

IAPSO標準海水のバッチ間の差について

河野 健^{*1} 青山 道夫^{*2}
岡野 博文^{*1} 安藤健太郎^{*1}

IAPSOの標準海水のバッチP70, P88, P94, P114, P116, P119, P121, P123, P124, P127, P128, P129について, 比較実験を行った。P70, P88, P114を除くと, 標準海水に記載された塩分とP124を基準とした計測値との差は $-0.0006 \sim 0.0009$ PSSであった。P70, P88は, 標準海水の品質の劣化(経時変化)によると考えられる。P114については, 9本の分析による標準偏差が他の最近のバッチに比べて2~3倍と大きい。これについては今のところ, 標準海水の調製段階に何らかの原因があると考えざるを得ない。

キーワード: 標準海水, トレーサビリティ

Comparison of Some Recent Batches of IAPSO Standard Seawater

Takeshi KAWANO^{*3} Michio AOYAMA^{*4}
Hirofumi OKANO^{*3} Kentaro ANDO^{*3}

The results of IAPSO Standard Seawater comparisons are presented for batches P70, P88, P94, P114, P116, P119, P121, P123, P124, P127, P128, and P129. Except for batches P70, P88 and P114, the standard deviation (1σ) ranges from 0.1×10^{-3} to 0.3×10^{-3} in Practical Salinity Scale (PSS) and the difference between label-derived and measured salinity referred to batch P124 ranged from -0.6×10^{-3} to 0.9×10^{-3} PSS. This result is consistent with the recent results found in other laboratories. The standard deviations of batches P70 and P88 were quite large probably because of the aging effect. The standard deviation of batch P114 was twice to three times as large as other recent batches without any obvious reason, however, there may be a possibility that some sort of error occurred during the preparation of batch P114.

Key Words: Standard Seawater, traceability

* 1 海洋観測研究部

* 2 気象研究所地球化学研究部

* 3 Ocean Research Department

* 4 Meteorological Research Institute

1 はじめに

海水中の塩分 (Salinity) は、海洋学上、最も基礎となる成分の一つである。古くは、採取した海水を蒸発させ、得られた固形物の重量をはかり決められていたが、その後、海水中の塩素の量から計算されるようになった。その後、電気伝導度を基に塩分を求める方法が一般化した¹⁾²⁾。最近ではCTDの発達もあり、海水の塩分は新たに、電気伝導度を基準として定義されていて、これまでは千分率 (パーミル) で表記されていたが、単に数値のみで示されるようになった³⁾。これを実用塩分スケール (PSS: Practical Salinity Scale) という。定義式は、 $2 \leq S \leq 42$ の範囲で、

$$S = a_0 + a_1 K_{15}^{1/2} + a_2 K_{15} + a_3 K_{15}^{3/2} + a_4 K_{15}^2 + a_5 K_{15}^{5/2} \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\begin{aligned} a_0 &= 0.008 \\ a_1 &= -0.1692 \\ a_2 &= 25.3851 \\ a_3 &= 14.0941 \\ a_4 &= -7.0261 \\ a_5 &= 2.7081 \end{aligned}$$

ここで、 K_{15} は 15°C 、1 気圧における塩化カリウム標準液に対する海水資料の電気伝導度比である。塩化カリウム標準液とは 1kg 中に 32.4356g の塩化カリウムを含んだ水溶液である。海水の電気伝導度を精密に計測するには、現在のところ Guildline 社製の Autosal を用いて分析するのが一般的である。Autosal では電気伝導度そのものではなく、標準に対する電気伝導度比を計測する。任意の温度 $t^\circ\text{C}$ における電気伝導度比を R_t とすると、塩分 S は、 $S = a_0 + a_1 R_t^{1/2} + a_2 R_t + a_3 R_t^{3/2} + a_4 R_t^2 + a_5 R_t^{5/2} + \Delta S$ $\dots\dots\dots (2)$

$$\begin{aligned} \Delta S &= (t-15) / (1+k(t-15)) \times (b_0 + b_1 R_t^{1/2} + b_2 R_t \\ &\quad + b_3 R_t^{3/2} + b_4 R_t^2 + b_5 R_t^{5/2}) \\ b_0 &= 0.0005 \\ b_1 &= -0.0056 \\ b_2 &= -0.0066 \\ b_3 &= -0.0375 \\ b_4 &= 0.0636 \\ b_5 &= -0.0144 \\ k &= 0.0162 \end{aligned}$$

