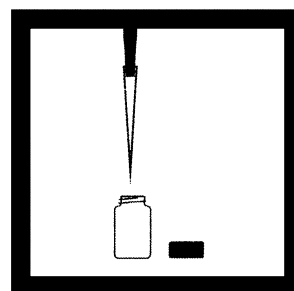


マンガンⅢ分解法\* (塩化物除去をする方法)



1. マンガンⅢ分解法にて化学的酸素要求量(COD)を測定するプログラムを呼び出します。

オプションキーを押し、オプションメニューを開きます。

すべてのプログラムを選択します。

**注:** サンプルをすぐに測定できない場合は、後述する「サンプルの採取と保管」の項を参照してください。

**注:** DRB200 リアクターを手順の中で使用しますので、150℃に加熱しておいてください。

2. “432 COD MnⅢ”を選択します。

開始キーを押し、プログラムを起動します。

プログラムが起動すると、次のメッセージが表示されます。

mg/L COD

**注:** 化学式の変換は、オプション⇒詳細オプション⇒化学形態から行えます( $O_2$ )。

3. 電動ミキサーで、サンプル 100mL を 30 秒間かけて、均一にします。

**注:** 電動ミキサーにて、サンプル中の固形分を分散させて均一化することにより、測定の正確さと再現性を向上させます。

**注:** サンプル中に懸濁物が存在する場合、ピペットにてサンプルを採取するときは、サンプルの混合攪拌を続けてください。

塩化物除去の手順:

4. TenSette®ピペットまたは安全ピペットを使って、手順 3.で均一化したサンプル 9.0mL を採取して、ガラス製の混合セルに入れます。

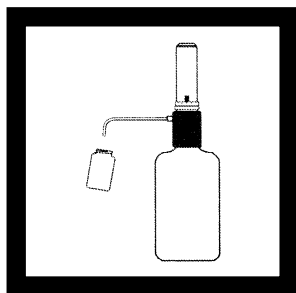
※サンプルの予測CODが 1000mg/L を超える場合は、後述の「【表-1】希釈表」に沿って希釈します。

**注:** サンプル中に懸濁物が存在する場合、ピペットにてサンプルを採取するときは、サンプルの混合攪拌を続けてください。

注意

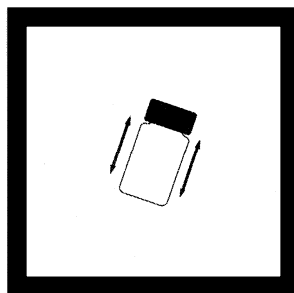
本測定で用いられる化学薬品および装置の中には、取り扱いが不適切であったり、誤用されたりしますと、ユーザーの健康や安全に有害となることがあります。このマニュアルに示された警告と安全に関する項の全てを熟読して、適切な保護メガネや保護衣を着用してください。万が一、眼に入った場合や、皮膚に付着した場合は、流水で十分に洗い流してください。全ての取り扱い上の注意を厳守してください。

\*:U.S.特許 5,556,787



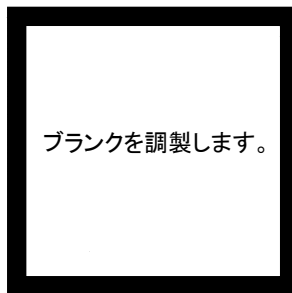
5. 自動ディスペンサーまたは TenSette®ピペットを使って、濃硫酸 1.0mL を混合セルに加えます。

