

電気化学計測に基づくマイクロ量での自動連続化学的酸素要求量測定システム

後藤 正志[Ⓧ], 白枝 照基, 石井 大道*

(1981年1月19日受理)

過マンガン酸塩の電流測定に基づく環境水中の化学的酸素要求量 (COD) の自動連続測定のための簡単なシステムの開発を行った。試料, 10% リン酸を含む 10% 硫酸溶液及び 0.50 mM 過マンガン酸カリウム溶液をペリスタ型ポンプによって各約 50 $\mu\text{l}/\text{min}$ で連続的に吸引し, 二つの三方分岐管によって混合する。混合液は沸騰水浴中に浸した内径 0.5 mm, 長さ 10 m のテフロン管中を通して反応させた後, 電位を 0.40V に設定した電解薄層セルに導く。未反応の残留過マンガン酸塩に基づく還元電流を連続記録することによって, COD を自動測定する。本システムを河川及び池の水の COD 測定, 及び実験室の下水中の COD の連続モニタリングに応用して良好な結果を得た。

1 緒 言

排水総量規制の実施に伴い, 水質の有機汚濁指標の測定として, COD の測定はより一層重要な測定項目となっている。COD の測定方法としては種々の方法があるが, JIS K 0102 工場排水試験方法の沸騰水浴 30 分加熱, 硫酸酸性過マンガン酸カリウム法¹⁾ が最も一般的であり, 総量規制でもこの試験方法と相関のとれるような自動装置で測定するように規定されている。しかし, 従来の公定法に準拠した市販自動測定装置では 1 回の測定で少なくとも 33% 硫酸 10 ml 及び 5 mM 過マンガン酸カリウム溶液 15 ml を必ず必要とし, 1 週間の運転で 100 l 近い廃液が生ずる欠点がある。しかも, この種の装置では通常約 1 時間に 1 試料の分析しか行えず, 常時連続的に COD 測定できない。最近 COD の迅速測定を目的として, フローインジェクション分析法に基づく COD 測定装置の開発がなされているが²⁾, この装置でも完全な連続測定はできず, 又試料と試薬との反応時間が短いために JIS 法との相関にやや問題がある。本研究ではマイクロフロー定電位電解電流測定による微量過マンガン酸カリウム定量法について検討し, その結果に基づいて使用する試薬量が従来の装置の約 1/100 で済み, しかも連続的に COD 自動計測できるシステムの開発を行った。

2 実 験

2.1 試 薬

反応試薬の過マンガン酸カリウム溶液及び希釈のための蒸留水は JIS K 0102 に準じて調製した。硫酸, リン酸及び標準試料のグルコースはすべて市販特級試薬を用いた。

2.2 装置及び操作法

電気化学計測に基づく自動連続 COD 測定装置の概略を Fig. 1 に示す。測定操作法は次のとおりである。反応試薬の過マンガン酸カリウム溶液 (B 液) を試薬びん (10) に, 硫酸溶液 又は リン酸を含む硫酸溶液 (A 液) を試薬びん (9) に入れ, 試料 (C 液) を (11) の部分からペリスタ・ミニポンプ (アトー製, SJ-1220³⁾型) に

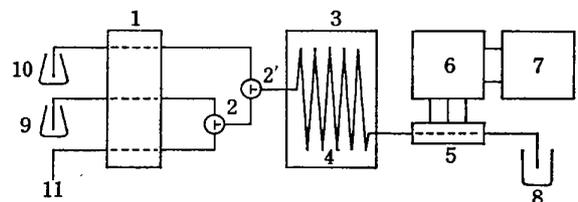


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for measuring COD based on electrochemical measurement

1: Peristaltic pump; 2, 2': Mixing joints; 3: Water bath; 4: Reaction tube (Teflon tubing, 10 m \times 0.5 mm i. d.); 5: Thin layer electrolytic cell; 6: Polarograph; 7: Recorder; 8: Waste reservoir; 9: Reservoir for acid solution (A); 10: Reservoir for permanganate solution (B); 11: Inlet for sample

