

- 4) K. Jinno : *Spectrosc. Lett.*, **14**, 659 (1981).
- 5) K. Jinno, C. Fujimoto, Y. Hirata : *Appl. Spectrosc.*, **36**, 67 (1982).
- 6) K. Jinno, C. Fujimoto : *J. Chromatogr.*, **239**, 625 (1982).
- 7) N. Teramae, S. Tanaka : *Spectrosc. Lett.*, **13**, 117 (1980).
- 8) J. C. Sautoni, R. E. Swab : *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 361 (1975).
- 9) L. C. Sautoni, H. R. Garber, B. E. Davis : *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 367 (1975).
- 10) 三菱石油株式会社 : 私信 (1982).

☆

Fourier transform infrared spectrometric detection in high-performance liquid chromatography; Application to group type separation of hydrocarbons. Hitoshi KOIZUMI and Yoshihito SUZUKI (Faculty of Engineering, Yamanashi University, 4-3-11, Takeda, Kofu-shi, Yamanashi)

High-performance liquid chromatography/Fourier transform-infrared spectrometry (HPLC/FT-IR) has been studied as one of the most promising approaches to develop a versatile detection system. Its measurement has been carried out by means of a home-made 0.3 mm pathlength KRS-5 IR flow cell (about 24 μ l cell volume). The infrared detection system used was

a Digilab FTS-20 Fourier transform infrared spectrometer equipped with a FTS-GCS softprogram. The group type separation of hydrocarbons was accomplished using 4.6 mm i.d. $\times$ 25 cm Develosil (silicagel, 60 $\text{\AA}$ -5 μ m) chromatographic column and fluoroalkane (Fluorinert FC-72, flow rate 3.5 ml/min) as a mobile phase. After elution of saturates and olefins, the aromatics were then eluted as a single peak by backflushing at 6 min. Separated hydrocarbons were detected five selected window regions (Multigram:MG and Multigram sum:MS). Model gasolines were prepared with the approximate proportions of saturates and aromatics for calibration curves. Twenty μ l of model gasoline was injected to HPLC. Calibration curves were obtained from a peak heights of MS. Results of HPLC/FT-IR analyses of a motor gasoline were 54 vol % for saturates, 41 vol % for aromatics and 5 vol % for olefins. They agreed closely with those obtained by fluorescent indicator adsorption method.

(Received Jan. 10, 1983)

Keyword phrases

Fourier transform infrared spectrometric detection; high-performance liquid chromatography with infrared flow cell; group type separation of hydrocarbons.

強リン酸-ヨウ素酸分解法による汚泥などの 化学的酸素要求量の測定

石丸 章, 田中 克^{®*}

(1982 年 8 月 28 日受理)

汚泥などに含まれる有機物を主とする還元性物質の総量を求めるために、大橋らの報告した強リン酸・ヨウ素酸による有機化合物の分解法を応用し、化学的酸素要求量(COD)を測定した。試料(0.02~0.2)gを開放ビーカー中、250°Cで強リン酸と一定過剰のヨウ素カリウムで分解、残ったヨウ素酸量をヨウ素滴定法で求め、分解に費やされたヨウ素酸の酸化還元当量, meq/gを算出し、ここではこれをCOD値とした。揮発性及び長鎖有機化合物には本法の適用が困難であるが、糖類など多くの有機化合物は定量的、あるいはほぼ定量的に分解される。この酸化分解法を汚泥や底質に適用した結果、測定したCOD値、(10~160) meq/g、について相対標準偏差(2~3)% ($n=5$)で再現性良く測定することができた。

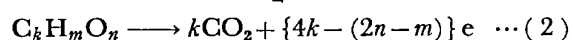
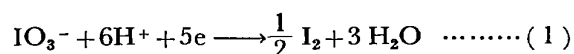
* 神奈川県工業試験所: 神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173

1 緒 言

汚泥中の有機物量や底質の有機物汚染などを論じる場合、一定温度で乾燥した試料について強熱減量を求めることがある¹⁾²⁾。この強熱減量には水分の外、無機塩からの分解物質なども含まれるが、その主成分は有機物であることが多い。著者らは、上下水道からの排出汚泥や底質の成分調査をするうち、履歴や由来の異なる試料に対して強熱減量に加え有機物量を推定する指標として更に適当な表示方法及びその測定手段の必要性を感じた。