**注:**濃硫酸 1.0mL をサンプル 9.0mL に加えたときの最終容量は、10mL になりません。この係数は、検量線に組み込まれています。



6. 混合セルのキャップをしっかりと閉じて、数回反転させて混合します。溶液は熱くなりますので、次の手順に進む前に、室温にまで冷やします。

**注:**酸性化されたサンプルは 4℃にて冷蔵保存した場合、数ヶ月間は安定しています。



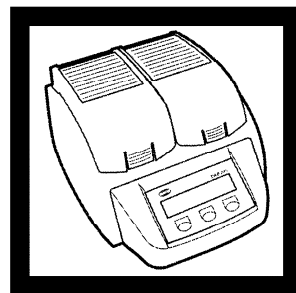
ブランクを調製します。

7. サンプルの代わりに精製水 9.0mL を使って、手順 4.~6.に沿ってブランクを調製します(下記の**注**を参照してください)。

**注:**試薬ブランクは安定しているので、再使用できます。試薬ブランクの品質を確認するために、試薬ブランクに対する精製水にて満たされたバイアルの吸光度を測定して比較します。塩化物を除去したときの予測される吸光度の範囲は、1.31~1.36 です。

**注:**ピペットは清浄なピペットを使用するか、または十分に洗浄したものを使用してください。

**注:**各サンプルセットに対して、1 つのブランクが必要です。同じロット番号のバイアルにてサンプルとブランクを分解してください(ロット番号は、容器ラベルに表示されています)。



8. DRB200 リアクターの電源を ON になっていなければ、ONして、150℃に加熱します。

**注:**DRB200 の取扱説明書を参照して、プログラム化された設定温度を選択してください。

【表-1】 希釈表 (塩化物除去をする手順に限り使用可)

| サンプル(mL) | 精製水(mL) | 測定レンジ(mg/L COD) | 希釈倍率 |
|----------|---------|-----------------|------|
| 6.0      | 3.0     | 30～1500         | 1.5  |
| 3.0      | 6.0     | 60～3000         | 3    |
| 1.0      | 8.0     | 180～9000        | 9    |
| 0.5      | 8.5     | 360～18000       | 18   |

全ての希釈は、サンプル:硫酸の比が 9:1 であることが必要です。上記の【表-1】に示されていない希釈の場合の希釈倍率については、[サンプル量]+[精製水量]の和を、[サンプル量]にて除して、希釈倍率としてください。

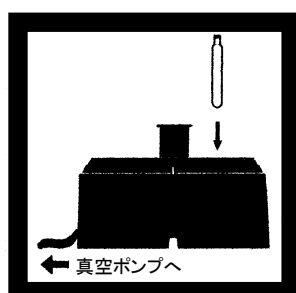
例:

サンプルを、90～4500mg/L COD のレンジまで希釈する場合、  
[サンプル量:2.0mL] + [精製水:7.0mL] = [全容量:9.0mL]

$$\text{希釈倍率} = \frac{\text{全容量}}{\text{サンプル量}} = \frac{9.0 \text{ mL}}{2.0 \text{ mL}} = 4.5$$

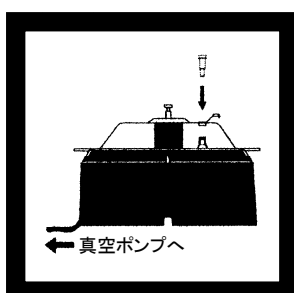
測定レンジは、20～1000mg/L COD です。例の測定レンジ=4.5・(20)～4.5・(1000)=90～4500mg/L COD

希釈には、0.5mL 以上のサンプルを用いるのが最適です。サンプルが、18,000mg/L COD を超える場合には、適切な希釈を行ってから、サンプルの塩化物除去手順に進んでください。

