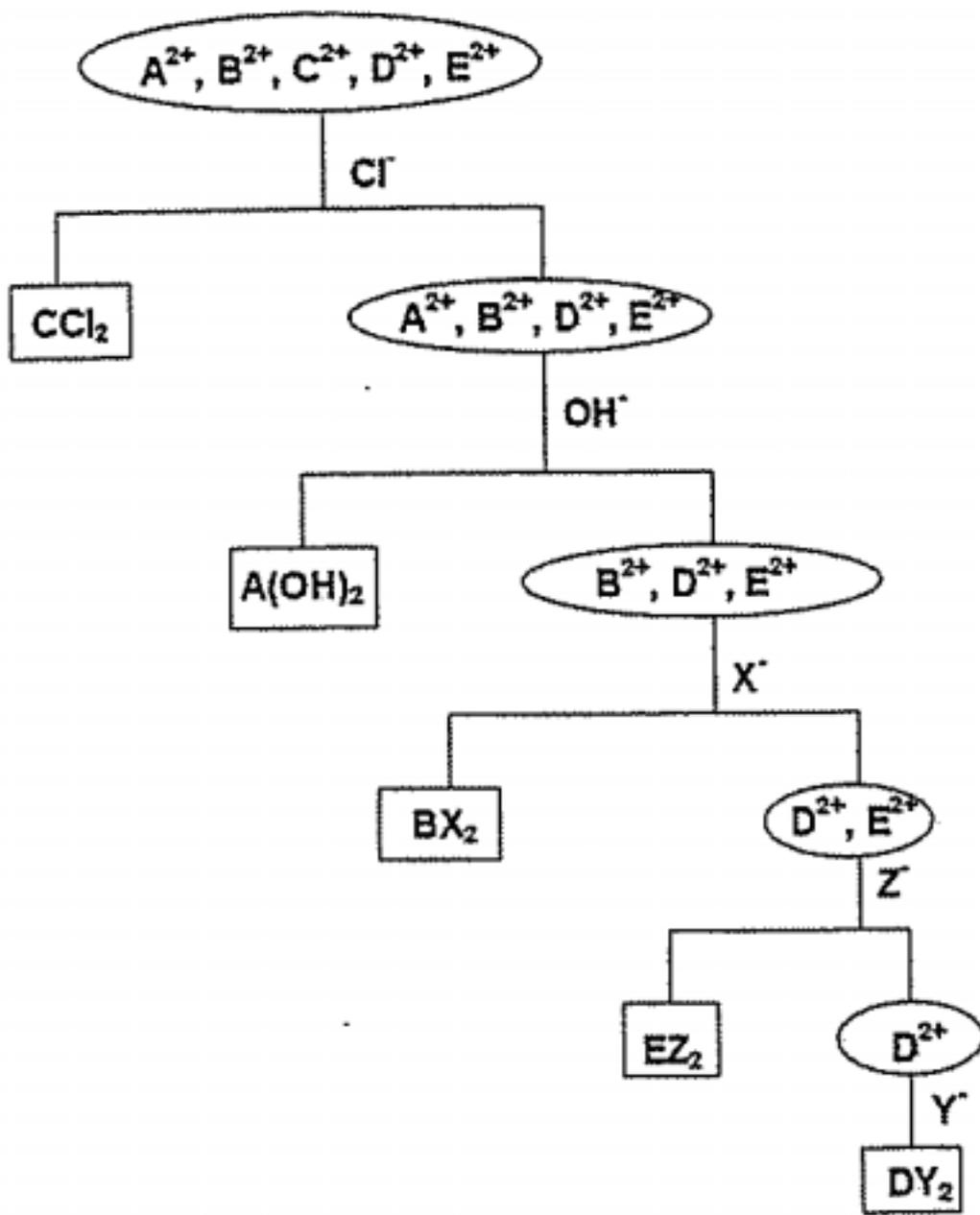
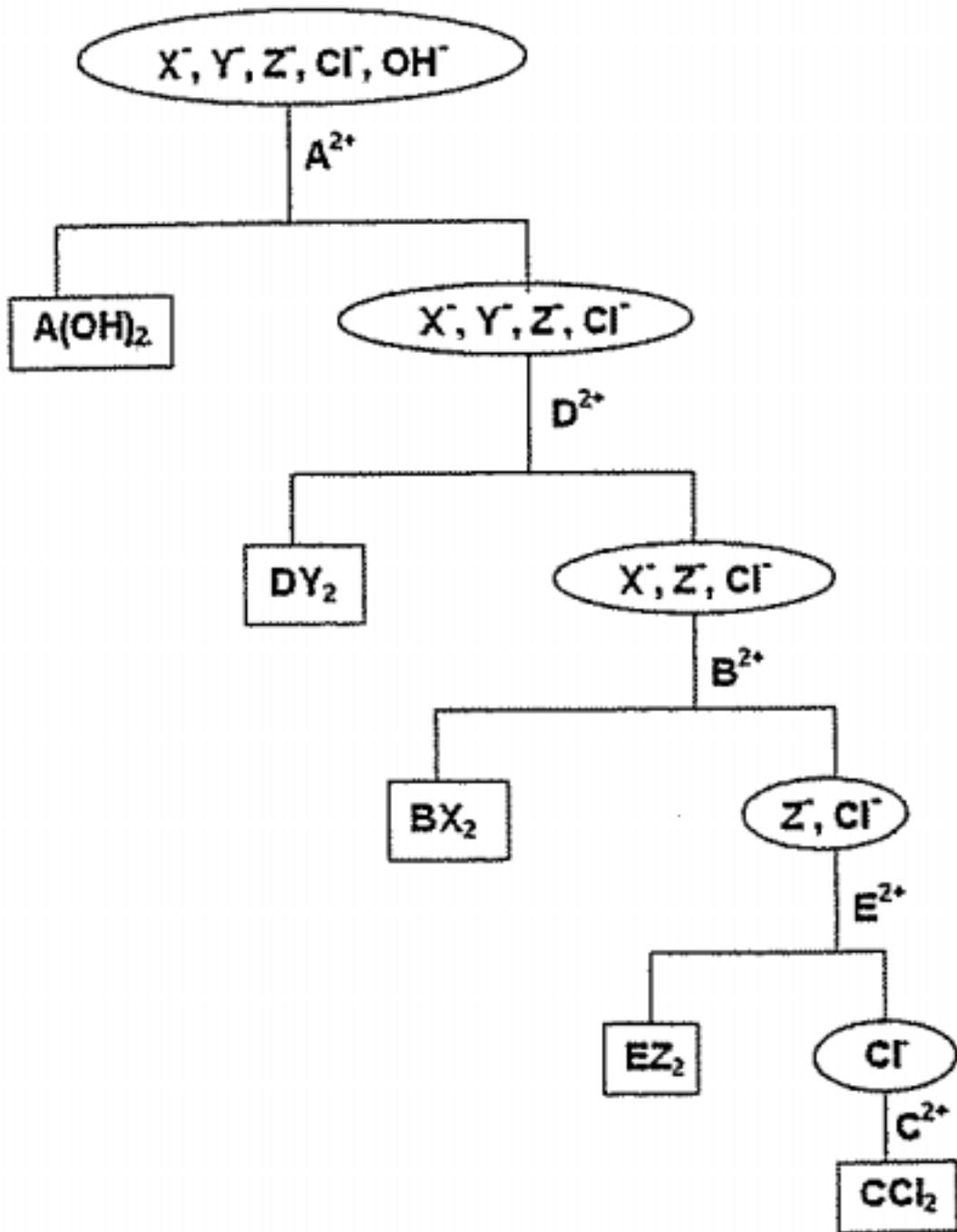


