

環境水分析で気を付けること

岡 村 慶, 野 口 拓 郎

1 はじめに

河川や湖沼、海水など環境水の水質観測（水質汚濁や有害金属の動態監視）では、環境基本法および環境法令において、詳細かつ具体的な観測手法が構築されており、トレーサブルなデータセットとして報告されている。これらは従来、日本産業規格 JIS K 0101（工業用水試験方法）と JIS K 0102（工場排水試験方法）で規定されてきたが、令和 7 年度中には JIS K 0102 規格群（工業用水・工場排水試験方法）として統合される予定である。一方、近年、小型で可搬式のセンサや簡易型の測定装置が販売され、水試料のメタデータとしてセンサ数値を活用することが多くなってきている。これらのセンサ等は簡便に環境を数値化できる一方で、測定原理に影響を与える温度や湿度など環境条件の規格化にまで注意を払われていないことが多いのではないだろうか。本稿は、筆者が各種センサの開発と実証試験を通して経験した項目を中心に、環境水分析での注意点とセンサデータの活用方法などを“環境水分析で気を付けること”の題目でまとめたものである（図 1）。

2 観測の準備

2・1 屋外での電気使用について

屋外はホコリが舞ったり、雨が降ったりするなど、気象条件が様々である。海の近くでは海塩が飛んでおり、いわゆる塩害も発生する。このような環境下で装置を使用する際には防水・防塵性能を把握しておく必要がある。代表的な防水・防塵規格として IP (ingress protection, 侵入保護) がある。性能表示は、「IP」に続く二つの数字で決まる。一つ目の数字（0 から 6）は「防塵」性能を、二つ目の数字（0 から 8）は「防水」性能を示す。それぞれの性能について評価しない場合は X と表記される。詳細な規格の内容については各自調べていただくことをお勧めする。現在の規格は JIS C 0920:2003（電気機械器具の外郭による保護等級）で定義されているが、ネット上での情報は旧来の JIS C 0920:1993 によって記載されていることがほとんどなので注意されたい。ここでは両性能を抜粋して記載する。防塵性能が最高の「6」であれば、粉塵の侵入を完全に防止できる。防水性能が「5」は船舶での波しうき程度、「6」は台風の暴

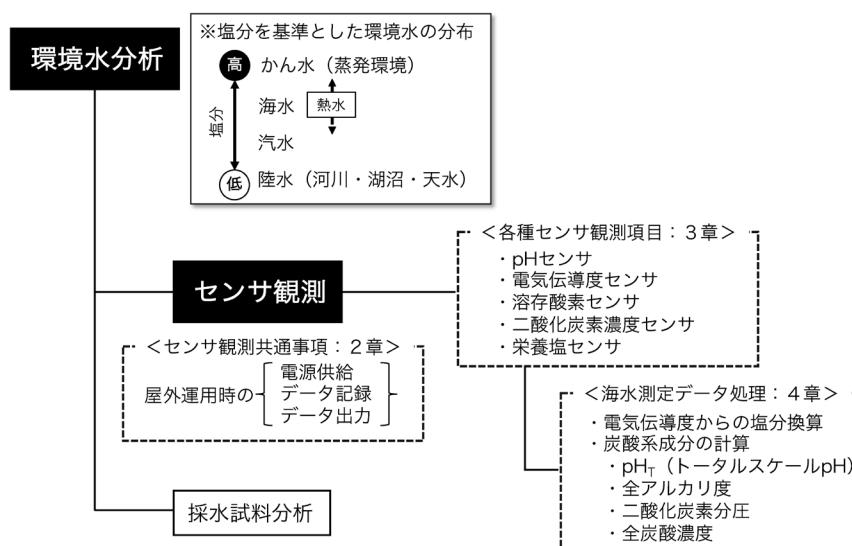


図 1 本稿でカバーする範囲について

風雨程度、「7」は水深 1 m に 30 分程度の水没まで対応可能である。例えば屋外での機器使用にポータブル電源を使用する場合、IP65 の防塵防水があれば、通常の風雨、海岸沿いでの海塩、船舶での波しぶきには対応可能となる。

