

マイクロ波を利用した簡易で迅速なCOD測定法の開発

荒川 豊^{*1}, 栗田 恵子¹, 杉森 博和¹, 田熊 保彦¹, 安藤 恵理¹, 山田 明文²

¹ 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター

(〒115-8586 東京都北区西が丘 3-13-10)

² 国立大学法人長岡技術科学大学テクノインキュベーションセンター

(〒940-2188 長岡市上富岡町 1603-1)

*arakawa.yutaka@iri-tokyo.jp

Development of a Simple and Quick COD Measuring Method with a Microwave

Yutaka ARAKAWA,¹ Keiko KURITA,¹ Hirokazu SUGIMORI,¹
Yasuhiro TAKUMA,¹ Eri ANDO,¹ and Akifumi YAMADA²

¹Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute
(3-13-10 Nishigaoka, Kita-ku, Tokyo 115-8586)

²Nagaoka University of Technology, Techno-Incubation Center
(1603-1 Kamitomioka, Nagaoka, Niigata 940-2188)

(Received July 14, 2011; Accepted August 12, 2011)

ABSTRACT

A simple and quick COD (Chemical Oxygen Demand) measuring method which reduces environmental impact and analysis costs was developed. The COD – sewer alkalinity test was chosen as a method which does not use an expensive silver reagent or toxic substance. A commercial electric pipette was applied to a micro-titration operation required to make a 1/10 scale analysis. The microwave oven used to shorten the analysis time reduced the heating time from 30 to 5 minutes. The stirrer bar made from PTFE solved a bumping problem during heating, and the uneven heating problem was overcome through the design and manufacture of the exclusive vial rack. Furthermore, the reaction stop process was simplified by using a mixed reagent; 12.5 mM (mM = mol m⁻³) -sodium oxalate and sulfuric acid (1+2). The time required for the analysis was 1/5 shorter than that of the official method (COD_{Mn}), and the amounts of reagents consumed and waste fluid produced were 1/10 or less. The measurement reproducibility of this method was 5 % or less, and, compared with the official method, the correlation coefficient for varied organic matter was 0.9 or more.

Key words: COD, microwave oven, electronic pipette, vial rack

1. はじめに

COD (化学的酸素要求量) は, 水中の有機汚濁指標の一つとして, 環境基準 (湖沼・海域), 排水基準 (水質汚濁防止法), 水産用水基準, 農業用水基準, 水道水源の水質環境基準など, さまざまな分野の水質基準に採用されている[1]. その測定方法は, 大きく二つのプロセスから成る. 第一のプロセスは, 検水中の有機物を過マンガン酸カリウム等酸化剤で加熱酸化分解するプロセス (以下, 酸化分解プロセスと呼ぶ) であり, 第二のプロセスは, 残存した酸化剤を定量し, 酸化剤の消費量に相当する酸素の量から COD を求めるプロセス (以下, 定量プロセスと呼ぶ) である[2]. 一般に, JIS 等公定法では, 最も時間を要す酸化分解プロセスにおいて, 湯煎器を使用するため, (1) 複数検体の試料を測定する場合, 試料を湯煎器に投入する度に湯温が変化し, (2) 30 分間という加熱時間の間に, 蒸発により湯量が大きく変化し, (3) 測定の立ち上げ時に加熱して沸騰水とするために相当の時間を要し, また沸騰水の飛び散りなどの危険性がある, などの点から, 精度よく COD を測定するためには, 熟練を要し, 煩わしい操作となっている.

これに対し, COD をより迅速に測定する目的で種々の技術が提案されている. 例えば, 加熱手段にマイクロ波を用い, 酸化反応を促進させて迅速化を図り, 一方で検出手段には吸光光度法を用いる COD の連続測定装置が開示されている[3]. また, 加熱手段として高周波誘電加熱装置 (電子レンジ) を用いる COD の測定方法が開示されている[4, 5]. これらの技術では, マイクロ波を用い酸化分解プロセスの迅速化がなされているが, 一回の測定で一検体ずつの処理操作となっており, 効率的とは言えない. 一方, 多検体同時加熱可能なブロックヒーターを用い, 効率化を図った方法があるが, 加熱時間は JIS 法同様の 30 分間である[6].

そこで, マイクロ波を用い, 多検体を短時間で同時加熱することができれば, より迅速かつ効率的な方法となるものと考えた. 本報では, マイクロ波を用い, 多検体を短時間で加熱し, 上記(1)~(3)の問題を解決するとともに, より低コストで環境負荷の小さな簡易 COD 測定法について報告する.

