

報 文

白金チューブを反応管として用いる過マンガン酸カリウム酸化/ フローインジェクション分析法による化学的酸素要求量の迅速 定量

坪井 知則^①, 平野 義男^①, 木下 一次^②, 大島 光子^②, 本水 昌二^②

Rapid and simple determination of chemical oxygen demand (COD) with potassium permanganate as an oxidizing agent by a flow-injection technique using a platinum-tube reactor

Tomonori Tsuboi¹, Yoshio Hirano¹, Kazuyoshi Kinoshita²,
Mitsuko Oshima² and Shoji Motomizu²

¹The Chugoku Electric Power Co. Inc., Technical Research Center, 3-9-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima-shi, Hiroshima 739-0046

²Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University, Tsushimanaka, Okayama-shi, Okayama 700-8530

(Received 3 December 2003, Accepted 4 February 2004)

A rapid and simple spectrophotometric determination method for chemical oxygen demand in water samples was developed using a flow-injection method. The detection method is based on the permanganate oxidation reaction accelerated by a catalyst. A platinum tube reactor was installed after the merging point of a carrier and a reagent stream as a catalyst and a reactor coil, and was heated at 95°C by an aluminum heating block. By using the platinum tube reactor (0.5 mm i.d. × 3 m), a standard sample, D-glucose, was measured within a few minutes, and the calibration graph was linear from 0 to 100 ppm of COD(D-glucose); the detection limit corresponding to $S/N=3$ was 0.01 ppm. The relative standard deviations for 5, 10, 50 and 100 ppm of COD(D-glucose) were 0.9, 0.8, 0.8, 0.5 and 1.4%, respectively. The proposed FIA system can be applied to waste water or can be used as a monitor of COD.

Keywords : chemical oxygen demand; FIA; spectrophotometry; platinum catalyst; potassium permanganate; waste water.

1 緒 言

化学的酸素要求量 (COD) は、排水規制項目の一つであり水質汚濁の重要な指標である。COD とは、試料水に酸化剤の過マンガン酸カリウム溶液を添加し、硫酸酸性下において高温で加熱して水中の有機物等の被酸化物質 (COD 成分) を酸化する際に消費された酸化剤の量を酸素量に換算して表したものと定義されている。この分析は指定計測法である JIS K 0102¹⁾ によるバッチ式マニュアル法

で行われており、分析時間は1時間程度を要する。また、分析値の再現性が低く個人差も大きいので、測定操作では一定の条件で正確に30分間加熱する、加熱後に残留する過マンガン酸イオン (MnO_4^-) 濃度が添加時の1/2になるように試料液量を調整する等、操作条件が細かく規定されており、熟練した技術が要求される²⁾³⁾。

フローインジェクション分析 (FIA) 法を用いた COD の自動分析法には酸化剤として過マンガン酸カリウム^{4)~11)}、二クロム酸カリウム¹²⁾、セリウム¹³⁾を用いる方法が報告されている、しかし、これらの方法では酸化反応に反応温度 100~150°C、反応コイル長さ 10~20 m を必要とする。例えば、Korenaga ら⁸⁾は、二流路系 FIA 法で

¹ 中国電力株式会社技術研究センター: 739-0046 広島県東広島市鏡山 3-9-1

² 岡山大学理学部: 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

100℃, 40 m (内径 0.5 mm) の反応コイルを用い, 1 時間 20 試料を処理し, 標準物質として D-グルコースを用い, 検出限界 5 ppm を達成している. また, 工場排水について, JIS 法と FIA 法は $\pm 30\%$ の範囲内で一致していることを示した. ニクロム酸カリウムを用いる FIA 法⁷⁾では, 120℃, 150 m (内径 0.5 mm) の反応コイルを用いている. セリウム(IV)を用いる FIA 法¹³⁾では, 100℃, 20 m (内径 0.5 mm) の反応コイルを用いる必要がある. このように, 触媒を用いない通常の FIA 法では 100℃ 以上の反応温度と数十 m の反応コイルが必要で, 高压の送液ポンプが必要となり, 万一の場合の危険性も高い.

本研究では, COD の迅速・簡便で危険性の少ない自動定量法の開発を目的とし, FIA 法の適用を検討した. JIS 法では過マンガン酸カリウム酸化法 (JIS-COD_{Mn} と略記) が用いられているため, 本研究でも過マンガン酸カリウムを用い, 酸化反応の促進に触媒を用いる方法を検討した. その結果, 白金チューブを反応管に用いることにより COD の迅速定量法を開発することができた.

