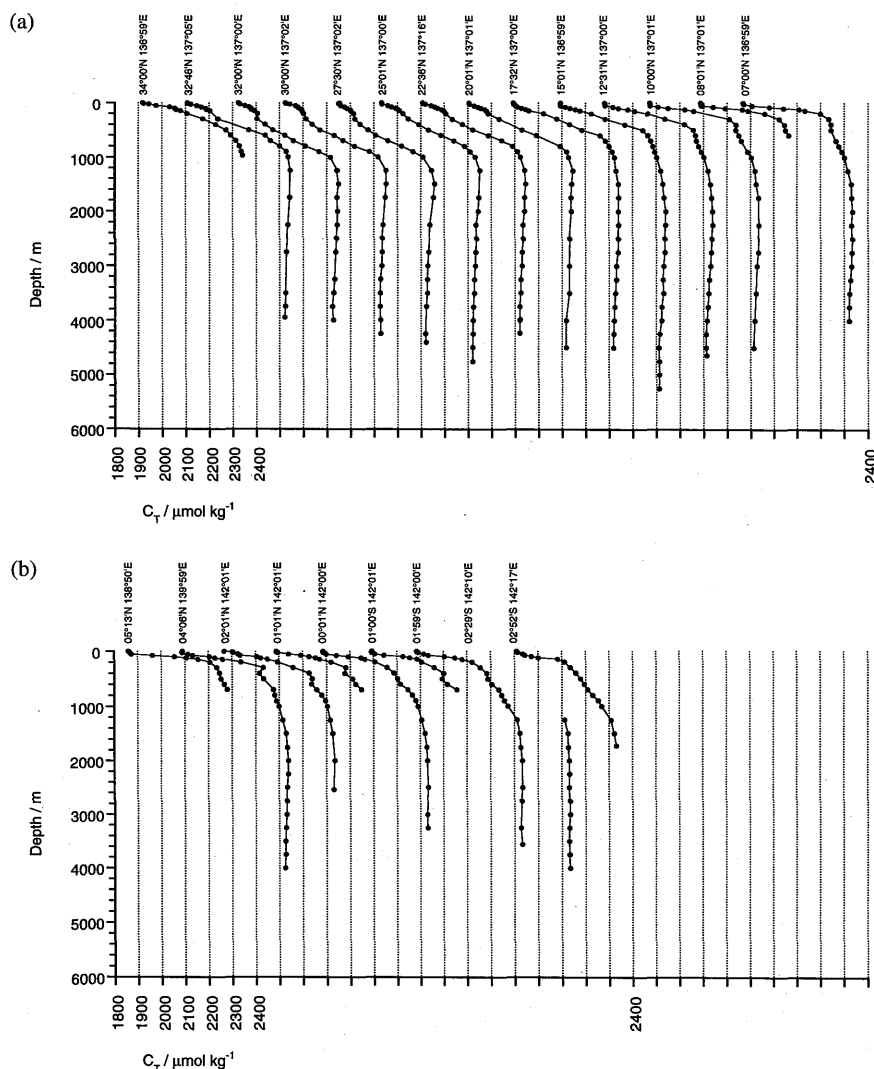


Fig. 1.6.4 Vertical profiles of total inorganic carbon in WOCE HP P9 observed in July - August 1994.

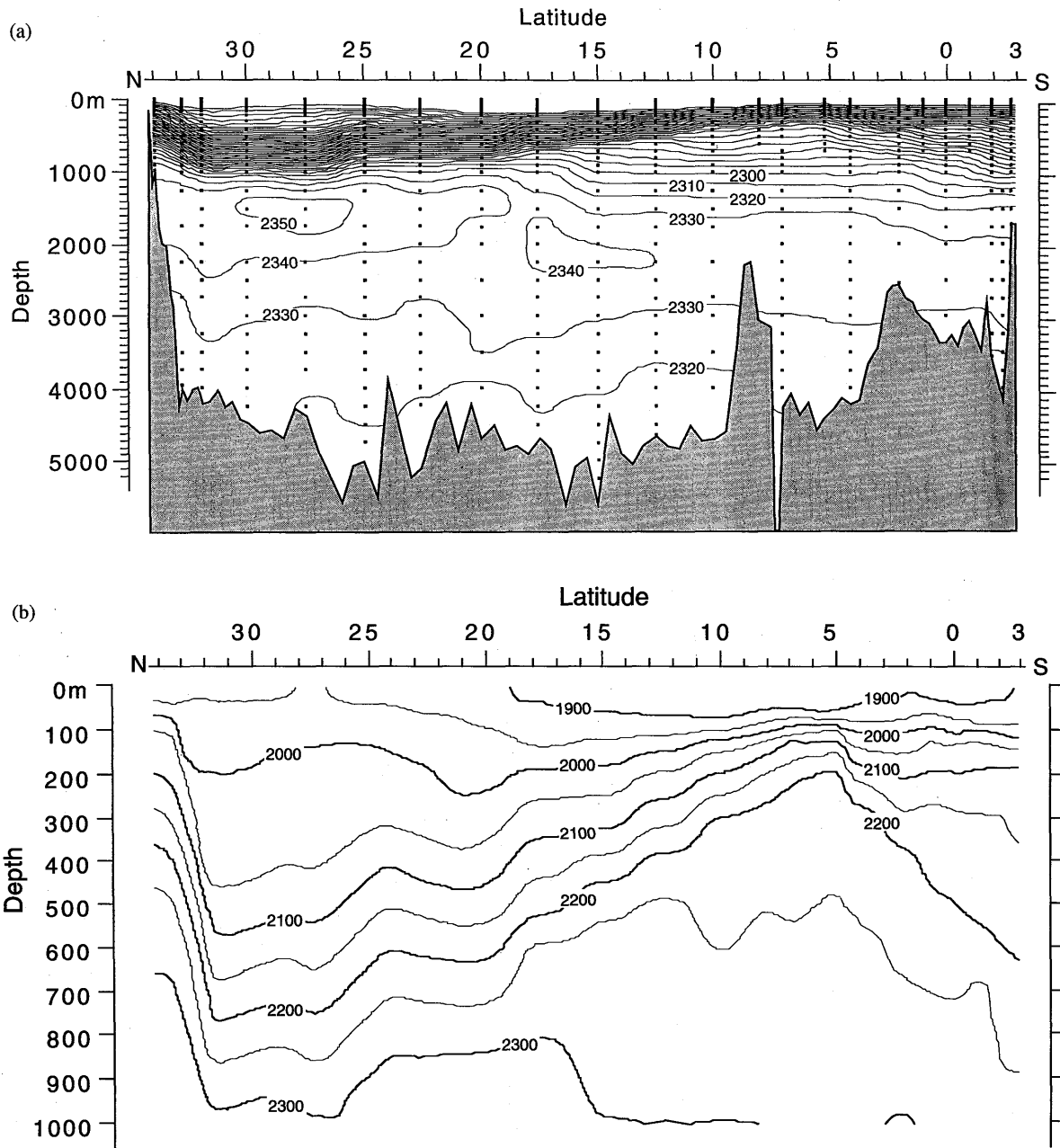


Fig. 1.6.5 Total inorganic carbon section in WOCE HP P9 observed in July - August 1994.

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

ランク値の測定も行った。また4時間に一度、海水試料とリン酸ブランクの測定の合間に、1%CO₂標準ガスの測定も行った。

標準海水は、気象研で調製した標準海水バッチAを使用した。電量滴定装置のカソード・アノード両溶液は一日に一度交換し、標準海水の分析は溶液交換の直前に行った。

1-7-2 標準ガスと標準海水の分析

航海の間、4時間ごとに標準ガスを自動的に分析した。標準ガスの分析値には日々の変動がわずかにあり、また航海の経過とともに少しずつ増加する傾向が見られた (Fig. 1.7.1)。しかし、明らかに異常と思われる分析値はなかった。すべての分析値の平均値は $390.83 \pm 0.42(1s) \mu\text{gC}$ であり、標準偏差は平均値に対して0.11%だった。

炭酸ナトリウム溶液を使って求めた装置の検定因子 cV は、航海前のキャリブレーションの結果が0.28043、航海後のキャリブレーションの結果が0.27972で、航海の前後で0.25%も減少した。

検定因子が変化した場合としては以下の2点を挙げる事ができる。

- 1) 標準ガスの分析値の変化に見られる電量滴定装置の測定効率の変化
- 2) ピペット内部の汚れによる、ピペット容量の変化

これらの変化はいずれも少しずつ起こったと考えられるので、各カソード・アノード溶液における検定因子 cV は、航海前後の検定因子を直線的に内挿した値を用いた。

航海中の標準海水バッチAの分析結果をFig. 1.7.2に示す。航海中に分析した標準海水の全炭酸濃度の平均値は $1974.5 \pm 2.1(1s) \mu\text{mol kg}^{-1}$ で、気象研で決定した値 $1974.4 \pm 1.9(1s) \mu\text{mol kg}^{-1}$ とよく一致した。このことから、表面海水試料の分析精度も $2.1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 以内で、系統誤差はないものと考えられる。

なおこの航海では、カソード・アノード溶液を交換するたびに、1本の標準海水を分析したが、本来は標準海水を2本ずつ分析し、1-6-2に述べたのと同様の $\bar{x}-R$ 管理図を作成するべきである。

参考までに、航海中に測定したすべてのリン酸ブランク値をFig. 1.7.3に示す。縦軸は1分当たりのカウント値、

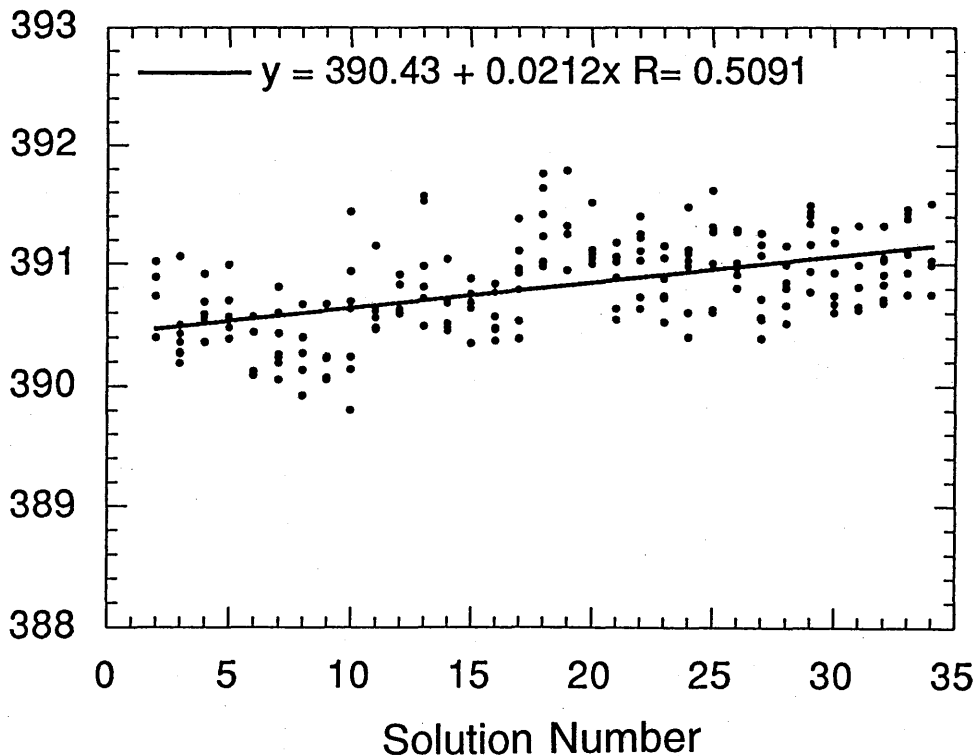


Fig. 1.7.1 Results for 1% CO₂-in-air standard gas analyses during KY9401 cruise of R/V Kaiyo (Japan Marine Science and Technology Center).

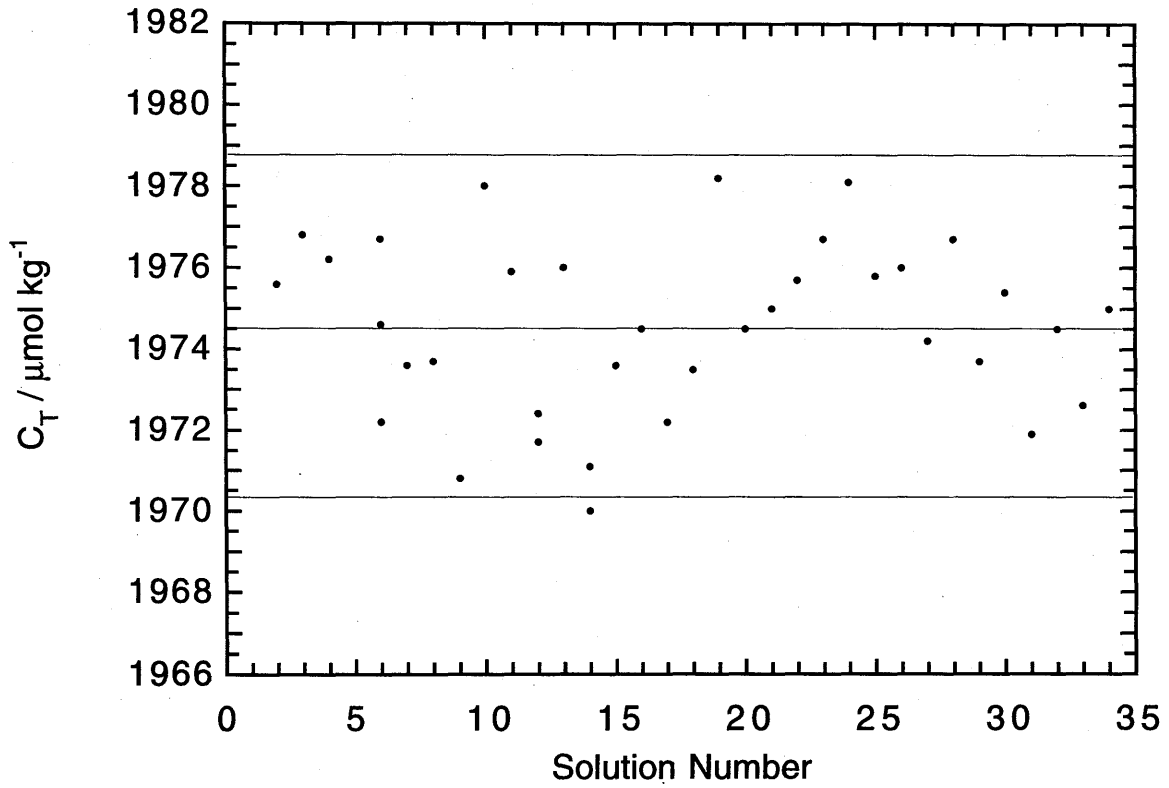


Fig. 1.7.2 Results for Reference Material "A" analyses during KY9401 cruise of R/V Kaiyo (Japan Marine Science and Technology Center).

