速 報

フローインジェクション分析法に基づく
化学的酸素要求量測定装置

伊 永 隆 史*

(1979 年 10 月 16 日受理)

化学的酸素要求量 (COD) は、水質汚濁の指標として重要な項目であり、一般に JIS K 0102 工場排水試験方法の 100°C における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量として測定されている¹⁾。一方、昭和 53 年 6 月に水質汚濁防止法及び瀬戸内海環境保全特別措置法の一部改正が行われ、日平均排水量 50 m³ 以上の特定施設を有する事業場で指定水域内にあるものについては、排水水に対して COD の総量規制を導入することとなった。次いで、昭和 54 年 5 月に環境庁告示第 20 号が公示され、上記事業場のうち、日平均排水量 400 m³ 以上のものについては、一部の例外を除き、COD 自動測定装置の設置が義務付けられた。しかし、市販の COD 自動測定装置はいずれも、その測定原理が JIS K 0102 に準じているため、1 試料の測定に約 60 分を要し、連続測定の目的に十分かっているとはいえない。

Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for measuring COD based on flow injection-spectrophotometric analysis

このため、COD の迅速、連続測定を目的として、Růžička らによって創案されたフローインジェクション分析法²⁾の原理に基づいて、Fig. 1 に示すような構成で COD 測定装置を作製した。操作は硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液を協和精密製 KHU-52 型プラン

ジャー式ポンプにより、テフロン細管内に連続的に流しておき、途中のサンプルインジェクターからマイクロシリンジで試料を注入する。テフロン細管中で両者を反応させると同時に、反応物質の輸送を行い、容量 18 μl の石英製フローセル (光路長 10 mm) を備えた島津製 UV-100-01 型分光光度計で検出する。波長 525 nm における吸光度変化を日立製 056 型記録計で連続記録し、ピークから測定を行う。なお、本報で測定できる COD は、JIS に示された通常いわれている COD とは異なるので、見掛けの COD と呼ぶことにする。

検出試薬溶液として、3.3% 硫酸に溶解した 2.7×10^{-4} M 過マンガン酸カリウム溶液を 1.9 ml min^{-1} の流速で、管内径 0.5 mm、管長 10 m のテフロン細管に通液し、種々の濃度のシュウ酸ナトリウム溶液 20 μl をマイクロシリンジで注入した場合の結果を Fig. 2 に示す。525 nm における過マンガン酸カリウム溶液の吸光度減少を測定しているため、検量線の直線性にはやや欠けるが、JIS 法 COD として、 $(21 \sim 170) \text{ mg l}^{-1}$ の

Fig. 2 Flow injection results for (1) 0 mg, (2) 21 mg, (3) 43 mg, (4) 86 mg, (5) 130 mg and (6) 170 mg-COD l⁻¹ of sodium oxalate solutions

I: Injection; R. T.: Residence time; Absorbances at 525 nm were measured in a quartz flow cell of 10-mm light path.

* 岡山大学工学部：岡山県岡山市津島中 3-1-1

シュウ酸ナトリウム溶液が標準偏差約 1% で再現性良く測定できることが分かった。又、Fig. 2 ではピークが終了してから試料の注入を行ったが、 1.9 ml min^{-1} の流速の場合、注入間隔を 30 秒程度にすれば、1 時間当たり 120 検体の測定が可能である。

河川水には、一般に 10 mg l^{-1} 程度の塩化物イオンが存在し、本法の妨害となることが予想されたが、検出試薬溶液中に 0.1% 程度の硝酸銀を添加すれば、塩化物イオンの影響は無視できることが分かった。

実試料の測定例として、本法を写真現像廃液を含む廃水に適用したところ、シュウ酸ナトリウムを標準とする見掛けの COD として 110 mg l^{-1} の結果を得た。なお、この廃水の JIS 法による COD 測定値は 130 mg l^{-1} であった。

以上述べたように、フローインジェクション分析法によって COD を迅速かつ連続的に測定できる可能性が示唆されたので、河川水などの環境試料への応用を目的として更に検討を進める予定である。

終わりに、ご指導を賜りました岡山大学 桐栄恭二教授、高橋照男教授、森分俊夫教授に感謝する。なお、本研究は文部省科学研究費補助金によって行われたものである。

文 献

- 1) JIS K 0102 (1974).
- 2) J. Růžička, E. H. Hansen : *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).

☆

Apparatus for measuring chemical oxygen demand based on flow injection analysis. Takashi KORENAGA (School of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi, Okayama)

A simple apparatus was developed for the rapid and continuous determination of chemical oxygen demand (COD) in environmental water samples based on the principle of flow injection-spectrophotometric analysis. A solution of $2.7 \times 10^{-4} \text{ M}$ potassium permanganate in 3.3% sulfuric acid was pumped with a reciprocating pump into the manifold to which $20 \mu\text{l}$ of sample (i.e. sodium oxalate solution) was also introduced by manual injection. After reaction, the mixture went through a quartz flow cell (10 mm light path, $18 \mu\text{l}$ volume) placed in a spectrophotometer operated at a wavelength of 525 nm. The manifold was made entirely of polytetrafluoroethylene tubing (0.5 mm inner diameter, 10 m length). The signal from the spectrophotometer was continuously recorded. When a pumping rate was chosen to be 1.9 ml min^{-1} , a residence time was 1 min. A sampling rate of 120 samples per hour was achieved and the apparent COD at a concentration range of (21~170) mg COD l^{-1} was measured reproducibly. Chloride at 10 mg l^{-1} level was suppressed by adding 0.1% silver nitrate in the flow injection system.

(Received Oct. 16, 1979)

Keywords

Apparatus
Chemical oxygen demand
Environmental sample
Flow injection analysis
Spectrophotometry