出典：「水処理技術」2002 Vol.43 No.4

<解　説>

COD_{Mn}の簡易測定法と効率的なJIS準拠測定法

浦　野　紘　平*

1．はじめに

水質測定の目的は，以下のように様々である。

①排水の発生工程の管理や排出抑制技術の開発
②排水の処理設備の管理や処理技術の開発
③排水の処理水質の役所への報告
④飲料水や工業用水の日常管理
⑤水環境の汚染源の把握
⑥水環境の汚染状態の把握
⑦水環境の異常値の監視
⑧事故・災害時の汚染状況と対策効果の把握

したがって，③で排水基準への適合性を役所に報告したり，⑥で行政が水質環境基準への適合性をチェックする場合以外には，必ずしもJISや環境省告示などの公定法で測定する必要はなく，それぞれの目的に適した測定方法を選んで使えばよい。

とくに，排水や環境水などの水質は常に変動しているので，瞬間的に採取した水の水質を高精度で測定する必要はない。また，必要以上の感度や精度の測定をすることは，経費が高くなるだけでなく，技術や条件のわずかな変化によって結果が変化し，かえって正しくない数値が得られることもある点に注意する必要がある。

すなわち，役所に報告するか，役所が基準値と比較する場合以外は，公定法に拘わらず，できるだけ経済的で環境負荷が小さく，目的にあった感度と制度が得られる簡易測定法を活用すべきである[1)-3)]。

簡易（効率的）測定法の定義は様々であるが，大別すると次のようになる。

①公定法の基本原理や条件を変えずに装置や測定操作を工夫し，公定法を大幅に効率化した方法
②公定法と同一ではないが類似の原理で条件や機器等を簡易化した方法
③公定法と全く異なる原理で，公定法での測定値とある程度の相関のある指標を測定する方法

これらの何れかによって，簡易測定に要する器具なども非常に安価なものから比較的高価なものまで幅広くある[1)-3)]。また，測定範囲や公定法との相関性もかなり異なるので，測定の目的にあった原理や感度，および経費の測定方法を選択することが重要である。とくに，①は公定法を効率化したもので，公定法とほぼ同一の値が得られる「簡易測定法」というよりも「効率化測定法」とでもいうもので，公定法の改良の方向を示すものといえる。

COD（化学的酸素消費量）は，水中の有機汚濁物質量を表す代表的な指標として広く測定が行われ，その測定方法がJIS K0102「工場排水試験方法」[4)]に定められている。CODには，酸化剤として過マンガン酸カリウムを用い，酸性下で酸化する「酸性法」とアルカリ性で酸化する「アルカリ性法」，および二クロム酸カリウムを用いて酸性化で酸化する「二クロム酸法」（COD_{Cr}）があるが，わが国では，酸性下で過マンガン酸カリウムを用いたCOD_{Mn}法が排水規制や水環境の汚染状態の把握や評価に広く用いられている。

現在のJISによるCOD_{Mn}の測定方法は，試料水を100mLとし，これに1＋2硫酸10mLと塩化物イオンをマスキングするための硝酸銀1gを加えたのち，0.025規定（5mmol／L）の過マンガン酸カリウム10mLを加えて沸とう水浴で30分間汚染物質を酸化分解する。その後，0.025規定（12.5 mmol／L）のしゅう酸ナトリウム溶液10mLを添加して残った過マンガン酸カリウムを還元し，さらに残ったしゅう酸ナトリウムを0.025規定（5mmol／L）の過マンガン酸カリウムで逆滴定してCOD_{Mn}を算出することになっている。すなわち，現在のJISによるCOD_{Mn}の測定方法は，高価で毒性もある硝酸銀，

＊横浜国立大学大学院環境情報研究院　教授

硫酸および過マンガン酸カリウムを多量に使用し，沸とう水浴を加熱するのに多くのエネルギーを消費する方法になっている。また，水浴に幾つかの試料を一度に入れると水温が下がって分解率が低下し，測定値がばらつきやすく，滴定操作にも熟練を要する。

このため，現在のJIS法によるCOD_{Mn}の測定では，測定頻度が高いこともあって，人件費をはじめ，試薬費，エネルギー費，廃液処理費などに多くの経費を要し，経済的負担が大きくなっているだけではなく，環境負荷も大きくなっている。