屋外においてセンサでの長期観測を行う際、太陽光電源を構築することがある。これを自作で構築するためには、太陽光を電気に変換するための「ソーラーパネル」、発電した電力を蓄積するための「蓄電池」、蓄電池への充電・放電を制御するための「チャージコントローラー」の入手が必要である。「ソーラーパネル」の 1 日の概算発電量は、簡易的には 1 日の日射時間を 3.5 時間と仮定し、表示出力 (W) に 3.5 (時間) をかけて Wh として算出できる。例えば 20 W のソーラーパネルなら、発電量は 1 日あたり 70 Wh となる。使用的機器の消費電力を DC 5 V 0.5 A と仮定すると、1 時間あたりの消費電力は 2.5 Wh、一日あたりでは 60 Wh となり、上記「ソーラーパネル」による発電量にて 1 割の余剰電力で運転可能であると判定できる。「蓄電池」として環境分析用に選択肢として入ってくるものには、DC 12 V 出力の「鉛バッテリー」と「リン酸鉄リチウムイオンバッテリー」がある。「鉛バッテリー」は主に自動車用として使用されており、大電流が取り出せる「スターティング(始動)用」と、深い放電の繰り返しに耐えることができる「ディープサイクル用」がある。屋外での環境分析用途には「ディープサイクル用」がおすすめである。どちらも充電可能回数は 300~800 回程度である。「リン酸鉄リチウムイオンバッテリー」は値段が高めではあるが、充電可能回数が 4000 回程度と、「鉛バッテリー」よりも寿命が長い。リチウム充電池の分類として、ここで述べた「リン酸鉄リチウムイオンバッテリー」はリン酸鉄系になり、安定性が高く大型である。その他、携帯電話などに用いられる比較的小型なリチウムポリマー系のいわゆる「リチウムポリマー電池」、パソコンなど家電製品に用いられる小型で大電流がとれるチタン酸系、三元系、マンガン系、コバルト系、ニッケル系などの「リチウムイオン電池」がある。「リチウムイオン電池」と「リチウムポリマー電池」は、高温下での発火事故を起こしやすいため、環境分析での使用には十分に注意が必要である。「チャージコントローラー」について、充電制御方式がバッテリーのタイプにより異なるため、使用的バッテリーに対応したものを入手する必要がある。コントローラーの機種によっては、「鉛バッテリー」、「リン酸鉄リチウムイオンバッテリー」といった複数タイプに対応したものもある。バッテリーからの電力取り出しも、「チャージコントローラー」を介して行う。取り出せる電源としては DC 12 V のほか、機種によっては USB ポートから DC 5 V も可能なものもある。AC 電源が必要な場合は、DC 電源から変換する「インバー

ター」がさらに必要となる。なお、太陽光電源を初めて構築する場合は、「ソーラーパネル」「チャージコントローラー」「バッテリー」の 3 点がセットになったものを入手すると失敗が少ない。なお電圧 30 V 以上など、太陽光設備の設置条件によっては各種免許や届け出必要となるため注意されたい。

2・2 屋外での記録方法について

環境水の現場計測や、分析するための試料採取を行う場合、屋外作業が多くなる。屋内外での作業内容や計測結果の記録方法としては、紙媒体での記録と、データロガー、スマートフォンなど電子機器による記録がある。

2・2・1 紙媒体での記録

現場で記載する帳面について、特にこだわりがない場合は野帳（やちょう、field books）の使用をお勧めする。野帳とは、野外での記入を想定した手帳である。縦長で、新書版書籍よりも一回り小さく、屋外で立ったまま筆記できるよう硬い表紙がついていることが一般的である。雨天対策に防水加工が施されたものもある。記載する部分は、無地のものや、縦横の罫線が引かれているものがある。国内では、コヨヤ或古今書院から発売されている。雨天時など水に濡れながら記載することを想定すると、筆記用具は鉛筆か油性のペンが望ましい。野帳を壁に当たった状態や上を向いた状態で記載する場合、通常のボールペンでは、ペン先でインク切れが起こることがある。このような場合、インクを内部から加圧している加圧式ボールペン（国内の例では、三菱鉛筆パワータンク等）を使用するとよい。定規も一緒に持参すると便利であるが、紙をきれいに切れる定規（国内の例では、クツワ紙が切れる透明定規 15 cm 等）が便利である。定型的な業務の場合、記載事項をあらかじめ表にまとめて印刷したものを、バインダーなどに挟んで専用の野帳として持参するとよい。これらの紙媒体への記載は、スマートフォンのメモ機能を用いることで代用することでも可能であるが、水回りでの使用で水没の恐れがあることや、電源が切れた場合に記録継続できなくなることなどから、一次データの保存方法としてはおすすめできない。

