

# SOP 4

## 採水した海水サンプルと平衡状態にある 空気中の $p(\text{CO}_2)$ 測定

### 1. 範囲と適用分野

この手順書では、ボトルに採水した海水サンプルと平衡状態にある空気の二酸化炭素分圧の測定法について述べる。二酸化炭素分圧は、マイクロ気圧の単位で表す。この方法では、外洋の海水サンプル(20°Cにおいて 250–2000  $\mu\text{atm}$ ) と平衡状態にある空気中の、乾燥状態におけるモル分率を測定する。

### 2. 定義

海水サンプルと平衡状態にある空気の二酸化炭素分圧は、平衡状態の気相の  $\text{CO}_2$  のモル分率と平衡状態の気相の全圧の積と定義される。

$$p(\text{CO}_2) = x(\text{CO}_2) \cdot p \quad (1)$$

$\text{CO}_2$  分圧は、海水サンプルの温度に依存して変化する性質を持つ。このため、平衡時の温度を記録することが重要である。

### 3. 原理

既知量の海水を、少しの既知体積の空気（既知量の初期状態の二酸化炭素を含む）とともに閉鎖系内に隔離し、既知の一定温度、一定体積の状態に置く。海水と空気が平衡状態に達したら<sup>1</sup>、一定体積中に含まれる  $\text{CO}_2$  の総量を測定できるガスクロマトグラフや赤外線  $\text{CO}_2$  検出器を使って、空気サンプルの二酸化炭素含量を分析する。分圧  $p(\text{CO}_2)$  は式(1)から計算する。

<sup>1</sup> このプロセスを迅速に進めるために、ふつうは気相と液相を完全に混合する。一般に用いられるのは、海水中に浸したフリットを通じて空気を循環させる方法である。ある体積の水を通して小さな気泡を循環させると、水と平衡になるだけでなく、それをかき混ぜることもできる。フリットは表面近くに置くとよい。

<sup>2</sup> 非分散型赤外線検出器は、 $\text{CO}_2$  量の定量にも使うことができるし、平衡に近づく速度の評価に使うこともできる（たとえば Wanninkhof and Thoning, 1993 を参照）。しかし、そのような検出器は、より大きな空気/水比を必要とする。そして、そのためにより大きくてより信頼性の低い  $\text{CO}_2$  交換の補正が必要になる。また、赤外線検出器は応答が非線形で、そのような広い  $\text{CO}_2$  濃度範囲にわたって使用するためには、より精巧に較正する必要がある。

## 4. 装置<sup>3</sup>

### 4.1 ガス分析計システム

平衡になったヘッドスペースガスを測定するには、いくつかの方法がある。この手順書では、一定体積のヘッドスペースガスの測定に焦点をあてる。すなわちサンプル海水と平衡状態になったら、 $\text{CO}_2$  を含まないガスをキャリアガスとしてヘッドスペース内のガスを運ぶ方法である（水素炎イオン化検出器では、キャリアガスは炭化水素を含まない窒素ガスである必要がある）。

#### 4.1.1 サンプルループ中の $\text{CO}_2$ ガスの総量を正確に積算できるガス分析計

ガスクロマトグラフ法を使って最良の測定結果を得るため、次のことを推奨する。

- 2.0 m のクロマトグラフカラムと多孔性のポリスチレン(60 - 80メッシュ) (Chromosorb 102 または Porapak Q) を詰めた 0.2 m のプレカラム；
- 二酸化炭素をメタンに変換する触媒システム(Chromosorb W 担体上のルテニウム)；
- メタン定量用の水素炎イオン化検出器(FID)。

#### 4.1.2 サンプル注入とカラム切り替えのための、2 本の $1 \text{ cm}^3$ サンプルループに繋がった、コンピューター制御の 10 ポート 2 ポジションバルブ

この 10 ポート 2 ポジションバルブは、既知の容積のサンプルループを注意深く温度制御できるように、温度制御された箱の中に設置する。この構成の中で、ループのひとつにはいつもキャリアガスを流し続け、もうひとつは選択されたサンプル平衡器に接続する。バルブを切り替える前に、サンプルのヘッドスペースガスの流れを止め、サンプルを温度制御システムと温度・圧力平衡にする。

