

重クロム酸カリウムによる COD の測定における 塩素イオンの影響*

横 畑 明， 向井 徹雄， 津 田 覚**

(1975 年 3 月 17 日受理)

工場排水試験法 JIS K 0102 に採用されている重クロム酸カリウム法を用いて酸素消費量を測定する場合の塩素イオンの影響を，塩素イオン濃度，重クロム酸カリウム濃度，汚濁物の濃度と種類及び硫酸第二水銀添加量などを因子として検討した。その結果 COD 値は共存する塩素イオンの妨害により過大の値を示した。妨害の程度は汚濁物の濃度及び種類により相違するが，特に汚濁物濃度の低下に伴い顕著となった。硫酸第二水銀による塩素イオンの酸化を抑制する効果は，JIS に記載される量以上添加してもほとんど認められず，塩素イオンの酸化を完全に抑制することはできなかった。

1 緒 言

化学的酸素要求量 (COD) の一つである重クロム酸カリウム法によって酸素消費量を測定する場合，共存する塩素イオンの妨害が従来より問題とされている。試料中に共存する塩素イオンの妨害を除去するためには，Dobbs ら¹⁾によって添加試薬として硫酸第二水銀の使用が提唱され，その添加量は Cripps ら²⁾によって，硫酸第二水銀/塩素イオン比を 10 とすることが適当とされている。わが国の工場排水試験法 JIS K 0102 においても同様の方法が採用されている。硫酸第二水銀添加効果については，アメリカ標準試験法³⁾に関する Burns らの報告⁴⁾に限られており，塩素イオンの影響についての詳細な研究はない。本報告では，わが国の工場排水試験法 JIS K 0102 に採用されている重クロム酸カリウム法によって酸素消費量を測定する場合の塩素イオンの影響を，塩素イオン濃度，重クロム酸カリウム濃度，汚濁物の濃度と種類，及び硫酸第二水銀添加量などを因子として検討した。

2 実 験

2.1 重クロム酸カリウム法による酸素消費量の測定

JIS K 0102-15 に記載される方法による。すべて特級試薬を用い，加熱には熱板を用いた。又検水量はすべて 20 ml とし，少なくとも同一試料について 3 回測定し，その平均値を採用した。

* COD の測定に関する研究 (第 1 報)

** 広島大学工学部附属内海水環境研究施設：広島県広島市千田町 3-8-2

2.2 試料水

パルプ黒液：クラフトパルプ工場より提供されたものの。

パルプ廃液放流水：クラフトパルプ工場排出口より採取したもの。

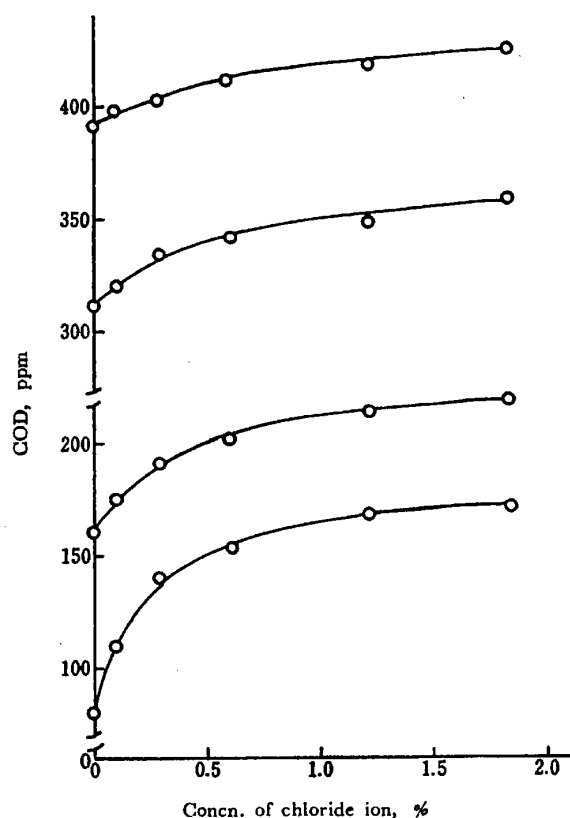


Fig. 1 Effect of chloride ion concn. on COD value of kraft pulp mill black liquor at various COD levels, with 0.25N potassium dichromate

