

# 日産科学振興財団 理科 / 環境教育助成 成果報告書

回次：第 3 回 助成期間：平成 18 年 11 月 1 日～平成 19 年 10 月 31 日

テーマ：環境に配慮した水質調査方法の工夫改善とその実践

氏名：佐川 演司 所属：福島県立白河第二高等学校

## 1. 課題の主旨

水質の環境指標としてCOD、全窒素、全リン、BODの4項目の測定方法について、JIS法からの工夫改善を行い、高校の授業の中でも、精度よく簡単に分析できる方法を開発し、授業の中で生徒実験としてこれらの測定を行うことで、自分たちの身の回りの水環境についての興味・関心を高め、水環境についての理解を深めるとともに、水質保全の大切さを認識するために役立てる。

このため、以下のような取り組みを実践する。

- ・水環境汚染に配慮して、試薬等の使用量をできるだけへらすようにする。
- ・使用するサンプルや試薬量を1/10に減らすことを目標とする。
- ・分光光度計等の高価な分析機器に代わる安価な測定装置や方法を開発する。
- ・高校現場にはない測定装置や分析機器などを工夫改善により自作して対応する。
- ・限られた授業時間の中で実験を終了し、結果をまとめられるようにする。
- ・そのためパソコンを使って測定時間の短縮やまとめる時間の短縮を図る。
- ・精度よい結果を得るため様々な工夫改善を行う。

## 2. 準備

本研究は、予備実験、実験装置等の開発、生徒実験の実践からなる。

- 1) 予備実験として、COD、BOD、全窒素、全リンについてJIS法での測定内容を確認し、使用するサンプルや試薬量をどこまで減らせるかを確認する。
- 2) COD、BOD、全窒素、全リン測定に使う実験装置等を試作し、精度を上げる工夫を行う。
- 3) 必要な実験器具や試薬等のチェックを行い、生徒実験に向けて準備を行っていく。

## 3. 指導方法

実験を行う前に、COD、BOD、全窒素、全リンの測定原理を説明し、実験内容を理解させ、スムーズに実験が行われるように事前の指導を十分に行う。

## 4. 実践内容

### 1) 新たなCODの測定方法について

工業排水試験方法 (JIS K 0102) によるCOD測定は、最低でも1時間かかり、しかも逆滴定で、 $\text{AgNO}_3$  を使うため廃液の処理も問題となる。また、低いCOD値の場合測定誤差が大きく、高校生が授業や部活動等で継続的に行う場合には問題も多く困難を伴う。そこで、以下のような新しいCOD測定方法を考えた。

- ・使用するサンプル、試薬量をJIS法の1/10とした。
- ・ $\text{KMnO}_4$  水溶液の濃度変化のみでCODを測定することとした。
- ・分光光度計を使わず、緑の発光ダイオードとフォトランジスターからなる投げ込み式の吸光度を測定する装置を自作し、これを直接反応溶液の中に投入することで加熱前後の $\text{KMnO}_4$  水溶液の吸光度差を求めた。
- ・PICマイコンを使ったPIC-ADC変換アダプターで直接データをAD変換値としてパソコンに取り込み、

換算してCODの値を求めた。

）バーナーによる30分煮沸の代わりに、電子レンジによる加熱で酸化還元反応時間を大幅に短縮した。  
）5分程度かかるパケットと同程度の時間で、JIS法と同程度の正確なCODの値が求められるようになった。

#### 2) 全リンの測定について

）分光光度計に代わる、赤の発光ダイオードとフォトトランジスターからなる投げ込み式の吸光度を測定する装置を自作し、これを直接反応溶液の中に投入することで吸光度を求めた。