2. 実験

2-1 試薬

5 mM (mM = mol m⁻³) 過マンガン酸カリウム及び 12.5 mM しゅう酸ナトリウムは, 関東化学(株)製の調製済みものを用いた. 水酸化ナトリウム, しゅう酸ナトリウム, L-グルタミン酸, ラクトース一水和物, 硝酸銀, 硫酸は, いずれも関東化学(株)製の特級品を使用し, 水は JIS K 0557 に規定する A4 グレードの蒸留水を用いた.

反応停止液としては, 200 °C で 1 時間乾燥させたしゅう酸ナトリウム 1.68 g を全量フラスコ 1000 mL (mL = cm³) にとり, 硫酸 (1+2) で定容とした溶液を用いた.

COD の標準試料には, L-グルタミン酸 0.600 g とラクトース一水和物 0.120 g を全量フラスコ 1000 mL にとり, 蒸留水で定容とし, この溶液を 10 倍に希釈したものを用いた. この溶液は, 後述する COD_{Mn} 法にて 10 ± 0.5 mg/L (mg/L = mg dm⁻³) の COD を与える[7]. 以後, この標準液を G-L 標準液と略記する.

2-2 装置及び器具

加熱手段として, Panasonic(株)製電子レンジ NE-EH211 型を用いた. 反応容器には, 日電理化学硝子(株)製 50 mL 容量の細口バイアルビン (V-50 採血管瓶) を用い, 10 mL 容量の標線を入れ, 瓶番号シールを貼付した. さらに突沸防止対策として, PTFE 加工された米粒形状の攪拌子 (以後, 単に攪拌子と略記する) を用いた. マイクロ滴定を簡易化する目的から, 電動ピペットとして, バイオヒットジャパン(株)製 e LINE (1000 µL), 1ch を用いた. 試薬類の分注には, JIS K 0970 で規定された, プッシュボタン式液体用微量体積計 (以下マイクロピペットと呼ぶ) として, ニチペット NPV-L および MPV-M (株) ニチリョー製を用いた. 加熱補助器具として 3-2 で述べるバイアルラックを製作した.

2-3 方法

反応容器に試料を取り蒸留水で 10 mL とし, 攪拌子を反応容器に 1 個ずつ加えた. この攪拌子は, 加熱時の突沸防止対策として, また, 3-6 で述べる微量滴定操作にて引き続き使用できる. 次いで 200 g/L (g/L = g dm⁻³) の水酸化ナトリウム 0.1 mL, 5 mM 過マンガン酸カリウム 1 mL を加え, 所定の加熱出力および加熱時間で加熱した. 加熱後, 電子レンジから反応容器を取り出し, すべての反応容器に 2-1 の反応停止液を加え, 酸化分解反応を停止させ, 80 °C に保温されたホットプレートに移動した. 電動ピペッターを用い, 5 mM 過マンガン酸カリウムで滴定し, 試料滴定値 (a) を求めた. 別に空試験として蒸留水について同様の操作を行い, ブランク滴定値 (b) を求め, 下記の (式 1) から COD 値を算出した.

$$\text{COD} = (a - b) \times f \times (1000 / V) \times 0.2 \quad (\text{式 1})$$

ここで f は 5 mM 過マンガン酸カリウムのファクター, V は試料量である. なお, 一般的な COD 測定法である JIS K 0102 17. 「100 °C における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量[8] (以下 COD_{Mn} 法と略記する)」は, 本法の対照として用いた.

3. 結果および考察

3-1 COD_{アルカリ性}法の選択と主な改良点

CODの測定方法は、酸化剤の種類、濃度、反応温度、反応時間、使用する試薬などの違いにより14種類あると言われ多様性に富んでいる[9].

一方、今日の環境問題への意識の高まりを考慮すると、簡易COD測定法においても、より低コストで低環境負荷な方法が望ましい。このような観点から本研究では、高価な銀試薬およびアジ化ナトリウム等毒物を使用しない『下水試験方法(1997)』における「アルカリ性、100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量[10]、(以下COD_{アルカリ性}法と略記する)」を選択し、簡易法の土台とした。COD_{アルカリ性}法の操作フローをFig. 1に示す。

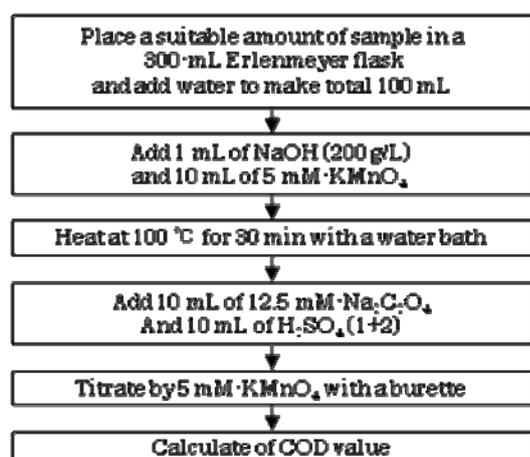


Fig. 1 Procedure of COD_{alkalinity} in method of sewer test.

