

CODの定量法に関する一考察 (その2)

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、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の意義付けに関連するが、前報では、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、報告したが、本報では、過マンガン酸カリウムアルカリ性法と酸性法での共存イオンの影響と溶液の呈色について比較、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 共存イオン 呈色 吸収曲線

1. はじめに

前報では、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、報告した。

本報では、過マンガン酸カリウムアルカリ性法と酸性法での共存イオンの影響と溶液の呈色について比較、検討した実験結果と考察について述べる。

2. 実験結果と考察

2.1. 試薬

2.1.1. 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°C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。

2.1.2. 過マンガン酸カリウム溶液

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。

次に、上澄みをガラスフィルターでろ過し、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°C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。終点は過剰の KMnO_4 の淡紅色で決定する。

2.2. 機器

分光光度計：島津製分光光度計UV-1200

2.3. 操作方法

2.3.1. 過マンガン酸カリウムアルカリ性法

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をビ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。

2.3.2. 過マンガン酸カリウム酸性法

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、振り混ぜながら硫酸

(1+2)10mlを加える。

次に、0.025/5mol/L過マンガン酸カリウム溶液10mlをビ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、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。

以下は、アルカリ性法と同様に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。

2.4. 共存イオンの影響

2.3.の操作方法と同じように試料水として0.5mgを含むグルコースの溶液を用いて、共存イオン(塩化物イオン)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、グルコースの溶液のみの場合を100%とした相対値も示した。

表1 共存イオンの影響

共存イオン種類	共存イオン形	量 (mg)	COD値 (O ₂ mg/L)	相対値 (%)
<アルカリ性法>				
なし	—	—	3.4	100
Cl ⁻	NaCl	10	3.5	103
		100	3.8	112
		500	3.9	115
<酸性法>				
なし	—	—	3.3	100
Cl ⁻	NaCl	10	3.4	103
		100	6.3	191
		500	12.9	331

試料:グルコース0.5mg+塩化物イオン10・100・500mg

試料水中に塩化物イオンが多量に含まれていると、塩化物イオンの一部が酸化されて遊離塩素になるのでCOD値が高くなる。

CODを有機物の尺度とすると、塩化物イオンは酸化されないようにして測定するのが普通で、含まれている塩化物イオンに対して当量以上の硝酸銀または硫酸銀を加え、塩化銀として沈澱させてから酸化する方法、溶液をアルカリ

性にして酸化を行う方法がある。

海水を含め、塩化物イオンの妨害が問題となる一般の試料水について、アルカリ性法は有効と思われる。

また、アルカリ性法において、アルカリ煮沸水浴15分後直ちに硫酸々性にし、室温に放置した溶液について、塩素イオンを共存させ、溶液の呈色への影響について実験し、得られた結果を図1、2に示す。

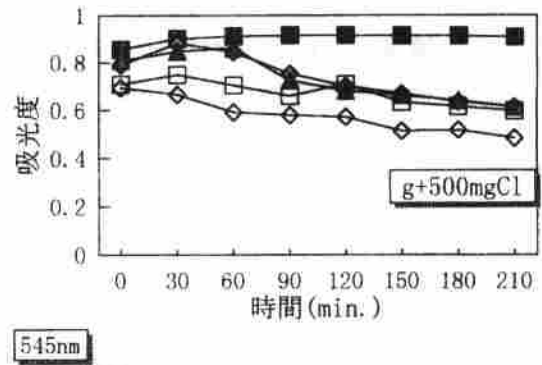


図1 アルカリ性法の硫酸々性呈色溶液

条件:煮沸水浴15分後硫酸々性

試料:blank,グルコース0.5mg

グルコース0.5mg+Cl⁻10・100・5000mg

対照液:水 測定波長:545nm

硫酸々性では、塩素イオンの共存による影響や時間経過に伴う酸化率の高まりによる影響を受け、やがて溶液の呈色が僅かながら変化することが認められる。

2.5. 吸収曲線

過マンガン酸カリウム溶液の吸収曲線を、分光光度計を使用して、750~400nmの波長領域で長波長部から短波長部に向け、10nm間隔で測定し、また、極大値付近の波長領域では、1nm間隔で測定して求め、図2を得た。

