

# SOP 3b

## 海水中の全アルカリ度の定量 （開放型セルによる滴定）

### 1. 範囲

開放型セルを使った電位差滴定法による海水中の全アルカリ度の定量について述べる。結果は海水 1 kg あたりモル数で表わす。この方法は、主に外洋域の全アルカリ度(2000 - 2500  $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )の測定に適した方法である。沿岸域や極域ではもっと低い値に遭遇することがあるかもしれない。初期の酸添加量を減らせは、この方法はそうした低アルカリ度の範囲の測定にも適用できるだろう。

### 2. 項と定義

海水サンプルの全アルカリ度は、海水 1 kg 中のプロトン受容体（イオン強度 0、水温 25°Cにおける解離定数が  $K \leq 10^{-4.5}$  の弱酸から形成される塩基）のプロトン供与体( $K > 10^{-4.5}$  の酸)に対する過剰量と等価な水素イオンのモル数と定義される。

$$\begin{aligned} A_T = & [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots \\ & - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \end{aligned} \quad (1)$$

[ ]の各項は溶液中のこれらの溶存成分の総濃度を表し、 $[\text{H}^+]_F$ は遊離水素イオン濃度を表す。また、省略符号...は、正体が分からないか、無視できるほど濃度が低い酸や塩基を表す。外洋域では、アンモニアや硫化水素の濃度はとても低いのがふつうなので、これらの寄与は無視できるが、無酸素環境では無視できないかもしれない。

### 3. 原理

既知量の海水を開放型の滴定セルに注ぎ、塩酸によって二段階で滴定する。まず、滴定液を添加し、海水サンプルを一気に pH3.5 と 4.5 の間まで酸性化する。そして、溶液をしばらく攪拌し、発生した  $\text{CO}_2$  を溶液外に脱気する。pH がおよそ 3 になるまで滴定を続ける。塩酸は、イオン強度が海水と同程度になるように塩化ナトリウムとの混合溶液とする。こうすることで、滴定中に活量係数がほぼ一定に保たれる。

開放型のセルを使うことで、その後のデータの加工作業において、pH 3.0 から 3.5 の範囲の時に、全炭酸濃度（炭酸水素イオンの濃度）がほぼ 0 になっていると仮定できるようになる。滴定の進行状況は、pH ガラス電極／比較電極を使ってモニターする。そして、滴下した塩酸の体積と電極の起電力から、非線形最小二乗法を使って硫酸イオンやフッ化物イオンとの反応の影響を補正し、全アルカリ度を計算する。

## 4. 装置

### 4.1 サンプル量の測定

- 0.01 g の桁まで検定された 200 g の重量を測ることができる天秤<sup>1</sup>、
- 容量 125 cm<sup>3</sup> のネジロキャップ付きのプラスチック容器。

### 4.2 滴定セル一式

- 内径 2¼ インチ (~6 cm)、容量 250 cm<sup>3</sup> のジャケット付きビーカー；
- 0.01°C まで読むことができる検定済みの温度計。この温度計は、滴定の間、温度が一定に保たれていることを確認し、その後の計算に使う溶液の温度を測定するために使用する；
- ±0.05°C より高い安定性で水温を保つことができる恒温槽；
- マグネティックスターラーと ~4 cm × 0.8 cm の攪拌子；
- ビュレットチップ、電極、温度計のホルダー。

### 4.3 起電力測定システム一式

- 0.00001V まで読み取ることができるデジタル電圧計；
- 高インピーダンスの電圧フォロアーアンプシステム。このシステムは、複合 pH ガラス電極/比較電極の起電力を緩衝し、デジタル電圧計で正確に測定するために使用する<sup>2</sup>；
- 複合 pH ガラス電極/比較電極<sup>3,4</sup>。

<sup>1</sup> 船上では天秤を使って秤量できないので、代わりに容積に頼る方法が使われる。たとえば、適切に検定されたウォータージャケット付きのピペットである。

<sup>2</sup> Burr-Brown(#9323)から手に入れることができるオペレーショナルアンプをもとにして特注したアンプは、要求に見合う性能がある。デジタル pH メーター(±0.1 mV) をデジタル電圧計と電圧フォロアーアンプの代わりに使ってもよいが、測定精度は劣る。

