The Japan Society for Analytical Chemistry

BUNSEKI KAGAKU Vol. 51, No. 1, pp. 29–34 (2002)
© 2002 The Japan Society for Analytical Chemistry

技術論文

着色排水の希釈度測定のための装置開発とその応用

三好 康彦®*, 若林 明子*, 羽野 忠**

Instrumental development and application for dilution method to colored wastewater

Yasuhiko MIYOSHI, Akiko WAKABAYASHI* and Tadashi HANO**

*Basic Research Division, The Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection, 1-7-5, Shinsuna, Koto-Ku, Tokyo 136-0075
**Department of Applied Chemisry, Faculty of Engineering, Oita Universtiy, 700, Dannoharu, Oita 870-1192

(Received 3 September 2001, Accepted 17 October 2001)

A dilution method developed by Miyoshi, *et al* is sensitive for colored wastewater. In this method all colored wastewater is expressed based on the dilution times; also, their numerical values are understandable for our sensitivities. However this method requires 5 monitors for measurement accuracy, and takes a long time to measure, compared to conventional instrumental methods. Moreover, there are some differences in the measurement results between monitor groups because of using sensitive organs (human eyes). In this paper an instrumental measurement method based on the dilution method is proposed. The instrumental measurement method was developed by using tristimulus values and a sensitive curvature of colored water. The measurement results by this instrumental measurement method well coincided with those of the dilution method. This method could be utilized for the measurement of colored wastewater.

Keywords : dilution method; colored wastewater; instrumental measurement method; sensitive measurement method; tristimulus values

1 緒　　言

排水の着色測定法は大きく分けて二つに分類できる．一方は機器による測定法で，他方は感覚（又は官能）による測定法である．前者は刺激値 Y 及び色度座標（x, y）[1]，吸光光度法（又は透過率法）などがある．これらは測定を素早く行うことができ，また人による測定誤差は非常に小さい．

しかし，表示された測定結果の数値は，我々の色相感覚とは異なるため，なかなか理解しがたいことが多い．

一方，感覚測定には色度法[2]（上水試験法に規定されている），希釈法[3]などがある．これらの測定法は視覚により測定するため，その測定結果の数値表示[4]は機器測定結果のそれよりは，はるかに分かりやすいところがある．

著者らが開発した希釈法は既に一部の自治体で使用されているが，例えばその試料の希釈度が 1000 であれば，着色水を蒸留水で 1000 倍希釈すると，その着色が見えなくなることを意味する．したがって，測定結果の数値（着色度）は，直ちにどの程度の着色か感覚的に理解することができる特徴がある．また，希釈法はどのような色であっても数値で表すことが可能である．

しかし，希釈法は 5 人のモニターが必要であるため，測定には多くの時間と準備が必要である．また，正確さは機器測定に比較すれば低い．したがって，希釈法を機器測定（instrumental measurement method, IMM）に置き換えることが望まれる．

著者らは感覚測定を IMM に置換するため，まず，色相に対する人の感覚の大きさを明らかにし，「刺激値 Y 及び色度座標（x, y）」法の変形式及び希釈法をそれぞれ結び

* 東京都環境科学研究所: 136-0075　東京都江東区新砂 1-7-5
** 大分大学工学部応用化学科: 870-1192　大分県大分市旦野原 700

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 1 Stimulus weight function fx, fy, fz for calculation of tristimulus values X, Y, Z at 20 nm interval

Wavelength λ/nm	Standard light C		
	fx	fy	fz
400	0.019	−0.003	0.062
420	2.993	0.087	14.387
440	7.634	0.510	38.438
460	6.642	1.382	38.130
480	2.360	3.206	19.545
500	0.068	6.907	5.746
520	1.196	12.876	1.444
540	5.590	18.261	0.356
560	11.751	19.592	0.073
580	16.795	15.991	0.026
600	17.897	10.694	0.013
620	14.021	6.261	0.002
640	7.453	2.901	0.000
660	2.731	1.003	0.000
680	0.756	0.273	0.000
700	0.166	0.059	0.000
total	98.072	100.00	118.225
color coordinate	$x = 0.3101$	$y = 0.3162$	$z = 0.3737$