そこで，本稿では，従来のCODの簡易測定法の現状をまとめるとともに，現在のJIS法のCOD_{Mn}と酸化分解反応の条件を全く同一にし，測定に使用する水試料と試薬量を20分の1に減らして反応させ，滴定法に代わって吸光光度法により過マンガン酸イオンの減少量を測定してCOD_{Mn}を直読式分光光度計で求める新しいJIS準拠吸光度式COD_{Mn}測定方法を開発した[5]ので紹介する。

この新しいJIS準拠吸光度式COD_{Mn}測定方法を用いれば，現在のJIS法と全く同一の値が得られ，必要経費も環境負荷も大幅に削減することができる。

2．従来の簡易COD測定法の現状

COD_{Mn}は，排水管理や水環境管理のために頻繁に測定されているため，簡易測定法がいくつか提案され，水処理施設の管理や市民の河川調査などにかなり使用されてきている。ただし，COD_{Mn}測定で注意しなければならないのは，JIS法に定められたCOD_{Mn}の測定条件では，水中の汚染物質が完全には酸化されない場合が多いため，JIS法に定められた反応条件と異なった条件で酸化分解したり，異なった原理で測定すると本質的に異なった値が出てしまうことである。

現在，市販されているCODの簡易測定法を第1表にまとめて示す。

過酸化マンガン酸カリウム法による簡易測定方法としては，反応試薬等をJIS法と同一とし，液量を5分の1，加熱を直接加熱5分間にして，滴定を電量滴定で行う簡易COD_{Mn}計があり，かなり普及している。この測定法では，JIS法と同様の2種類の試薬を用い，5分間ヒーター上で加熱後，試料水に電解電極と酸化還元電位測定電極を挿入する。電解電極に通電して第2鉄イオンを第1鉄イオンに還元し，残存する過マンガン酸カリウムと反応させる。この電解還元を過マンガン酸カリウムがすべて消費されるまで行い，これを酸化還元電位測定電極で検出し，COD_{Mn}を計算する。

この方法は，酸化時間が短いので酸化しやすい物質が多い試料水については，JIS法との相関がよいので便利であるが，酸化しにくい物質が多いか，汚染物質の種類が変動する水についてはJIS法との相関が低くなる。なお，この方法の測定器の本体価格は，定価で約40万円から45万円であり，1回あたりの薬剤費は，約90円である。

アルカリ性過マンガン酸カリウム法のパックテストは，最も簡単なCOD測定法である。これは，ポリエチレンチューブの中にアルカリ性の酸化剤を密封したもので，試料水を吸引し，常温で反応させた後，目視で比色してCODを求める方法である。この方法は50本で4,000円で安価であるが，測定原理と測定条件がJIS法とは全く異なるので，おおよその値を求め，相対的に汚染状況を比較する場合等にのみ用いることになる。

以上のようなCOD_{Mn}の簡易測定法では，測定の原理あるいは酸化反応の条件がJIS法と異なるため，対象とする水試料の種類ごとに多数のデータをとってJIS法との相関を調べて換算する必要がある。また，汚染物質の組成が変動する水試料については，単純な換算ができなくなり精度がかなり低くなって

第1表　従来のCOD簡易測定法の概要

測定CODの種類	測定方式	反応条件	測定範囲（mg／L）	サンプル量（mL）
酸性過マンガン酸法	電量滴定法	100℃，5分間	0－10，20，40 0－100，200，400，1000	20 2
アルカリ性過マンガン酸法	目視比色法	常温，約5分間	0－8，100，250	1.5
酸性二クロム酸法	吸光度法	150℃，2時間	0－150，1500 0－15,000	2 0.2

注）この他に、JIS法と同じ操作をして滴定のみ終点を酸化還元電位または定電流分極電位で検出する方法、および紫外吸光度からCOD_{Mn}を推算する方法などが連続測定器等として市販されている。

しまう。

一方，酸性二クロム酸法による効率的測定方法もある。これはJISのCOD_{Cr}測定法と同じ組成の反応液を少量用い，ブロックヒーターで150℃，2時間加熱分解後，残った二クロム酸イオン濃度を検量線が内蔵された測定器を用いて測定し，COD_{Cr}値を求める方法である。この方法はJISの二クロム酸法と全く同じ原理と条件で反応させ，試料水と試薬を少量にすることと，滴定をなくして効率化したもので，JIS法との相関は高いが，測定時間が長いことと毒性の強い二クロム酸と濃硫酸を使うため，日本での使用は必ずしも多くない。この方法のためのリアクター（加熱装置）は，定価で16万円であり，1回あたりの薬剤費は約400円である。

