〈論 文〉

連続流れコロイド滴定法によるカチオン性高分子凝集剤の定量

五十嵐 千 秋*

Measurement of Cationic Polyelectrolyte Concentration
by Continuous Flow Colloid Titration

Chiaki IGARASHI*

* Ebara Research Co., Ltd., 4-2-1 Honfujisawa, Fujisawa, 251 Japan

Abstract

Studies were made in which a continuous flow analysis was applied in colloid titration to measure cationic polyelectrolytes. For establishing the dosage at the end point of titration, a dual-frequency photometric cell was used. Effects caused by dissolved salinity and turbidity were also investigated. Results obtained were as follows.

- 1) It was possible to use the colloid titration end point as the set value, wherein a constant-fold value of the difference in the transmitted light intensity just before adding the titrant is defined as the titration end point, and whereby the transition reaction of a toluidine blue indicator is detected through the difference in the transmitted light intensity at each frequency subject to measurement.
- 2) It was possible to measure samples whose ionic strength was less than approximately 0.04 as they were not diluted, provided that the said constant was 0.8 and that the titration end point was defined as the region where the transition reaction of the indicator began.
- 3) The effect of turbidity on this measurement method could be neglected, provided that the turbidity of samples were below approximately 150 units.
- 4) The continuous flow analysis testing system were determined to have favorable responsibility and accuracy within a range of $0 \sim 0.1 \text{ meq} \cdot \text{l}^{-1}$.

Key words: cationic polyelectrolyte, continuous flow, colloid titration, ionic strength, turbidity

1. 緒 言

著者らは、カチオン性高分子凝集剤（以下ポリマと略す）を用いる有機性汚泥の凝集脱水操作において、ポリマが脱水汚液中に残留し始める添加率近傍で凝集汚泥の脱水性が最良となることを明らかにし¹⁾、ベルトプレス型脱水機の新適薬注射制御指標として、残留ポリマ濃度を用いる可能性を指摘した²⁾。汚泥の脱水汚液中に残留する $0 \sim 0.1 \text{ meq} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度のポリマ濃度

を測定できる、簡易な分析計の開発が期待されている。

ポリマ濃度の測定方法は、混濁試料に適用可能で測定精度が良く、しかも手法が簡便で複雑な装置を必要としない点で、トルイジンブル指示薬を用いるコロイド滴定法が最も実用的と考えられる³⁾。この方法の問題点は、指示薬の変色反応に及ぼす溶存塩類および濁度成分の妨害^{4),7)}にある。著者は前報³⁾で、二波長測光法をコロイド滴定に適用した結果を報告した。測定波長の選定は以下の理由で650nm および700nm とした。す

* ㈱荏原総合研究所 〒251 神奈川県藤沢市本藤沢4-2-1

なわち、(1)トルイジンブル指示薬の青から赤紫への変色にともなって、650nmの吸光極大が減少し520nm近傍に吸光極大が現れるが、520nm近傍の吸光ピークはさほど大きくないこと、(2)汚泥処理で取り扱う試料は着色成分および濁度成分を含み、その影響が短波長側で大きく現れること、(3)700nm付近では指示薬の吸収ピークが現れず、バックグラウンドとして利用できること等である。この分析方法は、汚泥分離液の色度および濁度あるいは光源の光量変動や滴定セルの汚れ等による妨害を受けにくく、汚泥分離液中のポリマ濃度を精度良く測定できる。

汚泥処理プロセスに用いる分析計は、汚泥性状等の急激な変動に対処するために連続的に出力する方式が望ましく、その構造は簡単なほどよい。したがって残留ポリマ濃度の測定装置はバッチ式より連続式が好ましく、試料の希釈操作も省略できることが望ましい。

連続式の滴定分析計の実用例には、連続流れ方式のpH滴定法を用いるアルカリ度計がある⁵⁾。連続流れ分析では、滴定終点の状態にあるか否かを判断するために滴定終点を設定する必要があるが、従来からコロイド滴定に用いられてきた終点の決定方法(図示法、微分法など)では、滴定終点を設定することが困難である。

本研究では、はじめに前報³⁾の二波長測光セルを用いて、滴定終点を設定値とする方法をバッチ測定によって検討し、溶存塩類および濁度の影響を明らかにした。ついで、連続流れ分析計を試作して本法の有効性を確認した。