2 実 験

2.1 装 置

本研究で用いた流路を Fig. 1 に示す. ダブルプランジヤー型ポンプ (サヌキ工業製 RX-703T) を用いキャリアー液, 反応試薬液を流量 0.6 ml/min で送液した. キャリヤー液中への試料の導入には試料ループ付き 6 方バルブ (ループ試料量: 200 μ l) を用いた. キャリヤー液と反応

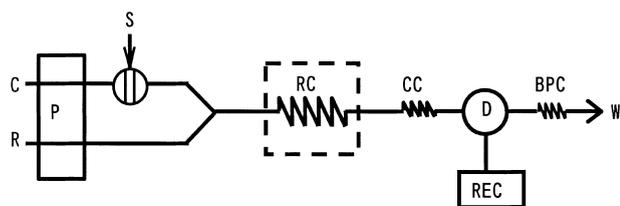


Fig. 1 FIA system for the determination of chemical oxygen demand

RS: reagent solution ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$); C: carrier (H_2O); P: pump (carrier: 0.3 ml min^{-1} ; reagent solution: 0.3 ml min^{-1}); S: sample (200 μ l); RC: reaction coil (Pt 0.5 mm i.d. \times 3 m); CC: cooling coil (0.5 mm i.d. \times 1 m); D: detector (525 nm); REC: recorder; BPC: back-pressure coil (0.25 mm i.d. \times 1 m); W: waste

試薬液の流れを合流させた後にアルミニウムブロックバス恒温槽 (小池精密機器製作所製 B-1L-U) に装着したアルミブロックに巻き付けた白金チューブ製反応コイルを通し, 酸化反応を起こさせ, 吸光検出器 (相馬光学製 S-3250, フローセル光路長: 10 mm, 容量 8 μ l, 測定波長 525 nm) で吸光度を測定した. ピークの記録にはクロマトグラフィーデータ処理システム (ジーエルサイエンス製 Vstation) を用いた. フローシグナルは, MnO_4^- が試料中の COD 成分によって消費されるため吸光度が減少し, 負のピークとなって現れる. 反応コイルには長さ 3 m 内径 0.5 mm の白金チューブを用いた. サンプルループ, 反応コイル等及び冷却コイル (CC) 等は内径 0.5 mm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブを用いた. 背圧コイルには長さ 1.5 m 内径 0.25 mm の PTFE チューブを用いた. 冷却コイルは, 高温の溶液による検出器の温度変化によるベースラインの変動を低減する目的で設けている. また, 背圧コイルは, 検出器ノイズとなって現れる溶液からの気泡発生防止のため設けている.

2.2 試 薬

キャリアー溶液, COD 標準液及び反応試薬液の調製には電気脱塩水をミリ Q 装置 (Milli-Q SPTOC, 日本ミリポア製) で処理した $18.3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ の超純水を使用した. 反応試薬液には $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 過マンガン酸カリウム, 0.9 M 硫酸及び 1% リン酸の混合溶液を用いた. COD 標準液は, D-グルコースを必要量はかり取り, 超純水に溶解し 5000 mg/l の貯蔵液を調製した. 検量線用標準液は, この貯蔵液を適宜正確に希釈して調製した. その他の標準液は, D-グルコース標準液に準じて調製した. 試薬類は分析試薬特級品のものを使用した.

3 結果及び考察

3.1 酸化反応促進触媒の検討

酸化剤には, 過マンガン酸カリウムと硫酸との混合溶液を用いた. 触媒の条件として過マンガン酸カリウムと硫酸の混合溶液中での機能と, この溶液への溶解性や有害性を考慮し, Table 1 に示すものを用い, 反応促進性の検討を行った.

