



実験に当たって

実験手順

- あなたには課題 1、2、3 を全て行なうために 5 時間の試験時間が与えられている。課題はどの順番で行なってもよい。
- 試験開始前には、この 5 時間以外に、15 分間の読解時間がある。
- 「START」の合図があるまでは課題に取り組み始めてはいけない。
- 5 時間の試験時間の終わりには「STOP」の合図がある。合図があったら、直ちに実験をやめること。直ちにやめなかった場合は、試験が失格になる場合がある。
- 「STOP」の合図があった後も、自分に与えられた実験台に待機すること。試験監督があなたの実験台に行き、次の物が置いてあるかを確認する：
 - ✓ 問題冊子 (今あなたの読んでいる冊子)
 - ✓ 解答冊子
 - ✓ 選んだ TLC プレートが入っていて、自分の受験番号が記されているジッパー付きビニール袋 A と B (課題 1 の提出物)
 - ✓ 自分が合成した生成物とろ紙を入れたふた付きシャーレ (課題 1 の提出物)。シャーレは受験番号が記されたジッパー付きビニール袋 C に入れる。
- 試験監督が退室してもよいという指示をするまでは試験室を出てはいけない。

安全

- 実験室内では安全こそが最も大切なことである。あなたは IChO の定めた安全規則に従わなければならない。常に安全メガネと白衣を着用すること。
- 安全規則を破ると、実験監督者から 1 回目の警告 (WARNING) を受ける。これは最終警告である。2 回目の警告を受けた場合には退室を命じられ、実験問題の点数は 0 点となる。
- 実験室内は飲食禁止である。
- 緊急事態が起きた時には実験監督者の指示に従うこと。



問題冊子と解答方法についての注意

- 問題冊子は表紙を含めて 22 ページある。
- 解答冊子は表紙を含めて 7 ページある。解答用紙をバラバラにしてはならない。
- まず、問題冊子に記載された受験番号を確認すること。そして、解答冊子の全てのページに名前と受験番号を記入すること。
- 解答用紙には与えられたペンで記入すること。与えられた電卓及び定規も使用してよい。与えられたシャープペンシルは課題 1 の実験でのみ使用すること。解答にはシャープペンシルを使ってはいけない。
- 全ての解答は解答用紙の所定の欄に記入すること。それ以外の場所に書かれたものは採点の対象にならない。解答用紙の裏側は下書き等に使ってもよい。
- 有効数字を考慮して解答するように注意すること。
- 解答冊子は与えられた封筒にしまう。解答してからでないと問題冊子の持ち出しは許されない。封筒には封をしないこと。

実験についての注意

- 器具は必要に応じて実験中に何度使っても構わない。この場合、自分の実験台にもっとも近い流しで注意深く洗浄すること。
- 課題に関する質問がある時、または気分転換やトイレ休憩をしたい場合は、すぐに近くの試験監督に申し出ること。
- ドラフトの下あるいは窓際には「waste」とラベルされた廃液タンクがある。液体や固体の廃棄物を捨てる時にはこれらのタンクを用いること。各自の実験台には廃水溶液のために「waste」とラベルされたプラスチックのビーカーがあるので、これを利用してよい。使用済みのガラスキャピラリーは、「used capillary」とラベルされたプラスチックの管に捨てる。
- 必要が生じたならば、薬品と実験器具を交換あるいは新しく要求することができる。実験を始める前であれば足りない物は無条件に与えられる。しかし、それ以降は 1 回要求するごとに、実験問題の 40 点満点から 1 点が減点される。洗びんの水は減点無しに補給できる。
- 必要があれば、確認のために実験問題の英語公式版の閲覧を要求することができる。



原子量と周期表

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 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	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 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	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 95.96	43 Tc -	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 137.33	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 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	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 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



器具

器具	数量
課題によらず使用するもの(机の上、あるいは Box 1 の中)	
20 mL ビーカー(ガラス器具の共洗いのために少量の液を取るときに使うもの)	1
紙(計算・記録用)	3
スポイトゴム(2 mL 駒込ピペット用)	1
スポイトゴム(5 mL 駒込ピペット用)	1
ピペット立て	1
プラスチック製ビーカー(廃液用。"Waste" と表示してある。)	1
安全ピペッター	1
スパチュラ	1
スタンド	1
100 mL 洗ビン	1
500 mL 洗ビン	1
課題 1 用(Box 1 の中、机の上、あるいはピペット立て)	
ブフナー漏斗(ゴム製アダプター付)	1
クランプ(ムッフ付)	1
200 mL コニカルビーカー	1
300 mL コニカルビーカー	1
ダイヤフラム真空ポンプ(排気管とコネクター付)	1
ガラスキャピラリー(プラスチック管に入っている)	8
ガラス繊維ろ紙(フタ付シャーレの中に入っている)	1
2 mL 駒込ピペット	3
5 mL 駒込ピペット	1
マグネチックスターラー	1
10 mm 攪拌子	1
22 mm 攪拌子	1
10 mL メートルガラス(メスシリンダーと同様に使用する)	1
pH 試験紙(ジッパー付ビニール袋に入っている)	3
10 mL プラスチック製メスシリンダー	1



