

CHEMISTRY: ART, SCIENCE, FUN



**PRACTICAL
EXAMINATION
PROBLEMS**

**JULY 18, 2007
MOSCOW, RUSSIA**

Official Version team of Japan

一般的な注意

- **安全規則** 実験問題に記述されている事柄に従うこと。実験室では飲食禁止である。
- **安全規則違反** 警告を受ける。もう一度やると退場となる。
- **問題冊子** 14 ページ（表紙カバーと元素の周期表も含まれている）で問題数は2つ。問題1からはじめなさい。
- **試験時間** 5時間；終了30分前に合図がある。
- **解答用紙** 6ページ（表紙カバーを含めて）。
- **名前(Name)と受験番号(student code)** 全ての解答用紙に書き入れること。
- **解答** 解答用紙の該当する場所にのみ書きなさい。それ以外には点数が付かない。関連のある計算過程は示すこと。
- **渡されるペンと計算機のみを使用しなさい。**
- **結果** 数値解答の有効数字の判断は、実験誤差を見積った上、一般的な原則に従うこと。ミスをする、あなたの実験テクニックが上手であっても減点の対象となる。
- **ビュレット** できる限り正確に読みなさい。
- **追加の化学薬品** 必要ならアシスタントにたずねなさい。これは減点とはならない。
- **分析するのに追加の試料が必要になること、カラムをこわすこと** 10点減点です。
- **質問** 安全、装置、化学薬品、トイレ休憩など：アシスタントにたずねなさい。
- **薬品廃棄物** 指示された容器にのみ廃棄すること。
- **公式英語版の利用** 意味を明らかにする場合のみに認められている。アシスタントにたずねなさい。
- **終了合図の後** 解答用紙とスペクトルの印刷物を封筒に入れ（封はしないでアシスタントに提出しなさい。ペンと計算機と問題冊子は持ち帰ってかまわない。
- **終了合図がなったら直ちに作業をやめなさい。5分間遅れると、本課題は零点となる。**
- **実験課題の最中は、ガラス器具やプラスチック器具は何度も使用する。注意深くきれいにしておきなさい。**

試薬リスト

試薬の名称	容量	容器	ラベル
Task 1			
展開溶媒 1 (Eluent 1)	100 mL	褐色のガラスびん*	Eluent 1
展開溶媒 1 (Eluent 1)	1 mL	プラスチックマイクロチューブ (フタ付き)	Eluent 1
展開溶媒 2 (Eluent 2)	50 mL	褐色のガラスびん*	Eluent 2
展開溶媒 2 (Eluent 2)	1 mL	プラスチックマイクロチューブ (フタ付き)	Eluent 2
展開溶媒 3 (Eluent 3)	50 mL	褐色のガラスびん*	Eluent 3
展開溶媒 3 (Eluent 3)	1 mL	プラスチックマイクロチューブ (フタ付き)	Eluent 3
0.5 M 炭酸水素ナトリウム緩衝溶液, pH 9.5	10 mL	ガラス製サンプルびん	NaHCO ₃
0.5 M Tris-HCl 緩衝溶液, pH 8.5	10 mL	ガラス製サンプルびん	Tris-HCl
アミノ酸混合物 (試料) **	1.2 mL	プラスチックマイクロチューブ (フタ付き)	301 から 600 の間で番号がふつてある
Ellmann 試薬(DTNB): 0.2 M リン酸緩衝液に, 10 mM の EDTA と 3 mM の 5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)を加えて pH 7.0 にしたもの	10 mL	ガラス製サンプルびん	DTNB
Pauli 試薬: 4-ジアゾニウム-ベンゼンスルホン酸ナトリウムを 0.1 M 塩酸に加えたもの	1 ml	プラスチックマイクロチューブ (フタ付き)	Pauli
10% 水酸化ナトリウム水溶液	10 mL	ガラス製サンプルびん	NaOH 10%
8-ヒドロキシキノリン(8-Hydroxyquinoline), ethanol/n-butanol (9:1) 溶液中に 5.2 mM の濃度で含まれる	5 ml	ガラス製サンプルびん	8-HQ
次亜臭素酸ナトリウム(NaOBr), 10%の NaOH 水溶液中に 0.24 M の濃度で含まれる	1.2 ml	プラスチックマイクロチューブ (フタ付き)	NaBrO
2,4,6-トリニトロベンゼンスルホン酸(TNBS)水溶液(3.4mM)	1 mL	プラスチックマイクロチューブ (フタ付き)	TNBS
8 M 尿素水溶液	1 mL	プラスチックマイクロチューブ (フタ付き)	Urea
Task 2			
塩酸標準溶液, 約 1 M (正確な濃度はラベルで確認しなさい)	40 mL	褐色のガラスびん	HCl <正確な濃度付き>
水酸化ナトリウム水溶液 (濃度を決定する必要がある)	200 mL	褐色のガラスびん	NaOH
分析用粉末試料**	0.5 – 1 g	時計皿で覆われた 150 mL ビーカー	<作業場所の番号>
蒸留水	400 mL	プラスチック製洗びん	H ₂ O
蒸留水 (2人で共用)	30 mL	ガラス製滴下びん	H ₂ O
蒸留水 (共用)	5 L	実験台の棚の上のボトル, ピンチコックのついたチューブつき	H ₂ O
リン酸二水素ナトリウム 15%溶液 (2人で共用)	20 mL	ガラス製滴下びん	NaH ₂ PO ₄ 15%
ブロモクレゾールグリーン (エタノール 20%水溶液に溶かした 0.5%溶液) (同じ列の 3, 4人で共用)	30 mL	ガラス製滴下びん	Bromcresol green
チモールフタレイン 0.5%エタノール溶液 (同じ列の 3, 4人で共用)	30 mL	ガラス製滴下びん	Thymolphthalein
シュウ酸カリウム K ₂ C ₂ O ₄ , 15% 水溶液 (2人で共用)	50 mL	褐色のガラスびん	K ₂ C ₂ O ₄ 15%

