

# 電量滴定法の水質分析への応用

安倍 英雄

セントラル科学(株) 品質管理部

## 1. はじめに

定量分析における計測量としての重量や容量に対し、電気量を計測量とする分析法に電量分析法がある。電量分析法はファラデーの法則に基づき、電解効率が100%である条件下では、電解生成物の量はその電極を通過した電気量に比例する原理を応用したものである。

電解された物質の量を  $W$  (g)、電極を通過した電気量を  $Q$  とすれば、両者の間には次の関係がある。

$$W = QM / nF$$

$n$  : 反応にあずかる電子数

$F$  : ファラデー定数で 96,485 クーロン

$M$  : 電解される物質の分子量

電量分析法には定電位電量法と定電流電量法がある。定電位電量法は、金属イオンの分析に用いられ、金属イオンが還元される陰極の電位を一定に保持しながら電解する方法である。一方、定電流電量法は電量滴定法とも呼ばれ、一定電流のもとで目的成分と反応する物質を電解発生させ、その発生に要した電気量から目的成分を測定する方法である。

本法を水質分析に応用した代表的な測定器の1つとしてCOD計がある。そこで今回、卓上用の電量滴定式COD計について紹介する。

## 2. 電量滴定法とは

電量滴定法 (Coulometric Titration) は、ビュレットから滴定試薬を滴下させる代わりに反応物質を電気分解で発生させる。一定に保たれた電流において、目的成分と定量的に反応する物質を電気分解により発生させ、この物質が目的成分との反応が終了するまでに要した電気量 (電流×時間) を測定し、目的成分を定量する方法である。

電量滴定法には、次の特徴がある。

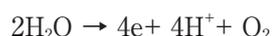
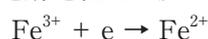
- ① 滴定で必要な滴定剤の調製、標定が不要である。
- ② 標準液による校正が必要ない。
- ③ 管理すべき物理量は、電解電流値と電解時間である。
- ④ 低濃度から高濃度までの測定ができる。
- ⑤ 煩雑な操作がなく簡単に短時間での測定ができる。

## 3. 電量滴定式 COD 計の測定原理

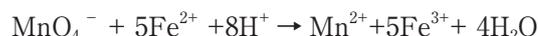
電量滴定法を測定原理とする測定器としては、COD計がある。本測定器による測定原理は、試料に一定量の電解液と 5mmol / L の過マンガン酸カリウムを加え、加熱沸騰状態で5分間有機物と反応させる。加熱終了後、直ちに試料を測定器にセットし残存する過マンガン酸カリウムを電量滴定法により測定する。すなわち、電解液中の  $Fe^{3+}$  は電気分解により  $Fe^{2+}$  に還元され、 $Fe^{2+}$  は過マンガン酸カリウムと反応する。この電気分解は過マンガン酸カリウムが消費するまで行われ、反応の終点を指示電極で検出してCOD濃度を求める。

この場合、 $Fe^{2+}$  が滴定剤となり、滴定剤はビュレットより滴下されるものではなく、測定液にあらかじめ添加した  $Fe^{3+}$  を電解することにより電解電極より発生させる。全ての過マンガン酸カリウムが消費され測定液中に  $Fe^{2+}$  が出現すると、溶液内の電位が急激に変化する。この電位変化から指示電極で滴定終点を検出し、電解が停止する。

(電解電極での反応)



(化学反応)



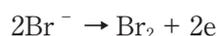
測定に使用する電解液には、硫酸、硫酸第二鉄アンモニウムや塩化物イオンをマスキングする硫酸銀などが含まれている。本法は酸性法によるCODの測定法であるが、アルカリ性法及び二クロム酸法のいずれの測定法にも応用することができる。

電量滴定式COD計の構成例、写真例を図1、写真1に示す。

測定方式に電量滴定法を採用した測定器としては、COD計の他にはアンモニア計や残留塩素計などがある。アンモニアの測定では臭素を滴定剤として使用し、残留塩素ではよう素を滴定剤として測定が行われる。

電量滴定法によるアンモニアの測定は、以下の反応で行われる。

(電解電極での反応)