都市下水処理場流入水及び同放流水: 広島市千田下水処理場の流入水及び活性汚泥処理後の放流水。

すべての試料水には常法により採取後直ちに塩化第二水銀を 50mg/l 添加し, 5°C に保存したものを実験に供した。

試料水の塩素イオン濃度をモール法により定量した結果, 都市下水処理場流入水には 0.18%, 同放流水には 0.20% の塩素イオンが含まれていた。

希釈汚濁液: これらの試料水に, 蒸留水及び既知濃度の塩化ナトリウム水溶液を添加して, 所定濃度の塩素イオンを含む希釈汚濁液を調製した。

3 結果及び考察

3.1 有機汚濁物の濃度及び種類を変化させた場合

Fig. 1 にはクラフトパルプ黒液-0.25N 重クロム酸カリウムの場合について, Fig. 2 にはクラフトパルプ黒液及び都市下水処理場流入水-0.25N 重クロム酸カリウムの場合について, 及び Fig. 3 にはクラフトパルプ廃液放流水及び都市下水処理場放流水-0.025N 重クロム酸

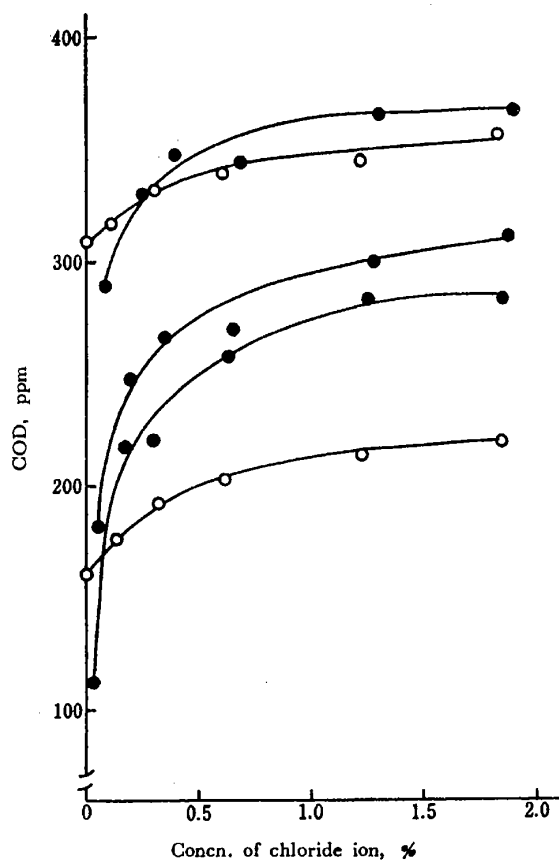


Fig. 2 Effect of chloride ion concn. on COD value of polluted water samples, with 0.25N potassium dichromate

Sample: ○ Kraft pulp mill black liquor, ● municipal waste water influent

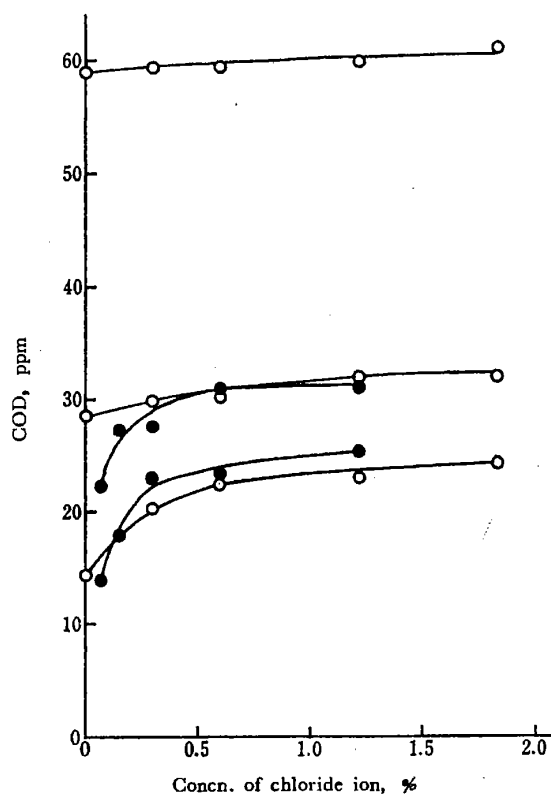


Fig. 3 Effect of chloride ion concn. on COD value of polluted water samples, with 0.025N potassium dichromate

