

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

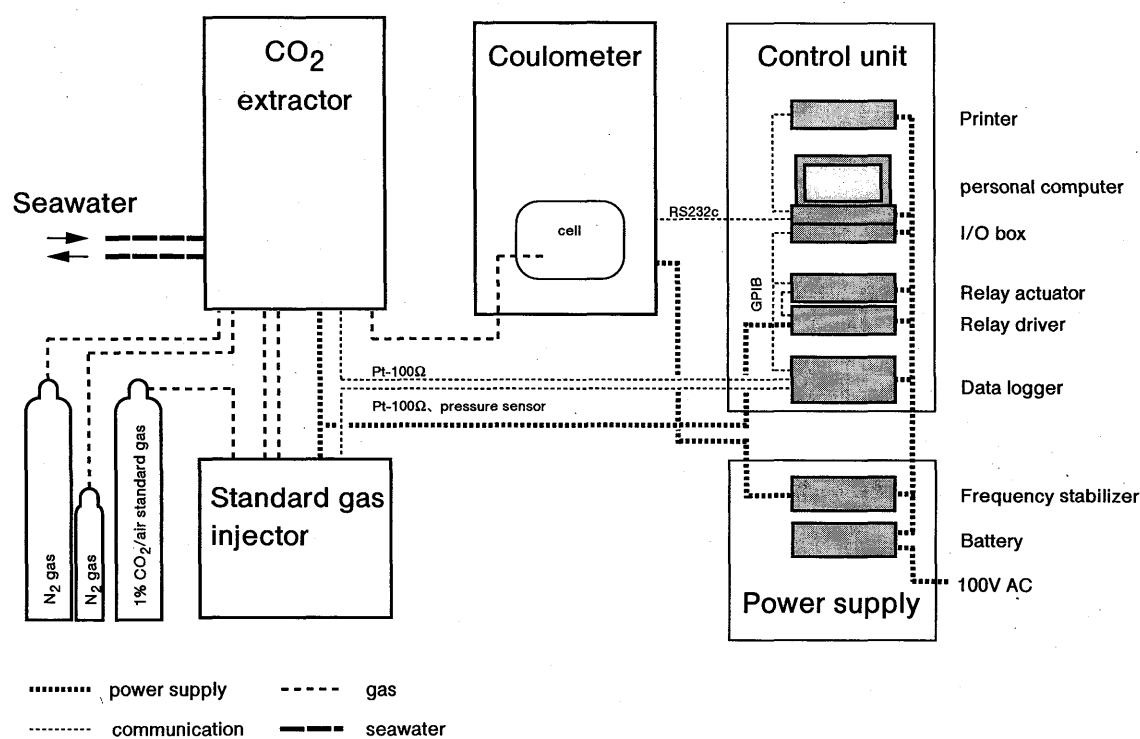


Fig. 1.3.1 Schematic diagram for the system of coulometric total inorganic carbon analysis.

を 0.1°C 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 2cm^3 と混合する。

キャリアガスには、純窒素ガスを毎分 $130\sim 140\text{cm}^3$ 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