2・2・2 電子媒体での記録

画像情報については、スマートフォンのカメラ機能や、通常のカメラなどで積極的に残しておくとよい。その際、GPS 機能を ON とし、時間・位置情報も残しておくと便利である。採水箇所などの位置情報は、GPS ロガーや、スマートフォンの GPS アプリを起動して残しておくと、のちに GIS (geographic information system、地理情報システム) 上にデータを整理することも可能となる。

各種センサや装置に記録機能がついている場合は、装置内のメモリや、装置に接続した USB メモリや SD カード等の記録媒体にデータを残すことができる。2・1 項で解説したポータブル電源を持参した場合は、AC 電源を現地で使用できるため、研究室から持ち出し可能な装置ならば現地での計測が可能となる。なお、スイッチの ON, OFF などの装置作動記録や、測定値が表示された場合の読み値等は、前項の紙媒体の野帳への記載や、カメラでの画像で残しておくことが望ましい。

近年クラウドサービスが進化しており、各種センサによる現場連続観測データの記録とクラウド上の表示システムを構築する際、プログラミングなど専門的な知識が不要なサービスが提供されている。国内ではティーアンドディー社のクラウドサービス「おんどとり Web Storage」がある。同製品では、同社の温度、湿度など気象系データロガーのデータを自動でクラウド上に取り込み表示できる。DC 電圧入力や 4~20 mA の電流入力を読み取れるタイプの製品を用いれば、同社製品に限らず各種水質センサを外付けで接続することが可能となる。

ある程度の電子工作やプログラミングが可能な場合は、制御ボードを利用して自作のデータ収集システムが構築できる。環境計測用の制御ボードとして人気があるものは、Arduino や Raspberry Pi などがある。Arduino は OS (operation system, オペレーションシステム) が搭載されていないマイコンに分類される。プログラミング言語は C 言語に似た Arduino 独自の言語を使う。処理速度は遅めであるが、消費電力は小さめである。Raspberry Pi は Linux ベースの OS が作動する小型コンピュータである。プログラミングには、C 言語、Python, Java など様々な言語が利用でき、複雑な処理も可能である。処理性能は高い反面、消費電力は大きめである。環境データの計測とクラウドへのデータ送信程度なら、Arduino の処理能力でも対応が可能である。これら制御ボードで取得したデータは、制御ボードに接続した SD カードなど外部メモリに保存する方法と、クラウドサービスに転送する方法がある。手軽に利用できるクラウドサービスとしては、国内ではアンビエントデータ社による「Ambient」がある。同サービスの web ページには Arduino, Raspberry Pi 用のチュートリアルプログラムが公開されており、使用開始のハードルはそれほど高くはない。海外では、MATLAB のメーカーである MathWorks が提供する「ThingSpeak」がある。こちらも Arduino などのライブラリが公開されているほか、MATLAB を使用した分析機能も利用できることから拡張性は強力である。

2・3 センサデータのデジタル化

pH などの各種センサは、基本的にはそのままデータ

ロガーに接続することはできない。データロガーに接続するには、データロガーが読み込める形式に変換する、出力変換ボードや装置を介す必要がある。出力変換法にはアナログ出力方式とデジタル出力方式がある。

アナログ出力方式では、センサからの出力を DC 0~5 V などの電圧や、4~20 mA の電流値に変換した後、市販データロガーや Arduino 等で自作したデータロガーに入力する。アナログ電圧出力方式に対応した出力変換ボードは、日本国内代理店が存在するところでは、中国の DFRobot 社や、米国の Atlas Scientific 社等から各種販売されている。主な計測項目としては、pH、酸化還元電位などの電位計測や、電気伝導度計測、ガルバニ電池式の溶存酸素計測、温度計測などがある。出力変換ボードとセンサとの接続コネクタには BNC コネクタが一般的である。Atlas Scientific 社の場合、SMA コネクタを使用しているため、BNC-SMA の変換コネクタが必要となる。なおコネクタにはオスメス 2 種類があるため注意が必要である。これらデータ出力基板では、DC 5 V または 3.3 V の電源を供給すると、DC 0~5 (または 3.3) V の電圧をセンサ出力として外部に出力する。この出力された電圧をデータロガー側で収録することで、環境計測が可能となる。なお、一つのデータロガーやボード上で複数のアナログ電圧出力式の基板を記録するときには、計測基板間の絶縁を考慮する必要がある。例えば、pH 計測とガルバニ電池式の溶存酸素計測を同時に行う場合、測定時に溶存酸素計測に電流を流す都合上、pH 計測に影響がでて、異種センサを同時に溶液中に入れることができなくなることがある。電気伝導度計測と電位計測でも同様な問題が発生しうる。Atlas Scientific 社からは、データ出力基板間を絶縁することで上記影響を回避するアイソレーターも販売されている。アナログ電流出力方式は、工場プロセスや上下排水の管理に使用されるプロセス水質計の出力方式として一般的な手法である。最小値を直流 4 mA、最大値を直流 20 mA で出力し、断線時には 0 mA の出力となる。電流方式では、装置からの配線が長くなても出力信号の電流は変わらないため、長距離での観測に向いている。プロセス水質計は国内メーカーから多数販売されているほか、Atlas Scientific 社からは電流出力ボードも提供されている。