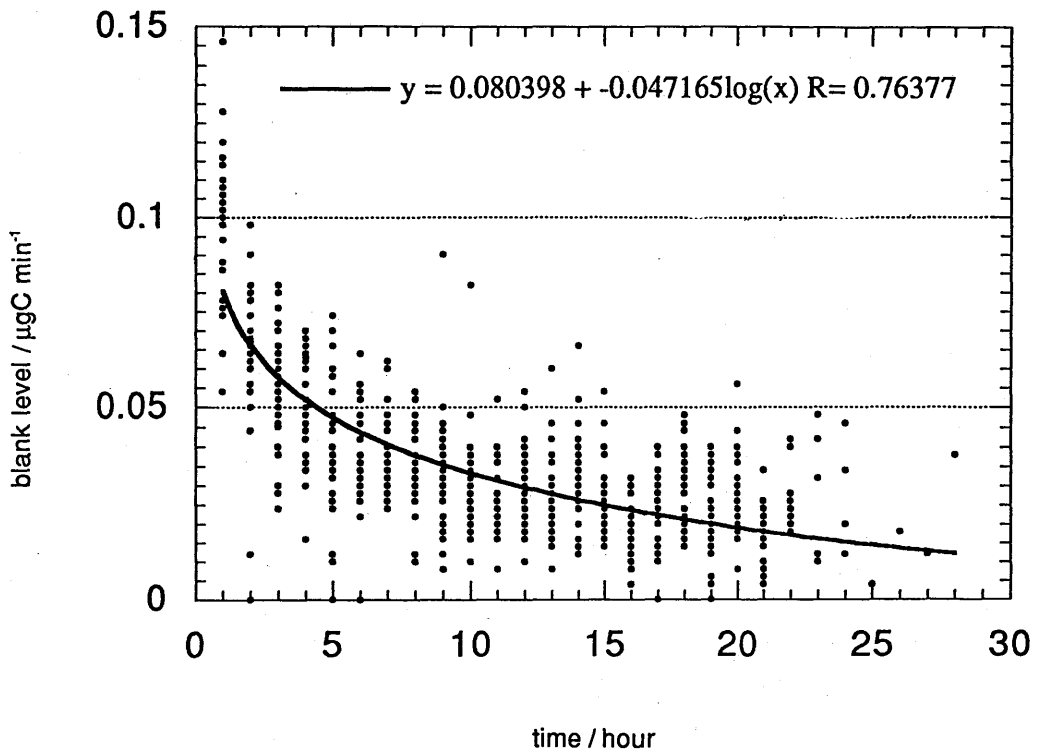
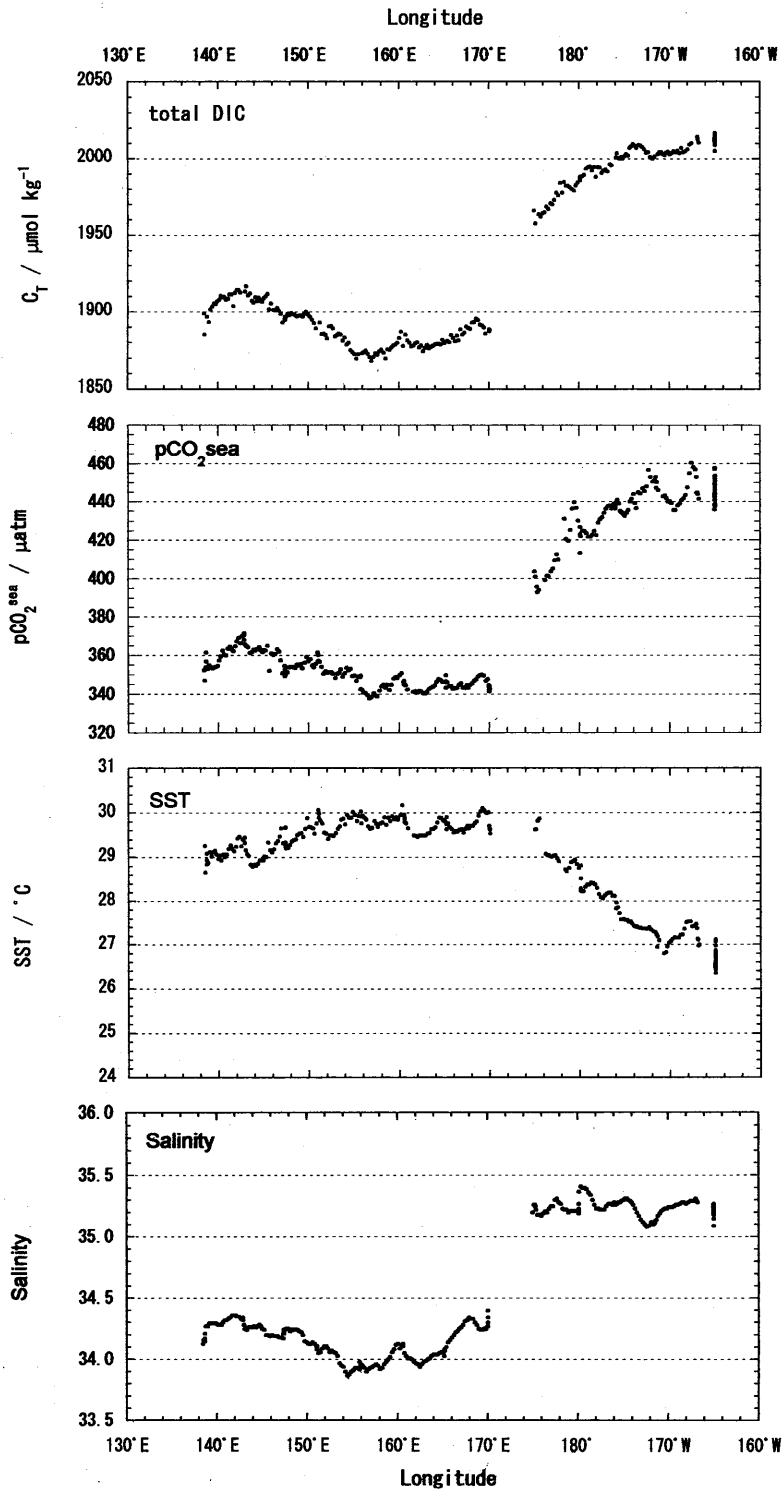


Fig. 1.7.3 Results for phosphoric acid blank analyses during KY9401 cruise of R/V Kaiyo (Japan Marine Science and Technology Center).

横軸はカソード・アノード溶液交換後の経過時間（測定回）である。大多数の値は基準の $0.05 \mu\text{gC}/\text{min}$ 以下だったが、これを越える分析値もあった。特にカソード・アノード溶液の交換直後は、リン酸ブランク値が高く、 $0.05 \mu\text{gC}/\text{min}$ 未満のデータはひとつもない。リン酸ブランク値が高い場合、これが全炭酸濃度の分析値に系統誤差を生じさせている可能性は否定できず、繰り返し精度が悪くなっている可能性もある。そこでリン酸ブランクが $0.05 \mu\text{gC}/\text{min}$ を越えた場合には、その直後に分析した全炭酸濃度のデータにはフラッグをたて、取り扱いに注意することとした。

1-7-3 観測結果

1994年1月～2月に観測した太平洋中部・西部赤道域の表面海水中の全炭酸濃度の東西分布をFig. 1.7.4に示す。



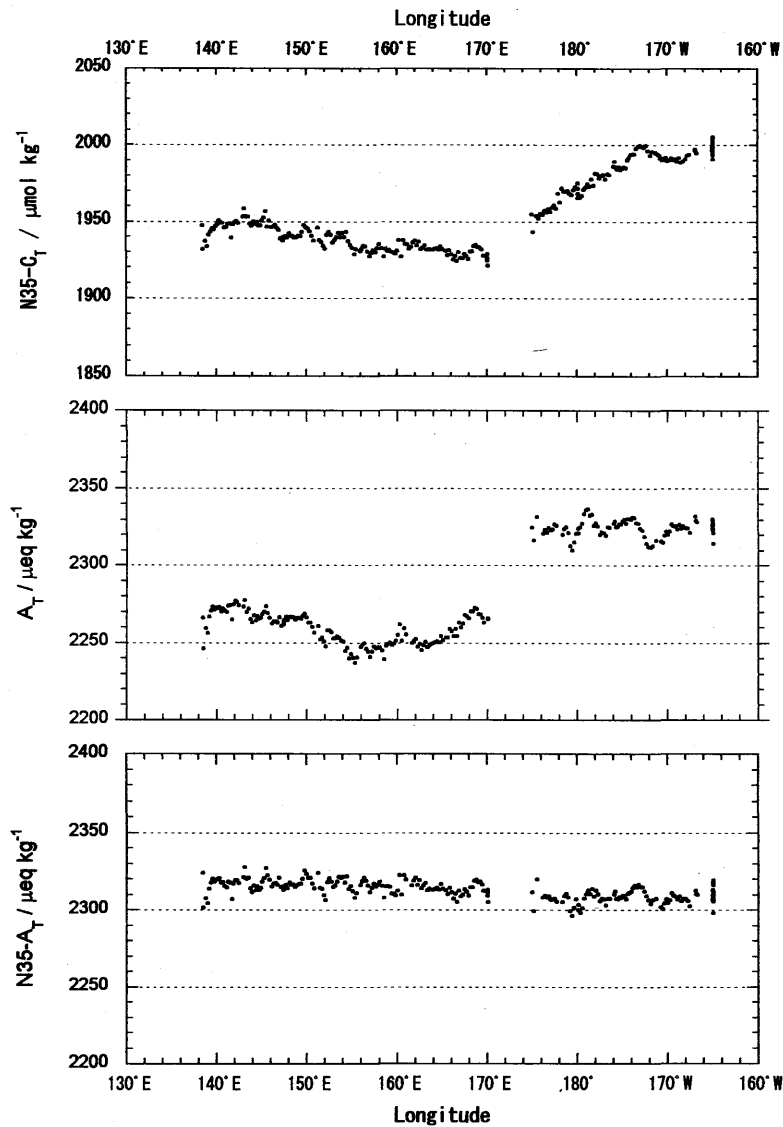


Fig. 1.7.4 Longitudinal distributions of total inorganic carbon (C_T), partial pressure of CO_2 ($p\text{CO}_2$), temperature(t), salinity(S), total inorganic carbon normalized at $S = 35$ ($N35-C_T$), total alkalinity calculated (A_T), and total alkalinity normalized at $S = 35$ ($N35-A_T$) in surface seawater along the equator in January - February 1994 during the KY9401 cruise of R/V Kaiyo (Japan Marine Science and Technology Center).