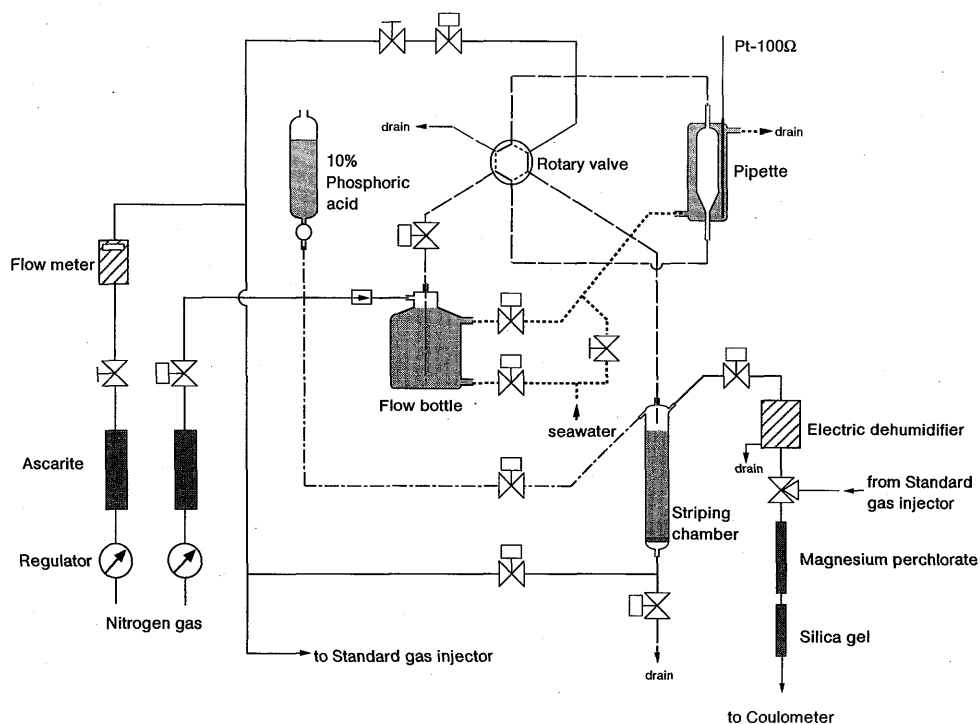


Fig. 1.3.2 Schematic diagram for the CO_2 extractor for the automated continual analysis.

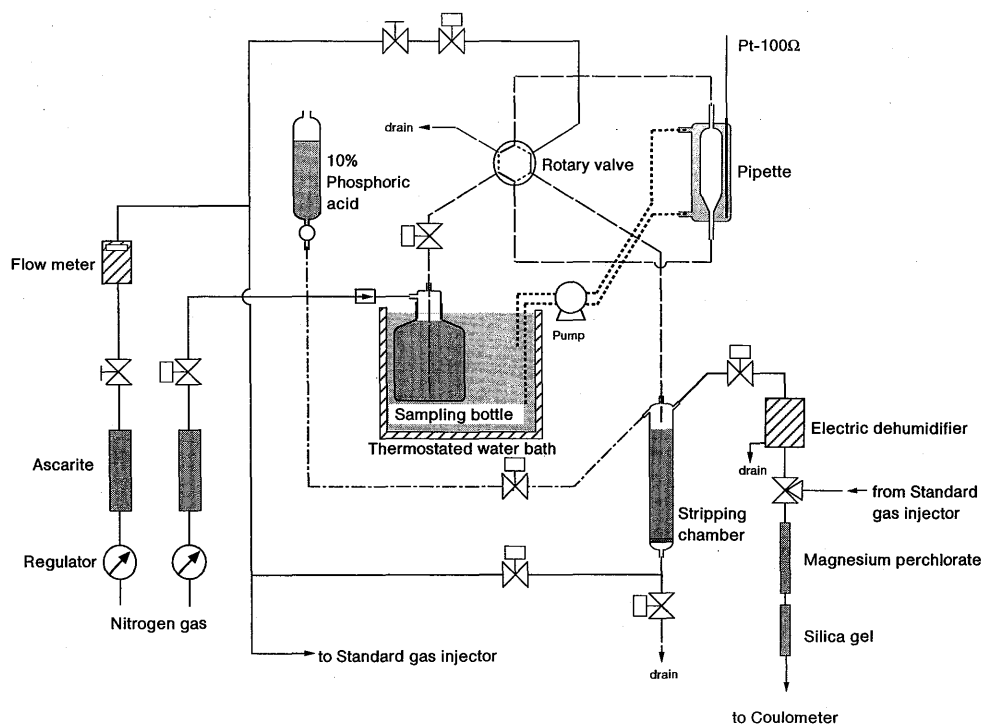


Fig. 1.3.3 Schematic diagram for the CO_2 extractor for the discrete sample analysis.

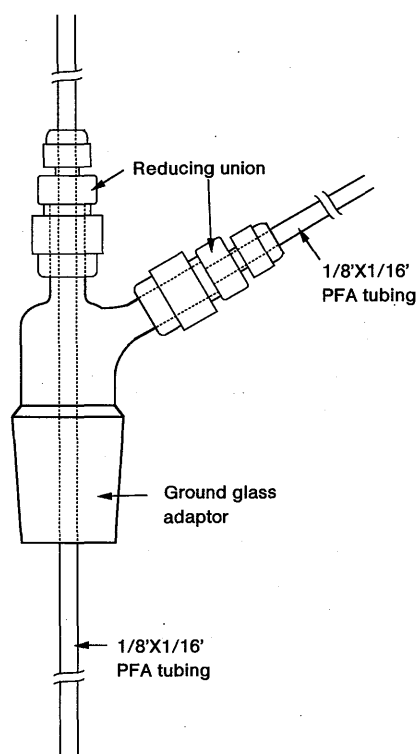


Fig. 1.3.4 Adaptor for discrete sampling bottles.

