

---

## 報 告

---

### 溶存酸素量測定の高精度化

宮尾 孝 \*1・梅田 振一郎 \*1・高谷 祐介 \*2・永井 直樹 \*3

#### 要 旨

溶存酸素量のデータは、海洋中・深層の循環の追跡や、海洋の二酸化炭素吸収量の評価などに利用される。これらの現象に関する議論をより確かなものにするうえで溶存酸素量測定の高精度化が求められている。気象庁海洋気象課では、観測機器、試薬、標準物質等を周到に準備し、サンプリングから測定に至る全ての段階における誤差要因を洗い出して対策を講じるとともに、統計的手法によるデータ品質管理を試みて、溶存酸素量データの不確かさを評価している。また、他機関と連携した分析所間の精度比較実験を進めて、データの比較可能性を担保しようとしている。

#### 1. はじめに

大気的主要な成分の一つである酸素は、海水中にもわずかながら溶け込んでいる。この溶解した状態の酸素を溶存酸素といい、その濃度を溶存酸素濃度あるいは溶存酸素量という。溶存酸素量は水温・塩分、栄養塩とともに、古くから海洋調査の重要な観測項目とされている。

大気と直接接触している海面付近では、海水の溶存酸素はほぼ飽和状態にある。しかし、海水が一旦海面を離れて植物プランクトンの光合成が生じない無光層まで潜り込むと、酸素は沈降してくる海洋生物の排泄物や死骸等の分解で消費されて減少する一方となる。したがって、溶存酸素量は海水が表層を離れてからの時間経過と密接に関係しており、その分布は中・深層の循環を追跡する目的でよく用いられる。また、生化学的な過程における酸素の消費量を把握すれば、人為的起源の二酸化炭素吸収量の評価にも役立つことができる。

このような全球規模の現象に関する議論をより確かなものにするには、比較可能性 (comparability) と追跡可能性 (traceability) を備えた、高い精度の溶存酸素量データが必要である。こうした観点から、平成 21 年度の海洋気象技術検討会では「溶存酸素・栄養塩測定の高精度化に向けた検討」がテーマとされ、気象庁海洋気象課と海洋気象台が連携して、様々な実験を行うとともに、分析手法に関する知見の整理・共有を図った。その結果、観測データの品質を高めて要求に応えうる水準を維持するためには、観測に用いる機器はもとより、試薬、標準物質等についても周到な準備が求められ、それらを注意深く監視して良好な状態を保つことが必要であると確認された。また、平成 22 年度からは地球温暖化の観測・監視体制が一層強化されているが、その中でも、データの正確さと不確かさを評価するため、観測船上での実験や統計的手法の改善などの努力が続けられている。

---

\*1 地球環境・海洋部海洋気象課 \*2 地球環境・海洋部海洋環境解析センター \*3 長崎海洋気象台 (現 沖縄気象台)

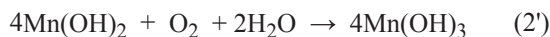
本稿では海洋気象課における溶存酸素量測定の高精度化に向けた試みとその成果について報告する。

## 2. 溶存酸素量の測定原理

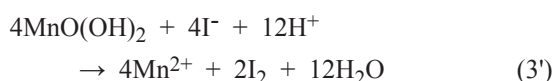
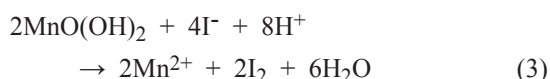
### 2.1 測定原理

基本的な原理は Winkler (1888) によるもので、試水中の溶存酸素を水酸化マンガンの沈殿を介してヨウ素に置き換え、チオ硫酸ナトリウムによるヨウ素滴定に持ち込む手法である。

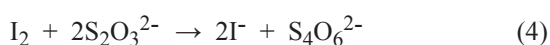
まず、試水に塩化マンガン溶液を加え、更にヨウ化カリウム／水酸化ナトリウム混合溶液を加えると、(1) の反応によりコロイド状の水酸化マンガンの白色沈殿が形成される。この沈殿の一部は、(2) 又は (2') のように試水中の溶存酸素で酸化されて褐色に変わる（これを溶存酸素の「固定」という）。



塩酸を加えて酸性条件にすると、(3) 又は (3') のように褐色沈殿は溶解してヨウ素を遊離する。



いずれの反応においても、試水中の溶存酸素 1 モルにつきヨウ素 2 モルが遊離している。これを既知濃度のチオ硫酸ナトリウム（通称「ハイポ」、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶液で滴定する。