汚泥など固形試料に対しても水質の有機物指標、化学的酸素要求量 (COD) あるいは有機性炭素 (TOC) を用いることができる。試料の分解にはいずれも強力な酸化剤、例えば二クロム酸カリウム^{2)~8)}、過マンガン酸カリウム^{1)~4)}又はペルオキソ二硫酸カリウム⁹⁾¹⁰⁾による湿式酸化法が行われ、又土壌中の有機物には Van Slyke-Folch の試薬¹¹⁾ (硫酸、リン酸、無水クロム酸、ヨウ素酸の混合試薬) が用いられた¹²⁾。しかし、これらの酸化剤による分解法は、汚泥などへの適用に際して、有機物の分解性や操作の煩雑さなどに難点がある。

著者らは、有機物の分解法として木羽らの提案した強リン酸・ヨウ素酸分解法¹³⁾に着目し、汚泥などに含まれる有機物に基づく COD の測定法を検討した。この分解法で Ohashi¹⁴⁾ は種々の有機化合物についての固有の値として oxidation value (有機化合物 1 分子を完全に酸化するのに要する酸素の原子数) を正確に求め、各種の不揮発性有機化合物を定量的に分解できることを明らかにした。このときの反応は式 (1)、式 (2) によるものである。



Ohashi は上述の反応式によって生じた遊離ヨウ素を直接定量する手段によっているが、著者らは有機物に一定過剰のヨウ素酸を作用させた後、その残余をヨウ素滴定法により求め、分解に費やされたヨウ素酸量を算出する方法によった。この操作では、はじめヨウ素酸カリウムを正確にひょう取する面倒さはあるが、特別な装置を必要としない。この方法で各種化合物及び実試料の COD を測定し、良好な結果を得ることができた。

一般に、化学反応を利用する測定法では、当量計算で求めた定量値を目的物質の必要な単位に換算するが、ここで求める定量値は組成の一定しない有機物など還元性物質の総量による値であるため、重量単位への換算は難しい。この際、水質などの有機物指標と同様、試料の単

位重量当たりの酸素要求量 (mgO/g) で表すこともできるが、その表示によると本法の対象とする汚泥などでは COD 値 {当量単位値 (meq/g) に 8.00 (mgO/meq) を乗ずる} が大きく、有効数字の扱いなどの不便さがある。そこで、本報は酸化還元当量単位を用い、COD (meq/g) で表した。この値は本報で扱った試料では (10~160) meq/g であった。

2 試薬及び装置

2.1 試 薬

ヨウ素酸カリウム：特級試薬を乳鉢で粉末とし、130 °C 2 時間乾燥後、デシケーター中に保存した。

ヨウ化カリウム：特級試薬をそのまま使用した。

チオ硫酸ナトリウム溶液 (0.2 M)：特級試薬 (五水和物) 50 g を純水に溶かして 1 l とした。

強リン酸：特級リン酸 (85 %) を石英ビーカー中で加熱し、蒸発する水分をアスピレーターで吸引しながら所定温度に達するまで脱水濃縮¹⁵⁾、冷後、乾燥剤を用いないデシケーター中に保存した。調製温度によって 250 °C 強リン酸、300 °C 強リン酸などと称する。

供試有機化合物などは試薬特級品又はこれに準ずる市販品を用いた。

2.2 装 置

ホットプレート：小林理化器械製 (100 V, max. 18 A)

試料の分解には硬質ガラス製トールビーカー (50 ml) を用いた。

3 COD 測定法

3.1 有機物の分解

有機物が (1~3) meq になるように試料を量り取りトールビーカーに移す。これにヨウ素酸カリウム粉末約 5 meq (0.2140 g) を精ひょうして加え、注射器を用いて 250 °C 強リン酸 10 ml を注ぎ入れる。温度計 (360 °C) を装入した硬質ガラス保護管でかき混ぜ、ホットプレート上 (表面温度約 350 °C) で加熱する。加熱中は内容物を時々かき混ぜる。分解反応とともに遊離ヨウ素が発生するが液温が 250 °C に至って分解を終了する。加熱開始から分解終了までの所要時間は約 20 分である。

3.2 過剰のヨウ素酸の滴定

ビーカー内容物が暖かいうちに水を注ぎ、全量をコニカルビーカー (300 ml) に洗い移す。これには少量の遊離ヨウ素が含まれているので煮沸して除く。水で液量を 150 ml とし、流水中で冷却後、ヨウ化カリウム約 1 g を加えて溶かし、時計皿で覆い、2 分間静置する。次いで生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウム溶液 (0.2 M) で

滴定し, ヨウ素による黄色が消失した点を終点とする.

