

光酸化反応を利用する COD フローセンサー

山形大学工学部 水口仁志

化学的酸素消費量 (COD) は有機物による水質汚染の状況を表す重要な尺度の一つである [1]。これは、一定条件下での酸化反応における強酸化剤の消費量を、酸化還元反応の当量に相当する酸素の量に換算した値として定義されている。COD 試験では、一般に過マンガン酸カリウム酸性法やニクロム酸カリウム法が用いられるが、有機物の全量を表す指標あるいは個々の試料の相対的な比較としてなど、分析の目的に対応する条件を設定して計測されるものである。従って、個々の測定において常に同じ測定条件 (酸化剤の種類と濃度, 反応の温度, 時間) を再現することが必要不可欠である。日本工業規格による COD 試験法は操作がかなり煩雑で、検体数が多くなると、多大な時間と労力, 膨大な試薬量さらには操作の熟練が必要である。これまで、反応 (測定) 条件を常に一定にすることが容易である FIA を COD 計測に適用して、正確かつ迅速に分析する試みがなされてきた [2]。しかし、COD 試験の測定対象は、試料内の被酸化性有機物質全般であって、当然その内容物の種類によって酸化率が異なるため、フタル酸水素カリウム, D-グルコース, 酢酸ナトリウム等を標準試料とする方法では、実試料との間での根本的な相違は避けられない。従って COD 計測では、常に一定条件下での酸化反応で、かつ COD 標準溶液が必要とならない分析方法が本質的な意味で求められる。

最近、光触媒としてのチタニア微粒子を詰めたカラムに試料溶液を一定の流速で通し、UV 光 (365 nm) を照射して酸化させ、カラムを通過する前後での溶存酸素濃度の低下量で COD を定義して計測する方法が提案された [3]。装置図を Fig.1 に示す。キャリア溶液の流れ方向に対して、チタニアカラムの前後に予め校正した市販の溶存酸素 (DO) 計を取り付けたというだけの極めてシンプルな構造である。COD 値は、それぞれの DO 計から得られる溶存酸素濃度の変化量の和として求めた。日本国内のダム等から採取した実試料について測定したところ、本法による 20 検体の試料の測定結果と、過マンガ

ン酸カリウム酸性法およびニクロム酸カリウム法の双方の結果とが一次の相関関係にあった。定量限界は COD_{Mn} および COD_{Cr} に対してそれぞれ 1 mg/L, 0.5 mg/L であった。現時点では、本法では UV 光による酸化率が低いことや被酸化性各成分の酸化率の違い, 水質の悪い地域で比較的高濃度に検出される塩化物イオンの取り扱い, DO センサーの安定性が懸念されることから、実用化に至るまでにはいくつかの改善・検討すべき課題が残されているように思われる。しかし、本法は公定法に比べはるかに簡便であり、また事実上消費される試薬類は一切ないということを考慮すると、COD 試験では相当の付加価値を有した方法となるであろう。

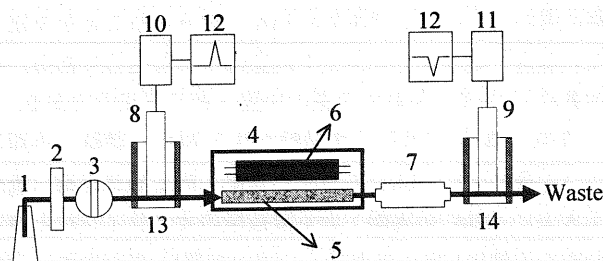


Fig.1 Schematic diagram of the system [3]. Key: 1, deionized water supply; 2, pump; 3, injection port; 4, reflector; 5, photochemical column consisting of TiO_2 beads; 6, UV lamp; 7, air damper; 8, reference oxygen electrode; 9, working oxygen electrode; 10, 11, digital multimeters; 12, double-pen recorder; 13, 14, thermostatic water baths.

- 1) 日本分析化学会北海道支部編, “水の分析”, 化学同人.
- 2) L. C. Tian, S. M. Wu, *Anal. Chim. Acta*, **261**, 301 (1992). A. Cuesta, J. L. Todoli, J. Mora, A. Canals, *Anal. Chim. Acta*, **372**, 399 (1998). など
- 3) Y. C. Kim, S. Sasaki, K. Yano, K. Ikebukuro, K. Hashimoto, I. Karube, *Anal. Chem.*, **74**, 3858 (2002).