問題 1: イオンの分離と同定

1-1 (解答例)



1-2 (解答例)



1-3 溶解度を「溶液中のモル濃度」で表している点に注意。

1-3-1



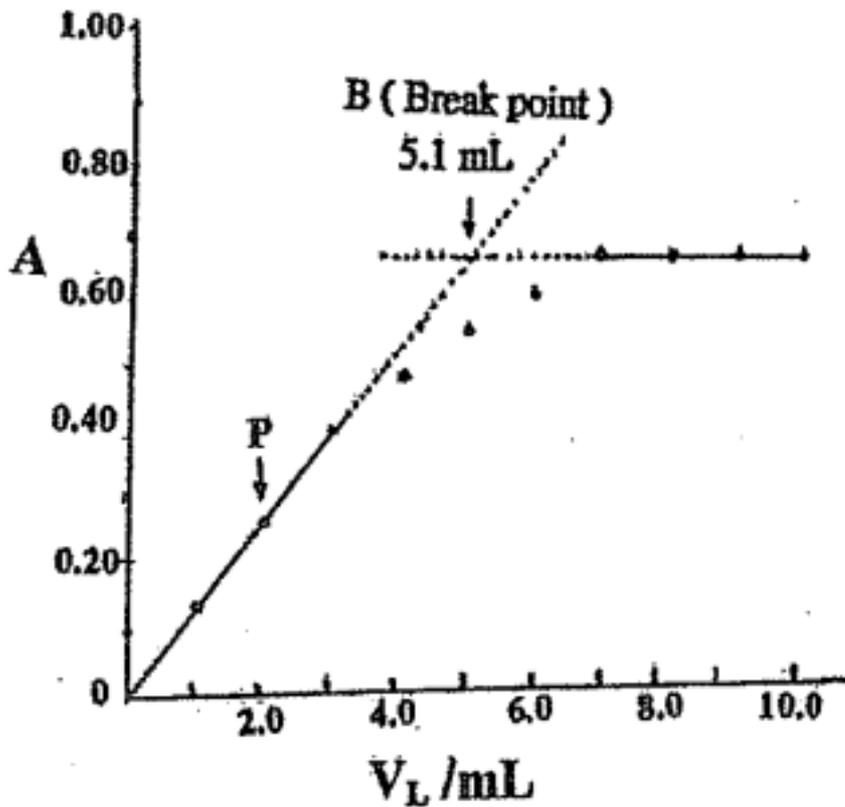
$$\therefore 4 \text{S}_1^3 = 3.20 \times 10^{-8}, \text{S}_1 (\text{BY}_2 \text{ の溶解度}) = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

1-3-2



$$\therefore 4 \text{S}_2^3 = 2.56 \times 10^{-13}, \text{S}_2 (\text{CY}_2 \text{の溶解度}) = 4.0 \times 10^{-5} \text{M}$$

1-4-1 吸光度 (A) と加えた L の容量 (V_L) との関係をプロットすると次のようになります。



このプロットで交点 B (Break point) での L の容量から (全ての B^{2+} イオンは L と錯体を形成しているの)、n を算出することができる。

$$\begin{aligned} n/1 &= (\text{L の物質質量}) / (\text{B}^{2+} \text{の物質質量}) \\ &= (5.1 \text{ mL} \times 1.0 \times 10^{-2}) / (2.0 \text{ mL} \times 8.2 \times 10^{-3}) \\ &\doteq 3 \end{aligned}$$

このことは、 B^{2+} イオンが L と BL_3^{2+} 錯体を形成していることを意味している。

1-4-2

(1) モル吸光係数 ϵ の算出

交点 B では、 $A = 0.66 = \epsilon \times 1 \times (\text{BL}_3^{2+} \text{の濃度})$

$$\text{そこで、} \epsilon = 0.66 / (2.0 \text{ mL} \times 8.2 \times 10^{-3} / 50 \text{ mL}) = 2.01 \times 10^3$$

