

ORP電極検出器/FIA法による漂白液の過酸化水素濃度測定法

前嶋義夫, 乾 拓雄, 坂井亜紀\*, 辺見彰秀\*, 伊東 哲\* 浅野泰一\*,  
今任稔彦\*\*

浜松工業技術センター 〒431-21 浜松市都田町 4950

\* 電気化学計器 〒180 武蔵野市吉祥寺北町4-13-14

\*\* 九州大学工学部 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1

---

Flow Injection Analysis of Hydrogen Peroxide in the Bleaching Solution Using  
a Flow-through Type ORP Electrode Detector

Yoshio MAESHIMA, Takuo INUI, Aki SAKAI\*, Akihide HENMI\*, Satoshi ITO\*,  
Yasukazu ASANO\* and Toshihiko IMATO\*\*

Hamamatsu Industrial Reserch Institute

: 4950 Tsudacho Hamamatsu-shi, Shizuoka, 431-21

\* DKK Corporation : 4-13-14 Kitamachi Kichijoji Musashino-shi, Tokyo 180

\*\* Kyushu University : 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku Fukuoka-shi, Fukuoka 812

---

Flow injection analysis of hydrogen peroxide in bleaching solution using a flow-through type ORP electrode detector is described. A flow system with two channels of stream was used.

A sample solution (5  $\mu$ l) was injected into a water stream (0.9ml/min) and was merged with a stream of the redox potential buffers (0.9ml/min) consisted of 0.02 M Fe(III)-0.02 M Fe(II)/1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

The concentration of the hydrogen peroxide was determined by the potential change of detector, which was observed as a peak-shaped signal. The calibration curve of hydrogen peroxide showed linearity in the range of 0.6~6.8 % in peak height. The correlation between the FIA method and the JIS method ( Potassium - Permanganate Titration Method ) showed good agreement with a coefficient of correlation of 0.999. 15 samples could be determined in an hour.

This FIA method was tested to monitor concentration of hydrogen peroxide of the bleaching solution in a dyehouse with successful results.

## 1. はじめに

過酸化水素は、綿などの酸化漂白剤として次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウムとともに広く使われている。特に綿の連続精練漂白工程では、過酸化水素漂白は最も普及している方法である。多品種小ロット加工が一般化するにつれて、染色工場では連続精練漂白工程の漂白剤濃度管理の迅速化、自動化が求められるようになり、過マンガン酸カリウム滴定法を応用した自動測定装置の導入が一部で進みつつある。しかし、この装置は高価なことと測定に時間を要することから、我々は安価で簡便な過酸化水素モニタの開発を目的として、細管中の酸化還元緩衝液の流れの中に連続的に過酸化水素を注入し、その結果として生じる酸化還元電位の変化を酸化還元(ORP)電極検出器で検出するフローインジェクション分析法(FIA)を検討した<sup>1)</sup>。

このORP電極検出器/FIA法は、酸化還元系電位緩衝液の流れを利用する新しい酸化還元物質の定量法で、次のような特徴がある<sup>2)3)4)5)6)7)8)</sup>。

- (1) 緩衝液を使うことによりORP電極は安定なベースライン電位を示す。その結果、微小の電位変化を感度良く検出できる。
- (2) 電極応答が速く、再現性が良好である。
- (3) 緩衝液濃度の調整により、極めて広い濃度範囲の分析が可能である。
- (4) 電極に直接応答しない成分の間接分析が可能である。

今回我々は、Fe(Ⅲ)-Fe(Ⅱ)系電位緩衝液を用いて、過酸化水素モニタとして利用するための特性、適応性について、基礎的な検討と染色工場での現場試験を行った結果、従来の過マンガン酸カリウム滴定法と比較して、ほぼ満足する結果を得たので報告する。

