
 特集 2 「海洋気象業務に関する最新の技術的動向 II」

気象庁における全炭酸濃度・全アルカリ度観測

齊藤 秀 *1・和田 晃 *2・延与 和敬 *1・増田 真次 *1

要 旨

全炭酸濃度と全アルカリ度は、それぞれ海洋における二酸化炭素及び炭酸物質の総量と海水中での二酸化炭素の存在形態を規定する量である。大気中の二酸化炭素濃度の将来予測をより確実なものとするには、海洋による二酸化炭素の吸収・蓄積量を正確に見積もる必要があり、国際的連携により全炭酸濃度と全アルカリ度の高精度観測が全球規模で実施されている。気象庁では、測定の精度向上と省力化を図るため、海洋気象観測船凌風丸と啓風丸に電量滴定法及び分光光度法による全炭酸濃度・全アルカリ度同時測定装置を新たに導入した。さらに、全炭酸濃度の品質を管理するための国際的な認証標準物質を測定するとともに、統計的手法によるデータの品質管理を行い、全炭酸濃度と全アルカリ度測定値の不確かさを評価することで、国際的に比較可能な高精度での観測を北西太平洋域において実施している。

1. はじめに

海水中に溶解している二酸化炭素 (CO_2) と炭酸物質 (炭酸、炭酸水素イオン及び炭酸イオン) の総量を全炭酸という。全炭酸は海水中の生物が有機物を分解又は生成することや海洋表面で大気-海洋間の CO_2 が交換することなどで変動する。また全アルカリ度は、海洋中に溶解しているアルカリ性物質と酸性物質の水素イオン換算量の差を表す量で、海洋においては、炭酸水素イオンと炭酸イオンの 2 倍を足したイオン濃度にほぼ等しい。また全炭酸濃度と全アルカリ度から水素イオン濃度指数 (pH) を求めることができる。全炭酸濃度と全アルカリ度を同時に観測することで、人間活動によって大気中に放出された CO_2 の海洋内部への蓄積量や CO_2 の蓄積に伴って進行す

る海洋の酸性化を監視することができる。これらの情報は、人間活動の影響で近年急激に増加を続ける大気中 CO_2 に、海洋が将来にわたってどのように応答するのかを知る手がかりとなり、地球温暖化の将来予測を行う際の基礎となる。

全球規模の海洋観測を組織的に高精度で行うために、2007 年に「全球海洋各層観測調査プログラム (GO-SHIP: Global Ocean Ship-based Hydrographic Investigations Program)」が設立された。GO-SHIP では従来以上に高品質のデータが要求され、全炭酸及び全アルカリ度に対しては、 $1 \sim 2 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 及び $2 \sim 3 \mu\text{mol kg}^{-1}$ の確度 (又は再現性) を目指すこととされている (Hood *et al.*, 2010)。また、異なる時期や場所、異なる観測者や装置、異なる機関によって行われた観測データ

 *1 地球環境・海洋部海洋気象課 *2 地球環境・海洋部海洋気象課 (現 沖縄気象台)

を比較し、海水中に溶存する物質の濃度分布の変動について信頼できる結果を導くために、測定精度を評価する必要がある。

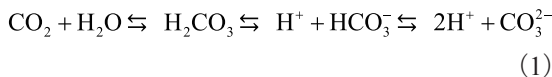
このような厳しい要求に応えるべく、気象庁は2009年度に全炭酸濃度・全アルカリ度同時測定装置を整備し、2010年度から新たな観測体制で高精度海洋観測を開始した。全炭酸濃度・全アルカリ度同時測定装置では、GO-SHIPの要求精度達成を目指すため、全炭酸では電量滴定法、全アルカリ度では分光光度法を採用した。また、国際的に比較可能な高精度の観測を行うため、認証標準物質等を用いた統計的手法による品質管理手法を導入した。

本稿では、気象庁における最新の全炭酸濃度・全アルカリ度の測定手法とその精度及びデータの品質管理手法について報告する。

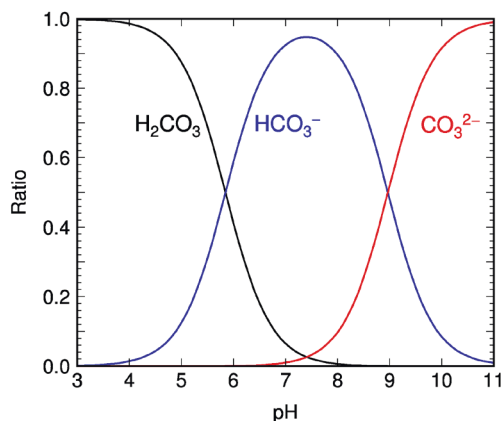
2. 測定原理

2.1 全炭酸濃度

海水中に溶解している二酸化炭素と炭酸物質(炭酸(H₂CO₃), 炭酸水素イオン(HCO₃⁻)及び炭酸イオン(CO₃²⁻)の間には式(1)に示す化学平衡が成立している。



全炭酸中の三つの物質の存在比は、水温、塩分及びpHによって変動する(第1図)。海洋表面の平均的なpHは約8.2であり、海水中の全炭酸は、約80%が炭酸水素イオン、約20%が炭酸イオン



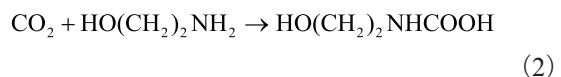
第1図 pHの変化に伴う炭酸物質の存在比(1気圧, 25℃, 塩分35)

として存在し、炭酸はごくわずかしかな存在しない。

一定量の海水試料にリン酸を添加して強酸性(pH < 3)にすることで、式(1)の化学平衡は左辺に移動し、全炭酸はほぼ100%炭酸になる。この状態で高純度窒素ガスを試料に通じると、窒素ガス中にCO₂が抽出される。このCO₂を含む窒素ガスを検出器(クーロメータ)に導入してCO₂を測定することで、海水試料中の全炭酸濃度を求めている。

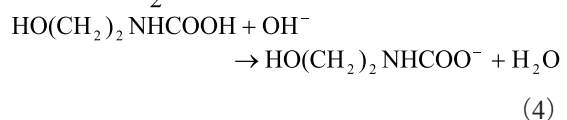
CO₂の測定には電量滴定法を用いている。電量滴定とは、電解質溶液中に溶解させた試料物質を電気分解させ、電気分解に要した電気量から試料物質の量を求める手法である。電気分解に要する電気量と電気分解した試料物質の量との間には、ファラデーの電気分解の法則が成立することから、電気量から試料物質、すなわちCO₂の量を求めることができる。

CO₂の電気分解を行うため、カソード(陰極)側に白金電極、アノード(陽極)側に銀電極を用いた電解セルを使用する。CO₂が電解セル内のカソード溶液に溶解すると、直ちに溶液中の2-アミノエタノール(HO(CH₂)₂NH₂)と化学反応を起こしてヒドロキシエチルカルバミン酸(HO(CH₂)₂NHCOOH)へと変化する(式(2))。この酸がカソード溶液に水素イオンを放出してpHを低下させ、溶液に含まれるpH指示薬色素(チモールフタレイン)により溶液の色が変化する。



クーロメータはこの色の変化を可視光線の透過率の変化として捉え、透過率が初期値に戻るまで電解セル内に電流を流すように制御している。

電解セルに電流が流れる間、カソード溶液中では水の電気分解が起こり、生じた水酸化イオンがヒドロキシエチルカルバミン酸を中和する(式(3), (4))。

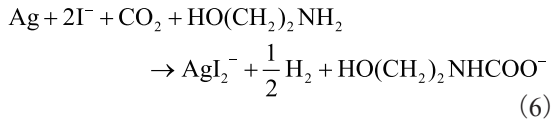


一方、アノード(陽極)では銀電極から電子が奪われて銀イオンとなり、アノード溶液に含ま

れるヨウ化物イオンと反応して錯イオン (AgI_2^-) を形成する (式 (5)).



以上をまとめると、電解セルでは式 (6) の反応が起きている。



カソード溶液で反応に関与した CO_2 と電極間に流れた電子の量は同量であり、その電気量を正確に測定することで抽出した CO_2 量を正確に定量することができる。

2.2 全アルカリ度

全アルカリ度は、海水 1kg 中に溶解しているアルカリ性物質と酸性物質の水素イオン換算量の差で定義される (Dickson, 1981, Dickson *et al.*, 2007 (Chapter 2, 4.2)). アルカリ性物質とは、温度 25°C、イオン強度ゼロでの酸解離定数が $10^{-4.5}$ 以下の弱酸から生じた共役塩基である。海水中の全アルカリ度 (ALK) は式 (7) で表される。

$$\begin{aligned} \text{ALK} = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] \\ & + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] \\ & - [\text{H}^+]_{\text{f}} - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] \end{aligned} \quad (7)$$

ただし、角括弧 [] はそのイオンの濃度を表す。外洋の溶存酸素が十分にある酸化的条件下では NH_3 と HS^- の寄与は一般に小さく無視できる。

全アルカリ度は、一定量の海水に濃度既知の塩酸溶液を酸性になるまで添加し、添加した酸の量から残存する酸の量を差し引くことで測定できる。全アルカリ度の定義である、海水に元々あったアルカリ性物質の量から酸性物質の量を差し引いた差分 (水素イオン換算) は、塩酸添加後に中和反応で消費された水素イオンの量に等しい。

気象庁では pH 指示薬色素 (以下「色素」という) としてブロモクレゾールグリーンを使用し、塩酸を 1 回添加後に残存する酸の濃度を分光光度法により測定する方式を採用した (Breland II and

Byrne, 1993, Yao and Byrne, 1998).