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薬さじ一杯入れ、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

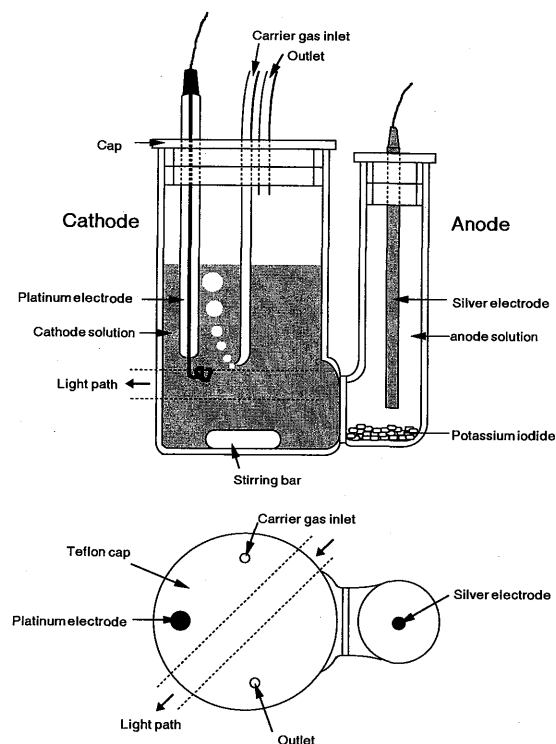
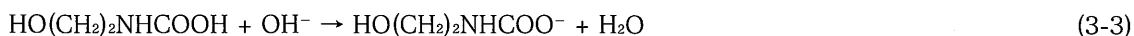


Fig. 1.3.5 Coulometric cell.

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：

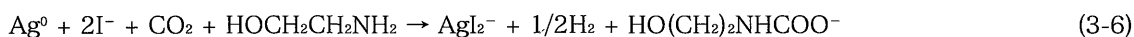


(銀電極から電子が奪われ、銀が陽イオンになってアノード溶液に溶け出す。)



(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、溶液の色の变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