同時に観測した二酸化炭素分圧，表面水温，表面塩分の東西分布も合わせて示した。また，これらのデータから計算した全アルカリ度や，塩分35にノーマライズした全炭酸濃度と全アルカリ度の東西分布も示した。

東経170度より西に広がる水温29℃以上の暖水域では，全炭酸濃度，塩分，二酸化炭素分圧，全アルカリ度はすべて東経175度より東の海域の値に比べて低く，硝酸塩は枯渇していた。全炭酸濃度，塩分，二酸化炭素分圧，全アルカリ度は東経155度付近で最小値を示したが，全炭酸濃度と全アルカリ度を塩分35にノーマライズすると，暖水域内での海域的な変動は小さくなり，全アルカリ度は一定，全炭酸濃度は西に向かって少しずつ増加する傾向が見られた。これらのことから，暖水域内での全炭酸濃度の変化には，降水と蒸発の収支の違いが大きく寄与しているが，同時に，暖水域内でも東西でわずかに水塊が変化しているか，生物活動の影響が異なっている等の違いがあると考えられる。

一方，水温が比較的低く，赤道湧昇の影響を受けていた東経175度以東の海域では，全炭酸濃度，塩分，二酸化炭素分圧，全アルカリ度はすべて東経170度より西に広がる暖水域に比べて高かった。特に全炭酸濃度，硝酸塩は表面水温の低下とともに増加する傾向にあり，表面水温や塩分35にノーマライズした全炭酸濃度と硝酸塩は，東に向か

ってほぼ直線的に増加した。それらの $\Delta C/\Delta N$ 比は7.5で、レッドフィールド比の6.6とほぼ同じだったことから、低温で栄養塩と全炭酸に富んだ赤道湧昇水が西の方向へ移流するにつれて温度が上昇し、同時に植物プランクトンの光合成によって全炭酸が消費されていると考えることができる。

このように太平洋赤道域の二酸化炭素分圧の東西分布には、垂表層から供給される二酸化炭素分圧の高い海水、海域による淡水フラックスの違い、表層の移流に伴う温度上昇、生物活動による全炭酸消費など、様々な因子が深く関与していることが明らかになった。

1-8 全炭酸濃度に関する試料海水の保存実験

1-6に述べた太平洋西部のWOCE P9線における鉛直各層観測や、1-7に述べた太平洋中部・西部赤道域における表面水の連続観測では、観測船内に分析装置を設置しておき、試料海水を採取した直後に全炭酸濃度の分析を行った。このような場合は採取から分析までの時間が短いので、試料が変質するおそれは少ないが、分析装置を置くスペースと十分な電力を供給できる船でなければ観測を行うことができない。また観測航海のたびに装置の積み込み・調整作業や、荷下ろしの作業といった大きな労力がかかり、装置が一台しかなければ、同一の時期に複数の海域での観測ができないといった問題点もある。ところが船上では試料を採取するだけにとどめ、全炭酸濃度の分析は航海終了後に陸上の実験室で行うことができれば、分析試料の数は減らさざるを得ないかもしれないが、上記の問題はほとんど解決され、観測をより広汎に展開することが可能となる。そこで、1-3-7(6)に述べた手順で処理を施した海水試料の全炭酸濃度が、長期的に保存されているかどうかを調べる実験を行った。

実験は、凌風丸Ry9701航海の北緯25度・東経137度(RF0344)と北緯10度・東経137度(RF0359)の両鉛直各層観測点において、以下の手順で行った。

- a) 10dm³のニスキン採水器を装着したCTD/ロゼットマルチサンプラーを使って、表面から海底直上までの22層から各層採水を行い、そのうち4層については同一層から4本ずつ全炭酸濃度分析用試料を採取し、残りの18層から

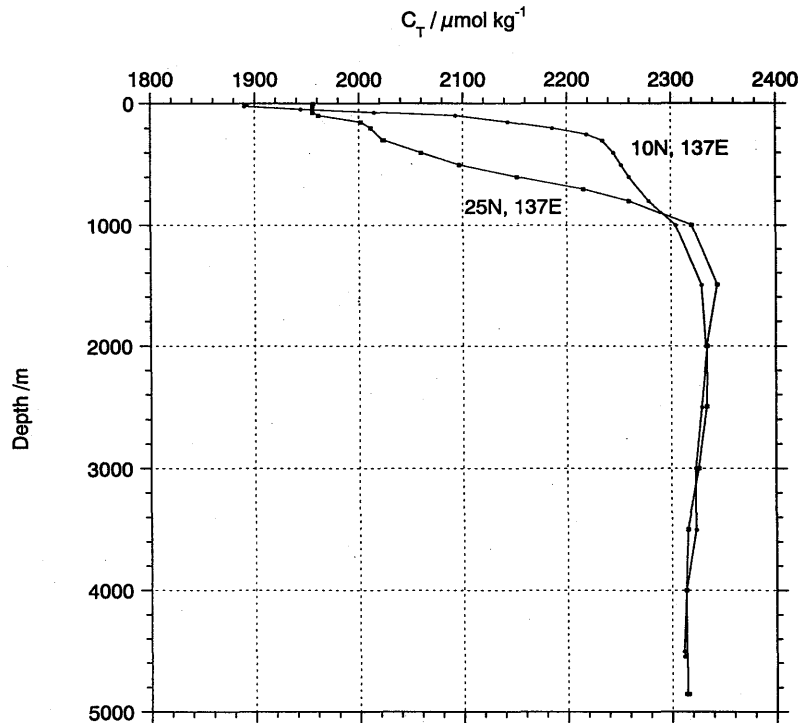


Fig. 1.8.1 Vertical profiles of total inorganic carbon at RF0344 (25°N, 137°E on January 26, 1997) and RF0359 (10°N, 137°E on January 30, 1997) during the RY9701 cruise of the R/V Ryofu-maru (Japan Meteorological Agency).

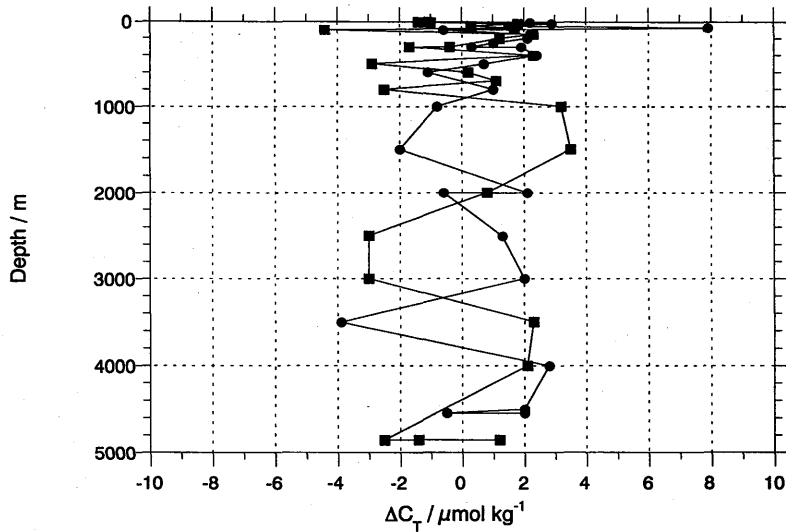


Fig. 1.8.2 Difference in total inorganic carbon between samples preserved and analyzed at MRI and those analyzed on board R/V Ryofu-maru immediately after the sampling for the samples taken at RF0344 and RF0359.

らは2本ずつ採取して、1-3-7(6)の手順により処理を施した。

- b)同一採水層から4本採取した層の試料海水についてはそのうち各2本を、また同一採水層から2本採取した層の試料についてはそのうち各1本を、船上で採水処理した後、すぐに全炭酸濃度を分析した。
- c)残りの試料については、航海が終了した後、採水から約6週間後に、気象研において全炭酸濃度の分析を行い、凌風丸船上で採水直後に分析した同一採水層の試料の結果と比較した。

それぞれの停船観測点での全炭酸濃度の鉛直分布をFig. 1.8.1に示す。また凌風丸船上での分析値と気象研での分析値との差をFig. 1.8.2に示す。同一採水層から採取した試料の分析値の差の平均値は、以下のような結果となった。

観測点	分析値の差 (保存試料分析値-船上分析値) の平均
RF0344 (25°N, 137°E)	0.0±2.2 (1s) μmol kg ⁻¹
RF0359 (10°N, 137°E)	1.1±2.2 (1s) μmol kg ⁻¹

RF0344で採取した海水試料については、採水後すぐに船上で分析した結果と保存試料を気象研究所で分析した結果には、平均すると差がなかった。RF0359の試料については1.1 μmol kg⁻¹の差があったが、この差は船上での分析時と気象研での分析時の検定因子の誤差によって生ずる分析値の系統誤差の範囲(±1 μmol kg⁻¹)にほぼ相当しており、必ずしも海水試料の変質によって生じた差とは言えない。一方、分析の繰り返し精度(標準偏差)は、同一のニスキン採水器から採取した2本の試料の分析値の差から推定した(1-6-3参照)。標準偏差は、船上で分析した新鮮な試料については0.9 μmol kg⁻¹、気象研究所で分析した保存試料については1.4 μmol kg⁻¹となり、保存試料の分析値の方が精度は低かった。しかしこれも分析精度の変動の範囲内であり、必ずしも試料を保存したために悪化したとは言えない。

したがって、1-3-7(6)の手順で処理した海水試料は、表面水から底層水の全層にわたって、少なくとも採水から6週間までの間は全炭酸濃度が分析の精度内で保存されていたと結論できる。26組の内の1組(RF0359; 水深75m)の海水試料では、分析値の差が7.9 μmol kg⁻¹にも達したが、これは例外的である。採水瓶の密閉や海水試料の殺菌に一層の注意を払うことによって、こうした事故は防ぐことができると思われる。

以上の結果から、1-3-7(6)に述べた手順に従って試料を採取し処理を施せば、全炭酸濃度は必ずしも採水の直後に船上で分析する必要はなく、いくらかの危険性は伴うものの、気象研究所に持ち帰って分析しても、船上での分析結果と同様の結果が得られると考えられる。

1-9 塩化水銀(II)含有廃液の処理

全炭酸濃度分析の品質管理に使用する標準海水や試薬瓶に採水した試料海水には、殺菌剤として海水250cm³あたり0.2cm³の飽和塩化水銀(II)溶液(25℃において塩化水銀(II)7.3gが水100gに溶解する)が添加されている。その結果、標準海水や試料海水中の水銀濃度はおよそ50mg dm⁻³になっている。これは人の健康の保護に関する環境基準の総水銀濃度0.5μg dm⁻³のおよそ10万倍にも達する濃厚溶液である。したがって残った試料や分析済みの試料はもとより、それらの洗液に至るまで、処理には十分注意を払わなければならない。

使用後に試薬瓶内に残った標準海水は次回の標準海水の調製に再利用するなどして、できるだけ廃液の量を少なくする努力が必要だが、止むを得ず残る水銀含有廃液は適切に処理せねばならない。以下の例は、海水ベースで水銀濃度60mg dm⁻³、pH1.5の廃液200dm³を処理した例である。

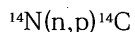
- a) 酢酸ナトリウムを水銀含有廃液に添加して、廃液のpHを約5に調整する。
- b) 高分子重金属捕集剤エポフロックL-1(ミヨシ油脂(株))の10倍希釈液を、廃液に500cm³添加し、20分間激しく攪拌する。
- c) 10%塩化第二鉄溶液60cm³を添加し、10分間激しく攪拌する。
- d) 5%水酸化ナトリウム溶液を添加し、pH≒9に調整する。
- e) 高分子凝集剤ダイヤフロックAP-335(ダイヤフロック(株))の0.05%希釈溶液150cm³を添加し、10分間緩やかに攪拌する。
- f) 静置して、凝集させる。
- g) 凝集沈殿物を濾別もしくはデカンテーションし、廃液中の総水銀濃度を測定する。総水銀濃度が0.5μg dm⁻³未満なら、処理水のpHを中性に調整した後、放流する。

通常はこの作業を数回繰り返せば、廃液中の水銀濃度は0.5μg dm⁻³未満になる。作業に当たっては、手袋や保護眼鏡等を着用し、換気に十分注意する。

2. 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法

2-1 はじめに

原子番号6の元素である炭素には、質量数（原子核を構成する陽子と中性子の数の和）が¹²,¹³,¹⁴の3種類の同位体が存在する。このうち質量数が¹⁴の炭素-14 (¹⁴C) は放射性を有し、天然には大気の上層で宇宙線に由来する熱中性子が窒素-14に作用して、以下の核反応によって生成する。



生成した¹⁴Cは5730年の半減期でβ線を放出して崩壊する。

大気上層における¹⁴Cの生成量は、若干の変動はあるもののほぼ一定で、1960年代に多く行われた大気圏核実験の以前には、¹⁴Cの生成とβ崩壊による減少はほぼバランスしており、大気中の¹⁴C存在量はほぼ一定であったと考えられている。大気上層で生成した¹⁴Cは酸化されて二酸化炭素になるので、やがて大気の流れにしたがって地表付近に供給され、¹²Cや¹³Cの同位体で構成される二酸化炭素と同様に植物の光合成によってその体内に取り込まれる。植物が生きている間は、植物体を構成する有機物の¹⁴C同位体比（¹⁴Cと¹²Cの比）は、光合成における同位体分別によって若干の違いは生じるものの、大気中の二酸化炭素の¹⁴C同位体比にほぼ等しくなっている。しかし植物が死ぬと大気中の二酸化炭素は取り込まれなくなり、その結果¹⁴Cも取り込まれなくなるので、植物体内の¹⁴Cは死後の年数に応じてβ線崩壊により減少する。こうした考えに基づきLibby (1952)によって実用化された¹⁴C年代測定法は、考古学などの分野で広く利用され、その進展に大きく貢献している。

こうした方法は海洋にも適用することができる。海洋表層には大気との二酸化炭素交換を通じて¹⁴Cが供給されているが、海水が中層や深層へ移動すると、大気中から海水中への¹⁴Cの供給が断たれ、海水中に含まれる¹⁴Cは中深層へ移行してからの年数に応じてβ崩壊により減少する。沈降粒子によって中深層へ供給される¹⁴C量など、考慮しなければならない因子はあるが、海水中の全炭酸に含まれる¹⁴C量を測定することによって、海洋の深層循環の経路や速度に関する情報を得ることができるのである。

また主に1960年代はじめに多くの大気圏核実験が行われた結果、大気中の¹⁴C量は急激に増加し、それ以前のほぼ2倍にも達した (Nydal and Lövseth, 1983)。大気圏核実験が終わると、大気中の¹⁴Cは海洋や陸上の植生との間の二酸化炭素交換に伴って減少したが、その減少速度と海洋や陸上の植生における¹⁴Cの増加速度から、これらの炭素リザーバー間の二酸化炭素の交換速度が評価されている（たとえばSiegenthaler and Sarmiento, 1993）。また、化石燃料の消費によって放出される二酸化炭素は¹⁴Cを含まない（すでに¹⁴Cはすべてβ崩壊し消滅している）ため、化石燃料の消費による大気中の二酸化炭素の増加によって大気中の¹⁴Cは希釈され、その同位体比は減少している (Suess効果)。

一方、海洋に移行した大気圏核実験に由来する多量の¹⁴Cは、海水の移流・拡散などに伴い、やがて表層から中深層へと移行してゆく。したがって、海水中の全炭酸に含まれる¹⁴Cの量を観測し、核実験に由来する量を評価できれば、海洋表層から中・深層への海水の移流・拡散過程に関する情報を得ることができる。

