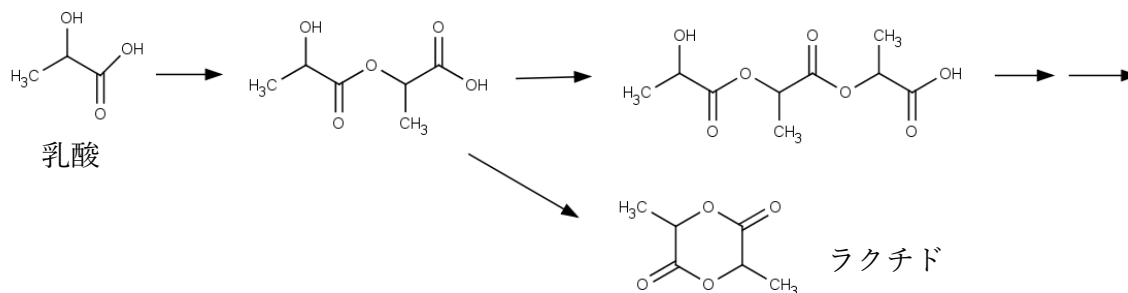


### 3 容量分析の初歩

#### 3-1 乳酸の分析 —— 中和滴定

<概要>

乳酸  $C_3H_6O_3$  (分子量 90.08) は加熱等によって容易に縮合反応を起こしてエステルを形成し、種々のオリゴマー (縮合酸・ラクチド) を生じることが知られている\*。



市販の乳酸中にはオリゴマー (主に二量体である無水乳酸) が相当程度含まれており、またそうしたオリゴマーの生成を避けるため市販試薬の乳酸の含量は低めに設定されている (JIS 規格では 85.0~92.0%)。ここでは中和滴定 (酸塩基滴定) によって、市販の乳酸の総乳酸量とその中の縮合した乳酸の割合を求める実験を行う。エステルを形成していない遊離のカルボキシ基の量 (遊離酸量) は、市販の乳酸を水酸化ナトリウムで直接滴定することによって、また総乳酸量 (縮合した乳酸をすべて加水分解した場合に得られる乳酸量) は水酸化ナトリウムでオリゴマーを加水分解した後、過剰の水酸化ナトリウムを塩酸で逆滴定することによって定める。なお実験に先立って資料編 II-2 の<容量分析操作の実際>に目を通しておくこと。

##### 3-1-1 乳酸の直接滴定と加水分解

<操作>

- (1) 水酸化ナトリウム約 0.8 g をビーカーにはかり取り、イオン交換水 100 mL を加えて溶かす。調製した溶液はアルカリ用の試薬瓶に入れる (0.2 mol/L (0.2 N) 水酸化ナトリウム溶液)。
- (2) 用意してある乳酸溶液 (市販の試薬を水で 50 mass% に希釈したもの。精確な濃度は乳酸溶液の瓶に表記) 約 0.36 g をスポイトを用いて 0.1 mg まで精確にコニカルビーカーにはかりとり<sup>(注1)</sup>、メートルグラスを用いてイオン交換水 5 mL を加える。
- (3) ビュレットをイオン交換水で洗浄した後、少量の 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で共洗いし、ビュレットに 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を注ぎ込む。
- (4) フェノールフタレイン指示薬を数滴加え、水酸化ナトリウム溶液で乳酸を滴定する<sup>(注2)</sup>。溶液に赤みがさすところが終点である<sup>(注3)</sup>。終点までに加えた 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液

\* 「地球にやさしいプラスチック」とされるポリ乳酸は、乳酸あるいはラクチドを触媒等を用いて縮重合させて、より高分子量のものとするこゝで得られる。

の量を記録する。

(5) さらにビュレットから 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液約 10 mL を 0.01 mL まで精確に加える<sup>(注4)</sup>。滴定終点から過剰に加えた水酸化ナトリウム量を、後で塩酸を用いて滴定することになる。

