JIS COD_{Mn} 測定方法の効率化・環境負荷低減技術

石井 誠 治* 浦野 紘 平*

Remarkable Improvement of JIS COD_{Mn} by an Effective Colorimetric Method

Seiji ISHII* and Kohei URANO*

* Laboratory of Safety and Environmental Engineering, Yokohama National University, 79-5, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501 Japan

Abstract

The COD is a principal water quality index to manage water environment in Japan. However, much labor and large amounts of hazardous reagents are needed to measure by the conventional method in Japan Industrial Standard (JIS). In this study, we developed an improving method of JIS COD_{Mn} by colorimetry. This method was much easy procedure and could reduce amounts of the hazardous reagents and energy consumption to one twentieth of the conventional method.

Five ml of sample water and 0.50ml of 5.0mmol·l⁻¹ KMnO₄ were put into a test tube contained sulfuric acid and silver nitrate. It was heated at 100°C for 30 minutes with block heater. Since it was found that formed Mn²⁺ from MnO₄⁻ was reacted with residual MnO₄⁻ to MnO₂ in the ratio of 3 : 2, we determined the residual concentration of MnO₄⁻ from absorbance at 525nm after filtration of MnO₂, and calculated the COD_{Mn}.

It was confirmed that COD_{Mn} values by this developed method for 60 various water samples were equal to the values by the JIS method with r=0.998. The scatter of data and the measurable concentration range of this method were nearly equal to them of the JIS method.

Key words : COD_{Mn}, JIS method, colorimetric method, water quality

1. 緒 言

COD (化学的酸素消費量) は水中の酸素消費汚濁物質量を表す指標として、様々な水質の管理にきわめて広く用いられている。COD は、水中の汚染物質を特定条件下で酸化剤と反応させ、酸化分解時に消費する酸素量から水中で酸素を消費する汚染物質の量を求めるものであり、わが国では酸化剤として過マンガン酸カリウムが用いられている。しかし、その測定では、高価で有害な硝酸銀および有害な硫酸や過マンガン酸カリウムを多量に使用し、測定操作も煩雑であり、環境負荷や必要経費が大きくなっている。

一方、過マンガン酸カリウムによる COD_{Mn} 測定では有機物の酸化分解が完全には進まないため、測定値は JIS K0102 17.¹⁾ (以下 JIS と記す) で決められた反応条件を変えると異なる意味の値になってしまう。したがって、多くの水試料で JIS 法と同じ値を得るためには、酸化反応条件である溶液組成および温度や時間などを JIS 法と等しくした方法でなければならない。

COD_{Mn} 測定の省力化にはフローアナライザーで自動化する方法があり、JIS K0806²⁾にも定められているが、

機器が高価で維持・管理が面倒であり^{3,4)}、多量の有害試薬を使用し、有害廃液を大量に生じる点が問題である。この他に滴定を電量滴定で行う機器もあるが、高価なわりにあまり効率化されない。また、これまでの COD_{Mn} の簡易測定方法には反応時間を短くした方法、紫外吸光度で代用する方法、チューブ入り試薬を用いて常温で反応させるパックドテスト法などがあるが、これらの方法はいずれも JIS 法と反応条件や測定原理が異なるため、限定された水試料について、JIS 法との相関をとって概略値を求めることしかできない。

そこで、本研究では試料量と使用試薬量を20分の1に減らし、JIS 法とほぼ同じ条件で反応させた後、滴定操作の代わりに過マンガン酸イオンの吸光度を測定することにより、操作を大幅に効率化し、試薬や有害廃液の量を20分の1に減らす COD_{Mn} 測定法 (以下吸光度法と略す) を開発し、多くの水試料でその実用性を明らかにした。

2. 実 験

2.1 試 薬

本研究では試薬類は全て特級あるいは1級試薬を用いた。また、COD_{Mn} 測定に用いる各種の溶液は JIS¹⁾に従っ

* 横浜国立大学工学部物質工学科 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-5

て以下のように調製した。

純水には、水道水をイオン交換樹脂に通して脱塩し、さらに精製した活性炭カラムに通した水を用いた。硫酸(1+2)は、純水200mlをビーカーにとり、これをかき混ぜながら特級硫酸100mlを徐々に加えた。200g・l⁻¹硝酸銀溶液は、一級硝酸銀20gを純水に溶かして100mlとした。12.5mmol・l⁻¹シュウ酸ナトリウム溶液は、特級シュウ酸ナトリウム1.68gを純水に溶かして1lとした。5.0mmol・l⁻¹過マンガン酸カリウム溶液は、特級過マンガン酸カリウム0.8gを純水で1,050~1,100mlに溶かし、これを1~2時間静かに煮沸した後、一晚放置した。上澄み液をガラス汙過器を用いて汙過し、汙液は褐色ガラス瓶に入れて室温で保存した。この溶液はJIS¹⁾の方法で正確にファクターを求めてから使用した。