(4) からわかるように、この滴定ではヨウ素 1 モルにつき 2 モルのチオ硫酸イオンを要してい

る。結局、チオ硫酸ナトリウム 4 モルが溶存酸素 1 モルに相当することになる。この関係から溶存酸素量を間接的に求めることができる。

### 2.2 Winkler 法から Carpenter 法へ

Winkler (1888) のオリジナルの手法には、ヨウ素イオンの酸化、ヨウ素の揮発、分析試薬に由来する酸素、ヨウ素酸の混入、試薬中の不純物によるヨウ素の消費又は生産、滴定終点と反応平衡点の違いなどの誤差要因が内在していた。Carpenter (1965a, 1965b) はこれを指摘するとともに、分析試薬に由来する酸素以外の要因をほぼ無視できる改良手法を提案した。固定試薬のヨウ化カリウムはヨウ化ナトリウムに置き換えられ、酸性条件を作る塩酸も硫酸に変更された。また、強酸性下でヨウ素イオンが空気酸化されることを防ぐため、試薬の濃度は硫酸を加えたとき pH が 2 になるように設定された。

更に、オリジナルの Winkler 法では滴定に際して試料水を別な容器に移し替える操作があったが、Carpenter 法では試料水を採取した容器のまま滴定するように改められた。これを全量滴定と呼ぶが、結果として、試料水の移替えが不完全であったり (Knapp et al., 1991)、ヨウ素が揮発損失したり (Green and Carritt, 1966) することで生じる誤差は除去された。

### 2.3 滴定操作の自動化

溶存酸素の測定における滴定対象はヨウ素だが、その淡い黄色が消える滴定終点を人の目で見極めることは困難である。そのため、わずかでもヨウ素が存在すれば濃い青紫色を呈する、極めて鋭敏なヨウ素デンプン反応が利用された。すなわち、遊離ヨウ素の黄色が淡くなったらデンプンを添加して発色を明瞭にし、ビュレットで最後の半滴のハイポを加えて青色が消えるところを滴定終点としていた。しかし、近年では自動式のビュレットと滴定終点の検出器を組み合わせた自動滴定装置が普及しており、滴定終点の判断を人の目に頼ることはまれになっている。自動化された手法における滴定終点の判断については、光学的な検出方法だけでなく、電極を用いて還元電流で検出

する方法もある。

気象庁が採用している自動滴定装置（紀本電子工業株式会社製 DOT-01X）は、光学的に滴定終点を検出するタイプで、公称の測定精度は±0.1%CV 以内である。その全体構成の概念を第1図に示す。この装置は、吐出量を1000分の1mlの桁まで厳密に測定できる自動ビュレットをもち、波長400nm付近における吸光度の変化によって滴定速度を制御しつつ、滴定終点を検出する機能を備えている。

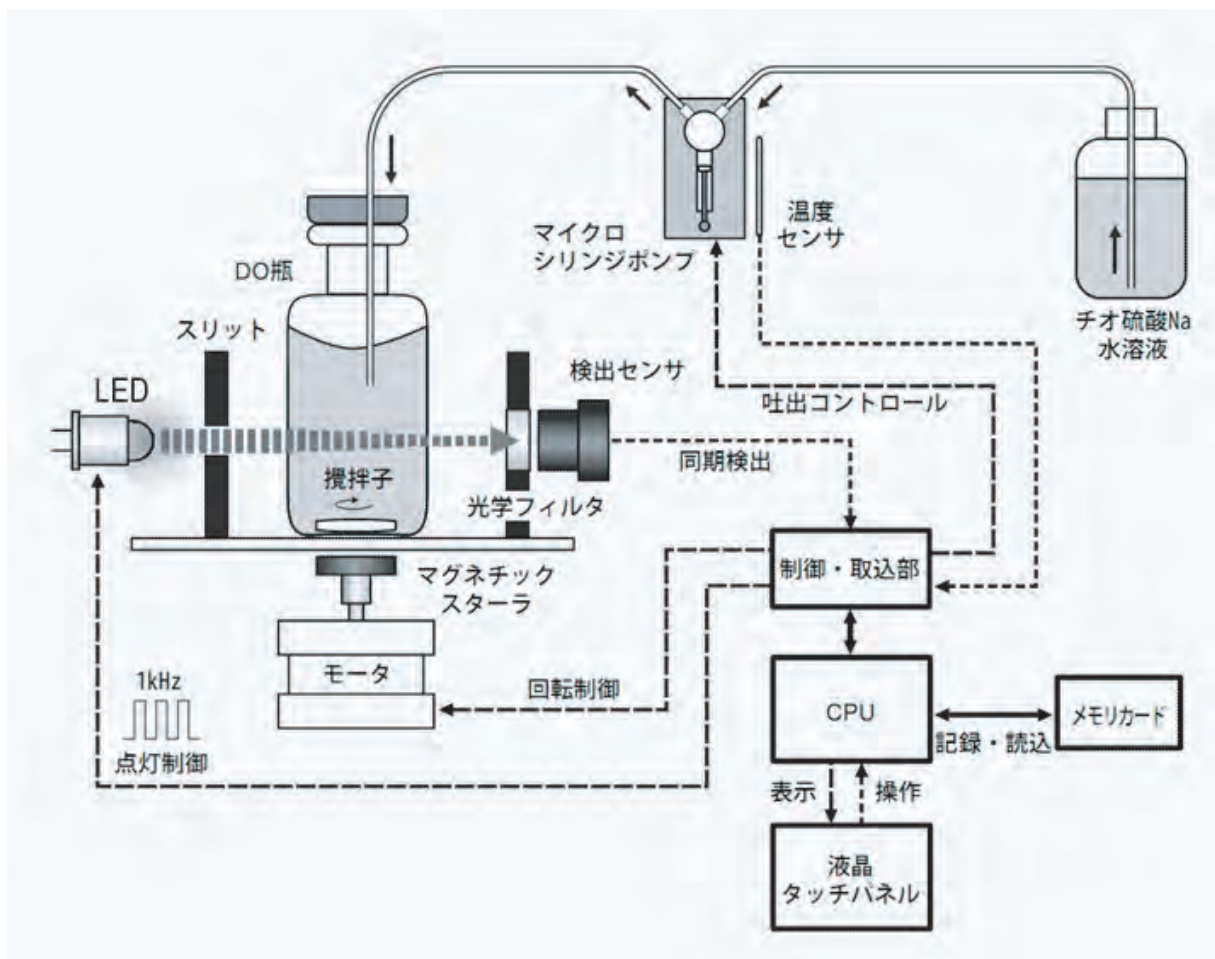
手分析で用いていたビュレットの最小目盛は100分の1mlであったから、本装置により分解能がほぼ一桁向上した。また、滴定操作の自動化がもたらす最大のメリットは、測定条件が一定に保たれる結果、測定の繰返し精度について個人の技量による差を生じにくいことにある。ただし、このことは溶存酸素量の測定精度向上の一側面