2. 実験装置および実験方法

2.1 バッチ測定による滴定終点決定法に関する実験

実験装置および実験方法はおおむね前報³⁾と同様である。以下にその概要を示す。

2.1.1 装置

トルイジンブル指示薬の変色反応を計測する測光セルとして、内径25mm高さ100mmの硬質ガラス製比色管を用い、その外周部に光源および受光素子を相対して設けた。光源としてタングステンランプを、受光素子として干渉フィルタつきフォトダイオード(浜松ホトニクス製S2684)を2個垂直に配置した。干渉フィルターの中心吸収波長は、前述した理由から、バックグラウンド波長に700nm、指示薬の吸収波長に650nmを用いた。前者のフォトダイオードはセルおよび濁度成分による透過光量の変化を測定し、後者のフォトダイオードはそれらの他に指示薬による透過光量の変化も併せて測定する。したがって両者の出力差が指示薬による光の吸収に相関する。なお、フォトダイオード出

力の増幅は市販のオペアンプを用いた自作回路によって行った。実験中は増幅率を固定して測定し、透過光量を増幅後の電圧(V)で表示した。

2.1.2 試薬および試料

指示薬としてトルイジンブル(以下TBと略す)0.1%溶液、滴定剤としてN/400ポリビニル硫酸カリウム溶液(以下PVSKと略す、いずれも和光純薬工業(株)製)を用いた。

ポリマとして汚泥の脱水操作に多用されるジメチルアミノエチルメタクリレートのホモポリマ(荏原インフィルコ(株)製エバグロースC104G、以下C-1とよぶ)およびそれとアクリルアミドの共重合物(同エバグロースC123, C164, 以下C-2, C-3とよぶ)を用いた。化学構造および荷電密度の異なるポリマとして、ポリジメチルアリルアンモニウムクロライド(Calgon社製Catfloc、以下C-4とよぶ)およびメチルグリコールキトサン(和光純薬工業(株)製、以下C-5とよぶ)を用いた。Table 1にカチオンポリマの性状を示す。

モデル試料として、前報³⁾と同様に、塩類標準液および標準濁質の添加量を変えて調製した、イオン強度および濁度の異なる試料を用いた。

溶存塩類の影響はシュルツハーディ則に従うことが知られており、溶存塩類の濃度指標としてイオン強度 I ($I=0.5 \cdot \sum m_i \cdot Z_i^2$, ここで m_i は各イオン種のモル濃度、 Z_i はその価数)を用いれば溶存塩類の影響をマクロに把握できる⁶⁾。各地の下水処理場等から採取した汚泥の溶存塩類濃度を測定し、代表的な陰イオン種とし

Table 1 Properties of cationic polyelectrolyte

Structure* ¹	Molar ratio* ²			Charge density		Int. vis.* ³	Mol. wt.* ⁴
	X	Y	Z	[meq·g ⁻¹] pH4	[meq·g ⁻¹] pH10		
C-1 DAM	0	0	100	4.8	4.7	5.9	230
C-2 D/A	73	7	20	2.4	1.8	9.4	470
C-3 D/A	89	10	1	1.2	0.2	10.2	530
C-4 ALY	—	—	—	4.4	4.4	—	—
C-5 MGCh	—	—	—	2.7	2.6	—	—

*¹ DAM Quaternized poly dimethylamino-ethylmethacrylate

D/A Copolymer of DAM and acrylamide

ALY Poly dimethyldiallylammonium chloride

MGCh Methylglycohlchytosan

*² Molar ratio of acrylamide(X), dimethylamino-ethylmethacrylate(Y) and DAM(Z)

