第２問

２種類の異なる水質指標に関する以下の各問に答えよ。必要があれば下の値を用いよ。

Ｏの原子量　16.0

Ⅰ　次の文章を読み，問**ア**～**エ**に答えよ。

河川や湖沼などの水質の汚濁源の一つに，工場排水や家庭雑排水に含まれる有機化合物がある。この有機化合物の量は，化学的酸素消費量(Chemical Oxygen Demand ： COD)を指標として表すことが多い。CODを求めるには，試料水に過マンガン酸カリウムなどの強い酸化剤を加え，一定条件の下で反応させて試料水中の有機化合物などを酸化させる。①<u>そのときに消費された，試料水 1Lあたりの酸化剤の量を，酸化剤としての酸素(O_2)の質量(mg)に換算して表す</u>。たとえば，ヤマメやイワナが生息する渓流水のCODは $1\,mg\cdot L^{-1}$ 以下であり，有機化合物などをほとんど含まないきれいな水と言うことができる。

三四郎池から試料水を採取し，現在一般的に用いられている方法によりCODを求めた。以下にその操作を示す。

操作１　〔塩化物イオンの沈殿除去〕：

試料水100.0 mLを三角フラスコにとり，十分な量の硫酸を加えて酸性にし，これに②<u>硝酸銀水溶液($200\,g\cdot L^{-1}$)5 mLを加えた</u>。

操作２　〔過マンガン酸カリウムによる酸化〕：

これに $4.80\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$ の過マンガン酸カリウム水溶液10.0 mLを加えて振り混ぜ，沸騰水浴中で30分間加熱した。加熱後，三角フラスコ中の溶液は薄い赤紫色を示していた。これより，試料水中の有機化合物などを酸化するのに十分な量の過マンガン酸カリウムが加えられ，未反応の過マンガン酸カリウムが残留していることがわかった。

操作 3 〔シュウ酸による未反応の過マンガン酸カリウムの還元〕：

この三角フラスコを水浴から取り出し， 約 1.2×10^{-2} mol・L^{-1} のシュウ酸二ナトリウム（$Na_2C_2O_4$）水溶液 10.0 mL を加えて振り混ぜ， よく反応させた。 このとき， 溶液の赤紫色が消えて無色となった。

操作 4 〔過マンガン酸カリウムによる過剰のシュウ酸の滴定〕：

三角フラスコ内の溶液を 50～60 ℃ に保ち， その中に存在している過剰のシュウ酸を 4.80 × 10^{-3} mol・L^{-1} の過マンガン酸カリウム水溶液でわずかに赤い色を示すまで滴定したところ， 3.86 mL を要した。

操作 5 〔純粋な水による比較試験〕：

以上とは別に， 試料水の代わりに 100.0 mL の純粋な水を用いて操作 1～4 を行ったところ， 操作 4 の滴定において 4.80 × 10^{-3} mol・L^{-1} の過マンガン酸カリウム水溶液 0.51 mL を要した。 この操作を行うことで， 過マンガン酸カリウムの一部が過熱により分解する場合や， シュウ酸二ナトリウム水溶液の濃度が不明確な場合でも， COD を正確に求めることができる。

〔問〕

ア 試料水に塩化物イオンが含まれている場合， 下線部②の操作により塩化銀（AgCl）の沈殿が生じる。 COD の値を正確に求めるためにはこの操作が必要である。 もし， この操作を行わないと， 得られる COD の値にどのような影響を及ぼすか， 理由とともに 50 字程度で述べよ。

イ 操作 3 における， 過マンガン酸カリウムとシュウ酸との酸化還元反応式を記せ。 ただし， シュウ酸二ナトリウム（$Na_2C_2O_4$）は硫酸酸性条件でシュウ酸（$H_2C_2O_4$）として存在し， これが酸化されて二酸化炭素と水になるものとする。