Sample: ○ Kraft pulp mill waste water effluent, ● municipal waste water effluent by activated sludge process

カリウムの場合についての結果をそれぞれ示す。

塩素イオン濃度の増加に伴い, 各汚濁水の COD 値は漸次増加する。しかしその程度は汚濁物の濃度及び種類により相違する。同一の汚濁水については, 汚濁物濃度が低下するほど相対的に塩素イオンの影響が大きくなり, 過大の COD 値を与える。又汚濁物の種類が相違する場合においては, Fig. 2 に示すようにパルプ黒液に比べて都市下水処理場流入水のほうが, 又 Fig. 3 に示すように, パルプ廃液放流水に比べて都市下水処理場放流水のほうが低塩素イオン濃度における COD 値の増加が顕著で, 塩素イオンの COD 値に及ぼす影響が大きい。

3.2 希釈倍率と COD 値の関係に及ぼす塩素イオン濃度の影響

Fig. 4 にはパルプ黒液-0.25N 重クロム酸カリウムの場合について, Fig. 5 にはパルプ廃液放流水-0.025N 重クロム酸カリウムの場合についての結果をそれぞれ示す。各汚濁水について, 塩素イオンが共存しない場合には, COD 値と希釈倍率の間には直線関係が成立する。しかし塩素イオンが共存する場合には直線関係が成立せ

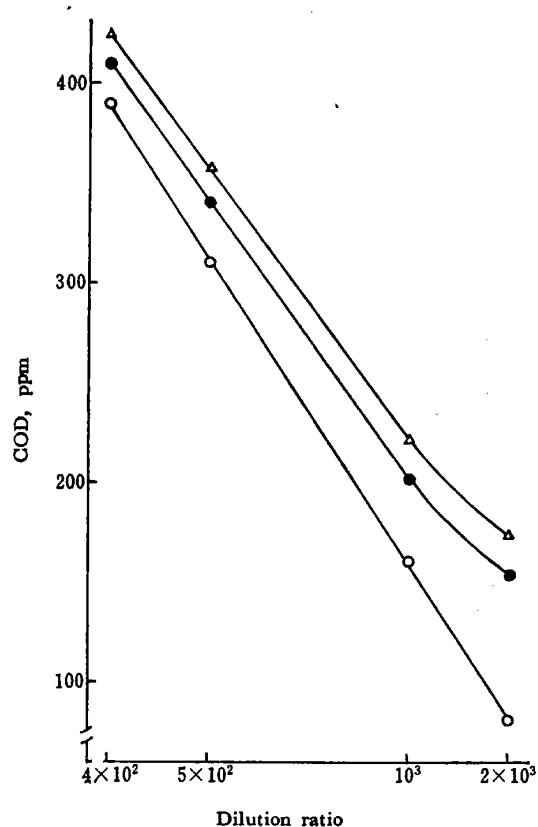


Fig. 4 Relationship between COD value and dilution ratio at various concns. of sodium chloride, with 0.25N potassium dichromate
Sample: Kraft pulp mill black liquor; Conc. of NaCl: ○ 0%, ● 1%, △ 3%

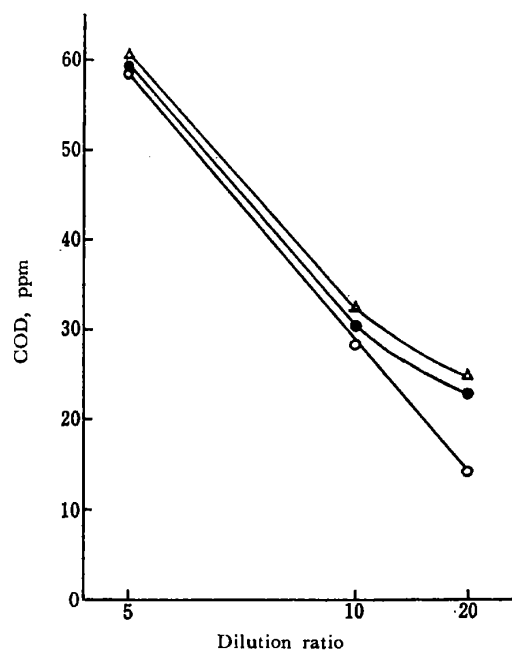


Fig. 5 Relationship between COD value and dilution ratio at various concns. of sodium chloride, with 0.025N potassium dichromate
Sample: Kraft pulp mill waste water effluent; Conc. of NaCl: ○ 0%, ● 1%, △ 3%