*チューブが接続された状態で棚の上部に固定してある（動かさないこと）

**試料の追加は 10 点の減点とする

展開溶媒(Eluents 1 to 3)の組成

Eluent 1: 0.1 M クエン酸ナトリウム, 50 mM 塩化ナトリウム, 40 mM チオジグリコール, 1 mM カプリル酸, 0.1% Brij-35; pH 4.9

Eluent 2: 0.2 M リン酸ナトリウム, 0.1% Brij-35; pH 7.0

Eluent 3: 0.2 M 水酸化ナトリウム水溶液

実験器具や小物類

名称	個数
試験管立て	1
スタンド	1
イオン交換樹脂が充填されたクロマトグラフィー用カラム	1
スタンド (表面が白色)	1
ビュレット用クランプ(Double clamp for burette)	1
ろ過リング (Ring for funnel)	1
25 mL ビュレット	1
100 mL 三角フラスコ (“Waste”とラベルに記してある)	1
100 mL メスフラスコ	2
100 mL 三角フラスコ	2
針付きシリンジ	1
目盛り付き試験管 (フラクション (分画) と分光分析用溶液の調製に使用)	50
96 穴の呈色板	1
ピペッター (マイクロピペット) , 0.1 mL で固定	1
マイクロピペット用先端チップ (青いプラスチックのカップに入っている)	20
光学セル(cuvette), “A1”, “B1”, “A2”, “B2”, “A3”, “B3” のラベルがついた状態でセルホルダーにセットされている	6
10 mL 目盛り付きプラスチックピペット (メスピペット)	3
10 mL ガラス製ホールピペット	1
安全ピペッター (プラスチック製, Pipette filler)	1
安全ピペッター (ゴム製, 3-Way Bulb)	1
ガラス棒	1
ろうと(Filter funnel)	1
ろうと (小型) (Small funnel)	1
60 mL 褐色の細口びん (アミノ酸回収用)	3
10 mL メスシリンダー, “K ₂ C ₂ O ₄ 15%”のラベル付き (2人で共用)	1
10 mL メスシリンダー (2人で共用)	1
50 mL メスシリンダー	1
100 mL メスシリンダー, “H ₂ O”のラベル付き (同じ列の3, 4人で共用)	1
プラスチック皿に入ったろ紙(Plastic plate with filters)*** (同じ列の3, 4人で共用)	一人あたり 3 枚
ホットプレート (ドラフト内で共用)	ドラフトあたり 6 台
断熱用ゴム管(Rubber protection tips) (ドラフト内で共用)	ドラフトあたり 6 組
分光器 (グループ共用 ; 使用する分光器の番号は実験台に“SP_____”と記されている)	
マジック	1
定規	1
白紙	1

