

100°C 酸性過マンガン酸カリウム法による化学的酸素要求量の測定における検水量と滴定液量の関係

井藤 壮太郎*[Ⓐ], 山口 登志子**

(1979年2月23日受理)

JIS K 0102 (工場排水試験方法) の 100°C 酸性過マンガン酸カリウム法による化学的酸素要求量 (COD) の測定において, 検水量 (V) と過マンガン酸カリウム標準液の滴定液量 (a) との間の経験式として次式で表わされる両対数直線関係,

$$\log a = \log k + n \log V$$

が滴定液量 (2~7) ml の範囲内で成立することを都市下水及び標準物質について示した. この関係を利用することにより, 最低2回の測定により「滴定液量 5 ml に対応する COD 値」と定義される COD₅ を簡便に求める方法を提案した.

1 緒 言

工場排水や下水の COD の測定は水質汚濁防止法及び下水道法により JIS K 0102 工場排水試験方法に記載されている 100°C 酸性過マンガン酸カリウム法¹⁾ (以下 JIS 法と略記) によると規定されており, JIS 法は公定分析法として広く実行されている. JIS 法によって COD を測定する場合, 測定者を常に悩ます問題は, 過マンガン酸カリウム標準液の最適滴定液量 (5 ml 付近) をいかにして速やかに見いだすかということである. すなわち, JIS 法解説²⁾ では N/40 過マンガン酸カリウム標準液の滴定液量を「(4~6) ml の範囲でできるだけ 5 ml に近づける」ことが要請されており, このため測定者は 5 ml に近い滴定液量が得られるまで何回も検水量を変えて実験を繰り返してみなければならない.

本研究はこの最適滴定液量を簡便に見いだす方法を開発する目的で, 都市下水及び標準物質について検水量を (6~10) 種類変えて COD の測定を行い, 検水量と滴定液量との間の定量的関係を調べたものである.

2 実 験

2.1 COD の測定

JIS K 0102 13 に記載されている 100°C 酸性過マンガン酸カリウム法¹⁾ によった. N/40 シュウ酸ナトリウ

ム標準液は JIS 法により力価 (f) 1.000 に調製したものと市販の容量分析用標準液 (20°C で $f=1.000$) の2種類を用いた. N/40 過マンガン酸カリウム標準液も市販品 (20°C で $f=1.000$) を使用した. 硫酸及び硫酸銀は市販特級品を用いた. 水はすべてイオン交換水を使用した.

本法によってグルコース水溶液 (214.5 mg/l) 及びアルブミン水溶液 (277.5 mg/l) についてそれぞれ検水量 8 ml 及び 10 ml 一定で9回の繰り返し実験を行ったところ, 滴定液量 (空試験値を差し引いた値) はグルコースについて 5.12 ml, 5.10 ml, 5.20 ml, 5.10 ml, 5.10 ml, 5.09 ml, 5.08 ml, 5.11 ml, 5.17 ml, 平均値 5.12 ml, 標準偏差 0.040 ml, 変動係数 0.78 %, アルブミンについて, 4.20 ml, 4.35 ml, 4.40 ml, 4.32 ml, 4.21 ml, 4.39 ml, 4.23 ml, 4.40 ml, 4.30 ml, 平均値 4.31 ml, 標準偏差 0.081 ml, 変動係数 1.88 % であった. 2.2 で述べる他の試料についての (2~3) 回の繰り返し実験の変動係数はいずれも 3.4 % 以下であった.

