

伊 永 隆 史

岡山大学 環境管理センター

〒700 岡山市津島中 3-1-1

Successive Automation on the Measurement of
Chemical Oxygen Demand by Flow Injection Analysis

Takashi KORENAGA

Center for Environmental Science and Technology,

Okayama University, 3-1-1, Tsushima-naka, Okayama 700

1. 緒 言

フローインジェクション分析法(FIA)は、1975年に新しい概念の自動分析法として発表されて以来、省力・省資源・省エネルギーという社会的要求にかなった迅速簡便な実用性の高い分析技術として発展途上にある。FIAはあらゆる湿式化学分析の操作を流通式プロセスで行えるため、環境計測、臨床検査、工程分析、品質管理などをはじめとする広範な用途開発が期待されている。

ここでは、FIAの展開が期待されている環境計測分野に焦点を絞り、なかでも水質総量規制の対象となった化学的酸素要求量(COD)を取上げ、FIAおよび類似の方法について動向をまとめてみたい。

2. 回分式分析操作によるCOD測定¹⁾

CODの総量規制では汚濁負荷量を求めるための指定計測法としてはJIS

K 0102によるCOD_{Mn}法²⁾が採用され、この方法と関連のとれるような自動計測器を用いるよう規定されている。しかし、指定計測法に準拠した市販のCOD自動計測器は通常1時間に1回の測定しかできないため、排出水の連続監視の目的に十分になっていないといえず、特に水質が急激に変動した場合の対応に問題を残している。しかも多量の硫酸、過マンガン酸カリウム、硝酸銀などを使用するため、1週間の運転で約100 lの廃液が発生するなど装置の維持管理の面でも欠点がある。¹⁾

これに対し、連続流れ系を利用する分析法はCOD自動連続測定に多くの利点を有すると考えられており、オートアナライザー方式³⁾や連続フロー方式⁴⁾が提案され、著者らによるFIA方式とともに実用化に向けての検討が進められている。

3. オートアナライザー方式³⁾

Fleetら³⁾は、Fig. 1に示すような構成で、テクニコン社のオートアナライザーを利用したCOD連続自動測定システムを発表している。同様のシステムは国内外で、ある程度実際に使われているようで、⁵⁾最近この方法にイオン会合抽出を導入した改良法も検討されている。⁶⁾

オートアナライザー方式の測定範囲はCOD濃度 10~200 mg/l程度で、改良法では 1 mg/l以上となっている。測定精度は変動係数で3%、検体処理能力は1時間に約20検体で、指定計測法との相関も良いといわれている。

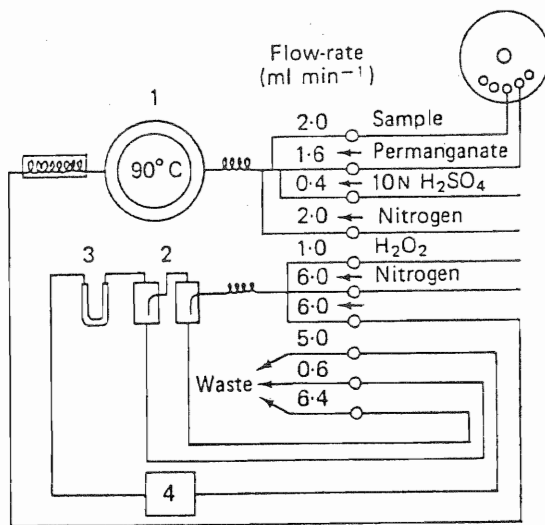


Fig. 1 Flow diagram with the AutoAnalyzer method: 1 heating bath, 2 phase separators, 3 CO₂ absorber, 4 sensor

4. 連続フロー方式⁴⁾

石井・後藤ら⁴⁾は、定電位電解電流法による過マンガン酸カリウム定量法に基づく連続フロー方式によるCOD連続自動測定システムを開発している。⁴⁾装置の構成は Fig. 2に

