

# SOP 1

## 海洋の炭酸系パラメーターを測定するための採水

### 1. 範囲と適用分野

この標準操作手順書では、4つの炭酸系パラメーター（全炭酸濃度、全アルカリ度、pH、CO<sub>2</sub>フガシティ）の測定に適したサンプルを、ニスキン採水器やそのほかの採水器から採取する方法について述べる。

### 2. 原理

大気とのガス交換を最小限に抑えながら、海水サンプルをきれいなガラス容器に採取する（注：大気とのCO<sub>2</sub>交換が炭酸系パラメーターの測定値に及ぼす影響の度合いは、CO<sub>2</sub>フガシティ( $f(\text{CO}_2)$ )のようにとっても敏感なものから、全アルカリ度のよう影響を受けないものまで、さまざまである）。生物活動を抑えるために、採取したサンプルに塩化水銀溶液を添加したあと、大気とのCO<sub>2</sub>交換や水蒸気交換を防ぐために採水容器を密閉する。

### 3. 器具

どのパラメーターを測定するかによって採水容器は異なるが、基本的な概念はどれを測定するときも同じである。一般的には、柔軟なプラスチックのチューブ、栓付きのきれいなガラス製サンプル瓶<sup>1</sup>、塩化水銀(II)を添加するなら塩化水銀溶液用の容器とディスペンサー、そして個々のサンプルをいつ、どこで採取したかを記録する採水記録が必要である。

#### 3.1 採水チューブ

ニスキン採水器からサンプル容器に採水するときは、タイゴン®チューブを使う。しかし、溶存有機炭素の分析サンプルを同じニスキン採水器から採水するときは、タイゴンチューブによる汚染を防ぐために、シリコンチューブを使う必要があるだ

<sup>1</sup> マッフル炉内で強熱すれば、容器に付着している有機炭素や微生物を除去できる。容器を1N塩酸に浸す方法もあるが、容器内に残った酸をしっかりと洗い流すよう注意しなければならない。

ろう。採水チューブをきれいな海水に少なくとも 1 日間浸しておくことで、採水するときにチューブ内の泡の発生を抑えることができる。

### 3.2 サンプル容器

どんなサンプル容器を使用するかは、測定するパラメーターに応じて決まる。CO<sub>2</sub> フガシティの測定では、サンプル容器をそのまま測定にかけるので、予め容量を検定しておいた 500 cm<sup>3</sup> メスフラスコ(プラスチックの円錐形ライナーを内装したスクリュウキャップ付きのもの)に採取するのが通例である。pH 測定でも、サンプル容器をそのまま測定にかけるのが一般的である。分光光度法による pH 測定では、光路長 10cm の光学セルに採水し、ヘッドスペースができない(空気が入らない)ようにテフロンキャップで密閉する。全炭酸濃度や全アルカリ度の測定には、サンプルの保管期間が短いか長いかにかかわらず、Schott Duran®のような高品質のホウケイ酸ガラス(膨張係数が  $32 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ )の試薬瓶を使用するとよい。ガラス瓶は共通摺合せ栓付きの瓶を使用し、これにグリースを塗布して、クリップや輪ゴムなどで栓を瓶に押し付けて密栓する。密栓ができるのなら、別の方法でもかまわない<sup>2</sup>。

### 3.3 水銀ディスペンサー

CO<sub>2</sub> フガシティや全炭酸濃度の測定サンプルは、採水後、直ちに塩化水銀溶液を添加して生物活動を止める。全アルカリ度測定用のサンプルにも塩化水銀溶液が添加されてきたが、外洋で採取したサンプルを室温で暗所にて保管し、12 時間以内に測定するなら、塩化水銀を添加する必要はなさそうなことが、試験結果から示唆されている。pH 測定では、測定に使用するサンプル量が比較的少なく、またサンプルはたいいてい採取後直ちに測定にかけられるため、サンプルに塩化水銀溶液を添加しないのがふつうである。塩化水銀溶液の添加には、適当な容量のエッペンドルフピペットを使うが、サンプル採取場所の近くに置くことができるリピペッターを使えば、もっと便利かもしれない。安全のため、これらの器具はすべて適切に表示しなければならない。