ず、希釈倍率が高いほど過大の COD 値を与える。この現象は塩素イオン濃度の増加に伴い顕著になる。

このことから希釈液より算出した原液の COD 値は希釈倍率及び希釈液中の塩素イオン濃度が高いほど過大の値になることが示唆される。

3.3 COD 値の増加量 (Δ COD) と塩素イオン濃度の関係

一定汚濁物濃度の汚濁水について塩素イオンを含む場合と含まない場合の COD 値の差 (以下 Δ COD とする) と塩素イオン濃度の関係を、塩化ナトリウム水溶液単独の場合の COD 値を含めて Fig. 6, 7 に示す。Fig. 6 及び Fig. 7 における重クロム酸カリウム濃度はそれぞれ 0.25N, 0.025N である。塩化ナトリウム水溶液単独の場合、明らかに塩素イオンの酸化に基づくと考えられる COD 値が認められ、この値は塩素イオン濃度の増加に伴い漸次増加する。又、重クロム酸カリウム濃度が 0.025N の場合の COD 値よりも 0.25N の場合のそれが大きく、塩素イオンの酸化量は酸化剤濃度に影響されることが分かる。又、 Δ COD 値は塩素イオン濃度の増加に伴い漸次増加する。

塩素イオン濃度一定の場合には、汚濁物濃度が低下するに伴い Δ COD 値は増加し、塩化ナトリウム水溶液単独の場合の COD 値に漸近する傾向が認められる。従って塩素イオンを含む汚濁水の COD 値に対する塩素イオ

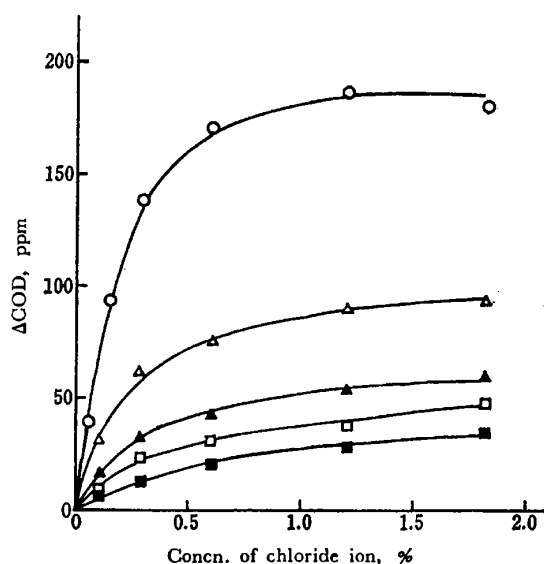


Fig. 6 Effect of chloride ion concn. on the increment of COD value (Δ COD) of kraft pulp mill black liquor at various COD levels, with 0.25N potassium dichromate
COD in the absence of Cl^- : △ 80 ppm, ▲ 160 ppm, □ 310 ppm, ■ 390 ppm, ○ NaCl only; $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$: 10

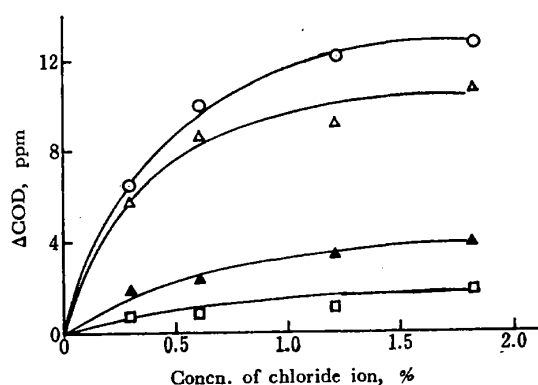


Fig. 7 Effect of chloride ion concn. on the increment of COD value (Δ COD) of kraft pulp mill waste water effluent at various COD levels, with 0.025N potassium dichromate

