重クロム酸カリウム COD 測定法の改良法 (富山法) と現行法の実例による比較検討について^{*1,2)}

中川 文雄, 水上 英一
(富山県衛生研究所^{*3)})

Comparison between New Method (Toyama Method) and the Regular Methods of Dichromate COD for Practical Application.

Fumio Nakagawa and Eiichi Mizukami
(Institute of Hygiene and Medical Microbiology, Toyama Prefecture^{*3)})

It is required to shorten the time for test of the Moore's dichromate reflux method for COD determination, because the reaction time is too long for the test of many samples.

The authors' methods could determine in a quarter of the usual reaction time, and the results were agreed with those of the regular methods in determination of 14 typical organic compounds. Moreover, the authors' method B could eliminate the chloride interference.

In this present study, various industrial wastes and sewages were repeatedly measured and their results were statistically analyzed. There were no significant differences between the authors' methods and the regular methods.

(Received September 26, 1966)

1. ま え が き

汚废水の有機物による汚染度の測定のため行なわれる COD 測定法のうち $K_2Cr_2O_7$ 法 (Moore 法¹⁾ および Dobbs 法²⁾ は、大部分の有機物をほとんど完全酸化できるので、再現性もよく汚染度も正しく評価できる良法とされている。しかし現行法は酸化のため 2 時間の煮沸を要し、日常多数の試料を消化するには困難なことが多い。著者らは本法の利点を生かし、かつ測定迅速化を図るためその改良法を検討した。すなわち 1) H_2SO_4 濃度を高めて沸点を上げ、反応速度を増大することにより反応時間を現行法の $1/4$ に短縮できること (TABLE I 参照), 2) 基礎的研究として化学構造式から選定した 14 種の有機化合物について著者らの改良法 (A 法) と現行法との比較検討を行ない、測定値に有意差のないこと (TABLE II 参照), 3) 改良法 (B 法) でも Cl^- 障害を実用上支障のない程度に抑制できること (TABLE III 参照), 4) 改良 A 法と同 B 法による各種有機化合物についての COD 値

比較 (TABLE IV 参照) などを明らかにし、第 1 報として報告した³⁾。

今回は各種工場排水、と場およびし尿処理施設排水などの実際試料例について詳細に比較検討したので、その結果を報告する。

II 実験方法

1. 試薬および装置

現行法 (Moore 法および Dobbs 法) に同じ。

2. 試料

実際上の試料例として TABLE VI に示すとおり広範囲に試料を選定し、かつ COD 測定に大きな影響を与える Cl^- 量についても留意した。また希薄濃度の試料に対する実験の際、その対照として glycocoll を用いた。

3. 操作

1) 改良 A 法 (Cl^- 濃度 100 ppm 以下の場合に適用)
: 試料の一定量をすり合わせ三角フラスコ (300 ml) にとり蒸留水 (以下、水と略称する) で全量 20 ml とする。 Ag_2SO_4 0.6 g, $K_2Cr_2O_7$ 標準溶液 (分解用) 25 ml を正確に加え、さらに H_2SO_4 51 ml を加えて軽く攪拌後、ガラス毛细管片数個をいれ突沸を防ぎ還流冷却器を付けて 30 分間煮沸する。約 10 分間放冷後、水約 25 ml で冷却器内部と連結部を洗い、洗液も合せさらに水で全

*1 前報 (基礎的研究), 中川文雄: 日本衛生学雑誌, 21, 79 (1966)。

*2 第22回日本公衆衛生学会総会 (1965) で要旨発表; 第22回日本薬学会大会 (1966) で要旨発表。

*3 富山市大手町 1 の 15; Ōte-machi, Toyama.

