

## 水道水の溶存二酸化炭素と酸性処理による無機炭素の溶存二酸化炭素化の測定

はじめに

酸素と二酸化炭素の二つの物質が発見されたのは共に西暦で 18 世紀、二つの物質は全く異なる場所で発見されましたが、その後酸素は広く世の中で重要で有益な物質として捉えられ、二酸化炭素は不要な物質、廃棄物質として捉えられています。酸素は、それが無いと酸素を呼吸して生きている生物はすべて死滅し、また呼吸の結果、不要な物質として二酸化炭素が生物から排出され、その濃度が高いと死に至ることがあります。

現代では二酸化炭素の問題は、人間社会維持のための化石燃料の加工と消費、それらの廃棄物の処理により生じる二酸化炭素が、大気や土壌、海洋で増え、それが人間や人が生きるのに必要な生態系に悪影響を与えていると言われていています。

生態系の観測から産業用途まで、二酸化炭素の減少と増加を測定するための測定技術が発明され実用化していますが、その技術の詳細については「現在の溶存二酸化炭素測定技術」に記されている通りです。現在その測定技術は気中に加え液中の溶存二酸化炭素を実用水準（容易な保守と経済的負担が少ない水準）で使用できる状態になりました。

### 溶存二酸化炭素の測定目的

ガスの状態で二酸化炭素を測定することは広く行われていますが、石油由来あるいは生物そのものを形作る物質（タンパク質）を構成する炭素は有機炭素と呼ばれます。例えば室内の二酸化炭素濃度を管理することは、主に人間の呼気に含まれている二酸化炭素を測定していることになり、これは無機炭素の測定をしていることになります。同じように酸素呼吸をする生物が生きる水中も無機炭素が存在します。

### 水中の無機炭素

水中の生物から生じる溶存二酸化炭素とそれがイオン化した炭酸イオンは、水中で生き、酸素を消費する生物の存在を示します。この量を測定するため、光学式溶存二酸化炭素センサーにより溶存ガスの増減状況を監視することで生態系の状態を簡便ですが知ることができます。なお産業における活用では、発酵から医薬における細胞によるタンパクの製造まで生物により製造され、プロセスの溶存二酸化炭素の管理が行われています。詳細については別冊の「技術資料培養と溶存二酸化炭素」をご参照ください。

水中の無機炭素（溶存二酸化炭素と炭酸イオン）を知るには、試料水の水素イオン濃度を上げ（pH を下げ）、溶存二酸化炭素以外のイオン化している二酸化炭素を溶存二酸化炭素へと変化させます。その後二酸化炭素を含まないガスで試料を曝気、そのガスを NDIR センサー（二酸化炭素ガス濃度センサー）で測定しています。この前処理方法を溶存二酸化炭素センサーと組み合わせ、簡易的に測定、その結果をまとめました。センサーは溶存状態の二酸化炭素を測定できるため曝気の必要はありません。

試料水例：水道水

#### 準備

300ml トールビーカー	1 個
pH 調整用リン酸溶液	21%濃度
マグネチックスターラー	1
攪拌子	1
pH 測定器	1 *酸の調整量が事前にわかっている場合は不要です
溶存二酸化炭素センサー	1 セット

- ・ハミルトン社 光学式溶存二酸化炭素センサー CO2NTROL RS485
- ・センサー用ハンディ通信ユニット アークミラー
- ・ロギングソフト クリックリンク
- ・Windows® PC

