



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I772557 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：107141145

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 20 日

(51)Int. Cl. : G01N31/00 (2006.01)

G01N31/22 (2006.01)

C01B15/01 (2006.01)

G01N33/18 (2006.01)

(30)優先權：2018/01/31 日本

2018-014416

(71)申請人：日商奧璐佳璫股份有限公司 (日本) ORGANO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：森野翔太 MORINO, SHOTA (JP)；矢野大作 YANO, DAISAKU (JP)；山下幸福 YAMASHITA, YUKINARI (JP)；川上雅之 KAWAKAMI, MASAYUKI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201815691A

JP 2012-063303A

US 2007/0238188A1

審查人員：蔡榮哲

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：9 共 41 頁

(54)名稱

過氧化氫濃度之測定系統及測定方法

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種過氧化氫濃度的測定方法及測定系統，其可連續且高精度地定量檢體水中的過氧化氫。本發明之過氧化氫濃度的測定方法，係將從水處理製程之既定位置採集到之檢體水中的過氧化氫濃度加以測定的方法，其包含以下步驟：採集步驟，採集檢體水；修正值取得步驟，藉由第一溶解氧濃度測定機構及第二溶解氧濃度測定機構，將檢體水或是藉由過氧化氫分解機構將檢體水加以處理後之處理水的溶解氧濃度加以測定，以取得兩個溶解氧濃度值的差異量亦即修正值；測定值取得步驟，藉由第一溶解氧濃度測定機構測定檢體水中的溶解氧濃度，並藉由第二溶解氧濃度測定機構測定處理水中的溶解氧濃度，以取得兩個溶解氧濃度值的差異量亦即測定值；及運算步驟，從在測定值取得步驟所得到之測定值，及在修正值取得步驟所得到之修正值，計算修正後的過氧化氫濃度。

The invention provides a measurement method and a measurement system for measuring hydrogen peroxide concentration, which can continuously and accurately quantify the hydrogen peroxide in a water specimen. The measurement method of the invention measures the hydrogen peroxide concentration in a water specimen collected from a prescribed position in a water treatment process, and includes: a collection step of collecting the water sample; a correction value acquisition step of acquiring a correction value which is the difference between two dissolved oxygen concentration values obtained by using a first dissolved oxygen concentration measurement device and a second dissolved oxygen concentration measurement device to measure the dissolved oxygen concentration of the water specimen or a treated water obtained by processing the water specimen with a hydrogen peroxide decomposition device; a measurement value acquisition step of measuring the dissolved oxygen concentration in the water specimen using the first dissolved oxygen concentration measurement device, measuring the dissolved oxygen concentration in the

treated water using the second dissolved oxygen concentration measurement device, and acquiring a measurement value representing the difference between the two dissolved oxygen concentration values; and a calculation step in which a corrected hydrogen peroxide concentration is calculated from the measurement value acquired in the measurement value acquisition step and the correction value acquired in the correction value acquisition step.

指定代表圖：

符號簡單說明：
S11~S14 . . . 步驟

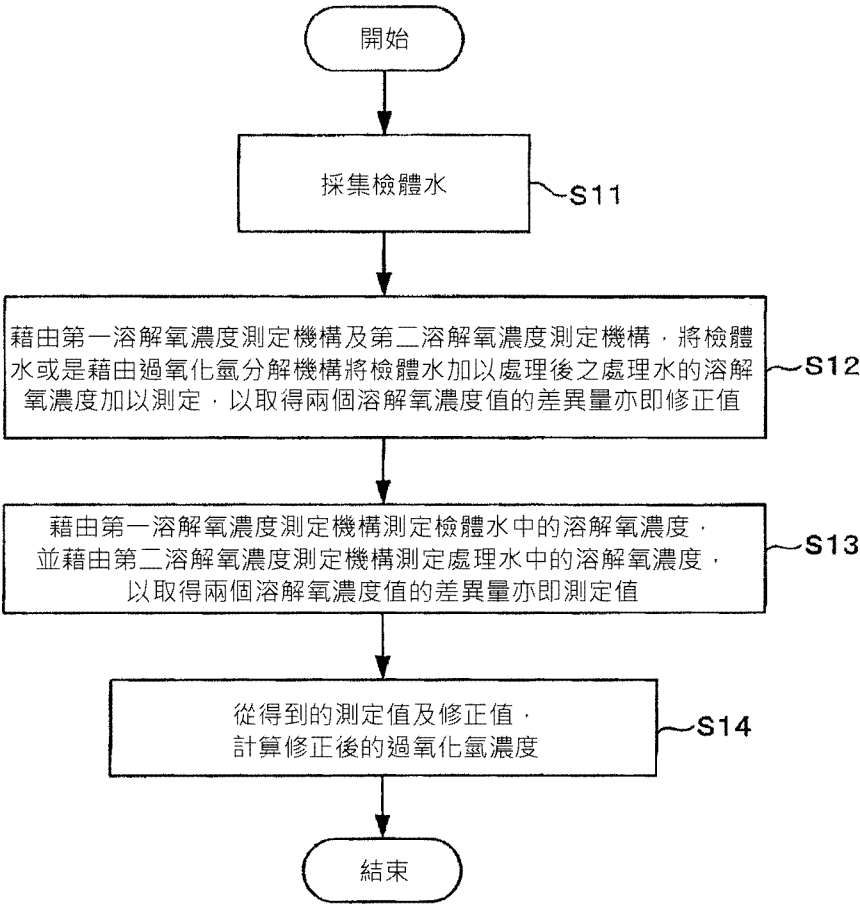


圖 7



I772557

【發明摘要】

【中文發明名稱】 過氧化氫濃度之測定系統及測定方法

【英文發明名稱】 MEASUREMENT SYSTEM AND MEASUREMENT
METHOD FOR HYDROGEN PEROXIDE
CONCENTRATION

【中文】

本發明的目的在於提供一種過氧化氫濃度的測定方法及測定系統，其可連續且高精度地定量檢體水中的過氧化氫。本發明之過氧化氫濃度的測定方法，係將從水處理製程之既定位置採集到之檢體水中的過氧化氫濃度加以測定的方法，其包含以下步驟：採集步驟，採集檢體水；修正值取得步驟，藉由第一溶解氧濃度測定機構及第二溶解氧濃度測定機構，將檢體水或是藉由過氧化氫分解機構將檢體水加以處理後之處理水的溶解氧濃度加以測定，以取得兩個溶解氧濃度值的差異量亦即修正值；測定值取得步驟，藉由第一溶解氧濃度測定機構測定檢體水中的溶解氧濃度，並藉由第二溶解氧濃度測定機構測定處理水中的溶解氧濃度，以取得兩個溶解氧濃度值的差異量亦即測定值；及運算步驟，從在測定值取得步驟所得到之測定值，及在修正值取得步驟所得到之修正值，計算修正後的過氧化氫濃度。

【英文】

The invention provides a measurement method and a measurement system for measuring hydrogen peroxide concentration, which can continuously and accurately quantify the hydrogen peroxide in a water specimen. The measurement method of the invention measures the hydrogen peroxide concentration in a water specimen collected

from a prescribed position in a water treatment process, and includes: a collection step of collecting the water sample; a correction value acquisition step of acquiring a correction value which is the difference between two dissolved oxygen concentration values obtained by using a first dissolved oxygen concentration measurement device and a second dissolved oxygen concentration measurement device to measure the dissolved oxygen concentration of the water specimen or a treated water obtained by processing the water specimen with a hydrogen peroxide decomposition device; a measurement value acquisition step of measuring the dissolved oxygen concentration in the water specimen using the first dissolved oxygen concentration measurement device, measuring the dissolved oxygen concentration in the treated water using the second dissolved oxygen concentration measurement device, and acquiring a measurement value representing the difference between the two dissolved oxygen concentration values; and a calculation step in which a corrected hydrogen peroxide concentration is calculated from the measurement value acquired in the measurement value acquisition step and the correction value acquired in the correction value acquisition step.

【指定代表圖】 圖7

【代表圖之符號簡單說明】

S11~S14 步驟

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 過氧化氫濃度之測定系統及測定方法

【英文發明名稱】 MEASUREMENT SYSTEM AND MEASUREMENT
METHOD FOR HYDROGEN PEROXIDE
CONCENTRATION

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種用於測定檢體水中微量之過氧化氫濃度的測定系統及測定方法。

【先前技術】

【0002】

自以往以來，作為過氧化氫的濃度分析方法，一般已知為藉由實驗試紙或是實驗試劑之方法、比色法或氧化還原滴定法等。如此之過氧化氫的濃度分析係用於各種目的，例如，可使用在排出包含過氧化氫之水的排水處理設備等。又，吾人知悉在純水及超純水的製造設備中，亦會在紫外線照射設備等產生過氧化氫，因此過氧化氫之濃度分析的必要性正逐漸被認知。在純水及超純水的製造設備所進行之過氧化氫濃度分析，係要求分析值為 $\mu\text{g/L}$ 層級的微量分析。在上述各種分析方法中，藉由實驗試紙或是實驗試劑之方法，難以進行分析值為 $\mu\text{g/L}$ 層級的測定。

【0003】

又，比色法或氧化還原滴定法之比色分析或滴定的操作複雜，又，難以進行線上的自動分析，因此，特別不適用於想要盡量排除人為干涉的純水或超純

水製造設備。再者，由於需要試劑，故會因藥品成本、維修及分析後之廢液處理等，而導致成本變高。

【0004】

鑑於上述課題，專利文獻1揭露一種過氧化氫分析裝置及過氧化氫分析方法，可簡便且高敏感度地分析水中微量的過氧化氫。專利文獻1所揭露之發明，係藉由過氧化氫分解機構及一台或兩台的溶解氧濃度計，而計算檢體水中之過氧化氫濃度的方法。具體而言，係從檢體水中的溶解氧濃度，及藉由過氧化氫分解機構處理後之處理水中的溶解氧濃度的差異量，計算檢體水中的過氧化氫濃度。圖8(相當於專利文獻1的圖6)及圖9(相當於專利文獻1的圖3)係顯示其裝置之實施態樣的構成例。在圖8中，係藉由一台溶解氧濃度計交互測定檢體水及處理水所含有之溶解氧濃度。在圖9中，係藉由兩台溶解氧濃度計同時測定檢體水及處理水所含有之溶解氧濃度。