TABLE I Comparison of Methods for Determining COD with Glycocoll and *l*-Proline

Method	Quantity	B. P. (°C)	Reaction Time (min.)	Glyco- coll	<i>l</i> -Pro line
Preliminary experiment ①	Sample 20 ml	153~ 157°	30	617	—
	N/4 K ₂ Cr ₂ O ₇ 20 ml		45	628	—
	Ag ₂ SO ₄ 0.6 g		60	630*	—
	H ₂ SO ₄ 45 ml		75	622	—
Modification A ②	Sample 20 ml	162~ 165°	15	609	1472
	N/4 K ₂ Cr ₂ O ₇ 20 ml		30	629*	1487*
	Ag ₂ SO ₄ 0.6 g		45	627	1491
	H ₂ SO ₄ 51 ml		60	608	1481
Moore	Sample 50 ml	145~ 150°	30	515	—
	N/4 K ₂ Cr ₂ O ₇ 25 ml		60	597	1321
	Ag ₂ SO ₄ 1.0 g		90	609	—
	H ₂ SO ₄ 75 ml		120	628*	1488*
Dobbs	Sample 50 ml	145~ 150°	30	522	—
	N/4 K ₂ Cr ₂ O ₇ 25 ml		60	606	1284
	HgSO ₄ 1.0 g		90	622	—
	Ag ₂ SO ₄ 0.75 g		120	632*	1476*
	H ₂ SO ₄ 75 ml		180	632	1503

Concentration of organic compounds : 1000 ppm

* COD Values are almost same

(Kanagawa 1966)³⁾

TABLE III Eliminating Effects of Modification B for Chloride Interference

Compound	Concentration of Compound (ppm)	COD			
		Concentration of Cl ⁻ (ppm)		Difference	
		0	1000	ppm	%
Ethanol	500	963	974	11	1.1
Acetic Acid	1000	1033	1036	3	0.3
Tartaric Acid	2000	1040	1048	8	0.8
Glutamic Acid	1000	959	974	15	1.6
Glycocoll	1600	982	1001	19	1.9
Alanine	1000	1046	1073	27	2.6
Glucose	1000	1035	1039	4	0.4
Saccharose	1000	1075	1085	10	0.9
Sodium Lauryl Sulfate	500	954	972	18	1.9
Benzoic Acid	500	966	973	7	0.7
<i>l</i> -Tryptophan	500	889	902	13	1.5

(Nakagawa 1966)³⁾

TABLE II COD Values of Various Organic Compounds determined by Modification A and Regular Methods

Compound		Theo- retical	Modifi- cation A	Moore	Dobbs
Classification	Name				
Aliphatic Compounds	Alcohols	Ethanol	2084	1960 1962	2007 1988
		Glycerin	1217	1222 1200	1213 1207
	Fatty Acids	Acetic Acid	1066	1021 1015	1015 1019
		Tartaric Acid	533	534 514	512 511
		Oleic Acid	2891	2610 2585	2533 2513
		Glutamic Acid	980	955 955	969 973
		Glycocoll	640	624 627	629 627
		Alanine	1258	1045 1047	1062 1060
	Carbo- hydrates	Glucose	1066	1018 1015	1010 1001
		Starch	1067	1109 1113	1109 1102
Aromatic Compounds	Cyclic Comp.	Benzoic Acid	1967	1932 1925	1936 1940
	Hetero- Cyclic Comp.	Antipyrine	2040	2197 2192	2203 2203
		<i>l</i> -Proline	1598	1491 1484 1481 1495	1471 1484 1492 —
		<i>l</i> -Tryptophan	1803	1802 1792	1784 1784

Concentration of organic compounds : 1000 ppm

(Nakagawa 1966)³⁾

量を約 210 ml に希釈する。これを室温まで急冷し指示薬 (o-フェナントロリン第 1 鉄溶液) 2~3 滴を加え、残留する Cr₂O₇²⁻ を K₂Cr₂O₇ 標準溶液と対応濃度の Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 溶液で滴定する (終末点, 青緑色→青赤色)。

別に盲験として水 20 ml について同様に操作する。

盲験の滴定 ml 数を a, 試料のそれを b とし次式により COD 値を算出する。

TABLE IV COD Values of Organic Compounds by Authors' Methods (A and B)

Compound	Modification A	Modification B	Difference between B and A	
			ppm	%
Ethanol	1942	1925	-17	-0.9
Acetic Acid	1029	1033	4	0.4
Tartaric ACid	501	529	19	3.9
Glutamic Acid	956	959	3	0.3
Glycocoll	612	614	2	0.3
Alanine	1049	1046	-3	-0.2
Glucose	1017	1035	18	1.8
Saccharose	1061	1075	14	1.3
Sodium Lauryl Sulfate	1894	1909	15	0.8
Benzoic Acid	1914	1932	18	0.9
L-Tryptophan	1764	1778	14	0.8