別にヨウ素酸カリウム 5 meq を精ひょうして水に溶かし, 250 °C 強リン酸 10 ml で酸性にした後, 上述のとおり滴定する. ヨウ素酸カリウム量に対するチオ硫酸ナトリウム溶液消費量を求める.

3.3 COD の計算

有機物の分解に用いたヨウ素酸カリウムを a meq, これに相当するチオ硫酸ナトリウム溶液を p ml, 反応終了後の過剰のヨウ素酸を滴定するのに要したチオ硫酸ナトリウム溶液を q ml とすれば, 分解に要したヨウ素酸量は $a(1-q/p)$ meq で表され, 汚泥などでは試料採取量を S g とするとき, COD 値は式(3)で与えられる.

$$\text{COD (meq/g)} = \frac{a(1-q/p)}{S} \quad \dots\dots\dots (3)$$

なお, このヨウ素滴定は通常, 硫酸酸性溶液で行われるが, その場合には鉄(III) による妨害が著しい. ところがリン酸溶液で行う場合にはこの影響がかなり緩和され, 50 mg の鉄(III) の共存においても影響はみられず, 汚泥などに含まれる程度の鉄量は完全に無視することができる.

4 測定結果

4.1 強リン酸中におけるヨウ素酸の安定性

加熱によるヨウ素酸の揮発又は自己分解については既に報告¹³⁾があるが, 本法の加熱によるヨウ素酸の損失を調べるため, その 5 meq を 250 °C 強リン酸 10 ml 中で加熱した. その結果, 昇温後の保持温度 250 °C, 260 °C, 270 °C, 及び 300 °C (いずれも保持時間 10 分間) において, ヨウ素酸の損失量 (meq) はそれぞれ 0.01 以下, 0.015, 0.024, 及び 0.06 であった. 従って加熱温度は 250 °C とするが, この温度を若干越えても 1 meq レベルのヨウ素酸消費量の測定にはほとんど影響を与えない. なお, この温度では後述のように種々の有機化合物がほぼ完全に分解される.

4.2 有機化合物及び無機化合物の分解

汚泥など実試料の分解に先立ち, これらに含まれることが予想される有機酸, 糖類, アミンなど, 又ヨウ素酸を消費する無機アンモニウム塩, 塩化物などについて分解実験を行った.

シュウ酸, 酒石酸, クエン酸, 及びその塩, 又グルコースは, Ohashi の報告¹⁴⁾と同様, ヨウ素酸と定量的に反応し分解率は (99~101) % であった. その他の各種化合

物の分解結果を Table 1 に示す. ここにおけるヨウ素酸消費量 (meq) の理論値は式(2)による反応の外, 化

Table 1 Iodate consumption by organic and inorganic compounds in the strong phosphoric acid (SPA)-iodate decomposition method

