

COD (化学的酸素要求量) とは

試料水 1 L中に存在する有機物などを酸化分解するために必要な酸化剤の量を酸素の質量(mg)に換算した値

単位はmg / L

川や湖の水質汚染の指標

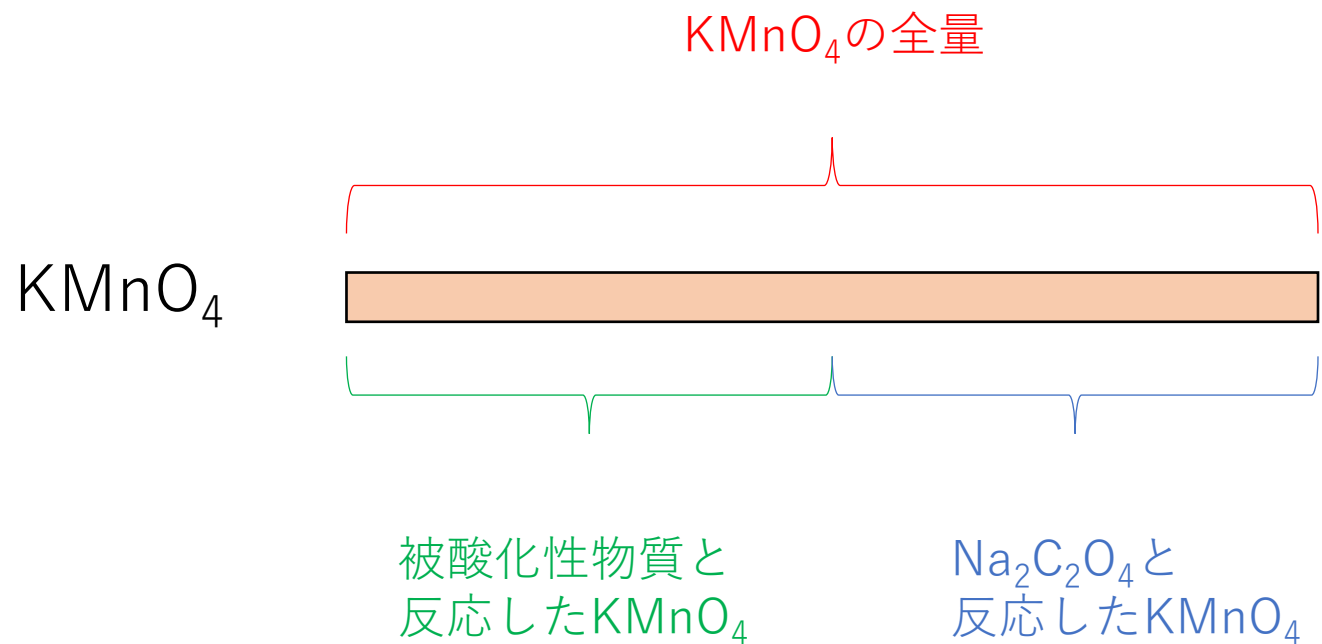
CODの値 大きい



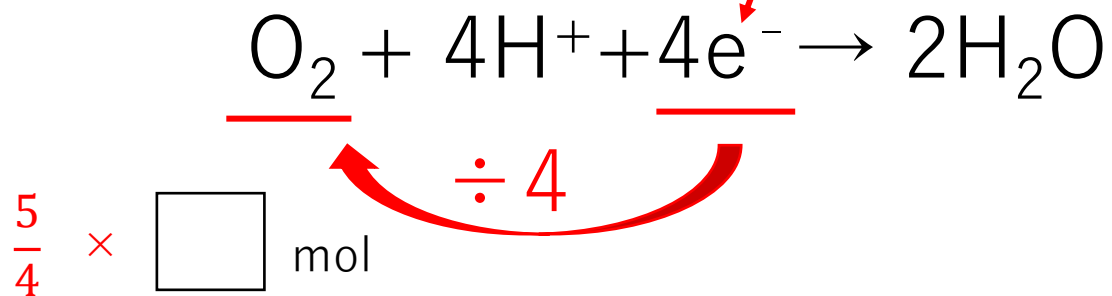
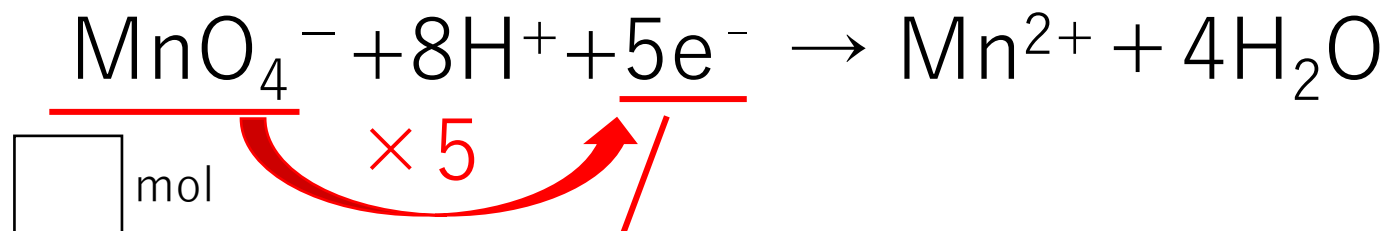
水が汚い