デジタル出力方式では、データを Arduino などの制御ボードにデジタル値として送ることができる。データ出力方式としては、大きく分けて UART (universal asynchronous receiver transmitter) と I²C (inter-integrated circuit) がある。UART はいわゆるシリアル通信であり、信号の取り扱いが簡単ではあるが、基本的に 1:1 の通信となるため、1 通信ラインに複数の計測基板を同時接続することはできない。I²C 形式では、1 通信ラインに複数の計測基板を同時接続することができるため、1 通信ラインで複数のセンサの同時観測が可能となる。どちら

らの手法でも、Arduino や Raspberry Pi 用には使用するためのライブラリが公開されていることが多い、使用はそれほど難しくはない。デジタル出力方式でも、異種センサの同時観測の際にはセンサ基板間の絶縁に注意が必要である。

3 各種センサの取り扱い

実際の観測における、各種センサの使用注意点を見ていく。全体の通しての注意事項として、各種センサは基本的に温度依存性があるため、環境水の観測には水温データの同時観測が必須である。

3・1 pH センサ

pH センサには、大きく分類してガラス電極と ISFET (ion sensitive field effect transistor、イオン応答電界効果トランジスタ) 電極がある。ガラス電極について、測定原理などの詳細は文献に詳しく記載されている¹⁾。ここでは、測定時および校正時の温度についてみておく。pH ガラス電極の応答には温度依存性があり、検量線の傾きは 1 pHあたり $2.303RT/F$ (V) の変化である。具体的には 25 ℃ では 59.16 mV/pH であるが、5 ℃ では 55.19 mV/pH である。pH メーターには温度補償機能がついており、上記傾きの温度補正が行われることが多い。ところが、pH 電極の内部液 pH や、液絡部の不齊電位などにも温度依存性があるため、一般には pH メーターの温度補償機能ではすべての温度影響が保証しきれない²⁾。そのため、環境水計測時には、被測定試料と pH 校正液を同じ温度で測定することが望ましい。測定時の毎回校正が難しい場合、使用が予想される水温に合わせて、冬季は低め、夏季は高めの水温であらかじめ校正しておくと測定誤差が小さくなる。ISFET 電極では、センサチップと、センサチップからの信号を従来のガラス電極出力と同等の値に変換する基板が一体となっているケースが多い。校正時には、pH7 付近の溶液に浸した状態で、変換基板のつまみ等を使用することで基板出力を 0 mV 付近に調整した後、ガラス電極と同じ校正液で校正を行っていく。ISFET 電極についても、温度補償機能はあるとしても、ガラス電極と同じく傾きの温度依存以外の項目が存在するため、正確な分析には、測定液と校正液の温度を合わせておく必要がある。

3・2 電気伝導度センサ

電気伝導度は溶液の電気の伝わり易さを示すもので、溶液の電気抵抗の逆数で表される。溶液の電気伝導度の単位は SI 単位では S/m (S はジーメンス) であるが、環境計測では S/cm の単位が用いられることが多い。自然界における水の一般的な電気伝導度は、雨水で 5~50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、河川水で 30~400 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、地下水で 30~500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、海水では 20000~50000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 付近の値を示

す。電気伝導度センサは、セル定数で感度が表される。セル定数 1/cm (SI 単位系で 100/m) のものは一般に汎用型と言われており、測定範囲として 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から 100000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ をカバーすることから、環境水一般での使用に適している。水溶液の電気伝導度は温度の影響を受け、水温が高くなるとその値は大きくなるが、この割合は溶質により異なる。電気伝導度メーターには温度補償機能が搭載されているものもあるが、通常塩化カリウムを溶質とする希薄溶液の電気伝導度の温度依存性である 2.0 %/°C を用いて算出しているため、実サンプルとは温度依存性が必ずしも一致しないことに留意すべきである。このため電気伝導率の測定も、pH と同様、校正液と被検液は、同じ温度で測定することが望ましい。