）PC - ADC変換アダプターで直接データをAD変換値としてパソコンに取り込み、検量線から全リンの値を求めた。

）加熱分解に使うオートクレーブの代わりに、圧力釜を使い加熱時間を短縮することができた。

）使用するサンプルや試薬量を1/10に減らすことができた。

#### 3) 全窒素の測定

）紫外分光光度計に代わる吸光度計は、作成できなかったため、日本分光の紫外分光光度計を使って吸光度を測定し、検量線から全窒素を求めた。

）加熱分解に使うオートクレーブの代わりに、圧力釜を使い加熱時間を短縮することができた。

）使用するサンプルや試薬量を1/10に減らすことができた。

#### 4) BODの測定について

）高価な溶存酸素計の代わりに、酸素センサーを自作して溶存酸素(DO)を測定した。

）孵卵器に代わる安価な定温装置を作成し使用した。

#### 5) 生徒実験

）実験を行う前に、2時間の時間を割り、COD、BOD、全窒素、全リンの測定原理を説明し、実験内容を理解させた。

）実験内容を精査して分かりやすい実験プリントを作成し、2時間の授業時間内ですべての実験を終了して結果を出すことができた(BODは、班の代表のものが5日後のDOを測定して求めた)。

### 5. 成果・効果

予備実験等を通して、COD、全リン、全窒素はJIS法の1/10のスケールまでスケールダウンすることが可能であることを確かめることができた。

BODについては、ウインクラー・アジ化ナトリウム変法ではなく、酸素センサーで溶存酸素をはかるため、特に試薬は必要としないのでスケールダウンする必要性はなかった。

実験装置等の開発については、4ページ以降の教材製作方法に示した。

生徒実験の実践については、これまで、福島県内の高校では本実験内容を生徒実験として行った例は無い。私は、以前、化学部の部活動でJIS法によるCOD、BOD、全窒素、全リンの測定は行わせていたが、生徒実験としては、今回が初めてである。この実験を通して、生徒たちは自分の周りの水がいかにか汚れているかを、その結果から具体的な数値として理解することができた。中には、蛍が住めるほどにきれいな水があることもわかった。このように、一人ひとりの生徒が自分の周りの水環境の実態をつかむことで、水を汚さない生活を心がけるようになり、水環境だけでなく環境保護全般にわたって理解が進み、環境保護を自ら積極的に行うようになるきっかけをつかむことができたものとする(実験に対する感想からもこのことがわかった)。

#### 生徒実験結果のまとめ

出席番号	全窒素 (ppm)	全リン (ppm)	BOD (ppm)	COD (ppm)	サンプリング場所	班編成
2	2.1	0.10			水車小屋 (西郷村折口原)	7班
3	2.2	0.24			家の前の川 (大信村隈戸)	5班
4	11	0.39	6.9	14	自宅近くの谷津田川 (白河市鍛冶町)	5班

5	2.9	0.11			家の近くの用水路 (白河市石切場)	2 班
9	1.8	0.15	0.91	1.9	家の後ろの川 (白河市関辺)	8 班
10	11	1.4			白河西幼稚園近くの谷津田川	8 班
11	3.8	2.2			阿武隈川 (金勝寺)	2 班
12	4.7	2.2	1.1	2.5	近くの池(西郷村米)	7 班
13	9.3	0.41	-0.61	16	家の前の川 (西郷村小田倉)	6 班
14	1.3	0.078			家の前の川 (大信村原町)	3 班
15	11	0.43			自宅近くの谷津田川 (白河市真舟)	4 班
18	8.8	0.64	7.1	17	家の近くの側溝 (白河市番土小路)	2 班
19	2.6	0.17			堀川 (白河市北真舟団地付近)	3 班
20	3.2	0.37	-0.77	3.5	堀川 (白河市北真舟団地付近)	3 班
21	3.7	0.078			家の近くの用水路(西郷村米)	1 班
22	12	0.57			自宅近くの谷津田川 (白河市大工町)	6 班
28	3.9	0.18	0.92	2.3	近くの池 (白河市白坂三輪台)	4 班
30	11	0.49			自宅近くの谷津田川 (白河市新池)	8 班
31	11	0.46			自宅近くの谷津田川 (白河市円明寺)	5 班
32	13	0.86	4.9	10	白河市西幼稚園近くの谷津田川	1 班

