

1. 件名

創生水に係るガス分析

2. 目的

創生水に水素等のガスがどの程度含まれているかを確認する。

3. 試験期間

平成15年6月30日～平成15年7月14日

4. 調査試料

・創生水及び水道水

5. 試験概要(写真-1参照)

a. 真空瓶を用いた分析

(1) 1リットルの真空瓶に創生水を満杯にする。約1リットルの水が入る。瓶を横にし、瓶下部のシリコン栓からシリンジで空気10mlを注入する。この時上部栓を開放し、入れた空気分の水が出るようにする。

(2) 空気の入った瓶を4℃の恒温槽内に静置。

(3) 冷却されたことを確認後、35℃の恒温槽内に静置。

(4) 瓶温度が35℃になった後、写真のように瓶内空気を3ml採取、気中の水素ガスを分析する。

分析方法はTCD(熱伝導度検出器)付きGSC法とする。

(5)同様の操作を水道水についても実施する。

b. 一升瓶内の空気の分析

(1)1リットルビーカーに創生水を約800ml程度入れる。

(2)創生水が入った瓶を逆さにして、蓋部を上記ビーカーに入れ、水中で蓋を取り、ゴム栓をする。

(3)瓶を元に戻し、ゴム栓にシリンジを刺し、瓶内の空気を採取し、分析する。この方法だと、瓶内空気が外に漏れない。なお、瓶内の空気の体積は10～30ml程度である。



写真-1 装置概要

## 6. 分析結果及び考察

定量分析の前に、瓶内空気の定性分析を行った。この試料は平成15年6月27日瓶詰めしたものである。GC分析の結果、検出されたガス状の無機物質は、水素と二酸化炭素、窒素、酸素であった。図-1に瓶内空気の分析チャートを示す。0.08分のピークは注入ショックである。0.55分の小さなピークが水素である。なお、ヘリウムもこの近くに出るが、水素より0.1分速く流出するので、分別は可能である。1.18分の大きなピークは、酸素である。なお、窒素をキャリアーガスとしているので、窒素は検出できない。図-2に二酸化炭素検出のクロマトグラムを示す。4.26分の小さなピークが二酸化炭素である。0.75分の大きなピークは窒素、酸素のピークであり、このカラムでは分離されずに同時にでる。窒素、酸素は空気の成分であり、二酸化炭素も空気中に350ppm程度含まれている。このことから、水素と二酸化炭素の定量を実施した。なお、この2物質は、同時に分析できないので、分析条件を変えて分析した。表-1にGC分析条件を示す。

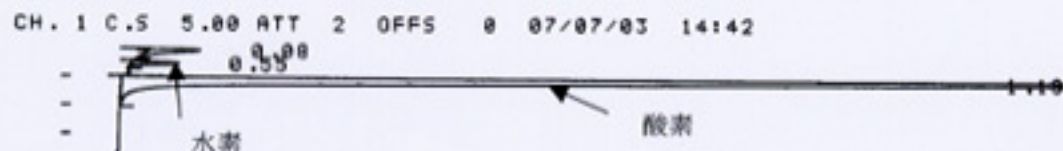


図-1 6/27 創生水瓶内空気(3ml 注入)のクロマトグラム

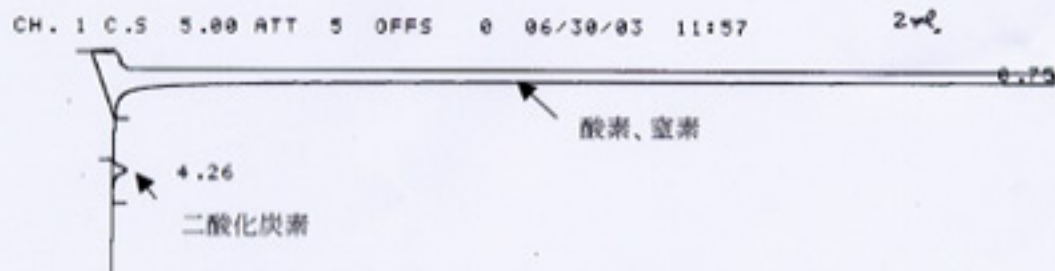


図-2 6/27 創生水瓶内空気(2ml 注入)のクロマトグラム

表-1 GC 分析条件

|         |       |                    |            |                             |
|---------|-------|--------------------|------------|-----------------------------|
| 水素分析    | カラム   | モレキュラーシーブ5A 3mm×2m | 装置         | 島津 GC-8A                    |
|         | カラム温度 | 50℃(定温)            | Det・Inj 温度 | 80℃                         |
|         | 電流    | 90mA               | キャリアー      | 窒素 0.95kg/cm <sup>2</sup>   |
| 二酸化炭素分析 | カラム   | UnibeadsC 3mm×2m   | 装置         | 島津 GC-8A                    |
|         | カラム温度 | 120℃(定温)           | Det・Inj 温度 | 150℃                        |
|         | 電流    | 100mA              | キャリアー      | ヘリウム 0.95kg/cm <sup>2</sup> |

a. 真空瓶を用いた分析結果

結果を表-2に示す。水素は7月8日に現地で試料を仕込んだ創生水から検出された。水道水からは検出されなかった。二酸化炭素は両方の試料から検出された。二酸化炭素は創生水の方が水道水より高い濃度を示した。