*³ Intrinsic viscosity

*⁴ Calculated by the equation⁴⁾

[Int. vis.]= $3.73 \times 10^{-4} \times [\text{Molecular weight}]^{0.66}$

て Cl^- , ort-P , SO_4^{2-} を、陽イオン種として NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} を選んだ。また代表的なモル比は上記陰イオンで 1 : 0.8 : 0.1, 陽イオンで 1 : 0.3 : 0.06 であった。各イオンの割合が上記結果に類似するように、試薬のリン酸 3 アンモニウム、硫酸アンモニウム、塩化ナトリウムおよび塩化カルシウムをモル比で 3 : 0.5 : 5 : 0.5 に溶解して塩類標準液とした。また各汚泥の溶存塩類濃度はイオン強度で約 0.01~0.06 の範囲にあったので、滴定実験における溶存塩類濃度の調整範囲をイオン強度で 0~0.06 とした。標準濁質として、沈降製炭酸カルシウム (和光純薬工業㈱製) を用いた。本試料は表面電荷が正でカチオンポリマと反応しないため、濁質とポリマの共存試料を任意の濃度で調整できる。濃度 1% に調整した懸濁液を用いた。汚泥の脱水汙液の濁度²⁾を参照して、実験範囲を 0~150 度とした。

汚泥脱水汙液は、Table 2 に示した物理化学的性状を持つ下水汚泥を用いて調製した。すなわち汚泥に所定量のポリマ溶液を添加し、緩やかに攪拌して凝集させた後、2 分間重力濾過して汙液を得る。この汙液を 1200G で 10 分間遠心分離して得た上澄液を試料とした。

2.1.3 滴定手順

モデル試料を用いる実験では、調整後に所定濃度となるようにポリマ溶液、塩類標準液および標準濁質を測光セル内に採取し、純水を加えて総量を 35ml とした。汚泥の脱水汙液を用いる実験では、試料 35ml を無希釈のままセル内に採取した。ついで TB 溶液を 0.2 ml 添加して PVS-K 溶液によって滴定し、700nm における透過光量 (以下 I_{700} と表す)、650nm における透過光量 (以下 I_{650} と表す) および両者の差 ($I_{700} - I_{650}$, 以下 dI と表す) を測定した。

2.1.4 滴定終点の決定方法

上記出力から滴定終点を求める方法として、Fig. 1

に示す 5 種類の方式を検討した。Fig. 1 上段に、出力として I_{650} を用いる場合を示した。方式 1 は I_{650} が所定の値 x となった時を、方式 2 は I_{650} が滴定剤を添加していない時の出力 I_{650}^0 から y だけ増大した時を、それぞれ滴定終点とする。Fig. 1 下段に、出力として dI を用いる場合を示した。方式 3 は dI が所定の値 x となった時を、方式 4 は dI が滴定剤を添加しない時の出力 (以下 dI^0 と表す) より y だけ低下した時を、方式 5 は dI が dI^0 の z 倍となった時をそれぞれ滴定終点とする。従来法による滴定終点として、 dI の変化量を二等分割する点を用いた。

2.2 試作連続流れ分析計に関する実験

Fig. 2 に装置構成を示す。指示薬セル、滴定セル、試

Fig. 1 Methods of determining titration end point

Table 2 Properties of sludges

Sludge	pH	TS	VTS	C_c^{*1}	CST^{*2}
	[—]	[g·l ⁻¹]	[g·l ⁻¹]	[meq·l ⁻¹]	[s]
A activated	6.89	18.4	14.6	-0.08	950
B digested	7.80	39.0	18.1	-1.10	2630
C combined ^{*3}	6.11	21.3	12.2	-0.64	1850
D digested	7.40	14.9	10.3	-1.79	10235

^{*1} Colloidal charge of separated water by centrifuging (1200G, 10min)

^{*2} Capillary suction time

^{*3} Raw primarily sludge and anaerobic digested sludge

Fig. 2 Measurement flow of continuous flow colloid titration testing system

料ポンプ P_s , 指示薬ポンプ P_i , 滴定剤ポンプ P_t , 配管およびコンピュータからなる。指示薬セルは内径25 mm, 高さ25mmの硬質ガラス管で, 底部には試料流入口および指示薬流入口, 上部には試料排出口がある。また底部には, 外部のマグネチックスターにより回転する回転子がある。セル外部には前節同様の光源および受光素子 D_i が設置され, 指示薬による呈色状況を検知する。滴定セルの形状は指示薬セルと同様で, 外部の光源および受光素子 D_i により指示薬の変色状況を検知する。配管には内径3 mmの軟質塩ビ管を用いた。試料ポンプとしてしごきポンプ(東京理科機械㈱製 RP-5 型, 吐出量 $17 \sim 83 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), 指示薬ポンプおよび滴定剤ポンプとしてギヤポンプ(中央理化学工業㈱製 P25-361型, 吐出量 $0.25 \sim 6.0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)を用いた。

