

実験3 環境浄化と測定【バイオ・環境科学専攻対象】

実験3 A COD 測定（環境分析法）

[目的]

過マンガン酸カリウム(KMnO_4)を酸化剤とする被酸化物（主に有機物）との反応は、様々な排水分析を中心とした環境分析に広く用いられている。本実験では、酸化還元滴定の基本である過マンガン酸カリウム滴定法を確実に習得し、さらにその応用として化学的酸化法によるCOD測定を行う。測定対象としてモデル排水（工場排水と家庭排水を反映した水溶液モデル）を用い、その水質評価についてCOD測定などを通して考察する。

【重要】

本実験では、濃度の単位として「モル濃度 (mol/L)」のほかに「規定度 (N)」を用いる。

この両方の濃度単位がわからないと、本実験で起こる化学反応の定量が理解できない。本テキストの「付録4」に濃度とその単位についての説明を加えているので、よく読んで理解しておくこと。

[器具と試薬]

メスピペット	1 mL	4 本	温度計	1 本
	10 mL	2 本	褐色せま口びん	1 個
ホールピペット	10 mL	1 本	湯浴用バス	
	20 mL	1 本	ポリエチレンびん	1 個
メスフラスコ	100 mL	2 個	マグネチックスターラーおよび攪拌子	
メスシリンダー	100 mL	1 個	pH・導電率計	1 台
メスシリンダー	1000 mL	1 個	過マンガン酸カリウム	
ビュレット	25 mL	1 本	過マンガン酸カリウム溶液 (0.1 N)	
ビーカー	100 mL	1 個	しゅう酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	
	300 mL	1 個	モデル排水（水溶液）【詳細は課題参照】	
	500 mL	4 個	硫酸（濃硫酸）	取扱注意
三角フラスコ	200 mL	1 個		
	300 mL	4 個		

[実験課題と概要]

1) KMnO_4 滴定の基本知識

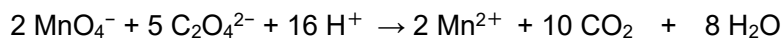
一般に酸化還元滴定では、反応において授受される電子数の変化を基に、その規定度やグラム当量（＝規定度×体積）を求める。とくに KMnO_4 は、水溶液では濃紫色を呈するが、酸化剤として反応すると Mn^{7+} (酸化数 7+) から Mn^{2+} (酸化数 2+) に還元され無色となる。この色の変化を観察することにより、滴定による酸化還元反応の終点を見極めることが出来る。

例えば、本実験で行う過マンガン酸カリウム(KMnO_4)としゅう酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)の硫酸

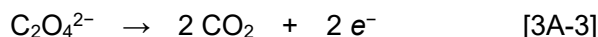
(H₂SO₄)酸性中での反応を例にとって説明する。この反応は、しゅう酸ナトリウム(Na₂C₂O₄)が過剰の硫酸によりしゅう酸(H₂C₂O₄)となることから、次の反応式[3A-1]のように進行する。



これをイオン反応式で示すと、次のようになる。



すなわち、電子の授受に関係しているイオンは Mn⁷⁺と C₂O₄²⁻であり、反応前後における電子の授受は、次の2つの式で示される。



従って、1個の KMnO₄ は反応により 5 個の電子を受け取り、反対に 1 個の Na₂C₂O₄ は反応により 2 個の電子を放出している。このことから、2 mol の KMnO₄ と 5 mol の Na₂C₂O₄ が反応したとき、[3A-1] 式に示した反応が量論的に進行すると説明することができる。

2) 酸化還元反応における規定度(N)

本実験で行う KMnO₄ の反応のような「酸化還元反応」と、いわゆる「中和反応」を混同して考えてはいけない。例えば、中和反応は次式



のように、どのイオン（原子）もその酸化数を変化させない反応であるので、電子の授受を考えなくてもよい。これに対し、酸化還元反応では[3A-2]および[3A-3]式のように原子の酸化数（またはイオンの価数）が変化する反応であるので、このような反応では電子の授受する数によってグラム当量や規定度を定義する。

1 グラム当量は 1 mol の電子の授受に必要な反応物質の量で、モル質量を反応に伴って授受される電子数で割った質量に等しい。1 当量とは、反応物質の式量（原子量や分子量など）を授受される電子数で割った量（数値）のことである。また、1 規定(N)として表される濃度は、モル濃度を授受される電子数で割った濃度に相当する。（本テキストの付録 4「濃度単位について」も参照せよ。）