示すとおりで、図中のA液はリン酸を含む硫酸溶液である。実際の排水試料を連続的に測定した結果を Fig. 3 に示す。

連続フロー方式は完全に連続的に COD を自動計測できるので総量規制の観点からは最適であるが、実際に装置を運転する場合にはベースラインの変動をチェックする機構が不可欠であろう。⁷⁾

最近、Fig. 2 のシステムに硝酸銀を導入するラインを増設して性能向上を計った装置も報告されており、⁸⁾ 従来の回分式による化学分析では得ることの困難であった情報が容易に得られる状況が整いつつあるといっても過言ではない。

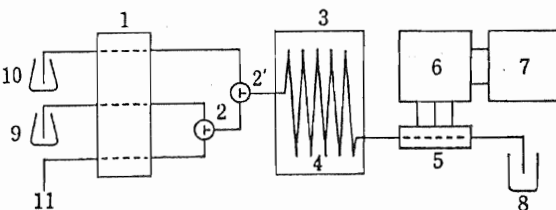


Fig. 2 Flow diagram with the continuous flow method

1 : Peristaltic pump; 2, 2' : Mixing joints; 3 : Water bath; 4 : Reaction tube (Teflon tubing, 10 m×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

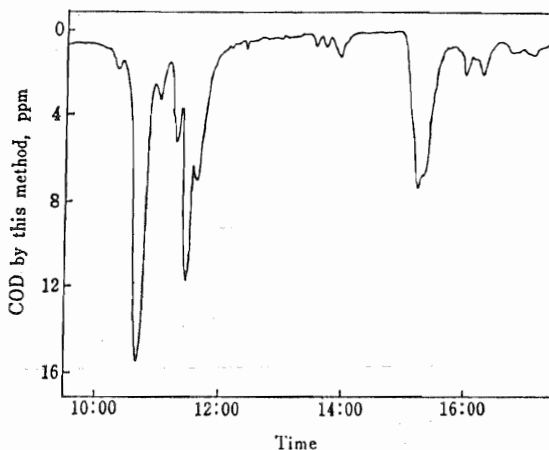


Fig. 3 Continuous monitoring results

5. FIA方式

著者らは比較的早い時期から FIA に着目し、COD を対象とし複数の酸化剤を用いて基礎ならびに応用研究を展開している。また実際面での幾つかの問題点を新たな観点から逐次検討克服し、実用的な試作装置の開発へと発展させている。^{9) ~ 11)}

5-1 単一流路での基礎検討

我が国では COD の公定分析法に酸性過マンガン酸カリウム法²⁾が採用されていることから、まず Fig. 4 のような単一流路の FIA 装置を作製し、硫酸酸性の過マンガン酸カリウム溶液をポンプでテフロン管に送液し、20 μ l の試料をシリンジで注入、室温で反応を行わせ、フローセルを付けた分光光度計で 525 nm における KMnO_4 の色落ちを検出することとした。シュウ酸ナトリウム溶液を試料とした場合の基礎的検討結果

(Fig. 5)から本研究の発展の可能性が感じられた。FIAの原理によるCOD測定は初めての試みであったが、単一流路では希釈によるブランクピークが大きいなど初歩的な問題も幾つかあった。^{12) 13)}

FIAは ①細管内を流れる試薬溶液中に試料を注入、②試料ゾーンを適度に分散させて試薬と試料を混合、③一定時間の反応ののち再現性のあるデータを得ることができる流通式分析法であるから、反応時間は長くても分散の制御が適正であれば、その特徴を発揮できると思われる。こうした考えに基づき、公定分析法²⁾との相関を確保するため反応温度を上げ、反応時間を長くするための検討に移った。一般に、FIAでは反応管内で長い移動距離や滞留時間を経た場合には試料ゾーンの分散による希釈が極めて大きくなる。そこで反応管内の流れを一時停止して反応を行わせるストップフロー方式なども含め種々検討したところ、できるだけ流れの乱れが起りにくい装置構成にして流速を相当遅くすれば、長いテフロン管を用いても分散をかなりな程度まで抑制できるとの結論を得た。しかしその一方で細管