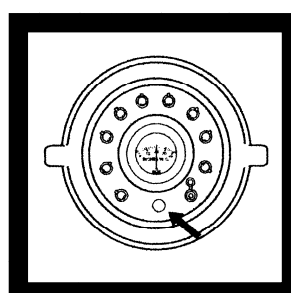


9. 各 MnⅢCODバイアルにラベルを付けて、キャップを外します。  
真空前処理装置 (VPD) \* のベースの番号の付いた穴に各バイアルをセットします。

**注:** VPD は、真空ポンプ (アスピレータ式ではなく、真空 508～635 mmHg が得られる能力のあるポンプ) に接続してください。

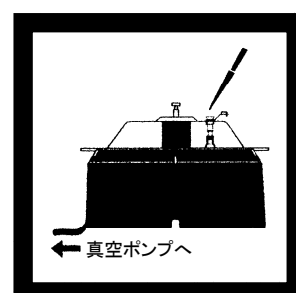


10. VPD ベースにトップカバーを被せます。塩化物除去カートリッジ (CRC) \*\* を各 MnⅢCODバイアルの直上のトップカバーの穴に挿入し、トップカバーの空いたままの穴は、専用のストッパーで栓をします。



11. 真空ポンプの電源をONにします。VPD トップの真空调節バルブで、VPD 内部の真空計の読みが 508mmHg となるように調節します。

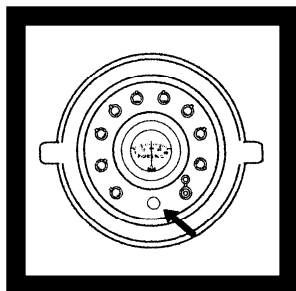
**注:** サンプルが、約 30～45 秒かけて、CRC を通して流れ落ちるのが最適な状態です。



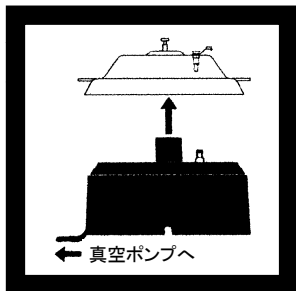
12. ピペットを使って、(手順 4.～6.にて) 酸性化したサンプル 0.60mL を採取し、CRC に加えます。同様に、ピペットを使って、酸性化したブランク 0.60mL を採取し、CRC に加えます。

**注:** サンプルが、CRC を通して流れない場合は、流れ始めるまで VPD の真空を高めてから、真空を元の 508mmHg に戻します。以後は、通常通り進めてください。

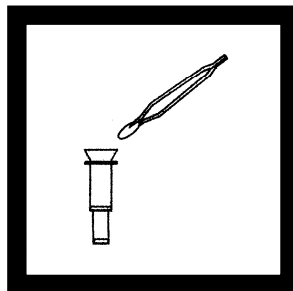
\*:特許申請中、 \*\*:U.S.特許 5,667,754 および 5,683,914



**13. 真空调節バルブ**を全閉して、完全な真空状態にします。1 分後、VPD 本体を前後に数回揺すり、CRC 先端に付いている水滴を落とします。



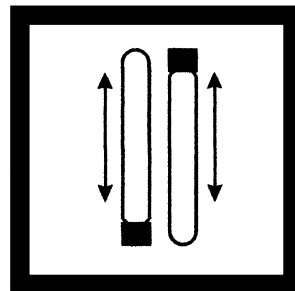
**14. 真空ポンプの電源**を OFF にします。真空调節バルブを全開にして真空状態を解除し、VPD トップカバーを取り外して VPD ベースの傍に置きます。



**15. ピンセットで、各 CRC の上部からフィルターを取り除き、対応する MnIII COD バイアルに入れます(ガイドとして、VPD のベースに付けられた番号を利用してください)。**

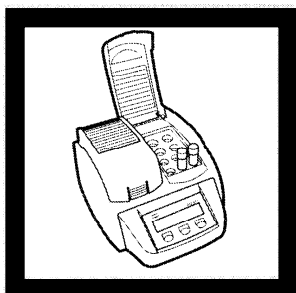
**注:** サンプルに懸濁物が含まれていない場合は、フィルターを分解バイアルに移す必要はありません。

