

明 細 書

発明の名称： 溶存水素濃度の測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガスクロマトグラフィーによる水溶液の溶存水素濃度の測定方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、水素は老化やがんを引き起こす要因と考えられている活性酸素を除去する効果を有していると言われている。水素を含んだ水を摂取することで、体内の活性酸素を除去でき、アレルギー性疾患や消化器系疾患などの健康障害を改善できるという報告もある。このような水素の活性酸素の除去効果に着目し、水素が溶け込んだ水（以下、水素水と称する）を飲料用として活用することが注目されている。実際に飲料用の水素水の市場は急激に拡大してきている。

[0003] 水素水に含まれる水素の濃度が高いほど、水素水の活性酸素の除去の効能があると一般に考えられているため、水素がどのくらい水素水に含まれているかは、水素水の効能を示す上で重要と言える。従って、水素水の水素濃度、すなわち水溶液に含まれる水素分子（以下、溶存水素と称する）の濃度を知ることは非常に重要な問題と言える。

[0004] しかし、一般に溶存水素濃度の測定方法の明確な基準は規定されていない（例えばＪＩＳ規格にも規定されていない）。また、既存の溶存水素濃度の測定方法ではおおむね、酸化還元電位を基準に算出している（例えば特許文献1）ため、酸化還元に影響を与える全ての物質を対象として測定していると言え、水溶液中の溶存水素だけの濃度を適切に表示しているかどうかは不明である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００９－８４７６

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来では、特許文献 1 に開示されているように、おおむね酸化還元電位を基準に溶存水素濃度を測定している。酸化還元電位は、その水溶液の酸化・還元力を示す指標であるため、酸化還元電位を基準とした測定では、水溶液に含まれる全ての物質の酸化力、還元力の合計を測定することとなる。従って、この測定方法では、水溶液中の溶存水素だけを測定しているかどうかは不明であり、水溶液中の溶存水素濃度を正確に測定しているとは言えない。

[0007] 本発明は、この問題を解決するため、ガスクロマトグラフィーにより水溶液から水素を分離し、分離した水素のみを測定する。これに加え、所定のキャリアガス及び熱伝導検出器（TCD）を用いて測定感度を上昇させることにより、水溶液の溶存水素濃度の正確な測定方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の溶存水素濃度の測定方法は、水溶液の溶存水素濃度の測定方法であって、水素と所定の熱伝導度の差があるキャリアガスの選択及び流量制御を行うガス制御工程と、水溶液試料の準備及び移動相であるキャリアガスに準備した水溶液試料の導入を行う試料導入工程と、移動相に導入された水溶液試料とカラムの固定相との吸着・分配の平衡により水溶液試料から水素の分離を行う分離工程と、分離された水素を熱伝導度検出器（TCD）により検出する検出工程と、検出したデータの処理を行うデータ処理工程と、から構成されるガスクロマトグラフィーによる測定方法である。

[0009]

[表1]

表1

ガス	熱伝導度(0°C) 10 ⁻⁶ cal/sec ² cm ² °C
ヘリウム (He)	34.31
水素 (H ₂)	41.81
窒素 (N ₂)	5.81
一酸化炭素 (CO)	5.43
アルゴン (Ar)	3.88
酸素 (O ₂)	5.70
二酸化炭素 (CO ₂)	3.39
メタン (CH ₄)	7.20
エタン (C ₂ H ₆)	4.31
プロパン (C ₃ H ₈)	3.60

[0010] 検出工程において、水素とキャリアガスの熱伝導度の差を電圧差に変換し検出する熱伝導度検出器(TCD)を用いる。これにより、ガス制御工程において水素と所定の熱伝導度の差があるキャリアガスを選択することで、水素の検出感度を上昇させることができる。表1に示す熱伝導度から、キャリアガスとしては、水素との熱伝導度の差が無い水素や差が小さいヘリウムは好ましくないが、水素との熱伝導度の差が大きい窒素、一酸化炭素、アルゴン、酸素、二酸化炭素、メタン、エタン、プロパンは好ましい。

