

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年12月19日(19.12.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/239691 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 33/18 (2006.01) C02F 1/78 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/015057
- (22) 国際出願日: 2019年4月5日(05.04.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-114961 2018年6月15日(15.06.2018) JP
- (71) 出願人: 株式会社 I H I (IHI CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 品川 幾 (SHINAGAWA Chikashi);
〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番

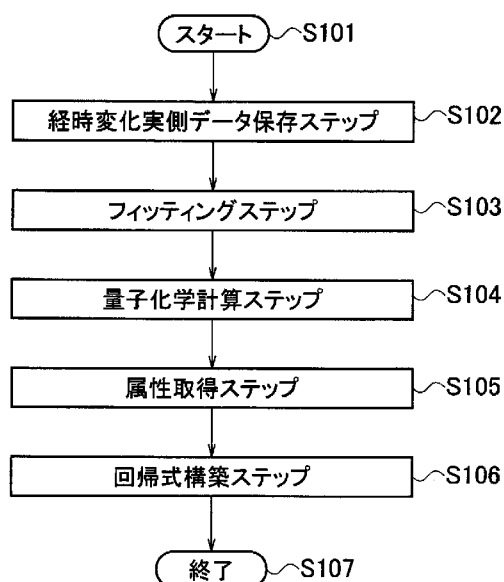
1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 吉田 有香 (YOSHIDA Yuka); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: METHOD FOR CONSTRUCTING MODEL OF COD CHANGE OVER TIME AND METHOD FOR PREDICTING COD CHANGE OVER TIME

(54) 発明の名称: COD経時変化モデル構築方法及びCOD経時変化予測方法



S101 Start
S102 Change-over-time measurement data storage step
S103 Fitting step
S104 Quantum chemistry calculation step
S105 Attribute acquisition step
S106 Regression equation construction step
S107 End

(57) Abstract: This method for constructing a model of COD change over time comprises: a change-over-time measurement data storage step for storing COD change-over-time measurement data D_K for each of a plurality of types of known compounds K , a fitting step for fitting the COD change-over-time measurement data D_K to a COD change-over-time equation CP including a first coefficient A and second coefficient B and thereby obtaining a fitted first coefficient A_F resulting from the correction of the first coefficient A in equation (1) and a fitted second coefficient B_F resulting from the correction of the second coefficient B in equation (1), a quantum chemistry

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

calculation step for obtaining a quantum chemistry calculation value QCV_K , an attribute acquisition step for acquiring an attribute AT_K , and a regression equation construction step for constructing a first regression equation RE_1 having the first coefficient A as the dependent variable and a second regression equation RE_2 having the second coefficient B as the dependent variable.

(57) 要約: COD経時変化モデル構築方法は、複数種類の既知化合物Kのそれぞれについて、COD経時変化実測データ D_K を保存する経時変化実測データ保存ステップと、COD経時変化実測データ D_K を、第1係数A及び第2係数Bを含むCOD経時変化式CPにフィッティングさせることにより、式(1)の第1係数Aを修正したフィッティング後第1係数 A_F 、及び式(1)の第2係数Bを修正したフィッティング後第2係数 B_F を得るフィッティングステップと、量子化学計算値 QCV_K を得る量子化学計算ステップと、属性 AT_K を取得する属性取得ステップと、第1係数Aを目的変数とした第1回帰式 RE_1 と、第2係数Bを目的変数とした第2回帰式 RE_2 と、を構築する回帰式構築ステップと、を備える。

明 細 書

発明の名称：

COD経時変化モデル構築方法及びCOD経時変化予測方法

技術分野

[0001] 本開示は、COD経時変化モデル構築方法及びCOD経時変化予測方法に関する。

背景技術

[0002] 排水中の化合物の酸化による分解挙動の把握は、排水処理の観点から重要である。前記分解挙動は、オゾン等の酸化剤を用いて排水中の化合物を分解し、時間経過とともにサンプルを取得し、化学的酸素要求量（COD：Chemical Oxygen Demand）等を測定することにより知ることができる。CODのうち、酸化剤として二クロム酸カリウムを用いるCOD_{Cr}は国際的に広く用いられている。

[0003] しかし、上記のサンプル毎にCOD実験を繰り返す方法では、CODを分析する実験を行うコスト及び時間がかかるという問題があった。また、上記方法では、CODの実験設備にかかるコスト及び処理時間の見積りに時間がかかるため、実際の稼働までに時間がかかるおそれがあった。このため、排水中の化合物の酸化剤による分解挙動、具体的には排水中の化合物を酸化剤で分解したときのCODの経時変化の正確な予測が可能であるとCOD実験にかかるコスト及び時間を減らすことができるため好ましい。

[0004] 従来、有機化合物の挙動の予測技術はいくつか知られている。例えば、特許文献1には、空気中のオゾンと揮発性有機化合物（VOCs）との反応速度定数を予測する技術が開示されている。また、特許文献2には、空気中のオゾンと脂肪族化合物との反応速度定数を予測する技術が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：マテウズ・ポンペ外、「O₃と異なる有機化合物との反応の速

度定数の予測」、アトモスフェリック・インバイロメント、オランダ、エルゼビア、2001年8月、第35巻、p. 3781-3788

非特許文献2：シンリャン・ユ外、「ラジカル構造からのオゾンと有機化合物との反応の速度定数の予測」、アトモスフェリック・インバイロメント、オランダ、エルゼビア、2012年5月、第51巻、p. 124-130

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1及び2に記載された予測技術は、空気中の有機物質の反応速度定数を予測するものであり、排水中の化合物を酸化剤で分解したときのCODの経時変化の予測に用いることはできない。

[0007] 本開示は、このような従来技術が有する課題に鑑みてなされたものである。本開示の目的は、排水中の化合物を酸化剤で分解したときのCODの経時変化の正確な予測が可能な、COD経時変化モデル構築方法及びCOD経時変化予測方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の第1の態様に係るCOD経時変化モデル構築方法は、複数種類の既知化合物Kのそれぞれについて、前記既知化合物Kの試料水溶液にオゾンを通気させ、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルについての、オゾンの通気時間tとこの時間tでのCODCr値C(t)との関係(t, C(t))のデータの集合体であるCOD経時変化実測データD_Kを保存する経時変化実測データ保存ステップと、複数個の前記COD経時変化実測データD_Kを下記式(1)で表されるCOD経時変化式CPにフィッティングさせることにより、式(1)の第1係数Aを修正したフィッティング後第1係数A_F、及び式(1)の第2係数Bを修正したフィッティング後第2係数B_Fを得るフィッティングステップと、

[数1]

$$CP : C(t) = C_0 + A(e^{-Bt} - 1) \quad (1)$$

(式中、 $C(t)$: 試料水溶液中の化合物の時間 t の COD_{Cr} 、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 A : 化合物の第 1 係数、 B : 化合物の第 2 係数、 t : オゾン処理時間)

複数種類の前記既知化合物 K のそれぞれについて、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値 QCV_K を得る量子化学計算ステップと、複数種類の前記既知化合物 K のそれぞれについて属性 AT_K を取得する属性取得ステップと、複数種類の前記既知化合物 K のそれぞれについての、前記フィッティング後第 1 係数 A_F と前記フィッティング後第 2 係数 B_F と前記量子化学計算値 QCV_K と前記属性 AT_K とを用い、前記第 1 係数 A を目的変数とした下記式 (2) で表される第 1 回帰式 RE_1 と、

[数 2]

$$RE_1 : A = F_{R1}(QCV, AT) \quad (2)$$

(A : 式 (1) の第 1 係数、 QCV : 量子化学計算値、 AT : 属性、 F_{R1} : 関数)

前記第 2 係数 B を目的変数とした下記式 (3) で表される第 2 回帰式 RE_2 と、

[数 3]

$$RE_2 : B = F_{R2}(QCV, AT) \quad (3)$$

(B : 式 (1) の第 2 係数、 QCV : 量子化学計算値、 AT : 属性、 F_{R2} : 関数)

を構築する回帰式構築ステップと、を備えることを特徴とする。

[0009] 本開示の第 2 の態様に係る COD 経時変化モデル構築方法は、第 1 の態様に係る COD 経時変化モデル構築方法において、前記フィッティングステップは、複数個の前記 COD 経時変化実測データ D_K を上記式 (1) で表される COD 経時変化式 CP にフィッティングさせ、複数種類の前記既知化合物 K のそれぞれについて、下記式 (4) で表される COD 経時変化式 CP_F を作成することにより、上記式 (1) の第 1 係数 A を修正したフィッティング後第 1 係数 A_F 、及び上記式 (1) の第 2 係数 B を修正したフィッティング後第 2

係数 B_F を得るステップであることを特徴とする。

[数4]

$$CP_F : C_F(t) = C_{F,0} + A_F (e^{-B_F t} - 1) \quad (4)$$

(式中、 $C_F(t)$: 試料水溶液中の既知化合物 K の時間 t の COD_{Cr} 、 $C_{F,0}$: 試料水溶液中の既知化合物 K の初期 COD_{Cr} 、 A_F : 既知化合物 K のフィッティング後第 1 係数、 B_F : 既知化合物 K のフィッティング後第 2 係数、 t : オゾン処理時間)

- [0010] 本開示の第 3 の態様に係る COD 経時変化モデル構築方法は、第 1 又は第 2 の態様に係る COD 経時変化モデル構築方法において、前記属性 AT_K は、量子化学計算値 QCV_K であり、前記量子化学計算値 QCV_K は、 $HOMO$ エネルギー E_{HOMO} 、 $LUMO$ エネルギー E_{LUMO} 、及び全エネルギー E_{Total} からなる群より選択される 1 種以上のエネルギーを含むことを特徴とする。
- [0011] 本開示の第 4 の態様に係る COD 経時変化モデル構築方法は、第 1 ～第 3 のいずれかの態様に係る COD 経時変化モデル構築方法において、前記属性 AT_K は、化合物属性 AC_K であり、前記化合物属性 AC_K は、分子量 Mw 、各元素の原子数 NA 、電子数 NE 、完全酸化必要酸素原子数 n 、結合数 NB 、二重結合と三重結合との数 NDT 、及び不飽和度 DU からなる群より選択される 1 種以上の属性を含むことを特徴とする。
- [0012] 本開示の第 5 の態様に係る COD 経時変化モデル構築方法は、第 1 ～第 4 のいずれかの態様に係る COD 経時変化モデル構築方法において、前記属性 AT_K は、溶液属性 AS_K であり、前記溶液属性 AS_K は、 pH 、 C_0 (初期 COD_{Cr})、モル濃度 CM 、温度 T 、及び電気伝導度 CE からなる群より選択される 1 種以上の属性を含むことを特徴とする。
- [0013] 本開示の第 6 の態様に係る COD 経時変化モデル構築方法は、第 1 ～第 5 のいずれかの態様に係る COD 経時変化モデル構築方法において、前記第 1 回帰式 RE_1 は、前記 QCV が $HOMO$ エネルギー E_{HOMO} 、前記 AT が完全酸化必要酸素原子数 n であり、下記式 (5) で表されることを特徴とする。

[数5]

$$RE_1 : A = \frac{n}{C_0 B} e^{F_A (\log(E_{HOMO}))} \quad (5)$$

(式中、A : 式 (1) の第 1 係数、B : 式 (1) の第 2 係数、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 $F_A : \log(E_{HOMO})$ を説明変数とする線形回帰式、 n : 完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} : HOMO エネルギー)

[0014] 本開示の第 7 の態様に係る COD 経時変化モデル構築方法は、第 1 ~ 第 6 のいずれかの態様に係る COD 経時変化モデル構築方法において、前記第 2 回帰式 RE_2 は、前記 QCV が HOMO エネルギー E_{HOMO} 、前記 AT が完全酸化必要酸素原子数 n であり、下記式 (6) で表されることを特徴とする。

[数6]

$$RE_2 : B = \frac{F_B (\log(E_{HOMO}), \log(n))}{C_0} \quad (6)$$

(式中、B : 式 (1) の第 2 係数、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 $F_B : \log(E_{HOMO})$ 及び $\log(n)$ を説明変数とする線形回帰式、 n : 完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} : HOMO エネルギー)

[0015] 本開示の第 8 の態様に係る COD 経時変化予測方法は、第 1 ~ 第 7 のいずれかの態様に係る COD 経時変化モデル構築方法で作成された情報を用いる COD 経時変化予測方法であって、測定対象化合物 M について、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値 QCV_M を得る量子化学計算ステップと、前記測定対象化合物 M について属性 AT_M を取得する属性取得ステップと、前記第 1 回帰式 RE_1 及び前記第 2 回帰式 RE_2 の QCV に前記量子化学計算値 QCV_M を代入しかつ AT に前記属性 AT_M を代入することにより、前記測定対象化合物 M の予測第 1 係数 A_M 及び予測第 2 係数 B_M を算出する係数算出ステップと、前記予測第 1 係数 A_M 及び予測第 2 係数 B_M を上記式 (1) の第 1 係数 A 及び第 2 係数 B にそれぞれ代入し、かつ、水溶液中の前記測定対象化合物 M の初期 COD_{Cr} である $C_{M,0}$ を代入することで、下記式 (7) で表される前記測定対象化合物 M の COD 経時変化式 CP_M を作成する COD 経時変

化式作成ステップと、

[数7]

$$CP_M : C_M(t) = C_{M,0} + A_M(e^{-B_M t} - 1) \quad (7)$$

(式中、 $C_M(t)$: 試料水溶液中の測定対象化合物Mの時間 t の COD_{Cr} 、 $C_{M,0}$: 試料水溶液中の測定対象化合物Mの初期 COD_{Cr} 、 A_M : 測定対象化合物Mの予測第1係数、 B_M : 測定対象化合物Mの予測第2係数、 t : オゾン処理時間)

前記 COD 経時変化式 CP_M を用いて前記測定対象化合物Mの COD 経時変化を予測する COD 経時変化予測ステップと、を備えることを特徴とする。

[0016] 本開示の第9の態様に係る COD 経時変化モデル構築方法は、複数種類の既知化合物Kのそれぞれについて、前記既知化合物Kの試料水溶液にオゾンを通気させ、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルについての、オゾンの通気時間 t とこの時間 t での COD_{Cr} 値 $C(t)$ との関係 ($t, C(t)$) のデータの集合体である COD 経時変化実測データ D_K をデータ保存部に保存する経時変化実測データ保存ステップと、演算部が、複数個の前記 COD 経時変化実測データ D_K を下記式 (1) で表される COD 経時変化式 CP にフィッティングさせることにより、式 (1) の第1係数 A を修正したフィッティング後第1係数 A_F 、及び式 (1) の第2係数 B を修正したフィッティング後第2係数 B_F を得るフィッティングステップと、

[数8]

$$CP : C(t) = C_0 + A(e^{-Bt} - 1) \quad (1)$$

(式中、 $C(t)$: 試料水溶液中の化合物の時間 t の COD_{Cr} 、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 A : 化合物の第1係数、 B : 化合物の第2係数、 t : オゾン処理時間)

演算部が、複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれについて、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値 QCV_K を得る量子化学計算ステップと、演算部が、データ保存部に保存された、複数種類の前記既知化合物Kのそれ

それぞれについて属性 AT_K を取得する属性取得ステップと、演算部が、複数種類の
前記既知化合物 K のそれぞれについての、前記フィッティング後第 1 係数
 A_F と前記フィッティング後第 2 係数 B_F と前記量子化学計算値 QCV_K と前記
属性 AT_K とを用い、前記第 1 係数 A を目的変数とした下記式 (2) で表され
る第 1 回帰式 RE_1 と、

[数 9]

$$RE_1: A = F_{R1}(QCV, AT) \quad (2)$$

(A : 式 (1) の第 1 係数、 QCV : 量子化学計算値、 AT : 属性、 F_{R1} :
関数)

前記第 2 係数 B を目的変数とした下記式 (3) で表される第 2 回帰式 RE_2
と、

[数 10]

$$RE_2: B = F_{R2}(QCV, AT) \quad (3)$$

(B : 式 (1) の第 2 係数、 QCV : 量子化学計算値、 AT : 属性、 F_{R2} :
関数)

を構築する回帰式構築ステップと、を備えることを特徴とする。

[0017] 本開示の第 10 の態様に係る COD 経時変化予測方法は、第 9 の態様に係
る COD 経時変化モデル構築方法で作成された情報を用いる COD 経時変化
予測方法であって、演算部が、測定対象化合物 M について、量子化学計算を
行うことにより量子化学計算値 QCV_M を得る量子化学計算ステップと、演算
部が、データ保存部に保存された、前記測定対象化合物 M について属性 AT_M
を取得する属性取得ステップと、演算部が、前記第 1 回帰式 RE_1 及び前記第
2 回帰式 RE_2 の QCV に前記量子化学計算値 QCV_M を代入しかつ AT に前
記属性 AT_M を代入することにより、前記測定対象化合物 M の予測第 1 係数 A
 A_M 及び予測第 2 係数 B_M を算出する係数算出ステップと、演算部が、前記予測
第 1 係数 A_M 及び予測第 2 係数 B_M を上記式 (1) の第 1 係数 A 及び第 2 係数
 B にそれぞれ代入し、かつ、水溶液中の前記測定対象化合物 M の初期 COD
 C_r である $C_{M,0}$ を代入することで、下記式 (7) で表される前記測定対象化

合物MのCOD経時変化式 CP_M を作成するCOD経時変化式作成ステップと、

[数11]

$$CP_M : C_M(t) = C_{M,0} + A_M(e^{-B_M t} - 1) \quad (7)$$

(式中、 $C_M(t)$: 試料水溶液中の測定対象化合物Mの時間 t の COD_{Cr} 、 $C_{M,0}$: 試料水溶液中の測定対象化合物Mの初期 COD_{Cr} 、 A_M : 測定対象化合物Mの予測第1係数、 B_M : 測定対象化合物Mの予測第2係数、 t : オゾン処理時間)

演算部が、前記COD経時変化式 CP_M を用いて前記測定対象化合物MのCOD経時変化を予測するCOD経時変化予測ステップと、を備えることを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]実施形態に係るCOD経時変化モデル構築方法のフローチャートの一例である。

[図2]実施形態に係るCOD経時変化予測方法のフローチャートの一例である。

[図3]実施例に係るCOD経時変化モデル構築方法の経時変化実測データ保存ステップS102で得られたCOD経時変化実測データ D_K 及びフィッティングステップS103で得られたCOD経時変化式 CP_F 、の一例を示すグラフである。

[図4]実施例に係るCOD経時変化モデル構築方法の回帰式構築ステップS106で得られた第1回帰式 RE_1 の一例である。

[図5]実施例に係るCOD経時変化モデル構築方法の回帰式構築ステップS106で得られた第2回帰式 RE_2 の一例である。

[図6]実施例に係るCOD経時変化予測方法のCOD経時変化式作成ステップS205で得られたCOD経時変化式 CP_M の一例である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、図面を用いて実施形態に係るCOD経時変化モデル構築方法、及びCOD経時変化予測方法について詳細に説明する。