## 4. 試薬類

### 4.1 塩化水銀溶液

CO<sub>2</sub> フガシティや全炭酸濃度(場合によっては全アルカリ度)を測定するために採水した海水には、有毒な塩化水銀を添加して、サンプル容器中の CO<sub>2</sub> 量が生物活動によって変化するのを防ぐ必要がある。ふつうは脱イオン水に飽和させた塩化水銀(II)溶液を使用する。しかし、水温がとても低いと塩化水銀の結晶が析出してピペットを詰まらせることがあるので、50%飽和水溶液を 2 倍量添加する者もいる。飽和溶液の場合、標準的な添加量はサンプルの体積の 0.02~0.05%である。

<sup>2</sup> スクリューキャップ付きの瓶を使うグループもある。この方法はうまくいくようにも見えるが、十分にテストされているわけではなく、サンプル海水を長期に保管する場合には使用すべきではない。

## 4.2 グリース

全炭酸濃度や全アルカリ度の分析サンプルは、ふつうは共通摺合せ栓付きのホウケイ酸ガラス瓶に採水する。気密を保つため、摺合せ栓にはグリースを塗る。この目的にはアピエゾン® グリース L が適していることが分かっている。他のグリースでもかまわないかもしれない。ニスキン採水器にグリースが付着すると他の要素の測定に支障が出るので、付着させないように注意する。

## 5. 手順

### 5.1 はじめに

海洋観測の現場でニスキン採水器（または他の採水器）から海水サンプルを分取するときは、採水器の栓を開けたらすぐに、しかも同じ採水器から多くの海水を採取する前に、海水を分取しなければならない。海水と空気の間で  $\text{CO}_2$  が交換すると、全アルカリ度を除くすべての炭酸系パラメーターの測定結果に影響が出る。こうした注意は、採水によって採水器内の上部にできるヘッドスペースと海水との  $\text{CO}_2$  交換を最小限に抑えるために必要なものである。他の気体成分（ヘリウム、クロロフルオロカーボン類、酸素など）の分析サンプルは、これらの気体のガス交換が  $\text{CO}_2$  より速いので、炭酸系の測定サンプルより先に採取する。しかし、炭酸系の測定サンプルは、ニスキン採水器を開栓した後、採水器内の海水残量が半分を切る前に、しかも 10 分以内の時間に採取するのが望ましい。採水は、 $\text{CO}_2$  フガシティ、pH、全炭酸濃度、全アルカリ度の順に行う。

### 5.2 採水瓶への採水手順

**採水瓶の共洗い** — 海水が採水瓶中にいくらか残っているときは、 $30\sim 50\text{cm}^3$  の海水サンプルで 2 回共洗いし、残っている海水サンプルを完全に洗い流すこと。

**採水瓶への充填** — ニスキン採水器の採水口に採水チューブをつなげて、海水サンプルをガラス採水瓶の底から気泡が入らないようスムーズに満たしてゆく。 $\text{CO}_2$  フガシティ、pH、全炭酸濃度の測定サンプルについては、採水瓶に海水を注入する前に、採水チューブの中の気泡を完全に除去しておくことが大切である。採水瓶の容量の少なくとも半分、できれば容量と同程度の海水サンプルを採水瓶からオーバーフローさせる<sup>3</sup>。

**ヘッドスペースの調整** — 冷たい海水が温まって膨張することを考慮し（附録を参照）、採水瓶の容量の 1% ほど ( $250\text{cm}^3$  の瓶なら  $2.5\text{cm}^3$ ) をヘッドスペース（海水を満たさない部分）として残しておく。これには、採水チューブを折り曲げて流れを止めてから瓶から抜く方法や、プラスチックピペットで採水瓶から海水を吸い出す方法がある。なお、pH 測定サンプルにはヘッドスペースを作ってはならない。

