



Title	電量滴定法を用いたCOD測定技術
Author(s)	荒川, 豊; 北田, 茂
Description	第2回衛生工学シンポジウム (平成6年11月10日 (木) -11日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 1 計測手法 . 1-7
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 2, 31-36
Issue Date	1994-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7579
Type	departmental bulletin paper
File Information	2-1-7_p31-36.pdf



1-7

電量滴定法を用いたCOD測定技術

○荒川 豊, 北田 茂 (セントラル科学株式会社)

1. はじめに

COD (化学的酸素要求量) は, 尿尿処理汚水, 屠場処理汚水, 工場排水などの有機性排水をはじめ, 海水, 湖沼水などの環境水の有機汚濁指標として広く用いられている. とりわけ, 汚染の著しい広域の閉鎖的水域の水質改善を図る目的から, 昭和53年6月より導入された水質総量規制においては, 当該事業所の排水に対し管理が義務づけられている唯一の指定項目でもある¹⁾.

このように有機汚濁指標として広く用いられているCODであるが, その測定法はおよそ14種類もあると言われるほど, 多様性に富んでいる²⁾. それぞれの方法とも一長一短はあるものと思われるが, 我国においては, 100℃における酸性過マンガン酸法³⁾が一般的である.

この方法はJIS法として, また上記の総量規制においては指定計測法として用いられる, いわゆる公定法である. ところが, 一検体当たりおよそ1時間という測定時間を要し, さらに水浴の温度管理や容量ガラス器具を用いた逆滴定においては, 分析化学的知識や熟練を要することなどから, 現場における日常的な水質管理法としては問題が多い.

本報告においては, この公定法を基に, より簡便, かつ迅速な方法とすべく開発されたCOD測定技術について, その原理, 及び特徴を紹介する.

2. 本法と公定法との操作手順

CODの測定操作は, 大きく二段階に分かれている. まず最初の段階においては, 検水中の有機物を酸化剤である硫酸酸性過マンガン酸カリウム溶液中で加熱酸化分解する操作である. この操作を以後「酸化分解操作」と呼ぶ. 二段階目は, 酸化分解操作により消費された過マンガン酸イオンを定量する操作である. ここで, 消費された過マンガン酸イオンの量は, 初めに一定量の過剰な過マンガン酸カリウムを添加しておけば, その残量を定量することにより求まる. この操作を「残存過マンガン酸イオン定量操作」と呼ぶことにする.

図1に, 公定法と簡易法である本法との測定操作手順の概要を示した. 本法と公定法では, 酸化分解操作, 残存過マンガン酸イオン定量操作のいずれも異なる. まず公定法であるが, 適量の検水と所定の試薬を300ml三角フラスコに添加した後, 水浴中にて30分間加熱し, これを酸化分解操作とし, 残存過マンガン酸イオン定量操作においては, 一定量の