この結果, Mn^{2+} イオンを添加した場合, ピークは認められたが時間の経過とともにピーク高さが増加し, 再現性

Table 1 Examination of effect of various catalysts

Catalyst	Contact in reaction liquid	Reaction coil
Manganese(II) ion	$5 \times 10^{-5} \text{ M}$ manganese sulfate was added in reaction reagent	PTFE tubing (0.5 mm i.d. \times 3 m)
Platinum wire	Pt wire (3 mm o.d. \times 3 m \times 2) was inserted in a PTFE tube	PTFE tubing (0.5 mm i.d. \times 3 m)
Palladium wire	Pd wire (3 mm o.d. \times 3 m \times 2) was inserted in a PTFE tube	PTFE tubing (0.5 mm i.d. \times 3 m)
Platinum tubing	Pt tube (0.5 mm i.d. \times 1 m) was used as a reaction coil	

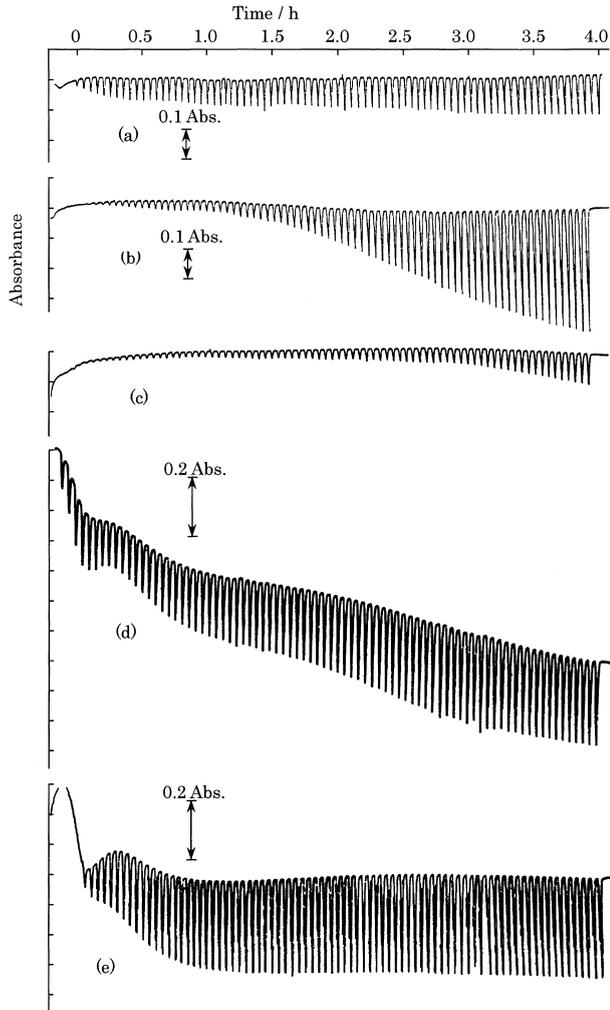


Fig. 2 Reproducibility and reactivity test with various catalysts

(a) Without Catalyst, D-Glucose/100 ppm; (b) with Mn^{2+} , D-Glucose/30 ppm; (c) platinum wire, D-Glucose/30 ppm; (d) palladium wire, D-Glucose/30 ppm; (e) platinum tube, D-Glucose/30 ppm

は得られなかった {Fig. 2(b)}.

Pt 線を PTFE チューブに挿入した反応管を用いた場合は, Mn^{2+} の場合と同様に再現性は悪かった. Pd 線では, ピーク高さと再現性は, Pt 線の場合より良好であるが, ベースラインの安定性が良くなかった {Fig. 2(c), (d)}.

Pt チューブの場合, 測定開始から約 1 時間でピーク高さとベースラインは一定となり {Fig. 2(e)}, 安定した酸化作用があることが分かった. Pt の促進酸化作用は, 反応試薬液中の MnO_4^- の一部が Pt により分解されて二酸化マンガン (MnO_2) を生成し, これが Pt チューブ内表面に付着し触媒として反応促進するものと考えられる. 事実, Pt 線あるいは Pt チューブの内壁へ MnO_2 の析出が見られた. また反応試薬液の通液開始から安定した反応性が得られるまでに約 1 時間を要した. これは安定した酸化作用