* 名古屋大学工学部応用化学教室: 愛知県名古屋市千種区不老町

よって、三液を同時に一定流速で連続的に吸い上げ送液する。まず、試料を酸溶液とミキシングジョイント (2) により混合し、次いでその混合溶液を過マンガン酸カリウム溶液とミキシングジョイント (2') で混合した後、水浴中の反応管に導く。反応管には内径 0.5 mm, 外径 1.5 mm, 長さ 10 m のテフロン管を用い、その全体を沸騰水浴中に浸して試料中の被酸化物を過マンガン酸カリウムによって酸化させる。

反応管を出た液はフロー一定電位電解薄層セル中を通して排出する。電解薄層セルとしては柳本製の高速液体クロマトグラフ用ボルタンメトリー検出器のセルの対極を白金線に代えて使用した。その電解薄層セルの構造を Fig. 2 に示す。作用電極は直径 3 mm のグラシーカーボン円盤、参照電極は銀/塩化銀、対極は白金線から構成される。セルは厚さ 50 μm のテフロン膜の中央部を Fig. 2, II に示すように切り抜いて、ダイフロン樹脂板ではさんで作られる。このセル体積は約 0.3 μl である。なお、反応管と電解薄層セルとの連結には内径 0.25 mm, 長さ約 50 cm のテフロン管を使用した。反応管を出た液はこの中を通過する間に自然に冷却されて室温となり、電解セル中へ入る。電解薄層セルの作用電極の電位をマンガン(VII)が還元されるような電位に設定しておき、未反応の残留過マンガン酸カリウムに基づく還元電流を記録計上に連続的に記録することによって、減少した電流の量から COD の自動測定を行う。

定電位電解電流測定のための装置としてはポーラログラフ (柳本製, p8 型) を使用した。

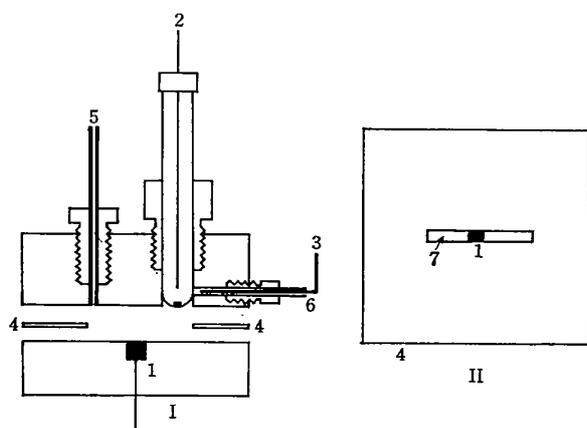


Fig. 2 Construction of thin layer electrolytic cell

I: Side view of cell; II: Top view of spacer; 1: Working electrode (glassy carbon); 2: Reference electrode (Ag/AgCl); 3: Counter electrode (platinum wire); 4: Spacer (Teflon sheet); 5: Inlet (Teflon tubing); 6: Outlet; 7: Hole

3 結果及び考察

3.1 ミクロフロー一定電位電解電流測定法による過マンガン酸カリウム定量条件の検討

A 液, B 液及び C 液としてそれぞれ 10% 硫酸又は

10% リン酸を含む 10% 硫酸溶液及び蒸留水を用い、各約 50 $\mu\text{l}/\text{min}$ の流速で吸引送液して、混合液を電解薄層セルに導き、設定電位とマンガン(VII)の還元電流との関係を調べた。その結果、Fig. 3 に示すように作用電極の電位を 0.5V より陰側に設定すれば、A 液中に 10% リン酸を含む場合も含まない場合もともに、過マンガン酸カリウムが定量的に一定の割合で還元されることが明らかになった。A 液中に 10% リン酸を含む場合には、含まない場合と比べて、還元電流はマンガン(III)のリン酸錯体が生成するためやや小さいが、過マンガン酸カリウムの酸化還元電位は約 0.9V (対銀/塩化銀)とほとんど差がなかった。なお、B 液として過マンガン酸カリウム溶液の代わりに 2.5mM の硝酸銀溶液を用いて同様の実験を行った結果、銀(I)は 0.4V では還元されないが、0.3V より陰電位側で還元電流を示すことが分かったので、本実験ではマンガン(VII)定量のための設定電位として 0.40V を採用することにした。A 液, B 液及び C 液の各流速の応答に及ぼす影響について調べた結果を Fig. 4 に示す。流速が極端に小さいと、ポンプの脈動に基因するものと考えられるが、電流はかなり大きく周期的に変動した。流速が大きくなるにつれて電流の変動が小さくなり、しかも還元電流そのものは Fig. 4 のように大きくなる傾向があった。しかし、流速を大きくするとそれだけ使用する試薬量が多くなるので、本実験では各液の流速として約 50 $\mu\text{l}/\text{min}$ を採用することにした。