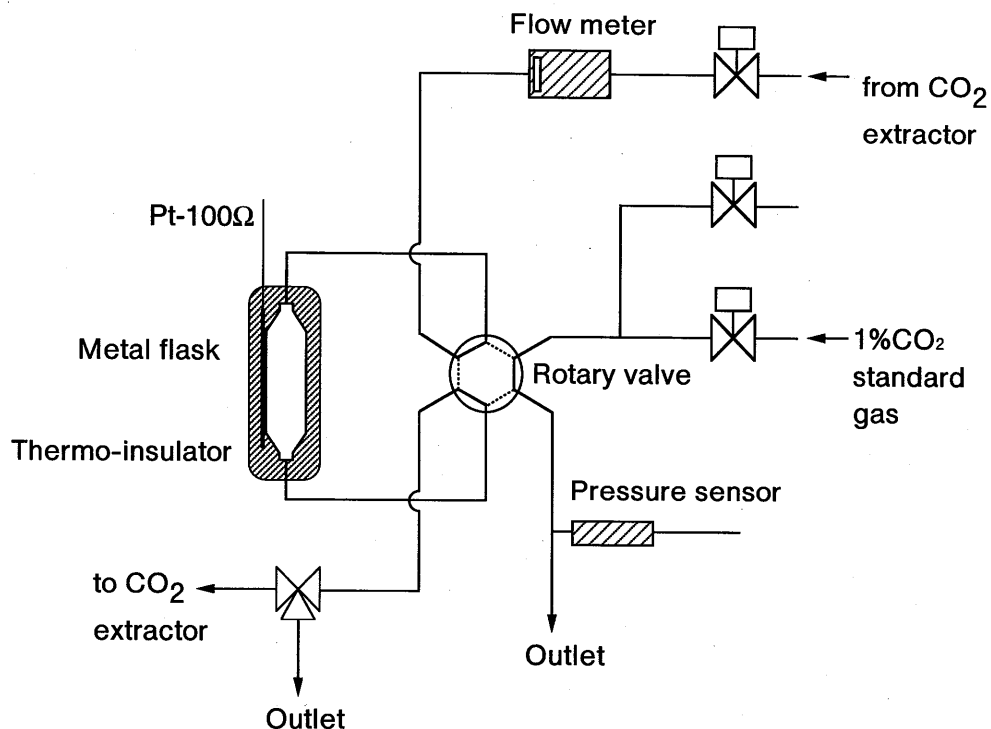


Fig. 1.3.6 Schematic diagram for the standard gas injector.

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，サンプリング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

