

18 滴定法と溶存酸素計による BOD 試験の比較検討

Comparison between Method by Titration
and Dissolved Oxygen Meter for BOD-test

山下 哲 鈴木 寿一 横田 秀幸
市川 修三

Satoru Yamashita, Toshikazu Suzuki, Hiduyuki Yokota
and Syuzo Ichikawa

溶存酸素計によるDOの測定は、従来の滴定法であるウインクラー化ナトリウム変法¹⁾(以下「J法」とする)に比べ、分析操作の簡易なこと、妨害物質の影響の少ないとなどの利点がある。そこで、BOD試験におけるDOの測定を溶存酸素計(以下「M法」とする)とJ法で行い、比較検討した。その結果、BOD試験において、M法が実用上J法に代り得るとの結論を得た。

1. 緒 言

BOD, DO試験によるDOの測定は、滴定法で行なっているが、この方法では、DO測定に多くの時間を要するばかりではなく、検体に酸化物質等を含有している場合に前処理も必要になることから、当所では水質検査業務のなかでも大きな比重を占めている。これに対して溶存酸素計による測定は、操作の簡易なこと、妨害物質の影響が少ないとから現場測定が可能になるなどの利点がある。

本報では、河川水及び工場排水のBOD試験におけるDOはJ法とM法で行い、これを比較検討した。

2. 実験方法

5日間におけるDOの消費量が3~6 ppm

になるように、一般希釈法²⁾(JIS, K 0102, 16)により検体を希釈し、これを4個のプランジャーに分注した。このうち2個はすみやかに両法でDOを測定し(以下「DO₀」とする)、残り2個は恒温室(20°C)内に水封した状態で5日間静置後同様に測定した(以下「DO₅」とする)。なおJ法はJIS, K 0102, 24, 3による方法で行い、溶存酸素計はYSI社製57型溶存酸素計(温度塩分補正機構付、電極はクラーク型ポーラログラフセンサー)を使用した。

3. 結果及び考察

河川水10検体、工場排水23検体についてM法とJ法による測定値を表1に示した。

M法とJ法による測定値の差(M-J)についても検定を行ない表2に示した。両法によるDO値の差は、表2のとおり有意であり、河川水及び工場排水ともにM法の方が高い値となつた。しかし、5日間のDO消費量(DO₀-DO₅)は、M法とJ法とに差がみられなかつた。これは、DO測定においてM法の方が高い値となつたが、DO₀-DO₅の計算操作のためにそれが相殺されたものと考えられる。次に

表1 DO・BOD測定におけるM法とJ法の比較(ppm)