ウ 下線部①について， 4.80 × 10^{-3} mol・L^{-1} の過マンガン酸カリウム水溶液 1.00 mL は酸素（O_2）の何 mg に相当するか， 有効数字 2 桁で答えよ。 結果だけでなく， 計算の過程も記せ。

エ 操作 1～5 の結果に基づいて， この試料水の COD（mg・L^{-1}）を求め， 有効数字 2 桁で答えよ。 結果だけでなく， 計算の過程も記せ。

Ⅱ　次の文章を読み，問**オ**～**コ**に答えよ。

水質を汚濁する有機化合物の量を表す指標として，COD の他に生物化学的酸素要求量(Biochemical Oxygen Demand ： BOD)が用いられることもある。これは，実際の環境中で有機化合物を分解する微生物の働きに注目した指標である。BOD は，微生物が有機化合物を分解する際，水中に溶解している酸素を消費することを用いて求められる。この水中に溶解している酸素の濃度($mg \cdot L^{-1}$)のことを溶存酸素(Dissolved Oxygen ： DO)と呼ぶが，BOD は一般に試料水を 20 ℃，暗所で 5 日間放置したときの DO の消費量で表す。すなわち，実験開始時および 5 日後の溶存酸素濃度 [DO] および $[\mathrm{DO}]_{5\,日後}$ を用いて，

$$[\mathrm{BOD}] = [\mathrm{DO}] - [\mathrm{DO}]_{5\,日後} \qquad (1)$$

である。試料水の DO は，次のように測定するのが一般的である。

試料水 100 mL を特殊な試料びん③にとり，硫酸マンガン(Ⅱ)水溶液を加え，続いてヨウ化カリウムと水酸化ナトリウムの混合溶液を加えると，白色沈殿が生成する④。この沈殿は試料水中の溶存酸素によってただちに次の反応をおこす。

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \longrightarrow 2MnO(OH)_2 \downarrow \qquad (2)$$

オキシ水酸化マンガン(Ⅳ)$MnO(OH)_2$ は褐色の沈殿であり，酸性条件下では溶解して比較的強い [a] 力を示す。よってここに塩酸を加えると，共存させてあるヨウ化カリウムが反応し⑤，溶液は [b] 色になる。この反応によって生じた I_2 を，[c] を指示薬としてチオ硫酸ナトリウム $Na_2S_2O_3$ の標準溶液で滴定すれば⑥，試料水中に含まれていた溶存酸素量を定量できる。このようにして DO を求める方法を，ウィンクラー法と呼ぶ。

また，河川における DO の時間変化率 $v_{\mathrm{DO}} = \Delta[\mathrm{DO}]/\Delta t$ は，次式に従うことが経験的に知られている。

$$v_{\mathrm{DO}} = -k_1[\mathrm{BOD}] + k_2([\mathrm{DO}]_{飽和} - [\mathrm{DO}]) \qquad (3)$$

$[\mathrm{DO}]_{飽和}$は飽和溶存酸素量と呼ばれ，与えられた条件下での酸素濃度の上限値を表す。すなわち，$[\mathrm{DO}]_{飽和} - [\mathrm{DO}]$ はあとどれだけ酸素が溶け込めるのかを表しており，この量を溶存酸素不足量という。

さて，(3)式の意味を考えてみよう。BOD の時間変化率 $v_{\mathrm{BOD}} = \Delta[\mathrm{BOD}]/\Delta t$ は，その BOD の値に比例すると言われている。このときの比例定数の絶対値を k_1 とおけば，

$$v_{\mathrm{BOD}} = -k_1[\mathrm{BOD}] \qquad (4)$$

であり，k_1 の値が大きいほど BOD は速く減少していくことになる。BOD が速く減少するということは，有機化合物を分解する微生物の活動が活発であることを表すので，k_1 は河川の自浄作用の速さを表す係数という意味で自浄係数と呼ばれる。微生物の活動が活発であることは DO が速く減少することに直結することから(3)式の右辺にこの項が現れるのだが，これは BOD の定義式である(1)式からも当然であろう。