(2) プロット中の曲線状の点を選ぶ。例えば、以下の通り。

点 P (L を 2.0 mL 加えた時); $A = 0.26$

$$\therefore A = 0.26 = \epsilon \times 1 \times [\text{BL}_3^{2+}]$$

$$\therefore [\text{BL}_3^{2+}] = 0.26 / \epsilon = 0.26 / (2.01 \times 10^3) = 1.29 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\therefore [\text{B}^{2+}] = (2.0 \text{ mL} \times 8.2 \times 10^{-3} - 50 \text{ mL} \times 1.29 \times 10^{-4} \text{ M}) / 50 \text{ mL}$$

$$\therefore [\text{B}^{2+}] = 1.99 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\therefore [\text{L}] = (2.0 \text{ mL} \times 1.0 \times 10^{-2} - 3 \times 50 \text{ mL} \times 1.29 \times 10^{-4} \text{ M}) / 50 \text{ mL}$$

$$\therefore [\text{L}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

[生成定数の算出]

$$\text{そこで、 } K_f = [\text{BL}_3^{2+}] / ([\text{B}^{2+}][\text{L}]^3)$$

$$= (1.29 \times 10^{-4}) / ((1.99 \times 10^{-4})(1.3 \times 10^{-4})^3)$$

$$\therefore K_f = 2.95 \times 10^{14}$$

$$\mathbf{1-5-1} \text{ } \text{CY}_2 \text{ について: } K_{\text{sp}} = [\text{C}^{2+}][\text{Y}^-]^2 = 2.56 \times 10^{-13}$$

よって、 CY_2 の沈殿の生成が始まる時の $[\text{Y}^-]$ は次の通りとなる。

$$\therefore [\text{Y}^-] = ((2.56 \times 10^{-13}) / 0.05)^{1/2} = 7.16 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{BY}_2 \text{ について: } K_{\text{sp}} = [\text{B}^{2+}][\text{Y}^-]^2 = 3.20 \times 10^{-8}$$

よって、 BY_2 の沈殿の生成が始まる時の $[\text{Y}^-]$ は次の通りとなる。

$$\therefore [\text{Y}^-] = ((3.20 \times 10^{-8}) / 0.05)^{1/2} = 5.66 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$\therefore \text{CY}_2$ の沈殿が先に生成する。

1-5-2 CY_2 として C^{2+} が全て沈殿するのは、 $[\text{C}^{2+}] = 10^{-8} \text{ M}$ の時と考えられる。そ

$$\text{こで、 } \therefore K_{\text{sp}} = [\text{C}^{2+}][\text{Y}^-]^2 = 2.56 \times 10^{-13}$$

$$\text{かつ、 } [\text{Y}^-] = ((2.56 \times 10^{-13}) / 10^{-6})^{1/2} = 5.06 \times 10^{-4} \text{ M}$$

これは、 CY_2 が完全に沈殿した時、 $[\text{Y}^-] = 5.06 \times 10^{-4} \text{ M}$ となることを意味する。

$[\text{Y}^-] = 5.06 \times 10^{-4} \text{ M}$ である時、 BY_2 についてみると:

$$[\text{B}^{2+}][\text{Y}^-]^2 = (0.1)(5.06 \times 10^{-4})^2 = 2.56 \times 10^{-8}$$

$$< \text{BY}_2 \text{ の } K_{\text{sp}} (3.20 \times 10^{-8})$$

$\therefore \text{CY}_2$ が完全に沈殿した時、 $[\text{Y}^-] = 5.06 \times 10^{-4} \text{ M}$ かつ $[\text{B}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$ であるが、この時、 BY_2 (沈殿) は生じ得ない。

よって、 Y^- を沈殿試薬として用いる沈殿法によって、 B^{2+} と C^{2+} は分離することが可能である。

問題 2: 放射性同位体の生成と利用

2-1 宇宙線の主成分である高エネルギーの陽子が大気中の窒素原子や酸素原子の原子核と衝突して中性子が発生する。この中性子が ^{14}N :原子核とどのような核反応を起こすかが問題の主題である。核反応式の左辺は ^{14}N :原子核および中性子、右辺の生成核については、問題文中に ^{14}C および ^3T が与えられているので、それぞれについて核反応式を記すことになる。



2-2-1 $\because A = \epsilon \lambda N, A_0 = \epsilon \lambda N_0$ かつ $N = N_0 e^{-\lambda t}$

$\therefore A/A_0 = N/N_0 = e^{-\lambda t}$

よって、 $A = A_0 e^{-\lambda t}$

2-2-2 $\because N = N_0 e^{-\lambda t}$

$N = 1/2 N_0, t = \lambda t_{1/2}$ より、

$1/2 N_0 = N_0 e^{-\lambda t_{1/2}}$

$\therefore \lambda = 2.303 \log 0.5 / t_{1/2} = 0.693 / t_{1/2}$

C-14 についてみると、 $\lambda = 0.693 / 5730 = 1.2 \times 10^{-4}$

また、 $\because A = A_0 e^{-\lambda t}$

$\therefore 10.2 = 16.5 e^{-1.2 \times 10^{-4} t}$

となり、 $t = 4008$ 年

2-3-1 $\because A = R_p - R_d = N \Phi \delta \cdot N \Phi \delta (e^{-\lambda t}) = N \Phi \delta (1 - e^{-\lambda t})$

また、 $\lambda = 0.693 / (14.3 \times 24 \times 60 \times 60) = 5.61 \times 10^{-7}$

$N = \{(10 \times 10^{-3}) / 98\} \times 6 \times 10^{23} = 6.12 \times 10^{19}$

$\therefore A = N \Phi \delta (1 - e^{-\lambda t}) = (6.12 \times 10^{19})(1.00 \times 10^{13})(0.9 \times 10^{-24})(1 - e^{-5.61 \times 10^{-7} \times 60 \times 60})$

かつ、 $A = 1.11 \times 10^6 \text{ cps} = 1.11 \times 10^6 / (3.7 \times 10^{10}) \text{ Ci} = 3 \times 10^{-5} \text{ Ci} = 0.03 \text{ mCi}$