COD (化学的酸素要求量) の計算のポイント

KMnO_4 で考える



酸素への換算



化 学 (その1)

注 意 事 項

1. 解答は所定の解答用紙の解答欄に記入せよ。
2. 問題 1 ~ 5 を通じ、その必要があれば、次の数値を用いよ。
3. 原子量 H : 1.00, C : 12.0, O : 16.0, Na : 23.0, Cl : 35.5, K : 39.1, Mn : 54.9,
Cu : 64.0

1 次の文を読み、問に答えよ。答えは四捨五入により有効数字3桁で記せ。

河川などの環境水の有機汚染の指標としてCOD(化学的酸素要求量)が用いられる。CODは、試料水に過マンガン酸カリウムのような強力な酸化剤を加え、一定の条件下で試料水中の有機物を酸化させ、消費された試料水1Lあたりの酸化剤の量を、酸素の質量[mg]に換算したものである。ある河川水のCODを測定するために以下の操作を行った。ただし、操作でのすべての反応は完全に進行したものとする。

操作(1) 過マンガン酸カリウム水溶液は、過マンガン酸カリウム0.700gを純水に溶解し1000mLとしたものを使用した。

操作(2) 河川から採取した試料水100mLに操作(1)で作成した過マンガン酸カリウム水溶液を12.0mL加え、以後の操作を通して溶液の酸性が保たれるように硫酸酸性条件にして、80℃で30分加熱した。加熱後に赤紫色は残っていた。

操作(3) 1.00×10^{-2} mol/Lのシュウ酸ナトリウム水溶液12.0mLを操作(2)後の反応液に加え、よく混合し反応させたところ、溶液は無色となった。

操作(4) 操作(3)の無色の溶液を操作(1)で作成した過マンガン酸カリウム水溶液で滴定したところ、3.20mL加えたところで溶液が赤紫色を呈した。

- 問1 操作(1)で作成した過マンガン酸カリウム水溶液のモル濃度[mol/L]を求めよ。
- 問2 操作(2)で加えた過マンガン酸カリウム水溶液に相当する酸素の質量[mg]を求めよ。
- 問3 試料水中の有機物との反応に使われた過マンガン酸カリウムの量[mol]を求めよ。
- 問4 試料水のCODを求めよ。
- 問5 河口に近い河川水のCOD測定の際には、まず採取した河川水に硝酸銀を加え、生成した沈殿物を除いてから操作(1)を行う。この沈殿物の化学式を記せ。

化	学
---	---

必要なら次の値を用いなさい。原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, Mg = 24, Al = 27, S = 32, Cl = 35, K = 39, Ca = 40, Mn = 55, Cu = 64, Ag = 108, アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$, 気体定数： $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, ファラデー定数： $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$, AgClの溶解度積(25℃)： $1.6 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$, $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 5 = 0.70$ 。すべての気体は理想気体として扱うものとする。