と表される⁴⁾。 $a_0 \sim a_5$ は式(1)と同じである。

この分析の際、定義による電気伝導度の標準は塩化カリウム溶液だが、一般的には IAPSO (International Association for the Physical Sciences of the Ocean) による標準海水 (SSW: Standard Seawater) が世界中で

広く使用されている。これは、北大西洋中央部で採水された海水を濾過、有機物分解濃度調整等の処理をした後ガラスアンプルに封入したもので⁵⁾、調整された時期およびバッチナンバーとともに、塩化カリウム溶液に対して検定された K_{15} 値が記載されている。しかし、この標準海水には、バッチ間で差があることが知られている。バッチ間の差というのは、あるバッチの標準海水を基準として、装置を標準化 (Standardize) し、他のバッチの標準海水を計測すると、記載されている K_{15} 値とは異なる値が計測されるという現象を言う。これは、違うバッチの標準海水を用いて Autosal を standardize した場合、同じ海水を計測しても、異なった計測値を出す可能性があることを意味している。近年、海洋観測研究が対象とする現象が大規模になるに従って、プロジェクトは国際的なものとなり、1つの機関の1回の観測では現象を正確にとらえられなくなってきた。また扱う現象の時間スケールも大きくなってきており、プロジェクトの期間も数年にわたるのが普通である。こういった状況で、正確かつ整合性・親和性 (トレーサビリティ) のとれたデータを取得することの重要性はますます高まっている。トレーサビリティのとれたデータを取得するために、塩分については、標準として使われている IAPSO の標準海水の品質を常にチェックし、使用した標準海水の基準とのずれ (バッチ間の差) を常に、できれば複数の機関で確認する必要がある⁶⁾。

このバッチ間の差は、Park (1964)⁷⁾、Millero et al. (1977)⁸⁾ らによって報告されてきた。Mantyla (1980)⁹⁾ は、独自に調製した塩化カリウム標準液を基準として、バッチ P29 から P84 (1959 年から 1978 年の間に調製) までの表示値と実測値の差をまとめた。そして、これは Mantyla (1987)¹⁰⁾ によってバッチ P102 (1984 年調製) まで延長された。最近では、Takatsuki et al. (1991)¹¹⁾、や Mantyla (1994)¹²⁾ によってバッチ P112 (1989 年に調製) までのバッチ間の差がまとめられている。この報告では、これら、標準海水のバッチ間の比較に新たなデータを加えるため、バッチ P70, P88, P94, P114, P116, P119, P121, P123, P124, P127, P128, P129 (1975 年から 1995 年の間に調製) についてバッチ間の差を計測したので報告する。

2 方法

IAPSO の標準海水の 12 バッチ (P70, P88, P94, P114, P116, P119, P121, P123, P124, P127, P128, P129) 合計 115 本の Double Conductivity Ratio (電気伝導度比の

2 倍の値)を、Guildline社製の研究室用塩分計Autosal 8400Bで計測した。Autosalは事前にマニュアルに従って整備した。Autosalの恒温槽の水温と気温をモニターするために、Hewlett Packard社製の水温計Model 2804A (HP2804A)をもちいた。HP2804Aには2つのクリスタルプローブが付いており、1本をAutosalの恒温槽の中に、もう1本はAutosalの脇にとりつけ、水温と室温を同時に計測した。Autosalには信号出力としてBCD出力端子がある。パーソナルコンピュータにGPIBを介して温度計をつなぎ、BCD出力端子を介してAutosalをつなぎ、水温、室温、Double Conductivity Ratioデータを自動で取得できるシステムを製作した(図1)。データ取得のプロシーダは以下の通りである。