【0005】

又，專利文獻2亦揭露一種過氧化氫濃度的測定裝置及測定方法，係將「使鉑族金屬載持於單石狀有機多孔質陰離子交換體而得之觸媒金屬載持體」用於過氧化氫分解機構。專利文獻3揭露一種過氧化氫濃度測定方法，係藉由使用固體狀之呈色試劑的酚酞比色法所進行。

[習知技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻1：日本特開2005-274386號公報

專利文獻2：日本特開2012-63303號公報

專利文獻3：日本特開平10-96720號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】

在溶解氧濃度計為一台之圖8的構成中，由於係分別將檢體水及已進行過氧化氫分解處理之處理水所含有之溶解氧濃度交互進行測定後，從檢體水及處理水之溶解氧濃度的差異量計算過氧化氫濃度，故經常會有無法測量檢體水中的過氧化氫濃度的時期。又，在測定處理水所含有之溶解氧濃度的期間，無法測定檢體水中的溶解氧濃度。又，由於進行檢體水及處理水的切換，故切換後之溶解氧濃度測定值到穩定為止，多少需要一些時間。

【0008】

又，在溶解氧濃度計增加為兩台之圖9的構成中，由於係一邊將檢體水及已進行過氧化氫分解處理之處理水的溶解氧濃度同時進行測定，一邊從檢體水及處理水之溶解氧濃度的差異量計算過氧化氫濃度，故可連續地計算過氧化氫濃度。又，亦有可連續測定檢體水中的溶解氧濃度這樣的優點。但是，會有因兩台溶解氧濃度計的些微個體差異，而導致過氧化氫濃度測定值之誤差的疑慮。

【0009】

鑑於上述課題，本發明的目的在於提供一種過氧化氫濃度之測定方法及測定系統，可連續且高精度地定量檢體水中的過氧化氫。

[解決問題之技術手段]

【0010】

為了解決上述課題，依本發明之過氧化氫濃度測定方法，係將從水處理製程之既定位置所採集到之檢體水中的過氧化氫濃度加以測定的方法，其包含以下步驟：

採集步驟，採集檢體水；

第 3 頁，共 30 頁(發明說明書)

修正值取得步驟，藉由第一溶解氧濃度測定機構及第二溶解氧濃度測定機構，將該檢體水或藉由過氧化氫分解機構將該檢體水加以處理後之處理水的溶解氧濃度加以測定，以取得兩個溶解氧濃度值的差異量亦即修正值；

測定值取得步驟，藉由該第一溶解氧濃度測定機構測定該檢體水中之溶解氧濃度，並藉由該第二溶解氧濃度測定機構測定該處理水中之溶解氧濃度，以取得兩個溶解氧濃度值的差異量亦即測定值；及

運算步驟，從在該測定值取得步驟所得到之該測定值，及在該修正值取得步驟所得到之該修正值，計算修正後之過氧化氫濃度。

【0011】

又，依本發明之過氧化氫濃度測定系統，係將從水處理製程之既定位置所採集之檢體水中的過氧化氫濃度加以測定，包含：

檢體水採集機構，採集該檢體水；

第一路徑，將採集到之該檢體水經由第一配管導入至第一溶解氧濃度測定機構，以測定溶解氧濃度；

第二路徑，將採集到之該檢體水導入至過氧化氫分解機構，並將已進行過氧化氫分解處理之處理水經由第二配管導入至第二溶解氧濃度測定機構，以測定溶解氧濃度；

連通配管，連通該第一配管及該第二配管；

第一開關閥，配置於在該第一配管及該第二配管中的至少任一配管之比與該連通配管之分支位置更上游側；

連通閥，配置於該連通配管；

閥控制機構，進行該第一開關閥及該連通閥的開關控制；及

運算機構，係從由該第一溶解氧濃度測定機構所測定得之該檢體水的溶解氧濃度值與由該第二溶解氧濃度測定機構所測定得之該處理水的溶解氧濃度值

的差異量亦即測定值、及由該第一及第二溶解氧濃度測定機構所測定得之該檢體水或該處理水的溶解氧濃度值的差異量亦即修正值，來計算修正後之過氧化氫濃度。

[對照先前技術之功效]

【0012】

依本發明可提供一種過氧化氫濃度之測定方法及測定系統，可連續且高精度地定量檢體水中之過氧化氫。

【圖式簡單說明】

【0013】

圖1係顯示本發明之一實施態樣中之過氧化氫濃度測定系統的構成圖。

圖2係顯示本發明之另一實施態樣中之過氧化氫濃度測定系統的構成圖。

圖3係顯示本發明之另一實施態樣中之過氧化氫濃度測定系統的構成圖。

圖4係顯示本發明之另一實施態樣中之過氧化氫濃度測定系統的構成圖。

圖5係顯示本發明之另一實施態樣中之過氧化氫濃度測定系統的構成圖。

圖6係顯示依本發明之實施例之過氧化氫濃度之測定結果的圖表。

圖7係顯示本發明之一實施態樣中之過氧化氫濃度測定方法的流程圖。

圖8係顯示先前技術之過氧化氫濃度測定裝置之一例。

圖9係顯示先前技術之過氧化氫濃度測定裝置之一例。

【實施方式】

【0014】

以下，參照圖式說明本實施方式(以下，稱為實施態樣)。但是，本發明並不限定於本實施態樣。

【0015】

圖1係表示依本發明之一實施態樣之過氧化氫濃度測定系統10A之構成的方塊圖。如圖1所示，過氧化氫濃度測定系統10A係將藉由純水或超純水之製造設備、及排水處理設備等水處理製程1處理前或是處理後之水的一部分，藉由檢體水採集用配管(檢體水採集機構)31從既定位置採集作為分析對象的檢體水，並導入至測定系統內。

【0016】

檢體水係分支成：第一路徑，經由第一配管32而被導入至第一溶解氧濃度計(第一溶解氧濃度測定機構)12，以測定檢體水的溶解氧濃度；及配管36，與第二路徑連結，該第二路徑係將檢體水導入至過氧化氫分解裝置(過氧化氫分解機構)11，並將已進行過氧化氫分解處理之處理水經由第二配管38導入至第二溶解氧濃度計(第二溶解氧濃度測定機構)13，以測定溶解氧濃度。

【0017】

亦即，第一溶解氧濃度計12係直接接收檢體水而測定檢體水中的溶解氧濃度。過氧化氫分解裝置11係接收檢體水並分解檢體水中的過氧化氫，再作為處理水排出。第二溶解氧濃度計13係接收排出之處理水而測定處理水中的溶解氧濃度。

【0018】

如圖1所示，檢體水採集用配管31係分支而分成兩個測定系統(路徑)。流入分支一邊之第一配管32的檢體水，係經由第一開關閥15而被送至第一溶解氧濃度計12。又，流入另一邊之配管36的檢體水，係通過過氧化氫分解裝置11而接受過氧化氫的分解處理，處理後之處理水係經由具有第二開關閥16的第二配管38而被送至第二溶解氧濃度計13。又，設有連通配管41，其將配管32之第一開關閥15的下游側，與配管38之第二開關閥16的下游側連通。在連通配管41設有

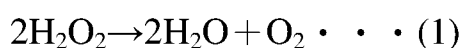
連通閥17。在檢體水採集用配管31亦可設置用於不採集檢體水之情況的閘閥。又，由於採集到之檢體水係承受來自水處理製程1之背壓而流動，故不需要泵浦等送液裝置，但亦可因應需求而具備送液裝置。

【0019】

第一開關閥15、第二開關閥16及連通閥17中任一者皆係藉由電力或是壓縮空氣等而作動的自動開關閥，並藉由閥控制裝置(閥控制機構)25進行包含開關之時間點的開關控制。藉由第一溶解氧濃度計12及第二溶解氧濃度計13所測定得之溶解氧濃度值係傳輸至運算部(運算機構)14，以計算檢體水中的過氧化氫濃度。又，亦可設置將測定得之溶解氧濃度值或計算出之過氧化氫濃度值即時顯示於監測器畫面等的顯示裝置，或是適當地於印表機等進行印刷的輸出裝置(未圖示)。

【0020】

導入至過氧化氫分解裝置11之檢體水中所含有的過氧化氫，係如下式所述進行分解。又，產生的氧會溶入水中而成為溶解氧。



【0021】

過氧化氫分解裝置11可由充填具有過氧化氫分解能力之材料後的容器或是管柱構成。具有過氧化氫分解能力之材料，只要係具有將水中的過氧化氫分解成水及氧的能力者即可，並不特別限定，但較佳係不溶於水、過氧化氫分解能力高且耐久性優異者。又，為了提高與過氧化氫的接觸效率，較佳係粒狀、纖維狀、多孔質狀等表面積較大者。作為此種材料的例子，例如可列舉：活性碳、合成碳系吸附材、離子交換樹脂、金屬觸媒(Pd、Pt等)、酵素(過氧化氫酶等)及酵素載持體等。

【0022】

作為過氧化氫分解觸媒，較佳係使用載持鉑族金屬而得之觸媒金屬載持體(鉑族金屬觸媒)。可使被處理水中的過氧化氫與鉑族金屬觸媒接觸，而藉由觸媒分解將過氧化氫分解。鉑族金屬觸媒，例如，載持於陰離子交換體。陰離子交換體亦可為粒狀的陰離子交換樹脂。又進而，由於下述之理由，較佳係使用「在陰離子交換樹脂作為一體而成形之單石狀有機多孔質陰離子交換體上，載持有鉑族金屬而得之鉑族金屬觸媒」。

【0023】

在單石狀有機多孔質陰離子交換體上載持有鉑族金屬而得之觸媒金屬載持體，即使以超過 2000h^{-1} 的SV(空間速度)進行通水，亦可分解過氧化氫。因此，使過氧化氫分解裝置11的小型化較為容易。並且，藉由SV的增大及過氧化氫分解機構之小型化的協同效應，而能夠以高速進行通水。因此，可使殘存於觸媒自身或充填管柱的氧易於脫離，而提高系統的啟動速度，進而迅速地進行測定。在氧透過接頭而混入的情況下，亦由於SV增大而變得易於將氧排除，故可抑制對於測定精度的不利影響。

【0024】

作為鉑族金屬，特別是使Pd載持於單石狀有機多孔質陰離子交換體的Pd單石，由於可使被測定水以高速進行通水，故使裝置的小型化較為容易。又，由於SV較大，故例如，在從過氧化氫分解裝置之上游側的配管混入空氣的情況下，亦可抑制其影響。例如，在間歇地混入空氣的情況下，由於高SV空氣會立即被往下游側推壓而流動，故不會長時間滯留於過氧化氫分解裝置。在連續地混入空氣的情況下，亦由於SV較大而將空氣稀釋，故可降低對測定的影響。藉由如此之理由，可提高分析精度。又，在系統啟動時於觸媒自身或充填管柱殘留有空氣的情況下，需要等待至空氣排除而測定值穩定為止，但由於高SV會使殘留的空氣迅速地被排除，故可縮短系統的啟動時間。

