

COD_{Mn} の分析

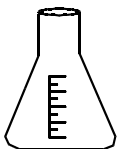
河川や湖沼などの水域には、落ち葉や藻類などの自然由来の有機物とともに人間活動に伴う有機物も流入し、水中の有機物濃度を高めている。水中の有機物は、水中の好気性微生物によって分解されるが（自然浄化作用）、有機物濃度が高まると微生物による酸素消費量も増え、水中の溶存酸素量を減らし水生生物に影響を与える。水中に存在する有機物の種類はさまざま、個々の物質の濃度を測るのは困難である。そこで、有機物による水質汚濁を示す代表的な指標として COD がある。

COD（化学的酸素要求量 Chemical Oxygen Demand）とは酸化剤で酸化分解される有機物が消費する酸素量をいう。用いる酸化剤、反応温度、反応時間などによって得られる値は異なる。工場等の排水基準や湖沼・海域の環境基準に用いられる公定法には、過マンガン酸カリウムを酸化剤とした方法 COD_{Mn} が採用されている。この方法は試料を過マンガン酸カリウムで 100℃、30 分間酸化したときに消費される酸素量を求めるものである（工場排水試験法 JIS K 0102 17）。

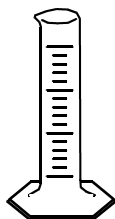
COD は有機物の絶対量を測っているのではなく、一定条件下での酸素消費量の値を指標として使っているため、条件を守らないと正確な値はでない。

諸外国では、二クロム酸カリウムを用いて 2 時間煮沸したときの酸素消費量（COD_{Cr}）を公定法に採用している国もあるので、海外のデータと比較する際は注意が必要である。このほかに、一部海水中の COD の測定では、アルカリ性過マンガン酸カリウムを用いる方法 COD_{OH} が採用されている。

【用意する器具・薬品】



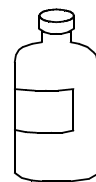
300ml三角フラスコ



メスシリンダー



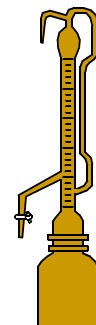
メスピペット



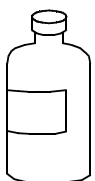
硫酸(1+2)



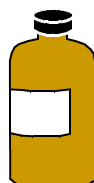
劇物



5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液の入っている自動ビュレット



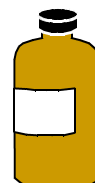
12.5mmol/Lしゅう酸ナトリウム溶液



硝酸銀溶液(200g/L)



取り扱い



5mmol/L過マンガン酸カリウム溶液

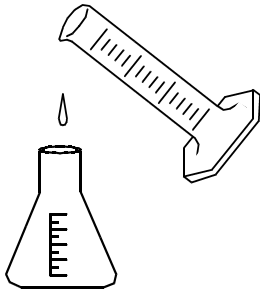


取り扱い

【COD_{Mn}分析操作フローチャート】

1 試料とブランクの採取

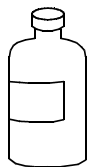
- ◆ CODが11以下のときは試料を100mL採取する
 - ◆ CODが11以上のときは、試料を適量*とり 蒸留水で100mLにする。
 - ◆ ブランクは蒸留水を100mL採取する。
- * : 30分加熱した後の過マンガン酸カリウム溶液の残留量が4.5 - 6.5mLになるような量



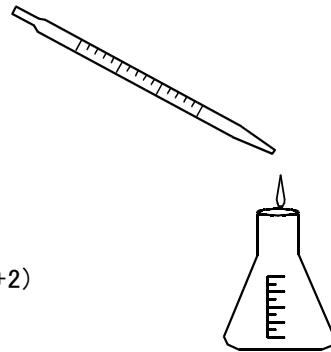
2 硫酸を入れる



劇物



硫酸(1+2)

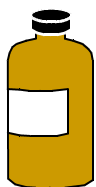


- ◆ 硫酸(1+2)を10mL
- ◆ 混合する

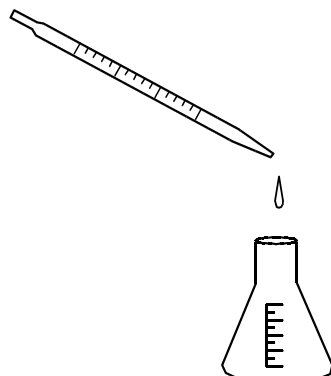
3 硝酸銀を入れる



取り扱い



硝酸銀溶液(200g/L)



- ◆ 硝酸銀溶液(200 g/L)を5mL
(海水・汽水の場合は添加量が異なる)

注：汽水とは、海水と淡水との混合によって生じた低塩分の海水。河口域などに見られる。

4 混合



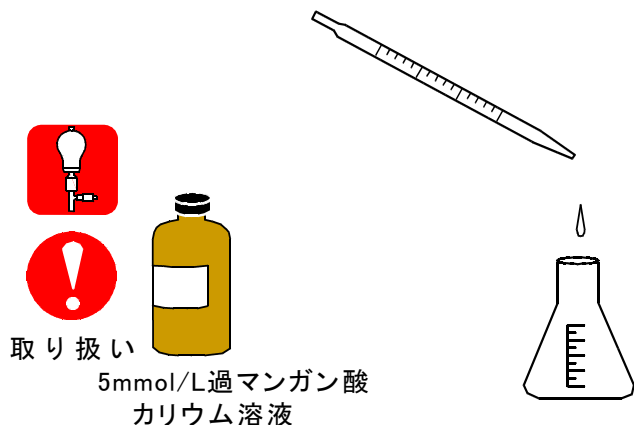
取り扱い

- ◆ 激しく混合 (海水・汽水は20分間電磁攪拌)