(6) 水酸化ナトリウム溶液を加えた乳酸溶液の入ったコニカルビーカーにラップをして<sup>(注5)</sup>、穏やかに沸騰している水浴中に置き<sup>(注6)</sup>、約 30 分程度加熱して乳酸のオリゴマーを加水分解する。

(注1) 蒸発による減量が起きるので手早く作業する。

(注2) ガラス製の活栓を用いたビュレットの場合、アルカリ性の溶液を用いて長時間（濃度にもよるが 1 時間程度）操作すると活栓が動きにくくなり、1 日放置すると動かなくなることもある。使用後はすぐに洗浄し活栓を外しておくこと。一般にすり付のガラス容器を用いるときも同様の注意が必要で、水酸化ナトリウム溶液を保管するにはすり付の試薬瓶は用いず、ゴム栓を使ったアルカリ用の試薬瓶を用いる。

(注3) いったん変色したものをしばらくおくと、空気中の二酸化炭素の影響でまた無色に戻ることがある。ここでは最初に変色した時点での滴定値を採用する。

(注4) 流下速度が速すぎると、加えた水酸化ナトリウム溶液の量が見かけ上多目に出る。1～2分程度かけて加える。

(注5) 空気中の二酸化炭素の吸収を防ぐためにラップしておく。時計皿で蓋をしておいてもよい。

(注6) 各机に置かれたホットプレートに水を入れ（入れすぎるとビーカーが転倒するので注意）、穏やかに沸騰する程度にして使用する。蒸発を防ぐため、発泡スチロール製のビーズを浮かべるとよい。ビーカーや手についたビーズは流水で洗い落とし、箆を使って回収する。

### 3-1-2 0.2 mol/L 塩酸標準溶液の調製と標定

<操作>

(1) 6 mol/L の塩酸 3.4 mL (3.7 g) を 200 mL のビーカーに取り、イオン交換水を加えて希釈し約 100 mL にする。調製した溶液は試薬瓶に入れる (0.2 mol/L (0.2 N) 塩酸。この溶液は後の「4-3-1 アルカリ度 (酸消費量)」でも使用するので、乳酸の課題が終わっても捨てないでとっておくこと)。

(2) 無水炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、式量 105.99) 約 1.1 g を 0.1 mg まで精確に秤量し<sup>(注1)</sup>、メスフラスコを用い、イオン交換水に溶かして精確に 100 mL にする。(0.1 mol/L (0.2 N) 炭酸ナトリウム標準溶液)

(3) ビュレットをイオン交換水で洗浄し、少量の 0.2 mol/L 塩酸で共洗いした後、ビュレットに 0.2 mol/L 塩酸を注ぎ込む。

(4) 10 mL のホールピペットをイオン交換水で洗浄し、少量の 0.1 mol/L 炭酸ナトリウム溶液で共洗いする。このホールピペットで 0.1 mol/L 炭酸ナトリウム溶液を精確に 10 mL コニカル

ビーカーにはかりとる。ここにメートルグラスを用いてイオン交換水 20 mL を加え、ブロモフェノールブルー (BPB) あるいはメチルオレンジ (MO) 指示薬を用いて、0.2 mol/L 塩酸で滴定する。終点付近になったら一度溶液をおだやかに煮沸して二酸化炭素を追い出した後、滴定を継続する<sup>(注2)</sup>。指示薬に BPB を用いるときには溶液が青紫から灰緑色 (青みの緑) になった時、MO を用いるときには溶液が黄色から橙色になった時を滴定終点とする。

標定操作は複数回行なうのが望ましい<sup>(注3)</sup>。

(注1) 精秤する際に薬包紙を用いるのは、薬包紙に試薬が付着したり (場合によるが通常数 mg) 湿気を吸ったりして (場合によるが 0.1 mg 程度) 誤差の原因となるので好ましくない。時計皿を使用して秤量し、洗瓶を用いてはかり取った試薬を時計皿からイオン交換水で、ロートを介してメスフラスコ中に直接洗い落とすのが簡単。十分攪拌するのを怠らぬよう。

