

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年6月29日(29.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/110889 A1

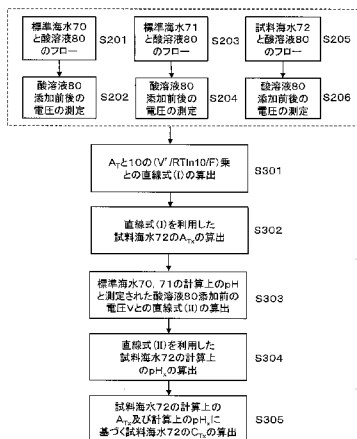
- (51) 国際特許分類:
G01N 27/416 (2006.01) G01N 33/18 (2006.01)
G01N 27/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088140
- (22) 国際出願日: 2016年12月21日(21.12.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-253030 2015年12月25日(25.12.2015) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). 国立研究開発法人産業技術総合研究所 (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP). 有限会社メビウスアドバンステクノロジー (MEBIUS ADVANCED TECHNOLOGY LTD.) [JP/JP]; 〒1670042 東京都杉並区西荻北3-3-1-6 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 茅根 創 (KAYANNE Hajime); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 山本 将史 (YAMAMOTO Shoji); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 佐藤 縁 (SATO Yukari); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 野崎 健 (NOZAKI Ken); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 辺見 彰秀 (HENMI Akihito); 〒1670042 東京都杉並区西荻北3-3-1-6 有限会社メビウスアドバンステクノロジー内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 洋 (HASEGAWA, Hiroshi); 〒2310002 神奈川県横浜市中区海岸通三丁目9番地 横浜郵船ビル2階 長谷川国際特許事務所内 Kanagawa (JP).

[続葉有]

(54) Title: PRECISE METHOD OF MEASURING CARBONATE-BASED PARAMETERS OF SEA WATER, AND MEASURING DEVICE FOR USE IN SAID METHOD

(54) 発明の名称: 海水の炭酸系パラメータの精密測定方法および該方法に用いる測定装置



(57) Abstract: [Problem] To provide a precise method of measuring carbonate-based parameters of sea water and a measuring device for used in said method, with which measurements can be taken continuously by causing a small volume of sampled sea water to flow, and with which measurements can be taken with high precision for an extended period of time. [Solution] The present invention relates to a precise method of measuring carbonate-based parameters of sea water, and a measuring device 1 for use in said method, the method including: preparing at least two types of reference sea water 70, 71, and performing a reference mixed solution flow step (S201, S203) and a reference voltage measuring step (S202, S204); preparing at least one type of sample sea water 72, and performing a sample mixed solution flow step (S205) and a sample voltage measuring step (S206); and performing a total alkalinity calculation step (S302) of calculating the total alkalinity of the sample sea water 72, a pH calculation step (S304) of calculating the pH of the sample sea water 72, and a total carbonate concentration calculation step (S305) of calculating at least the total carbonate concentration of the sample sea water 72, from among the total carbonate concentration and the carbon dioxide partial pressure, which are carbonate-based parameters of the sample sea water 72.

(57) 要約:

[続葉有]

FIG. 3:
S201 Flow of reference sea water 70 and acid solution 80
S202, S204, S206 Measurement of voltage before and after addition of acid solution 80
S203 Flow of reference sea water 71 and acid solution 80
S205 Flow of sample sea water 72 and acid solution 80
S301 Calculation of linear formula (I) between AT and 10 to the power of (V/RTln10/F)
S302 Calculation of ATx of sample sea water 72 using linear formula (I)
S303 Calculation of linear formula (II) between computed pH of reference sea water 70, 71 and measured voltage V before addition of acid solution 80
S304 Calculation of computed pHx of sample sea water 72 using linear formula (II)
S305 Calculation of CTx of sample sea water 72 based on computed ATx and computed pHx of sample sea water 72

WO 2017/110889 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】 少量の試料海水をフローさせて連続測定でき、高精度かつ長期の計測を可能とする海水の炭酸系パラメータの精密測定方法および該方法に用いる測定装置を提供する。 【解決手段】 本発明は、少なくとも 2 種類の標準海水 70, 71 を用意し、標準混合液フローステップ (S201, S203) と、標準電圧測定ステップ (S202, S204) とを行い、少なくとも 1 種の試料海水 72 を用意し、試料混合液フローステップ (S205) と、試料電圧測定ステップ (S206) とを行い、試料海水 72 の全アルカリ度を算出する全アルカリ度算出ステップ (S302) と、試料海水 72 の pH を算出する pH 算出ステップ (S304) と、試料海水 72 の炭酸系パラメータである全炭酸濃度および二酸化炭素分圧の内の少なくとも全炭酸濃度を算出する全炭酸濃度算出ステップ (S305) と、を行う海水の炭酸系パラメータの精密測定方法、およびその方法に用いる測定装置 1 に関する。

明 細 書

発明の名称：

海水の炭酸系パラメータの精密測定方法および該方法に用いる測定装置 クロスリファレンス

[0001] 本出願は、2015年12月25日に日本国において出願された特願2015-253030に基づき優先権を主張し、当該出願に記載された内容は、本明細書に援用する。また、本願において引用した特許、特許出願及び文献に記載された内容は、本明細書に援用する。

技術分野

[0002] 本発明は、海水の炭酸系パラメータの精密測定方法およびその方法に用いる測定装置に関する。

背景技術

[0003] 大気中の二酸化炭素濃度の上昇による地球温暖化は、人類が解決すべき重要な課題である。大気中の二酸化炭素の増加に伴い、海洋のpHが産業革命前の8.3からこれまで8.2に減少し、21世紀中には8.0～7.8にまで減少するとの予測もあり、確実に海洋酸性化が進行している。海洋酸性化によって、海中の炭酸イオン濃度が減少して炭酸カルシウム飽和度が減少すると、石灰化生物の石灰化も抑制され、ついには石灰化生物の溶解がはじまる。特に、方解石よりも溶解しやすいアラレ石骨格を持つサンゴ、翼足類、ウニ、さらに溶解しやすい高Mg方解石骨格を持つ有孔虫や石灰藻は、海洋酸性化の影響を強く受ける。加えて、pHは、生物の様々な生理過程を制御しているため、海洋酸性化は、上記石灰化生物だけではなく、海洋のあらゆる生物の成長や生殖に重大な影響を与える。一方、海中における二酸化炭素の増加は、光合成を促進する効果もあり、海洋の一次生産者の構成や食物連鎖、および生態系が大きく変化し、これによって、海洋生物の多様性の減少が危惧される。

[0004] 海洋は、化石燃料の燃焼等によって人類が放出した二酸化炭素のおよそ3

分の1を吸収しており、その吸収力を評価および強化することが上記課題の解決の鍵となる。海洋の二酸化炭素吸収能力を評価するためには、海洋に溶け込んだ二酸化炭素が水和して炭酸水素イオンや炭酸イオンに解離する、海洋炭酸系の精密な計測が必要である。海洋の炭酸系パラメータの中で計測可能な量は、pH、二酸化炭素分圧、全炭酸濃度および全アルカリ度の4つである。これらの内の2つの量を求めると、平衡式によって、他の炭酸系パラメータを求めることができる。

[0005] 海洋の二酸化炭素吸収能力の評価に必要な上記炭酸系パラメータの内、pHは、ガラス電極あるいは比色法によって最も容易に連続計測可能である。しかし、pHの高精度測定は、極めて難しく、海洋の炭酸系の状態を知るには用いることはできない。二酸化炭素分圧は、海水－気相の平衡器と非分散型赤外線計測器により連続計測可能である。しかし、気液平衡器が必要となる上、炭酸系の中では微量成分であり、pHと相関して変動するため、二酸化炭素分圧とpHから求めた炭酸系パラメータの誤差は極めて大きくなる。

[0006] 一方、全アルカリ度および全炭酸濃度については、海水を採取して、試料ごとに酸を添加して、電量・電位差滴定によって高精度に求めることができる。このことから、海洋の炭酸系パラメータの内、全アルカリ度と全炭酸濃度を求めることは、pHおよび二酸化炭素分圧を求めることに勝ると考えられる。海水の全アルカリ度および全炭酸濃度を求めるための方法については、例えば、非特許文献1および特許文献1に開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：齊藤秀・和田晃・延与和敬・増田真次（2015）：気象庁における全炭酸濃度・全アルカリ度観測，測候時報 第82巻 特別号 2015，S81－S97

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009－264913号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、上記従来技術には、次のような問題がある。まず、非特許文献 1 に開示される方法は、バッチ式の測定法であって、連続測定法ではない。バッチ式では、多くの試料が必要であり、しかも 1 試料の測定に多くの時間を要する。生物活動と海水交換が活発なサンゴ礁などの浅海や飼育実験においては、pH と全アルカリ度の時間的・空間的な変動が大きいため、バッチ式にて多量の試料を採取して、それぞれ個別に測定すると労力もコストもかかるという問題がある。加えて、非特許文献 1 に開示される方法では、全アルカリ度の測定に際し、酸添加前後の pH を吸光度法により測定しているため、測定装置が大型化し、海洋のその場計測ができない。次に、特許文献 1 に開示される方法は、上記の非特許文献 1 に開示される方法と同様、バッチ式の測定法であるため、海洋のその場計測には向かない。また、全アルカリ度を求めるに際して、酸添加前後の pH 測定を要することから、全アルカリ度を高精度に計測することは難しい。

[0010] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、少量の試料海水をフローさせて連続測定でき、高精度かつ長期の計測を可能とする海水の炭酸系パラメータの精密測定方法および該方法に用いる測定装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するための一実施の形態に係る海水の炭酸系パラメータの精密測定方法は、海水の炭酸系パラメータを測定する方法であって、炭酸系パラメータの内の全アルカリ度および全炭酸濃度の各値が特定されている少なくとも 2 種類の標準海水を用意し、各種の標準海水を別個に主流路内にフローさせ、主流路の途中から酸溶液を合流させ、各種の標準海水と酸溶液との標準混合液をフローさせる標準混合液フローステップと、標準混合液フローステップでのフロー中に、酸溶液の混合前における各種の標準海水の電圧および酸溶液の混合後における標準混合液の電圧をそれぞれ測定する標準電