<sup>3</sup> オーバーフローさせる海水の量は、採水瓶に海水を満たすのにかかる時間から概算できる。その時間の 1.5 倍だけ海水を流せばよい。

**塩化水銀添加** — 塩化水銀(II)を海水サンプルに添加する。飽和水溶液をサンプルの体積の少なくとも 0.02% 添加するとよい。サンプル量が 250cm<sup>3</sup> なら、飽和塩化水銀(II)溶液を 0.05cm<sup>3</sup> (50 μl) 添加する (50% 飽和溶液なら 0.10 cm<sup>3</sup> (100 μl))。多くても体積の 0.1% か、全炭酸濃度や CO<sub>2</sub> フガシティの測定精度より小さい比率とする。

**採水瓶の密閉** — 気密を保つために採水瓶を注意深く密閉する。共通摺合せ栓にグリースを塗って密閉する場合は<sup>4</sup>、瓶本体の摺り部分に付着している余分な水をふき取った後、完全に栓をする。最後に栓をひねってグリースの間から空気を絞り出し、密閉する。

**最後に、しっかり栓をする** — 輪ゴムなどで栓をしっかり固定する。そして瓶を何回か倒立させてしっかりと振り、塩化水銀溶液を海水サンプル中によく拡散させる。

### 5.3 サンプルの保存

測定を始めるまでの間、サンプルを冷暗所で保管する。冷蔵庫で保管することが望ましいが、凍結させてはならない。

### 5.4 サンプルについての資料作成

サンプルを採取するときに、次の情報を採水野帳に記録しなければならない。

- 採取日時：
- 採取者の氏名：
- 採水場所：観測点の明確な名前、キャスト番号、海水を分取した採水器の番号
- 採水瓶記号：採水瓶に固有の番号または英数記号
- コメント：サンプル採取時の条件や問題点などの追加情報

## 6. 品質保証

サンプリング手順の質を評価するため、いくつかの採水点で、同じニスキン採水器や、できれば同じ水深で同時に閉じた二つの採水器から、二つの採水瓶にサンプルを分取すること(Duplicate sampling) が推奨される。

<sup>4</sup> 栓にグリースを(再)塗布するなら、次の方法で行うとよい：(a) 栓に付着しているグリースをティッシュペーパーで拭き取り、(b) 栓の 4 箇所に縦方向にグリースを塗布する。グリースは、4 か所それぞれに、栓の摺り合せ部分の上端から下端までの長さの 2/3 に塗布する。こうしておくとし、栓を差し込むときにグリースの間から空気が逃げるので、しっかりと密閉できる。

## 附録

### 採水瓶中にどれほど大きなヘッドスペースを残すべきか？

採水瓶中のヘッドスペースの体積は、冷たい海水サンプルの水温が室温に上がったときに（採水瓶が破裂しないように）膨張する余地を残しつつも、海水サンプルとヘッドスペースとの間のガス交換量を最小限に抑えるため、十分に小さくしておく必要がある。容器の密閉方法は、海水膨張によるヘッドスペースの内圧上昇を押さえるのに適したものでなければならない。

ある一定質量の海水の体積変化は、海水の密度変化と、採水瓶の膨張による容積変化から計算できる。水温が 0°C から 40°C の範囲で変化すると、体積はおよそ 1% の範囲で変化する。（ホウケイ酸ガラス製の容器では、この温度範囲における容積変化はわずか 0.04% に過ぎない）。こうした膨張のうち 1/3 は海水温が 0°C から 20°C に上がったときに起き、残りの 2/3 は 20°C から 40°C に上がった時に起きる。