このように、¹⁴Cは時間スケールを持った良い化学トレーサーであり、その分布や時間変化を観測することによって、地球上の炭素循環や海洋循環などに関する情報を得ることができる。¹⁴Cの測定法には、ガスカウンターを用いた気体法や液体シンチレーション法など、¹⁴Cが放射するβ線を計数する方法と、加速器を利用して核種を分別する加速器質量分析法がある。本章では、ベンゼン合成・液体シンチレーション法によって大気中の二酸化炭素の¹⁴C同位体比を測定する方法と、加速器質量分析法によって海水中の全炭酸の¹⁴C同位体比を測定する方法について述べる。

2-2 ¹⁴C同位体比の表記

自然界に存在する¹⁴Cは超微量で、その存在比率は炭素の大部分を占める¹²Cのわずか10億分の1ほどに過ぎない。¹⁴C量の絶対値を正確に求め、そのわずかな変動を検出することは、放射能を測定するにせよ加速器質量分析計で¹⁴C/¹²C比を求めるにせよ、極めて難しいことである。そこで、ある未知試料中の¹⁴C/¹²C比は、標準物質の¹⁴C/¹²C比に対する比を測定し、その偏差を表わす量 ($\Delta^{14}\text{C}$) として表記している。

$\Delta^{14}\text{C}$ は以下の式で表わされる (Stuiver and Polach, 1977)。

$$\Delta^{14}\text{C}/\text{‰} = (A_{\text{SN}}/A_{\text{abs}} - 1) \times 1000 \quad (2-1)$$

ここで A_{abs} は、

$$\begin{aligned} A_{\text{abs}} &= A_{\text{ox}} \exp(\lambda (y - 1950)) \\ &= 0.95 A_{\text{ox}} (1 - 2(19 + \delta^{13}\text{C}_{\text{ox}})) \exp(\lambda (y - 1950)) \end{aligned} \quad (2-2)$$

A_{ox} : 標準物質NIST SRM4990シュウ酸の単位質量炭素当たりの¹⁴C放射壊変率または¹⁴C/¹²C比

$\delta^{13}\text{C}_{\text{ox}}$: PDB標準の¹³C/¹²C比に対する、NIST SRM4990シュウ酸の¹⁴C測定試料の¹³C/¹²C比の偏差 (%単位)

y : 測定年 (西暦)

λ : 崩壊定数 $\lambda / \text{year}^{-1} = 1 / 8267$

である。すなわち A_{abs} は、標準物質NIST SRM-4990シュウ酸の¹⁴C放射壊変率または¹⁴C/¹²C比の測定値を、1950年の時点の値 (放射壊変の補正) に直し、 $\delta^{13}\text{C} = -19\text{‰}$ (試料処理における同位体分別効果の補正) に規格化して0.95倍したものである。SRM-4990の放射壊変率の公表値は14.24dpm gC⁻¹である。

一方、 A_{SN} は、

$$A_{\text{SN}} = A_{\text{S}} (1 - 2(25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{S}})/1000) \quad (2-3)$$

と表わされる。ここで右辺の各項は、

A_{S} : 試料中の単位質量炭素当たりの¹⁴C放射壊変率または¹⁴C/¹²C比

$\delta^{13}\text{C}_{\text{S}}$: PDB標準の¹³C/¹²C比に対する¹⁴C測定試料の¹³C/¹²C比の偏差 (%単位)

である。すなわち A_{SN} は、試料の¹⁴C放射壊変率または¹⁴C/¹²C比の測定値を、 $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$ (試料処理における同位体分別効果の補正) に規格化した値である。ちなみに(2-3)式は(2-4)式の近似式である。

$$A_{\text{SN}} = A_{\text{S}} (1 - 25/1000)^2 / (1 + \delta^{13}\text{C}_{\text{S}}/1000)^2 \quad (2-4)$$

試料を採取した年と測定を行った年が異なる場合には、 A_{S} についてもその間の放射壊変分を補正せねばならない。

なお、

$$\delta^{14}\text{C}/\text{‰} = (A_{\text{S}}/A_{\text{abs}} - 1) \times 1000 \quad (2-5)$$

と表すと、(2-1)式は(2-6)式のように変形できる。

$$\Delta^{14}\text{C}/\text{‰} = \delta^{14}\text{C}/\text{‰} - 2(25 + \delta^{13}\text{C}_{\text{S}}/\text{‰})(1 + \delta^{14}\text{C}/\text{‰}/1000) \quad (2-6)$$

$\Delta^{14}\text{C}$ を求めるには、試料の¹⁴C放射壊変率 (または¹⁴C/¹²C比) とSRM-4990の¹⁴C放射壊変率 (または¹⁴C/¹²C比) の比 ($\delta^{14}\text{C}$) のほか、試料・標準それぞれの $\delta^{13}\text{C}$ を測定する必要がある。また、試料や標準物質の放射壊変率を求め

る際には、それぞれのβ線を計数するとともに、バックグラウンド試料（測定対象の放射性物質を含まない試料）の計数も行い、これを差し引かなければならない。

2-3 大気中の二酸化炭素の¹⁴C同位体比の測定

2-3-1 試料の採取方法

本節では、ベンゼン合成・液体シンチレーション法によって大気中の二酸化炭素の¹⁴C同位体比を分析するための、試料の採取方法などについて述べる。

ベンゼン合成・液体シンチレーション法による¹⁴C分析は、気体法と比べると以下の点で優れている。

- a) 測定試料の炭素密度が高く、高感度の測定ができること。
- b) バックグラウンドが低いこと。
- c) 測定試料、標準試料、バックグラウンド測定試料を繰り返し入れ替えながら測定できるので、装置の性能変化による誤差を小さくできること。
- d) シンチレーションカウンターの操作が容易なこと。

短所としては、

- e) ベンゼンを合成するのに手間がかかることが挙げられる。

気体法で測定するにせよ、ベンゼン合成・液体シンチレーション法で測定するにせよ、¹⁴Cの測定には約5gの炭素が必要で、これに相当する量のベンゼンを合成するためには、約10dm³もの二酸化炭素が必要である。そのため、陸上でも船上でも使用できる二酸化炭素採取装置を製作した (Fig. 2.3.1)。

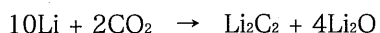
装置には、試料採取の直前に2N水酸化ナトリウム溶液を10dm³注入する。これを装置内で循環させながら、導入される大気とよく接触させ、大気中の二酸化炭素を水酸化ナトリウムと反応させて、炭酸ナトリウムとして水酸化ナトリウム溶液中に採取する。2N水酸化ナトリウム溶液には予め塩化バリウム二水和物を20g加えておき、もともと溶存していた炭酸ナトリウムを炭酸バリウムとして沈殿させ、除去しておく。

大気はダクトホースを通じて毎時10m³の流速で3時間導入する。その後、装置内の2N水酸化ナトリウム溶液を装置下部のドレインから回収する。次の試料を採取する前には、装置内を希硝酸で洗浄する。

2-3-2 ベンゼン合成

二酸化炭素を吸収した水酸化ナトリウム溶液は気象研究所に持ち帰り、ベンゼン合成装置 (DELFI SCIENTIFIC INTERNATIONAL社 アメリカ合衆国) を使って以下の手順で二酸化炭素からベンゼンを合成する。

- a) ベンゼン合成装置の真空ライン中で、回収した2N水酸化ナトリウム溶液10dm³に硫酸を加えて酸性にし、二酸化炭素を発生させる。-65℃のコールドトラップを通して水分を除去した後、液体窒素トラップに二酸化炭素を捕集する。
- b) 容積10dm³のガラスフラスコ中に二酸化炭素を昇華させる。ごく一部 (約5cm³) を¹³C同位体比の測定に供する。
- c) 真空中の反応炉内で、二酸化炭素1気圧10dm³あたり9gの金属リチウムを700℃に加熱して熔融させる。これに二酸化炭素を少量ずつ導入し、リチウムカーバイド (Li₂C₂) を合成する。この時、温度が750℃以上に上がらないよう注意する。二酸化炭素がすべて反応し、圧力が下がったら加熱を止める。



- d) 放冷して室温になったら、反応容器を冷却しながら水を少しずつ滴下し、アセチレンを発生させる。水にはトリチウムを含まない海洋の深層水を蒸留したものを使用する。発生したアセチレンは-65℃のコールドトラップを通して水分を除去した後、液体窒素トラップに集める。未反応のリチウムと水が反応して発生する水素は、真空

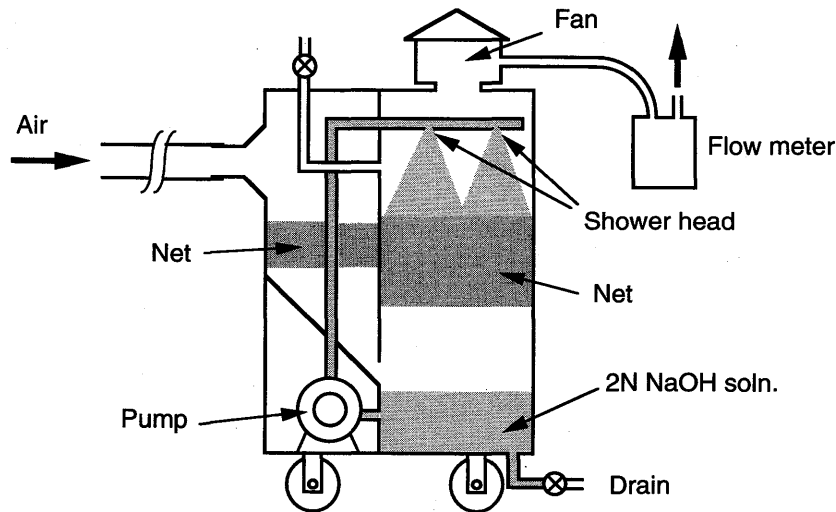
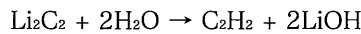
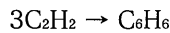


Fig. 2.3.1 Large volume atmospheric CO₂ collector.

ポンプで引いて除去する。



e) アセチレンを触媒カラムに導入して重合させ、ベンゼンを合成する。生成したベンゼンは、液体窒素トラップに集める。



二酸化炭素からベンゼンへの合成収率は、70~80%だった。

反応後の反応炉は水と希塩酸で洗った後、空气中で750℃に加熱して空焼きした。

また、ベンゼン合成ライン中で、NIST SRM-4990シュウ酸22.5gに、過マンガン酸カリウム溶液を加えて酸化させ、発生した二酸化炭素を捕集し、上と同様の手順でベンゼンを合成した。

2-3-3 液体シンチレーション法によるβ線計数

合成したベンゼンを10cm³の液体シンチレーション用バイアルに入れ、秤量した。これに試薬ベンゼンを加えて総量を9cm³とした後、さらにシンチレーションカクテルを1cm³加えた。シンチレーションカクテルは、以下の組成のものを調製して使用した。

2,5-diphenyloxazole (PPO)	25.1g
+ 1,4-bis-2-(5-phenyloxazolyl)-benzene (POPOP)	0.39g
+ toluene	431g

バックグラウンドの測定試料には試薬ベンゼン（関東化学）を使用した。バイアルは密閉性を高めるため、キャップをアラルダイトで固定し、測定まで冷蔵庫内に保管した。

β線の計数には、低バックグラウンド液体シンチレーションシステムLSC-LB II（アロカ社）を使用した。予め高濃度の¹⁴Cを含むトルエンを使って標準試料を調製し、測定効率やクエンチング補正曲線を求めた。

測定は、バックグラウンド測定試料、NIST SRM-4990シュウ酸から合成した標準試料、一連の未知試料を、各50分ずつ、50~70サイクル計数した。

2-3-4 二酸化炭素採取装置の性能

フラスコサンプリングにより採取した大気中の二酸化炭素のδ¹³Cと、二酸化炭素採取装置を使って2N水酸化ナトリウム溶液に吸収させ、これに硫酸を加えて回収した二酸化炭素のδ¹³Cを比較した（Fig. 2.3.2）。二酸化炭素採取装置を使って採取した二酸化炭素のδ¹³Cは、フラスコサンプリングによって採取した大気中の二酸化炭素のδ¹³Cに比べて小さい傾向があり、その差は0.25~0.85‰だった。これは二酸化炭素採取装置による大気中の二酸化炭素の捕

集効率が100%ではないために、同位体分別が起こった結果と考えられる。同位体分別の割合から推定される捕集効率は約99%である。

念のため、外洋域の近接する観測点で二酸化炭素採取装置の大気試料の流速を毎時10m³と毎時30m³に設定して二酸化炭素を採取し、それらの $\delta^{13}\text{C}$ や $\delta^{14}\text{C}$ を比較した。また2N水酸化ナトリウム溶液に塩化バリウムを加えなかった場合についても比較した。結果をTable II-III-Iに示す。

流速を毎時30m³として採取した場合の二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ は-17.05‰で、毎時10m³の場合の-8.13‰に比べ、約9‰も低い結果となった。これは二酸化炭素の捕集効率が低下したために同位体分別効果が顕著に現れた結果と考えられる。 $\delta^{14}\text{C}$ も流速が毎時10m³の場合には190±5‰、毎時30m³の場合には171±5‰で、流速が高い場合には $\delta^{14}\text{C}$ が小さくなる傾向が見られた。ところが試料採取過程における同位体分別効果を補正するために、流速毎時30m³で採取した二酸化炭素の $\delta^{14}\text{C}$ 値を(2-6)式に類似した(2-7)式を使って変換したところ、 $\delta^{14}\text{C}(\text{corr.})$ は192±5‰となり、流速毎時10m³で採取した時の値(190±5‰)とよく一致した。

$$\delta^{14}\text{C}(\text{corr.}) / \text{‰} = \delta^{14}\text{C} / \text{‰} - 2 (\delta^{13}\text{C}_\text{N} / \text{‰} + \delta^{13}\text{C} / \text{‰}) (1 + \delta^{14}\text{C} / \text{‰} / 1000) \quad (2-7)$$