プラスチック管(使用済キャピラリー管入れ;"Used capillary" とラベルされている)	1
吸引瓶	1
10 mL 試験管	1
100 mL 試験管	1
TLC 展開槽(フタ付;"TLC developing chamber" とラベルされている)	1
TLC プレート(ジッパー付ビニール袋に入っている)	4
ピンセット	1
ジッパー付ビニール袋 A, B(TLC 板提出用)	1 つずつ
ジッパー付ビニール袋 C(サンプルおよびガラス繊維ろ紙を入れたシャーレ提出用)	1
課題 2 用(Box 2 の中、机の上、あるいはピペット立て)	
2 mL 駒込ピペット	1
5 mL 駒込ピペット	1
ラベル(ジッパー付ビニール袋に入っている)	4
LED 光源(ジッパー付ビニール袋に入っている。袋から出さずに使うこと)	1
ネスラー比色管	5
ネスラー比色管立て	1
50 mL メスフラスコ	2
5 mL ホールピペット	1
10 mL ホールピペット	1
課題 3.1 用(Box 2 の中、あるいはピペット立て)	
ビュレット	1
ビュレットクランプ	1
100 mL コニカルビーカー	6
小ロート(ビュレットへ試薬を入れるときに使うもの)	1
1 mL メスピペット	2
5 mL ホールピペット	1
20 mL ホールピペット	1
課題 3.2 用(Box 2 の中)	
10 mL サンプル管(ジッパー付ビニール袋に入っている)	10
プラスチック製パスツールピペット(密封されたもの)	1



42nd International Chemistry Olympiad
Tokyo, July 19-28, 2010

Chemistry: the key to our future

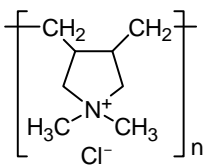
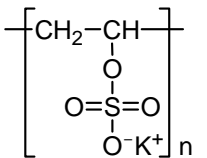
共用のもの	
使い捨て手袋(さまざまなサイズあり)	
UV ランプ(ブラックライト)	
キムワイプ	



実験台上の薬品

薬品	量	容器	危険性	安全な取り扱い
課題によらずに使用(Box 1 の中):				
0.5 mol L ⁻¹ 塩酸 (0.5 mol L ⁻¹ HCl)	50 mL	プラスチック ボトル	なし	なし
課題1用(Box 1 の中):				
1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン-3,5- ジカルボン酸ジエチルエステル(ハン チエステル、1,4-DHP) (C ₁₃ H ₁₉ NO ₄ ; 1,4-DHP_powder)	1 g	サンプル管	36/37/38	26
TLC 用 1,4-DHP (1,4-DHP_TLC)	3 mg	サンプル管	36/37/38	26
エタノール (C ₂ H ₅ OH)	10 mL	ガラス瓶	11	7-16
酢酸エチル (CH ₃ COOC ₂ H ₅)	25 mL	ガラス瓶	11-36-66-67	16-26-33
ヘプタン (C ₇ H ₁₆)	20 mL	ガラス瓶	11-38-50/53-65- 67	9-16-29-33- 60-61-62
ヨウ化カリウム(KI)	150 mg	ガラス瓶	なし	なし
ピロ亜硫酸ナトリウム (Na ₂ S ₂ O ₅)	1 g	ガラス瓶	22-31-41	26-39-46
飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (Sat. NaHCO ₃ solution)	25 mL	ガラス瓶	なし	なし
尿素一過酸化水素(UHP) (CH ₄ N ₂ O•H ₂ O ₂ ; UHP)	1 g	サンプル管	8-34	17-26- 36/37/39-45
課題 2 用(Box 2 の中):				
サンプル溶液(“Sample solution”と ラベルされている)	30 mL	プラスチック ボトル	なし	なし
標準 Fe(bpy) ₃ ²⁺ 溶液 1 (1 L に 2.0 mg の鉄が含まれた溶液) (“Standard Fe(bpy) ₃ ²⁺ solution 1”と ラベルされている)	50 mL	プラスチック ボトル	なし	なし
標準 Fe(bpy) ₃ ²⁺ 溶液 2 (1 L に 3.0 mg の鉄が含まれた溶液) (“Standard Fe(bpy) ₃ ²⁺ solution 2” とラベルされている)	50 mL	プラスチック ボトル	なし	なし