Compound	Taken (mg)	Iodate consumed (meq)		Ratio (%) (Found/theoretical)
		Theoretical	Found	
Malonic acid HOOCCH ₂ COOH	13.3	1.02	1.02	100 b
Succinic acid HOOC(CH ₂) ₂ COOH	16.4	1.94	1.84	95 b
Adipic acid C ₆ H ₁₀ O ₄ HOOC(CH ₂) ₄ COOH	7.3 7.8	1.30 1.39	1.27 1.39	98 a 100 b
D-Xylose C ₅ H ₁₀ O ₅	7.8	1.04	1.04	100 b
Fructose C ₆ H ₁₂ O ₆	23.1 24.2	3.08 3.23	3.03 3.19	98 b 99 c
Lactose C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ ·H ₂ O	8.1 8.7	1.08 1.16	1.07 1.16	99 a 100 b
Cellulose (C ₆ H ₁₀ O ₅) _n (Free moisture 3 %)	7.3 15.1 7.8	1.08 2.24 1.16	1.05 2.15 1.11	97 a 96 b 96 c
Tannic acid C ₁₄ H ₁₀ O ₉ ·xH ₂ O (x=2.3)	17.4 14.7	2.30 1.94	2.42 2.03	105 b 105 c
Sodium acetate CH ₃ COONa·3H ₂ O	40.6	2.39	0.91	38 b
Butyric acid C ₃ H ₇ COOH	6.8 10.1	1.54 2.30	1.02 1.61	66 b 70 c
iso-Valeric acid (CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	10.5 6.6	2.68 1.68	1.96 1.33	73 a 79 b
Capric acid C ₉ H ₁₉ COOH	7.9 6.6	2.57 2.15	0.81 1.51	32 b 70 c
Stearic acid C ₁₇ H ₃₅ COOH	10.2	3.73	0.95	25 b
Sodium lauryl sulfate C ₁₂ N ₂₅ OSO ₃ Na	4.4	1.10	0.44	40 b
Phenol C ₆ H ₅ OH	9.3	2.77	2.52	91 b
Phthalic acid C ₆ H ₄ (COOH) ₂	6.9 10.3	1.25 1.86	0.85 1.28	68 b 69 c
Salicylic acid HOOC ₆ H ₄ COOH	5.4	1.10	1.09	99 b
Hexadecane C ₁₆ H ₃₄	10.5	4.55	0.017	0.4 b
Polyvinyl-alcohol (CH ₂ CHOH) _n	5.9	1.34	0.89	66 b
Polyethylene (CH ₂ CH ₂) _n ($p=9000$)	3.6	1.54	0.49	32 b
Ammonium oxalate (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	16.5 35.5	0.93 2.00	0.98 2.19	105 b 110 c
Glutamic acid HOOC(CH ₂) ₂ -CHNH ₂ COOH	7.5 7.8 7.5	1.07 1.11 1.07	1.08 1.11 1.10	101 a 100 b 103 c
Na-EDTA(2H ₂ O) (EDTA-disodium salt)	18.3 18.1	1.97 1.95	1.96 1.99	99 b 102 c
Urea H ₂ NCONH ₂	10.6 20.5 20.5	1.06 2.05 2.05	1.09 2.26 2.32	103 a 110 b 113 c
Thiourea H ₂ NCSNH ₂	5.2 11.0	0.95 2.02	0.95 2.12	100 a 105 b
L-Cysteine HSCH ₂ CHNH ₂ COOH	13.5	2.34	2.35	100 b
Thiomalic acid HOOCCH ₂ CHSHCOOH	15.0	2.00	1.98	99 b
Ammonium sulfate (NH ₄) ₂ SO ₄	20.3 20.5 20.2	0.92 0.93 0.92	0.96 0.99 1.03	104 a 106 b 112 c
Sodium chloride NaCl	50.2 50.3 50.7	0.86 0.86 0.87	0.82 0.84 0.86	95 a 98 b 99 c
Zinc sulfide ZnS	25.1 25.1	2.06 2.06	1.81 1.42	88 b 69 c

KIO₃ used : 5 meq; a : 200 °C-SPA, b : 250 °C-SPA, c : 300 °C-SPA

化合物の窒素は N_2 に、硫黄は SO_3 に、塩化物は Cl_2 に酸化されるものとして計算した。

セルロース及び糖類はヨウ素酸とほぼ定量的に反応している。本法は、試料分解で残ったヨウ素酸をヨウ素滴定法で求める簡略法であるが、シュウ酸などの例で明らかのように、分解並びに滴定の全操作を含めてヨウ素酸消費量の測定精度は基本的には $\pm 1\%$ 以内で行われ、正確度も良好である。一方、揮発性の化合物、例えば酢酸、フェノールなどの芳香族化合物（あるいは分解の過程でこれらを遊離する化合物）、及び長鎖脂肪酸、高分子化合物では分解が不十分であり、これらは分解を開放系で行う本法の対象にはなりにくい。

アンモニウム塩やアミノ酸のような含窒素化合物では分解率が 100% を越える場合が多く、尿素では 113% にも達する。これは既に報告¹⁶⁾されているように、窒素の一部が N_2O にまで酸化されることによるものと考えられる。硫黄を含むチオリソゴ酸や レンステインはほぼ理論値に近い分解率を与えるが、硫化物もヨウ素酸を消費する。同様に塩化物はヨウ素酸をほぼ定量的に消費する化合物である。

4.3 強リン酸の調製温度の影響

Table 1 で分かるように、強リン酸はその調製温度の高いものほど化合物の分解率を高める傾向にある。実試料に使用すべき強リン酸を選ぶため、底質と下水道汚泥を、又分解率の低い化合物である酢酸とステアリン酸をオルトリン酸（特級リン酸）、 $200^\circ C$ 、 $250^\circ C$ 、及び $300^\circ C$ 強リン酸を用いて分解した。

