

## 問題 10. 山田式万能指示薬

この問いでは光学セルの光路長は 1.0 cm として計算せよ。光学セルや溶媒による吸光は無視できるものとする。

1. ブロモチモールブルー (BTB) の酸解離定数は  $10^{-7.10}$  である。pH = 2.00, 12.00 における  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  BTB 水溶液の吸光度を測定した結果を表 1 に示す。

表 1.  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$  BTB 水溶液の吸光度

波長	420 nm	501 nm	520 nm
pH = 2.00	1.74	0.70	0.36
pH = 12.00	0.60	0.70	1.06

- 1-1. 波長 420 nm, 501 nm, 520 nm における BTB のプロトン化体、脱プロトン化体のモル吸光係数を計算せよ。
- 1-2. ある pH の値において、少量の BTB を含む水溶液の 420 nm, 520 nm における吸光度は、それぞれ 1.13, 0.52 であった。この水溶液の pH を計算せよ。
- 1-3. 問 1-2 で用いた水溶液を pH = 1 の塩酸で 5 倍に希釈した。希釈後の溶液の 501 nm における吸光度を計算せよ。
- 1-4. 問 1-2 で用いた水溶液を pH = 12 の水酸化ナトリウム水溶液で 5 倍に希釈した。希釈後の溶液の 501 nm における吸光度を計算せよ。

溶液の pH を調べるには、目的の pH の範囲で明確な色の変化を示す指示薬を用いるべきである。このために使いやすいものとして万能指示薬が開発されてきた。万能指示薬は、幅広い pH の範囲で色の変化が見られるように調製された数種類の指示薬の混合物である。代表的な万能指示薬として、1933 年に日本の研究者の山田忍により開発された山田式万能指示薬について考えよう。

表 2 から表 5 ではそれぞれ、山田式万能指示薬の成分、様々な pH における色、各指示薬のモル吸光係数、各指示薬の酸解離定数がまとめられている。

表 2. 山田式万能指示薬の成分 (エタノール 100 mL 中)

指示薬	分子量	質量 (mg)
チモールブルー (TB)	466.6	5.00
メチルレッド(MR)	269.3	12.5
ブロモチモールブルー (BTB)	624.4	50.0
フェノールフタレイン (PP)	318.3	100.0

表 3. 山田式万能指示薬の色の pH 依存性

pH	-3	3-6	6-8	8-11	11-
Color	Red	Yellow	Green	Blue	Purple
色	赤	黄	緑	青	紫

表 4. 各指示薬のモル吸光係数 (単位 :  $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ )

波長 (nm)	400	450	500	550	600	650
TB, $\text{H}_2\text{A}$	5500	2500	6000	18000	1500	0
TB, $\text{HA}^-$	6000	7000	3000	500	0	0
TB, $\text{A}^{2-}$	3500	1500	3500	10000	17500	2500
MR, $\text{HA}^-$	1000	10000	35000	35000	1500	0
MR, $\text{A}^{2-}$	15500	16000	4000	500	0	0
BTB, $\text{HA}^-$	7500	9000	3500	500	0	0
BTB, $\text{A}^{2-}$	5000	1000	3500	10000	20000	10000
PP, $\text{HA}^-$	0	0	0	0	0	0
PP, $\text{A}^{2-}$	1000	1000	6000	21000	1000	0

表 5. 各指示薬の酸解離定数 (本問ではこれら以外の酸解離は無視してよい)

指示薬	TB	MR	BTB	PP
$\text{p}K_a$	$\text{p}K_{a1} = 1.7, \text{p}K_{a2} = 8.9$	5.1	7.1	9.7

2. 山田式万能指示薬 (1.0 mL) を様々な pH の水溶液 (29.0 mL) に溶解させ、これらの溶液の吸光度を測定した。測定した吸光度と溶液の色は表 6 にまとめられている。山田式万能指示薬を加えた後の溶液 (1), (2), (3) の pH を小数点以下 1 位まで計算せよ。なお、各 pH の条件において、4 種類の指示薬のうちのみが解離度に劇的な変化を示し、溶液全体の pH の値を僅かに変化させる。

表 6. 吸光度の測定値と溶液の色

	色	波長 (nm)					
		400	450	500	550	600	650
pH = 1.0	赤	0.236	0.407	0.655	0.609	0.028	0.000
(1)	黄	0.323	0.455	0.460	0.352	0.018	0.002
(2)	緑	0.435	0.440	0.176	0.121	0.179	0.089
(3)	青	0.466	0.360	0.645	1.979	0.673	0.275
pH = 12.0	紫	0.490	0.384	0.793	2.498	0.701	0.276