

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5467266号
(P5467266)

(45) 発行日 平成26年4月9日 (2014.4.9)

(24) 登録日 平成26年2月7日 (2014.2.7)

(51) Int. Cl.

F 1

GO 1 N 21/78 (2006.01)

GO 1 N 21/78

Z

GO 1 N 33/18 (2006.01)

GO 1 N 33/18

C

GO 1 N 31/00 (2006.01)

GO 1 N 31/00

E

請求項の数 15 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2010-45892 (P2010-45892)
 (22) 出願日 平成22年3月2日 (2010.3.2)
 (65) 公開番号 特開2011-180038 (P2011-180038A)
 (43) 公開日 平成23年9月15日 (2011.9.15)
 審査請求日 平成25年2月28日 (2013.2.28)

(73) 特許権者 591081321
 紀本電子工業株式会社
 大阪府大阪市天王寺区舟橋町3番1号
 (73) 特許権者 504174180
 国立大学法人高知大学
 高知県高知市曙町二丁目5番1号
 (74) 代理人 110001276
 特許業務法人 小笠原特許事務所
 (72) 発明者 紀本 英志
 大阪府大阪市天王寺区舟橋町3番1号 紀
 本電子工業株式会社内
 (72) 発明者 鈴江 崇彦
 大阪府大阪市天王寺区舟橋町3番1号 紀
 本電子工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸光度法を用いた溶液成分の測定方法、およびその測定方法を用いた測定装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

吸光度法を用いた溶液成分の測定方法であって

試料溶液に少なくとも1種の比色指示薬を含ませた被検水に酸を滴下し、予め定められた波長における当該被検水の吸光度を測定する第1の工程と、

前記試料溶液の炭酸系の測定項目の値を比色法により算出する際に必要となる値の少なくとも1つをパラメーターとして設定し、前記吸光度を用い前記パラメーターの値の最適解を予め定められた数値演算を行うことにより算出する第2の工程と、

前記パラメーターの値の最適解を予め定められた数式に代入することにより、前記測定項目の値を算出する第3の工程とを備える、吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

10

【請求項 2】

オープンセル方式（開放型滴定）により炭酸系の測定項目の値の測定する、請求項1に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

【請求項 3】

クローズドセル方式（密閉型滴定）により炭酸系の測定項目の値の測定する、請求項1に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

【請求項 4】

前記第1の工程は、前記被検水の吸光度をそれぞれ異なる少なくとも3波長において測定し前記試料溶液に加えたpH指示薬固有の吸収スペクトルの波形に近似し、前記波形に基づいて前記予め定められた波長における当該被検水の吸光度の値を測定する、請求項1

20

に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

【請求項 5】

前記試料溶液に加えた pH 指示薬それぞれの解離定数のうち少なくとも 1 つの解離定数をパラメーターとして設定する、請求項 1 に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

【請求項 6】

それぞれ異なる波長における前記試料溶液のモル吸光係数の比の値を、前記試料溶液に加えた pH 指示薬の種類数の 3 倍以下の種類数で前記パラメーターを設定する、請求項 1 に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

【請求項 7】

前記被検水に滴下した前記酸の濃度を前記パラメーターとして設定する、請求項 1 に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

【請求項 8】

前記試料溶液の重量または体積を前記パラメーターとして設定する、請求項 1 に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

【請求項 9】

前記試料溶液の温度をパラメーターとして設定する、請求項 1 に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

【請求項 10】

前記試料溶液の塩分濃度を前記パラメーターとして設定する、請求項 1 に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

【請求項 11】

前記試料溶液の重量と前記被検水に滴下した前記酸の重量との比、または前記試料溶液の体積と前記被検水に滴下した前記酸の体積との比を前記パラメーターとして設定する、請求項 1 に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定方法。

【請求項 12】

吸光度法を用いた溶液成分の測定装置であって、
試料溶液に少なくとも 1 種の pH 指示薬を含ませた被検水を入れた第 1 の容器と、
前記被検水に滴下する酸を入れた第 2 の容器と、
前記第 1 の容器に入れられた被検水に前記第 2 の容器に入れられた酸を滴下する滴下手段と、
前記滴下手段によって前記酸が滴下される毎に前記被検水の吸光度を測定する測定手段と、

前記試料溶液の炭酸系の測定項目の値を比色法により算出する際に必要となる値の少なくとも 1 つをパラメーターとして設定し、前記吸光度を用い前記パラメーターの値の最適解を予め定められた数値演算を行うことにより算出する第 1 の算出手段と、

前記パラメーターの値の最適解を予め定められた数式に代入することにより、炭酸系の測定項目の値を算出する演算手段の第 2 の算出手段とを備える、吸光度法を用いた溶液成分の測定装置。

【請求項 13】

吸光度法を用いた溶液成分の測定装置であって、
少なくとも 1 種の pH 指示薬を含ませた酸を入れた容器と、
試料溶液を予め定められた流量で送液する第 1 の送液手段と、
前記 pH 指示薬を含ませた酸を予め定められた流量で送液する第 2 の送液手段と、
前記試料溶液と前記容器に入れられた pH 指示薬を含ませた酸とを混合する混合手段と、
前記混合手段によって混合された混合溶液の吸光度を連続流れ分析法により測定する測定手段と、

前記試料溶液の炭酸系の測定項目の値を比色法により算出する際に必要となる値の少なくとも 1 つをパラメーターとして設定し、前記吸光度を用い前記パラメーターの値の最

10

20

30

40

50

適解を予め定められた数値演算を行うことにより算出する第1の算出手段と、

前記パラメーターの値の最適解を予め定められた数式に代入することにより、炭酸系の測定項目の値を算出する演算手段の第2の算出手段とを備える、吸光度法を用いた溶液成分の測定装置。

【請求項14】

前記第1の算出手段は、前記試料溶液の流量と前記pH指示薬を含ませた酸の流量との比をパラメーターとして設定する、請求項13に記載の吸光度法を用いた溶液成分の測定装置。

【請求項15】

吸光度法を用いた溶液成分の測定装置であって、

酸を入れた第1の容器と、

pH指示薬を入れた第2の容器と、

試料溶液を予め定められた流量で送液する第1の送液手段と、

前記第1の容器に入れられた酸を予め定められた流量で送液する第2の送液手段と、

前記第2の容器に入れられた少なくとも1種のpH指示薬を予め定められた流量で送液する第3の送液手段と、

前記試料溶液と前記酸と前記pH指示薬とを混合する混合手段と、

前記混合手段によって混合された混合溶液の吸光度を連続流れ分析法により測定する測定手段と、

前記試料溶液の炭酸系の測定項目の値を比色法により算出する際に必要となる値の少なくとも1つをパラメーターとして設定し、前記吸光度を用い前記パラメーターの値の最適解を予め定められた数値演算を行うことにより算出する第1の算出手段と、

前記パラメーターの値の最適解を予め定められた数式に代入することにより、炭酸系の測定項目の値を算出する演算手段の第2の算出手段とを備える、吸光度法を用いた溶液成分の測定装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶液成分、特に海水の炭酸系の測定項目の値を測定することのできる測定方法、およびその測定方法を用いた測定装置に関する。

【背景技術】

【0002】

アルカリ度とは、強電解質の陽イオンの当量数から強電解質の陰イオンの当量数を差し引いたものであり、陸水も含め詳細な定義は複数存在し、それぞれの水域調査に適したものが利用される。海水の場合、強電解質の陽イオンと陰イオンとがそれぞれ約600mmol/kg存在しており、ほぼ均衡がとれているが、約2mmol/kgだけ陽イオンが多い。この差分がアルカリ度であり、重炭酸イオン、炭酸イオン、ホウ酸イオンなどの弱酸イオンで占められ、アルカリ度によって海洋の二酸化炭素貯蔵能が決まる。

【0003】

従来、溶液の全アルカリ度 A_T を測定する手法の1つとして、アルカリ度滴定法が用いられている。具体的には、全アルカリ度 A_T とは、酸を消費する成分が溶液中にどれだけ含まれているかを示すものである。例えば、ある溶液の全アルカリ度 A_T をアルカリ度滴定法によって測定する場合、溶液が所定の水素イオン濃度になるように酸を当該溶液に滴下する。そして、溶液の全アルカリ度 A_T は、滴定に要した酸の当量数として測定される。

【0004】

なお、上述したように、溶液の全アルカリ度 A_T は、酸を消費する成分が溶液中にどれだけ含まれているかを示すものであるため、例えば溶液の水素イオン濃度が同じであっても溶存塩の量と種類とによって溶液の全アルカリ度 A_T は異なることになる。具体的には、例えば、塩化ナトリウム(NaCl)のような中性の化合物が溶解した溶液(例えば食塩水)であれば、全アルカリ度 A_T はゼロである。一方、例えば、海水のように、塩化ナトリウム(NaC

10

20

30

40

50

1)だけではなく、炭酸(H_2CO_3)やリン酸(H_3PO_4)などの塩が溶解した溶液であれば、全アルカリ度 A_T は、その分だけ存在する。また、炭酸アルカリ度 A_C は $A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$ と定義され、全アルカリ度 A_T と海水の塩分濃度から炭酸アルカリ度 A_C を計算することができる。

【0005】

例えば、溶液の全アルカリ度 A_T を測定する方法として、非特許文献1に開示されている方法がある。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0006】

10

【非特許文献1】DOE(1994)Handbook of methods for the analysis of the various parameter of the carbon dioxide system in sea water. Version 2, A.G.Dickson & C.Goyet, eds. ORNL/CDIAC-74

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記非特許文献1に開示されている方法は、例えば、海水に代表されるように、炭酸イオン(CO_3^{2-})や炭酸水素イオン(HCO_3^-)を含み、全アルカリ度 A_T を有する溶液(以下、単に溶液と称することがある)に酸を滴下することによって行われる方法である。具体的には、溶液に酸を滴下しながらpH電極で当該溶液のpHを測定する。そして、当該pH電極により測定されたpHから溶液の全アルカリ度 A_T 等が算出される。

20

【0008】

しかしながら、上記非特許文献1に開示されている方法は、pH電極を用いるため、維持管理が煩わしいといった問題点があった。例えば、pH電極を使用するためには、まずpH標準溶液に浸すなどしてpH電極のコンディショニングを行わなければならない。また、pH電極のドリフトや感度の低下が、溶液の全アルカリ度 A_T に影響を与えることがある。そのため、より簡易な方法で、精度良く溶液(例えば海水)の炭酸系の測定項目(例えば、全炭酸濃度、全アルカリ度、水素イオン濃度指数、二酸化炭素分圧等)の値を測定することのできる方法および装置が望まれていた。

【0009】

30

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、より簡易な方法で、精度良く溶液の炭酸系の測定項目(全炭酸濃度、全アルカリ度、水素イオン濃度指数、二酸化炭素分圧の少なくとも1つ以上)の値を測定することのできる、測定方法および、その測定方法を用いた測定装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するために、本発明は、以下の構成を採用した。すなわち第1の発明は、吸光度法を用いた溶液成分の測定方法である。上記吸光度法を用いた溶液成分の測定方法は、試料溶液に少なくとも1種の比色指示薬を含ませた被検水に酸を滴下し、予め定められた波長における当該被検水の吸光度を測定する第1の工程と、当該試料溶液の炭酸系の測定項目の値を比色法により算出する際に必要となる値の少なくとも1つをパラメーターとして設定し、上記吸光度を用い上記パラメーターの値の最適解を予め定められた数値演算を行うことにより算出する第2の工程と、当該パラメーターの値の最適解を予め定められた数式に代入することにより、上記測定項目の値を算出する第3の工程とを備える。

40

【0011】

第2の発明は、上記第1の発明において、オープンセル方式(開放型滴定)により炭酸系の測定項目の値の測定する。

【0012】

第3の発明は、上記第1の発明において、クローズドセル方式(密閉型滴定)により炭

50

酸系の測定項目の値の測定する。

【 0 0 1 3 】

第 4 の発明は、上記第 1 の発明において、上記第 1 の工程は、上記被検水の吸光度をそれぞれ異なる少なくとも 3 波長において測定し上記試料溶液に加えた pH 指示薬固有の吸収スペクトルの波形に近似し、当該波形に基づいて上記予め定められた波長における当該被検水の吸光度の値を測定する。

【 0 0 1 4 】

第 5 の発明は、上記第 1 の発明において、上記試料溶液に加えた pH 指示薬それぞれの解離定数のうち少なくとも 1 つの解離定数をパラメーターとして設定する。

【 0 0 1 5 】

第 6 の発明は、上記第 1 の発明において、それぞれ異なる波長における上記試料溶液のモル吸光係数の比の値を、上記試料溶液に加えた pH 指示薬の種類数の 3 倍以下の種類数で上記パラメーターを設定する。

【 0 0 1 6 】

第 7 の発明は、上記第 1 の発明において、上記被検水に滴下した上記酸の濃度を上記パラメーターとして設定する。

【 0 0 1 7 】

第 8 の発明は、上記第 1 の発明において、上記試料溶液の重量または体積を上記パラメーターとして設定する。

【 0 0 1 8 】

第 9 の発明は、上記第 1 の発明において、上記試料溶液の温度をパラメーターとして設定する。

【 0 0 1 9 】

第 10 の発明は、上記第 1 の発明において、上記試料溶液の塩分濃度を上記パラメーターとして設定する。

【 0 0 2 0 】

第 11 の発明は、上記第 1 の発明において、上記試料溶液の重量と上記被検水に滴下した上記酸の重量との比、または上記試料溶液の体積と上記被検水に滴下した上記酸の体積との比を上記パラメーターとして設定する。

【 0 0 2 1 】

第 12 の発明は、吸光度法を用いた溶液成分の測定装置である。つまり、第 1 の発明に係る吸光度法を用いた溶液成分の測定方法を用いた測定装置である。当該装置は、試料溶液に少なくとも 1 種の pH 指示薬を含ませた被検水を入れた第 1 の容器と、当該被検水に滴下する酸を入れた第 2 の容器と、当該第 1 の容器に入れられた被検水に上記第 2 の容器に入れられた酸を滴下する滴下手段と、当該滴下手段によって上記酸が滴下される毎に上記被検水の吸光度を測定する測定手段と、上記試料溶液の炭酸系の測定項目の値を比色法により算出する際に必要となる値の少なくとも 1 つをパラメーターとして設定し、上記吸光度を用い上記パラメーターの値の最適解を予め定められた数値演算を行うことにより算出する第 1 の算出手段と、上記パラメーターの値の最適解を予め定められた数式に代入することにより、炭酸系の測定項目の値を算出する演算手段の第 2 の算出手段とを備える。

【 0 0 2 2 】

第 13 の発明は、吸光度法を用いた溶液成分の測定装置である。つまり、第 1 の発明に係る吸光度法を用いた溶液成分の測定方法を用いた測定装置である。当該装置は、少なくとも 1 種の pH 指示薬を含ませた酸を入れた容器と、試料溶液を予め定められた流量で送液する第 1 の送液手段と、上記 pH 指示薬を含ませた酸を予め定められた流量で送液する第 2 の送液手段と、上記試料溶液と前記容器に入れられた pH 指示薬を含ませた酸とを混合する混合手段と、上記混合手段によって混合された混合溶液の吸光度を連続流れ分析法により測定する測定手段と、上記試料溶液の炭酸系の測定項目の値を比色法により算出する際に必要となる値の少なくとも 1 つをパラメーターとして設定し、上記吸光度を用い