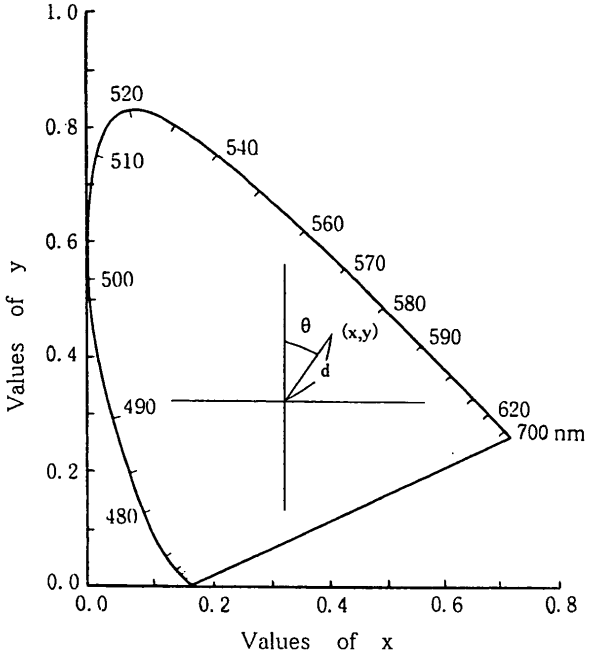

Fig. 1 Color coordinate

つけて，希釈法を IMM に置き換える着想を得た．

実着色排水に適応した結果，希釈法の測定とほぼ一致した結果が得られた．

2 理　　論

2・1 「刺激値 Y 及び色度座標 (x, y)」法と希釈法の関係

3 刺激値 X, Y, Z 及び色度座標 x, y は Table 1[5] で示した各波長における透過パーセントを用いて，次式で与えられる．

$$X = 1/K \sum_{i=400}^{i=700} fx(\lambda_i) \cdot \tau(\lambda_i) \quad (1)$$

$$Y = 1/K \sum_{i=400}^{i=700} fy(\lambda_i) \cdot \tau(\lambda_i) \quad (2)$$

$$Z = 1/K \sum_{i=400}^{i=700} fz(\lambda_i) \cdot \tau(\lambda_i) \quad (3)$$

$$x = X/(X+Y+Z),\ y = Y/(X+Y+Z)$$

ここに，X: 刺激値 X, Y: 刺激値 Y, Z: 刺激値 Z, K: 100, $fx(\lambda_i)$, $fy(\lambda_i)$, $fz(\lambda_i)$: 波長 λ_i の重価関数，$\tau(\lambda_i)$: 波長 λ_i における透過パーセント x, y: 色度座標 (Fig. 1 参照)

ところで，透過パーセントと着色物質濃度には次の関係がある．

$$I/I_0 = 10^{-kCn} = t$$

$$t \times 100 = T$$

$$\log (1/t) = \log (100/T)$$

$$2 - \log T = kC_n \quad (4)$$

ここに，I_0: セル前の光の強さ，I: セル後の光の強さ，k: 比例定数，C_n: 着色物質の濃度，t: 透過度，T: 透過パーセント

ここで，式(1)と類似で次式がそれぞれ成立すると仮定する．

$$2 - \log X = k_1 C_n \quad (5)$$

$$2 - \log Y = k_2 C_n \quad (6)$$

$$2 - \log Z = k_3 C_n \quad (7)$$

ここに，k_1, k_2, k_3: 比例定数

式(5)，(6)及び(7)をそれぞれ加えて，それを T_n と置く．

$$T_n = 6 - (\log X + \log Y + \log Z) \quad (8)$$

$$= (k_1 + k_2 + k_3) C_n \quad (9)$$

式(9)は T_n と C_n が比例関係にあることを表す．

Fig. 2 にこの関係が成立することを青 (C. I. Reactive Blue 5) で示した．直線関係は青色物質が約 0.1 g/l 以下では成立した．ほかの色素についてもほぼ同様であった．