また、JIS法との比較用標準溶液として用いたグルコース、酢酸、酒石酸、クエン酸、グルタミン酸、グリセリン、フェノール、p-クレゾールの水溶液は、一級あるいは特級の試薬を純水に溶解し、数段階に希釈して調製した。

2.2 方法

本研究では、JISの操作手順を基本にして反応条件を変えず、容器を11mlネジ口試験管にして液量をすべて20分の1にすること、沸騰水浴をブロックヒーターに変えること、滴定を吸光度測定に変えることで効率的で環境負荷が少ない測定方法を開発した。

なお、JIS法での測定はJIS¹⁾に従って行った。

2.2.1 ブロックヒーター加熱とJIS湯煎器加熱との比較

滴定を吸光度測定に変えることによってサンプル量を10ml程度にできるので、多くの試料をわずかなスペースで加熱することが可能になる。そこで、JIS法の20分の1液量の試料を11mlネジ口試験管に入れ、100℃にセットしたブロックヒーターによってJIS法での湯煎器による沸騰水浴と同じ加熱状態が再現できるか否かを検討した。

JIS法の湯煎器には東洋製作所製の4連式ウォーターバスWB-14Sを用い、300ml三角フラスコに純水と各試薬溶液を入れた検水の温度変化を測定した。

吸光度法のブロックヒーターには、Fig. 1に示すようなHach製(セントラル科学)の16本立てのブロックヒーターを用い、外径16(内径約11.7)×長さ100×口内径9mmで容量11mlのキャップ付きネジ口試験管に純水と各試薬溶液をJIS法の20分の1量ずつ入れた検水(ブランク水)の温度変化を測定した。すなわち、それぞれの

Fig. 1 Block heater for 16 tubes

検水の中央に位置するように熱電対を差し込み、加熱を開始してから終了して取り出した10分後までの温度変化を測定した。この際、JIS湯煎器加熱では30分間加熱後にシュウ酸ナトリウム溶液10mlを添加した。また、吸光度法ブロックヒーター加熱では反応を停止するために、水道水を入れた容器にネジ口試験管を浸して冷却した。

2.2.2 過マンガン酸イオンの吸光度測定波長の決定とブランク試験

過マンガン酸イオン濃度を求める測定波長を決定するため、日本分光製分光光度計 UVIDEC-430A を用いて0.40mmol・l⁻¹過マンガン酸カリウム溶液の300nm~900nmでの吸光スペクトルを測定した。

また、後に述べるように吸光度法によるCOD_{Mn}の測定では、吸光度の測定前に汙過を行う必要があるため、上記と同じブランク水の汉過による吸光度変化を調べた。すなわち、直径25mm、保留粒子径0.4μmのアドバンテック製ガラス繊維汉紙GB140をザルトリウス製のフィルターホルダーに装着し、10mlガラスシリンジで加熱後のサンプル全量を採取して汉過し、汉液の吸光度を測定した。

2.2.3 サンプル加熱による懸濁物生成反応の解析

COD_{Mn}測定において加熱後に懸濁物が生じることが分かったので、この懸濁物の生成反応を解析するため、有機物を含まない硫酸マンガン溶液に硫酸(1+2)と200g・l⁻¹硝酸銀溶液、5.0mmol・l⁻¹過マンガン酸カリウム溶液を添加して加熱後にガラス繊維汉紙で汉過し、汉液の吸光度がどのように変化するか、また他の金属塩溶液でも懸濁物が生じるか否かを検討した。

硫酸マンガン溶液では0.05~0.50mmol・l⁻¹まで0.05刻みの10濃度で試験した。他の金属塩には1価のカリウム、ナトリウム、2価の亜鉛、鉄、3価の鉄、アルミニウムの硫酸塩を選定し、添加後の濃度が0.40mmol・l⁻¹の過マンガン酸イオンにそれぞれ当量になる0.40, 0.20, 0.13mmol・l⁻¹とその0.5倍、1.5倍濃度について試験した。