- (1) AutosalのFunction Switchを“Read”位置にする。
- (2) 水温と室温を計測
- (3) 約5秒後にDouble Conductivity Ratioを計測開始。
- (4) Double Conductivity Ratioを31回サンプリングする。(約10秒間)
- (5) 水温と室温を計測

出力する計測データは、

- (1) 31個のDouble Conductivity Ratio の中心値(Median)
- (2) (1)から計算された塩分
- (3) 31個のDouble Conductivity Ratio から計算された塩分の標準偏差
- (4) 水温と室温の平均値

である。このシステムによって、Double Conductivity Ratioの目視による偏差を防ぐことができ、かつAutosalの状態を正確に把握できるようになった。

分析は、まず試水で、Autosalのセンサー部(Cell)を2回「とも洗い」してから行った。同じ試水で3回以上計測し、計測値の差が1万分の4の範囲に収まった場合にのみ、その平均値を、試水の計測値とした。

Autosalの恒温槽は24℃にセットした。分析の間の室温は22±0.5℃であった。標準海水のバッチP124を基準とし、AutosalをStandardizeした。装置のドリフトの有無をチェックするため、P124を周期的に計測した。また、Mantyla(1987)⁹⁾によって指摘されている「異なったセッティングによる誤差」を防ぐため、suppression dialは2.0とし、全ての計測をこのセッティングで行った。

Autosalのドリフトをチェックするために、

Substandard Seawaterを補助的に用いた。これは、太平洋西部赤道域の深層水20Lを0.45μmのポアサイズのメンブレンフィルターで濾過し、これをキュービテナー(柔らかいプラスチック製の四角い容器)に入れ、24時間以上攪拌したものである。キュービテナーは化学物質の溶出を避けるため使い古したものを使用し、保存に当たっては空気の混入がないようにした。

Autosalにはサンプル吸引ポンプを取り付け、Substandard Seawaterがキュービテナーからテフロンチューブを通して直接AutosalのCellに導かれるようにした。

3 結果

図2に標準海水のバッチP124の測定結果を示す。縦軸が塩分及び水温で、横軸は測定時刻である。菱形が塩分を、三角形が水温を表している。測定は1997年5月27日と28日に行われた。図2の左側のパネルが27日、右側が28日である。図2によると、矢印で示す塩分が他に比べて低くなっている。原因を特定することはできないが、この理由として、この間の水温が若干高くなっていることが挙げられる。このシフトを補正するために、この期間に計測された塩分値全てに、 0.6×10^{-3} PSSを加えた。これらの補正をおこなったのは、P88の全て、P94のうち3本、P114のうち2本、P121のうち1本、P123のうち6本である。

37本のP124の標準海水の計測値から計算される分析精度(標準偏差)は 0.2×10^{-3} PSSであった。この値は、Mantyla (1987)⁹⁾やTakatsuki et al. (1991)¹⁰⁾らの計測精度と同等である。

表1にバッチ間の比較実験の結果を示す。Slabellは標準海水に記載されている K_{15} 値から計算した塩分、Nは分析したアンプルの数である。Smax, Smean, Sminはそれぞれ、計測した塩分の最大値、平均値、最小値であり、また1σは標準偏差を示す。ΔSはSmeanとSlabellの差で、P124を基準とした時のバッチ間の差に相当する。P70, P88, P114を除くと、標準偏差は $0.1 \times 10^{-3} \sim 0.3 \times 10^{-3}$ PSSの範囲にあり、またΔSは $-0.6 \times 10^{-3} \sim 0.9 \times 10^{-3}$ の範囲にある。この範囲からはずれたバッチP70, P80についてはおそらく調整後の時間が立ちすぎているためのAging effect であると思われる。P114については標準偏差が他の最近のバッチに比べると2ないし3倍の大きさである。これについては、今までのところ、標準海水の調製段階に何らかの原因があると考え以外にない。