#### 4.1.3 アナログデジタル積分器

$\text{CO}_2$  濃度と、分析器を通る  $\text{CO}_2$  のピークの高さの間に予測できる関係があることを保障できなければ、ピークのブロードニングやキャリアガスの流速変化を考慮して、ピーク曲線下の総面積を積分することが重要である。

### 4.2 $\text{CO}_2$ 平衡システム

理想的な平衡システムは、サンプルが循環する配管の長さをできるだけ短くするため、切り替えバルブや  $\text{CO}_2$  ガス分析器の近くに設置したひとつの温度制御水槽の中に置かれるべきである。ある容器から別の容器にサンプルを移し替えることを避けるため、個々のサンプルは、採水されたサンプル容器と同じ容器中で分析する。このことは、小さなエアポンプを使ってヘッドスペースガスを 0.5L のサンプルに循環させることで行うことができる。

<sup>3</sup> ここに記述したシステムは、ラモント-ドハティ地球観測所で使用されているシステムを基本としている。装置の概略図は、この手順書の付録に提供されている。

#### 4.2.1 恒温槽

$\text{CO}_2$  分圧は温度変化に対してとても敏感なので、水温を制御し、サンプル海水の水温を 1 時間毎に 0.05 K 未満の精度で測定する必要がある。サンプルの温度が恒温槽の水温に達するには 1 時間ほどかかるかもしれないし、その上、サンプル容器にヘッドスペースの空気を通すために使うエアポンプが熱源になるので、サンプル温度を直接測定して記録するよう注意しなければならない。使用するシステムの温度平衡にかかる時間や、恒温槽の温度とサンプルの温度の差をよく理解している場合は、サンプルフラスコを流れる空気の典型的な流量から、補正することもできる。

#### 4.2.2 ヘッドスペース空気を再循環させるエアポンプ

エアポンプは、フルスピードで毎分 1.0 L を超える流量にしないことや、ヘッドスペース配管を通して循環するエアソルの量や熱を減らすためにポンプスピードを制御できることが重要である。

#### 4.2.3 温度計( $\pm 0.02\text{ }^\circ\text{C}$ )

精確に温度を測定することが重要で、測定の間、連続的に記録すべきである。

#### 4.2.4 0.10 m の延長管が付いたホウケイ酸ガラスフラスコ(0.5 L)または首の長いサンプリングフラスコ (たとえばメスフラスコ)

流入した空気の泡がサンプル中を上がってゆくのに十分な空間を提供するため、サンプル瓶は首が長いものか、延長管をつけたものを使うと便利である。肉厚の薄いフラスコは、恒温水槽とより速く平衡になることにも注目しておくべきである。

#### 4.2.5 三つ穴栓、ナイロンチューブ、そしてヘッドスペースガスを平衡器に通すフリット

閉鎖系ループ内で、それぞれのサンプルフラスコの水面直下からナイロンチューブとフリットを通してポンプで空気を押し流すことで、平衡状態が生み出される。空気は、栓と同一面に繋げた第 2 のナイロンチューブを通して、サンプルセルの外に流れ出る。第 3 のチューブは、サンプルを常圧下に保つため、セルを大気に開放している。チューブが長いほどヘッドスペースが室内空気汚染されにくくなる。第 3 のチューブを通じてガスが出入りするということは、システムがリークしていることを示す。

#### 4.2.6 0.5 $\mu\text{m}$ シリンジフィルター

平衡器の下流でエアロゾルや水滴を捕捉するために、フィルターを使う。

### 4.3 較正システム

- 3 種類の較正ガスを選択できる遠隔操作バルブ,
- 較正ガスの流れの制御に使うノルマルクローズの（電流が流れていないときは遮断されている）電磁遮断弁,
- コンピューターインターフェースが付いた  $\pm 50 \text{ Pa}$  ( $0.5 \text{ mbar}$ ) の精確さの気圧計。

### 4.4 システム制御

- データロギング用のマイクロコンピューター,
- バルブなどを制御するデジタルインターフェースボード。

## 5. 試薬類

### 5.1 高圧ガス

- キャリアガス：炭化水素を含まない窒素,
- FID ガス：炭化水素を含まない水素（例えば、水素発生器から供給される水素）と空気（例えば、純空気発生器からの空気）,
- 3 種類の標準ガス（空気中の  $\text{CO}_2$ ）：測定値の範囲に広がるように選択した  $\text{CO}_2$  濃度のよく分かった標準ガス： $x(\text{CO}_2) = 250\text{--}2000 \times 10^{-6}$ 。

