

Ⅸ 多量の塩素イオンを含む場合のCOD測定法について（第2報）

松尾 清孝，島田 要，早坂 孝夫

1. まえがき

現在塩素イオンを多量に含む水質のCOD測定法はJIS K 0102-13により硫酸銀添加，100℃過マンガン酸カリウム法（以下硫酸銀法とする）が指定されている。

この方法は

- 1) 塩素イオンの酸化抑制剤として働く硫酸銀の溶解度が小さいため，塩素イオンのマスクングに時間がかかる。
- 2) 硫酸銀が塩素イオンの当量以上に加えられると銀塩による酸化促進の触媒効果が働く。
- 3) 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。

等の問題点が多い。

以上から硫酸銀のかわりに，溶解度の大きい硝酸銀を用いる方法（以下硝酸銀法とする）の検討を行なったので報告する。

2. 測定法

1) 硫酸銀法

JIS K 0102-13，備考の方法

2) 硝酸銀法

上記1)の測定法でマスクング剤として硫酸銀のかわりに硝酸銀溶液（100g/100ml）使用。

3. 結果

3-1. 硫酸銀法と硝酸銀法の比較

各塩素イオン濃度における硫酸銀法と硝酸銀法の比較実験を行なった（表-1）。この結果各濃度における測定値はほぼ一致した。

又，両法における測定値のバラツキを見るため，10回のくり返し測定を行ない表2に示した。この結果をもとにF検定を行なったところ危険率5%で有意でなく測定値にはバラツキの差はない。

表-1 塩素イオン濃度変化による硫酸銀法と硝酸銀法の比較

試料：グルタミン酸-グルコース標準液

方法 塩素イオン濃度 mg/l	硫酸銀法 COD値(mg/l)	硝酸銀法 COD値(mg/l)
3000	5.1	5.1
6000	5.4	5.4
9000	5.0	5.1
12000	5.3	5.1
15000	5.4	5.1
20000	5.3	5.2
平均値	5.25	5.17

(50mlビュレット使用)

表-2 硫酸銀法と硝酸銀法によるCOD値の比較

試料：グルタミン酸-グルコース標準液

Cl⁻濃度：18,000 mg/l

方法 回	硫酸銀法 COD値(mg/l)	硝酸銀法 COD値(mg/l)
1	3.1	3.0
2	3.1	3.7
3	2.9	3.4
4	3.6	3.3
5	3.2	3.1
6	3.4	3.2
7	3.2	3.1
8	4.4	3.2
9	4.6	4.2
10	4.6	4.2
平均値	3.61	3.44
標準偏差	0.63	0.42

3-2. 攪拌時間の影響

硫酸銀法では塩素イオンのマスクングに必要な攪拌時間は15～20分間である。しかし溶解度の大きい硝酸銀を使用すれば表-3から明らかのように5分間程度で充分である。

表-3 硝酸銀法の攪拌時間

試料：グルタミン酸グルコース標準液
 Cl^- ：20,000 mg/ℓ

攪拌時間 min	1	3	5	10	20
COD 値 (mg/ℓ)	5.4	5.0	5.0	5.0	5.0

(マグネチックスターラー使用)

3-3 硝酸銀の影響

硫酸銀法では硫酸銀が塩素イオンの当量以上に加えられると銀塩による酸化促進の触媒効果が働く(当公害研究所年報, VOL. 1)。しかし硝酸銀法では図-1に示すとおり硝酸銀が塩素イオンの当量以上加えても、その影響はあまり見られなかった。