2.2 試料水

下水は広島市内の千田, 江波, 旭町下水処理場及び吉島ポンプ場への流入水を採取し, 汚紙 No. 2 で汚過したものをを用いた. 千田, 江波及び旭町下水処理場から昭和 53 年 12 月に採取したものを以下それぞれ下水 (1), 下水 (3) 及び下水 (4) と呼び吉島ポンプ場から 53 年 12 月及び 54 年 7 月に採取したものを下水 (2) 及

* 広島大学工学部応用化学教室, ** 広島大学工学部土木工学教室: 広島県広島市千田町 3-8-2

び下水 (5) と呼ぶ。下水 (1)~(5) の塩化物イオンの分析値はそれぞれ 1050 mg/l, 2120 mg/l, 1650 mg/l, 350 mg/l 及び 1350 mg/l であった。下水については採取、河過後 3 時間以内の一連の COD 測定実験を完了するようにした。リグニンスルホン酸ナトリウム (以下 SLS と略記) は市販 1 級品を, ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムは和光純薬工業製 ABS 測定用ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム標準品を, その他の試薬はすべて市販特級品を用いた。各試料水の濃度及び検水量 (括弧内) は, グルコース 214.5 mg/l {(3~14) ml}, アルブミン (牛血清) 277.5 mg/l {(5~20) ml}, SLS 203.6 mg/l {(2~10) ml}, 可溶性でん粉 99.7 mg/l {(7~25) ml}, グルタミン酸 686.6 mg/l {(15~50) ml}, 酢酸 5 ml/l {(1.4~8) ml}, ベンジルアルコール 0.5 ml/l {(1.2~5) ml}, ベンジルアミン 5 ml/l {(0.5~2.6) ml} とした。ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (以下 ABS と略記) は下水 (5) に 27.0 mg/l の濃度で添加した。

3 結果及び考察

3.1 検水量と滴定液量の関係

過マンガン酸カリウム標準液の滴定液量が (2~8) ml の範囲に入るような (6~10) 種類の検水量について過マンガン酸カリウム消費量を測定し, 式 (1)²⁾,

$$\text{COD (mg/l)} = (a' - b') \times f \times (1000/V) \times 0.2 \quad (1)$$

により COD を算出し, 滴定液量対検水量及び COD 対検水量のプロットを行った。式 (1) において a' は試料溶液についての, 又 b' は空試験についての滴定液量 (ml), V は検水量 (ml), f は N/40 過マンガン酸カリウム標準液の力価である。本論文では以下すべて試料溶液についての滴定液量から空試験値を差し引いた値 ($a' - b'$) を単に滴定液量 (a) と表現した。Fig. 1 にはグルコースについての結果を例示した。

通常の容量分析においては分析値は試料溶液量 (JIS K 0102 では検水量) に無関係であり, 試料溶液量を変えても分析値は実験誤差の範囲内で一定であることが前提になっている。しかし, Fig. 1 の滴定液量対検水量のプロットは直線関係を示さずやや上にとつの曲線を与え, この関係を反映して COD 値は検水量の増大 (すなわち滴定液量の増大) に伴って 141 mg/l から 115 mg/l へと 2.1 で述べた繰り返し実験の変動係数 0.78 % を大幅に上回って低下している。他の 13 種類の試料についてもグルコースの場合と同様の関係が得られた。

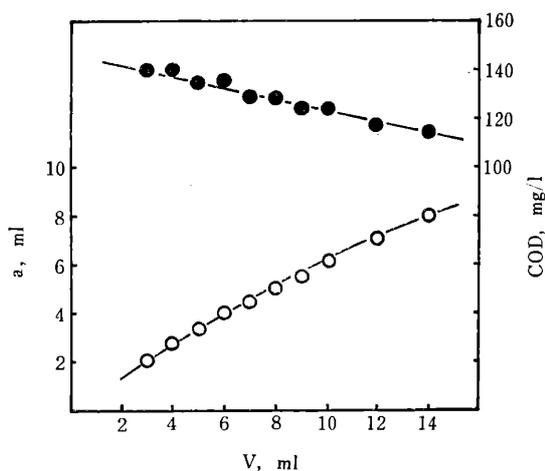


Fig. 1 Relationship between titrant volume (a) or chemical oxygen demand and sample volume (V)