COD in the absence of Cl^- : Δ 14 ppm, $\blacktriangle$ 28 ppm, $\square$ 58 ppm, $\circ$ NaCl only; $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$: 10

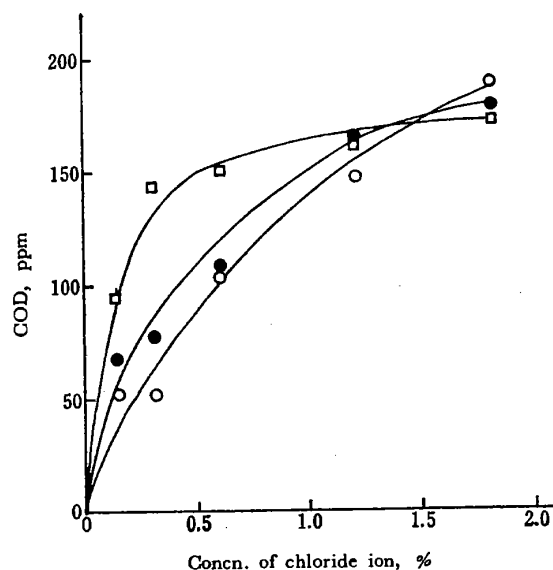


Fig. 9 COD value of sodium chloride solution at various $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ ratios, with 0.25N potassium dichromate

$\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ ratio: $\square$ 10, $\bullet$ 20, $\circ$ 30

ンの寄与は、汚濁物濃度が高くなるに伴い減少する。

3.4 硫酸第二水銀の添加効果

硫酸第二水銀の添加量を JIS に記載される量の (2~3) 倍にして、塩化ナトリウム水溶液単独の場合の COD 値を求めた。Fig. 8 には 0.025N 重クロム酸カリウムの場合について、Fig. 9 には 0.25N 重クロム酸カリウムの場合についての結果をそれぞれ示す。硫酸第二水銀による塩素イオンの酸化を抑制する効果は、重クロム酸カリウム濃度によりやや相違する。0.025N 重クロム酸カリウムの場合には、塩素イオンの酸化を抑制する効果は、硫酸第二水銀の添加量によってほとんど左右されない。0.25N 重クロム酸カリウムの場合には、特に塩素

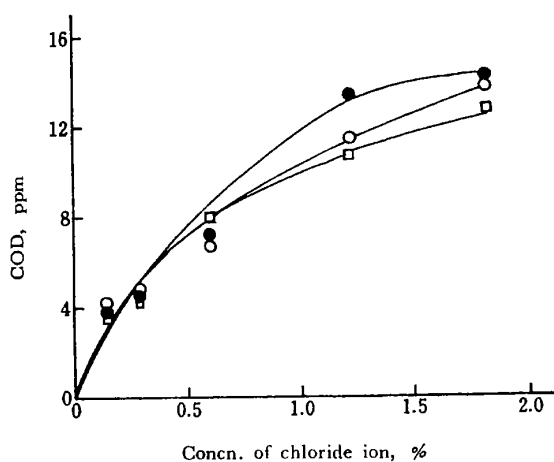


Fig. 8 COD value of sodium chloride solution at various $\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ ratios, with 0.025N potassium dichromate

$\text{HgSO}_4/\text{Cl}^-$ ratio: $\square$ 10, $\bullet$ 20, $\circ$ 30

イオン濃度が低い領域ではその添加効果がやや認められる程度である。しかし硫酸第二水銀を JIS に記載される量の (2~3) 倍添加してもなおかつ塩素イオンの酸化を完全に抑制することはできない。

4 結 語

JIS K 0102-15 に記載される 重クロム酸 カリウム法によって酸素消費量を測定する場合の塩素イオンの影響について検討した。その結果重クロム酸カリウム法により求められる酸素消費量は共存する塩素イオンの妨害により過大の値を示す。その程度は汚濁物の濃度及び種類により異なるが、特に汚濁物濃度の低下に伴い顕著となる。硫酸第二水銀による塩素イオンの酸化を抑制する効果は、JIS に記載される量の (2~3) 倍添加してもほとんど変わらない。このことは塩素イオンの酸化を完全に抑制することができないことを示している。

