

14 BOD及びCODの測定条件の変化が 分析値に及ぼす影響について

前川 勉 高原悦子 八木光行
加藤賢二 田川専照 塩谷勝夫

I 緒 言

水質の有機物の測定は、主にBODとCODに依っている。しかし、この試験法は、分析条件が異なれば大きな誤差を招く。

そこで、BODとCODの分析条件を変えることによる、分析値の変化について若干の検討をしたので報告する。

II 実験方法

実験1 BODの希釈率による変化

セミケミカルパルプ排水（SCP排水）を試料として、希釈率を変えて、DOの消費量から、BODの値を求めた。

実験2 CODの検討

分析法は、0.01N-過マンガン酸カリウムによる、酸性100℃加熱法によって行なった。

- a 加熱法による違いは、図-1に示すように、水浴中で加熱する方法（A法）と、蒸気が全体にあたるように設計した特製ビーカーによる水浴上加熱法（B法）について、反応溶液の温度変化と、検水によるCOD値のちがいを比較した。以下の実験では、B法で加熱してCODを求めた。

- b 希釈率のちがいによるCOD値の変化はSCP排水を用いてその量を変化し、酸素の消費量と、排水のCODの変化を求めた。

- c 反応時間の変化によるCODのちがいについては、グルコース・グルタミン（1：1）混合溶液と、当研究所の排水、SCP排水を用いて、加熱時間を5分～100分間として、COD値のちがいを求めた。

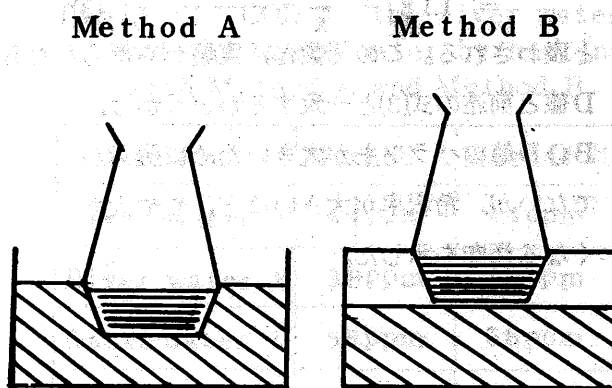


Fig-1 The reaction method of COD analysis by heating with Method A and Method B

■ 結果および考察

■ - 1 BOD値の希釈率のちがいによる変動

BODのJIS試験法は、希釈法に依っているので希釈率を変えることによるBOD値の変動について、サンプルにSCP排水を用いて検討した。

初めのDO (DO_0)と五日後のDO (DO_5)と用いた検水の量の関係を図-2に示した。すなわち、 DO_0 と DO_5 は、 $DO_5 = 0$ となった一点を除いて、ほぼ直線となる。

ここで、初めの DO_0 を y_1 ppm, 5日後の DO_5 を y_2 ppm, 用いたサンプル量を x ml / 100 mlとすれば、その回帰直線は、

$$DO_0: y_1 = -0.10x + 8.40 \quad (r=0.967) \quad \text{-----(1)}$$

$$DO_5: y_2 = -1.28x + 6.66 \quad (r=0.991) \quad \text{-----(2)}$$

となり、BOD値は

$$BOD = (DO_0 - DO_5) - BK \times \text{希釈倍率}$$

であるから $BK = 1.64$ ppmから

$$BOD = (1.18x + 0.10) \times 100 / x = 1.18 + \frac{10}{x} \quad \text{----- (3)}$$

と表わされる。この関数と、実験から得られたBOD値を図-3に示した。この結果から、BOD値と前述の式(3)と一致するかどうかは、BOD値のバラツキが大きいためにはっきりと表われないが、希釈率が大きいほど、やや大きくなる傾向を示した。

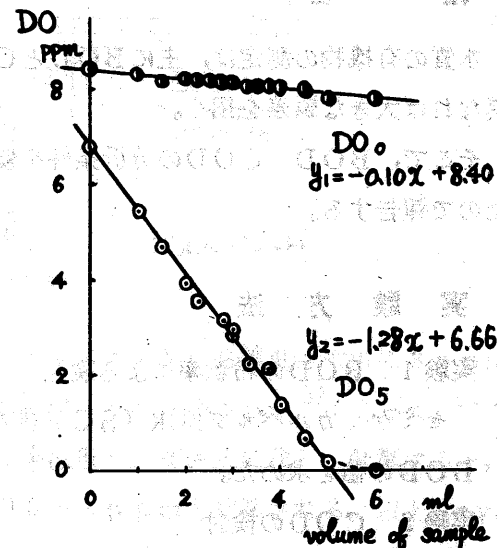


Fig-2 DO at start (DO_0 —○—) and after five days (DO_5 —○—) The sample SCP waste water.