よって、酸化還元反応では、上記[3A-2]式の例では KMnO₄ は 5 電子を受け取る酸化剤であるので、1 mol/L は 5 N (5 規定)の濃度に相当する。また、逆に 1 N は 0.2 mol/L に相当する。同様に、Na₂C₂O₄ は[3A-3]式に従って 1 mol/L は 2 N (2 規定)に相当する。

つまり、酸化還元反応において、例えば過マンガン酸カリウムについては「KMnO₄ → K⁺ + MnO₄⁻」のように電離するので、KMnO₄ の 1 mol/L は 1N」と考えてはいけない。

[実 験]

- ・ 詳しい内容については（課題の内容を含むため）一部省略してある。
- ・ 実験で使う水は（特記しない限り）用意されたイオン交換水を用いること。
- ・ テキストをよく読み、実験を理解して各自ガラス器具等を準備し、試薬などの必要量を計算せよ。
- ・ 必要なガラス器具は、窓側の棚より各自実験台に準備せよ。実験終了後にはよく水道水で洗浄後、純水ですすいで返却すること。

【本実験では、濃度の単位に「規定度(N)」を用いている。これはモル濃度(mol/L)に換算できる。
詳しくは、本テキストの「付録4：濃度単位について」を必ず参照すること。】

実験 3A-1 KMnO_4 溶液の調製・標定

1. $1/40 \text{ N}$ ($= 0.025 \text{ N}$) しゅう酸ナトリウム溶液の調製

しゅう酸ナトリウム 0.1675 g を正確に秤量し、メスフラスコを使って 100 mL の溶液を調製する。
清浄な試薬びんに入れて保存する。

※しゅう酸ナトリウムを採取する薬さは十分に清浄なものを使用すること。

秤量値が 0.1675 g からずれると後でファクターが狂うので注意。

2. $1/80 \text{ N}$ ($= 0.0125 \text{ N}$) 過マンガン酸カリウム溶液の調製

実験台に準備されている 0.10 N 過マンガン酸カリウム(KMnO_4 ：分子量 158.04)溶液を純水で希釈し、 $1/80 \text{ N}$ 過マンガン酸カリウム溶液を 全量 640 mL となるよう以下のように調整する。

褐色のポリ瓶を1個用意し、純水でよく洗浄する（濡れた状態で次の手順に移ってよい）。

0.10 N 過マンガン酸カリウム溶液 80 mL と、純水 560 mL （いずれもメスシリンダーを用いてよい）を褐色のポリ瓶に移し、ふたをしてよく振り混ぜる。（およそ $1/80 \text{ N}$ の濃度になるはずである）
これを保管し、必要に応じて次の手順以降の滴定で必要量をビュレットに移すこと。

3. 硫酸混液の調製

濃硫酸は絶対に手につけないこと（実験台の手袋を着用せよ）。また粘性もあるので要注意。

体積比で（水：硫酸）＝（2：1）の溶液（硫酸混液）をドラフト内で 300 mL 調製する。計量にはガラス製の 500 mL または 1 L メスシリンダーを用い、メスシリンダーの目盛を読み取る。

《重要》水と濃硫酸との混合は、必ず大量の水に少量ずつ硫酸を加えて混合すること。逆にすると、希釈熱で突沸が起こり、熱水だけでなく硫酸が飛び散るので大変危険である。

この硫酸混液に、 0.10 N 過マンガン酸カリウム溶液（手順2で用いた希釈前の溶液。希釈後の $1/80 \text{ N}$ 溶液ではない）を数滴程度、薄い紅色を呈するまで加えて混合させる（わずかに色が見える程度でよい。ほんの少量でよいので、計量は省略してよい）。これは硫酸混液中の被酸化物をあらかじめ酸化しておくためである。

4. $1/80 \text{ N}$ 過マンガン酸カリウム溶液の標定

ビュレットに、調製した $1/80 \text{ N}$ 過マンガン酸カリウム溶液をゼロ標線まで入れ滴定の準備をする（初回は必ず共洗いをすること）。

300 mL 三角フラスコに純水 100 mL をとり、先に調整した硫酸混液 10 mL を加える。これに $1/40 \text{ N}$ しゅう酸ナトリウム溶液 10.0 mL を正確に加え、湯浴に入れて約 80°C に保つ（ 80°C に達したら次に進んでよい。これは過マンガン酸カリウムと水中被酸化物との反応が遅いために加熱してお

