

[分析化学 I(基礎)](全 3 題)

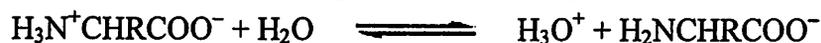
[問題1] 次の文を読み, 問 A-E に答えよ.

置換基 R をもつアミノ酸の塩酸塩 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CHRCOOH}\cdot\text{Cl}$ 0.6705 g を純水 80.00 mL に溶解し, 0.1000 mol/L NaOH 標準液で滴定した. その滴定曲線 (titration curve) を図 1 に示す.

アミノ酸の酸解離定数 (acid dissociation constant) を以下のように定義する.



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{N}^+\text{CHRCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CHRCOOH}]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{NCHRCOO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CHRCOO}^-]}$$

問 A 第 1 当量点 (1st equivalence point) における NaOH 標準液の滴下量は, 40.00 mL であった. この終点を決定するためにもっとも適当な指示薬 (indicator) を以下から一つ選べ.

ブロモフェノールブルー $\text{p}K_a = 4.1$

メチルレッド $\text{p}K_a = 5.0$

フェノールレッド $\text{p}K_a = 8.0$

問 B 第 1 当量点の pH を与える近似式を導け. K_{a1} と K_{a2} を用いてよい. ただし, アミノ酸の全濃度を C , 水の自己プロトシス定数 (autoprotolysis constant of water) を K_w とし

$$K_w \ll K_{a2}C \quad \text{かつ} \quad K_{a1} \ll C$$

であると仮定する.

問 C 第 2 当量点における NaOH 標準液の滴下量はいくらか.

問 D 滴定曲線から, このアミノ酸の $\text{p}K_{a1}$ と $\text{p}K_{a2}$ を読みとれ. 小数点以下 1 桁まで答えること.

問 E このアミノ酸塩酸塩 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CHRCOOH}\cdot\text{Cl}$ の分子量 (molecular weight) を求めよ.