(注2) 終点付近になったことは、塩酸を滴下した後の色の变化から判断すればよい。一端変色を確認してから煮沸操作に移ってもよい。

(注3) 滴定溶液が多めにあるので、滴定操作の練習の意味もあって複数回行うことを推奨する。滴定操作を繰り返す時は、試料溶液をホールピペットで採取するところから始めて、滴定を終了するまでの操作を繰り返すのが望ましい。連続して溶液を採取して、滴定する溶液を複数調製し、それぞれの溶液を連続して滴定した方が手早いですが、個々の測定の独立性が弱まり、データのかたよりが生まれる危険が大きい。

### 3-1-3 乳酸の逆滴定

<操作>

(1) 【空滴定】ホールピペットをイオン交換水で洗浄し、少量の 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液で共洗いする。このホールピペットで 0.2 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を精確に 10 mL コニカルビーカーにはかりとる。ここにメートルグラスを用いてイオン交換水 20 mL を加え、フェノールフタレイン指示薬を数滴加え、0.2 mol/L 塩酸で滴定する。赤い色が消えたところが終点である<sup>(注1)</sup>。

(2) 水酸化ナトリウム溶液を加えた乳酸を、水浴から取り出し少し冷ます。

(3) フェノールフタレインの呈色が弱くなっているようならフェノールフタレイン指示薬を追加した後、0.2 mol/L 塩酸で滴定する。赤い色が消えたところが終点である<sup>(注1)</sup>。

(注1) 色が消失するところを終点とするので変色の挙動に注意する。また溶存する二酸化炭素の影響で変色が鮮明でない場合がある。かすかに赤色が残っていても終点と判定する。不安を感じるものは空滴定を複数回行なうのが望ましい。

<検討>

(1) 4-1-2 の標定の際の炭酸ナトリウムの秤量値を  $w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  g、塩酸の滴下量を  $V_0$  mL とすると 0.2 mol/L 塩酸の精確な濃度  $c_{\text{HCl}}$  mol/L は次式で与えられる (ホールピペット、メスフラスコの精度が 1/1000 までであるとする) :

$$c_{\text{HCl}} = 2 \times \frac{1 \text{ L}}{100.0 \text{ mL}} \times \frac{w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{105.99} \times \frac{10.00}{V_0} = \frac{w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{105.99} \times \frac{200.0}{V_0} \quad (4.1)$$

3-1-3 (1) の水酸化ナトリウム溶液の空滴定での塩酸の滴下量を  $V_1$  mL、4-1-1 で乳酸溶液に加えた水酸化ナトリウム溶液の総量を  $V_T$  mL、4-1-3 (3) の加水分解後の溶液の滴定に要した塩酸の滴下量を  $V_2$  mL とする。はかり取った乳酸溶液中の総乳酸量  $w_{\text{TLA}}$  g は次式で与えられる：

$$w_{\text{TLA}} = 0.09008 c_{\text{HCl}} \frac{V_1 V_T - 10.00 V_2}{10.00} \quad (4.2)$$

この式が成立することを示せ。また最初にはかり取った乳酸溶液の質量  $w_s$  g と溶液の精確な濃度  $P$  mass% (乳酸溶液の瓶に表記してある) から、元の試薬の乳酸の総乳酸量の質量比  $100 w_{\text{TLA}} / (P w_s)$  を求めよ。

(2) 3-1-1 (4) で乳酸溶液を中和するに要した水酸化ナトリウム溶液の滴下量を  $V_X$  mL とする。乳酸のカルボキシ基  $\text{COOH}$  の内、エステル結合を形成せず遊離の形で存在しているものの比率  $r_F$  は次式で与えられる：

$$r_F = \frac{V_1 V_X}{V_1 V_T - 10.00 V_2} \quad (4.3)$$

この式が成立することを示し、元の試薬の総乳酸中のカルボキシ基の何%が縮合してエステル結合を形成しているかを求めよ。また元の試薬中に、縮合していない乳酸は、総乳酸量の最大何 mol%、最小何 mol% 存在すると考えられるか評価せよ。