このCOD_{アルカリ性}法は、そもそも他のCOD測定法に比べ、上述のように低コストで環境負荷の小さな測定法であるが、試料量、試薬量、使用器具等、分析スケールを1/10にできれば、試薬コスト、廃液コストをさらに低減できる。また、反応容器をダウンサイズすることにより、従来の酸化分解プロセスにおいて用いる湯煎器に代わり一般的に市販されている電子レンジにより、多検体の同時加熱が可能となると考えた。さらに、微量滴定操作においては、3-6で述べる電動ピペッターを応用することで操作が一段と簡易になるものと考えた。

3-2 酸化分解プロセスにおける加熱補助器具

3-2-1 加熱むらの調査

電子レンジを用いて調理を行う場合、しばしば加熱むらを経験することがある。とりわけ、多検体の試料のCODを再現性よく測定しようとする場合、加熱むらは大きな問題となる。そこで、COD測定に与える加熱むらの調査を行った。

Fig. 2-(A)は、電子レンジ用のトレー上に配置された反応容器であり、Fig. 2-(B)は、各々の反応容器の配置番号である。標準試料として、2-1で述べたG-L標準液を用い、2-3で述べた方法でCODの測定を行った。その結果、外周(No.1~No.8)のCOD値を100%とすると内周及び中心(No.9~No.13)のCOD値は約90~80%と低い値を示した。このことから、ターンテーブル式の電子レンジの場合、外周の方が内周及び中心よりも酸化分解率が高くなることが分かった。

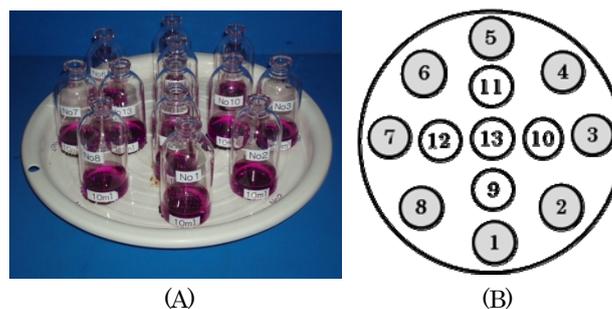


Fig. 2 Reaction vial arranged in a tray for microwave oven.

この結果は、もしも複数の測定試料を電子レンジ内にランダムに配置した場合、加熱むらによりCOD値は、ばらついた値となることを示唆する。外周に配置された反応容器が、内周よりも高い値となった理由は、マイクロ波発生源からより近い位置で照射されたためと考えられる。よって、複数検体を同時に精度よく、また効率よく加熱するには、マイクロ波発生源からできるだけ近く、さらにその距離が常に一定となるように反応容器を配置する工夫が必要であることが分かった。

3-2-2 バイアルラック (一次試作) の効果

マイクロ波発生源からの距離を常に一定に保つために、Fig. 3-(A)に示すような専用の加熱補助器具(以下バイアルラックと呼ぶ)を考案した。このバイアルラックは、すべてのパーツが耐熱性の高いポリカーボネートで作られており、底板が電子レンジに付属しているガラストレーの内径にほぼ一致するように製作されている。底板の上の中板、上板には、反応容器の固定孔があり、それぞれの板を4本の支柱で支えている。

このバイアルラックにFig. 3-(B)のように8本の反応容器を配置し、3-2-1と同様にCODの測定を行った。その結果、バイアルラックの支柱に隣接する、No.1, No.3, No.5, No.7の奇数番号に位置した反応容器のCOD値を100%とすると、隣接しないNo.2, No.4, No.6, No.8の偶数番号に位置した反応容器のCOD値は90~80%と低い値を示した。すなわち、バイアルラックの支柱に隣接する試料の方が、より効率的に加熱されることを見出した。これは、反応容器の内側に

隣接した支柱が、マイクロ波の少なくとも一部を反射し、マイクロ波の強度が高まり、酸化分解反応がより促進されたためであると解釈される。

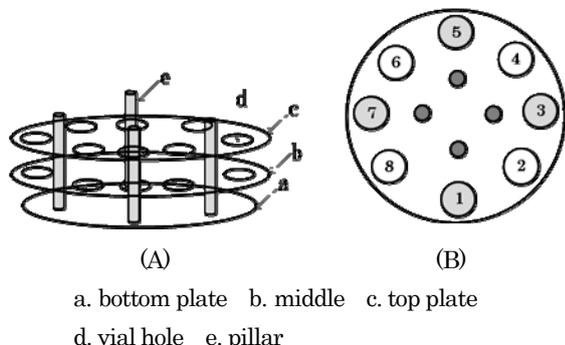


Fig. 3 Schematic illustration of a vial rack having four pillars.