用いる試薬は2.1.2と同様とした。

滴定終点の設定方法は, 後に示すバッチ測定による実験結果を参照して方式5とした。試料流量 Q_s ($50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), 指示薬流量 Q_i ($3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)を一定とし, 滴定セルの受光素子 D_i の dI 出力が指示薬セルの受光素子 D_i の dI 出力の0.8倍となるように, 外部に設けたコンピュータによって滴定剤流量 Q_t を制御した。

Fig. 3 Effects of ionic strength on the relation between each intensity (I_{700} , I_{650} , dI) and amount of titrant

各々の流量を(1)式に代入して, 試料のポリマ濃度 C_p ($\text{meq} \cdot \text{l}^{-1}$)を計算した。

$$C_p = k \cdot \frac{Q_t^* - Q_t^0}{Q_s} \quad (1)$$

ここで, Q_t^* および Q_t^0 はそれぞれ試料およびブランク(純水)の滴定終点における滴定剤流量, k は滴定剤の濃度およびファクタを含む定数である。(1)式の $Q_t^* - Q_t^0$ は試料中の陽電荷を中和するのに必要な滴定剤の流量を示す。言いかえると(1)式は, バッチ測定で用いるコロイド荷電演算式中の, 試料採取量および滴定剤添加量を, 単位時間当たりの量すなわち流量に置き換えたものである。

3. 実験結果および考察

3.1 バッチ測定による滴定終点決定法の検討

3.1.1 溶存塩類および濁度の影響

指示薬の変色反応に及ぼす溶存塩類濃度の影響を検討した。Fig. 3に I_{700} , I_{650} および dI と滴定剤添加量の関係に及ぼすイオン強度の影響を示す。 I_{700} は滴定剤添加量の増加にかかわらずほぼ一定であった。 I_{650} は滴定終点近傍で滴定剤添加量の増加につれて大きく増大したが, イオン強度が高い試料ほど終点近傍における曲線の勾配が緩やかになり, 変化量が減少した。 dI は変化の方向が反対ではあるが I_{650} と同様の影響を受けた。以上の結果より, イオン強度の大きな試料ほど滴定終点近傍における変色反応が不明瞭になること, 溶存塩類の影響は変色の始まる領域より終わる領域で大きいことが認められた。したがって, 滴定終点の設定値を変色の始まる領域に存在するように決定できれば, 溶存塩類による妨害を受けにくい滴定終点となる。

Fig. 4 Effect of ionic strength on titration ratio

Fig. 5 Effect of turbidity on titration ratio

2.1.4で述べた各方式の定数 x , y , z を経験的に決定して、滴定終点を指示薬の変色初期に定義した。

Fig. 4 に滴定比すなわち塩類濃度ゼロの試料の滴定終点における滴定剤添加量と、所定の塩類濃度を持つ試料の滴定終点における滴定剤添加量の比に及ぼすイオン強度の影響を示す。図中に示した定数を用いると各方式ともイオン強度の影響を受けにくく、変動幅は従来法と同程度 (約 $\pm 5\%$) であった。

ポリマの荷電密度が低下するにつれ、イオン強度の影響が若干増大した。その変動幅は C-2 では $+5 \sim 10\%$ となり C-3 ではさらに増大したが、方式 5 の定数 z を 0.9 に設定すると C-3 でも変動幅を $\pm 10\%$ 程度に抑えられた。

Fig. 5 に滴定比に及ぼす濁度の影響を示す。方式 1 および 3 は濁度による影響が大きかった。とくに方式 3 では、濁度による透過光出力の低下が著しいため、設定値を満足する値がほとんど得られなかった。方式 2, 4 および 5 は濁度による影響が少なく、妨害の程度は前報³⁾に示した従来法の場合とほぼ同等 ($\pm 5\%$) であった。これらの傾向は、他のポリマにおいてもほぼ同様であった。

3.1.2 最適な滴定終点決定方法

以上の結果より、連続流れ分析計に用いる滴定終点の設定方式は、方式 2, 4 および 5 が好ましいといえる。しかし方式 2 および 4 は設定値の中に絶対値を含むので、セル汚染、ランプ光量あるいは指示薬添加量などの変動に弱い欠点がある。したがって、上記変動