2-3-2 P-32 の全量は注入の前後で変わらないので、

$V_0 A_0 = V_x A_x$ ($V =$ 容積、 $A =$ 放射能強度、添え字 x はプールの水) となり、

$\therefore 2.0 \times 1.0 = V_x (12.4 / (3.7 \times 10^{10}))$

よって、 V_x (プールの水) $= 5.97 \times 10^9 \text{ mL} = 5.97 \times 10^6 \text{ L}$

問題3 解答と解説

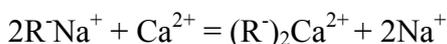
3-1-1

問題の(1)式の $R^-H^+ + M^+ = RM + H^+$ の式において M^+ の代わりに Ca^{2+} 、 H^+ の代わりに Na^+ を用いれば次の答えが導き出せる。当然電荷収支(陰イオンと陽イオンの電荷のバランス)を考える必要があり1価の Na^+ と 2価の Ca^{2+} R^-Na^+ が入れ替わるわけであるから R^-Na^+ の前に2を掛ける必要がある

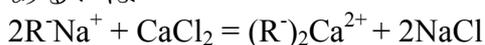
一つ注意

物質で収支を考えるのではなく電荷で考えること。

例えばこの問題で Ca^{2+} がもし1モル吸着されると Na^+ が1モル出てくるわけではない。 Ca^{2+} は2価、 OH^- は1価であるため Na^+ は電荷が半分なので2倍量出てくる。

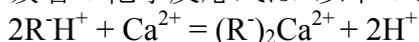


あるいは

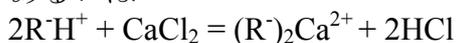


3-1-2(a)

イオン交換体 R^-H^+ で Ca^{2+} を吸着させた後の水道水は微量の HCl を含む。その吸着の化学反応式は 以下のように表される。



あるいは



3-1-2(b)

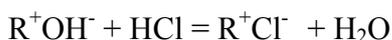
強酸 HCl が出来る方が $NaCl$ が出来るより問題がある。

R^-Na^+ が飲料水を処理するのに適している。なぜなら R^-Na^+ を使って Ca^{2+} を吸着させると Na^+ または $NaCl$ が出来るのに対して、 R^-H^+ を使って Ca^{2+} を吸着させると H^+ または HCl が出来るからである。

3-2-1

問題の(5)式で Cl^- の代わりに OH^- 、 $NaOH$ の代わりに HCl を用いたと考えれば良い。

H^+ は陰イオン交換体 R^+OH^- を使って次式に従って取り除くことが出来る。

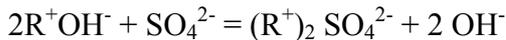


3-2-2

3-2-1 の反応で OH⁻の代わりに SO₄²⁻を用いたとすると反応式は求まる。定量する方法は吸着された SO₄²⁻を直接定量するのではなく吸着により同じ量の OH⁻がイオン交換体から出てくる事に注目すればよい。

イオン交換体の問題では常にイオン交換体に何か吸着されれば同じ量のイオンがイオン交換体から出てくることを考えると問題を解くのが案外楽になる。

最初に陰イオン交換体 R⁺OH⁻を使って SO₄²⁻を取り除く。その反応式を以下に示す。



次に、陰イオン交換体を使って SO₄²⁻を取り除いた溶液中の OH⁻ を、HCl の標準液で滴定する。



3-3

導き出す式に K_d, S, K_c, [M⁺], [H⁺]が含まれるからこれらを含む式を問題から見つけると速い。つまり問題の (1)、(2)、(6) を使えばよいとまず予測する。後は、それを組み合わせて目的の式になるように展開していけばよい



(3-3-1)と(3-3-2)式を(3-3-3)式に代入すると以下の式が得られる。



3-4-1

問題の式 (8) を用いる

理論段数は溶出時間とピーク幅で決まるから溶出ピークそれぞれから理論段数を計算できる。この問題では平均値を求めよと聞いているわけだから 1 と 2 の

ピークそれぞれに関して理論段数を決めた後、その平均を出せばよいことになる。

理論段数

カラム中では試料成分とカラム中の固定相との相互作用（吸着、分配）により、各成分が選択的に遅延することにより検出器までの到達時間に差が現れて分離が達成される。理論段数はカラムの性能を表しこの値が大きいほど性能がよい。

$$N_1 = 16(t_1/\omega_1)^2 = 16(10/0.1)^2 = 1600$$

$$N_2 = 16(t_2/\omega_2)^2 = 16(14/1.5)^2 = 1394$$

$$N \text{ (平均)} = (N_1 + N_2)/2 = (1600+1394)/2 = 1497$$

3-4-2

問題の（9）式で求められる。

1 理論段数あたりのカラム長さを表す。（9）式から明らかなように理論段数で割ることから理論段高さが小さいものほど良いカラムということになる。

$$H = L/N = 30/1497 = 0.021\text{cm}$$

3-4-3

問題の（10）式を使う

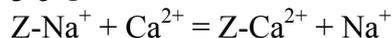
$R=1.5$ であれば、2つの物質は事実上完全に分離される。この場合の重なりは0.3%にすぎない。 $R=1$ であればたいの分析の目的には適当な分離であり、重なりは約2%となる。 R が1以下に減少すると重なりは徐々に増加し、 $R=0.75$ では重なり50%となる。

$$R = 2(t_2 - t_1)/(\omega_1 + \omega_2) = 2(14-10)/(1.0+1.5)=3.2$$

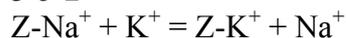
3-4-4

$$\alpha = (t_2 - t_0)/(t_1 - t_0) = (14-1)/(10-1)=1.44$$

3-5-1



3-5-2



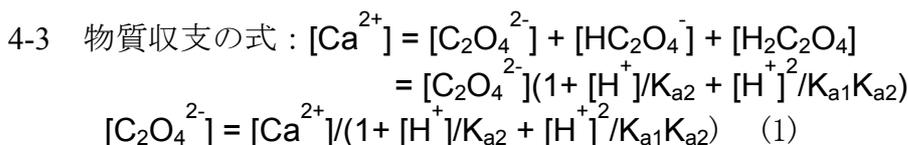
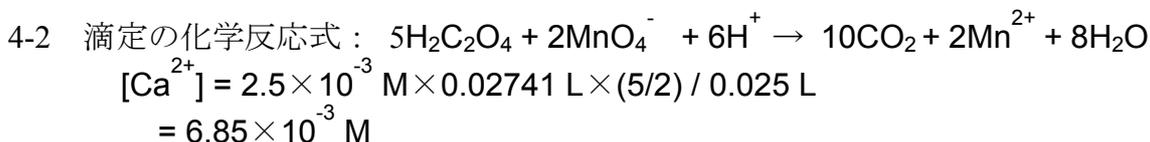
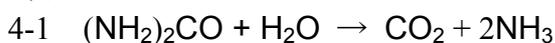
[注：本問題を解くにあたって直接の影響はないが、問題文中のスキームに関して、一言。