次に、A 液, B 液及び C 液としてそれぞれ 10% リン酸を含む 10% 硫酸溶液、種々の濃度の過マンガン酸カリウム溶液及び蒸留水を用い、過マンガン酸カリウムの

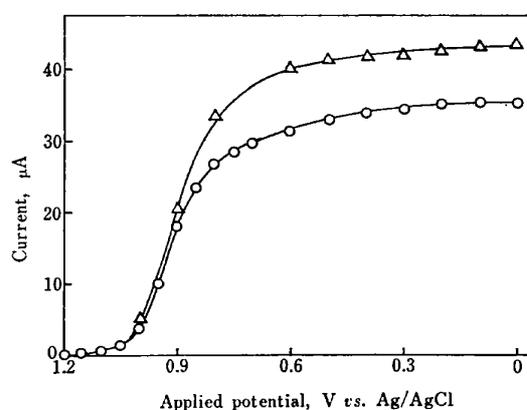


Fig. 3 Relationship between current and applied potential in different acid solutions

Solution A: Δ 10% H_2SO_4 , \circ 10% H_2SO_4 plus 10% H_3PO_4 ; Solution B: 0.50 mM KMnO_4 ; Sample: Distilled water; Each flow rate of three solutions: ca. 50 $\mu\text{l}/\text{min}$

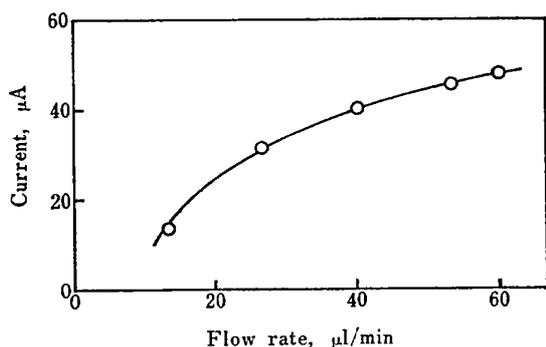


Fig. 4 Dependence of current on flow rate

Applied potential: 0.40 V vs. Ag/AgCl; Solution A: 10% H₂SO₄; Solution B: 0.50 mM KMnO₄; Sample: Distilled water

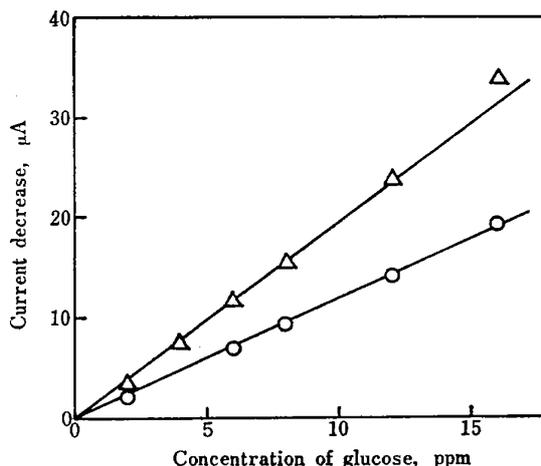


Fig. 6 Relationship between current decrease and glucose concentration in sample

Solution A: Δ 10% H₂SO₄; \circ 10% H₂SO₄ plus 10% H₃PO₄; Solution B: 0.50 mM KMnO₄; Sample: Glucose solution; Applied potential: 0.40 V vs. Ag/AgCl; Each flow rate of three solutions: ca. 50 μ l/min

濃度と還元電流との関係を調べた。その結果, Fig. 5 に示すように濃度と還元電流の間には良好な直線関係が成立し, その直線は横軸と 0.03 mM の位置で交差した。従って, 本実験条件下では試料液中に被酸化物質が存在しなくても約 0.03 mM に相当する過マンガン酸カリウムが消費されることが分かる。