[0011] 試料導入工程においては、水溶液試料の準備として、内部を真空に保った容器に所望量の水溶液試料を噴出させることにより気液分離を行い、気相部分を導入試料として採取するという真空採気瓶方式を採用する。

[0012] この水溶液の準備方法である真空採気瓶方式は、液体よりも密度の小さい気体となった水溶液試料を導入することができるといえ、液体のまま気相部分であるキャリアガスに導入するよりも水溶液試料の少量での測定に対応することができる。さらに、溶存気体が水溶液から濃縮されて気液分離が行われるため、高濃度の気体を導入試料として採取できる。水溶液試料の少量の

測定が可能となることで、水素と他の物質のガスクロマトグラフによる分離能を向上させることができ、また分離された水素の検出に要する時間が短縮され、さらに高濃度の気体を採取できることから少量の水溶液試料でも検出感度の高い測定ができる。

[0013] また本発明の溶存水素濃度の測定方法は、ガス制御工程において窒素をキャリアガスとして選択する、溶存水素の測定方法である。表1に示すように窒素は水素との熱伝導度の差が大きいため検出感度を上昇させることができ、また窒素は他のガスに比べ安価であり、取り扱いの安全性が高いことから測定におけるコストの軽減ができる点で好ましい。

[0014] さらに本発明の溶存水素濃度の測定方法は、飲料用の水溶液の水素濃度の測定方法である。飲料用の水溶液は、そもそも不純物が少ないため、分離工程において水素と他の物質の分離に要する時間を短縮することができることから、測定時間を短縮できる点で好ましい。また飲料用の水溶液には無機塩や無機酸はほとんど含まれていないため、測定に際し分離工程において無機塩や無機酸によりカラムを劣化を早めることも無いことからコストの軽減ができる点で好ましい。

発明の効果

[0015] 本発明によると、水素と所定の熱伝導度の差があるキャリアガスを選択し、熱伝導度検出器（TCD）を用いることで、水素の検出感度の大幅な上昇を達成しうる。次にガスクロマトグラフにより水素を他成分と分離し測定することで、正確な溶存水素濃度の測定を達成しうる。そして真空採気瓶方式を採用することで水素の検出感度の上昇及び測定時間の短縮を達成しうる。また本発明によると、窒素をキャリアガスとして選択することで、水素の検出感度のさらなる上昇、そしてコストの軽減を達成しうる。

[0017] さらに本発明によると、測定対象を飲料用の水溶液とすることで、さらなる測定時間の短縮及び測定によるコストの軽減を達成しうる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の測定方法の全工程の模式図である。

[図2]試料導入工程2における、水溶液試料の準備を真空採気瓶方式で行う場合の気液分離の工程を表した模式図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

図1は本発明のガスクロマトグラフィーの全工程の模式図である。参照番号1はガス制御工程、2は試料導入工程、3は分離工程、4は検出工程、5はデータ処理工程を示している。

[0020] ガス制御工程1はキャリアガス部7とガス流量制御部6とから構成される。ガス制御工程1では、キャリアガス部7からキャリアガスを流出させ、その流量をガス流量制御部6で制御させる。この流量制御したキャリアガスは移動相として機能する。キャリアガス部では選択したキャリアガスを用いるが、検出工程4においてキャリアガスとの熱伝導度の差を電圧差に変換し検出する熱伝導度検出器(TCD)を用いるため、測定対象である水素と熱伝導度の差が大きい気体をキャリアガスとして選択することが好ましい。

[0021] 測定対象である水素と熱伝導度の差が大きい気体をキャリアガスとして選択することが好ましいところ、表1に示す熱伝導度から、0℃における熱伝導度(単位は $10^{-5}\text{cal/sec}\cdot\text{cm}\cdot^{\circ}\text{C}$)が4.1、8.1の水素の測定に際し、キャリアガスとしては、熱伝導度の差が無い水素や差が小さいヘリウム(3.4、3.1)は好ましくない。一方、水素との熱伝導度の差が大きい窒素(5.8、1)、一酸化炭素(5.4、3)、アルゴン(3.8、8)、酸素(5.7、0)、二酸化炭素(3.3、9)、メタン(7.2、0)、エタン(4.3、1)、プロパン(3.6、0)は好ましいといえる。また特に窒素は水素との熱伝導度の差が大きいだけでなく、他のガスに比べ安価であり、取り扱いの安全性も高い点で好ましい。