イオン交換樹脂のもととなるポリスチレンージビニルベンゼン共重合体（ス

キーム 1 および 2 の中央の化合物) は、けん濁重合 (水中に水に溶けないモノマーをけん濁させた状態でそのまま重合する方法) により合成される。この重合の開始剤としては、水には溶けずにモノマーに溶ける有機化合物、例えば過酸化ベンゾイル $\text{Ph}(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{Ph}$ が用いられる。スキームにある $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (硫酸の過酸化物の塩) は水溶性であり、イオン交換樹脂を作るための重合開始剤としては一般的とはいえない。]

問題 4

解答

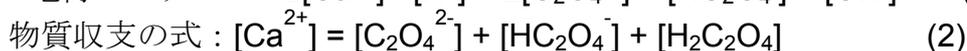
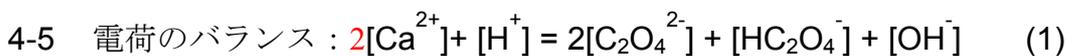
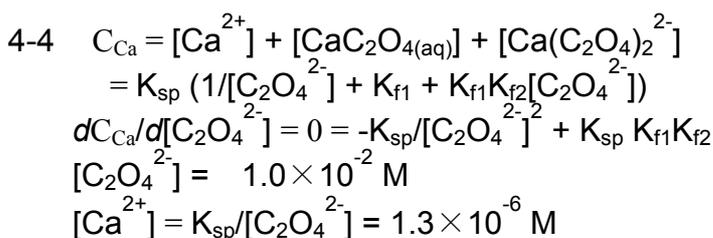


これを

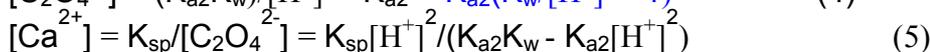
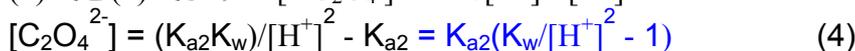
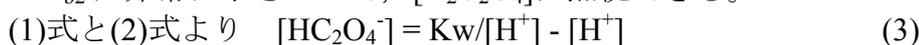
$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

に代入。

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.92 \times 10^{-4} \text{ M}$$



K_{b2} は非常に小さいので、 $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ は無視できる。



(3)~(5)式を(2)式に代入すると

$$K_{sp}[\text{H}^+]^5 + (K_{a2}^2 - K_{sp})[\text{H}^+]^4 - 2K_{a2}K_w[\text{H}^+]^3 - 2K_{a2}^2K_w[\text{H}^+]^2 + K_{a2}K_w^2[\text{H}^+] + K_{a2}^2K_w^2 = 0$$

これを $[\text{H}^+]$ について解くと、

$$[\text{H}^+] = 5.5 \times 10^{-8} \text{ M} \quad (\text{pH} = 7.26)$$

(訳者注) しかし、5次方程式を解くのは現実的ではない。途中で何らかの近似を用いて解くのが現実的である。以下、解説を参照。

(5)式の $[\text{H}^+]$ に代入すると、

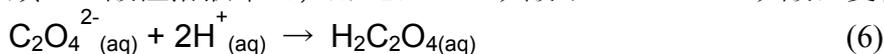
$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.04 \times 10^{-4} \text{ M}$$

解説

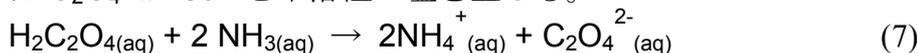
溶液中の Ca^{2+} を CaC_2O_4 として沈殿させて分離し、 KMnO_4 を用いる酸化還元

滴定で定量しようとしている。

手順1：酸性溶液中で、加えたシュウ酸イオンがシュウ酸に変化する。



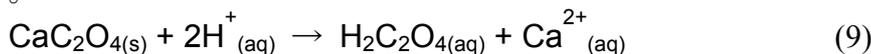
手順2：尿素は炭酸のアミドなので、酸性水溶液中で加熱すると徐々に加水分解して CO_2 と NH_3 を生じる（解答 4-1）。 NH_3 によって酸が徐々に中和され、生じた $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が Ca^{2+} と不溶性の塩を生じる。



ここでは、アンモニア水を加えて中和しても同じ現象が起こるように思える。しかし、アンモニア水を加えた際に局部的に pH が大きくなり、溶解度のそれほど大きくない $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が沈殿して混入してしまう。尿素を用いるこの操作では、溶液全体で均一にアンモニアが生成し、pH が徐々に大きくなるので、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ など他の不溶性の塩が混入することなく、純度のいい CaC_2O_4 の沈殿が生じる。定量分析で沈殿を利用する場合には、純度のいい沈殿を定量的に得ることが重要なので、この他にもさまざまな工夫を凝らした方法が用いられる。

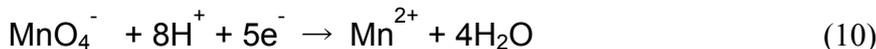
手順3：ろ別し、 CaC_2O_4 の沈殿を洗浄して不純物を除く。

手順4： CaC_2O_4 の沈殿は、酸を加えると(6)式により分解して $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ が遊離する。