なお，この他に，JIS法と全く同じ操作をして滴定の終点を酸化還元電位または定電流分極電位で検出する滴定機器や自動化された装置が市販されているが，ほとんど簡易化されないことと，機器が高価であることなどから，COD総量規制の一環として自動測定が義務づけられている工場の排水の自動測定以外にはあまり使われていない。また，排水そのものの紫外吸光度からCOD_{Mn}を推算するCOD連続測定器も市販されているが，全く測定原理が異なるので，組成が安定している排水以外ではJIS法との相関は低い。とくに，紫外吸光のある硝酸イオンの影響を受けやすく，測定値の信頼性が低い。

3．新しい効率的なJIS法準拠吸光度式COD_{Mn}測定法

以上のような状況を踏まえ，COD_{Mn}をJIS法と同じ反応条件で酸化分解して効率的で環境負荷が小さくなる測定方法として「吸光度式COD_{Mn}測定法」を開発した[5]。この方法は，JIS K0102と全く同じ反応試薬，反応温度，反応時間で，20分の1の液量で酸化させた後，残存した過マンガン酸カリウム濃度を直続式分光光度計で測定する方法であり，JIS法と全く同一の値が得られる。

すなわち，この吸光度式COD_{Mn}測定法は，JIS法とまったく同じ条件で酸化分解しながら大幅に効率化している点が，従来のCOD_{Mn}の簡易測定法と大きく異なる点である。

測定機器は，検量線がプログラムされた吸光度式水質測定器（セントラル科学社DR／2010型：定価54万円またはDR／860型：定価28万円），CODリアクター（定価16万円），あらかじめ試験管に分注された試薬（25本セットで定価8,000円）と過マンガン酸カリ溶液（200回分で1,000円），およびピペッター，注射筒，ろ紙ホルダー，専用ラック等の付属品セット（あるものを使っても良い）で構成されている。

例として，DR／2010型の吸光度式水質測定器の仕様を第2表に示す。この水質測定器は，交流・直流両用，波長可変範囲が400～900nmで，±2nmの精度があり，吸光度2.0までの直線性があり，120項目の水質の検量線がプログラムされている分光光度計である。このため，指定の薬品を購入すれば，COD_{Mn}以外にも120項目の水質が測定できる。

第2表　吸光度式COD_{Mn}測定器の仕様例（DR／2010）

測定方法	吸光光度法
測定範囲	0.5～11mg／L
測定波長	525nm（400～900nm可変）
測定モード	濃度（吸光度，透過率も可）
波長精度	±2nm（400～700nm）
表　示	4桁　LCD
外部出力	RS－232C
電　源	AC100V　50／60HZ DC　乾電池6本または充電式電池
寸　法	200（W）×240（D）×110（H）mm
重　量	2kg

COD_{Mn}測定では，525nmでの吸光度が演算されてmg／L単位の濃度が直読できるようになっている。

また，加熱酸化分解を行うCODリアクターの仕様を第3表に示す。このリアクターは，ブロックヒータータイプで，使用温度は100℃で25検体までの試料をほぼ同時に分解できるようになっている。

第3表　COD_{Mn}測定用リアクターの仕様

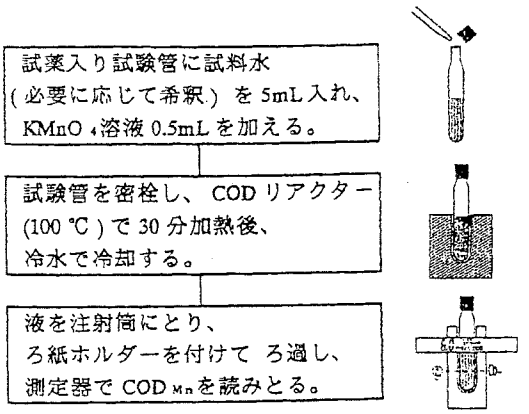
使用温度範囲	100℃（100～150℃可変）
同時加熱検体数	25本
タイマー	30分（0～120分可変）
電　源	AC100V　50／60HZ
消費電力	220W
寸　法	203（W）×305（D）×120（H）mm
重　量	3.5kg