ところで，希釈法による希釈度は，標準色 (蒸留水又はイオン交換水で塩素の存在しないもの) との比較で希釈倍率で表される．したがって，希釈度は着色物質の濃度に比

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

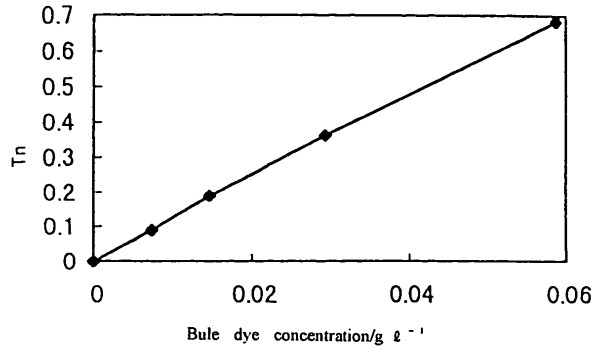

Fig. 2 Relationship between concentration of blue dye and T_n

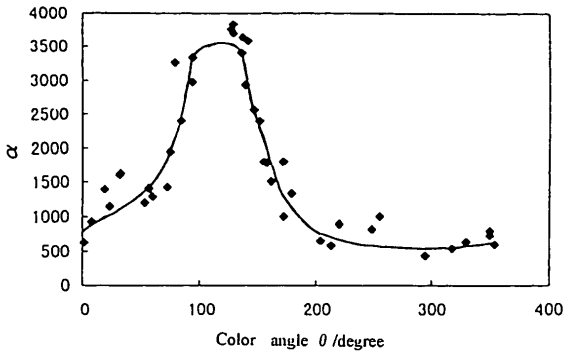

Fig. 3 Relationship between color angle θ and α

例することになる．今，着色物質の濃度を C_n とし，そのときの希釈度を D_n とすれば，次のように表される．

$$D_n = k_4 C_n \qquad (10)$$

ここに，k_4: 比例定数

ここで式(9)と(10)から共通の C_n を消去すると，次式が得られる．

$$D_n = k_4/(k_1 + k_2 + k_3)\ T_n = \alpha T_n \qquad (11)$$

ここに，α: 定数で $k_4/(k_1 + k_2 + k_3)$

式(11)において，あらかじめ α が分かれば，T_n は式(8)によって X, Y, Z から求めることができるため，D_n が算出されることになる．すなわち，X, Y, Z の透過パーセントを機器で測定すれば，直ちに希釈度が求まることになる．

2·2　α 曲線と色相との関係

α の値は色相によって異なるため，式(11)においてあらかじめ各色相の既知の T_n と D_n から，α 曲線を求めた．各色相は，色度座標 (x, y) が原点 (0.3101, 0.3161: 無色の点) と結んだ直線が垂線と時計回りになす角度 (Fig. 1 参照) を色相角 (θ) として表した．

各色相角に相当する溶液は 3·2 で記述した染料を蒸留水に溶解して調整した．また，中間色も 3·2 で記述した 2 種類の染料水を混合して調整した．色相角を算出した各染料溶液の希釈度は，おおむね 200～400 の範囲であった．

Fig. 3 に色相角 (θ) と α の関係を示した．色相角 θ がおよそ 80 程度（ピンク）から急激に大きくなり，また 150 程度（赤紫）から急激に小さくなっていることが注目される．これは，赤系統の色に対して，人の視覚は極度に敏感であることを意味する．色相角 θ = 200 度以上（青紫～緑～黄）では α の値も 500 程度でほぼ一定であった．

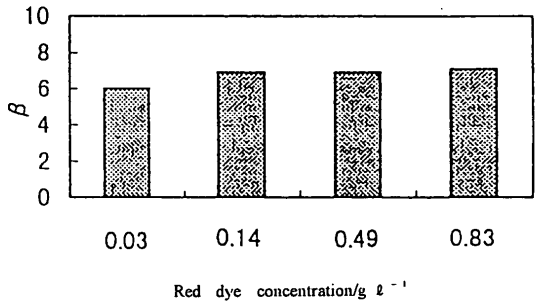

Fig. 4 Relationship between concentration of red dye and β

Fig. 3 は染料が 1 種類又は 2 種類の混合溶液の結果であるが，多数の染料が混合した場合には，彩度や色相が変化するので次のように修正する必要がある．

Fig. 1 において，色度座標 (x, y) と原点 (0.3101, 0.3161: 無色の点) との距離を d とすれば，d は彩度を表すことになる．次に $\beta(\theta)$ を次式で定義する．

$$\beta(\theta) = T_n/d \qquad (12)$$

β は色相角が一定であれば，Fig. 4 に示したようにほぼ一定であった．これは T_n と d がいずれも濃度にほぼ比例することを意味する．

次に，色相角（1 種類又は 2 種類の 3·2 の染料溶液から調整）と β 曲線との関係を Fig. 5 に示した．Fig. 3 に示した色相角と α との関係とは大幅に異なり，β は θ が約 50 度前後（だいたい）のときに最低値となり，それ以降は θ が増加するに従って大きくなる曲線となった．1 種類又は 2 種類の染料溶液から得られた β の値を基準値として，3 種類以上の混合液の $\beta(\theta)$ を，$\beta'(\theta)$ として，すなわち $\beta'(\theta) = T_n'/d'$ から求めることができるから式(12)を次式で修正する．