[0020] [COD経時変化モデル構築方法]

図1は、実施形態に係るCOD経時変化モデル構築方法のフローチャートの一例である。

[0021] 実施形態に係るCOD経時変化モデル構築方法は、経時変化実測データ保存ステップS102と、フィッティングステップS103と、量子化学計算ステップS104と、属性取得ステップS105と、回帰式構築ステップS106と、を備える。

[0022] (経時変化実測データ保存ステップ)

経時変化実測データ保存ステップS102は、実施形態に係るCOD経時変化モデル構築方法において、スタートS101の後に行うステップである。経時変化実測データ保存ステップS102は、複数種類の既知化合物Kのそれぞれについて、前記既知化合物Kの試料水溶液にオゾンを通気させ、COD経時変化実測データ D_K を保存する、ステップである。COD経時変化実測データ D_K は、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルについてCOD C_r を測定し、オゾンの通気時間 t とこの時間 t でのCOD C_r 値 $C(t)$ との関係 $(t, C(t))$ のデータの集合体を作成することにより得られる。オゾンの通気時間 t の単位としては、例えば、「分」が用いられる。COD C_r 値 $C(t)$ の単位としては、例えば、「mg/L」が用いられる。

[0023] ここで、既知化合物Kとは、構造式が知られている化合物である。既知化合物Kは、構造式が既知であるため、既知化合物Kから、既知化合物Kの属性である後述の化合物属性 AC_K を容易に知ることができる。例えば、既知化合物Kから、分子量 M_w 、各元素の原子数 N_A 、電子数 N_E 、完全酸化必要酸素原子数 n 、結合数 N_B 、二重結合と三重結合との数 N_{DT} 、及び不飽和度 D_U 等の化合物属性 AC_K を知ることができる。

[0024] 化合物属性 AC_K とは、既知化合物Kに含まれる既知化合物一般についての化合物属性 AC を意味する。本実施形態では、複数種類の既知化合物K中の

特定の既知化合物 K_n の化合物属性 AC_K を AC_n と表す。例えば、既知化合物 K_1 の化合物属性 AC_K を AC_1 と表す。

[0025] 既知化合物 K は、複数種類用いられる。既知化合物 K を複数種類用いる理由は、後述の回帰式構築ステップS106で第1回帰式 RE_1 及び第2回帰式 RE_2 を構築する際に、既知化合物 K の数が多いほど精度の高い第1回帰式 RE_1 及び第2回帰式 RE_2 を構築しやすいからである。このため、一般的に、既知化合物 K の種類は、多いことが好ましい。

[0026] 既知化合物 K としては、既知化合物 K の試料水溶液にオゾンを通気させたときに分解される化合物が用いられる。既知化合物 K としては、既知化合物 K の試料水溶液がオゾンで分解される限り特に限定されないが、例えば、有機化合物が用いられる。有機化合物としては、例えば、4,4'-メチレンジアニリン（CAS登録番号：101-77-9）、トリイソプロパノールアミン（CAS登録番号：122-20-3）、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル（CAS登録番号：2425-79-8）、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸（CAS登録番号：121-03-9）、エチレンチオ尿素（CAS登録番号：96-45-7）、4-クロロ- α -クレゾール（CAS登録番号：1570-64-5）、エチレンジアミン四酢酸鉄（III）モノナトリウム（CAS登録番号：15708-41-5）、4-クロロアニリン（CAS登録番号：106-47-8）、トリメチロールプロパン（CAS登録番号：77-99-6）、等が用いられる。

[0027] 本ステップでは、複数種類の既知化合物 K が用いられる。複数種類の既知化合物 K としては、例えば、上記の4,4'-メチレンジアニリン、トリイソプロパノールアミン、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、4-ニトロトルエン-2-スルホン酸、エチレンチオ尿素、4-クロロ- α -クレゾール、エチレンジアミン四酢酸鉄（III）モノナトリウム、4-クロロアニリン、及びトリメチロールプロパンからなる群より選択される2種以上の化合物を用いることができる。本ステップで用いられる既知化合物 K の種類数が多いと、より正確なCOD経時変化モデルが得られやすいため好

ましい。

[0028] 本ステップでは、複数種類の既知化合物Kのそれぞれについて、既知化合物Kの試料水溶液を作製する。例えば、既知化合物Kとして、既知化合物 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 の5種類を用いる場合は、既知化合物 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 のそれぞれの試料水溶液、すなわち5種類の試料水溶液を作製する。

[0029] 本ステップでは、複数種類の既知化合物Kの試料水溶液のそれぞれについて、オゾンを通気させ、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルについて COD_{Cr} を測定する。ここで、 COD_{Cr} とは、二酸化クロムカリウムを酸化剤として用いたときのCODである。本ステップでは、例えば、既知化合物 K_1 の試料水溶液についてオゾンを通気させ、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルのそれぞれについて COD_{Cr} を測定する。オゾンの通気時間の異なるサンプルの数は、通常、3個以上である。オゾンの通気時間の異なるサンプルの数が多いと、より正確なCOD経時変化モデルが得られやすいため好ましい。

[0030] 本ステップで用いられる既知化合物Kは、その試料水溶液にオゾンを通気させたときに分解される化合物であるため、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルは、通常、オゾンの通気時間が長くなるにつれて COD_{Cr} が低下する。例えば、既知化合物 K_1 の試料水溶液におけるオゾンの通気時間が t_0 、 t_1 、 t_2 ($t_0 < t_1 < t_2$) の3個のサンプル A_0 、 A_1 、 A_2 では、通常、後者ほど COD_{Cr} が低下する。

[0031] 本ステップでは、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルについてオゾンの通気時間 t と COD_{Cr} 値 $C(t)$ との関係(t , $C(t)$)のデータを取得する。例えば、上記3個のサンプル A_0 、 A_1 、 A_2 についてオゾンの通気時間 t と COD_{Cr} 値 $C(t)$ との関係(t_0 , $C(t_0)$)、(t_1 , $C(t_1)$)、(t_2 , $C(t_2)$)のデータを取得する。

[0032] なお、本明細書では、既知化合物Kが化合物 K_n である場合の時間 t での COD_{Cr} 値 $C(t)$ を、便宜上、 $C_{n,t}$ とも表記する。例えば、上記の既知化合

物 K_1 の $(t_0, C(t_0))$ 、 $(t_1, C(t_1))$ 、 $(t_2, C(t_2))$ を、それぞれ (t_0, C_{1,t_0}) 、 (t_1, C_{1,t_1}) 、 (t_2, C_{1,t_2}) とも表記する。

[0033] 本ステップでは、既知化合物 K 毎の、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルについての、オゾンの通気時間 t とこの時間 t での COD_{Cr} 値 $C(t)$ との関係 $(t, C(t))$ のデータの集合体を、 COD 経時変化実測データ D_K と規定する。例えば、既知化合物 K_1 の COD 経時変化実測データ D_K を D_1 する。既知化合物 K_1 の試料水溶液にオゾンを通気させた場合に、上記3個のサンプル A_0 、 A_1 、 A_2 を得たとき、 COD 経時変化実測データ D_1 は $(t_0, C(t_0))$ 、 $(t_1, C(t_1))$ 、 $(t_2, C(t_2))$ からなる。なお、この既知化合物 K_1 の COD 経時変化実測データ D_1 は、 (t_0, C_{1,t_0}) 、 (t_1, C_{1,t_1}) 、 (t_2, C_{1,t_2}) とも表記される。

[0034] 本ステップでは、複数種類の既知化合物 K のそれぞれについて、既知化合物 K の試料水溶液にオゾンを通気させて COD 経時変化実測データ D_K を得る。このため、本ステップでは、 COD 経時変化実測データ D_K は、既知化合物 K の数だけ得られる。例えば、既知化合物 K として、既知化合物 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 の5種類を用いる場合は、既知化合物 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 の試料水溶液の COD 経時変化実測データ D_K である、 D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 が得られる。 COD 経時変化実測データ D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 は、それぞれが、オゾンの通気時間 t と COD_{Cr} 値 $C(t)$ との関係 $(t, C(t))$ のデータの集合体になっている。例えば、 COD 経時変化実測データ D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 は、それぞれが、 $(t_0, C(t_0))$ 、 $(t_1, C(t_1))$ 、 $(t_2, C(t_2))$ のデータを含む。

[0035] 図3は、後述の実施例に係る COD 経時変化モデル構築方法の経時変化実測データ保存ステップS102で得られた COD 経時変化実測データ D_K 及びフィッティングステップS103で得られた COD 経時変化式 CP_F 、の一例を示すグラフである。

[0036] 図3において、既知化合物 K_n の試料水溶液の COD 経時変化実測データを

D_n 、既知化合物 K_n の試料水溶液のCOD経時変化式を $CP_{n,F}$ と示す。例えば、既知化合物 K_1 の試料水溶液のCOD経時変化実測データを D_1 、既知化合物 K_1 の試料水溶液のCOD経時変化式を $CP_{1,F}$ と示す。

[0037] COD経時変化実測データ D_n において時間 t での COD_{Cr} 値 $C(t)$ を $C_{n,t}$ と表記した場合、COD経時変化実測データ D_1 、 D_2 、 D_3 、 D_4 、 D_5 は、例えば、以下のデータの集合体である。すなわち、既知化合物 K_1 のCOD経時変化実測データ D_1 は、例えば、 (t_0, C_{1,t_0}) 、 (t_1, C_{1,t_1}) 、 (t_2, C_{1,t_2}) のデータの集合体である。既知化合物 K_2 のCOD経時変化実測データ D_2 は、例えば、 (t_0, C_{2,t_0}) 、 (t_1, C_{2,t_1}) 、 (t_2, C_{2,t_2}) のデータの集合体である。既知化合物 K_3 のCOD経時変化実測データ D_3 は、例えば、 (t_0, C_{3,t_0}) 、 (t_1, C_{3,t_1}) 、 (t_2, C_{3,t_2}) のデータの集合体である。既知化合物 K_4 のCOD経時変化実測データ D_4 は、例えば、 (t_0, C_{4,t_0}) 、 (t_1, C_{4,t_1}) 、 (t_2, C_{4,t_2}) のデータの集合体である。既知化合物 K_5 のCOD経時変化実測データ D_5 は、例えば、 (t_0, C_{5,t_0}) 、 (t_1, C_{5,t_1}) 、 (t_2, C_{5,t_2}) のデータの集合体である。

[0038] 図3は、既知化合物 K_n の試料水溶液のCOD経時変化実測データ D_n のグラフとCOD経時変化式 $CP_{n,F}$ のグラフとを1個の座標中に示した小グラフ図の7個の集合体になっている。7個の小グラフ図は、それぞれ、7種類の既知化合物 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 、 K_6 、 K_7 に対応するグラフを含む。例えば、図3の左上の小グラフ図は、既知化合物 K_1 の試料水溶液のCOD経時変化実測データ D_1 とCOD経時変化式 $CP_{1,F}$ とを含む小グラフ図である。また、図3の左下の小グラフ図は、既知化合物 K_7 の試料水溶液のCOD経時変化実測データ D_7 とCOD経時変化式 $CP_{7,F}$ とを含む小グラフ図である。小グラフ図は、それぞれ、横軸が時間（分）、縦軸が COD_{Cr} 値（mg/L）になっている。

[0039] 図3中の各COD経時変化実測データ D_n は、それぞれ、オゾンの通気時間 t と COD_{Cr} 値 $C(t)$ との関係 $(t, C(t))$ を示す6点のデータの集

合体となっている。例えば、既知化合物 K_1 の試料水溶液のCOD経時変化実測データ D_1 は、オゾンの通気時間 t と COD_{Cr} 値 $C(t)$ との関係($t, C(t)$)を示す6点のデータの集合体となっている。

[0040] 図3に示すように、COD経時変化実測データ $D_1, \dots, D_7$ は、それぞれ、オゾンの通気時間 t が増加すると COD_{Cr} が低下する傾向を示す。ただし、その低下の仕方を示すCOD経時変化実測データ $D_1, \dots, D_7$ の形状は、様々である。例えば、COD経時変化実測データ D_1 はほぼ下に凸の形状であり、COD経時変化実測データ D_4 はほぼ上に凸の形状になっている。

[0041] 得られたCOD経時変化実測データ D_K は、例えば、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存される。

[0042] (フィッティングステップ)

フィッティングステップS103は、複数個の前記COD経時変化実測データ D_K を式(1)で表されるCOD経時変化式CPにフィッティングさせることにより、フィッティング後第1係数 A_F 及びフィッティング後第2係数 B_F を得るステップである。フィッティング後第1係数 A_F は、上記フィッティングにより式(1)の第1係数 A が修正されて得られる係数である。フィッティング後第2係数 B_F は、上記フィッティングにより式(1)の第2係数 B が修正されて得られる係数である。フィッティング後第1係数 A_F 及びフィッティング後第2係数 B_F は、複数個の前記COD経時変化実測データ D_K を式(1)で表されるCOD経時変化式CPにフィッティングさせ、下記式(1)の第1係数 A 及び第2係数 B を修正することにより得られる。フィッティング後第1係数 A_F 及びフィッティング後第2係数 B_F は、複数種類の前記既知化合物 K のそれぞれ、例えば既知化合物 $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6, K_7$ のそれぞれについて、作成する。

[0043] [数12]

$$CP : C(t) = C_0 + A(e^{-Bt} - 1) \quad (1)$$

(式中、 $C(t)$: 試料水溶液中の化合物の時間 t の COD_{Cr} 、 C_0 : 試料水

溶液中の化合物の初期COD_{C_r}、A：化合物の第1係数、B：化合物の第2係数、t：オゾン処理時間)

[0044] 具体的には、前記フィッティングステップでは、複数個の前記COD経時変化実測データD_Kを上記式(1)で表されるCOD経時変化式CPにフィッティングさせる。そして、複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれについて、下記式(4)で表されるCOD経時変化式CP_Fを作成することにより、上記式(1)の第1係数Aを修正したフィッティング後第1係数A_F及びフィッティング後第2係数B_Fを得る。式(4)のC_{F,0}としては、既知化合物K_nのCOD経時変化実測データD_nの時間0(分)でのCOD_{C_r}値C(0)であるC_{n,0}を用いる。

[0045] [数13]

$$CP_F : C_F(t) = C_{F,0} + A_F(e^{-B_F t} - 1) \quad (4)$$

(式中、C_F(t)：試料水溶液中の既知化合物Kの時間tのCOD_{C_r}、C_{F,0}：試料水溶液中の既知化合物Kの初期COD_{C_r}、A_F：既知化合物Kのフィッティング後第1係数、B_F：既知化合物Kのフィッティング後第2係数、t：オゾン処理時間)

[0046] なお、式(4)は、フィッティング後のCOD経時変化式CP_Fを複数種類の既知化合物Kの全てについて一般化して表すものである。複数種類の既知化合物K中の特定の既知化合物K_nのフィッティング後のCOD経時変化式については、下記式(4-n)のようにCP_{n,F}と表す。例えば、既知化合物K₁についての上記式(4)のCP_Fは、下記式(4-1)のようにCP_{1,F}と表す。式(4-n)のC_{n,F,0}としては、COD経時変化実測データD_nの時間0(分)でのCOD_{C_r}値C(0)であるC_{n,0}を用いる。

[0047] [数14]

$$CP_{n,F} : C_{n,F}(t) = C_{n,F,0} + A_{n,F}(e^{-B_{n,F} t} - 1) \quad (4-n)$$

(式中、C_{n,F}(t)：試料水溶液中の既知化合物K_nの時間tのCOD_{C_r}、C_{n,F,0}：試料水溶液中の既知化合物K_nの初期COD_{C_r}、A_{n,F}：既知化合物

物 K_n のフィッティング後第1係数、 $B_{n,F}$ ：既知化合物 K_n のフィッティング後第2係数、 t ：オゾン処理時間)

[0048] [数15]

$$CP_{1,F} : C_{1,F}(t) = C_{1,F,0} + A_{1,F} (e^{-B_{1,F}t} - 1) \quad (4-1)$$

(式中、 $C_{1,F}(t)$ ：試料水溶液中の既知化合物 K_1 の時間 t の COD_{Cr} 、 $C_{1,F,0}$ ：試料水溶液中の既知化合物 K_1 の初期 COD_{Cr} 、 $A_{1,F}$ ：既知化合物 K_1 のフィッティング後第1係数、 $B_{1,F}$ ：既知化合物 K_1 のフィッティング後第2係数、 t ：オゾン処理時間)

[0049] 本ステップでは、複数種類の前記既知化合物 K のそれぞれについて、 COD 経時変化式 $CP_{n,F}$ を算出する。例えば、既知化合物 K が7種類の既知化合物 K_1 、 K_2 、 $\dots$ 、 K_7 である場合、既知化合物 K_1 、 K_2 、 $\dots$ 、 K_7 の試料水溶液のそれぞれについて COD 経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $CP_{2,F}$ 、 $\dots$ 、 $CP_{7,F}$ を算出する。

[0050] 本ステップにおけるフィッティングの方法としては、特に限定されないが、例えば、最小二乗法が用いられる。

[0051] 図3を用いて本ステップにおけるフィッティングの一例を説明する。上記のように、図3中の左上の小グラフ図に示す COD 経時変化実測データ D_1 は、既知化合物 K_1 の試料水溶液にオゾンを通気させたときの、オゾンの通気時間 t と COD_{Cr} 値 $C(t)$ との関係(t , $C(t)$)を示す6点のデータの集合体となっている。例えば、図3に示す COD 経時変化実測データ D_1 は、既知化合物 K_1 の(t , $C(t)$)が(0 , $C(0)$)、(5 , $C(5)$)、(15 , $C(15)$)、(30 , $C(30)$)、(60 , $C(60)$)、(120 , $C(120)$)のデータの集合体である。図3に示す COD 経時変化実測データ D_1 は、(t , $C(t)$)が(0 , $C_{1,0}$)、(5 , $C_{1,5}$)、(15 , $C_{1,15}$)、(30 , $C_{1,30}$)、(60 , $C_{1,60}$)、(120 , $C_{1,120}$)のデータの集合体であるとも表現される。

[0052] この COD 経時変化実測データ D_1 を構成する6点のデータをそれぞれ式(

1) の $(t, C(t))$ に代入し、最小二乗法等を用いてフィッティングさせると、上記式 (4-1) で表される COD 経時変化式 $CP_{1,F}$ が得られる。具体的には、COD 経時変化実測データ D_1 を構成する $(0, C_{1,0})$ 、 $(5, C_{1,5})$ 、 $(15, C_{1,15})$ 、 $(30, C_{1,30})$ 、 $(60, C_{1,60})$ 、 $(120, C_{1,120})$ の各データを式 (1) の $(t, C(t))$ に代入する。そして、各データをフィッティングさせることにより $CP_{1,F}$ を得る。既知化合物 K_1 を用いる式 (4-1) の $C_{1,F,0}$ としては、COD 経時変化実測データ D_1 の時間 0 (分) での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{1,0}$ を用いる。

