

(6) COD_{Mn}試験法の検討

木原 幸喜

Investigation on The Method for COD_{Mn} Test

Kouki Kihara

はじめに

平成5年1月、JISK0102の改正で、100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(COD_{Mn})試験での塩素イオンのマスク剤として従来の硫酸銀粉末を用いる方法(以下、硫酸銀粉末法)に硝酸銀溶液を用いる方法(以下、硝酸銀溶液法)と硝酸銀粉末を用いる方法(以下、硝酸銀粉末法)の2つの方法がつけ加えられた。

このJISの改正をうけて、3法によるCOD_{Mn}試験の比較検討を塩素イオンが少ない(10mg/L程度)湖沼・ダム試料と塩素イオンが多い(18000±1000mg/L)海水試料について行ったので報告する。

試料及び試験方法

1) 試料

平成8年1月～2月に公共用水域検査で搬入されたものを試料として用いた。

2) 試験方法

試験方法は新JIS法に準拠した。測定条件は表1に示すとおりである。なお、ブランク試験水には蒸留水を用いた。

海水試料の場合、硝酸銀粉末法では銀塩添加後、水5mlを加えてから攪拌した。なお、硝酸銀溶液法では溶液体積が増加しすぎるので硫酸銀粉末法との比較には不相当と考え、実施しなかった。また、光化学反応による妨害を受けるとの報告があったため、攪拌中、遮光するものと、しないものとの硝酸銀粉末

表1 COD_{Mn}試験法の測定条件

測定法		硝酸銀溶液法	硝酸銀粉末法	硫酸銀粉末法
試料量 (ml)		100	100	100
銀塩添加量	湖沼・ダム	200mg/L溶液5ml	粉末1g	粉末1g
	海水	—	粉末10g	粉末10g
攪拌時間(分)	湖沼・ダム	1	1	1
	海水	—	10	10

法の比較検討を行った。ただし、硫酸銀粉末法は攪拌中遮光しないと終点がわかりにくいので、遮光した。

CODMn値は1試料につき2回測定し、その平均値で表した。

結果及び考察

表2、図1に湖沼・ダム試料のCODMn試験の測定結果を示す。CODMn値は溶液法でも粉末法でも硝酸銀法が従来の硫酸銀法よりも幾分低くなる傾向がみられた。なお、相関係数はAB間 $r=0.9766$ 、AC間 $r=0.9711$ であった。

表3、図2に海水試料のCODMn試験の測定結果を示す。攪拌中遮光した場合でのCODMn値は硝酸銀法が従来の硫酸銀法よりも高くなった。そして、その増加率は全試料の6割が0～10%、残りのほとんどが20～30%の範囲内であった。このように増加率にばらつきがみられるが、この原因を現在検討中である。ただし、CODが2mg/L以下の試料では滴定による誤差が原因と考えている。なお、両法間の相関係数は $r=0.9733$ であった。

また、硝酸銀粉末法において攪拌中遮光した場合と、しなかった場合でCODMn値にそれほど大きな差はみられなかった。従って、10分間程度の攪拌であれば攪拌中の遮光は必要ないものと思われる。また、硫酸銀粉末法では攪拌中遮光しない場合、沈殿物が紫色となり終点がわかりにくいのが、硝酸銀粉末法では沈殿物が灰色となり終点がわかりやすかった。

まとめ

CODMn値は湖沼・ダム試料では従来の硫酸銀法が、海水試料では硝酸銀法が高くなる傾向がみられた。しかし、試料数がまだ十分ではないので、試料数を増やして詳細な検討を行っていきたい。また、海水試料で硝酸銀粉末法を行う場合、10分間程度の攪拌であれば攪拌中の遮光は必要ないことがわかった。

参考文献

- 1) 田中克正：CODMn測定法の検討，山口県公害センター年報,7,89,1981
- 2) 楠憲一、高松公子、高市恭弘：海水のCOD試験方法の検討，愛媛県環境保全センター所報,14,17,1994
- 3) 高松公子、楠憲一、宇高真行：CODMn試験における光化学反応の影響,愛媛県環境保全センター所報,15,11,1995