Concentration of organic compounds : 1000 ppm

(Nakagawa 1966)³⁾

$$\text{COD (ppm)} = (a-b) \times F \times (1000/\text{試料 ml}) \times k - d$$

ここに F : $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ 溶液の力価k : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準溶液の濃度による係数(例 : $N/4=2$, $N/20=0.4$)d : $0.23 \times \text{Cl}^- \text{ ppm}$ (Cl^- 量による補正值)

2) 改良B法 (Cl^- 濃度 1000 ppm 以下または Cl^- と多量のアンモニウム塩もしくは含窒素有機物共存の場合に適用) : A法と同様に試料の一定量をすり合わせ三角フラスコにとり水で全量を 20 ml とする。 HgSO_4 1.0g, H_2SO_4 3 ml を加えて振り HgSO_4 を完全に溶かす。つぎに Ag_2SO_4 0.4 g, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準溶液 20 ml, H_2SO_4 46 ml を加え, 以下A法と全く同様に操作する。ただし Cl^- についての補正は必要としない。

TABLE V New (Toyama) and Regular Methods

	Modification A (Toyama)	Moore	Modification B (Toyama)	Dobbs
Sampe (ml)	20	50	20	50
$N/4 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (ml)	20	25	20	25
Ag_2SO_4 (g)	0.6	1.0	0.4	0.75
HgSO_4 (g)	-	-	1.0	1.0
H_2SO_4 (ml)	51	75	49	75
Reaction Temp. (B.P.)	162~165°	145~150°	162~165°	145~150°
Reaction Time. (min.)	30	120	30	120

3) 現行法としては Moore 法を米国標準試験法⁴⁾, Dobbs 法を JIS K-0102⁵⁾ によった。なお改良法と現行法の総括を TABLE V に示した。

また $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準溶液に関しては試料の有機物濃度に応じ $N/4$, $N/8$, $N/20$ および $N/40$ の4種の濃度のものを使用し, 濃度別における比較も行なった。かつ試料および方法別に8回ずつ同時測定を行ない, その測定値については Smirnov の棄却検定を施し推計学的な解析を行なった。

III 実験結果

1. 実際試料例における比較

対象とした試料とその性状, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 標準溶液濃度, 平均測定値, 現行法値を 100 %とした場合の改良法値の比率などについて, TABLE VI に示した。

つぎに改良法の基礎的研究ではすべて $N/4 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液を使用した, 実際面では有機物濃度の希薄な試料もあり, 各種濃度のものを使用する場合が生じる。本研究でも $N/4$ 使用例が最も多いけれども, なお $N/8$, $N/20$ および $N/40$ の計4種の濃度のものを必要とした。そのため改良, 現行両法について $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液の濃度別の比較をするため, $N/8$ 以上を高濃度, $N/20$ 以下を低濃度として2種に大別した。

1) 改良A法と Moore 法の比較 (以下A群と呼称する)

高濃度の場合 : Moore 法による平均測定値を基礎とし対応するA法の平均測定値との差を%で求めると, < 1%のものは11例中8例, 1~2%のものは2例, > 2%のものは1例であった。

低濃度の場合 : 前記と同様に比較すると2法の差が< 1%のものはなく, 1~2%および> 2%のものは4例中各2例で, No. 12を除きすべてA法による値が高かった。

2) 改良B法と Dobbs 法の比較 (以下B群と呼称する)

高濃度の場合 : 1) と同様に Dobbs 法値を基礎とし対応するB法値との差を%で求めると, < 1%のものは11例中7例で, 1~2%および> 2%のものは各2例であった。

低濃度の場合 : 同様に比較すると2法の差が4例中< 1%のものは2例, 1~2%および> 2%のものは各1例であって, > 1%の2例はすべてB法による値が高かった。

なお両群を通してその差が> 3%のものは高濃度の場合では1例もなく, 低濃度ではA, B両群に各1例ずつであった。

TABLE VI COD Values of Waste Water Samples determined by Modification and Regular Methods

