CP01-200-04-004

970825

簡易ＣＯＤ計技術資料

セントラル科学株式会社
技術部

水質総量規制に対応する簡易 COD 計

1. COD の指標性とその測定の迅速化

COD の優れた指標性は速やかに測定を完了し、短時間内に有機物質による汚濁の程度を推定し得る点にある。従って、迅速にデータが求められなければ意味がない。

現場の COD 試験法、即ち指定計測法では、1 回の測定に 1 時間以上もかかってしまう。一方、自動 COD 計では指定測定法に定める条件、即ち反応後の過マンガン酸カリウムの残留量が初期の 1/2 になるように、採試量を調節し、反応容器内の検液の COD 濃度を一定に保つことが困難であるため、COD が変動しても希釈を行わずに、一定量の試料を採取する構成になっている。このことが、自動計測計の測定値と指定計測法の COD 値間に乖離を生じる原因の一つとなっている。

酸化時間を短くすると測定値のバラツキが大きくなるのは、加熱終了時点から滴定を完了するまでの時間のバラツキが加熱時間に対して相対的に無視できなくなり、一方でこの間に酸化が進行するからである。バラツキの要因となる滴定時間を短縮するため、電量滴定法や比色法を応用した小型の携帯用迅速 COD 計が考案され、市販されている。

これらの装置を用いれば、試料採取場所で、採水と同時に COD の測定ができ、採水後測定を完了するまでの COD の経時的変化に対処できるまでもなく、水質管理上、あるいは総量規制の COD 測定用として極めて有用である。また、簡易 COD 計は自動 COD 計の指示値のチェック用としても広く用いられている。

簡易 COD 計は、酸化分解のための加熱時間の短縮を図り、滴定を迅速簡略化したものである。従って測定を約 10～15 分という短時間に終わることができるので、反応後の残留過マンガン酸カリウム量が初期量の 1/2 になるように、検液の COD 濃度を調節するための試料の最適希釈率を容易に決めることができる。酸化条件を指定計測法の条件に近づけることができるため、指定計測法の COD 値と近似な値が得られる。ただし、過マンガン酸カリウムによる有機物の酸化が、加熱温度や時間と複雑に絡み合い、両者間で反応次数を異にする場合には測定値は近似し難くなる。このような例が、少数ではあるが若干ある。

2. 電量滴定法簡易 COD 計の測定原理

直火加熱方式により加熱時間を短縮し、加熱終了後、直ちに試料を装置にセットすれば、高温のまま自動的に滴定を完了し、瞬時に COD を表示できる。

この種の装置の構成の一例を図 1 に示す。指示電極で終点を検出するまで電解電極間で鉄Ⅲを還元して鉄Ⅱを生成し、この鉄Ⅱで残留過マンガン酸イオンを滴定する。鉄Ⅲの還元に要した電気量を COD に変換する。

硫酸酸性過マンガン酸カリウム液を加熱せずに、鉄Ⅱで電量滴定すると通常、図２のＣのように極めてシャープな固定曲線が得られる。過マンガン酸カリウム溶液を加熱すると、液中にわずかに共存する還元性物質とマンガンⅡなどの影響を受けて、二酸化マンガンが生成する。二酸化マンガンと鉄Ⅱの反応が遅いため、Ａに示すように鋭敏な終点が得にくい。硫酸とともに0.1Nになるようにリン酸を加えて加熱するとＢのように二酸化マンガンの生成が抑制され、また、二酸化マンガンと鉄Ⅱとの反応が加速され、シャープな滴定曲線が得られるようになる。電量滴定では二酸化マンガンの生成を抑制する工夫をしないと測定値が不正確になる。ＡとＣの差がブランク値に相当する。

