

## 7 あとがき

本法は、あくまでも水の色測定における現場測定を可能とした簡易方法の一つの試案であるが、今後、さらに本法とXYZ系表示との関係及び色汚染度の再検討を継続して行い予定である。

### 3-2 多量の塩素イオンを含む場合のCOD測定法について

Determination of COD in a case of the sample contain a large quantity of chloride

黒 沢 芳 則

島 田 要

#### ま え が き

現在、公害関係のCOD測定方法としては、環境の海域のり養殖利水地点を除いて、硫酸銀添加の酸性過マンガン酸カリウム法(JIS K0102-13)(以下酸性法と略す)を採用している。

この方法は

- 1) 塩素イオンの妨害除去として加える硫酸銀が安価ではない。
- 2) 硫酸銀を加えて、激しく攪拌しないと完全に塩素イオンの妨害を除くことができない。
- 3) 塩化銀の沈殿が有機物を吸着する恐れがある。
- 4) 塩化銀の沈殿が変色して、過マンガン酸カリウムによる微紅色の呈色判読が難しい。
- 5) 検水量が10 mlで少なく、セミマイクロビュレットを用いても過剰滴定となり誤差が生じ易い、等の操作上の難点がある。

この酸性法に対して、環境の海域のり養殖利水地点のCOD測定方法であるアルカリ性過マンガン酸カリウム法(以下、アルカリ法と略す)は測定値が概して低く、酸性法と一致しない等の問題点が指摘されているが、酸性法のような操作上の難点が少ないのでこの両法について若干の比較検討を試みた。