$$D_n = \alpha(\beta(\theta)/\beta'(\theta))\,T_n \qquad (13)$$

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

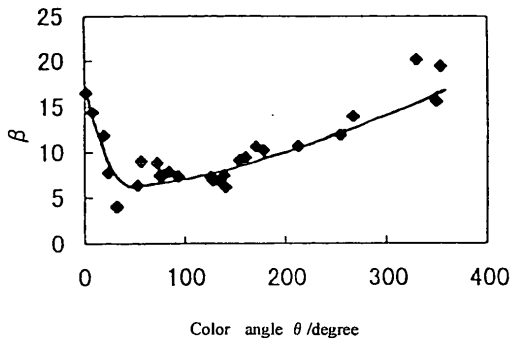

Fig. 5 Relationship between color angle θ and β

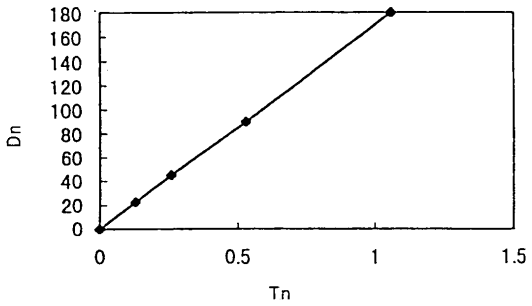

Fig. 6 Calibration line for black

$\beta'(\theta)$ の値が 30 以上になると色相は黒となる．したがって，$\beta'(\theta)$ の値が 30 以上になると，別に Fig. 6 のように T_n と D_n との関係を作成し，T_n から D_n を算出することとした．

3 実　　験

3・1 希釈度測定装置

希釈度測定装置は光学系測定部と演算部から構成されている．光学系測定部は可視光線を発する光源，検体を入れる試料室，R（赤），G（緑），B（青）の刺激の割合を検出するセンサー，増幅器，A/D 変換器及びインターフェースで成っている．RGB 検出センサーは，分光感度が国際照明委員会（CIE）で規定されている標準観測者の分光感度である等色関数に一致させたフィルターと光変換器から成り立っている．また，光源は温度の影響が小さいパルスキセノンランプを使用した．

3・2 試　薬

3・2・1 単色溶液　単色溶液（希釈度 1000）には次の染料を溶解して用いた．赤：C. I. Reactive Red 120　4 mg/l，青：C. I. Reactive Blue 5　22 mg/l，緑：C. I. Direct Green 59　24 mg/l，黄：C. I. Direct Yellow 86　22 mg/l，黒：C. I. Direct Black 22　71 mg/l

3・2・2 中間色溶液　2 色混合溶液は着色度 1000 の 2 種類の単色溶液を適当に混合することによって作製した．すなわち，赤紫，紫，青紫は赤と青の単色溶液，青緑は青と緑の単色溶液，黄緑は緑と黄の単色溶液，及び黄赤は赤と黄の単色溶液をそれぞれ適当に混合して作製した．3 色以上の混合溶液は着色度 1000 の単色溶液を 3 種類以上混合して作製した．

4 結果と考察

4・1 単色溶液の希釈度

赤，青，黄及び黒の溶液は，3・2 で作製した希釈度 1000 の溶液を蒸留水で希釈し，それぞれ 100，20，5，2，1 の溶液を作製し，IMM で希釈度を測定した．測定結果を Table 2 に示した．Table 2 において希釈倍数 1 は希釈度 1000 を，希釈倍数 1000 は希釈度 1 を表す．

赤では，希釈倍数 1 で希釈度 1008 となっており，誤差は 0.8% であるが，希釈倍数が大きくなると，すなわち，希釈度が小さくなると 20～30% 程度の大きさとなっている．なお，希釈倍数 1000，すなわち希釈度 1 では 3 倍程度のずれがあるが，感覚測定である希釈法との比較であるから，この程度の相違は予想されるところである．

青と黄では希釈倍数 1000 で，いずれも希釈度 1 であり，赤よりは希釈法により近似している．

黒は希釈倍数 1，すなわち希釈度 1012 で多少ほかの色よりも大きい値であるが，希釈法の値とよく一致していると言える．

4・2 3 色以上の混合色溶液の希釈度

3 色以上の混合溶液は，3・2・2 で作製した溶液を用い，希釈法と機器による測定結果を Table 3 に示した．試料

Table 2 Relationship between dilution degree and dilution degree by instrumetal meaurement method (IMM)