海水試料中で色素は式 (8) で表される酸塩基平衡状態にある。酸解離定数 K_1 は色素の酸性型と塩基性型¹の濃度 ($[\text{HIn}^-]$, $[\text{In}^{2-}]$) を用いて式 (9) で定義される。



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^{2-}]}{[\text{HIn}^-]} \quad (9)$$

この酸解離定数を用いて水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求める式 (10) を得る。

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] = \text{p}K_1 + \log_{10}\left(\frac{[\text{In}^{2-}]}{[\text{HIn}^-]}\right) \quad (10)$$

ここで、 $[\text{H}^+]$ の濃度単位は mol kg^{-1} である。

今、波長 λ における HIn^- と In^{2-} のモル吸光係数をそれぞれ $\epsilon_{\lambda}^{\text{HIn}}$, $\epsilon_{\lambda}^{\text{In}}$ とすると、光路長 l (cm) のセルで測定した吸光度 A_{λ} は式 (11) で与えられる。

$$A_{\lambda} / l = \epsilon_{\lambda}^{\text{HIn}}[\text{HIn}^-] + \epsilon_{\lambda}^{\text{In}}[\text{In}^{2-}] \quad (11)$$

二つの波長で測定した吸光度 A_1 , A_2 の比をとると、色素イオンの濃度比 $[\text{In}^{2-}]/[\text{HIn}^-]$ は式 (12) で与えられる。

$$\frac{[\text{In}^{2-}]}{[\text{HIn}^-]} = \frac{A_1 / A_2 - \epsilon_1^{\text{HIn}} / \epsilon_2^{\text{HIn}}}{\epsilon_1^{\text{In}} / \epsilon_2^{\text{In}} - (A_1 / A_2) \epsilon_2^{\text{HIn}} / \epsilon_2^{\text{In}}} \quad (12)$$

波長 1 と波長 2 はそれぞれ In^{2-} と HIn^- の吸光度が極大となる波長 616nm, 444nm である (Breland II and Byrne, 1993). 酸解離定数 K_1 と三つのモル吸光係数比は既知であるので、吸光度比 (A_1/A_2) を測定することで水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を求めることができる。

文献に記述された手法では色素と塩酸を別々に添加することが多いが、その場合は色素添加によって試料に新たな塩基が加えられることで試料溶液の pH が変化し、塩酸添加による pH の変化量を正確に測定できない。この問題を解決するため気象庁では塩酸溶液に色素を予め加えておく方法を採用した。ブロモクレゾールグリーンは塩酸溶液中でほぼ完全に酸性型に偏っているので、試料に添加した場合に塩酸同様に酸として働く。したがって、色素が入った状態の塩酸溶液の酸濃度を定めれば、別途色素を添加した時のような pH

¹ 二塩基酸である pH 指示薬 (Indicator) を便宜上 H_2In で表した。

の変化を考慮せずに測定が可能となる。

3. 観測装置及び測定手法

3.1 試料採水

全炭酸及び全アルカリ度の採水瓶には、ホウケイ酸ガラス製の共通すり合わせ瓶を使用している。ニスキン採水器の海水試料採取口（ペットコック）にシリコンチューブを取り付けてチューブ内の気泡を抜いた後、よく乾燥させた採水瓶の底にチューブを挿入して、海水を泡立てないように注意しながら海水試料を満たし、さらに採水瓶容積の2倍量の海水試料をあふれさせてチューブを静かに抜き取る。栓を同じ試料海水で軽くすすいで手早くふたをする。

全ての採水が終了したら、海水試料の熱膨張による瓶の破損を防ぐため採水瓶から2cm³の海水試料を抜き取り、有機物の分解等により試料を変質させるバクテリア等を殺菌するために、飽和塩化水銀（II）水溶液を0.2cm³添加する。瓶と栓の隙間からCO₂が出入りしないように、すり合

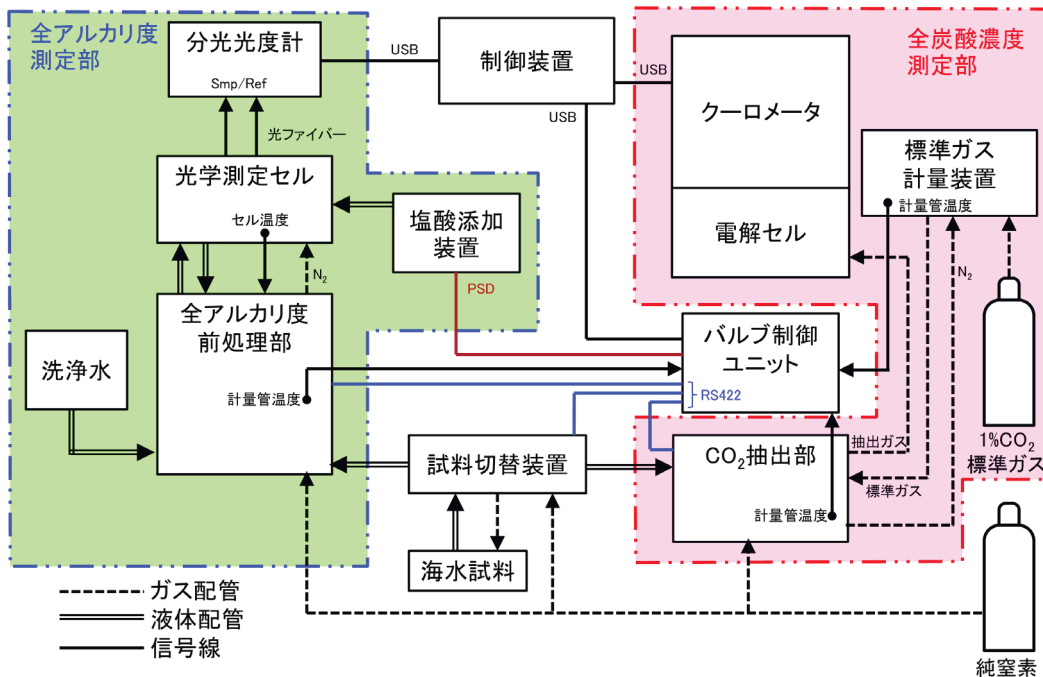
わせ部分にグリース（Apiezon L²）を塗布して手早く栓をする。この保存方法により6週間は室温で保存可能であることが確認されている（石井ほか，2000）。

なお、飽和塩化水銀（II）水溶液を添加することで海水試料が希釈されるため、濃度補正を加える必要がある。気象庁で使用する採水瓶の容積は約300cm³であるので、希釈率 $300.2\text{cm}^3/300\text{cm}^3 = 1.0007$ を測定値に乗じる。また、採水瓶中の2cm³の空気と接して生じる全炭酸濃度の変化量は測定精度よりも小さい0.5μmol kg⁻¹未満と見積もられている（Dickson *et al.*, 2007 (SOP1 Annexe)）。

3.2 装置概略と流路概念図

全炭酸濃度・全アルカリ度同時測定装置は、制御装置、バルブ制御ユニット、試料切替装置、全炭酸濃度測定部及び全アルカリ度測定部で構成される（第2図）。

制御装置は一つの処理ソフトが全炭酸濃度測定



第2図 全炭酸濃度・全アルカリ度同時測定装置概念図

² 20°Cでの推定蒸気圧が10⁻¹¹から10⁻¹⁰torr程度の低蒸気圧かつ安定な無極性物質で超高真空装置の潤滑剤などに使用される。

部と全アルカリ度測定部の両方の動作を管理し、データを記録・保存する。

バルブ制御ユニットは、制御装置で設定したプログラムを実行し、全炭酸濃度測定部と全アルカリ度測定部の両方のバルブの開閉を行う。

試料切替装置は窒素ガスラインと海水試料ラインの 2 系統を持ち、窒素ガスの圧力で採水瓶内の液面を押し下げ、海水試料ラインへ試料を押し出す。最大 6 本の採水瓶を取り付け可能である。採水瓶の設置場所は恒温槽になっており、25°C に設定している。

全炭酸濃度測定部は、CO₂ 抽出部、クーロメータ及び標準ガス計量装置で構成される(第 3 図 a)。CO₂ 抽出部では海水試料とリン酸の計量及び CO₂ 抽出を行い、抽出した CO₂ を含む窒素ガスをクーロメータの電解セルに導入する。クーロメータでは電量滴定を行う。すなわち、カソード溶液の光透過率を計測し、電解セルに流す電流を制御して電気量の積算を行う。標準ガス計量装置では、CO₂ 標準ガスを計量してクーロメータに導入する。

