

CODの定量法に関する一考察（その1）

鈴木 哲

化学的酸素消費量（COD）の定量法は，酸化剤の種類と濃度，酸化の温度及び時間などの条件によって，あるいは一定条件のもとでも有機物の種類と濃度によって，酸化率が異なり，COD値にも影響を及ぼす。定量の方法と条件の選択は，調査の目的やCODの意義付けと関連するが，ここでは，過マンガン酸カリウムアルカリ性法での，加熱温度と時間，試料水の量の影響による測定条件及び添加，繰り返し実験によるCOD値の信頼性について比較，検討した。

[キーワード] 高等学校化学 COD 過マンガン酸カリウムアルカリ性法 測定条件 酸化率

1. はじめに

化学的酸素消費量は，一定の強力な酸化剤を用いて一定の条件で試料水を処理した場合に，消費される酸化剤の量を求め，それを対応する酸素の量に換算して表したものであり，試料水中に被酸化性物質がどのくらいあるかを示そうとするものである。

被酸化性物質としては，各種の有機物，亜硝酸塩，鉄（II）塩，硫化物などが考えられるが，特殊な水を除けば有機物が主要なものであって，CODを有機物の相対的な比較の尺度と考えるも支障のない場合が多い。

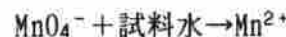
CODの定量法は，酸化剤の種類と濃度，酸化の温度および時間などの条件によって，あるいは一定条件のもとでも有機物の種類と濃度によって，酸化率は異なってくる。

したがって，CODといっても一義的のものでなく，測定対象である被酸化性物質の内容や測定の方法の違いによってその値が異なる。

定量の方法と条件の選択は，調査の目的とCODの意義をどのようにみるかということと関連するが，ここでは，過マンガン酸カリウムアルカリ性法での，加熱温度と時間，試料水の量の影響による測定条件及び添加，繰り返し実験によるCOD値の信頼性について比較，検討した。

2. 測定法の原理

①試料水に一定量の過マンガン酸カリウムを加え，一定条件で試料水中の被酸化性物質を酸化する。



②その後，一定過剰量のシュウ酸ナトリウムを加えて残留した過マンガン酸イオン（ MnO_4^- ）を分解する。



③次いで，残留したシュウ酸イオン（ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ）を過マンガン酸カリウム溶液で滴定し，計算によって試料水中に含まれる被酸化性物質と反応した過マンガン酸イオン（ MnO_4^- ）の量を求める。

量的関係をミリグラム当量数に比例した数直線で表したものを図1に示す。



図1 試料水， KMnO_4 ， $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の量的関係

3. 実験結果と考察

3.1. 試薬

3.1.1. 0.025/2mol/Lシュウ酸ナトリウム溶液

シュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を150~200℃で40~60分乾燥し、デシケーター中で放冷した後、その1.675gをはかりとり、水に溶かして1000mlとする。

過マンガン酸カリウムの標定には、基準物質としてシュウ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、シュウ酸 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ などが使用されるが、結晶水をもたない純粋にしやすい $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を使用すると便利である。

3.1.2. 過マンガン酸カリウム溶液

過マンガン酸カリウムの結晶は、普通多少の酸化マンガン(IV)等の不純物を含み、そのままでは過マンガン酸カリウム溶液をつくることはできない。

従って、0.025/5mol/L KMnO_4 溶液は、 KMnO_4 0.8gを水1Lに溶かし、これを煮沸している水浴上で時計皿でふたをし、2時間以上加熱し、一夜放置する。この操作により蒸留水中に存在する被酸化性物質(有機物など)を酸化除去する。

次に、上澄みをガラスフィルター(G4)でろ過し(ろ紙は KMnO_4 を還元するので用いない)、分解で生じた MnO_2 を分離する。保存には褐色びんを用い、暗所に貯える。

過マンガン酸カリウム溶液の標定は、次のようにして評定する。

水100mlを三角フラスコにとり、硫酸(1+2)10mlを加え、次に0.025/2mol/Lシュウ酸ナトリウム溶液10ml加えて、60~80℃に加温した後、過マンガン酸カリウム溶液で初めは徐々に滴定する。最初は反応が遅いが、後には生成した Mn^{2+} の触媒作用で反応は瞬間的に行われる。終点は過剰の KMnO_4 の淡紅色で決定する。

滴定にa mlを要したとすれば、そのファクター(f)は次の式で求められる。

$$f = \frac{10}{a - \text{空試験値}}$$

3.2. 操作方法

試料水の適量を300mlの三角フラスコに取り、水を加えて約100mlとし、振り混ぜながら10%水酸化ナトリウム水溶液10mlを加える。

次に、0.025/5mol/L過マンガン酸カリウム溶液10mlをピュレットを用いて加え、直ちに沸騰水浴中に入れ、正確に15分間加熱する。

次に、水浴から出して、硫酸(1+2)10mlと0.025/2mol/Lシュウ酸ナトリウム溶液10mlをピペットで加え、よく振り混ぜる。

過マンガン酸カリウム溶液で滴定し、溶液が無色から僅かに淡紅色になった点を終点とする。

試料水の代わりに水100mlを用い、上記と同様に操作して、空試験における滴定値を求める。

試料水V mlを用いた場合に滴定に要した0.025/5mol/L過マンガン酸カリウム溶液の量をa ml、空試験のそれをb mlとし、試料水を用いた場合の過マンガン酸カリウムが消費された量をx meq、空試験におけるそれをy meqとすれば、

$$x(\text{meq}) = f \times 0.025 \times (10 + a) - 0.025 \times 10$$

$$y(\text{meq}) = f \times 0.025 \times (10 + b) - 0.025 \times 10$$

であり、試料水中の被酸化性物質と反応した量(x-y)は次のようになる。

$$(x - y) = f \times 0.025 \times (a - b)$$

従って、次式によってCODを算出できる。

$$\text{COD}(\text{O}_2 \text{mg/L}) = f \times 0.025 \times 8 \times (a - b) \times \frac{1000}{V}$$

