

問題 1: イオンの分離と同定

硝酸水溶液中の陽イオン A^{2+} , B^{2+} , C^{2+} , D^{2+} , E^{2+} と陽イオンとしてナトリウムを含む水溶液中の陰イオン X^- , Y^- , Z^- , Cl^- , OH^- および有機配位子 L との化学反応を調べた。表 1 に示した通り、沈殿と有色の錯体が生成した。

表 1

	X^-	Y^-	Z^-	Cl^-	OH^-	L
A^{2+}	***	***	***	***	白色 沈殿	***
B^{2+}	黄色 沈殿	白色 沈殿	***	***	***	BL_n^{2+} 錯体
C^{2+}	白色 沈殿	褐色 沈殿	褐色 沈殿	白色 沈殿	黒色 沈殿	CL^{2+} , CL_2^{2+} 錯体
D^{2+}	***	赤色 沈殿	***	***	***	***
E^{2+}	***	赤色 沈殿	白色 沈殿	***	***	***

*** = 反応せず、変化なし

1-1 陰イオン X^- , Y^- , Z^- , Cl^- , OH^- をそれぞれ含む水溶液を分析試薬として用い、硝酸水溶液中の A^{2+} , B^{2+} , C^{2+} , D^{2+} , E^{2+} を分離する方法を、流れ図（フローチャート）として示しなさい。フローチャート中の各段階での化学反応の生成物も記しなさい。

1-2 陽イオン A^{2+} , B^{2+} , C^{2+} , D^{2+} , E^{2+} をそれぞれ含む水溶液を分析試薬として用い、陽イオンとしてナトリウムを含む水溶液中の X^- , Y^- , Z^- , Cl^- , OH^- を分離する方法を、流れ図（フローチャート）として示しなさい。フローチャート中の各段階での化学反応の生成物も記しなさい。

1-3 白色沈殿 BY_2 と褐色沈殿 CY_2 は水への溶解度が低く、 $25^\circ C$ での溶解度積 (K_{sp}) はそれぞれ 3.20×10^{-8} および 2.56×10^{-13} である。

1-3-1 BY_2 の溶解度を求めなさい。

1-3-2 CY_2 の溶解度を求めなさい。

1-4 B^{2+} および L を含む一連の水溶液を 50 mL メスフラスコを用いて調製した。まず、各メスフラスコに $8.2 \times 10^{-3} \text{ M}$ の B^{2+} 水溶液 2 mL を加えた。次に、容量をメスフラスコごとに変えて、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ の配位子 L の水溶液を加えた。その上で、水をメスフラスコの標線 (50 mL) まで加えて希釈した。 1.0 cm セルに各試料溶液をとり、錯体 BL_n^{2+} の 540 nm の吸光度 (A) を測定した。測定データを Table 2 に示す。ただし、 B^{2+} および配位子 L のいずれも、 540 nm の光は吸収しない ($A = 0$)。

1-4-1 錯体 BL_n^{2+} について、 n の値（配位数）を求めなさい。

1-4-2 錯体 BL_n^{2+} の生成定数 (K_f) を求めなさい。

表 2

加えた L の容量 V_L (mL)	吸光度 (A)	加えた L の容量 V_L (mL)	吸光度 (A)
1.00	0.14	2.00	0.26
3.00	0.40	4.00	0.48
5.00	0.55	6.00	0.60
7.00	0.64	8.00	0.66
9.00	0.66	10.00	0.66

1-5 0.10 M の B^{2+} および 0.05 M の C^{2+} を含む水溶液を含水硝酸塩から調製した。この水溶液に固体 NaY (水溶性) を極めてゆっくり加えた。

1-5-1 どちらの陽イオン (B^{2+} あるいは C^{2+}) が最初に沈殿するか。また、最初にどちらかの沈殿が生じた時の $[Y^-]$ を求めなさい。（ただし、 $25^\circ C$ で BY_2 については $K_{sp} = 3.20 \times 10^{-8}$ 、 CY_2 については $K_{sp} = 2.56 \times 10^{-13}$ とする。） [沈殿分離]

1-5-2 最初に沈殿する陽イオンが完全に沈殿した時の、 $[Y^-]$ および溶液に残留する陽イオンの濃度を求めなさい。（ただし、前者の陽イオンが完全に沈殿した時点以後、その陽イオンの濃度は $10^{-6} M$ 以下とする。） Y^- イオンを沈殿試薬として用いる沈殿法で B^{2+} と C^{2+} は分離可能か？