**注:** 交差汚染を防ぐために、ピンセットの先端は、サンプル毎に清浄なタオルで拭くか、あるいは精製水で洗浄してください。



**16. MnIII COD バイアルを VPD から取り出します。**各バイアルは、元のキャップで栓をして、数回反転させて混合します。

**注:** 使用済みの CRC は、廃棄処分してください。再使用はできません。

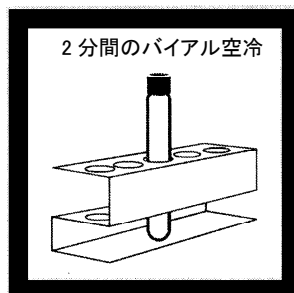


17. 150℃に予熱しておいた DRB200 リアクターにバイアルをセットし、1 時間加熱します。

**注:** バイアルのキャップのシールが不完全な場合、中のサンプルが沸騰します。この場合の測定結果は無効となります。

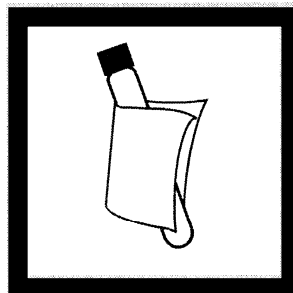
**注:** サンプルは、分解しにくい有機物を酸化するために、4 時間まで分解操作ができます。調製されたブランクも同様に処理してください。

**注:** DRB200 の取扱説明書を参照して、プログラム化された設定温度を選択してください。



18. バイアルをリアクターから外して、試験管立てに 2 分間置いて空冷します。その後、バイアルを冷水槽または流水で、室温まで冷却します。この冷却操作に、通常 3 分間を要します。

**注:** 時々、バイアルの上層が無色、下層が緑色になることがあります。このような場合、バイアルを数回反転して混合します。測定結果への影響はありません。



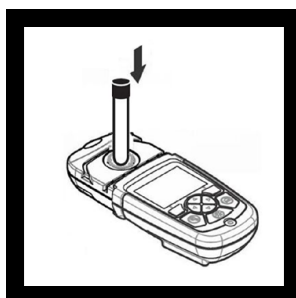
19. ブランクのバイアルを水の中から取り出して、外側表面に付着した水滴を拭き取ります。

バイアルを数回反転して混合します。



20. COD/TNT バイアルアダプターをセルホルダーに挿入します。アダプターは、ゆっくり回転させながら、ホルダーの定位置に収まるまで押し込みます。

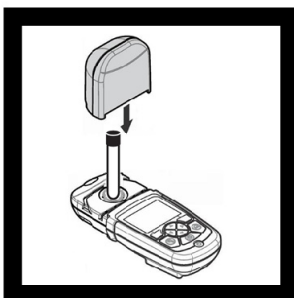
**注:** より正確な測定結果を得るために、アダプターの光路の孔を覆っている拡散バンドは、取り外さないでください。



21. ブランクのバイアルをアダプターにセットします。

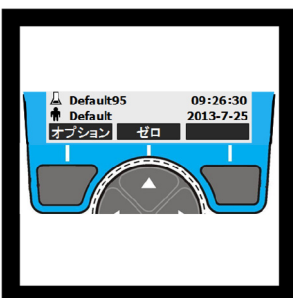
バイアルがアダプターの定位置に収まるまで、鉛直方向に押し込みます。

**注:** バイアルは、左右に動かさないでください。測定誤差の原因となります。



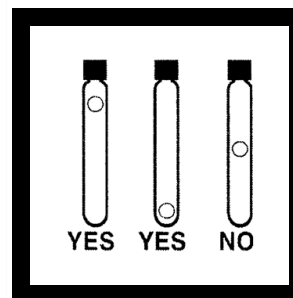
22. バイアルを、測定器のキャップでしっかり覆います。

**注:** バイアルは、まず湿った布で拭いてから乾いた布で拭くと、指紋や汚れが落ちます。



23. ゼロ測定:  
ゼロキーを押し、ゼロ測定を行います。

画面には、ゼロ測定の完了を表すメッセージが表示されます。



24. 塩化物除去を行ったときのフィルターディスクがバイアルの中央部に浮遊していると、測定への妨害となります。フィルターディスクがバイアルの中央部に浮いている場合は、バイアルをゆっくりと旋回、あるいはバイアルを軽く叩きつけて、フィルターディスクを上部か下部に移動させます。