## 6. サンプルング

SOP 1 で詳述した手順にしたがってサンプルを採集し、毒物添加によって生物活動を抑えた上で保管することが重要である。ただし、この分析に使用するサンプル瓶は、 $500 \text{ cm}^3$  のメスフラスコである。サンプルは、採水したサンプル瓶の中で平衡にされる。

## 7. 手順

### 7.1 はじめに

この手順は、個々のサンプルで温度とヘッドスペースの  $\text{CO}_2$  を平衡にさせながら、また、システムのドリフトを考慮しながら、サンプルを最大限分析できるように設計されている。通常の分析シーケンスでは、4 本 1 セットのサンプル分析の前後に、標準ガス 1 セット（ふつうは 3 本）を分析器に通して分析し、検出器応答の時間変化を測る。0.5 L の海水が、0.04 L ほどのヘッドスペース体積中の  $\text{CO}_2$  と毎分 0.2 L ほどの流速によって十分に空気—海水平衡に達するには、空気を 8 分間循環させる必要がある。極端な条件では、サンプル温度が恒温槽温度と平衡に達するのに、1 時間かかるかもしれない。確実に温度平衡にするには、サンプル海水を測定温度近くで保管し、恒温槽内のサンプルは、前のサンプルの分析が終わったら、すぐに次のサンプルに交換すべきである。

## 7.2 システムのスタートアップ

サンプルの分析を始める前に、システムが安定していることを確認することが重要である。標準ガスを節約するため、次のように実験室内の空気をサンプルとして分析することができる：

**7.2.1** 平衡器に繋がる配管を、吸入側も吐出側も取り外し、ポンプがサンプルループを平衡空気ではなく室内空気で満たすようにする。

**7.2.2** 標準ガスを使わずにこれらの室内空気の測定を行い、標準ガスを節約する。（操作プログラムの別のサブルーチンを使って行う）。

ある 1 セットのサンプルの  $\text{CO}_2$  分圧の計算には、平衡にする操作を始める前のヘッドスペース中の  $\text{CO}_2$  濃度の情報が必要となる。これは一部分的に一直前のサンプル分析の  $\text{CO}_2$  分圧から見積もることができる。したがって、平衡器に配管を繋ぎ直した後、一連の主分析を始める前に、ふたつのダミー（または練習）サンプルを分析する。その後、一連の分析の最後のサンプルは、次のセットの分析が始まるまでそのまま残しておく（7.5 参照）。

## 7.3 新しいサンプルの導入

個々のサンプルの分析が終わったら（7.4 参照）、以下に述べるように、前のサンプルフラスコを、次の新しいサンプルに置き換える。直前に分析したサンプルを素早く置換すれば、次のサンプルを平衡にする作業をはじめる時点のヘッドスペースの  $\text{CO}_2$  濃度を知ることができる。

**7.3.1** 分析の前に、次のサンプルを平衡温度にしておく（たとえば、分析温度を保つために使用している恒温槽に入れておく）。上で述べたように、サンプルの温度を予め平衡状態にしておき、ヘッドスペースガスを分析する時点で、サンプルを確実に恒温槽の温度にしておくことが重要である。

**7.3.2** 平衡器の再循環ポンプのスイッチを切る。これによって、この時点でポンプと配管内にある空気が室内空気と交換するのを最小限に抑え、サンプル海水がガス分析に戻る配管に入るのを防ぐ。

**7.3.3** 平衡器の排液バルブを開け、ガス分注器、リターン配管と排液配管を取り付けた栓を、次のサンプルフラスコに挿入する。

**7.3.4** 既知の  $\text{CO}_2$  濃度の空気をリターン配管を通じてフラスコに導くことで、排液配管を通じてサンプル海水をフラスコから送り出す。

**7.3.5** 水位が排液チューブの下端に達したら空気の流れを止め、排液バルブを閉める。

**7.3.6** 再循環エアポンプのスイッチをもう一度入れる。

## 7.4 サンプルの平衡化

ヘッドスペース全体の大きさやループのサイズにもよるが、ヘッドスペースを十分に平衡にするには 8 分ほどかかる。したがって、サンプルを捕集して次のサンプルに移る前に、サンプルガスループ中に捕集されている空気を、適切な時間だけ確実に循環させる必要がある。