2.2.4 試薬類の保存性

吸光度法では使用する試薬類をネジ口試験管にあらかじめ入れておけば、測定時の試薬類の準備をせずに試料水を添加するだけで多数のサンプルを一度に測定できるので、試薬の保存性を確認した。

硫酸(1+2)、200g・l⁻¹硝酸銀溶液、5.0mmol・l⁻¹過マンガン酸カリウム溶液をJIS法と同じ割合で2種類あるいは3種類混合してそれぞれ2本のネジ口試験管に入れ、暗所で室温または冷蔵庫に保存し、1日後、1週間後、100日後の濃度を測定し、各混合試薬の安定性を確認した。

また、反応性の高い5.0mmol・l⁻¹過マンガン酸カリウム溶液を100mlの2本の褐色ネジ口びんに入れ、室温および冷蔵庫で保存し、安定性を確認した。

2.2.5 各種有機化合物水溶液および実試料でのJIS法との測定値の比較

まず、8種類の有機化合物水溶液について、本研究で開発した吸光度法とJIS法によって、それぞれ4回測定し、算術平均値を求めた。なお、吸光度法では高価で有害な硝酸銀を削減できるか否かを検討するため、添加する硝酸銀溶液濃度を200g・l⁻¹から40g・l⁻¹にした場合に

についても測定を行った。

次に、実試料として、河川水、湖沼水、横浜国立大学内の池水、横浜国立大学実験系排水、同処理水、生活雑排水、下水一次沈澱水、同最終処理水、産廃埋立地浸出水、汚泥埋立地浸出水、自動車工場排水、同処理水の計60試料について、吸光度法とJIS法によって、それぞれ2～4回測定し、それぞれ算術平均値を求めた。なお、個人差も考慮するため、これらの試料の測定は2人で行った。なお、各人の測定数は37試料と23試料であった。

また、吸光度法とJIS法の同一試料測定時のばらつきを求めるため、3試料について9回の測定を行った。

3. 結果と考察

3.1 ブロックヒーター加熱とJIS湯煎器加熱との比較

ブロックヒーターと湯煎器で加熱した検水の温度変化をFig. 2に示す。90℃以上になる時間はブロックヒーターで約5.5分、湯煎器で約5分で30秒、すなわち全加熱時間30分の1.7%程度しか差がなかった。また、水の最高到達温度は両者とも約95℃でほぼ等しかった。加熱後の冷却については、試験管を水道水につけてからわずか1分で35℃以下に低下した。

一般的な化学反応では、温度が10℃低下すると反応速度が2分の1から3分の1に低下するので、水中汚染物質の酸化反応速度は95℃に比べて35℃では60分の1から700分の1程度にまで低下し、冷却後の反応は測定に影響しないと推定された。したがって、吸光度法ではブロックヒーターにより30分間加熱し、その後すぐにサンプルを水で冷却することにした。

ここで、今回用いた2つの加熱装置について使用電力量と装置占有面積の比較を行ったところ、最大消費電力は湯煎器が1.2kW、ブロックヒーターが0.22kWで、ブロックヒーターの方が湯煎器の5分の1以下、一サンプルあたりでは20分の1以下の省電力となった。また、装置の占有面積は湯煎器が約1400cm²、ブロックヒーターが約400cm²で、ブロックヒーターの方が湯煎器より3分の1以下、一サンプルあたりでは25分の1以下の省スペースとなった。

したがって、ブロックヒーターを用いることにより、試料水量、有害な廃液量ともに20分の1となり、さらに

エネルギー消費も20分の1以下になり、環境負荷が大幅に低減でき、スペースも25分の1にできることがわかった。

3.2 過マンガン酸イオンの吸光度測定波長の決定とブランク試験

0.40mmol・l⁻¹の過マンガン酸カリウム溶液の吸光スペクトルをFig. 3に示す。525nmと543nmに大きな2つのピークがあり、最大吸収波長は525nmで、その波長での吸光度は0.987であった。これは化学便覧⁵⁾のモル吸光係数logε=2.39から算出した理論値0.98±0.01と一致した。この値は測定機器によって1%程度の差はあるが、ほとんど変わらない値である。通常、吸光度が0.1～0.8程度で吸光度と濃度との関係は正確に一次比例となるが、過マンガン酸カリウム溶液でも波長525nmでこの条件をほぼ満たすことが確認されたので、測定波長を525nmと決定した。