また、2.2.1.アルカリ性法と2.2.2.酸性法の操作方法と同じように試料水として0.1~2.0mgを含むグルコースの溶液を用いたときの、煮沸水浴中15分後のアルカリ性溶液の吸収曲線を図3に、アルカリ性、酸性の溶液の極大吸収波長と溶液の呈色の関係を表2、3に示す。

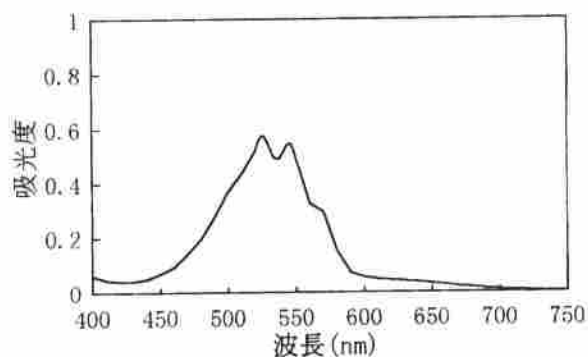


図2 過マンガン酸カリウム溶液の吸収曲線
 濃度: (0.025/5) * (5/100) M
 極大吸収波長: 525, 545nm 対照液: 水
 測定波長: 750~560, 520~400nm (10nm)
 550~520nm (1nm間隔)

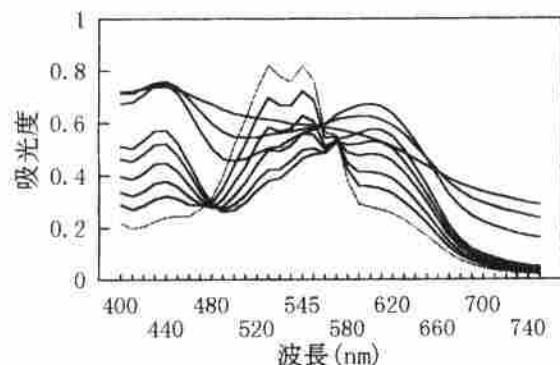


図3 アルカリ性法の呈色溶液の吸収曲線
 条件: 煮沸水浴15分アルカリ性液
 試料: グルコース0.1~0.5mg (0.1mg間隔)
 1.0~2.0mg (0.5mg間隔)
 対照液: 水
 測定波長: 750~400nm (10nm間隔),
 545, 525nm

表2 アルカリ性法の溶液の呈色と極大吸収波長

試料	極大吸収波長 (nm)		
KMnO ₄	525・545		
blank	526・546		
0.1mg	440	525 545	
0.2mg	440	525 545	
0.3mg	440	525 545	600
0.4mg	440	530 550	600
0.5mg	440		600

1.0mg	440	600
1.5mg	440	590
2.0mg	440	
黄緑 黄 橙・赤 赤紫 紫 青 緑青 青緑		
溶液の呈色		

条件: 煮沸水浴15分アルカリ性液

試料: グルコース0.1~2.0mg 対照液: 水

測定波長: 750~400nm (10nm間隔), 545・525nm

表3 酸性法の溶液の呈色と極大吸収波長

試料	極大吸収波長 (nm)		
blank	525・545		
0.5mg	525 545		
1.0mg	526 545		
1.5mg	526 545		
2.0mg	525-528 547		
黄緑 黄 橙・赤 赤紫 紫 青 緑青 青緑			
溶液の呈色			

条件: 煮沸水浴15分酸性液

試料: グルコース0.5~2.0nm 対照液: 水

有機物 (グルコース) 量と過マンガン酸カリウムの酸化数の変化に伴って、溶液の呈色と吸収波長も変化する。

アルカリ性法では波長470nm付近の等吸収点を節として波長525, 545nmの吸収極大は波長600nm方向へと移動し小となる一方で、他方では波長440nm付近の吸光度が徐々に大となる。やがて吸収極大が波長440nmと波長600nm付近になる。その後は波長440nmと波長600nm付近の吸収極大 (吸光度) の低下に伴い、低波長 (400nm) 側高・高波長 (750nm) 側低となる。また、溶液の呈色も吸収波長の移動に伴って赤紫、緑青、黄へと多様な呈色で変化する。

酸性法においては僅かに長波長側への移動が認められる程度である。

また、試料水として終沈出口塩素滅菌前の排水を用い、試料採取量を10~100mlと変え吸収曲線を求めたところ、図4のような結果が得られ、グルコースの溶液と同様の傾向が認められた。