何種類かの有機物に対する、指定計測法と簡易COD計の測定値の酸化分解率を別表に示す。簡易COD測定法による酸化率は概ね指定測定法のそれに近い値である。

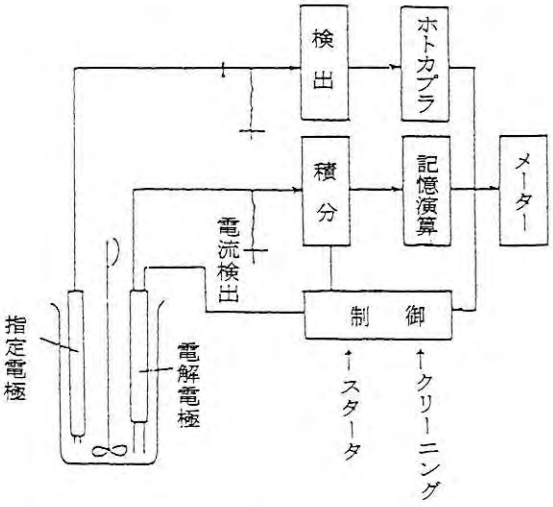


図１　簡易COD計の構成の一例

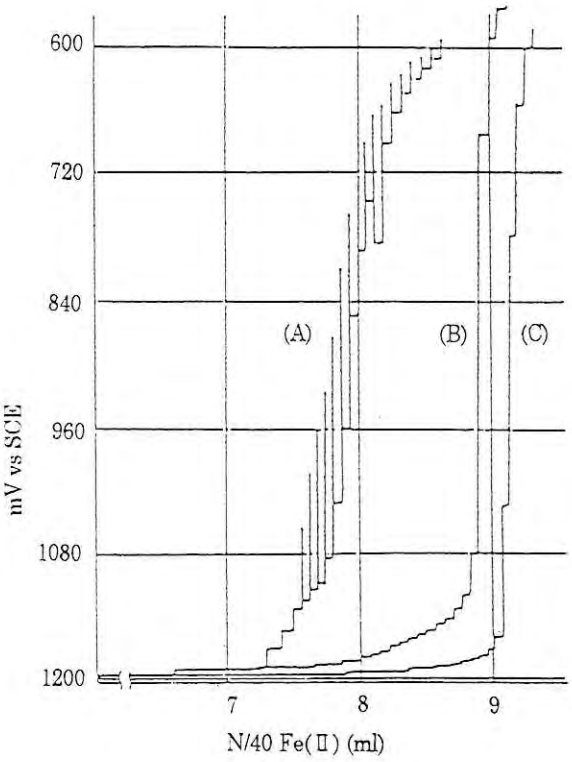


図２　N/40過マンガン酸カリウムを鉄(Ⅱ)で電量滴定するときの二酸化マンガンの影響

(A):N/40 $KMnO_4$ 10ml=H_2SO_4(1+2)10ml および蒸留水100ml を加え、沸騰水浴中 30 分間加熱後、N/Fe(Ⅱ)で滴定

(指定計測法と同一条件による Fe(Ⅱ)滴定時の空試験)

(B):(A)と同じ条件で、MnO_2生成制御液添加

(C):(A)と同じ混合液を加熱せずに滴定

表　簡易 COD 計の有機物に対する分解率

区分 / 有機物	酸性法		アルカリ性法
	指定計測法	簡易 COD 計	簡易 COD 計
安息香酸	4%	3%	0%
酢酸	7	1	0
メチルアルコール	27	32.9	8.1
酢酸メチル	——	7.8	2.3
グルコース	46～80	41	65.5
酒石酸	93	67.5	68
フェノール	63～80	79.1	86.7
デキストリン	18	58.1	35.7
オレイン酸	——	13.0	11.9
グルタミン酸	6	2.4	——

3. 測定データ例

食品、石油化学、化学、石油精製等各種工場排水、河川水等について、簡易 COD 計と指定計測法による各 COD 測定値の分布を図 3 に示す。COD 計の測定条件を直火 5 分間加熱から 6 分間に変え、かつ硫酸濃度を 2 倍に増すと図 4 に示すように多くのものが指定計測法の COD に近似した値になる。