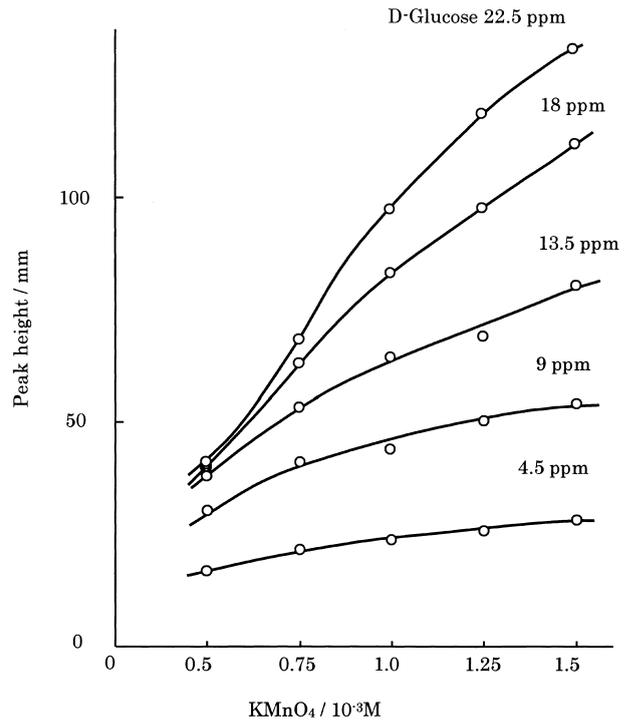


Fig. 3 Effect of the concentration of potassium permanganate on the reactivity of the oxidation reaction
 H_2SO_4 concentration: 0.9 M

に必要な量の MnO_2 が Pt チューブ内表面に生成, 析出するための時間と考えられる.

3.2 反応試薬液の検討

反応試薬液中の過マンガン酸カリウム濃度について, $0.5 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-3} M$ の範囲で検討した. 過マンガン酸カリウム濃度の増加に従ってピーク高さが増大した (Fig. 3). $1.25 \times 10^{-3} M$ 以上では反応試薬液を流し始めてベースラインが安定したとき, 吸光度が吸光検出器の測光範囲を超えて測定不能となるため $1.0 \times 10^{-3} M$ を用いることとした. 硫酸濃度について, $0.3 \sim 1.2 M$ の範囲で検討した結果, ピーク高さが最も高くなる $0.9 M$ を用いることとした (Fig. 4). この過マンガン酸カリウムと硫酸の混合溶液を反応試薬液に用いて長時間連続測定した場合, 反応コイル (Pt チューブ) 内に MnO_2 が析出し, ベースラインの変動やピーク高さにばらつきを生じることがあり, 最終的にはチューブが閉そくすることがあった. このため, MnO_2 の過剰な析出を抑制する目的でリン酸の添加を検討した. リン酸濃度を $1 \sim 10\%$ の範囲で検討した結果, 1% 以上の添加でベースラインの安定性と良好な再現性が得られたため, 添加量を 1% とした. しかし, 時間経過とともに感度低下, 再現性の低下が見られる場合もあった. このため, 更に低濃度 ($0.05 \sim 1.0\%$) の範囲について検討した結果, 0.1% の添加の場合, 1 週間程度の測

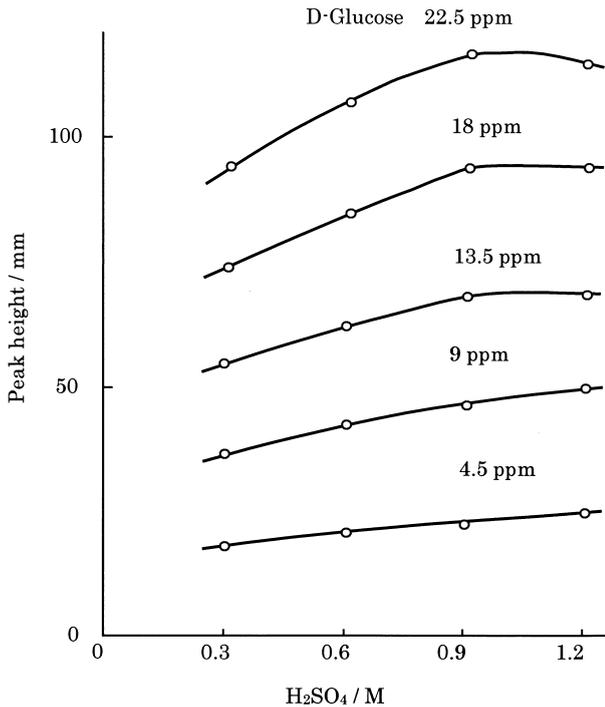


Fig. 4 Effect of the concentration of sulfuric acid on the reactivity of the oxidation reaction
 KMnO_4 concentration: 1×10^{-3} M