Colors of samples	Dilution times					
	1	2	5	10	100	1000
Red	1008	515	208	102	13	4
Blue	995	487	196	95	12	1
Yellow	990	490	189	92	8	1
Black	1012	502	203	105	11	3

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

Table 3　Dilution degree by dilution method and IMM

Sample No.	1	2	3	4	5
Dilution Method	560	560	1100	400	560
IMM	590	590	1400	360	640
Color	red	violet	Y. G	R. P	red
Color angles	89	179	26	148	81

Y. G: yellow green, R. P: red purple

Table 4　Dilution degree of wastewater from dyeing factories

Name of factories	Pre-treatment wastewater			Treated wastewater		
	IMM	Dilution method	Turbility	IMM	Dilution method	Turbility
A	480	562	126	122	112	55
B	726	708	144	52	56	2.6
C	331	398	244	122	112	42

番号 1，2，4 は希釈法からのずれが 10% 以下であるが，試料番号 3（黄緑）では 27% と大きい．原因としては，基準である希釈法そのものの測定値の正確さが挙げられる．すなわち，希釈法は 5 人のモニターで行う感覚試験であるから，測定結果がモニターグループによって異なる．著者らによるとモニターグループの変動係数は 12% としている．しかし，12% のすれがあったとしても希釈度 1232 であるから，この試料については希釈法と IMM の結果がかなり離れていることになる．

ほかの理由としては，α 曲線と β 曲線の精度の問題がある．将来，これらの精度を上げるとしても，現在では希釈法とのずれの原因を特定することは困難である．

4・3　染色排水の希釈度

実際の染色排水について，希釈法と IMM の結果を Table 4 に示した．排水の処理前では，希釈法と IMM の相違は A 社 15%，B 社 2.5%，C 社 17% であるが，処理後ではそれぞれ 9%，7%，9% となっている．処理後において両者の相違が小さい理由は，排水中の濁度濃度が減少したためと考えられる．

5　結　　言

感覚測定である希釈法を IMM に置き換える方法を着想した．3 刺激値の算出式を変形して，希釈度 D_n と T_n の関係式から α を色相角ごとにあらかじめ求めておく．また，基準となる彩度の大きさ β を色相角ごとに求め，基準以外の試料については修正を行う．

このような関係を吸光光度計に組み込み，測定機器を試作した．単色溶液では希釈法とよく一致した．多数の染料を混合した人工色溶液では，一部 27% の相違が希釈法との間にあったが，ほかはほぼ 10% 前後であった．実染色排水への適用では，懸濁物質の少ない処理排水では 10% 以下であった．

以上から，懸濁物質の少ない着色排水への適用は，更に精度良く α 曲線と β 曲線の改良を行えば，十分可能と判断された．

本測定法を開発するに当たって，平井敏夫（日本色彩研究所），本村博文（日本電色株式会社），平木正紘（日本化薬株式会社）の各氏から貴重なアドバイスをいただき感謝致します．また，本測定法のアイデアを装置メーカーの立場から検証し，装置の試作をしていただいた夏目健治氏（神鋼電機株式会社）に感謝致します．

文　　献

1) JIS K 0102, 工場排水試験法 (1998), p. 17.
2) "上水試験法", p. 73 (1993), 日本水道協会.
3) 三好康彦，西井戸敏夫，嶋津暉之，木村賢史：東京都環境科学研究所年報, **1991**, 160.
4) 三好康彦，木村賢史：東京都環境科学研究所年報, **1991-2**, 162.
5) JIS K 0102, 工場排水試験法 (1998), p. 18.

NII-Electronic Library Service

The Japan Society for Analytical Chemistry

要　旨

著者らは以前，着色排水の程度を評価する方法として“希釈法”を提案した．この方法はすべての着色排水に対して希釈倍数によって数値で表すことができ，感覚測定で分かりやすい点が特徴である．しかし，希釈法は人の目による測定であるため，正確さや測定しやすさなどについては改良の余地が残されていた．人の感覚による測定方法を機器による測定に置き換えるため，あらかじめ色相による人の感覚の大きさに数値化を行った．この感覚の大きさ（α曲線）は色相が赤色領域では極めて大きなピークを示した．次に，α曲線，「刺激値 Y 及び色度座標（x, y)」法の変形式及び希釈法をそれぞれ結びつけて，希釈法を機器測定に置き換えることができた．これらの原理を組み込んだ吸光光度計を試作した．着色排水を測定し，希釈法との比較から実用化できることが明らかになった．

NII-Electronic Library Service