く目的である)。この加熱溶液を 1/80 N 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する (※後述の【補足】参照)。このときの滴定量を x_1 (mL) とする。別に、純水 100 mL に硫酸混液 10 mL を加えたもの (同様に 80℃ に加熱すること) について空試験を行い、滴定量を x_2 (mL) とする。

1/80 N 過マンガン酸カリウム溶液のファクター (f) は次式で求められる。

$$f = 20 / (x_1 - x_2) \quad [3A-5]$$

x_1 を求める滴定は 2 回行い、滴下量の結果は平均値を求めよ (2 回の滴下量の差が 5.0 mL を超える大きな差となった場合は、3 回目を行うこと)。 x_2 を求める滴定は 1 回でよい。

ファクターが大きいと様々な問題が生ずるので、ファクター (f) が 1.05 を超えてはならない。

f = 1.05 を超えるファクターが算出された場合は、f = 1.00 となるよう必要量の純水を加えて希釈後、再度ファクターを測定 (これは一度のみでよい) し直して使用せよ。

【補足：過マンガン酸カリウムによる滴定時の温度について】

KMnO₄ による酸化反応は低温では進行が遅く副反応もあるため、滴定初期は 60～80℃ に保つ必要がある。しかし滴定が進むと生成する Mn²⁺ イオンが触媒となるので室温でも十分に酸化反応が進む。したがって、充分加熱した試料溶液を用いて滴定を始めれば、滴定中も加熱を続ける必要はない。

実験 3A-2 モデル排水の COD 測定

用意されたモデル排水の水質測定を、以下に沿って行う。

なお、硫酸混液が不足した場合は、実験 3A-1 の 1) で行った方法で追加調整せよ。

本実験での水質測定は、

① COD 測定	② pH 測定	③ 導電率測定
----------	---------	---------

の 3 項目について、以下の各「検水」の測定を行う。各項目の測定法は以下に解説する。

検水は以下の 3 通りである。

- 1) 純水 (実験室に用意された水を用いよ)
- 2) 水道水 (上水。流しの水道水を任意のビーカーにとって使用してよい)
- 3) モデル排水

なお 1) の純水については、COD 測定は必要ない (ゼロと考えてよい)。

他の 2) および 3) については、COD 測定を 2 回測定 (各測定時に必ず加熱すること) し、結果の値の平均値を求めよ。ただし、それぞれについて、2 回の滴下量の差が 5 mL を超える大きな差となった場合は、3 回目を行うこと。

pH および導電率測定の際は加熱してはいけない。

① COD 測定

- (1) 検水 20 mL を 300 mL 三角フラスコにとり純水を加えて全量を約 100 mL とする。さらに、硫酸混液 10 mL を加えて激しく振り混ぜ、数分間放置する。

(2) これに 1/80 N 過マンガン酸カリウム溶液 20 mL を正確に加え、沸騰水浴中にフラスコを浸し 30 分間加熱する。完了後、直ちに(3)の手順（実験 3A-1 の【補足】参照）に入る。

沸騰水の水面は、検水の水面より常に上にあるように注意する。実験室には大型水浴を用意したが、各班でボウルの水浴をバーナーで加熱して使用してもよい（これにより、2 つ以上の同時進行が可能となる）。

(3) 次に、1/40 N しゅう酸ナトリウム溶液 10 mL を正確に加え（実験 3A-1 の【補足】参照）、滴定初期は 60～80℃に保ちながら 1/80 N 過マンガン酸カリウム溶液で逆滴定し、溶液の色が薄い紅色を呈する点を終点とする。

この操作を少なくとも 2 回行い、各回の滴定量の平均値を求めよ。

(4) 別に、検水の代わりに純水 20 mL を使用し、同様な操作で空試験を行う。（これは一度でよい）

(5) 次式によって、過マンガン酸カリウムによる酸素消費量(COD に相当する量)を ppm の単位で算出する。

$$o = (b - a) \times f \times (1000 / V) \times 0.1 \quad [3A-6]$$

o : COD (ppm)

b : 試料の滴定に要した 1/80 N 過マンガン酸カリウム溶液量の平均値 (mL)

a : 空試験の滴定に要した 1/80 N 過マンガン酸カリウム溶液量 (mL)

f : 1/80 N 過マンガン酸カリウム溶液のファクター

V : 検水量(mL) （本実験では 20 mL）

この式で COD (ppm)が算出できる理由を各自よく考え、説明できるようにしておくこと。レポートでは必ずその説明を記述せよ。（検討の過程で、単位を明確にすることが必要。）