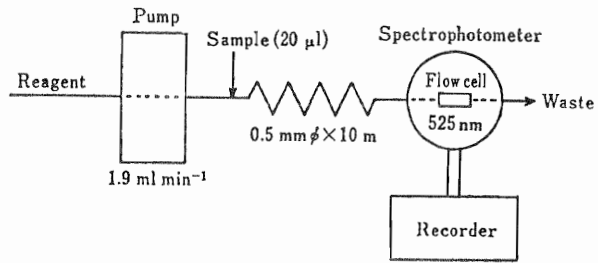


Fig. 4 Single-line flow diagram with the flow injection analysis

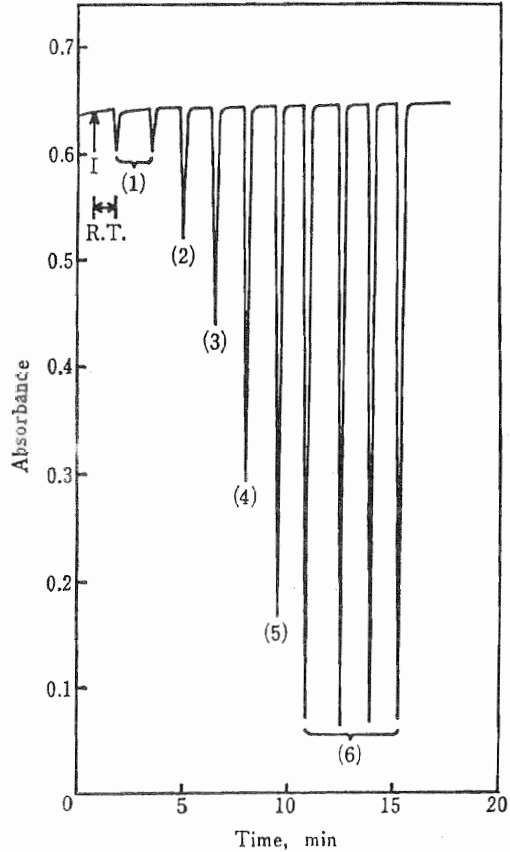


Fig. 5 Flow injection results for (1) 0 mg, (2) 21 mg, (3) 43 mg, (4) 86 mg, (5) 130 mg and (6) 170 mg-COD l⁻¹ of sodium oxalate solutions

I: Injection; R. T.: Residence time; Absorbances at 525 nm were measured in a quartz flow cell of 10-mm light path.

内での流動には解明すべき要因が多いこと、管壁の粗面度やジョイントの接合部やテフロン管の巻き方なども試料ゾーンの分散に大きく影響することなどが断片的にはあるが、徐々にわかってきた。⁹⁾