定期間ではベースラインが安定で、再現性も良好なことが分かった。この場合、反応試薬液の送液初期に MnO_2 を付着させるためリン酸無添加の反応試薬液を送液し、ベースラインが安定した後、リン酸を添加した反応試薬液を通液した。

3.3 試料導入量・流量・反応温度の影響

試料導入量を 20~300 μl の範囲で検討した。導入量の増加に従いピーク高さが増大し 200 μl 付近ではほぼ一定の高さとなったため、200 μl を用いることとした。ポンプ流量について、0.5~1 ml/min の範囲で変化させて検討した。

0.6 ml/min の場合が最もピーク高さが高くなり、この流量を越えるとピーク高さが低下した。これは、反応時間の減少、試料の分散や温度低下の影響によるものである。感度を考慮し、0.6 ml/min を用いることとした。アルミブロック恒温槽の温度を 20~100 $^{\circ}\text{C}$ までの範囲で変化させて検討した。室温~60 $^{\circ}\text{C}$ 付近まではほとんど反応せず、60 $^{\circ}\text{C}$ より高い範囲では温度の増加とともにピーク高さが増加し、100 $^{\circ}\text{C}$ を越えるとピーク高さの増加率はやや低下した。このため 95 $^{\circ}\text{C}$ を用いることとした (Fig. 5)。

3.4 反応コイルの長さ、太さの影響

Pt チューブ反応コイルを内径 0.5 mm、長さ 1.5 m と 3

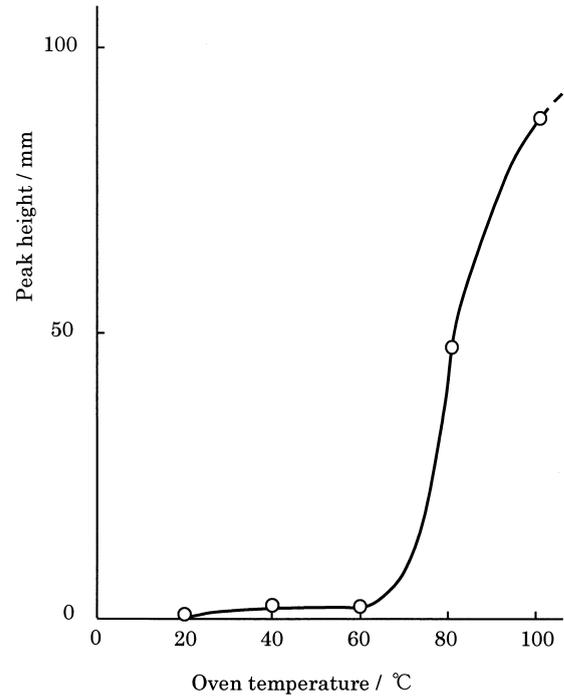


Fig. 5 Effect of the temperature of the aluminum block bath on the reactivity of the oxidation reaction

m、内径 1 mm、長さ 1 m の 3 種類について検討した。この結果、内径 0.5 mm、長さ 3 m を使用した場合が検量線の傾きが最も大きいことが分かった (Fig. 6)。チューブ内の容積は内径 1 mm、長さ 1 m のチューブ (内容積: 800 μl) のほうが内径 0.5 mm、長さ 3 m (内容積: 600 μl) に比べ大きく、滞留時間も長い。しかし、チューブ内の表面積は内径 0.5 mm、長さ 3 mm のチューブのほうが約 1.5 倍と大きい。これらの結果として表面積が反応性に大きく影響し、 MnO_2 の析出する面積が大きくなることで反応溶液との接触面積が大きくなるため 0.5 mm \times 3 m チューブの効率が良くなったものと考えられる。

3.5 実際試料への応用

本研究の検討結果を基に組み立てたフローシステム (Fig. 1) を用いて、D-グルコース標準溶液の COD 測定を行った。この検量線のための COD 標準溶液は JIS 法グルコース試験液¹⁴⁾ に準じて調製したもので、濃度は JIS-COD_{Mn} 値に相当する値である。測定されたフローシグナルを Fig. 7 に示す。検量線は 0~100 ppm の範囲で良好な直線性を示した。6 回繰り返し測定の相対標準偏差 (RSD) は 5 ppm で 0.9%、10, 20 ppm で 0.8%、50 ppm で 0.5%、100 ppm の場合 1.4% であった。検出限界 (試薬ブランクの RSD の 3 倍に相当する量) は 0.01 ppm となった。