また，大気中に水を放置すれば，ゆっくりと水に酸素が溶け込んでいく。この供給速度は溶存酸素不足量，つまり $[\mathrm{DO}]_{飽和} - [\mathrm{DO}]$ に比例して大きくなるので，正の比例定数 k_2 を用いて表されたこの分の寄与が(3)式の右辺に反映されている。k_2 は再曝気(ばっき)係数と呼ばれる。

〔問〕

オ　本文中の［ a ］～［ c ］に適切な語句を入れよ。

カ　下線部③について，ここで用いる試料びんはどのように特殊であるべきか。すなわち，通常のメスフラスコなどではなぜ不適切なのか，簡潔に述べよ。

キ　下線部④の化学反応式と，下線部⑤のイオン反応式をそれぞれ書け。

ク　下線部⑥について，ここで起こる化学反応式を書け。また，この滴定の終点はどのようにして定めればよいか。

ケ　三四郎池から採取した試料水を 2 つに分け，それぞれ 2 倍に希釈して下線部③の試料びんに入れた。一方は採取した当日に，もう一方は 5 日後になってから，ウィンクラー法によって DO の値をそれぞれ求めたところ，滴定に要したチオ硫酸ナトリウムの標準溶液の体積はそれぞれ 3.78 mL，2.89 mL であった。標準溶液の濃度を 2.50×10^{-2} mol・L^{-1} とするとき，三四郎池の水の BOD の値（mg・L^{-1}）を有効数字 2 桁で求めよ。結果だけでなく，計算の過程も記せ。

コ　図２―１に示す太線は，A 川の DO の時間変化を調べたものである。A 川と同等の水質をもつ B 川，C 川，D 川が，A 川と次のような違いをもつ場合，k_1 や k_2 の値にどのような影響が出て，結果としてグラフはどのように変化するか。結果のグラフはそれぞれ図２―１の X～Z から選び，理由とともに答えよ。

（ⅰ）B 川：微生物が大量に存在する。

（ⅱ）C 川：急流で泡立っている。

（ⅲ）D 川：底及び側面がコンクリート護岸されている。

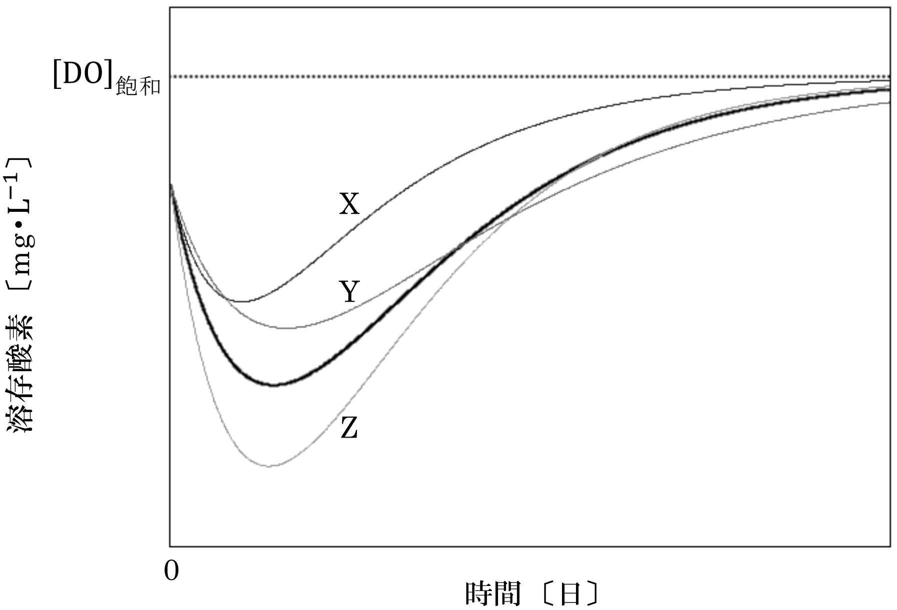

図２―１

計 算 用 紙

（切り離さないで用いよ。）