上記の COD 測定法は、日本工業規格（JIS 規格）【JIS K 0102「工場排水試験方法」】の方法に準拠したものである。（なお JIS 規格では、滴定に 1/40 N の KMnO_4 溶液を用いる。）

②～③ pH 測定・導電率測定

pH・導電率計を用いて各検水の pH および導電率を測定する。必ず室温で測定せよ（加熱してはならない）。二つの電極をゆっくり挿入し、30 秒以上経過してからスイッチを入れる。MODE ボタンを切り換え、pH、導電率(単位 mS/cm : 1cm あたりのミリジーメンズ Siemens)それぞれの指示値を読む。pH・導電率計の操作がわからない場合は教員または補助員に問い合わせよ。電極先端はこわれやすいので注意。

[後片付け]

- ・ 過マンガン酸カリウム溶液や硫酸混液は、所定の廃液入れに入れること。
- ・ その他の溶液（モデル排水やしゅう酸ナトリウム溶液など）は流しに捨ててよい。

レポート課題（*印は当日課題）

測定値に基づく報告については、レポートに生データの記載を忘れないように。

- 1)* 調製した過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 溶液の規定度とファクターを求めよ。また、その計算方法が明確にわかるように説明せよ。
- 2)* 各検水 1)~3)の水質測定値 (pH, 導電率, COD 値) を表にまとめよ。なお各値の単位を明記せよ。
- 3)* 調整した過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 溶液、およびしゅう酸ナトリウム溶液 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) のモル濃度 (単位は mol/L) を求めよ。
- 4)* COD 測定では、しゅう酸ナトリウム溶液 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ではなく水中の被酸化物と過マンガン酸カリウム (KMnO_4) 酸化剤が反応する。このとき、 KMnO_4 が反応時に酸素 (O_2 または O) を放出する。その反応の化学式を正しく記述せよ ([3A-1]の化学式を参照してよい)。
- 5)* 上記の課題をもとに、
 - ① COD の定義と測定原理、算出式の意味について説明せよ。
例えば、「COD 25 ppm」とはどのような意味か（何がどのように「25」なのか。「ppm」という単位はどういう意味か、などについてわかるように説明せよ）。
 - ② COD 算出式 (式[3A-6]) で COD の値が求められるのはなぜか。詳しく説明せよ。
※テキストに記載された各記号、用語の定義を繰り返すのは正しい説明ではない。
- 6) 課題 2)でまとめた、本実験の測定結果をもとに、各値とその違いの原因を、pH, 導電率, COD 値をもとに考察し推定せよ。（例えば、導電率が増大する原因、COD 値が増大する原因として何が考えられるのか。推定のために必要なこれらの点も具体的に説明を加えよ。）
- 7) 「COD」とともに用いられる排水等の検定に使われる要求量の別の指標として、いわゆるバイオ技術を応用した「BOD」がある。これについて以下に答えよ。
 - ① BOD の定義はなにか。また BOD の測定原理、実際の測定方法について説明せよ。
 - ② BOD と COD との類似点、および相違点を、それぞれ一つずつ挙げよ。

【以下は選択課題（必修ではない。ただし正しく解答されたレポートには高評価を与える。）】

- 8) 近年、都市部の水道水（上水）には「高度浄水処理システム」が導入されている。これはどんな水浄化システムか。その手順を具体的に説明せよ。

《参考》モデル排水中の含有成分は、以下の通り。なお、溶媒は水道水であり純水ではない。

（色素染料系工場排水と生活排水を混合させたモデルとしている。なお排水のモデルであり標準液ではないので、各値には誤差範囲がある。）

ポリビニルアルコール（約 0.1 g/L）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル・硫酸混合液（約 0.3 g/L）・炭酸ナトリウム（約 0.3 g/L）・硫酸ナトリウム（約 0.7 g/L）・ソルビン酸（約 0.01 g/L）・台所洗剤（界面活性剤含有率 約 32%, 0.1 g/L）