全アルカリ度測定部は、全アルカリ度前処理部、塩酸添加装置、光学測定セル及び分光光度計で構成される(第 3 図 b)。全アルカリ度前処理部は、全アルカリ度用試料計量管による海水試料の分取、光学測定セルへの試料の注入、試料と塩酸溶液の混合、そして試料排出までの一連の動作を行う。塩酸添加装置は、色素を含む塩酸溶液を光学測定セルに添加する。その添加量は海水試料に合わせて最大 5cm³ まで 0.0017cm³ 単位で設定できる。光学測定セルは海水試料と塩酸の反応容器であると同時に、吸光度測定用の試料容器である。分光光度計は光学測定セル内の色素の吸光度を 444nm、616nm、509nm 及び 730nm の 4 波長で測定する。444nm と 616nm は色素イオンの吸光度が極大となる波長である(第 2.2 節)。一方 509nm は酸型 ([HIn⁻]) と塩基型 ([In²⁻]) の色素イオンの吸光度が等しくなる等吸収点であり、色素添加量の監視に用いる。730nm は色素イオンによる光吸収がない領域で、分光光度計の電気的ノイズによる出力変動を補正するために用いる(第 4.1 節参照)(Dickson, 1993) とともに、光路上

の気泡や粒子による影響の有無を判定するために用いる。光学測定セルは参照側と試料側の 2 系統あり、両者の透過光量の比をとることで光源光量の変動を相殺している。

3.3 全アルカリ度測定用試薬(塩酸溶液)の準備

気象庁では塩酸溶液として、塩化水素 0.05mol dm⁻³、塩化ナトリウム 0.65mol dm⁻³、ブロモクレゾールグリーンナトリウム塩 40μmol dm⁻³ を含む水溶液を調製している。酸の濃度は、約 40cm³ の海水試料に対して塩酸溶液約 2cm³ を添加した際に試料の pH が 3.85 ~ 4.05 になるように調整している。また、塩酸溶液のイオン強度と密度が海水試料と同程度になるように、塩酸溶液には塩化ナトリウムを添加して、塩化水素と塩化ナトリウムの合計濃度を 0.7mol dm⁻³ としている。色素濃度は、分光光度計のセルの光路長が約 4cm の場合に吸光度が高精度に測定できる最適値(約 0.2)になるように調整している。

3.4 全アルカリ度用試料計量管の容積決定

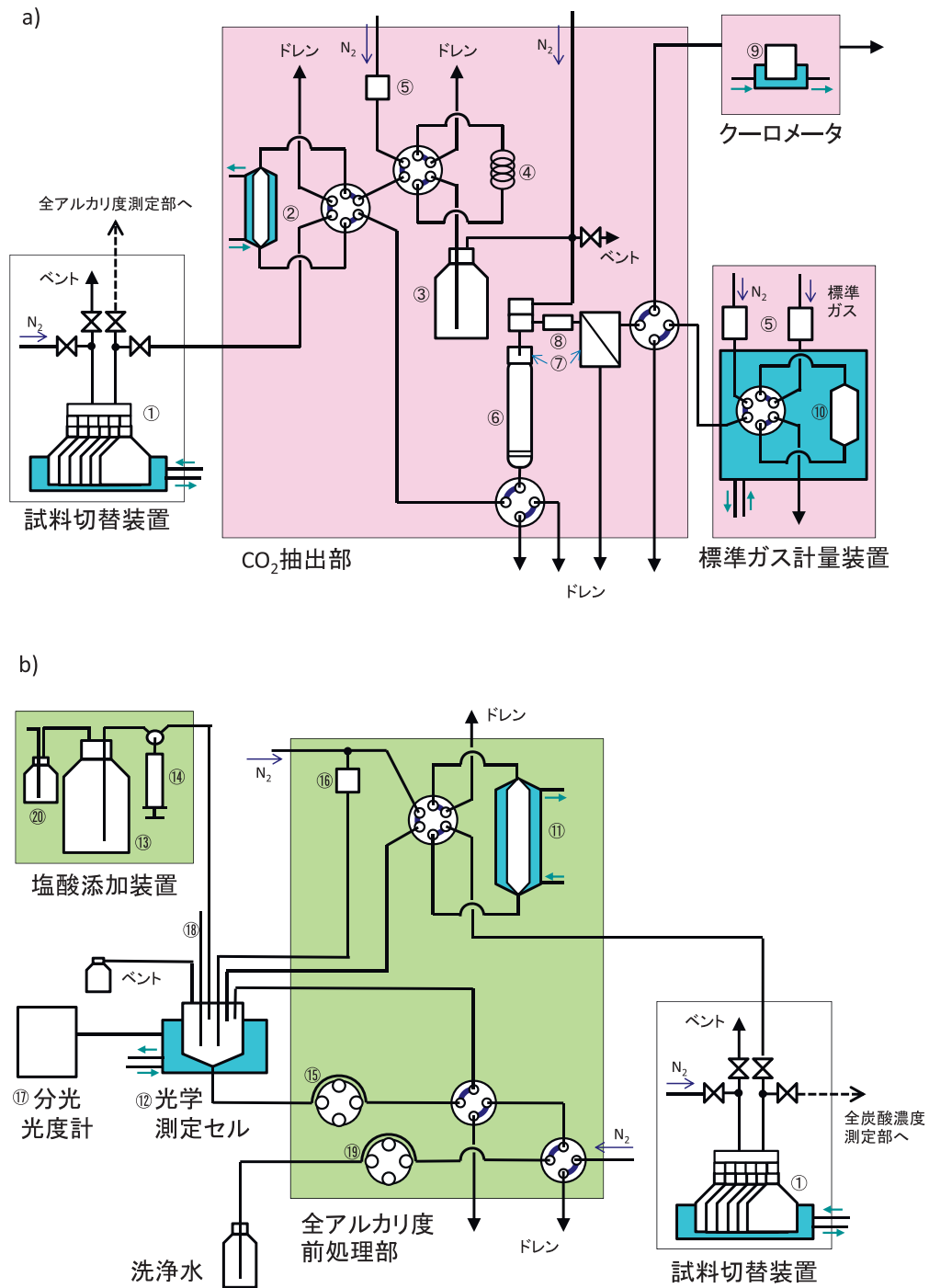
測定に先立って、試料体積 V_{sw} を 0.02% 以下の不確かさで決定する。このためにアルカリ度用試料計量管を純水で満たし、吐出される純水の重量を陸上で測定することによって V_{sw} を決定している。操作の詳細については Dickson *et al.* (2007) の SOP12 及び SOP21 を参照されたい。

3.5 全炭酸濃度の測定手順

(1) 各試料測定手順

全炭酸濃度測定では、次の操作が自動的に行われる。

- a) 約 20% リン酸水溶液 1cm³ をガラスフリット付き抽出管(外径 20mm, 長さ 200mm)に注入し、窒素ガス(純度 >99.99995%)を 2 分間通じてリン酸水溶液中の CO₂ を抽出除去する。ガラスフリット(G2 グレード)は窒素ガスの気泡を細かく粉砕し、窒素ガスと溶液の接触面積を増加させ、高い CO₂ 抽出率を維持する。
- b) 海水試料が採水瓶から全炭酸用試料計量管



第 3 図 流路概念図

a) 全炭酸濃度測定部

①試料容器, ②全炭酸用試料計量管 (約 15cm³), ③ 20% リン酸溶液, ④ リン酸計量ループ (1cm³), ⑤ 流量制御部品, ⑥ 抽出管, ⑦ 電子冷却器 (2 台), ⑧ 海塩遮断フィルター, ⑨ 電解セル, ⑩ 標準ガス計量管 (約 60cm³), なお図中の青色部 (①, ②, ⑨, ⑩) は 25℃ の恒温槽を示す。

b) 全アルカリ度測定部

⑪ 全アルカリ度用試料計量管 (約 40cm³), ⑫ 光学測定セル (石英製円筒形), ⑬ 塩酸溶液, ⑭ 自動シリンジ, ⑮ 攪拌 (かくはん) 用ポンプ, ⑯ 窒素流量制御部品, ⑰ 分光光度計, ⑱ 温度センサー (白金測温抵抗体), ⑲ 洗浄水ポンプ, ⑳ 洗気瓶。なお図中の青色部 (①, ⑪, ⑫) は 25℃ の恒温槽を示す。

へ導入され、一定量（約 15cm³）の海水試料が計量される。計量管の温度が記録された後、海水試料が a) の抽出管に導入され、リン酸と混合される。

- c) 抽出管に窒素ガスを 10 分間通じて CO₂ を窒素ガス中に抽出する。その後電子除湿器（2℃）を經由してクーロメータの電解セルへ導入される。
- d) 窒素ガス中に含まれる CO₂ は電解セル中で電量滴定され、電氣量が制御装置に記録される。
- e) 測定終了後、抽出管から試料海水が排水される。