#### < 廃棄物処理 >

指示薬の入っている溶液は指針 B に従って処理し、その他は指針 A に従って処理する。調製した 0.2 mol/L 塩酸は「4-3-1 アルカリ度」で使用するので廃棄しないこと。

### 3-2 温泉水の分析 —— キレート滴定と沈殿滴定

容量分析には種々の手法が知られているが、ここでは別府で採取された温泉水（「ナトリウム-塩化物強塩泉」（旧称：強食塩泉）に分類される塩分濃度の高いもの）を対象にカルシウム・マグネシウムのキレート滴定、塩化物イオンの沈殿滴定を実習する。キレート滴定はキレート試薬を用いて金属イオンを定量する滴定法であり、錯滴定とも呼ばれる。これは金属キレート化合物（金属多座配位子錯体）が安定であることを利用した滴定法である。キレート試薬としては EDTA（エチレンジアミン四酢酸）が最も広く用いられている。沈殿滴定は沈殿反応を利用する滴定法で、中でも銀塩を用いる滴定法（argentimetry）がよく知られている。沈殿滴定における終点の判定には、ここでは吸着指示薬を用いる方法（ファヤンス Fajans 法）を用いる。

#### 3-2-1 温泉水中のカルシウムとマグネシウムの定量

##### < 概要 >

試料の温泉水を精確に 5 倍に希釈し、まずカルシウムとマグネシウムの含量を pH 10 程度で EDTA によるキレート滴定で定量する。次に、試料に水酸化カリウムを加え pH12-13 として滴定する。高い pH ではマグネシウムは水酸化マグネシウム  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  として沈澱し EDTA と反応しな

いので、カルシウムのみが定量される。マグネシウムの量は、カルシウムとマグネシウムの合量からカルシウムの量を差し引いて求める。各滴定は滴定溶液が多めにあるので、操作に慣れる意味で複数回行うのが望ましい。滴定操作を繰り返す時は、5倍希釈した試料溶液をホールピペットで採取するところから始めて、滴定を終了するまでの操作を繰り返す。

#### <試薬の調製>

##### (1) 0.01 mol/L EDTA 溶液

エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム・二水和物 ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ 、式量 372.24) 約 0.37 g を精密にはかり取り (資料編 I-6 参照)、イオン交換水に溶解しメスフラスコを用いて精確に 100 mL にする。調製した溶液は試薬瓶に移して保管する。後の実験 4-3 でも使用するので、残った溶液を廃棄しないこと。

##### (2) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液 (アンモニア緩衝溶液 pH 10.7)

塩化アンモニウム 6.75 g と 57 mL のアンモニア水にイオン交換水を加えて、全量を 100 mL としたもの。(実験 3 で調製したもの)

##### (3) 8 mol/L 水酸化カリウム溶液

水酸化カリウム (KOH、式量 56.11) 約 22 g を秤量しイオン交換水に溶かして 50 mL にする。後の実験でも使用するので、残った溶液を廃棄しないこと。

### 3-2-1A カルシウムとマグネシウムの合量の定量

#### <操作>

(1) 【5倍希釈温泉水の調製】用意してある温泉水を 100 mL メスフラスコにホールピペットで精確に 20 mL 取り、水を加えて希釈して精確に 100 mL にして 5倍希釈温泉水を調製する。温泉水に沈殿や濁りがあるときはろ過してから希釈する。

(2) 5倍希釈温泉水をホールピペットで精確に 10 mL コニカルビーカーにはかり取り、イオン交換水 10 mL を加え滴定試料とする。ここに駒込ピペットを用いて塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液約 1 mL、EBT 指示薬を数滴加える (注1)。

(3) 0.01 mol/L EDTA で滴定する。完全に赤みが消えた点を終点とする (注2)。

(注1)  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  イオンが存在すると EBT との錯形成により溶液は赤紫色を呈する。EDTA と  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  イオンとのキレートは無色で、EBT- $Ca^{2+}$ 、EBT- $Mg^{2+}$  錯体より安定である。資料編 V-20 <金属指示薬> 参照。

