

**Back-titration of silver(I) with sodium diethyldithiocarbamate.** Yoshimi SASAKI (Fukui Technical College, Geshi-machi, Sabae-shi, Fukui)

The determination of silver in silver alloys was performed. The procedure is as follows: A sample was dissolved in nitric acid and the solution was diluted to 500 cm<sup>3</sup> with water; an aliquot, containing (2~20) mg of silver, of the solution was transferred into a conical beaker; 2 cm<sup>3</sup> of saturated sodium chloride solution was added; silver chloride formed was filtered off through a Tōyō No. 5C filter paper. Copper, zinc and cadmium in the filtrate were determined by the titration with 0.01 mol dm<sup>-3</sup> EDTA solution. The precipitate remaining on the filter paper was dissolved in aqueous ammonia. The solution was diluted to about 100 cm<sup>3</sup> with water; pH was adjusted to 10 with sulfuric acid; 15 cm<sup>3</sup> of 0.02 mol dm<sup>-3</sup> diethyldithiocarbamate (NaDDTC) solution was added. After adding one drop of Bromothymol Blue indicator solution, the excess of NaDDTC was titrated with 0.01 mol dm<sup>-3</sup> standard cadmium sulfate solution till the color turns from blue to red. This method was applicable to the determination of (8~60)% silver in silver coin or silver brazing filler metals.

(Received May 26, 1978)

**Keywords**

Back-titration

Silver

Silver alloy

Sodium diethyldithiocarbamate

**ニクロム酸カリウムを用いる COD 測定法の簡易化**

木羽敏泰, 寺田喜久雄, 中川千枝\*

(1978年5月4日受理)

**1 緒 言**

COD (化学的酸素要求量) は, 水質汚濁の指標として重要な項目であり, 一般に JIS K 0101 工業用水試験法の酸性過マンガン酸カリウム法, 及びニクロム酸カリウム法で測定されている<sup>1)2)</sup>. 後者は酸化力と精度の点で優れているが, 長時間の加熱と煩雑な操作を必要とするために, 前者のほうがよく用いられている. 後者について, 硫酸濃度を高くして沸点を上昇させ<sup>3)</sup>, 又, 硫

\* 金沢大学理学部化学教室: 石川県金沢市丸ノ内 1-1

酸+リン酸 (1:1 v/v) にニクロム酸カリウムを溶かした試薬を用いるなど<sup>4)5)</sup>, 加熱時間を短縮する試みがなされた. 上記混酸の場合は粘性が高いために, その一定容をピペットで採取するのが困難である. 又一般に, フェロインを指示薬とする滴定法はかなりの熟練を要する.

水溶液中のリン酸濃度が高くなると, クロム(VI)-クロム(III) 対の見掛けの酸化還元電位の上昇を見ることは既に知られており<sup>6)7)</sup>, 強リン酸を反応媒体とするオスミウムとルテニウムの逐次蒸留分離に利用された<sup>8)</sup>. COD 測定の場合, リン酸の濃度を増すとニクロム酸イオンの酸化力が増大し, 反応時間が短縮されると考えられるので, Jeris の方法<sup>4)5)</sup>を検討し, 硫酸とリン酸の混合比を変えた場合のクロム(VI) の酸化力を調べて最適条件を求めた. 又, 用いるニクロム酸カリウムの濃度を, 従来法の N/4 から N/20 に下げ, 還元生成するクロム(III) の緑色を吸光度測定し, この方法を簡易化しようとした.

**2 試薬及び装置**

**2.1 試薬**

N/20 ニクロム酸カリウム混液: 特級ニクロム酸カリウム 2.5 g, 硫酸銀(I) 10 g, 硫酸 600 ml 及びオルトリン酸 400 ml を混合溶解する.

その他の試薬: すべて市販の特級品を使用した.

**2.2 装置**

反応容器: 50 ml ケルダールフラスコを用い, Fig. 1 に示すようにけい部にクーリング・フィンガーをそう入

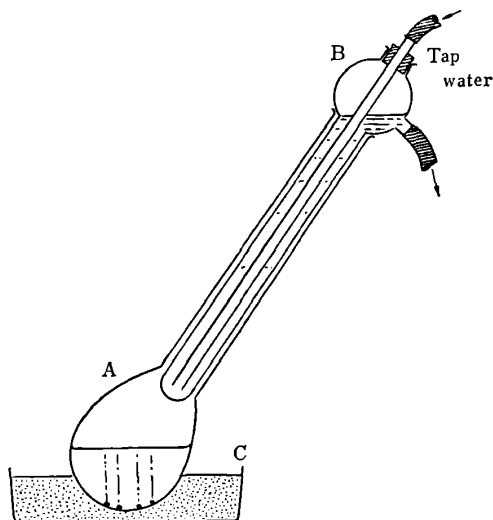


Fig. 1 Reaction vessel

A: 50 ml Kjeldahl flask; B: Cooling finger; C: Sand bath

し、揮発成分の逸散を防ぎ、従来法の還流加熱に代えた。

分光光度計：平間 6 型分光光度計（光路長 50 mm のガラスセル）を用いた。

超音波発生装置：ヤマト科学プランソニック 12

### 3 実験及び結果

#### 3.1 定量操作

硫酸水銀(II) 約 0.3 g 及び数粒の沸騰石をケルダールフラスコに採り、試水 10 ml を加える。上記ニクロム酸カリウム混液 25 ml をメスシリンダーを用いて加え、砂浴上で 30 分間静かに沸騰させる。放冷後、内容物を 50 ml メスフラスコに移し水で定容とした後、630nm における吸光度を測定する。コロイド性懸濁物を含む試料水については、あらかじめ超音波発生装置を用いて分散させ、均一にしておく。

