

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

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/](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、どちらが悪いのかの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。

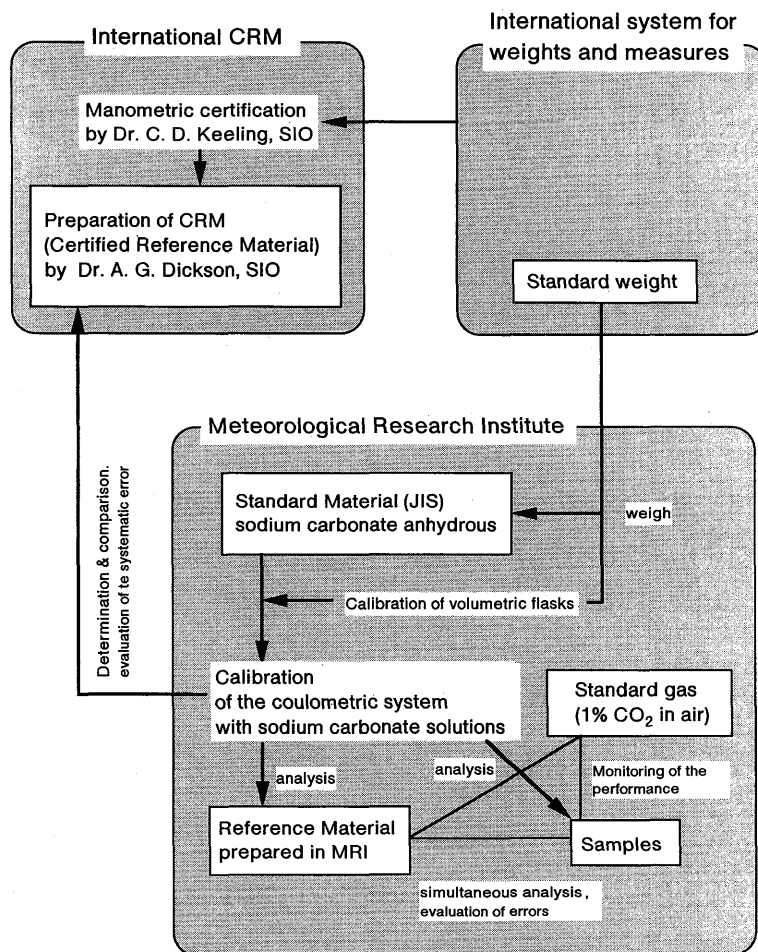


Fig. 1.5.1 Traceability for the determination of total inorganic carbon in seawater.

### 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100dm<sup>3</sup>採水し、これを容量20dm<sup>3</sup>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10cm<sup>3</sup>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100dm<sup>3</sup>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100dm<sup>3</sup>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300cm<sup>3</sup>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100cm<sup>3</sup>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2cm<sup>3</sup>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10dm<sup>3</sup>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。

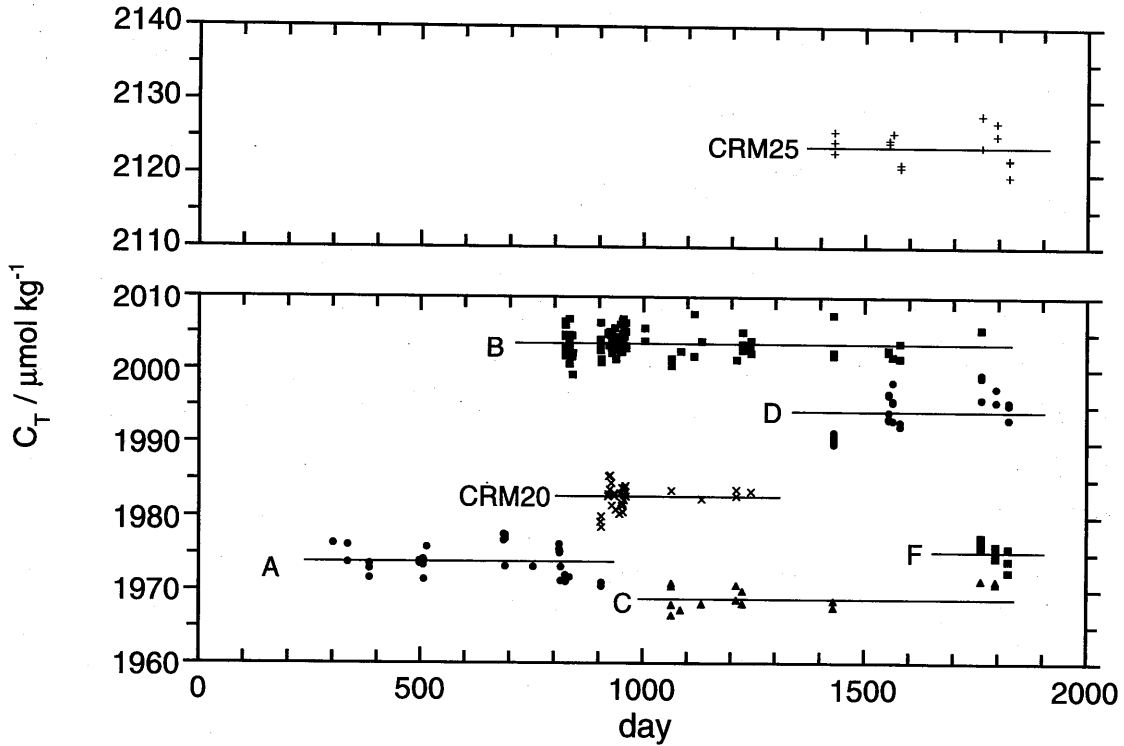


Fig. 1.5.2 Results for the analyses of total inorganic carbon in Certified Reference Materials #20 and #25 provided by Dr. Dickson (Scripps Institution of Oceanography) and Reference Materials "A"-"F" prepared in Meteorological Research Institute since 1992.

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	$\pm 1.6$	31	33.14
(certified value:		1983.40	$\pm 1.59$	13)	
CRM #25		2123.8	$\pm 2.4$	15	34.910
(certified value:		2127.21	$\pm 1.02$	9)	
A	8/7/92	1974.1	$\pm 2.1$	31	34.63
B	3/30/94	2003.7	$\pm 1.7$	89	34.98
C	10/19/94	1969.3	$\pm 1.6$	15	34.41
D	10/25/95	1994.2	$\pm 2.8$	26	34.74
F	9/13/96	1975.6	$\pm 1.3$	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 $\sigma_T^2$ は、以下のように表わされる。

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

- $\sigma_R^2$  : 各バッチの標準海水の真の濃度の分散
- $\sigma_m^2$  : 同一濃度の試料を繰り返して分析した場合の値の分散
- $\sigma_e^2$  : 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、 $\sigma_m^2$ 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） $\sigma_e^2$ 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 $\sigma_R$ 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