#### 1 試験操作法

##### 1) 酸 性 法

JIS K0102-13, 備考の方法

##### 2) アルカリ法

水質汚濁に係る環境基準, 海域, B類型の測定方法

#### 2 酸性法における硫酸銀の影響

高濃度の塩素イオンを含む試料の酸性法における硫酸銀添加の影響について調べた。

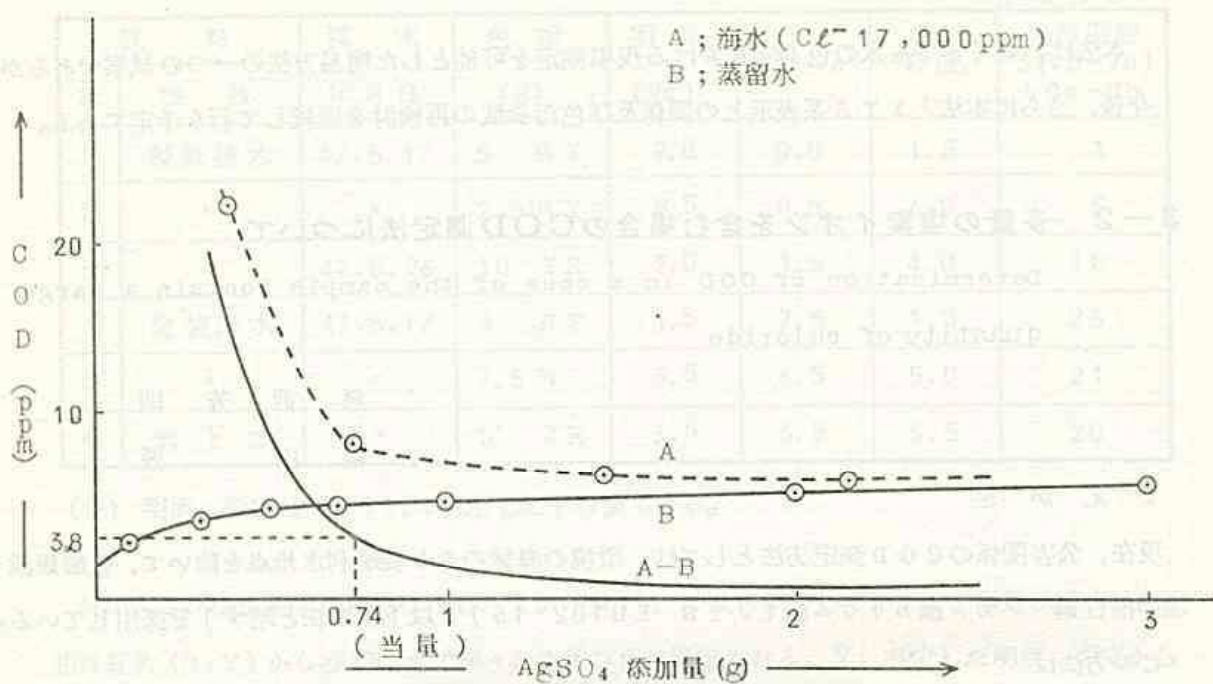


図 3-2-1 酸性法での  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  の影響

図 3-2-1 に示すごとく塩素イオン 17,000 ppm の海水の場合、硫酸銀の添加が塩素イオンの当量以下のときは、過マンガン酸カリウムが塩素イオンの酸化に消費されて高い COD 値を与えるが、硫酸銀の増加に従い一定の下降を画く (A) として、この試料では COD 値が一定値に達するには塩素イオン濃度の 2 倍当量以上の添加が必要である。又、有機物を含まない蒸留水に対しては、硫酸銀添加にともなう COD 変化は上記とは反対の傾向があり、かなりの量の過マンガン酸カリウムを消費し、硫酸銀を 2 g 添加した場合 COD 値で 6 ppm にも達している (B)。これは硫酸銀が触媒的な働きをするものと思われる。一方、この試料をアルカリ法で測定した結果は 3.4 ppm であった。これは酸性法で塩素イオン濃度と当量の硫酸銀を添加したときの COD 値 3.8 ppm と近似している。

これ等のことから、酸性法とアルカリ法の COD 値は前者では硫酸銀が塩素イオン濃度に対して当量、あるいはやや過剰の添加で塩化銀として除去することにより、後者の測定値とほぼ一致する。

### 3 塩素イオン濃度変化における酸性法とアルカリ法との比較

グルタミン酸グルコース溶液に塩素イオンを添加して、酸性法とアルカリ法の COD 値の比較

をした。

この結果は表3-2-1に示すように、酸性法は平均3.80、標準偏差1.49に対し、アルカリ法では平均2.73、標準偏差0.10で酸性法の方が測定値は高く、又、測定値のバラツキも大きい。

表 3-2-1 塩素イオン濃度変化における酸性法とアルカリ法の比較

試料：グルタミン酸グルコース標準

Cl <sup>-</sup> 濃度 ppm	酸 性 法 ppm				アルカリ法
	1	2	3	平均	ppm
300	2.90	3.30	2.40	2.87	2.72
2,450	3.50	3.90	3.60	3.67	2.64
4,400	6.00	5.50	5.10	5.53	2.88
8,050	5.90	5.70	5.00	5.53	2.88
9,100	2.30	3.30	3.90	3.17	3.04
11,200	2.00	3.80	3.00	2.93	2.30
12,600	5.40	5.50	5.40	5.43	2.72
17,850	2.20	2.30	2.20	2.23	2.72
24,150	3.00	2.90	2.90	2.93	2.72
平均値	3.81				2.73
標準偏差	1.49				0.10

又、海水について比較した結果、表3-2-2に示すように硫酸銀を塩素イオンと当量添加した酸性法の測定値とアルカリ法は、ほとんど近似した結果が得られた。

表 3-2-2 海水の酸性法とアルカリ法の比較

試料：海水 Cl<sup>-</sup>17,000 ppm

Cl <sup>-</sup> に対する AgNO <sub>3</sub> の 添加量	酸 性 法				アルカリ法
	1/2当量	当量	2当量	3当量	
ppm	2.24	2.04	1.80	1.64	2.08