また、十分に酸性にすることで KMnO_4 による酸化還元反応が円滑に進む。

問題 4-2：酸化還元反応の式（解答 4-2）は、次の半反応式を組み合わせて作る。



$$2 \times (10) + 5 \times (11)$$

試料中の Ca^{2+} の量はこの溶液中の $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ の量に等しいので、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ を KMnO_4 で滴定し、その量から決定すればいい（解答 4-2）。

一見するとうまくいきそうに見えるが、本当に問題はないだろうかというのが以下の設問である。

問題文にある各平衡定数の式は次の通り。



問題 4-3 : シュウ酸の解離に関連する各イオンの濃度は, (14) (15)式からわかるように, pHによって変化する。そのため, 単純に $[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}]$ と考えるわけにはいかない。

(12), (14), (15)式と物質収支の式

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

を考えて $[C_2O_4^{2-}]$ を知る必要がある。

(15)式より

$$[HC_2O_4^-] = [C_2O_4^{2-}][H^+]/K_{a2} \quad (17)$$

(14)式より

$$[H_2C_2O_4] = [HC_2O_4^-][H^+]/K_{a1}$$

右辺に(17)式を代入して

$$[H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}][H^+]^2/K_{a1}K_{a2} \quad (18)$$

(17), (18)式を物質収支の式に代入して変形すると, (1)式が得られる。(1)式を(12)式に代入して $[Ca^{2+}]$ について解くと

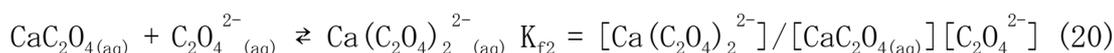
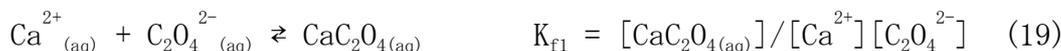
$$K_{sp} = [Ca^{2+}]^2 / (1 + [H^+]/K_{a2} + [H^+]^2/K_{a1}K_{a2})$$

$$[Ca^{2+}] = \{K_{sp} (1 + [H^+]/K_{a2} + [H^+]^2/K_{a1}K_{a2})\}^{1/2}$$

問題 4-4 : 溶液中に存在する Ca(II)は Ca^{2+} , $CaC_2O_4(aq)$, $Ca(C_2O_4)_2(aq)$ であり, 各化学種の濃度の間には物質収支の式

$$C_{Ca} = [Ca^{2+}] + [CaC_2O_4(aq)] + [Ca(C_2O_4)_2(aq)]$$

と次の2つの式が成立している。



(19)式より

$$[CaC_2O_4(aq)] = K_{f1}[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] \quad (21)$$

(20)式より

$$[Ca(C_2O_4)_2(aq)] = K_{f2}[CaC_2O_4(aq)][C_2O_4^{2-}]$$

$$= K_{f1}K_{f2}[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]^2 \quad (22)$$

(21), (22)式を物質収支の式に代入すると,

$$C_{Ca} = [Ca^{2+}](1 + K_{f1}[C_2O_4^{2-}] + K_{f1}K_{f2}[C_2O_4^{2-}]^2)$$

これに, (12)式を変形して得られる

$$[Ca^{2+}] = K_{sp}/[C_2O_4^{2-}] \quad (23)$$

を代入すると

$$C_{Ca} = K_{sp} (1/[C_2O_4^{2-}] + K_{f1} + K_{f1}K_{f2}[C_2O_4^{2-}])$$

溶液中の C_{Ca} が最少になるとき $dC_{Ca}/d[C_2O_4^{2-}] = 0$

このときの $[C_2O_4^{2-}]$ は,

$$-K_{sp}/[C_2O_4^{2-}]^2 + K_{sp} K_{f1}K_{f2} = 0 \text{ より}$$

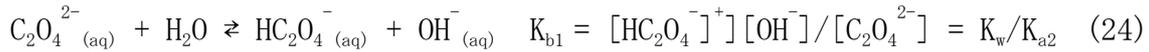
$$[C_2O_4^{2-}]^2 = 1/K_{f1}K_{f2}$$

$$[C_2O_4^{2-}] = (1/K_{f1}K_{f2})^{1/2}$$

数値を代入して得られた回答を(23)式に代入すれば $[Ca^{2+}]$ がわかる。

溶液中のCa(II)が最少になるときの $[C_2O_4^{2-}]$ は K_{f1} と K_{f2} だけで決まることがわかる。

問題 4-5：考慮する必要がある反応は(12)，(16)式の他に，



である。

溶液中の電荷の総和は0であるという「電荷のバランス」((1)式)が成り立っている。 CaC_2O_4 が水に溶けると， $C_2O_4^{2-}$ はの一部は $HC_2O_4^-$ および $H_2C_2O_4$ として存在する(2)式)。

(24)式と(16)式より

$$[C_2O_4^{2-}] = [HC_2O_4^-][OH^-]/(K_w/K_{a2}) = K_{a2}[HC_2O_4^-]/[H^+]$$

これに(3)式を代入すると(4)式が得られる。

(4)式を(23)式に代入すると(5)式が得られる。

これらの式を(2)の物質収支の式に代入すると

$$K_{sp}[H^+]^2/(K_{a2}(K_w - [H^+]^2)) = K_w/[H^+] - [H^+] + (K_{a2}K_w)/[H^+]^2 - K_{a2}$$

$$= (1/[H^+])(K_w - [H^+]^2) + (K_{a2}/[H^+]^2)(K_w - [H^+]^2)$$

$$= (1/[H^+])(1 + K_{a2}/[H^+])(K_w - [H^+]^2)$$

$$K_{sp}[H^+]^3 = K_{a2}(K_{a2}/[H^+] + 1)(K_w - [H^+]^2)^2$$

$$K_{sp}[H^+]^4 = K_{a2}^2(1 + [H^+]/K_{a2})(K_w - [H^+]^2)^2 \quad (26)$$

(i) ここで，は強塩基と弱酸の塩であることから，

$$[H^+] < 1 \times 10^{-7} \ll K_{a2} = 5.42 \times 10^{-5}$$

と仮定すると，(26)式で $1 + [H^+]/K_{a2} \doteq 1$ と置ける

したがって， $K_w > [H^+]^2$ より

$$K_{sp}^{1/2}[H^+]^2 = K_{a2}(K_w - [H^+]^2)$$

$$(1 + K_{sp}^{1/2}/K_{a2})[H^+]^2 = K_w$$

すなわち

$$[H^+] = (K_w/(1 + K_{sp}^{1/2}/K_{a2}))^{1/2} \quad (27)$$

$$= 5.68 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad (\text{pH} = 7.25)$$