10

20

30

40

50

上記パラメーターの値の最適解を予め定められた数値演算を行うことにより算出する第 1 の算出手段と、上記パラメーターの値の最適解を予め定められた数式に代入することにより、炭酸系の測定項目の値を算出する演算手段の第 2 の算出手段とを備える。

【0023】

第 14 の発明は、上記第 13 の発明において、上記第 1 の算出手段は、上記試料溶液の流量と上記 pH 指示薬を含ませた酸の流量との比をパラメーターとして設定する。

【0024】

第 15 の発明は、吸光度法を用いた溶液成分の測定装置である。つまり、第 1 の発明に係る吸光度法を用いた溶液成分の測定方法を用いた測定装置である。当該装置は、酸を入れた第 1 の容器と、pH 指示薬を入れた第 2 の容器と、上記試料溶液を予め定められた流量で送液する第 1 の送液手段と、上記第 1 の容器に入れられた酸を予め定められた流量で送液する第 2 の送液手段と、上記第 2 の容器に入れられた少なくとも 1 種の pH 指示薬を予め定められた流量で送液する第 3 の送液手段と、上記試料溶液と上記酸と上記 pH 指示薬とを混合する混合手段と、上記混合手段によって混合された混合溶液の吸光度を連続流れ分析法により測定する測定手段と、上記試料溶液の炭酸系の測定項目の値を比色法により算出する際に必要となる値の少なくとも 1 つをパラメーターとして設定し、上記吸光度を用い上記パラメーターの値の最適解を予め定められた数値演算を行うことにより算出する第 1 の算出手段と、上記パラメーターの値の最適解を予め定められた数式に代入することにより、炭酸系の測定項目の値を算出する演算手段の第 2 の算出手段とを備える。

【発明の効果】

【0026】

本実施形態に測定方法およびその装置によれば、pH 電極の維持管理の煩わしさを解消することができ、炭酸系の測定項目の測定値の主要な誤差要因であった pH 電極のドリフトや感度の低下も起こることがなく、より簡易な方法で、精度良く溶液の炭酸系の測定項目（全炭酸濃度、全アルカリ度、水素イオン濃度指数、二酸化炭素分圧の少なくとも 1 つ以上）の値を測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図 1】本発明に係る測定方法を用いた装置の概略図

【図 2】オープンセル方式による測定の流れを示したフローチャート

【図 3】プロモフェノールブルーを含有させた試料溶液 11 に酸溶液 10 を滴下した場合の吸光度の変化を示す図

【図 4】オープンセル方式による測定の測定結果（時系列）の一例を示す図

【図 5】オープンセル方式による、酸の滴定量、各滴定ポイントでの試料溶液 11 の R の値および pH の関係を示す図

【図 6】標準偏差と全アルカリ度 A_T の平均値を示した図

【図 7】 $pK_{(BPP)}$ を変化させたときの酸の滴定量と全アルカリ度 A_T の関係を示す図

【図 8】クローズドセル方式による測定の流れを示したフローチャート

【図 9】クローズドセル方式による測定の測定結果（時系列）の一例を示す図

【図 10】クローズドセル方式による、酸の滴定量、各滴定ポイントでの試料溶液 11 の R の値および pH の関係を示す図

【図 11】全アルカリ度 A_T および全炭酸濃度 C_T 算出用プロットの例を示す図

【図 12】 $K_{(BPP)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、 について、仮の値のパラメーターをそれぞれ設定して、可変させた時の r^2 の値を示す図（ $= 0.11$ のとき）

【図 13】 $K_{(BPP)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、 について、仮の値のパラメーターをそれぞれ設定して、可変させた時の r^2 の値を示す図（ $= 0.13$ のとき）

【図 14】 $K_{(BPP)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、 について、仮の値のパラメーターをそれぞれ設定して、可変させた時の r^2 の値を示す図（ $= 0.15$ のとき）

【図 15】第 3 の実施形態に係る装置の構成の一例を示す図

【図 16】第 1 の変形例に係る吸光度測定手段を含む装置構成の一例を示す図

【図 17】図 16 の破線 a で囲んだ部分を拡大し、光ファイバセル 37 の内部を示す図

【図 18】第 2 の変形例に係る吸光度測定手段を含む装置構成の一例を示す図

【図 19】第 4 の実施形態に係る装置の構成の一例を示す図

【図 20】第 5 の実施形態に係る装置の構成の一例を示す図

【図 21】光源 25 の内部構造の一例を示す図

【発明を実施するための形態】

【0028】

本発明は、比色分析法により溶液の水素イオン濃度を測定し、得られた結果に基づいて、炭酸系の測定項目（全炭酸濃度、全アルカリ度、水素イオン濃度指数、二酸化炭素分圧の少なくとも 1 つ以上）の値を測定するものである。つまり、本発明は、溶液に光を照射し、当該溶液の光の吸収の強さを測定する、すなわち吸光度法を用いた溶液成分の測定方法である。

10

【0029】

まず、本発明に係る吸光度法を用いた溶液成分の測定方法（以下、単に測定方法と称することがある）の概要について説明する。なお、本発明に係る測定方法は、例えば、図 1 に示すような装置構成により実現される。

【0030】

図 1 は、本発明に係る測定方法を用いた測定装置（以下、単に装置と称することがある）の概略図である。図 1 に示すように、装置は、一例として、まず、処理手段 13 は、滴下手段に指示し（図 1 の矢印 19）、酸溶液 10 を酸塩基指示薬を含有させた試料溶液 11 を滴下する（図 1 の矢印 15、16）。一方、吸光度測定手段 12 は、当該吸光度測定手段 12 に備わった光源から光を出射し（図 1 の矢印 17）、試料溶液 11 の吸光度を測定する。そして、吸光度測定手段 12 から出力された信号（図 1 の矢印 18）に基づいて処理手段 13 は、試料溶液 11 の水素イオン濃度を測定する。すなわち、吸光度測定手段 12 および処理手段 13 は、試料溶液 11 について指示薬滴定、つまり比色分析法により当該試料溶液 11 の水素イオン濃度を算出するものである。なお、以下の説明において、酸塩基指示薬を単に指示薬と称することがある。

20

【0031】

その後、吸光度測定手段 12 から出力された信号（図 1 の矢印 18）に基づいて処理手段 13 は、試料溶液 11 における炭酸系の測定項目（全炭酸濃度、全アルカリ度、水素イオン濃度指数、二酸化炭素分圧の少なくとも 1 つ以上）の値を測定するものである。

30

【0032】

まず、本発明に係る測定方法において用いられる比色分析法について、図 1 に示した装置構成の概略図を参照しつつ、説明する。

【0033】

例えば、試料溶液 11 中に 1 種の酸塩基指示薬（仮に指示薬 A と称す）が含有されていた場合、当該酸塩基指示薬 A は、試料溶液 11 中で以下の式（1）で示される解離平衡が成り立つ。

【0034】

なお、酸塩基指示薬としては、例えば、プロモフェノールブルー、プロモチモールブルー、メタクレゾールパープル、メチルレッド、フェノールレッド、チモールブルー等を挙げることができる。

40

【0035】

【数 1】



【0036】

また、このときの指示薬 A の解離定数を $K_{(A)}$ とすると当該 $K_{(A)}$ は以下の式（2）で表すことができる。また、以下の式（2）より試料溶液 11 の pH（水素イオン濃度指数）は以下の式（3）で表すことができる。なお、[HA] は指示薬 A における非解離形（酸フォー

50

ム)の濃度であり、 $[A^-]$ は、指示薬Aにおける解離形(アルカリフォーム)の濃度であり、 $[H^+]$ は水素イオン濃度である。

【0037】

$$K_{(A)} = ([H^+] \cdot [A^-]) / [HA] \quad \dots (2)$$

$$pH = pK_{(A)} + \log([A^-] / [HA]) \quad \dots (3)$$

【0038】

ただし、 $pH = -\log([H^+])$ 、 $pK_{(A)} = -\log(K_{(A)})$ とする。

【0039】

ここで、ある波長 λ_1 および波長 λ_2 における非解離形(HA)および解離形(A^-)のモル吸光係数をそれぞれ $\epsilon_{HA,1}$ 、 $\epsilon_{A^-,1}$ 、 $\epsilon_{HA,2}$ 、 $\epsilon_{A^-,2}$ とする。そして、光路長(具体的には、試料溶液11を含む容器の長さ)をLとすれば、ある波長 λ_1 および波長 λ_2 における試料溶液11の吸光度Abs₁およびAbs₂は、それぞれ以下の式(4)および式(5)で表すことができる。

【0040】

$$Abs_1 = \epsilon_{A^-,1} \cdot L \cdot [A^-] + \epsilon_{HA,1} \cdot L \cdot [HA] \quad \dots (4)$$

$$Abs_2 = \epsilon_{A^-,2} \cdot L \cdot [A^-] + \epsilon_{HA,2} \cdot L \cdot [HA] \quad \dots (5)$$

【0041】

ここで、上記式(4)および上記式(5)において、ある波長 λ_1 および波長 λ_2 における吸光度Abs₁およびAbs₂の比を $R = Abs_1 / Abs_2$ とし、モル吸光係数の比をそれぞれ、 $e_{1(A)} = \epsilon_{HA,1} / \epsilon_{A^-,1}$ 、 $e_{2(A)} = \epsilon_{HA,2} / \epsilon_{A^-,2}$ とすると、上記式(4)および式(5)は以下の式(6)で示すことができる。つまり、[HA]と $[A^-]$ との比は、2波長(ここではある波長 λ_1 および波長 λ_2)の吸光度およびモル吸光係数から算出することができる。

【0042】

$$([A^-] / [HA]) = (R - e_{1(A)}) / (e_{2(A)} - R \cdot e_{3(A)}) \quad \dots (6)$$

【0043】

よって、上記式(3)と上記式(6)より以下の式(7)を導くことができる。

【0044】

$$pH = pK_{(A)} + \log[(R - e_{1(A)}) / (e_{2(A)} - R \cdot e_{3(A)})] \quad \dots (7)$$

【0045】

また、上述したように、Rの値は、吸光度測定手段12が試料溶液11に光を照射し、当該試料溶液11の光の吸収の強さを測定することにより、処理手段13が求める。詳細は後述するが、試料溶液11の水素イオン濃度、つまり $[H^+]$ は、 $e_{1(A)}$ 、 $e_{2(A)}$ 、 $e_{3(A)}$ 、 $K_{(A)}$ をそれぞれパラメーターとする以下の式(8)で示すことができる。

【0046】

$$[H^+] = F[R, K_{(A)}, e_{1(A)}, e_{2(A)}, e_{3(A)}] \quad \dots (8)$$

【0047】

なお、 ϵ_{A^-} 、 ϵ_{HA} はそれぞれ、 $pK_{(A)}$ に対して、十分高いアルカリ性、もしくは十分低い酸性にすれば実験的に求めることができる。

【0048】

$$\epsilon_{A^-} = Abs_1(A^-) / [A^-] \cdot L \quad \dots (9)$$

$$\epsilon_{HA} = Abs_1(HA) / [HA] \cdot L \quad \dots (10)$$

【0049】

次に、例えば、試料溶液11中に2種の酸塩基指示薬(例えば指示薬Aと指示薬Bとする)が含有されていた場合は、以下の式(11)および式(12)で示される解離平衡が成り立つ。

【0050】

【数2】



10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

【 数 3 】



【 0 0 5 2 】

また、上述したように、試料溶液 11 中に 1 種の酸塩基指示薬、つまり指示薬 A が含有されていた場合と同様の考え方で、指示薬 A の解離定数を $K_{(A)}$ とすると当該解離定数 $K_{(A)}$ は以下の式 (13) で、指示薬 B の解離定数を $K_{(B)}$ とすると当該解離定数 $K_{(B)}$ は以下の式 (14) で表すことができる。そして、以下の式 (13) および式 (14) より試料溶液 11 の pH (水素イオン濃度指数) は以下の式 (15) および式 (16) で表すことができる。

10

【 0 0 5 3 】

なお、[HA] および [HB] はそれぞれの指示薬 A および指示薬 B の非解離形 (酸フォーム) の濃度であり、 $[A^-]$ および $[B^-]$ は、それぞれの指示薬 A および指示薬 B の解離形 (アルカリフォーム) の濃度であり、 $[H^+]$ は水素イオン濃度である。

【 0 0 5 4 】

$$K_{(A)} = ([H^+] \cdot [A^-]) / [HA] \quad \cdots (13)$$

$$K_{(B)} = ([H^+] \cdot [B^-]) / [HB] \quad \cdots (14)$$

$$pH = pK_{(A)} + \log([A^-] / [HA]) \quad \cdots (15)$$

$$pH = pK_{(B)} + \log([B^-] / [HB]) \quad \cdots (16)$$

20

【 0 0 5 5 】

ここで、ある波長 λ_1 および波長 λ_2 における非解離形 (HA) および解離形 (A^-) のモル吸光係数をそれぞれ ϵ_{1HA} 、 ϵ_{1A^-} 、 ϵ_{2HA} 、 ϵ_{2A^-} とする。同様に、ある波長 λ_1 および波長 λ_2 における非解離形 (HB) および解離形 (B^-) のモル吸光係数をそれぞれ ϵ_{1HB} 、 ϵ_{1B^-} 、 ϵ_{2HB} 、 ϵ_{2B^-} とする。そして、光路長 (具体的には、試料溶液 11 を含む容器の長さ) を L とすれば、ある波長 λ_1 および波長 λ_2 における試料溶液 11 の吸光度 Abs_1 および Abs_2 は、それぞれ以下の式 (17) および式 (18) で表すことができる。

【 0 0 5 6 】

$$Abs_1 = \epsilon_{1A^-} \cdot L \cdot [A^-] + \epsilon_{1HA} \cdot L \cdot [HA] + \epsilon_{1B^-} \cdot L \cdot [B^-] + \epsilon_{1HB} \cdot L \cdot [HB] \quad \cdots (17)$$

30

$$Abs_2 = \epsilon_{2A^-} \cdot L \cdot [A^-] + \epsilon_{2HA} \cdot L \cdot [HA] + \epsilon_{2B^-} \cdot L \cdot [B^-] + \epsilon_{2HB} \cdot L \cdot [HB] \quad \cdots (18)$$

【 0 0 5 7 】

ここで、上記式 (17) および上記式 (18) において、ある波長 λ_1 および波長 λ_2 における吸光度 Abs_1 および Abs_2 の比を $R = Abs_1 / Abs_2$ とし、モル吸光係数の比をそれぞれ、 $e_{1(A)} = \epsilon_{1HA} / \epsilon_{2HA}$ 、 $e_{2(A)} = \epsilon_{1A^-} / \epsilon_{2A^-}$ 、 $e_{3(A)} = \epsilon_{2HA} / \epsilon_{1HA}$ 、 $e_{1(B)} = \epsilon_{1HB} / \epsilon_{2HB}$ 、 $e_{2(B)} = \epsilon_{1B^-} / \epsilon_{2B^-}$ 、 $e_{3(B)} = \epsilon_{2HB} / \epsilon_{1HB}$ とすると、上記式 (17) および上記式 (18) は以下の式 (19) で示すことができる。

【 0 0 5 8 】

$$\begin{aligned} (A) &= [e_{3(A)} \cdot (R - e_{2(A)})] + (A) (R - e_{1(A)}) \\ &= - [(B) \cdot [e_{3(B)} \cdot (R - e_{2(B)})] + [(B) (R - e_{1(B)})]] \quad \cdots (19) \end{aligned}$$