問題 2: 放射性同位体の調製と応用

放射性同位体は、医学上の診断や治療、工業分析に利用することができる。多くの放射性同位体（たとえば $P-32$ （質量数 32）や $Co-60$ ）は原子炉内での中性子照射で製造することができる。しかし、天然に存在する放射性同位体の一部（たとえば $C-14$ や $T-3$ （トリチウム））は、大気中の窒素原子の $N-14$ への中性子の衝突で生じている。（ T （および H ）、 C 、 N 、 P 、 Co 、中性子の原子番号は、それぞれ、1, 6, 7, 15, 27, 0 で、 $P-32$ は ^{32}P とも記す。）

2-1 中性子の大気中の窒素原子の $N-14$ への衝突で $C-14$ および $T-3$ が生成する際の原子核反応式を記しなさい。

放射性同位体 $C-14$ は $C-14$ 年代測定法に利用されている。毎分当りのカウント数 (cpm) で表された放射性同位体 $C-14$ の放射能強度 (A) は、次式のように $C-14$ 原子の数に比例する。[C-14 年代測定]

$$A = \varepsilon \lambda N \quad (1)$$

ここで、 ε は $C-14$ の検出器の検出係数、 λ は $C-14$ の壊変定数を表している。最初に存在する $C-14$ の量 (N_0) は壊変によって減少し、ある時間 (t) が経過した時の $C-14$ の量 (N) は次式で表さ

れる。

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

C-14 の半減期 ($t_{1/2}$) は、試料中に含まれる放射性同位体 C-14 原子の数の 50% が壊変するのに必要な時間として定義され、5730 年である。この時、 $N = 1/2 N_0$ となる。生きている動物または植物中の C-14 は、炭素 1gあたりおよそ 16.5 cpm の放射能強度 (A_0) を示す。動物または植物の死後、体内の C-14 の炭素 1gあたりの放射能強度 (cpm/炭素 g) は、時間の経過とともに減少する。

2-2-1 動物または植物について、はじめの放射能強度 (A_0) と時間が経過して最後に測定した時の放射能強度 (A) との関係式を、経過時間 (t) の関数として求めなさい。

2-2-2 古代の木製ボートの C-14 放射能強度は 10.2 cpm/炭素 g だった。このボートの年代を求めなさい。

2-3 放射性同位体 P-32 は生物学の研究で大変重要な標識試薬で、原子炉内で P-31 への中性子照射で製造することができる。P-32 の生成速度 (R_p) は次の式で見積もられる。

$$R_p = N \Phi \delta \quad (3)$$

ここで、 N および δ は、それぞれ、P-31 の原子数ならびに中性子捕獲断面積 ($\approx 0.9 \times 10^{-24} \text{ cm}^2/\text{原子}$) で、 Φ は原子炉の中性子束密度 (中性子数/ $\text{cm}^2 \text{ 秒}$) を表している (訳者注: 「○○束密度」: 単位時間に単位面積を通過する○○の数または量。「流束」ともいう。○○は、物質、エネルギー、波などである)。P-32 の検出器の検出効率 (ε) を 1.0 とすると、原子炉中の P-32 の壊变速度 (R_d) および放射能 (A) は、P-32 の原子数 (N^*) の関数として、およそ次のように表される。