***不足の場合はアシスタントにたずねること

試薬取り扱い上の注意, S-phrases, R-phrases

リン酸一水素ナトリウム	R:36/37/38 S:26-36
エチレンジアミン四酢酸, 二ナトリウム塩(EDTA)	R:36/37/38 S:26-36/37/39
Tris-HCl 緩衝溶液	R:36/37/38 S:26-36
アルギニン	R:36 S:26
システイン	R:22
ヒスチジン	S:22-24/25
塩酸	R:34-37 S:26-36-45
4-ジアゾニウムベンゼンスルホン酸ナトリウム	R:1-37/37 S:26-36
水酸化ナトリウム	R:34-35 S:26-36-37/39-45
8-ヒドロキシキノリン	R:22-36/37/38 S:26-36/37
エタノール	R:11 S:7-16
1-ブタノール	R:10-22-37/38-41-67 S:7/9-13-26-37/39-46
次亜臭素酸ナトリウム	R31-34 S:26-36-45
5,5'-ジチオビス(2-ニトロ安息香酸)	R:36/37/38 S:26-36
2,4,6-トリニトロベンゼンスルホン酸	R: 1-22-36/38-43 S: 26-36/37
塩化ナトリウム	R:36 S:26
チオジグリコール	R:36 S:26
カプリル酸	R:34 S:26-27-45-36/37/39
Brij-35	R:36/37/38 S:26-36
リン酸二水素ナトリウム	S:22-24/25
炭酸ナトリウム	R:36 S:22-26
炭酸カルシウム	R:41-37/38 S:26-39
プロモクレゾールグリーン	S:22-24/25
チモールフタレイン	S:22-24/25
シュウ酸カリウム	R:34 S:26-27-36/37/39

Risk Phrases

危険性の表示

- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| R1: 乾燥すると爆発のおそれがある | 35: 激しい引火性を有する |
| 10: 可燃性を有する | 36: 目に炎症をおこすおそれがある |
| 22: 誤飲により負傷のおそれがある | 37: 呼吸器に炎症をおこすおそれがある |
| 31: 酸の接触により有毒な気体を発生する | 41: 目に重大な損傷をもたらすおそれがある |
| 34: 引火性を有する | 43: 皮膚への接触で刺激を感じるおそれがある |
| | 67: 蒸気を吸引するとめまい等を感じるおそれがある |

危険性の表示（複数の注意事項のあるもの）

- R24/25: 皮膚への接触、誤飲は有毒である
36/37/38: 目、呼吸器、皮膚に刺激を与えるおそれがある
36/38: 目や皮膚に刺激を与えるおそれがある
37/38: 呼吸器や皮膚に刺激を与えるおそれがある

Safety Phrases

安全に取り扱うために

- | | |
|--|--|
| S13: 飲食物や動物用の飼料をそばにおかないこと | 39: 保護眼鏡を装着すること |
| 22: 粉末を吸い込まないこと | 45: 万一不快感を感じたときは、ただちに医師の診断を受けること（可能なら試薬の名称を示すこと） |
| 26: 万一目に入った場合は、ただちに多量の流水ですすぎ、医師の診断を受けること | 46: 万一飲み込んだときは、試薬の名称を示し、ただちに医師の診断を受けること |
| 27: かかった場合にはただちに白衣等を脱ぐこと | |
| 36: 適切な防護衣を着用すること | |

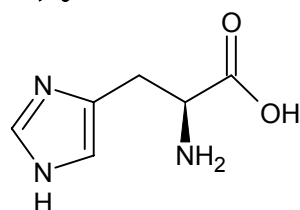
安全に取り扱うために（複数の注意事項のあるもの）

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 7/9: 試薬カゴをしっかりと閉め、風通しのよい場所に保存すること | 24/25: 皮膚や目への接触を避けること |
| | 36/37/39: 適切な防護衣、手袋、保護眼鏡を装着すること |
| | 37/39: 適切な手袋、保護眼鏡を装着すること |

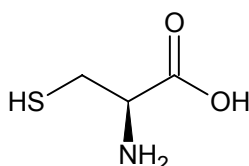
問題1. アミノ酸のイオン交換クロマトグラフィーによる定量

イオン交換クロマトグラフィーは化合物の重要な分析方法かつ精製手法であり、これによって電荷を帯びた物質の分離ができる。この方法の背景には、分離しようとする物質のイオン性基と樹脂についての対イオンの相互作用がある。