また、過マンガン酸カリウム消費量という表現で、 KMnO_4 mg/Lの値で示すことも、飲料水の水質検査などではよく用いられる。

$$\text{COD} : 1 \text{meq/L} = \text{O}_2 : 8 \text{mg/L} = \text{KMnO}_4 : 31.6 \text{mg/L}$$

3.3. 測定条件の検討

測定条件の影響についての実験は、その影響のみを知るために他の条件はすべて3.2.の操作方法にしたがい、目的とする条件のみをかえて実験した。

3.3.1. 加熱温度と時間の影響

3.2.の操作方法と同じように0.50mgを含むグルコースの溶液(10mg/L $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 50ml)を用いて、直火、煮沸水浴中での加熱条件の影響について

実験し、得られた結果を表1に示す。また、表中には、煮沸水浴中15分を100%とした相対酸化率も示した。

表1 加熱条件の影響

加熱条件 時間(分)	滴定値 (ml)	COD値 (O ₂ mg/L)	酸化率 (%)	
直火	5	4.21	7.8	92
煮沸水浴中	5	4.00	7.4	87
”	15	4.59	8.5	100
”	30	4.76	8.8	104
”	60	5.12	9.3	109

できるだけ有機物量の全量を表す指標にする場合には、加熱時間を長くし、酸化率を高くすることが必要である。しかし、有機物量の相対的な比較の尺度と考える場合は、必ずしも酸化率の高いことは条件とならず、酸化率が低くても再現性がよく、しかも、より簡便に行える方法がよい。

3.3.2. 試料水の量の影響

3.2.の操作方法と同じように0.25, 0.50, 0.75mgを含むグルコースの溶液を用いて、試料水の量の影響について実験し、得られた結果を表2に示す。また、表中には、0.50mgを含むグルコースの溶液を100%とした相対酸化率も示した。

試料採取量が少なく(0.25mg)、残留するMnO₄⁻が1/2より多ければCOD値は大きくなり、逆に1/2より少なければ(0.75mg)、COD値は小さくなる傾向がある。

試料水の量は、加熱後に残留する過マンガン酸イオン(MnO₄⁻)が、添加量の約1/2になるように、予想されるCOD値を考えて、試料水の量をきめ、被酸化性物質の酸化率をできるだけ一定にするとよい。

研究紀要第8号(1996)

表2 試料採取量(残留MnO₄⁻量)の影響

残留する MnO ₄ ⁻ 量	滴定値 (ml)	COD値 (O ₂ mg/L)	換算 COD値	酸化率 (%)
1/2以上 (0.25mg)	2.35	4.3	8.6	104
約1/2 (0.50mg)	4.52	8.3	8.3	100
1/2以下 (0.75mg)	6.31	11.6	7.7	93

3.2.の操作方法では、試料水を希釈しないで100mlにとって定量した場合(f=1)、1/2が10mg/Lに相当するので、予想されるCOD値と併せて考えて、試料水の量を決めるとよい。

3.3.3. 添加実験

定量された値の信頼性を知るために、3.2.の操作方法と同じように試料水を用い、0.25mgを含むグルコースの溶液を添加し実験を行った。得られた結果を表3に示す。

表3 添加実験

試料	滴定値 (ml)	COD値 (O ₂ mg/L)
含有量(排水50ml)	1.82	3.5
添加量(グルコ-0.25mg)	2.18	4.2
合計		7.7
測定値 (排水50ml+グルコ-0.25mg)	3.90	7.5
回収量		4.0
差		-0.2

鈴木 哲

回収量は、3.3.2.の結果と考え合わせると、添加量にほぼ等しく良好な結果を得た。

3.3.4. 繰り返し実験

定量方法の精度を明らかにするため、試料水を用い、繰り返し実験を9回行い、得られた結果を表4に示す。

表4 繰り返し実験

No.	滴定値 (ml)	COD値 (O ₂ mg/L)	偏差
1	3.08	6.0	-0.1
2	3.80	6.4	0.3
3	3.73	6.3	0.2
4	3.75	6.3	0.2
5	3.61	6.1	0
6	3.61	6.1	0
7	3.47	5.8	-0.3
8	3.53	5.9	-0.2
9	3.75	6.3	0.2
平均値		6.1	
標準偏差		0.2	
変動係数		3.4%	
試料	排水 (終沈出口塩素滅菌前)		

4. おわりに

CODの定量法は、酸化剤の種類と濃度、酸化の温度および時間などの条件によって、あるいは一定条件のもとでも有機物の種類と濃度によって、酸化率は異なってくる。

今回は、過マンガン酸カリウムアルカリ性法での、加熱温度と時間、試料水の量の影響及び添加、繰り返し実験について比較、検討した。

共存イオンの影響その他については、次回で報告する。定量の方法及び試料水の提供に際して、北海道大学工学部工藤憲三技官にお世話になった。ここに感謝申し上げる。

主な参考文献

- 1) 半谷高久著(1973):「水質調査法」. 丸善
- 2) 日本分析化学会北海道支部(1983):「水の分析」. 化学同人
- 3) 日本分析化学会北海道支部(1987):「分析化学実験」. 化学同人
- 4) 岩崎岩次著(1969):「分析化学概説」. 学術図書

(すずき さとし 化学研究室長)