第2問 次の各問いに答えなさい。〔解答番号 ~ 〕

有機物による水質汚濁の程度を示す指標として、化学的酸素要求量(COD)を用いることがある。CODを求めるためには、試料水に酸化剤を加え、一定条件の下で反応させて試料水中の有機物を酸化させる。CODは、試料水1Lあたりで消費された酸化剤の量を、酸素の質量[mg]に換算して表す。⁽ⁱ⁾

ある湖沼から試料水を採取し、以下の操作によりCODを求めた。

【操作1】 試料水100 mLを三角フラスコにとり、硫酸を加えて酸性にし、200 g/Lの硝酸銀水溶液を5.0 mL加えた。⁽ⁱⁱ⁾

【操作2】 1.0×10^{-2} mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液10.0 mLを加えて振りまぜ、沸騰水浴中で30分間加熱し、十分に反応させた。

【操作3】 三角フラスコを水浴から取り出し、 2.5×10^{-2} mol/Lのシュウ酸二ナトリウム水溶液10.0 mLを加えて振りまぜ、十分に反応させた。

【操作4】 三角フラスコ中の水溶液を50~60℃に保ち、 1.0×10^{-2} mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液で滴定した。

【操作1】~【操作4】を試料水の代わりに、100 mLの純水を用いておこなったところ、【操作4】における滴定量は0.57 mLであった。なお、【操作1】で加えた硝酸銀は試料水に対して充分量であった。

問1 CODを測定するためには、【操作1】~【操作3】における溶液の色はどのようになってい
る必要があるか。最も適切な組み合わせを①~⑥の中から一つ選びなさい。

	【操作1】	【操作2】	【操作3】
①	無色	無色	赤紫色
②	赤紫色	無色	赤紫色
③	赤紫色	赤紫色	無色
④	無色	赤紫色	無色
⑤	無色	赤紫色	赤紫色
⑥	赤紫色	無色	無色

問2 下線部(i)について、 1.0×10^{-2} mol/Lの過マンガン酸カリウム水溶液1.00 mLに相当する酸素は何mgか。最も近い値を①~⑥の中から一つ選びなさい。 mg

- ① 2.6×10^{-4} ② 3.2×10^{-4} ③ 4.0×10^{-4}
 ④ 2.6×10^{-1} ⑤ 3.2×10^{-1} ⑥ 4.0×10^{-1}

問 3 下線部(ii)の操作をおこなわないと、求められる COD の値にどのような影響があるか。最も適切なものを①～⑥の中から一つ選びなさい。 3

- ① 過マンガン酸イオンが塩化物イオンと反応するため、値は小さくなる。
- ② 過マンガン酸イオンが塩化物イオンと反応するため、値は大きくなる。
- ③ 過マンガン酸イオンが塩化物イオンと反応するが、値は変化しない。
- ④ シュウ酸イオンが塩化物イオンと反応するため、値は大きくなる。
- ⑤ シュウ酸イオンが塩化物イオンと反応するため、値は小さくなる。
- ⑥ シュウ酸イオンが塩化物イオンと反応するが、値は変化しない。

問 4 【操作 3】の反応は次のように過マンガン酸カリウムとシュウ酸との酸化還元反応式で示すことができる。空欄(i)～(v)に当てはまる数字の正しい組み合わせを①～⑥の中から一つ選びなさい。 4



	(i)	(ii)	(v)
①	2	5	2
②	2	5	8
③	2	5	10
④	5	2	2
⑤	5	2	4
⑥	5	2	8

問 5 【操作 4】において、試料水の場合の滴定量は 2.33 mL であった。この試料水の COD は何 mg/L か。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。 5 mg/L

- ① 0.07
- ② 0.18
- ③ 0.28
- ④ 2.28
- ⑤ 7.04
- ⑥ 9.32

問 6 求められる COD の値に影響を与えない操作の変更はどれか。最も適切なものを①～⑤の中から一つ選びなさい。 6

- ① 【操作 1】で硝酸銀の代わりに硝酸鉛を用いる。
- ② 【操作 2】で過酸化水素水をさらに加える。
- ③ 【操作 3】でシュウ酸二ナトリウム水溶液を 15.0 mL 用いる。
- ④ 【操作 4】で過マンガン酸カリウムの代わりにヨウ化カリウム水溶液で滴定する。
- ⑤ ①～④の変更はいずれも影響を与える。