40

【 0 0 5 9 】

なお、上記式 (19) において、 (A) 、 (B) 、 (A) 、 (B) はそれぞれ以下の式 (20) ~ 式 (23) で示される。

【 0 0 6 0 】

【 数 4 】

$$\alpha_{(A)} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} \quad \cdots (20)$$

50

【 0 0 6 1 】

【 数 5 】

$$\beta_{(A)} = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} \quad \dots (21)$$

【 0 0 6 2 】

【 数 6 】

$$\alpha_{(B)} = \frac{[HB]}{[HB] + [B^-]} \quad \dots (22)$$

10

【 0 0 6 3 】

【 数 7 】

$$\beta_{(B)} = \frac{[HB]}{[HB] + [B^-]} \quad \dots (23)$$

【 0 0 6 4 】

また、 β は指示薬 A および指示薬 B がそれぞれ非解離形であるときの、ある波長 λ_2 における非解離形の吸光度の比である。つまり、 β は以下の式 (24) で示すことができる。

【 0 0 6 5 】

20

$$\beta = \text{ABS}_{2(HA)} / \text{ABS}_{2(HB)} = \{ ([HA] + [A^-]) \cdot \epsilon_{2(HA)} / ([HB] + [B^-]) \cdot \epsilon_{2(HB)} \} \quad \dots (24)$$

【 0 0 6 6 】

ここで $[H^+]$ について a、b、c で解の式を用い $[H^+]$ を計算することができる。なお、a、b、c は以下の式 (25) ~ 式 (28) で示すことができる。

【 0 0 6 7 】

$$a \cdot [H^+]^2 + b[H^+] + c = 0 \quad \dots (25)$$

$$a = (R - e_{1(A)}) + (R - e_{1(B)}) \quad \dots (26)$$

$$b = K_{(A)} \cdot e_{3(A)} \cdot [(R - e_{2(A)}) / e_{3(A)}] + K_{(B)} \cdot (R - e_{1(A)}) + K_{(B)} \cdot e_{3(B)} [(R - e_{2(B)}) / e_{3(B)}]$$

30

$$+ K_{(A)} (R - e_{1(A)}) \quad \dots (27)$$

$$c = K_{(A)} \cdot K_{(B)} \cdot e_{3(A)} [(R - e_{2(A)}) / e_{3(A)}] + K_{(A)} \cdot K_{(B)} \cdot e_{3(B)} [(R - e_{2(B)}) / e_{3(B)}]$$

... (28)

【 0 0 6 8 】

また、上述したように、R の値は、吸光度測定手段 12 が試料溶液 11 に光を照射し、当該試料溶液 11 の光の吸収の強さを測定することにより、処理手段 13 が求める。詳細は後述するが、試料溶液 11 の水素イオン濃度、つまり $[H^+]$ は、例えば、R の値を測定値とし、 $K_{(A)}$ 、 $K_{(B)}$ 、 $e_{1(A)}$ 、 $e_{2(A)}$ 、 $e_{3(A)}$ 、 $e_{1(B)}$ 、 $e_{2(B)}$ 、 $e_{3(B)}$ をそれぞれパラメータとする以下の式 (29) で示すことができる。

【 0 0 6 9 】

40

$$[H^+] = G[R, K_{(A)}, K_{(B)}, e_{1(A)}, e_{2(A)}, e_{3(A)}, e_{1(B)}, e_{2(B)}, e_{3(B)}] \quad \dots (29)$$

【 0 0 7 0 】

次に、試料溶液 11 における炭酸系の測定項目、具体的には、溶液の全炭酸濃度 C_T 、全アルカリ度 A_T の測定方法について説明する。例えば、図 1 に示した装置の概略図において、吸光度測定手段 12 から処理手段 13 に出力された信号、つまり吸光度を示す信号 (図 1 の矢印 18) に基づいて当該処理手段 13 は、試料溶液 11 の全炭酸濃度 C_T 、全アルカリ度 A_T を算出する。

【 0 0 7 1 】

なお、図 1 に示す、試料溶液 11 は、アルカリ度を有する溶液であれば特に限定される

50

ものではないが、一例として、試料溶液 11 は海水と仮に想定して、以下説明する。

【0072】

まず、ここで、一般的に存在する海水について説明する。

【0073】

一般的に存在する海水は、全アルカリ度の 95% 以上が炭酸塩、炭酸水素塩などの炭酸由来の塩によっている。

【0074】

なお、海水の全アルカリ度 A_T 、全炭酸濃度 C_T 、および炭酸系の平衡については、DOE(1994) Handbook of methods for the analysis of the various parameter of the carbon dioxide system in sea water. Version 2, A.G.Dickson & C.Goyet, eds. ORNL/CDIAC-74 より、以下に示すことができる。

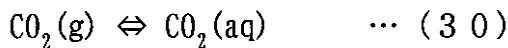
10

【0075】

二酸化炭素が水に溶けると、炭酸水素イオン $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 、炭酸イオン $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ が生成し、以下の式 (30) ~ 式 (33) に示すような平衡反応が成立する。

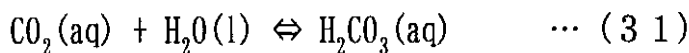
【0076】

【数 8】



【0077】

【数 9】



20

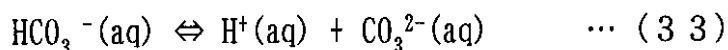
【0078】

【数 10】



【0079】

【数 11】



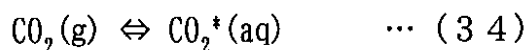
30

【0080】

なお、上記式 (30) ~ (33) において、 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ と $\text{CO}_2(\text{aq})$ とを区別して議論するのは難しいので、 $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ と $\text{CO}_2(\text{aq})$ との合計を $\text{CO}_2^*(\text{aq})$ として表現すると、以下の式 (34) ~ (35) になる。

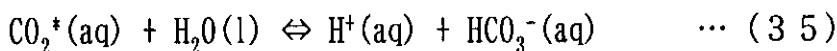
【0081】

【数 12】



【0082】

【数 13】



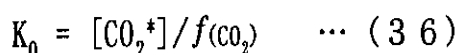
40

【0083】

なお、上記式 (34) および (35) の平衡は、平衡定数を使うことにより以下の式 (36) ~ (38) で示すことができる。

【0084】

【数 14】



【0085】

50

$$K_1=[H^+][HCO^-]/[CO_2^*] \quad \dots (37)$$

$$K_2=[H^+][CO_3^{2-}]/[HCO^-] \quad \dots (38)$$

【 0 0 8 6 】

ここで、

【 0 0 8 7 】

【 数 1 5 】

$$f(CO_2)$$

【 0 0 8 8 】

は、二酸化炭素のフガシティであり、二酸化炭素分圧との関係は、以下の式 (3 9) で示すことができる。 10

【 0 0 8 9 】

【 数 1 6 】

$$f(CO_2) = x(CO_2) \cdot \exp(1/RT) \int_0^p (V(CO_2) - RT/p') dp' \quad \dots (39)$$

【 0 0 9 0 】

上記式 (3 9) で示すように、二酸化炭素分圧 ($x(CO_2) \cdot p$) を測定すれば、気体の全圧と水 (例えば海水) の塩分濃度とから二酸化炭素のフガシティが計算できる。

【 0 0 9 1 】

20

なお、上述したように、 $pH = -\log([H^+])$ であるが、 pH については複数の定義がある。例えば、淡水等でよく使用されている、NBS (National Bureau Standard) スケールにおいては、以下の式 (4 0) で示すことができる。

【 0 0 9 2 】

【 数 1 7 】

$$pH \triangleq -\log a_{[H^+]} \quad \dots (40)$$

【 0 0 9 3 】

なお、上記式 (4 0) において、 $a_{[H^+]}$ は、水素イオン活量である。

【 0 0 9 4 】

30

また、海水においては、以下のように示すことができる。

【 0 0 9 5 】

$$pH_F = [H^+]_F$$

pH_F : フリースケール

$[H^+]_F$: 遊離水素イオン濃度

$$[H^+]_T = [H^+]_F + [HSO_4^-]$$

$$pH_T = -\log[H^+]_T$$

pH_T : トータルスケール

$$[H^+]_{sws} = [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF]$$

$$pH_{sws} = -\log[H^+]_{sws}$$

40

pH_{sws} : SWS スケール

【 0 0 9 6 】

次に、海水の全炭酸濃度 C_T は、以下の式 (4 1) で定義される。

【 0 0 9 7 】

$$C_T = [CO_2^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad \dots (41)$$

【 0 0 9 8 】

また、海水の全アルカリ度 A_T は、以下の式 (4 2) に示すように、プロトン供与体とプロトン受容体との差で定義される。なお、以下の式 (4 2) で省略されているものについては無視できるほど小さい存在である。

【 0 0 9 9 】

50

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] \\ + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots \quad (42)$$

【0100】

さらに、に炭酸アルカリ度 A_C は以下の式(43)で示すことができる。

【0101】

$$A_C = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad \dots (43)$$

【0102】

ここで、上記全アルカリ度 A_T と上記炭酸アルカリ度 A_C との関係は、以下の式(44)で示すことができる。なお、以下の式(44)で省略されているものについては無視できるほど小さい存在である。

【0103】

$$A_C = A_T - ([\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] \\ + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] + \dots - [\text{H}^+]_F - [\text{HSO}_4^-] - [\text{HF}] - [\text{H}_3\text{PO}_4] - \dots) \quad (44)$$

【0104】

なお、通常、外洋の表層海水では、塩分と温度とpHとから、ホウ酸、リン酸、フッ酸、硫酸等を計算し、全アルカリ度 A_T から炭酸アルカリ度 A_C を計算する。

【0105】

また、上記式(42)で示される全アルカリ度 A_T は、当量点に相当するプロトン状態を定義するために、以下の式(45)に展開される。なお、以下の式(45)において、上記式(42)で省略されているものについては考慮していない。

【0106】

$$[\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{B}(\text{OH})_4^-] + [\text{OH}^-] \\ + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] + [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] \\ + [\text{NH}_3] + [\text{HS}^-] \quad \dots (45)$$

【0107】

ここで、淡水や海水では、二酸化炭素関連物質で測定可能な項目は、pH、二酸化炭素分圧、全炭酸、全アルカリ度である。このうち、2つ以上の項目を測定すれば、平衡式の式(36)、(37)、(38)から全ての項目が計算することができ、また、 $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ と $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ についても、計算することができる。

【0108】

以上が海水の全アルカリ度 A_T および全炭酸濃度 C_T についての説明である。

【0109】

次に、全アルカリ度 A_T の測定について、酸によるアルカリ度滴定について説明する。

【0110】

本発明に係る測定方法を用いた装置は、上述したように、滴下手段14が、酸溶液10を試料溶液11に滴下する。この場合、各滴定ポイントでの、試料溶液11(つまり海水)の滴定中の酸度 C_H は、以下の式(46)で示すことができる。

【0111】

$$C_H = [\text{H}^+]_F + [\text{HSO}_4^-] + [\text{HF}] + [\text{H}_3\text{PO}_4] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] - [\text{B}(\text{OH})_4^-] - [\text{OH}^-] \\ - [\text{HPO}_4^{2-}] - 2[\text{PO}_4^{3-}] - [\text{SiO}(\text{OH})_3^-] - [\text{NH}_3] - [\text{HS}^-] \quad \dots (46)$$

なお、全アルカリ度 A_T の当量点においては、酸度 $C_H=0$ となり、滴定の開始時は $C_H=-A_T$ となる。

【0112】

なお、滴定に用いる酸、つまり、図1における滴下手段14が試料溶液11に滴下する酸溶液10は、予め定められた濃度(以下、滴定に用いる酸の濃度をCと称することがある)の酸を用いているので、滴定中の酸度 C_H は、以下の式(47)で示すことができる。つまり、試料溶液11の酸度 C_H は、測定開始前の試料溶液11の重量 m_0 と、酸のこれまでの滴定量 m で示すことができる。

【0113】

$$C_H = (mC - m_0 A_T) / (m_0 + m) \quad \dots (47)$$

10

20

30

40

50

【 0 1 1 4 】

従って、上記式 (4 6) と式 (4 7) とで、以下の式 (4 8) を導くことができる。

【 0 1 1 5 】

$$(mC - m_0 A_T) / (m_0 + m) = [H^+]_F + [HSO_4^-] + [HF] + [H_3PO_4] - [HCO_3^-] \\ - 2[CO_3^{2-}] - [B(OH)_4^-] - [OH^-] - [HPO_4^{2-}] - 2[PO_4^{3-}] \\ - [SiO(OH)_3^-] - [NH_3] - [HS^-] \quad \dots (48)$$

【 0 1 1 6 】

また、各パラメーターは、以下のように示される。

【 0 1 1 7 】

$$\begin{aligned} B_T &= [B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] & 10 \\ S_T &= [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \\ F_T &= [HF] + [F^-] \\ P_T &= [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] \\ Si_T &= [Si(OH)_4] + [SiO(OH)_3^-] \\ NH_{3T} &= [NH_4^+] + [NH_3] \\ H_2S_T &= [H_2S] + [HS^-] \\ K_1 &= [H^+][HCO_3^-] / [CO_2^*] \\ K_2 &= [H^+][CO_3^{2-}] / [HCO_3^-] \\ K_B &= [H^+][B(OH)_4^-] / [B(OH)_3] \\ K_{Si} &= [H^+][SiO(OH)_3^-] / [Si(OH)_4] & 20 \\ K_{NH3} &= [H^+][NH_3] / [NH_4^+] \\ K_{H2S} &= [H^+][HS^-] / [H_2S] \\ K_S &= [H^+]_F [SO_4^{2-}] / [HSO_4^-] \\ K_F &= [H^+][F^-] / [HF] \\ K_{1P} &= [H^+][H_2PO_4^-] / [H_3PO_4] \\ K_{2P} &= [H^+][HPO_4^{2-}] / [H_2PO_4^-] \\ K_{3P} &= [H^+][PO_4^{3-}] / [HPO_4^{2-}] \\ [H^+]_F &= [H^+] / Z \\ Z &= 1 + S_T / K_S \end{aligned}$$

【 0 1 1 8 】

ここで、 $[H^+]$ を決める方法として、pH電極ならば、あらかじめpH校正液によって電極を校正した後、測定電位から $[H^+]$ を求める方法や、比色法ならば、 $K_{(A)}$ 、 $e_{1(A)}$ 、 $e_{2(A)}$ 、 $e_{3(A)}$ をあらかじめ求めておいて、決めてしまう方法もある。pH電極を使う場合ならば、維持管理が煩わしいといった問題点があり、比色法ならば、 $K_{(A)}$ 、 $e_{1(A)}$ 、 $e_{2(A)}$ 、 $e_{3(A)}$ を高精度に決める必要がある。

【 0 1 1 9 】

いま、上記式 (8) において、例えば、 $K_{(A)}$ 、 $e_{1(A)}$ 、 $e_{2(A)}$ 、 $e_{3(A)}$ にそれぞれ仮の値を設定する。一方、上記式 (8) において、各滴定ポイントにおけるRの値は、吸光度測定、具体的には吸光度測定手段12が試料溶液11に光を照射し、当該試料溶液11の光の吸収の強さを測定することにより、処理手段13が求めている。そして、 $K_{(A)}$ 、 $e_{1(A)}$ 、 $e_{2(A)}$ 、 $e_{3(A)}$ それぞれの仮の値と各滴定ポイントにおけるRの値とを上述の式 (8) に代入して求めた各滴定ポイントにおける試料溶液11の水素イオン濃度を仮の水素イオン濃度を $[H^+]$ とする。

