

海水のCOD分析についての一考察

Chemical Oxygen Demand Analysis of Sea water

鷹野 洋, 藤田和男, 斎藤直己, 田邊英子* (水質第一科) *環境管理課
Hiroshi Takano, Kazuo Fujita, Naomi Saito, Eiko Tanabe

表1 平成18年岡山県水質分析技術検討会結果

分析機関		A	B	C	D	E	F	平均(mg/L)	標準偏差	変動率(%)
湖沼水	COD (mg/L)	7.6	7.7	7.6	7.6	7.9	7.5	7.7	0.11	1.4
	T-N (mg/L)	1.1	0.90	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.06	5.6
	T-P (mg/L)	0.34	0.36	0.34	0.35	0.35	0.34	0.35	0.01	2.7
海水	COD (mg/L)	6.4	7.6	7.9	8.1	8.3	6.5	7.5	0.75	10.1
	T-N (mg/L)	2.1	2.2	2.0	2.3	1.7	2.1	2.1	0.19	9.5
	T-P (mg/L)	0.15	0.16	0.14	0.14	0.15	0.15	0.15	0.01	5.3

2.4 使用器具

試料の攪拌には、アズワン製のマグネチックスターラーREXIM RS-1Dを使用し、回転子もアズワン製のスタンダード回転子を使用した。

CODの加熱にはPYREX製とHARIO製の2種の三角フラスコを使用した。水浴は日本規格協会の例²⁾に準じた水槽を作製し、加熱にはガスコンロ2台を使用した。

3. 結果及び考察

3.1 精度管理調査

平成18年度岡山県水質分析技術検討会結果を表1に示す。

CODの結果を見ると、湖沼水では1機関が有意に高い測定値を示し、海水は測定機関間でのばらつきが大きかった。精査した結果、塩素イオンのマスキング不良が大きな原因ではないかと推測された。

3.2 マスキング方法

精度管理だけでなく、所内の研修においても塩素イオンのマスキングには個人差が現れ、測定値に大きな影響を及ぼす場合があった。

JISに記載されている操作方法¹⁾では、17-c)-1)「試料の適量を三角フラスコ300mLにとり、水を加えて100mLとし、硫酸(1+2)10mLを加え、振り混ぜながら硝酸銀溶液(200g・L⁻¹)5mLを加える。」とあるが、海水の場合は硝酸銀粉末、または硫酸銀粉末の添加が記載されているにもかかわらず、攪拌についての記述は非常にあいまいである。岡山県水質分析技術検討会においても硝酸銀の使用を指定したが、攪拌には機械式と手動式があり、攪拌時間も様々であった。塩素イオンがCODの測定値に大きな影響を与えることはよく知られている²⁾にもかかわらず、攪拌方法等があいまいなままに記載されているため、このように様々な方法が

用いられていると思われる。

3.2.1 マスキング時間

筆者らは従来、海水試料の分析では長さ24mmの回転子を激しく回転させ、60分程度攪拌していた。そこで、模擬試料を用いて回転子の回転速度を1,500rpmに固定した後、攪拌時間が測定値に及ぼす影響を調べた。図1に結果を示すが、攪拌時間の経過と共にCOD値の減少が認められ、60分後にもまだ減少する傾向がみられた。しかし、澤田等³⁾は15分以上の攪拌を推奨していることや、測定時間短縮のため、15分間の攪拌を基本として検討を行った。

3.2.2 回転数

次に、回転子の回転速度の影響を調べた。図2に結果を示すが、15分の攪拌時間では750rpm以上で測定

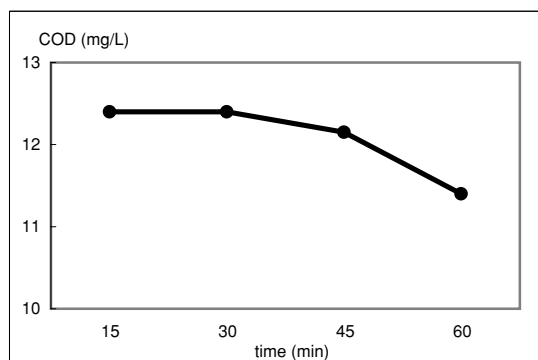


図1 攪拌時間によるCODの変化 (24mm回転子, 1,500rpm)

