

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

【調査研究】

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

要 旨

海水中のCOD分析を行う場合の塩素イオンのマスクング条件について検討を行った。その結果、硝酸銀粉末を添加した場合、長さ30mmの回転子を用い、回転速度750rpmで15分間攪拌を行えば、COD値に影響を与えない程度までマスクングが可能であった。硫酸銀粉末を添加した場合は、回転速度1,000rpmで30分間の攪拌が必要であった。

[キーワード：COD海水、マスクング、回転子、硫酸銀]

[Key words : COD, Sea water, masking, Agitator, Silver Sulfate]

1. はじめに

地方公共団体や民間を問わず、2007年度から団塊の世代の大量退職（いわゆる2007年問題）が始まり、退職者が有している知識や技術を現役世代へ引き継ぐ必要がある。当所においても同様に技術等の伝達を行うため、JIS等よりもやや詳しく記載した独自の分析技術マニュアルを作成しているところである。

また、地方公共団体においては事業の効率化や集中化のため、環境監視等の業務が民間へ外部委託され、検体数の減少や分析項目の削除等により分析技術の維持・継承が困難になりつつある。岡山県においても大部分の監視業務は民間委託となっており、水質測定に係る分析結果の信頼性を確保するため、毎年、試験検査機関と委託業者による精度管理を行い、分析技術の維持、向上につとめている。

ところで、精度管理を行って行く中で、海水のCOD分析結果が各分析機関ごとにばらつくことがみられた。CODは特定の物質を分析するものではなく、決められた方法での測定結果であり、記載された方法に従って分析を行えば、安定した結果が得られるとされている。しかしながら、実際は参加機関ごとに測定値がばらつき、特に海水のCODについては有意な差が認められた。

そこで、筆者等は精度管理の過程で生じたCOD分析値のばらつきの原因と、分析技術マニュアルのより詳

細な記載のため、CODの分析法について検討を加え、若干の知見を得たので報告する。

2. 方法

2.1 分析方法

CODの分析法はJIS K-0102(1998)-17（以下、JISと表記する。）に記載されている「100℃における過マンガン酸カリウム消費量」の方法とした¹⁾。

2.2 試薬等

5 mmol・L⁻¹過マンガン酸カリウム及び12.5mmol・L⁻¹シュウ酸ナトリウムは和光純薬製の容量分析用を使用した。硫酸、硝酸銀、硫酸銀、塩化ナトリウム、L-グルタミン酸、ラクトース一水和物は和光純薬製の試薬特級を使用した。分析用の希釈水はミリポア製のDirect-Q UVで作成した。

2.3 分析試料

標準液：L-グルタミン酸0.600gとラクトース一水和物0.120gを全量フラスコ1,000mLにミリQ水で定容とし、この溶液を10倍に希釈したものを標準液とした。この希釈液のCOD値は10.0±0.5mgO・L⁻¹相当である²⁾。

模擬試料：標準液に1.8%になるように塩化ナトリウムを添加した。

実試料：河川水は総社市清音の高梁川で、湖沼水は玉野市八浜町の児島湖で、海水は倉敷市下津井の瀬戸内海でそれぞれ採水した。

表1 平成18年岡山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킹不良が大きな原因ではないかと推測された。

3.2 マス킹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킹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킹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

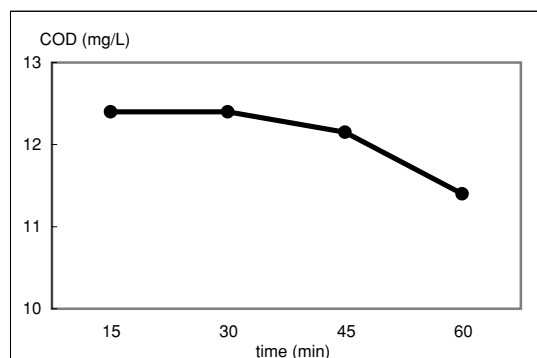


図1 攪拌時間によるCODの変化 (24mm回転子, 1,500rpm)

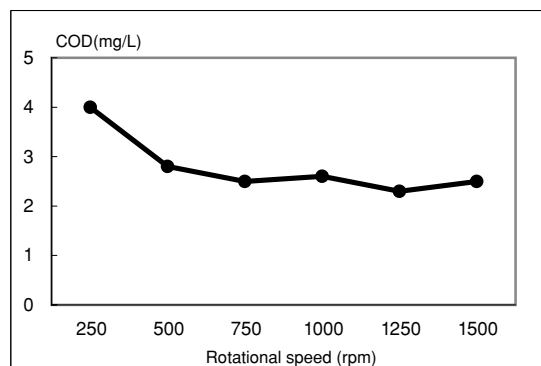


図2 回転数によるCODの変化 (24mm回転子, 15min)

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。

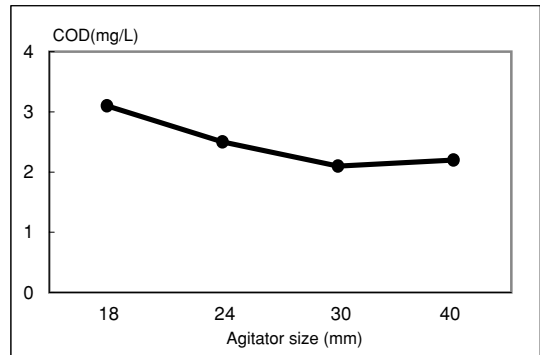


図3 回転子の大きさによるCODの変化 (750rpm, 15min)

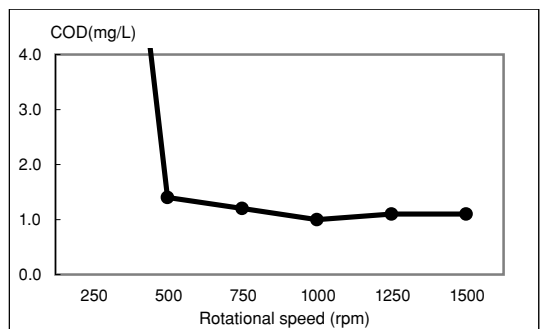


図4 回転数によるCODの変化 (30mm回転子, 10min)

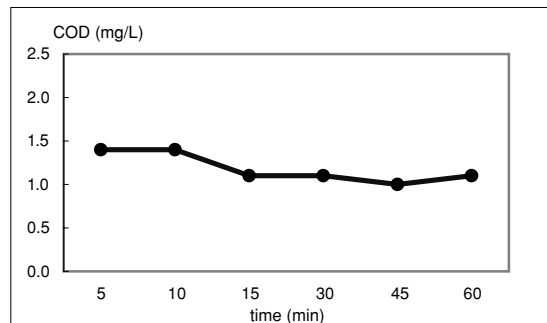


図5 攪拌時間によるCODの変化 (30mm回転子, 750rpm)

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