○ Titrant volume (a) after subtraction of blank value; ● Chemical oxygen demand

3.2 検水量と滴定液量との間の両対数直線関係

Fig. 1 に例示した滴定液量 $a (=a' - b')$ と検水量 V との間の曲線関係を表す関数として次式,

$$a = kV^n \quad (2)$$

の指数関数式を仮定する。ここに k 及び n は a 及び V に無関係に決まる定数である。式 (2) の両辺の対数をとると式 (3) が得られる。

$$\log a = \log k + n \log V \quad (3)$$

Fig. 2 にはグルコース, 下水 (3) 及び下水 (4) について $\log a$ 対 $\log V$ のプロットを行った結果を示した。

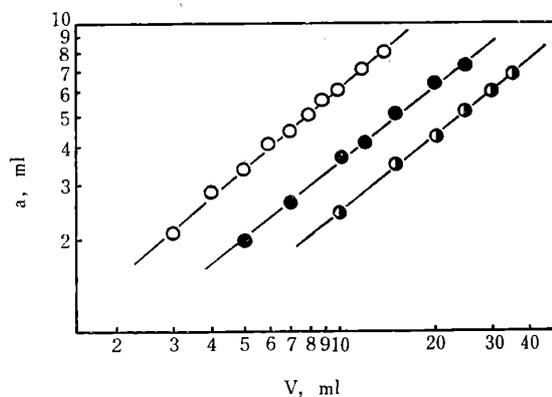


Fig. 2 Full logarithmic plots of titrant volume (a) (after subtraction of blank value) vs. sample volume (V)

○ Glucose; ● Sewage (3); ● Sewage (4)

Fig. 2 の結果はいずれの試料についても $\log a$ と $\log V$ の間には相関係数 (r) が 0.999 以上の良好な直線関係が成立することを示している. 他の試料についても同様の直線関係が成立したので, これらのプロットから最小自乗法によって求めた直線の傾き (n), 切片 ($\log k$), 相関係数を検水の数及び滴定液量の範囲とともに Table 1 にまとめて示した.

Table 1 Linearity of $\log(V)$ vs. $\log(a)$ plots^{a)}

Sample	Number of sample soln.	a (ml)	$r^b)$	$n^c)$	$\log(k)^d)$
Glucose	10	2.11~8.07	0.999	0.861	-0.073
Glucose ^{e)}	10	2.19~8.28	0.999	0.867	-0.071
Albumin	8	2.40~7.90	0.997	0.845	-0.192
SLS ^{f)}	7	1.90~6.86	0.996	0.830	-0.001
Soluble starch	6	2.48~7.79	0.999	0.905	0.537
L-Glutamic acid	6	2.75~7.95	0.996	0.907	-0.642
Acetic acid	6	2.64~7.71	0.997	0.607	0.347
Benzylalcohol	6	2.09~6.90	0.997	0.846	0.269
Benzylamine	10	2.15~6.45	0.993	0.665	0.553
Sewage (1)	8	1.90~7.22	0.999	0.826	-0.215
Sewage (2)	6	2.02~7.54	0.999	0.824	-0.262
Sewage (3)	7	2.00~7.30	0.999	0.812	-0.259
Sewage (4)	7	1.43~6.77	0.999	0.807	-0.412
Sewage (5)	7	1.51~6.48	0.999	0.818	-0.387
Sewage (5)+ABS ^{g)}	6	1.64~6.02	0.991	0.869	-0.487

a) V and a are the same as in Fig. 2; b) Correlation coefficient between $\log(a)$ and $\log(V)$; c) Slope of $\log(a)$ vs. $\log(V)$ plot; d) Intercept of $\log(a)$ vs. $\log(V)$ plot; e) Rerun; f) Sodium ligninesulfonate; g) Sodium dodecylbenzenesulfonate (27.0 mg/l sewage)

Table 1 の結果より本研究で用いた 14 種の試料についてはいずれも相関係数が 0.991 以上であり, 少なくとも滴定液量が (2~7)ml の範囲では, 式 (2) の関係が良い近似で成立する. 式 (2) の n が 0.6~0.9 の値をとることは, 従来から知られている「滴定液量の増大は COD 値を低くする」という経験則^{2)~5)}を定量的に表現したものである. n の値が 1 ではなく (0.6~0.9) になることは COD が平衡濃度ではなく速度論的因子を含んだ量 (加熱時間に依存した量) であることに起因していると考えられる. COD 値が加熱時間によって変化することは既に知られているが²⁾⁷⁾, 又, COD 値が触媒 (硫酸銀) の有無によって変化すること²⁾も平衡濃度ではなく速度論的な量であることを示している.