$$R_d = N \Phi \delta (e^{-\lambda t}) \quad (4)$$

$$\text{かつ} \quad A = \lambda N^* = R_p - R_d \quad (5)$$

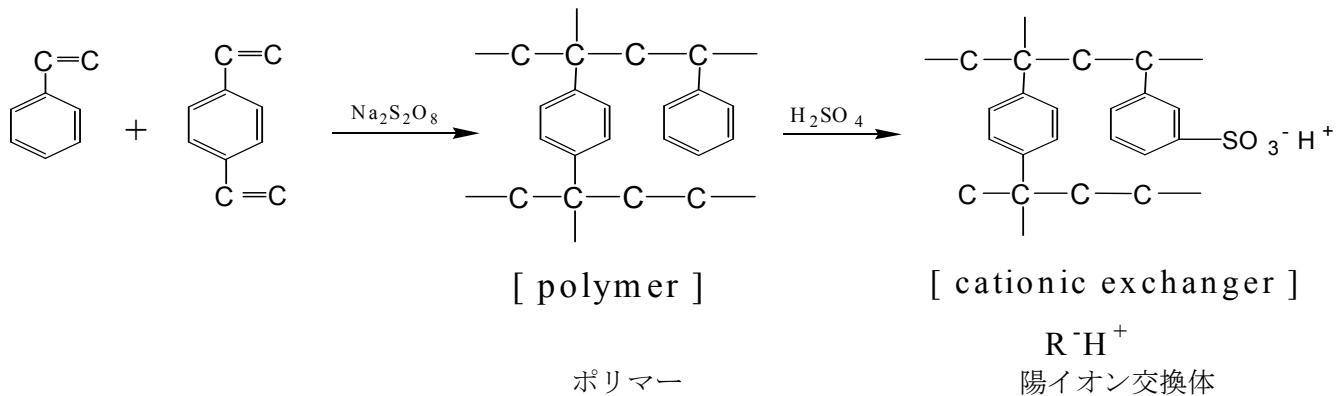
ここで λ は P-32 の壊变速数、 t は原子炉内での中性子照射時間で、P-32 の半減期 ($t_{1/2}$) は 14.3 日である。

2-3-1 10 mg の純粋な H_3PO_4 試料を、中性子束密度 $1.00 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ で 1 時間、原子炉内で中性子照射するとき、試料の放射能を cps (カウント毎秒) および Ci で表しなさい。 (Ci = キュリー、 $1 \text{ Ci} \approx 3.7 \times 10^{10} \text{ cps}$: 原子量は H=1, P=31, O=16 とする。)

2-3-2 放射性同位体 P-32 は、プールの水の容積を求めるときにも、動物個体中の血液の量を求めるときにも利用することができる。1.0 Ci/mL の P-32 を 2.0 mL をプールの水に加えてよく混合した後、プールの水 1.0 mL の放射能は 12.4 cps (カウント毎秒) になった。プールの水の容積 (L) を求めなさい。 (Ci = キュリー、 $1 \text{ Ci} \approx 3.7 \times 10^{10} \text{ cps}$)

問題 3：イオン交換体

イオン交換体は陽イオンと陰イオンを吸着、分離するために使われる。それらは有機物または無機物から作ることが出来る。有機物の陽イオン交換樹脂はスキーム 1 に示したようにスチレン/ジビニルベンゼンを重合した後、硫酸を用いてスルホン化することで得られる。



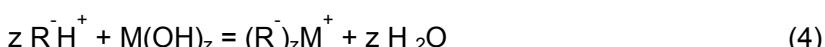
【スキーム 1】

陽イオン交換体 (RH^+ で表す) は陽イオン, M^+ , を吸着する。化学反応と平衡定数 K_c , および分配係数 K_d は以下の式で表される。

$$\text{RH}^+ + \text{M}^+ \rightleftharpoons \text{RM} + \text{H}^+, \quad K_c = [\text{RM}][\text{H}^+] / ([\text{M}^+][\text{RH}]) \quad (1)$$

$$K_d = [\text{RM}] / [\text{M}^+] \quad (2)$$

陽イオン交換体 RH^+ は金属水酸化物 (M(OH)_z) と反応させ RM^+ または RM^{z+} に変換することができる。その反応式は以下の式で表されると考えられる。