にすぎない。Aoyama *et al.* (2008) は、1994年頃まで行われていた手分析の分析精度を0.5%程度と見積もっている。これは200 $\mu$ mol/kgに対して1 $\mu$ mol/kgに相当する。一方、Takatani *et al.* (2012) は自動化以降の分析精度を標準偏差0.6 $\mu$ mol/kgと評価している。次節以降、滴定操作に至るまでの誤差要因を精査する。

### 3. 標準溶液と滴定液

#### 3.1 ヨウ素酸カリウム標準溶液

溶存酸素量の測定における標準となるのは、ヨウ素酸カリウム (KIO<sub>3</sub>; 分子量214.001) の既知濃度 (N/100; 100分の1規定) 標準溶液である。従来は規定量のKIO<sub>3</sub>をメスフラスコ中で溶解してメスアップする方法 (容量法) で調製していたが、5kgを超える最大秤量で10mgの桁まで正確に測定できる天秤で重量を測定して濃度を決定す



第1図 気象庁が採用している自動滴定装置の全体構成の概念

る方法（重量法）に改めた。メスフラスコの容量の公差は 5000ml に対して  $\pm 2.0\text{ml}$  以下とされており（日本規格協会，1994），重量法の採用によって有効数字が二桁改善される。

また， $\text{KIO}_3$  についても，高純度でその不確かさも明示され，米国国立標準技術研究所（NIST: National Institute of Standards and Technology）に対して値付けされている MERCK 社製のもの（現在使用中のバッチは純度  $99.74 \pm 0.05\%$ ）を使用することとした。この結果，メスフラスコの容量検定に含まれる不確かさは排除され，標準溶液の濃度の不確かさをもたらす要因は，標準物質の純度と天秤の誤差のみになったと考えられる。

以下に  $\text{KIO}_3$  標準溶液の重量法による調製手順を記す。

調製に使用する 5L メスフラスコは，直前に風袋重量を正確に量っておく。粉碎した高純度の  $\text{KIO}_3$  約 1.8g を秤量瓶に量り取り， $130^\circ\text{C}$  で約 2 時間乾燥した後にデシケータ内で放冷しておく。この秤量瓶にフタをした状態で重量を量ってから，粉末漏斗を用いて  $\text{KIO}_3$  を 5L メスフラスコに投入する。再度フタをした状態で秤量瓶の重量を量り，投入前後の重量の差から  $\text{KIO}_3$  の投入量を決定する。その後，投入した  $\text{KIO}_3$  をどれだけの純水で溶かせば N/100 になるか計算し，所定の重量になるまで天秤上で測定しつつ純水を加えていく。