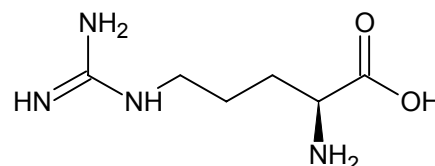
この課題で諸君は与えられた3種のアミノ酸の分離を行い、次いでカラムから溶出されたそれぞれのアミノ酸について基質特異的な発色団形成反応を利用する定量を行う。この実験では、分光器を使用するに当たって順番待ちが起こることが考えられるので、出題者としてはみなさんがこの実験課題では問題1から始めることを強く勧めます。



His



Cys



Arg

試料混合溶液には3種のアミノ酸が含まれている(上の構造式を参照せよ)。これらのアミノ酸とは histidine (ヒスチジン), cysteine (システイン), そして arginine (アルギニン) である。陽イオン交換樹脂としてはスルホ基を有する架橋ポリスチレンが用いられている。この実験の最初の段階ではカラムは pH4.9 の展開溶媒 1 (Eluent 1) と平衡にしてある。

実験操作

クロマトグラフィー. ステップ1

試料混合液をカラムに入れる方法を説明する。

最初にカラムの下部のコックを開けて、カラム内の展開溶媒を“Waste” (廃液) のラベルの貼られている三角フラスコに流し出し、液面がカラム内に充填されている樹脂の最上面すれすれになるが、樹脂の表面が乾かないようにする。

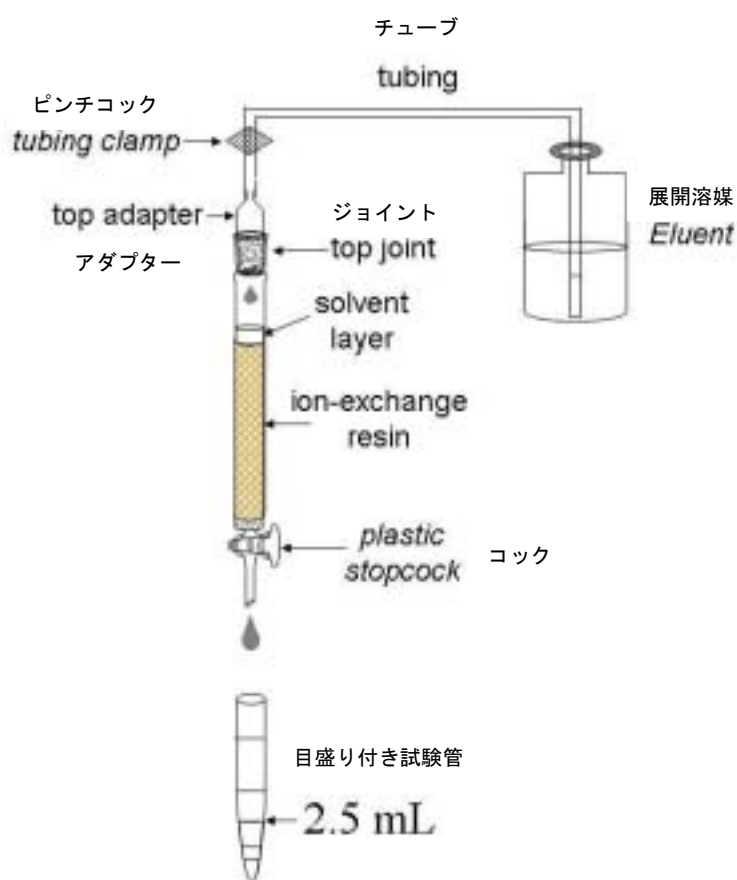
カラムの下部のコックを閉じ、次いで分析する試料溶液を、シリンジを用いてカラム内の樹脂の最上部によく注意しながら加える。カラムの下部のコックを開けて、試料溶液を充填された樹脂に染み込ませる(このとき出てきた液体も“Waste” (廃液) のラベルの貼られている三角フラスコに流し出す)。

カラムの下部のコックを閉じ、注意してチューブのストッパー (ピンチコック) を緩めて、展開溶媒 1 (Eluent 1) を 1 mL, チューブからカラム内に加える (1 mL はカラム内の液体の高さとして約 1 cm に相当する)。

ついで、片方の手でカラムを固定し、もう一方の手でアダプターを持って、カラムの上端のジョイントをしっかりはめ込みなさい (接合部がしっかりとカラムについていることを確認しなさい)。