P124と同様に、Autosalのドリフトを調べるために、

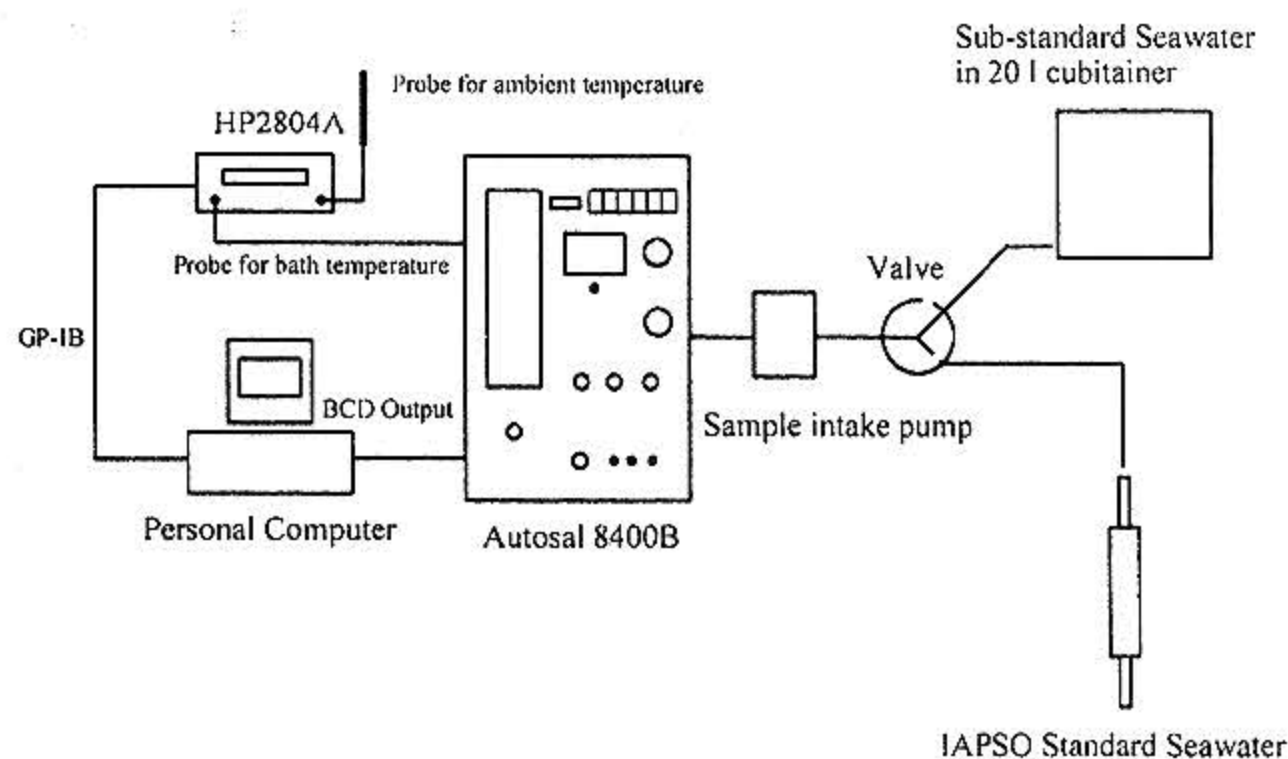


図1 分析システム

Fig. 1 Schematic sketch of the measurement system.