すなわち、各種排水や河川水について、それぞれ指定計測法の COD とほぼ等しい測定値が得られるように、簡易 COD 測定法の条件を選定することが可能である。図 5 の製紙工場廃水への適用例にみられるように、迅速、簡便な測定で、かなりの正確さで指定計測法の COD を推定できる。

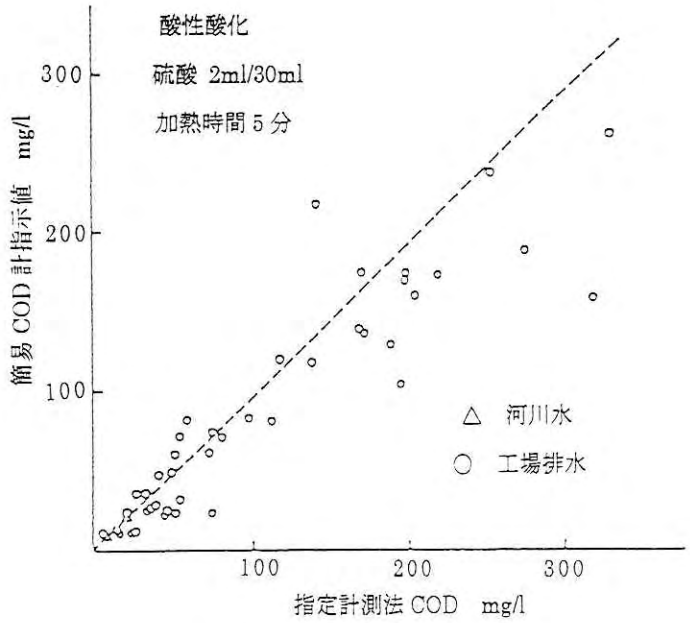


図3 各種工場排水、河川水に対する簡易 COD 計と指定計測法による COD 値の相関

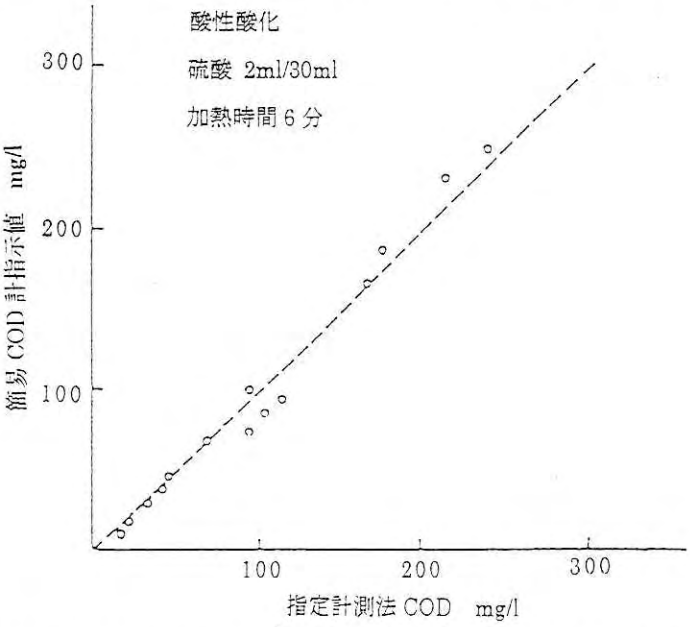


図4 酸化条件を変えたときの簡易 COD 計と指定計測法による COD 値の比較