結果は Table 2 に示すように、酢酸及びステアリン酸では、強リン酸の調製温度が高いほど分解率も高くなるが、オルトリン酸ではほとんど分解されない。一方、底質と下水道汚泥ではオルトリン酸を用いても分解され、その COD 値は $300^\circ C$ 強リン酸で得られる値の約 95% である。このことは通常の底質や汚泥に含まれ

る有機物はヨウ素酸で容易に分解される物質が主体であることを示唆している。いずれにしてもヨウ素酸による分解率を高めるためには $300^\circ C$ 強リン酸の使用が好ましいが、調製温度が高いこと、この酸の常温における粘性が高く取り扱いに不便があるので実用に際しては $250^\circ C$ 強リン酸を使用することにした。

4.4 試料採取量と COD

$250^\circ C$ 強リン酸及びヨウ素酸 カリウム 5 meq を用い、グルコース、セルロース、及び下水汚泥の各量を採って分解し、試料採取量の影響を調べた。結果は Table 3 に示すように、使用したヨウ素酸 5 meq に対し、いずれの試料も加えたヨウ素酸の大部分が消費されるほどの試料量であっても理論値に近い、あるいはほぼ一定の COD が得られている。実用に際しては安全性を見込み、ヨウ素酸 5 meq に対しヨウ素酸消費量約 3 meq までに相当する試料採取量が適当であると思われる。

Table 3 Relation between sample taken and iodate consumed using 5 meq potassium iodate and $250^\circ C$ -SPA

Sample	Sample taken (mg)	Iodate consumed (meq)		Ratio (%) (Found/theoretical)	COD (meq/g)
		Theoretical	Found		
Glucose	18.7	2.49	2.47	99.2	
	30.1	4.01	3.97	99.0	
	36.1	4.81	4.74	98.5	
	37.4	4.99	4.89	98.0	
Cellulose	16.4	2.43	2.42	99.6	
	19.2	2.84	2.81	98.9	
	28.9	4.28	4.19	97.9	
	32.4	4.80	4.70	97.9	
Sewage sludge	45.4		2.67		58.8
	65.0		3.85		59.2
	73.0		4.28		58.6
	83.1		4.76		57.3
	84.9		4.90		57.7
					av. 58.3 $\pm$ 0.8

4.5 実試料の COD 測定結果

上下水道汚泥、底質及び土壌 ($110^\circ C$ 4 時間乾燥物) の COD を 3 の操作で測定した結果を Table 4 に示す。COD 値の大きい試料ではその採取量が少量となるので試料の均一性に注意を要するが、本分解法によって COD 値 (11.6~163) meq/g について相対標準偏差 ($n=5$) が 3% 以内で精度よく測定することができた。なお、用いた底質は標準試料 (NIES No. 2) である。

これらの測定値について考察する。この分解法が各種有機化合物¹⁷⁾の外、黒鉛¹⁸⁾をも定量的に酸化してしまうほど強力であること、一方、通常の試料では有機物が比

Table 2 Effect of temperature and kind of acid on the COD values

Sample	$H_3PO_4^\dagger$	$200^\circ C$ -SPA	$250^\circ C$ -SPA	$300^\circ C$ -SPA
Pond sediment	18.0	18.1	18.8	19.0
Sewage sludge	51.3	53.2	54.3	54.6
Na-acetate (Theoretical value=58.8)	2.3, 4.4	12, 12	21, 20	42, 36
Stearic acid (Theoretical value=366)	14, 18	44, 40	73, 65	194, 146

Sample taken : 2 meq as iodate consumed, KIO_3 used : 5 meq;

† Phosphoric acid (85.0%)

Table 4 COD values for sludge, sediment and soils dried at 110 °C

Sample	Taken (g)	COD (meq/g)	R. S. D. (%) (n=5)
Sewage sludge-1	0.02	163.0	1.5
" -2	0.06	58.4	2.1
Sludge from water works	0.2	13.3	3.0
Pond sediment†	0.1	18.8	2.1
Soil-1	0.1	19.3	2.6
" -2	0.2	11.6	2.6