温度が  $t_1$  から  $t_2$  に上昇したときの容器内のヘッドスペースの気圧は、次の各条件を考慮することで計算できる。

- 採水瓶中の海水の膨張
- 窒素、酸素、アルゴンといった気体の溶解度の変化
- 気相の熱膨張
- 気相中の水蒸気圧の変化

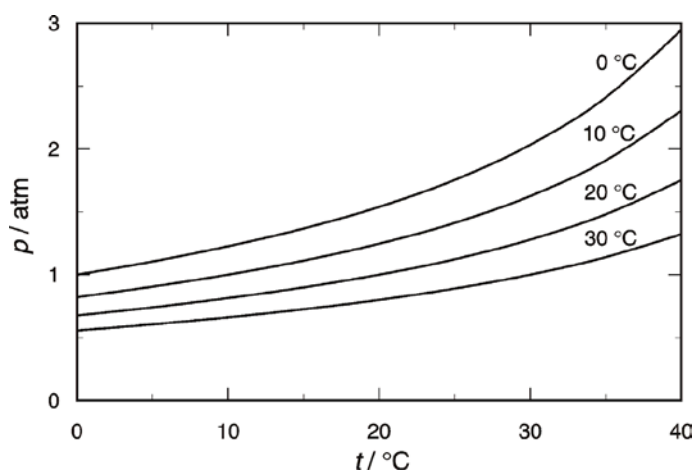


図1 ヘッドスペースが  $r=0.01$  のときの、さまざまな初期温度におけるヘッドスペース気圧と温度の関係。これらは、初期状態の温度条件下では窒素、酸素、アルゴン、水は、海水と溶解平衡の状態にあること、これらの気体は理想気体の振る舞いをする事、そして初期状態の気圧は示された各初期温度条件下で 1 気圧だったことを仮定して計算されている。

ヘッドスペース比  $r$  を、(1)式のようにヘッドスペースと海水サンプルの体積比と定義すると、

$$r = \frac{V(\text{headspace})}{V(\text{seawater})} \quad (1)$$

密閉された容器内のヘッドスペースのおよその気圧は、温度の関数として計算することができる。低温(< 10°C)のサンプルが 30°C 以上に昇温しそうな場合、ヘッドスペース比が 1% 未満なら、明らかに海水サンプルが漏れるおそれがある。しかしながら、最適なヘッドスペースの大きさを決めるには、ほかにも考慮すべき事柄がある。それはヘッドスペースとのガス交換である。このガス交換による全炭酸濃度の変化( $\Delta C_T$ )は、質量収支から(2)式で表すことができる。

$$\Delta C_T = \frac{\left\{ \frac{p(\text{CO}_2)V}{T} \right\}_{\text{initial}} - \left\{ \frac{p(\text{CO}_2)V}{T} \right\}_{\text{final}}}{R \cdot m(\text{sample})} \quad (2)$$

$p(\text{CO}_2)$  は瓶を密閉した初期条件と測定を行う最終条件それぞれにおける体積  $V$ 、温度  $T$  のヘッドスペース内の  $\text{CO}_2$  分圧を、 $R$  は気体定数を、そして  $m(\text{sample})$  はサンプルの質量を表す。

海水の水温が上がると、さまざまな気体の溶解度の減少によっていくらか補償はされるものの、海水の膨張によってヘッドスペースの体積が減少する。そのため、海水の  $\text{CO}_2$  分圧が高く、しかし容器の中であまり昇温しなければ、より多くの  $\text{CO}_2$  が海水からヘッドスペースへと失われる。そんな時でもヘッドスペース比が 0.01 未満なら  $\Delta C_T$  は  $0.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$  未満になる。

全アルカリ度測定用のサンプルを採取するときには、 $\text{CO}_2$  の増減は問題にならない。しかし、 $p(\text{CO}_2)$  を測定するときには、いわゆる「buffer factor (緩衝因子)」が作用するために、結果として  $p(\text{CO}_2)$  の相対誤差は全炭酸濃度の相対誤差のおよそ 10 倍にもなる。たとえば全炭酸濃度が  $-0.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$  変化したとき、 $\text{CO}_2$  分圧の変化はおおよそ  $-0.25\%$  になる。これは pH の  $+0.001$  の変化に相当する。

海水サンプルが 30°C かそれ以上の温度変化にさらされなければ、 $\text{CO}_2$  サンプルの採水における最適なヘッドスペースは、このようにして 1% に決まる。このことを確信できなければ、ヘッドスペースをもっと大きくとり、補正量を適切に見積もるべきである。