25. 測定サンプルのバイアルをアダプターにセットします。

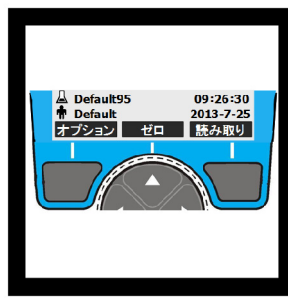
バイアルがアダプターの定位置に収まるまで、鉛直方向に押し込みます。

**注:** バイアルは、左右に動かさないでください。測定誤差の原因となります。



26. バイアルを、測定器のキャップで覆います。

**注:** バイアルは、布で拭いて、指紋や汚れを落としてください。



27. サンプル測定:

読み取りキーを押し、測定を行います。

測定結果が mg/L COD 単位にて表示されます。

**注:** 調製した標準サンプルを使って、検量線を調整することができます。

**注:** 測定結果は、サンプル希釈に応じて、補正してください。

---

## サンプルの採取と保管

サンプルは、清浄なガラスの容器で採取してください。有機物による汚染がないことが分かっているときは、プラスチック容器を使用することができます。生物学的に活性のあるサンプルは、できる限り早く測定してください。固形物を含むサンプルは、代表的なサンプルとして測定するために均一化します。サンプルは、硫酸(約 2mL/L)で pH2 よりも低く調整して、4℃で冷蔵保存すると、28 日間まで保存できます。測定結果は、添加量に応じて補正してください。

## 正確さのチェック

### 標準溶液法

乾燥(103℃、一晚)したフタル酸水素カリウム(KHP)0.6808g を、精製水 1L に溶解して、800mg/L COD 標準溶液を調製し、0.50mL(塩化物を除去する方法の場合は、0.60mL)をサンプルとして使用します。

予測される測定結果は、800±26mg/L COD です。

代わりに、800mg/L COD標準溶液を使用することもできます(後述の「オプションの試薬」を参照)。

### 測定法の性能

#### 精 度

800mg/L COD 標準溶液および代表的な二製造ロットの試薬を使って本装置で測定した結果、一人のオペレータの得た標準偏差は、 $\pm 23\text{mg/L COD}$  でした。

#### 推定検出限界(EDL)

本プログラムの推定検出限界は、 $14\text{mg/L COD}$  です。

### 妨害物質

無機物質が多量に存在する場合は、三価マンガンにより酸化されて、正の妨害(測定値が高くなる)を及ぼします。主要な妨害物質は、塩化物です。塩化物は、サンプルの塩化物除去カートリッジによる前処理にて除去することができます。サンプルに塩化物が存在しない、あるいは極めて微量である場合は、前処理を省くことができます。サンプルの中の塩化物が測定結果に影響するか否かを判断する簡単な方法は、塩化物の除去有りと除去無しのサンプルにて測定を行い、測定結果を比較することです。

その他の無機物質(例;亜硝酸塩、第一鉄、硫化物)による大きな妨害は、通常ありません。必要に応じて別の方法で濃度を測定し、その結果に応じて、COD測定結果を調整することができます。

アンモニア性窒素は、塩化物の存在下では測定を妨害することが知られていますが、塩化物が存在しない場合は、測定を妨害しません。

### 測定法の要約

化学的酸素要求量(COD)は、“強力な化学的酸化剤にて酸化されやすいサンプルの中の有機物質含量の酸素当量”と定義されます(APHA 標準法、第19版、1995年)。三価マンガンは、強力で、非発がん性の化学的酸化剤で、有機物質と反応すると、紫色から無色に定量的に変化し、通常約80%の有機化合物を酸化します。多くの研究では、三価マンガンによる反応は非常に再現性が高く、試験結果は生物化学的酸素要求量(BOD)および六価クロムCOD試験と高い相関あることが示され、また、いずれの酸素要求量試験においても、全ての有機化合物の100%酸化を示したものではありません。

検量線は、フタル酸水素カリウム(KHP)の酸化に基づいて作成されます。排水の種類によっては異なった応答が見られるかも知れませんが、多くの場合、KHPによる検量線を十分に適用することができます。最も正確な測定結果が得られるのは、試験結果がBODやクロムCOD法の一つなどの標準溶液法に相関している場合です。特別な排水系や排水等級では、直接に  $\text{mg/L COD}$  値を得ることができる検量線、あるいは予めKHPにて作成した検量線との相関係数が必要となります。サンプルの分解時間は、酸化しにくいサンプルでは最高4時間まで延長することができます。