次に0.40mmol・l⁻¹ (f=0.94)の過マンガン酸カリウムを含むブランク水の加熱および汙過を行って吸光度A_Bを測定した結果、加熱および汉過前の初期吸光度が0.93であったものが、8検体の測定で0.88±0.02となった。すなわち、今回の測定条件でのブランク水中の微量有機物の反応等によると思われる吸光度の減少は約0.05であり、再現性も良好であった。したがって、本研究では、まず、ブランク吸光度を測定して、これを汚染物質がない場合の吸光度A_Bとし、そこからの減少分を試料水によるCOD_{Mn}として算出することとした。

3.3 サンプル加熱による懸濁物生成反応の解析

酸性での過マンガン酸イオンの汚濁物質による還元反応は(1)式で表されるとされている⁶⁾。

しかし、実際に試料水を加熱すると懸濁物が生じ、汉過しない場合の525nmでの吸光度は初期の吸光度より大きな値となった。反応後の液を汉過したガラス繊維汉紙上をみると、二酸化マンガンを思われる黒い沈殿が捕集された。そこで、過マンガン酸イオンに硫酸マンガンを加え、2価のマンガニオン濃度による吸光度減少量ΔA₅₂₅の変化を調べた結果をFig. 4に示す。2価のマンガニオン濃度と吸光度減少量ΔA₅₂₅との関係は明確な直線関係になった。ここで、2価のマンガニオン濃度とΔA₅₂₅より求めた過マンガン酸イオンの減少量との比

Fig. 2 Changes of sample temperature with block heater and boiling water bath

Fig. 3 Absorbance spectrum of MnO₄⁻ solution with 10mm cell

Fig. 4 Decrease of MnO_4^- by mixing with Mn^{2+}

をとったところ、2価のマンガンイオン濃度によらずほぼ一定であり、 $[\Delta\text{MnO}_4^-]/[\text{Mn}^{2+}] = 2/3$ となった。したがって、(2)式のように2価のマンガンイオンが残存する過マンガン酸イオンと3:2で反応して二酸化マンガンを生成し⁶⁾、生成した二酸化マンガンは濃度によらず全て保留粒子径 $0.4\mu\text{m}$ のガラス繊維濾紙で捕集されることが確認された。

(1)式と(2)式より、酸性溶液中では過マンガン酸イオンは汚濁物質を酸化し、自らは還元されて、全体として(3)式のように二酸化マンガンを生成している。

したがって、(2)式の反応から考えると、吸光度法では $0.40\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 過マンガン酸カリウム溶液の正確な吸光度 A_0 に対し、ブランクでの吸光度 A_B と試料水の加熱汚過後の吸光度 A との差に5分の3を乗じれば、汚濁物質による過マンガン酸イオンの消費量が求められる。また、吸光度法で用いる過マンガン酸イオン量はJIS法と同じく COD_{Mn} として $20.0\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 分に相当するので、吸光度法での COD_{Mn} は(4)式で与えられることになる。

$$\begin{aligned} \text{COD}_{\text{Mn}} &= 20.0 \times \frac{A_B - A}{A_0} \times \frac{3}{5} \times \text{希釈倍率} \\ &= 12.0 \times \frac{A_B - A}{A_0} \times \text{希釈倍率} \end{aligned} \quad (4)$$

なお、JIS法に従って沸騰水浴で30分間加熱後、反応停止剤である $12.5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ シュウ酸ナトリウム溶液を 10m 加えたところ、過マンガン酸イオンの赤紫色とともに懸濁物は消失した。このことから(5)式と(6)式によって、余っていた過マンガン酸イオンおよび二酸化マンガンを反応し⁶⁾、懸濁物が消失することが確認された。また、過剰のシュウ酸イオンは滴定液中の過マンガン酸イオンと(5)式によって反応している。

さらに、過マンガン酸イオンは2価のマンガンイオンと反応して懸濁物を生成することが分かったので、+1～+3価までの6種類の金属硫酸塩水溶液について

Table 1 Changes in absorbance of filtrate of metal sulfate solution after heating the solution for COD_{Mn} measurement