$\text{KIO}_3$  やメスフラスコの重量測定に際しては必ず浮力補正を行い，純水の密度には水温補正を施して正確な濃度を決定する（1.78350g の  $\text{KIO}_3$  を純水 5,000ml に溶かせば  $0.0016667\text{mol/L}$  で，後述するように  $0.010000\text{N} = \text{N}/100$  になる）。調製した標準溶液は褐色瓶に入れ，冷暗所で保管することが望ましい。新たに作成した  $\text{KIO}_3$  標準溶液は以前に作成したものと相互比較を行い，その濃度が  $\text{KIO}_3$  の純度，純水の重量及び密度等を総合した不確かさ（通常 0.03% 程度）の範囲内で一致していることを確認する。こうして不確かさの情報を付加した  $\text{KIO}_3$  標準溶液を管理し，相互比較を実施していくことによって，追跡可能性が確保され，異なるバッチの  $\text{KIO}_3$  標準溶液を用いた航海間でもデータの直接比較が可能となる。

なお，市販されている CSK（Cooperative Study of Kuroshio）標準溶液の濃度は公称  $0.0100\text{N}$  である。これでは標準偏差の 2 倍が観測される最高濃度の 0.5% 以下という正確さが求められる溶存酸素量測定の高精度化（Hood, 2010）の目的には有効数字が一桁足りない。しかし，重量法で調製した  $\text{KIO}_3$  標準溶液の濃度の有効桁数は目標とする正確さを上回り，これによって初めて溶存酸素量測定のあるゆる段階における精度管理が明確な意味をもつことになる。したがって，溶存酸素量測定の高精度化の成否は，自前の標準溶液の調製に全てがかかっていると言っても過言ではない。

### 3.2 チオ硫酸ナトリウム滴定液（ハイポ）

溶存酸素量の測定における滴定液は，チオ硫酸ナトリウム（市販品は五水和物  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ；分子量 248.19）の既知濃度（ほぼ N/25）溶液である。

新たに沸騰させた後に冷却した純水に高純度の  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  約 10g を溶かして約 1 リットルにすれば， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の濃度は約  $0.04\text{mol/L}$ ，すなわち N/50 程度となる。これに安定剤として炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 0.2g 程度を加える。更に，少なくとも一昼夜以上（2～5 日ともいわれる）放置すれば安定性が増すとされている（Langdon, 2010）。滴定液はその後適当な容器に移して保存する。

### 3.3 ハイポの標定（スタンダーダイズ）

ハイポの濃度を正確に決定することを「標定」という。

標定の手順は気象庁（1999）に記載されたとおりであり，ヨウ素イオンが硫酸酸性下でヨウ素酸イオンと反応するとヨウ素が遊離するのでこれを滴定する。



(5) から  $\text{KIO}_3$  の 1 モルは遊離ヨウ素 3 モルをもたらすことがわかる。ところが，(4) で示したように，このヨウ素滴定では遊離ヨウ素 1 モルにつき 2 モルのチオ硫酸イオンを要するから， $\text{KIO}_3$  の 1 モルはチオ硫酸イオン 6 モルに相当する。一

方、チオ硫酸ナトリウム 4 モルは溶存酸素 1 モルに相当するので、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  の 0.04mol/L は N/25 であり、 $\text{KIO}_3$  の 0.0016667mol/L は N/100 である。

ハイポ標定の作業は、試水の溶存酸素量測定の精度を維持するために不可欠であり、滴定液を交換したときには必ず実施する。また、観測航海中の経時変化を監視し、チオ硫酸ナトリウム滴定液の濃度変化による不確かさを見積もるため、数日おき（最低でも 5 日ごと）に実施することとした。

また、滴定液交換時の標定では、異なるバッチの  $\text{KIO}_3$  標準溶液による相互比較を行う。濃度の不確かさが付加された  $\text{KIO}_3$  標準溶液で他方の  $\text{KIO}_3$  標準溶液を値付けすると、値付けされた濃度は不確かさの範囲内で一致するはずである。こうした相互比較により、標定の妥当性を評価するとともに、 $\text{KIO}_3$  標準溶液のバイアスもチェックすることができる。

#### 4. 溶存酸素量測定における誤差要因の除去

##### 4.1 採水器具類及び試薬

酸素瓶は容積およそ 120ml で、試水を採取して溶存酸素を固定するための容器であると同時に、滴定に際してはフラスコの役目も果たす。0.001g まで読みとることができる天秤で乾燥重量と純水を詰めた重量を測定し、水温補正及び浮力補正を施して容積を正確に求める。瓶本体と蓋は決まった組合せで管理されなくてはならない。また、瓶の内壁やふたに傷や欠けを生じると容積が変わって誤差要因となるので、丁寧に取り扱う。