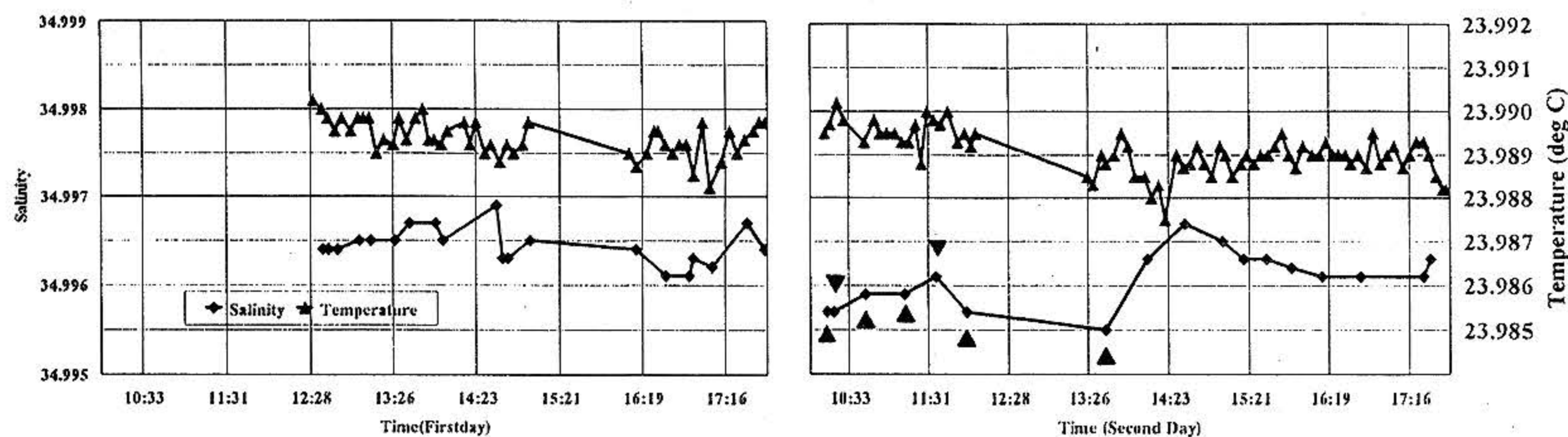


図2 標準海水バッチP124の分析結果。三角は恒温槽の水温を表し、菱形が塩分を表す。横軸は計測時刻を表す。

Fig. 2 The result of 37 repeated runs on SSW batch P124 (reference). X axis represents serial number and Y axis represents measured salinity in Practical Salinity Unit. The values from serial number 21 to 27 are relatively small.

表1 標準海水の比較結果

Table. 1 Results of the comparison experiment. Slabel is SSW label-derived salinity and N is a number of a measured ampule. Smax, Smean and Smin are the maximum, averaged and minimum of measured salinity, respectively. 1σ is standard deviation and ΔS is the difference of Smean and Slabel referred to batch P124.

Batch	Date of Prep.	Slabel	N	Smin	Smean	Smax	1σ $\times 103$	ΔS $\times 103$
P70	18/ 9/75	(35.0019)*	3	34.9942	34.9977	35.0007	2.7	-4.2
P88	1/12/79	(35.0037)*	9	35.0007	35.0021	35.0040	1.1	-1.6
P94	18/11/81	34.9969	11	34.9971	34.9974	34.9977	0.2	0.5
P114	30/ 7/90	34.9945	9	34.9952	34.9960	34.9972	0.6	1.6
P116	10/ 7/91	34.9925	2	34.9932	34.9933	34.9933	0.0	0.8
P119	28/ 2/92	34.9961	7	34.9950	34.9955	34.9958	0.2	-0.6
P121	8/ 9/92	34.9941	3	34.9937	34.9939	34.9942	0.2	-0.2
P123	10/ 6/93	34.9977	19	34.9969	34.9977	34.9981	0.3	0.0
P124**	18/ 1/94	34.9961	37	34.9958	34.9961	34.9966	0.2	0.0
P127	14/ 2/95	34.9961	2	34.9959	34.9960	34.9960	-	-0.1
P128	18/ 7/95	34.9945	10	34.9948	34.9953	34.9958	0.3	0.9
P129	22/11/95	34.9980	3	34.9979	34.9980	34.9981	0.1	0.0

*Salinity was calculated from the chlorinity (UNESCO, 1966)

** Reference

4 まとめ

IAPSOの標準海水のバッチP70, P88, P94, P114, P116, P119, P121, P123, P124, P127, P128, P129についてバッチ間の差を調べた。