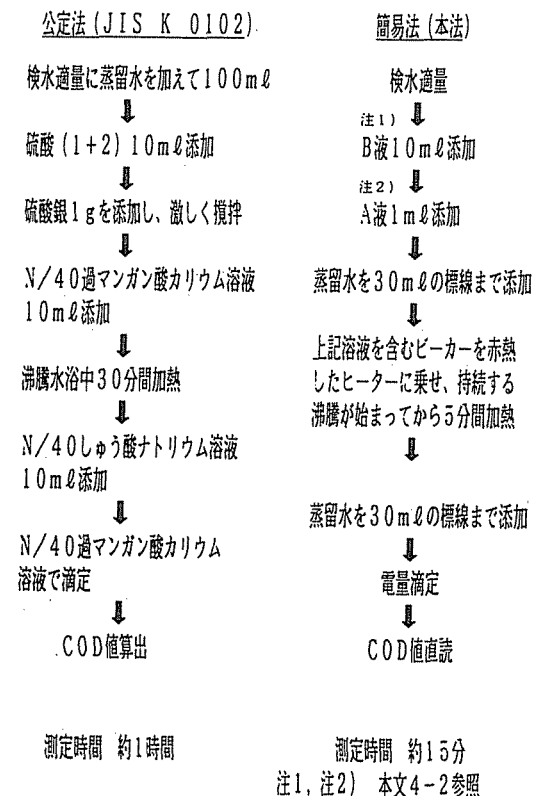


図1 操作手順の概要

%しゅう酸ナトリウム溶液を添加した後、%過マンガン酸カリウム溶液で逆滴定を行なう。一方本法においては、専用トルビーカーに適量の検水、及び試薬を添加した後、赤熱した電熱ヒーター（200W）上に直に置き、持続する沸騰が始まってから5分間加熱酸化分解操作を行ない、その後約30秒～1分間で電量滴定により、残存過マンガン酸イオンの定量を行ない、滴定値は自動的にCOD値に換算され、滴定終了直後に直読できる。

両者における分析所要時間は、公定法で約1時間、本法では約10分間である。

3. 酸化分解操作

2で述べたように公定法と本法では、酸化分解操作が大きく異なっており、これにより本法は迅速化されている。

公定法では、300mlのフラスコに対し適量の検水と蒸留水との溶液100mlと硫酸(1+2)10ml、硫酸銀1g、及び%過マンガン酸カリウム溶液10mlの合計120ml（硫酸銀の体積は無視する）の

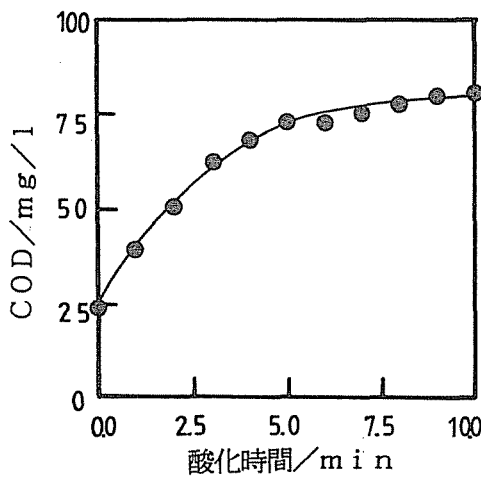


図2 本法における酸化時間とCOD値との関係
(試料: 0.1g/l サッカロース溶液)

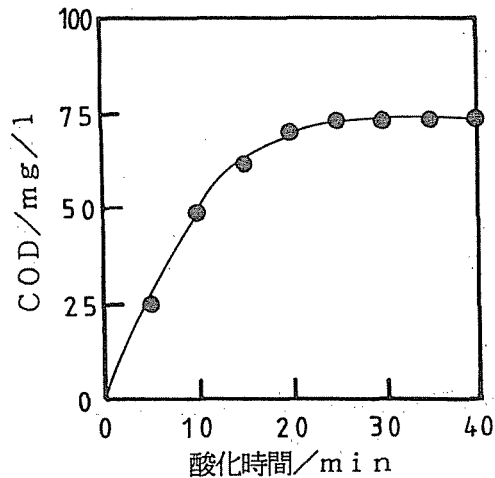


図3 公定法における酸化時間とCOD値との関係
(試料: 0.1g/l サッカロース溶液)

溶液を100℃の水浴中で30分間加熱し、酸化分解操作とする。一方本法においては、適量の検水、及び後述する専用試薬B液を10ml、%過マンガン酸カリウム溶液（本法ではA液と呼ぶ）を1ml加え、蒸留水で全量を30mlとした溶液を赤熱した小型電熱ヒーターに乗せ、持続する沸騰が始まってから5分間加熱する。

図2は、本法において酸化時間を変えた場合のCOD値の変化を示している。また図3は、公定法で同様な実験を行なった結果である。本法における5分目のCOD値と公定法における30分目のCOD値は、全く一致するというものではない。しかし、本法における5分間という酸化時間は、検水中の有機物に対し同等の応答