採水チューブは、試水を酸素瓶に導く際に気泡を生じないようにするため、採水コックから瓶の底まで届くだけの十分な長さが必要である。

固定試薬（I 液：塩化マンガン溶液、II 液：ヨウ化ナトリウム／水酸化ナトリウム溶液）の注入量は試水の量から差し引かれるので、固定試薬を 1ml ずつ分注するための分注器には 1%（すなわち 10 $\mu\text{l}$ ）の繰返し精度が求められる。滴定に先だって硫酸を注入する分注器の精度についても同様である。

このほか、固定操作時の酸素瓶容積を知るために水温を測定するので、0.1 $^{\circ}\text{C}$ の分解能を持つ温度計が必要である（滴定液の温度測定にも使用す

る）。

試薬類はできるだけ純度の高いものを選んで、製造元とロットナンバーを控えておく。また、調製・使用した日時も記録して、不良バッチが見つかった際に追跡できるようにする。

##### 4.2 採水及び固定の操作

採水から固定までの操作は、個人の技量や注意力の差が最も顕著に現れやすく、溶存酸素量の大きな誤差を生むので、十分な慎重さが求められる。

採水器から酸素瓶に試水を分取する際には、ロゼットアレーや採水器からしたたり落ちる水滴などを混入させないように留意する。気泡が入らないように注意を払い、採水チューブの先端を水面よりも下に保ったまま十分にオーバーフローさせ、静かにチューブを抜き去る。

なお、酸素瓶はあらかじめ内部をよく乾燥させておく。採水ミス等で瓶を濡らしてしまった場合は、可能な限り乾燥した別の酸素瓶を使用する。酸素瓶の中に残存していた水が完全に置換されればよいとの考えから、オーバーフローの目安として、乾燥した酸素瓶で容量の 2 倍、内壁が濡れていけば容量の 3 倍が必要とされているが（Horibe *et al.*, 1972）、濡れた瓶の使用は他の成分の測定に用いる試水を減らすことになるので、可能な限り避けるべきである。

分注器で固定試薬を注入する際には、チューブ先端を注意深く観察し、気泡があればそれを除去する。固定試薬は I 液、II 液の順で、チューブ先端を酸素瓶の首よりも下に入れて注入し、合計 2ml の試水をあふれさせる。蓋を静かに挿入して気泡がないことを確認してから、蓋をしっかり指で押さえて 20～30 回強く振り、沈殿を瓶全体によく行き渡らせる。その後、外気による試水のコンタミを防ぐため、瓶上部の首部分を純水で満たし、環境の温度変化が少ない場所に 20～30 分静置する。沈殿が瓶の半分より下に落ち着いた頃を見計らって、再度瓶を強く振り沈殿をよく混合させる。この操作は酸素を固定する反応を確実に進めるためである。その後再び瓶の首部分を純水を満たしておく。

### 4.3 測定

測定は沈殿が酸素瓶の下から3分の1程度に落ち着いてから行うが、あまり長時間放置しないようにする（固定後1時間から数時間）。

まず、瓶の首部分に満たした純水を完全に拭き取った後、酸素瓶の口に10N硫酸1mlを注ぎ、瓶の蓋を回して切り欠き部分から硫酸が流れ落ちるようにし、ゆっくりと引き抜く。次に、蓋と瓶の口を純水ですすいで付着した試水と硫酸を瓶に流し込む。光を遮るものが付着しないように酸素瓶の外壁を拭き、瓶に回転子を滑り込ませてから滴定装置にセットする。スターラーを動作させ、沈殿が完全に溶けてから滴定を始める。この一連の操作で気泡を作らないように留意する。また、ハイポを導くチューブを適宜点検して、気泡が入っていたら除去する。

その後の滴定の操作は自動化されているため特段の注意点はないが、試薬に含まれる酸素やブランクの問題が残っている。固定試薬に含まれる溶存酸素は、I液、II液のそれぞれ1mlを合わせて $7.6 \times 10^{-8}$  molと見積もられている（Murray *et al.*, 1968）が、冷やすとより多くの酸素が溶け込んでしまうので、冷蔵庫などには入れず、必ず常温で保管する。

このほかに試薬が消費するチオ硫酸ナトリウムを試薬ブランクと呼ぶ。これは試薬の不純物が酸化剤あるいは還元剤の役割を果たすことや、Carpenter (1965a) が指摘した滴定終点と反応平衡点のわずかな違いによって生じると考えられている。また、試水に含まれる何らかの物質が酸化剤あるいは還元剤となることも考えられるので、これを試水のブランクと純水のブランクの差として測定している。測定法は気象庁（1999）に記載されている。

