

水蒸気蒸留法による揮発性有機酸の測定について

東北大学 正会員 松本 順一郎
東北大学 正会員 遠藤 厚巳

1. はじめに

下水汚泥及び生尿の嫌気性消化の機能評価に際して、揮発性有機酸は消化の進行状況を把握するための重要な指標とされている。従来、消化の進行の指標として脱離液のBOD及びCODあるいは消化汚泥の強熱減量等が用いられてきたが、有機物の嫌気性分解の中間体として揮発酸も、また、BOD及びCODを示すので未分解の有機物のBOD・CODと区別できない。また、強熱減量はその組成が複雑で消化可能なものと不可能なものを含んでおり、消化の進行状況を適切に把握することは出来ない。揮発性有機酸の測定法としては、水蒸気蒸留法、直接蒸留法及びガスクロマトグラフ法等があるが、ここでは比較的簡便でかつ、精度が高いと思われる水蒸気蒸留法について、測定値の精度及び蒸留回収率の安定性等を検討した。

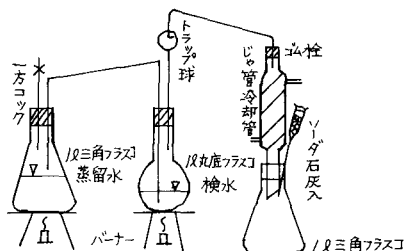
2. 実験方法と結果

2-1 実験材料

下水汚泥、生尿及び脱離液に含まれる主要な揮発性有機酸は、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蟻酸等であるとされている¹⁾。そこで脱離液等に含まれる濃度に相当する酢酸・プロピオン酸・酪酸・蟻酸の各溶液を複製し、検体を用いた。測定装置は図-1に示す。また、用いた試薬・材料等は次の通りである。

酢酸溶液 = 0.5mg/l	10N-NaOH溶液
プロピオン酸溶液 = 0.5mg/l	硫酸(1+1)
酪酸溶液 = 0.5mg/l	1%-NaOH溶液
塩化ナトリウム溶液 = 10g/l	硫酸銀
下水道内尿処理場の脱離液	N ₂ ガス
左ノールフタレン指示薬	沸騰石
蟻酸溶液 = 0.5mg/l	MgSO ₄ (粉末)

図-1 水蒸気蒸留装置



2-2 試験操作²⁾

水蒸気蒸留法とは揮発性有機酸と硫酸の存在において水蒸気蒸留で留取し、これを水酸化ナトリウム溶液で滴定する方法である。検体の適量をとり、これに硫酸(1+1)を加えてpH3〜4に調整した後、蒸留水で全量200mlとし、蒸留フラスコに移す。これにMgSO₄約100gを加えた後、沸騰石数個を入れ、最初徐々に熱し、ついで水蒸気を通し、はじめは蒸留速度毎分6〜8mlで約200ml蒸留し、ついで約600mlの留出液が得られるまで水蒸気蒸留を続ける。次にこの留出液をあらかじめN₂ガスで曝気後、曝気しながら左ノールフタレン指示薬2〜3滴を加え、1%-NaOH溶液で液の微紅が消すまで滴定し、ここには要した1%-NaOH溶液のml数(a ml)を求め、次式によって揮発性有機酸を酢酸のmg/lとして算定する。

$$\text{揮発性有機酸 (CH}_3\text{COOH mg/l)} = a \cdot F \times \frac{1000}{\text{検体 ml}} \times 6.01, \quad F = 1\% \text{-NaOH 溶液の力価}$$

2-3 pHと蒸留回収率

複製した酢酸・プロピオン酸・酪酸・蟻酸の各溶液をホールピペットで50ml採取し、蒸留水を加えて全量

200 mlとし、10N-NaOH溶液 硫酸(1+1)を用いてpH3~4に調整後、検体とした。一方、別に全量200ml後、硫酸(1+1)の添加量0, 1, 5, 10 mlと変え、このpH範囲における酢酸・プロピオン酸・酪酸・蟻酸の各溶液の蒸留回収率および脱離液の留出液・滴定mlも調べた。その結果を表-1に示す。

表-1 知られるように検体に硫酸(1+1)を5mlと10ml添加した時のほうが蒸留回収率は増大する傾向になった。

2-4 精度と安定性

この実験に用いた検体は純粋な酢酸・プロピオン酸・酪酸・蟻酸の各溶液である。下水汚泥のし尿の消化汚泥および脱離液のようなpH緩衝能の大きい検体の場合、添加する硫酸(1+1)量(検体のpH=1)は増えるものと考えられる。

以上のことから、検体のpH=1以下にせしめる硫酸(1+1)量は10mlが適量と考えた。表-2には各溶液および脱離液について測定した結果をまとめた。各溶液の平均蒸留回収率は90%以上と高い値が得られた。

3. まとめ

水蒸気蒸留法による揮発性有機酸の測定法は下水試験方法に従って行なった。水蒸気蒸留装置は自作したものを利用した。今回の実験には不十分なものが多いが、検体のpH=1以下に低下させて水蒸気蒸留を行なうと蒸留回収率は増大する傾向を示した。また、蒸留速度は平均6m~8ml/分で600mlを留出した。蒸留速度が変わると蒸留回収率は増減する。なお、この結果については今後、実験を行い検討してゆくつもりである。

参考文献

- 1) 岩井・本多 水処理技術 Vol.1 No.4
- 2) 下水試験方法 1974年版

測定条件： 平均蒸留速度 6~8 ml / 毎分

蒸留水	添加硫酸(1+1) ml	0	pH調整	1	5	10
	N/10 NaOHの滴定 cc	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04
酢酸溶液	添加硫酸(1+1) ml	0	pH調整	1	5	10
	pH	3.79	2.95	1.41	0.67	0.39
プロピオン酸溶液	蒸留回収率	48.3	63.3	98.5	98.5	98.2
	添加硫酸(1+1) ml	0	pH調整	1	5	10
酪酸溶液	pH	3.85	2.95	1.15	0.60	0.33
	蒸留回収率	54.6	99.2	99.2	99.7	99.2
蟻酸溶液	添加硫酸(1+1) ml	0	pH調整	1	5	10
	pH	4.20	3.30	1.33	0.68	0.41
ギ酸溶液	蒸留回収率	93.2	93.6	99.2	99.2	100.0
	添加硫酸(1+1) ml	0	pH調整	1	5	10
脱離液	pH	3.22	3.15	1.28	0.62	0.39
	蒸留回収率	3.9	6.8	77.5	95.3	94.9
	添加硫酸(1+1) ml	0	pH調整	1	5	10
	pH		3.65	2.20	0.75	0.43
	N/10 NaOHの滴定 cc		5.13	5.65	5.90	6.16

表-1

表-2

測定条件： 検水50ml	測定回数	平均蒸留回収率 %	標準偏差	変動係数	平均蒸留速度 6m~8m / 毎分	蒸留範囲
酢酸溶液	10	99.0	1.06	1.07	2.6	
プロピオン酸溶液	10	98.2	0.66	0.67	4.3	
酪酸溶液	8	98.6	1.99	2.00	3.4	
ギ酸溶液	10	93.2	4.69	4.90	11.4	
脱離液	6	68.7.4	19.1	2.7	50.5	
		測定平均値				
		68.7.4				