#### 測定値

水温： DCO2 センサーからの温度を同時測定します

pH： 酸添加前と酸添加後を記録します。

攪拌速度： 最低の回転数とします。

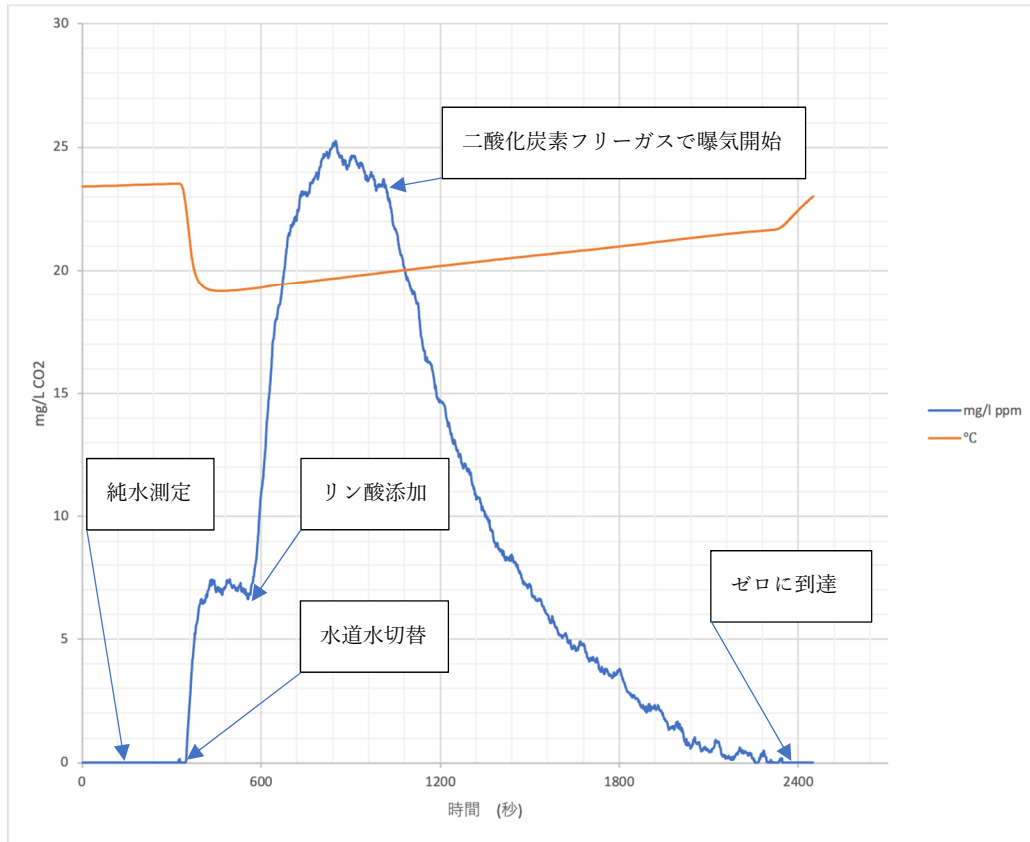
#### 測定時間

- 水道水をトールビーカーに 200mL 採取し、5 分程度連続測定します。
- リン酸溶液を添加し pH2 から 2.5 の間に調整します。
- 溶存二酸化炭素が上昇するのを確認し、5 分程度そのまま測定を継続します。
- ピークに達したことを確認します。
- 二酸化炭素フリーガスでバブリングし、溶存二酸化炭素、酸添加により生じた溶存二酸化炭素が水道水からゼロになるのを確認します。
- センサーを純水で洗浄し終了します。

#### 測定環境

- 大気圧：101.67 kPa
- 室温：26.2°C、湿度：45%RH

図 1：水道水の溶存二酸化炭素測定トレンド



試験状態



表 1：水の溶存二酸化炭素と酸性処理後の濃度の変化

	pH	溶存二酸化炭素 (平均)	最大値/最小値	平均水温	平均化時間 (秒)
測定開始時	6.98	7.08mg/L	7.41/6.60	19.18°C	425~555 : 130 秒
21%リン酸添加	2.50	24.12mg/L	25.25/23.01	19.75°C	750~1020 : 270 秒

## 測定結果について

測定した結果から水道水に含まれる二酸化炭素、炭酸イオンはセンサーのレンジの 0.5% から 1.6% とセンサーの測定限界の領域です。なお本センサーの測定範囲は 0 から 1500mg/L のため、本来は培養装置などより微生物の多い条件で使用されます。

1. 酸により溶存している炭酸イオンの二酸化炭素換算での濃度変化は、水道水のレベルでも傾向として捉えられる程度ですが測定可能でした。
2. 使用した試料水は 200mL と多いですが、溶存二酸化炭素と炭酸イオンにより生じる二酸化炭素の二つを、大まかですが 20 分以内で知ることができました。
3. センサーによる測定と正確な分析装置による数値の比較を通じ、日々の水質管理を簡便に行う方法として利用が可能と考えられます。
4. 酸添加の工程を自動化することで、オンラインで溶存二酸化炭素と炭酸イオン濃度の二酸化炭素換算を連続で測定することも可能とみられます。