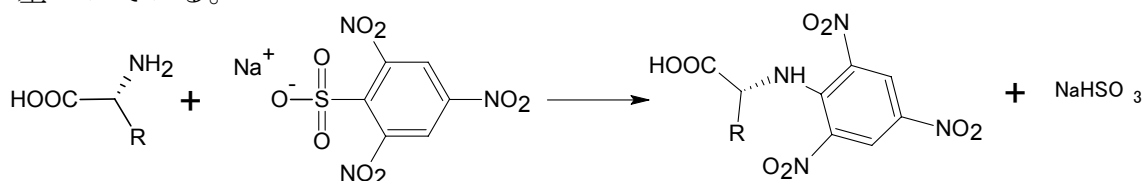
“Waste”（廃液）のラベルの貼られている三角フラスコを試験管立ての試験管と置き換えなさい。展開溶媒の瓶とカラムをつなぐチューブのピンチコックを緩め、カラムの下部のコックを開けて、展開溶媒がカラムを流れおりにするようにしなさい。そして溶出（カラム下部から溶液が出ること）を続けなさい（展開溶媒の瓶とカラムをチューブでつないだ後は常に、溶出を始めるにはカラムの下部のコックを開け、溶出を止めるにはカラムの下部のコックを閉めるようにする）。

試験管に溶出液を体積が 2.5 mL になるまで集めなさい（図を参照のこと）。必要であればそれぞれの試験管にマジックで記号をつけておきなさい。溶出液がたまった試験管が 4 本から 8 本になるごとに溶出を中断し、それぞれの試料溶液の定性分析を行いなさい。



試料の定性分析

アミノ酸の定性的な確認は、アミノ酸の α -アミノ基と sodium 2,4,6-trinitrobenzenesulfonate (TNBS)[2,4,6-トリニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム]との反応に基づいている。



この定性分析はポリスチレン製の呈色板の穴（くぼみ, well）を使って行い、それぞれの穴を別々の試験管に対応することになる。定性分析を始める前に、1 mL の TNBS

溶液と 10 mL の炭酸水素ナトリウム緩衝溶液を混合し、生成した溶液を呈色板の穴の約半分に当たる A1 から H5 までの穴にそれぞれ 0.1 mL ずつ注ぎなさい。この準備ができたら、試料溶液を呈色板の穴に 0.1 mL 加えなさい。A1 の穴から始めて B1, C1 と続けなさい（呈色板の穴は、上から下、左から右の順に用いなさい）。もし分析するフラクション（分画）中にアミノ酸が存在する場合には、該当する穴の溶液は 3 分以内に強い黄色の発色がみられる。最初の穴の発色程度を基準（参照用）に用いなさい。発色の評価をより信頼できるようにするために、呈色板を白色の紙の上に置きなさい。

注意：それぞれの穴に対して、正確に 0.1 mL の溶液を加えるためにマイクロピペットを用いなさい。出題者は、みなさんが一つのアミノ酸に対応するピークのすべてのフラクション（分画）について同一の先端チップを用いることを期待しています。

1.1a 解答用紙の” *plate sketch*” 部分に(定性的な)発色強度の該略図を描きなさい。その際、次の略号を用いなさい：(-) – 無発色, 1 – 弱い発色, 2 – 中程度の発色, そして 3 – 強い発色。該略図の描写は実施したクロマトグラフィーの全過程について行うこと。

溶出液を集めて分析する操作は、少なくとも 2 つの穴が A1 の穴で見られたものと同じ程度の発色強度になるまで続けなさい。そうなるということは、最初のアミノ酸がカラムから完全に溶出したこと（最初の溶出ピークの終了）を意味する。

クロマトグラフィー. ステップ 2

最初の溶出ピークを集め終えたら直ちに、展開溶媒を” Eluent 2” に交換しなさい。それを行うためには、カラム下部のコックを閉め、展開溶媒 1 の入った瓶とカラムをつなぐチューブを閉めて（これは極めて重要！）、それを外し、こんどは展開溶媒 2 の入った瓶とカラムをつなぐチューブを接続する。カラム上部のジョイントをしっかりとつなぐこと。

