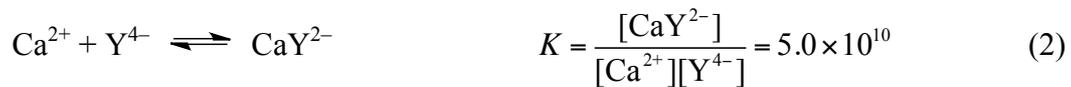
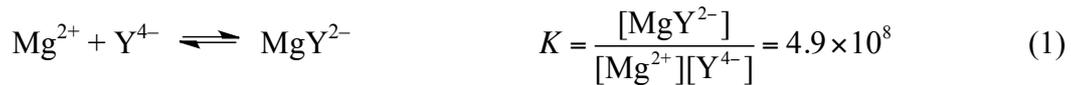


[基礎科目 (分析化学)]

[問題] 以下の問 A および B に答えよ.

問 A キレート滴定に関する次の文章を読み, (a)~(e) に答えよ.

Mg^{2+} または Ca^{2+} とエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) との錯生成反応は, それぞれ式 (1), (2) で表される.



Y^{4-} は酸解離した EDTA である. $[\text{X}]$ は化学種 X のモル濃度 ($\text{M} = \text{mol/L}$) を表す. 錯生成していない EDTA の全濃度を C とすると, Y^{4-} の分率 α_4 は式 (3) で定義される.

$$\alpha_4 = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C} \quad (3)$$

$C = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ であるとするれば, 各 pH における $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{MgY}^{2-}]$ 比および $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CaY}^{2-}]$ 比は, 表 1 のように求められる.

表 1 各 pH における平衡濃度比

pH	8	10	12
α_4	5.4×10^{-3}	3.5×10^{-1}	9.8×10^{-1}
$[\text{Mg}^{2+}]/[\text{MgY}^{2-}]$	ア	イ	ウ
$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{CaY}^{2-}]$	1.9×10^{-3}	2.8×10^{-5}	1.0×10^{-5}

また, 水酸化マグネシウムと水酸化カルシウムの溶解度積は, それぞれ式 (4), (5) で表される.



以上に基づいて、試料水中の Mg^{2+} と Ca^{2+} を定量する方法を以下のように定めた。

操作 1: 試料水 100.0 mL を三角フラスコにとり、緩衝液を加えて pH を に調節し、EBT 指示薬を加えたのち、0.01 M EDTA 標準液で滴定する。

操作 2: 試料水 100.0 mL を三角フラスコにとり、pH を に調節してしばらく放置する。次に NN 指示薬を加えたのち、0.01 M EDTA 標準液で滴定する。

- (a) 表 1 の空欄 ~ に当てはまる数値を求めよ。
- (b) 操作 1 は Mg^{2+} と Ca^{2+} の濃度の和を定量する。空欄 に適した pH は 8, 10, 12 のいずれか答えよ。
- (c) 操作 2 は Ca^{2+} の濃度のみを定量する。空欄 に適した pH は 8, 10, 12 のいずれか答えよ。また、この条件で Ca^{2+} のみを定量できる理由を定量的に述べよ。
- (d) 操作 2 の終点は、溶液が赤色から青色に変わるところである。これはどのような反応か説明せよ。
- (e) 終点における 0.01 M EDTA 標準液の滴下量は、操作 1 では 24.37 mL, 操作 2 では 16.55 mL であった。試料水中の Mg^{2+} と Ca^{2+} の濃度を求めよ。ただし、EDTA 標準液のファクターは、 $f = 0.9978$ とする。

問 B 以下はフーリエ変換赤外分光器に関する文章である. 空欄 ~ に入る適切な語句または数値を答えよ.

赤外スペクトルの測定には, フーリエ変換 (FT) 赤外分光器が用いられる. FT 方式は, 図 1 に示すマイケルソン型干渉計で赤外光を変調した後, 演算装置により復調する過程を含む. 赤外光源から出る光は帯域幅が 光とみなせるので, 干渉計を通ると干渉図形 (インターフェログラム) の中心部だけに強いピークが現れ, その横軸の が正確に決まる. 一方, 赤外光と並行して赤色の 光も干渉計に導入する. 光は単色光とみなせるので, 干渉計から出た変調光はコサイン波となり, この波形を横軸の正確な目盛として使える. こうして吸収ピークの波数位置の正確さと精度はともに非常に高くなり, 標準物質による をする必要がない.

いま, 干渉計から出る変調赤外光の周波数を f とする. 移動鏡の移動速度 v_m , 入力赤外光の波数 $\kappa = 1/\lambda$ を用いると (λ は波長), 変調周波数は $f = 2\kappa v_m$ と書ける. いま, $\kappa = 1500 \text{ cm}^{-1}$ の赤外光を $v_m = 0.15 \text{ cm sec}^{-1}$ の干渉計に通すと, $f =$ Hz となる. 光速を $c = 3.0 \times 10^{10} \text{ cm sec}^{-1}$ とすると, 1500 cm^{-1} は Hz に相当するので, 変調周波数は入力赤外光の周波数に比べて大幅に低くなっている. それにより焦電型検出器を利用できる. $\lambda = 300 \text{ nm}$ の紫外光を同様の干渉計に入れると $f =$ Hz となり, この周波数を一般の焦電型検出器で測定するのは難しい.

移動鏡の移動距離は有限であるため, 干渉図形に 関数を乗じてから, 逆フーリエ変換を行う. これが原因で FT 型は, 回折格子を用いた 型に比べて濃度に対する 性が悪く, 吸光度が 0.5 を超えるピークを扱う場合は注意を要する.

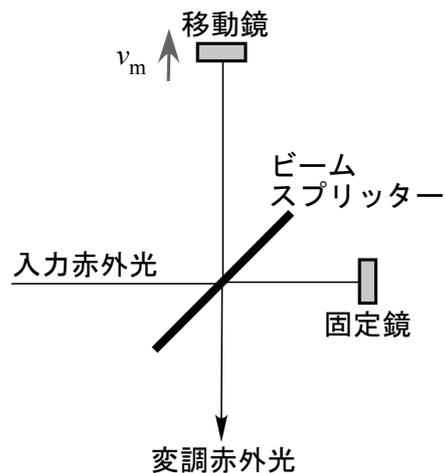


図 1 マイケルソン型干渉計の概念図