<sup>3</sup> pH 電極の性能は高品質の結果を得るにはとても良い。新しい電極の性能は、海水の標準物質の全アルカリ度を測定することで評価できる。測定値が認証値と一致しなければ、新しい電極を交換する必要があるかもしれない。

<sup>4</sup> Radiometer モデル PHC2402 (#945-50) を BNC アダプターへの Type 7 (Radiometer #617-801)と使えば、電圧フォロアーアンプに繋ぐことができる。

#### 4.4 ビュレット一式

- Metrohm Dosimat® モデル 665 ビュレットベース キーパッド付き；
- Metrohm Dosimat® 5 cm ビュレット交換ユニット；
- Metrohm Dosimat® 拡散防止チップ；
- 0.1°Cまで読み取ることができる検定済みデジタル温度計（酸の温度の測定に使用）。

最高品質の結果を得るには、再現性がとても高いビュレット( $\pm 0.001 \text{ cm}^3$ ) を使う必要がある。ここで紹介したビュレットなら、とても高い再現性を実現できるが、必ずしも精確ではないので、ビュレットシステムは使用前に検定しなければならない。

#### 4.5 二酸化炭素を除去するための気流

- 毎分およそ  $100 \text{ cm}^3$  に流速を調整できるポンプ；
- ガスの流速（およそ  $100 \text{ cm}^3$ ）を示す流用計（フローメーター）；
- セル内のバブラーへのチューブ。

#### 4.6 その他

##### 4.6.1 サンプル移送器具

この装置は、グリースを塗った摺りガラスジョイント付きの瓶から秤量瓶へ、グリースを送って汚すことなくサンプルだけを分注できるように設計されている。私たちが使っているシステムには、2本の硬いプラスチックチューブを通したラバー栓(#8-9)がある。ラバー栓はサンプル瓶に金属製クランプでしっかり固定されている。チューブのうち一本は、 $500 \text{ cm}^3$  のサンプル瓶の底に届くように十分に長く、もう一本は栓の下から  $0.6 \text{ cm}$  ほど突き出ている。短いチューブは  $50 \text{ cm}$  ほどのタイゴン®チューブを介してラバー球に繋ぎ、システムを加圧するために使う。もう一つのチューブは、タイゴン®チューブ (~ $45 \text{ cm}$ ) に繋ぎ、ピンチクランプで閉じる。このチューブは、サンプルの分注に使う。

##### 4.6.2 廃液溜め

### 5. 試薬類

- 塩酸の濃度が約  $0.1 \text{ mol kg}^{-1}$ 、塩化ナトリウムの濃度が  $0.6 \text{ mol kg}^{-1}$  の標定済み滴定液<sup>5</sup>、
- ミリ Q 脱イオン水の洗瓶、
- キムワイブ®。

<sup>5</sup> 滴定溶液の塩酸は、電量滴定によって  $\pm 0.02\%$  より高い精確さで標定する。また、この滴定液の密度を温度の関数として  $\pm 0.02\%$  より高い精確さで知らなければならない。

## 6. 手順

### 6.1 装置のセットアップ

装置を図 1 のように組み立てる。

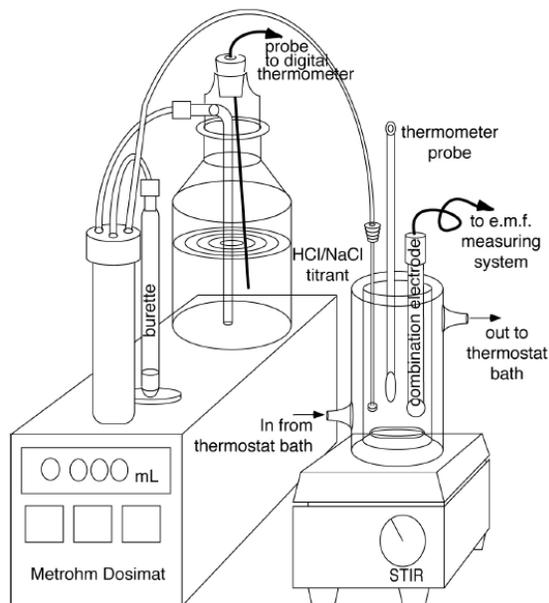


図 1 開放セル型 アルカリ度測定装置の組み立て

**6.1.1** 装置を図 1 のように組み立てる。Dosimat<sup>®</sup>のガラス部品類や配管を組むときには、特に注意が必要である。接続部分はすべて指でしっかり締める。しかし、締めすぎないように。もっとも一般的な液漏れや泡立ちの原因は、ネジ山の壊れとガラスのかけである。