配管洗浄や海水ブランク測定などを含めた全体の測定所要時間は、試料 1 検体あたり通常約 19 分である。

気象庁では、おおむね海水試料 40 検体を 1 セットとして以下のような順番で測定している。

- a) 標準ガス測定と高純度窒素ガス測定
- b) リン酸ブランク測定
- c) 海水試料慣らし測定
- d) 参照物質測定（第 4.2.4 項参照）
- e) 認証標準物質測定（第 4.2.1 項～第 4.2.3 項参照）
- f) 海水試料測定
- g) 認証標準物質測定

(2) ブランク値の測定

試料中の CO₂ が完全に抽出された後もごくわずかにクーロメータの測定値が上昇し続ける。この現象は海水試料測定中も起こっていると考えられることから、10 分間の CO₂ 抽出後さらに 5 分間測定を継続し、この 5 分間に上昇した値の 2 倍を「海水ブランク」として 10 分間の海水試料測定値から差し引く。

抽出管に海水試料を導入せず、リン酸のみに窒素ガスを 10 分間通じた場合にもクーロメータの測定値がわずかに上昇する。これを「リン酸ブランク」という。リン酸ブランクは海水ブランク

と同程度の値であり、海水試料測定用の配管内が CO₂ 等で汚れていないかを確認するためにリン酸ブランクを測定している。

(3) 運用上の留意点

クーロメータの電氣量測定は、電流測定値（実際にはシャント抵抗を介した電圧測定）と通電時間の積で行われる。これらの電子回路は室温変動に敏感なので、室温変動を極力抑えることが望ましい。

抽出管とクーロメータの間の配管に液滴や海塩が残ると、そこで二酸化炭素が一時的に吸収されるため、精度悪化の原因になる。配管が海塩粒子で白濁した場合は純水で洗浄するか配管を交換し、高純度窒素を通して乾燥と二酸化炭素除去を十分に実施している。また、抽出管の下流に海塩粒子を遮断するフィルター（グラスウール）を取り付け、3～5 セットの測定ごとに交換している。

3.6 全アルカリ度の測定手順

(1) 各試料測定手順

全アルカリ度測定では、次の操作が自動的に行われる。

- a) 光学測定セルを海水試料（約 20cm³）と純水で洗浄する³。
- b) 海水試料が採水瓶から全炭酸用試料計量管へ導入された後、全アルカリ度測定用として一定量（約 40cm³）の海水試料が全アルカリ度用計量管で計量される。計量管の温度が記録された後、海水試料が光学測定セル（石英製、外径 4cm、高さ 6cm）へ導入される。
- c) 可視光領域（444nm, 509nm, 616nm, 730nm）における海水試料のみの吸光度をセル内の試料温度とともに測定する。
- d) 塩酸添加装置を用いて第 3.3 節で述べた塩酸溶液を海水試料に添加する。添加後の pH が 3.85～4.05 になるように海水試料ごとに塩酸溶液の添加量を 1.95～2.30cm³ の範囲で調整している。これは pH の測定範囲を狭く

³ 試料配管内の酸性海水を効率良く除去するため、弱塩基性の試料海水で 1 回洗浄し、その後配管を純水で満たして 2 回洗浄する。純水洗浄は最低 2 回、多い方がよい。

することで、吸光度と分光光度計出力（最終的に pH に換算される）の間の非線形性の影響を小さくするためである。

- e) 塩酸溶液を添加して酸性になった海水試料を攪拌（かくはん）しながら流量 $200\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ の窒素ガス（純度 >99.99995%）を 5 分間通し、二酸化炭素を除去する。これは、二酸化炭素が残存すると酸解離で生じた炭酸水素イオンが全アルカリ度測定に影響するためである。
- f) 吸光度測定の影響となる気泡が消えるまで試料を 1 分間静置した後、c) と同じ波長について色素を含む試料の吸光度を測定する。
- g) 測定後、試料を排出する。

配管洗浄などを含めた測定所要時間は、試料 1 検体あたり通常約 13 分である。

気象庁では、おおむね海水試料 40 検体を 1 セットとして以下のような順番で測定している。

- a) 海水試料慣らし測定
- b) 参照物質測定（第 4.2.4 項参照）
- c) 認証標準物質測定（第 4.2.1 項～第 4.2.3 項参照）
- d) 海水試料測定
- e) 認証標準物質測定

(2) 運用上の留意点

塩酸溶液を航海中開放容器で使用又は保管すると、塩化水素が揮発して塩酸濃度が徐々に低下する。そのため、塩酸容器の空気取り入れ口には塩酸溶液の一部を入れた洗气瓶を取り付け、塩酸容器内と同じ組成の溶液を通った空気を塩酸容器に導入している。また、塩酸溶液の消費によって容器内の空間が増えてくると塩酸溶液の濃度が変化するため、空間が容器の半分程度になったら新しい塩酸溶液と交換することとしている。

4. データ処理と品質管理

4.1 データ処理

(1) 全炭酸濃度

全炭酸濃度は以下の式 (13) に基づいて計算される。

$$C_{\text{DIC}} = N_{\text{net}} / (cV \cdot \rho_{\text{sw}}) \quad (13)$$

ここで C_{DIC} は全炭酸濃度 ($\mu\text{mol kg}^{-1}$)、 N_{net} は正

味の電気量（炭素重量換算、 μgC ）、 cV は電気量を全炭酸濃度に換算する係数 ($\text{gC} \cdot (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$)、 ρ_{sw} は試料密度 (kg dm^{-3}) を表す。 cV 値は認証標準物質 (CRM) の測定値とその認証値の関係として求める (第 4.2.1 項 (1) 参照)。試料密度は塩分測定値と計量管温度の記録値から計算できる。

N_{net} はクーロメータによる計測 10 分間の電気量 (N_{10}) から海水ブランク (N_{bl}) を差し引いた値である (式 (14))。

$$N_{\text{net}} = N_{10} - N_{\text{bl}} \quad (14)$$

第 3.5 節で説明したように、 N_{bl} は N_{10} 計測後、引き続き 5 分間計測した時に得られる増加分として、次式で求められる。

$$N_{\text{bl}} = (N_{15} - N_{10}) \times 10 / (15 - 10) \quad (15)$$

ここで N_{15} は計測 15 分間の電気量を示す。

(2) 全アルカリ度

全アルカリ度は添加した酸の量から、塩酸添加後の海水試料内の酸の量を差し引き、それを試料重量で割ることで算出する (式 (16))。

$$ALK = \frac{N \cdot V_A - [\text{H}^+](V_{\text{sw}} + V_A)\rho_{\text{AS}}}{V_{\text{sw}}\rho_{\text{sw}}} \quad (16)$$

ここで、 N は塩酸濃度（容量モル濃度 mol dm^{-3} ）、 $[\text{H}^+]$ は塩酸添加後の水素イオン濃度測定値、 V_A 、 V_{sw} はそれぞれ添加した塩酸溶液と海水試料の体積、 ρ_{sw} 、 ρ_{AS} はそれぞれ海水試料計量時の温度での海水試料の密度、全アルカリ度測定時の温度での海水試料の密度（いずれも kg dm^{-3} ）である。 N は CRM の認証値と測定結果との関係から求める (第 4.2.1 項 (2) 参照)。 N は温度に依存するので、塩酸溶液の温度を調製時と使用時で同一に保つ必要がある。塩化ナトリウムを加えることで塩酸溶液の密度を海水密度と同程度にしていることと、塩酸溶液体積 ($1.95 \sim 2.30\text{cm}^3$) が海水試料の約 6% を超えないことから、 ρ_{AS} は ρ_{sw} と同じ計算式で求められると仮定した。全アルカリ度 $2,300\mu\text{mol kg}^{-1}$ の時、この仮定で生じる誤差は、塩分 35 の海水試料では約 $-0.09\mu\text{mol kg}^{-1}$ 、塩分 33 では $-0.28 \sim -0.24\mu\text{mol kg}^{-1}$ であり、測定精度と比較して十分に小さい。

塩酸添加後の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は、第 2.2 節

の式 (10) 及び式 (12) から以下の式 (17) により求められる。

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + \log_{10} \left(\frac{R(25) - 0.00131}{2.3148 - 0.1299R(25)} \right) \quad (17)$$

右辺第 2 項目の対数の真数について、係数は式 (12) のモル吸光係数比、 $R(25)$ は温度 25°C での色素の吸光度比であり、温度 t (°C) での吸光度比 $R(t)$ とは $R(25) = R(t)\{1 + 0.00909 \cdot (25 - t)\}$ の関係がある (Yao and Byrne, 1998)。 $R(t)$ は、波長 616nm, 444nm での吸光度 A_{616} , A_{444} を用いて式 (18) で求められる。

$$R(t) = \frac{A_{616}(\text{AS}) - A_{616}(\text{SW}) - e}{A_{444}(\text{AS}) - A_{444}(\text{SW}) - e} \quad (18)$$

ここで、括弧内の AS は色素添加後、SW は色素添加前の吸光度を示す。測定される吸光度には色素のみならず海水試料自身による光吸収も含まれるので、色素添加前の吸光度を差し引くことで補正する。 e は色素添加前後の分光光度計出力の変動を補正する項であり、色素による光吸収がない 730nm での吸光度を用いて式 (19) から求める。

$$e = A_{730}(\text{AS}) - A_{730}(\text{SW}) \quad (19)$$

$\text{p}K_1$ は海水試料の塩分 S (PSS-78) の関数として式 (20) で与えられる (Yao and Byrne, 1998)。

$$\text{p}K_1 = 4.2699 + 0.002578 \cdot (35 - S) - \log_{10}(1 - 0.001005S) \quad (20)$$