ここで $\delta^{13}\text{C}_\text{N}$ は基準とする $\delta^{13}\text{C}$ 値であり、この実験では流速を毎時10m³にして採取した時の値-8.13‰を使用している。 $\Delta^{14}\text{C}$ の値にも有為な差は見られず、二酸化炭素の捕集効率の違いによって顕著になった¹⁴C/¹²Cの同位体分別効果は、 $\delta^{13}\text{C}$ 値の差を使って補正することにより、相殺されている。

また2N水酸化ナトリウム溶液に塩化バリウムを加えずに採取した二酸化炭素の $\delta^{14}\text{C}$ は160±5‰で、塩化バリウムを加えた場合に比べて約30‰も低かった。あらかじめ水酸化ナトリウム溶液に溶存していた炭酸ナトリウムは $\delta^{14}\text{C}$ の値が小さく、量的にも無視できないことがわかる。

以下に二酸化炭素採取装置の特長をまとめる。

- a) ベンゼン合成・液体シンチレーション法による¹⁴C測定に必要な10dm³の二酸化炭素を、大気から3時間で約99%の捕集効率で採取できた。
- b) フラスコサンプリングによる $\delta^{13}\text{C}$ 測定と組み合わせることにより、大気中の二酸化炭素の $\Delta^{14}\text{C}$ のみならず、実際の $\delta^{14}\text{C}$ 値も評価できる。

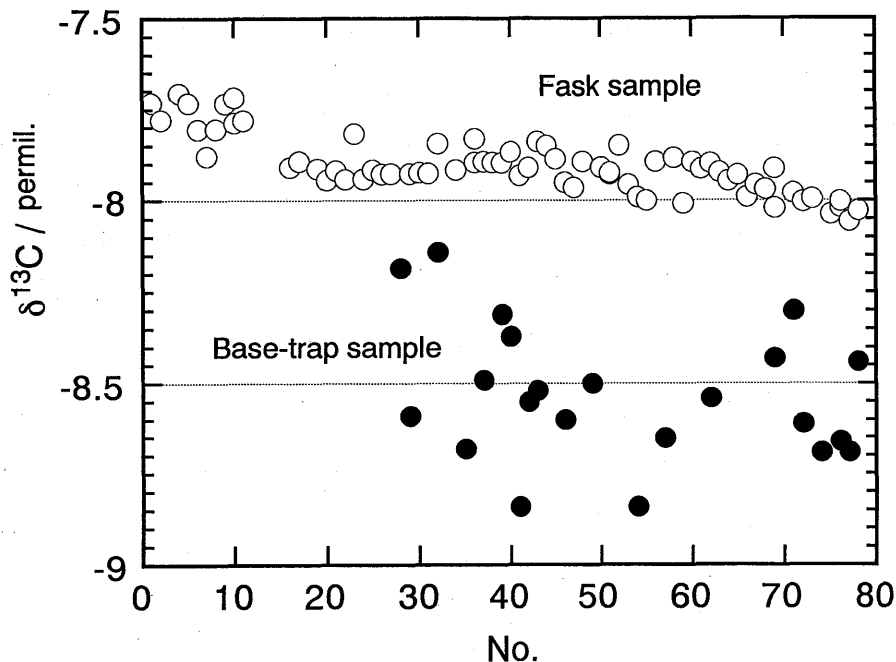


Fig. 2.3.2 $\delta^{13}\text{C}$ of CO₂ collected in the large volume CO₂ collector (closed circle) and in 5 dm³ glass flask (open circle).

Table II-III-I. The effect of the air-flow rate of high-volume CO₂ sampler on the isotopic fractionation.

Flow rate /m ³ h ⁻¹	δ ¹³ C /‰	δ ¹⁴ C /‰	δ ¹⁴ C(corrected) /‰	Δ ¹⁴ C /‰
10	-8.13	190 ± 5		150 ± 5
30	-17.05	171 ± 5	192 ± 5	153 ± 5
10	no data	160 ± 5 (no BaCl ₂ added to NaOH soln.)		

2-3-5 太平洋中部・西部海域における観測結果

1990年9月～12月に行われた東京大学海洋研究所白鳳丸KH-90-2およびKH-90-3次航海に参加し、太平洋中部赤道域と日本南方の西部北太平洋の合計20測点において、大気中の二酸化炭素を採取し、質量分析法により¹³C/¹²C同位体比を測定するとともに、ベンゼン合成・液体シンチレーション法により¹⁴C/¹²C同位体比を測定した。

液体シンチレーション法によるβ線計数では、試料は10個ずつ2組に分けて計数した。NIST SRM-4990シュウ酸からベンゼンを2回合成し、これらを標準試料として使用した。バックグラウンド測定には試薬ベンゼン（関東化学）を使用した。計数は各試料50分ずつの計数を71サイクル（各試料の計数総時間は3550分）と69サイクル（3450分）行った。標準試料の正味の総計数値はそれぞれ216,051カウント、208,784カウントだった。一連の未知試料に関してもほぼ同等かそれ以上のカウント数を計数した。バックグラウンドは、それぞれ1.52 ± 0.02cpm、1.51 ± 0.02cpmだった。これらのカウント値から計算した標準物質SRM-4990の放射壊変率 (A_{abs}) は、それぞれ13.51 ± 0.04dpm gC⁻¹、13.43 ± 0.05dpm gC⁻¹となり、公表値14.24dpm gC⁻¹の95% (13.53dpm)と標準偏差の2倍以内で一致した。

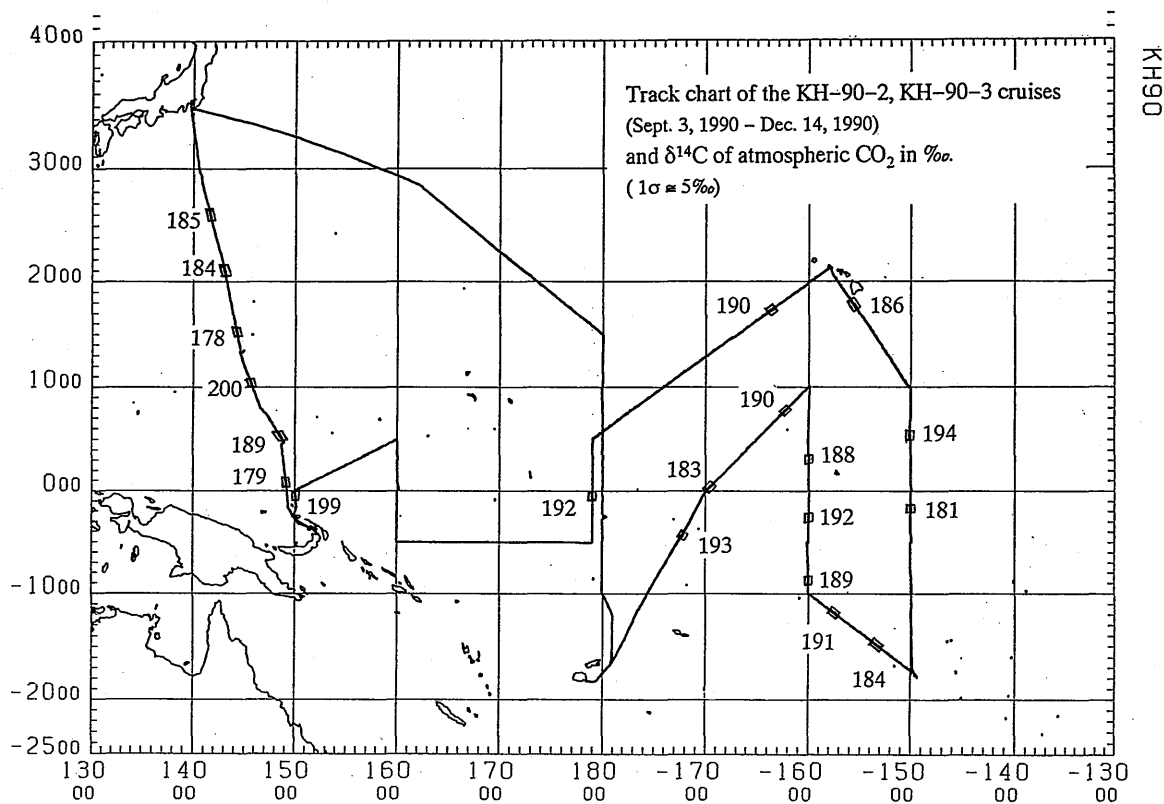


Fig. 2.3.3 δ¹⁴C in marine boundary air collected in September - December 1990 during KH-90-2 and KH-90-3 cruise of R/V Hakuohmaru (The Univ. of Tokyo).

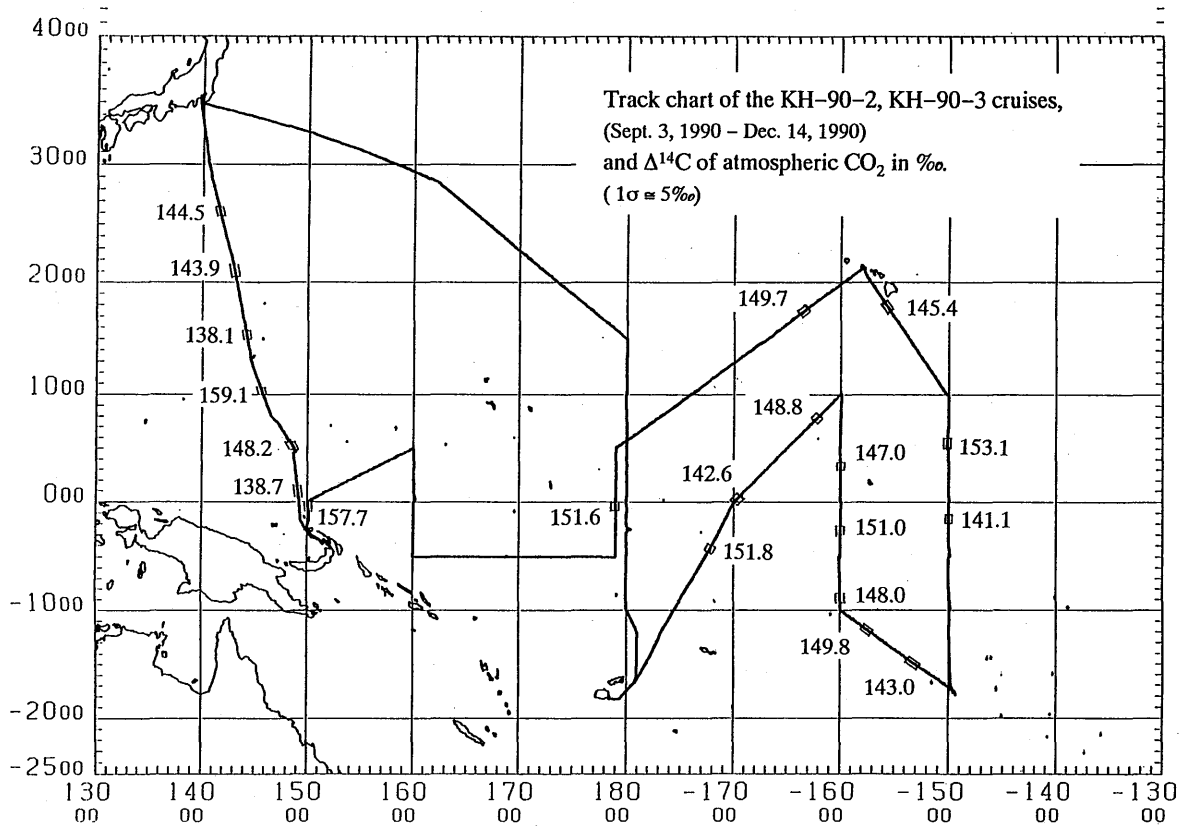


Fig. 2.3.4 $\Delta^{14}\text{C}$ in marine boundary air collected in September - December 1990 during KH-90-2 and KH-90-3 cruises of R/V Hakuohmaru (The Univ. of Tokyo).