(注2) 赤と青の中間色ではなく、完全に赤みが消えた点が終点であることに注意。

### 3-2-1B カルシウムの定量

#### <操作>

(1) 5倍希釈温泉水をホールピペットで精確に 10 mL コニカルビーカーに取り、駒込ピペットを用いて 8 mol/L 水酸化カリウム溶液 1 mL を加える。

(2) 時々攪拌しながら 3~5 分間放置し、NN 試薬粉末を少量添加して溶解させる (注1)。

(3) 0.01 mol/L EDTA で滴定する。完全に赤みが消えた点を終点とする<sup>(注2)</sup>。

(注1) この時、水酸化マグネシウムの沈殿ができているかどうか確認せよ。

(注2) 水酸化マグネシウム  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  の沈殿とカルシウムイオンは一部共沈する。EDTA のおよその消費量が分かっておれば、最初に消費予想量より少なめの EDTA を滴下した後、8 mol/L 水酸化カリウム溶液、NN 指示薬を加えて滴定すれば、カルシウムの共沈の影響を防ぐことができる。

#### < 検討 >

(1) 元の温泉水中のカルシウムとマグネシウムの各イオン濃度を温泉水 1 kg 中に含まれる物質質量であらわせ。温泉水の密度は実験室においてある振動型密度計あるいはアルキメデス法で測定すればよい ( $1.026 \text{ g cm}^{-3}$  程度になる)。滴定に使用したのが 5 倍希釈した温泉水であることに注意する。

(2) 試験管に温泉水を 5 mL 程度取って煮沸してみよ。また 8 mol/L 水酸化カリウム溶液を 1 滴加えたらどうなるか？

### 3-2-2 温泉水中の塩化物イオンの定量

#### < 概要 >

塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  を含む溶液に硝酸銀溶液を滴下すると塩化銀  $\text{AgCl}$  の微細な白色沈殿を生じる。塩化銀の粒子は溶液中に塩化物イオンが過剰に存在する時は負に、銀イオン  $\text{Ag}^+$  が過剰に存在する時は正に帯電することが知られており、硝酸銀溶液を滴下していくと当量点近傍で塩化銀の電荷が反転する。ファヤンス Fajans 法は、フルオレセインなどの色素が塩化銀の沈殿に吸着すると変色し、その吸着挙動が塩化銀粒子の電荷の反転によって鋭敏に変化することを利用して、当量点を判定する\*。吸着現象に親しみ操作に慣れる意味で、滴定操作は複数回行うのが望ましい。

#### < 試薬の調製 >

(1) 0.1 mol/L 硝酸銀溶液：硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$  式量 169.87) 約 1.7 g を精密にはかり取り、イオン交換水に溶かしてメスフラスコを用いて精確に 100 mL にする (手や体に付けないように注意。付いた場合にはすぐに水で洗う。そのままにしておくと黒い痣になってなかなか取れない)。

#### < 操作 >

(1) ビーカーに 5 倍希釈温泉水をホールピペットで精確に 10 mL 取り、水 20 mL を加える。

(2) 用意してある 0.2 mass% フルオレセイン溶液を数滴加え、0.1 mol/L 硝酸銀溶液で滴定する。硝酸銀溶液を滴下するにしたがい、生成する塩化銀で溶液は白濁した黄色の液となる。この懸濁液が、赤みがかかった色になったところが終点である。

---

\* 終点の判定法として、クロム酸を指示薬として用いる手法 (モール Mohr 法) もよく知られている。クロム酸銀の溶解度が塩化銀より低いため、溶液中の塩化物濃度が十分低くなる硝酸銀の滴下とともにクロム酸銀の赤褐色の沈殿が生じることを利用する。指示薬として 5 mass% 二クロム酸ナトリウム二水塩溶液を 0.5 mL 程度加えて滴定すればよい。興味のあるものは教員・TA に申し出よ。

< 検討 >

(1) カルシウム・マグネシウムの量と同様に、元の温泉水中の塩化物イオンの濃度を温泉水 1 kg 中に含まれる物質質量であらわせ(温泉水中で銀と不溶性の沈殿を作るものはすべて塩化物イオンとして考える)。