5 放置

- ◆ 放置 (数分間おく)

6 過マンガン酸カリウム溶液を入れる



◆ 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液を正確に 10mL

◆ 混合する

7 加熱



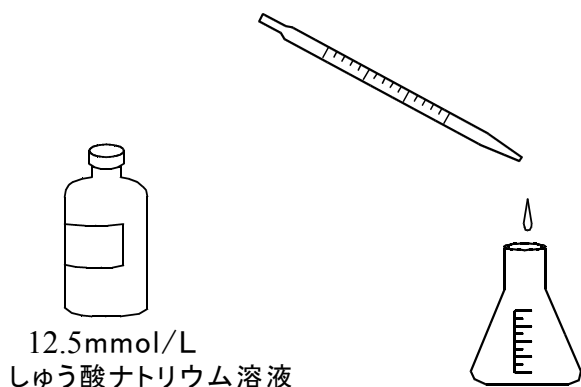
高温



◆ 加熱する

ウォーターバスで沸騰水浴中・30 分間
(タイマーをセット)

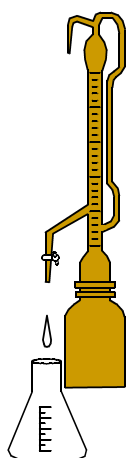
8 しゅう酸ナトリウム溶液を入れる



◆ 12.5mmol/L しゅう酸ナトリウム溶液を正確に 10mL

◆ 混合する

9 滴 定



◆ 滴 定 5mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液の入っているビュレットで、わずかに赤い色 (ピンク色)になるまで混合しながら滴定する

10 計 算

◆ 計 算

$$(a-b) \times f \times 1000/V \times 0.2 \text{ (mg/L)}$$

滴定値 (a: サンプル b: 空試験) f: 過マンガン酸カリウムのファクター V: 試料の量

1 COD 分析操作における注意事項

- ① 硫酸：劇物に指定されているので、取り扱いには安全ピペッターを使用する。皮膚にかかったら、直ちに多量の水で洗う。
- ② 硝酸銀溶液及び過マンガン酸カリウム溶液は、皮膚や衣服にかかると色がつき落ちにくいので、取り扱いには注意する。
- ③ しゅう酸ナトリウム溶液を入れ混合したときに、溶液が透明にならない場合は、もう一度ウオーターバスに入れ加熱するとよい。
- ④ 海水や汽水域などの塩化物イオンが多い試料の場合は、硝酸銀溶液の添加量が多くなるので注意する。また、河川の下流で採水したものには、海水が混入している場合もあるので注意する。
- ⑤ 分析終了後の廃液は、専用の廃液タンクに入れる。

2 COD の環境基準等

環境省が定める生活環境の保全に関する環境基準は、河川、湖沼及び海域ごとに利用目的等に応じてそれぞれ水域類型がされている（詳しくは、資料集を参照）。湖沼と海域は、COD の環境基準の水域類型がされている。湖沼は類型別に、1mg/L 以下から 8mg/L 以下、海域は 2mg/L 以下から 8mg/L 以下となっている。魚介類などの水生生物と COD との関係は明確にはなっていないが、水産用水基準（（社）日本水産資源保護協会作成）では、生産の基盤として望ましい水質条件を示している。湖沼における魚類の自然繁殖の条件として、サケ、マス、アユを対象とする場合は 2mg/L 以下、それ以外の魚種は 4mg/L 以下としている。成育の条件としてそれぞれ、3mg/L 以下と 5mg/L 以下である。

湖沼と海域における環境基準には COD が用いられているが、河川では BOD が用いられている。湖沼と海域は、河川と比べ水の動きの少ない停滞水域であるため、生物による影響を受ける。このため、BOD では汚濁の評価ができないということから COD が採用された。

3 COD と BOD の関係

有機物などの違いにより一概にはいえないが、一般に COD が高くなれば、BOD も高くなると考えられる。一例として、平成 11 年度の相模川の 12 地点で測定された COD と BOD との関係を図に示した（N = 336）。COD が BOD よりやや高い傾向を示すが、相関は良好であった。

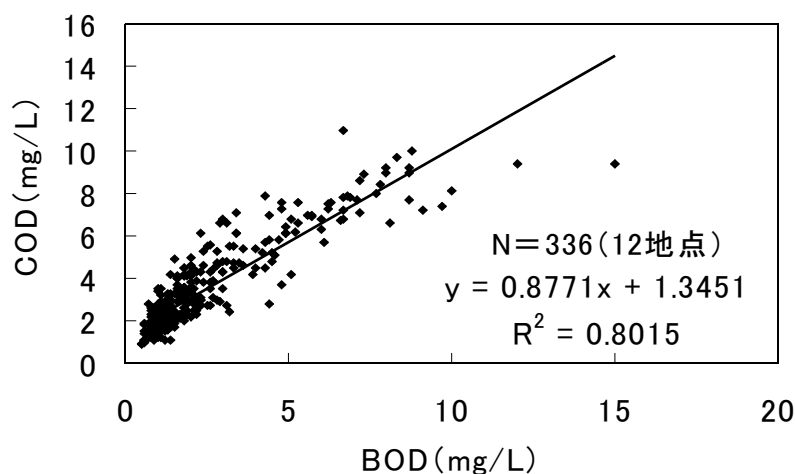


図 相模川の BOD と COD との関係