#### 4 反応時間とCODの関係

アルカリ法にて各有機物質（デンプン，ブドウ糖，グルタミン酸，石炭酸）の沸騰水浴中での加熱時間と，COD値との関係は図3-2-2に示すようである。

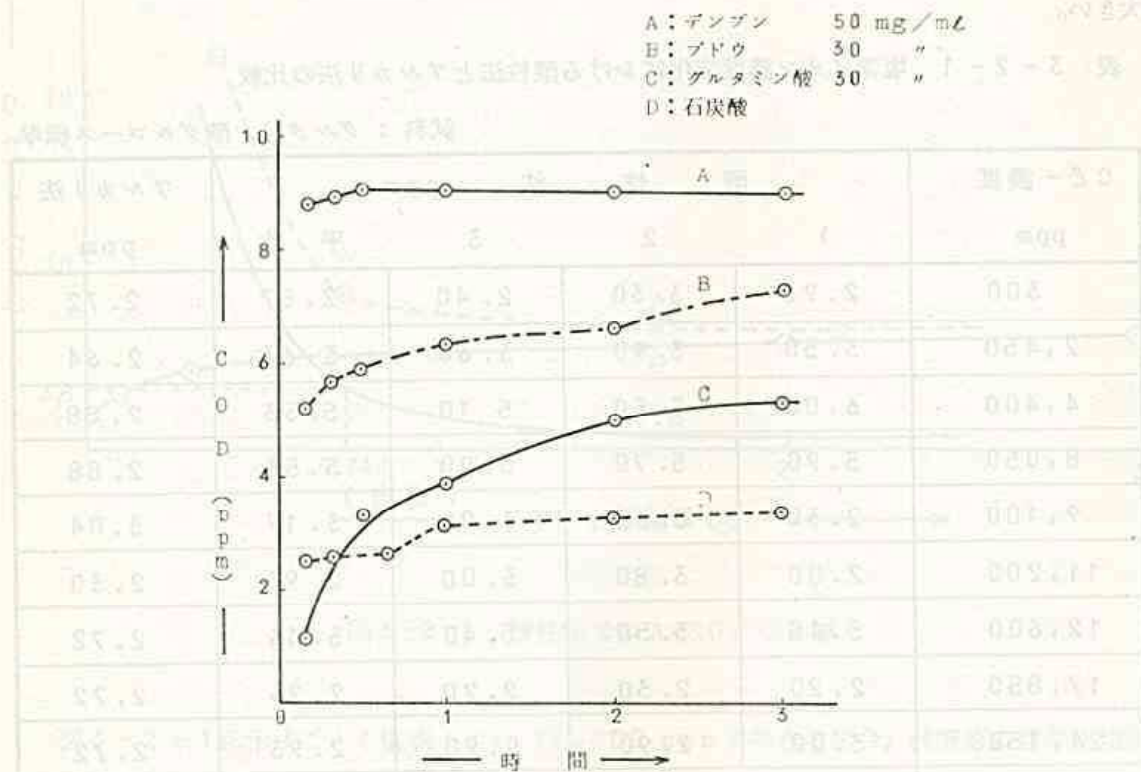


図3-2-2 アルカリ法の反応時間とCODの関係

ここで，CODは一般に反応時間が長いほど値は大きくなる。

しかし，グラフよりわかるようにグルタミン酸以外は酸化曲線が1時間後には一定方向を示す。

#### 5 アルカリ法における亜硝酸イオンの影響

アルカリ法では，ヨード滴定の際，表3-2-3に示すように亜硝酸イオンが存在するとヨウ素が遊離し，チオ硫酸ナトリウムの消費が大きくなる。この妨害を除くために，窒化ナトリウムを添加することで亜硝酸イオンを分解することができる。

表 3-2-3 アルカリ法における亜硝酸イオンの影響

試料：海水

NO <sub>3</sub> ※ 添加量 ppm	NaN <sub>3</sub> ※※ 添加			NaN <sub>3</sub> 添加せず		
	N/40 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 滴定量 mℓ			N/40 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 滴定量 mℓ		
	1	2	3	1	2	3
0	9.2	9.3	9.2	9.3	9.4	9.3
0.2	9.2	9.2	9.2	9.4	9.4	9.4
0.5	9.2	9.3	9.3	9.4	9.4	9.3
0.7	9.2	9.2	9.2	9.5	9.4	9.5
1.0	9.2	9.3	9.2	10.0	10.2	10.1
3.0	9.1	9.1	9.2	13.0	12.7	13.1
5.0	9.2	9.2	9.2	13.7	13.7	13.6
7.0	9.3	9.2	9.2	15.4	15.5	15.2

※ NaNO<sub>3</sub> を使用

※※ 4% NaN<sub>3</sub> 1 滴添加

まとめ

- 1) 酸性法での硫酸銀の添加量は塩素イオンと当量か、やや過剰が適当である。
- 2) 酸性法は検水量が少く、硫酸銀の添加、攪拌等試験操作の条件、塩素イオンの影響により測定値のバラツキが大きい。
- 3) アルカリ法は酸性法と比較して検水量が多く、試験操作も簡易であり測定値は酸性法とほぼ一致し、その上バラツキも小さい。
- 4) アルカリ法の反応時間は、沸騰水浴中で1時間でほぼ一定値に達する。
- 5) アルカリ性では亜硝酸イオンの妨害を除くため、窒化ナトリウムの添加が必要である。

このように、DO D 測定に関してだけでも多くの問題点があり、まして測定条件が異なれば得られる数値は一定の値を示さない。したがってこのような問題点を正しく把握し、今後、各水質関係の分野で統一化した標準法を定めることが望ましいのではないかと考える。