【0025】

作為單石陰離子交換體尤佳為以下所述之A型及B型。該等在單石陰離子交換體載持有鉑族金屬而得之觸媒金屬載持體，可理想地應用於過氧化氫分解裝置11。

【0026】**(A型單石陰離子交換體)**

A型單石陰離子交換體係藉由將陰離子交換基導入至單石而得到之連續大孔隙結構體，其氣泡狀的大孔隙彼此重疊，此重疊部分在濕潤狀態下成為平均直徑為30~300 μm ，較佳為30~200 μm ，尤佳為40~100 μm 的開口(間隙孔)。由於在將陰離子交換基導入至單石時，單石全體會膨潤，故A型單石陰離子交換體之開口的平均直徑係大於單石之開口的平均直徑。若濕潤狀態下之開口的平均直徑在30 μm 以上，則可輕易地防止通水時的壓力損失變大。若濕潤狀態下之開口的平均直徑在300 μm 以下，則較容易確保被處理水與「A型單石陰離子交換體及其所載持之鉑族金屬奈米粒子」接觸，其結果，可輕易地防止過氧化氫分解特性降低之情形。又，乾燥狀態之單石中間體之開口的平均直徑、乾燥狀態之單石之開口的平均直徑、及乾燥狀態之單石陰離子交換體之開口的平均直徑，係指藉由壓汞法所測定的值。又，濕潤狀態之A型單石陰離子交換體之開口的平均直徑，係將乾燥狀態之A型單石陰離子交換體之開口的平均直徑乘上膨潤率而加以計算的值。又，在已知「陰離子交換基導入前之乾燥狀態之單石之開口的平均直徑」，及「『濕潤狀態之A型單石陰離子交換體』相對於『將陰離子交換基導入至該乾燥狀態之單石時的乾燥狀態之單石』的膨潤率」的情況下，可將乾燥狀態之單石之開口的平均直徑乘上膨潤率，而計算濕潤狀態之A型單石陰離子交換體之開口的平均直徑。

【0027】

A型單石陰離子交換體在其連續大孔隙結構體之切斷面的SEM影像中，出現在剖面之骨架部面積佔影像區域的25~50%，較佳係25~45%。出現在剖面的骨架部面積，若佔影像區域的25%以上，則可輕易地防止骨架變得太細而導致機械強度降低，特別是可輕易地防止以高流速進行通水時，單石陰離子交換體會大幅變形之情形。再者，可輕易地防止被處理水與A型單石陰離子交換體及其所載持之鉑族金屬奈米粒子的接觸效率降低，而導致觸媒效果降低。若佔50%以下，則可輕易地防止骨架變得太粗而導致通水時的壓力損失增大。

【0028】

又，A型單石陰離子交換體的總孔隙容積為0.5~5ml/g，較佳為0.8~4ml/g。若總孔隙容積在0.5ml/g以上，則可輕易地防止通水時的壓力損失變大，再者，可輕易地防止單位剖面面積的透過流體量變小而導致處理能力降低。另一方面，若總孔隙容積在5ml/g以下，則可輕易地防止機械強度降低，特別是可輕易地防止以高流速進行通水時，A型單石陰離子交換體會大幅變形之情形。再者，可輕易地防止被處理水與A型單石陰離子交換體及其所載持之鉑族金屬奈米粒子的接觸效率降低，而導致觸媒效果降低。又，單石(單石中間體、單石、單石陰離子交換體)的總孔隙容積係指藉由壓汞法所測定的值。又，單石(單石中間體、單石、單石陰離子交換體)的總孔隙容積不論在乾燥狀態下或濕潤狀態下皆為相同。

【0029】

又，使水透過A型單石陰離子交換體時的壓力損失，若以「使水以通水線速度(LV)1m/h通過充填有1m該A型單石陰離子交換體之管柱時的壓力損失(以下，稱為「差壓係數」)」來表示，則壓力損失在0.001~0.1MPa/m·LV之範圍為佳，尤其是在0.005~0.05MPa/m·LV之範圍為更佳。

【0030】

A型單石陰離子交換體在濕潤狀態下之單位體積的陰離子交換容量為0.4~1.0mg當量/ml。若單位體積之陰離子交換容量在0.4mg當量/ml以上，則可輕易地防止單位體積之鉑族金屬的奈米粒子載持量降低。另一方面，若單位體積之陰離子交換容量在1.0mg當量/ml以下，則可輕易地防止通水時的壓力損失增大。又，A型單石陰離子交換體之單位重量的陰離子交換容量並無特別限定，但為了將陰離子交換基均勻地導入至多孔質體的表面及骨架內部，宜為3.5~4.5mg當量/g。

【0031】

A型單石陰離子交換體中，構成連續大孔隙結構體之骨架的材料係具有交聯結構的有機聚合物材料。該聚合物材料的交聯密度並無特別限定，但相對於構成聚合物材料之全部構成單位宜含有0.3~10莫耳%，較佳為0.3~5莫耳%的交聯結構單位。若交聯結構單位在0.3莫耳%以上，則可輕易地防止機械強度不足之情形，另一方面，若在10莫耳%以下，則可輕易地防止難以導入陰離子交換基之情形。該聚合物材料的種類並無特別限制，例如，可列舉聚苯乙烯等芳香族乙烯基聚合物。上述聚合物可為使單獨之乙烯基單體與交聯劑共聚合而得到之聚合物，亦可為使複數乙烯基單體與交聯劑聚合而得到之聚合物，又，亦可為二種以上之聚合物摻混而得者。該等有機聚合物材料之中，從連續大孔隙結構形成的容易性、陰離子交換基導入的容易性與機械強度之高度，及對酸或鹼之穩定性的高度來考量，較佳為芳香族乙烯基聚合物的交聯聚合物，尤其，可列舉苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯基苄基氯-二乙烯基苯共聚物作為較佳材料。

【0032】

作為A型單石陰離子交換體之陰離子交換基可列舉：三甲基銨基、三乙基銨基、三丁基銨基、二甲基羥基乙基銨基、二甲基羥基丙基銨基、甲基二羥基乙基銨基等四級銨基等。

【0033】

導入之陰離子交換基不僅在多孔質體的表面，亦均勻分布至多孔質體的骨架內部。在此所指之「陰離子交換基均勻分布」，係指陰離子交換基的分布至少以 μm 層級均勻分布於表面及骨架內部。在將相對陰離子(counteranions)進行離子交換成氯離子、溴離子等之後，可藉由使用EPMA，而相對簡單地確認陰離子交換基的分布狀況。又，若陰離子交換基不僅在單石的表面，亦均勻分布至多孔質體的骨架內部，則由於能使表面及內部的物理性質及化學性質均勻，故可提高對於膨潤及收縮的耐久性。

【0034】

由於A型單石陰離子交換體係將陰離子交換基導入至骨架粗大的單石，故例如會大幅膨潤成骨架粗大之單石的1.4~1.9倍。因此，即使骨架粗大之單石的開口直徑較小，但單石離子交換體的開口直徑會大約以上述倍率變大。又，即使開口直徑因膨潤而變大，但總孔隙容積並沒有變化。因此，儘管A型單石離子交換體其開口直徑特別大，但由於具有粗胖骨架，故機械強度較高。

【0035】**(B型單石陰離子交換體)**

B型單石陰離子交換體為共連續結構體，係由陰離子交換基導入後之全部構成單位中，含有0.3~5.0莫耳%之交聯結構單位的芳香族乙烯基聚合物所構成之平均粗胖度在濕潤狀態下為1~60 μm 的三維連續骨架，及在其骨架間平均直徑在濕潤狀態下為10~100 μm 的三維連續空孔所構成，總孔隙容積為0.5~5ml/g，在濕潤狀態下之單位體積的離子交換容量為0.3~1.0mg當量/ml，陰離子交換基係均勻分布於該多孔質離子交換體中。

【0036】

B型單石陰離子交換體為共連續結構體，係由陰離子交換基導入後之平均粗胖度在濕潤狀態下為 $1\sim 60\mu\text{m}$ ，較佳為 $3\sim 58\mu\text{m}$ 的三維連續骨架，及在其骨架間平均直徑在濕潤狀態下為 $10\sim 100\mu\text{m}$ ，較佳為 $15\sim 90\mu\text{m}$ ，尤佳為 $20\sim 80\mu\text{m}$ 的三維連續空孔所構成。亦即，共連續結構係連續之骨架相與連續之空孔糾纏而分別同時以三維狀連續之結構。此連續之空孔，由於和習知之連續氣泡型單石或粒子凝聚型單石相比，其空孔之連續性較高，且其大小無不平均，故可達成非常均勻的離子吸附行為。又，由於骨架較粗故機械強度較高。

【0037】

在將陰離子交換基導入至單石時，由於單石整體會膨潤，故B型單石陰離子交換體之骨架的粗胖度及空孔的直徑會大於單石之骨架的粗胖度及空孔的直徑。由於此連續之空孔和習知之連續氣泡型單石狀有機多孔質陰離子交換體，或粒子凝聚型單石狀有機多孔質陰離子交換體相比，其空孔的連續性較高且其大小無不平均，故可達成非常均勻的陰離子吸附行為。若三維連續空孔的平均直徑於濕潤狀態下在 $10\mu\text{m}$ 以上，則可輕易地防止通水時的壓力損失變大，若在 $100\mu\text{m}$ 以下，則較容易確保被處理水與有機多孔質陰離子交換體的接觸，其結果，使被處理水中之溶解氧的去除較為容易。又，若骨架的平均粗胖度於濕潤狀態下在 $1\mu\text{m}$ 以上，則可輕易地防止單位體積的陰離子交換容量降低，亦可輕易地防止機械強度降低，特別是以高流速進行通水時，B型單石陰離子交換體會大幅變形之情形。再者，可輕易地防止被處理水與B型單石陰離子交換體的接觸效率降低而導致觸媒效果降低。另一方面，若骨架的粗胖度在 $60\mu\text{m}$ 以下，則可輕易地防止骨架變得太粗而導致通水時的壓力損失增大。