酢酸緩衝溶液 (pH 4.6, 酢酸と酢酸ナトリウムの 1:1 混合溶液; $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ solution)	50 mL	プラスチック ボトル	なし	なし
0.1 mol L ⁻¹ リン酸水素二ナトリウム水 溶液 (0.1 mol L ⁻¹ Na_2HPO_4)	25 mL	プラスチック ボトル	なし	なし
0.2 %(w/v) 2,2'-ビピリジン水溶液 (0.2 %(w/v) $\text{C}_{10}\text{N}_2\text{H}_8$)	25 mL	プラスチック ボトル	なし	なし
チオグリコール酸ナトリウム ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2\text{S}$)	20 mg	サンプル管	22-38	36
課題 3.1 用 (Box 2 の中あるいは机の上):				
多 糖 類 溶 液 (“Polysaccharide solution”とラベルされている)	50 mL	プラスチック ボトル	なし	なし
ポリ(塩化ジアリルジメチルアンモニウ ム)水溶液 (PDAC) 	240 mL	ガラス瓶	なし	なし
ポリ(ビニルスルホン酸)カリウム水溶 液(0.0025 mol L ⁻¹ ; ただし、モノマー ユニットの濃度として) (0.0025 mol L ⁻¹ PVSK) 	240 mL	ガラス瓶	36/37/38	26-36
0.5 mol L ⁻¹ 水酸化ナトリウム水溶液 (0.5 mol L ⁻¹ NaOH)	50 mL	プラスチック ボトル	34	26-37/39-45
1 g L ⁻¹ トルイジンブルー(TB)水溶液 (1 g L ⁻¹ $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SCI}$)	6 mL	プラスチック ボトル	なし	なし



課題 3.2 用 (Box 2 の中):				
溶液 X-1 (X-1 とラベルされている; X は A-H である)	10 mL	滴下瓶	36/37/38	26-36
溶液 X-2 (X-2 とラベルされている; X は A-H である)	10 mL	滴下瓶		
溶液 X-3 (X-3 とラベルされている; X は A-H である)	10 mL	滴下瓶		
溶液 X-4 (X-4 とラベルされている; X は A-H である)	10 mL	滴下瓶		
溶液 X-5 (X-5 とラベルされている; X は A-H である)	10 mL	滴下瓶		



危険性の表示

番号	特別な危険性
8	可燃物と接触すると火災を起こすことがある
11	引火性が高い
22	飲み込むと有害である
31	酸と接触すると有毒ガスを放出する
34	火傷を引き起こす
36	眼を刺激する
38	皮膚を刺激する
41	眼に重度の障害を与えるリスクがある
65	有害: 飲み込むと肺障害を引き起こすことがある
66	暴露の繰り返しにより、皮膚の乾燥あるいはひび割れを引き起こすことがある
67	蒸気は眠気あるいはめまいを引き起こすことがある
36/37/38	眼、呼吸器系及び皮膚を刺激する
50/53	水棲生物に対して非常に有毒であり、水系環境に長期にわたり悪影響を及ぼす懸念がある