† NIES-2 certified reference material; R. S. D. : Relative standard deviation

較的易分解性の物質から成っており, しかも他の無機質と微細に均質化して存在しヨウ素酸と反応しやすい状態にあることなどから考えて, 汚泥などの有機物はよく分解される。従って, 本法によって得られる COD 値は再現性が良く, 有機物などの還元性物質の総量をかなり正確に表すものと考ええる。ただしこの COD 値には無機アンモニウム塩の窒素を N_2 又は部分的に N_2O に, 塩化物を塩素に酸化するのに要する酸素量が含まれる。又揮発性有機化合物及び長鎖脂肪酸や高分子化合物など難分解性物質による負の偏りを若干含むものと思われる。しかし, 通常の試料ではこれらの含有量は少なく, 従って, 本法による COD 値は汚泥など環境試料の有機物指標として適格であり, 十分に役立つものと考ええる。著者らはこの方法で埋立処分中における汚泥の有機物量の変化を引き続き測定中である。

文 献

- 1) 環境庁水管第 120 号, 底質調査方法 (1975).
- 2) 日本下水道協会: 下水試験方法, p. 74, 102 (1974).
- 3) JIS K 0101, 工業用水試験方法 (1979).
- 4) JIS K 0102, 工場排水試験方法 (1981).
- 5) American Public Health Association: "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14th ed., (1975), (New York)
- 6) 犬飼兼一: 水処理技術, **15**, 11 (1974).
- 7) 木羽敏泰, 寺田喜久雄, 中川千枝: 分化, **27**, 734 (1978).
- 8) R. R. Himebaugh, M. J. Smith: *Anal. Chem.*, **51**, 1085 (1979).
- 9) 手塚泰彦: 用水と廃水, **6**, 905 (1964).
- 10) 瀬戸昌之: 分化, **27**, 660 (1978).
- 11) D. D. Van Slyke, J. Folch: *J. Biol. Chem.*, **36**, 509 (1940).
- 12) R. C. Dalal: *Analyst* (London), **104**, 151 (1979).
- 13) 木羽敏泰, 大橋 茂, 高木友雄, 広瀬保雄: 分

化, **2**, 446 (1953).

- 14) S. Ohashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 171 (1955).
- 15) 木羽敏泰: 化学と工業, **11**, 730 (1958).
- 16) S. Ohashi, Y. Takayama, H. Higashidani, S. Taki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **30**, 604 (1957).
- 17) S. Ohashi: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 177, 585 (1955).

☆

Determination of chemical oxygen demand of sludge by means of strong phosphoric acid-iodate decomposition method. Akira ISHIMARU and Katsu TANAKA (Industrial Research Institute of Kanagawa Prefecture, 3173, Showa-machi, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa)

A method is proposed to determine the chemical oxygen demand(COD) of sludge, sediment, and soil. It is based on the following reactions of the organic substance with iodate: $IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow (1/2)I_2 + 3H_2O$ and $C_kH_mO_n \rightarrow kCO_2 + \{4k - (2n - m)\}e^-$. Weigh a sample (~3 meq as oxygen consumed) and put it into a tall beaker (50 ml). To this add 5 meq of KIO_3 weighed accurately and 10 ml of strong phosphoric acid prepared by heating H_3PO_4 (85.0 %) up to 250°C. Mix intimately these reagents with the sample and heat the mixture on a hot plate (350°C). When the liberation of iodine sets in, stir the contents of the tall beaker and continue the heating till the temperature of the solution reaches 250°C. Transfer the syrupy solution to a beaker, boil to expel all of iodine liberated and make the volume 150 ml with water. Determine the excess iodate by iodometry using 0.2 M thiosulfate solution and calculate the COD values as follows: $COD(meq/g) = a(1 - q/p)/S$, where a : KIO_3 (meq) used, p : volume of 0.2 M thiosulfate solution(ml) equivalent to KIO_3 used, q : volume of 0.2 M thiosulfate solution(ml) required in the above titration, and S : weight of sample taken(g). Oxalic-, citric-, and tartaric acids, and saccharides react quantitatively with iodate and also many other compounds examined react nearly quantitatively with iodate. COD values of sludge, sediment, and soil are determined with (2~3) % standard deviation for 10 meq/g to 160 meq/g of COD. The values obtained by the present method include the oxygen consumed for oxidizing $-NH_2$ to N_2 (or N_2O), and chloride to chlorine. Acetates, benzene derivatives, fatty acids, and high polymers result in the slightly lower COD values than the actual values, because they are volatile or decompose only slightly.

(Received Aug. 28, 1982)

Keyword phrases

chemical oxygen demand of sludge, sediment, and soil; strong phosphoric acid-iodate decomposition.