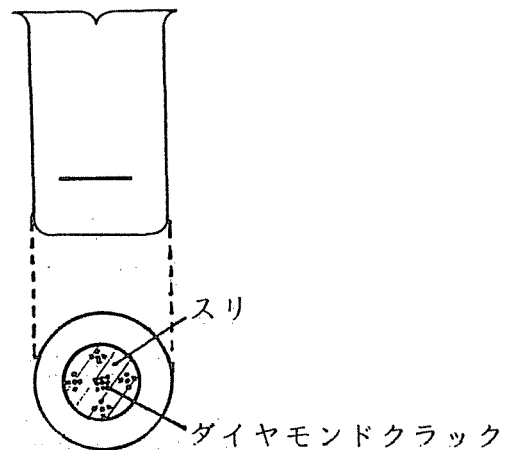


図4 専用トルビーカー

を示すことから十分な適用性を持つことが分かる。

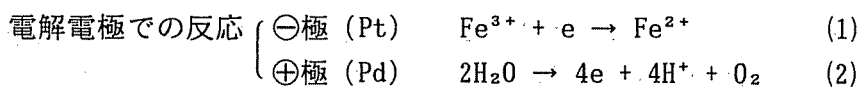
一般に酸化分解操作時における加熱条件は、COD値に大きく影響する⁴⁾。一方、この加熱条件を一定にするという点から言えば、水浴による加熱よりも直火加熱の方がはるかに簡便であり、有利と思われる。また、短い時間で目的の温度(100℃)に達成させるには、液量はより少ない方が有利である。全量30mlの溶液を直火で5分間という加熱条件は、このような観点から決められた。一方、直火加熱を安全、かつ安定に行なわせるには、突沸を防止し、穏やかな沸騰を持続させなければならない。このような場合、一般的には沸騰石が用いられるが、本方においては図4に示すように底にスリを入れ、かつ何点かダイヤモンドによって強度に影響を与えない程度の浅いキズ(ダイヤモンドクラック)を入れた専用トールビーカーを用いることにより、この問題を解決している(実用新案登録 1713719号)

4. 残存過マンガン酸イオンの定量操作

4-1 電量滴定法

COD測定における第二段階の操作として残存過マンガン酸イオンの定量操作がある。この操作に対し、公定法では容量法(逆滴定法)が採用されており、滴定終点は目視で決定する。一方本法では、電量滴定技術を導入することにより自動化、迅速化が図られている。本法の原理を以下に述べる。

本法は、過マンガン酸イオンと第一鉄イオンとの速やかな酸化還元反応を利用している。即ち、第一鉄イオンが滴定剤となるわけであるが、この滴定剤はビュレットより添加されるものではなく、測定液中に予め添加しておいた第二鉄イオンを電解することにより、電解電極から発生されるものである(1)式)



発生した第一鉄イオンは、残存過マンガン酸イオンを速やかに還元し、第二鉄イオンに戻る(3)式)。



よって測定液中に過マンガン酸イオンが残存している限り、第一鉄イオンは溶液中に留まることはない。そしていよいよ全ての過マンガン酸イオンが還元され尽くすと、この時初めて第一鉄イオンが出現する。この瞬間、(4)式に従って溶液内の電位は大きく変化する。この電位変化を検出電極で捉え、電解を停止させる。そしてそこまで要した電解時間と電解電流値からファラデーの法則(5)式)により、電解発生させた第一鉄イオンの量が求まり、次いで当量の残存過マンガン酸イオンの量が求まり、最終的にCOD値に換算される。

$$E = E_0 + (RT/nF) \ln [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] \quad (4)$$

$$W = (M/nF) \int idt \quad (5)$$

E : 検出電極の電位	F : ファラデー定数
E_0 : 標準酸化還元電位	W : 発生した Fe^{2+} の量
R : 理想気体定数	M : Feの原子量
T : 絶対温度	i : 電解電流値
n : 電荷数	t : 電解時間

図5に本法における電気化学セルの模式図を示した。種々の電極材料の適用性を評価した結果、電解電極については陽極にパラジウム、陰極に白金が、検出電極については陽極にタングステン、陰極に白金を採用した。

検出電極と電解電極は、かき混ぜ用のプロペラと共に一定の位置関係が保たれるように固定されている。これらはビーカーの中でその直径に添って一直線上に配位される。検出電極に対する電解電流の影響をできるだけ小さくするための配慮である（実用新案登録991516号）。