本法により、様々な有機化合物を含む実試料の COD の

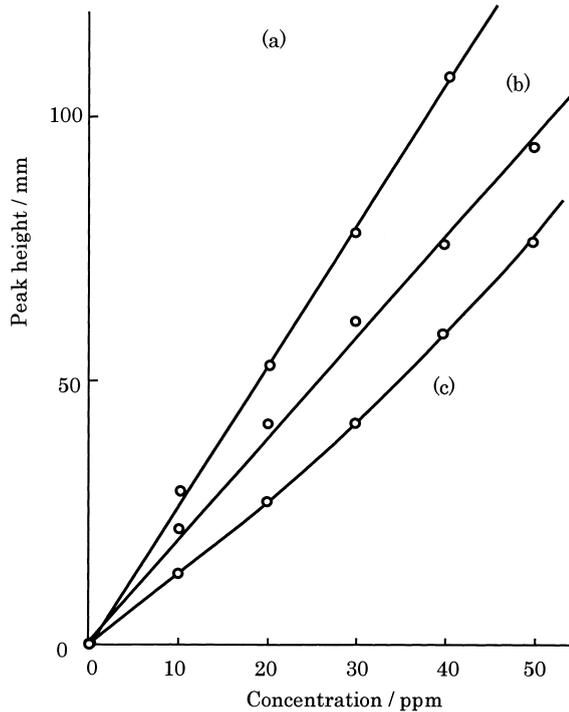


Fig. 6 Effect of the length of reaction coil on the reactivity of the oxidation reaction
 (a) Pt 0.5 mm i.d. × 3 m; (b) Pt 1 mm i.d. × 1 m; (c) Pt 0.5 mm i.d. × 1.5 m

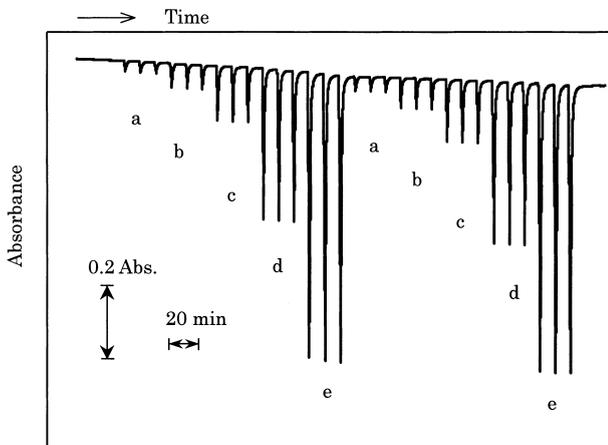


Fig. 7 Flow signals for COD determination
 COD (D-Glucose), ppm: a, 5; b, 10; c, 20; d, 50; e, 100

測定を行った (Fig. 8). その結果, 本法の測定値は, JIS-COD_{Mn} 値の約 50% の値であった (Table 2). これは, 標準に用いた D-グルコースの酸化率と実試料中 COD 成分の酸化率の相違によるものと考えられる. この種の差異は, 酸化率の異なる分析対象成分の混合物を COD 値として測定する場合に基本的に付随する問題である. Korenaga らの報告⁸⁾でも, ±30% の差異が生じている. したがって, JIS-COD_{Mn} 値とより近い測定値を得るためには, 実試料の

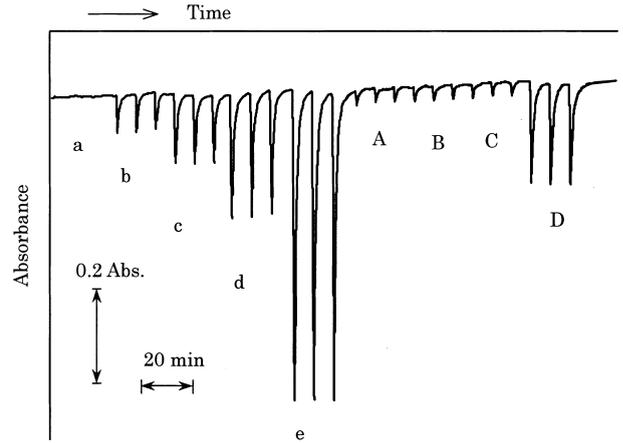


Fig. 8 Flow signals for COD determination of practical samples (pond water)
 COD (D-Glucose), ppm: a, 0; b, 5; c, 10; d, 20; e, 50;
 A~D: practical samples