3.3 COD₅ の定義

従来, COD 値は式 (1) により算出されるものと定義されており, 一つの試料に対しては一つの COD 値が一義的に決まるかのように取り扱われてきたが, 3.1 及び 3.2 で明らかにしたように COD 値は検水量 V 及び

滴定液量 a の関数であり, 個々の測定により得られる「滴定液量 a ml のときの COD 値」は「滴定液量 a に依存していること」を明示するため, 式 (4) で定義される COD_a で表されなければならない.

$$\text{COD}_a (\text{mg/l}) = a \times f \times (1000/V_a) \times 0.2 \quad \dots (4)$$

ここに V_a は滴定液量 a ml となるときの検水量 (ml) である. 従って, ある任意の試料の COD をその試料固有の特性としてあいまいさなく定義する場合には, 滴定液量を特定の値に指定し, これに対応する COD_a 値をその試料の COD の代表値としなければならない. 従来 COD の測定法では滴定液量が (4~6) ml²⁾³⁾ あるいは (4~5) ml⁴⁾⁵⁾ となるのが望ましいとされているが, 又誤差論の立場からも過マンガン酸カリウム標準液の使用量が 10 ml であるから, 滴定液量 5 ml 前後は比較的誤差の少ないところである. そこで著者らは, 特定の滴定液量として 5.00 ml を選びこのときの検水量 V_5 から式 (4) により算出される COD 値を COD₅ と定義し, この COD₅ 値によって各試料の特性を表すことを提案する. 従来からも COD 測定の解説において滴定液量が 5 ml に近づくよう実験を繰り返すことが述べられてきたが^{2)~5)}, 実験技術上滴定液量がちょうど 5.00 ml となる検水量を見いだすことは非常に困難であった. しかし, 3.2 で述べた滴定液量と検水量との間の両対数直線関係式 (3) を利用すると, 式 (3) で表される直線関係が成立する範囲内であればどのような滴定液量からでも COD₅ を算出することが可能となる. すなわち, 滴定液量 a ml 及び 5 ml に対応する検水量をそれぞれ V_a 及び V_5 ml とすると, これらを式 (3) に代入することにより式 (5) 及び式 (6) が得られる.

$$\log a = \log k + n \log V_a \quad \dots (5)$$

$$\log 5 = \log k + n \log V_5 \quad \dots (6)$$

式 (5) から式 (6) を辺々差し引くことにより, 次式,

$$\log(a/5) = n \log(V_a/V_5)$$

が得られ, これを整理して式 (7) を得る.

$$\log V_5 = \log V_a + (1/n) \log(5/a) \quad \dots (7)$$

従って, 式 (7) を用いることにより n の値が既知であれば実測値 a 及び V_a から V_5 を計算することができ, V_5 が得られれば式 (4) から COD₅ を算出することができる.

Table 2 に例示したアルブミン及び下水 (1) の八つの測定点に対する COD₅ の計算値の変動係数はそれぞれ

れ 3.5% 及び 0.64% であり, 2.1 で述べた繰り返し実験の変動係数とはほぼ同じ程度のばらつきであった. 他の 12 の試料についても Table 2 と同様の結果が得られ, 式 (7) 及び式 (4) を用いることにより実験誤差の範囲内で一定の COD_5 を算出できることが示された.