3-2-3 バイアルラック (二次試作) の効果

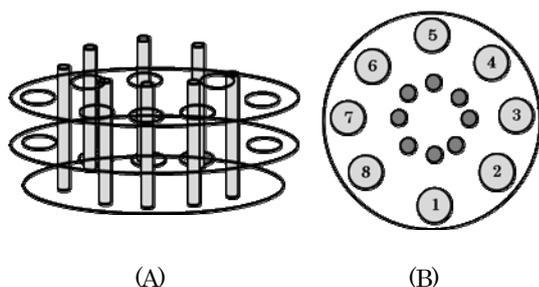


Fig. 4 Schematic illustration of a vial rack having eight pillars.

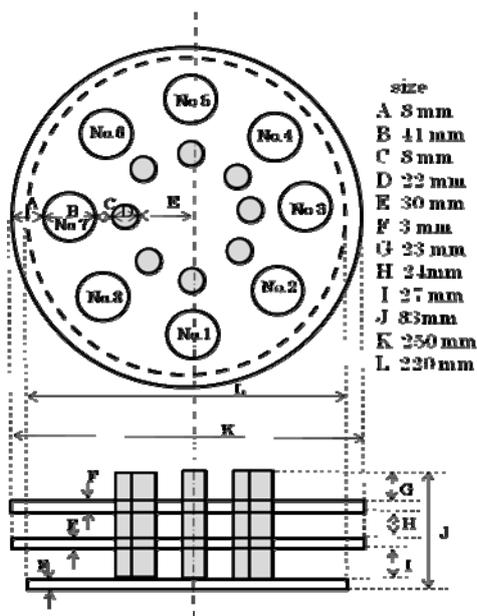


Fig. 5 Structure of vial rack.

3-2-2の結果より、すべての反応容器に支柱が隣接するよう支柱を4本から8本に増やしたバイアルラックを Fig. 4-(A) 及び(B)に示す。

このバイアルラックを用いてCODの測定を行ったところ、位置番号 No.1~No.8 において、変動係数で5%以下の測定精度を実現できた。これにより、ターン式電子レンジの加熱むらの問題を克服でき、高精度な酸化分解プロセスを構築することができた。本研究で開発されたバイアルラックの構造を Fig. 5 に示す。寸法は電子レンジにより異なるので参考例として示す。

3-3 加熱出力及び時間

本研究で用いた電子レンジは、100, 170, 300, 500, 750 W の5種類の加熱出力を持っている。そこで、加熱時間を5分間に定め、種々の加熱出力に対するCODの応答を測定した。測定は、2-1で述べたG-L標準液を用い、2-3で述べた方法で行った。Fig. 6より、CODは電子レンジの加熱出力に応じて上昇するが300 W以上では徐々に飽和する傾向があることが分かった。また、一方でマイクロ波により過マンガン酸カリウム自体が分解され、ブランク値が高くなってしまふことが懸念されたため、別に蒸留水に対して各々の加熱出力でブランク測定を行い、滴定値 (mL) を Fig. 6の第二軸に示した。もしも、CODに対する応答のように、ブランク値も上昇するようであれば、COD成分に対する応答感度が減少することになり、加熱出力の効果が期待できなくなる。しかし0.03mLと低い値でほぼ一定値となることから、加熱出力の効果が十分得られることが分かった。

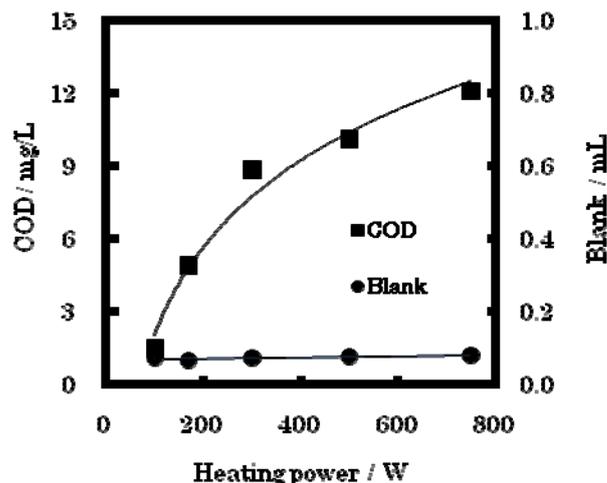


Fig.6 Effect of heating power on COD and blank measurements.