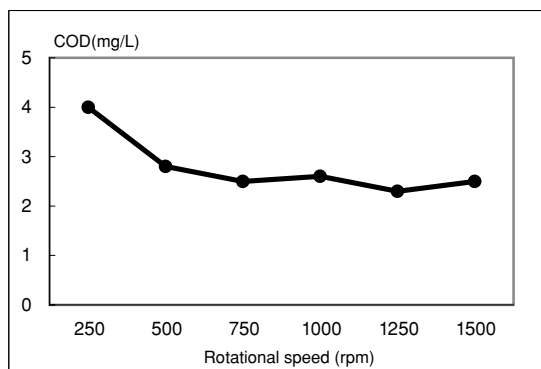


図2 回転数によるCODの変化 (24mm回転子, 15min)

値がほぼ一定になった。これより早く回転させればマスキングは十分と思われたが、早い回転数では試料が飛び散ることが多いことと、必要最小限の条件を模索するために穏やか回転数である750rpmを選択した。

3.2.3 回転子の大きさ

回転子の大きさも攪拌の程度に影響を与えると予想される。そこで、4種類の長さの異なる回転子を用いてマスキングへの影響を調べた。結果を図3に示すが、30mm以上の場合に安定した値が得られ、24mmではマスキングが不十分であった。短時間にマスキングを終了させるためには、24mmより大きな回転子を用いるか、または激しく攪拌する必要性が認められた。

3.3 30mm回転子

30mm回転子を用いた方が24mm回転子よりもマスキングが完了しやすい結果が得られたので、30mm回転子での回転速度と攪拌時間の影響を調べた。図4、図5に結果を示すが、回転速度は750rpm以上で安定となり、攪拌時間は15分以上で安定し、結果的に長さ24mm回転子の場合と同じ条件になった。この条件で模擬試料の分析を行ったところ、15分から60分の間で安定した結果が得られ、マスキングは完了していた。

3.4 容器形状

2つのメーカー製三角フラスコを用いて形状の違いによる測定値の差を調べた。マスキング条件は30mm回転子を使用し、攪拌速度は1,000rpm、攪拌時間は30分間とした。結果を表2に示すが、その差はわずかであり、測定誤差範囲内であった。通常の分析操作に影響はないと思われるが、精度管理等を行う場合はガラス器具も統一した方がより良いと思われる。

3.5 硫酸銀

JISには硫酸銀粉末を使用する方法も備考に記載されている¹⁾ので、硫酸銀を用いて硝酸銀と同様に分析を行った。分析条件はHARIO製の三角フラスコを使用し、30mm回転子、攪拌速度は1,000rpm、攪拌時間は30分間とした。硫酸銀は水溶解度が硝酸銀よりもはるかに小さく、塩素イオンとの反応に時間が必要である²⁾ため、硝酸銀の場合よりも回転速度を速くし、時間も長くした。

結果を表3に示すが、硫酸銀は硝酸銀よりも有意に低く測定され、原因としてマスキング中の光の影響が考えられた。

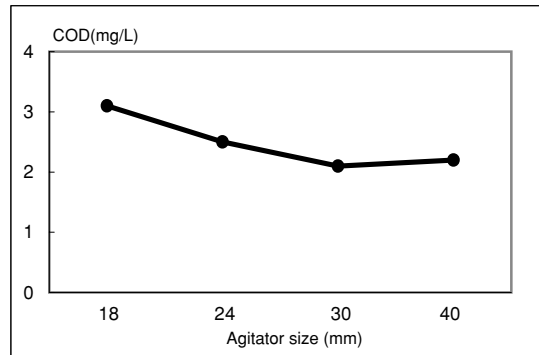


図3 回転子の大きさによるCODの変化 (750rpm, 15min)

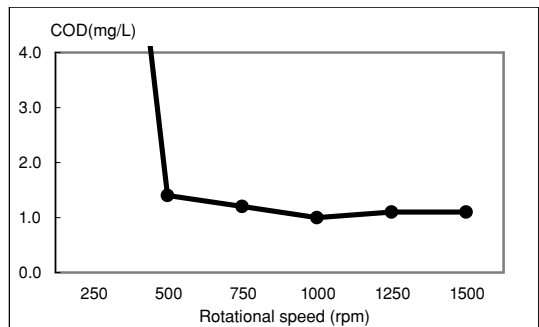


図4 回転数によるCODの変化 (30mm回転子, 10min)