Fig. 6 Relation between amount of titrant of non-diluted sample at titration end points and colloidal charge of diluted sample by conventional method

による妨害を最小限に抑えられる方式 5 が最適と考えられる。

3.1.3 汚泥の脱水汚液の無希釈測定

Fig. 6 に方式 5 を用いて汚泥脱水汚液を希釈せずに測定した場合の滴定終点の滴定剤添加量 (以下 V_t^*) と、希釈して従来法により求めたコロイド荷電量の関係を示す。図中の直線はコロイド荷電量より計算した V_t^* であり、その $\pm 10\%$ の変動幅を細線で示した。イオン強度が 0.04 程度以下の試料の測定値は、 $\pm 10\%$ の変動幅内に入った。

ポリマの荷電密度が低下すると V_t^* とコロイド荷電量の相関性が悪化し、C-3 では希釈せずに分析することは困難であった。

以上の結果は、前節に示したモデル試料における測定結果とほぼ同様であった。

本実験結果より、脱水操作に荷電密度の高いポリマあるいは中程度のポリマを用いる場合には、脱水汚液を無希釈で分析できることがわかる。荷電密度の低いポリマを用いる場合には、本法の利用を避けたほうが好ましい。

3.2 試作連続流れ分析計の測定結果

Fig. 7 に試作連続流れ分析計から出力されたポリマ濃度 C_p とポリマの溶解重量濃度 W_p の関係を示す。両

Fig. 7 Relation between polyelectrolyte weight concentration W_p and analytical concentration C_p by continuous flow analysis testing system

者の相関性は良好であり、 C_p の値は W_p から計算して求めた値とよく一致した。

Fig. 8に試料を変更した直後の滴定剤流量 Q_t の経時変化を示す。試料を切り替えて50秒後に滴定剤ポンプ流量が変化しはじめ、70秒後には一定値となった。図にはポリマ濃度が増大する場合を示したが、低下する場合も同様であった。試作分析計の配管、セル内の容量は約50mlであり、押し出し流れとして計算した滞留時間は約60秒である。図の結果は、本分析計の流れがほぼ押し出し流れ状態にあることを示している。セル、配管を小型化すればさらに時間遅れの少ない連続流れ分析が可能と考えられる。

4. 結 言

コロイド滴定法を連続流れ分析化してカチオン性有機高分子凝集剤を定量するために、試作二波長測光セルを用いてバッチ測定により、滴定終点を設定する方法を検討した。モデル試料および汚泥の脱水母液を用いて、溶存塩類および濁度等の影響を調査した。ついで、連続流れ分析計を試作して以下の知見を得た。

1) 各測定波長における透過光出力の差を用いてトリンブル指示薬の変色反応を検知し、滴定剤の添加直前の透過光出力の差を定数倍した値を滴定終点とすれば、コロイド滴定の滴定終点をあらかじめ設定することができる。

2) 該定数を0.8として、指示薬の変色反応が始まる領域に滴定終点を定義すると、イオン強度が約0.04以下の試料は無希釈で測定可能である。荷電密度の低いポ

Fig. 8 Metachronic change in flow rate of titrant in continuous flow analysis testing system

リマでは精度が悪化するので、本法の適用は好ましくない。

3) 本法に及ぼす濁度の影響は、約150度以下の試料では無視できる。

4) 上記のように設定値化した滴定終点を用いる試作連続流れ分析計は、0～0.1 meq · l⁻¹の範囲で応答性および精度が良好である。

なお本研究成果の一部である滴定終点の設定方法を利用して、電気回路を大幅に簡素化したバッチ式の全自動滴定装置を開発し、実用化試験を行った。本機の性能は良好で実用性も十分であったが、その詳細については後報する予定である。また現在、汚泥性状の変動が激しい下水処理場むけに、連続流れ分析装置を検中である。

5. 謝 辞

Catflocを御供与いただくとともに、貴重なご意見を賜りました岡山理科大学・桐栄恭二教授に感謝いたします。

(原稿受理 1990年9月5日)