## 7.5 許容基準

個々のサンプルを 2 回ずつ測定する (同じ海水サンプルを 2 回連続して測定する)。2 回の分析結果の  $\text{CO}_2$  の検出器のピーク面積値を比較する。もし、面積値の差が面積の平均値の 0.25% 未満だったら結果を受け入れ、7.3 で述べたようにサンプルフラスコを新しいサンプルに入れ替える。

2 回の分析結果に 0.25% 以上の差があったら、フラスコを交換せず、次の分析のシーケンスの中で分析をやり直す。3 回も 4 回も測定した場合は、結果が許容基準を達成してもいなくても、サンプルを交換する。

ある特定の平衡器でこの基準を満たせない測定が繰り返されたときは、塩のエアロゾル粒子や水分が空気の流れを制限しているか、再循環ポンプの動きを妨げているかもしれないので、システムをきれいに洗う必要がある。

## 7.6 一連の分析の終了

ある一連の分析の最後のサンプルの分析 (較正分析の最後のセットを含む) が終わったら、2 本のフラスコを 2 つの平衡器に接続したまま、その場に残す。これによって、ガスディスペンサーが乾くのを防ぐと同時に、新しいサンプルの分析の前にポンプとガス配管中の  $\text{CO}_2$  濃度を設定する始動用サンプルを提供する。また、それに加えて、 $\text{CO}_2$  分圧の分かったそうしたサンプルを使うことで、新しいサンプルを分析する前にシステムをチェックすることができる。

# 8. 計算と結果の表現

## 8.1 ガスクロマトグラフ応答の計算

水素炎イオン化検出器(FID)の応答は、広い動作範囲にわたってほぼ直線性を示す。しかし、室温や炎に供給される水素や酸素の流速によって応答は変化する。そのため、実際の応答には二次曲線の方がよくフィットするだろう。FID ほど直線性がない赤外線分析計では、3 本以上の標準ガスを分析し、標準ガスではうまく表されていないかもしれない濃度誤差を減らす必要があるだろう。

検出器のピーク面積( $A_x$ )は、3 本の標準ガスそれぞれの乾燥空気中の  $\text{CO}_2$  濃度( $x(\text{CO}_2)$ )に対応する。ピーク面積は、(時間  $t_1$  と  $t_2$  で分析した) 一对の測定値を時間軸方向に直線内挿し、それぞれの未知サンプルの測定を行った時間( $t$ )におけるシステムの応答を推定する。

$$A_x(t) = A_x(t_1) + \frac{t-t_1}{t_2-t_1} [A_x(t_2) - A_x(t_1)]. \quad (2)$$

そして、ピーク面積と濃度の関係の応答曲線を、それぞれの未知サンプルの測定時 ( $t$ ) ごとに別々に計算する。

$$x(\text{CO}_2) \cdot p = a_0 + a_1 \cdot A_x(t) + a_2 \cdot [A_x(t)]^2 \quad (3)$$

$p$  は大気圧の測定値である<sup>4</sup>。

## 8.2 平衡状態に達する過程におけるサンプルの変質の補正

平衡に達する過程で、海水サンプルとヘッドスペース空気との間にいくらか  $\text{CO}_2$  交換が起きる。この過程で、海水サンプル中の全アルカリ度 ( $A_T$ ) は一定値を保つが、全炭酸濃度 ( $C_T$ ) は変化する。したがって、測定した分圧は変質したサンプルと平衡状態にある分圧ということになる。そのため、変化する前の、元々のサンプルと平衡状態にあった空気中の二酸化炭素の分圧は、物質収支を考慮して計算する。全炭酸濃度の測定を行っておけば役には立つが、この計算には概算でも十分である。

### 8.2.1 $\Delta C_T$ の計算

平衡器のヘッドスペース中の  $\text{CO}_2$  のモル数の変化  $-\Delta n(\text{CO}_2)$  は、理想気体の挙動を仮定したとき式(4)で計算される

$$\Delta n(\text{CO}_2) = \frac{[p(\text{CO}_2)_1 - p(\text{CO}_2)_2] V_H}{RT} \quad (4)$$