圧測定ステップと、炭酸系パラメータを特定されていない少なくとも1種の試料海水を用意し、各種の試料海水を主流路内にフローさせ、主流路の途中から酸溶液を合流させ、各種の試料海水と酸溶液との試料混合液をフローさせる試料混合液フローステップと、試料混合液フローステップのフロー中に、酸溶液の混合前における試料海水の電圧および酸溶液の混合後における試料混合液の電圧をそれぞれ測定する試料電圧測定ステップと、少なくとも2つの標準海水のそれぞれの全アルカリ度とそれぞれの標準混合液の電圧を変数の一つとする計算値との比例関係を利用して、試料混合液の電圧から試料海水の全アルカリ度を算出する全アルカリ度算出ステップと、標準海水のそれぞれのpHと電圧との比例関係を利用して、試料海水の電圧から試料海水のpHを算出するpH算出ステップと、全アルカリ度算出ステップにより算出された試料海水の全アルカリ度と、pH算出ステップにより算出された試料海水のpHとを利用して、試料海水の炭酸系パラメータである全炭酸濃度および二酸化炭素分圧の内の少なくとも全炭酸濃度を算出する全炭酸濃度算出ステップと、を含む。

[0012] また、別の実施の形態に係る海水の炭酸系パラメータの精密測定方法は、前述の標準海水を2種類用意し、前述の全アルカリ度算出ステップを、2種類の標準海水のそれぞれの全アルカリ度とそれぞれの前述の計算値とを座標とする直線上において、試料混合液の電圧に対応する試料海水の全アルカリ度を算出するステップとし、前述のpH算出ステップを、2種類の標準海水のそれぞれのpHとそれぞれの電圧とを座標とする直線上において、試料海水の電圧に対応する試料海水のpHを算出するステップとしても良い。

[0013] また、別の実施の形態に係る海水の炭酸系パラメータの精密測定方法は、前述の標準電圧測定ステップまたは前述の試料電圧測定ステップを、電圧を所定時間おきに複数回測定するステップとしても良い。

[0014] また、一実施の形態に係る測定装置は、海水の炭酸系パラメータを測定する測定装置であって、炭酸系パラメータの内の全アルカリ度および全炭酸濃度の各値が特定されている少なくとも2種類の標準海水、酸溶液、炭酸系パ

ラメータを特定されていない少なくとも1種の試料海水、各種の標準海水と酸溶液との標準混合液および各種の試料海水と酸溶液との試料混合液をフローさせる流路を備える基板と、標準海水および試料海水を流路の一部に供給する海水供給ポンプと、酸溶液を流路の一部に供給する酸溶液供給ポンプと、基板に備える測定器およびそれ以外の外部からの信号あるいは情報を受け付けて炭酸系パラメータを特定するための制御部とを備え、基板は、標準海水および試料海水が流れる主流路と、酸溶液が流れる流路であって主流路の途中に合流する副流路と、主流路における副流路との合流点より川上側に備えられる測定器の一つである第一電圧センサと、主流路における副流路との合流点より川下側に備えられる測定器の一つである第二電圧センサとを備え、制御部は、中央処理装置と、第一電圧センサおよび第二電圧センサからの信号を受け取る電圧信号受付部とを少なくとも備え、中央処理装置は、標準海水を第一電圧センサにて計測した電圧、標準混合液を第二電圧センサにて計測した電圧、試料海水を第一電圧センサにて計測した電圧、試料混合液を第二電圧センサにて計測した電圧、標準海水の全アルカリ度および全炭酸濃度の各値を利用して、試料海水の炭酸系パラメータである全炭酸濃度および二酸化炭素分圧の内の少なくとも全炭酸濃度を算出する装置である。

[0015] また、別の実施の形態に係る測定装置は、前述の第一電圧センサおよび前述の第二電圧センサの内の少なくとも1つのセンサを、イオン応答電界効果トランジスタ方式の電圧センサとしても良い。

[0016] また、別の実施の形態に係る測定装置は、前述の海水供給ポンプおよび前述の酸溶液供給ポンプの内の少なくとも1つのポンプを、ピエゾマイクロポンプとしても良い。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、少量の試料海水をフローさせて連続測定でき、高精度かつ長期の計測を可能とする海水の炭酸系パラメータの精密測定方法および該方法に用いる測定装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、本発明の実施の形態に係る測定装置の概略図を示す。

[図2]図2は、図1の中央処理装置（CPU）の機能に着目したときの構成と、図1の記憶部に格納される計算式の一例とを示す。

[図3]図3は、本発明の実施の形態に係る海水の炭酸系パラメータの精密測定方法の一例の処理の流れを示す。

[図4]図4は、直線式（I）の一例（4A）および直線式（I）に試料混合液の電圧を入力して、試料海水の全アルカリ度を算出する処理を説明するための図（4B）をそれぞれ示す。

[図5]図5は、直線式（II）の一例（5A）および直線式（II）に試料海水の電圧を入力して、試料海水のpHを算出する処理を説明するための図（5B）をそれぞれ示す。

符号の説明

- [0019] 1 測定装置
- 10 プレート（基板）
- 13, 15, 16, 17, 19, 21 流路
- 14 第一電圧センサ（測定器の一例、イオン応答電界効果トランジスタ方式の電圧センサ）
- 18 副流路（流路の一例）
- 20 第二電圧センサ（測定器の一例、イオン応答電界効果トランジスタ方式の電圧センサ）
- 25 主流路（流路の一部）
- 31 海水供給ポンプ（ピエゾマイクロポンプ）
- 32 酸溶液供給ポンプ（ピエゾマイクロポンプ）
- 40 制御部
- 41, 42 電圧信号受付部
- 45 CPU（中央処理装置）
- 70, 71 標準海水
- 72 試料海水

80 酸溶液

M 合流点

発明を実施するための形態

[0020] 次に、本発明に係る海水の炭酸系パラメータの精密測定方法および該方法に用いる測定装置の各実施の形態について、図面を参照して説明する。なお、以下に説明する各実施の形態は、特許請求の範囲に係る発明を限定するものではなく、また、各実施の形態の中で説明されている諸要素及びその組み合わせの全てが本発明の解決手段に必須であるとは限らない。

[0021] <1. 測定装置の構成>

図1は、本発明の実施の形態に係る測定装置の概略図を示す。

[0022] この実施の形態に係る測定装置1は、海水の炭酸系パラメータを測定する測定装置である。本願では、海水の炭酸系パラメータとは、海水における「pH」、「二酸化炭素分圧」、「全アルカリ度」および「全炭酸濃度」という4種類の計測可能なパラメータを意味する。測定装置1は、海水をフローさせる場となるプレート10と、ポンプモジュール30と、制御部40とを少なくとも備える。ポンプモジュール30は、それと接続されるポンプ駆動装置60によって駆動制御される。

[0023] (1) プレート

プレート10は、炭酸系パラメータの内の全アルカリ度および全炭酸濃度の各値が特定されている少なくとも2種類の標準海水70、71、酸溶液80、炭酸系パラメータを特定されていない少なくとも1種の試料海水72、各種の標準海水70、71と酸溶液80との標準混合液および各種の試料海水72と酸溶液80との試料混合液をフローさせる流路を備える基板である。この実施の形態では、透明な樹脂製のプレートの内部に液体の流路を形成した基板（より具体的には、miniTAS Flow Plateと称する）をプレート10として用いている。なお、酸溶液80は、酸のみ、酸＋水など、酸を少なくとも含む液体であれば良い。この実施の形態では、酸溶液80として塩酸水溶液を用いている。

[0024] 流路は、標準海水 70、71、試料海水 72、標準海水 70、71 と酸溶液 80 とを混合した液（以後、「標準混合液」という。）、および試料海水 72 と酸溶液 80 とを混合した液（以後、「試料混合液」という）が流れる主流路 25 と、酸溶液 80 が流れる流路であって主流路 25 の途中に合流する副流路 18 とを含む。主流路 25 は、流路 13、流路 15、流路 16、流路 17、流路 19 および流路 21 を含む。流路 13 および流路 15 は、第一電圧センサ 14 を挟んで連続形成される流路であって、標準海水 70、71 あるいは試料海水 72 が流れる流路である。流路 16 は、その途中の合流点 M に副流路 18 を合流させて成る流路であって、合流点 M よりも川上側には標準海水 70、71 あるいは試料海水 72 が流れ、合流点 M よりも川下側には標準混合液あるいは試料混合液が流れる流路である。流路 17 は、標準混合液あるいは試料混合液が流れる流路であって、混合器としての機能も有する。流路 19 および流路 21 は、第二電圧センサ 20 を挟んで連続形成される流路であって、標準混合液あるいは試料混合液が流れる流路である。

[0025] プレート 10 は、主流路 25 および副流路 18 のそれぞれの最も川上側にある出発点に、チューブコネクタとして機能する第一ホール部 11 および第二ホール部 12 を備える。第一ホール部 11 は、プレート 10 の外部から内部の流路 13 につながる孔であり、標準海水 70、71 あるいは試料海水 72 を主流路 25 に供給するための入口となる。第二ホール部 12 は、プレート 10 の外部から内部の副流路 18 につながる孔であり、酸溶液 80 を副流路 18 に供給するための入口となる。また、プレート 10 は、主流路 25 の最も川下側にある帰着点に、チューブコネクタとして機能する第三ホール部 22 を備える。第三ホール部 22 は、プレート 10 の外部から内部の流路 21 につながる孔であり、標準混合液あるいは試料混合液を外部に排出する出口となる。

[0026] 第一電圧センサ 14 は、酸溶液 80 と混合する前の標準海水 70、71 あるいは試料海水 72 の各電圧を計測するためのセンサである。第二電圧センサ 20 は、酸溶液 80 と混合した後の標準海水 70、71 （すなわち、標準

混合液)あるいは酸溶液80と混合した後の試料海水72(すなわち、試料混合液)の各電圧を計測するためのセンサである。第一電圧センサ14および第二電圧センサ20は、好ましくは、イオン応答電界効果トランジスタ方式の電圧センサ(ＩＳＦＥＴセンサ)である。ＩＳＦＥＴセンサを用いることにより、プレート10への第一電圧センサ14および第二電圧センサ20の組み込みが容易になり、測定およびフロー系の小型化を図り、もって測定装置1の小型化を実現できる。なお、第一電圧センサ14および第二電圧センサ20の両方をＩＳＦＥＴセンサとするのが最も好ましいが、第一電圧センサ14および第二電圧センサ20のいずれか一方のセンサのみをＩＳＦＥＴセンサとすることもできる。