式の右辺最終項は濃度単位を溶媒である水 1kg あ

たりの重量モル濃度から試料 1kg あたりのモル濃度 mol kg^{-1} へ換算するためのものである。

以上をまとめると、分光光度法による水素イオン濃度は式 (21) で表される (Yao and Byrne, 1998)。

$$\text{pH} = 4.2699 + 0.002578(35 - S) - \log_{10}(1 - 0.001005S) + \log_{10} \left(\frac{R(25) - 0.00131}{2.3148 - 0.1299R(25)} \right)$$

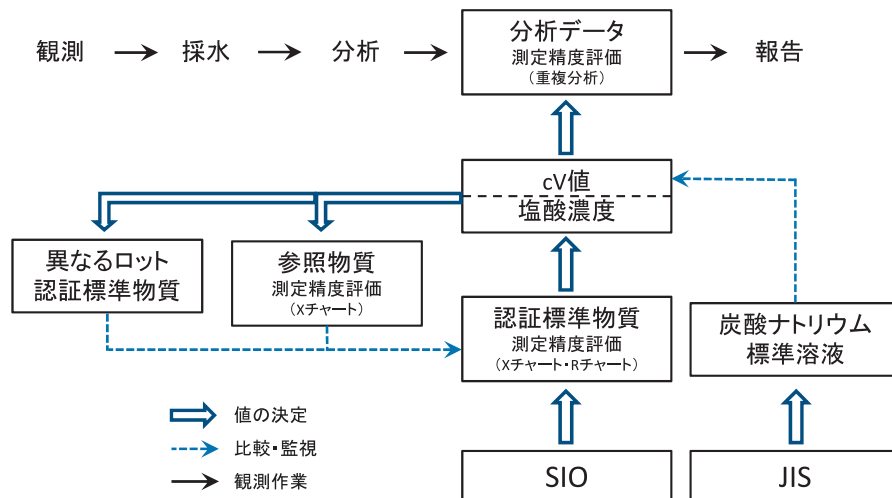
$$R(25) = \frac{A_{616}(\text{AS}) - A_{616}(\text{SW}) - e}{A_{444}(\text{AS}) - A_{444}(\text{SW}) - e} (1 + 0.00909(25 - t)) \quad (21)$$

4.2 品質管理と精度評価

国際的に比較可能な高精度の観測を行うため、認証標準物質等を用いた統計的手法による品質管理手法を導入している (第 4 図)。この品質管理手法により、認証標準物質を用いて濃度を決定した他機関のデータとも相互に比較できることになる。

4.2.1 認証標準物質 (CRM) による濃度決定

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認証標準物質 (CRM) は、スクリプス海洋学研究所 (Scripps Institute for Oceanography) の Dickson 博士によって有償で



第 4 図 品質管理フロー図

SIO : スクリプス海洋学研究所, JIS: 日本工業規格

提供される Reference Material for Oceanic CO₂ Measurements が広く利用されている。

気象庁では、この濃度既知の認証標準物質を測定することで、全炭酸濃度測定において電気量を全炭酸濃度に換算する係数である cV 値及び、全アルカリ度測定において試料に添加する塩酸溶液の濃度値を決定している。また、装置の状態が長期間安定しているか、ほかの観測航海又は他機関の測定値と比較可能な値が得られているかを確認している。

なお、CRM は製法の都合から、その全炭酸濃度及び全アルカリ度は表面海水に相当する低濃度にしか対応しない。このため、高濃度領域までのクーロメータの電気量と全炭酸濃度の関係の直線性を確認するため、必要に応じて低濃度から高濃度までの複数の炭酸ナトリウム標準溶液を調製し、CRM による濃度決定結果との比較を行っている（方法については第 4.2.6 項を参照）。

気象庁の通常の観測においては、全炭酸濃度測定用の電解セルを作成する都度、おおむね 40 検体の海水試料の最初と最後に CRM を 1 検体ずつ測定している。以下全炭酸濃度測定用の cV 値と全アルカリ度測定用の塩酸濃度の算出手法について説明する。

(1) 全炭酸濃度測定用 cV 値

クーロメータの電気量を全炭酸濃度に換算する係数 (cV 値) は式 (22) で求めることができる。

$$cV = N_{\text{net}} / (C_{\text{CRM}} \cdot \rho_{\text{CRM}}) \quad (22)$$

ここで N_{net} は CRM の測定における正味のクーロメータの電気量、 C_{CRM} は CRM の全炭酸濃度認証値、 ρ_{CRM} は CRM の密度である。 cV 値は、通常、航海ごとに平均した値を利用している。

(2) 全アルカリ度測定用塩酸濃度

CRM の全アルカリ度認証値 ALK_{CRM} と測定された水素イオン濃度 $[H^+]$ から塩酸濃度 N を求めるには、式 (16) を変形した式 (23) を用いる。

$$N = \frac{ALK_{\text{CRM}} V_{\text{SW}} \rho_{\text{SW}} + [H^+](V_{\text{SW}} + V_A) \rho_{\text{AS}}}{V_A} \quad (23)$$

塩酸濃度は、塩酸溶液を交換するごとに別のロットとし、式 (23) により得られた N の値を

同一ロットについて平均した濃度値をそのロットの塩酸濃度として利用している。なお、ここで決定される塩酸濃度は、CRM の認証値に基づくものであり、全アルカリ度を求めるための見かけ上の濃度である。

4.2.2 認証標準物質 (CRM) による測定品質管理

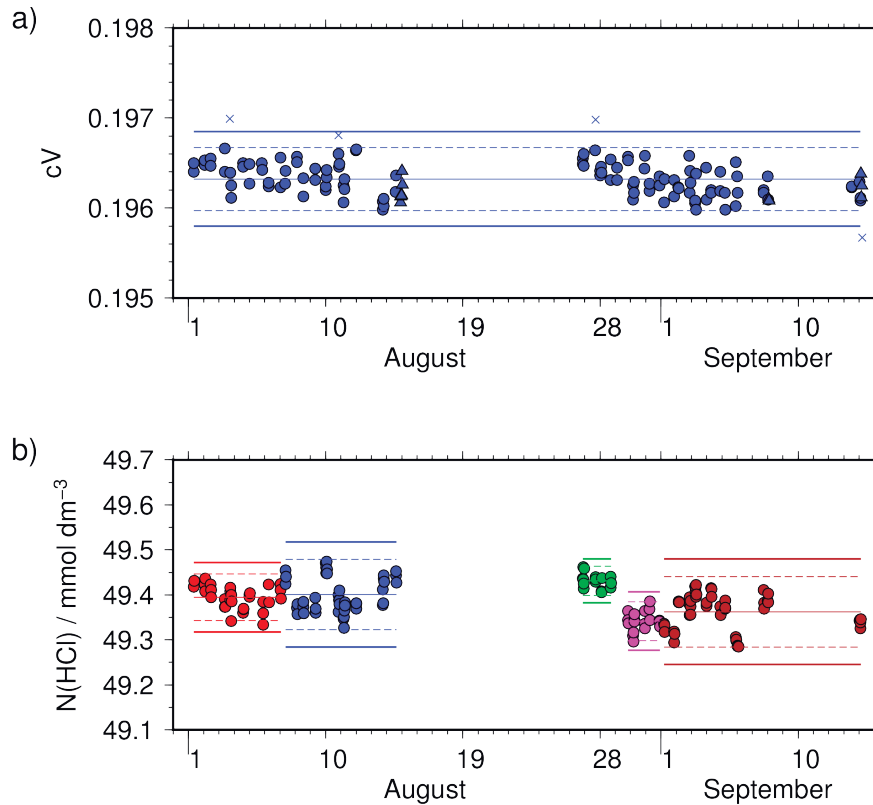
CRM は 3 年以上にわたって安定であるとされているが (Feely *et al.*, 2001), 輸送中の急激な温度変化等により、個々の CRM が全てばらつきの範囲内で認証値と一致するとは限らない。そのため管理図を作成して CRM の全試料について個々の品質を監視している。

X チャートは CRM の測定値の変動傾向とばらつきを監視する管理図であり、CRM の測定値から求めた個々の cV 値又は塩酸濃度をプロットする (第 5 図)。気象庁では 1 本の CRM から、全炭酸濃度を 2 回連続で測定し、次いで全アルカリ度を 3 回連続で測定する。航海中に測定された CRM について、それらの平均と標準偏差の 2 倍及び 3 倍の水準をそれぞれ警戒限界線、管理限界線として X チャートに表示し、管理限界線の外にあるデータは平均値を求める計算から除外する。警戒限界線から管理限界線の間データについては、最終的な標準偏差の大きさ等を加味してデータの採否を決定する。新たにプロットした値が警戒限界線の範囲外であった場合は、原因が CRM によるものか装置によるものかを確認するため、もう 1 本 CRM を測定する。2 本以上続けてプロットが管理限界線の範囲外であったり、長期にわたって増加又は減少傾向が見られたりする場合は、配管経路の汚染等装置の異常を疑う必要がある。

cV 値及び塩酸濃度に装置の状態に起因する大きな変動が見られた場合は、期間を分けるなど状況に応じて、それらの決定を行っている。

X チャートの実例を第 5 図に示す。

R チャートは CRM の同一試料を複数回連続して測定し、その測定値の差をプロットしたもので、CRM の個々の試料のばらつきを排除して、装置の測定精度を評価する管理図であ



第5図 Xチャートの実例 (2014年7月～9月航海)

a) 全炭酸濃度 (濃度換算係数, cV), b) 全アルカリ度 (塩酸濃度, N)

○はCRMロット#137, △はロット#134を示す. 上下の破線と太い実線は, それぞれ警戒限界線, 管理限界線を示す. ×は外れ値と判断し, 平均値を求める計算から除外した値. 色の違いは塩酸溶液を交換したことを示す.