Table 2 COD_5 for albumin and sewage (1) calculated from equation (7)

Albumin				Sewage (1)			
V (ml)	a (ml)	COD_5 (mg/l) ^{a)}	COD_5 (mg/l) ^{b)}	V (ml)	a (ml)	COD_5 (mg/l) ^{a)}	COD_5 (mg/l) ^{c)}
5.0	2.40	96.0	83.9	4.0	1.90	95.0	77.5
6.0	2.88	96.0	86.8	5.0	2.32	92.8	78.9
7.5	3.70	98.7	93.4	6.0	2.69	89.7	78.7
9.0	4.20	93.3	90.4	8.0	3.39	84.8	78.1
10	4.52	90.8	88.7	10	4.10	82.0	78.6
12	5.34	89.0	90.1	12	4.78	79.7	78.9
15	6.20	82.7	86.0	15	5.70	76.0	78.1
20	7.90	72.0	85.9	20	7.22	72.2	78.0

a) Calculated from eq. (4); b) Calculated from eq. (7), (4) and $n=0.845$; c) Calculated from eq. (7), (4) and $n=0.826$

3.4 二点測定による COD_5 の決定

COD 測定を行う場合一般に n 値は未知であり式 (7) を利用することはできない. このような場合に 2 回の測定から COD_5 を決定する方法を以下に述べる.

まず滴定液量が 5 ml 以下と 5 ml 以上になるような 2 種類の検水量を選び, これらについて過マンガン酸カリウム消費量を測定する. このときの滴定液量を a 及び a' ml, 検水量を V 及び V' ml とし, 又滴定液量 5 ml に対応する仮想的な検水量を V_5 ml とする. これらの滴定液量と検水量の間に式 (3) の関係が成り立ち, その直線の傾きを n とすると式 (8) が成立する.

$$n = \log(a'/a) / \log(V'/V) = \log(5/a) / \log(V_5/V) \quad (8)$$

式 (8) を整理することにより式 (9) が得られる.

$$\log V_5 = \log V + \{ \log(5/a) \times \log(V'/V) \} / \log(a'/a) \quad (9)$$

式 (9) を利用すれば 2 組の実測値 (a, V) 及び (a', V') から V_5 を計算することができ, V_5 の値が得られれば式 (4) から COD_5 値が決定できる.

以上の方法による COD_5 の計算例をグルコースについて Table 3 に示した.

25 個の COD_5 の計算値の平均は 127 mg/l, 変動係数は 1.3% であり, このばらつきは繰り返し実験 (9 回) の変動係数 0.78% の 1.6 倍程度であった. 他の

Table 3 COD_5 (mg/l) calculated from equation (9) and (4) by two points method for glucose solutions

V (ml)	a (ml)	V' †(ml)				
		8	9	10	12	14
		a' †(ml)				
		5.11	5.57	6.20	7.10	8.07
3	2.11	128	126	127	124	124
4	2.82	128	126	128	126	126
5	3.38	128	126	128	126	126
6	4.09	129	128	130	130	130
7	4.50	128	126	127	126	126

† V and V' are sample volume (ml) and a and a' are titrant volume (ml).

13 の試料についてもグルコースの場合と同様の結果が得られ, 従って式 (9) を用いる方法は実験誤差範囲内で一定の COD_5 を与えると結論できる.

3.5 適用範囲及び限界

3.4 で述べた 2 点測定による COD_5 の決定法は検水量と滴定液量の間に式 (3) で表される両対数直線関係が成立する試料すべてに適用できる. 本研究で用いた試料の数は限られているが Table 1 に示した 14 種類の試料以外に, 尿素ホルムアルデヒド初期縮合物 (市販土質安定剤)⁶⁾, パラホルムアルデヒド, N, N' -ジメチロール尿素及びジメチレン三尿素 ($H_2NCONHCH_2NHCONHCH_2NHCONH_2$) についても相関係数 0.997 以上の両対数直線関係が得られている ($n=0.83\sim0.92$). 過マンガン酸カリウムによって酸化されにくい物質として知られているアミノ酸 (グルタミン酸), 有機酸 (酢酸), アルコール (ベンジルアルコール), アミン (ベンジルアミン) においても式 (3) の両対数直線関係は Table 1 に示すとおり $a=(2\sim7)$ ml の範囲で成立し, 又揮発性化合物であるメタノールや酸性溶液中で油状の遊離酸を生じ不均一溶液となるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの水溶液でも, 相関係数 0.998 以上で式 (3) は成立しており (n 値はそれぞれ 0.69, 0.52), 本法の適用範囲はかなり広いものと推定される.