**6.1.2** 恒温槽を 25°C にセットする。

**6.1.3** 塩酸滴定液をよく混合して、温度と組成を均一にする。

**6.1.4** Dosimat<sup>®</sup>のビュレットと配管の中を滴定液で完全に置換し、内部に気泡が残っていないことを確かめる。

### 6.2 滴定のセットアップ<sup>6</sup>

**6.2.1** サンプル瓶中のサンプルをよく振り混ぜる。栓を外し、キムワイプでグリースをできるだけ拭き取る。サンプル移送器具(4.6)の長いチューブを乾かし、

<sup>6</sup> システムを数時間以上にわたって使用しないときは、pH 複合電極をコンディショニング（良い動作性能を保つ操作）する必要がある。単に、データを取る必要のない 1~2 サンプルを滴定すればよい。（この 1 回目の測定では、しばしば正しい測定値より少し低い値が出る）

サンプル瓶に挿入し、金属クランプでしっかり固定する。瓶を加圧し、およそ 20 cm<sup>3</sup> の海水サンプルで配管を洗い流す。

- 6.2.2 125 cm<sup>3</sup> のプラスチックボトルにサンプルを注ぎ、しっかりキャップをした後、重さを測る。重さを 0.01 g の桁まで記録する。
- 6.2.3 攪拌子を入れたきれいな 250 cm<sup>3</sup> のジャケット付きビーカーに、サンプルを注意深く注ぎ入れる。
- 6.2.4 プラスチックボトルにキャップをして、空のボトルの重さを測る。重さの差から、測定に使うサンプルの重さを計算する。
- 6.2.5 攪拌を始める。
- 6.2.6 ホルダー一式をビーカーの上にセットし、4つのパーツを十分に、ただし攪拌子の回転を妨げないように、サンプルに浸す。

### 6.3 滴定の手順

- 6.3.1 ゆっくり攪拌しながら、サンプルの pH が 3.5 より少し高くなる (~ 3 cm<sup>3</sup>)<sup>7</sup> まで塩酸を滴下する。
- 6.3.2 サンプルがよくかき攪拌されるように、しかし液がはねない程度に、攪拌速度を上げる。
- 6.3.3 酸性化したサンプルを攪拌したまま少なくとも 6 分間放置して CO<sub>2</sub> を出す。
- 6.3.4 塩酸を 0.05 cm<sup>3</sup> ずつ滴下しながら、サンプルの pH がおよそ 3.0 になるまで (~ 20 滴) 滴定する。滴下するたびに、滴下した塩酸の総量を 0.001 cm<sup>3</sup>、起電力を 0.0001V、サンプルの温度を 0.01°C の単位まで記録する。

### 6.4 それぞれのサンプルの滴定後の洗浄

- 6.4.1 滴定が終わったら、ホルダー一式をビーカーから外し、廃液溜めの上に置く。
- 6.4.2 直前のサンプルの滴定に使った酸をビュレットから廃液だめに排出し、ビュレットを酸で満たし直す<sup>8</sup>。ビュレットや配管の中に気泡が発生するのを防ぐため、ビュレットに酸を導入するときは、塩酸が入ったボトルに通気する。
- 6.4.3 塩酸の温度を 0.1°C 単位で記録する。
- 6.4.4 酸滴下用のチップ、電極、温度計を洗瓶の水でよく洗い、キムワイプでそっと拭き取る。
- 6.4.5 測定が終わったサンプルを廃液だめに捨て、ビーカーと攪拌子を洗瓶で 3 回洗う。ビーカーに残っている水や攪拌子についている水をキムワイプでよく拭き取り、攪拌子をビーカーに戻す。

<sup>7</sup> 塩酸の添加量は、サンプルのおよそのアルカリ度に依存する。ふつうは、初めに添加する塩酸の量を計算できるぐらいには分かっている。

<sup>8</sup> ビュレットの塩酸をサンプルごとに排出して満たし直す作業は、用心のための作業であって、必ずしも行われているわけではない。これは、ビュレットチップの中の塩酸が、サンプルで汚染されて濃度が増えることを防ぐための作業である。