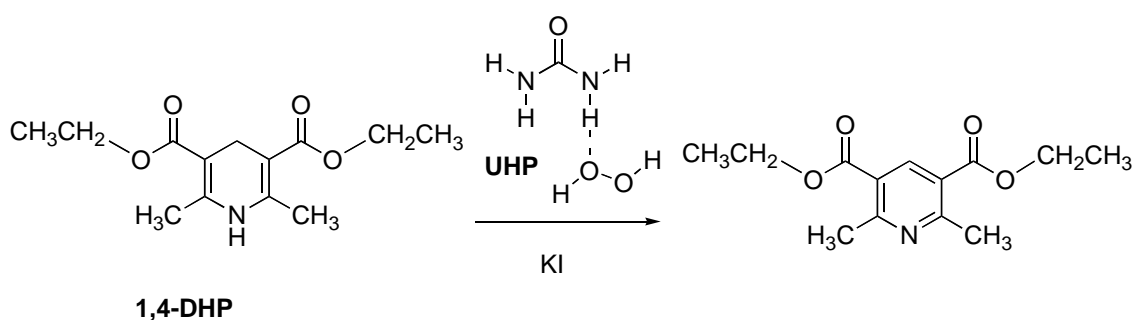
安全に取り扱うために

番号	安全のための推奨事項
7	容器に気密して保管する
9	容器を換気のよい場所に保管する
16	発火源から離して保管する—禁煙
17	可燃物から離して保管する
26	眼に入った時は直ちに多量の水で洗い流し医師の診察を受ける
29	排水路に流してはいけない
33	静電気に対する予防措置を講ずる
36	適切な保護衣を着用する
37	適切な手袋を着用する
39	眼/顔面用保護具を着用する
45	事故が起きたときあるいは気分が悪い場合、直ちに医師の診察を受ける(できればラベルを見せる)
46	飲み込んだ場合、直ちに医師の診察を受け、医師にその容器またはラベルを見せる。
60	この物質や容器は有害廃棄物として処理する
61	環境中への放出を避ける。特別な指示/製品安全データシート(MSDS)を参照する。
62	飲み込んだ時は吐かせてはならない。直ちに医師の診察を受け、医師にその容器またはラベルを見せる。
24/25	皮膚および眼との接触を避ける
36/37/39	適切な保護衣、手袋および眼/顔面保護具を着用する
37/39	適切な手袋および眼/顔面保護具を着用する

課題 1

ハンチエステルと尿素-過酸化水素の反応

この実験では、環境に優しい酸化剤である尿素-過酸化水素（UHP）で1,4-ジヒドロ-2,6-ジメチルピリジン-3,5-ジカルボン酸ジエチル（1,4-DHPあるいはハンチエステル）を酸化し、ピリジンジカルボン酸誘導体を合成する。



実験操作

- (1) 100 mLの試験管に22 mmの攪拌子を入れる。クランプを用いて、試験管をマグネチックスターラーの上に固定する。1 gの1,4-DHP（「1,4-DHP_powder」とラベルが貼ってあるもの）と150 mgのヨウ化カリウムを試験管に入れ、5 mLの駒込ピペットを用いて5 mLのエタノールで完全に試験管に移す。
- (2) 1 gのUHPを加え（保護手袋を着用のこと）反応混合物を攪拌する。警告: この反応ではかなり大きな発熱があり、一気にUHPを加えると危険である
- (3) 薄層クロマトグラフィー（TLC）分析の用意をする。メートルグラスを用いて、酢酸エチルとヘプタンの混合溶媒（体積比1:2）を調製する。適切な量の混合溶媒をTLCの展開槽に入れる。「1,4-DHP_TLC」とラベルされたサンプル管に1 mLの酢酸エチルを加えて、TLC用の1,4-DHPの溶液（約3 mg/mL）を調製する。
- (4) TLC分析を行なう前に、自分のTLC板をチェックする。もしTLC板に傷がついているような場合は、減点なしに交換することができる。鉛筆で、TLC板の下部に展開開始ラインをひく（図1.1を見よ）。
- (5) 反応中、反応混合物はしだいに均一になる（たいてい20分以内に透明になる）。反応混合物が透明になったならば（反応混合物がよほど冷えると、透明になった後で沈殿ができるかもしれないが、それはTLC分析には影響しない）、ガラスキャピラリーで少量を取り、TLC板の右側と中央の2ヶ所にスポットする。手順(3)で調製した1,4-DHP溶液を、

適切な量を取り、TLC板の中央と左側にスポットする。その結果、TLC板上には3つのスポットがあることになる。中央のスポットには反応混合物と1,4-DHPの両方がスポットされている(図1.1を見よ)。TLC板をTLC展開槽で展開する(図1.1および1.2を見よ)。展開終了ラインを鉛筆で必ず記入する。UVランプ(254 nm)を用いてTLC板上のスポットを検出し、そのスポットのとおり鉛筆でかたどる。TLC分析の結果から、反応が終わったかどうかを判定せよ。もし1,4-DHPが明らかに残っているなら、さらに10分間反応を行ない、TLC分析を繰り返せ(手順(8)でTLC分析をもう一回行なうことに留意せよ)。最終的なTLC板を、「A」と書かれたジッパー付きビニール袋に入れよ。