[0053] また、本ステップでは、既知化合物 K_2 、 K_3 、 $\dots$ K_7 についても既知化合物 K_1 と同様にしてフィッティングさせ、COD 経時変化式 $CP_{2,F}$ 、 $CP_{3,F}$ 、 $\dots$ $CP_{7,F}$ を得る。例えば、COD 経時変化実測データ D_2 を構成する $(0, C_{2,0})$ 、 $(5, C_{2,5})$ 、 $(15, C_{2,15})$ 、 $(30, C_{2,30})$ 、 $(60, C_{2,60})$ 、 $(120, C_{2,120})$ の各データを式 (1) の $(t, C(t))$ に代入する。そして、各データをフィッティングさせることにより $CP_{2,F}$ を得る。同様にして、 $CP_{3,F}$ 、 $\dots$ $CP_{7,F}$ を得る。既知化合物 K_2 、 K_3 、 $\dots$ K_7 を用いる場合、式 (4-n) の $C_{n,F,0}$ としては、COD 経時変化実測データ D_2 、 D_3 、 $\dots$ D_7 の時間 0 (分) での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{2,0}$ 、 $C_{3,0}$ 、 $\dots$ $C_{7,0}$ を用いる。

[0054] これにより、本ステップでは、複数種類の前記既知化合物 K_1 、 K_2 、 $\dots$ K_7 のそれぞれについて、COD 経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $CP_{2,F}$ 、 $\dots$ $CP_{7,F}$ が得られる。また、COD 経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $CP_{2,F}$ 、 $\dots$ $CP_{7,F}$ より、フィッティング後第 1 係数 $A_{1,F}$ 、 $A_{2,F}$ 、 $\dots$ $A_{7,F}$ 及びフィッティング後第 2 係数 $B_{1,F}$ 、 $B_{2,F}$ 、 $\dots$ $B_{7,F}$ が得られる。

[0055] 図 3 を構成する 7 個の小グラフ図に、既知化合物 K_1 、 $\dots$ K_7 の試料水溶液についての COD 経時変化式の一例 $CP_{1,F}$ 、 $CP_{2,F}$ 、 $\dots$ $CP_{7,F}$ をそれぞれ示す。図 3 に示すように、COD 経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $CP_{2,F}$ 、 $\dots$ $CP_{7,F}$ は、それぞれ、オゾンの通気時間 t が増加すると COD_{Cr} が低下する傾向を示す。ただし、その低下の仕方を示す COD 経時変化式 $CP_{1,F}$

、 $CP_{2,F}$ 、 $\cdots$ 、 $CP_{7,F}$ の形状は、様々である。例えば、COD経時変化式 $CP_{1,F}$ はほぼ下に凸の形状であり、COD経時変化式 $CP_{4,F}$ はほぼ上に凸の形状になっている。

[0056] 図3に示すように、既知化合物KのCOD経時変化式 CP_F は同じ既知化合物KのCOD経時変化実測データ D_K に沿ったカーブ又は直線を有する。

[0057] 本ステップは、例えば、パーソナルコンピュータの演算部で処理される。

[0058] なお、式(1)は、本ステップの開始前に、例えば、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存されている。本ステップで得られた式(4)、式(4-n)、式(4-1)等の式は、例えば、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存される。

[0059] (量子化学計算ステップ)

量子化学計算ステップS104は、複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれ、例えば既知化合物 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 、 K_5 、 K_6 、 K_7 のそれぞれについて、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値 QCV_K を得るステップである。上記のように複数種類の既知化合物Kはそれぞれ構造式が既知で化合物属性 AC_K も既知である。このため、公知の計算プログラムソフトウェアを用いて量子化学計算を行うことにより複数種類の既知化合物Kのそれぞれについての量子化学計算値 QCV_K を得ることが可能である。

[0060] 量子化学計算値 QCV_K とは、既知化合物Kに含まれる既知化合物一般についての量子化学計算値 QCV を意味する。本実施形態では、複数種類の既知化合物K中の特定の既知化合物 K_n の量子化学計算値 QCV_K を QCV_n と表す。例えば、既知化合物 K_1 の量子化学計算値 QCV_K を QCV_1 と表す。

[0061] ここで、量子化学計算値 QCV_K とは、既知化合物Kについて量子化学計算を行うことにより算出されるエネルギーを意味する。量子化学計算値 QCV_K としては、例えば、HOMOエネルギー E_{HOMO} 、LUMOエネルギー E_{LUMO} 、及び全エネルギー E_{Total} からなる群より選択される1種以上のエネルギーを含むエネルギーが用いられる。

- [0062] 量子化学計算値 $QC V_K$ は、既知化合物 K のそれぞれについて算出される。例えば、既知化合物 K が既知化合物 K_1 、 K_2 、 $\dots$ K_7 からなる場合、既知化合物 K_1 、 K_2 、 $\dots$ K_7 のそれぞれについて、量子化学計算値 $QC V_1$ 、 $QC V_2$ 、 $\dots$ $QC V_7$ が算出される。量子化学計算値 $QC V_K$ は、複数種類の既知化合物 K に共通する同一種類の $QC V$ について算出される。例えば、量子化学計算値 $QC V_K$ のエネルギーの種類が $HOMO$ エネルギー E_{HOMO} である場合、既知化合物 K_1 、 K_2 、 $\dots$ K_7 について、それぞれの $HOMO$ エネルギー $E_{HOMO, 1}$ 、 $E_{HOMO, 2}$ 、 $\dots$ $E_{HOMO, 7}$ が算出される。
- [0063] 本ステップの量子化学計算に用いられる計算方法としては特に限定されないが、例えば、密度汎関数理論を用いる密度汎関数法（ DFT 法）、分子軌道法等を用いることができる。密度汎関数法（ DFT 法）としては、例えば、交換相関汎関数として $B3LYP$ 、 $BLYP$ 等を用いる密度汎関数法を用いることができる。分子軌道法としては、例えば、 $PM3$ を用いる半経験的分子軌道法、 HF 法、 $MP2$ を用いる非経験的分子軌道法を用いることができる。
- [0064] 本ステップの量子化学計算に用いられる基底関数としては、例えば、最小基底系、スプリットバレンス基底系、分極基底系の基底関数を用いることができる。最小基底系の基底関数としては、例えば、 $STO-3G$ を用いることができる。スプリットバレンス基底系の基底関数としては、例えば、 $3-21G$ 、 $6-31G$ を用いることができる。分極基底系の基底関数としては、例えば、 $6-31+G(d, p)$ 、 $6-31+G(d)$ 、 $6-31G(d, p)$ 、 $6-31G(d)$ を用いることができる。分極基底系の基底関数のうちでは、計算の精度が高いため、 $diffuse$ 関数を含む $6-31+G(d, p)$ 及び $6-31+G(d)$ が好ましく、 $6-31+G(d, p)$ がより好ましい。本ステップの量子化学計算では制限法及び非制限法のいずれも用いることができるが、通常、制限法を用いる。
- [0065] 量子化学計算に用いられる公知の計算プログラムソフトウェアとしては特に限定されないが、例えば、ガウシアン（*Gaussian*）09、ガメス

(GAMESS)等を用いることができる。

[0066] 本ステップでは、既知化合物Kのそれぞれについて量子化学計算値 $QC V_K$ が算出される。例えば、量子化学計算値 $QC V_K$ として、既知化合物 K_1 、 K_2 、 $\dots$ 、 K_7 のHOMOエネルギー E_{HOMO} である $E_{HOMO, 1}$ 、 $E_{HOMO, 2}$ 、 $\dots$ 、 $E_{HOMO, 7}$ が算出される。

[0067] 本ステップは、例えば、パーソナルコンピュータの演算部で処理される。

[0068] (属性取得ステップ)

属性取得ステップS105は、複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれについて属性 AT_K を取得するステップである。属性 AT_K は、前記既知化合物Kの属性である化合物属性 AC_K 、及び前記既知化合物Kの試料水溶液の属性である溶液属性 AS_K 、の少なくとも一方からなる。例えば、属性 AT_K は、化合物属性 AC_K と溶液属性 AS_K との両方からなってもよい。

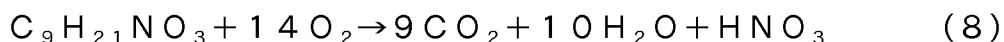
[0069] なお、属性 AT_K 、化合物属性 AC_K 、溶液属性 AS_K とは、既知化合物Kに含まれる既知化合物一般についての属性 AT 、化合物属性 AC 、溶液属性 AS を意味する。本実施形態では、複数種類の既知化合物K中の特定の既知化合物 K_n の属性 AT_K を AT_n 、化合物属性 AC_K を AC_n 、溶液属性 AS_K を AS_n と表す。例えば、既知化合物 K_1 の属性 AT_K を AT_1 、化合物属性 AC_K を AC_1 、溶液属性 AS_K を AS_1 と表す。

[0070] なお、属性取得ステップS105は、前記量子化学計算ステップS104と同時に進めてもよく、量子化学計算ステップS104より前に行ってもよく、量子化学計算ステップS104より後に行ってもよい。

[0071] 化合物属性 AC_K としては、例えば、分子量 Mw 、各元素の原子数 NA 、電子数 NE 、完全酸化必要酸素原子数 n 、結合数 NB 、二重結合と三重結合との数 NDT 、及び不飽和度 DU からなる群より選択される1種以上の属性を含む属性が用いられる。なお、完全酸化必要酸素原子数 n とは、既知化合物Kの1分子を完全に酸化させるために必要な酸素原子数を意味する。例えばトリイソプロパノールアミン $C_9H_{21}NO_3$ の1分子を完全に酸化させる式は

下記式（８）のとおりであり、 14O_2 中の O 原子数は２８個であるから、トリイソプロパノールアミンの完全酸化必要酸素原子数 n は２８である。

[数１６]



[0072] 既知化合物 K は構造式が既知である。このため、例えば、既知化合物 K に関する公知情報等から化合物属性 A_{C_K} を取得することができる。

[0073] また、溶液属性 A_{S_K} としては、例えば、 pH 、 C_0 （初期 COD_{Cr} ）、モル濃度 CM 、温度 T 、及び電気伝導度 CE からなる群より選択される１種以上の属性を含む属性が用いられる。

[0074] 溶液属性 A_{S_K} は、対象とする水溶液に対する測定値から得られるが、文献値、計算値、経時変化実測データ保存ステップ $S102$ を実行する際の各種データ、フィッティングステップ $S103$ で作成された COD 経時変化式 CP_F 等から取得してもよい。

[0075] 本ステップでは、複数種類の前記既知化合物 K のそれぞれについての属性 A_{T_K} を取得する。例えば、既知化合物 K が既知化合物 K_1 、 K_2 、 $\dots$ 、 K_7 の完全酸化必要酸素原子数 n_1 、 n_2 、 $\dots$ 、 n_7 を取得する。

[0076] 上記属性 A_{T_K} は、例えば、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存されている。このため、本ステップは、例えば、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存された属性 A_{T_K} を演算部が取得することにより実施される。

[0077] （回帰式構築ステップ）

回帰式構築ステップ $S106$ は、複数種類の既知化合物 K のそれぞれについてのフィッティング後第１係数 A_F とフィッティング後第２係数 B_F と量子化学計算値 QCV_K と属性 A_{T_K} とを用い、第１回帰式 RE_1 と第２回帰式 RE_2 とを構築するステップである。

[0078] ここで、第１回帰式 RE_1 とは、前記第１係数 A を目的変数とした下記式（２）で表される回帰式である。具体的には、第１回帰式 RE_1 とは、前記量子化学計算値 QCV_K の QCV と前記属性 A_{T_K} の AT とを説明変数としかつ前

記第 1 係数 A を目的変数とした下記式 (2) で表される回帰式である。

[数 17]

$$RE_1: A = F_{R1}(QCV, AT) \quad (2)$$

(A : 式 (1) の第 1 係数、 QCV : 量子化学計算値、 AT : 属性、 F_{R1} : 関数)

[0079] 前記第 1 回帰式 RE_1 としては、例えば、前記 QCV が $HOMO$ エネルギー E_{HOMO} 、前記 AT が完全酸化必要酸素原子数 n であり、下記式 (5) で表される第 1 回帰式 RE_1 が用いられる。式 (5) の C_0 としては、既知化合物 K_n の COD 経時変化実測データ D_n の時間 0 (分) での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{n,0}$ を用いる。

[0080] [数18]

$$RE_1: A = \frac{n}{C_0 B} e^{F_A} (\log(E_{HOMO})) \quad (5)$$

(式中、 A : 式 (1) の第 1 係数、 B : 式 (1) の第 2 係数、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 F_A : $\log(E_{HOMO})$ を説明変数とする線形回帰式、 n : 完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} : $HOMO$ エネルギー)

[0081] 式 (5) は、例えば、図 3 に示す COD 経時変化式 $CP_{n,F}$ から得られたフィッティング後第 1 係数 $A_{n,F}$ 及びフィッティング後第 2 係数 $B_{n,F}$ と、 $HOMO$ エネルギー $E_{HOMO,n}$ とを用いて、第 1 係数 A の係数を予測する回帰式として構築される。

[0082] なお、図 3 に示す COD 経時変化式 $CP_{n,F}$ とは、 COD 経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $\dots$ 、 $CP_{7,F}$ である。得られたフィッティング後第 1 係数 $A_{n,F}$ とは、フィッティング後第 1 係数 $A_{1,F}$ 、 $A_{2,F}$ 、 $\dots$ 、 $A_{7,F}$ である。得られたフィッティング後第 2 係数 $B_{n,F}$ とは、フィッティング後第 2 係数 $B_{1,F}$ 、 $B_{2,F}$ 、 $\dots$ 、 $B_{7,F}$ である。 $HOMO$ エネルギー $E_{HOMO,n}$ とは、 $HOMO$ エネルギー $E_{HOMO,1}$ 、 $E_{HOMO,2}$ 、 $\dots$ 、 $E_{HOMO,7}$ である。

[0083] 式 (5) で表される第 1 回帰式 RE_1 は、下記式 (5-1) のように表すことができる。

[0084] [数19]

$$RE_1 : F_A (\log(E_{HOMO})) = \log\left(\frac{ABC_0}{n}\right) \quad (5-1)$$

(式中、A : 式 (1) の第 1 係数、B : 式 (1) の第 2 係数、C₀ : 試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr}、F_A : log (E_{HOMO}) を説明変数とする線形回帰式、n : 完全酸化必要酸素原子数、E_{HOMO} : HOMO エネルギー)

[0085] また、第 2 回帰式 RE₂ とは、前記第 2 係数 B を目的変数とした下記式 (3) で表される回帰式である。具体的には、第 2 回帰式 RE₂ とは、前記 QCV と前記 AT とを説明変数としかつ前記第 2 係数 B を目的変数とした下記式 (3) で表される回帰式である。

[数 20]

$$RE_2 : B = F_{R2} (QCV, AT) \quad (3)$$

(B : 式 (1) の第 2 係数、QCV : 量子化学計算値、AT : 属性、F_{R2} : 関数)

[0086] 前記第 2 回帰式 RE₂ としては、例えば、前記 QCV が HOMO エネルギー E_{HOMO}、前記 AT が完全酸化必要酸素原子数 n であり、下記式 (6) で表される第 2 回帰式 RE₂ が用いられる。式 (6) の C₀ としては、既知化合物 K_n の COD 経時変化実測データ D_n の時間 0 (分) での COD_{Cr} 値 C (0) である C_{n, 0} を用いる。

[0087] [数21]

$$RE_2 : B = \frac{F_B (\log(E_{HOMO}), \log(n))}{C_0} \quad (6)$$

(式中、B : 式 (1) の第 2 係数、C₀ : 試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr}、F_B : log (E_{HOMO}) 及び log (n) を説明変数とする線形回帰式、n : 完全酸化必要酸素原子数、E_{HOMO} : HOMO エネルギー)

[0088] 式 (6) は、例えば、図 3 に示す COD 経時変化式 CP_{n, F} から得られたフィッティング後第 2 係数 B_{n, F} と、HOMO エネルギー E_{HOMO, n} と、完全酸化必要酸素原子数 n とを用いて、第 2 係数 B の係数を予測する回帰式として

構築される。

[0089] なお、図3に示すCOD経時変化式 $CP_{n,F}$ とは、COD経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $CP_{2,F}$ 、 $CP_{3,F}$ 、 $CP_{4,F}$ 、 $CP_{5,F}$ 、 $CP_{6,F}$ 、 $CP_{7,F}$ である。得られたフィッティング後第2係数 $B_{n,F}$ とは、フィッティング後第2係数 $B_{1,F}$ 、 $B_{2,F}$ 、 $B_{3,F}$ 、 $B_{4,F}$ 、 $B_{5,F}$ 、 $B_{6,F}$ 、 $B_{7,F}$ である。HOMOエネルギー $E_{HOMO,n}$ とは、HOMOエネルギー $E_{HOMO,1}$ 、 $E_{HOMO,2}$ 、 $E_{HOMO,3}$ 、 $E_{HOMO,4}$ 、 $E_{HOMO,5}$ 、 $E_{HOMO,6}$ 、 $E_{HOMO,7}$ である。完全酸化必要酸素原子数 n とは、完全酸化必要酸素原子数 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 、 n_5 、 n_6 、 n_7 である。

[0090] 式(6)で表される第2回帰式 RE_2 は、下記式(6-1)のように表すことができる。

[0091] [数22]

$$RE_2 : F_B (\log(E_{HOMO}), \log(n)) = BC_0 \quad (6-1)$$

(式中、 B ：式(1)の第2係数、 C_0 ：試料水溶液中の化合物の初期COD C_r 、 F_B ： $\log(E_{HOMO})$ 及び $\log(n)$ を説明変数とする線形回帰式、 n ：完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} ：HOMOエネルギー)

[0092] 本ステップで構築した回帰式の一例を図4及び図5に示す。図4は、後述の実施例に係るCOD経時変化モデル構築方法の回帰式構築ステップS106で得られた第1回帰式 RE_1 の一例である。図5は、後述の実施例に係るCOD経時変化モデル構築方法の回帰式構築ステップS106で得られた第2回帰式 RE_2 の一例である。

[0093] 図4に、上記式(5)及び(5-1)の F_A の一例を示す。図4中、離散する点は F_A の構築に用いた7個の既知化合物Kの個々のデータである。図4は F_A の決定係数 R^2 が0.93の一例である。

[0094] 図5に、上記式(6)及び(6-1)の F_B の一例を示す。図5中、離散する点は F_B の構築に用いた9個の既知化合物Kの個々のデータである。図5は F_B の決定係数 R^2 が0.94の一例である。

[0095] 上記のように、本ステップでは、複数種類の既知化合物Kの全てに高い精度で適用可能な回帰式として、上記式(1)の第1係数A及び第2係数Bを

算出する上記式（５）又は（５－１）で表される第１回帰式 RE_1 を構築することができる。また、複数種類の既知化合物 K の全てに高い精度で適用可能な回帰式として、上記式（１）の第２係数 B を算出する上記式（６）又は（６－１）で表される第２回帰式 RE_2 を構築することができる。