次に加熱出力を500 Wに一定にして、加熱時間を1分から

7分まで1分刻みに振り分け、種々の加熱時間に対するCODの応答を同様な方法で測定した。Fig. 7より、加熱時間に対しては、直線的に応答することが分かった。また、加熱出力の影響を調査したFig. 6の結果同様、ブランク値は0.03mLと低い値でほぼ一定となることから、加熱時間の効果が十分得られることが分かった。

COD測定における簡易法の目的は、あくまでもCOD_{Mn}法との相関を有し、相関式を用いてCOD_{Mn}法に近似した値を提供することにある。よって、無理に指定計測法の値に近づける必要はないが、できるだけ一致した方が望ましい。この点に対し、本法では、加熱時間と加熱出力の組み合わせにより、COD_{Mn}法に近い値を得ることができる可能性が示唆された。ただし、本法における全液量11.1 mlの場合、500 Wで7分間以上加熱すると、測定容器内の液体が蒸発し、乾固に近づくため出力500 Wでは7分間が限界である。これらの結果から、本法では、G-L標準液のCOD値がおよそ10 mg/Lとなるよう、加熱出力として500 W、加熱時間として5分間を選択した。

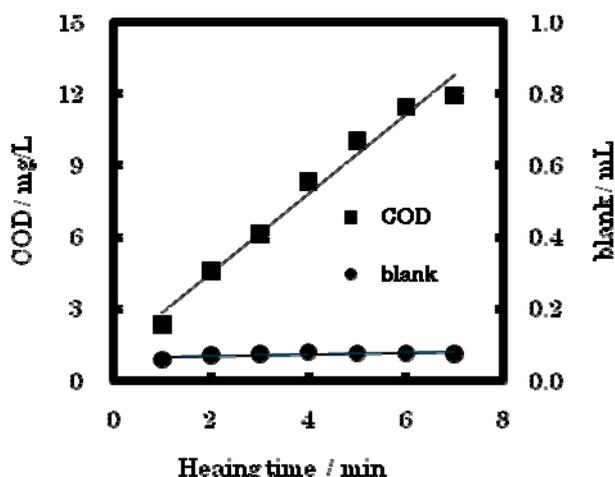


Fig.7 Effect of heating time on COD and blank measurements.

3-4 反応停止液

下水試験方法におけるCOD_{アルカリ性}法では、Fig. 1の操作フローが示すように、加熱操作終了後、酸化分解反応を停止する操作として、12.5 mMのしゅう酸ナトリウムを10 mL、硫酸(1+2)を10 mLそれぞれ別々に添加する操作となっている。これを8検体の試料について行うことは、やや面倒であり時間も要す。つまり、この2種類の試薬を混合し一液化できれば、いっそう簡易な方法となる。そこで2-1で述べた反応停止液を考案し、安定性の評価を行った。その結果、冷暗所に保管した場合、調製後6カ月経過してもブランク値及び測定値にほとんど変化がなかったことから、少なくとも半年

間は安定であることが分かった。本反応停止液を用いることにより、反応停止操作を一手間簡略化できた。

3-5 反応停止操作に伴う時間差の影響

湯煎器を用いた従来法の加熱操作においては、複数の試料を同時に加熱することが難しい。そこで、たとえば、1分間隔で測定試料を順に湯煎器に入れ、30分後、1分間隔で測定試料を取り出し、12.5 mM しゅう酸ナトリウムを添加して反応を停止させている。すなわち、複数検体の測定においては、このようなルーティンワークにより個々の測定試料が、均等に加熱されるよう配慮しなければならない。一方、本法は、反応容器をバイアルラックに固定することで、一斉に同時加熱することができ簡便である。ただし、反応停止操作を同時に行うためには、特別な装置を要す。よって、8検体という多検体を測定する場合、反応停止操作の時間差が測定値に影響を与える可能性が懸念された。そこで、反応停止操作に伴う時間差の影響を調査した。加熱が終了した8検体の試料に、反応停止液1 mLをマイクロピペットにより、No.1~No.8の順で測定試料に加えた。マイクロピペットを通常の操作で使用すると1検体あたり7秒要し、8検体目では56秒要した。つまりNo.8の測定試料は、No.1の測定試料より約1分間遅れて停止されることとなる。そこで、1検体あたり15秒の間隔という、あえてゆっくりと反応停止させた場合について、ブランク値及びCOD値の変動を2-1で述べたG-L標準液を用い、2-3で述べた方法で調査した。その結果をFig. 8に示す。通常よりも二倍ゆっくりと反応停止操作を行った場合でもブランク値、COD値ともに、ほぼ一定値を示した。