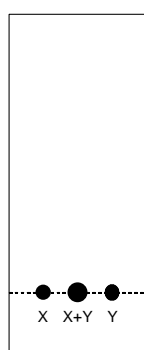


図 1.1 展開前の TLC のスポットの様子

X: 1,4-DHP, Y: 反応混合物



図 1.2 TLC 板を TLC 展開槽に入れたところ

(6) 吸引ろ過の装置をセットする(図1.3を見よ)。吸引瓶をダイヤフラム真空ポンプにつなぐ。ゴム製アダプターを用いて、吸引瓶にブフナー漏斗が密着するようにのせる。ブフナー漏斗にガラス繊維ろ紙を置く。

(7) 10 mLのプラスチックのメスシリンダーを用いて反応混合物に5 mLの水を加える。1 gのピロ亜硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ を加え、試験管の中身を攪拌子ごと200 mLのコニカルビーカーに移す。試験管は30 mLの水で洗い、全てをコニカルビーカーに入れる。この200 mLのコニカルビーカーをマグネチックスターラーの上に置き、溶液を攪拌する。水相のpHが7を越えるまで(pHはpH試験紙でチェックする)、2 mLの駒込ピペットで飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を少しずつ加える。生成する沈殿は、ダイヤフラム真空ポンプを使

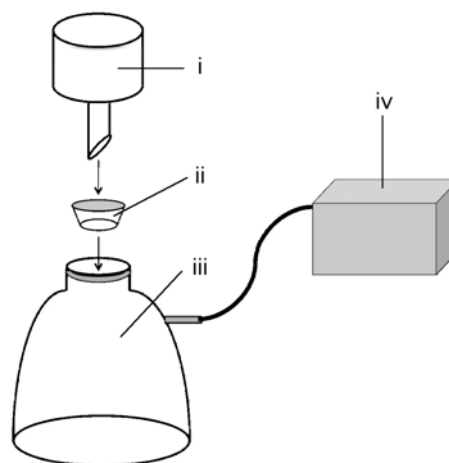


図 1.3 吸引ろ過装置: i, ブフナー漏斗; ii, ゴム製アダプター; iii, 吸引瓶; iv, ダイヤフラム真空ポンプ



い、ブフナー漏斗で吸引ろ過して取り出し、少量の水で洗浄する。1分間吸引してろ紙上の沈殿に空気を通し、生成物を乾燥する。

- (8) 吸引ろ過で得られたろ液は300 mLのコニカルビーカーに移す。未反応の1,4-DHPの残存を確認するために、2 mLの駒込ピペットを使い、2 mLのろ液を10 mLの試験管に取る。試験管に10 mmの攪拌子を入れ、試験管はクランプを用いてしっかりと固定する。2 mLの駒込ピペットを用いて、試験管に1 mLの酢酸エチルを加え、マグネチックスターラーで30秒間激しく攪拌する。攪拌をとめ、溶液が2層に分かれるまで待つ。上層をTLCで分析し、ろ液の中に生成物が残っているかどうかを判定せよ。操作(5)と同じ方法で、TLC板上にろ液抽出物をスポットする。展開終了ラインと、もしあるならば、UVランプで検出されたスポットを必ずかたどれ。このTLC板を「B」と書かれたジッパー付きビニール袋に入れよ。もしTLC板上に生成物のスポットが検出されたのであれば、ろ液に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液をさらに加えよ。
- (9) ここで、もし沈殿の生成が見られるのであれば、それをろ過して取り出し、洗浄せよ。もし沈殿の生成が見られないのであれば、ろ過はしないで次に進め。
- (10) 10分間吸引してろ紙上の沈殿に空気を通し、生成物を乾燥する。生成物とろ紙をシャーレに移せ。シャーレには自分の受験番号が書かれたふたをする。攪拌子はシャーレに入れないこと。ふたをしたシャーレは、「C」と書かれたジッパー付きビニール袋に入れる。
- a) 「A」のビニール袋に入れたTLC板上に描いたものを解答冊子に描き写せ。
- b) 「A」の袋に入れたTLC板上に見られるスポットの R_f 値を小数点以下2桁まで決定し、解答冊子に記載せよ。
- c) 炭酸水素ナトリウムを加える前の有機カチオンの構造式を描け。
- d) UHPは最終的にどのような生成物になるか？ 生成物は複数である可能性もある。生成物の化学式を答えよ。
- e) 以下のものを提出せよ：
- 「A」の袋に入れた TLC 板
 - 「B」の袋に入れた TLC 板
 - 「C」の袋に入れた、生成物とろ紙の入ったシャーレ