【0038】

上述連續結構體之空孔在濕潤狀態下的平均直徑，係將藉由壓汞法所測定得之乾燥狀態的單石陰離子交換體之空孔的平均直徑乘上膨潤率而加以計算的

值。又，在已知「陰離子交換基導入前之乾燥狀態之單石之空孔的平均直徑」，及「『濕潤狀態之B型單石陰離子交換體』相對於『將陰離子交換基導入至該乾燥狀態之單石時的乾燥狀態之單石』的膨潤率」的情況下，可將乾燥狀態之單石之空孔的平均直徑乘上膨潤率，而計算濕潤狀態之B型單石陰離子交換體之空孔的平均直徑。又，上述連續結構體之骨架在濕潤狀態下的平均粗胖度，係至少進行三次乾燥狀態之B型單石陰離子交換體的SEM觀察，並測定所得到之影像中之骨架的粗胖度，再將其平均值乘上膨潤率而加以計算的值。又，在已知「陰離子交換基導入前之乾燥狀態之單石之骨架的平均粗胖度」，及「『濕潤狀態之B型單石陰離子交換體』相對於『將陰離子交換基導入至該乾燥狀態之單石時的乾燥狀態之單石』的膨潤率」的情況下，可將乾燥狀態之單石之骨架的平均粗胖度乘上膨潤率，而計算濕潤狀態之B型單石陰離子交換體之骨架的平均粗胖度。又，骨架為棒狀且為圓形剖面形狀，但亦可為含有橢圓剖面形狀等異徑剖面者。此時的粗胖度為短徑及長徑的平均。

【0039】

又，B型單石陰離子交換體的總孔隙容積為0.5~5ml/g。若總孔隙容積在0.5ml/g以上，則可輕易地防止通水時的壓力損失變大，再者，可輕易地防止單位剖面面積的透過水量變小而導致處理水量降低。另一方面，若總孔隙容積在5ml/g以下，則可輕易地防止單位體積的陰離子交換容量降低，以及鉑族金屬奈米粒子的載持量降低而導致觸媒效果降低。又，可輕易地防止機械強度降低，特別是以高流速進行通水時B型單石陰離子交換體會大幅變形之情形。再者，可輕易地防止被處理水與B型單石陰離子交換體的接觸效率降低，而導致過氧化氫分解效果降低。只要三維連續空孔之大小及總孔隙容積在上述範圍內，則與被處理水的接觸會非常均勻，接觸面積亦會較大，且可在低壓力損失下進行通水。又，

單石(單石中間體、單石、單石陰離子交換體)的總孔隙容積不論在乾燥狀態或濕潤狀態下皆為相同。

【0040】

又，使水透過B型單石陰離子交換體時的壓力損失，若以「使水以通水線速度(LV)1m/h通過充填有1m多孔質體之管柱時的壓力損失(以下，稱為「差壓係數」)來表示，則壓力損失在0.001~0.5MPa/m · LV之範圍為佳，尤其是在0.005~0.1MPa/m · LV之範圍為更佳。

【0041】

B型單石陰離子交換體中，構成共連續結構體之骨架的材料在全構成單位中含有0.3~5莫耳%，較佳為0.5~3.0莫耳%之交聯結構單位的芳香族乙烯基聚合物，且為疏水性。若交聯結構單位在0.3莫耳%以上，則可輕易地防止機械強度不足之情形，另一方面，若在5莫耳%以下，則可輕易地防止多孔質體之結構從共連續結構脫離。該芳香族乙烯基聚合物的種類並無特別限制，例如，可列舉聚苯乙烯。上述聚合物可為使單獨之乙烯基單體與交聯劑共聚合而得到之聚合物，亦可為使複數乙烯基單體與交聯劑聚合而得到之聚合物，又，亦可為二種類以上之聚合物摻混而得者。在該等有機聚合物材料之中，從共連續結構形成之容易性、陰離子交換基導入之容易性與機械強度之高度、及對於酸或鹼之穩定性的高度來考量，較佳係苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、乙烯基苄基氯-二乙烯基苯共聚物。

【0042】

B型單石陰離子交換體具有在濕潤狀態下之單位體積的陰離子交換容量為0.3~1.0mg當量/ml的離子交換容量。B型單石陰離子交換體由於三維連續空孔的連續性及均勻性較高，故即使總孔隙容積降低，壓力損失亦幾乎不會增大。因此，可在壓力損失較低的狀態下，大幅地增大單位體積之陰離子交換容量。若

單位體積之陰離子交換容量在0.3mg當量/ml以上，則可輕易地防止單位體積之鉑族金屬的奈米粒子載持量降低。另一方面，若單位體積之陰離子交換容量在1.0mg當量/ml以下，則可輕易地防止通水時的壓力損失增大。又，B型單石陰離子交換體之乾燥狀態中的單位重量之陰離子交換容量並無特別限定，但為了將陰離子交換基均勻地導入至多孔質體的骨架表面及骨架內部，宜為3.5~4.5mg當量/g。

【0043】

作為B型單石陰離子交換體的陰離子交換基，可列舉與「在進行A型單石陰離子交換體之說明時所列舉者」相同者。又，陰離子交換基的分布狀態、或「陰離子交換基為均勻分布」之含義內容、陰離子交換基分布狀態的確認方法、或陰離子交換基不僅在單石的表面，亦均勻分布至多孔質體的骨架內部之效果皆與A型單石陰離子交換體相同。

【0044】

單石中間體之聚合物材料的種類與A型單石陰離子交換體之單石中間體的聚合物材料的種類相同，故省略其說明。

【0045】

單石中間體的總孔隙容積宜為超過16ml/g，且在30ml/g以下，較佳為超過16ml/g，且在25ml/g以下。亦即，此單石中間體，基本上為連續大孔隙結構，但由於大孔隙與大孔隙的重疊部分亦即開口(間隙孔)特別大，故構成單石結構之骨架不限於從二維之壁面至一維之棒狀骨架，而係具有近似的結構。若使該結構共存於聚合系統，則會將單石中間體之結構作為模型，而形成共連續結構之多孔質體。若總孔隙容積超過16ml/g，則可輕易地防止使乙烯基單體聚合後所得到之單石的結構，從共連續結構變化成連續大孔隙結構。另一方面，若總孔隙容積在30ml/g以下，則可輕易地防止使乙烯基單體聚合後所得到之單石的機械強度

降低，及單位體積的陰離子交換容量降低。為了將單石中間體的總孔隙容積設在B型單石陰離子交換體之特定範圍，只要將單體與水的比率大約設在1：20~1：40即可。

【0046】

又，單石中間體其大孔隙與大孔隙之重疊部分亦即開口(間隙孔)的平均直徑在乾燥狀態下為5~100 μm 。若開口的平均直徑於乾燥狀態下在5 μm 以上，則可輕易地防止使乙烯基單體聚合後所得到之單石的開口直徑變小，而導致流體透過時的壓力損失變大。另一方面，若在100 μm 以下，則可輕易地防止使乙烯基單體聚合後所得到之單石的開口直徑變大，而較容易確保被處理水與單石陰離子交換體的接觸，其結果，可輕易地防止過氧化氫分解特性降低。單石中間體較佳為大孔隙的大小及開口的直徑一致之均勻結構，但並不限定於此，亦可在均勻結構中散布有比均勻大孔隙之大小更大的不均勻之大孔隙。

【0047】

B型單石陰離子交換體中，由於將陰離子交換基導入至共連續結構之單石，故大幅膨潤成例如單石的1.4~1.9倍。又，即使空孔徑因膨潤而變大，但總孔隙容積並未變化。因此，儘管B型單石陰離子交換體以三維連續之空孔的大小特別大，但由於具有粗胖骨架，故機械強度較高。又，由於骨架較粗胖，故可增大在濕潤狀態下之單位體積的陰離子交換容量，再者，可使被處理水在低壓且大流量的狀態下長時間進行通水。

【0048】

回到圖1，在測定檢體水之溶解氧濃度的分析管線(以下，稱為檢體水管線)及測定處理水之溶解氧濃度的分析管線(以下，稱為處理水管線)中，由於處理水管線這方多搭載了過氧化氫分解裝置11，故其相應地在「壓力損失較大、接頭亦增多」等條件上係與檢體水管線不同。因此，會有使設於後段之第一溶解氧

濃度計12及第二溶解氧濃度計13的測定值產生變動的疑慮。又，亦可如圖2所示之過氧化氫濃度測定系統10B，在檢體水管線之配管32中比第一開關閥15更上游側具備條件調整部20。條件調整部20可產生與過氧化氫分解裝置11相同程度的壓力損失等，並作為充填有使檢體水管線及處理水管線的通水條件一致之材料(以下，稱為條件調整材料)的管柱(容器)而構成。條件調整部20只要係不具有過氧化氫分解反應等使氧產生之功能者即可，並無特別限定，但較佳為不溶於水，且耐久性優異者。例如，若過氧化氫分解裝置11為充填有使鉑族金屬載持於載體而得之鉑族金屬觸媒的管柱，則條件調整部20可將僅充填有其載體之管柱作為條件調整材料。又，如此之條件調整部20亦可應用於後述圖3~圖5的構成。

【0049】

將已充填具有過氧化氫分解能力之材料的管柱作為過氧化氫分解裝置11使用的情況，管柱通水流速係根據充填材料的種類或進行分析之檢體水的過氧化氫濃度等諸條件，而適當設定。若流速降低，則過氧化氫與充填材料的接觸時間會增加導致過氧化氫的分解率提高，而有氧之產生率增大的傾向，但容易產生因大氣中的氧氣經由管柱或配管系統穿透，而導致溶解氧濃度上升的影響。另一方面，若流速增大，則難以產生因大氣中的氧氣經由管柱或配管系統穿透而導致溶解氧濃度上升的影響，但過氧化氫與充填材料的接觸時間會減少，導致過氧化氫的分解量減少，而具有氧的產生率減少導致分析精度降低的傾向。

【0050】

充填具有過氧化氫分解能力之材料之管柱的材質，並無特別限制，但較佳為氧的透過率較低者。又，較佳為透明且耐久性優異者，以便可在系統啟動時確認管柱內氣泡之有無。作為如此之材質的例子，例如，可列舉：丙烯酸，氯乙烯，聚碳酸酯等。