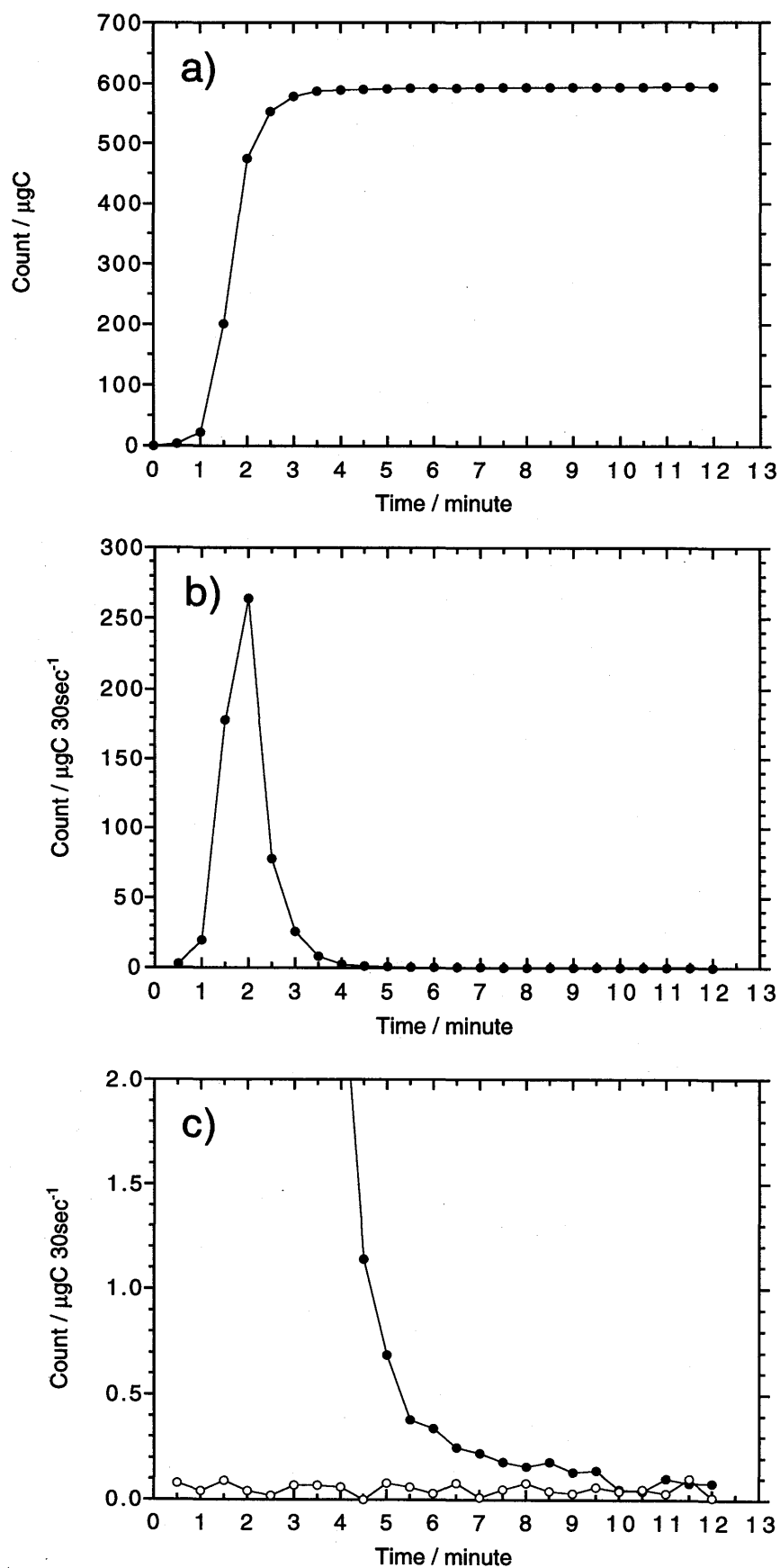


Fig. 1.3.7 Increase in the coulometric count during a sample analysis. (a) total count; (b) count rate per 30 seconds; (c) count rate per 30 seconds (enlarged)

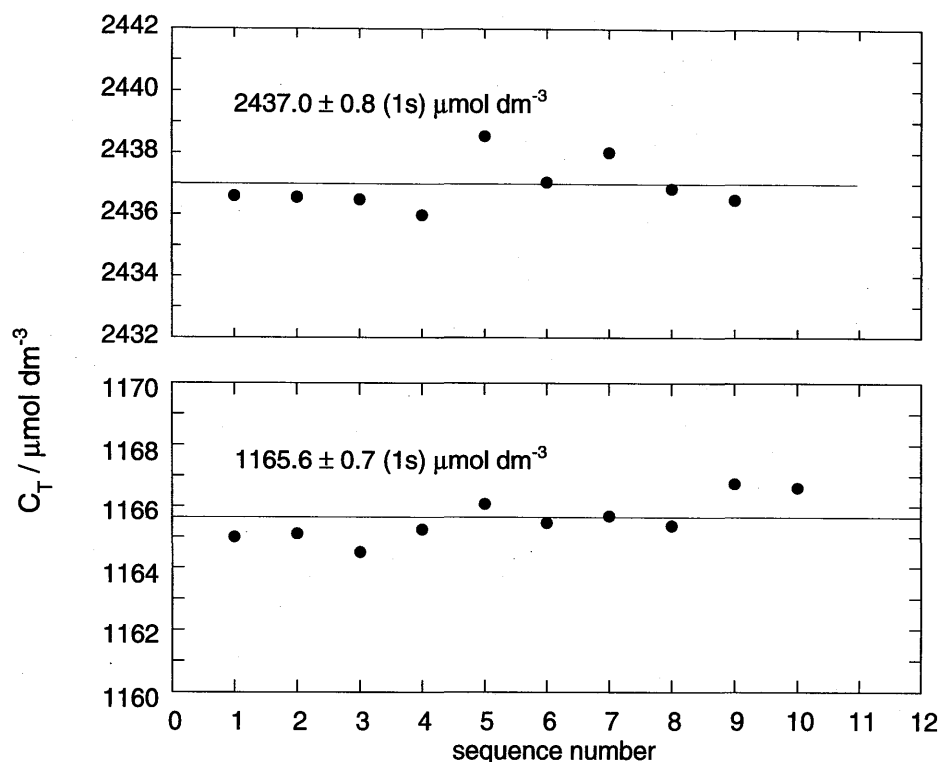


Fig. 1.3.8 Examples of replicate analyses of sodium carbonate solutions (these experiments were made on board R/V Hakuho-maru during KH-94-4 cruise on 21 December 1994).

レベルに下がるまでには、さらに5～7分間を要する。 $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$ (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 ($2437.0 \mu\text{mol dm}^{-3}$) が $0.8 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 、低濃度の溶液 ($1165.6 \mu\text{mol dm}^{-3}$) が $0.7 \mu\text{mol dm}^{-3}$ 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。

- 10%リン酸を数 cm^3 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)
- 電量滴定装置のカウント値をリセットする。
- 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。
- 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。
- 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 $0.60 \mu\text{gC}$ 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。

- 1% CO_2 標準ガスを毎分 1 dm^3 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。
- 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。
- 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ト値を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トを読み取り、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ト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ト値を使った方が、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トの間に、

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

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、カウント終盤のカウント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。

- 標準ガスをメタルフラスコに一瞬の間、導入する。
- 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。
- 5分後、電量滴定装置のカウント値を0にリセットする。
- 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トを読み取り、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トの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