β 線の計数値から求めた $\delta^{14}\text{C}$ と質量分析法により求めた $\delta^{13}\text{C}$ から、 $\Delta^{14}\text{C}$ を計算した。また、フラスコサンプリングによって求めた実際の大气中の二酸化炭素の $\delta^{13}\text{C}$ 値と比較することによって((2-7)式の $\delta^{13}\text{C}_N$ に、フラスコサンプリングによって求めた $\delta^{13}\text{C}$ 値を代入する)、二酸化炭素採取装置によるサンプリングの同位体分別の程度を評価し、実際の大气中の二酸化炭素の $\delta^{14}\text{C}$ 値も評価した。

結果をFig. 2.3.3とFig. 2.3.4に示す。 $\Delta^{14}\text{C}$ の平均値は、太平洋中部赤道域では $147.9 \pm 4.5\text{‰}$ 、日本南方の西部太平洋では $147.2 \pm 7.8\text{‰}$ となり、試料ごとに顕著な差は見られなかった。これら値はニュージーランドのウェリントンで1955年以来観測されている $\Delta^{14}\text{C}$ の傾向(Manning et al., 1990)とも矛盾していない。 $\delta^{14}\text{C}$ については、太平洋中部赤道域では $188.7 \pm 4.1\text{‰}$ 、日本南方の西部太平洋では $187.7 \pm 8.9\text{‰}$ という結果が得られ、 $\Delta^{14}\text{C}$ の傾向と同様に、海域ごとに顕著な差は見られなかった。

2-4 海水中の全炭酸の ^{14}C 同位体比測定

2-4-1 測定の手順

本節では、加速器質量分析法 (Accelerator Mass Spectrometry) によって海水中の全炭酸の ^{14}C 同位体比を分析するための、試料採取や試料処理の方法について述べる。

加速器質量分析法による ^{14}C 分析は、ベンゼン合成・液体シンチレーション法に比べて、以下の点で優れている。

a)測定に必要な試料が炭素量にしてわずか数mgでよいこと。

(これは、ベンゼン合成・液体シンチレーション法や気体法によって分析する際に必要な量の1000分の1ほどにすぎない。)したがって試料の採取が比較的容易である。

b)測定に要する時間が比較的短い。

短所としては、以下の2点が挙げられる。

c)近年小型化が進んでいるとはいえ、大がかりで高価な加速器質量分析器が必要であり、その操作・保守に高度な知識を有する専門家が必要なこと。

d)したがって、分析に多額の費用がかかること。

加速器質量分析法による ^{14}C 同位体比の測定精度は、気体法やベンゼン合成・液体シンチレーション法に比べて劣っていたが、近年はそれらに匹敵する $\pm 5\%$ 前後の高い精度が得られるようになりつつある。

従来、海水中の全炭酸の ^{14}C 同位体比を測定するためには、約 200dm^3 もの海水を採水し、これに酸を添加して全炭酸を二酸化炭素にした後、窒素ガス等のキャリアガスで抽出し、精製した後、気体法やベンゼン合成・液体シンチレーション法によって β 線計数を行っていた。しかしこの方法では、大量採水に長い時間と多大な労力がかかるだけでなく、試料の処理や測定にも時間がかかるため、多くの観測点から多くの採水層の $\Delta^{14}\text{C}$ データを得ることは大変困難である。

そこで加速器質量分析法によって海水中の全炭酸の ^{14}C 同位体比を分析するよう、その試料採取と試料の処理方法について検討した。この方法では、試料海水がわずか 100cm^3 程度ですむため、CTD/ロゼットマルチサンプラーなどの採水器から、他の分析目的の海水試料と同時に試料海水を採取できる。

採水から分析に至る一連の手順の概要は、以下の通りである。

- a)観測船において、ニスキン採水器などを使用して各層採水を行う。採水器から密閉できる瓶に試料海水を分取し、飽和塩化水銀(II)溶液を添加して殺菌する(1-3-7(6)参照)。試料海水を気象研究所に持ち帰る。
- b)真空ライン中で試料海水にリン酸を添加して酸性にし、海水中の全炭酸を二酸化炭素として抽出する。精製後、ガラス管に封入する。
- c)封入した二酸化炭素試料を加速器質量分析計を有する機関に送付し、 ^{14}C 同位体比の分析を依頼する。
- d)加速器質量分析計を有する機関では、送付された二酸化炭素試料の一部を使って $\delta^{13}\text{C}$ を分析すると同時に、二酸化炭素から質量分析計のイオンビームのターゲットとなる黒鉛(グラファイト)を合成し、その ^{14}C 同位体比を分析する。

以下に採水方法と二酸化炭素の抽出方法について述べる。

2-4-2 採水方法

全炭酸の ^{14}C 同位体比を分析する海水試料の採水方法は、1-3-7(6)に述べた全炭酸濃度分析のための採水方法と同じで、

- a)採水中に大気中の二酸化炭素を混入させないこと
- b)殺菌すること
- c)大気と接触させないように密封して保存すること

の3点に注意を払わねばならない。同一のニスキン採水器から全炭酸濃度分析用の試料海水を分取するときは、その次に全炭酸の ^{14}C 同位体比分析用の試料海水を分取する。観測初期の頃は、ゴムキャップをした上にアルミキャップを締め付けて密封するタイプのガラスバイアルを採水瓶として使用していたが、長期の密閉性に疑問が生じたため、現在では、全炭酸濃度分析用と同一のホウケイ酸ガラス製共栓つき試薬瓶を使用している。容量は採取できる海水の量に応じて、 250cm^3 か 500cm^3 のボトルを使用している。

2-4-3 二酸化炭素の抽出

気象研究所の実験室で海水試料から全炭酸を二酸化炭素として抽出し精製する真空ラインを製作した(Fig. 2.4.1)。またこの真空ラインに接続する反応容器を組み立てた(Fig. 2.4.2)。反応容器では、減圧下で試料海水とリン酸を混合する。発生した二酸化炭素は、混合している水蒸気や溶存酸素等の気体を -65°C の投げ込み冷却器と液体窒素を使った三段階の真空蒸留によって除去した後、ガラス管に封入する。

この他に必要な試薬類や機器および操作手順を以下に示す。

試薬・器具等：

濃リン酸，エタノール，液体窒素，酸素シリンダー，1cm³駒込ピペット

アピエゾングリースH，デュワー瓶3個，攪拌子

機器等：

乾燥器，ガスバーナー，ヒートガン，温度計（-65℃以下の計測が可能なもの）

操作

(1) 真空ラインの洗浄と脱気

a) 試料管上部のバルブ6を閉じ，塩酸と純水で十分に洗浄し乾燥した試料管をセットする。

b) trap1を投げ込み冷却器で-65℃に冷却したエタノールで冷却する。

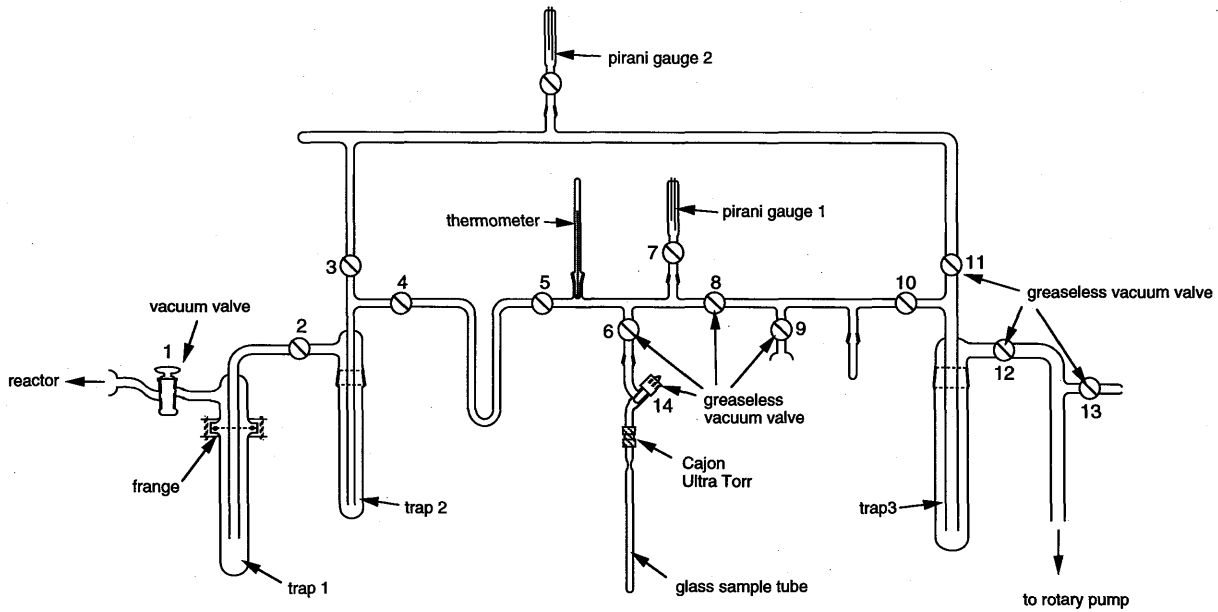


Fig. 2.4.1 Vacuum line for purifying CO₂.

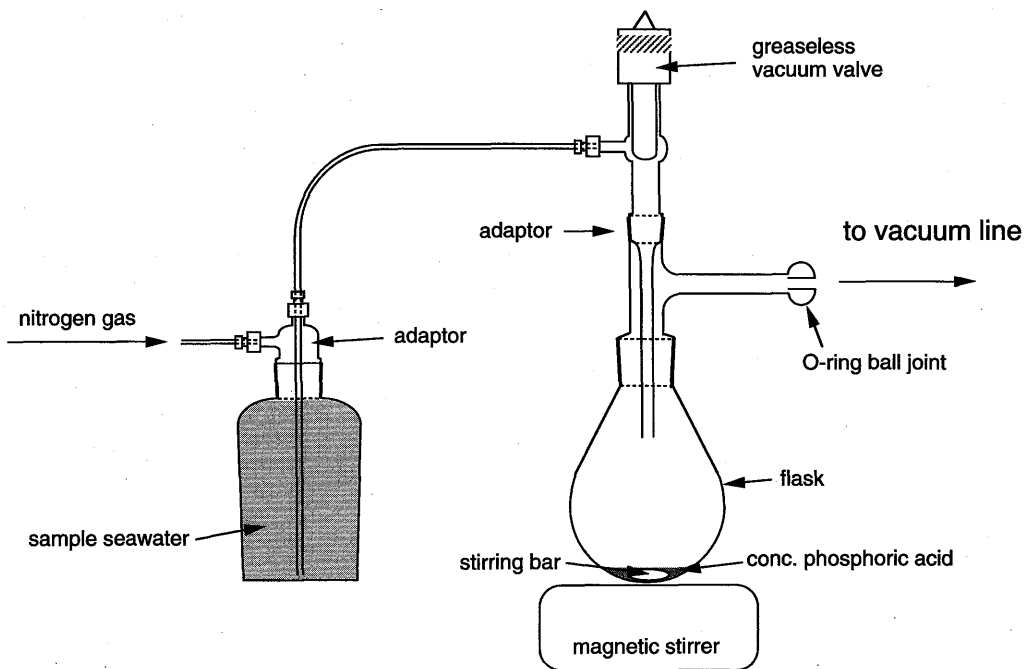


Fig. 2.4.2 Reactor for acidifying seawater and extracting total inorganic carbon as CO₂.

c)バルブ12, 10, 8, 6, 14を開けて試料管内を脱気し, バルブ7, 5, 4, 11, 3, 2を開けて, ライン全体を真空にひく。

d)ロータリーポンプに一番近いライン右端のtrap3に液体窒素を補充しておく。

(2) 反応容器の装着

a)反応容器のフラスコに濃リン酸1cm³と攪拌子を入れる。

b)フラスコにアダプターをセットし, 真空ラインの左端にセットする。

c)攪拌子を回転させた後, バルブ10と4を閉じた上でバルブ1を開け, フラスコ内を真空にひく。

(3) 試料ボトルの装着

a)海水試料の入った試薬瓶を秤量し, その重さを記録する。

b)海水試料の入った試薬瓶をFig. 2.4.2のようにラインにセットする。フラスコ内の真空度が1.5Pa以下になったら, フラスコ上のバルブを少し開け, フラスコと試料海水ボトルの間のPFA配管に海水を満たす。

(4) 二酸化炭素の抽出

a)trap1のエタノールの温度を測り, -65℃以下になるよう必要に応じてエタノールに液体窒素を加える。

b)ピラニゲージ2の指針が0.4Pa以下になるのを待つ。

c)フラスコと真空ラインの間のバルブ1を閉める。フラスコ上のバルブを開け, 海水を少しずつフラスコ内に導入する。フラスコ内では海水が酸性になり, 二酸化炭素が発生し始める。試薬瓶のヘッドスペースには窒素ガスが入る。この窒素がフラスコに入る前にフラスコ上のバルブを閉める。この間にバルブ10を開けておき, 試料管やU字管内を真空に引いておく。

d)日付, 時刻, 始めの真空度を記録する。試料瓶を反応容器からはずして秤量し, フラスコに導入された海水量を算出して記録する。

e)trap2とU字管の間のバルブ4を閉め, trap2に液体窒素をセットする。

f)バルブ3を閉める。海水の導入が終わってから5分以上経ったら, フラスコと真空ライン間のバルブ1を開け, 発生した二酸化炭素をtrap1とtrap2に導入する。

(5) 酸素など溶存気体の脱気-1

a)二酸化炭素をtrap1とtrap2に導入してから5分後に, フラスコとtrap1間のバルブ1を閉める。

b)ライン右端のバルブ10と11を閉める。

c)バルブ3を開け, ピラニゲージ2の値を読み取り, 記録する。

d)trap2の液体窒素を補充し, バルブ11を開けて, ピラニゲージ2の値が0.4Pa以下になるまで脱気する。脱気したらバルブ3を閉める。

(6) 二酸化炭素の抽出-2

a)フラスコとライン間のバルブ1を開け, 再度フラスコ内の二酸化炭素をtrap1とtrap2に導入する。

(7) 酸素など溶存気体の脱気-2

a)5分後にフラスコとtrap1の間のバルブ1を閉める。

b)ライン右端のバルブ11を閉める。

c)バルブ3を開け, ピラニゲージ2の指示圧を読み取り, 記録する。

d)trap2の液体窒素を補充し, バルブ11を開ける。ピラニゲージ2の値が0.4Pa以下になるまで脱気する。

e)脱気中に, 試料管付近にリークがないかチェックしておく。

f)バルブ2とバルブ3を閉める。

(8) 二酸化炭素の精製-1

- a)バルブと4が閉まっていることを確認し, trap2にセットした液体窒素を-65°Cエタノールに置換する。trap2内の二酸化炭素は昇華するが, 少量の水はtrap2にトラップされたままである。
 - b)バルブ10を開け, ピラニゲージ1の指示圧が0.1Pa以下になったらtrap2右のU字管に液体窒素をセットする。
 - c)バルブ5を閉め, バルブ4を開ける。trap2内の二酸化炭素はU字管にトラップされる。3分経過したらバルブ4を閉める。
 - d)U字管にセットされている液体窒素を-65°Cエタノールに置換する。
- (9) 抽出量の見積もり
- a)バルブ10を閉め, バルブ6とバルブ8が開いているのを確認した後, U字管右のバルブ5を開ける。
 - b)ピラニゲージ1の指示圧力と温度を記録する。
 - c)予め既知量の炭酸ナトリウムを処理して求めておいた二酸化炭素量とピラニゲージの指示圧力の関係から, およその抽出量を評価する。
- (10) 二酸化炭素の精製-2 (試料管への封入)
- a)試料管の先端を液体窒素に浸す。
 - b)ピラニゲージ1の指示圧力が下がりきったら, バルブ5を閉める。
 - c)試料管を浸した液体窒素を補充し, バルブ10を開け, 試料管内にわずかに残っている気体を脱気する。
 - d)脱気が終わったら, すぐにバルブ10, 6, 14を閉める。
 - e)ガスバーナーを使って試料管を熔封する。
 - f)試料管に試料名を記入する。
- (11) 洗浄など
- a)フラスコを取り外し, 廃液 (塩化水銀(II)を含んでいる) を廃液溜めに入れる。洗液も廃液溜めに入れる。十分に洗浄後, 乾燥器に入れて乾燥させる。
 - b)アダプターを取り外し, 洗浄後, 乾燥器に入れて乾燥させる。
 - c)バルブ2を閉じ, バルブ1を開けて, trap1内を大気圧に戻す。
 - d)trap1をはずし, よく乾かしたトラップと交換する。使用済みのtrap1は水をよくきった後, 乾燥器に入れて乾燥させる。