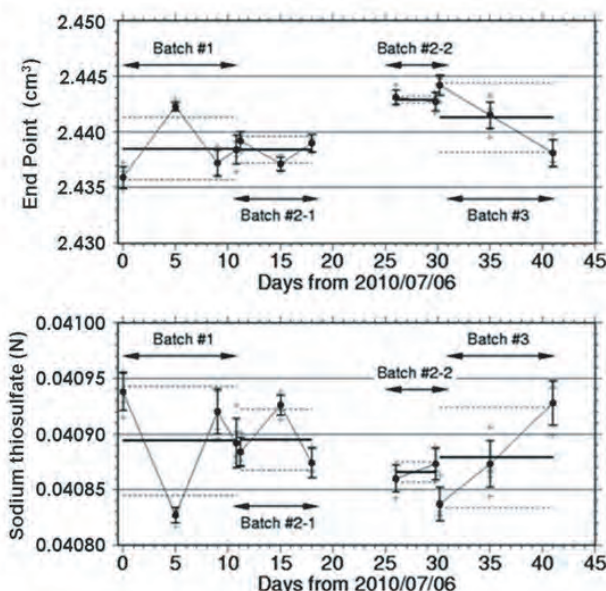
なお、この試水のブランクは溶存酸素量に小さいながらも系統的な誤差を生じさせかねないが、どの機関でも同程度の誤差（気象庁の観測船上では $0.001 \mu\text{mol/kg}$ のオーダー）なので、データを比較する際に問題になることはないと考えられている（Culberson, 1994）。

### 5. データ品質の管理

溶存酸素量測定の正確さを評価する材料として、滴定液の標定を観測航海中に適宜実施し、管理図（Control Chart）を作成している。また、取得したデータの不確かさや再現性を統計的手法によって評価するため、必要に応じて試料を重複させて採取している。また、見積り可能な要因（ $\text{KIO}_3$ 標準溶液や標定結果の不確かさ、機器の検定結果など）から、測定値の不確かさを把握できるようになった。

#### 5.1 滴定液の標定結果管理図

第2図は、凌風丸10-05次（WHP-P9 revisit）航海において作成した滴定液標定値の管理図である。この航海で使用した $\text{KIO}_3$ 標準溶液の濃度の不確かさは0.03%と評価されている。滴定液の毎回の標定値の変動と、バッチをつうじての平均値と標準偏差の変動から、バッチ間の相互比較を行うことができる。標定液の濃度は $0.04087 \sim 0.04090\text{N}$ の範囲にあり、バッチ間の違いははっきりしない。また、平均の周囲の変動幅を標定



第2図 凌風丸10-05次（WHP-P9 revisit）航海において作成した標定液標定値の管理図

滴定終点までに要した滴定液の量（上）と滴定液濃度の計算値（下）が日付に対してプロットされている。+：得られた標定値，●：標定値の平均。太線と点線はバッチごとの平均値と標準偏差の範囲を示す。

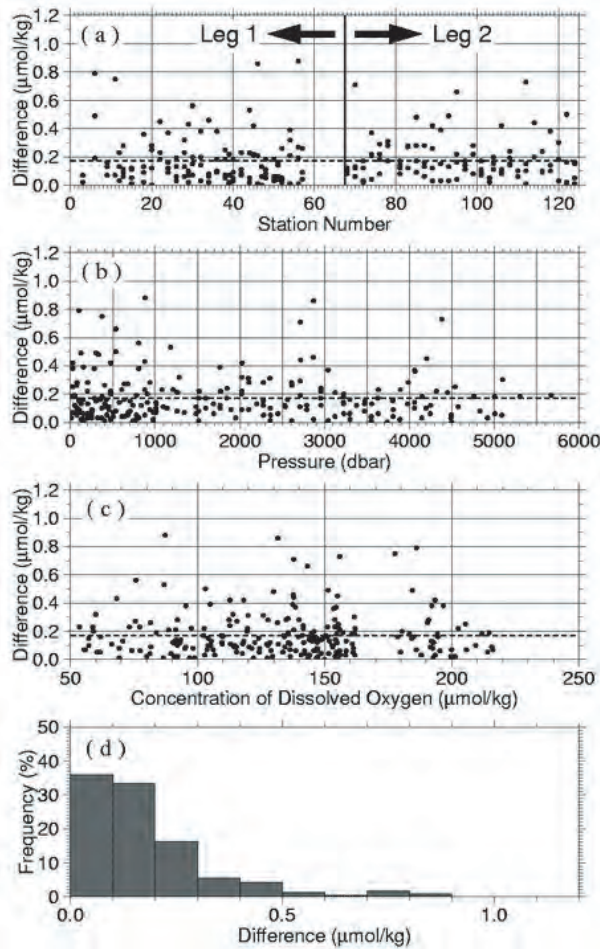
値の不確かさと考えれば、このケースでは最大で0.000049Nである。これらのことから、滴定液の標定はおおむね妥当に実施できていたと判断される。