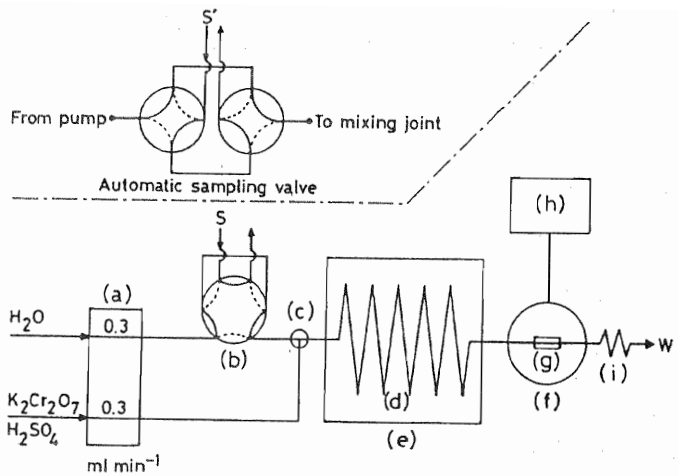


Fig. 6 Double-line flow diagram with FIA

同様の単一流路の装置で二クロム酸

カリウム溶液を流し、100 °C で30分間反応さ

せ445 nmで検出

(a) Double reciprocating micro-pump; (b) hexagonal sample valve (sample volume, 100 μ l); (c) PTFE Y-joint; (d) PTFE reaction tube (0.5-mm i.d., 50 m long); (e) thermostated bath (corn oil at $120 \pm 0.5^\circ\text{C}$); (f) spectrophotometer (wavelength 445 nm); (g) quartz tubular flow-through cell (10-mm path length, 18- μ l volume); (h) multi-range recorder; (i) PTFE back-pressure coil (0.25-mm i.d., 3 m long); (S) sample injection (manual sampling with glass syringe); (W) waste (waste volume, 0.6 ml min^{-1}). The automatic sampling valve is connected between the micro-pump (a) and the mixing joint (c) in place of the hexagonal rotary valve (b) for the continuous monitoring system; the sample solution (S') is continuously pumped and discretely injected into the water carrier stream at intervals of 4 min.

した場合には、公定法との相関もあったので、¹⁴⁾ 生産現場での発生源監視などを目的とした簡易形装置として用途開発すべく、別途発光ダイオードとフォトダイオードとの組合せによる検出システムなども検討している。¹⁵⁾

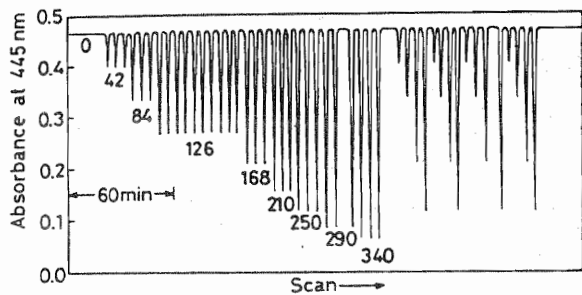


Fig. 7 Representative examples

5-2 二流路式での実際的検討

二連式高圧マイクロポンプ、サンプリングバルブ、恒温油槽、フローセル付分光光度計などの高速液クロ用品を組合せて、Fig. 6 に示すような二流路式の実験的COD測定装置を開発、過マンガン酸カリウムを用い、D-グルコースを標準として操作条件を確立、¹⁶⁾ 下水

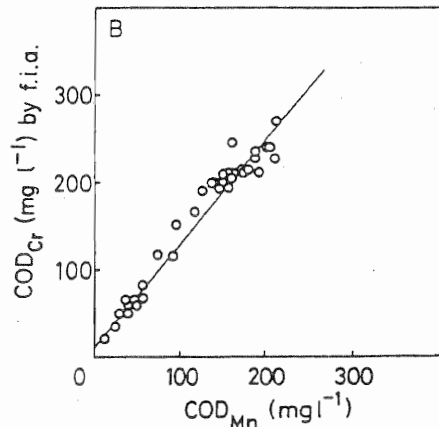


Fig. 8 Correlation of results

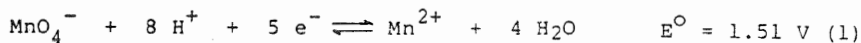
し尿¹⁷⁾、実験室廃液¹⁸⁾、大学工程排水¹⁹⁾、工場排水^{20)~23)}などにつき公定法との相関を検討、公定法とおおむね一致した値が得られることを実証した。この装置のサンプリング部を自動切換式のものにかえればCODの連続自動モニタリングも可能になる。ただし長時間の連続運転では酸化マンガン(IV)の副生により流路の閉そくが起こるので、リン酸の添加が必要である。²³⁾

二流路式で二クロム酸カリウムの硫酸(1+1)溶液と蒸留水を流し試料は100 μ lを水キャリアー中に注入、テフロン反応管中120 $^{\circ}$ Cで約20分間加熱する場合の装置構成およびFIAピークは、それぞれFig. 6と7に示すとおりである。この場合の測定精度は変動係数で0.4%、検出限界濃度は5 mg/l、検体処理能力は1時間に15検体であった。40検体の食品工場排水について公定法との相関を求めたところ、Fig. 8に示すように相関係数0.98を得た。²⁴⁾

