

水銀を用いない COD_{Cr} 測定のための塩化物イオンマスキング法としての硫酸銀過剰添加の効果

奥村 真史

Masashi OKUMURA

環境ソリューション工学専攻修士課程 2017 年度修了

1. はじめに

2018 年 3 月 14 日から 17 日に北海道大学で開催された、第 52 回日本水環境学会年会 (The 52 Annual Conference of JSWE) に参加し、「水銀を用いない COD_{Cr} 測定のための塩化物イオンマスキング法としての硫酸銀過剰添加の効果」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

2017 年 8 月 16 日に水銀の適切な管理を目的とした水銀に関する水俣条約が発効され、条約の発効に伴い、水俣条約の的確かつ円滑な実施のため、日本では、2015 年 6 月に水銀による環境の汚染の防止に関する法律が成立した。よって、国内外に問わず、水銀の使用と廃棄が制限されることが推測される。COD は、水質汚濁の指標として重要な項目のひとつであり、諸外国では一般的に、有機物の収支を正確に把握する上で分解度合が高い、酸化剤に二クロム酸カリウムを用いる COD_{Cr} が使われる。COD_{Cr} には酸化分解反応の触媒として硫酸銀が用いられている。銀イオンの最も一般的な妨害物は塩化物イオンである。塩化物イオンは銀イオンと反応して、塩化銀を生成し、銀イオンの触媒作用を阻害する。銀触媒に悪影響を与える塩化物イオンのマスキング剤として硫酸水銀が使用される。以上のように、水銀の使用と廃棄の制限により、COD_{Cr} には硫酸水銀が使用されることから、測定法として認められないことが予想される。しかし、COD_{Cr} は有用な COD の測定方法であることから、本研究では、硫

酸水銀を用いない COD_{Cr} 法を開発することを目的とした。

2.2 実験方法

COD_{Cr} 測定は原則として 420 nm 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 2.044 g/L に変更した。本研究では、これを標準法と称する。

硫酸水銀を用いた際の塩化物イオンの測定限界は 2000 mg/L である。塩化物イオン 2000 mg/L をすべて塩化銀として沈殿させつつ、標準法と同じ銀イオン量を試験管内で維持できるように、硫酸銀を過剰添加すれば COD_{Cr} 測定が可能になると予想し、標準法から分解液中の水銀を取り除き、硫酸試薬中の硫酸銀濃度を 5.5 g/L から 14.3 g/L に増加させた変法を提案法とした。提案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 2 時間加熱後、塩化銀沈殿を遠心分離 (1500 rpm, 10 min) で取り除いた後測定した。これらの測定法を 0~153 mg/L のフタル酸水素カリウム溶液 (Cl⁻ を 0, 500, 1000, 1500 mg/L 含有, COD_{Cr} 0~180 mg/L) に適用し、COD_{Cr} と吸光度の関係 (検量線) を求め、上記の実験を 3 回行い、その平均値をとり、有意水準 5% で平均値の差の検定を行った。

2.3 実験結果および考察

標準法の塩化物イオン濃度ごとの検量線の傾きを表 1 に、提案法の塩化物イオン濃度ごとの検量線の傾きを表 2 に示す。標準法と提案法の検量線の傾きより、塩化物イオン 0 mg/L と 500 mg/L には有意な差がみられず、1000 mg/L と 1500 mg/L には有意な差がみられたことから、硫酸水銀を用いなくても、試料水中塩化物イオン濃度 2800 mg/L と当量の硫酸銀を過剰添加することにより、試料水中塩化物イオン濃度 500 mg/L までは測定可能であると考えられた。提案法において、塩化物イオンと当量分の硫酸銀を添加しても 500 mg/L までしか測定できなかった

表 1 標準法の検量線の傾き

塩化物イオン濃度 (mg/L)	検量線の傾き (mg·cm/L)	標準誤差
0	-482	12
500	-496	18
1000	-519	17
1500	-519	11

表 2 提案法の検量線の傾き

塩化物イオン濃度 (mg/L)	検量線の傾き (mg·cm/L)	標準誤差
0	-485	7.5
500	-526	22
1000	-609	37
1500	-664	34

のは、銀イオンが塩化物イオンと塩化銀を生成する際に、フタル酸水素カリウムの一部が共沈してしま

い、フタル酸水素カリウムの濃度変化に対応した、十分な二クロム酸カリウムの消費が起こらず、検量線の傾きに有意な差が出た可能性が示唆された。

本研究により、硫酸試薬に硫酸銀を過剰添加することにより、サンプルの塩化物イオンが 500 mg/L まで COD_{Cr} 測定できる可能性が示唆された。今後、塩化銀への有機物の吸着性を考慮しつつ、適用限界を判断していく必要があると考えられた。

3. おわりに

今回の学会は今までの研究の集大成の発表となり、良い経験となりました。

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。