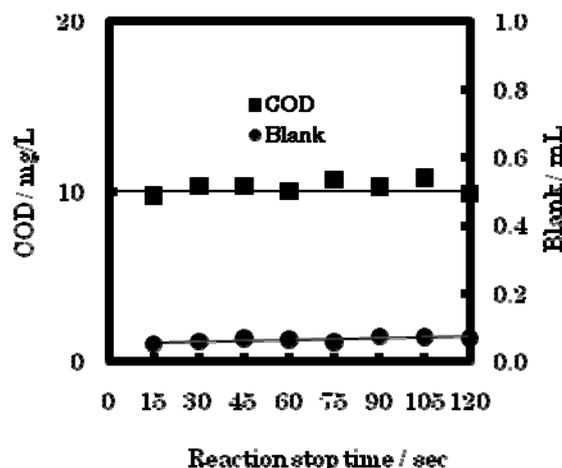


Fig. 8 Effect of time difference until reaction stop.

COD_{Mn}法における加熱操作後の液量は、約125 mLあり300 mLの三角フラスコのガラスの肉厚も影響し、湯煎器か

ら取り出したのち、しばらくは高温状態を保持している。また、反応停止操作である 12.5 mM しゅう酸ナトリウムの添加の際、10 mL のホールピペットを用いなければならない、反応停止操作には、熟練者が行っても、1 検体あたり 1 分間要す。これが 8 検体の場合では、単純に 8 分間の時間差が生じることから、反応停止操作に伴う時間差の影響が無視できなくなると考えられる。一方、分析スケールを 1/10 にした本法では、電子レンジによる 5 分間の加熱操作後、測定試料の液量は、加熱前の 11.1 mL から、7.5 mL へと大幅に減少しており、さらに反応容器であるバイアル瓶の肉厚も薄いことから、加熱後、COD_{Mn}法に比べ速やかに冷えてゆく。石井らによると、温度が 10 °C 低下すると反応速度は 1/2~1/3 に低下し 95 °C に比べ 35 °C では 1/60~1/700 まで低下するとある[11]。試料の種類・性質により一概には言えないが、本法では、測定試料の反応速度が一律に急低下するため、反応停止操作の時間差の影響は、ほとんど無いものと考えられる。

3-6 微量滴定操作

全量 1 mL 以下の滴定のためのビュレット（マイクロビュレット）は市販されているが、細いガラス管で構成されており、取り扱いには細心の注意を要する。

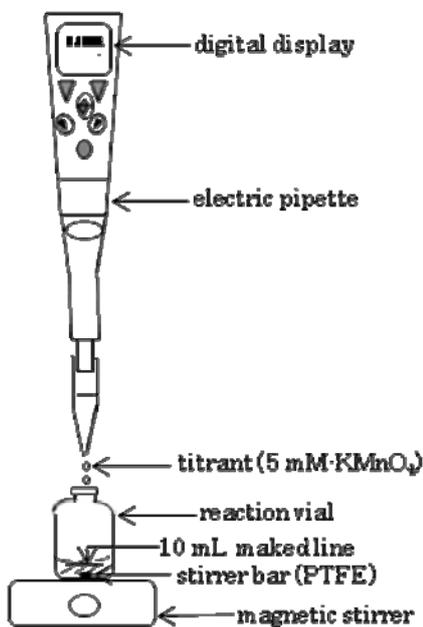


Fig. 9 Titration with an electric pipette.