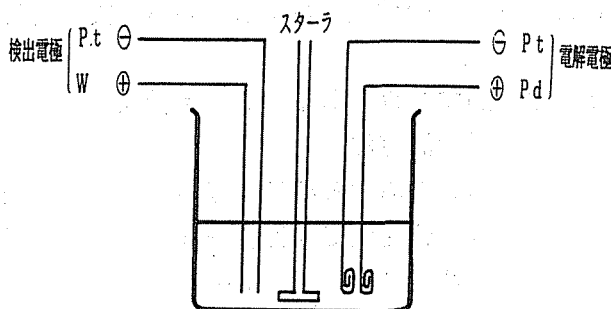


図5 電気化学セル

4-2 専用試薬

本法では専用試薬としてA液、B液なる二種類の溶液を用いる。A液とは酸化分解操作における酸化剤であり、公定法同様%過マンガン酸カリウム溶液である。一方B液とは、①測定液を硫酸酸性とするための1.8M硫酸、②第二鉄イオンの源となる0.25M 硫酸第二鉄アンモニウム・12水塩、③塩化物イオンをマスクするための0.022M硫酸銀、④0.075Mのリン酸、以上の四種類の混合水溶液である。

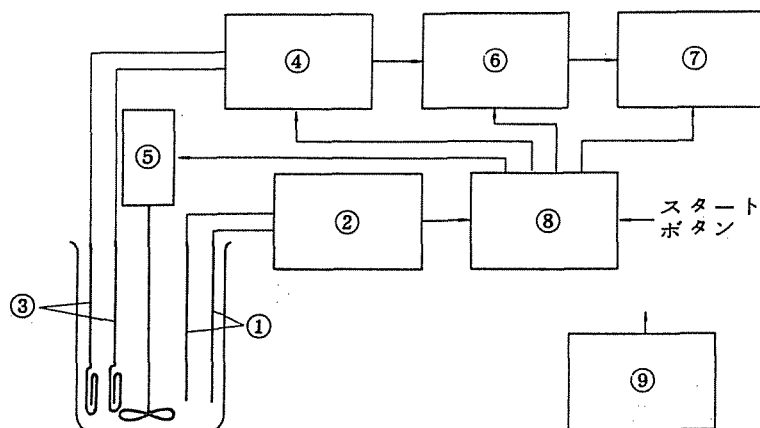
リン酸は、本試薬の最も大きな特徴で、酸化分解操作において副生成する MnO_2 の生成を抑制すると共に MnO_2 と Fe^{2+} との滴定反応を促進する目的で添加されたものである。

つまり、本法は検水、及びA液、B液の一定量を加えておけば、CODの酸化分解操作と残存過マンガン酸イオン定量操作が引き続いて実施されるよう配慮し、これによって簡易化、迅速化の目的を果たそうというものである。

4-3 装置概要

電量滴定法を用いたCOD測定法を装置にするには、図6のブロック図で示す構成要素が必要である。

図6に基づき弊社で製品化されたCOD計においては、図の①、③、⑤を一つのブロックにまとめ電極ユニットとし、②、④、⑥、⑦、⑧、⑨をまとめて計器部とした。



- ① 滴定終点を検出するための電極（検出電極）
- ② 終点 cameたら滴定を止めるための回路
- ③ 電解電流を流すための電極（電解電極）
- ④ 電解電流を流すための回路
- ⑤ かきませ機とその回路
- ⑥ 電解電流を積分しこれをCOD値(mg/l)に演算する回路
- ⑦ 結果を示す表示器
- ⑧ 測定開始から終了までのプログラムを実行させる回路
- ⑨ 回路を作動させるための電源回路

図6 装置のブロック図

5. 実測例

我国におけるCOD測定法においては、公定法においても検水中の全有機物量を測定し得るものではない。あくまでも測定条件を一定とした場合の測定値を、相対的に評価するものである。このような場合、一定条件における精度（再現性）が重要となってくる。

表1には、0.1g/lのサッカロース溶液に対し、公定法と本法との測定精度を示す。熟練した測定者が行なったものであるが、本法は公定法と同等の精度を有することが分かる。

図7, 8には、実際の工業排水のCOD値に対し、公定法と本法との相関を示す。多種多様な業種の排水に対し本法は、多くの場合0.8以上の相関を持ち、0.9以上の相関を有する場合も少なくない。