#### 3.2 吸収スペクトル及び検量線

既知量のニクロム酸カリウムを含む硫酸-リン酸混合溶液 (3:2 v/v), 及びそれに少量の亜硫酸ナトリウムを加えて、クロム(VI) をクロム(III) に還元した溶液の吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。630nm で吸光度を測定することにより、クロム(VI) の妨害を受けることなく、生成したクロム(III) を定量することができる。

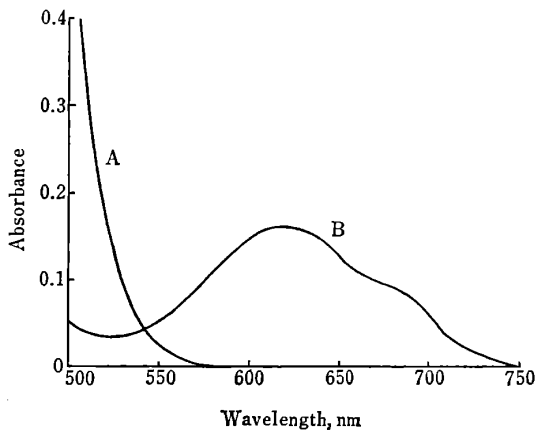


Fig. 2 Absorption spectra of Cr(VI) and Cr(III) in  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (3:2 v/v) mixed solution

A: Cr(VI); B: Cr(III);  $[\text{Cr}] = 8 \times 10^{-3} \text{ M}$

次に標準物質としてグリシン、グルコース、エタノール、でんぶんの既知濃度のものを用い、3.1 の操作に従って検量線を作成したところ、0~1000ppm の範囲でベールの法則に従い、Table 1 の結果が得られた。平均値として次の数値を適用することができる。

Table 1 Slope of calibration curve for various organic compounds

Compound	S=absorbance/COD (ppm)
Glycine	$7.08 \times 10^{-4}$ , $7.03 \times 10^{-4}$
Glucose	$7.10 \times 10^{-4}$
Ethanol	$7.10 \times 10^{-4}$ , $7.05 \times 10^{-4}$
Starch	$6.98 \times 10^{-4}$

$$\text{COD (ppm)} = \text{吸光度} / (7.05 \times 10^{-4})$$

誤差は  $\pm 1\%$  である。

10 回の繰り返し実験により、25 ml メスシリンダーを用いて量り取るニクロム酸カリウム混液量を測定したところ、その変動は 0.2 g (0.11 ml) であり、吸光度の差は 0.00075 (0.6 ppm, グリシンに相当) で無視できる程度であった。従って、上記混液を加えるのにピペットを用いる必要はなく、メスシリンダーで測容してよいので操作は簡易、迅速になる。

#### 3.3 ニクロム酸カリウム混液の硫酸；リン酸の容積比の影響

硫酸：リン酸の容積比の異なるニクロム酸カリウム混液を用いて、グリシンを試料として沸点と加熱（沸騰）所要時間を調べた。Fig. 3 に、硫酸：リン酸 (3:2 v/v) の場合が最もよいことを示す。硫酸が多い場合は反応温度が上昇しニクロム酸カリウムの自己分解が起こる。逆にリン酸が多いと反応温度が低下し、酸化に長時間を要する。

上記混液を用いると、有機物の酸化は 30 分の沸騰で

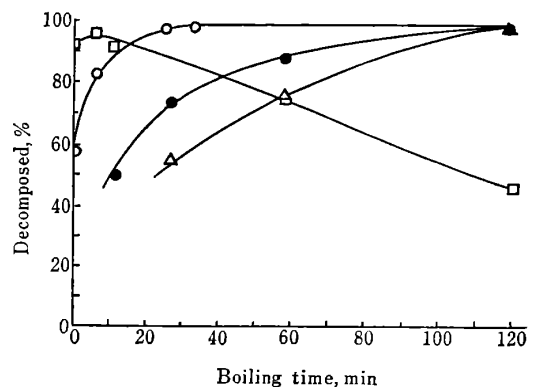


Fig. 3 Decomposition of glycine in media of varying composition of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$

$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4$	bp
1 : 4	134°C
2 : 3	144
3 : 2	160
4 : 1	181

Glycine : 500 ppm; Each value was corrected for blank.