[0027] 第一電圧センサ14は、ソースライン51およびドレインライン52によって制御部40と接続されている。合流点Mより川上側の主流路25を流れる標準海水70, 71あるいは試料海水72の各電圧は、第一電圧センサ14によって検知される。第一電圧センサ14による電圧のセンシング時間間隔は、所望に設定でき、この実施の形態では、1秒間隔に設定されている。第二電圧センサ20は、ソースライン55およびドレインライン56によって制御部40と接続されている。合流点Mより川下側の主流路25を流れる標準混合液あるいは試料混合液の各電圧は、第二電圧センサ20によって検知される。第二電圧センサ20による電圧のセンシング時間間隔も、第一電圧センサ14と同様、所望に設定でき、この実施の形態では、1秒間隔に設定されている。なお、制御部40は、参照ライン53につながる参照電極54と、参照ライン57につながる参照電極58とを備える。参照電極54は流路13に接し、また、参照電極58は流路21に接する。この結果、第一電圧センサ14および第二電圧センサ20を用いた正確な電圧の測定が可能となる。

[0028] (2) ポンプモジュール

ポンプモジュール30は、海水供給ポンプ31と、酸溶液供給ポンプ32とを備える。海水供給ポンプ31は、標準海水70, 71および試料海水7

2を主流路（プレート10に形成された流路の一部に相当）25に供給するポンプである。酸溶液供給ポンプ32は、酸溶液80を副流路（プレート10に形成された流路の一部に相当）18に供給するポンプである。海水供給ポンプ31は、標準海水70、71および試料海水72の入口31aと、標準海水70、71および試料海水72の出口31bとを備える。入口31aは、標準海水70、標準海水71あるいは試料海水72を入れた第一容器73から、標準海水70、標準海水71あるいは試料海水72を海水供給ポンプ31に吸引するためのチューブ74と接続される。出口31bは、標準海水70、標準海水71あるいは試料海水72を海水供給ポンプ31からプレート10の第一ホール部11に送るためのチューブ35と接続される。酸溶液供給ポンプ32は、酸溶液80の入口32aと、酸溶液80の出口32bとを備える。入口32aは、酸溶液80を入れた第二容器83から、酸溶液80を酸溶液供給ポンプ32に吸引するためのチューブ84と接続される。出口32bは、酸溶液80を酸溶液供給ポンプ32からプレート10の第二ホール部12に送るためのチューブ36と接続される。

[0029] 海水供給ポンプ31を駆動すると、第一容器73内の標準海水70、標準海水71あるいは試料海水72は、チューブ74を経由して入口31aから海水供給ポンプ31に入り、出口31bからチューブ35を経由して第一ホール部11に入る。また、酸溶液供給ポンプ32を駆動すると、第二容器83内の酸溶液80は、チューブ84を経由して入口32aから酸溶液供給ポンプ32に入り、出口32bからチューブ36を経由して第二ホール部12に入る。海水供給ポンプ31および酸溶液供給ポンプ32は、好ましくは、ピエゾマイクロポンプである。ピエゾマイクロポンプを用いることにより、フロー系の小型化を図り、もって測定装置1の小型化を実現できる。なお、海水供給ポンプ31および酸溶液供給ポンプ32の両方をピエゾマイクロポンプとするのが最も好ましいが、海水供給ポンプ31および酸溶液供給ポンプ32のいずれか一方のポンプのみをピエゾマイクロポンプとすることもできる。ピエゾマイクロポンプとしては、例えば、高砂電気工業株式会社製の

「APP-20KG」を用いることができる。

[0030] (3) 制御部

制御部40は、プレート10に備える測定器としての第一電圧センサ14および第二電圧センサ20、ならびにそれら以外の外部からの信号あるいは情報を受け付けて、海水の炭酸系パラメータを特定するための構成部である。制御部40は、中央処理装置(CPU)45と、第一電圧センサ14および第二電圧センサ20からの信号をそれぞれ受け取る電圧信号受付部41, 42と、を少なくとも備える。なお、電圧信号受付部42は、ソースライン55、ドレインライン56および参照ライン57を、それぞれ、図1中の点P、点Qおよび点Rにて、プレート10側と接続されている。この実施の形態において、制御部40は、上記構成部以外に、好ましくは、A/Dコンバータ43, 44、記憶部46およびバッテリー47を備える。制御部40内の各構成部は、バスと称する通信線にて互いに電氣的に接続されている。

[0031] A/Dコンバータ43は、第一電圧センサ14からの電圧のアナログ信号をデジタル信号に変換する構成部である。A/Dコンバータ44は、第二電圧センサ20からの電圧のアナログ信号をデジタル信号に変換する構成部である。記憶部46は、各種の情報、例えば、第一電圧センサ14および第二電圧センサ20により計測された各電圧の値、炭酸系パラメータの1または2以上を算出するための計算式、海水温、測定場の気温、酸溶液80のpHおよび濃度、標準海水70, 71あるいは試料海水72を主流路25に流す流量、酸溶液80を副流路18に流す流量などの値の少なくとも一部若しくは全部が格納された構成部である。記憶部46は、CPU45の制御プログラムも格納している。記憶部46は、好ましくは、各種の情報を読み書き可能に構成される。ただし、記憶部46は、情報の読み書き可能なRAMと、読み出しのみ可能なROMとを含んでも良い。記憶部46としては、例えば、ハードディスク、EEPROMなどを採用できる。バッテリー47は、制御部40、プレート10上の各種計測器(第一電圧センサ14、第二電圧センサ20を含む)に電力を供給するための電源である。

[0032] CPU45は、標準海水70、71を第一電圧センサ14にて計測した電圧、標準混合液を第二電圧センサ20にて計測した電圧、試料海水72を第一電圧センサ14にて計測した電圧、試料混合液を第二電圧センサ20にて計測した電圧、標準海水70、71の全アルカリ度および全炭酸濃度の各値を利用して、試料海水72の炭酸系パラメータである全炭酸濃度および二酸化炭素分圧の内の少なくとも全炭酸濃度を算出することができる。かかるCPU45の処理については、後ほど詳述する。

[0033] (4) ポンプ駆動装置

ポンプ駆動装置60は、ポンプドライバ61と、バッテリー62とを備える。ポンプドライバ61は、海水供給ポンプ31および酸溶液供給ポンプ32を駆動制御するドライバ回路である。ポンプドライバ61は、この実施の形態では、好ましくは、ピエゾポンプドライバ回路である。バッテリー62は、ポンプドライバ61、海水供給ポンプ31および酸溶液供給ポンプ32の内の少なくともポンプドライバ61に電力を供給するための電源である。

[0034] (5) 容器

第一容器73は、標準海水70、標準海水71あるいは試料海水72（これらを総称して「海水」ともいう）を別個に入れるための容器である。第一容器73は、その中に入れた上記各海水に接するようにチューブ74を挿入して備える。

[0035] 第二容器83は、酸溶液80を入れるための容器である。第二容器83は、その中に入れた酸溶液80に接するようにチューブ84を挿入して備える。

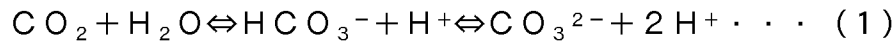
[0036] 第三容器93は、流路21を経てプレート10の外部にて、廃液（標準混合液あるいは試料混合液）を貯める容器である。第三容器93には、第三ホール部22に接続されたチューブ94が挿入され、流路21からチューブ94を経由して送られてくる廃液を受ける。

[0037] <2. 測定原理>

次に、標準海水70、71の既知の炭酸系パラメータと、標準海水70、

7 1 および試料海水 7 2 の酸溶液 8 0 の混合前後の電圧とに基づき、試料海水 7 2 の未知の炭酸系パラメータを特定する方法について説明する。

[0038] 海水中の無機炭酸は、主に CO_2 ($=\text{H}_2\text{CO}_3$)、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} の形をとり、式 (1) に示すような平衡が成り立っている。



このとき、平衡係数 K_1 、 K_2 を介して、下記のような関係が成り立つ。

$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{CO}_2] \cdots (2)$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] \cdots (3)$$

また、 H_2O の平衡として、下記の関係が成り立っている。

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \cdots (4)$$

[0039] 海水の炭酸系パラメータを求めるためには、測定可能な全アルカリ度 (A_T)、全炭酸濃度 (C_T)、pH、二酸化炭素分圧 ($p\text{CO}_2$) の内の少なくとも 2 つを測定する必要がある。 A_T 、 C_T および pH は、それぞれ、以下のよう定義されている (DOE, 1994)。

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + \text{minor components} ([\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4]) \cdots (5)$$

$$C_T = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \cdots (6)$$

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] \cdots (7)$$

[0040] ホウ素 (B) については、下記の関係が成り立っている (Millero, 1979)。

$$K_B = [\text{B}(\text{OH})_4^-] [\text{H}^+] / [\text{B}(\text{OH})_3] \cdots (8)$$

$$B_T = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-]$$

$$= 1.212 \times 10^{-5} \text{ S (mol kg}^{-1}) \cdots (9)$$

ここで、S は、塩分である。

Millero, F. J. (1979) The thermodynamics of the carbonate system in s

ea water. Ceochemi. Cosmochemi. Acta, Vol. 43, p. 1651-1661.