[0096] 本ステップは、例えば、パーソナルコンピュータの演算部で処理される。

[0097] 実施形態に係る COD 経時変化モデル構築方法は、回帰式構築ステップ $S106$ で第１回帰式 RE_1 及び第２回帰式 RE_2 を構築した後、終了 $S107$ となる。

[0098] （効果）

実施形態に係る COD 経時変化モデル構築方法によれば、複数種類の既知化合物 K に基づき、第１回帰式 RE_1 及び第２回帰式 RE_2 を構築することができる。これらの第１回帰式 RE_1 及び第２回帰式 RE_2 を用いると、後述の COD 経時変化予測方法において、測定対象化合物 M の属性を取得したり量子化学計算をしたりすることにより、測定対象化合物 M の COD 経時変化式 CP_M を作成することができる。この測定対象化合物 M の COD 経時変化式 CP_M を用いると、測定対象化合物 M の COD 経時変化を予測することができる。このため、実施形態に係る COD 経時変化モデル構築方法によれば、排水中の化合物を酸化剤で分解したときの COD の経時変化の正確な予測が可能な、 COD 経時変化モデル構築方法が提供される。

[0099] [COD 経時変化予測方法]

図２は、実施形態に係る COD 経時変化予測方法のフローチャートの一例である。

[0100] 実施形態に係る COD 経時変化予測方法は、実施形態に係る COD 経時変化モデル構築方法で作成された情報を用いる COD 経時変化予測方法である。実施形態に係る COD 経時変化予測方法は、量子化学計算ステップ $S202$ と、属性取得ステップ $S203$ と、係数算出ステップ $S204$ と、 COD 経時変化式作成ステップ $S205$ と、 COD 経時変化予測ステップ $S206$

と、を備える。

[0101] (量子化学計算ステップ)

量子化学計算ステップS 2 0 2は、実施形態に係るC O D経時変化予測方法において、スタートS 2 0 1の後に行うステップである。量子化学計算ステップS 2 0 2は、測定対象化合物Mについて、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値 $QC V_M$ を得るステップである。

[0102] 量子化学計算ステップS 2 0 2は、量子化学計算を行う対象を量子化学計算ステップS 1 0 4の「複数種類の前記既知化合物K」に代えて「測定対象化合物M」する。また、量子化学計算ステップS 2 0 2は、量子化学計算ステップS 1 0 4の「量子化学計算値 $QC V_K$ 」に代えて「量子化学計算値 $QC V_M$ 」とする。量子化学計算ステップS 2 0 2は、これら以外は、量子化学計算ステップS 1 0 4と同じである。

[0103] ここで、「量子化学計算値 $QC V_M$ 」とは、単に「測定対象化合物M」の量子化学計算値 $QC V$ を意味し、量子化学計算ステップS 1 0 4の量子化学計算値 $QC V_K$ において、「複数種類の前記既知化合物K」に代えて「測定対象化合物M」を用いたものに等しい。このため、測定対象化合物M以外の説明については、省略する。

[0104] 本ステップで、量子化学計算を行う対象である測定対象化合物Mは、構造式が知られている化合物である。測定対象化合物Mは、1種であってもよいし複数種類であってもよい。

[0105] 測定対象化合物Mは、構造式が既知である。このため、例えば、測定対象化合物Mに関する公知情報等から化合物属性 AC_M を取得することができる。

[0106] 本ステップでは、測定対象化合物Mについて量子化学計算値 $QC V_M$ が算出される。例えば、量子化学計算値 $QC V_M$ として、測定対象化合物 M_8 、 M_9 のHOMOエネルギー E_{HOMO} である $E_{HOMO, 8}$ 、 $E_{HOMO, 9}$ が算出される。

[0107] 本ステップは、例えば、パーソナルコンピュータの演算部で処理される。

[0108] (属性取得ステップ)

属性取得ステップS 2 0 3 は、前記測定対象化合物Mについて属性 $A T_M$ を取得するステップである。属性 $A T_M$ は、前記測定対象化合物Mの属性である化合物属性 $A C_M$ 、及び前記測定対象化合物Mの試料水溶液の属性である溶液属性 $A S_M$ 、の少なくとも一方からなる。

[0109] 属性取得ステップS 2 0 3 は、量子化学計算を行う対象を属性取得ステップS 1 0 5 の「複数種類の前記既知化合物K」に代えて「測定対象化合物M」する。また、属性取得ステップS 2 0 3 は、属性取得ステップS 1 0 5 の「属性 $A T_K$ 、化合物属性 $A C_K$ 、溶液属性 $A S_K$ 」に代えてそれぞれ「属性 $A T_M$ 、化合物属性 $A C_M$ 、溶液属性 $A S_M$ 」とする。属性取得ステップS 2 0 3 は、これら以外は、属性取得ステップS 1 0 5 と同じである。

[0110] ここで、「属性 $A T_M$ 、化合物属性 $A C_M$ 、溶液属性 $A S_M$ 」とは、単に「測定対象化合物M」の「属性 $A T$ 、化合物属性 $A C$ 、溶液属性 $A S$ 」を意味する。すなわち、「属性 $A T_M$ 、化合物属性 $A C_M$ 、溶液属性 $A S_M$ 」とは、属性取得ステップS 1 0 5 の「属性 $A T_K$ 、化合物属性 $A C_K$ 、溶液属性 $A S_K$ 」において、それぞれ、「複数種類の前記既知化合物K」に代えて「測定対象化合物M」を用いたものに等しい。また、「測定対象化合物M」については、量子化学計算ステップS 2 0 2 で説明した。このため、本ステップの説明を省略する。

[0111] 本ステップでは、測定対象化合物Mについての属性 $A T_M$ を取得する。例えば、測定対象化合物Mが測定対象化合物 M_8 、 M_9 からなり、属性 $A T_M$ の種類が完全酸化必要酸素原子数 n である場合、測定対象化合物 M_8 、 M_9 の完全酸化必要酸素原子数 n である n_8 、 n_9 を取得する。例えば、測定対象化合物Mが測定対象化合物 M_8 、 M_9 からなり、属性 $A T_M$ の種類が C_0 （初期 COD_{Cr} ）である場合、測定対象化合物 M_8 、 M_9 の C_0 （初期 COD_{Cr} ）である $C_{8,0}$ 、 $C_{9,0}$ を取得する。

[0112] なお、測定対象化合物Mが、既知化合物Kと同一の化合物である場合は、実施形態に係る COD 経時変化モデル構築方法の属性取得ステップS 1 0 5 により取得された属性 $A T_K$ を属性 $A T_M$ として援用することができる。

[0113] 上記属性 AT_M は、例えば、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存されている。このため、本ステップは、例えば、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存された属性 AT_M を演算部が取得することにより実施される。

[0114] (係数算出ステップ)

係数算出ステップ S204 は、前記第 1 回帰式 RE_1 及び前記第 2 回帰式 RE_2 の QCV に前記量子化学計算値 QCV_M を代入しかつ AT に前記属性 AT_M を代入する。これにより、前記測定対象化合物 M の予測第 1 係数 A_M 及び予測第 2 係数 B_M を算出する。

[0115] 第 1 回帰式 RE_1 とは、実施形態に係る COD 経時変化モデル構築方法の回帰式構築ステップ S106 で説明した下記式 (2) で表される回帰式である。具体的には、第 1 回帰式 RE_1 とは、前記量子化学計算値 QCV_K の QCV と前記属性 AT_K の AT とを説明変数としかつ前記第 1 係数 A を目的変数とした式下記 (2) で表される回帰式である。

[数 23]

$$RE_1: A = F_{R1}(QCV, AT) \quad (2)$$

(A : 式 (1) の第 1 係数、 QCV : 量子化学計算値、 AT : 属性、 F_{R1} : 関数)

[0116] 第 1 回帰式 RE_1 としては、例えば、下記式 (5) で表される第 1 回帰式 RE_1 が用いられる。下記式 (5) で表される第 1 回帰式 RE_1 は、前記 QCV が HOMO エネルギー E_{HOMO} 、前記 AT が完全酸化必要酸素原子数 n である回帰式である。式 (5) の C_0 としては、既知化合物 K_n の COD 経時変化実測データ D_n の時間 0 (分) での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{n,0}$ を用いる。

[数 24]

$$RE_1: A = \frac{n}{C_0 B} e^{FA} (\log(E_{HOMO})) \quad (5)$$

(式中、 A : 式 (1) の第 1 係数、 B : 式 (1) の第 2 係数、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 F_A : $\log(E_{HOMO})$ を説明変数とする線

形回帰式、 n ：完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} ：HOMOエネルギー)

[0117] 第2回帰式 RE_2 とは、実施形態に係るCOD経時変化モデル構築方法の回帰式構築ステップS106で説明した下記式(3)で表される回帰式である。具体的には、第2回帰式 RE_2 とは、前記量子化学計算値 QCV_K の QCV と前記属性 AT_K の AT とを説明変数としかつ前記第2係数 B を目的変数とした下記式(3)で表される回帰式である。

[数25]

$$RE_2: B = F_{R2}(QCV, AT) \quad (3)$$

(B ：式(1)の第2係数、 QCV ：量子化学計算値、 AT ：属性、 F_{R2} ：関数)

[0118] 第2回帰式 RE_2 としては、例えば、下記式(6)で表される第2回帰式 RE_2 が用いられる。下記式(6)で表される第2回帰式 RE_2 は、前記 QCV がHOMOエネルギー E_{HOMO} 、前記 AT が完全酸化必要酸素原子数 n である回帰式である。式(6)の C_0 としては、既知化合物 K_n のCOD経時変化実測データ D_n の時間0(分)での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{n,0}$ を用いる。

[数26]

$$RE_2: B = \frac{F_B(\log(E_{\text{HOMO}}), \log(n))}{C_0} \quad (6)$$

(式中、 B ：式(1)の第2係数、 C_0 ：試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 F_B ： $\log(E_{\text{HOMO}})$ 及び $\log(n)$ を説明変数とする線形回帰式、 n ：完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} ：HOMOエネルギー)

[0119] 本ステップでは、前記第1回帰式 RE_1 及び前記第2回帰式 RE_2 の QCV に量子化学計算ステップS202で得た前記量子化学計算値 QCV_M を代入し、かつ AT に属性取得ステップS203で取得した前記属性 AT_M を代入する。これにより、本ステップでは、前記測定対象化合物 M の予測第1係数 A_M 及び予測第2係数 B_M が算出される。

[0120] 例えば、式(5)で表される第1回帰式 RE_1 と式(6)で表される第2回帰式 RE_2 とを用い、これらの式に、各測定対象化合物 M の、HOMOエネルギー

ギー E_{HOMO} と完全酸化必要酸素原子数 n と、を代入する。

[0121] 各測定対象化合物 M の HOMO エネルギー E_{HOMO} とは、例えば、測定対象化合物 M_8 、 M_9 の HOMO エネルギー E_{HOMO} である $E_{\text{HOMO}, 8}$ 、 $E_{\text{HOMO}, 9}$ である。各測定対象化合物 M の完全酸化必要酸素原子数 n とは、例えば、測定対象化合物 M_8 、 M_9 の完全酸化必要酸素原子数 n である n_8 、 n_9 である。

[0122] なお、式 (5) と式 (6) 中の C_0 としては、測定対象化合物 M の試料水溶液のオゾンの通気時間が 0 の COD_{Cr} を用いる。例えば、既知化合物 K に代えて測定対象化合物 M を用いる以外は上記 COD 経時変化モデル構築方法の経時変化実測データ保存ステップと同様の処理をすることにより、測定対象化合物 M の C_0 が得られる。なお、 COD 経時変化モデル構築方法の経時変化実測データ保存ステップでは、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルを用いて COD 経時変化実測データ D_K を作成するが、本ステップでは、オゾンの通気時間が 0 の COD_{Cr} を得るだけでよい。

[0123] 本ステップでは、上記作業により、式 (5) 等の第 1 回帰式 RE_1 、及び式 (6) 等の第 2 回帰式 RE_2 から前記測定対象化合物 M の予測第 1 係数 A_M 及び予測第 2 係数 B_M が算出される。ここで、予測第 1 係数 A_M は、例えば、式 (5) 等の第 1 回帰式 RE_1 に $E_{\text{HOMO}, 8}$ 等が代入がされた結果算出された、第 1 係数である。また、予測第 2 係数 B_M は、例えば、式 (6) 等の第 2 回帰式 RE_2 に $E_{\text{HOMO}, 8}$ 及び完全酸化必要酸素原子数 n_8 等が代入がされた結果算出された、第 2 係数である。本ステップで算出された予測第 1 係数 A_M 及び予測第 2 係数 B_M を用いると、後述の測定対象化合物 M の COD 経時変化式 CP_M を作成することが可能になる。

[0124] 本ステップは、例えば、パーソナルコンピュータの演算部で処理される。

[0125] (COD 経時変化式作成ステップ)

COD 経時変化式作成ステップ $S205$ は、式 (7) で表される前記測定対象化合物 M の COD 経時変化式 CP_M を作成するステップである。 COD 経時変化式作成ステップ $S205$ では、前記予測第 1 係数 A_M 及び予測第 2 係数

B_M を式(1)の第1係数 A 及び第2係数 B にそれぞれ代入し、かつ、水溶液中の前記測定対象化合物 M の初期 COD_{Cr} である $C_{M,0}$ を代入する。これにより、 COD 経時変化式作成ステップS205では、式(7)で表される前記測定対象化合物 M の COD 経時変化式 CP_M を作成する。式(7)の $C_{M,0}$ としては、測定対象化合物 M_n の時間0(分)での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{n,0}$ を用いる。

[0126] [数27]

$$CP_M : C_M(t) = C_{M,0} + A_M(e^{-B_M t} - 1) \quad (7)$$

(式中、 $C_M(t)$: 試料水溶液中の測定対象化合物 M の時間 t の COD_{Cr} 、 $C_{M,0}$: 試料水溶液中の測定対象化合物 M の初期 COD_{Cr} 、 A_M : 測定対象化合物 M の予測第1係数、 B_M : 測定対象化合物 M の予測第2係数、 t : オゾン処理時間)

[0127] 測定対象化合物 M が複数種類の場合は、各測定対象化合物 M について COD 経時変化式 CP_M が作成される。例えば、測定対象化合物 M が M_8 、 M_9 の2種類ある場合、 COD 経時変化式 $CP_{8,M}$ 、 $CP_{9,M}$ の2種類が作成される。

[0128] 式(7)の CP_M 及び $C_{M,0}$ は、測定対象化合物 M の全てについて一般化して表すものである。測定対象化合物 M のうちの特定の測定対象化合物 M_n の COD 経時変化式 CP_M 及び $C_{M,0}$ は、それぞれ、式(7-n)のように $CP_{n,M}$ 及び $C_{n,M,0}$ と表される。例えば、測定対象化合物 M_8 では、 COD 経時変化式は $CP_{8,M}$ 、初期 COD_{Cr} は $C_{8,M,0}$ と表される。式(7-n)の $C_{n,M,0}$ としては、測定対象化合物 M_n の時間0(分)での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{n,0}$ を用いる。

[0129] [数28]

$$CP_{n,M} : C_{n,M}(t) = C_{n,M,0} + A_{n,M}(e^{-B_{n,M} t} - 1) \quad (7-n)$$

(式中、 $C_{n,M}(t)$: 試料水溶液中の測定対象化合物 M_n の時間 t の COD_{Cr} 、 $C_{n,M,0}$: 試料水溶液中の測定対象化合物 M_n の初期 COD_{Cr} 、 $A_{n,M}$: 測定対象化合物 M_n の予測第1係数、 $B_{n,M}$: 測定対象化合物 M_n の予測第2係

数、 t : オゾン処理時間)

[0130] 測定対象化合物Mが既知化合物Kと同一化合物である場合は、式(7)中の $C_{M,0}$ に代入する数値として、例えば、実施形態に係るCOD経時変化モデル構築方法のフィッティングステップS103で作成された、式(4)中の $C_{F,0}$ を用いることができる。

[0131] なお、式(4)の $C_{F,0}$ は、複数種類の既知化合物Kに含まれる既知化合物一般についてのフィッティング後のCOD経時変化式 CP_F の $C_{F,0}$ を意味する。本実施形態では、複数種類の既知化合物K中の特定の既知化合物 K_n のフィッティング後のCOD経時変化式 CP_F 及び $C_{F,0}$ を、式(4-n)のように $CP_{n,F}$ 及び $C_{n,F,0}$ と表す。例えば、既知化合物 K_1 のフィッティング後のCOD経時変化式 CP_F 及び $C_{F,0}$ を、式(4-n)のように $CP_{1,F}$ 及び $C_{1,F,0}$ と表す。

[0132] また、上記のように、測定対象化合物 M_8 における式(7)中の $C_{M,0}$ は式(7-n)により $C_{8,M,0}$ ($n=1$)と表される。このため、例えば、測定対象化合物 M_8 において、式(4-n)で得られる $C_{8,F,0}$ を式(7-n)で得られる $C_{8,M,0}$ に代入することにより、式(7-n)を作成することができる。

[0133] また、各測定対象化合物Mが、実施形態に係るCOD経時変化モデル構築方法の各既知化合物Kと構造が異なるが酸化分解挙動が類似する場合は、既知化合物Kの属性 AT_M である C_0 (初期COD $_{Cr}$)を式(5)及び式(6)の C_0 に代入することができる。具体的には、属性取得ステップS203で測定対象化合物Mについて属性 AT_M である C_0 (初期COD $_{Cr}$)を取得しておき、この C_0 (初期COD $_{Cr}$)を式(5)及び式(6)の C_0 に代入することができる。

[0134] 図6を用いて本ステップにおけるCOD経時変化式 CP_M の作成の一例を説明する。図6は、後述の実施例に係るCOD経時変化予測方法のCOD経時変化式作成ステップS205で得られたCOD経時変化式 CP_M の一例である。

[0135] 図6において、測定対象化合物 M_n の試料水溶液のCOD経時変化式を $CP_{n,M}$ と示す。例えば、測定対象化合物 M_8 の試料水溶液のCOD経時変化式を $CP_{8,M}$ と示す。図6は、測定対象化合物 M_8 、 M_9 の試料水溶液のCOD経時変化式を $CP_{8,M}$ 、 $CP_{9,M}$ のグラフを1個の座標中に示した小グラフ図の2個の集合体になっている。なお、図6には、参考のために、各小グラフ図に、測定対象化合物 M_8 、 M_9 の試料水溶液のCOD経時変化実測データ D_8 、 D_9 のグラフも記載している。小グラフ図は、それぞれ、横軸が時間（分）、縦軸が COD_{Cr} 値（mg/L）である。