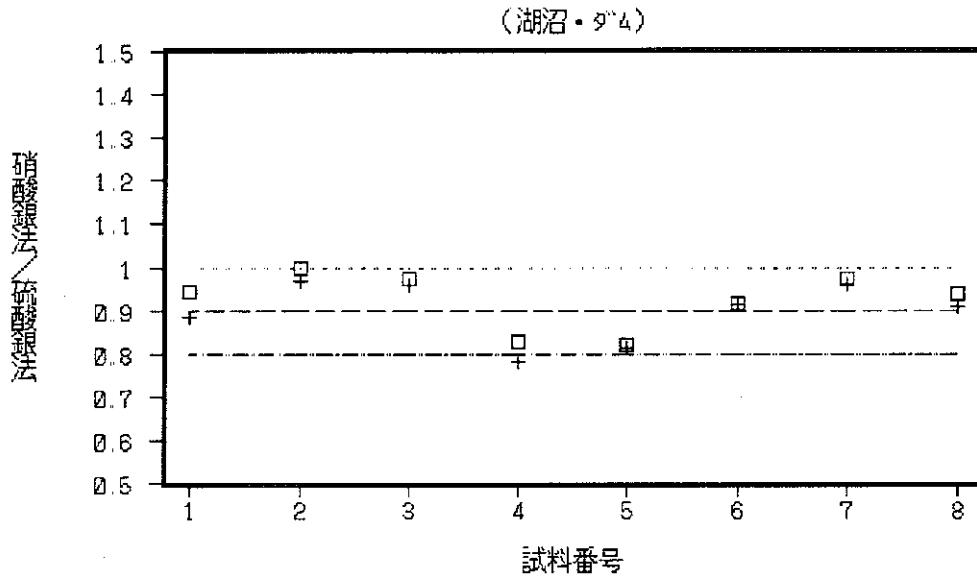


図1 硫酸銀法と硝酸銀法のCOD値の比

表2 湖沼・ダム試料の3法による測定結果

試料番号	CODMn (ppm)			A/C	B/C
	A 法	B 法	C 法		
1	210	197	223	0.942	0.883
2	217	210	217	1.000	0.968
3	225	221	231	0.974	0.957
4	221	208	267	0.828	0.779
5	159	158	194	0.820	0.814
6	191	190	208	0.918	0.913
7	469	463	482	0.973	0.961
8	312	302	332	0.940	0.910

※A法：硝酸銀溶液法
 B法：硝酸銀粉末法
 C法：硝酸銀粉末法

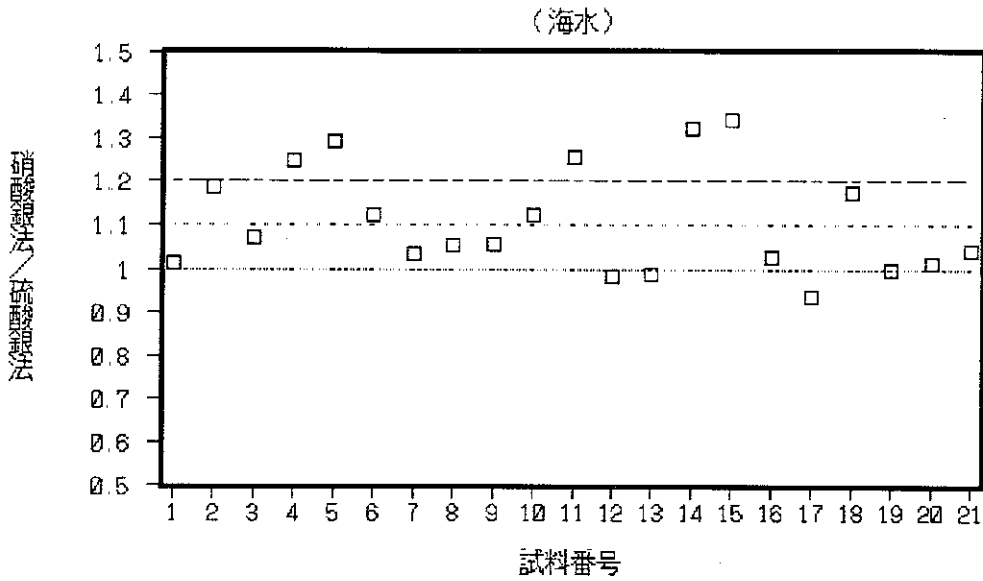


図2 硝酸銀法と硝酸銀法のCOD値の比

表3 海水試料の両粉末法による測定結果

試料番号	C O D Mn (ppm)			B/C (遮光有)
	B法 (遮光無)	B法 (遮光有)	C法 (遮光有)	
1	2.44	2.43	2.40	1.013
2	3.45	3.50	2.95	1.186
3	4.34	4.30	4.01	1.072
4	4.23	4.33	3.47	1.248
5	3.27	3.40	2.63	1.293
6	4.10	4.19	3.73	1.123
7	3.94	4.13	3.99	1.035
8	3.79	3.81	3.62	1.052
9	3.77	3.86	3.65	1.058
10	7.90	8.01	7.13	1.123
11	1.70	1.66	1.32	1.258
12	2.74	2.60	2.64	0.985
13	1.56	1.46	1.48	0.986
14	1.97	2.17	1.64	1.323
15	1.70	1.77	1.32	1.341
16	1.37	1.49	1.45	1.028
17	1.81	1.73	1.85	0.935
18	1.44	1.61	1.37	1.175
19	2.07	2.18	2.18	1.000
20	1.46	1.40	1.38	1.014
21	1.37	1.43	1.37	1.044