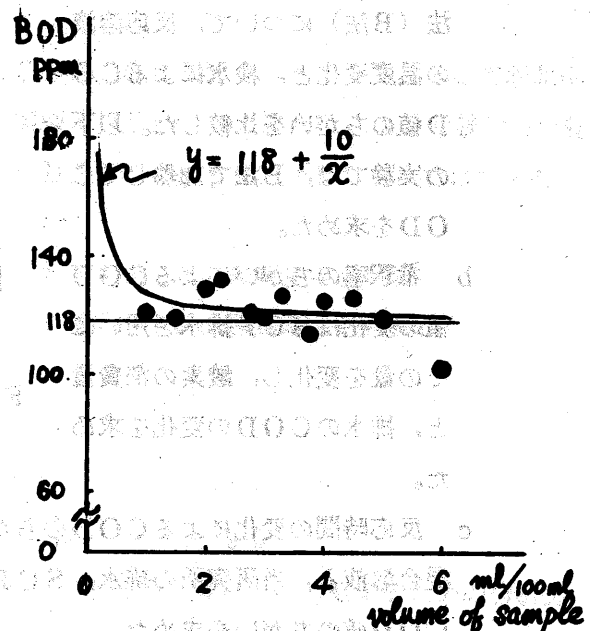


Fig-3 The change of BOD according to dilution ratio

次に、BOD値を残存したDO (DO_5)
の割合 ($DO_5/DO_0 \times 100$) の関係から
見れば、図-4に示したように、残存率が
数%から約70%の範囲ではほぼ一定値を示
し、その変動係数は4.4%であった。

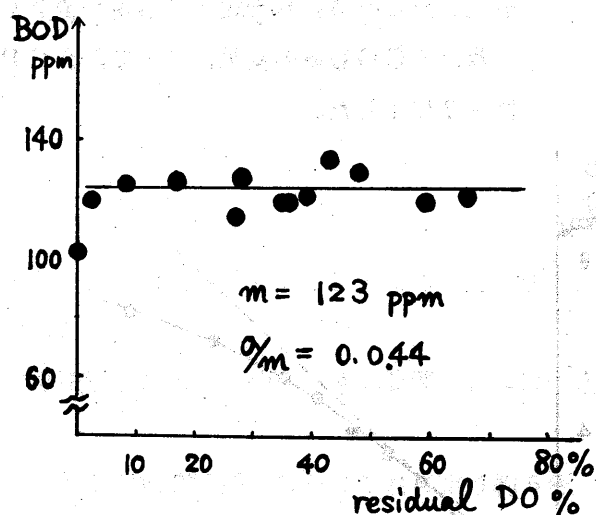


Fig-4 BOD and the residual percentage
of DO after 5 days

■ - 2 CODの分析法について

a 加熱法のちがいについて、まず、反応溶液の温度変化は、図-4に示すように、A法、B法
とともに約10分で一定温度に達し、その平衡温度は、A法 88℃、B法 90℃である。
この時の水浴は約100℃であった。

次に、河川水と工場排水を試料として、加熱法のちがいによるCOD値のちがいを求め、表
-1に示した。

Table-1 COD of the river water
and the waste water by heating
with Method A and Method B.

Sample	Method A	Method B	B/A
River water 1	4.4ppm	4.4ppm	1.00 ⁰
River water 2	3.8ppm	4.0ppm	1.05 ³
Waste water 1	5.5ppm	5.8ppm	1.05 ⁵
Waste water 2	14.3ppm	15.2ppm	1.06 ³

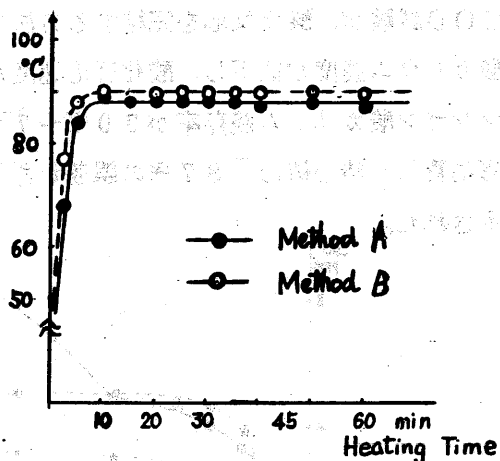


Fig-5 The temperature of the
reaction solution by heating
with Method A. and Method B.

すなわち、加熱法によるCOD値のちがいは小さいが、反応温度が2℃高い、特製ビーカー
による水浴上加熱 (B法) の方が、水浴中加熱 (A法) より、やや高くなる傾向を示し、その
増加率は約5%であった。

b サンプルの希釈率とCOD値について

CODの分析は、過マンガン酸カリウムの濃度を、同じように保つ必要があり、このために酸化される有機物も一定にする事が望ましいが、これは難かしい。そこで、有機物の量の変化の及ぼすCOD値の変動について、SCP排水を検水として検討した。この結果を図-6及び図-7に示した。