[0136] 図6に示すように、COD経時変化式 $CP_{8,M}$ 、 $CP_{9,M}$ は、図3に示すCOD経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $\dots$ 、 $CP_{7,F}$ と同様に、それぞれ、オゾンの通気時間 t が増加すると COD_{Cr} が低下する傾向を示す。なお、図6に示すCOD経時変化式 $CP_{8,M}$ 、 $CP_{9,M}$ は、図3に示すCOD経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $\dots$ 、 $CP_{7,F}$ に比較すると既知化合物 K_n 、又は測定化合物 M_n の試料水溶液のCOD経時変化実測データ D_n のグラフから若干離間する傾向にある。しかし、図6に示すCOD経時変化式 $CP_{8,M}$ 、 $CP_{9,M}$ は、図3に示すCOD経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $\dots$ 、 $CP_{7,F}$ に比較しても、十分にCOD経時変化実測データ D_n に近似している。このため、図6に示すCOD経時変化式 $CP_{8,M}$ 、 $CP_{9,M}$ は、測定対象化合物 M のCOD経時変化を予測する式として十分に精度が高いと思われる。

[0137] 本ステップは、例えば、パーソナルコンピュータの演算部で処理される。

[0138] （COD経時変化予測ステップ）

COD経時変化予測ステップS206は、前記COD経時変化式 CP_M を用いて前記測定対象化合物 M のCOD経時変化を予測するステップである。COD経時変化式作成ステップS205で作成される各COD経時変化式 CP_M は、図6に示す一例から分かるように各既知化合物 K_n の試料水溶液のCOD経時変化実測データ D_n のグラフに近似しており、予測精度が高いと思われる。このため、COD経時変化式作成ステップS205で作成された式（7）

で表されるCOD経時変化式 CP_M にオゾン処理時間 t を代入するだけで、測定対象化合物MのCOD経時変化を高い精度で予測することができる。実施形態に係るCOD経時変化予測方法は、本ステップの後、終了S207となる。

[0139] (効果)

実施形態に係るCOD経時変化予測方法によれば、COD経時変化式 CP_M を用いることにより、排水中の化合物を酸化剤で分解したときのCODの経時変化の正確な予測が可能な、COD経時変化予測方法が提供される。

実施例

[0140] 以下、本実施形態を実施例及び比較例によりさらに詳細に説明するが、本実施形態はこれら実施例に限定されるものではない。

[0141] [実施例1]

[COD経時変化モデル構築方法]

(経時変化実測データ保存ステップ)

COD経時変化モデル構築方法のスタートS101後、経時変化実測データ保存ステップS102を行った。具体的には、表1に示す7種類の既知化合物（化合物A～G）のそれぞれについて、既知化合物の試料水溶液にオゾンを通気させ、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルを用いて作成したCOD経時変化実測データ D_K を保存した。なお、表1に示す化合物H及びIは、後述の「COD経時変化予測方法」の測定対象化合物Mとして用いる化合物である。

本ステップの具体的な手順を以下に示す。

[0142]

[表1]

化合物の種類	名称	CAS登録番号
A	4, 4'-メチレンジアニリン	101-77-9
B	トリイソプロパノールアミン	122-20-3
C	1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル	2425-79-8
D	4-ニトロトルエン-2-スルホン酸	121-03-9
E	エチレンチオ尿素	96-45-7
F	4-クロロ- <i>o</i> -クレゾール	1570-64-5
G	エチレンジアミン四酢酸鉄(III)モノナトリウム	15708-41-5
H	4-クロロアニリン	106-47-8
I	トリメチロールプロパン	77-99-6

[0143] <既知化合物の試料水溶液の調製>

[化合物Aの試料水溶液の調製]

はじめに、化合物Aとイオン交換水とを用いて1 mol/L、pH 6.5～7.5の水溶液を19 L調製した。得られた試料水溶液を試料水溶液Aとした。なお、試料水溶液AのpHは水酸化ナトリウム、塩酸等を用いて調整した。

[0144] [化合物Aの試料水溶液のサンプルの調製]

19 Lの試料水溶液Aをステンレス製容器に投入した。試料水溶液Aのステンレス製容器への投入直後に、ステンレス製容器から試料水溶液Aを1 L採取した。採取した溶液に空気を通気させてオゾンを除去し、処理時間0分のサンプルとした。得られたサンプルを試料水溶液A₀とした。

ステンレス製容器内の18 Lの試料水溶液Aに濃度100 g/Nm³のオゾンを1 L/minの流量で120分通気した。120分の通気の途中、通気時間5分、15分、30分、60分の試料水溶液Aを450 mLずつ採取した。採取したそれぞれの溶液に、空気を通気させてオゾンを除去し、処理時間5分、15分、30分、60分のサンプルとした。これらのサンプルを試料水溶液A₅、A₁₅、A₃₀、A₆₀とした。

最後に、120分通気直後の試料水溶液Aを1L採取し、空気を通気させてオゾンを除去し、処理時間120分のサンプルとした。このサンプルを試料水溶液A₁₂₀とした。

以上の操作により、サンプルとして試料水溶液A₀、A₅、A₁₅、A₃₀、A₆₀、A₁₂₀を得た。

[0145] [化合物B～Gの試料水溶液の調製]

化合物Aに代えて化合物B、C、D、E、F、Gを用いた以外は上記[化合物Aの試料水溶液の調製]と同様にして、試料水溶液B、C、D、E、F、Gを調製した。

[0146] [化合物B～Gの試料水溶液のサンプルの調製]

化合物Aに代えて化合物B、C、D、E、F、Gを用いた以外は上記[化合物Aの試料水溶液のサンプルの調製]と同様にして、試料水溶液B、C、D、E、F、Gのサンプルを調製した。

具体的には、化合物Bについて試料水溶液B₀、B₅、・・・B₁₂₀のサンプルを得た。化合物Cについて試料水溶液C₀、C₅、・・・C₁₂₀のサンプルを得た。化合物Dについて試料水溶液D₀、D₅、・・・D₁₂₀のサンプルを得た。化合物Eについて試料水溶液E₀、E₅、・・・E₁₂₀のサンプルを得た。化合物Fについて試料水溶液F₀、F₅、・・・F₁₂₀のサンプルを得た。化合物Gについて試料水溶液G₀、G₅、・・・G₁₂₀のサンプルを得た。

[0147] <サンプルのCOD_{Cr}の測定>

[化合物AのサンプルのCOD_{Cr}の測定]

上記化合物Aの試料水溶液のサンプルである試料水溶液A₀、A₅、・・・A₁₂₀について、JIS K 0102-20.2 吸光光度法により、COD_{Cr}を測定した。

得られた試料水溶液A₀、A₅、・・・A₁₂₀のCOD_{Cr}に関する6点のデータは、オゾンの通気時間t（t＝0分、5分、15分、30分、60分、120分）とCOD_{Cr}値C（t）との関係（t，C（t））を示す6個のデータの集合体である。これら6個のデータの集合体は、（t，C（t））が

(0, C(0))、(5, C(5))、(15, C(15))、(30, C(30))、(60, C(60))、(120, C(120))のデータからなる。

上記6個のデータの集合体は、化合物Aにおける経時変化実測データ保存ステップS102のCOD経時変化実測データである。上記試料水溶液A₀、A₅、・・・A₁₂₀に関する6点のデータの集合体を、COD経時変化実測データD₁とした。

結果を図3に示す。

図3は、3行×3列の7個の小グラフ図の集合体になっている。各小グラフ図は、それぞれ、横軸が時間(分)、縦軸がCOD_{C_r}値(mg/L)である。COD経時変化実測データD₁を、図3の7個の小グラフ図のうちの左上の小グラフ図中に示す。

[0148] なお、以下、化合物Aの時間t(分)でのCOD_{C_r}値C(t)をC_{1, t}とも表記する。具体的には、化合物Aの時間t=0(分)、5(分)、・・・120(分)でのCOD_{C_r}値C(0)、C(5)、・・・C(120)を、C_{1, 0}、C_{1, 5}、・・・C_{1, 120}とも表記する。

例えば、図3に示すCOD経時変化実測データD₁を構成するデータは、化合物Aについての(0, C(0))、(5, C(5))、・・・(120, C(120))である。このCOD経時変化実測データD₁を構成するデータは、(0, C_{1, 0})、(5, C_{1, 5})、・・・(120, C_{1, 120})とも表記する。

[0149] また、化合物B、C、D、E、F、G、H、Iの時間t(分)でのCOD_{C_r}値C(t)をそれぞれC_{2, t}、C_{3, t}、C_{4, t}、C_{5, t}、C_{6, t}、C_{7, t}、C_{8, t}、C_{9, t}とも表記する。

例えば、後述のCOD経時変化実測データD₂を構成するデータは、化合物Bについての(0, C(0))、(5, C(5))、・・・(120, C(120))である。このCOD経時変化実測データD₂を構成するデータは、(0, C_{2, 0})、(5, C_{2, 5})、・・・(120, C_{2, 120})とも表記する。

。

[0150] [化合物B～GのサンプルのCOD_{C_r}の測定]

化合物Aの試料水溶液A₀、A₅、・・・A₁₂₀に代えて、試料水溶液B、C、D、E、F、Gのサンプルを用いた以外は、[化合物AのサンプルのCOD_{C_r}の測定]と同様にして、化合物B～Gの各サンプルのCOD_{C_r}を測定した。試料水溶液B、C、D、E、F、Gのサンプルとは、B₀、B₅、・・・B₁₂₀；C₀、C₅、・・・C₁₂₀等のサンプルである。

[0151] 得られた試料水溶液B₀、B₅、・・・B₁₂₀に関する6個のデータの集合体をCOD経時変化実測データD₂とした。COD経時変化実測データD₂を構成するデータは、化合物Bについての(0, C(0))、(5, C(5))、・・・(120, C(120))である。なお、COD経時変化実測データD₂を構成するデータは、(0, C_{2,0})、(5, C_{2,5})、・・・(120, C_{2,120})とも表記する。

[0152] 得られた試料水溶液C₀、C₅、・・・C₁₂₀に関する6個のデータの集合体をCOD経時変化実測データD₃とした。COD経時変化実測データD₃を構成するデータは、化合物Cについての(0, C(0))、(5, C(5))、・・・(120, C(120))である。なお、COD経時変化実測データD₃を構成するデータは、(0, C_{3,0})、(5, C_{3,5})、・・・(120, C_{3,120})とも表記する。

[0153] 得られた試料水溶液D₀、D₅、・・・D₁₂₀に関する6個のデータの集合体をCOD経時変化実測データD₄とした。COD経時変化実測データD₄を構成するデータは、化合物Dについての(0, C(0))、(5, C(5))、・・・(120, C(120))である。なお、COD経時変化実測データD₄を構成するデータは、(0, C_{4,0})、(5, C_{4,5})、・・・(120, C_{4,120})とも表記する。

[0154] 得られた試料水溶液E₀、E₅、・・・E₁₂₀に関する6個のデータの集合体をCOD経時変化実測データD₅とした。COD経時変化実測データD₅を構成するデータは、化合物Eについての(0, C(0))、(5, C(5))

、・・・(120, C(120))である。なお、COD経時変化実測データ D_5 を構成するデータは、(0, $C_{5,0}$)、(5, $C_{5,5}$)、・・・(120, $C_{5,120}$)とも表記する。

[0155] 得られた試料水溶液 F_0 、 F_5 、・・・ F_{120} に関する6個のデータの集合体をCOD経時変化実測データ D_6 とした。COD経時変化実測データ D_6 を構成するデータは、化合物Fについての(0, C(0))、(5, C(5))、・・・(120, C(120))である。なお、COD経時変化実測データ D_6 を構成するデータは、(0, $C_{6,0}$)、(5, $C_{6,5}$)、・・・(120, $C_{6,120}$)とも表記する。

[0156] 得られた試料水溶液 G_0 、 G_5 、・・・ G_{120} に関する6個のデータの集合体をCOD経時変化実測データ D_7 とした。COD経時変化実測データ D_7 を構成するデータは、化合物Gについての(0, C(0))、(5, C(5))、・・・(120, C(120))である。なお、COD経時変化実測データ D_7 を構成するデータは、(0, $C_{7,0}$)、(5, $C_{7,5}$)、・・・(120, $C_{7,120}$)とも表記する。

[0157] これらの結果を図3に示す。なお、上記のCOD経時変化実測データ D_1 、 D_2 、・・・ D_7 は、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存した。これにより、経時変化実測データ保存ステップS102を終了した。

なお、図3の7個の小グラフ図のそれぞれには、上記のCOD経時変化実測データ D_1 、 D_2 、・・・ D_7 に加え、フィッティングステップS103で形成される、フィッティング後のCOD経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $CP_{2,F}$ 、・・・ $CP_{7,F}$ も、併せて示す。

[0158] (フィッティングステップ)

経時変化実測データ保存ステップS102の次に、フィッティングステップS103を行った。具体的には、得られたCOD経時変化実測データ D_1 、 D_2 、・・・ D_7 のそれぞれを、下記式(1)で表されるCOD経時変化式CPにフィッティングさせることにより、フィッティング後第1係数 A_F 及びフィッティング後第2係数 B_F を得た。フィッティング後第1係数 A_F はフィッ

ティングにより式（１）の第１係数Ａが修正されて得られる係数である。フィッティング後第２係数 B_F はフィッティングにより式（１）の第２係数Ｂが修正されて得られる係数である。フィッティング後第１係数 A_F 及びフィッティング後第２係数 B_F の算出方法については、後述する。フィッティング後第１係数 A_F 及びフィッティング後第２係数 B_F は、化合物Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、Ｅ、Ｆ、Ｇのそれぞれについて得た。

[0159] フィッティング後第１係数 A_F 及びフィッティング後第２係数 B_F を次のように算出した。はじめに、ＣＯＤ経時変化実測データ D_1 、 D_2 、・・・ D_7 のそれぞれを、下記式（１）で表されるＣＯＤ経時変化式ＣＰにフィッティングさせた。そして、化合物Ａ、Ｂ、Ｃ、Ｄ、Ｅ、Ｆ、Ｇのそれぞれについて、フィッティングに基づき下記式（１）の第１係数Ａ及び第２係数Ｂを修正することにより、各化合物について、フィッティング後第１係数 A_F 及びフィッティング後第２係数 B_F を得た。なお、下記式（１）は、予め、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存しておいた。

[数29]

$$CP : C(t) = C_0 + A(e^{-Bt} - 1) \quad (1)$$

（式中、 $C(t)$ ：試料水溶液中の化合物の時間 t のＣＯＤ C_r 、 C_0 ：試料水溶液中の化合物の初期ＣＯＤ C_r 、 A ：化合物の第１係数、 B ：化合物の第２係数、 t ：オゾン処理時間）

[0160] 本ステップの具体的な手順を以下に示す。

[0161] <ＣＯＤ経時変化実測データ D_1 のフィッティング>

第１に、化合物ＡのＣＯＤ経時変化実測データ D_1 のフィッティングを以下のようにして行った。

はじめに、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存されているＣＯＤ経時変化実測データ D_1 と上記式（１）とを読み出した。

次に、上記式（１）で表されるＣＯＤ経時変化式ＣＰをＣＯＤ経時変化実測データ D_1 に最小二乗法を用いてフィッティングさせることにより、化合物

Aについて、下記式（４－１）で表されるCOD経時変化式 $CP_{1,F}$ を作成した。式（４－１）の $C_{1,F,0}$ としては、COD経時変化実測データ D_1 の時間0（分）での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{1,0}$ を用いた。

[0162] [数30]

$$CP_{1,F} : C_{1,F}(t) = C_{1,F,0} + A_{1,F} (e^{-B_{1,F}t} - 1) \quad (4-1)$$

（式中、 $C_{1,F}(t)$ ：試料水溶液中の化合物Aの時間 t の COD_{Cr} 、 $C_{1,F,0}$ ：試料水溶液中の化合物Aの初期 COD_{Cr} 、 $A_{1,F}$ ：化合物Aのフィッティング後第1係数、 $B_{1,F}$ ：化合物Aのフィッティング後第2係数、 t ：オゾン処理時間）

[0163] 上記COD経時変化式 $CP_{1,F}$ より、フィッティング後第1係数 $A_{1,F}$ 及びフィッティング後第2係数 $B_{1,F}$ を得た。

[0164] <COD経時変化実測データ $D_2 \sim D_7$ のフィッティング>

化合物AのCOD経時変化実測データ D_1 に代えて、COD経時変化実測データ $D_2 \sim D_7$ をそれぞれ用いた以外は<COD経時変化実測データ D_1 のフィッティング>と同様にして、化合物B～GのCOD経時変化実測データ $D_2 \sim D_7$ のフィッティングを行った。

具体的には、試料水溶液B、C、・・・GのCOD経時変化実測データ D_2 、 D_3 、・・・ D_7 のそれぞれを、上記式（１）で表されるCOD経時変化式 CP にフィッティングさせたところ、COD経時変化式 $CP_{2,F}$ 、 $CP_{3,F}$ 、・・・ $CP_{7,F}$ が得られた。なお、式（４－１）の $C_{1,F,0}$ に相当する $C_{2,F,0}$ 、 $C_{3,F,0}$ 、・・・ $C_{7,F,0}$ としては、COD経時変化実測データ D_2 、 D_3 、・・・ D_7 の時間0（分）での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{2,0}$ 、 $C_{3,0}$ 、・・・ $C_{7,0}$ を用いた。そして、COD経時変化式 $CP_{2,F}$ 、 $CP_{3,F}$ 、・・・ $CP_{7,F}$ より、フィッティング後第1係数 $A_{2,F}$ 、 $A_{3,F}$ 、・・・ $A_{7,F}$ 、及びフィッティング後第2係数 $B_{2,F}$ 、 $B_{3,F}$ 、・・・ $B_{7,F}$ を得た。

[0165] 図3に、COD経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $CP_{2,F}$ 、・・・ $CP_{7,F}$ を示す。

得られたCOD経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $CP_{2,F}$ 、・・・ $CP_{7,F}$ 、フィッテ

ィング後第1係数 $A_{1,F}$ 、 $A_{2,F}$ 、 $\dots$ 、 $A_{7,F}$ 、及びフィッティング後第2係数 $B_{1,F}$ 、 $B_{2,F}$ 、 $\dots$ 、 $B_{7,F}$ をパーソナルコンピュータのデータ保存部に保存した。これにより、フィッティングステップS103を終了した。

[0166] (量子化学計算ステップ)

フィッティングステップS103の次に、量子化学計算ステップS104を行った。具体的には、化合物A、B、C、D、E、F、Gのそれぞれについて、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値 QCV_1 、 QCV_2 、 QCV_3 、 QCV_4 、 QCV_5 、 QCV_6 、 QCV_7 を得た。

本実験例では、 QCV としてHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) エネルギー E_{HOMO} を用いた。すなわち、化合物A、B、 $\dots$ 、Iのそれぞれについて、化合物A、B、 $\dots$ 、Iの E_{HOMO} である、 $E_{HOMO,1}$ 、 $E_{HOMO,2}$ 、 $\dots$ 、 $E_{HOMO,7}$ を算出した。

本ステップの具体的な手順を以下に示す。

[0167] パーソナルコンピュータの演算部で量子化学計算を行った。具体的には、量子化学計算の計算プログラムソフトウェアとして、ガウシアン (Gaussian) 09プログラムを用い、密度汎関数理論 (DFT: Density Function Theory) を用いる密度汎関数法で計算を行った。また、密度汎関数法での交換相関汎関数としてB3LYP、基底関数として6-31+G (d, p.) を用いた。また、水の溶媒効果をSCRF (Self Consistent Reaction Field) で取り込んだ。