課題 2

目視による比色分析を使った Fe(II) と Fe(III) の定量

磁鉄鉱（マグネタイト）を溶解した溶液を模擬した「サンプル溶液」（“Sample solution” とラベルされている）が用意されている。この実験ではそのサンプル溶液中の Fe(II) と Fe(III) を定量する。Fe(II) と 2,2'-ビピリジン(bpy) の反応では $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ が生成し鮮明な赤色を示す。この呈色反応を利用し、目視による比色分析を行って定量する。

$\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ 錯体の量はネスラー比色管（目盛りが刻んであるふた付きの管）を使って定量する。この手法は、分光光度計が一般に普及する前に用いられていた非常に簡単な手法であるが、 $\pm 5\%$ 以内の精度が得られる。この手法では 2 本のネスラー比色管を使う。1 本は標準となる参照溶液で、もう 1 本には測定対象となる溶液を入れる。これら 2 つの溶液の色の濃さが同じになるように測定対象となる溶液の高さを調整する。

2 つの溶液の色の濃さが同じに見えるとき、ランベルト-ベールの法則を使って、参照溶液の濃度と 2 本の液柱の高さから、測定対象となる溶液の濃度を計算することができる。ランベルト-ベールの法則は次式で表される。

$$A = \epsilon cl$$

ここで、 A は吸光度、 c は濃度、 l は光路長、 ϵ はモル吸光係数である。この手法を習得するために、まず、測定 A と B を行う。次に測定 C と D によって Fe(II) と Fe(III) の濃度を定量する。

実験操作

- (1) 50 mL メスフラスコに、それぞれ適切なピペットを使って酢酸緩衝液 5 mL、リン酸水素二ナトリウム水溶液（Fe(III) が検出されないようにする）5 mL、2,2'-ビピリジン溶液 5 mL、サンプル溶液 10.00 mL を入れる。標線まで水を加えて希釈する。メスフラスコに栓をして溶液をよく混ぜる。完全に呈色するまで 20 分以上置いておく。この溶液を「試料 1」とする。
- (2) 50 mL メスフラスコに、酢酸緩衝液 5 mL、2,2'-ビピリジン水溶液 5 mL、サンプル溶液 5.00 mL を入れる。次に Fe(III) を Fe(II) に還元する目的でチオグリコール酸ナトリウム粉末 20 mg（これで過剰量になっている）を加える。標線まで水を加えて希釈し、メスフラスコに栓をして溶液をよく混ぜる。完全に呈色するまで 20 分以上置いておく。この溶液を「試料 2」とする。

(3) 次に示す「目視による比色分析測定の説明」に従って、目視による比色分析測定A–Dを行う。

目視による比色分析測定の説明

LED 光源（常に袋にいれたままで使うこと）の上にネスラー比色管立てを置き、その上に一組のネスラー比色管を置く。次に光源を点灯させる（図 2.1 参照）。一方のネスラー比色管に、用意してある「**標準 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液 1**」 (“Standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 1” とラベルされている) を底からの高さが適切（70 – 90 mm を推奨する）になるように入れる（ネスラー比色管に刻んである目盛りが底からの高さを示している）。この溶液を**測定 A - D** で用いる参照溶液とする。もう一方のネスラー比色管に測定対象となる溶液を入れ、真上から両方の溶液を通して LED 光源を見て、色の濃さを比較する。駒込ピペットを使って溶液を加えたり除いたりして、測定対象となる溶液の液柱の高さを調整し、測定対象となる溶液の色の濃さが参照溶液の色の濃さと同じになるようにする。1 mm まで目盛りを読み取る。

人間の目にはある一定の範囲の色の濃さの違いは判断できず、同一であると認識されてしまうことに注意する。測定対象となる溶液の適切な高さの値 h はその範囲を考慮して決めるべきである。例えば、測定対象となる溶液を加えていくだけ（あるいは除いていくだけ）で液柱の高さを決めてしまうと、真の高さに対して低すぎる（あるいは高すぎる）値が得られてしまう。真の値を求めるためには、下限値と上限値の平均を取るのが良い。