る (第6図). Rチャートは差の絶対値としてプロットし, その平均値 (\bar{R}), 上部2シグマ限界 ($D_4(2)\bar{R} = 2.512\bar{R}$) 及び上部3シグマ管理限界 ($D_4\bar{R} = 3.267\bar{R}$) の水準をそれぞれ警戒限界線及び管理限界線としてRチャートに表示している (Dickson *et al.*, 2007 (SOP22 3.3 節)). 管理限界線を超えるデータは平均値を求める計算から除外する. Rチャートの平均値が大きい場合は, ブランクが不安定になっていないか, また海水試料が計量管に正常に導入されているかなど装置の異常を疑う必要がある.

Rチャートの実例を第6図に示す.

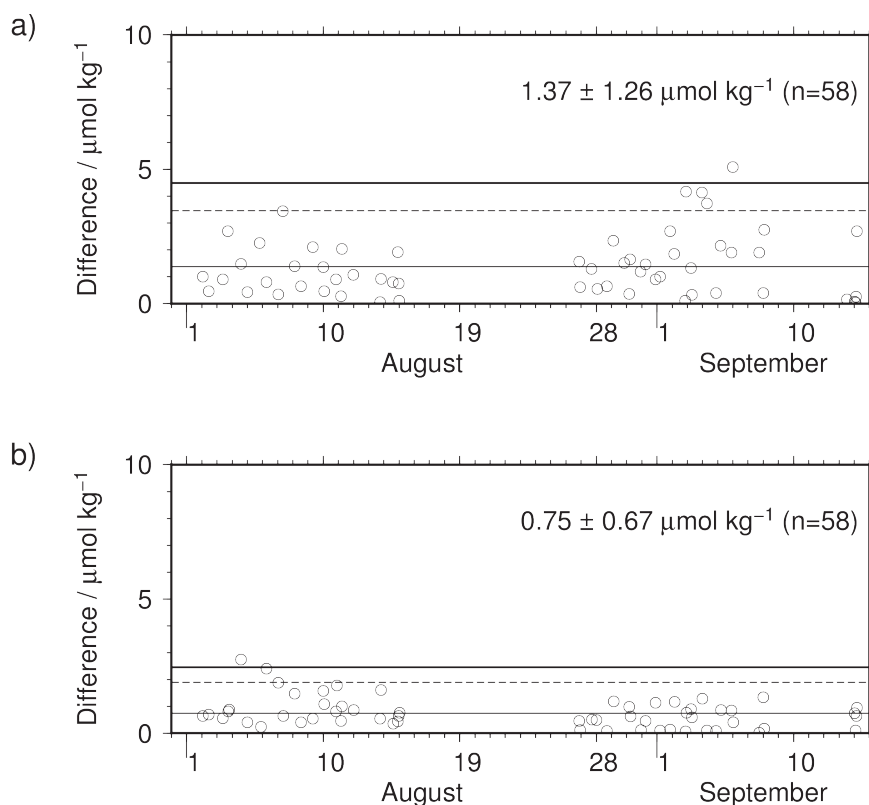
4.2.3 認証標準物質 (CRM) の比較管理

スクリプス海洋学研究所では, CRMはロットごとに管理され, 現在までに130を超えるロットが提供されている. 各ロット間のCRMの認証値に齟齬がないか, また使用期間中に変質してい

いかを確認するためには, 使用したロット間で相互に比較する必要がある. そこで, 異なるロットのCRMを使用するにあたって, 新たなロットのCRMの使用開始時と使用終了時に別のロットのCRMを同時に測定し, 一つのロットのCRMから求められたcV値でほかのロットのCRMの値を求めることで, 各ロット間のCRMの認証値が整合しているかどうかを相互に確認している. またあるロットのCRMの使用開始時と使用終了時の値を相互比較することで, 使用期間中に濃度変化を起こしていないことを確認している. 異なるロット間のCRMを比較管理することによって, 万が一特定のロットのCRMに問題があった場合でも, 前後のロットのCRMからcV値を決定して再計算することができる.

4.2.4 参照物質 (RM) による比較管理

気象庁ではCRMの製法を参考にして, 独自に



第6図 Rチャートの実例（2014年7月～9月航海）

a) 全炭酸濃度, b) 全アルカリ度における同じCRMの連続した2回の測定値の差. 実線, 破線及び太線はそれぞれ, 差の平均 (\bar{R}), 上部2シグマ限界 ($2.512 \bar{R}$) 及び上部3シグマ管理限界 ($3.267 \bar{R}$) を示す. 図中の数値は (差の平均) \pm (測定の標準偏差) である. 標準偏差は, Dickson *et al.* (2007) の SOP23, 式 (3) で計算した (第7図, 第8図でも同様).

参照物質 (Reference material, RM) を作成している. RM には値がついていないため CRM を用いて値付けを行う必要があるが, CRM とは独立に同一試料の繰り返し測定によって装置の測定精度を監視できるほか, 複数の CRM で同一ロットの RM の値付けを行うことで, 個々のロットの CRM による (複数航海にまたがる) 値付けに問題がないか確認できる. RM の製法は石井ほか (2000) で報告されているため, 概略のみを示す.

- 表面海水約 300 リットルを採取し, 微生物による有機物の分解がなくなるまで約半年間室温下で放置する.
- メンブレンフィルター (孔径 $0.45\mu\text{m}$, 直径 293mm) でろ過しながら大流量マグネットポンプ (流量毎分 120 リットル) で半日程度攪拌 (かくはん) する.

- 通常の試料採水と同様の手順で採水し, 飽和塩化水銀 (II) 水溶液を添加後, グリースを塗布して栓をする.

RM のロット間での品質の格差や使用期間中の変質の有無については, CRM と同様の比較管理を行っている.

4.2.5 重複分析による精度評価

採水試料の測定精度に影響する因子は, 以下のものが考えられる.

- 装置の測定精度
- 試料採取作業
- ニスキン採水器間の差

このうち a) については CRM 及び RM の測定精度で評価している. また, b) 及び c) についてはそれぞれ2種類の重複分析 (Replicate

sampling 及び Duplicate sampling) を合わせて行うことで精度を確認している。

Replicate sampling は同一ニスキン採水器から複数の試料を採取することである。同じ試料を採取して分析することで c) の要因を排除し, a) 及び b) の因子を合わせた精度が評価できる。

Duplicate sampling は複数本のニスキン採水器を用いて同一層の海水を採取し, それぞれのニスキン採水器から海水試料を採取することである。異なるニスキン採水器間の測定結果のばらつきを見ることで a), b) 及び c) の因子を合わせた精度が評価できる。

以上の精度の間に有意な差がないかを確認することにより, それぞれの採水作業やニスキン採水器等に問題がないか確認している。

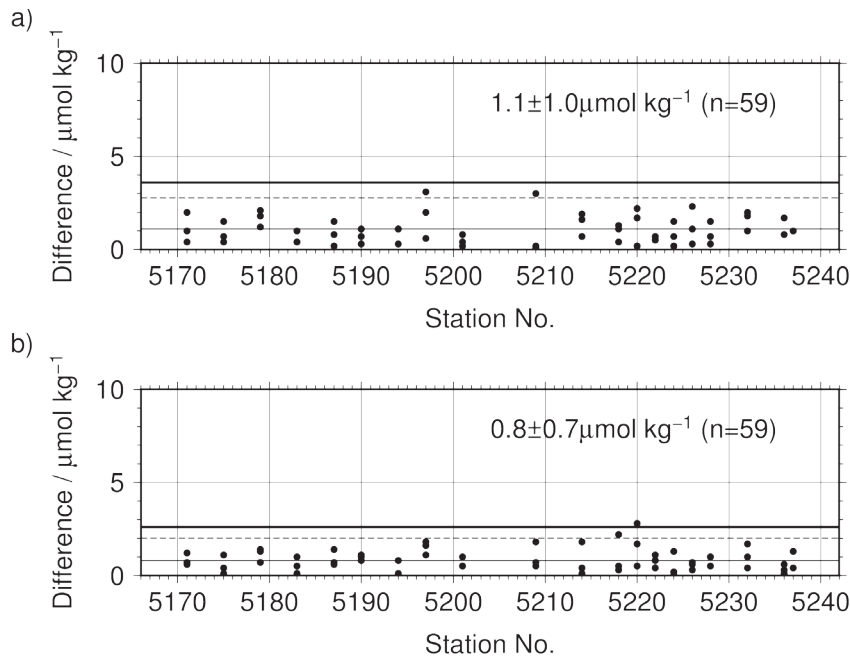
第 7 図及び第 8 図はそれぞれ Replicate sampling 及び Duplicate sampling の分析結果である。全炭酸濃度 (a) 及び全アルカリ度 (b) とともに, 第 6 図の R チャートの結果と比較して差が見られず, ばらつきの範囲内に入っていることが分かる。したがって異なるニスキン採水器による採水作業や採水瓶への分取の過程において生じる変動は大き