Metal ion	Concentration ($\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$)	Initial A_{525}	A_{525} of filtrate after heating	ΔA_{525}
K^+	0.19, 0.38, 0.57	0.91	0.90	0.01
Na^+	0.21, 0.41, 0.62		0.91	<0.01
Zn^{2+}	0.09, 0.19, 0.28		0.91	<0.01
Fe^{2+}	0.09		0.82	0.09
	0.19		0.72	0.19
	0.28		0.64	0.27
Fe^{3+}	0.064, 0.13, 0.19		0.91	<0.01
Al^{3+}	0.068, 0.14, 0.20		0.91	<0.01

COD_{Mn} 測定と同じ条件で加熱、汚過した際に何らかの反応によって吸光度の減少があるか否かを調べた結果をTable 1に示す。これらの結果より、2価のマンガンイオン以外に2価の鉄イオンでは吸光度が減少したが、それ以外のイオンでは吸光度は減少せず、懸濁物生成反応は起こらないことが確認された。

吸光度の変化が生じた2価の鉄イオンは(7)式のように反応して、 COD_{Mn} 値として測定されると考えられる。

実際に吸光度減少量の測定結果とこの(7)式での吸光度減少量とを比較したところ、理論的吸光度減少は濃度の低い方から順に0.08, 0.15, 0.23であるのに対して、実際の吸光度減少は0.09, 0.19, 0.27と誤差範囲で一致し、(7)式の反応が起こっていることが確認された。

3.4 試薬の保存性と吸光度法の測定手順

試薬の保存試験を行った結果、過マンガン酸カリウムは酸性下では自己分解して⁶⁾1日後に約5割減少し、硝酸銀溶液との混合液でも1週間以内に約2割減少した。したがって、事前に過マンガン酸カリウムと他の試薬を混合しておくことはできないことが分かった。一方、硫酸と硝酸銀溶液を混合すると硫酸銀の沈殿が生じるが、 COD_{Mn} 測定に影響せず、また、この溶液は常温で100日間保存しても変化しなかったため、この2種類の試薬をあらかじめネジ口試験管に入れておくことにより、測定時の操作段階が削減できると考えられた。

次に $5.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 過マンガン酸カリウム溶液の保存性を確認した結果、保存温度によらず、ファクターが約100日間で1%しか変化せず、長期保存可能であった。

以上の結果をふまえ、開発した吸光度法の操作手順をFig. 5に示す。

- (1) キャップ付き試験管に硝酸銀溶液 0.25m と硫酸(1+2) 0.50m を入れておく。
- (2) COD_{Mn} 値が約7～ $11\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ になるように希釈した試料水をよく混合した後、 5.0m 採取し、その中に加える。 COD_{Mn} 値が $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 以下の試料水は希釈せずに用いる。
- (3) これに $5.0\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 過マンガン酸カリウム溶液をマイクロピペットにより正確に 0.50m 加えて振り混ぜ、直ちに 100°C に設定したブロックヒーターに入れる。
- (4) 30分後に取り出し、水浴で冷却する。数分間冷却後、先端にGB140を付けた注射筒にサンプルを入れ、直ちに汚過し、 10mm セルを用いて波長 525nm での汚液の

Fig. 5 The developed procedure of COD_{Mn} by colorimetric method

吸光度を測定する。

また、ブランクについても測定し、ブランク値が理論吸光度に比べて、0.03以上低くなっているかを確認する。なお、0.03以上低くなっているようであれば、使用している純水や容器が汚染していること、あるいは5.0 mmol·l⁻¹過マンガン酸カリウム溶液が変化していることが考えられるので、これらを改善する必要がある。

(5) 測定した吸光度から次式を用いて COD_{Mn} を算出する。

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = 12.0 \times \frac{A_B - A}{A_0} \times \text{希釈倍率}$$

この方法の定量範囲は、 A_0 を 0.987、 A_B を 0.937 とし、上限値は試料の吸光度 A が 0.05 以上となる濃度、下限値は A_B からの吸光度減少 ($A_B - A$) が 0.05 以上となる濃度とした場合、JIS 法とほぼ同じ 0.6~10.8 mg·l⁻¹ の範囲となる。

適切な希釈測定範囲は JIS 法と同様に COD_{Mn} 値が 7.0~11.0 mg·l⁻¹ の範囲であり、 A_0 を 0.987 とした場合、ブランクと試料の吸光度差が 0.576~0.904 の範囲である。

また、本研究では、以下の解析は(4)式の A_0 に 0.987 を代入した(8)式を用いた。

$$\text{COD}_{\text{Mn}} = 12.2 \times (A_B - A) \times \text{希釈倍率} \quad (8)$$

なお、実際の測定では、一度に25本の試験管を加熱できるブロックヒーターが市販されており、サンプル加熱間隔を5分ずつずらして5本ずつ測定すると吸光度測定の時間も含めて2時間弱で25検体が測定可能である。