[0022] 試料導入工程2では、ガス制御工程1による移動相に水溶液試料を導入する。導入された水溶液試料は移動相によって分離工程3に運ばれる。試料導入工程2において、水溶液試料の準備として真空採気瓶方式を採用する。真空採気瓶方式により準備した水溶液試料をガス制御工程1による移動相に導

入し、導入された水溶液試料は移動相によって分離工程 3 に運ばれる。この真空採気瓶方式では、少量かつ高濃度の気体を導入試料とできるため、水素の検出感度の向上及び測定時間の短縮ができる。真空採集瓶方式については図 2 を用いて後で説明する。

[0023] 分離工程 3 は、固定相を有するカラムに、試料導入工程 3 により水溶液試料が導入したガス制御工程 1 による移動相が流入する工程である。固定相と移動相における水溶液試料の吸着・分配の平衡によって、水溶液試料から水素が他の物質と分離される。水素は分離されながら移動相によって検出工程 4 に運ばれる。水溶液試料から水素を分離することにより、水溶液中の溶存水素のみを正確に測定できる。

[0024] 検出工程 4 では、分離工程 3 で分離され検出工程 4 に運ばれてきた水素を検出する。検出されたデータはデータ処理工程 5 により処理される。検出器として熱伝導度検出器（TCD）を用いる。熱伝導度検出器は、気体とキャリアガスとの熱伝導度の差を電圧差として検出するため、ガス制御工程 1 のキャリアガス部 7 において水素と所定の熱伝導度の差があるキャリアガスを選択することで、水素については高い感度で検出できる。

[0025] データ処理工程 5 では、検出したデータを処理する。検出ピークの面積又は高さのデータ処理を行い、試料導入工程 2 において導入した水溶液試料の重量の比から、水溶液試料の溶存水素濃度を算出する。

[0026] 図 2 は試料導入工程 2 における、水溶液試料の準備を真空採気瓶方式で行う場合の気液分離の工程を表した模式図を示している。参照番号 8 は水溶液試料、9 と 10 は水溶液試料 8 と真空採気瓶をつなぐバルブ、11 は真空採気瓶、12 はセプタム部である。13 はバルブ 9、10 の開口後の水溶液試料、14 と 15 はバルブ 9、10 の開口後のバルブ、16 はバルブ 9 と 10 の開口後の真空採気瓶、17 はバルブ 9、10 の開口後のセプタム部である。

[0027] 真空採瓶方式では、試料導入工程 2 における水溶液試料導入前に水溶液試料の気液分離を行う。水溶液試料 8 はバルブ 9、10 を介し真空採気瓶 11

に繋がっている。バルブ 8、9 を開けることで、水溶液試料 13 がバルブ 14、15 を介し真空採気瓶 16 に流入し、水溶液試料の気液分離が行われ溶存ガスを得る。次に、容器をセプタム部 17 が上方となるようにし、大気圧を保つため容器の採取口よりイオン交換水を導入し、上方に向けられた容器のセプタム部 17 にガスタイトシリンジを刺して溶存ガス（気相部分）を取り出す。取り出し、採取した気相部分を試料導入工程 2 において、ガス制御工程 1 による移動相に水溶液試料を導入する。少量かつ高濃度の気体を導入試料とできるため、水素の検出感度の向上及び測定時間の短縮ができる。

＜実施例 1＞

[0028] 試料導入工程 2 において真空採気瓶方式を用いて、本発明のガスクロマトグラフィーによる測定方法によって溶存水素濃度を測定した。水溶液試料の量は気液分離前と容器の風袋の重量差から求め、ガス量は満水時とガス濃度測定直前の重量差から水の比重を用いて求めた。水の比重は JIS K0061 (2001) 付属書 表1より当該温度の水の密度を求め、それを 0.99997 (4℃の水の密度) との比から算出した。