\* BODの測定とCODの測定は班の代表者のみ (8名) 欠番は退学者・当日欠席者

\*\* BODのマイナスは実験操作の誤り(残留塩素を測定した水をふらん瓶に入れてしまったため) 実験結果のまとめ :No 9 の水は家の後ろの川の水で、夏には蛍が飛ぶが、最近では減ってきているという。No 18 の水は市内の側溝の水で非常に汚れていることがわかった。No 4 のは市内の谷津田川の水でやはり非常に汚れていることがわかる。全体として、市内の水は明らかに汚染されているが、市周辺部の水の中にはBODが1ppm以下で、蛍が生息できるほどのきれいな水の場所もあることがわかった。

## 6. 所感

この度の理科 / 環境教育助成により得られた成果から、環境教育の一環として本実験内容が高校生の生徒実験として行われるよう 福島県高等学校教育研究会理科部会や同県南支部での発表を通してお願いした。

本研究のような実験を多くの生徒が行うことで、自分の周りの水環境の実態をつかみ、水を汚さない生活を心がけるようになり 自然環境保護を生徒一人ひとりが自ら積極的に行きかけとなることを期待したい。

## 7. 今後の課題や発展性について

今後の課題は、全窒素の測定に関するもので、紫外分光光度計に代わる深紫外部の吸光度測定装置をD2ランプ、石英光ファイバー、ローランドの円を活用した反射型回折格子等で自作する。これができれば、どこでも、高価な紫外分光光度計を使わず 1/ 10のスケールでの生徒実験が可能となる。

## 8. 発表論文、投稿記事、メディアなどの掲載記事

口頭発表

1)佐川演司 :自作酸素センサーと自作恒温槽によるBODの測定、県立郡山高等学校、福島県高等学校理科教育研究部会県南支部、2007年 10月 2)佐川演司 :自作装置による1/ 10スケールでのCOD 全窒素の測定、福島県青少年会館、福島県高等学校理科教育研究部会、2007年 9月

## 【教材制作方法】

- ・実施内容が教材開発の場合、ここから1～2ページ使って、教材の制作方法を記載願います
- ・実施内容が教材開発でない場合、このページ以降を削除願います

### BOD測定用装置

#### 1. 酸素センサーの作成

市販の酸素センサーは、高価な上に電解液として強酸や強塩基を使っており、取り扱いにくい上、安全面や電極の劣化等問題があり、透過膜も非多孔性フッ素樹脂のテフロン膜を使っていて一般には手に入らない。

そこで、東京高専の高橋三男氏が見つけた電解液(炭酸水素ナトリウム水溶液)と透過膜(市販の低密度ポリエチレン膜)<sup>1)</sup>を使って高橋氏のものよりも簡単で、精度の良い酸素センサーを作成した。

(1) アクリルパイプ(外径15mm、内径9mm)を10cmの長さに切り、先端を1cmの外側を2.5mm削り外径を12.5mmとする。他端の上から1cmのところを1mmの穴をミニドリルで開けて空気抜きとする。

(2) 低密度ポリエチレン膜(コプロKK、台所用ポリ袋、厚さ0.02mm)を5cm角に切ったものを、この先端にのせ6mmの長さに切ったシリコンチューブ(外径13mm、内径10mm)をゆっくりと被せていき、膜が均一に張られたことを確認する。もし、膜が均一に張られていない場合は、新たな膜でやり直す。

(3) 12cm、1mmのエナメル線の両端2mm程度のエナメル被覆を紙ヤスリ等で削り取り、一端に直径8mm、厚さ0.2mmの白金板をハンダ付けし、エポキシ系接着剤で覆い対薬品性・絶縁性を持たせる。(陰極)

(4) 7cm、1mmのエナメル線の両端2mm程度のエナメル被覆を同様に紙ヤスリ等で削り取り、紙ヤスリで磨いた鉛板(横2.5cm、縦5cm、厚さ0.65mm)にハンダ付けし、エポキシ系接着剤で覆い対薬品性・絶縁性を持たせる。(陽極)

(5) この鉛板を1cm程度の円筒状に巻いたものを、(3)の白金板の着いていないもう一方のエナメル線の端から入れて、この2本のエナメル線をシリコンゴム栓(No3上端12mm、下端9mm、上部4mmをカットしたもの)に差し込む。