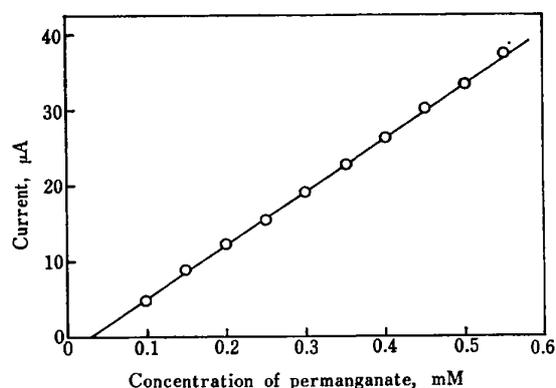


Fig. 5 Relationship between current and concentration of permanganate in solution B

Applied potential: 0.40 V vs. Ag/AgCl; Other conditions are the same as in Fig. 3.

3.2 自動連続 COD 測定条件の検討

3.1 の検討結果に基づいて, A液, B液及びC液としてそれぞれ 10% 硫酸又は 10% リン酸を含む 10% 硫酸溶液, 0.50 mM 過マンガン酸カリウム溶液及び種々の濃度のグルコース溶液を用い, 設定電位 0.40 V, 各液の流速約 50 μ l/min の条件下で, 電流の減少量とグルコース濃度との関係を調べた。その結果, Fig. 6 に示すように, いずれの場合にも電流の減少量はグルコース濃度に比例した。A液として 10% 硫酸だけを用いた場合の電流の減少量が, 10% リン酸を含む場合と比べて, 大き

いのは前者では二酸化マンガンが生成するのに対して, 後者ではマンガン(III) のリン酸錯体が生成することにより起因するものと考えられる。Fig. 7 はグルコース試料溶液を吸引したときに実際に観察された応答を示したものである。矢印は各濃度のグルコース溶液を吸引した時間を示しており, 電流は約 24 分後に減少しはじめ, 5 分間程度で平衡に達し一定の値となる。なお, 本実験条件下での試料溶液の反応管中の滞留時間は約 20 分であった。前記したようにA液として JIS 法のように 10% 硫酸だけを用いると, 本システムでは反応管内に二酸化マンガンが生成し, 長時間の測定は困難であった。しかし, A液として 10% リン酸を含む 10% 硫酸溶液を用

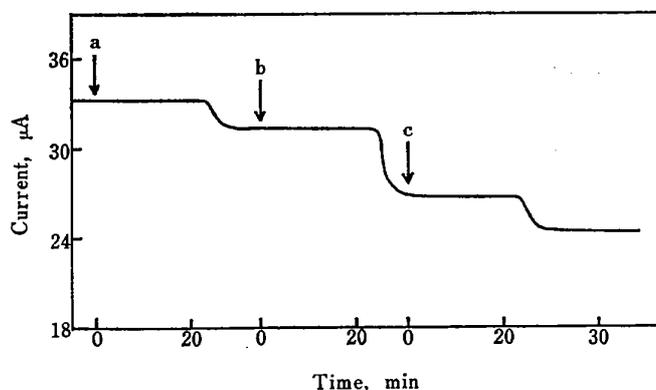


Fig. 7 Typical response on sample injection

Concentration of glucose injected (ppm): a 2, b 6, c 8; Solution A: 10% H₂SO₄ plus 10% H₃PO₄; Other conditions are the same as in Fig. 6.

いた場合には、マンガン(III)のリン酸錯体が生成するため二酸化マンガンの生成もほとんどなく長時間連続測定可能であることが分かったので、本実験ではA液として後者を採用することにした。

3.3 実際試料の自動連続 COD 測定及び JIS 法との相関

実際試料として河川及び池の水について、本法を適用して求めたグルコース(酸化率 55.9%)を標準物質として計算した見掛けの COD 値(X)と JIS 法によって求めた COD 値(Y)の相関を Fig. 8 に示す。両者の間には $Y=1.47X+0.37$ の関係が成立し、その相