3.5 各種有機化合物水溶液と実試料での JIS 法との比較

まず、COD_{Mn} 測定の標準として使用されているシュウ酸ナトリウム水溶液の濃度を5段階に変えて測定を行い、吸光度減少量から(8)式により COD_{Mn} 値を算出した結果を Fig. 6 に示す。(8)式から算出した COD_{Mn} 値とシュウ酸ナトリウムが過マンガン酸カリウムと100%反応すると考えて算出した理論 COD 値とはほぼ一致し、(8)式の正当性が実証された。

次に、8種類の有機化合物水溶液について、硝酸銀の濃度を変えて測定した吸光度法での測定結果と JIS 法

Fig. 6 Comparison of measured COD_{Mn} by colorimetric method and theoretical COD of sodium oxalate solution

での測定結果を Fig. 7 に示す。添加硝酸銀濃度が JIS 法と同じ場合には、物質によらず、両方法の値はほぼ一致し、その差は10%以下であった。しかし、吸光度法で添加硝酸銀濃度を 40 g·l⁻¹ に減らした場合には、酢酸とグルタミン酸の2物質で、吸光度法での値が JIS 法での値より大幅に低くなった。使用した化合物のうち、酢酸とグルタミン酸は JIS 法での COD_{Mn} 値が理論酸素消費量の10%未満であることが報告されており^{1,4)}、非常に酸化しにくい物質であるのに対して、他の6物質は50%以上である。また、硫酸銀や硝酸銀は過マンガン酸イオンによる有機物の酸化分解反応を促進するという報告がある^{7,8)}。したがって、酢酸やグルタミン酸は酸化しにくいため硝酸銀の添加量を減らすと COD_{Mn} 値が小さくなったと考えられた。工場排水などの実際の水試料中には反応性の異なる多種多様な汚染物質が含まれていると考えられるので、吸光度法で添加する硝酸銀水溶液の濃度は JIS 法と同じ 200 g·l⁻¹ にすることとした。

次に、実際の60試料の測定結果を Fig. 8 に示す。吸光

Fig. 7 Comparison of COD_{Mn} values by colorimetric method and JIS method for standard solutions of organic compounds (glucose, acetic acid, tartaric acid, citric acid, glutamic acid, glycerol, phenol, p-cresol)

Fig. 8 Comparison of COD_{Mn} values by colorimetric method and JIS method with various 60 water samples

度法と JIS 法で求めた COD_{Mn} 値を完全に一致する $y=x$ としたときの相関係数 r は 0.998 となり、 COD_{Mn} 値が $1 \sim 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 以上の非常に広い濃度の試料水で吸光度法と JIS 法での測定値は完全に一致することが実証できた。また、今回測定した試料水が汚染物質の質が大きく異なる試料水であることから、幅広い実際の水試料に吸光度法が適用できることが実証できた。

なお、過マンガン酸イオンと同じ 525 nm の吸光度に吸収を持つ赤紫色の排水や環境水はほとんどないと考えられるが、そのような試料水については吸光度法は使用できない。

次に、測定した 60 試料について、2 名の測定者で 1 試料を 2～4 回測定したときの吸光度法と JIS 法でのばらつきを Fig. 9 に示す。なお、測定回数が少ないので標準偏差等で議論できないので、同一試料測定時の平均値と最大値、最小値との差のうち大きい方の値をばらつきとして表示した。

全試料の 50% が吸光度法ではばらつき 5 % 以内、JIS

Fig. 9 Comparison of scatter in COD_{Mn} by colorimetric method and JIS method with various 55 water samples

Table 2 Scatters of COD_{Mn} by colorimetric method

Samples	Mean value	Standard deviation	(n=9) Variation coefficient
	(mg·l ⁻¹)	(mg·l ⁻¹)	(%)
Domestic wastewater	124	9.1	7.3
River water	6.94	0.16	2.4
Primary treated sewage	44.4	1.5	3.3

法ではばらつき 3.5% 以内であり、また、全試料の 90% が吸光度法ではばらつき 11% 以内、JIS 法ではばらつき 7.5% 以内であり、JIS 法の方がやや再現性が良好であった。しかし、その差は実際の測定ではほとんど問題ない程度であり、2 名の測定者による差異もほとんどなかった。