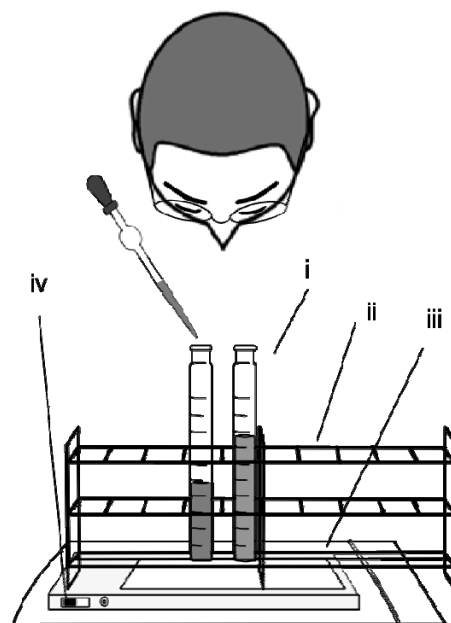


図 2.1 目視による比色分析: i, ネスラー比色管; ii, ネスラー比色管立て; iii, ジッパー付ビニール袋に入れた LED 光源; iv, 電源スイッチ。

測定A: 参照溶液と測定対象となる溶液の両方に**標準 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液 1** を用いて測定を行う。この測定では、まず一方のネスラー比色管に参照溶液を適切な高さになるように入れる。次に、もう一方のネスラー比色管に測定対象となる溶液を入れて両方のネスラー比色管中の溶液の色の濃さが同じになるようにする（色の濃さが一致したところでは、両者の液注の高さは**理想的には**一致するはずである）。さ



らに、両方のネスラー比色管中の溶液の色の濃さが異なって見えるところまで、測定対象となる溶液を加えていく。参照溶液と色の濃さが同じに見えるときの液柱の高さの下限值と上限値を記録せよ。

a) 解答用紙の表に測定Aから得られた結果を記入せよ。

測定B： 測定対象となる溶液として「標準 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液 2」(“Standard $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ solution 2”とラベルされている)、参照溶液として標準 $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液 1 を用いて測定を行いなさい。

b) 解答用紙の表に測定Bから得られた結果を記入せよ。

測定C： 試料 1 の測定を行いなさい。

c) 解答用紙の表に測定Cから得られた結果を記入せよ。

測定D： 試料 2 の測定を行いなさい。

d) 解答用紙の表に測定Dから得られた結果を記入せよ。

e) 参照溶液の濃度を c' 、液柱の高さを h' とし、測定対象となる溶液の濃度を c 、液柱の高さを h とする。このときの c を、 c' 、 h' 、 h を用いて表せ。

f) 元のサンプル溶液中の $\text{Fe}(\text{II})$ と $\text{Fe}(\text{III})$ の濃度を mg L^{-1} の単位で計算して求めよ。



課題 3

分析に登場する高分子

高分子はさまざまな分析に使用することができる。課題 3.1 では、高分子-高分子間相互作用を利用して多糖類の分析を行う。課題 3.2 では、3.1 の結果を利用して高分子の同定を行う。

3.1 コロイド滴定による多糖類の分析

スルホナート基 ($-\text{SO}_3^-$) とカルボキシレート基 ($-\text{COO}^-$) を有する多糖類の水溶液が与えられる。塩基性と酸性の条件下でコロイド滴定を行い、これらに対応する酸性官能基の酸解離挙動の違いに基づいて、これらの官能基の濃度を決定する。濃度の決定には、逆滴定の手法を用いる。

これらの酸性官能基がイオン化されると、多糖類はポリアニオンとなる。ここにポリカチオンであるポリ(ジアリルジメチルアンモニウム) (塩化物として与えられる, 略称 PDAC) を加えると、不溶性の高分子イオン錯体が形成される。PDAC 水溶液は、ポリ(ビニル硫酸)カリウム (略称 PVSK) 標準水溶液を使って標定することができる。溶液中のアニオン性官能基の数とカチオン性官能基の数が等しくなったところが、コロイド滴定の終点である。

実験操作

(1) 100 mL のコニカルビーカーに 20 mL の PDAC 水溶液をホールピペットで正確に量りとれ。これにトルイジンブルー (TB) 溶液を 2 滴加えよ。この青色の溶液を $0.0025 \text{ mol L}^{-1}$ の PVSK 標準水溶液 (モノマー単位濃度; 単位体積当たりのモノマー単位の濃度) で滴定せよ。終点において、溶液は紫色に変化する。終点に近づくにつれて、溶液が次第に濁ってくることに注意せよ。溶液の紫色が 15~20 秒間消えずに残るようになったら終点とせよ。必要があればこれをくり返せ。