上記量子化学計算では、構造安定化により安定構造を求め、HOMOエネルギー E_{HOMO} を算出した。

これにより、化合物A、B、 $\dots$ 、Gのそれぞれについて、HOMOエネルギー $E_{HOMO,1}$ 、 $E_{HOMO,2}$ 、 $\dots$ 、 $E_{HOMO,7}$ を算出した。

[0168] 得られたHOMOエネルギー $E_{HOMO,1}$ 、 $E_{HOMO,2}$ 、 $E_{HOMO,3}$ 、 $E_{HOMO,4}$ 、 $E_{HOMO,5}$ 、 $E_{HOMO,6}$ 、 $E_{HOMO,7}$ をパーソナルコンピュータのデータ保存部に保存した。これにより、量子化学計算ステップS104を終了した

。

[0169] (属性取得ステップ)

本実験例では、量子化学計算ステップS 1 0 4の次に、属性取得ステップS 1 0 5を行った。なお、他の実験例では、属性取得ステップS 1 0 5を、量子化学計算ステップS 1 0 4の前、又は量子化学計算ステップS 1 0 4と同時に進めてもよい。

属性取得ステップS 1 0 5として、具体的には、化合物A、B、・・・Gのそれぞれについて、化合物A、B、・・・Gの完全酸化必要酸素原子数 n である、完全酸化必要酸素原子数 n_1 、 n_2 、・・・ n_7 を取得した。完全酸化必要酸素原子数 n_1 、 n_2 、・・・ n_7 としては、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存されたものを用いた。なお、完全酸化必要酸素原子数 n は、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存されたものである必要はなく、適宜、算出することも可能である。例えば、化合物B（トリイソプロパノールアミン）の完全酸化必要酸素原子数 n_2 である28は、上記式（8）中の14 O₂中のO原子数が28個であるから、簡単に求めることができる。

。

[0170] 得られた完全酸化必要酸素原子数 n_1 、 n_2 、・・・ n_7 をパーソナルコンピュータのデータ保存部に保存した。これにより、属性取得ステップS 1 0 5を終了した。

[0171] (回帰式構築ステップ)

属性取得ステップS 1 0 5の次に、回帰式構築ステップS 1 0 6を行った。具体的には、化合物A、B、・・・Gのそれぞれについて、フィッティング後第1係数 $A_{n, F}$ と、フィッティング後第2係数 $B_{n, F}$ と、量子化学計算値 $E_{HOMO, n}$ と、属性 n_n とを用い、第1回帰式 RE_1 と第2回帰式 RE_2 とを構築した。

フィッティング後第1係数 $A_{n, F}$ としては、フィッティング後第1係数 $A_{1, F}$ 、 $A_{2, F}$ 、・・・ $A_{7, F}$ を用いた。フィッティング後第2係数 $B_{n, F}$ としては、フィッティング後第2係数 $B_{1, F}$ 、 $B_{2, F}$ 、・・・ $B_{7, F}$ を用いた。量子化

学計算値 $E_{\text{HOMO}, n}$ としては、量子化学計算値 $E_{\text{HOMO}, 1}$ 、 $E_{\text{HOMO}, 2}$ 、 $\dots$ 、 $E_{\text{HOMO}, 7}$ を用いた。属性 n_n としては、属性 n_1 、 n_2 、 $\dots$ 、 n_7 を用いた。

本ステップは、パーソナルコンピュータを用いた演算部で処理した。

本ステップの具体的な手順を以下に示す。

[0172] <第1回帰式 RE_1 の構築>

第1回帰式 RE_1 における上位概念の式は、下記式 (2) で表される回帰式である。

[数31]

$$RE_1: A = F_{R1}(QCV, AT) \quad (2)$$

(A : 式 (1) の第1係数、 QCV : 量子化学計算値、 AT : 属性、 F_{R1} : 関数)

[0173] 本ステップでは、フィッティング後第1係数 $A_{n, F}$ と、フィッティング後第2係数 $B_{n, F}$ と、 QCV としての $E_{\text{HOMO}, n}$ と、属性としての n_n とを用い、回帰を行って下記式 (5) を構築した。具体的には、上記式 (2) の QCV として E_{HOMO} を用い、 AT として完全酸化必要酸素原子数 n を用いた。式 (5) の C_0 としては、COD経時変化実測データ $D_1 \sim D_7$ の時間0 (分) での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{1, 0}$ 、 $C_{2, 0}$ 、 $C_{3, 0}$ 、 $C_{4, 0}$ 、 $C_{5, 0}$ 、 $C_{6, 0}$ 、 $C_{7, 0}$ を用いた。

[0174] フィッティング後第1係数 $A_{n, F}$ としては、フィッティング後第1係数 $A_{1, F}$ 、 $A_{2, F}$ 、 $\dots$ 、 $A_{7, F}$ を用いた。フィッティング後第2係数 $B_{n, F}$ としては、フィッティング後第2係数 $B_{1, F}$ 、 $B_{2, F}$ 、 $\dots$ 、 $B_{7, F}$ を用いた。 QCV としては、 $E_{\text{HOMO}, 1}$ 、 $E_{\text{HOMO}, 2}$ 、 $\dots$ 、 $E_{\text{HOMO}, 7}$ を用いた。 AT としては、完全酸化必要酸素原子数 n_1 、 n_2 、 $\dots$ 、 n_7 を用いた。

[0175] [数32]

$$RE_1: A = \frac{n}{C_0 B} e^{FA} (\log(E_{\text{HOMO}})) \quad (5)$$

(式中、 A : 式 (1) の第1係数、 B : 式 (1) の第2係数、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 F_A : $\log(E_{\text{HOMO}})$ を説明変数とする線

形回帰式、 n ：完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} ：HOMOエネルギー）

[0176] 上記式（５）で表される第１回帰式 RE_1 は、下記式（５－１）のように表すことができる。

[数33]

$$RE_1 : F_A (\log(E_{\text{HOMO}})) = \log\left(\frac{ABC_0}{n}\right) \quad (5-1)$$

（式中、 A ：式（１）の第１係数、 B ：式（１）の第２係数、 C_0 ：試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 F_A ： $\log(E_{\text{HOMO}})$ を説明変数とする線形回帰式、 n ：完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} ：HOMOエネルギー）

[0177] 図４に、上記式（５）及び（５－１）の F_A を示す。図４中、離散する点は F_A の構築に用いた化合物 A 、 B 、 C 、 D 、 E 、 F 、 G の個々のデータである。 F_A の決定係数 R^2 は 0.94 であった。

[0178] <第２回帰式 RE_2 の構築>

第２回帰式 RE_2 における上位概念の式は、下記式（３）で表される回帰式である。

[数34]

$$RE_2 : B = F_{R2} (QCV, AT) \quad (3)$$

（ B ：式（１）の第２係数、 QCV ：量子化学計算値、 AT ：属性、 F_{R2} ：関数）

[0179] 本ステップでは、フィッティング後第２係数 $B_{n, F}$ と、 QCV としての $E_{\text{HOMO}, n}$ と、属性としての n_n とを用い、回帰を行って下記式（６）を構築した。具体的には、上記式（３）の QCV として E_{HOMO} を用い、 AT として完全酸化必要酸素原子数 n を用いた。

[0180] フィッティング後第２係数 $B_{n, F}$ としては、フィッティング後第２係数 $B_{1, F}$ 、 $B_{2, F}$ 、 $\dots$ 、 $B_{7, F}$ を用いた。 QCV としては、 $E_{\text{HOMO}, 1}$ 、 $E_{\text{HOMO}, 2}$ 、 $\dots$ 、 $E_{\text{HOMO}, 7}$ を用いた。 AT としては、完全酸化必要酸素原子数 n_1 、 n_2 、 $\dots$ 、 n_7 を用いた。式（６）の C_0 としては、 COD 経時変化実測データ $D_1 \sim D_7$ の時間 0 （分）での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である $C_{1, 0}$ 、 $C_{2, 0}$ 、 C

$C_3, 0, C_4, 0, C_5, 0, C_6, 0, C_7, 0$ を用いた。

[0181] [数35]

$$RE_2 : B = \frac{F_B (\log (E_{HOMO}), \log (n))}{C_0} \quad (6)$$

(式中、 B : 式 (1) の第2係数、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期COD
 C_r 、 $F_B : \log (E_{HOMO})$ 及び $\log (n)$ を説明変数とする線形回帰式
、 n : 完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} : HOMOエネルギー)

[0182] なお、式 (6) で表される第2回帰式 RE_2 は、下記式 (6-1) のように表すことができる。

[0183] [数36]

$$RE_2 : F_B (\log(E_{HOMO}), \log(n)) = BC_0 \quad (6-1)$$

(式中、 B : 式 (1) の第2係数、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期COD
 C_r 、 $F_B : \log (E_{HOMO})$ 及び $\log (n)$ を説明変数とする線形回帰式
、 n : 完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} : HOMOエネルギー)

[0184] 図5に、上記式 (6) 及び (6-1) の F_B を示す。図5中、離散する点は F_B の構築に用いた化合物A、B、C、D、E、F、Gの個々のデータである。
 F_B の決定係数 R^2 は0.93であった。

[0185] 上記のように、本ステップでは、化合物A、B、・・・Gの全てに高い精度で適用可能な回帰式として、上記式 (1) の第1係数A及び第2係数Bを算出する上記式 (5) 又は (5-1) で表される第1回帰式 RE_1 が構築された。また、化合物A、B、・・・Gの全てに高い精度で適用可能な回帰式として、上記式 (1) の第2係数Bを算出する上記式 (6) 又は (6-1) で表される第2回帰式 RE_2 が構築された。

[0186] 得られた上記式 (5) 又は (5-1) で表される第1回帰式 RE_1 と、上記式 (6) 又は (6-1) で表される第2回帰式 RE_2 とを、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存した。これにより、回帰式構築ステップS106を終了し、COD経時変化モデル構築方法を終了S107した。

[0187] [COD経時変化予測方法]

上記COD経時変化モデル構築方法で作成された情報を用いてCOD経時変化予測方法を実施した。

[0188] 本COD経時変化予測方法では、上記第1回帰式 RE_1 及び第2回帰式 RE_2 を用いて、測定対象化合物Mとしての化合物H及びIのCOD経時変化を予測した。

本方法の具体的な手順を以下に示す。

[0189] (量子化学計算ステップ)

COD経時変化予測方法のスタートS201後、量子化学計算ステップS202を行った。この量子化学計算ステップS202は、測定対象化合物Mについて、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値 QCV_M を得るステップである。

[0190] 具体的には、化合物Aに代えて化合物H及びIをそれぞれ用いた以外は、[COD経時変化モデル構築方法]の(量子化学計算ステップ)と同様にし、化合物H及びIのそれぞれについて、HOMOエネルギー $E_{HOMO,8}$ 及び $E_{HOMO,9}$ を算出した。

[0191] 得られたHOMOエネルギー $E_{HOMO,8}$ 及び $E_{HOMO,9}$ をパーソナルコンピュータのデータ保存部に保存した。

これにより、量子化学計算ステップS202を終了した。

[0192] (属性取得ステップ)

量子化学計算ステップS202の次に、属性取得ステップS203を行った。

なお、属性取得ステップS203は、量子化学計算ステップS202の前、又は量子化学計算ステップS202と同時に行うこともできるが、本実験例では、ステップS202の後にステップS203を行った。

[0193] 属性取得ステップS203は、測定対象化合物Mについて属性 AT_M を取得するステップである。

[0194] 具体的には、化合物Aに代えて化合物H及びIをそれぞれ用いた以外は、

〔COD経時変化モデル構築方法〕の（属性取得ステップ）と同様にして、化合物H及びIのそれぞれについて、完全酸化必要酸素原子数 n_8 及び n_9 を得た。

[0195] 得られた完全酸化必要酸素原子数 n_8 及び n_9 をパーソナルコンピュータのデータ保存部に保存した。

これにより、属性取得ステップS203を終了した。

[0196] （係数算出ステップ）

属性取得ステップS203の次に、係数算出ステップS204を行った。
具体的には、回帰式構築ステップS106で構築された、上記式（5）又は（5-1）で表される第1回帰式 RE_1 と、上記式（6）又は（6-1）で表される前記第2回帰式 RE_2 とを用い、各化合物の予測第1係数 A_M 及び予測第2係数 B_M を算出した。各化合物の予測第1係数 A_M 及び予測第2係数 B_M は、上記式に、各化合物のHOMOエネルギー E_{HOMO} 、完全酸化必要酸素原子数 n 、及び初期COD C_r である C_0 を代入することにより算出した。

本ステップは、パーソナルコンピュータの演算部で処理した。

本ステップの具体的な手順を以下に示す。

[0197] <情報の取得>

上記COD経時変化モデル構築方法で作成されパーソナルコンピュータのデータ保存部に保存された上記式（5）又は（5-1）で表される第1回帰式 RE_1 と、上記式（6）又は（6-1）で表される第2回帰式 RE_2 とを読み出した。

さらに、量子化学計算ステップS202で得た化合物H及びIのそれぞれについてのHOMOエネルギー $E_{HOMO,8}$ 及び $E_{HOMO,9}$ を用意した。また、属性取得ステップS203で取得した化合物H及びIのそれぞれについての完全酸化必要酸素原子数 n_8 及び n_9 を用意した。

[0198] < C_0 （初期COD C_r ）の取得>

また、水溶液中の化合物H及びIのそれぞれについて C_0 （初期COD C_r ）を得る作業を行った。

具体的には、化合物Aに代えて化合物H及びIをそれぞれ用いた以外は、
 [COD経時変化モデル構築方法]の(経時変化実測データ保存ステップ)
 の[化合物Aの試料水溶液のサンプルの調製]と同様にして、化合物H及び
 Iのサンプルを得た。

具体的には、化合物Hについて試料水溶液 H_0 、 H_5 、 $\dots$ 、 H_{120} のサンプ
 ルを得、化合物Iについて試料水溶液 I_0 、 I_5 、 $\dots$ 、 I_{120} のサンプルを得
 た。

[0199] 試料水溶液 A_0 に代えて、試料水溶液 H_0 及び I_0 を用いた以外は、[COD
 経時変化モデル構築方法]の(経時変化実測データ保存ステップ)の<サン
 プルの COD_{Cr} の測定>と同様にして、試料水溶液 H_0 及び I_0 の COD_{Cr} (
 初期 COD_{Cr})を測定した。これにより試料水溶液 H_0 及び I_0 の初期 COD_{Cr}
 r である、 $C_{8,0}$ 及び $C_{9,0}$ が得られた。なお、 $C_{8,0}$ は、化合物Hの時間 $t =$
 0 (分)での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である。 $C_{9,0}$ は、化合物Iの時間 $t = 0$ (
 分)での COD_{Cr} 値 $C(0)$ である。

[0200] また、[COD経時変化予測方法]には不要であるが、予測結果の検証の
 ため、試料水溶液 H_5 、 $\dots$ 、 H_{120} についても、試料水溶液 H_0 と同様にして
 COD_{Cr} を測定し、 $C_{8,5}$ 、 $C_{8,15}$ 、 $\dots$ 、 $C_{8,120}$ を得た。なお、 $C_{8,5}$ 、
 $C_{8,15}$ 、 $\dots$ 、 $C_{8,120}$ は、化合物Hの時間 $t = 5$ (分)、 15 (分)、 $\dots$
 120 (分)での COD_{Cr} 値 $C(5)$ 、 $C(15)$ 、 $\dots$ 、 $C(120)$
)である。得られた試料水溶液 H_0 、 H_5 、 $\dots$ 、 H_{120} に関する6点のデータ
 ($C_{8,0}$ 、 $C_{8,5}$ 、 $\dots$ 、 $C_{8,120}$)の集合体をCOD経時変化実測データ D_8
 とした。COD経時変化実測データ D_8 を構成するデータは、化合物Hにつ
 いての $(0, C(0))$ 、 $(5, C(5))$ 、 $\dots$ 、 $(120, C(120))$
)である。なお、COD経時変化実測データ D_8 を構成するデータは、 $(0$
 $, C_{8,0})$ 、 $(5, C_{8,5})$ 、 $\dots$ 、 $(120, C_{8,120})$ とも表記する。

[0201] 同様にして、試料水溶液 I_5 、 $\dots$ 、 I_{120} についても、試料水溶液 I_0 と同
 様にして COD_{Cr} を測定し、 $C_{9,5}$ 、 $C_{9,15}$ 、 $\dots$ 、 $C_{9,120}$ を得た。なお
 $, C_{9,5}$ 、 $C_{9,15}$ 、 $\dots$ 、 $C_{9,120}$ は、化合物Iの時間 $t = 5$ (分)、 15

(分)、 $\dots$ 120(分)での COD_{Cr} 値 $C(5)$ 、 $C(15)$ 、 $\dots$
 $C(120)$ である。得られた試料水溶液 I_0 、 I_5 、 $\dots$ I_{120} に関する6
 点のデータ($C_{9,0}$ 、 $C_{9,5}$ 、 $\dots$ $C_{9,120}$)の集合体を COD 経時変化実
 測データ D_9 とした。 COD 経時変化実測データ D_9 を構成するデータは、化
 合物 I についての $(0, C(0))$ 、 $(5, C(5))$ 、 $\dots$ $(120,$
 $C(120))$ である。なお、 COD 経時変化実測データ D_9 を構成するデー
 タは、 $(0, C_{9,0})$ 、 $(5, C_{9,5})$ 、 $\dots$ $(120, C_{9,120})$ とも表
 記する。

これらの、化合物 H 及び I の COD 経時変化実測データ D_8 及び D_9 は、[
 COD 経時変化モデル構築方法]における化合物 $A \sim G$ の COD 経時変化実
 測データ $D_1 \sim D_7$ に相当するデータである。

COD 経時変化実測データ D_8 及び D_9 を図6に示す。

[0202] <化合物 H の予測第1係数 A_M 及び予測第2係数 B_M の算出>

上記式(6)又は(6-1)で表される第2回帰式 RE_2 の E_{HOMO} 、 n 及び
 C_0 のそれぞれに、化合物 H の $HOMO$ エネルギー $E_{HOMO,8}$ 、完全酸化必要
 酸素原子数 n_8 、及び初期 COD_{Cr} である $C_{8,0}$ を代入した。これにより、式
 (1)の第2係数 B を算出した。この第2係数 B を化合物 H の予測第2係数
 $B_{8,M}$ とした。

[0203] 上記式(5)又は(5-1)で表される第1回帰式 RE_1 の E_{HOMO} 、 n 、 C
 $_0$ 及び B のそれぞれに、化合物 H の $HOMO$ エネルギー $E_{HOMO,8}$ 、完全酸化
 必要酸素原子数 n_8 、初期 COD_{Cr} である $C_{8,0}$ 、及び上記予測第2係数 $B_{8,M}$
 $_M$ を代入した。これにより、式(1)の第1係数 A を算出した。この第1係数 A
 を化合物 H の予測第1係数 $A_{8,M}$ とした。