くない, すなわち測定精度に影響を与えていないことが確認できる。

4.2.6 炭酸ナトリウム標準溶液を用いた装置の評価

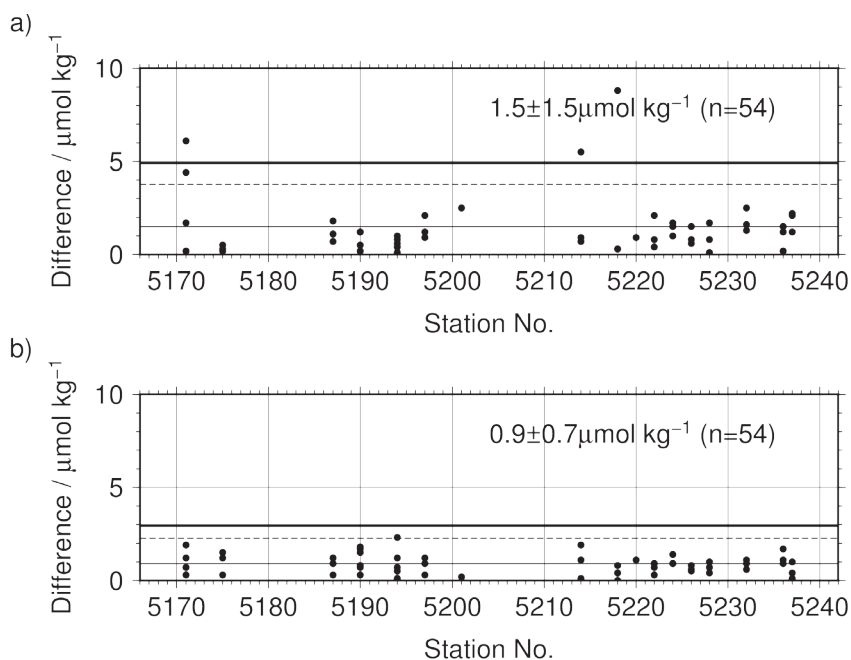
炭酸ナトリウム標準溶液を用いた検量線を作成することで, 測定値の直線性等装置の状態を確認している。この手法に関する詳細は石井ほか (2000) で報告されているため, 概略のみを示す。

- a) 炭酸ナトリウム標準溶液調製に使用するメスフラスコ (1dm³) の体積をあらかじめ検定しておく (Dickson *et al.* (2007) (SOP13 及び SOP21))。
- b) 無水炭酸ナトリウム (容量分析用標準物質) を電気炉で 600°C, 1 時間加熱し, 乾燥剤 (五酸化二リン) 入りデシケータ中で放冷する。
- c) 加熱・放冷した無水炭酸ナトリウムを秤量する。
- d) メスフラスコ内を窒素ガスで置換し, 窒素ガス気流下で純水を 700cm³ 程度注ぐ。
- e) 秤量した無水炭酸ナトリウムをメスフラス



第 7 図 Replicate sampling による精度評価 (2014 年 7 月～9 月航海)

深度 50～5,640m の海水試料 (全炭酸濃度 1,932～2,348µmol kg⁻¹, 全アルカリ度 2,265～2,422µmol kg⁻¹) を使用し, 同一ニスキン採水器から採取した 2 本の試料分析値の差。a) 全炭酸濃度, b) 全アルカリ度。横軸は測点番号 (測定順) で, 線と図中の数値の意味は第 6 図と同様。同航海の観測結果を第 10 図に示す。



第8図 Duplicate sampling による精度評価 (2014年7月～9月航海)

深度10～4,660mの海水試料(全炭酸濃度1,899～2,342 $\mu\text{mol kg}^{-1}$, 全アルカリ度2,230～2,424 $\mu\text{mol kg}^{-1}$)を使用し、同一深度の海水を2本のニスキン採水器に採取して、それぞれのニスキン採水器から1本ずつ採取した試料の分析値の差。a) 全炭酸濃度, b) 全アルカリ度。横軸は測点番号(測定順)で、線と図中の数値の意味は第6図と同様。同航海の観測結果を第10図に示す。

コに入れ、完全に溶解した後、窒素ガス気流下で純水を入れ、標線に合わせる。標線を合わせた時の溶液温度を記録し、メスフラスコの熱膨張による体積変化を補正して炭酸ナトリウムの容量モル濃度を算出する(Dickson *et al.*, 2007 (SOP14 及び SOP13))。

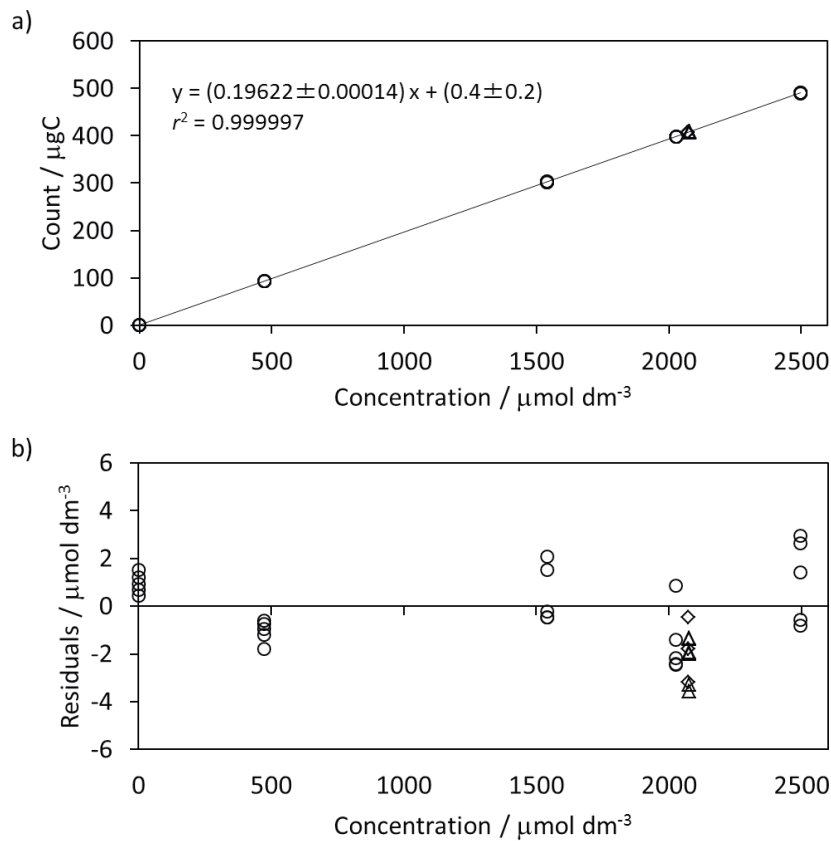
航海中に船上で炭酸ナトリウム標準溶液を調製する場合は、秤量した無水炭酸ナトリウムをバイアル瓶に入れ、さらにシリカゲル入りの密封容器中で保存し、1か月以内に測定する。

第9図aは炭酸ナトリウム標準溶液を用いた検量線の例であり、正味のクーロメータの電気量を炭酸ナトリウム標準溶液の全炭酸濃度に対してプロットしたものである。図中の回帰直線は検量線を表し、この傾きがcV値に相当する。第9図bは検量線からの残差を濃度に換算してプロットしたものであり、得られた残差は $\pm 3\mu\text{mol dm}^{-3}$ の範囲に収まっている。検量線の傾きの標準誤差は0.034%と小さく、低濃度から深層海水の全炭酸濃度にかけてクーロメータの電気量と全炭酸濃

度との間に高い直線性があることが確認できた。またこの測定では、炭酸ナトリウム標準溶液とともにCRM(ロット#137と#134)も測定した。炭酸ナトリウム標準溶液の測定で求めた検量線を用いて得られたCRMの全炭酸濃度と、CRM認証値とを比較した結果、その差はおおむね $-3 \sim -1\mu\text{mol kg}^{-1}$ の範囲であった。炭酸ナトリウム標準溶液の測定と二つのロットのCRMを測定して求めた都合三つのcV値を比較すると、全ての値が95%信頼区間内で一致した(第1表)。

5. 観測結果

観測したデータは品質管理を終えたものから海洋観測の国際的なデータセンターであるCCHDO (CLIVAR and Carbon Hydrographic Data Office) に提出し、国内外の研究機関で地球温暖化の監視予測研究等に活用されている。また、気象庁ホームページでは、観測データや断面図を掲載している (http://www.data.jma.go.jp/gmd/kaiyou/db/vessel_obs/data-report/html/ship/ship.php, 2015年4月20日参照)。



第 9 図 炭酸ナトリウム標準溶液による装置の評価

a) 正味のクーロメータの電流量を全炭酸濃度に対してプロットした検量線, b) 検量線からの残差又は認証値からの差. ○は炭酸ナトリウム標準溶液, △は認証標準物質 (CRM, ロット #137), ◇は CRM ロット #134 を示す.