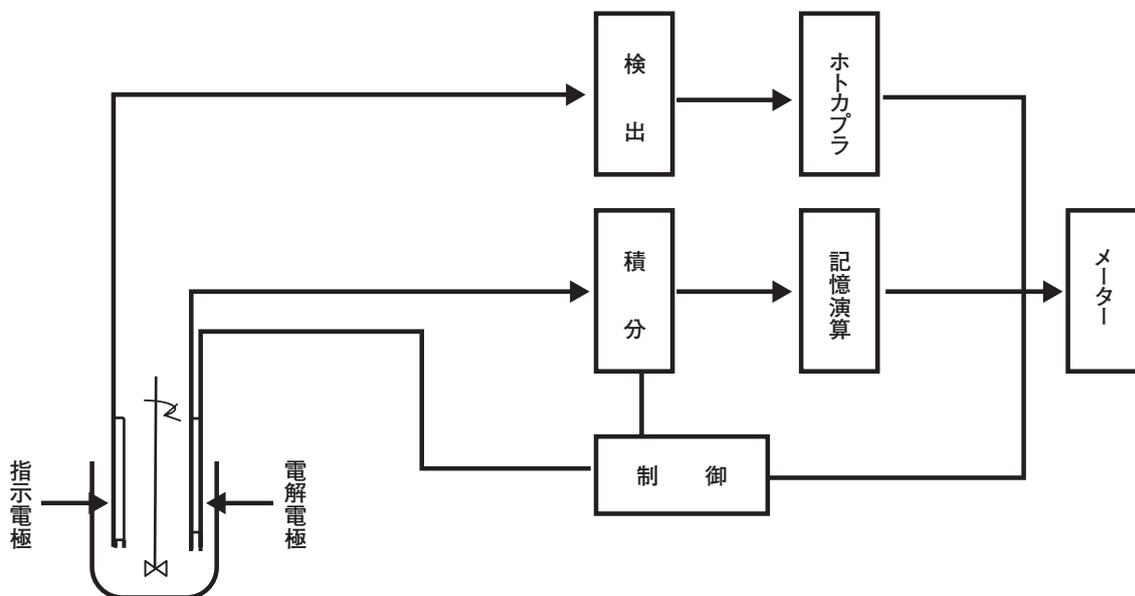


図1 電量滴定式 COD 計の構成例



写真1 電量滴定式 COD 計の写真例

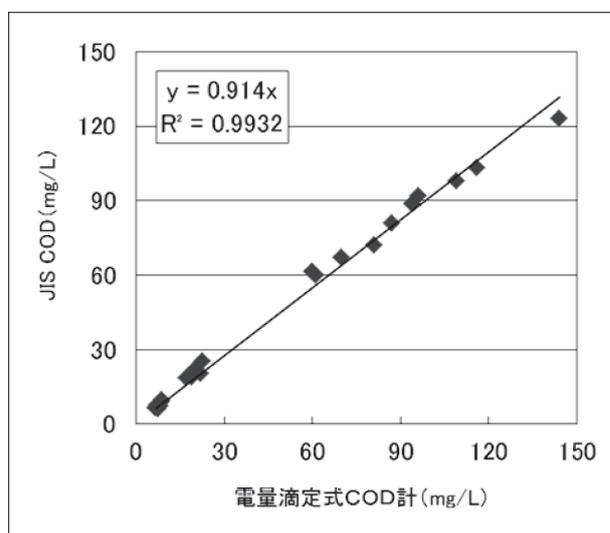
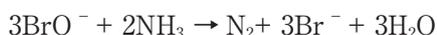


図2 公定法と電量滴定式 COD 計との相関

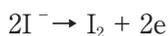


(化学反応)

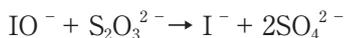


残留塩素の測定は、以下の反応の通りである。

(電解電極での反応)



(化学反応)



#### 4. 公定法との相関性

電量滴定式 COD 計と公定法 (JIS K0102 工場排水試験方法) で工場排水について測定した結果を図2に示す。両者の間には高い相関性がある。

水質総量規制における COD の測定においては、第

1次総量規制より日平均排水量が少ない50m<sup>3</sup>以上400m<sup>3</sup>未満の事業場での測定に簡易COD計が適用されている。

#### 5. おわりに

日常の水質管理の現場においては、測定の簡便性及び迅速性が求められ、この条件を満たす測定技術として電量滴定法がある。

本原理を応用したCOD計は、水質総量規制及び排水規制での濃度管理の目的で使用されている。このような測定技術を応用した測定器では、測定に時間を要する公定法に比べ操作が簡便で短時間での測定ができることから測定頻度を増やし、より効率的な排水管理につながることを期待される。