化学的酸素要求量(COD) (続)

| 必要な試薬                      | 測定毎の必要量 | 数 量    | Cat. No. |
|----------------------------|---------|--------|----------|
| 塩化物除去カートリッジ(CRC)           | 1       | 25/pkg | 26618-25 |
| マンガンⅢCOD試薬バイアル、20～1000mg/L | 1       | 25/pkg | 26234-25 |
| 濃硫酸                        | 1mL     | 4kg    | 979-09   |
| 精製水                        | 様々      | 4L     | 272-56   |

| 必要な器具                                        | 測定毎の必要量 | 数 量             | Cat. No. |
|----------------------------------------------|---------|-----------------|----------|
| COD/TNTアダプター                                 | 1       | 1               | 48464-00 |
| 電動ミキサー、2 スピード、120VAC                         | 1       | 1               | 26161-00 |
| ミニ混合容器ポリカーボネート製 2個入                          | 1       | 2/pkg           | 26748-00 |
| 混合ビン用キャップ、不活性テフロンライナー付き                      |         | 12/pkg          | 24018-12 |
| DRB200 リアクター、110VAC, 15×16mm バイアル用           | 1       | LTV082.53.40001 |          |
| DRB200 リアクター、220VAC, 15×16mm バイアル用           | 1       | LTV082.52.40001 |          |
| ピンセット                                        | 1       | 1               | 26696-00 |
| 1 インチ丸形ガラスサンプルセル、キャップ付 10ML                  | 2       | 6/pkg           | 24276-06 |
| TenSette <sup>®</sup> ピペット、0.1～1.0mL         | 1       | 1               | 19700-01 |
| TenSette <sup>®</sup> ピペット、1.0～10.0mL        | 1       | 1               | 19700-10 |
| ピペットチップ、19700-01 TenSette <sup>®</sup> ピペット用 | 2       | 1000/pkg        | 21856-28 |
| ピペットチップ、19700-10 TenSette <sup>®</sup> ピペット用 | 2       | 250/pkg         | 21997-25 |
| 試験管用ラック                                      | 1       | 1               | 18641-00 |
| 真空前処理装置(VPD)                                 | 1       | 1               | 49000-00 |
| 真空ポンプ、115VAC                                 | 1       | 1               | 28248-00 |

| オプションの試薬                                                                                          | 数 量    | Cat. No. |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----------|
| COD 標準溶液、800mg/L COD                                                                              | 200mL  | 26726-29 |
| 酸素要求標準溶液(BOD, COD, TOC)アンプル、10mL                                                                  | 16/pkg | 28335-10 |
| フタル酸水素カリウム                                                                                        | 500g   | 315-34   |
| 排水(流出)混合標準液(NH <sub>3</sub> -N, NO <sub>3</sub> -N, PO <sub>4</sub> , COD, SO <sub>4</sub> , TOC) | 500mL  | 28332-49 |
| 排水(流入)混合標準液(NH <sub>3</sub> -N, NO <sub>3</sub> -N, PO <sub>4</sub> , COD, SO <sub>4</sub> , TOC) | 500mL  | 28331-49 |

| オプションの器具                                      | 数 量             | Cat. No. |
|-----------------------------------------------|-----------------|----------|
| ディスペンサー、硫酸用                                   | 1               | 25631-37 |
| DRB200 リアクター、110VAC, 21×16mm および 4×20mm バイアル用 | LTV082.53.42001 |          |
| DRB200 リアクター、220VAC, 21×16mm および 4×20mm バイアル用 | LTV082.52.42001 |          |
| DRB200 リアクター、110VAC, 9×16mm および 2×20mm バイアル用  | LTV082.53.30001 |          |
| DRB200 リアクター、220VAC, 9×16mm および 2×20mm バイアル用  | LTV082.52.30001 |          |