1.1b 展開溶媒を換えたタイミングを、解答用紙の” *plate sketch*” 部分に、対応する穴と穴の間に線を描くことで示しなさい。

上と同様に、クロマト分離操作を続けなさい。

クロマトグラフィー. ステップ 3

二番目の溶出ピークを集め終えたら直ちに、ステップ 2 に述べた手順で、展開溶媒を” Eluent 3” に交換しなさい。そして、3 番目のアミノ酸がカラムから完全に溶出しきるまでクロマト分離操作を続けなさい。

クロマト分離操作を終了するにはカラム下部のコックを閉め、チューブをピンチコックで止めなさい。

定性分析の結果に基づき、アミノ酸を含むフラクション（分画）を選びだしなさい。

1.1c 選びだしたフラクション（分画）に相当する範囲をそれぞれ、穴の記号で示しなさい。

1.2 3つのピークそれぞれごとにフラクション（分画）をまとめ、メスシリンダーに注ぎなさい。定性分析に用いた量を除いたフラクション（分画）の合計体積を報告しなさい。なお、結果は解答用紙に書きなさい。

まとめたフラクション（分画）をそれぞれ“Peak 1”, “Peak 2”, および“Peak 3”とラベルされている褐色の細口瓶に移しなさい。下に示す手順で定量分光分析のサンプルを調製しなさい。

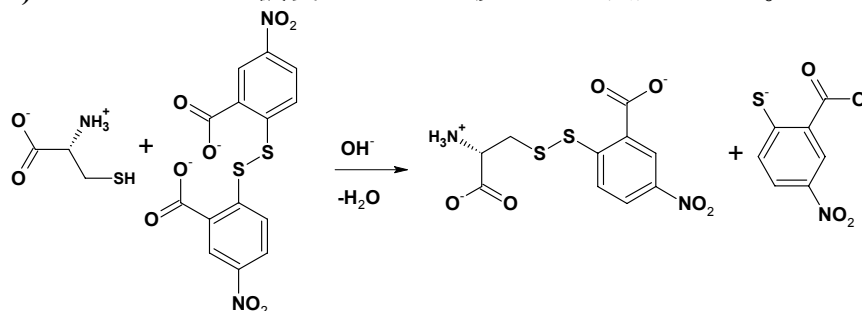
実験試験が終了したら、瓶に栓をして机の上において置きなさい。まとめたフラクション（分画）はスタッフが順番に分析します。

分光分析

それぞれの定量分析について2つの光学セル(cuvettes)をオペレーターに渡しなさい。分析試料は次のように作成する。

重要！ 光学セルを保管する時には常にセルホルダーに入れておくこと。全ての光学セルには補強されている2面と光が垂直に通過する2面がある。光学セルを使う時には、光路となる2面には触らないこと。そうでないと、正しくない吸光度の値が得られる可能性がある。

処理 1 (peak 1) システインの濃度は Ellmann 反応から決定される。



試験管A1（参照試料） 0.1 mLの"Eluent 1"をプラスチックマイクロチューブから試験管に取り、そこに2.9 mLのEllmann試薬 (DTNB)を加える。

試験管B1（分析試料） 0.1 mLの分析試料を試験管に取り、そこに2.9 mLのEllmann試薬 (DTNB)を加える。

それぞれの試験管の混合液をよくかき混ぜ、各々を対応するA1（参照試料）とB1（分析試料）とラベルされた光学セルに移しなさい。

処理 2 (peak 2) イミダゾール部位がジアゾニウム化合物と反応する（Pauli 反応）ことを用いてヒスチジンの濃度を決定する。

試験管A2（参照試料） 2.8 mLの"Tris-HCl"緩衝溶液を試験管に取り、そこにプラスチックマイクロチューブから0.1 mLの Eluent 2 と、0.1 mLの Pauli 試薬を加えなさい。

試験管B2（分析試料） 2.8 mLの"Tris-HCl"緩衝溶液を試験管に取り、そこに分析試料0.1 mL と、0.1 mLの Pauli 試薬を加えなさい。

それぞれの試験管の混合液をよくかき混ぜ、各々を対応するA2（参照試料）とB2（分析試料）とラベルされた光学セルに移しなさい。

処理 3 (peak 3) グアニジニウム部位が塩基性かつ酸化条件下で、ある種のフェノール化合物類と反応する (Sakaguchi 反応) を用いてアルギニンの濃度を決定する。

試験管 A3 (参照試料) 0.1 mL の "Eluent 3" を試験管に取り、そこに 1.5 mL の 10% NaOH 水溶液、1 mL の 8-ヒドロキシキノリン水溶液および 0.5 mL の次亜臭素酸ナトリウム水溶液を加えなさい。