【 0 1 2 0 】

同様に、上記式 (2 9) において、例えば、 $K_{(A)}$ 、 $K_{(B)}$ 、 $e_{1(A)}$ 、 $e_{2(A)}$ 、 $e_{3(A)}$ 、 $e_{1(B)}$ 、 $e_{2(B)}$ 、 $e_{3(B)}$ にそれぞれ仮の値を設定する。一方、上記式 (2 9) において、各滴定ポイントにおけるRの値は、吸光度測定、具体的には吸光度測定手段12が試料溶液11に光を照射し、当該試料溶液11の光の吸収の強さを測定することにより、処理手段13が求めている。そして、 $K_{(A)}$ 、 $K_{(B)}$ 、 $e_{1(A)}$ 、 $e_{2(A)}$ 、 $e_{3(A)}$ 、 $e_{1(B)}$ 、 $e_{2(B)}$ 、 $e_{3(B)}$ それぞれの仮の値と各滴定ポイントにおけるRの値とを上述の式 (2 9) に代入して求め

10

20

30

40

50

た各滴定ポイントにおける試料溶液 1 1 の水素イオン濃度を仮の水素イオン濃度を $[H']$ とする。

【 0 1 2 1 】

なお、 $[H^+]$ は $[H']$ に置き換えられ、上記式 (8) より以下の式 (4 9) が算出される。また、式 (2 8) についても同様。さらに、詳細は後述するが、 $[H^+]$ は非線形最小二乗法等により、各式の最適解として求められる。

【 0 1 2 2 】

$$f=[H^+]/[H'] \quad \dots (49)$$

【 0 1 2 3 】

試料溶液 1 1 (つまり海水) の塩分 S と液温 T とにより、 K_1 、 K_2 、 K_B 、 K_{Si} 、 K_{NH3} 、 K_{H2S} 、 K_S 、 K_F 、 K_{1P} 、 K_{2P} 、 K_{3P} の項が求められ、分子量と塩分 S とにより、 B_T 、 S_T 、 F_T 、 P_T 、 Si_T 、 NH_{3T} 、 H_{2S_T} が求まる。従って、上記式 (4 8) は、以下の式 (5 0) に変形することができる。このようにして、各滴定ポイントでの全アルカリ度 A_T と全炭酸濃度 C_T との関係を示すことができる。

【 0 1 2 4 】

$$\begin{aligned} A_T - C_T \cdot [(K_1 f [H'] + 2K_1 K_2) / ((f [H'])^2 + K_1 f [H'] + K_1 K_2)] \\ - B_T [1 / (1 + (f [H']) / K_B)] \\ - P_T [(K_{1P} K_{2P} (f [H']) + 2K_{1P} K_{2P} K_{3P} - (f [H'])^3) \\ / ((f [H'])^3 + K_{1P} (f [H'])^2 + K_{1P} K_{2P} (f [H']) + K_{1P} K_{2P} K_{3P})] \\ - Si_T [1 / (1 + (f [H']) / K_{Si})] \\ - NH_{3T} [1 / (1 + (f [H']) / K_{NH3})] \\ - H_{2S_T} [1 / (1 + (f [H']) / K_{H2S})] \\ + S_T [1 / (1 + K_S Z / (f [H']))] \\ + F_T [1 / (1 + K_F / (f [H']))] \\ + [(m_0 + m) / m_0] [f [H'] / Z - K_W / f [H']] - m / m_0 \cdot C = 0 \end{aligned} \quad \dots (50)$$

【 0 1 2 5 】

なお、上記式 (5 0) において、試料溶液 1 1 (つまり海水) の塩分 S と液温 T とにより、 K_1 、 K_2 、 K_B 、 K_{Si} 、 K_{NH3} 、 K_{H2S} 、 K_S 、 K_F 、 K_{1P} 、 K_{2P} 、 K_{3P} の項が求められ、分子量と塩分 S とにより、 B_T 、 S_T 、 F_T 、 P_T 、 Si_T 、 NH_{3T} 、 H_{2S_T} が求まる。

【 0 1 2 6 】

さらに、上記式 (5 0) において、以下の式 (5 1) および式 (5 2) とおけば、上記式 (5 0) は、以下の式 (5 3) で示すことができる。

【 0 1 2 7 】

$$X([H']) = [(K_1 f [H'] + 2K_1 K_2) / ((f [H'])^2 - K_1 f [H'] + K_1 K_2)] \quad \dots (51)$$

【 0 1 2 8 】

$$\begin{aligned} Y([H']) = B_T [1 / (1 + (f [H']) / K_B)] \\ + P_T [(K_{1P} K_{2P} (f [H']) + 2K_{1P} K_{2P} K_{3P} + (f [H'])^3) \\ / ((f [H'])^3 + K_{1P} (f [H'])^2 + K_{1P} K_{2P} (f [H']) + K_{1P} K_{2P} K_{3P})] \\ + Si_T [1 / (1 + (f [H']) / K_{Si})] \\ + NH_{3T} [1 / (1 + (f [H']) / K_{NH3})] \\ + H_{2S_T} [1 / (1 + (f [H']) / K_{H2S})] \\ - S_T [1 / (1 + K_S Z / (f [H']))] \\ - F_T [1 / (1 + K_F / (f [H']))] \\ - [(m_0 + m) / m_0] [f [H'] / Z - K_W / f [H']] + m / m_0 \cdot C \end{aligned} \quad \dots (52)$$

【 0 1 2 9 】

$$Y([H']) = -C_T \cdot X([H']) + A_T \quad \dots (53)$$

【 0 1 3 0 】

次に、本発明に係る炭酸系の測定項目の値の測定方法の各実施形態について説明する。

【 0 1 3 1 】

(第 1 の実施形態)

10

20

30

40

50

まず、第 1 の実施形態に係る測定方法として、オープンセル方式（開放型滴定）による炭酸系の測定項目の値の測定方法を説明する。なお、本実施形態の説明においても、図 1 に示した装置の概略図を参照しつつ、試料溶液 1 1 における炭酸系の測定項目の値の測定方法について、以下説明する。さらに、本実施形態においても、試料溶液 1 1 は、アルカリ度を有する溶液であれば特に限定されるものではないが、一例として、試料溶液 1 1 は海水と仮に想定して、以下説明する。

【 0 1 3 2 】

図 2 は、オープンセル方式による測定の流れを示したフローチャートである。なお、一般的にオープンセル方式による測定は、比較的狭い範囲の pH において炭酸系の測定項目の値を測定するため、通常、試料溶液 1 1 中に 1 種の酸塩基指示薬（仮に指示薬 A と称す）を含有させる場合が多いが、2 種類を用いることも可能である。ここでは、1 種の酸塩基指示薬を用いた場合を説明する。

10

【 0 1 3 3 】

図 2 のステップ S 1 1 に示すように、オープンセル方式による試料溶液 1 1 の炭酸系の測定項目の値の測定では、まず、測定の開始前に、つまり滴定の開始前に、試料溶液 1 1 に酸（例えば塩酸）を滴下する。そして、処理手段 1 3 は、次のステップ S 1 2 に処理を進める。

【 0 1 3 4 】

ステップ S 1 2 において、処理手段 1 3 は、例えば、仮の[H']を用いて、試料溶液 1 1 の pH の値は、3.5 ~ 4 の範囲内であるか否かを判断する。そして、処理手段 1 3 は、当該ステップ S 1 2 の判断を肯定した場合（YES）、次のステップ S 1 3 に処理を進める。一方、処理手段 1 3 は、当該ステップ S 1 2 の判断を否定した場合（NO）、ステップ S 1 1 に処理を戻し、試料溶液 1 1 に酸を滴下する。

20

【 0 1 3 5 】

ステップ S 1 3 において、処理手段 1 3 は、脱気を行う。図 1 に示した装置構成の概略図で具体的に説明すると、処理手段 1 3 は、試料溶液 1 1 中の図示しないスターラをゆっくり回転させ、試料溶液 1 1 中の炭酸を気相に追い出す、つまり試料溶液 1 1 の全炭酸濃度 C_T が十分小さくなるようにする。これによって、上記式（53）において、全炭酸濃度 C_T はほぼ 0 となる。なお、二酸化炭素を含まないガスを試料溶液 1 1 に吹き込んで当該試料溶液 1 1 中の炭酸を気相に追い出してもよい。

30

【 0 1 3 6 】

次に、ステップ S 1 4 に進んで、処理手段 1 3 は滴定を開始、試料溶液 1 1 に酸を滴下しつつ、R の値の測定を行う。具体的には、例えば、図 1 に示した滴下手段 1 4 は、処理手段 1 3 からの指示に従い予め定められた量および予め定められた間隔で酸溶液 1 0 を試料溶液 1 1 に滴下する。なお、同時に、R の値は、吸光度測定手段 1 2 が試料溶液 1 1 に光を照射し、当該試料溶液 1 1 の光の吸収の強さを測定することにより、処理手段 1 3 が求める。

【 0 1 3 7 】

ここで、一例として、例えば、試料溶液 1 1 に指示薬 A としてプロモフェノールブルー（以下、BPB と称することがある）を含有させ、酸溶液 1 0 を試料溶液 1 1 に滴下した場合の吸光度の変化を図 3 に示す。図 3 に示すように、酸溶液 1 0 が試料溶液 1 1 に滴下されるごとに、プロモフェノールブルーの水素イオンに依存した当該プロモフェノールブルーの吸収スペクトルを得ることができる。

40

【 0 1 3 8 】

なお、図 3 において、波長 450 nm 付近に見られるピークはプロモフェノールブルーの非解離形（酸フォーム）由来であり、波長 600 nm 付近に見られるピークはプロモフェノールブルーの解離形（アルカリフォーム）由来である。

【 0 1 3 9 】

また、上述したように、 $R = \text{Abs}_1 / \text{Abs}_2$ であるので、例えば、図 3 において、波長 450 nm における吸光度を Abs_1 とし、波長 592 nm における吸光度を Abs_2 とする。つまり、

50

吸光度を Abs_1 および吸光度を Abs_2 は、吸光度測定手段12が試料溶液11に光を照射し、波長450nmおよび波長592nmにおける当該試料溶液11の光の吸収の強さを測定することにより、処理手段13が求める。そして、試料溶液11に酸溶液10が滴下されるごとに処理手段13は、吸光度 Abs_1 および吸光度 Abs_2 に基づいて、Rの値を算出し、例えば、処理手段13に一時的に記憶しておく。

【0140】

なお、処理手段13は、試料溶液11に酸溶液10が滴下されるごとに吸光度 Abs_1 および吸光度 Abs_2 に基づいてRの値を算出したが、別の方法でRの値を算出することができる。

【0141】

一般的に、指示薬の吸収スペクトルの波形は指示薬ごとに異なるが、同じ指示薬でも、pHは勿論のこと、共存する物質、塩分、温度によっても影響を受ける。プロモフェノールブルーの吸収スペクトルは図3に示したような波形である。任意の3波長を仮に波長 λ_3 、 λ_4 、 λ_5 とした場合、吸光度測定手段12は、試料溶液11に光を照射し波長 λ_3 、波長 λ_4 、波長 λ_5 における当該試料溶液11の光吸収の強さを酸溶液10が試料溶液11に滴下されるごとに測定する。そして、処理手段13は、波長 λ_3 における吸光度 Abs_3 、波長 λ_4 における吸光度 Abs_4 、波長 λ_5 における吸光度 Abs_5 をそれぞれ求める。

【0142】

さらに、処理手段13は、波長 λ_3 における吸光度 Abs_3 、波長 λ_4 における吸光度 Abs_4 、波長 λ_5 における吸光度 Abs_5 に基づき、つまり得られた3点について、指示薬固有の吸収スペクトルの波形に近似する。より具体的には、処理手段13は、波長 λ_3 における吸光度 Abs_3 、波長 λ_4 における吸光度 Abs_4 、波長 λ_5 における吸光度 Abs_5 に基づき、本実施形態であればプロモフェノールブルーの吸収スペクトルの波形に近似する。なお、近似する方法として、ガウス法による近似法がある。このようにしても、処理手段13は、Rの値を算出することができる。これにより、吸光度測定手段12が、試料溶液11に光を照射し当該試料溶液11の光吸収の強さを測定するときの誤差を少なくすることができる。

【0143】

図2の説明に戻って、ステップS15において、処理手段13は、パラメーターの初期値を用いて、仮の[H']を求め、仮のpHを計算し、試料溶液11のpHは、3を下回ったか否かを判断する。そして、処理手段13は、当該ステップS15の判断を肯定した場合(YES)、次のステップS16に処理を進める。一方、処理手段13は、当該ステップS15の判断を否定した場合(NO)、ステップS14に処理を戻し、引き続き滴定を行う。

【0144】

ステップS16において、処理手段13は、追加の滴定を行う。つまり、処理手段13は、上記仮の[H']を用いて終了判定を行うが、当該仮の[H']は最適化した[H⁺]とは多少違うので、追加の滴定を行うことで、少し、余分に測定を行い、最適化したときにも十分に必要な測定を行う。

【0145】

ここで、一例として、図4にオープンセル方式による測定の測定結果(時系列)の一例を示す。なお、測定条件は以下の表1の通りである。

【0146】

10

20

30

40

【表 1】

試料溶液 の重量(g)	塩分 (PSU)	液温 (°C)	HCl (mol/kg)
100	34	28.7	0.0999
BPB(μ M)	e ₁ (BPB)	e ₂ (BPB)	e ₃ (BPB)
2	0.00442	2.7438	0.1582

BPB:プロモフェノールブルー

10

【0147】

なお、上記表 1 において、酸（塩酸）の濃度は、0.1 M である。また、上記表 1 において、 $e_1(\text{BPB})$ 、 $e_2(\text{BPB})$ 、 $e_3(\text{BPB})$ は、それぞれモル吸光係数の比であり、 $e_1(\text{BPB})=592$
 $\text{HA}/450$ 、 HA 、 $e_2(\text{BPB})=592$ 、 $\text{A}^-/450$ 、 HA 、 $e_3(\text{BPB})=450$ 、 $\text{A}^-/450$ 、 HA のようにそれぞれ表される。

【0148】

図 4 は、測定時間、酸の滴定量および吸光度の関係を示した図である。具体的には、図 4 は、横軸を時間、縦軸を酸（塩酸）の滴定量（図 4 上）および吸光度（図 4 下）で示してある。図 4 に示すように、まず、試料溶液 11 に酸（塩酸）を一定量添加して試料溶液 11 中の炭酸を気相に追い出す、つまり脱気を行う（図 2 のステップ S 13 に示した脱気に相当）。

20

【0149】

その後（脱気終了後）、予め定められた間隔で試料溶液 11 に酸（塩酸）が滴下されることによって、波長 450 nm の吸光度が上昇し、波長 592 nm の吸光度が減少する（図 2 のステップ S 14 に示した滴定に相当）。