(上記の平衡定数 K_1 , K_2 , K_w , K_B は、水温・塩分・圧力によって決まっている。)

[0041] 次に、上記の式(1)～(9)を参照しながら、全アルカリ度と全炭酸濃度とが既知である2種類の標準海水70, 71を利用して、炭酸系パラメータが未知の試料海水72の炭酸系パラメータを算出する。

[0042] (1) 全アルカリ度の特定

標準海水70, 71 ($A_T = A_{T1}$, $A_T = A_{T2}$) に一定量の塩酸若しくは塩酸水溶液(以後、単に、「塩酸」という。)を加えた際、第二電圧センサ20にて計測した電圧 V' が(V'_1 , V'_2)であったとする。その際、 A_T と $10^{(V' / (RT \ln 10 / F))}$ との間には直線性がある(ここで、 $R = 8.3145$, $T = 273.15 + t$ (測定温度℃), $F = 96485$)。このため、標準海水70の座標($10^{(V'_1 / (RT \ln 10 / F))}$, A_{T1})と標準海水71の座標($10^{(V'_2 / (RT \ln 10 / F))}$, A_{T2})との2点から直線式(1)を求め、その直線式(1)に試料海水72の塩酸添加後の電圧(V'_x)を代入すると、試料海水72の全アルカリ度(A_{Tx})を求めることができる。

[0043] (2) 全炭酸濃度の特定

次に、試料海水72のpH(計算で求めるpHであるため、「calc. pH」と称する)を求める。

[0044] まず、 A_T と C_T とが既知の標準海水70, 71から、下記の平衡式を解き、標準海水70, 71の各pHを計算する。

DOE (1994)より、 A_T と C_T について、下記の関係が成り立っている。

$$A_T = [CO_2] (K_1 / [H^+] + 2 K_1 K_2 / [H^+]^2) + B_T K_B / (K_B + [H^+]) + K_w / [H^+] - [H^+] \cdots (10)$$

$$C_T = [CO_2] (1 + K_1 / [H^+] + K_1 K_2 / [H^+]^2) \cdots (11)$$

[0045] 上記(10), (11)を整理すると、下記の式(12)が成り立つ。

$$\begin{aligned}
& C_T (K_1 / [H^+] + 2 K_1 K_2 / [H^+]^2) \\
& = (A_T - B_T K_B / (K_B + [H^+]) \\
& - K_W / [H^+] + [H^+]) (1 + K_1 / [H^+] + K_1 K_2 / [H^+]^2) \cdot \cdot \\
& \cdot (12)
\end{aligned}$$

[0046] 上記式(12)をさらに展開すると、下記式(13)の五次方程式が得られる。

$$\begin{aligned}
& [H^+]^5 + (A_T + K_B + K_1) [H^+]^4 + \{-K_W (K_B + K_1) + K_1 (K_B \\
& (A_T - B_T - C_T) + K_B K_1 + K_1 K_2\} [H^+]^3 + \{-K_W (K_B + K_1) + \\
& K_1 [K_B (A_T - B_T - C_T) + (A_T - 2 C_T) K_2] + K_B K_1 K_2\} [H^+]^2 \\
& + \{-K_W K_1 (K_B + K_2) + K_B K_1 K_2 (A_T - 2 C_T - B_T)\} [H^+] - K \\
& _W K_B K_1 K_2 \\
& = 0 \cdot \cdot \cdot (13)
\end{aligned}$$

[0047] 上記式(13)を解くと、正の解が一つと、負の解4つとが得られるが、正の解が $[H^+]$ となる。上記式(7)に代入することでpHが得られる(DOE (1994), Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Sea Water, v. 2, edited by: Dickson, A. G. and Goyet, C., ORNL/CDIAC-74.)。

[0048] 標準海水70, 71について算出されたcalc. pH (calc. pH₁, calc. pH₂)と、標準海水70, 71の第一電圧センサ14にて計測された電圧V (V₁, V₂)との間には直線性がある。このため、標準海水70の座標(V₁, calc. pH₁)と標準海水71の座標(V₂, calc. pH₂)との2点から直線式(11)を求め、その直線式(11)に試料海水72の塩酸添加前の電圧(V_x)を代入すると、試料海水72のcalc. pH_xを求めることができる。

[0049] 次に、試料海水72の全アルカリ度(A_{Tx})とcalc. pH_xとから、下

記の方法で $\text{calc. } C_{Tx}$ を求める。

[0050] 上記式 (10) から、下記の関係が成り立ち、 $[CO_2]$ を求めることができる。

$$\begin{aligned} [CO_2] &= (A_T - B_T K_B / (K_B + [H^+]) - K_W / [H^+] + [H^+]) / (K_1 / [H^+] \\ &+ 2 K_1 K_2 / [H^+]^2) \dots (14) \end{aligned}$$

[0051] 一方、上記式 (2)、(3) および (6) から、下記式 (15) が成り立つ。

$$[CO_2] = C_T / (1 + K_1 / [H^+] + K_1 K_2 / [H^+]^2) \dots (15)$$

ゆえに、上記式 (14) で求めた $[CO_2]$ を下記式 (16) に代入することで、試料海水 72 の $C_T (= \text{calc. } C_{Tx})$ を計算することができる。また、同時に、二酸化炭素分圧も求まる。

$$C_T = [CO_2] (1 + K_1 / [H^+] + K_1 K_2 / [H^+]^2) \dots (16)$$

なお、試料海水 72 の全炭酸濃度 ($\text{calc. } C_{Tx}$) を、試料海水 72 の全アルカリ度 (A_{Tx}) より先に求めても良い。

[0052] <3. 測定装置のCPUの演算処理>

図2は、図1の中央処理装置(CPU)の機能に着目したときの構成と、図1の記憶部に格納される計算式の一例とを示す。

[0053] CPU45は、情報格納部(情報格納手段ともいう)101と、情報読出部(情報読出手段ともいう)102と、全アルカリ度算出部(全アルカリ度算出手段ともいう)103と、pH算出部(pH算出手段ともいう)104と、全炭酸濃度算出部(全炭酸濃度算出手段ともいう)105と、二酸化炭素分圧算出部(二酸化炭素分圧算出手段ともいう)106として機能する。記憶部46は、上記式(1)～(16)に加えて、下記式(17)および式(18)を格納することができる。

$$[0054] A_T = a * 10^{(V' / (RT \ln 10 / F))} + b \dots (17)$$

$$\text{calc. pH} = c * V + d \dots (18)$$

[0055] 上記式(17)において、変数 a は直線式(I)の傾きを、変数 b は直線式(I)の切片を、それぞれ示す。また、上記式(18)において、変数 c は直線式(II)の傾きを、変数 d は直線式(II)の切片を、それぞれ示す。

[0056] 情報格納部101は、第一電圧センサ14および第二電圧センサ20によって計測された各電圧、その他に外部から入力される情報を記憶部46に格納する処理を行う部分である。情報読出部102は、記憶部46からの各種データ、各種プログラム、各種式等の情報を読み出す処理を行う部分である。

[0057] 全アルカリ度算出部103は、標準海水70、71のそれぞれの全アルカリ度(A_{T1} , A_{T2})とそれぞれの標準混合液の電圧(V'_1 , V'_2)を変数の一部とする計算値($10^{(V' / (RT \ln 10 / F))}$)との比例関係を利用して、試料混合液の電圧(V'_x)から試料海水72の全アルカリ度(A_{Tx})を算出する処理を行う部分である。具体的には、全アルカリ度算出部103は、情報読出部102によって読み出された式(17)に、標準海水70、71のそれぞれの全アルカリ度 A_{Tx} (A_{T1} , A_{T2})とそれぞれの標準混合液の電圧 V' (V'_1 , V'_2)を代入し、変数 a と変数 b を求め、直線式(I)を求める。全アルカリ度算出部103は、直線式(I)に、試料混合液の電圧(V'_x)を代入して、試料海水72の全アルカリ度(A_{Tx})を算出する。

[0058] pH算出部104は、標準海水70、71のそれぞれのpH(calc. pH_1 , calc. pH_2)とそれぞれの酸溶液80の添加前の電圧 V (V_1 , V_2)との比例関係を利用して、試料海水72の電圧 V_x から試料海水72のpH($=\text{calc. pH}_x$)を算出する処理を行う部分である。具体的には、pH算出部104は、情報読出部102によって読み出された式(18)に、標準海水70、71のそれぞれのpH(calc. pH_1 , calc. pH_2)とそれぞれの酸溶液80の添加前の電圧 V (V_1 , V_2)を代入し、変数 c と変数 d を求め、直線式(II)を求める。pH算出部104は、直線

式 (II) に、試料海水 72 の電圧 V_x を代入して、試料海水 72 の pH ($calc. pH_x$) を算出する。 pH 算出部 104 は、標準海水 70, 71 のそれぞれの pH ($calc. pH_1$, $calc. pH_2$) を算出するため、最低限、式 (7) と式 (13) とを利用する。なお、 pH 算出部 104 は、式 (1) ~ (18) の内の他の式を利用しても良い。

[0059] 全炭酸濃度算出部 105 は、全アルカリ度算出部 103 により算出された試料海水 72 の全アルカリ度 (A_{Tx}) と、 pH 算出部 104 により算出された試料海水 72 の pH ($= calc. pH_x$) とを利用して、試料海水 72 の炭酸系パラメータの一つである全炭酸濃度 (C_{Tx}) を算出する処理を行う部分である。全炭酸濃度算出部 105 は、試料海水 72 の全炭酸濃度 (C_{Tx}) を算出するため、最低限、式 (14) および式 (16) を利用する。なお、全炭酸濃度算出部 105 は、式 (1) ~ (18) の内の他の式を利用しても良い。

[0060] 二酸化炭素分圧算出部 106 は、試料海水 72 の全アルカリ度 (A_{Tx}) と、 pH 算出部 104 により算出された試料海水 72 の pH ($= calc. pH_x$) とを利用して、試料海水 72 の炭酸系パラメータの一つである二酸化炭素分圧を算出する処理を行う部分である。二酸化炭素分圧算出部 106 は、試料海水 72 の二酸化炭素分圧を算出するため、最低限、式 (16) を利用する。なお、二酸化炭素分圧算出部 106 は、式 (1) ~ (18) の内の他の式を利用しても良い。また、二酸化炭素分圧算出部 106 を備えず、全炭酸濃度算出部 105 に二酸化炭素分圧算出部 106 の機能を発揮させても良い。その場合、全炭酸濃度算出部 105 は、全炭酸濃度 (C_T) および二酸化炭素分圧の両方を算出する処理を行う部分となる。これは、4 種の炭酸系パラメータの内の pH と全アルカリ度とが決まると、式 (14) と式 (16) によって、全炭酸濃度と二酸化炭素分圧との両方を算出できるからである。