(6) サーミスター(石塚電子103AT-1)の先端をこの鉛板円筒の中に入れ、末端をシリコンゴム栓に通す。

(7) 1kの抵抗をこの両方のエナメル線の間ハンダ付けする。

(8) 半日程度アスピレーターを使って十分に溶存酸素を除いた0.1mol/L炭酸水素ナトリウム水溶液をこのアクリルパイプに入れ、上から両極を差し込んだシリコンゴム栓を、低密度ポリエチレン膜に白金板が密着するまで押し込み、電解液を上部の小孔からあふれ出させた後、キムワイプ等であふれ出た電解液を拭き取りセロテープでこの小孔を塞ぎ、あふれ出た電解液を純水で洗い流す。

#### 2. PIC-ADC計測アダプター(秋月電子、3200円のキットを半田付けして使用)に取り付けるセンサー取り付け基板

サーミスターの一方の端子は10k(1%)を通してアースに、他端は+5Vの電源につなぐ。PtとPbの間につないだ1k間の電圧は数十mVであるので、センサー取り付け基板に1kと100kの抵抗をつなぎアダプター内蔵のオペアンプで100倍に反転増幅して、数Vの電圧としてからAD変換してパソコンに取り込んでいる。

#### 3. 恒温槽の作成

1) 100 mL 孵卵瓶 9 本を入れるアルミケースの作成

) 厚さ 0.8 mm のアルミ板を金切りばさみで切断し、縦・横・高さ (18 × 18 × 13.8 cm) の箱を作る。18 × 18 cm に切ったアルミ板を蓋とする。

) 幅 1.5 cm、厚さ 0.8 mm の L 字形アルミ板を四隅にあて 3 カ所ずつボルトナットで止める。

) アルミケースの断熱性を保つために、アクリル性のボルトナット 4 本で四隅から足として固定する。

) ペルチェ素子 (3 cm × 3 cm、15 V、5 A) 4 枚をの吸熱側をアルミケースの底の外側中央に熱伝導接着テープで貼り付けた (4 つのペルチェ素子は真四角に直列につなぐ)。

) この 4 つのペルチェ素子の放熱側に放熱器とファンが一体になったものを熱伝導接着テープで貼り付けた。

) 断熱のために厚さ 2 cm の発泡スチロールを接着剤でアルミケースに接着し 6 面全体を覆た。

) アクリル性のボルトナット 4 本にアクリルパイプをねじ込み足の長さを調整した。

) 温度センサー B をペルチェ素子の近くのアルミ板に、温度センサー C はアルミケース底中央付近に固定する

) 断熱のために厚さ 2 cm の発泡スチロールを接着剤でアルミケースに接着し 6 面全体を覆う。

2) 温度コントローラの作成 (詳細は説明書を参照)

ペルチェ素子を P I C でコントロールする市販のキット (秋月電子、9980 円) をハンダ付けして作成した。部品として入っていない 7 ピンや 6 ピンのコネクタや配線素材は電子部品販売店から購入した。

全リン測定用吸光度計の作成

酸化分解の際に使う高価なオートクレーブの代わりに圧力鍋を使い、吸光度測定に使用する分光光度計 (測定波長 880 nm) に代わる下図に示す投げ込み式の吸光度計を赤の高輝度発光ダイオードとフォトトランジスターを使って作成した (詳細は文献 2 参照)。直接分解瓶の中に投げ込み式の吸光度計を入れることで、ピペット操作やその他の操作を可能な限り減らせ、分析操作を簡便にし大幅に分析時間を短縮することができた (分析精度を J I S 法と同程度)。

COD 測定用吸光度計は、赤の代わりに緑の高輝度発光ダイオードとフォトトランジスターを使って作成した。さらに、加熱には 50 mL の分解瓶 (安全のため蓋のパッキンを取り外して) 使用し、電子レンジ (700W) で 1 分 40 秒間加熱した。

参考文献

- 1) 高橋三男、トランジスター技術 special、CQ 出版社、No.96、264 ~ 276 (2006)
- 2) 佐川演司、化学と教育、No.1、48号、45 ~ 48 (2000)

図 1 投げ込み式吸光度計