P70及びP88についてはおそらく Aging Effectのため標準偏差が著しく大きかった。P114については、最近のバッチのなかではばらつきが大きく、標準偏差が他の2～3倍であった。現在のところ、この原因としては、標準海水の調製段階に何らかの原因があると考えざるを得ない。深層水を濾過、攪拌して作ったSubstandard Seawaterの品質は少なくとも2日という実験期間中は品質が標準海水と同等であった。この方法で調製したSunstandard SeawaterはAutosalのドリフトのチェックや、P114のようなばらつきの大きい標準海水を見つけたすのに有益である。

通常の海洋観測ではCTDを用いた水温、電気伝導度(塩分濃度に相当する)の深度方向の計測が不可欠のものとなっている。一般的に、CTDによる計測のうち、もっとも信頼性が低いのは電気伝導度である。海洋観測研究部で使用しているSeaBird社製のCTDの場合、圧力および水温は、観測前後の検定結果を反映することで安定した精度の観測が出来るが^{11) 12)}、電気伝導度については、他の2つほどの安定性はない。CTDに採水器を取り付け、様々な深度で採水し、採水した海水の塩分をAutosalによって正確に計測して、これから計算される電気伝導度と、CTDから得られる電気伝導度を比較することで、高精度の塩分観測を行うことが可能となる。標準海水の品質を継続的に調べておくことは、単に化学分析値としての塩分以外に、CTDのデータの品質にも大きな影響を与える訳である。今後、海洋地球研究船「みらい」で得られたデータを公開するに当たっては、トレーサビリティのとれたデータを公開する義務がある。そのためにも、今後使用しする標準海水については、同一バッチ内でのばらつきを調べ、かつ過去に使用した標準海水とのバッチ間の差のデータを蓄積していく必要がある。

謝 辞

標準海水を提供して頂いた気象庁の高槻氏、海上保安庁水路部の寄高氏、木下氏に感謝致します。

参考文献

- 1) Strickland, J.D.H and T.R.Parsons : Salinity, Dissolved Oxygen, Carbonate and Sulphide,

p11-55, In : A practical Handbook of seawater analysis. edited by J.C.Stevenson,

Fisheries Research Board of Canada Bulletin 167, 310pp.(1972)

- 2) Grasshoff, K. : Determination of the salinity, In : Methods of Seawater Analysis, p31-58, edited by K.Grasshoff, Verlag Chemie, 317pp. (1976)
- 3) UNESCO, Tenth report of the Joint Panel on Oceanographic Tables and Standards, UNESCO Tech. Paper in Mar. Sci., 36, 25pp. (1981)
- 4) Guildline Instruments Ltd., Service Manual for Model 8400B "AUTOSAL", Guildline Instruments Ltd., 1990
- 5) 気象庁編, "海水の化学分析" p145-205, In : 海洋観測指針, 日本気象協会, 428pp, (1990)
- 6) Mantyla, A. W. : Standard Seawater comparison updated. J. Phys. Oceanogr. 17, 543-548. (1987)
- 7) Park, K. : Reliability of standard seawater as a conductivity standard. Deep-Sea Research, 11, 85-87, (1964)
- 8) Millero, F. J., P. Chetirkin and F. Culkin : The relative conductivity and density of standard seawaters. Deep-Sea Research, 24, 315-321, (1977)
- 9) Mantyla, A. W. : Electrical conductivity comparisons of standard seawater batches P29 to P84. Deep-Sea Research, 27, 837-846. (1980)
- 10) Takatsuki, Y., M.Aoyama, T.Nakano, H. Miyagi, T.Ishii and T.Tsutsumida : Standard seawater comparisons of some recent batches. J. Atmospheric and Oceanic Technology, 8, 895-897. (1991)
- 11) Mantyla, A. W. : The treatment of inconsistencies in Atlantic deep water salinity. Deep-Sea Research, 41, 1387-1405. (1994)
- 12) 河野健・安藤健太郎・青山道夫 : CTD圧力センサー検定について. 海洋科学技術センター試験研究報告, 32, 1-6. (1995)
- 13) 柏野祐二・青山道夫 : WOCE観測におけるCTDデータ処理, 海洋科学技術センター試験研究報告, 35, 31-42. (1997)

(原稿受理 : 1998年6月10日)