$V_H$  は、ヘッドスペースの空気の体積を、また添字の 1 と 2 はそれぞれ平衡に達する前と後に測った値を表す。システムの温度とヘッドスペースの体積は、ずっと一定のままだったと仮定していることに注意が必要である。したがって、 $C_T$  の変化は式(5)で表される。

$$\Delta C_T = \frac{\Delta n(\text{CO}_2)}{\rho \cdot V_S} \quad (5)$$

$V_S$  は、ヘッドスペースガスと平衡な密度  $\rho$  の海水の体積である。

### 8.2.2 $p(\text{CO}_2)$ 補正值の計算

もし、ヘッドスペースとの  $\text{CO}_2$  交換によって濃度が変わる前のサンプルの  $C_T$  が分かっていたら：

<sup>4</sup> ループ中の気圧は、注入時に測定された大気圧となる。標準ガスは、大気に直接排気することで、大気圧となる。海水サンプルと平衡になった空気は、柔軟なラバーダイアフラムによって大気と圧力平衡になる。その結果、測定された応答曲線は、 $\text{CO}_2$  分圧(濃度ではなく)とピーク面積を関係づける。

- $\text{CO}_2$  交換後の海水サンプルの  $C_T$  を計算し、これを  $p(\text{CO}_2)$  と合わせて使用して海水サンプルの  $A_T$  の値を計算する（2 章附録を参照）。使用する平衡定数は、平衡になったサンプルの平衡温度や塩分の条件の定数を使うべきである。
- ヘッドスペースとの  $\text{CO}_2$  交換によって変化する前の海水サンプルの  $p(\text{CO}_2)$  ( $\approx f(\text{CO}_2)$ ) を、 $A_T$  と  $C_T$  から計算する（2 章附録を参照）。

もし海水サンプルの  $A_T$  が分かっていたら、

- $p(\text{CO}_2)$  と  $A_T$  を使って  $\text{CO}_2$  交換後の海水サンプルの  $C_T$  を計算する（2 章附録を参照）<sup>5</sup>。使用する平衡定数は、平衡になったサンプルの平衡温度や塩分にふさわしい定数を使うべきである<sup>6</sup>。
- 式(5)を使って  $\text{CO}_2$  交換前の海水サンプルの  $C_T$  を計算する。
- ヘッドスペースとの  $\text{CO}_2$  交換によって変化する前の海水サンプルの  $p(\text{CO}_2)$  ( $\approx f(\text{CO}_2)$ ) を、 $A_T$  と  $C_T$  から計算する（2 章附録を参照）。

### 8.3 水蒸気圧補正

平衡になった空気を除湿せずにガスクロマトグラフに注入すれば、8.2 節で概説した計算によって平衡気圧における  $p(\text{CO}_2)$  の最終的な計算値を得ることができる。

ガスクロマトグラフに注入する前に平衡空気を除湿したときは、これを補正する必要がある。乾燥した空気の  $\text{CO}_2$  分圧は、除湿によって増えた空気中の  $\text{CO}_2$  濃度を考慮したファクターの分だけ減らさなければならない。

$$p(\text{CO}_2) = p(\text{乾燥空気中のCO}_2) \times [1 - p_o(\text{H}_2\text{O})]$$

$p_o(\text{H}_2\text{O})$  は、平衡温度におけるある塩分の海水サンプル上の水蒸気圧である<sup>7</sup>（5 章 3 節参照）。

### 8.4 補正した $p(\text{CO}_2)$ からの $f(\text{CO}_2)$ の計算

SOP 24 を参照。

### 8.5 計算例

フラスコ容量 =  $525 \text{ cm}^3$ ,

フラスコのヘッドスペース =  $45 \text{ cm}^3$ ,

その他のシステム体積（配管とポンプ） =  $13 \text{ cm}^3$ ,

ヘッドスペースの置換に使うガス  $x(\text{CO}_2) = 750 \times 10^{-6}$ ,

<sup>5</sup> 望むなら  $f(\text{CO}_2) \approx p(\text{CO}_2)$  と仮定してかまわない。このように  $\text{CO}_2$  が理想気体として振る舞うと仮定しても、 $p(\text{CO}_2)$  から  $C_T$  を計算するときと  $C_T$  から  $p(\text{CO}_2)$  を計算するときと同じ仮定で計算すれば、最終的な計算結果に顕著な違いは出ない。