[0061] <4. 海水の炭酸系パラメータの精密測定方法>

次に、測定装置 1 を用いた海水の炭酸系パラメータの精密測定方法について、説明する。

[0062] 図3は、本発明の実施の形態に係る海水の炭酸系パラメータの精密測定方法の一例の処理の流れを示す。

[0063] この実施の形態に係る海水の炭酸系パラメータの精密測定方法は、標準混合液フローステップと、標準電圧測定ステップと、試料混合液フローステップと、試料電圧測定ステップと、全アルカリ度算出ステップと、pH算出ステップと、全炭酸濃度算出ステップとを含む。

[0064] (1) 標準混合液フローステップ (S201, S203)

このステップは、炭酸系パラメータの内の全アルカリ度および全炭酸濃度の各値が特定されている少なくとも2種類の標準海水70, 71を用意し、各種の標準海水70, 71を別個に主流路25内にフローさせ、当該主流路25の途中から酸溶液80を合流させ、各種の標準海水70, 71と酸溶液80との標準混合液をフローさせるステップである。

[0065] (2) 標準電圧測定ステップ (S202, S204)

このステップは、標準混合液フローステップでのフロー中に、酸溶液80の混合前における各種の標準海水70, 71の電圧および酸溶液80の混合後における標準混合液の電圧をそれぞれ測定するステップである。

[0066] (3) 試料混合液フローステップ (S205)

このステップは、炭酸系パラメータを特定されていない少なくとも1種の試料海水72を用意し、試料海水72を主流路25内にフローさせ、主流路25の途中から酸溶液80を合流させ、各種の試料海水72と酸溶液80との試料混合液をフローさせるステップである。

[0067] (4) 試料電圧測定ステップ (S206)

このステップは、試料混合液フローステップのフロー中に、酸溶液80の混合前における試料海水72の電圧および酸溶液80の混合後における試料混合液の電圧をそれぞれ測定するステップである。

[0068] 図3の処理では、ステップS201とステップS202とを最初に行い、続いてステップS203とステップS204とを行い、続いてステップS205とステップS206とを行っている。しかし、ステップS201とステ

ップS 2 0 2、ステップS 2 0 3とステップS 2 0 4、およびステップS 2 0 5とステップS 2 0 6の各順番は、変更しても良い。例えば、ステップS 2 0 3とステップS 2 0 4を最初に行い、続いてステップS 2 0 1とステップS 2 0 2とを行い、続いてステップS 2 0 5とステップS 2 0 6を行っても良い。また、ステップS 2 0 5とステップS 2 0 6を最初に行い、続いてステップS 2 0 3とステップS 2 0 4とを行い、続いてステップS 2 0 1とステップS 2 0 2を行っても良い。

[0069] (5) 直線式 (1) 算出ステップ (S 3 0 1)

このステップは、全アルカリ度算出部 1 0 3によって実行されるステップであり、記憶部 4 6から読み出された直線式 (1)、すなわち、式 (1 7)を求めるステップである。

[0070] (6) 全アルカリ度算出ステップ (S 3 0 2)

このステップは、全アルカリ度算出部 1 0 3によって実行されるステップであり、少なくとも2つの標準海水 7 0, 7 1のそれぞれの全アルカリ度とそれぞれの標準混合液の電圧を変数の一つとする計算値との比例関係を利用して、試料混合液の電圧から試料海水 7 2の全アルカリ度を算出するステップである。この実施の形態では、上記「計算値」の一例を、 $10^{(V' / (RT \ln 10 / F))}$ としている。具体的には、全アルカリ度算出ステップは、直線式 (1)に、試料混合液の電圧を入力して、試料海水 7 2の全アルカリ度を算出する。

[0071] 図 4 は、直線式 (1) の一例 (4 A) および直線式 (1) に試料混合液の電圧を入力して、試料海水の全アルカリ度を算出する処理を説明するための図 (4 B) をそれぞれ示す。

[0072] 標準海水 7 0の座標 ($10^{(V_1' / (RT \ln 10 / F))}$, A_{T1}) と標準海水 7 1の座標 ($10^{(V_2' / (RT \ln 10 / F))}$, A_{T2}) とを結ぶ直線式 (1) を求め、直線式 (1) に、試料混合液の電圧 V_x' に基づき計算された $10^{(V_x' / (RT \ln 10 / F))}$ を代入すると、全炭酸濃度 A_{Tx} の算出が可能である。

[0073] (7) 直線式 (1 1) 算出ステップ (S 3 0 3)

このステップは、pH算出部104によって実行されるステップであり、記憶部46から読み出された直線式(11)、すなわち、式(18)を求めるステップである。

[0074] (8) pH算出ステップ(S304)

このステップは、pH算出部104によって実行されるステップであり、標準海水70、71のそれぞれのpHと電圧との比例関係を利用して、試料海水72の電圧から試料海水72のpH(=calc. pH_x)を算出するステップである。具体的には、pH算出ステップは、直線式(11)に、試料海水72の電圧を入力して、試料海水72のpH(=calc. pH_x)を算出する。

[0075] 図5は、直線式(11)の一例(5A)および直線式(11)に試料海水の電圧を入力して、試料海水のpHを算出する処理を説明するための図(5B)をそれぞれ示す。

[0076] 標準海水70の座標(V₁, calc. pH₁)と標準海水71の座標(V₂, calc. pH₂)とを結ぶ直線式(11)を求め、直線式(11)に、試料海水72の電圧V_xを代入すると、試料海水72のcalc. pH_xが算出可能である。

[0077] (9) 全炭酸濃度算出ステップ(S305)

このステップは、全炭酸濃度算出部105によって実行されるステップであり、全アルカリ度算出ステップにより算出された試料海水72の全アルカリ度と、pH算出ステップにより算出された試料海水72のpHとを利用して、試料海水72の炭酸系パラメータである全炭酸濃度および二酸化炭素分圧の内の少なくとも全炭酸濃度を算出するステップである。

[0078] なお、上記S301～S305の順番は、図3の順番に限定されず、いかなる順番に入れ替えても良い。例えば、S303、S304、S305、S301、S302の順番に処理を行っても良い。また、S301、S303、S302、S304、S305の順番に処理を行っても良い。

[0079] この実施の形態では、標準海水を2種類用意し、全アルカリ度算出ステッ

プを、2種類の標準海水70, 71のそれぞれの全アルカリ度 (A_{T1} , A_{T2}) とそれぞれの計算値 ($10^{(V1' / (RT \ln 10 / F))}$, $10^{(V2' / (RT \ln 10 / F))}$) とを座標とする直線上において、試料混合液の電圧に対応する試料海水72の全アルカリ度を算出するステップとしている。しかし、標準海水を3種類以上用意し、 $10^{(V' / (RT \ln 10 / F))} - A_T$ 座標系上の3以上の座標に最も近接する直線を最小二乗法により求め、当該直線を利用して、試料海水72の全アルカリ度を算出しても良い。かかる場合には、式(17)の直線式を記憶部46に格納しておく必要は無く、その代わりに、最小二乗法により各座標に最も近接する直線を求める式を記憶部46に格納するのが好ましい。また、標準海水を3種類以上用意し、V-calc. pH座標系上の3以上の座標に最も近接する直線を最小二乗法により求め、当該直線を利用して、試料海水72のpHを算出しても良い。かかる場合には、式(18)の直線式を記憶部46に格納しておく必要は無く、その代わりに、最小二乗法により各座標に最も近接する直線を求める式若しくはプログラムを記憶部46に格納するのが好ましい。さらに、上記最小二乗法に代えて、多項式近似(曲線近似)を行っても良い。その場合、多項式近似を行うための式若しくはプログラムを記憶部46に格納するのが好ましい。

[0080] 標準電圧測定ステップまたは試料電圧測定ステップは、標準海水70, 71または試料海水72の各電圧を、所定時間おきに複数回測定するステップであるが、複数回ではなく1回のみ測定しても良い。

[0081] 従来のバッチ式では一試料当たり最低100mlを必要とするのに対して、本実施の形態の連続フロー式では、試料海水72を1ml/minでフローさせて酸溶液80を加える条件で一試料あたり5mlもあれば測定可能となる。また、測定精度は、従来の滴定と同等の $2 \mu\text{mol/kg}$ の精度が得られる。また、本実施の形態に係る測定装置1をブイに搭載して、1カ月間の自動運転も可能である。さらに、測定装置1は、消費電力を40W、重量を5kgとなる小消費電力型でかつ軽量の装置である。

[0082] <5. 海水の炭酸系パラメータの測定例>

次に、2種類の標準海水における既知の炭酸系パラメータと酸溶液添加前後の各電圧の値を利用して、試料海水の酸溶液添加前後の各電圧から、試料海水の炭酸系パラメータを算出した例について説明する。

[0083] 標準海水として、全アルカリ度 (A_T) と全炭酸濃度 (C_T) とが特定された2種類の海水を用いた。用いた標準海水の情報を表1に示す。また、標準海水に酸溶液を添加する前後に測定した各電圧を表2に示す。

[0084] [表1]

標準試料No.	A_T	C_T	塩分
標準海水(CRM1)	2211.2	2003.0	33.1
標準海水(CRM2)	2356.8	2115.0	35.2

[0085] [表2]

標準試料No.	酸添加 前電圧 (mV)	酸添加 後電圧 (mV)
標準海水(CRM1)	-90.7	189.3
標準海水(CRM2)	-92.6	184.0

[0086] 炭酸系パラメータの算出対象となる試料海水として、3種類の海水を用いた。表3に、各試料海水に酸溶液を添加する前後に測定した各電圧、表1、2の標準海水の情報を利用して算出された計算上の全アルカリ度 (calc. A_T)、計算上の全炭酸濃度 (calc. C_T)、計算上のpH (calc. pH)、別法により計測した「別法 A_T 」、「別法 C_T 」、別法 A_T と別法 C_T とから算出された「別法 pH」、および塩分を示す。ここで、全炭酸濃度を測定するための「別法」とは、海水にリン酸を加えることで海水中に溶け込んでいる炭酸系溶存種をすべて気相の二酸化炭素に変換し、NDIR (LI-820) を用いて二酸化炭素濃度を測定することにより C_T を求める方法を意味する。また、全アルカリ度を測定するための「別法」とは、全アルカリ度計測器 (ATT-05, Kimoto) を使い塩酸の滴定により全アルカリ度を求める方法を意味する。さらに、pHを求める「別法」とは、先に別法により測定された全アルカリ度と全炭酸濃度とからpHを算出する方法を意味する。