No.	Sample			Concn. of $K_2Cr_2O_7$	Modification A (x)	Moore (y)	(x/y) %	Modification B (x')	Dobbs (y')	(x'/y') %
	Name	Appearance	Cl ⁻ (ppm)							
1	Industrial Waste Water (Beans Cake)	Very turbid brown-yellow	5.12	N/4	4877	4918	99.17	4947	4918	100.59
2	(Ham)	Slightly turbid light-yellow	10.00	N/4	3493	3501	99.77	3401	3442	98.81
3	(Kamaboko)	Turbid white	25.66	N/4	1038	1022	101.57	977	975	100.21
4	(Pulp)	Slightly turbid red-brown	124.8	N/4	7952	7905	100.59	7760	7814	99.31
5	(Slaughter-house)	Turbid dark-red	16.56	N/4	915	920	99.46	902	920	98.26
6	(Slaughter-house)	Turbid dark-brown	22.29	N/4	1800	1815	99.17	1768	1777	99.49
7	Digestive Fluid	Very turbid green-brown	5360	N/4	15613	15896	98.21	14477	14098	102.69
8	Industrial Waste Water (Paper)	Turbid yellow-brown	11.14	N/8	429	426	100.70	409	413	99.03
9	(Milk)	Turbid milk-white	151.3	N/8	525	522	100.57	535	538	99.44
10	(Medicines)	Almost clear yellow	9.46	N/8	800	824	97.09	801	819	97.80
11	(Dyeing)	Turbid white violet	9.15	N/8	390	393	99.24	398	399	99.75
12	Final Effluent (Septic Tank)	Turbid dark-yellow	140.5	N/20	362.5	370.3	97.89	375.0	376.3	99.65
13	Washed Water of Milk Can	Turbid light-white	5.67	N/20	183.9	180.5	101.88	187.8	185.5	101.24
14	Draining of Public Bath	Turbid light-white	8.78	N/40	91.37	85.33	107.08	85.61	86.24	99.27
15	City Sewage	Turbid light-yellow	23.64	N/40	80.94	79.84	101.38	79.54	76.81	103.55

note : COD Values are the average of eight replications by each method except a part of them.

3) A群とB群の比較

Dobbs²⁾によれば, Ag_2SO_4 を単独使用する Moore 法に比べ $HgSO_4$ をも併用する Dobbs 法の方が同一有機化合物についての COD 値が高くなる傾向にあると述べ, その理由として $HgSO_4$ が Cl^- 陰イオン剤であるのみでなく, 酸化触媒としても作用するのであると推論している。著者らは改良法においてもこれと同様の傾向が認められることを報告した³⁾(TABLE IV 参照)。これに反し実際試料例でこの傾向の認められたのは15例中4例にすぎず, その他はほぼ同等かまたはわずかに低い結果を示した。

つぎに測定の際, 試料を $K_2Cr_2O_7$ 溶液濃度に適応するように調整したとき, Cl^- 濃度 100 ppm 以上の場合にはB法を用いるが, この場合の試料例は No. 7 (希釈倍率 13.33, Cl^- 402 ppm) および No. 9 (希釈せず, Cl^- 151 ppm) である。この2例について測定値を比較すると, No. 7 では Dobbs 法値に対し Moore 法値 112.8%, B 法値に対し A 法値 107.9% となり, 現行法, 改良法とも Cl^- 補正済みにもかかわらず A 群の値が高かった。これに反し No. 9 では前者の比が 97.0%, 後者の比が 98.1% でいずれも B 群の値が高いことを示した。

4) 精度の比較

TABLE VII Statistical Comparison of A Group for COD Values

Sample No.	No. of Detns.	Method	Average	Range	Standard Deviation	Coefficient of Variation	± 95% Confidence Limits for Average	Fs
1	8	A	4877	73	23.3	0.48	19.5	1.63
		Moore	4918	60	18.2	0.37	15.2	
2	8	A	3493	3	1.6	0.05	1.3	5.45*
		Moore	3501	12	3.7	0.11	3.1	
3	8	A	1038	8	2.7	0.26	2.2	1.02
		Moore	1022	6	2.4	0.23	2.1	
4	7	A	7952	90	29.1	0.37	26.9	3.74
		Moore	7905	50	15.1	0.19	12.6	
5	8	A	915	6	2.48	0.27	2.1	2.05
		Moore	920	5	1.73	1.19	1.5	
6	8	A	1800	9	2.9	0.16	2.4	1.18
		Moore	1815	9	2.7	0.15	2.2	
7	8	A	15613	2398	926	5.93	774	1.48
		Moore	15896	2372	760	4.78	636	
8	8	A	429	3	1.13	0.26	0.95	2.11
		Moore	426	5	1.65	0.39	1.38	
9	8	A	525	7	2.33	0.44	1.95	1.40
		Moore	522	9	2.75	0.53	2.30	
10	8	A	800	7	2.42	0.30	2.02	1.63
		Moore	824	8	3.09	0.38	2.58	
11	8	A	390	4	1.81	0.46	1.52	11.5**
		Moore	393	2	0.54	0.14	0.45	
12	8	A	362.5	4	1.60	0.44	1.34	4.20*
		Moore	370.3	8	3.29	0.89	2.75	
13	8	A	183.9	6	1.25	0.68	1.04	1.36
		Moore	180.5	3	1.07	0.59	0.89	
14	8	A	91.37	7.08	2.02	2.22	1.69	1.51
		Moore	85.33	7.49	2.49	2.91	2.08	
15	8	A	80.94	5.04	1.86	2.30	1.55	1.61
		Moore	79.84	6.36	2.36	2.96	1.97	

