

溶存水素計の開発

■ 原田 義一
Yoshikazu Harata

■ 竹原 公
Kô Takehara

1 はじめに

近年、水素の抗酸化機能が注目され、医学分野を中心に詳細な研究が進められている。

また、市場では豊富な水素を水に溶解させる水素水生成器をはじめ、ボトルやアルミパウチに封入した水素水飲料など、数多くの水素水商品が販売されている。なお、これら水素水商品は、水に含まれる水素量（溶存水素濃度）が商品価値を定める大きなファクターとなっている。

溶存水素濃度は隔膜形ポーラグラフ電極を採用した高精度な測定器が実用化されており、研究開発や工業用途に利用されているが、価格や取扱い上の課題で汎用性に乏しい。一方、溶存水素濃度にもなう酸化還元電位の変化を利用した測定器や判定試薬も商品化されているが、溶存酸素や pH の影響が大きく、測定できるサンプルの水質が限定されており、新たな測定技術の開発が待たれていた。

以上の背景から、タカオカ化成工業株式会社では酵素反応を利用した専用試薬を採用し、酸化還元電位で溶存水素濃度を測定するポータブルタイプの溶存水素計 THD-100 を開発した。

図 1 に開発品の外観を示す。

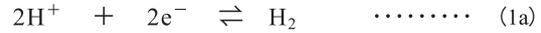


図1 溶存水素計THD-100の外観

2 測定原理

2.1 酸化還元電位法

専門知識を必要とせず、幅広いユーザーに場所を選ばず、手軽にご利用いただける酸化還元電位法を採用した。



$$\begin{aligned} E_{\text{H}} &= E_{\text{H}}^0 - (RT/nF) \cdot \ln([\text{H}_2]/[\text{H}^+]^2) \quad \dots\dots (1b) \\ &= E_{\text{H}}^0 - (RT/nF) \cdot \ln([\text{H}_2]) - 0.059\text{pH} \end{aligned}$$



$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^0 - (RT/nF) \cdot \ln([\text{O}^{2-}]^2/[\text{O}_2]) \quad \dots\dots (2b)$$

E_{H} 、 E_{O} ：水素、酸素の酸化還元電位

E_{H}^0 、 E_{O}^0 ：標準酸化還元電位

R ：ガス定数 T ：絶対温度 F ：ファラデー定数

n ：酸化還元反応で受け渡しされる電子数

酸化還元電位法は酸化還元反応系での電子の受け渡しによって発生する電位を測定する手法で、白金製の作用極と電解液に浸漬された銀-塩化銀で構成される比較電極を備えた ORP 電極を利用する。

作用極ではサンプルに含まれる水素分子 (H_2) と水素イオン (H^+) の濃度差によって電位が発生し、比較電極の電位との電位差が酸化還元電位として検出される。水素分子をはじめとする還元作用を示す物質を多く含むサンプルでは低い電位を、酸素分子をはじめとする酸化作用を示す物質を多く含むサンプルでは高い電位を示す。

飲用の水素水を対象とした場合、酸化還元電位は溶存水素および溶存酸素の酸化還元反応にもなう混合電位として検出される。

水素および酸素の酸化還元反応を式 1a, 2a に示す。(なお、酸素の反応は複数存在するため、一例として表す。) また、これらの反応にもなう発生する電位は Nernst 式によって式 1b, 2b で与えられる。

式 1b および式 2b に示すように、水素水の酸化還元電位は溶存水素濃度 $[\text{H}_2]$ に加え、pH、溶存酸素濃度 $[\text{O}_2]$ の影響を受けることになる。

大気中の場合、水の溶存酸素濃度は 8 ppm 程度で平衡するが、電気分解で生成した水素水では 10 ppm を超過するケースもある。また、水道水源を例にとると、水質基準 pH5.8 ~ 8.6 の変動を見込む必要があり、溶存酸素、pH のいずれも酸化還元電位法を採用した溶存水素濃度の測定に大きな影響を及ぼす要因となっていた。