一方、近年、進歩が著しい電動ピペットは、一定量を分注するという本来の機能の他、数多くの分注機能を持っており、中でも、オペレータが任意の量を分注できる、いわゆるマニュアルピペッティングモード機能を持つものが多い。この機

能を活用すれば微量滴定がより簡便になる。そこで、伝統的に用いられている 1 mL のマイクロビュレットと電動ピペッターの精度を調査した。その結果、両者の精度に有意な差がみとめられなかったため、微量滴定手段として Fig. 9 に示すような電動ピペットを用いた。

3-7 G-L 標準液に対する応答

現在、JIS において COD_{Mn}法の標準液は、規格化されていないが、2-1 に記載した G-L 標準液は、JIS K 0806 (1997) で参考として、JIS K 0102 (2008) では、その解説書[12]の中で紹介されている。G-L 標準液を本法においては、2.5, 5.0, 7.5, 10 mL 用い、COD_{Mn}法では、25, 50, 75, 100 mL 用い、2-3 で述べた方法で COD の測定を行った。両者の相関を Fig. 10 に示す。

本法と COD_{Mn}法との間には、回帰係数（決定係数）として、0.99 以上の良好な相関が得られた。

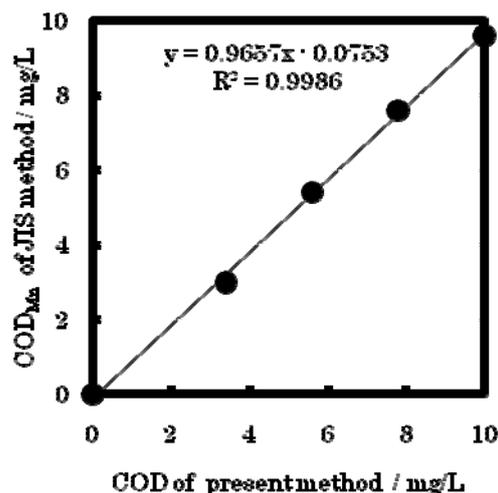


Fig. 10 Correlation between present method and COD_{Mn} with G-L standard solution*.

* (L-Glutamic acid 60mg + Lactose monohydrate 120mg)/L

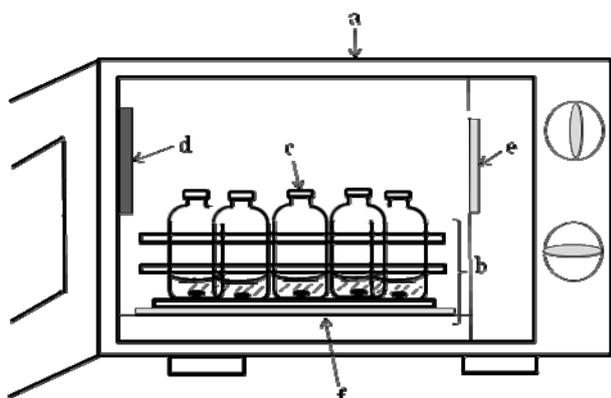
3-8 マイクロ波を用いた COD 測定方法

以上の研究結果に基づき開発されたマイクロ波を用いた酸化分解プロセスの模式図を Fig. 11 に示す。また、本 COD 測定法の操作フローを Fig. 12 に示すとともに順に説明する。

- (1) バイアルラックの位置番号 (No.1~No.8) と反応容器の番号 (No.1~No.8) が一致するように、反応容器をバイアルラックに配置する。
- (2) 反応容器に試料の適量を取り、水を加えて標線 (10 mL) まで満たし、攪拌子を 1 個加える。
- (3) 瓶番号 No.1~No.8 の順で水酸化ナトリウム溶液 (200 g/L) を 0.1 mL、5 mM 過マンガン酸カリウム 1 mL を加

える.

- (4) 反応容器が配置されたバイアルラックを電子レンジに収め、500 W で5分間加熱する (Fig. 11).
- (5) 5分後、バイアルラックを電子レンジから取り出し、反応停止液を No.1~No.8 の順で 1 mL ずつ加える.
- (6) 反応容器をホットプレートに移し 50 °C~60 °C に保温し、電動ピペットを用いて 5 mM 過マンガン酸カリウムを滴下し、終点を求める (Fig. 9).
- (7) 別に同様の操作を蒸留水に対して行った空試験結果を基に (式 1) から COD を求める.



a. microwave oven b. vial rack c. reaction vial
d. fan e. microwave source f. turn table

Fig. 11 Oxidation equipment with microwave oven and vial rack.

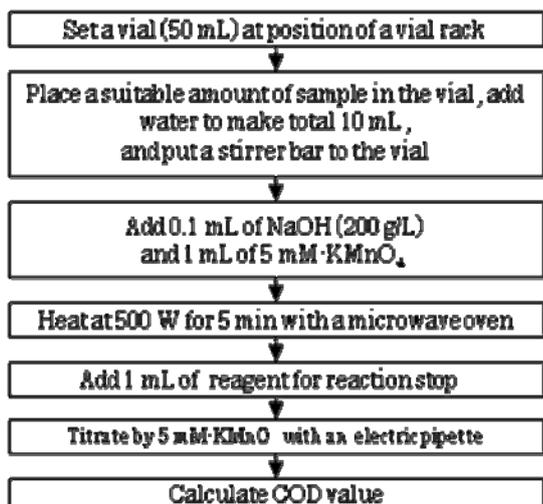


Fig. 12 The developed procedure of COD_{E-alkalinity} by microwave method.

