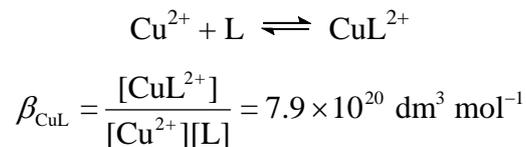


[分析化学 I (基礎)] (全 3 題)

[問題 1]

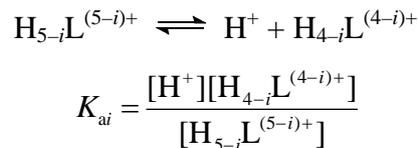
キレート滴定に関する以下の文を読み問 A~C に答えよ。

トリエチレンテトラミン($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 以下 L とする)は, Cu^{2+} に対して高い選択性をもつキレート滴定試薬である. L と Cu^{2+} とのキレート生成反応式及び安定度定数を以下に示す.



一分子の L は Cu^{2+} に対して最大で 座配位子として配位する. この場合, CuL^{2+} 錯体は つの 員キレート環からなる構造をとる.

L に H^+ が付加した化学種 $\text{H}_{5-i}\text{L}^{(5-i)+}$ ($i = 1, 2, 3, 4$) は, 以下のように酸解離する.



ただし, $K_{a1} = 1.7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $K_{a2} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, $K_{a3} = 5.9 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$, $K_{a4} = 1.4 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ である.

問 A 文中の ~ にあてはまる適切な数を記せ.

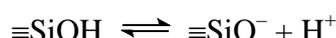
問 B pH = 5.00 において, $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ Cu^{2+} 溶液の $5.0 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$ を $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ トリエチレンテトラミン溶液で滴定する. 当量点において錯生成していない Cu^{2+} の濃度を計算せよ.

問 C キレート滴定における金属指示薬が満たすべき条件を三つ記せ.

[問題 2]

pH 測定に関する以下の説明を読んで、問 A~D に答えよ。

図に示すような複合 pH 電極を備えた pH 計が広く用いられている。ガラス膜表面のシラノール性水酸基 ($\equiv\text{SiOH}$) は、溶液中で次式のように酸解離する。



ガラス膜両側の水素イオンの活量が異なると、この解離反応の差に基づくガラス膜電位 (E) が生じる。外部参照電極を基準としてこの電位を測定する。25 °C において、 E (単位 V) と pH の関係は次式で表される。

$$E = k - 0.059 \text{ pH} \quad (1)$$

ここに k は電極や溶液に依存する定数である。pH を測定するには、あらかじめ pH 標準溶液を用いて k を決定しておく必要がある (較正)。

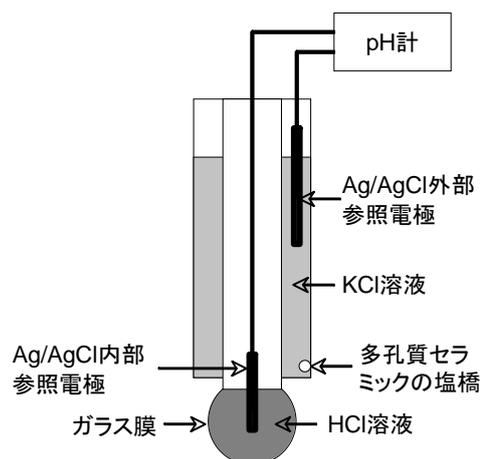


図 複合 pH 電極

問 A pH を測定するとき、図の複合 pH 電極をどの位置まで試料溶液に浸さなければならないか。また、その理由を述べよ。

問 B 参照電極として銀-塩化銀電極がよく用いられる。この電極電位を決定する酸化還元反応の式を記せ。

問 C 酸性溶液の pH を測定する場合、pH 標準溶液として $0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ フタル酸水素カリウム $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOK})(\text{COOH})$ 溶液がよく用いられる。この溶液の pH を求めよ。フタル酸の酸解離定数は $K_{a1} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $K_{a2} = 3.9 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ とする。

問 D 高濃度の NaOH を含む溶液では、(1)式の直線性が失われ、いわゆるアルカリ誤差が生じる。その原因を説明せよ。

[問題 3]

機器分析とそれに関連する問 A~E の中から二つを選び、各々100 字程度で記せ。

- 問 A 吸光光度分析法において、金属錯体の電荷移動スペクトルを利用して、微量金属イオンの定量分析を行うことができる。電荷移動スペクトルを利用することの分析化学的利点を述べよ。
- 問 B 原子スペクトル分析法により微量金属イオンを精度よく測定するために、試料の前処理（目的元素の分離、濃縮）が必要な場合がある。この前処理法を一つあげ、原理と特徴を述べよ。
- 問 C 原子スペクトル分析法において、目的成分の定量に用いる標準添加法について説明せよ。
- 問 D 高速液体クロマトグラフィーにおいてアルミナを固定相、ヘキサンを移動相として芳香族炭化水素類を分離することができる。どのような相互作用に基づいて試料成分を分離しているか説明せよ。
- 問 E ガスクロマトグラフィーの検出器として利用される熱伝導度検出器について、原理と特徴を述べよ。