一試料の処理に要する時間は約2時間である。

また, 上と同様の操作によって, 既知量の炭酸ナトリウムにリン酸を添加し, 発生した二酸化炭素の量とピラニゲ

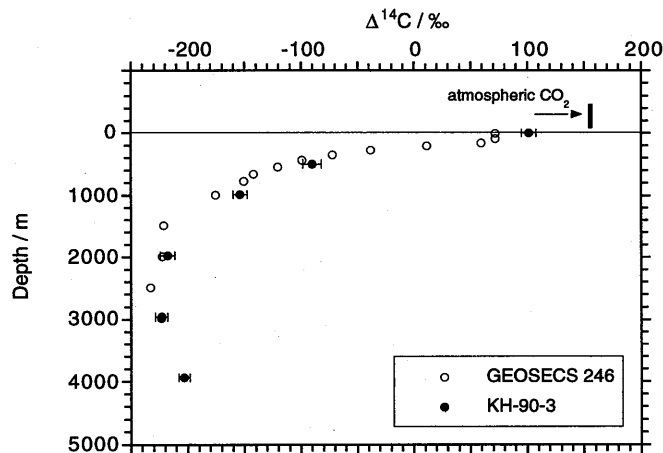


Fig. 2.4.3 Vertical profiles of $\Delta^{14}\text{C}$ of total inorganic carbon in seawater at 0°, 179°E. Open circle : collected in December 1973 at GEOSECS station 246. Closed circle : collected in November 1990 during KH-90-3 cruise of R/V Hakuho-maru (The Univ. of Tokyo).

ージの指示圧との関係を求めた。次に全炭酸濃度が既知の海水試料を既知量分取して二酸化炭素を抽出し、抽出効率(ガラス管に封入された二酸化炭素/海水に含まれていた全炭酸量)を求めたところ、約95%だった(この真空ラインには、大気圧に近づくと感度が鈍化するピラニゲージがつけてあるため、あまり正確な値を求めることはできなかった)。したがって、この真空ラインは¹⁴C同位体比を分析するための海水試料を処理するには有効だが、¹³C同位体比を分析するための海水試料処理には、同位体分別効果が顕著になり、使用できないと考えられる。

2-4-4 相互比較実験

1990年11月から12月に行われた東京大学海洋研究所白鳳丸のKH-90-3次航海に参加し、中部太平洋の赤道上、東経179度において、10dm³のニスキン採水器を装着したCTD/ロゼットマルチサンプラーにより各層採水を行い、海水を120cm³ずつ分取した。(ボトルには、ゴムキャップをした上にアルミキャップを締め付けて密封するタイプのガラスバイアルを使用した。)これに飽和塩化水銀(II)溶液を0.1cm³ずつ添加して密閉し、気象研究所に持ち帰った。この時点ではまだ2-4-3に記述した真空ラインは製作していなかったため、2-3-2に記述したベンゼン合成装置のラインを利用して、海水から二酸化炭素を抽出・精製し、外径9mmのガラス管に封入した。加速器質量分析計による¹⁴C同位体比の測定は、ニュージーランドのInstitute of Nuclear Science, DSIR (現在はInstitute of Geological & Nuclear Sciences Ltd.)に依頼した。

$\Delta^{14}\text{C}$ の測定精度は $\pm 4.9\%$ から $\pm 8.0\%$ の範囲だった。これらの測定結果を大量採水- β 線計数法によるGEOSECSのstn.246 (0°, 179°E; 1973年12月)の測定結果 (Ostlund and Stuiver, 1980)と比較したところ (Fig. 2.4.3), 水深2000mと水深3000mそれぞれの $\Delta^{14}\text{C}$ 値は測定精度内でよく一致しており、加速器質量分析法により従来の β 線測定法と一致するデータの得られることが確認できた。一方水深1000m以浅の $\Delta^{14}\text{C}$ 値は1973年と比較して約20%増加しており、大気圏核実験に由来する¹⁴Cが当時に比べてより多く海洋表層に蓄積されていることが観測された。

2-4-5 太平洋西部海域における観測結果

1994年7月~9月に実施された気象庁凌風丸の世界海洋大循環実験P9線 (西部北太平洋のおもに東経137度線上

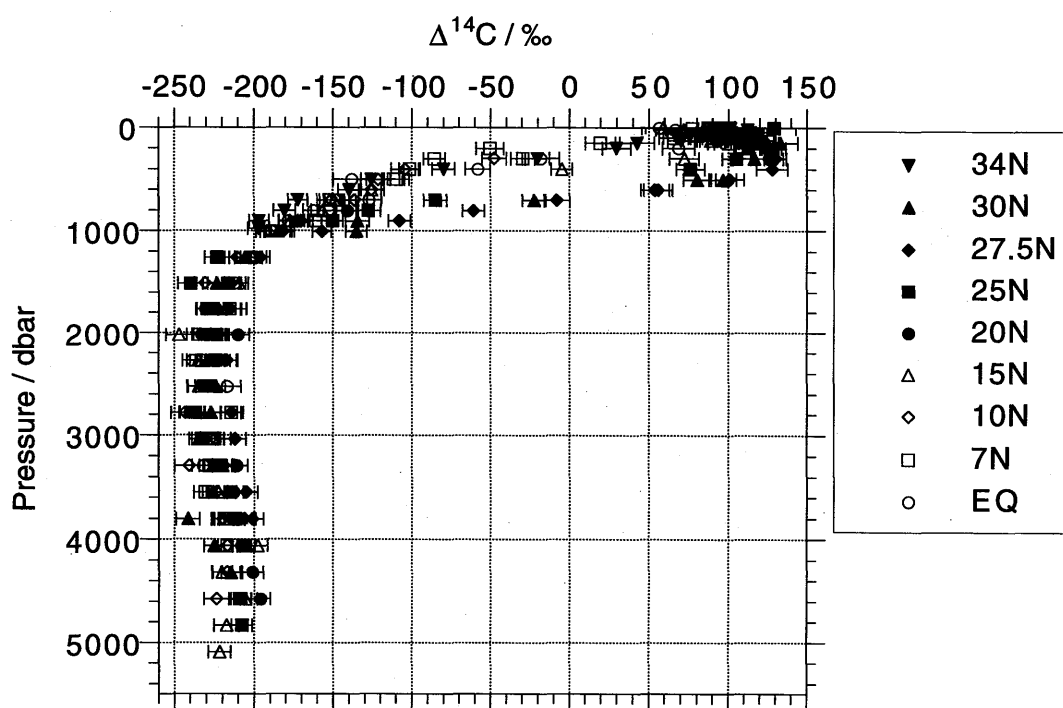


Fig. 2.4.4 Vertical profiles of $\Delta^{14}\text{C}$ of total inorganic carbon in seawater (preliminary data) at stations on WOCE HP P9 line. Samples were collected in July - August 1994 during RY9407 cruise of R/V Ryofu-maru (Japan Meteorological Agency).

の本州沿岸からパプアニューギニア沿岸) のワンタイム航海に参加し、23点の鉛直各層採水点でCTD/ロゼットマルチサンプラーを使用して表面から海底直上までの各層から採水した海水を分取した。二酸化炭素の抽出は、Fig. 2.4.1に示した真空ラインとFig. 2.4.2に示した反応容器を使用して行い、ガラス管に封入した二酸化炭素試料の ^{14}C 同位体比の測定は、ニュージーランドのInstitute of Geological & Nuclear Sciences Ltd.とオランダのグローニンゲン大学に依頼した。

これまでに得られた鉛直分布をFig. 2.4.4に示す。北緯20度から北緯30度の亜熱帯域北部の各測点では、北緯15度以南の各点に比べて、大気圏核実験に由来する ^{14}C の影響がより深い層に及んでいる。この傾向は水温や塩分から判断される鉛直混合の度合と一致している。 $\Delta^{14}\text{C}$ を海水の密度に対してプロットすると、北緯30度から北緯15度の海域では、 $\sigma_\theta < 27.5$ の中層以浅で等密度面上の $\Delta^{14}\text{C}$ はほぼ一致し、垂表層の塩分極大層($\sigma_\theta = 25$)で $\Delta^{14}\text{C}$ は極大値を示した (Fig. 2.4.5)。垂表層の塩分極大層に見られた $\Delta^{14}\text{C}$ 極大は、中部北太平洋においても観測されており (Quay et al., 1983)、西部北太平洋でも中緯度海域から赤道近辺の混合層下に向かう海水の流れがあると考えられる。

一方、深層では、どの測点でも水深2000mから水深3000mに $\Delta^{14}\text{C}$ の極小が見られる。こうした傾向はGEOSECSにおいても太平洋中部や東部で観測されており、底層水が南大洋から北上し、西部北太平洋でもゆつくりと湧昇していることを示唆している。

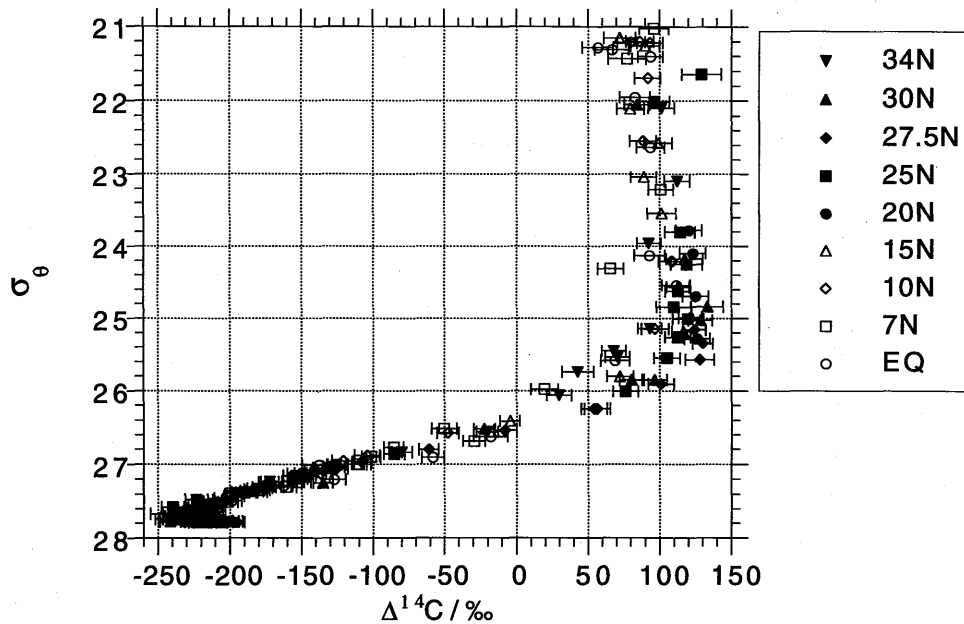


Fig. 2.4.5 Relationships between $\Delta^{14}\text{C}$ of total inorganic carbon and potential density at stations on WHP P9 line.

謝 辞

凌風丸での西部北太平洋における観測においては、金子郁雄博士（現 気象研究所海洋研究部）、矢野敏彦氏、長井秀樹氏、根本和宏氏、中村知朗氏ほか気象庁海洋気象部(当時)海洋課、海務課の皆様や、凌風丸乗組員の皆様に大変お世話になった。白鳳丸での赤道域における観測においては、酒井均教授、寺崎誠教授、野崎義行教授ほか東京大学海洋研究所の皆様や、白鳳丸乗組員の皆様に大変お世話になった。かいようでの赤道域における観測においては、浅沼市男博士、青山道夫博士（現 気象研究所地球化学研究部）ほか海洋科学技術センター海洋観測研究部の皆様や、かいよう乗組員の皆様に大変お世話になった。スクリプス海洋研究所のAndrew G. Dickson博士は、全炭酸濃度分析のための認証標準物質を快く提供して下さった。住重環境エンジニアリング株式会社の新堀雅久氏は、廃液の処理方法の検討に協力して下さった。地球化学研究部の皆様は、観測や分析の手法や結果に関して有益な議論をして下さった。ご協力下さった皆様に心よりお礼を申し上げる。

参考文献

1章

- Johnson, K. M., A. E. King and J. McN. Sieburth (1985) Coulometric TCO₂ analyses for marine studies; an introduction. *Marine Chemistry*, **16**, 61-82.
- Millero, F. J. and A. Poisson (1981) International one-atmosphere equation of state for sea water. *Deep-Sea Research* **28**, 625-629.
- Millero, F. J. (1995) Thermodynamics of carbon dioxide system in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 661-677.
- Robinson, C. and P. J. leB. Williams (1991) Development and assessment of an analytical system for the accurate and continual measurement of total dissolved inorganic carbon. *Marine Chemistry*, **34**, 157-175.
- Roy, R. N., L. N. Roy, K. M. Vogel, C. P. Moore, T. Pearson, C. E. Good, F. J. Millero and D. J. Cambell (1993) Determination of the ionization constants of carbonic acid in seawater in salinities 5 to 45 and temperatures 0 to 45°C. *Marine Chemistry*, **44**, 249-267.
- Sarmiento, J. L. and J. R. Toggweiler (1984) A new model for the role of the oceans in determining atmospheric pCO₂. *Nature*, **308**, 621-624.
- Weiss, R. F. (1974) Carbon dioxide in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas. *Marine Chemistry* **2**, 203-215.