4. おわりに

近年の環境問題への意識の高まりから、環境管理システムは、これまでの規制中心型から自主的管理中心型へと大きく変化してきている。さらに、環境教育も活発化しており、環境汚染物質をより簡易、迅速、効率的、経済的、安全に分析できる環境負荷の小さな簡易分析法に対する社会的ニーズが高まってきている[13].

本研究では、高価で劇物である銀試薬 (硝酸銀又は硫酸銀) や、毒物であるアジ化ナトリウム等を使用しない COD 測定法として、下水試験方法の COD_{アルカリ性}法を選択し、さらに、分析スケールを 1/10 とすることにより、試薬量、廃液量を抑えた、低コストで低環境負荷型の COD 測定方法を開発した。酸化分解プロセスにおいては、従来の湯煎器に代わり、マイクロ波を用いることにより迅速化を図るとともに、独自に開発したバイアルラックにより加熱むらを防止し、多検体の測定試料を均一に同時加熱することに成功した。これにより標準試料に対し、5% の測定精度を実現できた。また、従来二種類の試薬で行われてきた反応停止操作を一液にまとめ、手順の効率化を達成できた。さらに、定量プロセスにおいては、従来のビュレットに代わり電動ピペットを応用することで簡易化を図った。以上の成果により、これまでにない新しい COD 分析法を開発できた。

本法を用いれば、Table 1 が示すように、従来の COD_{Mn}法に比べ、使用試薬量及び廃液量ともに、約 1/10、8 検体の測定所要時間は、約 1/5 と迅速である。また、特別な技能を要さず、一般的な事務机程度の作業スペースで、より安全かつ簡易な COD 測定が可能となる。日常的に COD を管理している多くの事業所のみならず、環境教育の教材としてなど、今後、広い方面での活用が期待される。

Table 1 Comparison between JIS method (COD_{Mn}) and present method

	JIS method (COD _{Mn})	Present method
Reagent consumption	45 mL	3.2 mL
Quantity of waste	160 mL	12.5 mL
Heating time	30 min	5 min
Silver reagent	necessary	dispensable
Effect of chloride	affected	unaffected
Method of titration	micro burette	electric pipette
Time required for 8 samples	120 min	20~30min

引用文献

- [1]真柄泰基, 赤澤寛, 橋本徳蔵, 森田亮吉, 大澤英治: 水道水質辞典, p215 (2002).
- [2]荒川豊, 北田茂, 電量滴定法を用いた COD 測定技術, 第 2 回衛生工学シンポジウム論文集, pp31-36 (1994).
- [3]小野寺政昭, COD の測定方法, 特公昭 56-47502 号公報.
- [4]後藤亨, 和田博美, 川口るみ, COD の簡易測定方法及びその装置, 特開昭 63-186147 号公報.
- [5]後藤亨, 和田博美, 吉田るみ, COD の自動簡易測定装置, 特公平 6-60900 号公報.
- [6]浦野紘平, COD の簡易測定方法および該測定方法に使用する分光光度計, 特開 2000-88840 号公報.
- [7]並木博, 長嶋珍男, 倉田朋幸: 「COD_{Mn} 標準試料としての L-グルタミン酸・ラクトース混合溶液」, 工業用水, 第 469 号, pp22-24 (1997).
- [8]日本工業規格, JIS K 0102 17. 「100°Cにおける過マンガン酸カリウムによる酸素消費量」 (2008).
- [9]鈴木, 伊藤, 中井, 永井, 「13 種類の COD 値の関係と意義および塩素イオンの影響について」, 衛生化学, Vol.12, pp339-343 (1966).
- [10]日本下水道協会, 下水試験方法 (上巻), p154(1997).
- [11]石井誠治, 浦野紘平 「JIS COD_{Mn}測定方法の効率化・環境負荷低減技術」, 水環境学会誌, Vol.22, No.4, pp61-67(1999).
- [12]並木博, 詳解工場排水試験方法, 改訂 4 版, p96 (2008).
- [13] 浦野紘平, 「環境試料の簡易測定の活用効果と現状及び今後」, ぶんせき, No.6, pp255-259 (2006).