< 研究 >

(1) フルオレセインの類縁物質であるエオシン Y などで滴定終点の判定が可能か確かめてみよ。

< 廃棄物処理 >

硝酸銀溶液及び塩化銀の沈殿を含む滴定廃液は、用意してある廃液容器に入れる。指示薬の入っている溶液は指針 B に従って処理し、その他は指針 A に従って処理する。塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液と 8 mol/L 水酸化カリウム溶液は後の実験でも使用するので廃棄しない。

### 3-3 環境水の分析

< 概要 >

身近な水道水、河川や池などの水の硬度、アルカリ度(酸消費量)および化学的酸素要求量(COD 水質汚濁物質の指標)の測定を行う。水道水や河川等の硬度は降雨や季節によって大きく変動し、精密な濃度の決定はあまり意味がない。ここでは 1/100 程度までの精度での分析を行う。

#### 3-3-1 硬度

< 概要 >

水道水、河川や池などの水に含まれるカルシウムとマグネシウムの含量を、炭酸カルシウム  $\text{CaCO}_3$  の量に換算した濃度を mg/L 単位で表して水の硬度(hardness)と呼ぶ\*。またカルシウム、マグネシウムの濃度を mg/L 単位で表してカルシウム硬度、マグネシウム硬度と呼ぶことがある。実験 4-2-1 と同様にして、種々の試料水に含まれるカルシウムとマグネシウムとを定量する。

< 試薬 >

- (1) 0.01 mol/L EDTA 溶液
- (2) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液(実験 3 で調製したもの。実験 6 でも使用する)
- (3) 8 mol/L 水酸化カリウム溶液(実験 5 でも使用するので捨てない)

< 操作 >

(1) カルシウムとマグネシウムの含量の定量: 試料水 20 mL をメスシリンダーを用いてはかり取り<sup>(注1)</sup>、塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液 1 mL、EBT 指示薬を加え、0.01 mol/L EDTA 溶液で滴定する。

---

\* 水の硬度は実生活(飲料・洗濯用水等)と密接に結びつく指標で、それぞれの国の歴史・地理的な事情等を反映して、採用される硬度もちがってくる。これはいわゆるアメリカ硬度で、炭酸カルシウムの式量がおよそ 100 なので、カルシウムとマグネシウムの含量 1 mmol/L が硬度 100 に相当する。酸化カルシウム  $\text{CaO}$  に換算する流儀もあり(ドイツ硬度)この場合 mg/100 cm<sup>3</sup> を単位にとるので、1 mmol/L は硬度 5.6 に相当する。

(2) カルシウムの定量： 試料水 20 mL をメスシリンダーを用いてはかり取り<sup>(注1)</sup>、駒込ピペットを用いて 8 mol/L 水酸化カリウム溶液 2 mL を加え、NN 指示薬を加えた後、0.01 mol/L EDTA 溶液で滴定する。

(注1) 密度を 1.00 g mL<sup>-1</sup> として天びんで秤量してもよい。精度は±0.5 mL 程度で十分である。

<検討>

(1) 試料水中のカルシウムとマグネシウムの濃度を求めよ。また水の硬度を求めよ。

### 3-3-2 アルカリ度 (酸消費量)

<概要>

アルカリ度 \* は水中に溶存する炭酸水素イオンなど、塩基性成分の濃度の指標で、試験水のある pH に中和するのに必要な酸量から算出される。通常は試料 1 L の中和に必要な酸量 (水素イオン量) の mmol 数、あるいは酸量に相当する炭酸カルシウムの質量の mg 数で表示する。多くの場合、pH 4.5~5 にするのに必要な全アルカリ度  $A_T$  が重要で †、今回の実習でもこの全アルカリ度を決定する。塩基性の強い水 (pH > 8.3) では混合アルカリ度  $A_p$  も重要になるが今回は扱わない ‡。もし水中に塩基として炭酸塩成分しかなければ、おおむね次の関係が成り立つ：

$$A_T \approx 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] \quad (4.4)$$

$$A_p \approx [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (4.5)$$

pH 8.3 以下の水については定義から  $A_p = 0$  であり、また  $A_T$  は炭酸水素イオン濃度  $[\text{HCO}_3^-]$  として扱うことができる。したがってわれわれに身近な河川水等では、多くの場合  $A_T$  はマグネシウムとカルシウムの濃度の合量のおよそ 2 倍に相当する値をとる。