3・3 溶存酸素センサ

溶存酸素測定において広く用いられる方法に、酸素の透過性に優れた隔膜を用い透過した酸素の濃度を電極で検出する「隔膜電極法」と、蛍光を観測する「光学法」がある。「隔膜電極法」のセンサは電池と同様の構造になっている。作用極と対極が電気的に接続されると酸素が還元されて電流が発生し、この電流が DO 濃度に比例することを利用して、電流を外部の電流計で測定し DO 濃度を算出する「ガルバニ電極法」と、作用極に一定の印加電圧を加えることによって、DO 濃度に比例した電流が流れる量を観測する「ポーラログラフ法」がある。「光学法」のセンサでは、センサの先端に蛍光物質または磷光物質などを塗布したセンサキャップを取り付け、内部に光源と光検出部を配置し、蛍光（磷光）物質が発する光を利用して測定する。光学式センサでの溶存酸素計測は、溶液側と平行な気体中の酸素分圧を測定することになる。この酸素分圧と液温との関係から、溶液中に溶存している酸素量を算出し表示する。そのため、測定時には試料水の液温が確実に計測できている必要がある。ポーラログラフ法では電極への電位印加と電極での電流測定が、光学式センサではセンサ部での光源制御と発生する蛍光の観測といった操作が必要であるため、それぞれ専用の機器での測定が必要となる。自作センサとして利用するには、ガルバニ電極法の隔膜電極を選択することになるであろう。

3・4 二酸化炭素濃度センサ

現在市販されている溶存二酸化炭素メーターでは、隔膜を通して二酸化炭素をセンサ内に取り込み計測を行っている。計測法としては、隔膜の中に封入した溶液の pH 変化を観測するものと、光学式溶存酸素センサのように薄膜上で光学観測を行うものに分けられる。隔膜内の溶液 pH 変化の観測は、ガラス電極を用いるものや、試薬の蛍光変化を用いるものがある。国内では、東亜 DKK より隔膜式ガラス電極法によるポータブル炭酸ガ

ス濃度計 CGP-31 が、海外では、Hamilton より CO₂ 拡散膜と中赤外線による光学観測を組み合わせた光学式溶存二酸化炭素センサ CO2NTROL が入手可能である。どちらも溶存二酸化炭素を計測できるものであり、炭酸イオンや炭酸水素イオンは測定できない。イオン種も含めた全炭酸濃度を分析する場合は、溶液を pH4 以下の酸性することで、二酸化炭素の形状に合わせる必要がある。これらセンサでは測定結果を mg/L 等の単位で表示することができるが、光学式溶存酸素センサと同様に、測定は二酸化炭素分圧として行っているため測定時の分圧値を、水温を用いて濃度に変換することになるので注意が必要ある。また検出範囲の下限値で 0.1 %、すなわち 1000 ppm 程度であることから、大気平衡時の溶液の二酸化炭素濃度の計測は難しいが、呼吸・生分解などで二酸化炭素濃度が上昇しているサンプルの測定には非常に有効である。なお、上記センサには制御に専用の装置が必要である。

3・5 栄養塩センサ

環境水中での植物プランクトンや藻類の栄養塩である硝酸イオン、リン酸イオンの濃度計測は、富栄養化の指標、養殖時の給餌量の調整や、赤潮の発生予測の基礎データ等に需要がある。硝酸イオン計測用のセンサとしては、イオン選択性電極と紫外吸光法がある。イオン選択性電極は農業用等として多数普及している。測定下限が 10 μmol/L 程度であり、河川や土壤関係の濃度計測に便利である。しかしながら、共存塩化物イオンが妨害するため、海水中の硝酸イオン濃度計測は難しい。紫外吸光法では、硝酸・亜硝酸イオンが紫外域に吸収を持つことを利用し計測を行うことができるが、臭化物イオン、硫酸イオンなども同波長帯に吸収を持つ。濃度算出には、妨害除去の計算や、複数波長での観測が必要であるため、海水用硝酸イオンセンサは海外製などでいくつかの販売はあるものの高額である。リン酸イオンについては、比色法による分析が主流であり、環境水計測用の電気化学的な汎用センサは市場に出回っていないのが現状である。

4 海水測定時のセンサ出力値から成分値への計算

現場でのセンサ観測の一例として、海水をセンサで測定した場合に、電気伝導度値から塩分を、pH と塩分から炭酸系成分値をそれぞれ算出する手法について述べる。

4・1 電気伝導度値と塩分の関係

海洋学の分野において、海水の塩分について 19 世紀末には海水中の成分比は全海洋でほぼ同一という知見が得られており、これを基に塩分を、海水 1 kg 中に含まれる海塩の質量 (g) と定義していた。その値は海洋表