### 6.5 システムの保管のための洗浄

夜間などに装置をしばらく動かさないときは、最後に滴定した溶液に、ビュレットチップ、温度計、電極を浸したままにしておく。サンプルの測定を 2 日かそれ以上の間、行わないなら、以下に述べるように装置を洗浄する。

- 6.5.1 きれいに洗って乾かしたビーカーや攪拌子に埃がつかないように、カバーをかける。
- 6.5.2 塩酸の瓶を外し、グリースを少し塗った摺り合せ栓で密閉する。
- 6.5.3 塩酸が入った瓶や温度計のガラス部品をミリ Q 水で良く洗い、埃がつかない場所で乾かす。
- 6.5.4 ビュレットに空気を満たす。
- 6.5.5 ビュレットとプランジャーを外して、ミリ Q 水でよく洗う。
- 6.5.6 ビュレットをセットし直し、5 cm<sup>3</sup>の水を分注して配管に残っている酸を洗い流す。
- 6.5.7 ビュレットに再充填するとき、導入部へのフレキシブルチューブの先端をミリ Q 水が入ったビーカーに入れ、ビュレットにミリ Q 水を満たす。
- 6.5.8 もう一度 5 cm<sup>3</sup>分注し、ビュレットにミリ Q 水を充填し、酸をすべて洗い流す。
- 6.5.9 最後に、ビュレットに空気を入れ、配管に残っている液体を一掃する。
- 6.5.10 ビュレットの配管を外し、埃がつかない場所で乾かす。
- 6.5.11 酸チップの外側を洗い、試験管ホルダーに置く。
- 6.5.12 Domimat<sup>®</sup>バルブとすべての配管にプラスチックバッグでカバーをかける。
- 6.5.13 電極を洗い、内部液補充口にキャップをし、適切な保存液に浸して、気密性のある容器に入れる。
- 6.5.14 すべての装置の電源を切る。

---

<sup>9</sup> Domimat<sup>®</sup>ボトルとともに提供されるテフロン<sup>®</sup>ライナー付きネジロキャップも使用できるだろう。

## 7. 計算と結果の表現

### 7.1 はじめに

滴定データは、Excel®のスプレッドシートを使って演算処理することができる。pH が 3.0 から 3.5 の点に対して非線形最小二乗法を適用し、当量点を決定する。海水サンプルのデータ処理では、全炭酸濃度がゼロになっていると仮定する。そして、硫酸やフッ酸の生成について補正する。

### 7.2 基本式の誘導

全アルカリ度を定義した式を使って、この当量点に対応するプロトン（水素イオン）の条件を特定する：

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

（微量な化学種や特定されていない化学種の存在はこの式では、考慮されていないことに注意） 滴定の各点で、水素イオンの総濃度（このプロトン条件に対する）は、式(3)で表される。

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

したがって、溶液中の初めの水素イオン濃度は、全アルカリ度の負の値と等しくなる。濃度  $C$  (mol kg<sup>-1</sup>) で質量  $m$  の酸<sup>10</sup>が、質量  $m_0$  のサンプルに添加されると、

$$C_{\text{H}} = \frac{-m_0 A_{\text{T}} + m C}{m_0 + m}. \quad (4)$$

式(4)に式(3)を代入すると式(5)が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{-m_0 A_{\text{T}} + m C}{m_0 + m} = & [\text{H}^+]_{\text{F}} + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HCO}_3^-] \\ & - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-] - [\text{HPO}_4^{2-}] \\ & - 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{NH}_3] - [\text{HS}^-]. \end{aligned} \quad (5)$$

式(5)は計算の基礎となる式である；しかし 3.0 – 3.5 の範囲の pH データだけを使うので、また、酸との反応で発生した CO<sub>2</sub> は空気中に逃散するので、式(5)の中の項のほとんどは無視できる(Dickson et al., 2003)。したがって、式(5)は式(6)に簡略化することができる。

<sup>10</sup> 酸は体積を測って添加するのがふつうである。その密度は正確に知ることができる。この手順では、酸の温度を注意深く監視し、実験室で測定された温度と密度の関係から、酸の密度を計算する。

$$\frac{-m_0 A_T + mC}{m_0 + m} \approx [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] . \quad (6)$$