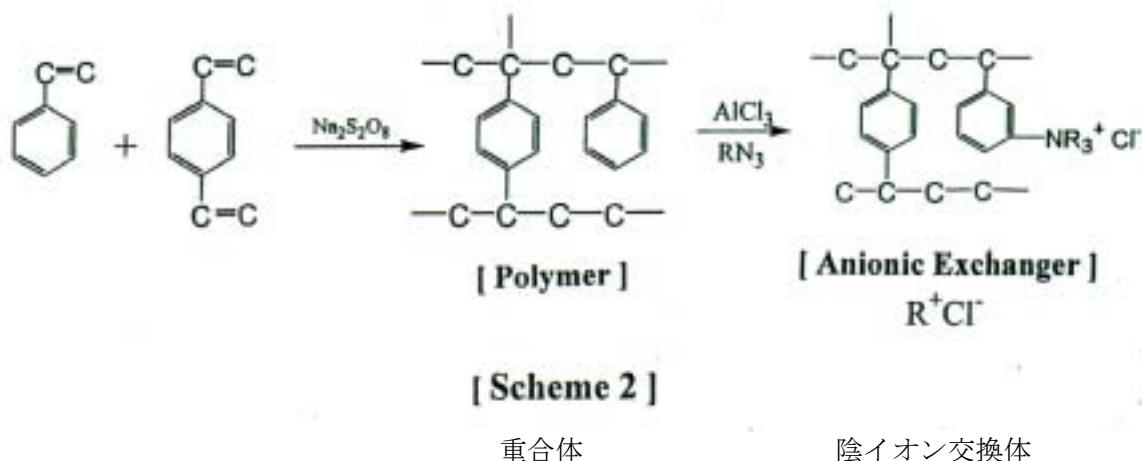
3-1 陽イオン交換体 $\text{RN}a^+$ は水道水に含まれる CaCl_2 を取り除くのに使われる。

3-1-1 陽イオン交換体 $\text{RN}a^+$ による Ca^{2+} の吸着の化学反応式を書け。

3-1-2 もし、陽イオン交換体 RH^+ を $\text{RN}a^+$ の代わりに用いた場合について(a),(b)に答えよ。 (a)

陽イオン交換体 RH^+ で Ca^{2+} が吸着されるときの化学反応式を書け。 (b) 得られた水を飲料水として用いるには RH^+ と $\text{RN}a^+$ のどちらが適しているか。また、その理由を述べよ。

3-2 有機物からなる陰イオン交換体 ($\text{R}^+ \text{Cl}^-$ と表す) は、スキーム 2 に示したように、スチレン/ジビニルベンゼンの重合体を合成し、その後重合体であるポリスチレン/ジビニルベンゼンをルイス酸 AlCl_3 と 第 3 級アミン NR'_3 と反応させることで合成することが可能である。



陰イオン交換体 R^+OH は R^+Cl^- を 3.0M NaOH と反応させ、次式に従って得る事ができる。



3-2-1 どのようにして陰イオン交換体で HCl 溶液から H^+ を取り除くことが出来るか述べよ。その過程の化学反応式を書け。

3-2-2 どうすれば水道水中に含まれる SO_4^{2-} の量を陰イオン交換体 $\text{R}^+ \text{OH}^-$ を用いて求めることが出来るか答えよ。また、その過程の全ての化学反応式を書け。

陽イオン交換体 RH^+ の吸着イオンの吸着容量は水溶液 1mL 中の 1 g のイオン交換体に吸着されるイオンの物質量で示され、次式で計算できる。

$$S = ([RM] + [RH]) \times 10^{-3} \quad (6)$$

陽イオン交換体 R^-H^+ の水溶液中での M^+ イオンに対する吸着容量は水溶液中での平衡定数 K_c , 分配係数 K_d , M^+ および H^+ の濃度で計算できる。

3-3 K_d , S , K_c , $[M^+]$ and $[H^+]$ の間に次式のような関係が成り立つことを示せ。

$$1 / K_d = [M^+] / (S(10^3)) + [H^+] / (S K_c(10^3)) \quad (7)$$

3-4 イオン交換体は様々なイオンを吸着し分離出来るために液体クロマトグラフィーの固定相として用いられる。例えば、陰イオン交換体 R^+OH^- は、溶離剤として $NaOH$ を用いることで、 X^- と Y^- を分離できる。30cm の長さの陰イオン交換カラムを使って X^- と Y^- を分離したクロマトグラムの結果を図1に示した。

ここで t_1 , t_2 , t_0 はそれぞれ X と Y および純粋な溶離剤 (NaOH) がカラムから出てくるまでの時間つまり保持時間(t_R) を示す。 ω_1 と ω_2 は X と Y のピーク幅を表す。カラムの理論段数 N と段の高さ H (理論段相当高さ) は次式で計算できる。

$$N = 16 (t_R / \omega)^2 \quad (8)$$

$$H = L / N$$

(9)