[0087] [表3]

試料	酸添加 前電圧 (mV)	酸添加 後電圧 (mV)	calc. A_T ($\mu\text{mol/kg}$)	calc. C_T ($\mu\text{mol/kg}$)	calc. pH	別法 A_T ($\mu\text{mol/kg}$)	別法 C_T ($\mu\text{mol/kg}$)	別法pH	塩分
試料海水1	-89.3	188.8	2216.9	2016.4	7.909	2217.5	2018.3	7.906	33.8
試料海水2	-91.8	187.9	2243.9	2024	7.945	2240.6	2019.8	7.947	33.9
試料海水3	-90.9	188.5	2235.2	2023.8	7.93	2232.4	2021.7	7.929	33.4

[0088] 試料海水 1 ～ 3 について電圧の測定と計算を行った結果、本法による計算上のアルカリ度、計算上の全炭酸濃度および計算上の pH は、それぞれ、別法のアルカリ度、別法の全炭酸濃度および別法の pH に非常に近い値であることがわかった。よって、本発明の測定の信頼性は非常に高いと考えられる。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明は、海水の炭酸系パラメータの高精度測定に利用できる。

請求の範囲

[請求項1]

海水の炭酸系パラメータを測定する方法であって、

前記炭酸系パラメータの内の全アルカリ度および全炭酸濃度の各値が特定されている少なくとも2種類の標準海水を用意し、各種の前記標準海水を別個に主流路内にフローさせ、当該主流路の途中から酸溶液を合流させ、各種の前記標準海水と前記酸溶液との標準混合液をフローさせる標準混合液フローステップと、

前記標準混合液フローステップでのフロー中に、前記酸溶液の混合前における各種の前記標準海水の電圧および前記酸溶液の混合後における前記標準混合液の電圧をそれぞれ測定する標準電圧測定ステップと、

前記炭酸系パラメータを特定されていない少なくとも1種の試料海水を用意し、各種の前記試料海水を前記主流路内にフローさせ、前記主流路の途中から前記酸溶液を合流させ、各種の前記試料海水と前記酸溶液との試料混合液をフローさせる試料混合液フローステップと、

前記試料混合液フローステップのフロー中に、前記酸溶液の混合前における前記試料海水の電圧および前記酸溶液の混合後における前記試料混合液の電圧をそれぞれ測定する試料電圧測定ステップと、

少なくとも2つの前記標準海水のそれぞれの全アルカリ度とそれぞれの前記標準混合液の電圧を変数の一つとする計算値との比例関係を利用して、前記試料混合液の電圧から前記試料海水の全アルカリ度を算出する全アルカリ度算出ステップと、

前記標準海水のそれぞれのpHと電圧との比例関係を利用して、前記試料海水の電圧から前記試料海水のpHを算出するpH算出ステップと、

前記全アルカリ度算出ステップにより算出された前記試料海水の前記全アルカリ度と、前記pH算出ステップにより算出された前記試料海水の前記pHとを利用して、前記試料海水の前記炭酸系パラメータ

である全炭酸濃度および二酸化炭素分圧の内の少なくとも全炭酸濃度を算出する全炭酸濃度算出ステップと、
を含む海水の炭酸系パラメータの精密測定方法。

[請求項2]

前記標準海水を2種類用意し、

前記全アルカリ度算出ステップを、2種類の前記標準海水のそれぞれの全アルカリ度とそれぞれの前記計算値とを座標とする直線上において、前記試料混合液の電圧に対応する前記試料海水の全アルカリ度を算出するステップとし、

前記pH算出ステップを、2種類の前記標準海水のそれぞれのpHとそれぞれの電圧とを座標とする直線上において、前記試料海水の電圧に対応する前記試料海水のpHを算出するステップとする請求項1に記載の海水の炭酸系パラメータの精密測定方法。

[請求項3]

前記標準電圧測定ステップまたは前記試料電圧測定ステップは、前記電圧を所定時間おきに複数回測定するステップである請求項1または請求項2に記載の海水の炭酸系パラメータの精密測定方法。

[請求項4]

海水の炭酸系パラメータを測定する測定装置であって、

前記炭酸系パラメータの内の全アルカリ度および全炭酸濃度の各値が特定されている少なくとも2種類の標準海水、酸溶液、前記炭酸系パラメータを特定されていない少なくとも1種の試料海水、各種の前記標準海水と前記酸溶液との標準混合液および各種の前記試料海水と前記酸溶液との試料混合液をフローさせる流路を備える基板と、

前記標準海水および前記試料海水を前記流路の一部に供給する海水供給ポンプと、

前記酸溶液を前記流路の一部に供給する酸溶液供給ポンプと、

前記基板に備える測定器およびそれ以外の外部からの信号あるいは情報を受け付けて前記炭酸系パラメータを特定するための制御部と、
を備え、

前記基板は、

前記標準海水および前記試料海水が流れる主流路と、

前記酸溶液が流れる流路であって前記主流路の途中に合流する副流路と、

前記主流路における前記副流路との合流点より川上側に備えられる前記測定器の一つである第一電圧センサと、

前記主流路における前記副流路との合流点より川下側に備えられる前記測定器の一つである第二電圧センサと、

を備え、

前記制御部は、

中央処理装置と、

前記第一電圧センサおよび前記第二電圧センサからの信号を受け取る電圧信号受付部と、

を少なくとも備え、

前記中央処理装置は、前記標準海水を前記第一電圧センサにて計測した電圧、前記標準混合液を前記第二電圧センサにて計測した電圧、前記試料海水を前記第一電圧センサにて計測した電圧、前記試料混合液を前記第二電圧センサにて計測した電圧、前記標準海水の全アルカリ度および全炭酸濃度の各値を利用して、前記試料海水の前記炭酸系パラメータである全炭酸濃度および二酸化炭素分圧の内の少なくとも全炭酸濃度を算出する測定装置。

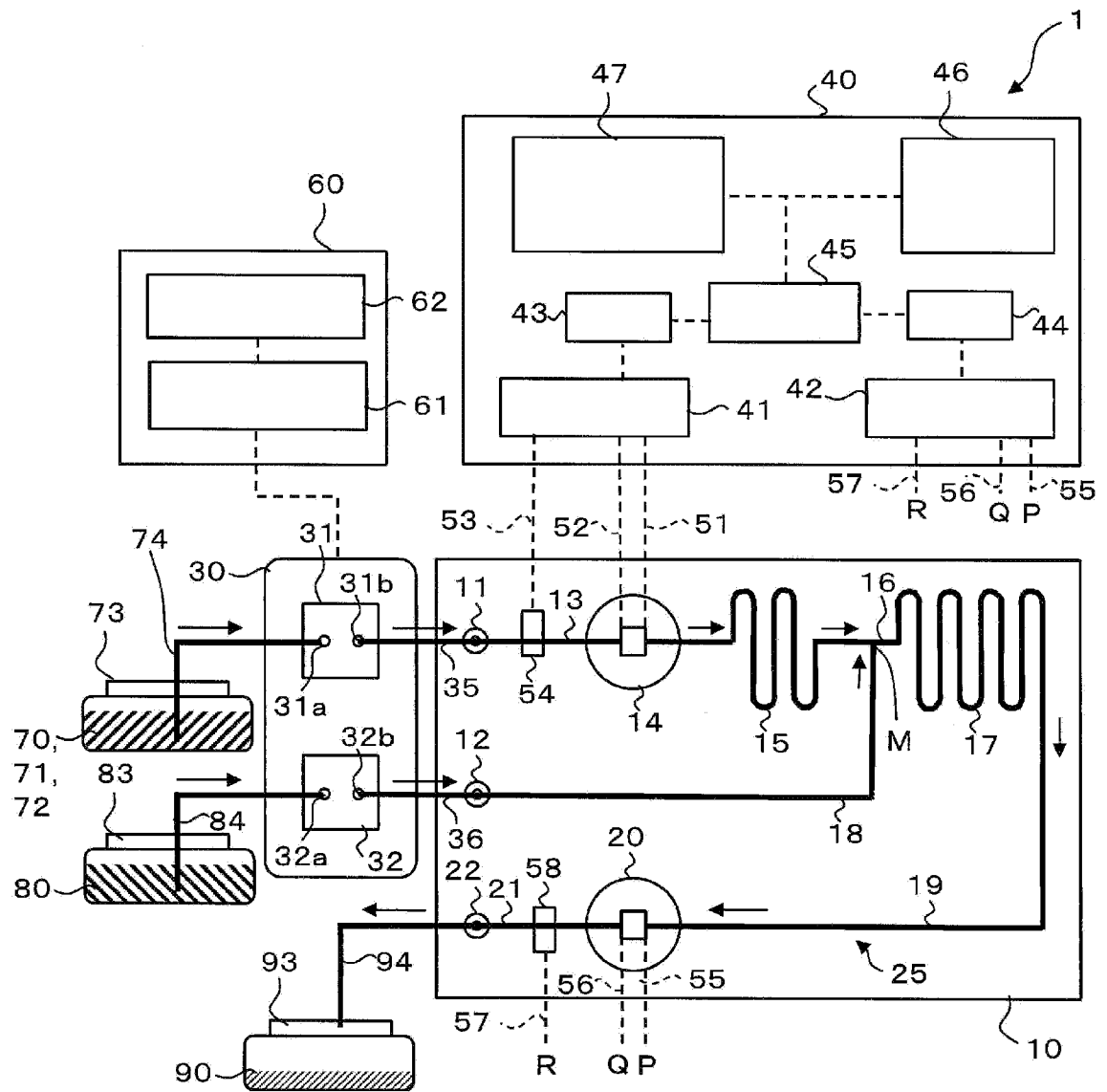
[請求項5]