層で 30 前後となる。その後、様々な定義が与えられていたが、1982 年以降は測定した電導度そのものの数値を塩分とすることになり、その数値を「実用塩分 (practical salinity)」として使用している³⁾。現在では全溶存塩類の総量を質量分率で表した厳密な値である「絶対塩分」も定義されている。なお、海洋学的な正しい定義は各種文献を参照していただきたい⁴⁾。塩分値は、「塩分濃度」として、パーミル (‰ : 海水 1 kg に対して海塩の g 単位での質量を示す千分率), ppt (parts per "thousand", parts per trillion ではなくパーミルと同じ意味になる) や psu (practical salinity unit) がしばしば使用される。海洋学的な呼称は「塩分」であり、無次元のため単位は無いので注意してほしい。上記のいずれのケースでも数値としてはほぼ同じになる。以下塩分値として「実用塩分」で見ていく。

水温を t °C, 圧力を P dbar, 電気伝導度を C mS/cm とすると、実用塩分 S は下記式により求められる³⁾.

$$S = \sum_{i=0}^5 a_i R_t^{i/2} + \frac{t-15}{1+k(t-15)} \sum_{i=0}^5 b_i R_t^{i/2} \quad \dots \quad (1)$$

$$R_t = R / (R_p r_t) \quad \dots \quad (2)$$

$$R = C/C(35, 15, 0) \quad \dots \quad (3)$$

$$R_p = 1 + \frac{P(e_1 + e_2 P + e_3 P^2)}{1 + d_1 t + d_2 t^2 + (d_3 + d_4 t) R} \quad \dots \quad (4)$$

$$r_t = c_0 + c_1 t + c_2 t^2 + c_3 t^3 + c_4 t^4 \quad \dots \quad (5)$$

上式の定数は次のとおりである。 $\{a_0 \sim a_5\} = \{0.0080, -0.1692, 25.3851, 14.0941, -7.0261, 2.7081\}$, $\{b_0 \sim b_5\} = \{0.0005, -0.0056, -0.0066, -0.0375, 0.0636, -0.0144\}$, $\{c_0 \sim c_4\} = \{0.6766097, 2.00564 \times 10^{-2}, 1.104259 \times 10^{-4}, -6.9698 \times 10^{-7}, 1.0031 \times 10^{-9}\}$, $\{d_1 \sim d_4\} = \{3.426 \times 10^{-2}, 4.464 \times 10^{-4}, 4.215 \times 10^{-1}, -3.107 \times 10^{-3}\}$, $\{e_1 \sim e_3\} = \{2.070 \times 10^{-5}, -6.370 \times 10^{-10}, 3.989 \times 10^{-15}\}$, $k = 0.0162$, $C(35, 15, 0) = 42.914$ 。

上式は、実用塩分 S が 2~42、水温 t が -2~35 °C、水压 P が 0~10000 dbar の範囲で有効である。ここで $C(35, 15, 0)$ は水压 0 dbar の陸上にて水温 15 °C で塩分 35 の標準溶液（塩化カリウム 32.4356 g を含む水溶液 1 kg）を測定したときの電気伝導度の値であり³⁾、本来 42.914 mS/cm となるが、センサの個体差があるため、当該溶液を用いた校正で決定する。簡易な運用法としては、センサ以外の別方法で計測した塩分値と、上記式での塩分値が一致するように $C(35, 15, 0)$ を、非線形最小二乗法で合わせこむ手法で構わない。塩分の計測方法としては、電気伝導度式塩分計のほか、旋光度による塩分計や、海水密度から塩分に換算する方法などがある。

4・2 炭酸系成分の値

海水で測定可能な成分としては、pH、アルカリ度、

全炭酸、二酸化炭素分圧の4成分がある。それぞれ海洋学的に正確な定義は文献を参照されたい⁵⁾。ここでは、センサで連続観測可能な成分である、pH電極と電気伝導度センサでの連続観測を想定し、pHと塩分から4成分を算出する方法を述べる。