<試薬>

(1) 0.02 mol/L 塩酸

(2) ブロモクレゾールグリーン-メチルレッド混合指示薬：

用意してあるものを用いる。ブロモクレゾールグリーン 0.20 g とメチルレッド 0.015 g をエタノール 100 mL に溶かしたものを §。褐色瓶に保存する。

---

\* 日本産業規格では JIS K 0400-15-10 「水質-アルカリ度の測定-第 1 部：全及び混合アルカリ度の測定」に規定されている。JIS K 0102 「工場排水試験方法」では酸消費量と呼ぶ。

† 指示薬に使われたメチルオレンジ (あるいはメチルレッド) の名前を取って「M アルカリ度」とも呼ばれる。JIS K 0102 では「酸消費量(pH 4.8)」に相当する。なお JIS K 0400-15-10 では pH 4.5 になるまでの酸量をとるのに対し JIS K 0102 では pH 4.8 をとる結果、両者には微妙な差異がある。

‡ 指示薬に使われたフェノールフタレインの名前を取って「P アルカリ度」とも呼ばれる。JIS K 0102 では「酸消費量(pH 8.3)」に相当する。JIS K 0400-15-10、JIS K 0102 とともに pH 8.3 になるまでの酸量を採用しているので、この点では両者に差異はない。

§ JIS K 0400-15-10 による。JIS K 0102 では終点を pH 4.8 とする関係で、ブロモクレゾールグリーンとメチルレッドの混合比は 5:1 になっている。



<操作>

- (1) 「4-1 乳酸の分析」で調製した 0.2 mol/L 塩酸をホールピペットで 10 mL、100 mL のメスフラスコにとり、水を加えて 100 mL にする (0.02 mol/L 塩酸)。
- (2) メスシリンダーを用いて試料水 100 mL (濁りがある場合はろ過して使用する) をビーカーに取り<sup>(注1)</sup>、ブロモクレゾールグリーン-メチルレッド混合指示薬を数滴加える。
- (3) 0.02 mol/L 塩酸で滴定する。緑青色が灰色になったらところが終点である。

(注1) 密度を 1.00 g mL<sup>-1</sup> として天びんで秤量してもよい。精度は±1 mL 程度で十分である。

<検討>

- (1) 全アルカリ度を求めよ。採取した試料水を V mL、滴定量を v mL とすると mmol/L 表示での全アルカリ度 A<sub>T</sub> は、(4.1)式で与えられる c<sub>HCl</sub> を用いて次式で与えられる\*：

$$A_T = v \times (1000/V) \times (c_{\text{HCl}}/10) \quad (4.6)$$

- (2) キレート滴定で求めた硬度と全アルカリ度を比較せよ。

### 3-3-3 化学的酸素要求量 (COD)

<概要>

化学的酸素要求量 (COD = Chemical Oxygen Demand) は、試料水を酸化したとき消費される酸化剤の量を、それに対応する酸素の量に換算したもので、水質汚濁物質の量の指標とされる†。通常用いられているのは、過マンガン酸酸化によるものと、重クロム酸酸化による手法である。COD は溶存する汚濁物質質量に対し操作的に定義された指標であり、加熱温度・反応時間等、酸化条件に強く依存する。測定対象、所轄機関等によって詳細な条件は異なり、比較対照するときには注意が必要である (たとえば過マンガン酸酸化を酸性で行わずアルカリ性で行う手法もある)。なお条件によっては塩化物も被酸化物としてふるまうが、COD では塩化物は被酸化物としては取り扱わず、種々の方法でマスクすることになっている。今回は、JIS K 0101「工場用水試験方法」に準拠した酸性条件での過マンガン酸による酸化法を行う (COD<sub>Mn</sub> とされるもの。ここでは実験スケールを変更するとともに、対象とする試料水中の塩化物が少ないことを見越して、加える硝酸銀の量を減らしてある)。過マンガン酸は有機物等がなくとも若干分解するので、イオン交換水を用いた空試験の結果との差で、試料水の COD を評価する。