[0204] <化合物 I の予測第1係数 A_M 及び予測第2係数 B_M の算出>

化合物 H の $HOMO$ エネルギー $E_{HOMO,8}$ 、完全酸化必要酸素原子数 n_8 、
 初期 COD_{Cr} である $C_{8,0}$ に代えて、化合物 I の $HOMO$ エネルギー $E_{HOMO,9}$ 、
 完全酸化必要酸素原子数 n_9 、初期 COD_{Cr} である $C_{9,0}$ を用いた。これ
 以外は<化合物 H の予測第1係数 A_M 及び予測第2係数 B_M の算出>と同様に

して、化合物Ⅰの予測第1係数 $A_{9,M}$ 及び予測第2係数 $B_{9,M}$ を算出した。

[0205] 得られた化合物H及びⅠについての、予測第1係数 $A_{8,M}$ 及び $A_{9,M}$ と、予測第2係数 $B_{8,M}$ 及び $B_{9,M}$ とを、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存した。これにより、係数算出ステップS204を終了した。

[0206] (COD経時変化式作成ステップ)

係数算出ステップS204の次に、COD経時変化式作成ステップS205を行った。具体的には、各化合物の予測第1係数 A_M 及び予測第2係数 B_M を下記式(1)の第1係数A及び第2係数Bにそれぞれ代入した。また、下記式(1)の $C_{M,0}$ に水溶液中の化合物H及びⅠの初期COD C_r を代入することで、下記式(7)で表される前記測定対象化合物MのCOD経時変化式 CP_M を作成した。水溶液中の化合物H及びⅠの初期COD C_r は、それぞれ、 $C_{8,0}$ 及び $C_{9,0}$ である。

[0207] [数37]

$$CP_M : C_M(t) = C_{M,0} + A_M(e^{-B_M t} - 1) \quad (7)$$

(式中、 $C_M(t)$: 試料水溶液中の測定対象化合物Mの時間tのCOD C_r 、 $C_{M,0}$: 試料水溶液中の測定対象化合物Mの初期COD C_r 、 A_M : 測定対象化合物Mの予測第1係数、 B_M : 測定対象化合物Mの予測第2係数、t : オゾン処理時間)

[0208] 本ステップは、パーソナルコンピュータの演算部で処理した。

本ステップの具体的な手順を以下に示す。

[0209] <情報の取得>

パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存された上記式(1)を読み出した。

[0210] <化合物AのCOD経時変化式の作成>

上記式(1)で表されるCOD経時変化式CPの第1係数A及び第2係数Bのそれぞれに、係数算出ステップS204で算出された化合物Hの予測第1係数 $A_{8,M}$ 及び予測第2係数 $B_{8,M}$ を代入した。

また、上記式（１）の C_0 に、係数算出ステップS204で得た試料水溶液 H_0 の初期 COD_{Cr} である $C_{8,0}$ を代入した。

これにより、下記式（７－８）で表される化合物 H の COD 経時変化式 $CP_{8,M}$ を作成した。なお、下記式（７－８）においては、予測第１係数 $A_{8,M}$ 、予測第２係数 $B_{8,M}$ 、及び後述の COD 経時変化式 $CP_{8,M}$ との表記のバランスの観点から、代入した $C_{8,0}$ を $C_{8,M,0}$ と表記し直した。 $C_{8,M,0}$ と $C_{8,0}$ とは同一数値を示す。

[0211] [数38]

$$CP_{8,M} : C_{8,M}(t) = C_{8,M,0} + A_{8,M}(e^{-B_{8,M}t} - 1) \quad (7-8)$$

（式中、 $C_{8,M}(t)$ ：試料水溶液中の化合物 H の時間 t の COD_{Cr} 、 $C_{8,M,0}$ ：試料水溶液中の化合物 H の初期 COD_{Cr} 、 $A_{8,M}$ ：化合物 H の予測第１係数、 $B_{8,M}$ ：化合物 H の予測第２係数、 t ：オゾン処理時間）

[0212] <化合物 I の COD 経時変化式の作成>

化合物 H の予測第１係数 $A_{8,M}$ 、予測第２係数 $B_{8,M}$ 及び $C_{8,0}$ に代えて、それぞれ、化合物 I の予測第１係数 $A_{9,M}$ 、予測第２係数 $B_{9,M}$ 、及び $C_{9,0}$ を用いた。これ以外は、<化合物 A の COD 経時変化式の作成>と同様にし、下記式（７－９）で表される化合物 I の COD 経時変化式 $CP_{9,M}$ を作成した。

[0213] [数39]

$$CP_{9,M} : C_{9,M}(t) = C_{9,M,0} + A_{9,M}(e^{-B_{9,M}t} - 1) \quad (7-9)$$

（式中、 $C_{9,M}(t)$ ：試料水溶液中の化合物 I の時間 t の COD_{Cr} 、 $C_{9,M,0}$ ：試料水溶液中の化合物 I の初期 COD_{Cr} 、 $A_{9,M}$ ：化合物 I の予測第１係数、 $B_{9,M}$ ：化合物 I の予測第２係数、 t ：オゾン処理時間）

[0214] 化合物 I の COD 経時変化式 $CP_{8,M}$ 及び $CP_{9,M}$ を図６に示す。

図６は、２個の小グラフ図の集合体になっている。各小グラフ図は、それぞれ、図３と同様に、横軸が時間（分）、縦軸が COD_{Cr} 値（ mg/L ）である。なお、図９には、図３と同様に、 COD 経時変化実測データ D_8 及び D

$_9$ も併せて示す。

[0215] 図6に示すように、COD経時変化式 $CP_{8,M}$ 及び $CP_{9,M}$ は、図3に示すCOD経時変化式 $CP_{1,F}$ 、 $\dots$ 、 $CP_{7,F}$ と同様に、それぞれ、オゾンの通気時間 t が増加すると COD_{Cr} が低下する傾向を示す。

[0216] また、図6に示す化合物H及びIのCOD経時変化式 $CP_{8,M}$ 及び $CP_{9,M}$ は、それぞれ、化合物H及びIのCOD経時変化実測データ D_8 及び D_9 とよく一致していることが分かる。

このため、図6に示すCOD経時変化式 $CP_{8,M}$ 及び $CP_{9,M}$ は、測定対象化合物Mである化合物H及びIのCOD経時変化を予測する式として十分に精度が高いことが分かった。

[0217] 得られた化合物H及びIについての、COD経時変化式 $CP_{8,M}$ 及び $CP_{9,M}$ を、パーソナルコンピュータのデータ保存部に保存した。これにより、COD経時変化式作成ステップS205を終了した。

[0218] (COD経時変化予測ステップ)

COD経時変化式作成ステップS205の次に、COD経時変化予測ステップS206を行った。具体的には、COD経時変化式 $CP_{8,M}$ 及び $CP_{9,M}$ を用いて化合物H及びIについてCOD経時変化を予測した。

本ステップは、パーソナルコンピュータの演算部で処理した。

これにより、COD経時変化予測ステップS206を終了し、COD経時変化予測方法を終了S207した。

[0219] 特願2018-114961号(出願日:2018年6月15日)の全内容は、ここに援用される。

[0220] 以上、実施例に沿って本実施形態の内容を説明したが、本実施形態はこれらの記載に限定されるものではなく、種々の変形及び改良が可能であることは、当業者には自明である。

産業上の利用可能性

[0221] 本開示によれば、排水中の化合物を酸化剤で分解したときのCODの経時変化の正確な予測が可能な、COD経時変化モデル構築方法及びCOD経時

変化予測方法が提供される。

符号の説明

- [0222] S 1 0 1 スタート
- S 1 0 2 経時変化実測データ保存ステップ
- S 1 0 3 フィッティングステップ
- S 1 0 4 量子化学計算ステップ
- S 1 0 5 属性取得ステップ
- S 1 0 6 回帰式構築ステップ
- S 1 0 7 終了
- S 2 0 1 スタート
- S 2 0 2 量子化学計算ステップ
- S 2 0 3 属性取得ステップ
- S 2 0 4 係数算出ステップ
- S 2 0 5 COD経時変化式作成ステップ
- S 2 0 6 COD経時変化予測ステップ
- S 2 0 7 終了

請求の範囲

[請求項1] 複数種類の既知化合物Kのそれぞれについて、前記既知化合物Kの試料水溶液にオゾンを通気させ、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルについての、オゾンの通気時間 t とこの時間 t でのCOD_{C_r}値 $C(t)$ との関係 $(t, C(t))$ のデータの集合体であるCOD経時変化実測データ D_K を保存する経時変化実測データ保存ステップと、

複数個の前記COD経時変化実測データ D_K を下記式(1)で表されるCOD経時変化式CPにフィッティングさせることにより、式(1)の第1係数Aを修正したフィッティング後第1係数 A_F 、及び式(1)の第2係数Bを修正したフィッティング後第2係数 B_F を得るフィッティングステップと、

[数1]

$$CP : C(t) = C_0 + A(e^{-Bt} - 1) \quad (1)$$

(式中、 $C(t)$: 試料水溶液中の化合物の時間 t のCOD_{C_r}、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期COD_{C_r}、 A : 化合物の第1係数、 B : 化合物の第2係数、 t : オゾン処理時間)

複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれについて、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値QCV_Kを得る量子化学計算ステップと、

複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれについて属性AT_Kを取得する属性取得ステップと、

複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれについての、前記フィッティング後第1係数 A_F と前記フィッティング後第2係数 B_F と前記量子化学計算値QCV_Kと前記属性AT_Kとを用い、

前記第1係数Aを目的変数とした下記式(2)で表される第1回帰式RE₁と、

[数2]

$$RE_1: A = F_{R1}(QCV, AT) \quad (2)$$

(A : 式(1)の第1係数、QCV : 量子化学計算値、AT : 属性、
F_{R1} : 関数)

前記第2係数Bを目的変数とした下記式(3)で表される第2回帰式RE₂と、

[数3]

$$RE_2: B = F_{R2}(QCV, AT) \quad (3)$$

(B : 式(1)の第2係数、QCV : 量子化学計算値、AT : 属性、
F_{R2} : 関数)

を構築する回帰式構築ステップと、

を備えることを特徴とするCOD経時変化モデル構築方法。

[請求項2]

前記フィッティングステップは、

複数個の前記COD経時変化実測データD_Kを上記式(1)で表されるCOD経時変化式CPにフィッティングさせ、複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれについて、下記式(4)で表されるCOD経時変化式CP_Fを作成することにより、上記式(1)の第1係数Aを修正したフィッティング後第1係数A_F、及び上記式(1)の第2係数Bを修正したフィッティング後第2係数B_Fを得るステップであることを特徴とする請求項1に記載のCOD経時変化モデル構築方法。

[数4]

$$CP_F: C_F(t) = C_{F,0} + A_F(e^{-B_F t} - 1) \quad (4)$$

(式中、C_F(t) : 試料水溶液中の既知化合物Kの時間tのCOD_{C_r}、C_{F,0} : 試料水溶液中の既知化合物Kの初期COD_{C_r}、A_F : 既知化合物Kのフィッティング後第1係数、B_F : 既知化合物Kのフィッティング後第2係数、t : オゾン処理時間)

[請求項3]

前記属性AT_Kは、量子化学計算値QCV_Kであり、

前記量子化学計算値 QCV_K は、HOMOエネルギー E_{HOMO} 、LUMOエネルギー E_{LUMO} 、及び全エネルギー E_{Total} からなる群より選択される1種以上のエネルギーを含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のCOD経時変化モデル構築方法。

[請求項4]

前記属性 AT_K は、化合物属性 AC_K であり、

前記化合物属性 AC_K は、分子量 Mw 、各元素の原子数 NA 、電子数 NE 、完全酸化必要酸素原子数 n 、結合数 NB 、二重結合と三重結合との数 NDT 、及び不飽和度 DU からなる群より選択される1種以上の属性を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のCOD経時変化モデル構築方法。

[請求項5]

前記属性 AT_K は、溶液属性 AS_K であり、

前記溶液属性 AS_K は、 pH 、 C_0 （初期 COD_{Cr} ）、モル濃度 C 、温度 T 、及び電気伝導度 CE からなる群より選択される1種以上の属性を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のCOD経時変化モデル構築方法。

[請求項6]

前記第1回帰式 RE_1 は、前記 QCV がHOMOエネルギー E_{HOMO} 、前記 AT が完全酸化必要酸素原子数 n であり、下記式(5)で表されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のCOD経時変化モデル構築方法。

[数5]

$$RE_1 : A = \frac{n}{C_0 B} e^{F_A (\log(E_{HOMO}))} \quad (5)$$

(式中、 A ：式(1)の第1係数、 B ：式(1)の第2係数、 C_0 ：試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 F_A ： $\log(E_{HOMO})$ を説明変数とする線形回帰式、 n ：完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} ：HOMOエネルギー)

[請求項7]

前記第2回帰式 RE_2 は、前記 QCV がHOMOエネルギー E_{HOMO} 、前記 AT が完全酸化必要酸素原子数 n であり、下記式(6)で表さ

れることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の COD 経時変化モデル構築方法。

[数6]

$$RE_2 : B = \frac{F_B (\log(E_{HOMO}), \log(n))}{C_0} \quad (6)$$

(式中、B : 式 (1) の第 2 係数、 C_0 : 試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 F_B : $\log(E_{HOMO})$ 及び $\log(n)$ を説明変数とする線形回帰式、 n : 完全酸化必要酸素原子数、 E_{HOMO} : HOMO エネルギー)

[請求項8]

請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の COD 経時変化モデル構築方法で作成された情報を用いる COD 経時変化予測方法であって、

測定対象化合物 M について、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値 QCV_M を得る量子化学計算ステップと、

前記測定対象化合物 M について属性 AT_M を取得する属性取得ステップと、

前記第 1 回帰式 RE_1 及び前記第 2 回帰式 RE_2 の QCV に前記量子化学計算値 QCV_M を代入し、かつ AT に前記属性 AT_M を代入することにより、前記測定対象化合物 M の予測第 1 係数 A_M 及び予測第 2 係数 B_M を算出する係数算出ステップと、

前記予測第 1 係数 A_M 及び予測第 2 係数 B_M を上記式 (1) の第 1 係数 A 及び第 2 係数 B にそれぞれ代入し、かつ、水溶液中の前記測定対象化合物 M の初期 COD_{Cr} を代入することで、下記式 (7) で表される前記測定対象化合物 M の COD 経時変化式 CP_M を作成する COD 経時変化式作成ステップと、

[数7]

$$CP_M : C_M(t) = C_{M,0} + A_M(e^{-B_M t} - 1) \quad (7)$$

(式中、 $C_M(t)$: 試料水溶液中の測定対象化合物 M の時間 t の C

OD_{Cr} 、 $C_{M,0}$ ：試料水溶液中の測定対象化合物Mの初期 COD_{Cr} 、 A_M ：測定対象化合物Mの予測第1係数、 B_M ：測定対象化合物Mの予測第2係数、 t ：オゾン処理時間)

前記 COD 経時変化式 CP_M を用いて前記測定対象化合物Mの COD 経時変化を予測する COD 経時変化予測ステップと、
を備えることを特徴とする COD 経時変化予測方法。

[請求項9]

複数種類の既知化合物Kのそれぞれについて、前記既知化合物Kの試料水溶液にオゾンを通気させ、オゾンの通気時間の異なる複数個のサンプルについての、オゾンの通気時間 t とこの時間 t での COD_{Cr} 値 $C(t)$ との関係 $(t, C(t))$ のデータの集合体である COD 経時変化実測データ D_K をデータ保存部に保存する経時変化実測データ保存ステップと、

演算部が、複数個の前記 COD 経時変化実測データ D_K を下記式(1)で表される COD 経時変化式 CP にフィッティングさせることにより、式(1)の第1係数 A を修正したフィッティング後第1係数 A_F 、及び式(1)の第2係数 B を修正したフィッティング後第2係数 B_F を得るフィッティングステップと、

[数8]

$$CP : C(t) = C_0 + A(e^{-Bt} - 1) \quad (1)$$

(式中、 $C(t)$ ：試料水溶液中の化合物の時間 t の COD_{Cr} 、 C_0 ：試料水溶液中の化合物の初期 COD_{Cr} 、 A ：化合物の第1係数、 B ：化合物の第2係数、 t ：オゾン処理時間)

演算部が、複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれについて、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値 QCV_K を得る量子化学計算ステップと、

演算部が、データ保存部に保存された、複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれについて属性 AT_K を取得する属性取得ステップと、

演算部が、複数種類の前記既知化合物Kのそれぞれについての、前

記フィッティング後第1係数 A_F と前記フィッティング後第2係数 B_F と前記量子化学計算値 QCV_K と前記属性 AT_K とを用い、

前記第1係数 A を目的変数とした下記式(2)で表される第1回帰式 RE_1 と、

[数9]

$$RE_1: A = F_{R1}(QCV, AT) \quad (2)$$

(A :式(1)の第1係数、 QCV :量子化学計算値、 AT :属性、 F_{R1} :関数)

前記第2係数 B を目的変数とした下記式(3)で表される第2回帰式 RE_2 と、

[数10]

$$RE_2: B = F_{R2}(QCV, AT) \quad (3)$$

(B :式(1)の第2係数、 QCV :量子化学計算値、 AT :属性、 F_{R2} :関数)

を構築する回帰式構築ステップと、

を備えることを特徴とするCOD経時変化モデル構築方法。

[請求項10]

請求項9に記載のCOD経時変化モデル構築方法で作成された情報を用いるCOD経時変化予測方法であって、

演算部が、測定対象化合物 M について、量子化学計算を行うことにより量子化学計算値 QCV_M を得る量子化学計算ステップと、

演算部が、データ保存部に保存された、前記測定対象化合物 M について属性 AT_M を取得する属性取得ステップと、

演算部が、前記第1回帰式 RE_1 及び前記第2回帰式 RE_2 の QCV に前記量子化学計算値 QCV_M を代入し、かつ AT に前記属性 AT_M を代入することにより、前記測定対象化合物 M の予測第1係数 A_M 及び予測第2係数 B_M を算出する係数算出ステップと、

演算部が、前記予測第1係数 A_M 及び予測第2係数 B_M を上記式(1)の第1係数 A 及び第2係数 B にそれぞれ代入し、かつ、水溶液中

の前記測定対象化合物Mの初期COD_{C r}である $C_{M,0}$ を代入することで、下記式(7)で表される前記測定対象化合物MのCOD経時変化式 CP_M を作成するCOD経時変化式作成ステップと、