<sup>6</sup>  $p(\text{CO}_2)$  から  $C_T$  計算するときと  $C_T$  から  $p(\text{CO}_2)$  を計算するときと同じ平衡定数を使うので、平衡定数の不確かさによる誤差は小さいだろう。

<sup>7</sup> 式(6)は、水蒸気が理想気体的に振る舞うことを仮定している。



そのほかのガス（配管とポンプ）  $x(\text{CO}_2) = 535 \times 10^{-6}$ ,  
 ヘッドスペースガスの温度 = 25°C,  
 サンプルの塩分 = 35,  
 サンプルの  $C_T$ （平衡にする前） = 2050  $\mu\text{mol kg-soln}^{-1}$ ,  
 平衡圧 = 995 mbar (99.5 kPa),  
 平衡温度 = 20°C,  
 サンプルの  $x(\text{CO}_2)$  測定値 = 350  $\times 10^{-6}$ .

式(4)から、ヘッドスペースについては

$$\begin{aligned}\Delta n(\text{CO}_2) &= \frac{(750 \times 10^{-6} - 350 \times 10^{-6}) \times 45 \times 10^{-6} \times 99500}{8.31447 \times 298.15} \\ &= 7.225 \times 10^{-7} \text{ mol},\end{aligned}$$

配管やポンプ内に残っているガスについては、

$$\begin{aligned}\Delta n(\text{CO}_2) &= \frac{(535 \times 10^{-6} - 350 \times 10^{-6}) \times 13 \times 10^{-6} \times 99500}{8.31447 \times 298.15} \\ &= 9.653 \times 10^{-7} \text{ mol}.\end{aligned}$$

したがって、塩分 35、水温 20°C、海水密度 1024.76  $\text{kg m}^{-3}$  では、式(5)から

$$\Delta C_T = \frac{7.225 \times 10^{-7} + 9.653 \times 10^{-8}}{1024.76 \times (525 - 45) \times 10^{-6}} = 1.665 \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1},$$

そして

$$C_T(\text{平衡後}) = 2050 + 1.665 = 2051.67 \mu\text{mol kg}^{-1}.$$

サンプルの全アルカリ度( $A_T$ )は、この値と平衡後の  $p(\text{CO}_2)$  の値から計算する（脚注 5）。

$p(\text{CO}_2) = (350 \times 10^{-6}) \times (99.5/101.325) = 343.7 \mu\text{atm}$  and  $C_T = 2051.67 \mu\text{mol kg}^{-1}$  なので、2章の附録の各式と5章の熱力学データを使って<sup>8</sup>、

$$A_T = 2348.21 \mu\text{mol kg}^{-1}.$$

平衡になる前のサンプルの  $p(\text{CO}_2)$  は、この  $A_T$  の値と  $C_T = 2050 \mu\text{mol kg}^{-1}$  から（そしてもう一度2章の附録の各式と5章の熱力学データを使って）

$$p(\text{CO}_2) = 341.0 \mu\text{atm}$$

となる。

## 9. 品質保証

分析品質管理の一般的な原理については、3章を参照のこと。

<sup>8</sup>  $f(\text{CO}_2) \approx p(\text{CO}_2)$  と仮定するなら、 $A_T = 2347.35 \mu\text{mol kg}^{-1}$  と計算される。

### 9.1 ガスクロマトグラフの応答の安定性

ガスクロマトグラフの性能は、ほぼ一定量の  $\text{CO}_2$  標準ガスの注入に対して、装置のどんな顕著な応答の変化も見えない形で示す品質管理図 (SOP22) によって監視することができる。

3本の標準ガスのピーク面積の絶対値 (一定の気圧と温度に規格化した値) を時間に対してプロットし、2%を超えるような偏りがないか調べる。装置の機能を素早くチェックするため、応答関数の係数  $a_0, a_1, a_2$  の値を、個々の分析の  $p(\text{CO}_2)$  の計算値と合わせて表示させるとよい。