なお細菌から生じる二酸化炭素濃度が上昇すると、水質は一般的に酸性にふれてきます。このとき溶存二酸化炭素が増加してきます。

## フローチャンバーでの連続測定試験

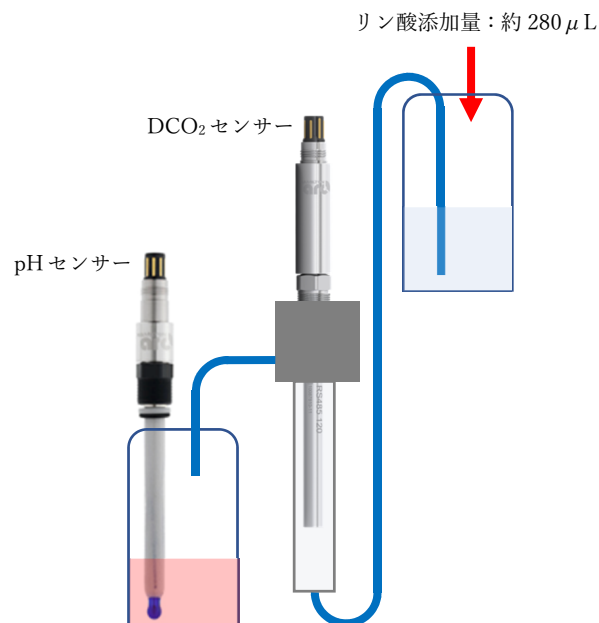
## 目的

容積の小さい校正で使用しているフローチャンバーを使用し連続での測定を実施し、応答を評価しました。リン酸は1Lの試料水タンクで混合することでpHを調整します。

## 試験チャンバーのレイアウト

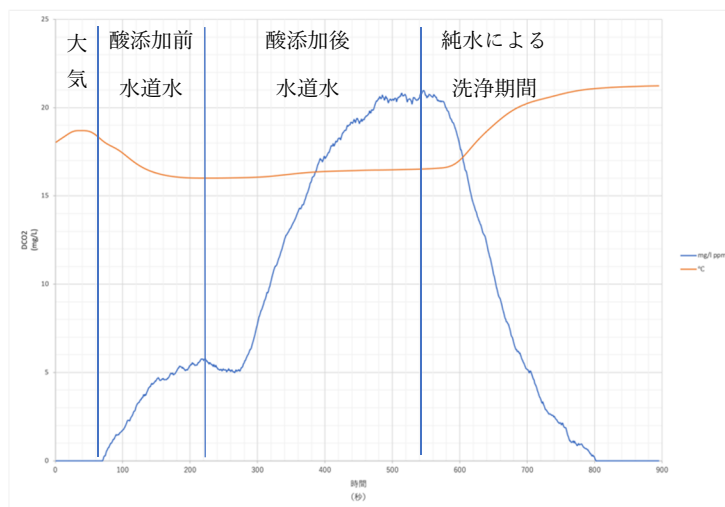
## 機材と条件

DCO <sub>2</sub> センサー	CO <sub>2</sub> NTROL RS485 120
測定レンジ	0~1500mg/L @101.3kPa
室温	24°C、43%RH
大気圧	101.61kPa



