

酸化還元反応の応用

・実験目的

酸化還元反応の応用として、酸化還元滴定によって水質汚濁の重要な指標であるCODを測定する。また清涼飲料水中のビタミンCの定量を行う。

・実験準備

試薬：硫酸銀，硫酸(1:2)， 5.0×10^{-3} M過マンガン酸カリウム水溶液
 1.25×10^{-2} Mシュウ酸ナトリウム水溶液，6M塩酸，デンプン水溶液
 6.0×10^{-3} Mヨウ素溶液，アスコルビン酸水溶液(濃度未知)
清涼飲料水(なるべく色の薄いものを各班で用意すること)

器具：ビーカー，三脚，金網，三角フラスコ，湯煎鍋，ホールピペット
ビュレット，駒込ピペット

・実験方法

<実験1> 酸化還元反応の応用(1) ... COD(化学的酸素消費量)の測定

【COD(化学的酸素消費量)の意義と測定原理】

CODとは、河川または産業排水の汚染度を示すもので、水中の酸化可能な物質すなわち汚染源となりうる物質(通常はいろいろな有機物)が酸化され、主として無機の酸化物とガス体になるために消費される酸化剤に対応する酸素量をppmで表したものである。

測定方法は、検水に一定量の酸化剤を加えて、検水中の酸化可能な物質を十分に酸化し、消費された酸化剤の量を酸化還元滴定によって定量する。CODの測定方法には、酸性条件下で過マンガン酸カリウムで酸化する方法がよく用いられる。

この実験では、 5.0×10^{-3} M過マンガン酸カリウム水溶液10cc(過マンガン酸カリウム水溶液を追加した班は追加した分を加えた体積)を検水中の酸化可能な物質と十分に反応させ(湯煎鍋上で30分)、反応後の溶液に 1.25×10^{-2} Mシュウ酸ナトリウム水溶液10ccを加え、未反応の過マンガン酸カリウムをすべて還元した。そして残ったシュウ酸ナトリウムを 5.0×10^{-3} M過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。

一方、使用した 5.0×10^{-3} M過マンガン酸カリウム水溶液の総量(10cc + 滴定値 - 空試験値)と反応する 1.25×10^{-2} Mシュウ酸ナトリウム水溶液の体積は計算によって求めることが出来る。その体積から10ccを引いた値が、検水中の酸化可能な物質との反応によって消費された過マンガン酸カリウムの量に対応する。CODは消費された酸化剤に対応する酸素量をppmで表したものであるから、酸素量に換算しなければならない。 1.25×10^{-2} Mシュウ酸ナトリウム水溶液1ccは、酸素 O_2 0.2mgに相当する。

300cc三角フラスコに、検水100ccをとり、硫酸銀0.1gと硫酸(1:2)10ccを加え、さらに 5.0×10^{-3} M過マンガン酸カリウム水溶液10ccをホールピペットを用いて加える。

湯煎鍋に湯を沸かし、の三角フラスコを湯煎鍋上で30分間加熱する。加熱後、 1.25×10^{-2} Mシュウ酸ナトリウム水溶液10ccをホールピペット(で使したものとは別のものを使用すること)を用いて三角フラスコに加える。

検水が暖かいうちに(60 ~ 80)、 5.0×10^{-3} M過マンガン酸カリウム水溶

液を用いて滴定を行う。検水中に被酸化性の有機物が存在する場合は過マンガン酸カリウムはその有機物によって還元されるので、過マンガン酸イオンの色は消える。しかし、有機物が無くなったときには過マンガン酸カリウムは還元されなくなり、その色は消えなくなる。滴定の終点は、溶液の色が無色から淡紅色に変化した点とする。

注) この反応の反応速度は比較的遅いので検水が暖かいうちに行う。反応は最初はゆっくりであるが、反応によって生成したマンガン()イオンが触媒として作用するので徐々に速くなる。終点を過ぎないように注意すること。

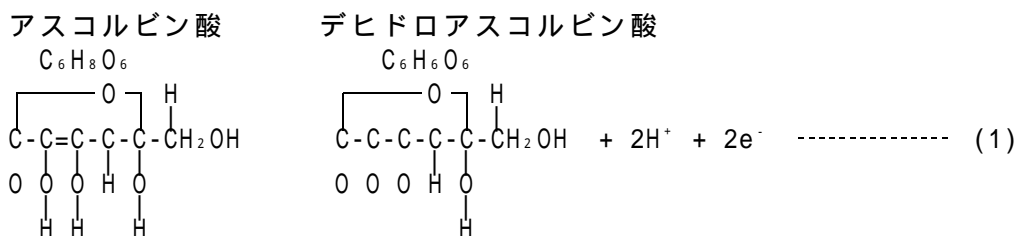
蒸留水100cc に対して、 ~ を行う(これを空試験という)。(今回は時間の関係で既に実施済みである。)