これらの課題を一掃するため、溶存水素計 THD-100 では溶存酸素の除去機能と pH 調整機能を備えた専用試薬を採用している。

2.2 専用試薬

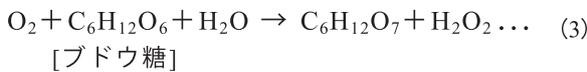
(1) 溶存酸素の除去

前述した溶存酸素の影響を取り除くため、酵素による脱酸素反応を適用した。式 3 ~ 5 に反応式を示す。

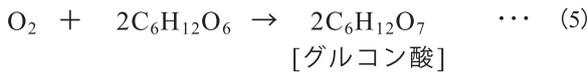
Glucose oxidase, catalase の 2 種の酵素を利用している。式 3 に示す glucose oxidase の触媒作用によりブドウ糖と酸素の反応を進行させる。また、反応生成物である過酸化水素 (H₂O₂) は酸化還元電位に影響を与える成分であるため、catalase の触媒作用で過酸化水素を水 (H₂O) と酸素 (O₂) に分解する。式 3, 4 に示す反応の取支として式 5 に示す溶存酸素の分解反応が進行する。

なお、最終生成物のグルコン酸は弱酸性を示すが、この影響は次項の pH 調整機能により補完している。

(触媒：Glucose oxidase)



(触媒：Catalase)



(2) pH 調整機能

pH 変動にともなう影響の解消に併せ、酵素活性への影響を配慮して pH 調整剤にはリン酸緩衝液を採用し、サンプルの pH を中性域 (pH 7 近傍) に調整する。

以上の機能を備える専用試薬は酵素活性を維持するため、2種の酵素を配合した液体試薬 (I 液)、ブドウ糖およびリン酸緩衝液を配合した液体試薬 (II 液) で構成し、それぞれサンプルに適量を添加して使用する。

2.3 酸化還元電位と溶存水素濃度の相関

専用試薬で調整した電解水素水および高い pH 値を示すアルカリイオン整水器の生成水をサンプルとし、ORP 電極で測定した結果を図 2 に示す。

飽和溶存水素濃度 1.6 ppm (20°C) ⁽¹⁾ までの酸化還元電位の変化量は約 30 mV であり、溶存酸素濃度や pH の影響を受けず、精度の高い測定を実現できる。

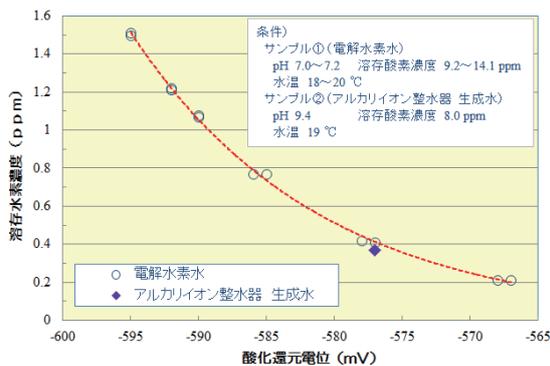


図2 酸化還元電位と 溶存水素濃度の関係

3 特長・仕様

3.1 特長

溶存水素計 THD-100 の特長を以下に示す。

- 高精度の測定を実現(溶存酸素, pH に影響されない)
- 測定操作, 保守が容易
- 軽量でコンパクト(キャリングケース付)
- 安全な試薬を採用
- リーズナブルな測定器

3.2 仕様

表 1 に仕様を示す。

表1 仕様

項目	仕様
型式	THD-100
測定対象	電解水素水, アルカリイオン水, 容器詰め水素水飲料
測定方式	酸化還元電位法
測定レンジ	ppm/ppb 切替機能付
測定精度	±0.1 ppm
測定時間	3~10 分
保守	測定前に付属の研磨シートで電極を研磨
専用試薬	水素濃度測定用補助剤 (RDH-20) 測定回数: 20 回分 保管条件: 冷蔵

4 おわりに

溶存水素計 THD-100 の概要を紹介した。

水質に影響を受けず、手軽に利用いただける利便性から、水素水商品の研究開発、品質管理から販促用途に至るまで、様々な場面での活用が期待される。

■参考文献

- (1) 社団法人 日本化学会: 化学便覧基礎編改訂2版, p.770(1975)



原田 義一

タカオカ化成工業株式会社
環境機器部 所属
環境製品の開発業務に従事



竹原 公

九州大学大学院 理学研究院化学部門
准教授