このとき，

$$[Ca^{2+}] = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

(ii) なお，(26)式で，(i)に加えて $K_w \gg [H^+]^2$ と仮定してしまうと

$$K_{sp}^{1/2}[H^+]^2 = K_{a2}K_w$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_w K_{a2} / K_{sp}^{1/2}$$

すなわち

$$[\text{H}^+] = (K_w K_{a2} / K_{sp}^{1/2})^{1/2} \quad (28)$$

$$= 4.75 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \quad (\text{pH} = 7.32)$$

しかし $[\text{H}^+]^2 = 0.23 \times 10^{-14}$ となり, $K_w \gg [\text{H}^+]^2$ は成り立たない。
仮定が大胆すぎたことがわかる。

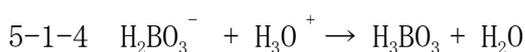
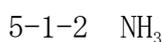
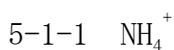
また, このとき

$$[\text{Ca}^{2+}] = 6.99 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

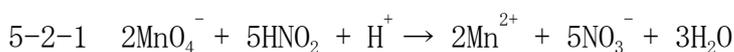
となり, 相当に誤差が生じる。

問題 5

解答



5-1-5 メチルオレンジ。中和点では、溶液はホウ酸とアンモニウムイオンを含んでいる。したがって、酸性領域に変色域のある指示薬が必要である。

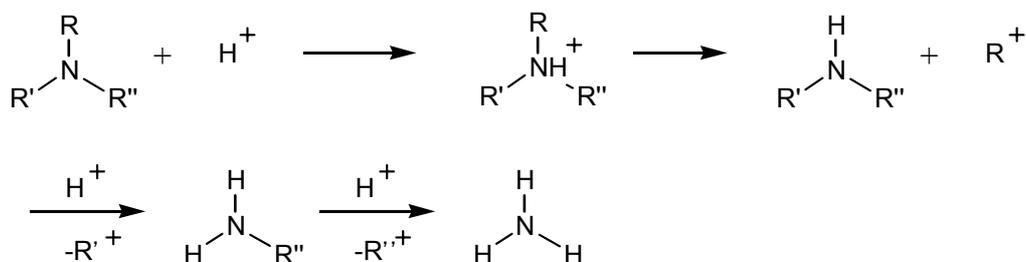


5-2-3 $A = [5(B \times C) - 2(D \times E)] \times 7/F$

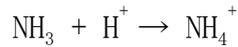
解説

試料水中の窒素分は、その成分ごとに異なる方法で分析される。アンモニアやアンモニウムイオンは、NaOH を加えて穏やかに加熱するだけで気体となって試料中から出ていくのでこれを捕集して滴定する。揮発性の低分子有機アミンも一緒に捕集されるが、窒素分の定量ということであれば問題はない。亜硝酸イオンや硝酸イオンは、5-2 に記した方法で定量する。不揮発性の有機窒素分はこれらの方法では定量できない。そこで、これを分解し、アンモニアとして分離して定量する方法の一つが、マイクロケルダール法である。

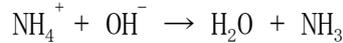
マイクロケルダール法の分解反応は単純ではないが、第三級アミンを例に挙げると、典型的には次のスキームのように進行する一種の脱離あるいは加水分解反応であると考えることができる。



5-1-1 生じた NH_3 は、酸性溶液中で速やかに中和され、 NH_4^+ になる。



5-1-2 生じた NH_4^+ は、過剰の NaOH を加えると NH_3 になり、気体となる。

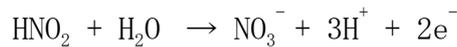


5-1-3 気体の NH_3 を過剰のホウ酸水溶液で中和、吸収する。

5-1-4 生じた H_2BO_3^- を 0.02 N (0.01 M) H_2SO_4 で滴定する。滴定値から中和に要したホウ酸の量、すなわち発生した NH_3 の量がわかる。

5-1-5 解答の通り。弱塩基である H_2BO_3^- を強酸で滴定するので、フェノールフタレインの変色域 (pH9 以上) を過ぎてても中和点には達しない。

5-2-1 亜硝酸から硝酸イオンへの酸化の半反応式は次の通り。



これと、問題 4-2 の解説にある MnO_4^- の半反応式とを組み合わせると、解答の式が得られる。

5-2-2 問題 4-2 に同じ。

5-2-3 手順が多岐にわたるので複雑なようだが、難しいわけではない。

NaNO_2 溶液のモル濃度を c_0 とすると、

$$A = 14 c_0 \quad (1)$$

これに加えた KMnO_4 標準溶液 (モル濃度 : C) の体積を V_1 mL, そのうち F mL の NaNO_2 溶液を酸化するために消費された分を v_1 mL とすると

$$2 c_0 F = 5Cv_1 \quad (2)$$

残った KMnO_4 溶液に $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 標準溶液 (モル濃度 : E) を加えたとき、消費される $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液の体積を v_2 mL とすると

$$5C(V_1 - v_1) = 2Ev_2 \quad (3)$$

残った $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液を KMnO_4 標準溶液で滴定するとき、滴定値を V_2 とすると