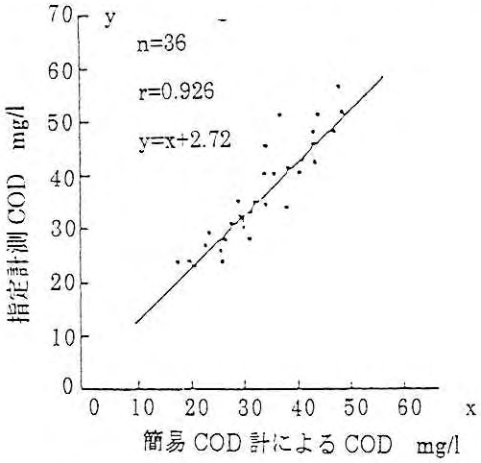
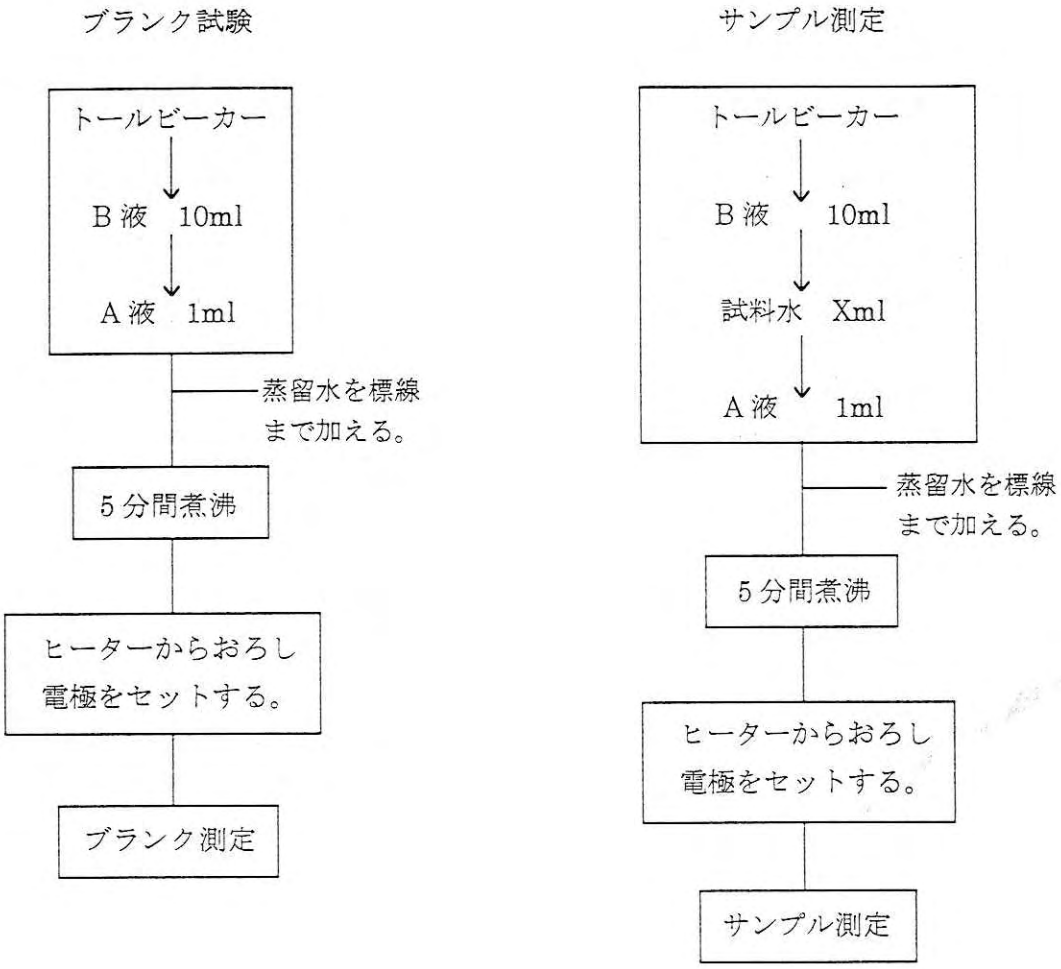


図5 簡易 COD 計の製紙工場廃水への応用例

4. 測定フロー


ブランク試験
トールビーカー
B 液 10ml
A 液 1ml
蒸留水を標線
まで加える。
5 分間煮沸
ヒーターからおろし
電極をセットする。
ブランク測定
サンプル測定
トールビーカー
B 液 10ml
試料水 Xml
A 液 1ml
蒸留水を標線
まで加える。
5 分間煮沸
ヒーターからおろし
電極をセットする。
サンプル測定