Table 1 Comparison of operating conditions

クロムやマンガンは	Oxidant	KMnO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇	Ce(SO ₄) ₂
公害性重金属である	Acid	H ₂ SO ₄ +H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
とを考慮し、二流路式	Temp($^{\circ}$ C)	100	120	100
で硫酸セリウム(IV)を	Coil(mm)	0.5 ϕ x50000	0.5 ϕ x50000	0.5 ϕ x20000
用いるFIAも既に確立	F.R.(ml/min)	0.4	0.6	0.4
している。 ²⁵⁾ 用いた3種	R.T.(min)	30	20	12
類の酸化剤の酸化還元	W.L.(nm)	525	445	320
電位をEqs.(1)~(6)	D.L.(mg/l)	5	5	2
	Cl ⁻ (mg/l)	200	100	Negligible
	S.R.(s/h)	8	15	15
	C.V.(%)	0.6	0.4	1.0
	S.V.(μ l)	30	100	50
	Std.	D-Glucose, Lactose, etc.	D-Glucose, Dextrin, etc.	L-Glutamic acid+Lactose (5:1)

Mn(VII)/Mn(II) system



$$E = 1.51 - 0.093 \text{ pH} + 0.012 \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \quad (2)$$

Cr(VI)/Cr(III) system



$$E = 1.33 - 0.135 \text{ pH} + 0.0097 \log \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) \quad (4)$$

Ce(IV)/Ce(III) system



$$E = 1.61 + 0.058 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right) \quad (6)$$

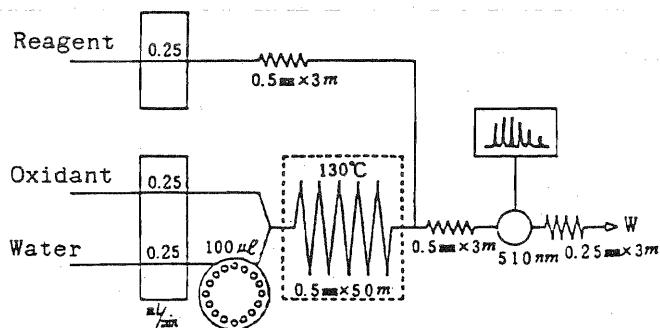
に示している。²⁶⁾ 硫酸セリウム(IV)は酸化力が優れているので、Table 1に示すように、 KMnO_4 や $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ に比べ幾つかの利点をもっており、COD測定のための酸化剤として有望と思われるので、これまではCOD測定試薬としてはそれほど深く研究されていないため今後さらに検討を重ねる予定である。

5-3 三流路式での高感度化

単一流路ではブランクピークが大きいいため電氣的に感度を上げるのは難しいが、二流路式では電氣的高感度化が可能であった。²⁴⁾ また3種の酸化剤のなかでは硫酸セリウム(IV)を用いる場合が最もCODの検出感度が高く、 2 mg/l であった。²⁵⁾ しかし河川水をはじめとする低濃度試料のCOD測定には十分とはいえないので、Fig. 9に示すような三流路式の装置を考案した。すなわち酸化剤を直接比色したのでは検出感度におのずから限界があることから、酸化反応終了後、新たに発色試薬を加える三流路式により高感度化を達成した。²⁷⁾ このFIA装置により、河川水、雨水、水道水、イオン交換水などの $0.1 \sim 5 \text{ mg/l}$ のCOD測定が可能となったが、本法は現存するCOD測定法中で最も高感度な方法といつてよからう。

5-4 全自動システム化

FIAのもつ特徴を十分に生かすためには全自動システム化が不可欠である。そこでFIA装置をパーソナルコンピュータと接続、FIA



ピークのデータ処理を行う Fig. 9 Triple-line flow diagram with FIAシステムを開発した。^{28) 29)} このシステムに自動試料注入装置を付設し河川水の低濃度COD測定に応用したところ、高感度化と高精度化を同時に達成可能となることがわかり、FIA装置のシステム化に伴うメリットが明らかになった。