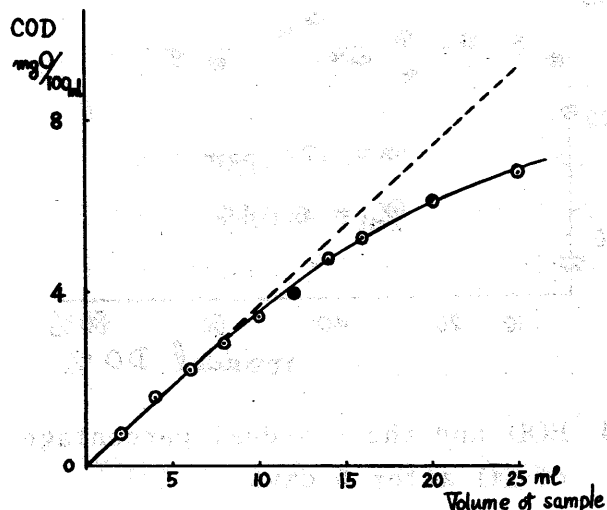


Fig-6 The change of COD according to the volume of the sample (SCP waste water).

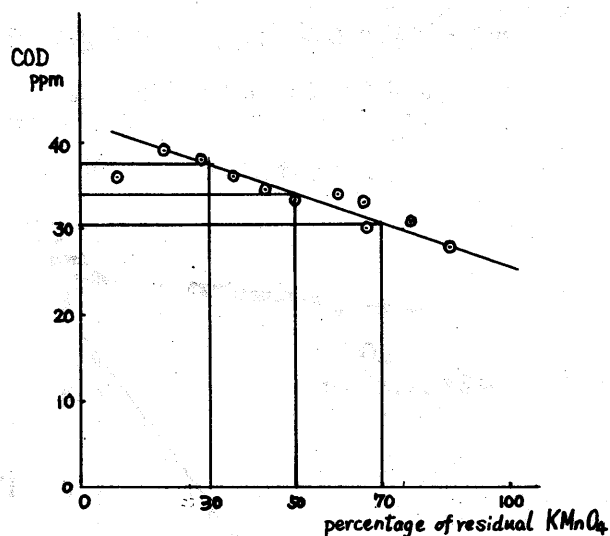


Fig-7 The change of COD according to the percentage of residual KMnO_4 . The sample is the waste water of S. C. P.

すなわち、図-6は、有機物の量が多くなると酸素消費量も大きくなるが、直線を保たず、次第に勾配が低下するのを示した。これを過マンガン酸カリウムの残存率と検水のCOD値について比較すると、図-7に示すように、希釈率が大きくて、過マンガン酸カリウムの残存率が大きいほど、COD値は大きくなる。これはCOD試験が、酸化反応を完結する方法ではない為に、有機物の量が増加すると、過マンガン酸カリウム濃度が低下し、酸化反応速度が低下するためと考えられる。そこで、著者らは、過マンガン酸カリウム残存率が30%~70%の値だけを採用しているが、この場合にも、50%消費した時の値の $\pm 8.7\%$ の誤差があり、希釈率が大きいほど、CODは大きくなることが示された。

c 試料のちがいによるCODの変化について

ては、反応時間をかえて、酸素消費量の変化を求め、これを図-8に示した。

すなわち、グルコース：グルタミン（1：1）混合液では、初めはシグモイド曲線を描いて酸化が進み、40分~60分で一定値に達する。

一方、当研究所排水では、初めは一次反応で酸化されるが、約60分後に、新しい別の酸化反応が始まった。SCP排水では、初め一次反応に似た反応を示すが、一定値に達せず、90分後でも反応

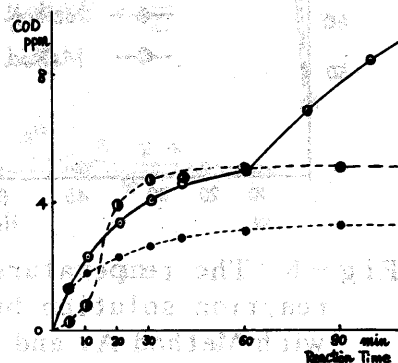


Fig-8 The changes of COD of the organic water according to the reaction time.

- waste water of laboratory.
- waste water of SCP mill.
- mixed solution of glucose and glutamin (1 : 1)

が進んでいる。

このように、有機物の種類により、酸化反応の進みかたが異なるため、質の異なる水の有機物量をCODで比較することは難しく、同じ水でも、反応の条件が異なるとCOD値が異なることを示した。

IV ま と め

BODの希釈率及びCODの加熱方法、希釈率、反応時間を変えることによる、分析値の変動について、SCP排水及びその他の有機物で検討した。

BOD値は、希釈率を変えても、残存する溶存酸素が数%から約70%の範囲で、ほぼ一定値を示し、その誤差は、偏動係数で4.4%であった。

CODは、著者らが考案した蒸気加熱法では、温度が約2℃高くなり、これにより約5%、高い値を示した。希釈率を大きくして有機物の量を少なくするほど、CODは大きくなり、過マンガン酸カリウムの残存率が、30%から70%の範囲では、50%残存した時のCOD値の8.7%の誤差を生ずる。また、有機物の種類により、酸化反応の進み方が異なるので、COD値による有機物量の比較は難しく、同じ物質でも、反応時間を一定にしなければ、比較できない。