

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 dm³)
 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。

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

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

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

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

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

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。

- a) 窒素キャリアガス中に残存する二酸化炭素
- b) 配管の壁を通じた大気中の二酸化炭素の浸透
- c) リン酸溶液中に残存する溶存二酸化炭素
- d) 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
- e) セル内の気泡による光学検出系の眩惑
- f) 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

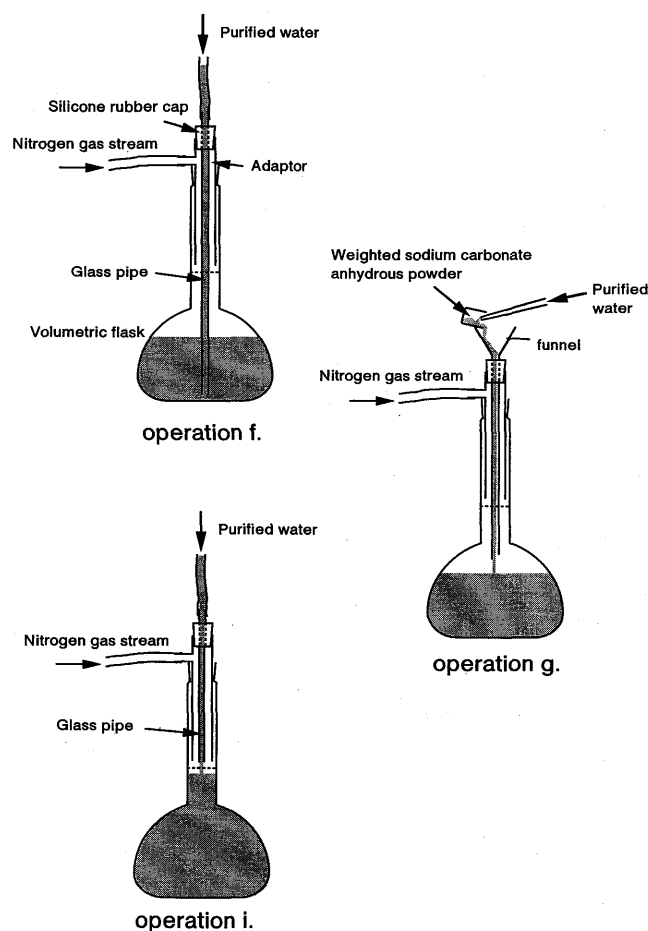


Fig. 1.4.1 Preparation of standard sodium carbonate solutions.

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

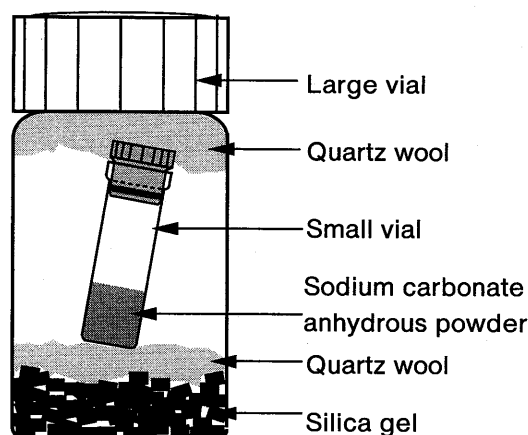


Fig. 1.4.2 Preservation of weighed sodium carbonate powder.

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 : 1dm³のメスフラスコの検定値 (dm³)

(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1.0000dm³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