5-5 COD標準物質の調査

FIAによるCOD自動測定の実用化にあたっては、標準物質の設定が極めて重要となる。45種類の一般的な有機化合物の酸性過マンガン酸カリウ

ムによる酸化挙動を詳細に調べたところ、反応温度と反応時間により3グループに大別できることがわかり、総量規制において指定計測法と良好な相関を確保するための指針が得られた。³⁰⁾ またこの実験中、公定法ではアルコール類、アセトン、アセトアルデヒド、酢酸エチルなどは加熱時に三角フラスコから相当量揮散しており、見掛上COD値を低く評価していることが確認された。

5-6 実用化試験

これまでの実験室レベルでの基礎から応用にわたる検討結果を踏まえて、実用化を目指した試験装置を柳本製作所(株)の協力により設計・試作した。⁹⁾³¹⁾ なお試作にあたっては、FIAの特長を生かしつつ次の諸条件を満足するよう配慮した。

- (1) COD_{Mn} 値に対して十分な相関が得られること。
- (2) バッチフロー式分析操作の採用により、反応時間30分でも1時間に約10検体の連続測定が可能で、常時監視に適すること。
- (3) 市販のCOD計測器に比べ、試薬の使用量および測定後の廃液量が少ないこと。
- (4) 塩化物イオンの影響を受けにくく、銀塩等の添加は必要ないこと。
- (5) 測定波長の切換えにより、過マンガン酸カリウム、二クロム酸カリウム、硫酸セリウム(IV)のいずれでも使用できること。
- (6) 装置は小型・全自動で、操作が簡単であること。
- (7) 1週間以上の無人運転が可能であること。

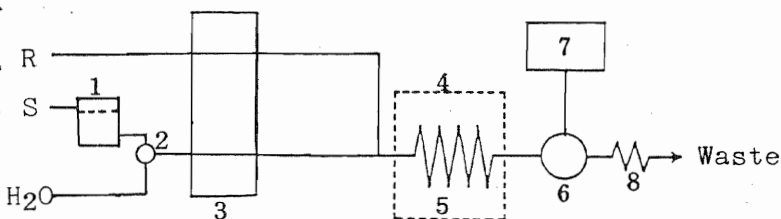
試験装置は岡山大学環境管理センター内に総量規制対策用COD計測器と隣接して設置され、種々の検討が行われている。これまでの検討結果によると、KMnO₄ではリン酸を添加しても排水試料によっては酸化マンガ(IV)の副生が避けられない場合があるが、酸化剤としてK₂Cr₂O₇を用いた場合には無人で1週間以上安定して運転できる見通しが得られつつある。³²⁾ しかしクロム(VI)を含む場合には測定廃液の後処理が面倒なため、酸化剤としてはCe(SO₄)₂を用いるのが最適と思われるが基礎・応用面ともデータが少なく、COD測定に関するデータの蓄積が今後の課題である。

試験装置では排水試料の前ろ過を必要としたが、指定計測法との相関

性を考えるうえでも今後の大きな課題となろう。

6. 環境庁方式

昭和59年度において、水質総量規制制度で現在用いられているCOD計（酸性法、アルカリ性法）、TOC計、



TOD計、UV計の4機種のほか、新しい方式によるものについても適用性を検討し、適宜追

Fig. 10 Flow diagram of the practical apparatus

1. Filtration unit(100 mesh), 2. solenoid valve, 3. micro-pump, 4. thermostat bath, 5. reaction coil(1 mm i.d.,10 m), 6. photometric detector, 7. recorder, 8. back-pressure tube. R. Cerium sulfate(IV)–sulfuric acid solution, S. sample solution.

加するための調査が環境庁で開始された。著者らの研究によるフローインジェクション方式についても将来性が評価され、検討対象の一つに採用された。ただし、流路系はFIAではサンプリング部の損傷が大きいいため、石井・後藤らの連続フロー式⁴⁾⁸⁾のように試料溶液を連続的に送液することとし、ベースラインの確認のため一定時間ごとに蒸留水を注入することとした。この方式の場合にはFIAのように試料ゾーンの分散による希釈が行われないので、CODの測定濃度範囲が狭く、しかも低濃度域しか測定できないことがわかったので、試料溶液をあらかじめ希釈して供給することなども考えなければならない。³³⁾ なお酸化剤についてはデータが十分整っているとはいいがたいが、将来性も考慮して硫酸セリウム(IV)を採用していく方針である。