### 5.2 replicate 及び duplicate 試料の測定

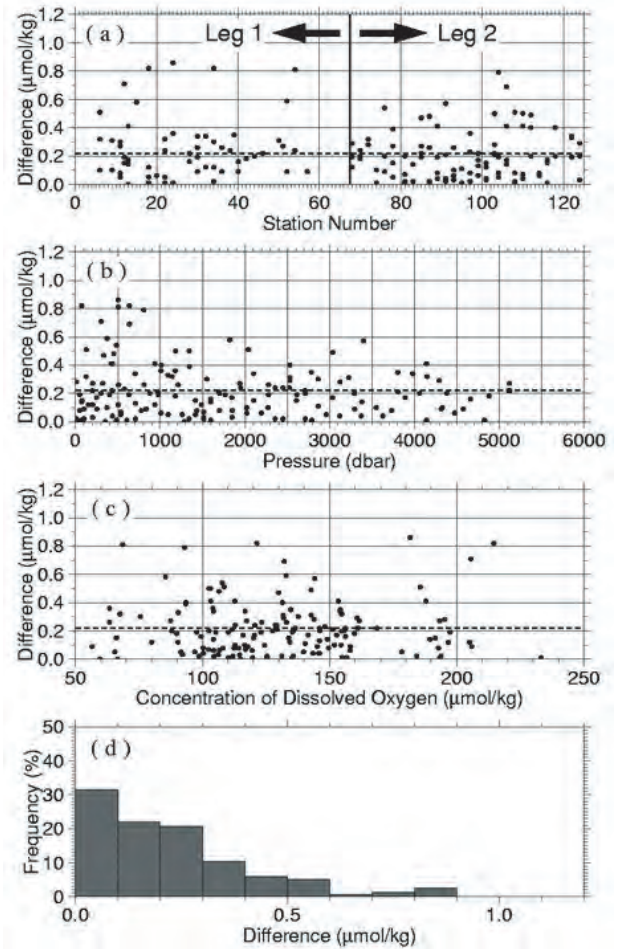
一つの採水器から取り分けた複数の試料を“replicate sample (複製試料)”，また、同一層で複数の採水器を閉じて採取した試料を“duplicate sample (重複試料)”と呼ぶ。replicate 及び duplicate 試料からは本来同じ測定値が得られるはずであるが、通常多少の差が生じる。これは、採水器から試料を分取する人やタイミング、測定さ

れるまでの経過時間やその間の環境変化など、試料ごとの条件が全く同じではないことに起因すると考えられる。そこで replicate 及び duplicate 試料の測定値についても管理図を作成してバラツキの範囲を確認し、データ品質管理に役立てている。上述の航海において作成したものを第3図及び第4図に掲げる。

このケースでは、1000db 以下の duplicate 試料に  $0.6\mu\text{mol/kg}$  以上の差を示す組が若干多いように見受けられるが、濃度依存性もレグ間の差もみられない。また、replicate 試料及び duplicate 試料のいずれについても、ほぼ8割の組が  $0.3\mu\text{mol/kg}$  以内の差に収まっており、試料の分取以降の作業



第3図 replicate 試料の溶存酸素量測定値の管理図  
 (a) 通算の観測点番号, (b) 採水深度 (圧力で表示),  
 (c) 溶存酸素量のそれぞれに対する replicate 試料の差と  
 (d) 差の出現頻度のヒストグラム. (a), (b) 及び (c)  
 の破線は replicate 試料全組の差の平均 ( $0.18\mu\text{mol/kg}$ )  
 を示す。



第4図 duplicate 試料の溶存酸素量測定値の管理図  
 duplicate 試料について第3図と同様に作成したもの。  
 (a), (b) 及び (c) の破線は duplicate 試料全組の差の  
 平均 ( $0.22\mu\text{mol/kg}$ ) を示す。

は適切に行われていると判断している。

### 5.3 不確かさの見積もり

現在、溶存酸素については国際的に認証された標準物質がないので、厳密な不確かさを知ることは不可能である。しかしながら、使用した  $\text{KIO}_3$  標準溶液濃度や標定結果、ハイポの濃度変化、使用した機器（ビュレット、ピペットなど）の検定結果などに起因する不確かさは把握できる。一例として、凌風丸 10-05 次航海での溶存酸素量測定における誤差要因ごとの不確かさを第 1 表にまとめた。こうして測定値に不確かさを付加することで、気象庁海洋気象課（分析所内）における測定の妥当性が評価できるようになった。

### 6. 分析所間の精度比較

気象庁海洋気象課は、独立行政法人海洋研究開発機構（JAMSTEC）と連携して、溶存酸素量の分析所間の精度の見積りを試みている。単に情報をやりとりするだけでなく、実際に双方で作成した  $\text{KIO}_3$  標準溶液を交換し、相互比較する実験を実施している。これまでの実験では、市販の CSK 標準溶液の公称値の範囲では完全に一致し