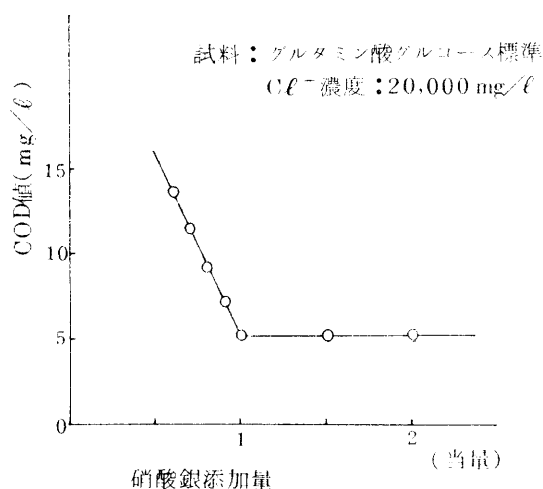


図-1 塩素イオンに対する硝酸銀添加量のCODに及ぼす影響

3-4. 重金属による影響

試料中にクロム・水銀が含まれていると、硝酸銀法では、塩素イオンとの完全沈殿ができず、COD値に影響をおよぼすと考えられる。このため試料に各金属を濃度別に添加し、その影響を検討した。

表-4 各重金属濃度別COD値

試料：グルタミン酸-グルコース標準液

Cl⁻濃度：20,000 mg/l

重金属濃度 (mg/l)	重金属名	水 銀 COD値 (mg/l)	ク ロ ム COD値 (mg/l)	ヒ 素 COD値 (mg/l)	無 添 加 COD値 (mg/l)
0.1		4.5	4.5	4.5	4.5
0.5		4.5	4.5	4.5	4.5
1.0		4.5	3.7	4.5	4.5
5.0		4.5	2.5	5.0	4.5
10.0		4.5	1.1	6.5	4.5

(各COD値はくり返し6回の平均値)

試料中の水銀濃度が10 mg/lでもCOD値に影響はなかった。クロムの影響は0.5 mg/l 濃度以上で負の妨害をした。ヒ素の影響は1 mg/l 濃度以上で正の妨害を示した。これは、ヒ素と硝酸銀とが反応してヒ酸銀を作り、塩素イオンを遊離するからである。

3-5. 亜硝酸の妨害

還元物質を含む水質では硝酸銀の硝酸イオンが亜硝酸に還元され過マンガン酸カリウムの消費が懸念されるが、試料に亜硝酸 30 mg/l 添加して、COD測定を行った結果は測定値に影響はなかった。(表-5)

又、海水での硫酸銀法と硝酸銀法の比較検討を行った結果、表-6に示すように両者の間の測定値は一致した。

表-5 亜硝酸イオンの影響

試料：グルタミン酸-グルコース標準

Cl⁻濃度：18,000mg/l

亜硝酸イオン添加量 (mg/100ml)	0	30	50	100	300	500	1000
COD測定値(mg/l)	4.2	4.2	4.3	4.4	4.8	5.4	6.6

表-6 硫酸銀法と硝酸銀法の比較

試料：海水

Cl⁻濃度：18,000mg/l

方法 試料番号	硫酸銀法 COD値 (mg/l)	硝酸銀法 COD値 (mg/l)
1	3.2	3.0
2	3.5	3.7
3	3.0	2.6
4	3.5	3.2
5	1.6	1.4
6	2.2	2.1
7	3.7	3.8
8	1.9	1.7
9	3.4	3.3

4. ま と め

硫酸銀法と硝酸銀法を比較検討した結果

- ① 両法においてCOD測定値に有意の差は認められない。
- ② 硝酸銀法では硝酸銀の溶解度が大きいため、塩素イオンのマスクングが数分の攪拌で充分である。
- ③ 湯浴中加熱後の塩化銀の沈殿に、硫酸銀法ほどの着色変化がなく、終点の判定がしやすい。
- ④ 硝酸銀の添加は当量以上でも影響はない。
- ⑤ クロム・水銀・ヒ素等の金属妨害は低濃度では影響がない。

以上の結果から、多量の塩素イオンを含む水質のCOD測定を行なう場合、還元物質を多量に含まない試料では、硫酸銀のかわりに硝酸銀を使用することが可能である。