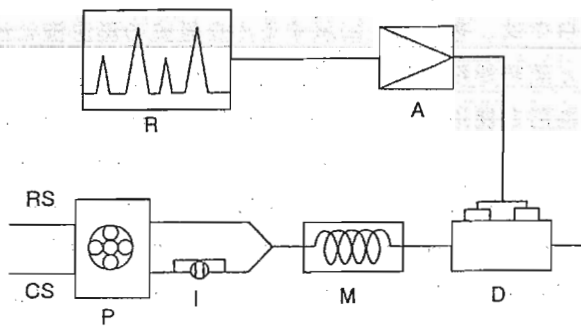
## 2. 実験及び結果

### 2.1 FIAシステム

実験は図1に示すような2流路FIAシステムで行った。一方の流路に酸化還元系電位緩衝液を流し、他方の流路に試料のキャリアとして水を流した。流量はそれぞれ0.9ml/minとし、電位緩衝液は硫酸鉄(Ⅲ)アンモニウム12水和塩、硫酸鉄(Ⅱ)アンモニウム6水和塩、硫酸で、0.02 M Fe(Ⅲ)-0.02 M Fe(Ⅱ)/1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液を調整した。ルーアインジェクタの注入量は5 $\mu$ l、混合コイルは0.5mm ID  $\times$  7 mのテフロンチューブを用いた。電極用フローセルは図2に示すものを用い、電位差の測定にはDKK製10L-50型イオンメータを使用した。

### 2.2 電極材料

酸化還元電位検出用の電極材料としては、白金、金、グラシカーボンが考えられる。これらの電極材料を図2のORP電極の先端に組み込んで比較した。その結果は、図3に示すように、漂白液としての濃度範囲ではグラシカーボンが電極材料として適していることが明らかになった。



- RS : 電位緩衝液  $0.02\text{MFe}^{3+}-0.02\text{MFe}^{2+}/1.2\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$   
( $0.9\text{ml}/\text{min}$ )
- CS : イオン交換水 ( $0.9\text{ml}/\text{min}$ )
- I : サンプル注入器 日本製7125型( $5\mu\text{l}$ )
- D : ORP電極検出器 DKK製70-用ケラカ-オン電極、  
70-用比較電極 4401型、FLC-11型70-用
- P : ポンプ キヤノン製ミニポンプ2
- A : イオンメータ DKK製10L-50
- R : 記録計 コニカ製250F
- M : 混合コイル (700cm PTFE)

図1 FIAシステム

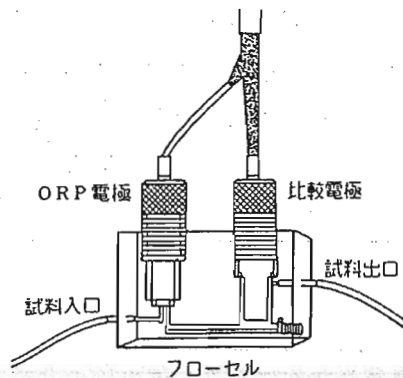


図2 電極用フローセル

### 2.3 検量線

グラシカーボン電極を使い電位緩衝液の濃度を変えて、漂白液用の検量線の成立する濃度範囲を検討した。電位緩衝液は硫酸第二鉄アンモニウムと硫酸第一鉄アンモニウムの等モル混合液の濃度を、 $0.01\text{M Fe(III)}-0.01\text{M Fe(II)}/1.2\text{M H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.02\text{M Fe(III)}-0.02\text{M Fe(II)}/1.2\text{M H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.05\text{M Fe(III)}-0.05\text{M Fe(II)}/1.2\text{M H}_2\text{SO}_4$ とした。結果は図4のように、濃度が高くなるほど過酸化水素濃度に対応した電位差は小さくなる。しかし $0.02\text{M}/1.2\text{M H}_2\text{SO}_4$ の時に過酸化水素濃度が $0.6\%$ から $6.8\%$ の間で、FIA信号(電位差)のピーク高さと濃度の関係は直線が得られ、漂白液に対して最適濃度であることが分かった。この検量線を図5に示す。

### 2.4 FIA信号の再現性

過酸化水素濃度が $0.62\%$ 、 $1.24\%$ 、 $3.11\%$ 、 $5.00\%$ 、 $6.83\%$ の時、4分毎に5回測定を繰り返した場合のFIA信号の精度は、相対標準偏差で示すとそれぞれ $0.9\%$ 、 $0.81\%$ 、 $1.31\%$ 、 $0.61\%$ 、 $0.59\%$ であった。この濃度範囲での本法の測定精度は、相対標準偏差で $1\%$ 以下であると推察される。

## 2.5 共存物質の影響

綿、ポリエステル／綿の連続精練漂白では、布を表1に示すような組成の漂白液に浸漬して飽和させた後、スチーマで30分ほど蒸熱処理される。漂白液組成は過酸化水素のほかは、染色工場によってそれぞれ異なる助剤を使用しているが、代表的な助剤について本測定法に与える影響を調べた。