(1973 年 4 月, 日本化学会第 28 年会において講演)

文 献

- 1) R. A. Dobbs, R. T. Williams : *Anal. Chem.*, **35**, 1064 (1963).
- 2) J. M. Cripps, D. Jenkins : *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.*, **36**, 1240 (1964).
- 3) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 13th edn. APHA, New York (1971).
- 4) E. R. Burns, C. Marshall : *J. Wat. Pollut. Contr. Fed.*, **37**, 1716 (1965).

☆

Effect of chloride ion on the COD determina-

tion with potassium dichromate. (Studies on the COD determination. I.) Akira YOKOHATA, Tetsuo MUKAI, and Satoru TSUDA (Environmental Research Institute for the Inland Sea, Faculty of Engineering, Hiroshima University, 3-8-2, Senda-machi, Hiroshima-shi, Hiroshima)

The present work was undertaken to elucidate the effect of chloride ion on the COD determination with potassium dichromate. The COD value was determined by JIS method. Kraft pulp mill black liquor, its waste water effluent, municipal waste water effluent, and its effluent were used as samples.

The results are as follows;

(1) The COD determination method with potassium dichromate as described in JIS was influenced by chloride ion.

(2) The COD values of all given samples increased with the increment of the concentration of chloride ion. The extent of the increment of the COD value varied with the concentration of sample and species of samples.

(3) In the presence of chloride ion, a linear relationship between the COD value and the dilution ratio of sample was not observed.

(4) The increment of the COD value (ΔCOD) resulted by the oxidation of chloride ion increased with the decrement of the concentration of sample.

(5) Mercuric sulfate could not suppress the oxidation of chloride ion in spite of its further addition, twice to three times as much as the quantity described in JIS.

(Received Mar. 17, 1975)

Keywords

Chloride ion interference

COD

Municipal waste water

Potassium dichromate method

Pulp mill waste water

高純度金属ウラン及びウラン化合物中のウランの精密電量滴定

田中 龍彦, 吉森 孝良*

(1975 年 3 月 15 日受理)

硝酸ウラニル, 三酸化ウラン及び高純度金属ウラン中のウランを精密電量滴定法により定量した。ウラン(VI)を固体ビスマスアマルガムでウラン(IV)に還元した後, これを大過剰の第二鉄イオンで再酸化し, 生成した第一鉄イオンを電解発生したマンガン(III)のフッ素錯体で滴定した。滴定終点は定電圧電流法で決定した。

金属ウランの試料として, 日本原子力研究所の JAERI-U4 標準試料を用いた。約 0.2 g の金属ウランの表面酸化物を除去した後, 定量した結果の平均値は, $(99.998 \pm 0.012)\%$ (95% 信頼区間) であり, 標準偏差は 0.018% であった。本法では, 終点付近で指示電流が平衡に到達するのが速く, 正確で高精度に主成分であるウランの定量が可能であった。

1 緒 言

核燃料物質中のウラン含量の定量に関しては従来から多くの研究があるが, そのうち電量分析法がかなり応用されている。定電位電量分析法は遠隔操作が容易であるから, これを用いてウランを分析した報告は Booman¹⁾らのものをはじめ非常に多い。しかし, その精度はマトリックス成分のウランを分析できるほど高いとはいえない。一方, 電量滴定法は絶対定量法であり, 適当な化

学的処理法が得られれば従来の方法よりかなり正確にかつ精度よく微量あるいはマトリックス成分のウランを分析できる。

この分析法を応用して主成分であるウランを直接滴定する方法としては, チタン(III)^{2)~4)}及びウラン(III)⁵⁾を用いた還元滴定の報告がある。このチタン(III)とウラン(VI)の反応速度はかなり小さいので, 滴定を 85°Cで行ったり²⁾, あるいは触媒として少量の第一鉄イオンを添加している³⁾⁴⁾。しかし, それでも終点付近では平衡に達するのが遅く, 誤差の主原因となっている。

* 東京理科大学工学部: 東京都新宿区神楽坂 1-3