【0150】

そして、一定量の酸（塩酸）を滴下した後、滴定を終了する。

【0151】

図 2 の説明に戻って、ステップ S 17 において、処理手段 13 は、演算を行い、図 2 のフローチャートの処理を終了する。

30

【0152】

ここで上述したように、各滴定ポイントにおける R の値は上記ステップ S 14 で算出されている。そこで、処理手段 13 は、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の pH の演算を行う。具体的には、処理手段 13 は、各滴定ポイントで得られた R の値を用い、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の水素イオン濃度を式（8）に基づいて求める。なお、式（8）において、 $e_1(\text{BPB})$ 、 $e_2(\text{BPB})$ 、 $e_3(\text{BPB})$ は、例えば、上記表 1 の実験条件より予め求められており、また、R の値は各滴定ポイントで得られている。そして、 $K_{(\text{BPB})}$ について、仮の値のパラメーターを設定して、当該式（8）を用いて、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の仮の水素イオン濃度を $[\text{H}']$ を算出する。

【0153】

40

また、上述したように、オープンセル方式による炭酸系の測定項目の値の測定では、まず、滴定の開始前に、試料溶液 11 に酸を滴下して試料溶液 11 中の炭酸を気相に追い出す。これによって、上記式（52）より、各滴定ポイントにおける全アルカリ度 A_T を求めることができる。つまり、上記式（51）において、 K_1 、 K_2 、 K_B 、 K_{Si} 、 K_{NH3} 、 K_{H2S} 、 K_S 、 K_F 、 K_{1P} 、 K_{2P} 、 K_{3P} 、 B_T 、 S_T 、 F_T 、 P_T 、 Si_T 、 NH_{3T} 、 H_{2S_T} は予め求められる定数であり、また滴定に用いている酸（塩酸）の濃度 C、測定開始前の試料溶液の重量 m_0 および酸の滴定量 m は既知である。従って、上記式（53）は、以下の式（54）で示すことができ、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の全アルカリ度 A_T を求めることができる。

$$Y([\text{H}']) = A_T \quad \dots (54)$$

【0154】

50

具体的には、例えば、処理手段 13 は、各滴定ポイントで得られた R の値を用い、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の水素イオン濃度を上記式 (8) に基づいて求める。例えば、上記式 (8) において、 $e_1(\text{BPB})$ 、 $e_2(\text{BPB})$ 、 $e_3(\text{BPB})$ は、上記表 1 の実験条件より予め求められており、また、 R の値は各滴定ポイントで得られている。そして、上記式 (8) において、例えば、 $K_{(\text{BPB})}$ について、仮の値のパラメーターを設定して、当該式 (8) を用いて、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の仮の水素イオン濃度を $[\text{H}']$ を求める。さらに、処理手段 13 は、仮の水素イオン濃度を $[\text{H}']$ に基づいて、上記式 (52) を用いて各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の仮の全アルカリ度 A_T を求める。

【0155】

なお、図 5 に示した R の値は、波長 850 nm の吸光度の値をベースラインとして、つまり $R = (\text{Abs}_{450(\text{BPB})} - \text{Abs}_{850(\text{BPB})}) / (\text{Abs}_{592(\text{BPB})} - \text{Abs}_{850(\text{BPB})})$ で示してある。また、図 5 は、横軸に酸 (塩酸) の滴定量、縦軸に各滴定ポイントの R の値 (図 5 の「x」) および pH (図 5 の「」および「」) を示してある。

【0156】

図 5 において、上記表 1 の実験条件より予め求められている $e_1(\text{BPB})$ 、 $e_2(\text{BPB})$ 、 $e_3(\text{BPB})$ 、 $K_{(\text{BPB})}$ の後述する最適解をそれぞれ用い、式 (8) に基づいて求めた各滴定ポイントにおける pH である。なお、図 5 において、「」は $\text{pH} > 3.5$ または $\text{pH} < 3$ の時の R の値で、全アルカリ度 A_T の算出に使わなかったポイントである。一方、「」は $3 < \text{pH} < 3.5$ の時の R の値で、全アルカリ度 A_T の算出に使ったポイントである。

【0157】

また、 $\text{pH} = 3.0 \sim 3.5$ における試料溶液 11 (海水) の全アルカリ度 A_T は一定になることが知られている。ここで、処理手段 13 は、上述した方法で、例えば、滴定ポイントのうち数点 (例えば 10 点 ~ 20 点) の仮の全アルカリ度 A_T をそれぞれ求める。そして、処理手段 13 は、当該滴定ポイントの仮の全アルカリ度 A_T の標準偏差 (Standard Deviation: 以下、標準偏差を SD と称することがある)、つまり当該滴定ポイントの全アルカリ度 A_T のばらつきが最も小さくなるように、例えば、非線形最小二乗法により $K_{(\text{BPB})}$ を求める。

【0158】

なお、パラメータの最適解を求める方法としての非線形最小二乗法のアルゴリズムとして、ニュートン法、ガウス・ニュートン法、パウエル法の最小二乗法などがある。パラメータの最適解を求めるときに、表計算ソフトにその機能があるものもあり、たとえば、マイクロソフト社製の表計算ソフト「Excel」ではソルバー機能を使うことで、複数の変数を含む数式において、目標とする値を得るための、最適な変数の値を求めることができる。

【0159】

ソルバーでは、複数の変数の値を変化させながら変数の相互関係を判断し、最適な値を算出することができる。ある変数に特定の制約条件をつけたり、あるいは特定の変数が最大値・最小値を得るために他の変数の値を変化させたりすることもできる。ソルバーを用いれば、連立方程式の解や、上述したような比色法を用いた炭酸系の複雑な演算ができる。

【0160】

より具体的に、図 6 を用いて説明する。図 6 は、オープンセル方式の滴定結果から全アルカリ度 A_T の標準偏差を求め、当該標準偏差と全アルカリ度 A_T の平均値を示した図である。なお、図 6 において、 $K_{(\text{BPB})}$ は、対数表示 ($\text{p}K_{(\text{BPB})}$) で表してある。具体的には、 $\text{p}K_{(\text{BPB})}$ は $-\log(K_{(\text{BPB})})$ を表している。例えば、図 6 に示すように、 $\text{p}K_{(\text{BPB})}$ を変化させて、仮の全アルカリ度 A_T の標準偏差を求める。なお、図 6 の例では、 $\text{p}K_{(\text{BPB})}$ が 3.5 付近で標準偏差が最小になっていることが分かる。

【0161】

さらに、図 7 に示すように、 $\text{p}K_{(\text{BPB})}$ を変化させて、仮の全アルカリ度 A_T の標準偏差が最小になったときの $\text{p}K_{(\text{BPB})}$ を用いれば、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の全アル

10

20

30

40

50

カリ度 A_T は一定になる。言い換えると、全アルカリ度 A_T が一定になる $pK_{(BPB)}$ が最適解となり、このときの全アルカリ度 A_T が試料溶液 1 1 の真の全アルカリ度 A_T となる。

【 0 1 6 2 】

また、上述したように、 $e_1(BPB)$ 、 $e_2(BPB)$ 、 $e_3(BPB)$ は、上記表 1 の実験条件より予め求められており、また、 R の値は各滴定ポイントで得られているので、 $pK_{(BPB)}$ の最適解が求まれば、上記式 (8) より最適解の水素イオン濃度を求めることができる。そして、結果として、各滴定ポイントにおける試料溶液 1 1 の最適解の水素イオン濃度も求めることができる。

【 0 1 6 3 】

なお、ステップ S 1 7 での処理を 3 回程度行うことにより、 $pK_{(BPB)}$ の最適解は、ある値に収束し、例えば、図 6 の「 」は、最適解で $pK_{(BPB)}=3.545$ 、 $A_T=2391.2$ であると求めることができる。

【 0 1 6 4 】

以下、ステップ S 1 7 での演算結果を示す。具体的には、以下の表 2 に演算結果を示す。なお、表 2 において、 $pK_{(BPB)}$ の初期値は、 $pK_{(BPB)}$ についての仮の値である。

【 0 1 6 5 】

【表 2】

	全アルカリ度 $A_T^{(*)1}$ ($\mu\text{mol/kg}$)	$SD^{(*)2}$	$pK_{(BPB)}$
$pK_{(BPB)}$ の初期値	2480.2	26.2	3.600
最適解 $^{(*)3}$	2391.2	1.21	3.545

(※1) pH3.0～pH3.5において滴定毎に計算される全アルカリ度 A_T の平均

(※2) pH3.0～pH3.5において滴定毎に計算される全アルカリ度 A_T の標準偏差

(※3) 標準偏差が最小になる $pK_{(BPB)}$ にした時の値

【 0 1 6 6 】

なお、上記ステップ S 1 7 で、全アルカリ度 A_T を pH 3 . 0 ～ pH 3 . 5 の範囲において最も標準偏差が小さくなるようにして求めたのは、海水の場合、pH 3 . 5 を超えると試料溶液 1 1 (具体的には海水) に残留している炭酸(H_2CO_3)の H^+ の解離が存在し、また pH 3 . 0 を下回ると試料溶液 1 1 (具体的には海水) 中の H^+ と SO_4^{2-} が会合し、求める全アルカリ度 A_T に影響を与えるためである。

【 0 1 6 7 】

また、以下、本実施形態に係る測定方法であるオープンセル方式により試料溶液 1 1 の全アルカリ度 A_T 測定を行い、その再現性を検証した。結果を以下の表 3 に示す。

【 0 1 6 8 】

【表 3】

	全アルカリ度 A_T ($\mu\text{mol/kg}$)
1回目	2195
2回目	2190
3回目	2193
平均値	2192.7
標準偏差	2.5
相対 標準偏差(%)	0.11

【 0 1 6 9 】

表 3 に示すように、大変良好な結果であり、本発明に係る測定方法は、再現性に優れた測定方法であることがわかる。

【 0 1 7 0 】

このように、本実施形態に係る測定方法によれば、pH電極を用いなくとも全アルカリ度 A_T を測定することができる。つまり、pH電極の維持管理の煩わしさを解消することができる。さらに、炭酸系の測定項目の測定値の主要な誤差要因であったpH電極のドリフトや感度の低下も起こることがない。従って、より簡易な方法で、精度良く試料溶液の全アルカリ度 A_T を測定することができる。

【 0 1 7 1 】

また、一方で、本実施形態に係る測定方法によれば、 $K_{(BPB)}$ が未知であっても、当該 $K_{(BPB)}$ の最適解を求めることもできる。さらに、 $K_{(BPB)}$ の最適解を求めることができれば、酸を添加する前の試料溶液 11 のpHを計算することも可能となる。これにより、炭酸系の計算により、全炭酸濃度、二酸化炭素分圧も計算することができる。

【 0 1 7 2 】

一般的に、指示薬の解離定数は、当該指示薬が含有されている試料溶液の温度や塩分濃度によって大きく変化することが知られている。言い換えると、指示薬の解離定数は、当該指示薬が含有されている試料溶液の温度や塩分濃度が変化することによって、指示薬の解離定数も変化することになる。つまり、精度良く試料溶液の炭酸系の測定項目の測定値を得るためには、正確な指示薬の解離定数を予め求めておく必要がある。しかしながら、本発明に係る測定方法を用いれば、指示薬の解離定数を予め求めておく必要がなく、精度良く試料溶液の全アルカリ度 A_T を測定することができる。

【 0 1 7 3 】

なお、上述した例では、 $K_{(BPB)}$ について、仮の値のパラメーターを設定した。しかしながら、これに限られず、例えば、 $K_{(BPB)}$ が既知であれば、 $e_{1(BPB)}$ 、 $e_{2(BPB)}$ 、 $e_{3(BPB)}$ について仮の値をパラメーターとして設定して、より具体的には、加えた指示薬の数の3倍以下のモル吸光係数の比（本実施形態では加えた指示薬は1つであるので、モル吸光係数を3つ、つまり、 $e_{1(BPB)}$ 、 $e_{2(BPB)}$ 、 $e_{3(BPB)}$ ）をパラメーターとして設定して、上述した数値演算により最適解を求めることもできる。言い換えると、比色法の演算に関わるパラメーター、つまり試料溶液 11 の水素イオン濃度演算に関わるパラメーターの最適解を上述した数値演算により求めることもできる。

【 0 1 7 4 】

上記の説明では、例えば、 $K_{(BPB)}$ 、 $e_{1(BPB)}$ 、 $e_{2(BPB)}$ 、 $e_{3(BPB)}$ をそれぞれ固定値とし、 $[H']$ を求め、上記式(54)において、採水温度、滴定温度、酸の温度、サンプルの重さ、酸の重さ(滴定量)、酸濃度、サンプルの塩分濃度のうち、1つ以上を未知の値とし、パラメータとして動かし、そのときの全アルカリ度 A_T の標準偏差が最小となるように最適値を求めることが出来る。

【 0 1 7 5 】

上述したように、炭酸の平衡定数、他の物質の平衡定数(K_1 、 K_2 、 K_B 、 K_{Si} 、 K_{NH3} 、 K_{H2S} 、 K_S 、 K_F 、 K_{1P} 、 K_{2P} 、 K_{3P} 、 B_T 、 S_T 、 F_T 、 P_T 、 Si_T 、 NH_{3T} 、 H_2S_T)は塩分濃度や温度によって、それぞれ、関係式が求められており、決められるものである。例えば、サンプルの重さ(測定開始前の試料溶液の重量 m_0)を未知数として、パラメータとして動かすことが出来、その時の全アルカリ度 A_T の標準偏差が最小となるように最適値を求めることが出来る。このようにすれば、予めサンプルの重さを秤量もしくはメスアップする必要がないので、大変、手間が省け、測定の簡便化ができる。

【 0 1 7 6 】

(第2の実施形態)

次に、第2の実施形態に係る測定方法として、クローズドセル方式(密閉型滴定)による炭酸系の測定項目の値の測定方法を説明する。なお、本実施形態の説明においても、図1に示した装置構成の概略図を参照しつつ、試料溶液 11 における炭酸系の測定項目の値の測定方法について、以下説明する。また、本実施形態においても、試料溶液 11 は、ア

10

20

30

40

50

ルカリ度を有する溶液であれば特に限定されるものではないが、一例として、試料溶液 11 は海水と仮に想定して、以下説明する。

【0177】

なお、クローズドセル方式による測定では、上述したオープンセル方式による測定とは異なり、滴定により試料溶液 11 の全アルカリ度 A_T および全炭酸濃度 C_T をそれぞれ算出することができる。

【0178】

図 8 は、クローズドセル方式による測定の流れを示したフローチャートである。なお、一般的にクローズドセル方式による測定は、比較的広い範囲の pH において炭酸系の測定項目の値を測定するため、試料溶液 11 中に 2 種の酸塩基指示薬（仮に指示薬 A および指示薬 B と称す）を含有させる場合もあるが、1 種の指示薬を含有させる場合もある。

10

【0179】

なお、試料溶液 11 に含有させる 2 種の指示薬は、特に限定されるものではないが、一例として、指示薬 A としてプロモフェノールブルー（以下、B P B と称することがある）および指示薬 B としてプロモチモールブルー（以下、B T B と称することがある）を含有させる場合について説明する。なお、プロモクレゾールとフェノールレッドなど、いくつかの指示薬を組み合わせも考え得る。

【0180】

図 8 のステップ S 21 に示すように、処理手段 13 は滴定を開始、試料溶液 11 に酸を滴下しつつ、R の値の測定を行う。具体的には、例えば、図 1 に示した滴下手段 14 は、処理手段 13 からの指示に従い予め定められた量および予め定められた間隔で酸溶液 10 を試料溶液 11 に滴下する。なお、同時に、R の値は、吸光度測定手段 12 が試料溶液 11 に光を照射し、当該試料溶液 11 の光の吸収の強さを測定することにより、処理手段 13 が求める。