### 7.3 計算手順<sup>11</sup>

式(6)に基づき、滴定データと非線形最小二乗法を使って全アルカリ度を計算する。まずはじめに、手ごろな  $A_T$  と  $E^\circ$  の値から始めて、計算が収束することを確認する必要があります。簡単な Gran 法をこの目的に使う。式(6)は式(7)に近似できる。

$$\frac{-m_0 A_T + mC}{m_0 + m} \approx [\text{H}^+] = \exp\left(\frac{E - E^\circ}{RT/F}\right) = k \exp\left(\frac{E}{RT/F}\right) \quad (7)$$

$[\text{H}^+]$  は、式(8)で定義される総水素イオン濃度である<sup>12</sup>。

$$[\text{H}^+] = [\text{H}^+]_F (1 + S_T/K_S) \approx [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] . \quad (8)$$

$S_T$  は硫酸の総濃度、 $K_S$  は  $[\text{HSO}_4^-]$  の酸解離定数である。式(7)は Gran 関数に書き換えることができる。

$$F_1 = (m_0 + m) \exp\left(\frac{E}{RT/F}\right) . \quad (9)$$

この関数は  $m$  と直線関係にあり、 $A_T = mC/m_0$  においてゼロとなる。したがって、 $F_1$  を  $m$  に対して線形最小二乗して  $F_1$  がゼロになる点を求め、そこから  $A_T$  を求めることができる。

こうして  $A_T$  を見積もることができれば、式(7)は個々の滴定点の  $E^\circ$  を求めるための式(10)に変形できる。

$$E^\circ = E - \left(\frac{RT}{F}\right) \ln\left(\frac{-m_0 A_T + mC}{m_0 + m}\right) . \quad (10)$$

これらの値を平均し、 $E^\circ$  の初期値を求める。

次に、非線形最小二乗法によって  $A_T$  と  $E^\circ$  の数値を精緻化する。しかし  $E^\circ$  を直接調整するより、式(11)の乗数を定義すると便利である。

$$f = [\text{H}^+]/[\text{H}'] \quad (11)$$

$[\text{H}']$  の推定値は、 $E^\circ$  の初期値から計算できる。

$$[\text{H}'] = \exp\left(\frac{E - E^\circ}{RT/F}\right) , \quad (12)$$

<sup>11</sup>  $R$  と  $F$  の数値、酸解離定数  $K_S$  と  $K_F$  の算出に使う関数、そして総濃度  $S_T$  と  $F_T$  の表現は、2 章と 5 章に示す。

<sup>12</sup> (7)・(8)を(6)と比べると、 $[\text{HF}]$ 項がこの計算の初期段階では無視されていることが分かる。しかし、非線形最小二乗計算では、この項が含まれている。

すなわち、 $E^\circ$ の誤差（この初期値と真値の差）は水素イオン濃度の係数  $f$  に現れ、この項は最小二乗法の計算で調節されていく（ $E^\circ$ の値を直に調節するのではなく）。

したがって、式(6)は式(13)に書き換えることができる。

$$A_T + \left( \frac{S_T}{1 + K_S Z / (f[\text{H}'])} \right) + \left( \frac{F_T}{1 + K_F Z / (f[\text{H}'])} \right) + \left( \frac{m_0 + m}{m_0} \right) \left( \frac{f[\text{H}']}{Z} \right) - \left( \frac{m}{m_0} \right) C = 0 \quad (13)$$

$F_T$ は、フッ化物の総濃度、 $K_F$ はフッ化水素 HF の酸解離定数である。この式の中で、積  $f[\text{H}']$  は総水素イオン濃度を表し、 $Z = (1 + S_T/K_S)$  とすると、 $f[\text{H}']/Z$  は遊離水素イオン濃度を表す。したがって、

$$[\text{H}^+]_F = [\text{H}^+] / (1 + S_T/K_S) \quad (14)$$

である。この方法は見ためは厄介だが、計算は  $K_S$  の誤差に本質的に依存しない。

実際のデータフィッティングは、非線形最小二乗のルーチンを使って実行する。式(13)は、残差ベクトル（左辺が 0 と異なる度合）の定義に使用し、ソフトウェアは、変数  $f$  と  $A_T$  を調整することで、これらの残差平方和を最小化する。この計算過程において、処理されるデータの最初と最後の滴定点が、それから計算される pH の値がそれぞれ 3.5 と 3.0 に最も近い点であることを確認するように、注意しなければならない。この領域の外にある点は計算から除外する。

pH 領域の選択は、次の理由から適切といえる。もし炭酸水素イオンがまだいくらか溶けていたとしても、その濃度 ( $< 0.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ) は、pH が最も高い 3.5 でも無視できる濃度であり、もっと低い pH ではなおさらである。さらに、pH セルの液間電位差は水素イオン濃度の関数 ( $\sim 30 \text{ mV/mol-H}^+ \text{ kg}^{-1}$ ) なので、pH が 3.0 より低いとき、単純なネルンストの式はもはや適用できない。 $K_S$  の不確かさの影響も低 pH ではより大きな問題となる。