---

\* 炭酸水素塩の形で溶存しているカルシウム・マグネシウムは、水を煮沸することによってかなりの程度、炭酸塩の沈殿として除くことができる。これを一時硬度 (炭酸塩硬度とも) と呼ぶ。全アルカリ度はこの一時硬度に相当すると考えられ、4-3-1 の硬度と同じく炭酸カルシウム換算で表示されることもある。この場合 1 mmol/L の A<sub>T</sub> は、硬度 50 に相当する。

† 同様の汚濁の指標として BOD (Biochemical Oxygen Demand。生物化学的酸素要求量) がある。BOD は密閉容器中で試料水を 20°C で 5 日保った後、水中の微生物によって消費された溶存酸素の量で示される。

< 試薬 >

- (1) 過マンガン酸カリウム溶液 5 mmol/L (用意してあるものをそのまま使用する)
- (2) シュウ酸溶液 10 mmol/L: シュウ酸二水和物約 0.12 g を精確にはかり取り、水に溶かして精確に 100 mL にする。
- (3) 硫酸 6 mol/L (用意してあるものをそのまま使用する)
- (4) 硝酸銀溶液 1 mol/L (用意してあるものをそのまま使用する)

< 操作 >

**【過マンガン溶液の標定】**

- (1) ホールピペットを用い、10 mmol/L シュウ酸溶液 10 mL を精確にコニカルビーカーに取り、水 30 mL と 6 mol/L 硫酸 4 mL を加える。
- (2) (1) の溶液を過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。過マンガン酸の赤色が消失しなくなったところが終点である (特に滴定初期は反応速度が遅いので、50~60 °C 程度に加熱しておくのが望ましい)。

**【過マンガン酸酸化】**

- (3) 水浴に水を入れ沸騰させる。人数分のコニカルビーカーを入れて、水があふれない程度に水の量を調節しておく。
- (4) 試料水 (空試験の時はイオン交換水) 50 mL をコニカルビーカーに取り 6 mol/L 硫酸 5 mL を加える。
- (5) 1 mol/L 硝酸銀溶液を 0.5 mL 加えて振り混ぜる。
- (6) ビュレットから (5) の溶液に 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液約 5.0 mL を 0.01 mL まで正確に測って加えて振り混ぜ、直ちに沸騰水浴中に入れる。

**【過マンガン酸消費量の逆滴定】**

- (7) 30 分経過後、沸騰水浴から出し、10 mmol/L シュウ酸溶液をホールピペットで精確に 10 mL 取って加えよく振り混ぜる。
- (8) 温かいまま (7) の溶液を 5 mmol/L 過マンガン酸カリウム溶液で滴定する。過マンガン酸の赤色が消失しなくなったところが終点である。
- (9) (8) の滴定に要した過マンガン酸カリウム溶液の量と (2) の標定の際に要した量の差から過マンガン酸の消費量を求める。空試験と試料水を用いた場合についての過マンガン酸消費量の差から試料水の COD を算出する。酸素 8 mg/L が、過マンガン酸カリウム 31.6 mg/L (= 1.00 meq/L = 0.20 mmol/L) に相当することに注意。

< 廃棄物処理 >

EDTA、指示薬を含む廃液は廃棄物指針 B に従って処理する。他の廃液は指針 A に従って処理する。(排水基準を満たすにはマンガン濃度は最終的に 0.2 mmol/L 程度まで希釈することが求め

られることに注意せよ。) 塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液と 8 mol/L 水酸化カリウム溶液は後の実験でも使用するので廃棄しない。