本測定法の操作フローを第1図に示す。具体的な操作手順は以下のように簡易である。

①硫酸（1＋2）0.5mLと200g／L硝酸銀0.25mLがあらかじめ入れられている試験管に，試料水5mLと別に準備されている検定済みの0.025規定（5mmol／L）の過マンガン酸カリウム水溶液を0.5mL加える。

②この試験管をCODリアクターにセットし，100℃で正確に30分間加熱し，酸化分解を行う。

③加熱酸化分解が終了後，直ちに，専用ラックを入



第1図　JIS準拠吸光度式COD_{Mn}測定の手順

れた水槽等の中に入れ，冷たい水道水等で冷却し，速やかに反応を停止させる。

④分解反応後の試料水は生成した二酸化マンガンMnO_2が懸濁しているため，注射筒で約10mLをとってろ紙ホルダーをつなげ，ガラス繊維ろ紙でろ過する。

⑤ろ紙を水質測定器にセットし，525nmの吸光度を測定する。水質測定器にはCOD_{Mn}法の検量線があらかじめ入力されているため，検量線を作成せず濃度が直読できる。

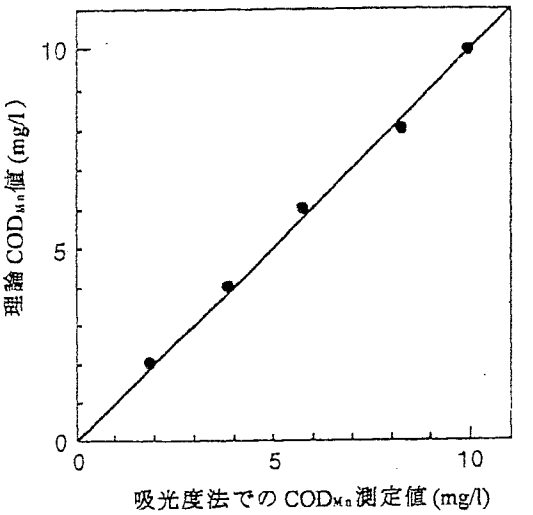
この方法の測定範囲は，従来のJIS法とほぼ同じ0.5～11mg／Lで，これを超える試料水の場合には希釈して加熱分解を行い，測定値に希釈倍率を掛けて濃度を算出する。

なお，JIS法と同じく，試薬の安全な取り扱いに注意し，使用後の液は必ず廃液だめに貯留して信頼できる産業廃棄物処理業者にマニフェスト付きで引き渡す必要がある。

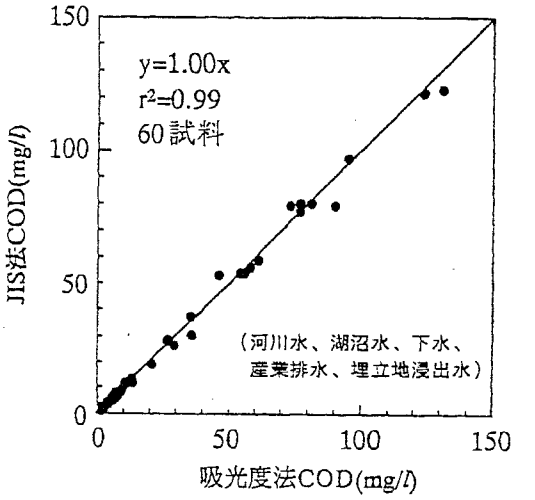
4．吸光度式とJIS法との測定値の一致

JIS準拠吸光度式測定法で，分解性の高いシュウ酸ナトリウム標準水溶液についてCOD_{Mn}を測定して理論値と比較した例を第2図に示す。両者は非常に良く一致し，この測定方法が正しいことがわかる。

つぎに，この新しいJIS準拠吸光度COD_{Mn}測定法で，生活排水，河川水，湖沼水，産業排水，下水1次沈殿水など，非常に広範囲の水試料60検体について測定し，従来のJIS法で測定した結果と比較して第3図に示す。なお，従来のJIS法も水温や加熱時間の変動で測定値がばらつきやすいので十分に注意して測定を行った。