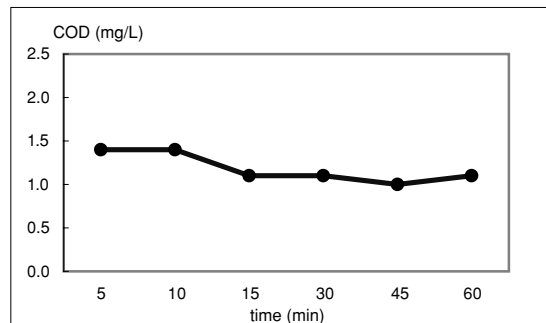


図5 攪拌時間によるCODの変化 (30mm回転子, 750rpm)

表2 容器メーカーによるCODの変化 (30mm回転子, 1,000rpm, 30min)

	PYREX	HARIO
No.1	2.40	2.50
No.2	2.50	2.60
No.3	2.40	2.30
No.4	2.40	2.40
No.5	2.50	2.50
No.6	2.50	2.30
平均値(mg/L)	2.45	2.43
標準偏差	0.05	0.11
変動率(%)	2.0	4.5

表3 硝酸銀と硫酸銀による測定値のバラツキ
(30mm回転子, 1,000rpm, 30min)

	(硝酸銀)		(硫酸銀)	
	滴定値(mL)	測定値(mg/L)	滴定値(mL)	測定値(mg/L)
BL-1	0.45		0.45	
BL-2	0.45		0.45	
No.1	1.65	2.40	1.55	2.20
No.2	1.70	2.50	1.55	2.20
No.3	1.75	2.60	1.55	2.20
No.4	1.65	2.40	1.60	2.30
No.5	1.65	2.40	1.55	2.20
No.6	1.65	2.40	1.60	2.30
平均値(mg/L)		2.45		2.23
標準偏差		0.08		0.05
変動率(%)		3.1		2.1

3.6 光の影響

マスキングで生成する塩化銀は写真フィルムにも使用される化合物であり、塩化銀が酸化銀に変化するときに試料中の有機物を分解することが考えられる。そこで、海水を用いて遮光した場合と遮光しない場合について検討を行った。実験条件は直射日光を遮断し、蛍光灯を点灯した状態で行った。表4に結果を示したが、硫酸銀の場合に遮光しない時は有意に $0.2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 程度低い値となり、蛍光灯の光でも長時間の攪拌中に有機物を光分解している可能性が示唆された。硫酸銀は水溶解度が低いいため、塩化銀のみで光エネルギーを吸収し、酸化銀が生成しやすいのではないかと考えられる。一方、硝酸銀は水溶性が高いため、塩化銀に銀イオンが接近して光エネルギーを溶液全体へ分散させ、酸化銀の生成が抑制されていると考えられる。

4. まとめ

海水のCOD測定を行うときの操作上の注意点等について検討を行い、以下のことを明らかにした。

- 1) 硝酸銀粉末を使用する場合、30mm回転子を入れ回転速度750rpmで15分間攪拌すれば、マスキングは

表4 明暗条件での測定値の差
(30mm回転子, 1,000rpm, 30min)

	硝酸銀		硫酸銀	
	暗	明	暗	明
試料-1	3.45	3.55	2.99	2.79
試料-2	3.37	3.41	2.99	2.81
試料-3	3.45	3.19	3.01	2.79
試料-4	3.41	3.37	3.05	2.73
平均値(mg/L)	3.42	3.38	3.01	2.78
標準偏差	0.03	0.13	0.02	0.03
変動率(%)	1.0	3.8	0.8	1.1

ほぼ終了した。

- 2) 硫酸銀粉末を用いた場合、1,000rpmで30分間攪拌する必要があった。
- 3) 硫酸銀で長時間の攪拌を行う場合、室内灯の影響も無視できなかった。

機器分析が主流となっている現在でも、工場排水の監視や環境調査等で多用されている手分析のCODについて検討を行い、若干の知見を得たが、この結果が今後の技術向上に役立てば幸いである。

文 献

- 1) 日本工業標準調査会：JIS K-0102（工場排水試験方法）、日本規格協会、1998
- 2) 並木博：詳解工場排水試験方法改訂3版、日本規格協会、1999
- 3) 澤田道和、柴野昭、水上依乃、岡秀雄、安田能生弘：海水CODの精度管理について、石川県保健環境センター年報、34、124-132、1997
- 4) 並木博、梅崎芳美：実務者のためのCODMn試験方法マニュアル、日本環境測定分析協会、1982