note : $F_{s7}^6 = S_2^2/S_1^2 > F_{07}^6 = \begin{cases} 3.87 (0.05) \\ 7.19 (0.01) \end{cases} (S_2^2 > S_1^2)$
 $F_{s7}^7 = S_2^2/S_1^2 > F_{07}^7 = \begin{cases} 3.79 (0.05) \\ 6.99 (0.01) \end{cases}$

i) 最大値と最小値の範囲, 標準偏差と偏異係数および母平均の95%信頼限界について, 15例におけるこれらの結果をA群についてはTABLE VIIに, B群についてはTABLE VIIIに示した。

このうち最大値と最小値の範囲について比較すると, A群では改良法の方が小のものは15例中7例, 大のもの6例, ほぼ同等のもの2例 (No. 5, 6) で, B群では改良法の方が小のものは15例中8例, 大のもの4例, ほぼ同等のもの3例 (No. 5, 11, 15) であった。

変異係数 (100分率) で比較すると, A群では改良法の方が小のもの7例, 大のもの6例, ほぼ同等のもの2例 (変異係数で2法の差0.03以下のもの, No. 3, 6) で, B群では改良法の方が小のもの10例, 大のもの3例

ほぼ同等のもの2例 (2法の差0.03以下, No. 1, 4) であった。また改良法と現行法との変異係数の差が0.5以上のものはA群3例 (No. 7, 14, 15), B群1例 (No. 13) であるが, A群No. 7を除きすべて改良法の方が小である。つぎに各法別に変異係数の平均値を求めると, A法0.97, Moore法0.99, B法0.87, Dobbs法0.95である。

ii) F検定

試料ごとにF検定を行ない改良法と現行法について比較したところ, TABLE VIIおよびVIIIに示すように危険率5%および1%の水準で有意の差が認められたものは, A群でそれぞれ3例および1例で, B群には認められなかった。

TABLE VIII Statistical Comparison of B Group for COD Values

Sample No.	No. of Detns.	Method	Average	Range	Standard Deviation	Coefficient of Variation	± 95% Confidence Limits for Average	Fs
1	8	B Dobbs	4947 4918	53 46	16.4 14.9	0.33 0.30	13.7 12.5	1.22
2	8	B Dobbs	3401 3442	27 33	8.4 10.9	0.25 0.32	7.0 9.1	1.66
3	8	B Dobbs	977 975	7 9	2.54 3.57	0.26 0.37	2.1 3.0	1.98
4	8 7	B Dobbs	7760 7814	40 30	14.1 14.0	0.18 0.18	11.8 12.9	1.02
5	8 7	B Dobbs	902 920	10 11	3.3 4.6	0.37 0.50	2.8 4.3	1.98
6	8	B Dobbs	1768 1777	11 5	3.6 1.6	0.20 0.11	3.0 1.6	3.54
7	8	B Dobbs	14477 14098	1378 1484	456 495	3.15 3.51	381 414	1.18
8	8	B Dobbs	409 413	4 6	1.46 2.36	0.36 0.57	1.22 1.97	2.60
9	8	B Dobbs	535 538	21 27	7.95 9.80	1.49 1.82	6.64 8.19	1.52
10	8	B Dobbs	801 819	7 5	2.48 1.96	0.31 0.24	2.07 1.64	1.59
11	8	B Dobbs	398 399	2 2	0.66 0.93	0.17 0.23	0.55 0.77	1.98
12	8	B Dobbs	375.0 376.3	5 7	1.77 1.98	0.47 0.53	1.48 1.66	1.25
13	8	B Dobbs	187.8 185.5	4 5	1.28 2.20	0.68 1.19	1.07 1.84	2.95
14	8	B Dobbs	85.61 86.24	5.84 6.04	2.25 1.90	2.63 2.21	1.88 1.59	1.40
15	8	B Dobbs	79.54 76.81	5.05 5.04	1.70 1.71	2.14 2.22	1.42 1.43	1.01