第2図　吸光度式測定法での測定値と理論値との比較



第3図　吸光度式測定法とJIS法での測定値の比較

両測定方法で求めた値が完全に一致するy＝xとしたときの相関係数は0.998となり，COD_{Mn}値が1～140mg／L程度の広い範囲で，吸光度式測定法と従来のJIS法での測定値は，非常に良く一致した。

すなわち，汚染物質の質や濃度が大きく異なる幅広い実際の試料に対して，新しいJIS準拠吸光度式測定法でCOD_{Mn}が正確に求められることが確認された。

なお，過マンガン酸イオンと同じ525nm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ので注意が必要である。

5．新しいJIS準拠吸光度式COD_{Mn}測定法のメリット

新しいJIS準拠吸光度式COD_{Mn}測定法は，従来のJIS法と全く同じ値が得られるだけでなく，以下のような大きなメリットがある。

①廃液量が20分の1に大幅削減

JIS法と全く同じ組成の試薬を20分の1だけ使用するようになっており，試料水も従来のJIS法の100mLに対して5mLと20分の1の量で行うことになっている。そのため，測定に使用する高価で有害性も高い試薬の量も20分の1になり，測定後の廃液量も20分の1に大幅削減される。

②試薬調製と検定が不要

硫酸と硝酸銀がJIS法と同じ濃度であらかじめ試験管に入っており，過マンガン酸カリウム水溶液もJIS法と同じ濃度で検定されて用意されているので試薬の調製や検定が不要になる。さらに，加熱分解後の反応停止を水冷却で行うため，シュウ酸ナトリウム溶液の調製や検定も不要になる。

③多検体同時前処理，滴定不要で測定時間が短縮

25検体の試料水の加熱酸化分解がほぼ同時にでき，吸光度測定も短時間でできるため，多数の試料水の測定に要する時間が大幅に短縮できる。

④加熱装置と測定器が小型で省スペース

加熱分解装置（CODリアクター）が従来の水浴よりずっと小さく，測定器も小型であるので狭い場所で，多数の測定ができる。

⑤エネルギー消費が大幅削減

JIS法では100℃で30分の加熱分解を沸騰水浴中で行うのに対して，ブロックヒーター加熱で行うため，100℃に達する時間が短く，温度が安定しているだけでなく，電熱式水浴に比べて消費電力がおよそ20分の1になる。

⑥熟練不要で高再現性

過マンガン酸イオンの減少量を吸光度で測定してCOD_{Mn}を求めるため，滴定操作がなく，大幅に簡易化，迅速化され，熟練も不要で高い再現性が得られる。

6．おわりに

河川，湖沼，海域などの水環境の汚染調査，汚濁物質を排出する生産工程や各排水処理工程，あるいは浄水処理工程での水質管理などの水質測定のニーズはますます増大している。しかし，測定に大きな労力や高度な熟練，あるいは大きな経費を必要とする従来のJIS法では，少数の試料の測定しかできず，水質を十分に監視，管理することが困難になっている。また，従来のJIS法には有害な薬品を大量に使用する方法も多い。

簡易かつ正確で，有害薬品の使用量が少ない測定法を開発，導入することによって，測定の頻度を多くでき，環境汚染状況の把握や監視が促進されるとともに，工場等での水質管理における経費の削減になる。また，行政が行う水質管理における税金の無駄遣いを減らし，測定に伴う環境負荷も削減できることになる。

今回紹介したJIS準拠吸光度式COD_{Mn}測定法は，従来のJIS COD_{Mn}法と同じ測定値が得られ，大幅なコスト削減と環境負荷削減ができる代表的な環境にやさしい測定方法である。この方法は，既にいくつかの大手企業が排水処理設備の日常管理に導入しており，今後の一層の普及が期待される。

文　献

1）浦野紘平ら，特集簡易測定法，化学物質と環境，No.26（1997），エコケミストリー研究会

2）浦野紘平，石井誠治，水質簡易測定技術の現状と発展の方向，日本水環境学会誌，21，258-263（1998）

3）浦野紘平ら，効率的な化学物質管理のための最新の簡易測定技術セミナー講演要旨集，エコケミストリー研究会（2001）

4）日本工業標準調査会，JIS K0102　工場排水試験方法，（1999）日本規格協会東京

5）石井誠治，浦野紘平，JIS COD_{Mn}測定方法の効率化・環境負荷低減技術，水環境学会誌，22，301-307（1999）