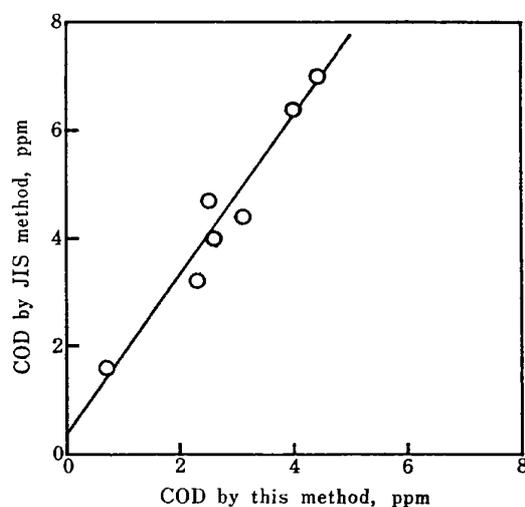


Fig. 8 Correlation of COD values between the proposed method and the JIS method

Sample: River and pond waters; Solution A: 10% H_2SO_4 plus 10% H_3PO_4 ; Other conditions are the same as in Fig. 6.

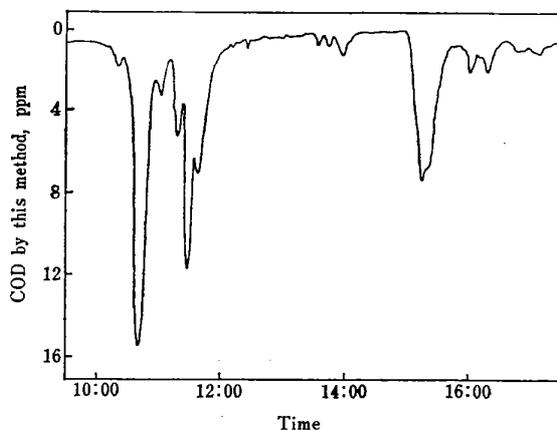


Fig. 9 Continuous monitoring of COD in sewage of laboratories

Sample: Sewage; Solution A: 10% H_2SO_4 plus 10% H_3PO_4 ; Other conditions are the same as in Fig. 6.

関係数は 0.97 であった。実際試料の自動連続 COD 測定例として、本学工学部の 1 号館の下水の少量をポンプで実験室内へ連続的にくみ上げ、その一部分を用いて朝方から夕方まで本法によって自動連続 COD 測定した結果の 1 例を Fig. 9 に示す。この各時間における測定結果はそれより約 1 時間前に各実験室から排出された廃液に対する値であり、早朝及び昼休みに対応する時間での COD 値は予想どおり低く、よく事実を反映している。

4 結 語

本システムは使用する試薬量が従来の自動測定装置による場合の約 1/100 で済み、1 週間の連続運転で約 1.5 l の廃液を生ずるにすぎない。更に、従来の市販装置では約 1 時間につき 1 試料の分析しかできないのに対して、本システムでは完全に連続的に COD を自動計測できることから、排水の総量規制の観点において最も適した測定法といえる。なお、本システムは多量の塩化物イオンを含むような試料には適用できない。又、酸化分解性の悪い有機化合物を含有する試料については現在のところ JIS 法との相関にやや乏しい。以上の二点を改善するために、試料に硝酸銀溶液を自動的に添加して本システムを適用する方法について現在検討中である。

本研究の一部は昭和 55 年度文部省科学研究費一般研究 D によってなされたことを記して、ここに謝意を表す。

(1980 年 10 月, 第 11 回中部化学関係学協会)
(中部支部連合秋季大会において一部発表)

文 献

- 1) JIS K 0102 (1974).
- 2) 伊永隆史: 分化, **29**, 222 (1980).