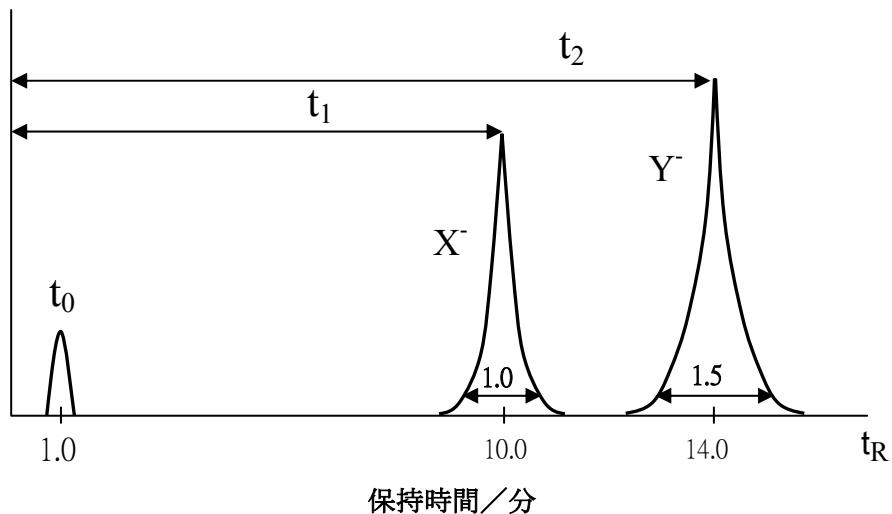


図1. X^- および Y^- イオンの液体クロマトグラム

ここで L はカラムの長さである。 X^- と Y^- に対するカラムの分解能 (R) と分離係数(α)もまた次式で計算できる。

$$R = 2 (t_2 - t_1) / (\omega_1 + \omega_2) \quad (10)$$

$$\alpha = (t_2 - t_0) / (t_1 - t_0) \quad (11)$$

3-4-1 このカラムの平均の理論段数 N を計算せよ。

3-4-2 このカラムの段の高さ H を計算せよ。

3-4-3 X^- と Y^- に対するこのカラムの分解能(R)を計算せよ。

3-4-4 X^- と Y^- に対するこのカラムの分離係数(α)を計算せよ。

3-5 いくつかのイオン交換体は無機物から出来ている。ゼオライト $[(M^{z+})(Al_2O_3)_m / (SiO_2)_n]$ ($M^{z+} = Na^+, K^+$ or Ca^{2+}, Mg^{2+})は、最もよく知られている無機のイオン交換体の例である。ゼオライトのいくつかの例を図2に示す。

空孔径が 13 \AA の Na^+ -ゼオライト ($Z-Na^+$ と表す)は、水道水から Ca^{2+} や Mg^{2+} イオンを除去するための重要なイオン交換体である。一定の空孔径を持ったゼオライトは様々な分子、例えば水やイソブタン、に対して高選択性吸着剤となる。ゼオライトは分子ふるいとして使用できる。ゼオライトはまた触媒として使うことが出来る。石油中でイソブタンといった石油成分を吸着し、

吸着した物質の分解速度を増加させる。

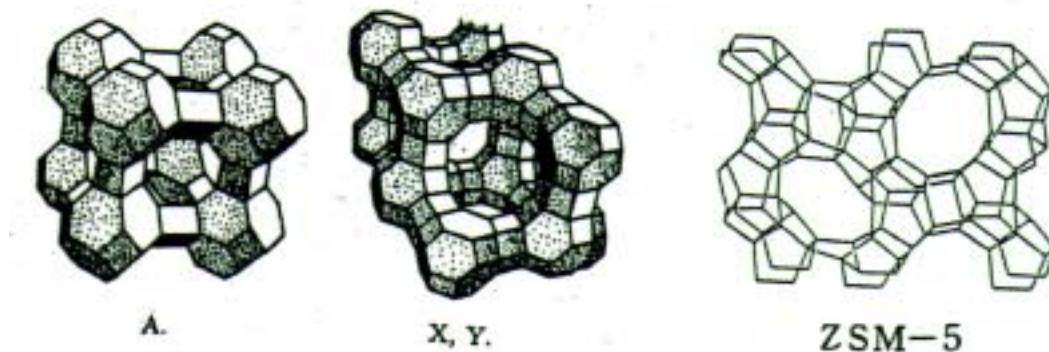


図2. 各種のゼオライト

3-5-1 Z-Na⁺ゼオライトイオン交換カラムを用いて水道水中のCa²⁺イオンを取り除く化学反応式を書け。

3-5-2 Z-Na⁺ゼオライトによるK⁺吸着の化学反応式を書け。

問題4: 沈殿生成-酸化還元滴定によるカルシウムイオン濃度の決定

水溶液試料中のカルシウム含有量は次の手順で決定することができる。

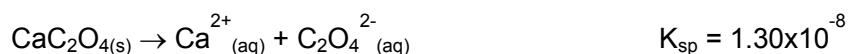
手順1 酸性の試料水溶液にメチルレッドを2, 3滴加えた後, Na₂C₂O₄溶液を加えて十分にかき混ぜる。