note : $Fs_0^2 = S_1^2/S_2^2 > F_{0.05} = \begin{cases} 4.21 & (0.05) \\ 8.26 & (0.01) \end{cases}$ ($S_1^2 > S_2^2$)

2. $K_2Cr_2O_7$ 溶液低濃度の場合の酸化率について

Moore ら, Dobbs らの純有機化合物についての基礎実験は, $N/4$ $K_2Cr_2O_7$ 溶液使用の場合理論値にきわめて近い COD 値を得るように反応条件 (温度, 時間, 触媒) を定めたもので, 一方著者らの改良法の場合もまた同様である。 $N/20$ ないし $N/40$ 溶液を用いる希薄な場合の彼らの検討は十分なされていないが, Moore 法採用の米国標準試験法⁴⁾, Dobbs 法採用の JIS「工場排水試験方法」⁵⁾, その他数種の試験法^{6,7)} では試料の汚染度に応じ $N/20$ または $N/40$ 溶液の使用を認め, かつ $N/4$ 溶液の場合と全く同じ操作で測定することに規定している。今回の著者らの比較実験でも $N/20$ および $N/40$ 溶液を1部の試料に用いた。そこで著者らは Moore らが基礎実験の際に完全酸化の反応条件を定めるため目安として用いた glycocoll を使用し, 上記のような低濃度の場合

の酸化率を比較実験した。TABLE IX に示すとおり, その酸化率は溶液の場合, 現行法 77~79%, 改良法 78~80% であり, $N/40$ 溶液では前者 63% 前後, 後者 64~69% であって, 改良法の方がやや酸化率は高いが共に完全酸化ではなかった。

IV 考 察

1. $K_2Cr_2O_7 \cdot COD$ 測定法は $KMnO_4$ 法に比べ酸化率がきわめて高く, 精度のよい方法であるが, 一般に無機容量法に比べればやや精度の劣るのは試料の性質上やむを得ない。とくに濁度が高く懸濁物の多い試料ではこの傾向の強くなるのは当然と考えられる。Moore らの報告¹⁾でも有機染料廃水について 100 回の繰り返し測定で最大値と最小値の差が平均測定値の 9.6% (変異係数 1.3), 精油所廃水では 29 回の測定で同じく 5.6% (変異係数 1.3) であると述べているが, 著者らの実際試料

TABLE IX COD Values for Glycocoll Solution and per cent to their Theoretical Values

Concn. of $K_2Cr_2O_7$	Concn. of Glycocol	Theoretical	Moore	Dobbs	Method A	Method B
N/20	320 ppm	204.8 ppm	157.8 ppm 77.05 %	162.0 ppm 79.10 %	160.6 ppm 78.42 %	163.9 ppm 80.00 %
N/40	160 ppm	102.4 ppm	64.35 ppm 62.84 %	64.77 ppm 63.25 %	70.36 ppm 68.71 %	65.29 ppm 63.76 %

例における改良法と現行法の平均値の差が2%程度であることは、両者間に差がないとみなしても実用上差支えないものと考えられる。

2. A群とB群の測定値の比較

実験結果1の3)で述べたようにA群に対するB群の測定値が、純有機化合物の場合とは反対に同等かまたはやや低い値を呈するものが多くみられた。Dobbsらは、試料中に Cl^- と多量の NH_4^+ またはある種の含窒素有機物が共存した場合にMoore法を用いると、 $Cr_2O_7^{2-}$ により Cl^- が酸化されたとき Cl_2 の1部が反応してchloramineを副生し、これが再び酸化をうけ Cl_2 を生じ、その結果同一の Cl^- により繰り返し $Cr_2O_7^{2-}$ が消耗されるため、単純に Cl_2 となり気化する場合よりは多量に $Cr_2O_7^{2-}$ を消耗し補正值以上にCOD値が高くなるのであろうし、一方benzeneについても同様の現象が起き、この場合はchlorobenzeneを生じるのであろうと推論している²⁾。しかし組成不明の野外試料ではこれらの予測は極めて困難と考えられる。著者らの対象とした野外試料でも Cl^- をすべての例に含有しているの、A群では多くの例が前記のような現象を生じ、そのため Cl^- 障害を抑制したB群よりはCOD値が見掛け上高くなったものと考えられる。しかしその中でNo.9(ミルク工場排水)はその採取先からみて含窒素有機物を含有しているものと推定されるが、前記のような現象がほとんど生じなかったためと、 $HgSO_4$ が酸化触媒としての作用が顕著であったためA群値よりもB群値の方が高くなったものと考えられる。