☆

Continuous monitoring system of chemical oxygen demand at micro scale based on electrochemical measurement. Masashi GOTO, Terumoto SHIROEDA and Daido ISHII (Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

A simple system was developed for the automatic and continuous determination of COD (chemical oxygen demand) in environmental waters based on amperometry of permanganate. A sample, a solution of 10% sulfuric acid containing 10% phosphoric acid and a solution of 0.50 mM potassium permanganate are continuously pumped with a peristaltic pump at each flow rate of ca. 50 μ l/min. The sample is mixed at first with the acid solution and then with the permanganate solution in the mixing joints. The mixture is introduced into a reaction tube made of Teflon tubing (0.5 mm inner diameter, 10 m length), being placed in a boiling water bath. After reaction, the mixture goes through a thin layer electrolytic

cell operated at the applied potential of 0.40 V vs. Ag/AgCl. The reduction current of permanganate present is continuously recorded. The COD value of the sample is automatically estimated from the amount of decreased current. A residence time of the mixture in the reaction tube was about 20 min. This system was successfully applied to COD measurement of river and pond waters, and to continuous

monitoring of COD in sewage of laboratories.

(Received Jan. 19, 1981)

Keyword phrases

continuous monitoring system of chemical oxygen demand; amperometry of permanganate; environmental water analysis; flow analysis.

高分子界面活性剤ポリ(4-ビニル-N-ドデシルピリジニウムブロミド)を用いた金属の吸光光度定量

山庄司 由子, 松下 隆之, 庄野 利之*[Ⓔ]

(1981年2月23日受理)

キシレノールオレンジ(XO)-ランタン系の吸光光度定量に陽イオン界面活性剤として著しい増感効果を示したポリ(4-ビニル-N-ドデシルピリジニウムブロミド)(ポリ-4N⁺)をXO-希土類元素, メチルチモールブルー(MTB)-ランタン, クロムアズロールS(CAS)-及びエリオクロムシアニンR(ECR)-ベリリウム系の吸光光度定量に使用した. XO-ランタンと同じ条件下(pH=5.0, XO濃度は金属の5倍量, ポリ-4N⁺濃度は金属の10倍量)でセリウム 1.58×10^5 , サマリウム 1.26×10^5 , ユウロピウム 1.06×10^5 , ガドリニウム 1.03×10^5 といずれも高いモル吸光係数が得られた. MTB-ランタン系で求めたランタンのモル吸光係数は 1.07×10^5 であり連続変化法で求めた錯体組成はLa:MTB=1:3であった. CAS-, ECR-ベリリウムの系にも著しい増感効果がみられた. ECR-ベリリウムの系ではアルミニウム, 鉄, ニクロム酸イオンがベリリウムの定量を強く妨害する.

1 緒 言

先に著者ら¹⁾は, 高分子電解質であるポリ(4-ビニル-N-ドデシルピリジニウムブロミド)が水溶液中で形成するミセルはゼフィラミンなどの第4級アンモニウム塩によって形成される単分子ミセルに比べて色素アニオンとの相互作用がより強いことを見いだした. 更にXOによるランタンの吸光光度定量にこのポリマーを使用し, 水溶液中では従来得られている値と比較して最も高いモル吸光係数($1.57 \times 10^5 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)¹⁾が得られることを報告した. 本研究ではこれを種々の希土類元素-XOの系に応用しランタンの場合と同様高いモル吸光係数が得られた. 更にXOの類縁体であるメチルキシレノールブルー(MXB), MTBによるランタンの吸光光度定量における陽イオン界面活性剤としての効果を検討した. MTBによるランタンの定量は岡田ら²⁾によって

報告され, 又更にVekhandeら³⁾はこの系に第4級アンモニウム塩としてセチルトリメチルアンモニウムブロミドを用い, モル吸光係数は 4.5×10^4 及び錯体組成は1:1であると報告している. 本研究ではモル吸光係数 1.07×10^5 及びランタンとMTBの結合比1:3という高次錯体の生成が確認された. 又, CAS-ベリリウム, ECR-ベリリウムの系にもこのポリマーを添加して高分子ミセルの効果を検討した. これらの系ではゼフィラミンなどの第4級アンモニウム塩を添加した場合とほぼ同等の増感効果がみられた.

2 実 験

2.1 試 薬

ポリ(4-ビニル-N-ドデシルピリジニウムブロミド)(ポリ-4N⁺と略記): 金属イオンの定量にはStraussらの方法に準じて合成した既報と同じもの(ドデシル化率46.5%)を使用した. 又, ドデシル化率の異なるポリ-4N⁺(8.1%, 18.7%, 24.0%, 28.7%)も合成した.

* 大阪大学工学部: 大阪府吹田市山田上