2章

- Libby, R. F. (1952) *Radiocarbon Dating*. The Univ. Chicago Press, pp125.
- Manning, M. R., D. C. Lowe, W. H. Melhuish, R. J. Sparks, G. Wallace, C. A. M. Brenninkmeijer and R. C. McGill (1990) The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies. *Radiocarbon* **32**, 37-58.
- Nydal, R. and Lövseth, K. (1983) Tracing bomb ¹⁴C in the atmosphere 1962-1980. *Journal of Geophysical Research*, **88**, 3621-3642.
- Östlund, H. G. and M. Stuiver (1980) GEOSECS Pacific Radiocarbon. *Radiocarbon*, **22**, 25-53.
- Quay, P. D., M. Stuiver and W. S. Broecker (1983) Upwelling rates for the equatorial Pacific Ocean derived from the bomb ¹⁴C distribution. *Journal of Marine Research*, **41**, 769-792.
- Siegenthaler, U. and J. L. Sarmiento (1993) Atmospheric carbon dioxide and the ocean. *Nature*, **365**, 119 - 125.
- Stuiver, M. and H. A. Polach (1977) Discussion reporting of ¹⁴C data. *Radiocarbon*, **19**, 355-363.

気象研究所技術報告一覧表

- 第1号 バックグラウンド大気汚染の測定法の開発 (地球規模大気汚染特別研究班, 1978)
Development of Monitoring Techniques for Global Background Air Pollution. (MRI Special Research Group on Global Atmospheric Pollution, 1978)
- 第2号 主要活火山の地殻変動並びに地熱状態の調査研究 (地震火山研究部, 1979)
Investigation of Ground Movement and Geothermal State of Main Active Volcanoes in Japan. (Seismology and Volcanology Research Division, 1979)
- 第3号 筑波研究学園都市に新設された気象観測用鉄塔施設 (花房龍男・藤谷徳之助・伴野 登・魚津 博, 1979)
On the Meteorological Tower and Its Observational System at Tsukuba Science City. (T. Hanafusa, T. Fujitani, N. Banno, and H. Uozu, 1979)
- 第4号 海底地震常時観測システムの開発 (地震火山研究部, 1980)
Permanent Ocean - Bottom Seismograph Observation System. (Seismology and Volcanology Research Division, 1980)
- 第5号 本州南方海域水温図-400m (又は500m) 深と1,000m深- (1934-1943年及び1954-1980年) (海洋研究部, 1981)
Horizontal Distribution of Temperature in 400m (or 500m) and 1,000m Depth in Sea South of Honshu, Japan and Western - North Pacific Ocean from 1934 to 1943 and from 1954 to 1980. (Oceanographical Research Division, 1981)
- 第6号 成層圏オゾンの破壊につながる大気成分及び紫外日射の観測 (高層物理研究部, 1982)
Observations of the Atmospheric Constituents Related to the Stratospheric ozon Depletion and the Ultraviolet Radiation. (Upper Atmosphere Physics Research Division, 1982)
- 第7号 83型強震計の開発 (地震火山研究部, 1983)
Strong - Motion Seismograph Model 83 for the Japan Meteorological Agency Network. (Seismology and Volcanology Research Division, 1983)
- 第8号 大気中における雪片の融解現象に関する研究 (物理気象研究部, 1984)
The Study of Melting of Snowflakes in the Atmosphere. (Physical Meteorology Research Division, 1984)
- 第9号 御前崎南方沖における海底水圧観測 (地震火山研究部・海洋研究部, 1984)
Bottom Pressure Observation South off Omaezaki, Central Honsyu. (Seismology and Volcanology Research Division and Oceanographical Research Division, 1984)
- 第10号 日本付近の低気圧の統計 (予報研究部, 1984)
Statistics on Cyclones around Japan. (Forecast Research Division, 1984)
- 第11号 局地風と大気汚染質の輸送に関する研究 (応用気象研究部, 1984)
Observations and Numerical Experiments on Local Circulation and Medium-Range Transport of Air Pollutions. (Applied Meteorology Research Division, 1984)
- 第12号 火山活動監視手法に関する研究 (地震火山研究部, 1984)
Investigation on the Techniques for Volcanic Activity Surveillance. (Seismology and Volcanology Research Division, 1984)
- 第13号 気象研究所大気大循環モデル-I (MRI・GCM-I) (予報研究部, 1984)
A Description of the MRI Atmospheric General Circulation Model (The MRI・GCM-I). (Forecast Research Division, 1984)
- 第14号 台風の構造の変化と移動に関する研究-台風7916の一生- (台風研究部, 1985)

- A Study on the Changes of the Three - Dimensional Structure and the Movement Speed of the Typhoon through its Life Time.
(Typhoon Research Division, 1985)
- 第15号 波浪推算モデルMRIとMRI-IIの相互比較研究-計算結果図集- (海洋気象研究部, 1985)
An Intercamparison Study between the Wave Models MRI and MRI-II-A Compilation of Results-. (Oceanographical Research Division, 1985)
- 第16号 地震予知に関する実験的及び理論的研究 (地震火山研究部, 1985)
Study on Earthquake Prediction by Geophysical Method. (Seismology and Volcanology Research Division, 1985)
- 第17号 北半球地上月平均気温偏差図 (予報研究部, 1986)
Maps of Monthly Mean Surface Temperature Anomalies over the Northern Hemisphere for 1891-1981. (Forecast Research Division, 1986)
- 第18号 中層大気の研究 (高層物理研究部・気象衛星研究部・予報研究部・地磁気観測所, 1986)
Studies of the Middle Atmosphere. (Upper Atmosphere Physics Research Division, Meteorological Satellite Research Division, Forecast Research Division, MRI and the Magnetic Observatory, 1986)
- 第19号 ドップラーレーダによる気象・海象の研究 (気象衛星研究部・台風研究部・予報研究部・応用気象研究部・海洋研究部, 1986)
Studies on Meteorological and Sea Surface Phenomena by Doppler Radar. (Meteorological Satellite Research Division, Typhoon Research Division, Forecast Research Division, Applied Meteorology Research Division, and Oceanographical Research Division, 1986)
- 第20号 気象研究所対流圏大気大循環モデル (MRI・GCM-I) による12年間分の積分 (予報研究部, 1986)
Mean Statistics of the Tropospheric MRI・GCM-I based on 12-year Integration. (Forecast Research Division, 1986)
- 第21号 宇宙線中間子強度1983-1986 (高層物理研究部, 1987)
Multi-Directional Cosmic Ray Meson Intensity 1983-1986. (Upper Atmosphere Physics Research Division, 1987)
- 第22号 静止気象衛星「ひまわり」画像の噴火噴煙データに基づく噴火活動の解析に関する研究 (地震火山研究部, 1987)
Study on Analysis of Volcanic Eruptions based on Eruption Cloud Image Data obtained by the Geostationary Meteorological satellite (GMS). (Seismology and Volcanology Research Division, 1987)
- 第23号 オホーツク海海洋気候図 (篠原吉雄・四電信行, 1988)
Marine Climatological Atlas of the sea of Okhotsk. (Y. Shinohara and N. Shikama, 1988)
- 第24号 海洋大循環モデルを用いた風の応力異常に対する太平洋の応答実験 (海洋研究部, 1989)
Response Experiment of Pacific Ocean to Anomalous Wind Stress with Ocean General Circulation Model. (Oceanographical Research Division, 1989)
- 第25号 太平洋における海洋諸要素の季節平均分布 (海洋研究部, 1989)
Seasonal Mean Distribution of Sea Properties in the Pacific. (Oceanographical Research Division, 1989)
- 第26号 地震前兆現象のデータベース (地震火山研究部, 1990)
Database of Earthquake Precursors. (Seismology and Volcanology Research Division, 1990)
- 第27号 沖縄地方における梅雨期の降水システムの特徴 (台風研究部, 1991)
Characteristics of Precipitation Systems During the Baiu Season in the Okinawa Area. (Typhoon Research Division, 1991)
- 第28号 気象研究所・予報研究部で開発された非静水圧モデル (猪川元興・斉藤和雄, 1991)
Description of a Nonhydrostatic Model Developed at the Forecast Research Department of the MRI. (M. Ikawa and K. Saito, 1991)

- 第29号 雲の放射過程に関する総合的研究 (気候研究部・物理気象研究部・応用気象研究部・気象衛星・観測システム研究部・台風研究部, 1992)
A Synthetic Study on Cloud-Radiation Processes. (Climate Research Department, Physical Meteorology Research Department, Applied Meteorology Research Department, Meteorological Satellite and Observation System Research Department, and Typhoon Research Department, 1992)
- 第30号 大気と海洋・地表とのエネルギー交換過程に関する研究 (三上正男・遠藤昌宏・新野 宏・山崎孝治, 1992)
Studies of Energy Exchange Processes between the Ocean-Ground Surface and Atmosphere. (M. Mikami, M. Endoh, H. Niino, and K. Yamazaki, 1992)
- 第31号 降水日の出現頻度からみた日本の季節推移-30年間の日降水量資料に基づく統計- (秋山孝子, 1993)
Seasonal Transition in Japan, as Revealed by Appearance Frequency of Precipitating-Days. -Statistics of Daily Precipitation Data During 30 Years-(T. Akiyama, 1993)
- 第32号 直下型地震予知に関する観測的研究 (地震火山研究部, 1994)
Observational Study on the Prediction of Disastrous Intraplate Earthquakes. (Seismology and Volcanology Research Department, 1994)
- 第33号 各種気象観測機器による比較観測 (気象衛星・観測システム研究部, 1994)
Intercomparisons of Meteorological Observation Instruments. (Meteorological Satellite and Observation System Research Department, 1994)
- 第34号 硫黄酸化物の長距離輸送モデルと東アジア地域への適用 (応用気象研究部, 1995)
The Long-Range Transport Model of Sulfur Oxides and Its Application to the East Asian Region. (Applied Meteorology Research Department, 1995)
- 第35号 ウインドプロファイラーによる気象の観測法の研究 (気象衛星・観測システム研究部, 1995)
Studies on Wind Profiler Techniques for the Measurements of Winds. (Meteorological Satellite and Observation System Research Department, 1995)
- 第36号 降水・落下塵中の人工放射性核種の分析及びその地球化学的研究 (地球化学研究部, 1996)
Geochemical Studies and Analytical Methods of Anthropogenic Radionuclides in Fallout Samples. (Geochemical Research Department, 1996)
- 第37号 大気と海洋の地球化学的研究 (1995年及び1996年) (地球化学研究部, 1998)
Geochemical Study of the Atmosphere and Ocean in 1995 and 1996. (Geochemical Research Department, 1998)
- 第38号 鉛直2次元非線形問題 (金久博忠, 1999)
Vertically 2-dimensional Nonlinear Problem, (H. Kanehisa, 1999)
- 第39号 客観的予報技術の研究 (予報研究部, 2000)
Study on the Objective Forecasting Techniques (Forecast Research Department, 2000)
- 第40号 南関東地域における応力場と地震活動予測に関する研究 (地震火山研究部, 2000)
Study on Stress Field and Forecast of Seismic Activity in the Kanto Region (Seismology and Volcanology Research Department, 2000)

気象研究所

1946 (昭和21) 年 設 立

所 長 : 中 山 嵩

予報研究部 部長 : 理 博 吉 住 禎 夫
気候研究部 部長 : 近 藤 洋 輝
台風研究部 部長 : 八 木 正 允
物理気象研究部 部長 : 田 中 豊 顯
環境・応用気象研究部 部長 : 理 博 花 房 龍 男
気象衛星・観測
システム研究部 部長 : 理 博 高 島 勉
地震火山研究部 部長 : 理 博 吉 田 明 夫
海洋研究部 部長 : 理 博 宇 治 豪
地球化学研究部 部長 : 理 博 伏 見 克 彦

気象研究所技術報告

編集委員長 : 近 藤 洋 輝

編集委員 : 加 藤 政 勝 井 上 豊 志 郎 北 畠 尚 子
深 堀 正 志 清 野 直 子 高 谷 美 正
上 垣 内 修 安 田 珠 幾 松 枝 秀 和
事務局 : 佐 藤 博 岡 田 孝 文

気象研究所技術報告は、1978年(昭和53)年の初刊以来、気象研究所が必要の都度発行する刊行物であり、原則として気象研究所職員及びその共同研究者による気象学、海洋学、地震学その他関連の地球科学に関する技術報告、資料報告および総合報告(以下報告という)を掲載する。

気象研究所技術報告の編集は、編集委員会が行う。編集委員会は原稿の掲載の可否を判定する。

本紙に掲載された報告の著作権は気象研究所に帰属する。本紙に掲載された報告を引用する場合は、出所を明示すれば気象研究所の許諾を必要としない。本紙に掲載された報告の全部又は一部を複製、転載、翻訳、あるいはその他に利用する場合は気象研究所の許諾を得なければならない。個人が研究、学習、教育に使用する場合は、出所を明示すれば気象研究所の許諾を必要としない。

気象研究所技術報告 ISSN 0386-4049

第 41 号

平成12年3月 発 行

編集兼 気 象 研 究 所
発行者

〒305-0052 茨城県つくば市長峰1-1

TEL.(0298)53-8535

印刷所 株式会社エリート印刷

〒300-1211 茨城県牛久市柏田町3259