[0029] 水溶液試料として、水道水及び水道水をウォーターサーバー「AquaBank」（以下、サーバーと称する）に通したものをを用いた。本発明による測定の他、ポータブル水素計を用いた溶存水素濃度の測定も行った。結果は以下の通りである。サーバーは、水をサーバーに通すことにより水に水素を多く含ませるものである。

[0030]

[表2]

表2

試料名	冷水/温水	水中H ₂ 濃度(炭酸系にて測定) ($\mu\text{gH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ (ppb))	水中H ₂ 濃度(水素計にて測定) (ppb)
冷水のみ +室温放置24時間	冷水	0	332
温水のみ +室温放置24時間	温水	24	332
冷水のみ +室温放置24時間	冷水	19	190
温水のみ +室温放置24時間	温水	38	298
			331

試料名	冷水/温水	水中H ₂ 濃度(炭酸系にて測定) ($\mu\text{gH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ (ppb))	水中H ₂ 濃度(水素計にて測定) (ppb)
冷水のみ +室温放置24時間	冷水	120	501
温水のみ +室温放置24時間	温水	100	300
冷水のみ +室温放置24時間	冷水	120	424
温水のみ +室温放置24時間	温水	60	478

試料名	冷水/温水	水中H ₂ 濃度(炭酸系にて測定) ($\mu\text{gH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ (ppb))	水中H ₂ 濃度(水素計にて測定) (ppb)
冷水のみ +室温放置24時間 +家庭用浄水器1時間	冷水	110	410
温水のみ +室温放置24時間 +家庭用浄水器1時間	温水	17	322
冷水のみ +室温放置24時間	冷水	110	351
温水のみ +室温放置24時間	温水	88	360

[0031] 表2において、「真空瓶にて測定」は本発明による測定、「水素計にて測定」はポータブル水素計による測定を意味する。「通水前水道水」とはサーバーに通さないことを、「サーバー設置」とは水溶液試料をサーバーに通すことを、「サーバー設置後3時間」とは水溶液試料をサーバーに3時間通したことを、「+室温放置1時間」とは、サーバーに通した水溶液試料を室温で1時間放置したことを意味する。

[0032] サーバー設置の時間経過とともに、「通水前水道水」、「サーバー設置後3時間」、「サーバー設置後6時間」、「サーバー設置後24時間」の順に本発明による測定結果を見ると、水中H₂濃度(単位は $\mu\text{gH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ (=ppb, 28℃))は、冷水の場合は、検出限界以下、24、35、120となり、温水の場合は検出限界以下、19、53、100となった。これに対しポータブル水素計による測定結果は、冷水の場合は、0、332、298、501となり、温水の場合は、0、190、331、300となった。サーバー設置により水溶液の溶存水素濃度は上昇していくことから考えると、本発明による測定結果がポータブル水素計による測定結果と比べ、適切に測定できてい

ると言える結果となった。

[0033] また、サーバー設置後24時間経過後、室温放置の時間経過とともに、「サーバー設置後24時間」、「サーバー設置後24時間+室温放置1時間」、「サーバー設置後24時間+室温放置3時間」、「サーバー設置後24時間+室温放置6時間」の順に本発明による測定結果を見ると、水中 H_2 濃度（単位は $\mu gH_2/kgH_2O$ （=ppb, 28℃））は、冷水の場合は、120、120、110、110となり、温水の場合は、100、60、17、86となった。これに対しポータブル水素計による測定結果は、冷水の場合は、501、424、418、351となり、温水の場合は、300、476、322、360となった。ここで、サーバー設置後の時間経過により水溶液の溶存水素濃度は下降していくことから考えられる。本発明による測定結果は、3時間経過後よりも6時間経過後の方が高い値が測定された以外は適切に測定できた。これに対しポータブル水素計による測定結果は、3時間経過後よりも6時間経過後の方が高い値が測定されただけでなく、0時間経過後よりも1時間経過後の方が高い値が測定された。従って、本発明による測定結果がポータブル水素計による測定結果と比べ、正確に測定できていると言える結果となった。