試験管 B3 (分析試料) 0.1 mL の分析試料を試験管に取り、そこに 1.5 mL の 10% NaOH 水溶液、1 mL の 8-ヒドロキシキノリン水溶液および 0.5 mL の次亜臭素酸ナトリウム水溶液を加えなさい。

それぞれの試験管の混合液を 2 分間 (**重要!**) よくかき混ぜてオレンジ色になったのを確認し、それぞれ 8M の尿素水溶液を 0.2 mL 加え、そのうちの約 3 mL を対応する A3 (参照試料) と B3 (分析試料) とラベルされた光学セルに移しなさい。

すべての混合物は調製されて 10 分以降、2 時間以内に分光分析される必要がある。6 個の光学セルのセットを分光分析オペレーターに渡しなさい。分光分析器の順番待ちが起きているような場合には、オペレーターにあなたの受験番号を掲示板のリストに載せるように依頼しなさい。あなたはそのうちにオペレーターから呼ばれるでしょう。その間、あなたは理論問題 (theoretical question) に答えるか、Problem No 2. の課題に取りかかればよいでしょう。あなたの分析試料が適切な時間内に分析されなかった場合には (非常に起こりにくいことですが)、分析試料を新たに作り直して下さい。

オペレーターから分析試料のスペクトル (プリントされたもの、print-offs) と試料を受け取り、確認しなさい。スペクトルに署名して、測定者の署名をもらいなさい。

1.3 参照データの相当する波長の吸光度を決定し、あなたが受け取った混合物中のそれぞれのアミノ酸の含有量を mg 単位で計算しなさい。光路長は 1.0 cm とする。それぞれのアミノ酸 1 モルが対応する生成物 1 モルを与えると仮定して考えて、解答用紙の解答欄を完成させなさい。

参照データ	アミノ酸のモル質量
モル吸光係数 (extinction coefficients) の値	システイン Cysteine 121 g/mol
Ellmann 反応の生成物: $13600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 410 nm	ヒスチジン Histidine 155 g/mol
Pauli 反応の生成物: $6400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 470 nm	アルギニン Arginine 174 g/mol
Sakaguchi 反応の生成物: $7700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ at 500 nm	

1.4. Ellmann 反応の結果得られる混合物の発色の原因となる化学種の 3 つの主要な共鳴構造を描きなさい。

問題2 研磨剤中の炭酸イオンとリン酸一水素イオンの定量

Na_2CO_3 、 CaCO_3 、及び Na_2HPO_4 は粉末研磨剤の主な成分である。本課題では、2つの中和滴定を行うことにより、研磨剤試料中の炭酸イオンとリン酸一水素イオンの定量分析を行う。

はじめに、正確な分量がわかっている塩酸（必要量より過剰となっている）を試料に加える。その結果、リン酸一水素イオンは H_3PO_4 となり、炭酸イオンは CO_2 となる。 CO_2 は煮沸操作により除去される。試料中にはじめから含まれているカルシウムイオンは溶液中に移動する。その後の分析を妨害する可能性があるため、カルシウムイオンを CaC_2O_4 として沈殿させ、滴定前にろ過により取り除く。

次に、生成したリン酸に対して、前もって濃度を決定した NaOH を用いて2つの異なる指示薬（ブロモクレゾールグリーン(Bromocresol Green, BCG)とチモールフタレイン(Thymolphthalein, TP))を用いて2つの中和滴定を行う。最初の滴定では、 H_3PO_4 から H_2PO_4^- まで滴定する（過剰量の HCl の反応を含む）が終点では溶液は若干酸性（ pH 約4.5）になっている。終点は、BCGの色が黄色から青に変わるところである。2つ目の滴定は完全に HPO_4^{2-} になるまで行う。2つ目の中和滴定の終点はTPの色が無色から青に変わるところである（弱塩基性、 pH 約10）。