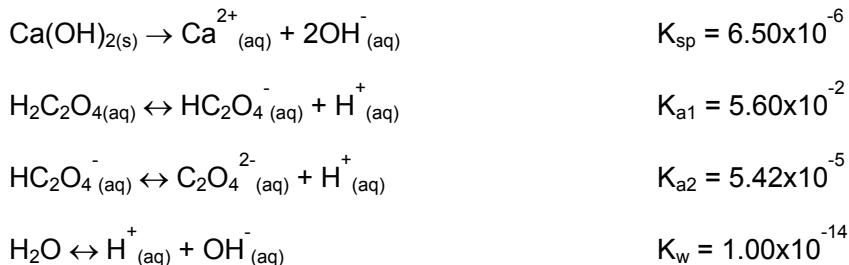
手順2 尿素 ((NH₂)₂CO) を加え, 溶液が黄色になるまで穏やかに煮沸する(約15分かかる)。CaC₂O₄が沈殿する。

手順3 溶液が熱いうちにろ過し, 罩紙上のCaC₂O₄の沈殿を氷冷した水で洗って過剰のC₂O₄²⁻イオンを除く。

手順4 CaC₂O₄の沈殿を熱い0.1M H₂SO₄溶液に溶かすと, Ca²⁺とH₂C₂O₄が生じる。溶液中のH₂C₂O₄をKMnO₄標準溶液で, うすい紫色が消えなくなるまで滴定する。

関連する化学反応式と平衡定数





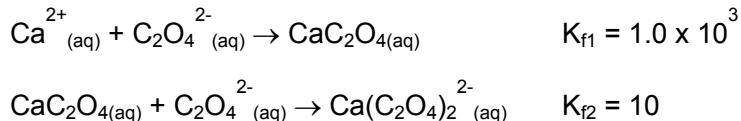
(訳者注) 反応式の矢印は原文のまま記した。本来はすべて可逆反応を表す両矢印 (\rightleftharpoons) で表すべきである。また、各平衡定数の単位は、各物質の濃度としてモル濃度を使った場合の単位が使われていると考えてよい。

4-1 尿素を加えた段階 (手順2) で起こる反応の化学反応式を記せ。

4-2 試料溶液 25.00 mL を用い、上記の手順でカルシウムの含有量を調べたところ、手順4で 2.50×10^{-3} M KMnO₄ 溶液が 27.41 mL 必要だった。試料溶液中の Ca²⁺ イオンの濃度を求めよ。

4-3 pH 4.0 の緩衝溶液中での CaC₂O₄ の溶解度を求めよ。 (活量係数は考慮しなくてよい。)

上の分析法では誤差が生じる可能性があるが、その原因が無視されている。手順1で、もし加えた C₂O₄²⁻ イオンが多すぎると、次式からわかるように CaC₂O₄ が完全には沈殿しない。



4-4 CaC₂O₄ がもっとも完全に沈殿するときの Ca²⁺ イオンと C₂O₄²⁻ イオンの濃度はそれぞれいくらか。

4-5 CaC₂O₄ の飽和溶液中の H⁺ イオンと Ca²⁺ イオンの濃度を求めよ。 (活量係数は考慮しなくてよい。計算するために用いたあらゆる仮定を明記すること)

問題5：廃水中の窒素

天然水や廃水中で関心を持たれている窒素の形態には、硝酸塩、亜硝酸塩、アンモニア、および有機体窒素がある。これらのすべての形態の窒素は、窒素ガスと同様に、生化学的に変換可能であり、自然界の窒素サイクルを構成している。