結果は表2に示すように、金属イオン封鎖剤のEDTA、ピロリン酸ナトリウムが負の測定誤差を与えた。これらは鉄や銅と安定な錯体を形成することによって、過酸化水素の急激な分解による綿の脆化を防ぐ目的で用いられる。しかし、電位緩衝液のFe(Ⅲ)とFe(Ⅱ)とも錯体を形成し、Fe(Ⅲ)錯体の安定性がFe(Ⅱ)錯体よりも高いため、負の誤差を生じたものと推察される。しかし、これらの実用濃度は0.5%以下であるため、実際の測定においてはほとんど影響がないものと考えられる。その他の金属イオン封鎖剤やアルカリ、過酸化水素安定化剤、界面活性剤は本測定に影響がなかった。過酸化水素安定化剤のけい酸ナトリウムは直接的には妨害しないが、電位緩衝液の硫酸酸性が強いためにけい酸がゲル化し、チューブの詰まり、電極表面へのスケールの付着などの悪影響を与えやすい。

## 2.6 回収実験

標準添加法により、漂白液の共存成分に対する選択性について検討した。染色工場からサンプリングした漂白液を過マンガン酸カリウムで滴定し、その分析値を基準として過酸化水素標準液を計算量添加し、これを本法で分析して計算値と比較した。その結果、本法は計算値に対して8%低い値となったが、FIA信号は添加濃度に対して図6のように直線的に増加しており、漂白液中の助剤等の共存成分は本質的には本法に妨害を与えないものと考えられる。

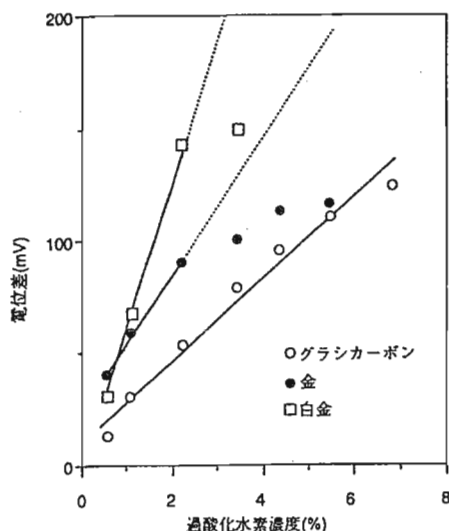


図3 電極材料の違い

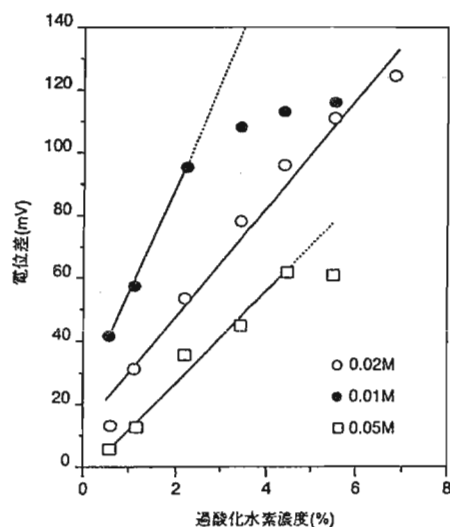


図4 電位緩衝液濃度の違い

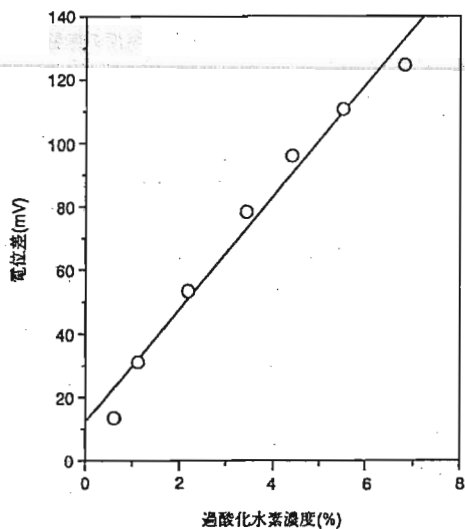


図5 検量線

表1 漂白液組成の一例

過酸化水素	0.5~4 %
水酸化ナトリウム	0.2 %
過酸化水素安定剤	0.7 %
金属イオン封鎖剤	0.7 %
界面活性剤	0.2 %
pH	10.7

## 2.7 過マンガン酸カリウム滴定法との相関性

漂白液に過酸化水素標準液を添加して5試料を調整し、これらを過マンガン酸カリウム滴定法（JIS法）<sup>4)</sup>と本法で分析して両法の相関性を調べた。結果は図7に示すように、回帰式  $Y=1.08X-0.51$ 、相関係数 0.999 の直線が得られ、本法はJIS法とも比較的良く一致した。