区分	項目 希积 倍数	M 法			J 法			BOD M/J	
		DO ₀	DO ₅	BOD	DO ₀	DO ₅	BOD		
河川水	1	1.25	8.5	3.5	6.3	8.2	3.5	5.9	1.06
	2	"	8.7	4.3	5.5	8.6	4.3	5.4	1.02
	3	"	8.3	4.0	5.4	8.1	4.0	5.1	1.05
	4	"	8.5	3.7	6.0	8.4	3.9	5.6	1.07
	5	2.5	7.4	1.2	16	7.4	1.2	16	1.00
	6	1.25	8.2	3.1	6.4	7.8	2.9	6.1	1.04
	7	"	8.7	3.9	6.0	8.5	4.0	5.6	1.07
	8	"	8.6	3.6	6.3	8.4	3.4	6.3	1.00
	9	"	8.8	4.9	4.9	8.6	4.8	4.8	1.03
	10	2	8.7	6.4	4.6	8.8	6.2	5.2	0.88
平均(河)			8.44	3.86	6.74	8.28	3.82	6.60	1.022
工場排水	1	40	8.9	2.7	250	8.6	2.8	230	1.07
	2	"	8.6	3.8	190	8.9	3.7	210	0.92
	3	"	8.5	4.8	150	8.9	4.7	170	0.88
	4	20	8.7	5.1	72	8.6	5.2	68	1.06
	5	16	8.6	3.9	75	8.5	4.1	70	1.07
	6	"	8.6	4.6	64	8.6	4.6	64	1.00
	7	"	8.3	3.5	77	8.3	3.6	75	1.03
	8	"	8.3	2.9	86	8.4	3.1	85	1.02
	9	"	8.7	3.5	83	8.6	3.3	85	0.98
	10	12	8.7	4.7	48	8.6	4.5	49	0.98
	11	"	8.6	5.2	41	8.7	5.1	43	0.94
	12	2	8.8	5.1	7.4	8.4	4.9	7.0	1.06
	13	"	8.8	5.1	7.4	8.2	4.7	7.0	1.06
	14	"	8.6	4.9	7.4	8.1	4.9	6.4	1.16
	15	"	8.6	5.4	6.4	8.1	4.8	6.6	0.97
	16	"	8.7	4.6	8.2	8.1	4.6	7.0	1.17
	17	"	8.8	5.1	7.4	8.4	4.9	7.0	1.06
	18	1.25	8.7	3.6	6.0	8.7	3.8	6.1	1.04
	19	"	8.9	5.5	4.3	9.0	5.3	4.6	0.92
	20	"	8.9	4.8	5.1	8.9	4.5	5.5	0.93
	21	5	8.8	5.8	15	8.8	5.7	16	0.97
	22	"	9.4	5.8	18	8.8	5.6	16	1.13
	23	"	9.2	5.7	18	8.8	5.6	16	1.09
平均(工)			8.72	4.61	54	8.56	4.52	55	1.022
総 平 均			8.63	4.38	40	8.47	4.30	40	1.022

M法及びJ法によるDO値をそれぞれx, yとし、この相関を求めるとき、図1, 図2のとおり河川水、工場排水ともに高い相関を示した。

BOD値のM法及びJ法の比率(M/J)を求めて、 $M/J = 1$ になるかどうか算定した結果、表3のとおり、両検体とも比率がほぼ1に近い値であった。又比率のバラツキ(CV%)も5.5~7.6%と比較的小さい値を示した。次にM法及びJ法によるBOD値をそれぞれx, yとし、この相関を求めたところ、図3, 図4のとおり河川水、工場排水ともに高い相関を示し、回帰式でも $y = x$ に近似している。以上のことは、³⁾安藤らの報告した結果とほぼ一致している。

4. 結 語

BOD試験において、M法によるDO測定は、河川水、工場排水ともJ法に比べ若干高い値を示したが、5日間のDO消費より計算されるBOD値は、ほぼ一致した。のことより、BOD試験に溶存酸素計を使用することが可能であることがわかった。

5. 文 献

- 1) 田原正邦編：工場排水試験法、73(1974)，日本規格協会
- 2) 田原正邦編：工場排水試験法、33(1974)，日本規格協会
- 3) 安藤 良，加藤豊雅他：名古屋市公害研究所報、第9号(1979)

表2 M法とJ法間のDO値及びDO値間($DO_0 - DO_5$)の対応ある平均値の差の検定

検 体	項 目	個 数 (N)	$M - J$		$t = \frac{\bar{d}}{\sqrt{V\bar{d}/N}}$	\bar{d} = 平均値 $\sqrt{V\bar{d}}$ = 標準偏差 ※ = 危険率 5 %
			\bar{d}	$\sqrt{V\bar{d}}$		
河 川 水	DO	20	0.10	0.149	2.98※	
	$DO_0 - DO_5$	10	0.12	0.187	2.02	
工 場 排 水	DO	46	0.13	0.249	3.54※	
	$DO_0 - DO_5$	23	0.07	0.293	1.15	

表3 BOD値の二法の比(M/J)の母平均($\mu o = 1$)の検定とCV%($\sqrt{V}/\bar{x} \times 100$)