【0051】

檢體水及處理水所含有之溶解氧係藉由第一溶解氧濃度計12及第二溶解氧濃度計13進行測定(測定值取得步驟)。兩台溶解氧濃度計12、13可藉由習知的溶解氧計構成。

【0052】

又，兩台溶解氧濃度計12、13並無特別限制，但為了盡可能縮小個體差異，較佳為同一型式及批次者。

【0053】

兩台溶解氧濃度計12、13的測定值會傳輸至運算部14，運算部14係基於既定之運算式而計算檢體水中的過氧化氫濃度。

【0054】

為了從溶解氧濃度求出過氧化氫濃度，可藉由下述計算而求出。亦即，處理水與檢體水中的溶解氧濃度的差異量(從第二溶解氧濃度計13之測定值減去第一溶解氧濃度計12之測定值的數值)係如式(1)所示，來自水中的過氧化氫。從而，藉由測定得之溶解氧濃度的差異量，可從下式計算檢體水中所含有之過氧化氫濃度。

【0055】

由於若將溶解氧濃度值設為DO，則處理水與檢體水中的溶解氧濃度值的差異量 $\Delta 1$ (亦將在測定值取得步驟所得到之此差異量 $\Delta 1$ 稱為「測定值」)為(處理水DO-檢體水DO)，故

$$\text{檢體水中的過氧化氫濃度} = \Delta 1 \times (68/32) \cdots (2)$$

此處68為式(1)左邊的過氧化氫的分子量(兩個分子故為兩倍)，32為式(1)右邊的氧分子量。左邊的單位係與右邊的DO的單位相同。

【0056】

由於溶解氧濃度計係被調整成在既定之流量範圍內誤差最少，故較佳係將流量調節至其範圍內。因此，較佳係在溶解氧濃度計的後段分別設置流量計。藉此，可將檢體水、處理水以適當地流量供給至過氧化氫分解觸媒及溶解氧濃度計。

【0057】

進而，較佳係設置顯示流量，並使其流量穩定在適當值的機構(以下，稱為流量穩定化機構。)。在圖1中，係分別於第一溶解氧濃度計12的下游配管34及於第二溶解氧濃度計13的下游配管39，設有流量穩定化裝置(流量穩定化機構)18及流量穩定化裝置(流量穩定化機構)19。流量穩定化機構18、19並無特別限制，但作為例子，可列舉流量計與可調節流量之閥的組合(流量指示控制計)等。由於流量穩定化裝置18、19會有氧從接縫侵入的疑慮，故較佳係設於溶解氧濃度計的下游。其它，可任意追加警報裝置等習知的構成於處理控制系統。測定完溶解氧濃度的檢體水及處理水，在流量測定後被排除。由於未添加測定試劑等，故排水處理亦較為容易。

【0058】

溶解氧濃度計希望進行校正後再使用。通常，溶解氧濃度計的校正，一般係進行「藉由將感測器曝露於大氣的大氣校正」及/或「利用使亞硫酸鈉等還原劑過量溶解而將溶解氧濃度去除後之水溶液的零點校正」。但是，即使在進行如此之校正的情況，亦無法避免在 $\mu\text{g/L}$ 層級的測定中，於溶解氧濃度計產生微量的個體差異。特別是如本實施態樣，在使用兩台溶解氧濃度計測定 $\mu\text{g/L}$ 層級的溶解氧濃度時，其微量的個體差異更成為問題。

【0059】

又，在本實施態樣中，係將檢體水或是處理水之任一者同時通水至兩台溶解氧濃度計12、13雙方，而得到兩者之測定值的差異量(修正值取得步驟)，並將

其設為修正溶解氧濃度計12、13之個體差異的修正值。兩台溶解氧濃度計12、13的測定值會傳輸至運算部14，運算部14係基於既定之運算式而計算兩台溶解氧濃度計12、13的個體差異，進而計算個體差異修正後之過氧化氫濃度(運算步驟)。亦即，在進行檢體水或是處理水之通水時，若將第一溶解氧濃度計12(檢體水測定側)的測定值設為A，第二溶解氧濃度計13(處理水測定側)的測定值設為B時的修正值(差異量)設為 $\Delta 2$ ，則

$$\Delta 2 = B - A$$

而個體差異修正後之過氧化氫濃度能以下式計算。

$$\text{過氧化氫濃度} = (\Delta 1 - \Delta 2) \times (68/32) \cdots (3)$$

藉此，可計算將兩台溶解氧濃度計之個體差異修正後之高精度的數值。

【0060】

為了計算修正值，在將檢體水或是處理水之任一者同時通水至兩台溶解氧濃度計雙方的情況下，較佳係以相同流量流至兩台溶解氧濃度計。因此，較佳係在溶解氧濃度計的下游設置使流量穩定在適當值的流量穩定化機構。

【0061】

接著，說明閥的開關控制。

在圖1的構成中，在一般的過氧化氫濃度測定時(稱為「測定值取得模式」)，係進行將第一開關閥15開啟，第二開關閥16開啟，連通閥17關閉的控制。在計算修正值時，將檢體水同時導入至兩台溶解氧濃度計的情況，係將第一開關閥15開啟，第二開關閥16關閉，連通閥17開啟即可(稱為「第一修正值取得模式」)。又，將處理水同時導入至兩台溶解氧濃度計的情況，係將第一開關閥15關閉，第二開關閥16開啟，連通閥17開啟即可(稱為「第二修正值取得模式」)。第一修正值取得模式及第二修正值取得模式皆為「修正值取得模式」。在圖1中，各閥

的開關控制係使用閥控制裝置25進行，但亦可不使用閥控制裝置25而以手動開關各閥。就此點而言即使係另一實施態樣亦為相同。

【0062】

將檢體水導入至兩台溶解氧濃度計的情況，與將處理水導入至兩台溶解氧濃度計的情況，流過連通閥17的方向不同。因此，雖然連通閥17並無特別限制，但較佳係如球閥般之未限制流向者。

【0063】

在預先決定好使用檢體水或是處理水中何者的情況下，亦可使用圖3或圖4的構成。圖3係顯示在計算修正值時，使用兩台溶解氧濃度計測定檢體水的過氧化氫濃度測定系統10C。此系統10C與圖1相比，沒有第一開關閥15，而係將閥16設為第一開關閥。圖4係顯示在計算修正值時，使用兩台溶解氧濃度計測定處理水的過氧化氫濃度測定系統10D。此系統10D與圖1相比，沒有第二開關閥16，而僅有第一開關閥15。由於除此之外皆與圖1相同，故省略其詳細說明。

【0064】

在圖3的構成中，測定值取得模式係將連通閥17設為關閉，第一開關閥16設為開啟。修正值取得模式係將連通閥17設為開啟，第一開關閥16設為關閉。在圖4的構成中，測定值取得模式係將連通閥17設為關閉，第一開關閥15設為開啟。修正值取得模式係將連通閥17設為開啟，第一開關閥15設為關閉。圖3或是圖4的構成與圖1的構成相比，可減少閥的數量。藉此，可降低從閥侵入水中的氧氣量，又，亦可減少閥的維修。

【0065】

回到圖1，說明各閥在以下狀態間切換的時間點：在一般的過氧化氫濃度測定時之狀態，亦即將第一開關閥15設為開啟，第二開關閥16設為開啟，連通閥17設為關閉的狀態(測定值取得模式)，與在將檢體水導入至兩台溶解氧濃度計以

計算修正值時之狀態，亦即將第一開關閥15設為開啟，第二開關閥16設為關閉，連通閥17設為開啟的狀態(修正值取得模式)。

【0066】

首先，從一般的過氧化氫濃度測定之狀態(測定值取得模式)切換成將檢體水導入至兩台溶解氧濃度計以計算修正值之狀態(第一修正值取得模式)時，第二開關閥16從開啟切換成關閉、連通閥17從關閉切換成開的時間點可任意設定，亦可全部同時切換，但較佳係將連通閥17從關閉到開啟的切換完成後，再將第二開關閥16從開啟切換成關閉。這是因為若將第二開關閥16從開啟切換成關閉後，才將連通閥17從關閉切換成開啟，會造成往第二溶解氧濃度計13的流量暫時中斷，而導致到測定值穩定為止需要時間等問題產生。

【0067】

接著，在從將檢體水導入至兩台溶解氧濃度計以計算修正值之狀態(第一修正值取得模式)切換成一般的過氧化氫濃度測定之狀態(測定值取得模式)的情況下，由於與上述相同的理由，故較佳係將第二開關閥16從關閉到開啟的切換完成之後，再將連通閥17從開啟切換成關閉。

【0068】

又，在一般的過氧化氫濃度測定之狀態(測定值取得模式)，與將處理水導入至兩台溶解氧濃度計以計算修正值之狀態(第二修正值取得模式)之間進行切換時，第一開關閥15與連通閥17的切換較佳係與上述相同的時間點。

【0069】

在計算修正值 $\Delta 2$ 時，較佳係將閥切換後擱置特定時間直到測定值穩定之後，而取得某特定時間之測定值的平均值。

【0070】

取得修正值 $\Delta 2$ 的時間點(進行修正值取得步驟的時間點)可任意(定期的或是不定期)設定，但較佳係從每天到每半年之間。每天以上之頻率，可輕易地防止頻繁地切換成取得修正值的模式，並可防止無法輸出過氧化氫濃度的時間變長。又，每半年以下之頻率，可適當設定感測器的校正頻率，而輕易地防止測定值的可靠度變低。在進行修正值取得步驟之期間以外的期間，較佳係繼續進行測定值取得步驟。

【0071】

作為取得修正值 $\Delta 2$ 時之測定對象水，較佳係使用檢體水。此時，由於檢體水中的溶解氧濃度會一直輸出。亦即，在取得修正值 $\Delta 2$ 中，亦可監測溶解氧濃度。

【0072】

又，藉由適當地進行溶解氧濃度計之一般校正(大氣校正及/或零點校正等)，可得到可靠度更高的測定值。

【0073】

在一般的過氧化氫濃度測定時，係藉由式(3)而計算過氧化氫濃度，可藉由取得特定時間之移動平均值而抑制不均一。

【0074】

如圖5所示之過氧化氫濃度測定系統10E，亦可在採集檢體水的配管31設置除氣裝置(除氣機構)21，而對溶解於檢體水中的氧進行除氣處理。作為除氣裝置21，例如，使用膜式除氣裝置等。膜式除氣裝置係在被處理水流至被氣體分離膜所分隔之一室的同時，藉由將另一室減壓，而使被處理水中所含有之氣體透過氣體分離膜轉移至另一室並去除的裝置。作為氣體分離膜，通常係使用將四氟乙烯系、聚矽氧橡膠系等疏水性的高分子膜形成中空絲膜狀等適當形狀者。在檢體水中的溶解氧濃度較高的情況，或大幅變動的情況下，為了以高精度測