前記第一電圧センサおよび前記第二電圧センサの内の少なくとも1つのセンサは、イオン応答電界効果トランジスタ方式の電圧センサである請求項4に記載の測定装置。

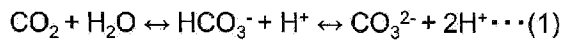
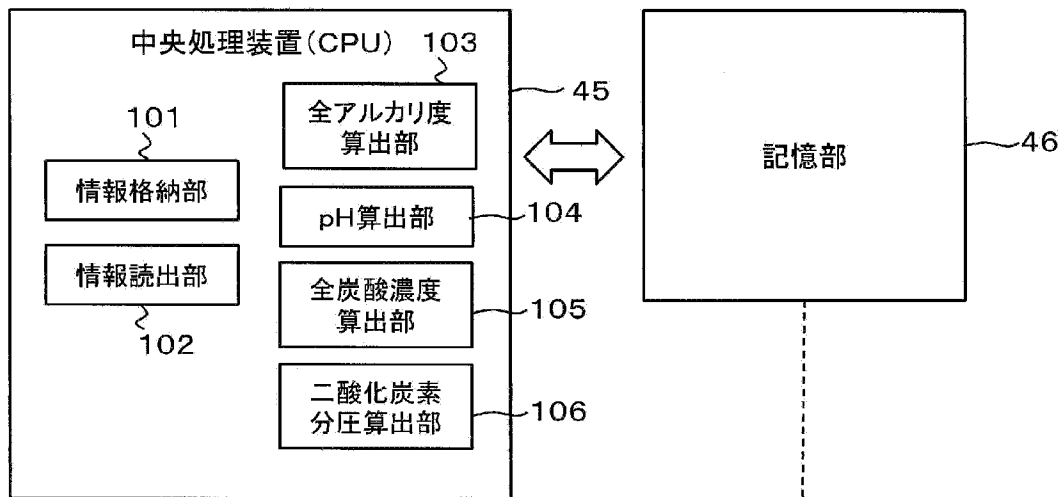
[請求項6]

前記海水供給ポンプおよび前記酸溶液供給ポンプの内の少なくとも1つのポンプは、ピエゾマイクロポンプである請求項4または請求項5に記載の測定装置。

[図1]



[図2]



$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{CO}_2] \cdots (2)$$

$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] \cdots (3)$$

$$K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-] \cdots (4)$$

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + \text{minor components } ([\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4]) \cdots (5)$$

$$C_T = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \cdots (6)$$

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \cdots (7)$$

$$K_B = [\text{B}(\text{OH})_4^-] [\text{H}^+] / [\text{B}(\text{OH})_3] \cdots (8)$$

$$B_T = [\text{B}(\text{OH})_3] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] = 1.212 \times 10^{-5} \cdot S \cdots (9)$$

$$A_T = [\text{CO}_2] (K_1 / [\text{H}^+] + 2K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2) + B_T K_B / (K_B + [\text{H}^+]) + K_w / [\text{H}^+] - [\text{H}^+] \cdots (10)$$

$$C_T = [\text{CO}_2] (1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2) \cdots (11)$$

$$C_T (K_1 / [\text{H}^+] + 2K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2) = (A_T - B_T K_B / (K_B + [\text{H}^+]) - K_w / [\text{H}^+] + [\text{H}^+]) (1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2) \cdots (12)$$

$$[\text{H}^+]^5 + (A_T + K_B + K_1) [\text{H}^+]^4 + \{-K_w (K_B + K_1) + K_1 (K_B (A_T - B_T - C_T) + K_B K_1 + K_1 K_2) [\text{H}^+]^3 + \{-K_w (K_B + K_1) + K_1 (K_B (A_T - B_T - C_T) + (A_T - 2C_T) K_2) + K_B K_1 K_2\} [\text{H}^+]^2 + \{-K_w K_1 (K_B + K_2) + K_B K_1 K_2 (A_T - 2C_T - B_T)\} [\text{H}^+] - K_w K_B K_1 K_2 = 0 \cdots (13)$$

$$[\text{CO}_2] = (A_T - B_T K_B / (K_B + [\text{H}^+]) - K_w / [\text{H}^+] + [\text{H}^+]) / (K_1 / [\text{H}^+] + 2K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2) \cdots (14)$$

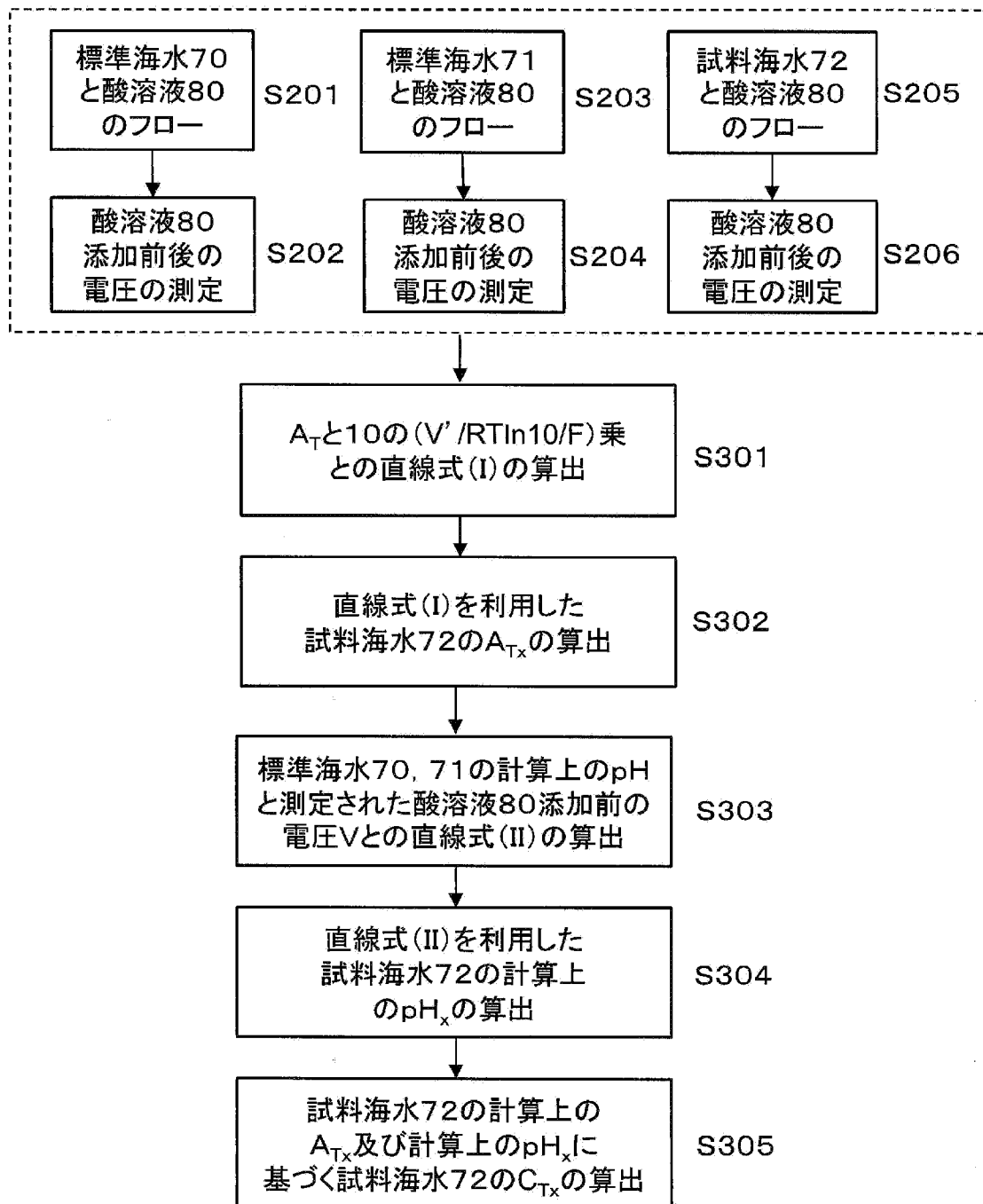
$$[\text{CO}_2] = C_T / (1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2) \cdots (15)$$

$$C_T = [\text{CO}_2] (1 + K_1 / [\text{H}^+] + K_1 K_2 / [\text{H}^+]^2) \cdots (16)$$

$$A_T = a \cdot 10^{(V / (RT \ln 10 / F))} + b \cdots (17)$$

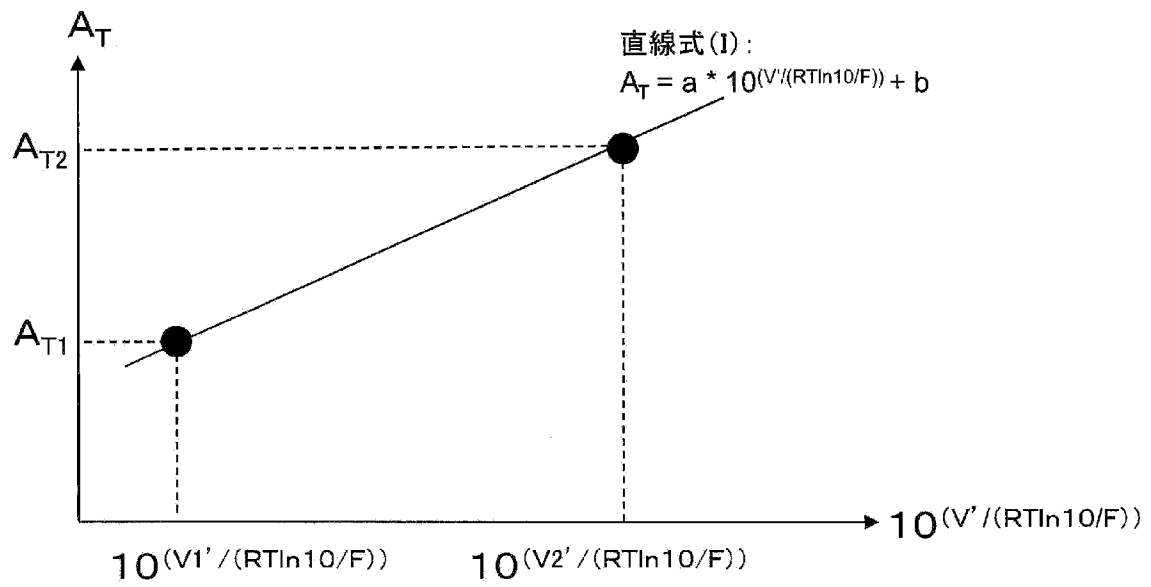
$$\text{calc. pH} = c \cdot V + d \cdots (18)$$