### 9.2 平衡になったサンプルの再現性

同じサンプルを分析した時、それらの分析結果は0.25%以内で一致すべきである。これを調べることで、平衡システムの性能が悪化していないかどうか、すぐに分かる。それぞれの一連の分析の中の一部が基準を満たしていなければ、それを管理図に記入し、そうした事象が顕著に増えていないかどうか調べるべきである。システムのふたつの平衡器の機能をさらにチェックするため、時々同じ採水器から2本のサンプルを採取し、ふたつの平衡器でそれぞれ分析するとよい。それらの補正值の差が0.5%を超えたら懸念材料となる。

## 10. 文献

- Chipman, D.W., Takahashi, T., Breger, D. and Sutherland, S.C. 1992. Investigation of carbon dioxide in the South Atlantic and Northern Weddell Sea areas (WOCE sections A-12 and A-21) during the Meteor Expedition 11/5, January–March, 1990. Lamont-Doherty Geological Observatory of Columbia University. Final technical report for Grant No. DE-FG02-90ER60943.
- Wanninkhof, R. and Thoning, K. 1993. Measurement of fugacity of  $\text{CO}_2$  in surface water using continuous and discrete methods. *Mar. Chem.* **44**: 189–204.
- Weiss, R.F. 1981. Determinations of carbon dioxide and methane by dual catalyst flame ionization chromatography and nitrous oxide by electron capture chromatography. *J.Chromatogr. Sci.* **19**: 611–616.

## 附録

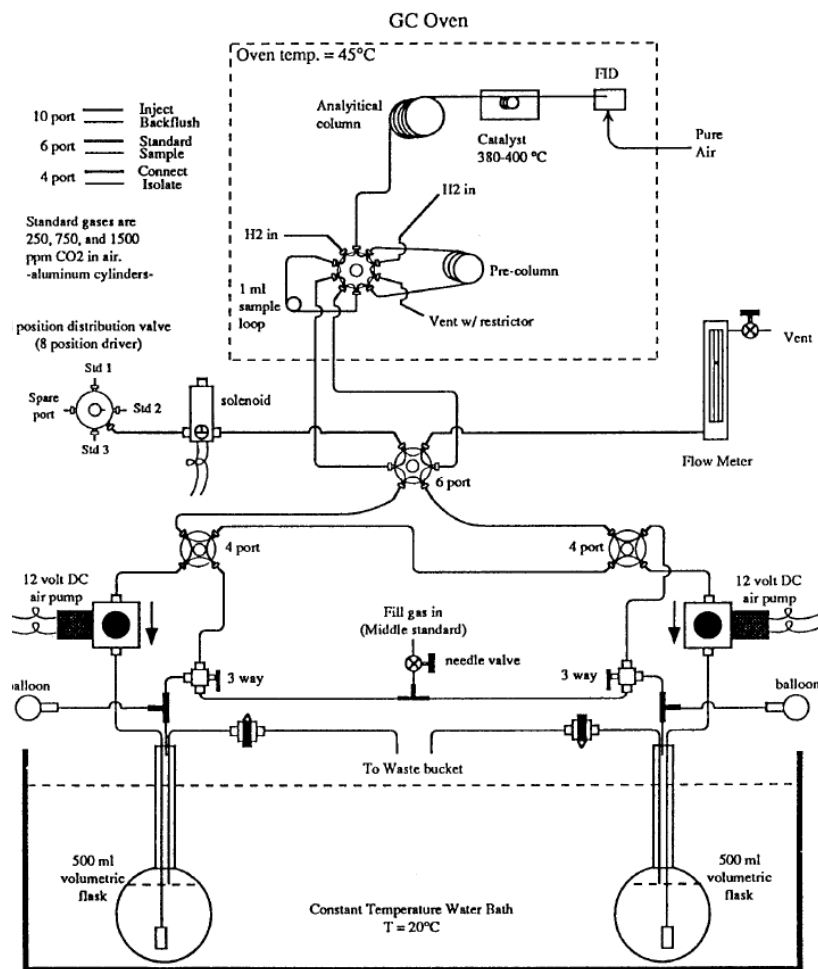


図1 個別採水サンプルの  $p(\text{CO}_2)$  平衡用のガス-水平衡器とガスクロマトグラフィーシステム(Chipman et al., 1992).