定過氧化氫濃度，如此之除氣裝置係實有其效用。此外，除氣裝置21亦可應用於圖2~圖4的構成。

【0075】

雖然除氣處理進行與否亦取決於檢體水中的過氧化氫濃度(測定範圍)，但由於例如純水、超純水系的過氧化氫濃度係在數 $10\mu\text{g/L}$ 以下，故為了降低對照值較佳係將溶解氧濃度除氣(脫氧)至 $100\mu\text{g/L}$ 以下，尤佳為 $10\mu\text{g/L}$ 以下。又，除氣(脫氧)的方法並無特別限定，但就可精簡地進行高度的除氣處理這點，較佳係藉由上述膜式除氣裝置進行處理。此外，在檢體水中的過氧化氫濃度較高的情況或是不需以高精度進行分析的情況，又，在原先檢體水中的溶解氧濃度較低的情況，並非一定要設置除氣裝置。

【0076】

用於以上所述之過氧化氫濃度測定系統的配管，尤其，從導入檢體水之樣本採集點到溶解氧濃度計的配管，較佳係採用氣體透過性低的不鏽鋼或是尼龍等材料。該等材料透氧率低且雜質的溶離少，故為較佳之材料。

【0077】

又，在將不鏽鋼之材料用於過氧化氫濃度測定系統之配管的情況，於配管的分支部或彎曲部，較佳係盡量不使用L型或T型等接頭，而係進行溶接或彎曲加工。其理由為，可輕易地防止大氣中的氧氣透過接頭的接縫或配管大量地溶入檢體水中而導致溶解氧濃度上升之情形，因此，較容易進行精確的測定。

【0078】

在上述實施態樣中，在配管31所採集到之檢體水係分支於檢體水管線及處理水管線進行測定。又，亦可單獨採集檢體水管線用及處理水管線用的檢體水(未圖示)。但是，由於若採集位置大幅偏離，則會有溶解氧濃度等條件不同的疑慮，故較佳係使在一處所採集到之檢體水分支而進行測定。

【0079】

參照圖7並說明以上過氧化氫濃度的測定方法。首先，採集檢體水(圖7的步驟S11)。接著，藉由第一溶解氧濃度測定機構及第二溶解氧濃度測定機構，將檢體水或是藉由過氧化氫分解機構將檢體水加以處理後之處理水的溶解氧濃度加以測定，以取得兩個溶解氧濃度值的差異量亦即修正值(步驟S12)。接著，以第一溶解氧濃度測定機構測定檢體水中的溶解氧濃度，並以第二溶解氧濃度測定機構測定處理水中的溶解氧濃度，以取得兩個溶解氧濃度值的差異量亦即測定值(步驟S13)。最後，從得到之測定值及修正值計算修正後之過氧化氫濃度(步驟S14)。適時地進行步驟12，除此之外的平常時係同時進行步驟S13及步驟S14。亦即，平常時係將連續得到之測定值立即以修正值進行修正，而計算過氧化氫濃度。

【0080】

依以上實施態樣，可連續且高精度地定量檢體水中的過氧化氫。又，由於可將檢體水中之過氧化氫濃度的測定自動化，故可實現特別適用於應盡量避免人為干涉之純水或超純水製造設備的過氧化氫分析系統及過氧化氫分析方法。又，即使在檢體水所含有之溶解氧濃度產生波動(急劇變化)的情況下，其波動亦不會影響到過氧化氫濃度的測定值，而可測定精確的過氧化氫濃度。

實施例**【0081】**

以下，將本發明之具體例作為實施例加以說明。

(實施例1)

將過氧化氫濃度不同之四種條件的檢體水，導入圖5所示之過氧化氫濃度測定系統10E，以測定過氧化氫濃度。

【0082】

在測定各自條件下的過氧化氫濃度之前，先將檢體水同時通水至第一溶解氧濃度計12及第二溶解氧濃度計13雙方一小時，並使用其中後半30分鐘之兩者測定值之差的平均值，計算出用以計算過氧化氫濃度的修正值 $\Delta 2$ 。其後，藉由式(3)計算出過氧化氫濃度。

【0083】

在計算修正值 $\Delta 2$ 後，開始藉由兩台溶解氧濃度計同時測定檢體水及處理水所含有之溶解氧濃度，並將測定值穩定後之三分鐘的平均值設為檢體水之過氧化氫濃度的測定值。又，將上述檢體水中的過氧化氫濃度，以專利文獻3所記載之酚酞比色法加以分析作為參考值。

【0084】

由上述可得到依本發明之檢體水的過氧化氫濃度測定結果(實施例1)，及依酚酞比色法之檢體水的過氧化氫濃度測定結果(參考值)。將結果顯示於表1。將實施例1與參考值的測定結果進行比較，發現所有過氧化氫濃度不同之四種條件的檢體水，差皆在0.5 $\mu\text{g/L}$ 以下。

【0085】

【表1】

	H ₂ O ₂ 濃度($\mu\text{g/L}$)		
條件	實施例 1	參考值	差
1	0.1	0	0.1
2	1.0	0.9	0.1
3	5.5	5.1	0.4
4	10.8	10.8	0

【0086】

(比較例1)

將過氧化氫濃度不同之四種條件的檢體水，導入至圖5所示之過氧化氫濃度測定系統10E，以測定過氧化氫濃度。

【0087】

在測定各自條件下的過氧化氫濃度之前，先進行以下二項校正：藉由將第一溶解氧濃度計12及第二溶解氧濃度計13雙方的感測器曝露於大氣的大氣校正，及藉由使亞硫酸鈉等還原劑過量溶解而將溶解氧濃度去除後之水溶液所進行的零點校正。

【0088】

接著，分別藉由校正後之第一溶解氧濃度計12及第二溶解氧濃度計13，同時測定檢體水及處理水所含有之溶解氧濃度，並使用式(2)從測定得之溶解氧濃度，計算出過氧化氫濃度。

【0089】

開始分別藉由第一溶解氧濃度計12及第二溶解氧濃度計13同時測定檢體水及處理水所含有之溶解氧濃度，並將測定值穩定後之三分鐘的平均值設為檢體水之過氧化氫濃度的測定值。又，將上述檢體水中的過氧化氫濃度，以專利文獻3所記載的酚酞比色法加以分析。

【0090】

由上述可得到「在不應用本發明之情況下，僅將兩台溶解氧濃度計進行一般的二項校正，就進行檢體水之過氧化氫濃度的測定後的結果(比較例1)」，及依專利文獻3所記載之酚酞比色法之檢體水的過氧化氫濃度測定結果(參考值)。將結果顯示於表2。

【0091】

【表2】

條件	H ₂ O ₂ 濃度(μg/L)		
	比較例 1	參考值	差
1	-0.8	0	0.8
2	0.2	0.9	0.7
3	4.5	5.1	0.6
4	10.1	10.8	0.7

【0092】

將比較例1與參考值的測定結果進行比較，確認到所有過氧化氫濃度不同之四種條件的檢體水，差皆在0.5μg/L以上。又，由於未考量修正值Δ2，故在條件1中，亦確認到比較例1的測定結果顯示為負值的錯誤。

【0093】

(實施例2)

將含有過氧化氫之超純水作為檢體水導入至圖5所示之過氧化氫濃度測定系統10E，以測定過氧化氫濃度。在測定過氧化氫濃度之前，先將檢體水同時通水至第一溶解氧濃度計12及第二溶解氧濃度計13雙方一小時，並使用其中後半30分鐘之兩者測定值之差的平均值，計算出用以計算過氧化氫濃度的修正值Δ2。其後，藉由式(3)計算出過氧化氫濃度。將以上的結果顯示於圖6。

【0094】

由圖6可明瞭，由於第一溶解氧濃度計12一直測定檢體水的溶解氧濃度，故檢體水的溶解氧濃度(圖6的破線)不會中斷，而可連續地測定(監測)。

【符號說明】

【0095】

- 1 水處理製程
- 10A~10E 過氧化氫濃度測定系統

- 11 過氧化氫分解裝置(過氧化氫分解機構)
- 12 第一溶解氧濃度計(第一溶解氧濃度測定機構)
- 13 第二溶解氧濃度計(第二溶解氧濃度測定機構)
- 14 運算部(運算機構)
- 15 第一開關閥
- 16 第二開關閥(或是第一開關閥)
- 17 連通閥
- 18、19 流量穩定化裝置(流量穩定化機構)
- 20 條件調整部
- 21 除氣裝置(除氣機構)
- 25 閥控制裝置(閥控制機構)
- 31 檢體水採集用配管(檢體水採集機構)
- 32 第一配管
- 34、39 下游配管
- 36 配管
- 38 第二配管
- 41 連通配管
- S11~S14 步驟

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種過氧化氫濃度測定方法，係將從水處理製程之既定位置採集到之檢體水中的過氧化氫濃度加以測定的方法，包含以下步驟：

採集步驟，採集檢體水；

修正值取得步驟，藉由第一溶解氧濃度測定機構及第二溶解氧濃度測定機構，將該檢體水或是藉由過氧化氫分解機構處理該檢體水後之處理水的溶解氧濃度加以測定，以取得兩個溶解氧濃度值的差異量亦即修正值；

測定值取得步驟，藉由該第一溶解氧濃度測定機構測定該檢體水中的溶解氧濃度，並藉由該第二溶解氧濃度測定機構測定該處理水中的溶解氧濃度，以取得兩個溶解氧濃度值的差異量亦即測定值；及

運算步驟，從在該測定值取得步驟所得到之該測定值，及在該修正值取得步驟所得到之該修正值，計算修正後之過氧化氫濃度。

【第2項】

如請求項第1項所述之過氧化氫濃度測定方法，其中，

該修正值取得步驟係藉由該第一溶解氧濃度測定機構及該第二溶解氧濃度測定機構，測定該檢體水的溶解氧濃度。

【第3項】

如請求項第1或2項所述之過氧化氫濃度測定方法，其中，

若將在該測定值取得步驟所得到之該測定值設為 $\Delta 1$ ，並將在該修正值取得步驟所得到之該修正值設為 $\Delta 2$ ，該運算步驟中，係藉由下式計算過氧化氫濃度： $(\Delta 1 - \Delta 2) \times (68/32)$ 。

【第4項】

如請求項第1或2項所述之過氧化氫濃度測定方法，其中，

第 1 頁，共 4 頁(發明申請專利範圍)