20

【0181】

なお、上述したように、 $R = \text{Abs}_1 / \text{Abs}_2$ であるので、例えば、波長 450 nm における吸光度を Abs_1 とし、波長 592 nm における吸光度を Abs_2 とする（図 3 参照）。そして、試料溶液 11 に酸溶液 10 が滴下されるごとに処理手段 14 は R の値を測定し、酸溶液 10 が滴下されるごとに得られた R の値を、例えば、処理手段 14 に一時的に記憶しておく。

【0182】

30

図 2 のステップ S 22 において、処理手段 13 は、パラメーターの初期値を用いて、仮の $[H']$ を求め、仮の pH を計算し、試料溶液 11 の pH は、3 を下回ったか否かを判断する。そして、処理手段 13 は、当該ステップ S 22 の判断を肯定した場合（YES）、次のステップ S 23 に処理を進める。一方、処理手段 13 は、当該ステップ S 22 の判断を否定した場合（NO）、ステップ S 21 に処理を戻し、引き続き滴定を行う。

【0183】

ステップ S 23 において、処理手段 13 は、追加の滴定を行う。なお、当該ステップ S 23 にて行われる処理は、図 2 のステップ S 17 で説明したので省略する。

【0184】

ここで、一例として、図 9 にクローズドセル方式による測定による測定結果の一例を示す。なお、測定条件は以下の表 4 の通りである。

40

【0185】

【表 4】

試料溶液 の重量(g)	塩分 (PSU)	液温 (°C)	HCl (mol/kg)
100	34	28.8	0.0999
BPB(μM)	e ₁ (BPB)	e ₂ (BPB)	e ₃ (BPB)
1	0.00442	2.7438	0.1582
BTB(μM)	e ₁ (BTB)	e ₂ (BTB)	e ₃ (BTB)
1	0.00901	2.1121	0.1690

10

BPB:プロモフェノールブルー、BTB:プロモチモールブルー

【0186】

なお、上記表 4 において、酸（塩酸）の濃度は、0.1 M である。また、上記表 4 において、 $e_1(\text{BPB})$ 、 $e_2(\text{BPB})$ 、 $e_3(\text{BPB})$ 、 $e_1(\text{BTB})$ 、 $e_2(\text{BTB})$ 、 $e_3(\text{BTB})$ は、それぞれモル吸光係数の比であり、 $e_1(\text{BPB})=592 \text{ HA} / 450 \text{ HA}$ 、 $e_2(\text{BPB})=592 \text{ A}^- / 450 \text{ HA}$ 、 $e_3(\text{BPB})=450 \text{ A}^- / 450 \text{ HA}$ 、 $e_1(\text{BTB})=592 \text{ HB} / 450 \text{ HB}$ 、 $e_2(\text{BTB})=592 \text{ B}^- / 450 \text{ HB}$ 、 $e_3(\text{BTB})=450 \text{ B}^- / 450 \text{ HB}$ のようにそれぞれ表される。

【0187】

20

図 9 は、測定時間、酸の滴定量および吸光度の関係を示した図である。具体的には、図 9 は、横軸を測定時間、縦軸を酸（塩酸）の滴定量（図 9 上）および吸光度（図 9 下）で示してある。図 9 に示すように、予め定められた間隔で試料溶液 11 に酸（塩酸）が滴下されることによって、波長 450 nm の吸光度が上昇し、波長 592 nm の吸光度が減少する。

【0188】

図 8 の説明に戻って、ステップ S 2 4 において、図 1 の処理手段 1 3 は、演算を行い、図 8 のフローチャートの処理を終了する。

【0189】

ここで上述したように、各滴定ポイントにおける R の値は上記ステップ S 2 1 で算出されている。そこで、処理手段 1 3 は、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の pH の演算を行う。具体的には、処理手段 1 3 は、各滴定ポイントで得られた R の値を用い、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の水素イオン濃度を式 (29) に基づいて求める。なお、式 (29) において、 $e_1(\text{BPB})$ 、 $e_2(\text{BPB})$ 、 $e_3(\text{BPB})$ 、 $e_1(\text{BTB})$ 、 $e_2(\text{BTB})$ 、 $e_3(\text{BTB})$ は、例えば、上記表 4 の実験条件より予め求められており、また、R の値は各滴定ポイントで得られている。そして、 $K_{(\text{BPB})}$ 、 $K_{(\text{BTB})}$ 、 α について、仮の値のパラメーターを設定して、当該式 (29) を用いて、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の仮の水素イオン濃度を $[\text{H}']$ を算出する。

30

【0190】

なお、指示薬が 1 種の場合は、上述の第 1 の実施形態での説明（オープンセル方式での説明）と同様にして、上記式 (8) を用いればよい。

40

【0191】

具体的には、例えば、処理手段 1 3 は、各滴定ポイントで得られた R の値を用い、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の pH を上記式 (29) に基づいて求める。例えば、上記式 (29) において、 $e_1(\text{BPB})$ 、 $e_2(\text{BPB})$ 、 $e_3(\text{BPB})$ 、 $e_1(\text{BTB})$ 、 $e_2(\text{BTB})$ 、 $e_3(\text{BTB})$ は、上記表 4 の実験条件より予め求められており、また、R の値は各滴定ポイントで得られている。そして、上記式 (29) において、例えば、 $K_{(\text{BPB})}$ 、 $K_{(\text{BTB})}$ 、 α について、仮の値のパラメーターをそれぞれ設定して、当該式 (29) を用いて、各滴定ポイントにおける試料溶液 11 の仮の水素イオン濃度を $[\text{H}']$ を求める。

【0192】

50

なお、図 10 に酸（塩酸）の滴定量、各滴定ポイントでの試料溶液 11 の R の値および pH の関係を示した。

【0193】

図 10 において、「 \square 」は pH > 3 における各滴定ポイントで得られた R の値、「 \triangle 」は pH < 3 における最適化の計算に用いなかった R の値である。なお、「 \times 」は式 (28) に基づいて求めた各滴定ポイントにおける pH であるが、上記表 4 の実験条件より予め求められている $e_{1(BPB)}$ 、 $e_{2(BPB)}$ 、 $e_{3(BPB)}$ 、 $e_{1(BTB)}$ 、 $e_{2(BTB)}$ 、 $e_{3(BTB)}$ 、後述する $K_{(BPB)}$ 、 $K_{(BTB)}$ の最適解をそれぞれ用いている。

【0194】

そして、求めた仮の水素イオン濃度 $[H']$ を用いて、x 軸に上記式 (51) での算出値を、y 軸に上記式 (52) での算出値を各滴定ポイントごとにプロットすると、図 11 に示すようなグラフが得られる。なお、図 11 において、初期値とは、 $K_{(BPB)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、に仮の値を設定して、各滴定ポイントごとに $x[H']$ と $y[H']$ との関係をプロットしたものである。

【0195】

このプロットを用いて、直线性が最も高くなるように、例えば、非線形最小二乗法（ニュートン法、ガウス・ニュートン法、パウエル法）により仮の値のパラメータの最適解をそれぞれ求める。具体的には、直线性を評価するには相関係数 r を求めればよく、以下の式 (55) において、 r^2 が最大になる各パラメータの最適解をそれぞれ求めればよい。

【0196】

【数 18】

$$r = \frac{\sum_i [(x_i - \bar{x}) - (y_i - \bar{y})]}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \quad \dots (55)$$

【0197】

なお、一例として、 $K_{(BPB)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、について、仮の値のパラメータをそれぞれ設定して、可変させた時の r^2 の値を図 12 ~ 図 14 に示す。なお、以下の説明において、 $pK_{(BPB)} = -\log(K_{(BPB)})$ 、 $pK_{(BTB)} = -\log(K_{(BTB)})$ である。

【0198】

図 12 ~ 図 14 は、一例として、 $pK_{(BPB)}$ 、 $pK_{(BTB)}$ 、をパラメータとして設定し、当該各パラメータを変化させたときの r^2 の値を示したものである。なお、パラメータの最適解を求める方法としての非線形最小二乗法のアルゴリズムとして、ニュートン法、ガウス・ニュートン法、パウエル法などがあるが、マイクロソフト社製の表計算ソフト「Excel」ではソルバー機能により、最適解を求めると、最適解は、それぞれ、 $pK_{(BPB)} = 3.553$ 、 $pK_{(BTB)} = 6.5504$ 、 $\alpha = 0.1303$ 、 $r^2 = 1.000$ であった。

【0199】

ここで、上記式 (53) より、図 11 において、全炭酸濃度 C_T は、一定量の酸滴下量に対する変化量（つまり、直線近似式の傾き）から得られる。一方、全アルカリ度 A_T は、直線近似式の切片から得られる。

【0200】

以下、ステップ S24 での演算結果を表 5 に示す。なお、表 5 において、 $pK_{(BPB)}$ 、 $pK_{(BTB)}$ 、の初期値は、仮の値である。

【0201】

【表 5】

	全アルカリ度 A_T ($\mu\text{mol/kg}$)	全炭酸 C_T ($\mu\text{mol/kg}$)	pH	$pK_{(BPB)}$	$pK_{(BTB)}$	ψ	r^2
初期値 ^(※1)	2480.2	2598.1	7.691	3.600	6.800	2.300	0.969
最適解 ^(※2)	2391.2	2188.1	7.594	3.550	6.735	2.023	0.995

(※1) パラメーターを $pK_{(BPB)}$ 、 $pK_{(BTB)}$ 、 ψ としたとき、それぞれの初期値での計算結果

(※2) r^2 が最大になるときのパラメーターの解とそのときの全アルカリ度 A_T の値、全炭酸 C_T の値、およびpHの値

10

【0202】

表5に示すように、 $pK_{(BPB)}$ 、 $pK_{(BTB)}$ 、の最適解が求めれば、試料溶液11の全アルカリ度 A_T および全炭酸濃度 C_T が求まる。そして、上述したように、 $e_1(BPB)$ 、 $e_2(BPB)$ 、 $e_3(BPB)$ 、 $e_1(BTB)$ 、 $e_2(BTB)$ 、 $e_3(BTB)$ は、上記表4の実験条件より予め求められており、また、 R の値は各滴定ポイントで得られているので、 $pK_{(BPB)}$ 、 $pK_{(BTB)}$ 、の最適解が求めれば、上記式(28)より最適解の水素イオン濃度を求めることができる。そして、結果として、各滴定ポイントにおける試料溶液11のpHをも求めることができる。試料溶液11のpHを求めることもできる。

【0203】

また、以下、本実施形態に係る測定方法であるクローズドセル方式により試料溶液11の全アルカリ度 A_T および全炭酸濃度 C_T の測定を行い、その再現性を検証した。結果を以下の表6に示す。

20

【0204】

【表 6】

	全アルカリ度 A_T ($\mu\text{mol/kg}$)	全炭酸 C_T ($\mu\text{mol/kg}$)	pH
1回目	2248	1921	7.983
2回目	2242	1915	7.988
3回目	2244	1916	7.969
4回目	2248	1921	7.989
平均値	2245.5	1918.3	7.982
標準偏差	3.0	3.2	0.009
相対標準偏差(%)	0.13	0.17	-

30

【0205】

表6に示すように、大変良好な結果であり、本発明に係る測定方法は、再現性に優れた測定方法であることがわかる。このようにして、クローズド法により、全アルカリ度と全炭酸が求まるとともに、パラメーターの最適解よりサンプル(試料溶液11)のpHが求められ、炭酸系の平衡計算式である、式(36)～(39)を用いれば、二酸化炭素分圧も計算できる。(例えば、「DOE(1994)Handbook of methods for the analysis of the various parameter of the carbon dioxide system in sea water. Version 2, A.G.Dickson & C.Goyet, eds. ORNL/CDIAC-74」参照)

40

【0206】

このように、本実施形態に係る測定方法によれば、上述した第1の実施形態に係る測定方法と同様の効果を得ることができる。

【0207】

また、一方で、本実施形態に係る測定方法によれば、 $K_{(BPB)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、が未知であっ

50

ても、当該 $K_{(BPB)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、 のそれぞれの最適解を求めることもできる。

【0208】

なお、上述した例では、 $K_{(BPB)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、 について、仮の値のパラメータをそれぞれ設定した。しかしながら、これに限られず、例えば、 $K_{(BPB)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、 $e_1(BPB)$ 、 $e_2(BPB)$ 、 $e_3(BPB)$ 、 $e_1(BTB)$ 、 $e_2(BTB)$ 、 $e_3(BTB)$ それぞれのうち、何れか3つについて仮の値のパラメータを設定して、最適解を求めることもできる。

【0209】

例えば、 $K_{(BPB)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、 $e_1(BPB)$ 、 $e_2(BPB)$ 、 $e_3(BPB)$ 、 $e_1(BTB)$ 、 $e_2(BTB)$ 、 $e_3(BTB)$ を固定値として、サンプルの重さ、塩酸の重さ(滴定量)、酸濃度、塩分濃度、温度、をパラメータとすることも出来る。クローズド法の場合は、同様の測定を行い、 $K_{(BPB)}$ をある固定値として、決めてしまい、例えば、サンプルの重さ(測定開始前の試料溶液の重量 m_0)を未知数として、パラメータとして式(53)を満たすように、同様に、非線形最小二乗法で、当該滴定ポイントの仮の全アルカリ度 A_T の標準偏差を最小にするように、上記サンプルの重さを求めればよい。以下、その他のパラメータについても、未知にするパラメータ以外のものを、固定にして、式(54)を満たすように全アルカリ度 A_T の標準偏差を最小にするようにパラメータを動かして非線形最小二乗法により求めればよい。

【0210】

つまり、クローズドセル法についても、測定は同様にを行い、 $K_{(BPB)}$ 、 $K_{(BTB)}$ 、 について固定値に決めてしまい、サンプルの重さをパラメータとして式(29)と式(53)各滴定ポイントごとにプロットし、非線形最小二乗法で、 r^2 が最大になるように、サンプルの重さを求めればよい。その他のパラメータについても、未知にするパラメータ以外のものを、固定にして、 r^2 が最大になるようにパラメータを動かして非線形最小二乗法で、求めればよい。

【0211】

さらに、上述した例では、試料溶液11中に2種の酸塩基指示薬(具体的には、指示薬Aとしてプロモフェノールブルー、および指示薬Bとしてプロモチモールフェノール)を含有させたが、酸塩基指示薬は2種に限られない。つまり、3種以上の酸塩基指示薬を試料溶液11中に含有させてもよい。例えば、指示薬Aと指示薬Bとの加えて指示薬Cを試料溶液11中に含有させた場合、ある波長 λ_1 および波長 λ_2 における非解離形(HC)および解離形(A^-)のモル吸光係数をそれぞれ $\epsilon_{1(HC)} = \epsilon_{1(C)} - \epsilon_{2(HC)} = \epsilon_{2(C)} - \epsilon_{3(C)} = \epsilon_{2(A)} - \epsilon_{2(HA)}$ として、モル吸光係数の比をそれぞれ、 $e_{1(C)} = \epsilon_{1(HC)} / \epsilon_{2(HC)}$ 、 $e_{2(C)} = \epsilon_{1(C)} / \epsilon_{2(HC)}$ 、 $e_{3(C)} = \epsilon_{2(A)} / \epsilon_{2(HA)}$ とすることもできる。

【0212】

次に、図面を参照しつつ、本発明に係る測定方法を用いた装置(以下、単に装置と称することがある)の各実施形態について説明する。

【0213】

(第3の実施形態)