たが、それ以下の桁にわずかな差が認められている。このため、各種補正值の計算式や濃度決定の手順の詳細についても情報を共有して検討を進めている。この試みは、気象庁と JAMSTEC 間のデータの比較可能性を担保するために有用である。

### 7. まとめ

溶存酸素量のデータ品質を高めるため、測定装置、器具類、試薬、標準物質等の準備・管理を適切に行い、データを得るまでの全て段階における誤差要因を洗い出して対策を講じるとともに、統計的手法を用いたデータの品質管理を試みて、溶存酸素量データの不確かさを評価している。また、JAMSTEC と連携して分析所間の精度比較実験を進め、データの比較可能性を担保しようとしている。

### 謝辞

査読者からいただいた多くの有益なコメントと、筆者らとの議論に加わって分析手法への理解を深めてくれた海洋気象課化学・分析班の職員に感謝します。

第 1 表 凌風丸 10-05 次航海での溶存酸素量測定における誤差要因ごとの不確かさ

誤差要因	記号	相対不確かさ
試水、標準液に対する滴定量	$V_x, V_{std}$	$8.6 \times 10^{-4}$
純水の滴定ブランク量	$V_{blk,dw}$	$8.0 \times 10^{-4}$
酸素瓶容積	$V_{btl}$	$1.1 \times 10^{-4}$
固定試薬容積（I 液，II 液）	$V_{reg}$	$1.7 \times 10^{-4}$
標定時の標準溶液量	$V_{IO_3}$	$6.2 \times 10^{-4}$
標準溶液の濃度	$N_{IO_3}$	$3.0 \times 10^{-4}$
最終的な不確かさ		$1.6 \times 10^{-3}$



## 参 考 文 献

- Aoyama, M., H. Goto, H. Kamiya, I. Kaneko, S. Kawae, H. Kodama, Y. Konishi, K. Kumamoto, H. Miura, E. Moriyama, K. Murakami, T. Nakano, F. Nozaki, D. Sasano, T. Shimizu, H. Suzuki, Y. Takatsuki and A. Toriyama, 2008 : Marine biochemical response to a rapid warming in the main stream of Kuroshio in the western North Pacific. *Fish. Oceanogr.* 17:3, 206-218.
- Carpenter, J. H., 1965a : The accuracy of the Winkler method for dissolved oxygen analysis. *Limnology and Oceanography*, 10, 135-140.
- Carpenter, J. H., 1965b : The Chesapeake Bay Institute technique for the Winkler dissolved oxygen method. *Limnology and Oceanography*, 10, 141-143.
- Culberson, C. H., 1994 : Dissolved oxygen. WHPO Pub. 91-1 Rev. 1, November 1994, Woods Hole, Mass., USA.
- Green, E. J. and D. E. Carritt, 1966 : An Improved Iodine Determination Flask for Whole-bottle Titration. *Analyst*, 91, 207-208.
- Hood, E. M., 2010 : Introduction to the Collection of Expert Reports and Guidelines. The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines, IOCCP Report No.14, ICPO Publication Series No. 134, Version 1, 2010.
- Horibe, Y., Y. Kodama and K. Shigehara, 1972 : Errors in Sampling Procedure for the Determination of Dissolved oxygen by Winkler Method. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 28, 203-206.
- 気象庁, 1999 : 溶存酸素量. 海洋観測指針 [※追録 3号 (2010)], 48-63.
- Knapp, G. P., M. C. Stalcup and R. J. Stanley, 1991 : Iodine losses during Winkler titrations. *Deep-Sea Res.*, 38, 121-128.
- Langdon, C., 2010 : Determination of Dissolved Oxygen in Seawater by Winkler Titration Using the Amperometric Technique. The GO-SHIP Repeat Hydrography Manual: A Collection of Expert Reports and Guidelines. IOCCP Report No. 14, ICPO Publication Series No. 134, Version 1, 2010.
- Murray, C. N., J. P. Riley and T. R. S. Wilson, 1968 : The solubility of oxygen in Winkler reagents used for the determination of dissolved oxygen. *Deep-Sea Res.*, 15, 237-238.
- 日本規格協会, 1994 : ガラス製体積計 (JIS R 3505), 日本工業規格. 日本工業標準調査会, <http://www.jisc.go.jp/index.html>, 2013年2月20日閲覧.
- Takatani, Y., D. Sasano, T. Nakano, T. Midorikawa and M. Ishii, 2012 : Decrease of dissolved oxygen after the mid-1980s in the western North Pacific subtropical gyre along 137°E repeat section. *Global Biochem. Cycles*, 26, GB2013, doi:10.1029/2011GB004227.
- Winkler, L. W., 1888 : Die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffes. *Berichte der Deutschen Gesellschaft*, 21, 2843-2854.