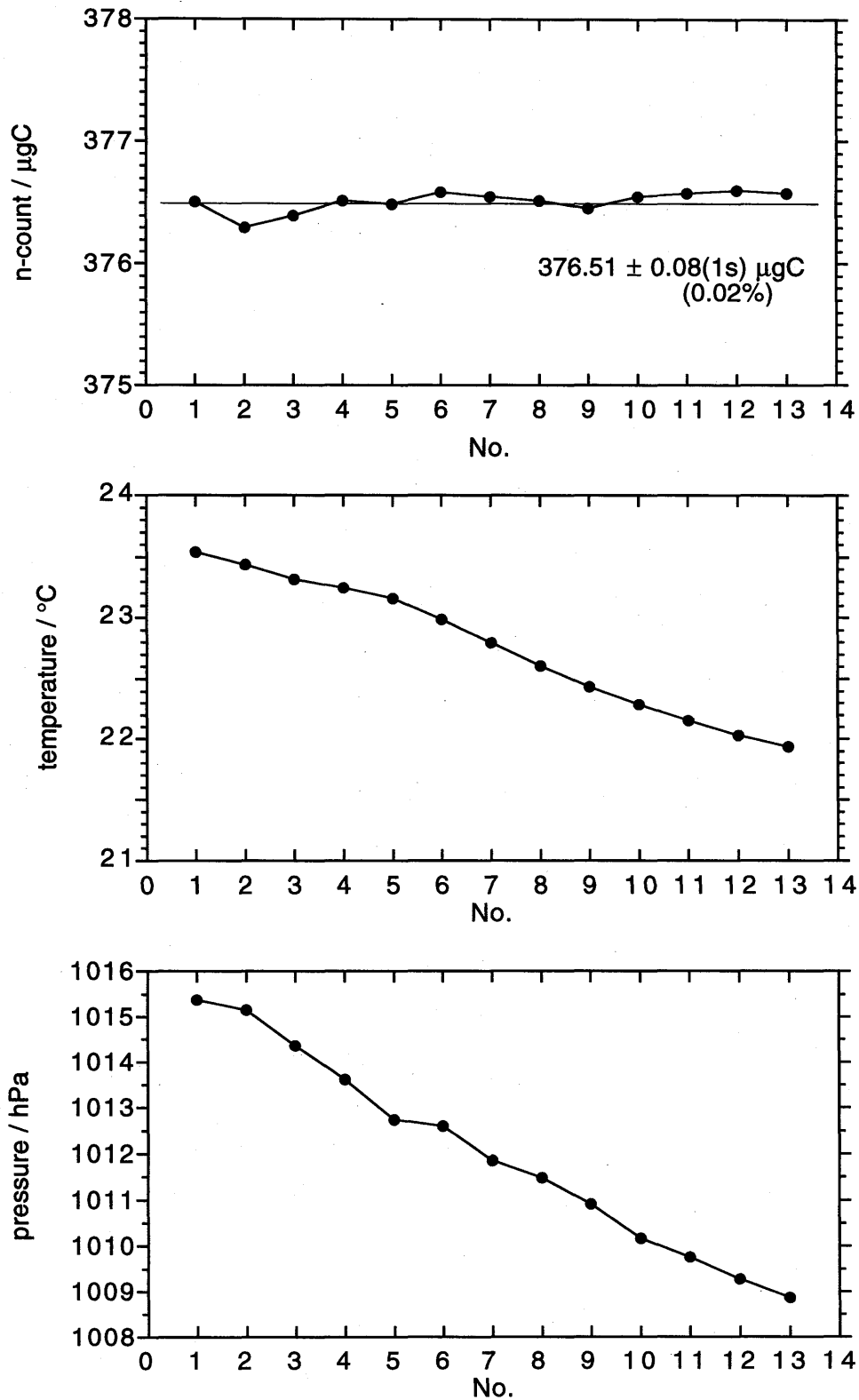


Fig. 1.3.9 An example of the replicate analyses of 1 % CO_2 in air standard gas. (a) normalized coulometric count (b) temperature of the metal flask (c) pressure of the standard gas.

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薬さじ一杯入れる。

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。両端はガラスワ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) ガラスワールで軽く栓をし、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プ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 $\pm 2s$ 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ずに水が溜まっているようなら、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（ブラジェット）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。