## 7.4 計算例

海水サンプルの滴定データの完全なセットの例を、 $A_T$  と  $E^\circ$  の計算値と合わせて提供する。

### サンプル情報

海水質量 140.32 g  
塩分 33.923

### 塩酸滴定液の情報

濃度 0.10046 mol kg-soln<sup>-1</sup>  
密度 1.02393 g cm<sup>-3</sup>

滴定温度

24.25°C

## 滴定値

$V / \text{cm}^3$	$E / \text{V}$
3.500	0.18607
3.550	0.18893
3.600	0.19150
3.650	0.19384
3.700	0.19601
3.750	0.19800
3.800	0.19986
3.850	0.20159
3.900	0.20321
3.950	0.20473
4.000	0.20617
4.050	0.20753
4.100	0.20880
4.150	0.21002
4.200	0.21120
4.250	0.21233
4.300	0.21341
4.350	0.21446
4.400	0.21545
4.450	0.21641
4.500	0.21732
4.550	0.21820*

## 滴定結果

$$A_T = 2260.06 \mu\text{mol kg-soln}^{-1}$$

$$E^\circ = 0.394401 \text{ V}$$

アステリスク\*でマークした点は、pHの計算値が3.0–3.5の範囲を超えたので、最終的なデータ処理からは除外した。

さらに精確を期すなら、元の海水サンプルの全アルカリ度の値に、サンプルを採取したときに添加した塩化水銀溶液による微小な希釈効果を補正する必要があるだろう<sup>13</sup>。

$$A_T = 1.0002 A_T' \quad (15)$$

## 8. 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。

### 8.1 管理限界の目標

#### 8.1.1 はじめに

以下に概要を述べるさまざまな管理限界は、測定結果の精確さと精度が、標準物質の値の認証に適していることを確認するために必要である。これらの要求に適う

<sup>13</sup> 1.0002 の値は、サンプルに飽和塩化水銀溶液を 0.02% の体積比で添加したと仮定したときの値である。50% 飽和溶液をサンプルの保存に使用したなら、補正係数は 1.0004 である。

目標値は、精度（標準偏差）が  $1 \mu\text{mol kg}^{-1}$  より高く、全体のバイアスが  $2 \mu\text{mol kg}^{-1}$  未満である。

### 8.1.2 個々の滴定値の品質

サンプル個々の滴定において、データの品質は、 $E^\circ$  の最終値の標準偏差( $s(E^\circ)$ )を調べることで評価できる。ここで使用する装置 ( $E$  を  $0.01\text{mV}$  以内で測定できる装置) では、ふつう  $0.04 \text{ mV}$  未満である。

### 8.1.3 海水標準の分析

認証標準物質の測定を定期的に行う<sup>14</sup>。X 管理図に結果をプロットする。予想される標準偏差は  $1 \mu\text{mol kg-soln}^{-1}$  かそれ未満である<sup>15</sup>。

### 8.1.4 重複測定 (duplicate analyses)

個々のサンプルや認証標準物質の分析は、2 回ずつ繰り返し行う。個々の一対の分析結果の差を R 管理図にプロットする。予想される標準偏差は  $0.5 \mu\text{mol kg-soln}^{-1}$  程度である<sup>15</sup>。

## 8.2 装置の較正

ここで使用しているさまざまな器具類の較正值を（突然の変化があれば、その影響は管理図に現れるはずだが）、少なくとも年に 1 回は確かめる。

## 9. 文献

- 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**: 609–623.
- Dickson, A.G., Afghan, J.D. and Anderson, G.C. 2003. Reference materials for oceanic CO<sub>2</sub> analysis: a method for the certification of total alkalinity. *Mar. Chem.* **80**: 185–197.
- Gran, G. 1952. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* **77**: 661–670.
- Jones, F.E. and Harris, G.L. 1992. ITS-90 density of water formulation for volumetric standards calibration. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **97**: 335–340.