図15は、本実施形態に係る装置の構成の一例を示す図である。本実施形態に係る装置は、試料溶液に直接、酸を滴下しながら、当該試料溶液の吸光度を測定するものである。図15に示すように、本実施形態に係る装置は、試料瓶22、シリンジポンプ24、酸貯留タンク23、スターラー33、処理部29、温度計34等を含む。

【0214】

具体的には、図15に示すように、まず、酸貯留タンク23からの酸(例えば、塩酸)は、シリンジポンプ24によって酸ノズル35を通り、試料瓶22に入れている測定されるべき試料溶液21(例えば、海水)に滴下される(図15の矢印26)。次いで、光源25から出射された光は、試料瓶22を透過し、検出器28によって検出される。そして、検出器28は、当該検出器28に入射した光を電気信号に変換し、処理部29(具体的にはプリアンプ30)に出力する。その後、電気信号は、インターフェイス31を介してCPU(中央処理装置)32に出力され、当該CPU32によって数値演算(pHやパラメータの最適解の演算、炭酸炭酸系の測定項目の測定等)が行われる。

【 0 2 1 5 】

シリンジポンプ 2 4 は、酸貯留タンク 2 3 に貯留される酸を吸引し、試料瓶 2 2 内の試料溶液 2 1 に酸を滴下する滴下手段である。なお、炭酸系の測定項目の値の測定においては、高精度の滴定が必要とされるので、微小量の吸引、吐出に優れ高精度で送液制御が可能なマイクロシリンジポンプやオートピュレットを用いることが好ましい。

【 0 2 1 6 】

酸貯留タンク 2 3 には、滴定用の酸が貯留される。タンクとしては、貯留する酸濃度が変化しないように密閉性を備えるとともに酸による腐食に耐性を有するものであればよい。

【 0 2 1 7 】

スターラ 3 3 は、マグネティックスターラなどであり、試料瓶 2 2 内に試料溶液 2 1 とともに投入された回転子 3 6 を所定の回転速度で回転させる。そして、スターラ 3 3 によって、回転子 3 6 が回転することで、当該試料溶液 2 1 は攪拌され、滴下された酸と試料溶液 2 1 中の中和反応を促進することができる。

【 0 2 1 8 】

処理部 2 9 は、プリアンプ 3 0、インターフェイス 3 1、および C P U 3 2 等を含み、シリンジポンプ 2 4 の滴定制御、スターラ 3 3 の回転制御、光源 2 5 の出力制御等を行う。具体的には、温度計 3 4 および検出器 2 8 からの電気信号（出力信号）は、プリアンプ 3 0 で増幅、調整され、インターフェイス 3 1 を介して C P U 3 2 に入力される。そして、C P U 3 2 は、これらの電気信号に基づいて、シリンジポンプ 2 4 の滴下量やスターラ 4 の回転速度を調整する。

【 0 2 1 9 】

光源 2 5 は、発光ダイオード（Light Emitting Diode：以下単に L E D と称することがある）、タングステンランプ、キセノンランプなどである光の出射源である。なお、L E D、タングステンランプ、キセノンランプなどから出射された光は、光源 2 5 内に備わっている、図示しないスペクトロメータ（分光器）で、分光され、所望の波長の光が出射されるようになっている。検出器 2 8 は、例えば、フォトダイオードなどによって構成され、試料瓶 2 2 を透過した光を電気信号に変換する。また、試料瓶 2 2 は、光源 2 5 からの光が透過できるように透明ガラス、石英等により作製されたものを用いればよい。

【 0 2 2 0 】

なお、光源 2 5 および検出器 2 8 は、上述したように、本発明に係る測定方法を用いた装置の概略図（図 1 参照）において、吸光度測定手段 1 2 の一例に相当する。ここで、吸光度測定手段 1 2 の第 1 および第 2 の変形例を説明する。

【 0 2 2 1 】

まず、吸光度測定手段 1 2 の第 1 の変形例を説明する。図 1 6 は、第 1 の変形例に係る吸光度測定手段 1 2 を含む装置構成の一例を示す図である。以下、図 1 6 を参照しつつ、第 1 の変形例に係る吸光度測定手段 1 2 を含む装置構成の一例について説明する。なお、図 1 6 の説明において、図 1 5 で示した構成と同様の構成については同一の参照符号を付して、説明は省略する。

【 0 2 2 2 】

図 1 6 に示すように、吸光度測定手段 1 2 の第 1 の変形例は、光源 2 5、検出器 2 8、光ファイバースセル 3 7 を含む。つまり、試料溶液 2 1 の吸光度は、光源 2 5 と、検出器 2 8 と、光ファイバースセル 3 7 とを用いることによって測定される。なお、後述より明らかとなるが、光源 2 5 には、当該光源 2 5 から出射された光を光ファイバースセル 3 7 内に投光できるように、投光用光ファイバースセル 3 8 が接続されている。一方、検出器 2 8 にも、光源 2 5 から出射された光を光ファイバースセル 3 7 内で受光できるように受光用ファイバースセル 3 9 が接続されている。ここで、光ファイバースセルの拡大図を示す。

【 0 2 2 3 】

図 1 7 は、図 1 6 の破線 a で囲んだ部分を拡大し、光ファイバースセル 3 7 の内部を示した図である。図 1 7 に示すように、光ファイバースセル 3 7 内部には、光源 2 5 に接続され

10

20

30

40

50

ている投光用光ファイバー 38、および検出器 28 に接続されている受光用光ファイバー 39 が備わっている。なお、光ファイバーセル 37 内において、投光用光ファイバー 38 および受光用光ファイバー 39 の先端にはミラー 40 が備わっているため、投光用光ファイバー 38 から出射された光をミラー 40 で反射させ、受光用光ファイバー 39 で受光する。このようにしても、試料溶液 21 の吸光度を測定することもできる。

【0224】

次に、吸光度測定手段 12 の第 2 の変形例を説明する。図 18 は、第 2 の変形例に係る吸光度測定手段 12 を含む装置構成の一例を示す図である。以下、図 18 を参照しつつ、第 2 の変形例に係る吸光度測定手段 12 を含む装置構成の一例について説明する。なお、図 18 の説明において、図 15 で示した構成と同様の構成については同一の参照符号を付して、説明は省略する。

10

【0225】

図 18 に示すように、吸光度測定手段 12 の第 2 の変形例は、光源 25 と、検出器 28 と、吸光度測定セル 41 と、A ポンプ 42 とを含む。つまり、試料溶液 21 の吸光度は、光源 25 と、検出器 28 と、吸光度測定セル 41 と、A ポンプ 42 とを用いることによって測定される。

【0226】

なお、図 18 に示すように、吸光度測定セル 41 は、例えば、透明ガラスや石英等から作製される管路 43 を備えている。この管路 43 に試料溶液 21 を流過させ、流過している試料溶液 21 に光源 25 から出射された光を透過させる。そして、管路 43 を透過した光を検出器 28 によって検出することによって吸光度を測定する。このようにしても、試料溶液 21 の吸光度を測定することもできる。

20

【0227】

なお、試料溶液 21 は、一端が当該試料溶液 21 中に浸され、他端が管路 43 に接続されている A1 ノズル 44 を用いて、例えば、A ポンプ 42 によって管路 43 に送液される。そして、測定後の試料溶液 21 は、一端が当該試料溶液 21 中に浸され、他端が管路 43 に接続されている A2 ノズル 45 によって、試料瓶 22 に排水されるようになっている。

【0228】

(第 4 の実施形態)

次に、図面を参照しつつ、本発明に係る測定方法を用いた装置（以下、単に装置と称することがある）の他の実施形態について説明する。図 19 は、本実施形態に係る装置の構成の一例を示す図である。なお、以下の説明において、図 15 で示した構成と同様の構成については同一の参照符号を付して、説明は省略する。

30

【0229】

本実施形態に係る装置は、試料溶液と酸 / 指示薬混合溶液とを混合し、流れ分析法によって、混合溶液の吸光度を測定するものである。図 19 に示すように、本実施形態に係る装置は、試料溶液供給源 46、B ポンプ 47、酸 / 指示薬混合溶液供給源 48、C ポンプ 49、ミキシングコイル 50、吸光度測定セル 41、光源 25、および検出器 28 を含む。また、図示は省略したが、光源 25 および検出器 28 は、処理部 29 に接続されている。

40

【0230】

具体的には、図 19 に示すように、試料溶液 46 は、B ポンプ 47 によって、予め定められた流量（RaB）で送液される。なお、試料溶液 46 は、容器に収納されている場合もあるし、容器を用いずに、フィールドで海水を B ポンプ 47 で採水するとともに送液される場合もある。

【0231】

一方、酸 / 指示薬混合溶液供給源 48 中の酸 / 指示薬混合溶液は、C ポンプ 49 によって、当該酸 / 指示薬混合溶液供給源 48 から予め定められた流量（RaC）で送液される。

【0232】

50

そして、試料溶液 46 は、B ポンプ 47 とミキシングコイル 50 との間の B 管路 51 によって、当該ミキシングコイル 50 に送液される。同様に、酸 / 指示薬混合溶液供給源 48 中の酸 / 指示薬混合溶液は、C ポンプ 49 とミキシングコイル 50 との間の C 管路 52 によって、当該ミキシングコイル 50 に送液される。その後、試料溶液および酸 / 指示薬混合溶液は、ミキシングコイル 50 を流過することによって十分に混合される。さらに、ミキシングコイル 50 を流過した試料溶液および酸 / 指示薬混合溶液の吸光度は、光源 25 と、検出器 28 と、吸光度測定セル 41 とによって測定される。

【0233】

なお、例えば、B ポンプ 47 および C ポンプ 49 は、図示しない処理部 29 によって制御され、試料溶液供給源 46 と、酸 / 指示薬混合溶液供給源 48 中の酸 / 指示薬混合溶液との混合比率を変化させてもよい。すなわち、図示しない処理部 29 は、試料溶液の送液量と酸 / 指示薬混合溶液の送液量との比率 $R_a \{ = (R_{aB}) / (R_{aC}) \}$ を変化させてもよい。

【0234】

例えば、上記比率 R_a 、つまり、サンプルの重さ m_0 と塩酸の滴定量 m との比をパラメータとすることも出来る。例えば、比率 R_a を未知数として、パラメータとして、式 (54) において、非線形最小二乗法で当該滴定ポイントの仮の全アルカリ度 A_T の標準偏差を最小にするように、上記比率 R_a を求めればよい。また、上記比率 R_a をパラメータとして式 (29) と式 (53) とを用い、式 (55) において非線形最小二乗法で r^2 が最大になるように、上記比率 R_a を求めればよい。

【0235】

(第5の実施形態)

次に、図面を参照しつつ、本発明に係る測定方法を用いた装置 (以下、単に装置と称することがある) の他の実施形態について、さらに説明する。図 20 は、本実施形態に係る装置の構成の一例を示す図である。なお、以下の説明において、図 15 および図 19 で示した構成と同様の構成については同一の参照符号を付して、説明は省略する。

【0236】

本実施形態に係る装置は、試料溶液、酸溶液、および指示薬を混合し、流れ分析法によって、混合溶液の吸光度を測定するものである。図 20 に示すように、本実施形態に係る装置は、試料溶液 46、B ポンプ 47、酸供給源 53、D ポンプ 55、指示薬供給源 54、E ポンプ 56、ミキシングコイル 50、吸光度測定セル 41、光源 25、および検出器 28 を含む。また、図示は省略したが、光源 25 および検出器 28 は、処理部 29 に接続されている。

【0237】

具体的には、図 19 に示すように、試料溶液 46 は、B ポンプ 47 によって、予め定められた流量 (R_{aB}) で送液される。また、酸供給源 53 中の酸は、D ポンプ 55 によって、当該酸供給源 53 から予め定められた流量 (R_{aD}) で送液される。さらに、指示薬供給源 54 中の指示薬は、E ポンプ 56 によって、当該指示薬供給源 54 から予め定められた流量 (R_{aE}) で送液される。

【0238】

そして、試料溶液 46 は、B ポンプ 47 とミキシングコイル 50 との間の B 管路 51 によって、当該ミキシングコイル 50 に送液される。また、酸供給源 53 中の酸は、D ポンプ 55 とミキシングコイル 50 との間の D 管路 57 によって、当該ミキシングコイル 50 に送液される。さらに、指示薬供給源 54 中の指示薬は、E ポンプ 56 とミキシングコイル 50 との間の E 管路 58 によって、当該ミキシングコイル 50 に送液される。そして、試料溶液、酸、指示薬は、ミキシングコイル 50 を流過することによって十分に混合され、混合溶液となる。その後、ミキシングコイル 50 を流過した混合溶液の吸光度は、光源 25 と、検出器 28 と、吸光度測定セル 41 とによって測定される。

【0239】

なお、例えば、B ポンプ 47、D ポンプ 55、E ポンプ 56 は、図示しない処理部 29

によって制御され、ミキシングコイル 50 における試料溶液、酸、指示薬の混合比率を変化させてもよい。つまり、例えば、上記比率 R_a をパラメータとすることも出来る。例えば、比率 R_a を未知数として、パラメータとして、式 (54) において、非線形最小二乗法で当該滴定ポイントの仮の全アルカリ度 A_T の標準偏差を最小にするように、上記比率 R_a を求めればよい。また、上記比率 R_a をパラメータとして式 (29) と式 (53) とを用い、式 (55) において、各滴定ポイントごとにプロットし非線形最小二乗法で、 r^2 が最大になるように、上記比率 R_a を求めればよい。

【0240】

以上説明したように、上述の第3～第5の実施形態に係る装置によれば、本発明に係る測定方法を用いることができる。また、上述の第3～第5の実施形態に係る装置は、試料溶液に直接、酸を滴下しながら、当該試料溶液の吸光度を測定するものである。つまり、上述の第3～第5の実施形態に係る装置は、滴定から測定まで1つの容器で行うことができるので、例えば、試料溶液に酸を滴下する度に当該試料溶液を別の分光光度計で測定する場合と比べて測定に要する時間を短縮することができる。

【0241】

さらに、上述の第4および第5の実施形態に係る装置によれば、測定に要する各溶液（例えば、試料溶液、酸、指示薬）は少量で済ませることができる。

【0242】

なお、上述した光源 25 は、光の出射源として一般的なタングステンランプ、キセノンランプなどの他に LED 等を用いることが可能である。

【0243】

図 21 は、上述した光源 25 の光の出射源として LED を用いた例を示した図である。例えば、図 21 に示すように、光源 25 の光の出射源として、第1の発光体 59、第2の発光体 60 を備えている場合を仮に想定する。そして、例えば、第1の発光体 59 が出射する光の波長は、指示薬の非解離形（酸フォーム）由来のピークが得られる波長であるとし、第2の発光体 60 が出射する光の波長は、指示薬の解離形（アルカリフォーム）由来のピークが得られる波長であるとする。このようにすることで、光源 25 にスペクトロメータ（分光器）を備えなくともよいので、光源 25 は簡易な構成で済む。なお、外見上は1つのパッケージの中に2つ以上の発光体を収納した LED も市販されている。

【0244】

つまり、それぞれ所望の波長の光を出射することのできる発光体を少なくとも2つ以上、光源 25 に備え、当該発光体をそれぞれ別々に点灯させ、検出器 28 で光の強さを測定することにより、試料溶液 21 の吸光度を測定することができる。