Nomenclature

C_p : Polyelectrolyte concentration by continuous flow analysis	[meq · l ⁻¹]
I_{650} : Transmitted light intensity at 650 nm	[V]
I_{700} : Transmitted light intensity at 700 nm	[V]
dI : Difference between I_{650} and I_{700}	[V]
V_t : Amount of titrant	[ml]

V_t^* : Amount of titrant at titration end point [mL]
 W_p : Polyelectrolyte weight concentration [mg·l⁻¹]
 Q_t : Flow rate of titrant [mL·min⁻¹]
 Q_t^* : Flow rate of titrant at titration end point [mL·min⁻¹]

引用文献

- 1) 五十嵐千秋, 佐藤広昭, 鈴木英友 (1986) し尿処理汚泥の有機高分子凝集剤処理における凝集剤の吸着と凝集汚泥の脱水性, 化学工学論文集, **12**, 694-700.
- 2) 五十嵐千秋, 郷田昭一, 衛藤正徳, 鈴木英友 (1987) 下水汚泥のベルトプレス脱水操作におけるカチオン性有機高分子凝集剤添加率の制御指標の検討, 化学工学論文集, **13**, 392-398.
- 3) 五十嵐千秋 (1988) コロイド滴定法によるカチオン性有機高分子凝集剤の定量に及ぼす溶存塩類及び濁度の影響, 水質汚濁研究, **11**, 774-782.
- 4) 岩倉義雄 (1962) 高分子物質の化学構造と物理的性質, 高分子, **11**, 961-1065.
- 5) 玉手徳太郎, 高橋昭, 松前鼎一 (1978) 水質管理計器の概要, 水道協会雑誌, **523**, 84-112.
- 6) 田中浩雄 (1983) コロイド滴定におよぼす塩類の影響, 紙パルプ技術協会誌, **37**, 939-948.
- 7) 田中浩雄 (1983) コロイド滴定における塩類の影響の除去法, 紙パルプ技術協会誌, **37**, 1005-1010.
- 8) 桐柴恭二, 河田清 (1972) コロイド滴定試剤の検討, 分析化学, **21**, 1510-1515.

論文要旨

連続流れコロイド滴定法によるカチオン性高分子凝集剤の定量

五十嵐千秋*

* ㈱荏原総合研究所

〈水質汚濁研究 Vol. 14 No. 1(1991) pp.31~37〉

コロイド滴定法を連続流れ分析化してカチオン性有機高分子凝集剤を定量するために、二波長測光セルを用いて滴定終点を設定する方法を検討した。溶存塩類および濁度等の影響を調査し、連続流れ分析計を試作して以下の知見を得た。

- 1) 各測定波長における透過光出力の差を用いてトルイジンブル指示薬の変色反応を検知し、滴定剤の添加直前の透過光出力の差を定数倍した値を滴定終点とすれば、滴定終点をあらかじめ設定することができる。
- 2) 該定数を0.8として、指示薬の変色反応が始まる領域に滴定終点を定義すると、イオン強度が約0.04以下の試料は無希釈で測定可能である。
- 3) 本法に及ぼす濁度の影響は、約150度以下の試料では無視できる。
- 4) 試作連続流れ分析計は、 $0 \sim 0.1 \text{ meq} \cdot \text{l}^{-1}$ の範囲で応答性および精度が良好である。

多変量分析による琴湖江の水質評価

朴 永圭* 李 哲熙* 鄭 輝洙* 李 淳和*

* 韓国嶺南大学環境工学科

〈水質汚濁研究 Vol. 14 No. 1(1991) pp.38~46〉

各種産業の発達と人口の都市集中化によって非常に汚染されている河川の水質を総合的に解析するため、調査回数を変数とした多変量分析と、6回の調査結果を平均した水質特性値を利用して、調査地点別の多変量分析を総合的に評価し、水質特性値および汚染負荷に対する流量との関係を多変量分析による因子得点と比較した。その結果、調査回数別の傾向がほとんど一致することから、季節的に水質が同質性を表していることが認められた。

また、第三主成分までの累積寄与率が97.8%の高い値を示し、第一主成分には水温を除外した14種の水質特性の因子負荷量が0.9以上であり、因子得点は流量と明らかな関係が認められた。しかし、点汚染源による主影響を受ける琴湖江下流では、河川流量変動による汚染物質の流達率の変動はほとんどなかった。