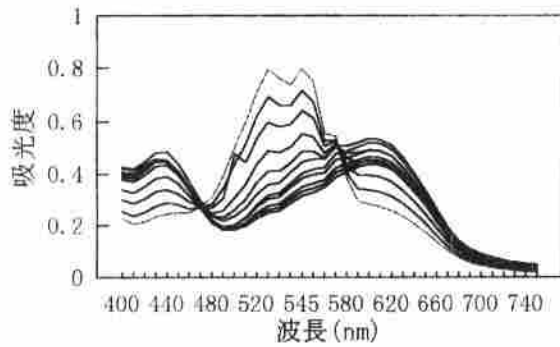
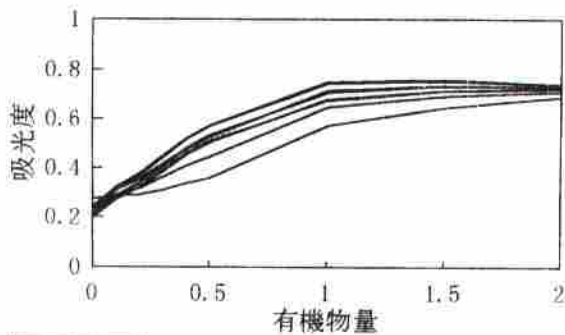


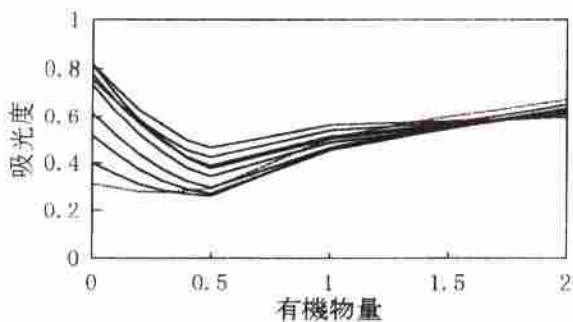
図4 試料水による呈色溶液の吸収曲線
 条件:煮沸水浴15分アルカリ性液
 試料:排水(終沈出口塩素滅菌前)
 採取量:blank, 10~100ml 対照液:水
 測定波長:750~400nm(10nm間隔),
 545, 525nm

2.6. 有機物量と溶液の呈色

2.2.1. アルカリ性法の操作方法と同じように試料水として0.1~2.0mgを含むグルコースの溶液を用いて, 煮沸水浴15分後のアルカリ性溶液の呈色と有機物量の関係を明らかにするため実験を行い, 波長ブロック別による吸光度と有機物量との関係を図5に示す。



400~470nm



480~545nm

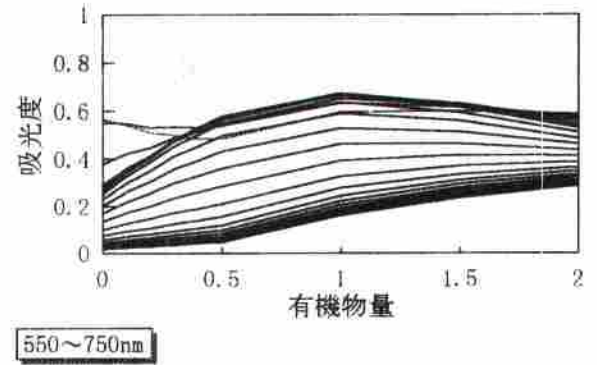


図5 有機物量と溶液の呈色

条件:煮沸水浴15分アルカリ性液
 試料:blank,
 グルコース0.1~0.5mg(0.1mg間隔),
 1.0~2.0mg(0.5mg間隔)
 対照液:水
 測定波長:750nm~400nm(10nm間隔),
 542nm, 525nm

3. おわりに

前報では, 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の条件及び添加, 繰り返し実験によるCOD値の信頼性について比較, 検討し, 報告した。

今回は, 過マンガン酸カリウムアルカリ性法と酸性法での共存イオンの影響と溶液の呈色について比較, 検討した。

定量方法のご指導及び試料水の提供に際して, 北海道大学工学部橘治国助手, 工藤憲三技術主任にお世話になった。ここに感謝申し上げます。

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)