< 実験 2 > 酸化還元反応の応用 (2) ... ビタミン C の定量

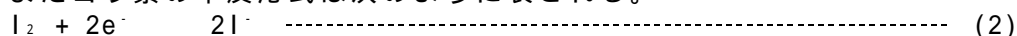
【ビタミン C の測定原理】

アスコルビン酸(ビタミン C)は酸化されやすいので、適当な酸化剤を用いて酸化還元滴定を行えば、定量が可能である。ここでは酸化剤としてヨウ素を用いてアスコルビン酸の定量を行う。

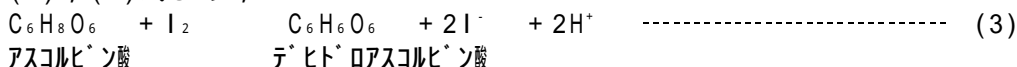
アスコルビン酸(ビタミン C)の半反応式は次のように表すことができる。



またヨウ素の半反応式は次のように表される。



(1), (2)式より,



(3)式より、濃度既知のヨウ素溶液を用いて酸化還元滴定を行えばアスコルビン酸の濃度を知ることができる。

試料溶液中にアスコルビン酸が存在する場合は、滴下したヨウ素はアスコルビン酸によって還元される。試料溶液中のアスコルビン酸がすべて酸化されると、もはやヨウ素は還元されなくなり、デンプンによって青紫色を呈する。滴定の終点は溶液の色が青紫色の変化した点である。

濃度不明のアスコルビン酸水溶液(以下、試料溶液と呼ぶ)10.0cc をホールピペットを用いて三角フラスコに入れ、デンプン溶液を加える。

ビュレットにヨウ素溶液を満たし、スタンドにセットする。

ヨウ素溶液で試料溶液を滴定する。

滴定を3回繰り返し、平均値を求める。

~ と同様の操作を行い、市販の清涼飲料水中のアスコルビン酸濃度を測定する。モル濃度とともに、清涼飲料水100cc 中のアスコルビン酸の質量(mg) も求める。

・実験結果

- < 実験 1 > 酸化還元反応の応用 (1) ... C O D の測定
採水場所と周囲の環境 (河川の幅や流量 , 流速も記せ。)

| | 検水の滴定値 (<) | | | 空試験の滴定値 (<) | | |
|--|-------------|-------|-----|--------------|-------|------|
| | 最初の目盛 | 最後の目盛 | 滴定値 | 最初の目盛 | 最初の目盛 | 滴定値 |
| | | | | | | 0.65 |

- < 実験 2 > 酸化還元反応の応用 (2) ... ビタミン C の定量

| | アスコルビン酸溶液 | | | 名称 (清涼飲料水) | | |
|-----|-----------|-------|-----|--------------|-------|-----|
| | 最初の目盛 | 最後の目盛 | 滴定値 | 最初の目盛 | 最初の目盛 | 滴定値 |
| 1 回 | | | | | | |
| 2 回 | | | | | | |
| 3 回 | | | | | | |
| 平均 | | | | | | |

・考察

- < 実験 1 > 酸化還元反応の応用 (1) ... C O D の測定
- ・硫酸酸性過マンガン酸カリウムとシュウ酸の反応の化学反応式を記せ。
 - ・過マンガン酸カリウムは酸性条件下で強い酸化力を示す。酸性にするのに塩酸や硝酸ではなく硫酸を用いるのはなぜか。
 - ・操作 で硫酸銀を加えるのは何のためか。
 - ・ C O D (ppm) を計算せよ。過マンガン酸カリウム水溶液の正確な濃度 : $4.77 \times 10^{-3} \text{ M}$
滴定値 a () < , 空試験 b (0.65) <

- ・「生活環境の保全に関する環境基準」によれば，水道1級の水のCODは1ppm以下である。自分達の班で使用した検水を水道1級の水として使用できるようにするには，蒸留水で何倍に希釈しなければならないか。

【参考】

生活環境の保全に関する環境基準（CODと水の利用用途）…湖沼等

類型A A：水道1級（ろ過等の簡易な浄水操作を行うもの）
水産1級（ヒメマス等貧栄養型の水域の水産生物用）
……COD 1ppm以下

類型A：水道2，3級（沈澱ろ過等による通常の浄水操作または前処理
等を伴う高度の浄水操作を行うもの）
水産2級（サケ科魚類及びアユ等貧栄養型の水域の水産生物用）
……COD 3ppm以下

類型B：水産3級（コイ，フナ等富栄養型の水域の水産生物用）
工業用水1級（沈澱等による通常の浄水操作を行うもの）
……COD 5ppm以下

類型C：工業用水2級（薬品注入等による高度の浄水操作や特殊な浄水
操作を行うもの）
環境保全（国民の日常生活において不快感を感じない限度）
……COD 8ppm以下

<実験2> 酸化還元反応の応用（2）…ビタミンCの定量

- ・濃度未知のアスコルビン酸水溶液のモル濃度を求めよ。ただしヨウ素溶液の正確な濃度は $5.93 \times 10^{-3} \text{ M}$ である。

- ・市販の清涼飲料水中のアスコルビン酸のモル濃度を求めよ。

- ・市販の清涼飲料水100cc中のアスコルビン酸の質量(mg)を求めよ。

・反省と感想（今回の実験を通して，河川の水の汚濁について自分で考えたことも含めること。）