全炭酸・アルカリ度

気象研究所 小杉 如央

定義

全炭酸

海水に溶けた二酸化炭素は大半が電離してイオンになり、 CO2、HCO3- 、CO32-のいずれかの形態で存在している。実際にはこれら３形態を行き来する平衡状態となっているため、このうちひとつの濃度だけを測定することは事実上不可能である。しかし、海水を強酸性にすると、平衡移動によってこれらは全て CO2 になる。この CO2 の量を測定することで海水中に溶けている 3 形態の炭酸種の濃度を求めることができ、これを全炭酸濃度と呼んでいる。

全炭酸濃度 = [CO2] + [HCO3-] + [CO32-]

アルカリ度

海水中には Na+、Cl-を始めとする多くのイオンが存在している。海水中の陽イオンの電荷総量と陰イオンの電荷総量は等しいが、この内、弱電解質から生じる陽イオンの電荷総量(H+など)と陰イオン(CO32-、OH-など)の電荷総量を比べると、後者の方が多くなっている。このため海水は弱アルカリ性を示す。この電荷総量の差をアルカリ度と呼ぶ。

アルカリ度 = [HCO3-] + 2[CO32-] + [OH-]+（弱電解質から生じるその他の陰イオン）

- [H+] -（弱電解質から生じるその他の陽イオン）

試料採取

試料は各二スキンボトルから容量約 250ml のホウケイ酸ガラス製サンプル瓶へ採水した。採水後は殺菌のため 0.2 dm-3の飽和塩化第二水銀溶液を添加し、Apiezon L グリースを塗布した蓋を金属クリップで固定してビン内部の気密が保たれるよう保存し、気象研究所へ持ち帰って測定した。

測定方法

全炭酸

全炭酸は電量滴定法により測定した。ピペットで一定体積を量り取った海水にリン酸を加えて強酸性にし、海水中の炭酸種を全てCO2にしたのち純窒素ガスバブリングによりこれを抽出した。

抽出されたCO2は電量滴定セル内でモノエタノールアミンと反応し、ヒドロキシエチルカルバミン酸を生成する。この際溶液は酸性に傾き、溶液内にpH指示薬として加えられたチモールフタレインは青色から無色へと変色する。溶液に電流を流すと、陽極上では水の電気分解によって水酸化物イオンが生成し、ヒドロキシエチルカルバミン酸が中和され、溶液は青色へ戻る。装置はセル内の透過率を監視し続けており、溶液の色が薄くなると電流を流して溶液の透過率を一定に保っている。流れた電流の総量から、試料から抽出された二酸化炭素の量を求めた。

アルカリ度

アルカリ度は一点滴定法で測定を行った。ピペットで一定量を量り取った海水に規定量の塩酸を添加・混合すると、アルカリ性物質、つまり弱電解質から生じた陰イオン（炭酸イオンやホウ酸イオンなど）は水素イオンと反応して全て電荷を持たない分子状態になる。

塩酸の濃度と添加量から計算できる添加した水素イオンの数と、最終的な pH から計算できる滴定終了時にサンプルに残っている水素イオンの差が、海水中に存在していたアルカリ性物質の電荷量に等しいとみなせる。

pH の決定には、ブロモクレゾールグリーンを指示薬とする分光法を使用した。分光器で指示薬添加前後のサンプルの吸光度を測定し、波長444nm と 616nm における吸光度の比から pH を決定した。

校正

スクリプス海洋研究所で調製された CRM(Certified reference material)を校正に使用した。これは全炭酸とアルカリ度について濃度（質量モル濃度）が認証されている標準海水である。CRM の測定結果から、全炭酸については装置の出力カウントを全炭酸濃度に変換する係数を、アルカリ度については滴定に使用した塩酸の濃度を決定した。

フラグ

各ボトルには、以下のフラグを付けた。

２(good) 分析が正常に終了し、結果も妥当とみられるもの

３(questionable) 分析は正常に終了したが、鉛直方向のプロファイルや他のパラメータとの比較で値が疑わしいもの

４(bad) 分析時に異常があったもの、または値が明らかに異常なもの

９(no sample) 採水予定がなかった、サンプルが採取できなかった、採水から測定までにサンプルが失われたもの