Table 2 Determination of chemical oxygen demand in pond water

Sample	This method		Other method ^{e)}
	COD ^{a)} / ppm	RSD ^{b)} , %	COD/ ppm
A	2.38	1.5	4.27
B	2.52	2.9	4.25
C	2.29	1.2	4.48
D	15.81	0.9	40.5

a) Mean values of six determinations; b) Relative standard deviations of six determinations; c) Values obtained by the method used in reference(1).

酸化率と同じ物質を標準に用いるか, あるいは Korenaga らの報告⁹⁾にもあるように, 混合標準液を用いることにより改善される.

3.6 塩化物イオンの影響

塩化物イオンは過マンガン酸カリウムによって酸化されるため, 測定値に正の誤差を与える. この濃度の影響について検討した結果, 塩化物イオン濃度 1 ppm 以上になると正の誤差を与えることが分かった. この濃度以下の河川水等の測定では影響がないが, この濃度以上の試料の場合には, 硝酸銀溶液の添加により塩化銀の沈殿を生成させた後, 汙過し除去する必要がある.

4 結 語

COD 測定のように反応速度の遅い化学反応では, 十分な反応時間と高い反応温度とを必要とするため, FIA 法を適用するのは一般に困難と危険性を伴う. 本研究では, 酸化促進の触媒として反応コイルに白金チューブを用いるこ

とにより過マンガン酸カリウムによる酸化反応時間の大幅な短縮と反応率向上が可能となり、オンラインでの加熱により簡便、迅速な定量が行えるようになった。本法を用いることにより、沸点以下の95℃の加熱で、約5分程度でCODの迅速・自動測定が可能となった。本FIA法は、CODモニターとして利用できるものと考えられる。また、廃液量の減少や分析操作時における火傷、及び酸による障害などの危険性が減少でき安全上でも大きな利点がある。

文 献

- 1) JIS K0102, 工場排水試験方法 (1998).
- 2) 日本分析化学会北海道支部編: “水の分析”, (第3版), p. 240(1981), (化学同人).
- 3) 日本規格協会: “詳解工業排水試験方法”, (1986).
- 4) 日立: 環境分析ガイド (1992).
- 5) T. Korenaga: *Chem. Biomed. Environ. Instrum.*, **10**, 273 (1980).
- 6) 伊永隆史: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **29**, 222 (1980).
- 7) 伊永隆史, 井勝久喜: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **29**, 497 (1980).
- 8) T. Korenaga, H. Ikatsu: *Analyst*, **106**, 653 (1981).
- 9) T. Korenaga, H. Ikatsu, T. Moriwake: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 2622 (1982).
- 10) 伊永隆史, 井勝久喜: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, 135 (1982).
- 11) 伊永隆史, 井勝久喜: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, 517 (1982).
- 12) T. Korenaga, H. Ikatsu: *Anal. Chim. Acta*, **141**, 301 (1982).
- 13) T. Korenaga, X. Zhou, K. Okada, T. Moriwake, S. Sinoda: *Anal. Chim. Acta*, **272**, 237 (1993).
- 14) JIS K 0806, 化学的酸素要求量 (COD)自動計測器 (1997).

要 旨

化学的酸素要求量 (COD) の迅速定量についてフローインジェクション/吸光光度定量の検討を行った。過マンガン酸カリウムを酸化剤として用い、この酸化反応の反応時間を促進させ、短縮するため触媒を用いる方法について検討した。その結果、白金チューブを反応コイルとして用いることにより、酸化反応が促進され測定時間を大幅に短縮できることが分かった。白金チューブ反応コイルのフローインジェクション分析 (FIA) 法への適用について詳細な検討を行った結果、D-グルコースを標準物質としたとき、検量線は0~100 ppmの範囲で良好な直線性を示した。S/N=3に相当する検出限界は0.01 ppmであり、5, 10, 20, 50, 100 ppmのD-グルコースに対する相対標準偏差は、それぞれ0.9, 0.8, 0.8, 0.5, 1.4%であった。本FIA法は、排水のCOD迅速定量に適用可能であり、またCODモニターとして利用できる。