吸光度法で 3 種類の実際の試料水を 9 回ずつ測定したときの結果を Table 2 に示す。生活排水でややばらつきが大きかったが、変動係数は 2.4～7.3% で JIS 法での文献値⁹⁾と同程度であることが確認された。

なお、JIS 法の場合、今回の測定では沸騰水浴の温度管理や湯浴に一度に入れるフラスコの数を一にするように十分注意したが、これらの変化、あるいは滴定操作の熟練程度などによってばらつきが大きくなることが考えられる。一方、吸光度法の場合、温度管理が容易で、分光光度計で定量するので測定者による差が小さくなると考えられる。

4. 結 言

JIS COD_{Mn} 法と反応条件を同一にし、測定操作を大幅に効率化し、試薬量や廃液量およびエネルギー消費量およびスペースを大幅に削減できる吸光度法 COD_{Mn} 測定技術の開発を試みた結果、以下の知見が得られた。

1) 過マンガン酸カリウム溶液の最大吸収波長は 525 nm 、 $0.40 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ での正確な吸光度 A_0 は 0.987 であり、ブランクの吸光度の減少は加熱と汙過の影響をあわせて 0.05 程度であり、再現性も良好であった。

2) 酸化還元反応で生成する 2 価のマンガンイオンと過マンガン酸イオンは (1), (2) 式のように反応し、生成した二酸化マンガンは全て保留粒子径 $0.4 \mu\text{m}$ のガラス繊維汙紙で分離できることが分かった。しかし、その他の 1～3 価の非還元性の金属陽イオンではこのような反応は起こらないことが分かった。ただし、2 価の鉄イオンは酸化されて COD_{Mn} として測定された。

3) 上の結果から、 $0.40 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 過マンガン酸カリウム溶液の正確な吸光度を A_0 、ブランクでの吸光度を A_B 、試料水での吸光度を A とすると、 COD_{Mn} は (4) 式で与えられた。

4) 硝酸銀は酸化されにくい有機物の酸化反応を促進するために、JIS 法と同じ $200 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ の溶液を使用する必要があることが確認できた。

5) 幅広い 60 種類の実際の水試料での吸光度法での測定値が JIS 法と等しいとしたときの相関係数は $r=0.998$ となり、完全に一致することが実証できた。

6) JIS 法と吸光度法の測定可能範囲や測定値自身のばらつきは同程度であり、また、測定者による差異もほとんどないことが確認できた。

以上のように、従来の JIS 法より操作が容易で、かつ

環境負荷が20分の1，スペースが25分の1に低減できるCOD_{Mn}の測定方法が開発でき，実用性を確認できた。この方法を採用すればCOD_{Mn}測定の社会的負担が大幅に削減できると考えられる。

謝 辞

多くの実試料についてデータを集積してくれた本研究室学生・林久美子さんに感謝の意を表します。また，試料を提供していただいたトヨタ自動車株式会社地球環境室の村上茂雄氏，茨城県霞ヶ浦流域下水道事務所の石崎孝幸氏，神奈川県環境科学センターの伏脇裕一氏，適切なご意見をいただき，機器を提供していただいたセントラル科学株式会社の安倍英雄氏に感謝の意を表します。

(原稿受付 1998年8月19日)

(原稿受理 1998年10月27日)

参 考 文 献

- 1) 日本工業標準調査会 (1993) JIS K0102 工業排水試験方法，日本規格協会，東京。
- 2) 日本工業標準調査会 (1997) JIS K0806 化学的酸素消費量 (COD)自動計測器，日本規格協会，東京。
- 3) 大森正男，市川隆弘，小川浩 (1979) 水質自動分析計の開発とその応用，水処理技術，**20**，1135-1145。
- 4) 伊藤昌之助 (1990) 水質計器解説(2)—COD計，UV計一，工業用水，**377**(2)，23-31。
- 5) 日本化学会編 (1993) 化学便覧 基礎編II 改訂4版，608pp.，丸善，東京。
- 6) 日本薬学会編 (1990) 衛生試験法・注解，pp.1058-1066，金原出版，東京。
- 7) 石原豊，中嶋邦雄，辻井義彦 (1978) COD (酸性-Mn法) 測定法の再検討 特に銀塩について，水処理技術，**19**，329-334。
- 8) 山内陽子 (1981) 硝酸銀法によるCODの検討および試料の保存効果，用水と廃水，**23**，676-680。