$$2E(D - v_2) = 5CV_2 \quad (4)$$

これらの式から c_0 , v_1 , v_2 を消去すればいい。

(3)(4)式より

$$2ED - 5C(V_1 - v_1) = 5CV_2$$

$$5Cv_1 = 5C(V_1 + V_2) - 2ED$$

$V_1 + V_2 = B$ として、これに(2)式を代入すると

$$2 c_0 F = 5CB - 2ED$$

$$c_0 = (5CB - 2ED)/2F$$

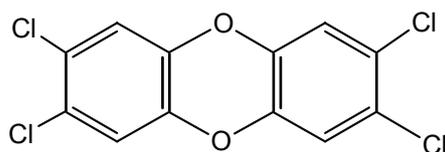
これを(1)式に代入して

$$\begin{aligned} A &= 14(5CB - 2ED)/2F \\ &= 7(5CB - 2ED)/F \end{aligned}$$

亜硝酸イオン NO_2^- は、問題文で触れているように、比色法によって定量できる。
硝酸イオン NO_3^- は、還元剤を用いて亜硝酸イオン NO_2^- に変え、比色法で $[\text{NO}_3^-] + [\text{NO}_2^-]$ として定量し、得た値から別途に定量した $[\text{NO}_2^-]$ の値を引くことにより間接的に定量することができる。

問題6 解答と解説

2,3,7,8-テトラクロロジオキシン (2,3,7,8-TCDD) は数あるダイオキシン類の中で、最も毒性が強いものといわれており、その分析法の研究が進められている。最も一般的な分析法は、ここに示されたガスクロマトグラフ/質量分析法 (GC/MS) である (質量分析法の説明は問題27の解説を参照)。



2,3,7,8-TCDD

6-1.

2,3,7,8-TCDD の組成式は、 $C_{12}H_4O_2Cl_4$ である。問題文中にあるように、質量分析法では分子量の位置ではなく、分子を構成する個々の同位体の質量数の和の位置にピークが現れる。このため、この化合物は、最も軽い安定同位体のみからなるもの ($^{12}C_{12} \ ^1H_4 \ ^{16}O_2 \ ^{35}Cl_4$) から、最も重い安定同位体からなるもの ($^{13}C_{12} \ ^2H_4 \ ^{18}O_2 \ ^{37}Cl_4$) まで、多数のピークが現れる。ただ、これらの元素の重い同位体は割合が低いため、重い同位体を多数含むものは観察できないことが多い。また、酸素、水素の重い同位体の割合は極めて低いので、本問では無視することにする。

さて、問題の定義から、Mに相当するのは、 $^{12}C_{12} \ ^1H_4 \ ^{16}O_2 \ ^{35}Cl_4$ である。 ^{12}C の割合は98.9%であるので、12の炭素がすべて ^{12}C となる割合は 0.989^{12} となる。同様に、4つの塩素がすべて ^{35}Cl となる割合は、 0.7577^4 となるので、Mの全体に対する割合は、

$$0.989^{12} \times 0.7577^4 = 0.2886$$

すなわち28.9%となる。

次にM+2の割合を求める。M+2には、

(1) Mの1個の ^{35}Cl が ^{37}Cl に置き換わったものと、

(2) Mの2個の ^{12}C が ^{13}C に置き換わったもの

の2種類が考えられる。

(1) は塩素に関しては $(0.7577 + 0.2423)^4$ を展開した時の第2項、すなわち $4 \times 0.7577^3 \times 0.2423$ という割合になり、炭素はすべて ^{12}C なので、

$$4 \times 0.7577^3 \times 0.2423 \times 0.989^{12} = 0.3692$$

次に、(2) では塩素はすべて ^{35}Cl で、炭素が2個の ^{13}C をもつ割合は $(0.989 + 0.011)^{12}$ の第3項、 ${}_{12}C_2 \times 0.989^{10} \times 0.011^2$ となるので (${}_{12}C_2$ は12個のものから2個を選び出す場合の数で $12!/10!2!$)、

$$0.7577^4 \times (12!/10!2!) \times 0.989^{10} \times 0.011^2 = 0.0024$$

よって、M+2に対するMの比は

$$0.2886 / (0.3692 + 0.0024) = \underline{0.777}$$

ということになる。

なお、炭素の安定同位体の寄与は小さいので、これを無視した場合は、M が $0.7577^4 = 0.3296$ 、M+2 が $4 \times 0.7577^3 \times 0.2433 = 0.4233$ となる。したがって、両者の比は

$$0.3296 / 0.4233 = 0.779$$

となり、結果にあまり大きな違いは生まれない。

6-2.

臭化 n-ブチルは、 C_4H_9Br で、質量数 136 のところには、分子イオンピーク M^+ :

$^{12}C_4^{1}H_9^{79}Br^+$ というイオンが現れる。これが目的とするイオンに重なってしまう。この分子には、2マス上の M+2 に同位体ピークが現れる。炭素・水素の同位体を考えない場合は、これら 2つのイオンの相対強度は、それぞれ、

$$M (136) = 0.507$$

$$M+2 (138) = 0.493$$

であるので、m/z - 138 のピーク強度から臭化 n-ブチル由来の m/z = 136 のピーク強度を求めると、

$$0.507/0.493 \times (\text{m/z 138 のピーク強度}) = 1.03 \times (\text{m/z 138 のピーク強度})$$

これをもともとの m/z=136 のピーク強度から引いてやればよいから、

$$(\text{m/z 136 のピーク強度}) - 1.03 \times (\text{m/z 138 のピーク強度})$$

となる。

炭素の安定同位体を考えるときは M+2 に ^{13}C が 2つ入った場合も考慮するため、

$$M (136) = 0.493 \times 0.989^4 = 0.472$$

$$M+2 (138) = 0.507 \times 0.989^4 + 0.493 \times {}_4C_2 \times 0.989^2 \times 0.011^2 \\ = 0.485 + 0.0004 = 0.485$$

$$M/M+2 = 1.03$$

答えは、

$$\underline{(\text{m/z 136 のピーク強度}) - 1.03 \times (\text{m/z 138 のピーク強度})}$$

となる。