4・2・1 pH_T

通常、pH電極によるpH計測は、pH標準液を用いて校正を行った後に行う。日本で通常使用されている標準液は、等モル混合リン酸塩緩衝液、フタル酸水素カリウム緩衝液等であるが、海洋学分野ではこれらをNBS(national bureau of standards)緩衝系と呼ぶ。NBS緩衝系の標準液で校正したpHメーターで計測したpHをpH_{NBS}と呼ぶ。pH_{NBS}は溶液の水素イオン濃度の対数である $-\log [H^+]$ に近い値となる。海洋学においては、海水の塩濃度が高いため、海水を測定することを想定したpH標準液(Tris-HCl緩衝液、AMP緩衝液等:海水用pH緩衝溶液ともいう)を用いてpH電極の校正を行う。海水用pH緩衝溶液で校正したpHメーターで計測したpHをpH_T(トータルスケールpH)と呼ぶ。pH_Tは水素イオンと硫酸水素イオン濃度の対数である $-\log ([H^+] + [HSO_4^-])$ に近い値となる。海水での炭酸系の取り扱いではpH_Tを使用する。

pH_Tでの計測の場合、海水用pH緩衝溶液での校正が必須となるが、調整に非常に手間を取るものであり、温度依存性も非常に大きく測定時の取り扱いも難しい。理論的に計算すると、pH_{NBS}=8.000、塩分35、水温25.0℃のときにpH_Tとの差は、pH_{NBS}-pH_T=0.107となる。そのため簡易的には、通常のpH緩衝液で校正したpHメーターで算出したpH値(pH_{NBS})から約0.11を引いた値をpH_Tの近似値として扱えばよい。ただし実際のpH_TとpH_{NBS}の関係は、電極ごとに異なった挙動を示し⁶⁾、このように計算で一意に算出することはできないことには留意してほしい。

4・2・2 全アルカリ度A_T

海水の全アルカリ度A_Tは、以下の式に示すように、プロトン供与体とプロトン受容体との差で定義される⁷⁾。なお、以下の式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。

$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH)_4^-] + [OH^-] \\ + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] \\ + [HS^-] + \cdots - [H^+]_F - [HSO_4^-] - [HF] \\ - [H_3PO_4] - \cdots \quad (6)$$

全アルカリ度と塩分はおおむね直線比例関係にある。例えば、田口ら⁸⁾によると、大阪湾、伊勢湾、東京湾では、湾ごとに異なる値ではあるが、すべての湾でアルカ

リ度と塩分に直線関係がみられている。測定した海域で文献値があればその値を、なければ対象地点で複数の塩分の異なる試料を採取し、塩分と全アルカリ度の直線関係を決定することで、塩分値から全アルカリ度の算出が可能となる。

4・2・3 二酸化炭素分圧

二酸化炭素分圧のうち二酸化炭素フガシティ fCO_2 は、pH_Tの指数値である $[H^+]_T (=10^{-pH_T})$ と、炭酸アルカリ度A_Cから次式で算出できる

$$fCO_2 = A_C \times [H^+]_T^2 / (K_0 K_1 [H^+]_T + K_0 K_1 K_2) \quad (7)$$

ここで K_0, K_1, K_2 は海水中での炭酸の解離定数である。炭酸アルカリ度A_Cは以下の式で示す成分である。

$$A_C = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (8)$$

前述の全アルカリ度A_Tと炭酸アルカリ度A_Cとの関係は、以下の式で示すことができる。

$$A_T - A_C = [B(OH)_4^-] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] \\ + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH)_3^-] + [NH_3] + [HS^-] \\ + \cdots - [H^+]_F - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - \cdots \quad (9)$$

$A_T = 2400 \mu\text{mol/Kg}$ 、塩分35、水温25.0℃、pH_T=8.000のとき $[B(OH)_4^-]$ が約 $84 \mu\text{mol/Kg}$ 、 $[OH^-]$ が $6 \mu\text{mol/Kg}$ で、それ以降の項はA_Tの値に比べて小さい。したがって、A_Cは簡便には次式のように、B_Tを海水中のホウ酸総濃度、K_Bをホウ酸の海水中の酸解離定数とし、 $[B(OH)_4^-] = B_T / (1 + [H^+]_T / K_B)$ を算出し、A_Tから引くことで算出できる。

$$A_C = A_T - B_T / (1 + [H^+]_T / K_B) \quad (10)$$

4・2・4 全炭酸濃度

最後のパラメーターである全炭酸濃度C_Tは fCO_2 から以下の式で算出できる。

$$C_T = K_0 fCO_2 (1 + K_1 / [H^+]_T + K_1 K_2 / [H^+]_T^2) \quad (11)$$

ここまで4節の各酸解離定数の塩分、水温依存に関する式は文献7)にて提供されている。

5 おわりに

本稿は、筆者が各種センサの開発と実証試験を通しての経験を中心にまとめたものである。筆者の研究対象は環境水全般とした水圈地球科学分野であるが、特に研究船舶に乗船して海水や熱水、間隙水など高塩分な環境水