5-1 ミクロケルダール法と滴定法を組み合わせた方法が廃水中の有機窒素の定量によく用いられている。最初に、試料溶液に H_2SO_4 , K_2SO_4 , $HgSO_4$ を加える。分解の後、溶液に濃 $NaOH$ 水溶液を加えて中和する。この処理により発生した気体を蒸留して、過剰のホウ酸を含む溶液に導き、次にその溶液を $0.01\text{ M }H_2SO_4$ で滴定する。

5-1-1 分解段階で生じる生成物は何か。

5-1-2 $NaOH$ を加えた時に発生する気体は何か。

5-1-3 この発生した気体とホウ酸との化学反応式を記せ。

5-1-4 最後の滴定段階の化学反応式を記せ。

5-1-5 メチルオレンジ (変色域 pH 3.1-4.4) またはフェノールフタレン (変色域 pH 8.0-9.6) を指示薬に用いたい。どちらを選ぶか。その理由も説明せよ。

5-2 亜硝酸イオンは子供のメトヘモグロビン血症という病気を引き起こすことが知られている。実験室では、亜硝酸イオンは比色法で分析することができる。この方法では、いくつかの濃度の亜硝酸塩の標準溶液を調製する必要がある。しかし、亜硝酸イオンは湿気が存在するとすぐに酸化されるので、以下の分析を正確に行うためには、亜硝酸イオンの保存溶液を標定しなければならない。標定は以下のように行う。亜硝酸イオンの保存溶液に既知量の過剰な $KMnO_4$ 溶液と硫酸溶液を加える。過剰な過マンガン酸イオンにより溶液は紫色であるが、次に、既知量の $Na_2C_2O_4$ を加えて脱色した後、この混合溶液を過マンガン酸イオンの標準溶液で逆滴定する。

5-2-1 亜硝酸イオン溶液と $KMnO_4$ との化学反応式を記せ。

5-2-2 逆滴定の化学反応式を記せ。

5-2-3 以下の B~F を用いて、窒素濃度 A を求めるための計算式を表せ。

A: $NaNO_2$ 保存溶液中の窒素濃度 (mg/ml)

B: 用いた $KMnO_4$ 標準溶液の全体積 (ml)

C: $KMnO_4$ 標準溶液のモル濃度

D: 用いた $Na_2C_2O_4$ 標準溶液の全体積 (ml)

E: $Na_2C_2O_4$ 標準溶液のモル濃度

F: 滴定に用いられた $NaNO_2$ 保存溶液の体積 (ml)

問題6：質量分析法での同位体の利用

周期表中の多くの元素には、複数の同位体が存在する。元素の原子量は、各同位体の相対存在度をもとに計算される。例えば、塩素の原子量は 35.5 であるが、これは、 ^{35}Cl の存在度が ^{37}Cl の存在度の約 3 倍だからである。質量分析法では、原子の平均質量ではなく、個々の同位体ピークが観察される。 $(^{35}\text{Cl} 75.77\%, ^{37}\text{Cl} 24.23\%, ^{12}\text{C} 98.9\%, ^{13}\text{C} 1.1\%, ^{79}\text{Br} 50.7\%, ^{81}\text{Br} 49.3\%)$

同位体は、質量分析法による定量分析にきわめて有用である。（訳者追記：以下の問題を解くにあたっては、上記以外の元素の同位体は考慮しなくてよい。）

6-1 2,3,7,8-テトラクロロジオキシン (2,3,7,8-TCDD, $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_4$) をガスクロマトグラフ／質量分析法で定性分析する時、保持時間（移動時間）に加えて、M と M+2 イオンの比が用いられる。ここで M はすべて最も軽い安定同位体から構成される分子を示す。この 2 つのイオンの強度比の理論値を計算せよ。各同位体ピークの強度比は、 $(a+b)^n$ という式を展開したときの各項の比から求められる。ここで a は軽い方の同位体の相対存在度、b は重い方の同位体の相対存在度、n は分子中に存在する塩素原子数である。

- （訳者注）上記下線の部分は、原文には記されていない内容を追加した。

6-2 定量分析ではしばしば分子イオンが用いられる。分子イオンの強度はそのシグナルが他の化合物によって妨害されるならば、補正する必要がある。分子量が 136 のハロゲンを含まない化合物を分析する際に、分子イオンを用いることにした。もし、臭化 n-ブチルがいっしょに（同じ移動時間で）溶出する場合、シグナル強度をどう補正すればよいか。計算式を記せ。