第 1 表 炭酸ナトリウム標準溶液による装置の評価
(2014 年 7 月～9 月航海)

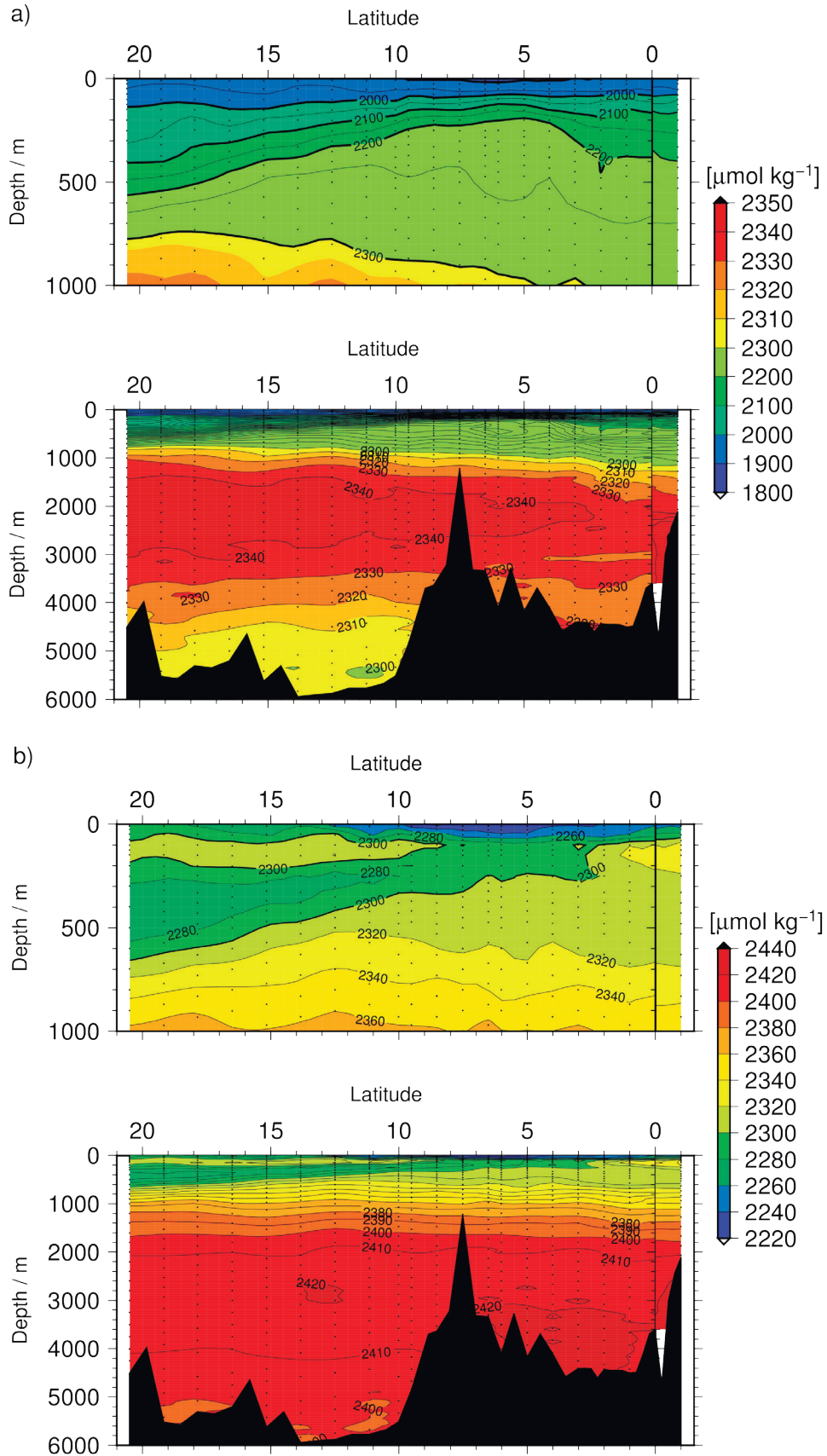
試料	cV 値
	平均 ± 95%信頼区間 (標本数)
炭酸ナトリウム溶液	0.19622 ± 0.00014 (25)
CRM #137	0.19621 ± 0.00010 (6)
CRM #134	0.19625 ± 0.00032 (3)

2014 年 7 月から 9 月にかけて, 気象庁海洋気象観測船凌風丸で GO-SHIP プログラムの P10 線 (主に東経 149 度線上) に沿って観測を実施した. 第 10 図は測線上北緯 20 度 30 分から南緯 1 度までの鉛直断面図である. 全炭酸濃度は, 栄養塩濃度と同様に, 表層で低く中深層で高い (第 10 図 a). この海域での全炭酸濃度の極大は深度 2,000m 付近にあることが分かる. 全アルカリ度も全体的には表層で低く深層で高く, 北緯 8 度以北の深度 300 ~ 600m で極小層が, 全炭酸よりも深層の 3,000m 付近に極大層があることが分かる.

なお, 第 5 図～第 9 図の測定は同航海の観測時に行ったものであり, こうした測定手法の検討結果に裏付けられて, 高精度の観測データが取得可能となった.

6. まとめ

全炭酸濃度測定に電量滴定法, 全アルカリ度測定に分光光度法を採用することで, 第 6 図に示した装置の測定精度 (Dickson *et al.* (2007) の SOP23, 式 (3) で計算した標準偏差) はそれぞれ $1.26 \mu\text{mol kg}^{-1}$, $0.67 \mu\text{mol kg}^{-1}$ となった. 海水試



第10図 東経149度線に沿った全炭酸濃度 (a) 及び全アルカリ度 (b) の鉛直断面図 (2014年7月～9月)
 第7図, 第8図のデータはこの図にも含まれる。

料の重複分析により、海水試料の測定精度は測定装置の精度と同程度であることが確認でき、GO-SHIP で示された精度をほぼ達成することができた。

また、CRM の測定値に基づく全炭酸濃度及び全アルカリ度測定値の決定手法と統計的な品質管理手法を導入することで、航海中及び航海間のデータの比較可能性を担保している。

地球温暖化に伴う海洋の長期変化を捉えるために、国際的に比較可能な高精度の海洋観測データを長期継続的に提供できるよう、今後も引き続き、最新の観測手法やデータの品質管理方法の進展を踏まえた改善を図っていく計画である。

謝辞

全炭酸濃度・全アルカリ度同時測定装置による測定及び品質管理に関して、気象研究所海洋・地球化学研究部の石井室長及び笹野、小杉両研究官より指導いただきました。また、同装置の製作及び保守に関して、日本アンス（株）工藤氏の協力を得ました。ここに感謝いたします。

参 考 文 献

- Breland II, J.A. and R.H.Byrne (1993) : Spectrophotometric procedures for determination of sea water alkalinity using bromocresol green. *Deep-Sea Res. I*, **40**, 629-641.
- Dickson, A.G. (1981) : An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data. *Deep-Sea Res.*, (**28A**, 6) , 609-623.
- Dickson, A.G. (1993) : The measurement of sea water pH. *Marine Chem.* **44**, 131-142.
- Dickson, A.G., J.D.Afghan, and G.C.Anderson (2003) : Reference materials for oceanic CO₂ analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Marine Chem.*, **80**, 185-197.
- Dickson, A.G., C.L.Sabine, and J.R.Christian (Eds.) (2007) : Guide to Best Practices for Ocean CO₂ Measurements, PICES Special Publication 3, 191pp.
- Feely, R.A., C.L. Sabine, T. Takahashi, and R. Wanninkhof, (2001) : Uptake And Storage Of Carbon Dioxide in the Ocean: The Global CO₂ Survey, *Oceanography*, (**14**, 4), 18-32.
- Hood, E.M., C.L. Sabine, and B.M. Sloyan, eds. (2010) : GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines. IOCCP Report Number 14, ICPO Publication Series Number 134. Available online at <http://www.go-ship.org/HydroMan.html>, accessed 2015-4-10.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013 : Climate Change (2013) : The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- 石井雅男, 吉川久幸, 松枝秀和, (2000) : 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. 気象研究所技術報告 第 41 号, 64pp.
- Yao, W. and R.H.Byrne (1998) : Simplified seawater alkalinity analysis: Use of linear array spectrometers. *Deep-Sea Res. I*, **45**, 1383-1392.