表-2 気中ガス分析結果

| 試料      | No.  | 気中水素<br>(ppm) | 気中二酸化炭素<br>(ppm) |
|---------|------|---------------|------------------|
| 創生水 7/8 | No.1 | 痕跡            | 830              |
|         | No.2 | 60            | 760              |
| 水道水     | No.1 | 不検出           | 590              |
|         | No.2 | 不検出           | 540              |

注) 創生水 7/8 は製造場所で真空瓶に採取

不検出=ピークとして検出されず 痕跡=50ppm 未満で検出

水道水は立科町上水を使用

b. 一升瓶内の空気の分析結果

水素分析の結果を表-3に示す。なお、7月8日以前の分析では、水上置換によるガス採取ではなく、蓋を開けながら針先を瓶内に入れ空気を採取している。同じ創生水でも瓶詰の日によって水素濃度は異なり、更に分析日によっても異なる。かなり微量な濃度であるので、分析の誤差もある。同じ日に瓶詰めしたものの中でも検出されるものとされないものがある。瓶詰めした順番に関係している可能性がある。創生水によっては、瓶詰め直後は検出されなくとも、数日後に検出されるものもある。その後は増減し、最終的には検出されなくなるようである。水素ガスの水への溶解は、ヘンリーの法則に従うので、気中の水素濃度が 400~50ppm の時、水に溶け込んでいる水素の量を計算すると、水温 25℃で、約 0.6~0.1ugH<sub>2</sub>/l (6~1ulH<sub>2</sub>/l)となる。

表-3 水素の分析結果

単位: ppm(v/v)

| 瓶詰日   | No. | 分析日  |      |      |      |       |       |       |
|-------|-----|------|------|------|------|-------|-------|-------|
|       |     | 7月2日 | 7月7日 | 7月8日 | 7月9日 | 7月10日 | 7月12日 | 7月14日 |
| 6月27日 | 1   | 160  | 80   | 70   | 90   | 痕跡    | -     | 痕跡    |
| 6月27日 | 2   | 400  | 不検出  | -    | 90   | -     | -     | -     |
| 6月27日 | 3   | 不検出  | 不検出  | -    | 痕跡   | -     | -     | -     |
| 6月27日 | 4   | -    | 80   | -    | 痕跡   | -     | -     | -     |
| 7月8日  | 1   |      |      | 不検出  | 60   | 90    | 痕跡    | -     |
| 7月8日  | 2   |      |      | 不検出  | 80   | 痕跡    | 90    | 不検出   |
| 7月8日  | 3   |      |      | 不検出  | 痕跡   | 痕跡    | 痕跡    | 痕跡    |

注) 不検出=全く検出されない 痕跡=50ppm 以下で検出 - =分析してない

二酸化炭素の分析結果を表-4に示す。全ての創生水から二酸化炭素を検出した。濃度から見ると、二酸化炭素は水素の2倍以上の濃度であり、水素よりはるかに高濃度である。二酸化炭素もヘンリーの法則を適用して、気中二酸化炭素濃度が 1400~500ppm の時、水中に溶けている二酸化炭素の量を求めると、25℃で約 1.1~0.4ml/lとなる。創生水の入った瓶 1.8 リットルとして、瓶1本当たり、最大約2mlの二酸化炭素が溶けていることになる。瓶の栓が飛ぶ現象は二酸化炭素及び水素が原因と考えら

れる。

表-4 二酸化炭素の分析結果 単位:ppm(v/v)

| 瓶詰日   | No. | 分 析 日 |      |       |
|-------|-----|-------|------|-------|
|       |     | 6月30日 | 7月9日 | 7月14日 |
| 6月27日 | 1   | 1100  | 1400 | 1400  |
| 6月27日 | 2   | 1300  | -    | -     |
| 6月27日 | 3   | -     | 910  | -     |
| 6月27日 | 4   | -     | 1300 | -     |
| 7月8日  | 1   |       | -    | 670   |
| 7月8日  | 2   |       | -    | 690   |
| 7月8日  | 3   |       | 640  | 700   |

注) - = 分析していない

参考までに、創生水と水道水中のMアルカリ度を測定した。両者ともフェノールフタレインで着色しないことから、炭酸水素イオン( $\text{HCO}_3^-$ )として存在し、それぞれ、60、30mg  $\text{HCO}_3^-/\text{l}$ であった。創生水の方が水道水の2倍高かった。なお、この分析方法は、指示薬を用いて滴定するもので、炭酸水素イオン、炭酸イオン( $\text{CO}_3^{2-}$ )、水酸イオン( $\text{OH}^-$ )の分離定量ができるとされているが、他の弱酸等の共存がある場合は適応できない。

#### 7. まとめ

- ・創生水には、水素ガスが微量含まれている。
- ・全ての創生水には、二酸化炭素が含まれている。その濃度は水道水より高い。

以 上