

水銀を用いない二クロム酸カリウムによる化学的酸素要求量測定法の実現可能性－硫酸銀の過剰添加の効果

奥村 真史

Masashi OKUMURA

環境ソリューション工学専攻修士課程 2年

1. はじめに

2017年3月15日から17日に熊本大学黒髪キャンパスで開催された、第51回日本水環境学会年会(The 51 Annual Conference of JSWE)に参加し、「水銀を用いない二クロム酸カリウムによる化学的酸素要求量測定法の実現可能性－硫酸銀の過剰添加の効果」という題目で口頭発表を行った。

2. 研究内容

2.1 背景・目的

2013年10月に水銀の適切な管理を目的とした水俣条約の外交会議が開催され、92カ国が条約への署名を行った。日本では水銀に関する水俣条約対応の国内法の整備として、2015年6月に水銀による環境汚染防止に関する法律(水銀汚染防止法)が公布され、水俣条約発効と同時に施行することとなった。このように、近い将来に水銀は世界的に使用が制限されることが予測される。CODを測定する方法として、諸外国では一般にCOD_{Cr}が使用される。COD_{Cr}は銀触媒に悪影響を及ぼす塩化物イオンのマスキング剤として多量の硫酸水銀が用いられることから、本研究では、硫酸銀の過剰添加による水銀を用いないCOD_{Cr}測定法の実現可能性を検討した。

2.2 実験方法

COD_{Cr}測定は原則として420nmの吸光度を利用するColorimetric method (APHA/AWWA/WEF 1998)に従った。ただし、分解液の二クロム酸カリウム濃度のみ2.044g/Lに変更した(①標準法)。

標準法から分解液中の水銀を取り除いた方法を②Hg-free法とした。これに対し、分解液中の水銀を取り除くとともに硫酸試薬中の硫酸銀濃度を5.5g/Lから14.3g/Lに増加させた変法を③Hg-free+Ag法とした。なお、Agの増分はCOD_{Cr}分析操作において試料水中の1000mg/Lの塩化物イオンと当量である。②Hg-free法と③Hg-free+Ag法においては試料中にCl⁻が存在すると塩化銀の沈殿が生じる。そこで塩化銀沈殿を遠心分離(1500rpm, 10min)で取り除いた後、加熱分解を行った。これら3つの測定法を0~153mg/Lのフタル酸水素カウム溶液(Cl⁻を0 or 1500mg/L含有, COD_{Cr} 0~180mg/L)に適用し、COD_{Cr}と吸光度の関係(検量線)を求め、検量線の傾きの変化を調べた。

2.3 実験結果および考察

表1に各測定法における検量線の傾きを示す。①標準法において、有意水準5%を基準とした場合、試料中のCl⁻の有無による統計的有意差は認められなかったため、水銀によって塩化物イオンによる妨害が抑制できていると考えられる。また、①標準法と②Hg-free法でもCl⁻を含まない試料において、検量線の傾きに有意な差はなかった。このことから、Cl⁻が存在しない場合、水銀の有無はCOD_{Cr}の測定に影響がないと考えられる。

表1 各方法の検量線の傾きと標準誤差

方法	Cl ⁻ 濃度 [mg/L]	検量線の傾き [mg・cm/L]	標準誤差
①標準法	0	-482.4	11.7
①標準法	500	-519.2	18.1
①標準法	1000	-518.8	16.4
①標準法	1500	-495.6	11.0
②Hg-free法	0	-474.6	8.93
②Hg-free法	500	-628.6	25.0
②Hg-free法	1000	-673.3	27.8
②Hg-free法	1500	-593.6	21.7
③Hg-free+Ag法	0	-485.2	7.51
③Hg-free+Ag法	500	-526.0	22.3
③Hg-free+Ag法	1000	-608.5	37.0
③Hg-free+Ag法	1500	-664.6	34.2

②Hg-free 法と③Hg-free + Ag 法において Cl^- の有無に関わらず検量線の傾きに有意な差はなかった。このことから、銀イオンは酸化分解反応における触媒作用を有する（久下 1978）が、本実験における硫酸銀の過剰添加量では、残存する銀イオンが増加しても触媒として酸化は促進しないと考えられる。

①標準法と③Hg-free + Ag 法においては、 Cl^- 濃度が 0, 500 mg/L では有意な差はなく、1000, 1500 mg/L では有意な差があった。このことから、 Cl^- 2000 mg/L と当量の硫酸銀の過剰添加では 500 mg/L まで測定可能であるといえる。当量の硫酸銀の過剰添加で 1000 mg/L 以上測定できなかった理由として、加熱分解前に遠心分離を行うと有機物の一部が共沈するなどの影響により、適切に測定できないと考えられるが、加熱をした後に遠心分離を行うと塩化銀に吸着した有機物も二クロム酸により酸化分解されるため、さらに硫酸銀を過剰添加することにより、水銀を用いずに COD_Cr を測定できる可能性が示唆される。

今回の方法では、試料中の Cl^- と当量の銀イオンを過剰添加したが、銀イオンは酸化分解反応における触媒作用を有する（久下 1978）ので、更なる過剰添加により銀イオンの残存濃度が大きくなるほど二クロム酸の分解反応が促進し、検量線の傾きに影響を与える可能性があるため、今後、銀イオンの過剰添加の影響をさらに詳細に検討する必要がある。

3. おわりに

今回の学会は大学院生となり 2 回目ということもあり、1 回目に比べると落ち着いて発表することができ、良い経験となった。

最後に、研究や学会発表に関して多大な指導をいただきました岸本直之教授に深く感謝いたします。

参考文献

APHA/AWWA/WEF (1998) Standard Methods for Examination of Water and Wastewater

久下芳生 (1978) COD 測定および流量測定について
環境技術 Vol.7 No.8 26-37