7. 結 言

FIAによる水質自動計測は、流通式プロセスのため多くの利点をもった実用性の高い分析技術との見方ができ、迅速な応答特性を生かせばオンライン計測システムへの発展性も期待できよう。この技術が廃水処理施設の業務上の要求から生まれたことの意義をかみしめ、環境保全に関する先進技術として育てていきたいと考える。

8. 文 献

- 1) 伊永隆史：山陽技術雑誌，**33**，1 (1982).
- 2) JIS K 0102 (1981).
- 3) B. Fleet, A.Y.W. Ho, J. Tenygl: *Analyst*(London), **97**, 321 (1972).
- 4) 後藤正志，白枝照基，石井大道：分析化学，**30**，403 (1981).
- 5) 三井東庄(株)大牟田工場：私信(1979).
- 6) 柴田勉，石井武：第42回分析化学討論会講演要旨集，p. 261 (1981).
- 7) 伊永隆史：化学と工業，**38**(7)，〇〇〇 (1985).
- 8) M. Goto: *Trends Anal. Chem.*，**2**，92 (1983).
- 9) 伊永隆史，井勝久喜，森分俊夫，高橋照男：岡山大学環境管理センター報，**5**,22(1983).
- 10) 伊永隆史：ぶんせき，686 (1984).
- 11) 伊永隆史：日本分析化学会第33年会講演要旨集，奨励賞—11 (1984).
- 12) 伊永隆史：特開昭56—118668 (1981).
- 13) 伊永隆史：分析化学，**29**，222 (1980).
- 14) T. Korenaga: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*，**55**，1033 (1982).
- 15) 伊永隆史，井勝久喜：FIA研究会会誌，**1**(2)，21 (1984).
- 16) T. Korenaga: *Chem. Biomed. Environ. Instrum.*，**10**，273 (1980).
- 17) T. Korenaga: *Anal. Lett.*，**13**A，1001 (1980).
- 18) 伊永隆史，井勝久喜：分析化学，**29**，497 (1980).
- 19) T. Korenaga, H. Ikatsu, T. Moriwake, T. Takahashi: *Memoirs Sch. Eng. Okayama Univ.*，**14**(2)，119 (1980).
- 20) T. Korenaga, H. Ikatsu: *Analyst*(London)，**106**，653 (1981).
- 21) 伊永隆史，井勝久喜：日本化学会誌，616 (1981).
- 22) T. Korenaga, H. Ikatsu, T. Moriwake, T. Takahashi: *Memoirs Sch. Eng. Okayama Univ.*，**15**(1)，111 (1980).
- 23) 伊永隆史，井勝久喜：分析化学，**31**，135 (1982).
- 24) T. Korenaga, H. Ikatsu: *Anal. Chim. Acta*，**141**，301 (1982).
- 25) T. Korenaga, K. Okada, T. Moriwake, T. Takahashi: *The 1984 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*，01A16 (1984).
- 26) T. Korenaga, T. Moriwake, T. Takahashi: *Memoirs Sch. Eng. Okayama Univ.*，**19**(1)，53 (1984).
- 27) 伊永隆史，井勝久喜，森分俊夫，高橋照男，桐榮恭二：第43回分析化学討論会講演要旨集，p. 33 (1982).
- 28) 伊永隆史，井勝久喜：分析化学，**31**，517 (1982).
- 29) 桐榮恭二，伊永隆史：ぶんせき，746 (1982).
- 30) T. Korenaga, H. Ikatsu, T. Moriwake: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*，**55**，2622 (1982).
- 31) 伊永隆史，高橋照男：環技協ニュース，**5**(1)，11 (1984).
- 32) 伊永隆史，井勝久喜，真砂百雅，森分俊夫，高橋照男：日本分析化学会第32年会講演要旨集，p. 902 (1983).
- 33) 大阪府公害監視センター：昭和59年度環境庁委託業務結果報告書 (1985).