<sup>14</sup> 標準物質は、カリフォルニア大学サンディエゴ校スクリプス海洋学研究所海洋物理学研究室の Andrew, G. Dickson 博士から入手できる(9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093-0244 アメリカ合衆国 (fax: 1-858-822-2919; e-mail: cp2crms@ucsd.edu)

<sup>15</sup> ある特定の日の測定に問題があるなら、たいていは電極の挙動が疑われる。

## 附録

### Dosimat® ビュレットの検定方法

#### 1. 範囲と適用分野

この手順書の目的は、Metrohm社製の Dosimat®ビュレットを、開放型セルによる全アルカリ度滴定に使うため、正確に検定することである。

#### 2. 原理

室温と温度平衡にしてから水温を測った脱イオン水を、ビュレットに満たす。その水の一部を、予め重量を測っておいたバイアルに分注し、キャップをしてもう一度重量を測る。分注された水の真の体積を水の質量と密度から計算し、使用するビュレットの「検定関数」を求めておく。

#### 3. 器具

- Metrohm Dosimat®ビュレットベース,
- Metrohm Dosimat® 5 cm 交換ビュレット,
- ネジロガラス瓶<sup>16</sup> 5 cm<sup>3</sup>、15 個,
- 0.0001g まで読み取ることができる分析用天秤,
- 0.1℃まで読み取ることができる検定済みの温度計,
- 廃液溜め。

#### 4. 試薬

- 脱イオン水 (Milli-Q® 品質)。

#### 5. 手順

5.1 Dosimat®のリザーバー容器に脱イオン水を充填し、室温に馴染ませる。

---

<sup>16</sup> ガラス容器なら申し分ないが、プラスチック容器でも、秤量時に静電気の影響を受けないように予防策をとっておけば優れた結果を得ることができる。

- 5.2 Dosimat<sup>®</sup>を組み立てる。ただし、分注チップの拡散防止部分は取り付けない。
- 5.3 温度計をリザーバーに浸す。
- 5.4 Dosimat<sup>®</sup>のビュレットに脱イオン水を何度か出し入れし、ビュレットや配管の中に気泡が出ていないかチェックする。
- 5.5 乾いたネジロガラス瓶の重さを測る。
- 5.6 ビュレットの水を廃液溜めに排出する。分注チップの先端が水面下にあることを確かめる。排出したらチップを水からゆっくり抜く。
- 5.7 水温を測り、ビュレットに水を再充填する。
- 5.8 秤量したガラス瓶に 0.05 から 5.00 cm<sup>3</sup> の間の容積の水を分注する<sup>17</sup>。分注チップの先端が、分注した水の水面下にあることを確認する。
- 5.9 チップをゆっくり抜き、瓶にキャップをしてもう一度秤量する。
- 5.10 水の分注量を変えて上の作業を繰り返す。それぞれの分注体積について、少なくとも 2 回は測定を繰り返す。

## 6. 計算と結果の表現

### 6.1 原理

容器に水を満たす前と満たした後の重量の差から、分注した水の重量を計算する。

$$w(\text{H}_2\text{O}) = w(\text{水を満たした容器}) - w(\text{空の容器}). \quad (16)$$

その水の重さに対して空気の浮力補正を行い、水の質量を計算する。

$$m(\text{H}_2\text{O}) = w(\text{H}_2\text{O}) \left[ 1 + 0.0012 \left( \frac{1}{\rho(\text{H}_2\text{O}, t)} \right) - \left( \frac{1}{\rho(\text{分銅})} \right) \right]. \quad (17)$$

分注した水の温度  $t$  における体積は、

$$V(t) = m(\text{H}_2\text{O}) / \rho(\text{H}_2\text{O}, t). \quad (18)$$

空気が飽和した水の密度は、5°C から 40°C の温度範囲において式(19)で表される。

$$\begin{aligned} \rho_w / (\text{kg m}^{-3}) = & 999.84847 + 6.337563 \times 10^{-2}(t/^\circ\text{C}) \\ & - 8.523829 \times 10^{-3}(t/^\circ\text{C})^2 + 6.943248 \times 10^{-5}(t/^\circ\text{C})^3 \\ & - 3.821216 \times 10^{-7}(t/^\circ\text{C})^4 \end{aligned} \quad (19)$$