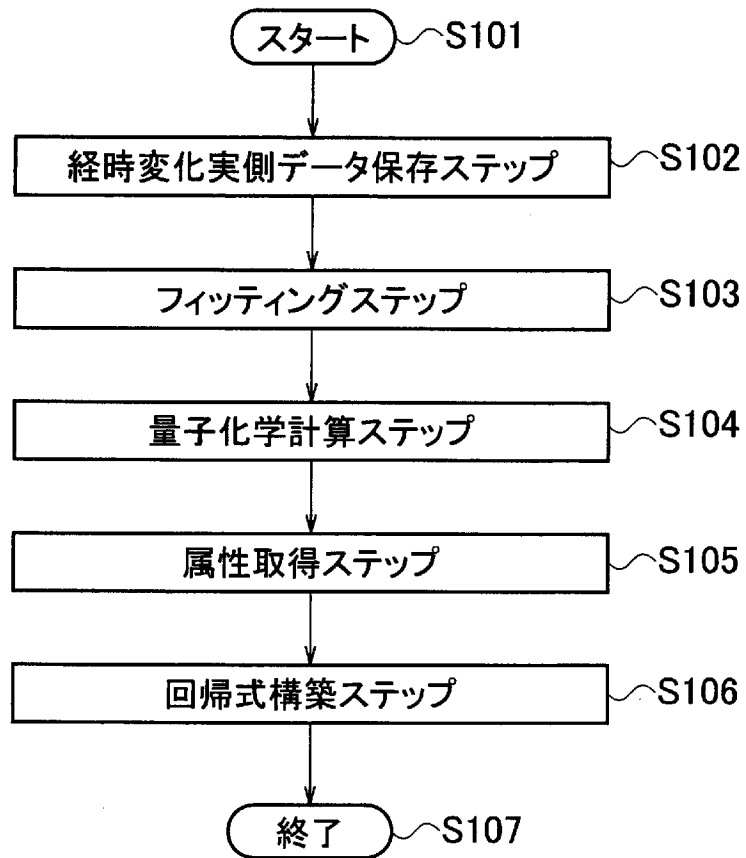
[数11]

$$CP_M : C_M(t) = C_{M,0} + A_M(e^{-B_M t} - 1) \quad (7)$$

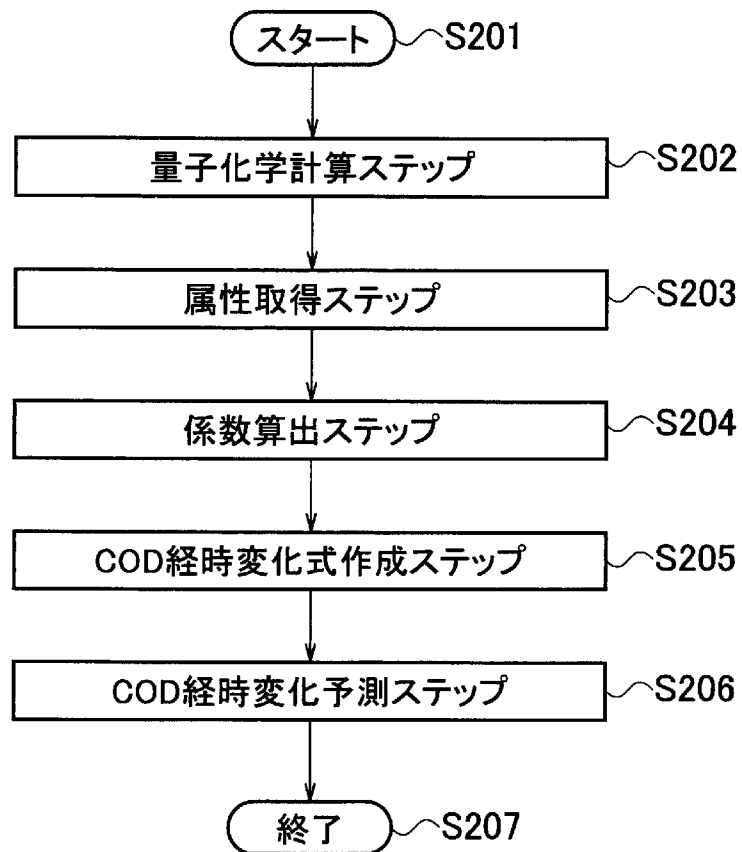
(式中、 $C_M(t)$: 試料水溶液中の測定対象化合物Mの時間tのCOD_{C r}、 $C_{M,0}$: 試料水溶液中の測定対象化合物Mの初期COD_{C r}、 A_M : 測定対象化合物Mの予測第1係数、 B_M : 測定対象化合物Mの予測第2係数、t : オゾン処理時間)

演算部が、前記COD経時変化式 CP_M を用いて前記測定対象化合物MのCOD経時変化を予測するCOD経時変化予測ステップと、
を備えることを特徴とするCOD経時変化予測方法。

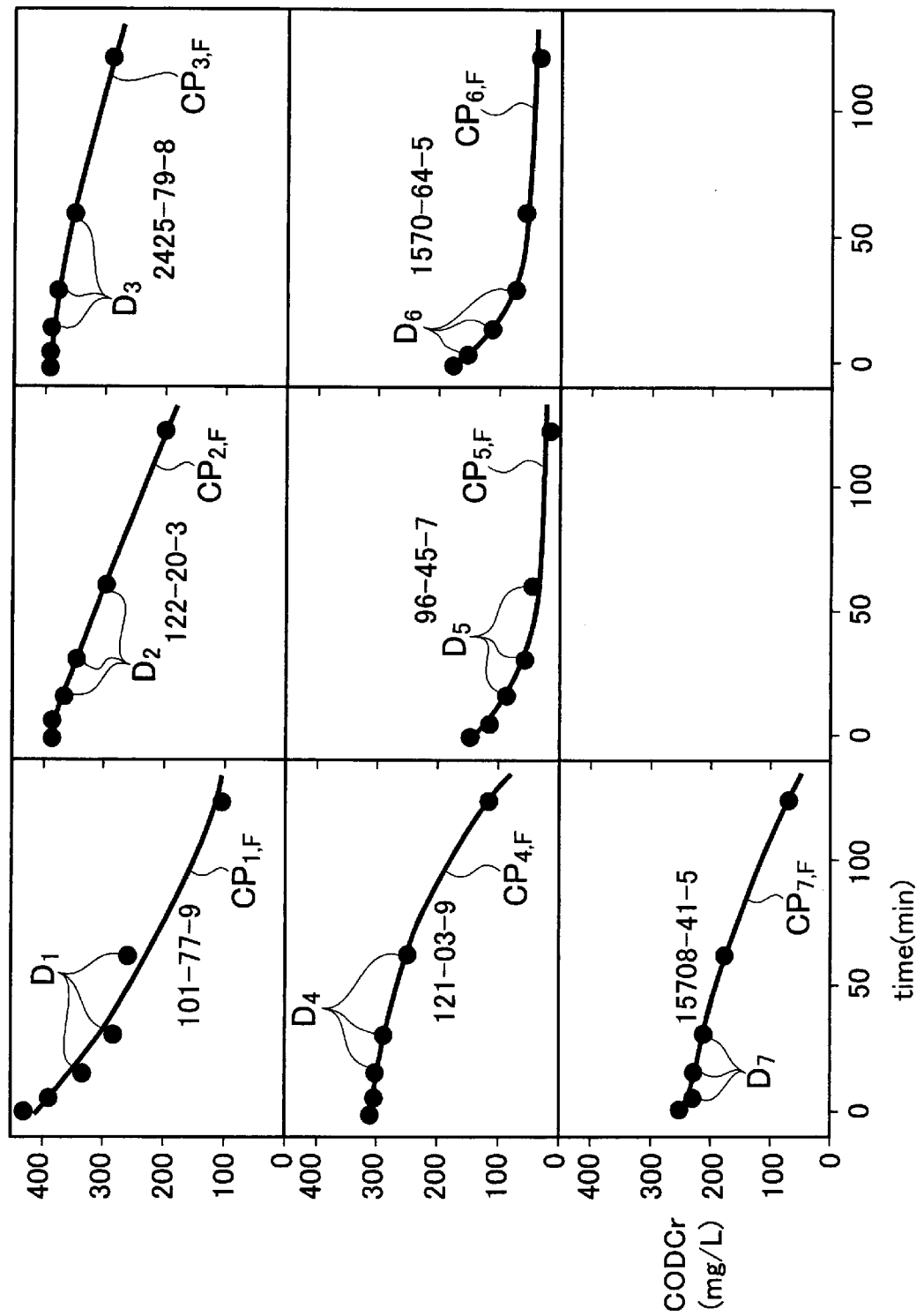
[図1]



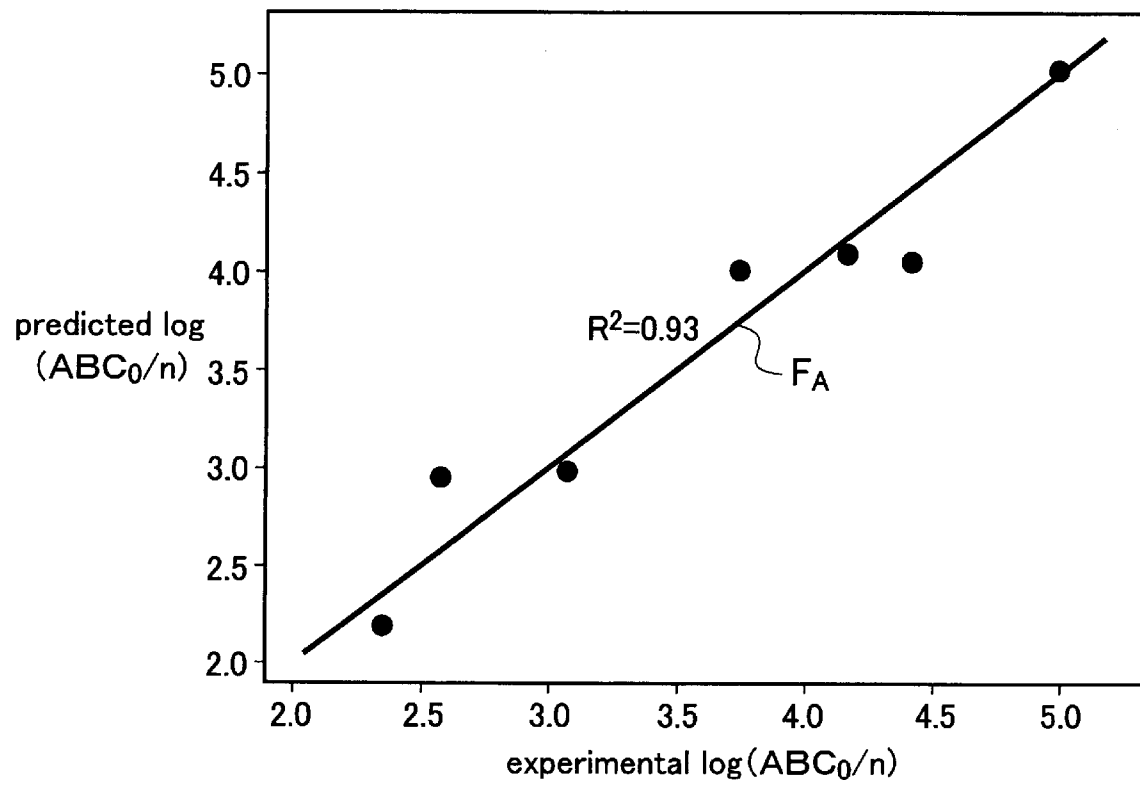
[図2]



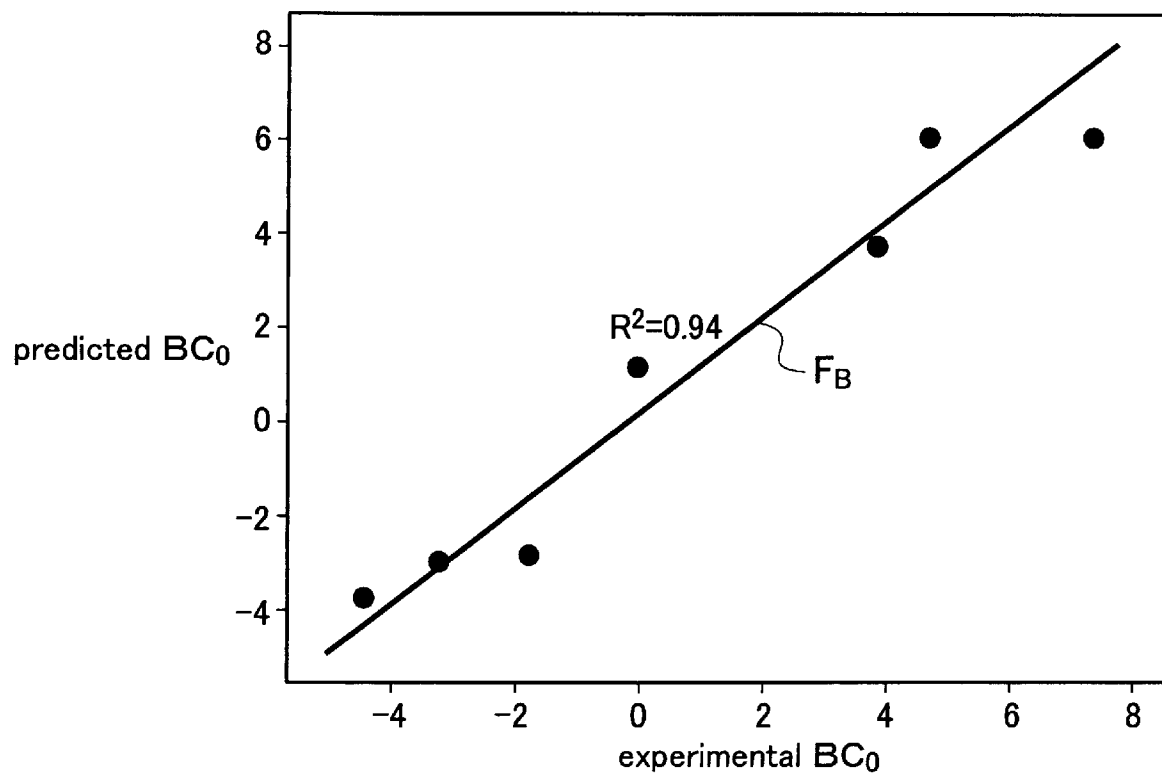
[図3]



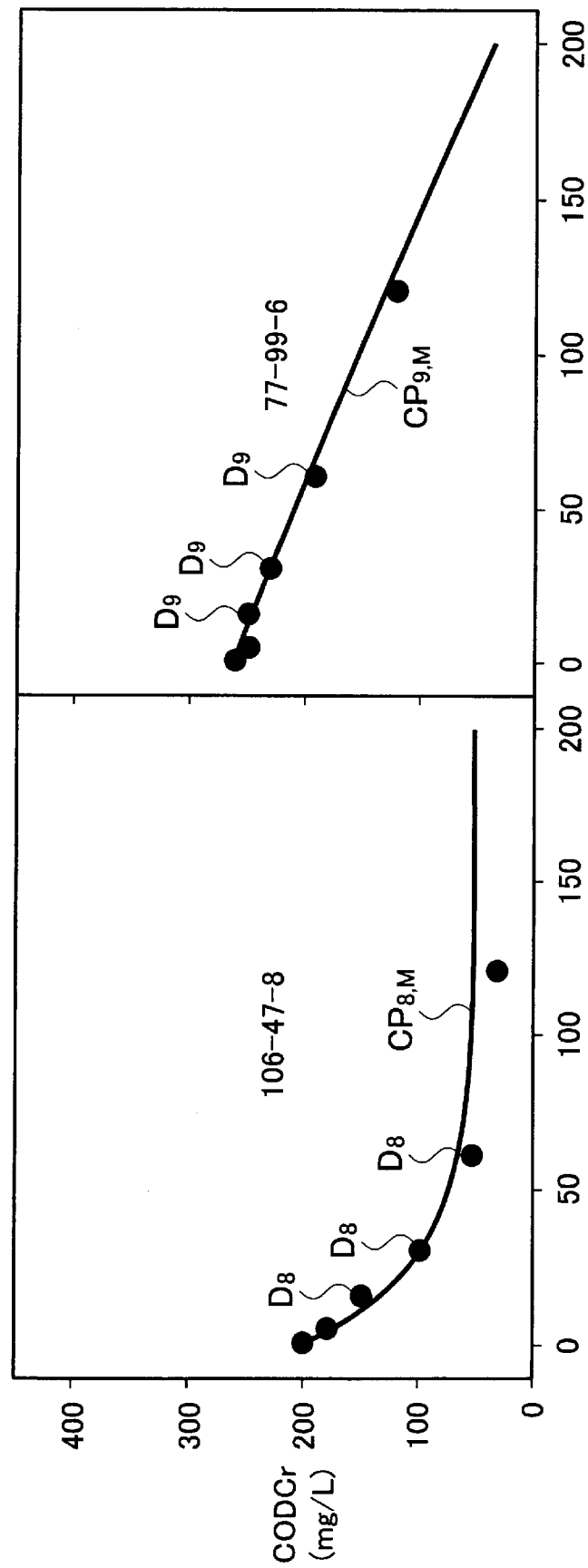
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/015057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G01N33/18 (2006.01) i, C02F1/78 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G01N33/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHU, Huicen et al., Degradation mechanism study of	1-3, 8-10
Y	organic pollutants in ozonation process by QSAR	4-5
A	analysis, Chemical Engineering Journal, 06 June	6-7
	2014, vol. 255, pp. 431-436	
A	ZHU, Shiyun et al., Ozonation of naphthalene	1-10
	sulfonic acids in aqueous solutions= Part II -	
	Relationships of their COD, TOC removal and the	
	frontier orbital energies, Water Research, 2003,	
	Vol. 37, pp. 1185-1191	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25.06.2019

Date of mailing of the international search report

09.07.2019

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2019/015057

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	SAIRAM, Sudhakaran, GRAY, Amy L., QSAR models for oxidation of organic micropollutants in water based on ozone and hydroxyl radical rate constants and their chemical classification, Water Research, 28 November 2012, vol. 47, pp. 1111-1122	4
Y	LI, Xuehua et al., Development of a model for predicting reaction rate constants of organic chemicals with ozone at different temperatures, Chemosphere, 16 April 2013, vol. 92, pp. 1029-1034	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N33/18(2006.01)i, C02F1/78(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G01N33/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	ZHU Huicen et al., Degradation mechanism study of organic pollutants in ozonation process by QSAR analysis, Chemical Engineering Journal, 2014.06.06, Vol.255, pp.431-436	1-3, 8-10
Y		4-5
A		6-7
A	ZHU Shiyun et al., Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solutions: Part II - Relationships of their COD, TOC removal and the frontier orbital energies, Water Research, 2003, Vol.37, pp.1185-1191	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.06.2019

国際調査報告の発送日

09.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉持 俊輔

2 J

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	SAIRAM Sudhakaran, GRAY L. Amy, QSAR models for oxidation of organic micropollutants in water based on ozone and hydroxyl radical rate constants and their chemical classification, Water Research, 2012.11.28, Vol.47, pp.1111-1122	4
Y	LI Xuehua et al., Development of a model for predicting reaction rate constants of organic chemicals with ozone at different temperatures, Chemosphere, 2013.04.16, Vol.92, pp.1029-1034	5