完了し、所要時間を従来法の 1/4 に短縮できる。

又、この条件で 0.3 g の硫酸水銀(II) の添加により、約 700 ppm までの塩化物イオンの影響を抑制できる。

### 3.4 各種有機化合物及び産業廃水への適用

各種有機化合物を用いて、本法及び従来法で測定した COD<sub>Cr</sub> 値を Table 2 に示す。両者はよく一致し、1, 2-ジクロロエタンでは酸化率が著しく増大した。又、変動係数にも改善が見られた。Table 3 には実際の産業廃水について本法と従来法による測定値を比較したが、ここでもよい一致が見られた。

Table 2 COD values for various organic compounds by JIS(COD<sub>Cr</sub>) and by the present method (ppm)

Sample	By JIS (COD <sub>Cr</sub> )			By the present method		
	No. of detns.	Av.	CV (%)	No. of detns.	Av.	CV (%)
Acetone	6	662	0.49	7	657	0.52
Benzoic acid	7	496	0.64	7	489	0.57
1,2-Dichloroethane	7	68	43.1	6	270	10.4
Aniline	6	652	0.48	6	644	0.26
Benzene sulfonic acid	6	484	1.09	6	485	1.17
Lignine	6	356	0.93	6	349	0.32
Glucose	2	180 (range 3)		3	169 (range 1)	
Starch	3	389 (range 6)		6	388	0.38
Glycine	3	388 (range 5)		6	382	1.28
Phenol	2	668 (range 2)		6	663	0.49
Acetic acid	2	603 (range 17)		3	639 (range 2)	
Tartaric acid	3	480 (range 1)		6	480	0.13
Ethanol	3	616 (range 7)		7	624	0.39

Table 3 COD values for waste water from various sources by JIS(COD<sub>Cr</sub>) and by the present method (ppm)

Sample	By JIS(COD <sub>Cr</sub> )			By the present method		
	No. of detns.	Av.	CV (%)	No. of detns.	Av.	CV (%)
Dyeing	7	573	0.43	7	566	0.93
Wool scouring	7	2477	0.60	7	2492	0.81
Paper	6	350	1.05	6	378	1.80
Confectionary	6	381	1.87	7	379	2.04
Brewing	6	608	1.31	7	563	1.30
Gas	7	27.0	21.0	5	36.2	13.3
Development (photograph)	6	41.9	4.39	6	45.6	1.25

## 4 結 語

N/20 ニクロム酸カリウムを含む硫酸+リン酸 (3:2 v/v) 混液を用いて、試水を 160°C で 30 分間沸騰させ、冷却後、生成したクロム(III) を 630nm で吸光測

定することにより、迅速、簡易に COD を測定することができた。JIS K 0101 及び K 0102 に定める方法に比べて精度が高く、反応時間も 1/4 に短縮され、十分実用に供することができる。

## 文 献

- 1) JIS K 0101 (1960). 工業用水試験方法.
- 2) JIS K 0102 (1964). 工場廃水試験方法.
- 3) 中川文雄: 日衛誌, **21**, 79 (1966).
- 4) J. S. Jeris: *Test Water and Waters Engineering*, **4**, 89 (1967).
- 5) W. N. Wells: *Water & Sewage Works*, **117**, 123 (1970).
- 6) G. G. Rao, P. K. Rao: *Talanta*, **10**, 1251 (1963).
- 7) 木羽敏泰: 化学の領域, **21**, 38 (1967).
- 8) T. Kiba, K. Terada, T. Kiba, K. Suzuki: *Talanta*, **19**, 451 (1972).

☆

**Simple chemical oxygen demand (COD) determination using dichromate.** Toshiyasu KIBA, Kikuo TERADA and Chie NAKAGAWA (Faculty of Science, Kanazawa University, 1-1, Marunouchi, Kanazawa-shi, Ishikawa)

An oxidizing reagent consisting of the mixture of 2.5 g of potassium dichromate, 10 g of silver sulfate, 600 ml of sulfuric acid and 400 ml of phosphoric acid was recommended to use for the simple and rapid determination of COD of various waste waters. A 10-ml portion of sample water was put into a 50-ml Kjeldahl flask with 0.3 g of mercury(II) sulfate and several pieces of boiling stone, and 25 ml of the reagent-mixture was added. The solution was boiled at 160°C for 30 min, setting a cooling finger inside the neck of the flask. The contents of the flask was transferred into a 50-ml measuring flask and was diluted with water to the mark. The absorbance of the solution was measured at the wavelength of 630 nm with a 50-mm glass cell. Beer's law was obeyed over the range of 0~1000 ppm COD. The calibration curves using glycine, glucose, ethanol and starch, as the reference, gave their slope of  $7.05 \times 10^{-4}$  as the mean. Therefore, the COD value can be calculated from the following equation:  $\text{COD} = \text{absorbance} / 7.05 \times 10^{-4}$ . An appropriate volume ratio of sulfuric acid to phosphoric acid for the decomposition of glycine was found to be 3:2. The reaction time could be reduced to about one fourth of JIS(COD<sub>Cr</sub>) method. The analytical results obtained for several kinds of industrial waste water are in good agreement with those obtained by JIS(COD<sub>Cr</sub>) method.

(Received May 4, 1978)

## Keywords

Chemical oxygen demand  
Potassium dichromate  
Spectrophotometry