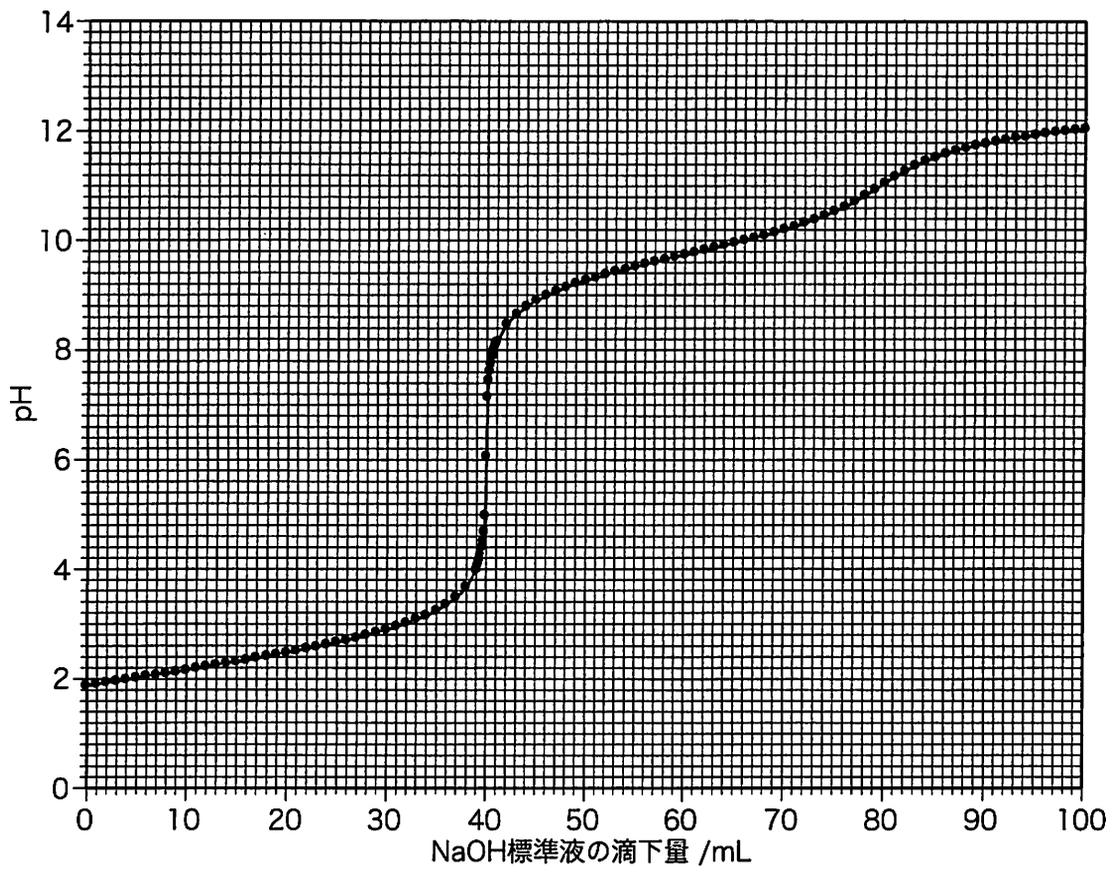


図 1 滴定曲線

[問題 2] 金属イオン M と配位子 (ligand) L の 1 : n 錯体 (complex) ML_n (n は正の整数) に関する問 A, B に答えよ。

問 A 錯体 ML_n の吸光度 (absorbance) 測定により, n を簡単に決定する方法がある。M と L をそれらの濃度の和 c を一定に保ったまま様々な割合で混合し, 錯体 ML_n を生成させ, 光路 1 cm のセルを用いて波長 λ における ML_n の吸光度 y を測定する。 ML_n のみがこの波長の光を吸収すると仮定し, M, L の初濃度をそれぞれ a, b ($\mu\text{mol dm}^{-3}$) とおけば, モル吸光係数 ϵ (molar extinction coefficient, $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) を用いて,

$$b < na \text{ のとき } y = \epsilon b/n$$

$$b > na \text{ のとき } y = \boxed{\text{ア}}$$

と表せる。 $b = na$ のとき, y は最大値をとる。

表 1 は, M と L を混合し, 波長 λ における吸光度を測定した結果である。

- (1) $\boxed{\text{ア}}$ にあてはまる文字式を ϵ, b 及び c を用いて表せ。
- (2) 表 1 より, ML_n 錯体の n を求めよ。
- (3) 表 1 より, ML_n 錯体のモル吸光係数 ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) を求めよ。

表 1 波長 λ における吸光度の測定値と M, L の初濃度

吸光度	0.00	0.21	0.53	0.70	0.63	0.53	0.32	0.00
M濃度 / $\mu\text{mol dm}^{-3}$	0.0	3.0	7.5	10.0	12.0	15.0	21.0	30.0
L濃度 / $\mu\text{mol dm}^{-3}$	30.0	27.0	22.5	20.0	18.0	15.0	9.0	0.0

問 B 以下の(1)～(3)のそれぞれにおいて, 例にならって, 錯体 ML_n の全安定度定数の大きい順に並べ, その理由を簡単に記せ。ただし, ox はシュウ酸イオン (COO^-)₂ を表す。

例: (ア) > (イ) > (ウ)

- (1) (ア) $\text{Be}(\text{ox})$ (イ) $\text{Ca}(\text{ox})$ (ウ) $\text{Ba}(\text{ox})$
- (2) (ア) $[\text{AgCl}_2]^-$ (イ) $[\text{AgBr}_2]^-$ (ウ) $[\text{AgI}_2]^-$
- (3) (ア) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (イ) $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]^{2+}$

[問題 3] 機器分析に関連する問 A～D の中から二つを選び解答せよ。各々、日本語で答える場合は 100 字程度、英語で答える場合は 50 words 程度で記すこと。

- 問 A 液体クロマトグラフィー (liquid chromatography) におけるサイズ排除クロマトグラフィー (size exclusion chromatography) の原理と特徴を記せ。
- 問 B 昇温クロマトグラフィー (temperature programmed chromatography) はガスクロマトグラフィーにおける手法の一つである。この手法はどのような試料に対して適用され、どのような利点があるかを簡潔に記せ。
- 問 C 原子吸光分析法 (atomic absorption spectrometry) において、化学炎を利用するフレイム (flame) 法の代わりに使われるフレイムレス (flameless) 法の原理と特徴を記せ。
- 問 D イオン選択性電極 (ion selective electrode) に用いられるニュートラルキャリア膜電極 (neutral carrier membrane electrode) には、どのような試薬が使われ、どのような利点があるかを簡潔に記せ。