1a) PDACの標定に要したPVSK水溶液の体積 (mL) を報告せよ。体積は 0.05 mLまで読みとって記録せよ。



(2) もう一つの 100 mL のコニカルビーカーに、5 mL の多糖類水溶液と 20 mL の PDAC 水溶液をホールピペットで正確に量りとれ。0.4 mL の 0.5 mol L^{-1} NaOH と 2 滴の TB 溶液を加えよ。生成する青色の溶液を PVSK 標準水溶液で (1) と同様に滴定せよ。必要があればこれをくり返せ。(溶液の pH によって凝集の様子は異なる場合がある。)

1b) 塩基性条件下での滴定に要した PVSK 水溶液の体積 (mL) を報告せよ。体積は 0.05 mL まで読みとって記録せよ。

1c) 塩基性条件下でイオン化する酸性官能基はどれか。解答用紙の対応する欄にチェックを入れよ。

(3) 上の操作 (2) を、 0.5 mol L^{-1} NaOH の代わりに 0.5 mol L^{-1} HCl を 0.5 mL 加えて、くり返せ。

1d) 酸性条件下での滴定に要した PVSK 水溶液の体積 (mL) を報告せよ。体積は 0.05 mL まで読みとって記録せよ。

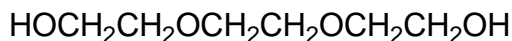
1e) 酸性条件下で完全にイオン化する酸性の官能基はどれか。解答用紙の対応する欄にチェックを入れよ。

1f) 与えられた多糖類の溶液中の $-\text{SO}_3^-$ ($-\text{SO}_3\text{H}$) 基と $-\text{COO}^-$ ($-\text{COOH}$) 基の濃度 (mol L^{-1}) をそれぞれ計算せよ。

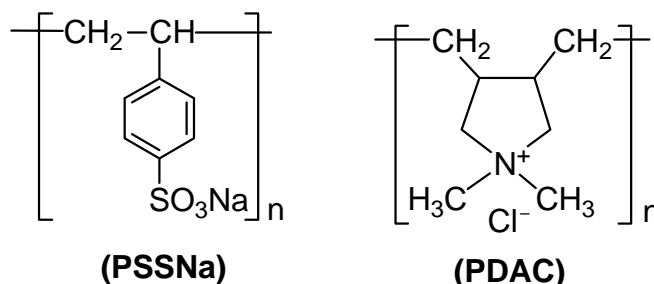
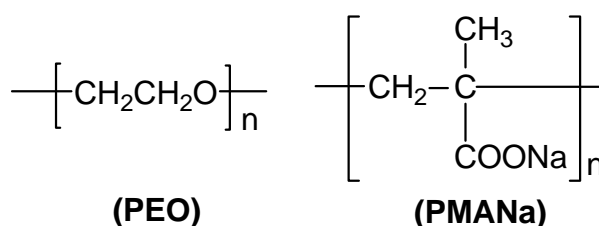


3.2 化合物の同定

5つの溶液が与えられる (**X-1~5**, “**X**” は **A** から **H** までのアルファベットの一つで、実験者によって異なる)。それぞれの溶液は、下に示す化合物のうちの一つを含む。また、すべての化合物は、いずれかの溶液に含まれている。濃度は 0.05 mol L^{-1} (モノマー単位濃度) である。この実験の課題は、次に示す方法で、全ての化合物を同定することである。



(TEG)



[略称 : **TEG**, triethylene glycol; **PEO**, poly(ethylene oxide);

PMANa, poly(sodium methacrylate); **PSSNa**, poly(sodium 4-styrenesulfonate);

PDAC, poly(diallyldimethylammonium chloride).]

参考となる情報と注意

- 1) 課題 3.1 で観測されたように、高分子の間に相互作用のある組み合わせで溶液を混合したときに、高分子が凝集する。このことは、高分子の同定に利用できる。
- 2) サンプル管の底から高さ 5 mm の溶液の体積は約 1 mL である。与えられた試料の全量が 10 mL しかないことに注意せよ。



実験操作

- (1) 与えられた試料から 2 つずつを選び、2 つの試料溶液のほぼ等量をサンプル管で混合せよ。
- (2) 必要に応じて (1) で作製した混合液を酸性にする。その際は、10 滴の塩酸 (0.5 mol L^{-1}) をプラスチック製のパスツールピペットで加えればよい。

まず、試料番号欄の空欄に、与えられた試料に書かれたアルファベット (**A**から**H**までのアルファベットの一つ) を入れよ。上の実験結果に基づいて、それぞれの溶液中の化合物を同定せよ。それぞれの溶液について、解答用紙の 5 つの枠のうちの 1 つにチェックを入れて、同定した結果を示せ。