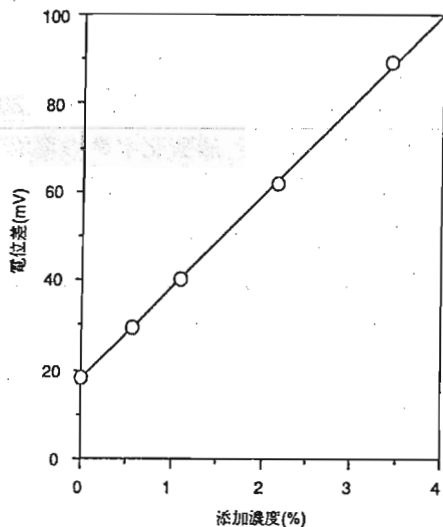


図6 標準添加法

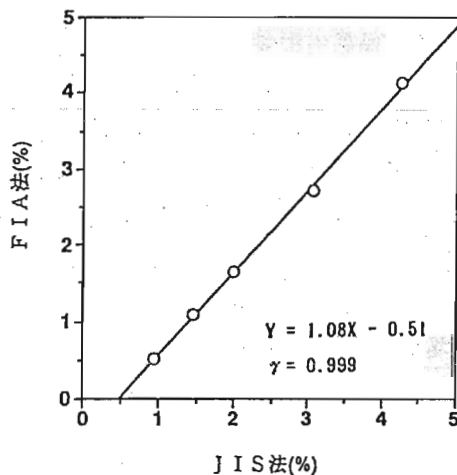


図7 FIA法とJIS法(KMnO<sub>4</sub>滴定法)の相関

表2 共存物質の影響

共存物質		主成分	濃度	測定誤差*
塩基	水酸化ナトリウム(試薬)	NaOH	0.5, 5%	0%
	リン酸三ナトリウム(工業用)	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	0.5, 5%	0%
安定剤	キレート PLC-7000(日華化学)	α-ヒドロキシナトリウム塩	0.5, 5%	0%
	けい酸ナトリウム(工業用)	35%SiO <sub>2</sub>	1, 4, 8, 10%	0%
金属イオン封鎖剤	キレート CG-2200(日華化学)	アミン系高分子化合物	0.5, 5%	0%
	キレート HC(洛東化成)	アミン系酸塩	0.5, 5%	0%
	IPキレート D-40(一方社)	DTPA(ジエチレントリアミン酢酸)	0.5, 5%	0%
			50%	-11.9%
	EDTA(試薬)	エディレート四酢酸二ナトリウム水和物	1%	-2.8%
			4%	-7.6%
8%			-16.4%	
10%			-22.5%	
ヒソリン酸ナトリウム(試薬)	Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0.5%	0%	
		1%	-4.5%	
		3%	-11.4%	
		5%	-18.2%	
界面活性剤	アミノ系 TS-403A(旭電化)	アミノ系、アミン系活性剤	0.5, 5%	0%
	アミノ系 VS(洛東化成)	アミノ系、アミン系活性剤	0.5, 5%	0%
	アミノ系 LF(第一工業)	アミン系活性剤	0.5, 5%	0%
	Hostapon Tpd. h/c(Hoechst)	アルキル硫酸ナトリウム	0.5, 5%	0%

\* 測定誤差: 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> の電位差に対する試料電位差の%値

表3 温度の影響

緩衝液濃度	ベース電位変化 mV/°C	1% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 電位差の変化	
		mV/°C	相対値* %/°C
0.02M	1.2	0.4	1.5
0.15M	1.1	0.06	0.8

\* 20°C の電位差に対する変化率

## 2.8 温度の影響

緩衝液の酸化還元電位は、温度の影響を受ける。混合コイルとフローセルを10°C、20°C、30°C、40°Cの恒温水槽に浸漬して、ベース電位の変化と1%過酸化水素の電位変化を調べた。結果は表3のように、緩衝液濃度が0.02 M Fe(III)-0.02 M Fe(II)/1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の時、ベース電位の変化は1.2 mV/°Cとなり、1%過酸化水素の電位差の変化は20°Cの値に対して1.5%/°Cとなった。緩衝液濃度が0.15 M Fe(III)-0.15 M Fe(II)/1.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>の時にはこれより若干小さい値となった。これらのことから、モニタとして使用する場合には検出部の温度制御が必要である。