表1 測定精度の比較

No.	COD/ mg/l	
	本法	公定法
1	69	72
2	72	72
3	71	73
4	69	74
5	69	71
6	71	72
7	70	72
8	69	71
平均値	70.0	71.9
相対標準偏差 (%)	1.1	1.1

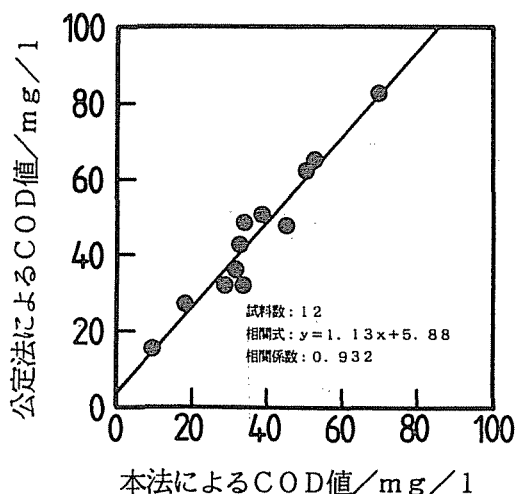


図7 公定法とのCOD相関図
 (試料: 製紙工場廃水)

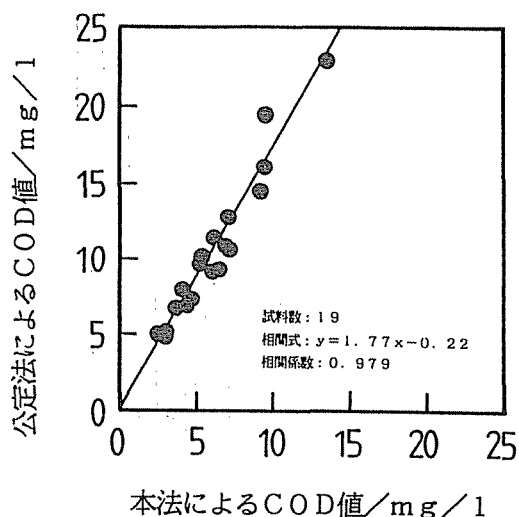


図8 公定法とのCOD相関図
 (試料: 化学薬品工場廃水)

6. おわりに

本法の骨子は、測定所要時間を短縮し、測定操作を単純化し、さらにできるところは自動化して分析化学測定にあまり馴染みのない人々にでも扱えるようにした点にある。例えば、公定法の酸化分解時間30分間を直火5分間にした。一般に操作の複雑な滴定操作は電量滴定法を応用することによって自動化し、個人差の入る余地を少なくした。試薬は専用の試薬を処方することにより、測定者の試薬管理に対する手間を省き、さらに操作の単純化によって生じる不備を補足した。

本法の大きな欠点は、同じ検水について測定した時、公定法による測定値と全く同じ値が得られない場合があるということである。これは、酸化分解操作が大きく異なる点に最大の原因があり、CODそのものの測定原理から考えてむしろ当然の結果と思われる。しかし、同系列の検水については、両法との測定値との間に高い相関性がある場合が多い。また同一検水についての測定値の精度(再現性)も、公定法に勝るとも劣らないことが確かめられている。つまり、一系列の検水について予め公定法との相関を求めておかなければならないという手間はあつたものの、日常の管理にはむしろ有利に利用できるものと考えられる。

7. 謝辞

本論文を作成するにあたり、終始御指導を賜った元平沼産業株式会社 技師長三宅信午先生、及びセントラル科学株式会社 貝塚俊雄社長に深く感謝申し上げます。

※引用文献

- 1) 斉藤孝夫, 「水質総量規制の測定実務ハンドブック」(1981), 環境公害新聞社.
- 2) 鈴木, 伊藤, 中井, 永井, 衛生化学, Vol.12, pp.339-343 (1966).
- 3) 「日本工業規格」, JIS-K-0102, 工業排水試験方法 (1993), 日本規格協会.
- 4) 並木博, 「詳解工場排水試験方法」 pp.79 (1986), 日本規格協会.