3. $K_2Cr_2O_7$ 溶液濃度別についての検討

実験結果1の1)および2)で述べたように $K_2Cr_2O_7$ 溶液濃度においてN/8以上とN/20以下の場合とを比較して、後者の方が改良法と現行法の測定値の差が大きいことが観察された。この理由はつぎのように考えられる。すなわち実験結果2に示したようにN/20および

N/40 $K_2Cr_2O_7$ 溶液によるglycocolについての酸化率が、N/4溶液の場合に比べて著しく低いことが明らかである。したがって著者らの実際試料例でもN/20以下の $K_2Cr_2O_7$ 溶液使用の場合、酸化不十分の状態が生ずることは十分予想される。酸化力の弱いCOD測定法では再現性が悪く、バラツキが多いと言われているが⁸⁻¹¹⁾、これは不完全酸化の状態で測定するためであろう。現行法と改良法のような反応速度の異なる2つの方法において、不完全酸化の状態で測定すれば両法間に差が生じ易いのは同じような理由によると考えられる。

なお希薄試料を対象とした $K_2Cr_2O_7$ 法の詳細な検討については、別の機会に報告する予定である。

V 結 論

1. 広範囲の実際試料例について改良法と現行法により繰り返し実験を行ない、推計学的な比較検討を行なった。その結果、測定精度については改良法に欠陥はなくむしろすぐれていることがわかった。

2. $K_2Cr_2O_7$ 溶液濃度N/8以上のものを使用した場合は、改良法と現行法の測定値にほとんど差はなかった。

同じくN/20以下使用の場合は、両法間に若干の差を生じたが、これは不完全酸化に基づくもので、また改良法の方がやや高くなる傾向にあるが、これは改良法が現行法よりも酸化率が高いためと考えられる。

3. 基礎実験の場合と異なり、実際試料例では $HgSO_4$ 併用法(改良B法およびDobbs法)の方が、 Ag_2SO_4 単独使用法(改良A法およびMoore法)よりもやや低い値を示すものが多かった。

4. 以上の結果からみて現行法に代り操作時間のきわめて短い改良法を採用しても実用上差支えないことを明らかにした。

終りに本研究について終始御指導を戴いた富山県衛生研究所長久保田憲太郎博士並びに懇篤な御校閲を戴いた東邦大学医学部金子義徳教授に深謝する。また種々協力された前田左門、入部美則両氏を始め所員の方々に謝意を表する。

文 献

- 1) W. A. Moore, F. J. Ludzack, C. C. Ruchhoft: Anal. Chem., **23**, (9) 1297 (1951).
- 2) R. A. Dobbs and R. T. Williams: Anal. Chem., **35**, (8), 1064 (1963).
- 3) 中川文雄: 日衛誌, **21**, 79 (1966).
- 4) American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation: "Standard Methods for the Examination

- of Water and Wastewater," American Public Health Association, Inc., New York, p. 399 (1962).
- (5) 日本工業規格：“工場排水試験方法”，JIS K-0102-1964.
- (6) 日本工業規格：“工業用水試験方法”，JIS K-0101-1966.
- (7) 日本水道協会編：“下水試験方法”，p. 98 (1964)，日本水道協会
- 8) W. A. Moore, R. C. Kroner, C. C. Ruchhoft : Anal. Chem., **21**, (8), 953 (1949).
- 9) 富士川知子：“水質汚濁研究”，**1**, p. 1 (1961)，資源科学研究所
- 10) 田端健二，深井麟之助，大久保勝夫：水処理技術，**3**, (3), 24 (1962).
- 11) 日本薬学会編：“衛生試験法注解”，p. 456 (1956)，金原出版