該採集步驟包含將採集到之檢體水除氣的步驟。

【第5項】

一種過氧化氫濃度測定系統，將從水處理製程之既定位置所採集到之檢體水中的過氧化氫濃度加以測定，包含：

檢體水採集機構，採集該檢體水；

第一路徑，將採集到之該檢體水經由第一配管導入至第一溶解氧濃度測定機構，以測定溶解氧濃度；

第二路徑，將採集到之該檢體水導入至過氧化氫分解機構，並將已進行過氧化氫分解處理之處理水經由第二配管導入至第二溶解氧濃度測定機構，以測定溶解氧濃度；

連通配管，連通該第一配管及該第二配管；

第一開關閥，配置於在該第一配管及該第二配管中的至少任一配管之比與該連通配管之分支位置更上游側；

連通閥，配置於該連通配管；

閥控制機構，進行該第一開關閥及該連通閥的開關控制；及

運算機構，係從由該第一溶解氧濃度測定機構所測定得之該檢體水的溶解氧濃度值與由該第二溶解氧濃度測定機構所測定得之該處理水的溶解氧濃度值的差異量亦即測定值、及由該第一及第二溶解氧濃度測定機構所測定得之該檢體水或是該處理水的溶解氧濃度值的差異量亦即修正值，來計算修正後之過氧化氫濃度。

【第6項】

如請求項第5項所述之過氧化氫濃度測定系統，其中，

在該第一配管或是該第二配管設置該第一開關閥；

該閥控制機構可進行控制以採行以下模式：

第 2 頁，共 4 頁(發明申請專利範圍)

測定值取得模式，將該連通閥關閉，並將該第一開關閥開啟；及

修正值取得模式，將該連通閥開啟，並將該第一開關閥關閉；

該運算機構係從在該測定值取得模式中由該第一及第二溶解氧濃度測定機構所測定得之溶解氧濃度值的差異量亦即該測定值、及在該修正值取得模式中由該第一及第二溶解氧濃度測定機構所測定得之溶解氧濃度值的差異量亦即該修正值，來計算修正後之過氧化氫濃度。

【第7項】

如請求項第5項所述之過氧化氫濃度測定系統，其中，

在該第一配管設置第一開關閥，在該第二配管設置第二開關閥；

該閥控制機構亦可控制該第二開關閥，並進行控制以採行以下模式：

測定值取得模式，將該連通閥關閉，並將該第一開關閥及該第二開關閥均開啟；及

修正值取得模式，將該連通閥開啟，並將該第一開關閥與該第二開關閥中的一者開啟，另一者關閉；

該運算機構係從在該測定值取得模式中由該第一及第二溶解氧濃度測定機構所測定得之溶解氧濃度值的差異量亦即該測定值、及在該修正值取得模式中由該第一及第二溶解氧濃度測定機構所測定得之溶解氧濃度值的差異量亦即該修正值，來計算修正後之過氧化氫濃度。

【第8項】

如請求項第6或7項所述之過氧化氫濃度測定系統，其中，

若將在該測定值取得模式中所測定得之該測定值設為 $\Delta 1$ ，且將在該修正值取得模式中所取得之該修正值設為 $\Delta 2$ ，將該運算機構係藉由下式計算該檢體水中的過氧化氫濃度： $(\Delta 1 - \Delta 2) \times (68/32)$ 。