【0245】

なお、それぞれ所望の波長の光を出射することのできる発光体を少なくとも2つ以上備えた光源 25 は、本発明に係る測定方法を用いた装置の光源として用いる場合に限られない。つまり、それぞれ所望の波長の光を出射することのできる発光体を少なくとも2つ以上備えた光源 25 と、光の強さを測定することのできる検出器とによって、例えば、海水だけではなく種々溶液の吸光度を測定することができる。

【0246】

以上、本発明を詳細に説明してきたが、上述の説明はあらゆる点において本発明の一例にすぎず、その範囲を限定しようとするものではない。本発明の範囲を逸脱することなく種々の改良や変形を行うことができることは言うまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0247】

本発明は、簡易な方法で、精度良く、海水の炭酸系の測定項目の値を測定することのできる測定方法、およびその測定方法を用いた測定装置等に有用である。

【符号の説明】

【0248】

10 ... 酸溶液

10

20

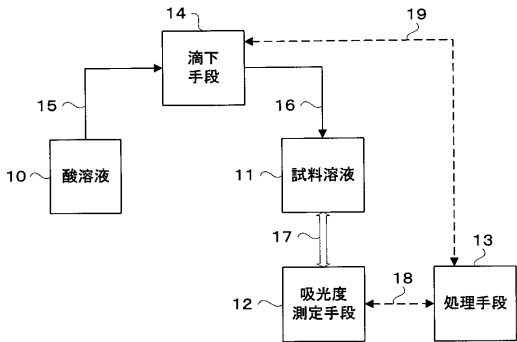
30

40

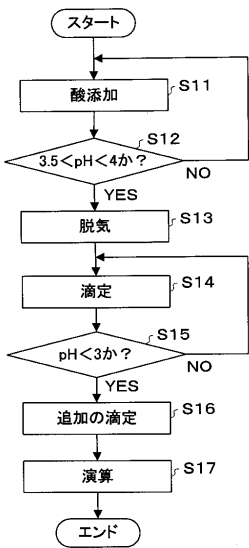
50

- 1 1 ... 試料溶液
- 1 2 ... 吸光度測定手段
- 1 3 ... 処理手段
- 1 4 ... 滴下手段

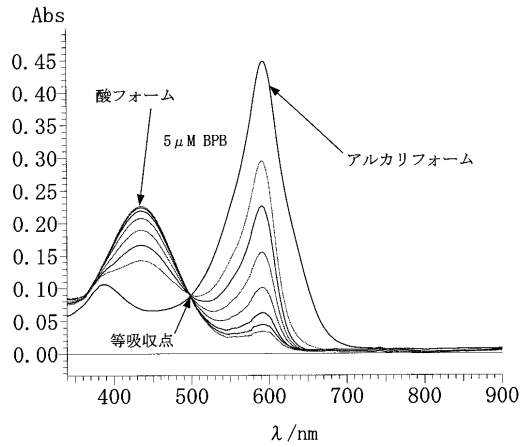
【図 1】



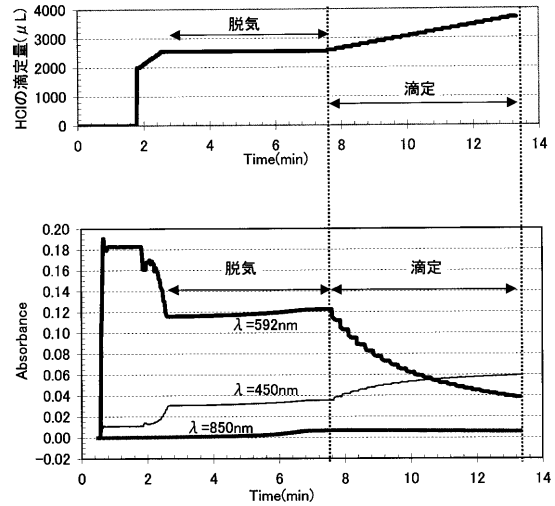
【図 2】



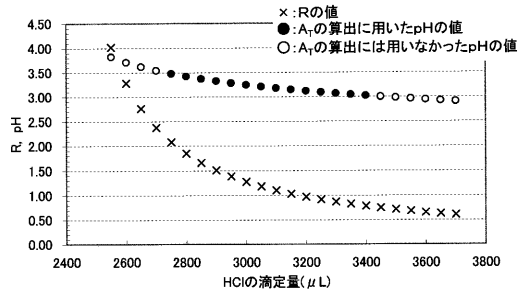
【図 3】



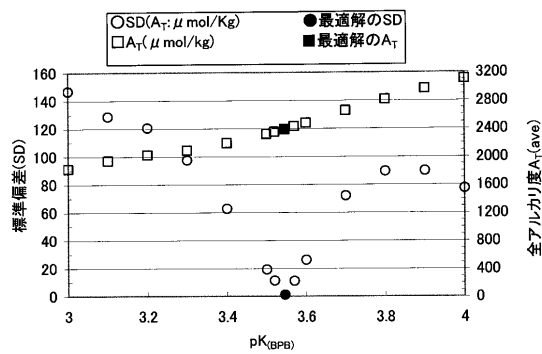
【図 4】



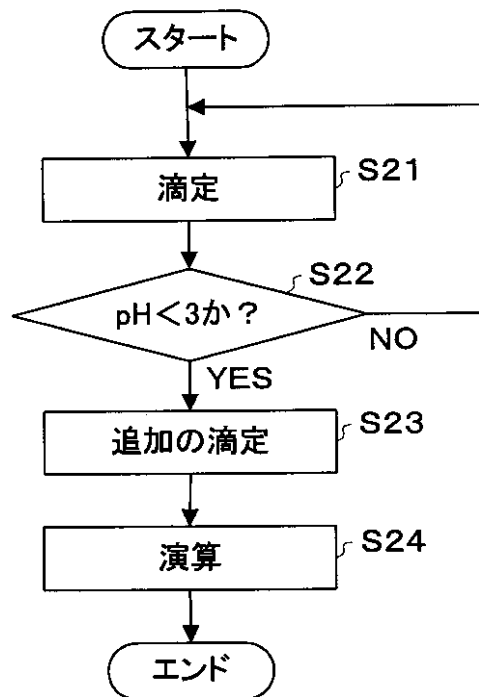
【図 5】



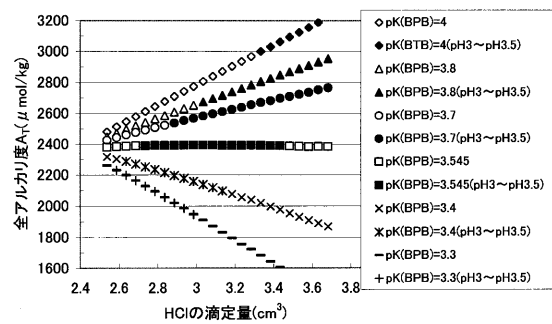
【図 6】



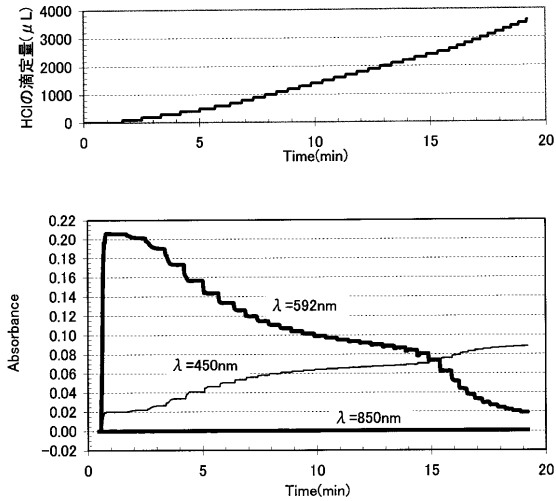
【図 8】



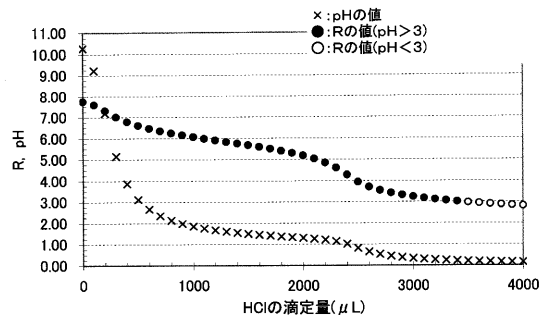
【図 7】



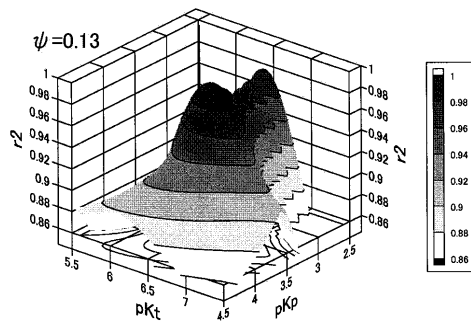
【図 9】



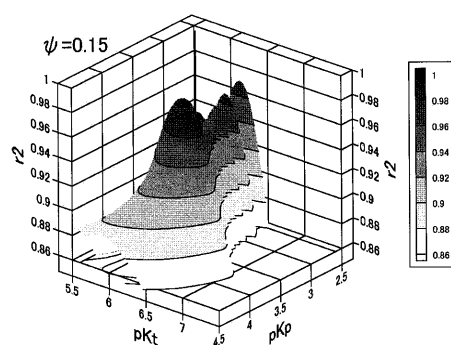
【図 10】



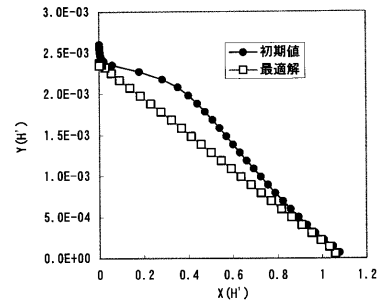
【図 13】



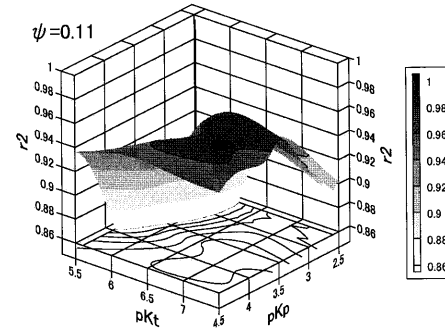
【図 14】



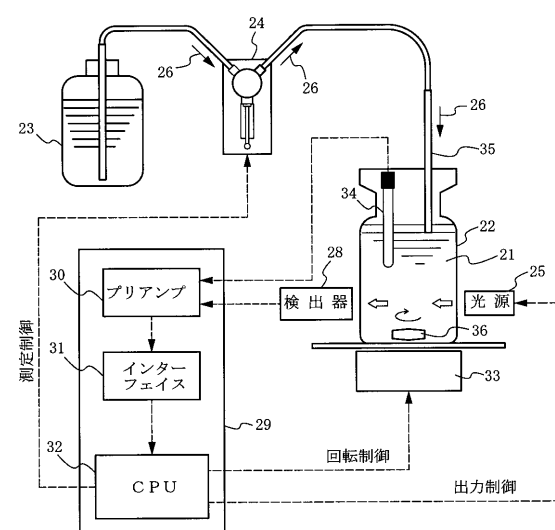
【図 11】



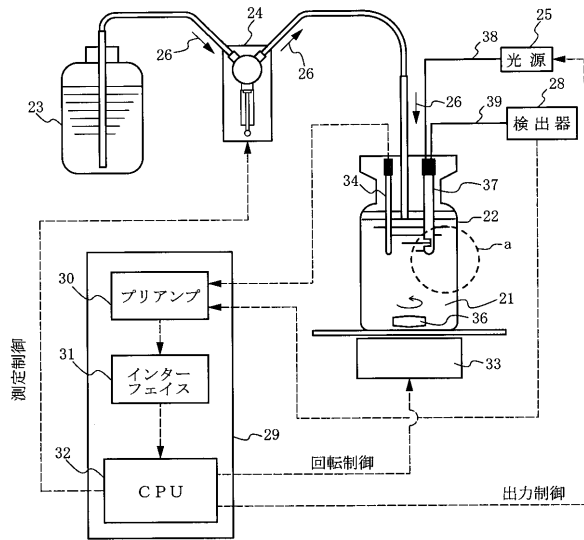
【図 12】



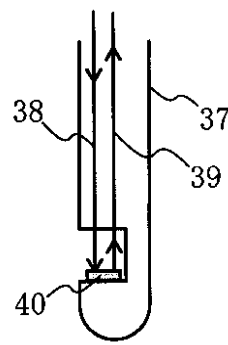
【図 15】



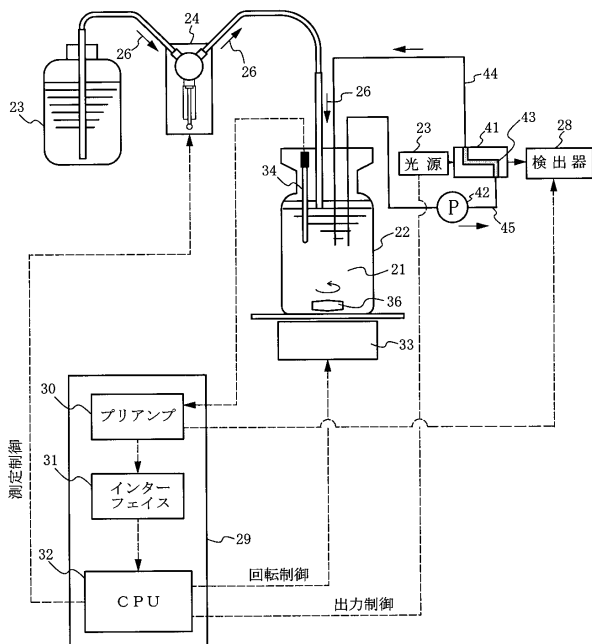
【図 16】



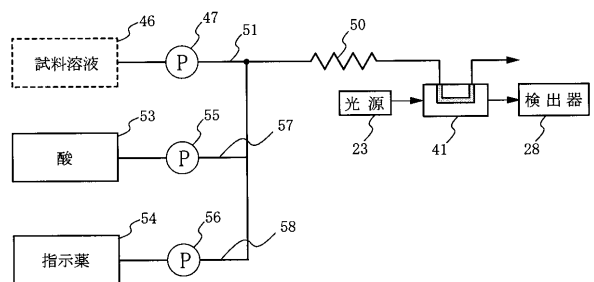
【図 17】



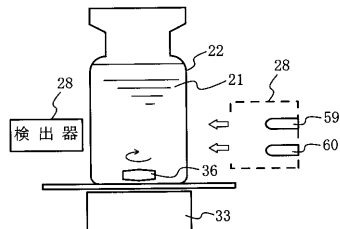
【図 18】



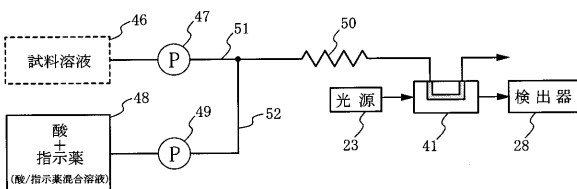
【図 20】



【図 21】



【図 19】



フロントページの続き

- (72)発明者 紀本 岳志
大阪府大阪市天王寺区舟橋町3番1号 紀本電子工業株式会社内
- (72)発明者 岡村 慶
高知県高知市曙町2丁目5番1号 国立大学法人高知大学内

審査官 谷垣 圭二

- (56)参考文献 特開2009-264913(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/78

G01N 33/18

G01N 31/00