[図3]

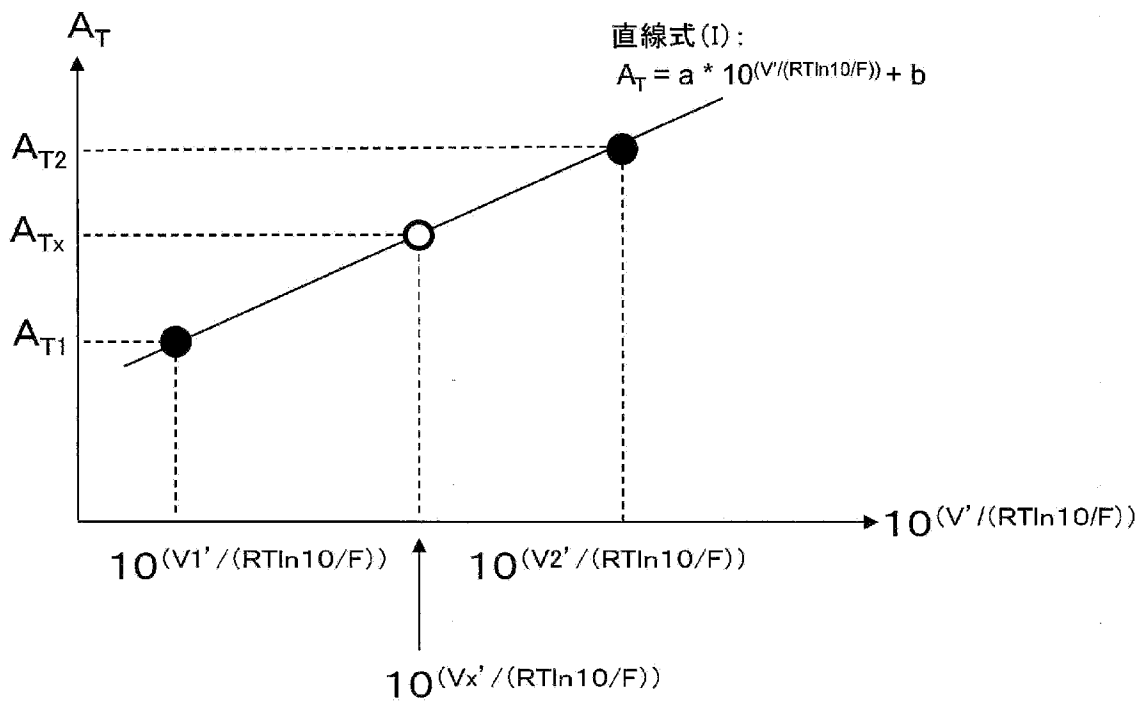


[図4]

(4A)

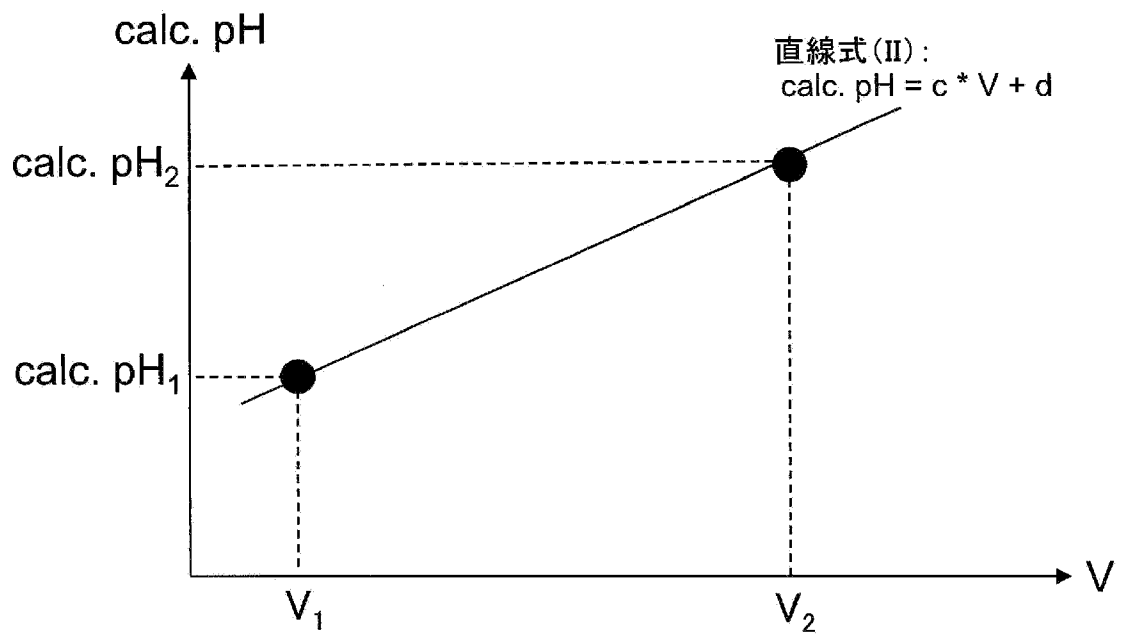


(4B)

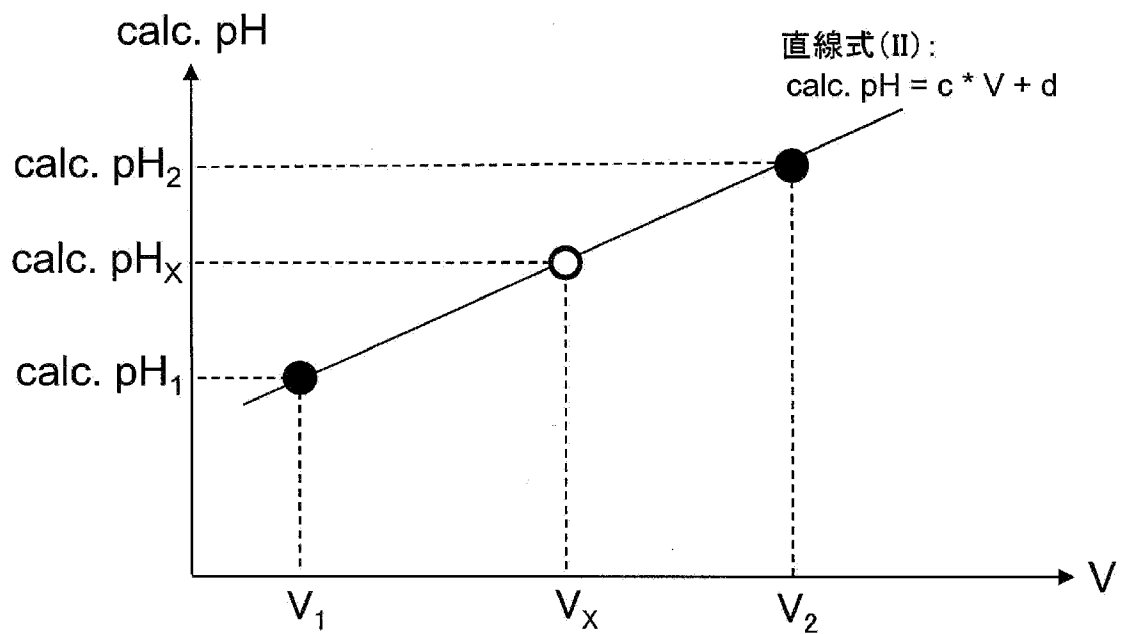


[図5]

(5A)



(5B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/416(2006.01)i, G01N27/28(2006.01)i, G01N33/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N27/00-27/49, G01N33/00-33/46, G01N31/00-31/22, G01N21/75-21/83

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Shu SAITO et al., "Kishocho ni Okeru Zen Tansan Nodo Zen Alkali Nodo Kansoku", Weather service bulletin, 31 August 2015 (31.08.2015), vol.82, special issue, pages S81 to S97	1-6
A	Masao ISHII et al., "Denryo Tekiteiho ni yoru Kaisuichu no Zen Tansan Nodo no Koseido Bunseki Oyobi Taikichu no Nisankatanso to Kaisuichu no Zen Tansan no Hoshasei Doitai Hi no Sokutei", Technical reports of the Meteorological Research Institute, 2000.03, no.41, pages 1 to 46	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 February 2017 (14.02.17)

Date of mailing of the international search report
28 February 2017 (28.02.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088140

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Yukari SATO et al., "Kaiyo Seitaikai Hyoka no Tameno Biryo Tansankei Keisoku System no Kaihatsu -Denkyoku Seino Hyoka to Biryo Keisoku ni Mukete no Kokoromi", REVIEW OF POLAROGRAPHY, vol.61, no.3, 12 October 2015 (12.10.2015), page 221	1-6
A	JP 2011-180038 A (Kimoto Electric Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 2003-4718 A (Japan Science and Technology Corp.), 08 January 2003 (08.01.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N27/416(2006.01)i, G01N27/28(2006.01)i, G01N33/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N27/00-27/49, G01N33/00-33/46, G01N31/00-31/22, G01N21/75-21/83

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	斉藤秀 他, 気象庁における全炭酸濃度・全アルカリ濃度観測, 測候時報, 2015.08.31, 第82巻特別号, P. S81-S97	1-6
A	石井雅男 他, 電量滴定法による海水中の全炭酸濃度の高精度分析および大気中の二酸化炭素と海水中の全炭酸の放射性同位体比の測定, 気象研究所技術報告, 2000.03, 第41号, p.1-46	1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.02.2017

国際調査報告の発送日

28.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

黒田 浩一

2 J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	佐藤縁 他, 海洋生態系評価のための微量炭酸系計測システムの開発-電極性能評価と微量計測に向けての試み, REVIEW OF POLAROGRAPHY, Vol. 61, No. 3, 2015. 10. 12, p. 221	1-6
A	JP 2011-180038 A (紀本電子工業株式会社) 2011. 09. 15, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-4718 A (科学技術振興事業団) 2003. 01. 08, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6