【第9項】

如請求項第5至7項中任一項所述之過氧化氫濃度測定系統，其中，

該過氧化氫分解機構為充填有使鉑族金屬載持於載體而得之鉑族金屬觸媒的管柱。

【第10項】

如請求項第9項所述之過氧化氫濃度測定系統，其中，

在該第一配管之比該第一配管與該連通配管之分支部分更上游側，設置僅充填有該載體的管柱。

【第11項】

如請求項第5至7項中任一項所述之過氧化氫濃度測定系統，其中，

在該第一溶解氧濃度測定機構及該第二溶解氧濃度測定機構的下游，分別設置流量穩定化機構。

【第12項】

如請求項第5至7項中任一項所述之過氧化氫濃度測定系統，其中，

該檢體水採集機構包含除氣裝置。

【發明圖式】

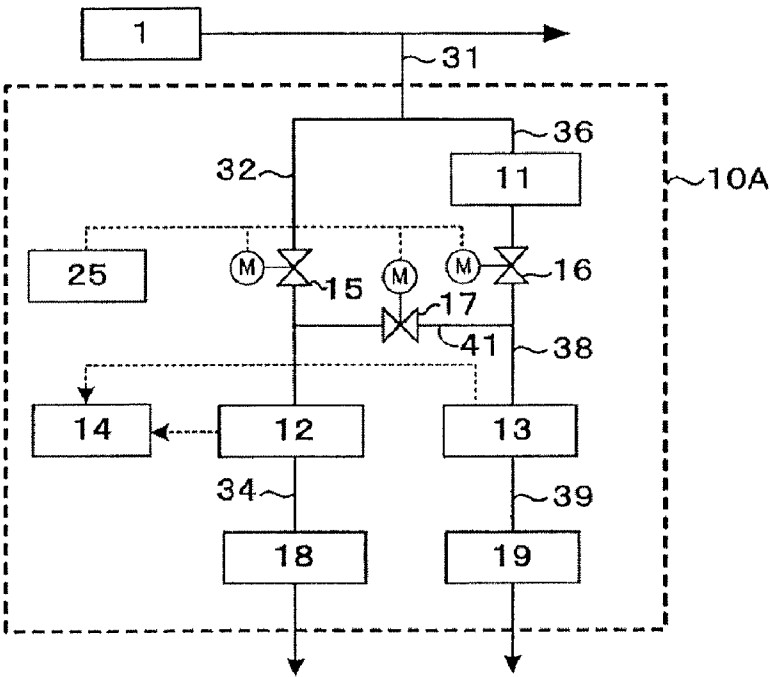


圖 1

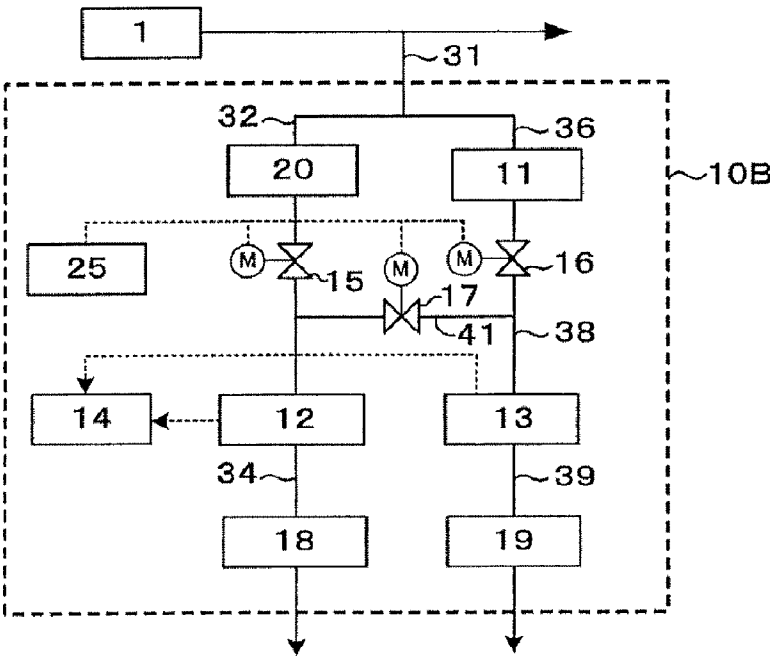


圖 2

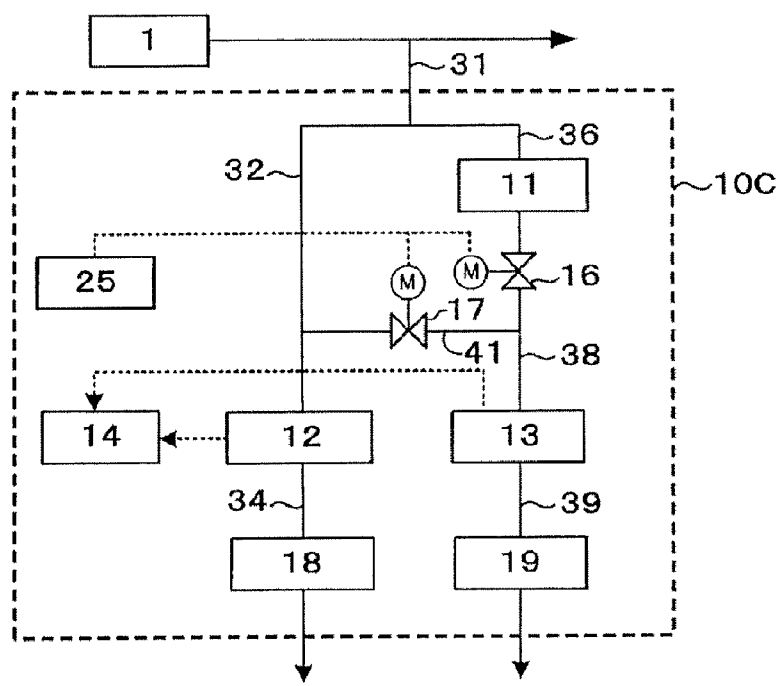


圖 3

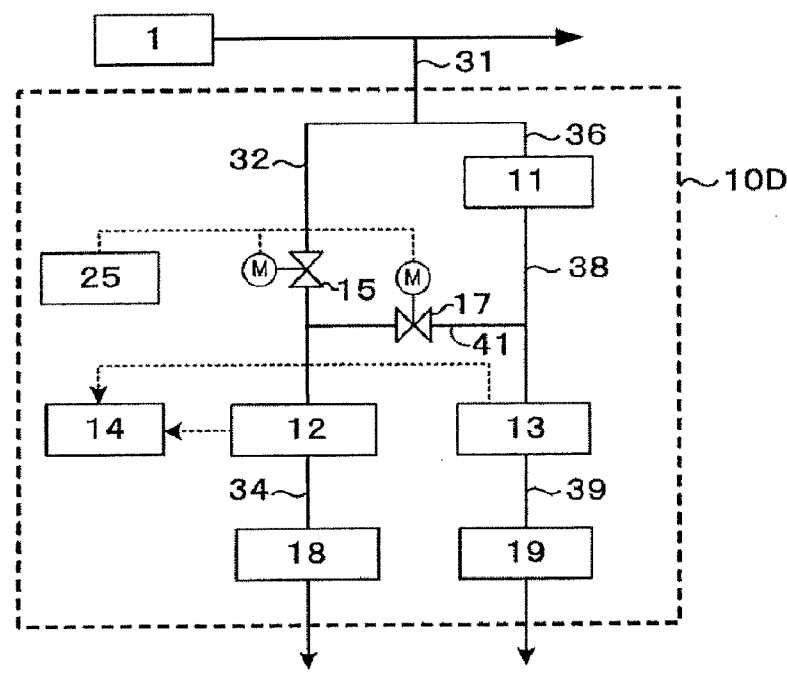


圖 4

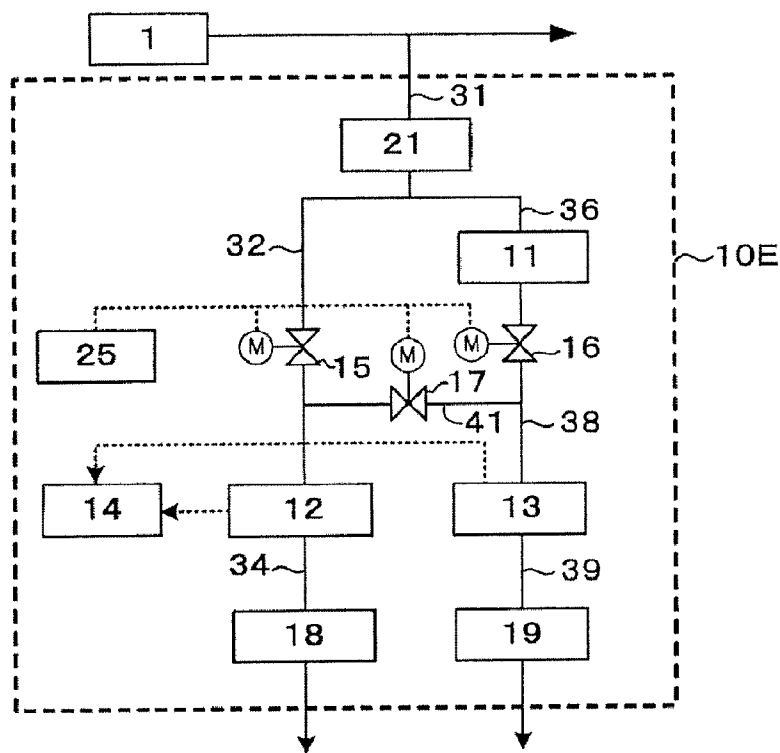


圖 5

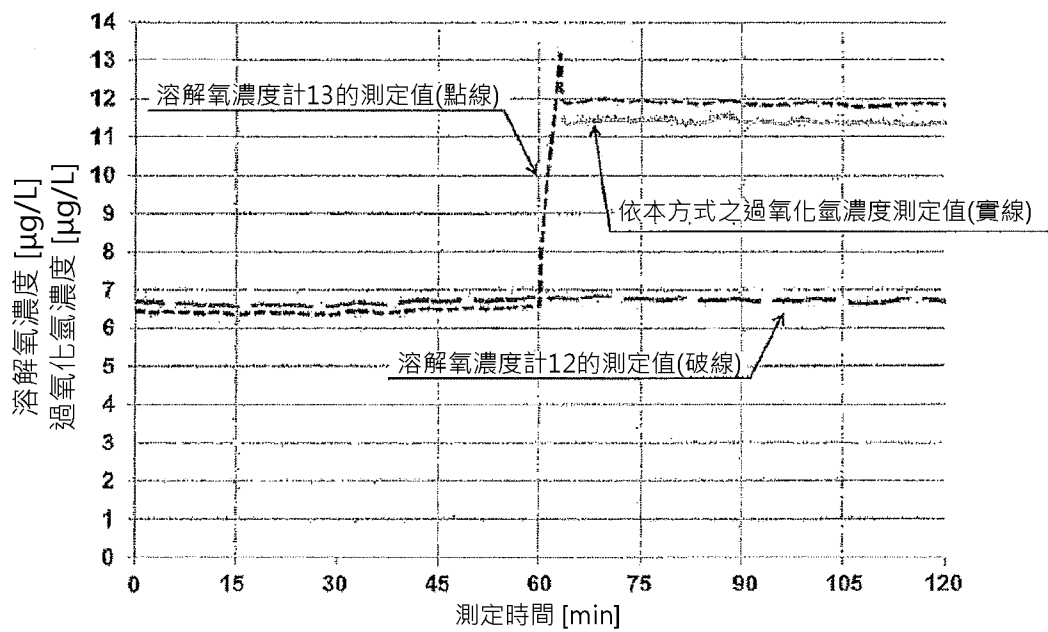


圖 6

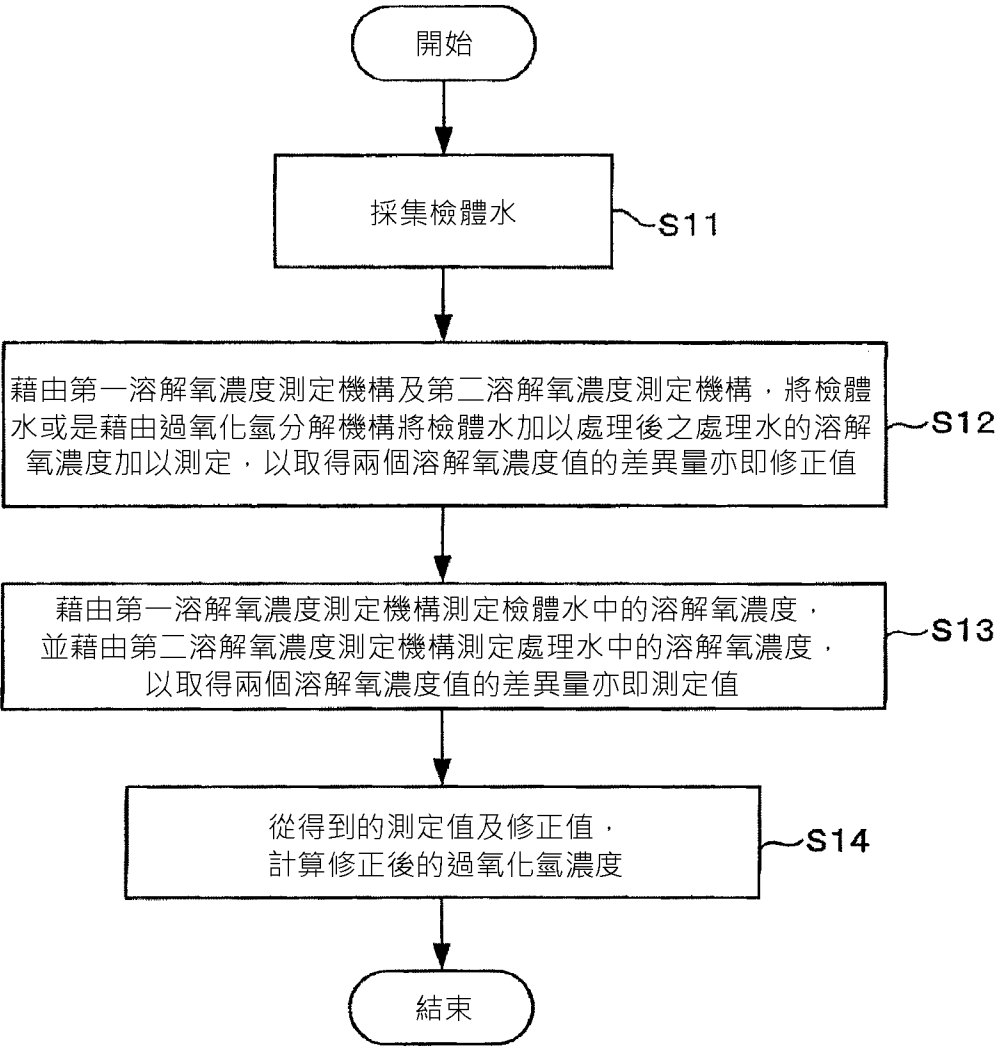


圖 7

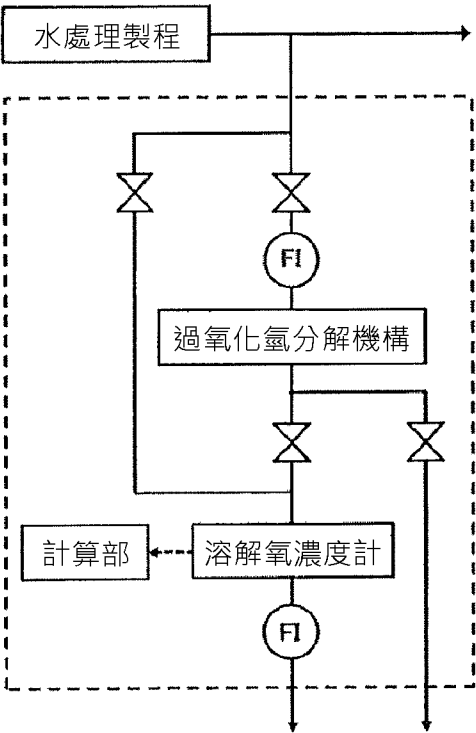


圖 8

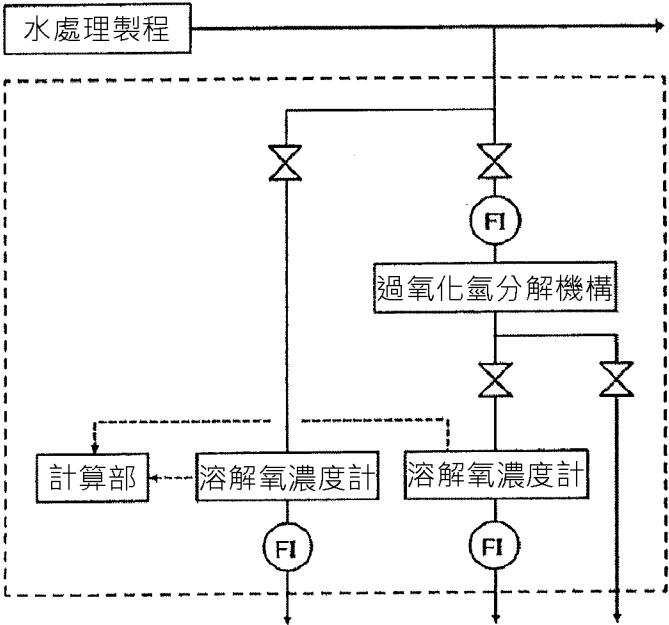


圖 9