<実施例2>

[0034] 試料導入工程において真空採気瓶方式を用いて、本発明のガスクロマトグラフィーによる測定方法によって溶存水素濃度を測定した。真空採気瓶方式により採取した水溶液試料（気相部分）の水素濃度を測定し、水中の水素濃度を算出した。

[0035] 水溶液試料として、純水及び純水に水素ガスを10分間バブリングしたものを
用い、本発明による測定を行った。結果は以下の通りである。

[0036]

[表3]

表3

	純水	水素ガスバブリング水
試料水量 g	194	194
抽出したガス量 mL	2.3	2.9
ガス中の水素濃度 Vol%	0.2	63
水中の水素濃度 $\mu\text{gH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ (=ppb, 28°C)	3	760

[0037] 表3において、「水素ガスバブリング水」とは純水に水素ガスを10分間バブリングしたものを、「試料水量」とは準備した水溶液試料の量を、「抽出したガス量」とは真空採気瓶方式により採取した水溶液試料（気相部分）の量を、「ガス中の水素濃度」とは真空採気瓶方式により採取した水溶液試料（気相部分）の水素濃度を、「水中の水素濃度」とは本発明により測定した水溶液試料（気相部分）の水素濃度と水溶液試料の量及び水の比重から算出した水素濃度を意味する。

[0038] 本発明による測定結果は、水中の水素濃度（単位は $\mu\text{gH}_2/\text{kgH}_2\text{O}$ (=ppb, 28°C)）を見ると、純水に水素ガスを10分間バブリングしたものが760、純水が3となり、純水に水素ガスを10分間バブリングしたものが純水と比較して溶存水素濃度が高いものとなった。純水に水素ガスをバブリングしたものは純水と比べ溶存水素濃度が上昇すると考えられるため、本発明により適切な溶存水素濃度の測定ができているといえる。

産業上の利用可能性

[0039] 本発明は、溶液の溶存水素濃度の測定に適用することができる。特に、飲

料用酸素水の正確な溶存酸素濃度の測定に適用することができる。

符号の説明

- [0040]
- 1 ガス制御工程
 - 2 試料導入工程
 - 3 分離工程
 - 4 検出工程
 - 5 データ処理工程
 - 6 キャリアガス部
 - 7 ガス流量制御部
 - 8 水溶液試料
 - 9、10 バルブ
 - 11 真空採気瓶
 - 12 セプタム部
 - 13 バルブ9、10開口後の水溶液試料
 - 14、15 バルブ9、10開口後のバルブ
 - 16 バルブ9、10開口後の真空採気瓶
 - 17 バルブ9、10開口後のセプタム部

請求の範囲

- [請求項1] 水溶液の溶存水素濃度の測定方法であって、
水素と所定の熱伝導度の差があるキャリアガスの選択及び流量制御を行うガス制御工程と、
水溶液試料の準備及び移動相であるキャリアガスに準備した水溶液試料の導入を行う試料導入工程であって、水溶液試料の準備として、内部を真空に保った容器に所望量の水溶液試料を噴出させることにより気液分離を行い、気相部分を導入試料として採取することを特徴とする、試料導入工程と、
移動相に導入された水溶液試料とカラムの固定相との吸着・分配の平衡により水溶液試料から水素の分離を行う分離工程と、
分離された水素を熱伝導度検出器により検出する検出工程と、
検出したデータの処理を行うデータ処理工程と、
から構成されるガスクロマトグラフィーによる測定方法。
- [請求項2] ガス制御工程において、キャリアガスの選択として、窒素をキャリアガスとすることを特徴とする、
請求項1記載の水溶液の溶存水素濃度の測定方法。
- [請求項3] 飲料用の水溶液の溶存水素濃度の測定方法であって、
請求項1又は2記載の水溶液の溶存水素濃度の測定方法。