4 結 語

100°C 酸性過マンガン酸カリウム法 (JIS K 0102 13) による COD の測定において検水量と滴定液量の間に両対数直線関係式 (3) が成立することを都市下水及び標準物質について実験的に示した. この関係を利用することにより任意の滴定液量から求められた COD 値を

「滴定液量 5 ml に対応する COD 値」と定義される COD₅ へ換算することが可能であることを示し, 最低 2 回の測定から COD₅ を簡便に計算する方法を提示した.

文 献

- 1) JIS K 0102 (1971).
- 2) JIS K 0102 解説 (1971).
- 3) 日本規格協会: “JIS K 0102 による工場排水試験方法説明会テキスト”, p. 73 (1973).
- 4) 公害防止の技術と法規編集委員会編: “新訂公害防止の技術と法規 (水質編)”, p. 361 (1978), (丸善).
- 5) 矢木 博, 近藤 実, 小川 浩, 大森正男: 用水と廃水, **18**, 1269 (1976).
- 6) 井藤壯太郎, 山口登志子: 日化, **1974**, 2452.
- 7) 並木 博, 中村栄子, 勝俣 仁: 工業用水, **242**, 25 (1978).

☆

Correlation between sample volume and titrant volume in chemical oxygen demand determination by acidic permanganate method at 100°C.

Sotaro ITO* and Toshiko YAMAGUCHI** (*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hiroshima University; **Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Hiroshima University, 3-8-2, Senda-machi, Hiroshima-shi, Hiroshima)

The purpose of this work is to develop a convenient and rapid method for finding an optimum volume of sample solutions in the measurement of COD by acidic

permanganate method at 100°C described in JIS K 0102 13. The following full logarithmic linear relationship between titrant volume (a) and sample volume (V),

$$\log a = \log k + n \log V \dots\dots\dots (1)$$

where k and n are constants, was found to hold for sewages and standard substances with correlation coefficients above 0.991 in the range of titrant volume from 2 to 7 ml.

A convenient method was proposed for determining COD₅, which is defined as “COD when titrant volume is equal to 5.00 ml” and calculated from the following equation, $\text{COD}_5 = (1000/V_5) \times f$, where f is factor of N/40 KMnO₄ solution. V_5 can be obtained from the following equation,

$$\log V_5 = \log V + \{ \log(5/a) \times \log(V'/V) \} / \log(a'/a)$$

which is directly derived from eq. (1), where a , a' , and 5 are volumes of titrant (ml) at the sample volume of V , V' , and V_5 ml, respectively.

(Received Feb. 23, 1979)

Keywords

Chemical oxygen demand
Full logarithmic linear relationship
Potassium permanganate
Wastewater

非弾性トンネル電子スペクトロスコピーによる 安息香酸の振動スペクトル

村田 勝夫[®], 文珠四郎 秀昭, 池田 重良*

(1979 年 5 月 21 日受理)

微量試料の分子振動スペクトルを高感度に測定する目的から, 非弾性トンネル電子スペクトロメーターを試作し, 安息香酸の振動スペクトルの測定を試みた. 試料の測定に必要なアルミニウム-アルミナ-鉛から成る Junction (接合) は, スライドガラスを基盤とし, (10^{-4} ~ 10^{-5}) Torr の真空中で先にアルミニウムを蒸着し, 次に大気にさらしたうえで試料をドーブし, 再び真空中で鉛を蒸着してサンドイッチ状に構成する. この Junction を 4.2 K のクライオスタットに入れ, アルミニウムと鉛の両電極間に 500 mV までの直流バイアス電圧をかけ, 得られる電流-電圧曲線を解析することによりトンネル電子スペクトルを得た. バンドエリミネーションフィルターの採用と高利得プリアンプの使用により, 微弱信号検出の安定化ができた. 測定の結果予想される赤外活性とラマン活性な振動モードが観測され, かつ安息香酸は吸着解離状態にあることが推察された.

* 大阪大学理学部化学科: 大阪府豊中市待兼山町 1-1