$t$  は ITS 90<sup>18</sup> の温度である。1 万分の 1 の精確さを実現するためには、 $t$  を 0.5°C 以内の精確さで測定しなければならない。

<sup>17</sup> この手順は、ビュレットの分注体積 0.000cm<sup>3</sup> から一連の検定点を供するように設計されている。

<sup>18</sup> 温度スケール ITS90 と IPTS68 の違いは、この作業にとって重要ではない。

こうして測定した容積をビュレットディスプレイの容積表示と比較し、使用するビュレットに特有の検定関数を求める。

## 6.2 サンプル計算

次の表は我々の実験室で使っているMetrohm Dosimat<sup>®</sup>システムの検定結果の一覧である。

表 1 滴定システム 1 の検定結果 (1996年12月12日).

表示体積 $V^* / \text{cm}^3$	分注温度 $t / ^\circ\text{C}$	分注重量 $w / \text{g}$	分注体積 $V / \text{cm}^3$	体積補正 $\Delta V / \text{cm}^3$
1.000	20.9	0.9971	1.0001	0.0001
1.000	20.9	0.9957	0.9987	-0.0013
1.000	20.9	0.9971	1.0001	0.0001
2.000	20.9	1.9936	1.9997	-0.0003
2.000	20.9	1.9937	1.9998	-0.0002
3.000	20.9	2.9906	2.9997	-0.0003
3.000	21.0	2.9915	3.0007	0.0007
3.000	21.1	2.9912	3.0004	0.0004
4.000	21.1	3.9865	3.9988	-0.0012
4.000	21.1	3.9877	4.0000	0.0000
4.000	21.1	3.9877	4.0000	0.0000
4.000	21.2	3.9872	3.9996	-0.0004
5.000	21.2	4.9833	4.9988	-0.0012
5.000	21.3	4.9834	4.9990	-0.0010
3.050	21.3	3.0400	3.0495	-0.0005
0.050	21.3	0.0511	0.0513	0.0013
0.050	21.4	0.0499	0.0501	0.0001

測定した得た $\Delta V$ の値を表示体積に対してプロットし (図2)、「検定」曲線 (ふつうは表示体積 $V(\text{nominal})$ の多項式) を回帰計算で求める。

$$V = V^* [1 + aV^* + b(V^*)^2]. \quad (20)$$

表1や図2に示した測定データでは、検定関数は

$$V = V^*, \quad (21)$$

の関係と顕著な違いがないので、このビュレットにはこの関数を使う。体積の不確かさは、この検定結果のどこでも  $\pm 0.0007 \text{ cm}^3$  (残差自乗平均の平方根) である。

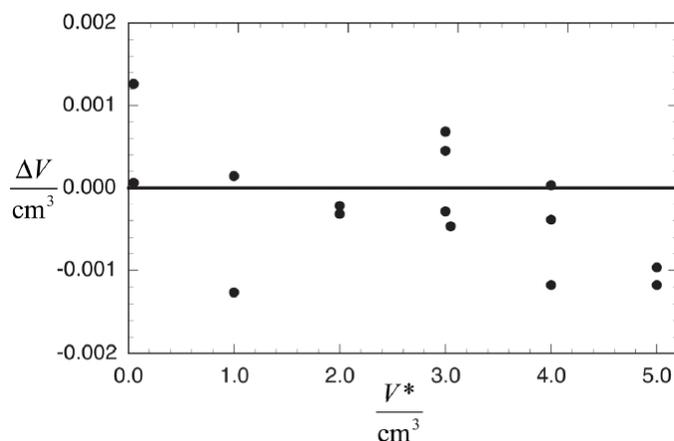


図2 滴定システム1の検定結果に関する $\Delta V = V - V^*$  対  $V^*$ のプロット (1996年12月12日)。

## 7. 品質保証

ビュレットを検定して、その後、利用するに当たっては、ビュレットのシステム全体を一貫して使い続けることが重要である。必要に応じて何か一つでも部品（特にビュレット一式やベースユニット）を交換したら、ビュレットを必ず再検定しなければならない。

新しいビュレットシステムは、初めは何度も検定を行って、検定値が安定していることを確かめなければならない。その後は、年に一度は（または何か問題がありそうなことが分かったら）再検定すべきである。