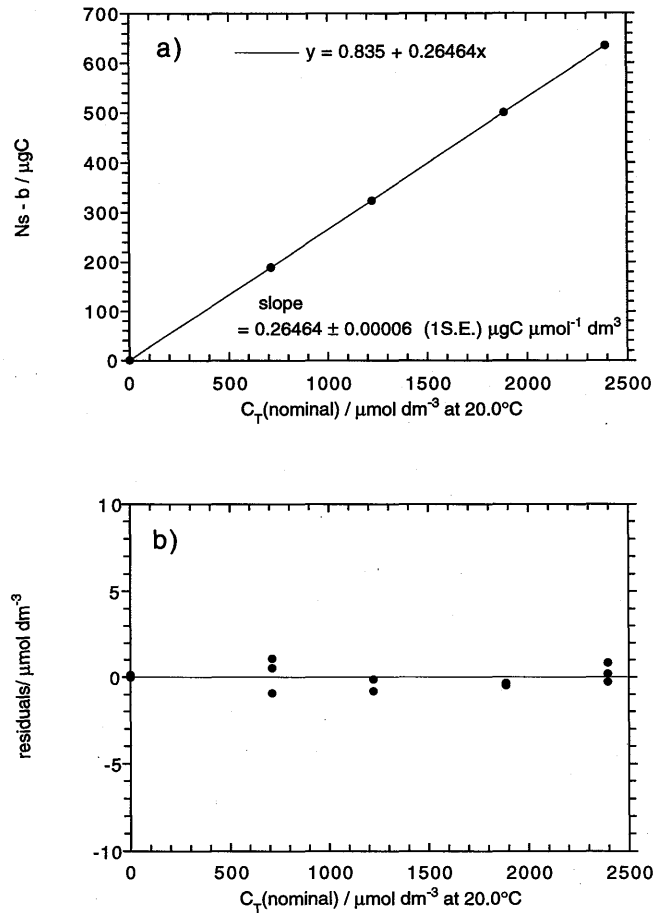


Fig. 1.4.3 An example of the calibration line for the coulometric system made with a suite of standard sodium carbonate solutions. a) calibration line b) residual plots.

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

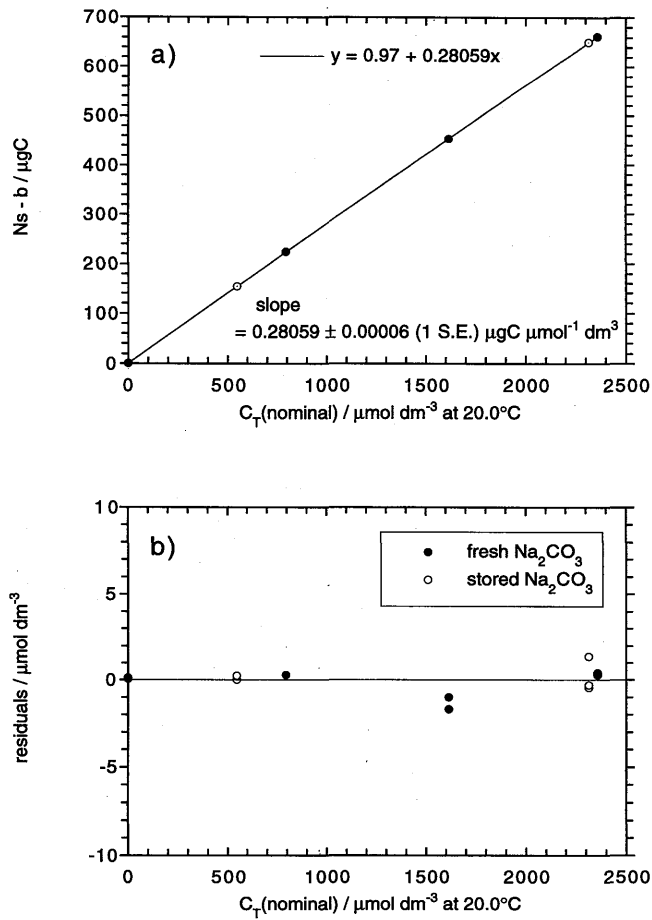
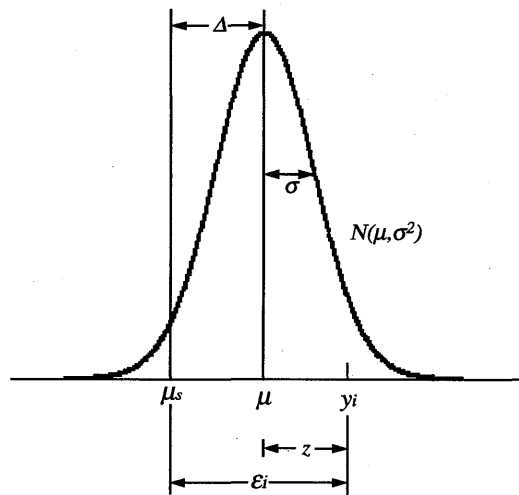


Fig. 1.4.4 An example of calibration line for the coulometric system made with a suite of fresh and stored (see Fig. 1.4.2) standard sodium carbonate. a) calibration line b) residual plots.



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) の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