## 応答結果

## 水道水 溶存二酸化炭素測定：酸添加前および添加後



## 取得測定値と条件

平均化処理：25 秒設定時

試料水流量：約 120mL/min

- 1) 溶存二酸化炭素応答時間：約 200 秒（3 分 20 秒）以内
- 2) 酸添加後溶存二酸化炭素応答時間：300 秒（5 分）以内

水道水溶存二酸化炭素(190 秒~240 秒) pH6.85

	DCO2(mg/L)	温度(°C)
平均	5.47	16.01
min	5.11	16.01
max	5.76	16.04

酸添加後溶存二酸化炭素(480 秒~530 秒) pH2.95

	DCO2(mg/L)	温度(°C)
平均	20.53	16.48
min	20.21	16.46
max	20.82	16.50

## 結果

フローチャンバーによる連続での測定は重力を用い行いました結果、応答及び安定性はグラフの通りとなります。流速を上昇させた場合、応答時間はこれより短くなってきます。

## 測定例（参考）

茨城県の牛久沼水門付近の水を測定してみました。

実施日：2022年4月21日 午前10時

気温 19°C、湿度 40%RH、晴天

## 1. 測定水状態 採水時

pH 9.21

現地溶存二酸化炭素測定値 0.00mg/L

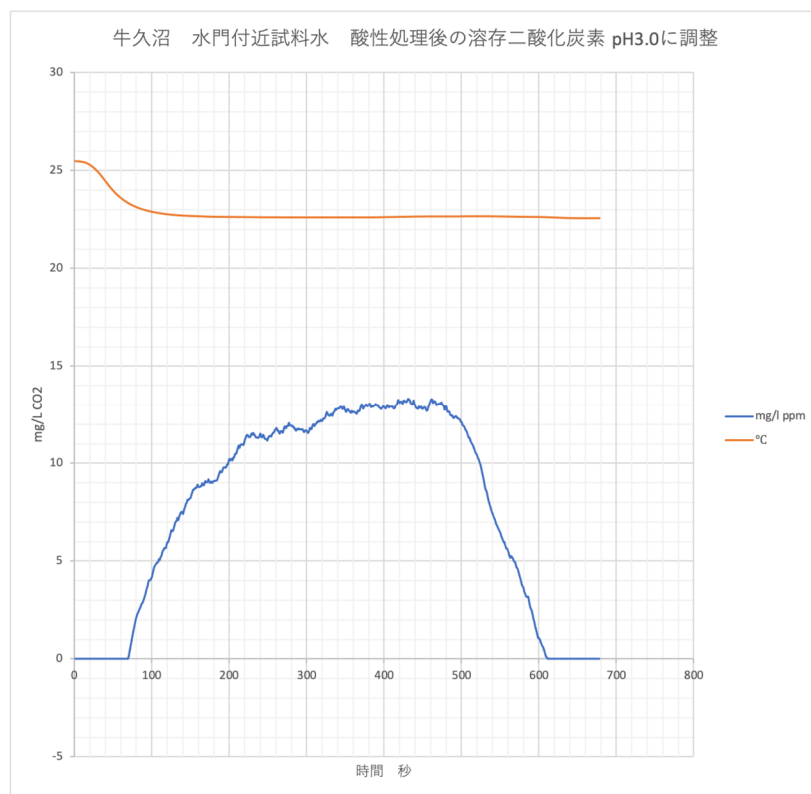
## 2. リン酸添加による溶存無機炭素の二酸化炭素濃度測定

調整値 pH3.00

測定試料水 1L

流量 120ml/min

フローセルは空気で満たされた状態から試料水を導入し測定しました。



測定値採用区間：381 秒~440 秒

平均値 13.02mg/L

最小 12.78mg/L

最大 13.33mg/L

## 測定例（参考）

茨城県の小貝川高須橋下岸辺の水を採取し測定してみました。

実施日：2022年4月22日 午前10時

気温 21°C、湿度 31%RH、晴天（夜間雨）

## 2. 測定水状態 検査部内で測定

pH 8.48

導電率 204  $\mu$ S/cm

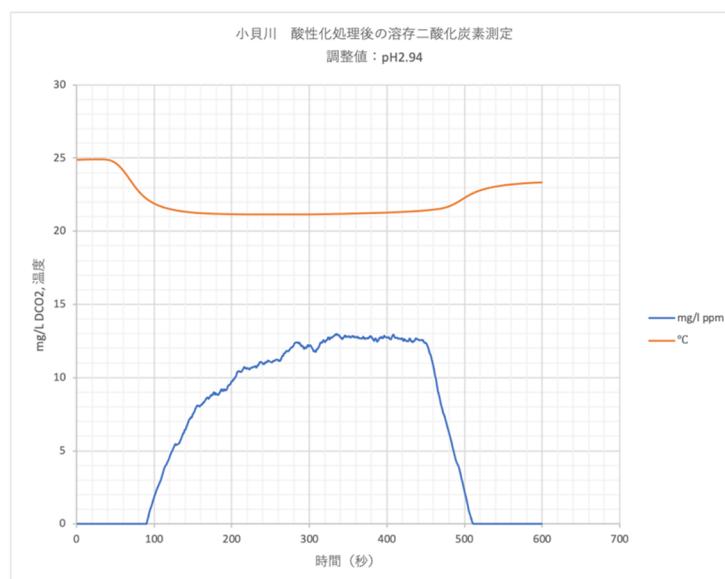
## 3. リン酸添加による溶存無機炭素の二酸化炭素濃度測定

調整値 pH2.94

測定試料水 1L

流量 120ml/min

フローセルは空気で満たされた状態から試料水を導入し測定しました。試料水残量が100mLに達した時、純水で洗浄したため水温が変わっています。



測定値採用区間：361秒~420秒

平均値 12.70mg/L

最小 12.45mg/L

最大 12.93mg/L