## 2.9 染色工場における測定

染色工場におけるモニタとしての現場試験を行った。連続精練漂白機のサチュレータから漂白液をサンプリングし、約4分毎に試料を注入した。標準液を1時間毎に注入し、感度特性の変化をチェックした。漂白液は繊維質の固形分を多く含み、インジェクタやチューブの目詰まりを起こし易いため、サンプリングは一次系と二次系に分け、それぞれに石英ウールのフィルタを設けた。混合コイルとフローセルは25℃の恒温水槽に浸漬した。測定結果を図8に示す。

7時間の測定の間ベース電位は安定し、標準液の再現性も良く、信頼性の高いデータを得ることができた。この間、加工布はブロード、ビエラ、ツイルと変化し、1ロットの平均加工時間は40分ほどであった。サチュレータ前後のマングルの絞り率の差に相当する量の漂白液が布に付与されて持ち出される。そのため、作業者はサチュレータの液面の高さを監視しながら、それに等しい量の漂白液を常時補充しており、測定データと加工内容を検討して興味ある結果が得られている。

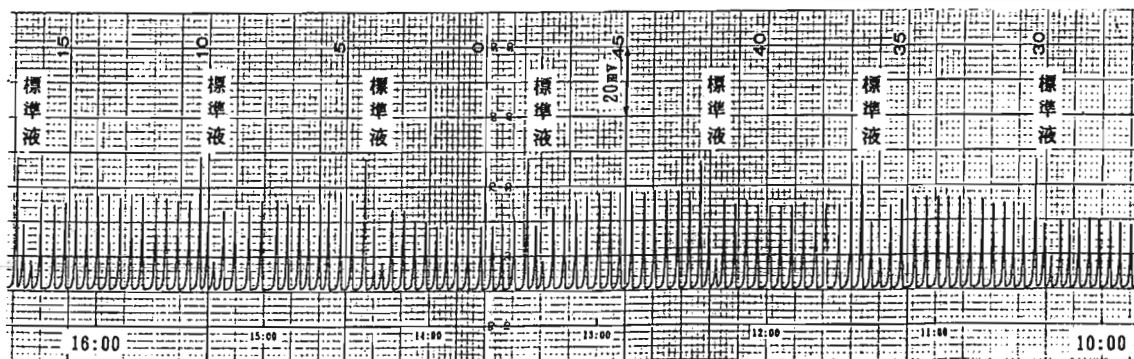


図8 染色工場における測定例

## 3. おわりに

安価で簡便な過酸化水素モニタの開発を目的として、ORP電極検出器FIA法を検討した。その結果、本法は作業現場における工程管理用を目的とした漂白液の簡便なモニタとして適用が可能であることが明らかになった。本法は過酸化水素の他に、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、過硫酸塩等の酸化物も測定対象とすることができ、今後はこれらをも含めた薬剤濃度モニタの実用化に向けて、検討を続ける予定である。

参考文献

- 1) 坂井亜紀, 辺見彰秀, 伊東哲, 浅野泰一, 山下直, 乾拓雄, 前嶋義夫, 今任稔彦 伏貫義十, 第16回フローインジェクション分析講演会講演要旨集, 23 (1992)
- 2) 大浦博樹, 今任稔彦, 山崎澄雄, 石橋信彦, *J. Flow Injection Anal.*, Vol.8, No.1, 2 (1991)
- 3) 大浦博樹, 今任稔彦, 山崎澄雄, 石橋信彦, *分析化学*, 35, 349 (1986)
- 4) H. Ohura, T. Imato, S. Yamasaki and N. Ishibashi, *Anal. Sci.*, 3, 453 (1987)
- 5) N. Ishibashi, T. Imato, H. Ohura and S. Yamasaki, *Anal. Chim. Acta*, 214, 349 (1988)
- 6) 大浦博樹, 今任稔彦, 浅野泰一, 山崎澄雄, 石橋信彦, *分析化学*, 37, T105 (1988)
- 7) H. Ohura, T. Imato, S. Yamasaki and N. Ishibashi, *Anal. Sci.*, 6, 777 (1990)
- 8) N. Ishibashi, T. Imato, H. Ohura and S. Yamasaki, *Anal. Chim. Acta*, 261, 405 (1992)
- 9) 工業用水試験方法 JIS K 0102-1987,

(1992年10月21日受理)