試料中の CO_3^{2-} イオンの含有量は、次の2つの滴下量の違いに着目して計算する。

- 最初に加えた HCl （試料を溶解させるために加えたもの）に相当する滴下量
- 2つ目の終点（TPの変色点）に対する滴下量

HPO_4^{2-} の含有量は2つの終点（TPの変色点とBCGの変色点）における2つの滴下量の違いから計算する。

実験方法

ステップ1. 試料の溶解と CO_2 の除去

時計皿で覆ったビーカーに入った粉末研磨剤試料に約1 mol/Lの HCl を10.00 mL加える。（量はピペットを用いて正確に！飛び散らないように、**注意深く**、時計皿を取りはずさずに行うこと）（塩酸の正確な濃度はラベルを見ること）。激しい気体発生がほぼおさまったら、ホットプレートでビーカーの溶液（時計皿で覆ったまま）を**注意深く**加熱し、気体の発生が終わるまで加熱を続ける。さらに沸騰するまで加熱し、2-3分沸騰させる。

ステップ2. カルシウムの沈殿

ビーカーをホットプレートから下ろす。蒸留水を用いて時計皿についている水滴をビーカーに回収する。1-2 mLの15% $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液をメスシリンダーで量り、ビーカーに加える。ビーカーは沈殿がほぼ終了するまで（普通は10から20分かかる）横においておく。待っている間、滴定試薬溶液である NaOH の濃度決定を行うこと（下記参照）。

ステップ3. NaOH 溶液の濃度決定

ピペットで HCl 溶液を10.00 mLとり、100 mLメスフラスコに加える。標線まで純水を加えて混ぜ、溶液を調製する。ビュレットに NaOH 溶液を入れる。ピペットを用い、希釈した HCl 溶液10.00 mLをメスフラスコから三角フラスコに移す。チモールフタレ

イン溶液を 1–2 滴加えたのち、NaOH 溶液を加え、軽くふりまぜたときに青色が 5–10 秒間保たれるようになるまで滴定を行う。

その後の操作 必要に応じて滴定を繰り返す。最も多い滴下体積と最も少ない滴下体積の差が 0.10 mL 以下であることが必要である。最終的な体積の値は 0.01 mL の精度で報告すること。

2.1a 解答用紙の表を完成させなさい。

2.1b NaOH 溶液の濃度 (mol/L) を決定しなさい。

ステップ 4. シュウ酸カルシウムのろ過による除去

ほとんどの CaC_2O_4 が沈殿したら、沈殿をろ過し、ろ液を 100 mL のメスフラスコに集めながら沈殿をろ過する。少量のシュウ酸カルシウムは滴定を妨害しないので、ろ液が若干濁っていても構わない。ろ紙を蒸留水で洗浄する。蒸留水を標線まで加えて混ぜて溶液を調製する。ろ紙は廃棄バスケットに捨てる。

ステップ 5. 試料に対するプロモクレゾールグリーンを用いた滴定

ステップ 4 で得られた試料溶液を、ピペットを用いてメスフラスコから 10.00 mL とり、三角フラスコに移す。これに BCG 溶液を 3 滴加える。もう一つの三角フラスコに 15–20 mL の蒸留水を入れ、15 % NaH_2PO_4 と BCG 溶液をそれぞれ 3 滴加えて、基準（参照用）溶液とする。NaOH 溶液を用い、基準（参照用）溶液と同じ色になるまで試料溶液を滴定する。

2.2 解答用紙の表を完成させなさい。

ステップ 6. 試料に対するチモールフタレインを用いた滴定

ステップ 4 で得られた試料溶液を、ピペットを用いてメスフラスコから 10.00 mL とり、三角フラスコに移す。これに TP 溶液を 2 滴加える。NaOH 溶液を用い、軽くふりまぜた時に青色が 5–10 秒間保たれるようになるまで試料溶液を滴定する。

2.3 解答用紙の表を完成させなさい。

ステップ 7. 計算

2.4 試料中の CO_3^{2-} の質量を計算しなさい。

2.5 試料中の HPO_4^{2-} の質量を計算しなさい。

ステップ 8. 追加問題

解答用紙の追加問題に答えなさい。

2.6a Ca^{2+} イオンが存在したままで上の試料の分析を行った場合、分析を妨害する反応を 1 つ示しなさい。

2.6b 解答用紙の表にそれぞれのステップで起こりうるミスを列記してある。 CO_3^{2-} あるいは HPO_4^{2-} の含有量の決定において、これらのミスが大小どちらの誤差を生じさせるか示しなさい。誤差が生じない場合は“0”を、真の値に比べてより大きい値となってしまう場合は“+”を、より小さな値となってしまう場合は“-”を、書き入れること。

Periodic Table of Elements

with atomic masses

1 H 1.01																	2 He 4.00
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262