検 体	N	\bar{X}	\sqrt{V}	t	CV (%)	\bar{X} = 平均値 \sqrt{V} = 標準偏差
河 川 水	10	1.022	0.056	1.24	5.5	
工 場 排 水	23	1.022	0.078	1.35	7.6	

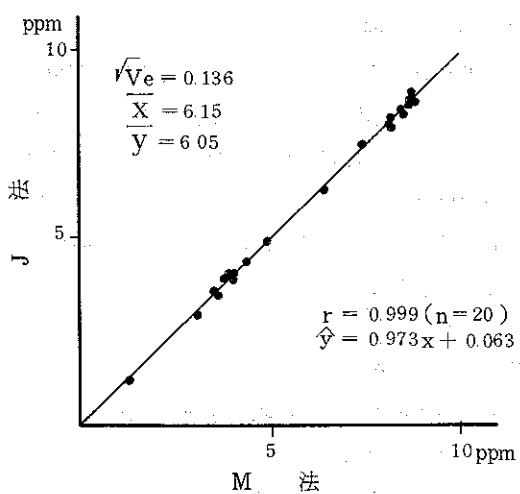


図1 M法とJ法の相関(河川水)

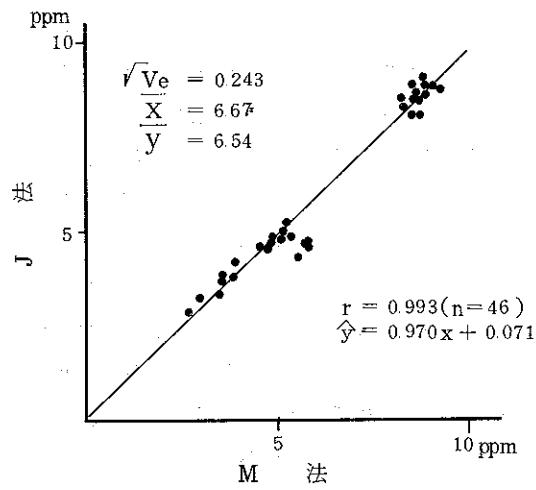


図2 M法とJ法の相関(工場排水)

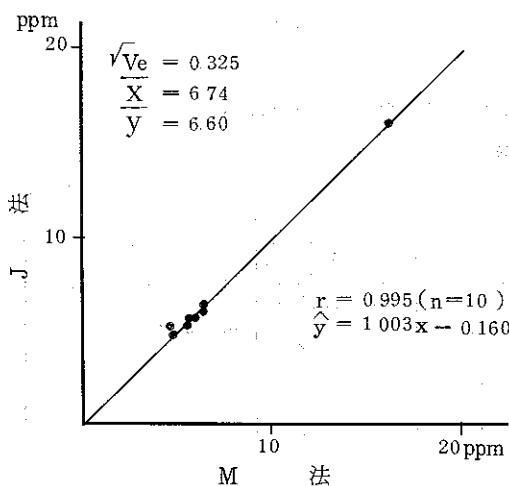


図3 BOD測定におけるM法と
J法の相関(河川水)

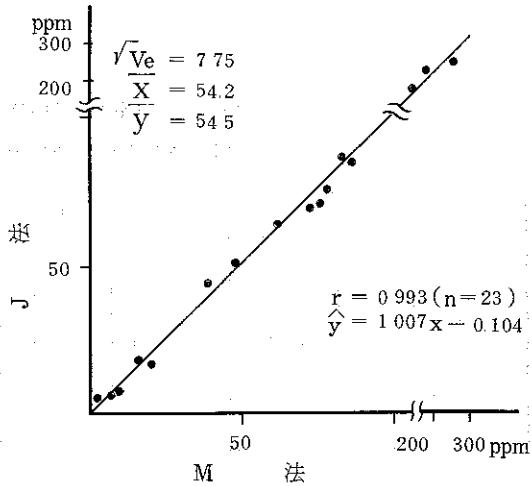


図4 BOD測定におけるM法と
J法の相関(工場排水)