を対象とした分析手法の開発を主戦場としてきた。船舶を用いた研究航海では、学際的な研究チームを構築し、様々な研究分野の研究者と同乗することが多く、使用する専門用語の擦り合わせなどが日常茶飯事である。一方で、類似のセンサ機器などを持ち込んでいるにもかかわらず、運用方法の差異により、試料間の比較が困難となる場合も多々経験した。例えば、海洋化学分野では、pH校正溶液と実試料間のイオン強度差問題などはごく一般的であるのに対し、必要とする精度の違いなどもあるが、生物分野だけでなく、高塩分な熱水や温泉水を対象とする地球化学分野の研究者にもイオン強度差を気にしないものもいる。採取した環境水試料の周辺情報（メタデータ）としての活用に限定するのであれば特段問題はないが、これらセンサ情報をちょっとの注意を払い、比較可能なデータセットとして報告することはまさに“人類共通の財産（Common Heritage of Mankind）”であると考える。ぜひ、読者の皆さんには本稿を頭の片隅に入れて、環境水分析を進めていただけたとありがたい。

文 献

- 1) 桑本恵子：ぶんせき (*Bunseki*), **2020**, 1618.
- 2) K. Okamura, T. Noguchi, M. Hatta : *Galaxea*, **27**, 70 (2025).
- 3) N. P. Fofonoff, R. C. Millard J. "Algorithms for computation of fundamental properties of seawater", p.53, (1983), (UNESCO, Paris).

- 4) 河野 健：海の研究, **19**, 127 (2010).
- 5) 村田昌彦：ぶんせき (*Bunseki*), **2020**, 236.
- 6) K. Okamura, H. Kimoto, M. Hatta, T. Noguchi, A. Nakaoka, T. Suzue, T. Kimoto : *Geochem. J.*, **48**, 153 (2014).
- 7) A. G. Dickson, C. L. Sabine, J. R. Christian : “*Guide to best practices for ocean CO₂ measurements*”, (2007), (PICES Special Publication, Sidney).
- 8) 田口二三生, 藤原建紀, 山田佳昭, 藤田弘一, 杉山雅人：沿岸海洋研究, **47**, 71 (2009).



岡村 慶 (OKAMURA Kei)

高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門 (〒781-1164 高知県土佐市宇佐町井尻 194 高知大学海洋生物研究教育施設)、東京大学大学院理学系研究科化学専攻博士後期課程、博士（理学）。《現在の研究テーマ》天然水中溶存化学種の現場化学分析計測法の開発、《主な著書》岡村慶：“海をはかる—温故知新—”，はかってなんば環境編、141–153, (2002), (日本分析化学会近畿支部編), (丸善出版)。《趣味》珈琲の溶媒抽出法に関する研究。

E-mail : okamurak@kochi-u.ac.jp



野口 拓郎 (NOGUCHI Takuroh)

高知大学教育研究部総合科学系複合領域科学部門 (〒783-8502 高知県南国市物部乙200)、琉球大学大学院理工学研究科海洋環境学専攻、博士（理学）。《現在の研究テーマ》海底熱水活動に伴う物質収支と周辺環境中の動態解明。《趣味》料理・子育て。

E-mail : noguchitk@kochi-u.ac.jp

『ぶんせき』再録集 vol. 1 出版のお知らせ

ぶんせき誌の過去記事の有効利用の一環として、『ぶんせき』再録集 vol. 1 が出版されました。2011 年から 2020 年まで、10 年間分の〈ミニファイル〉の記事が詰まっています。

下記 10 章からなり、それぞれ 12 から 14 の話題が集められています。

1. 実験器具に用いられる素材の特徴,
2. 分析がかかわる資格,
3. 顕微鏡と画像データ処理,
4. 最新の web 文献検索データベース,
5. ポータブル型分析装置,
6. 分析化学と材料物性,
7. 分析化学者のための多変量解析入門,
8. 土壤分析,
9. サンプリング,
10. 前処理に必要な器具や装置の正しい使用法。

本書はアマゾンオンラインデマンド出版サービスを利用して出版した書籍ですので、書店には並びません。アマゾンサイトからのネット注文のみとなりますので、ご注意ください。詳しくは「ぶんせき」誌ホームページをご確認ください。