

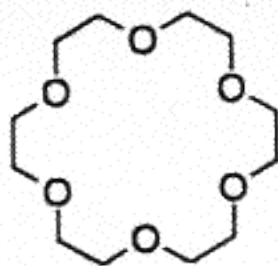
## [分析化学 II] (全 1 題)

## [問題 1]

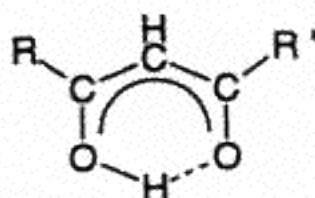
分離に関する次の問に答えよ。

問 1 大環状化合物 18-クラウン-6 (I) と開環の  $\beta$ -ジケトン (II) はともに酸素を配位原子とする配位子である。

- (a) 配位子 I と II とは第 2 族イオン  $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$  に対する錯生成能 (イオン識別能) がどのように異なるかを考え、その理由を述べよ。
- (b) 配位子 I を用いて第 2 族イオンをイオン対抽出するとき、(i) 対陰イオン、(ii) 有機溶媒をどのように選ばよいかを考え、その理由を述べよ。



I



II

問 2 白金作用極、白金対極を用いた電解による金属の電解析出分離について、次の (a)、(b)、(c) に答えよ。(電解温度は  $25^{\circ}C$ 、イオンの活量係数は 1 とし、金属イオンと  $SO_4^{2-}$  や  $HSO_4^-$  との錯生成および活性化過電圧は無視する。ファラデー定数は  $9.65 \cdot 10^4 C mol^{-1}$ 、気体定数は  $8.31 J K^{-1} mol^{-1}$  とする。)

- (a)  $0.1 M CuSO_4$  を含む  $0.5 M H_2SO_4$  水溶液中の  $Cu^{2+}$  を定電流電解によって定量的 ( $10^{-6} M$  になるまで) に電解捕集したい。電解終了時の浴電圧 (作用極-対極間電圧) は何 V になるか。ここで、液抵抗は無視でき、対極の電位は電解中  $+2.08 V$  対 NHE に保たれているとする。なお、 $Cu^{2+}/Cu^0$  の標準酸化還元電位 (析出電位;  $E_{Cu^0}^0$ ) は  $+0.34 V$  対 NHE である。
- (b) (a) の試料液中に  $10^{-3} M$  の  $Ag^+$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Sn^{2+}$  が共存していたとして、これらは定量的 ( $10^{-6} M$  になるまで) に共析出するか否か、理由を付けて答えよ。ただし、 $Ag^+$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Sn^{2+}$  の析出電位 ( $E^0$ ) は次のとおりである。  
 $E_{Ag^0}^0 = +0.80$ 、 $E_{Bi^0}^0 = +0.32$ 、 $E_{Sn^0}^0 = -0.14$  (V 対 NHE)
- (c) (b) で用いた試料液中の  $Ag^+$  のみを定電位電解によって定量的 ( $10^{-6} M$  になるまで) に分離析出させたいとき、陰極はどのような範囲の電位 (V 対 NHE) に保てばよいか。

(分析化学Ⅱ・2枚中の2枚目)

問3 代表的な強酸性陽イオン交換樹脂、強塩基性陰イオン交換樹脂はそれぞれスルホン酸基、第四級アンモニウム基を交換基としている。

- (a) 水溶液中の  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  の強酸性陽イオン交換樹脂への分配の大小の序列を示し、その理由を述べよ。
- (b) 水溶液中の  $\text{K}^+$  と  $\text{Mg}^{2+}$  を分離捕集するとき、これらを強酸性陽イオン交換樹脂に吸着させた後、 $\text{K}^+$  は  $0.5 \text{ M HCl}$  によって、 $\text{Mg}^{2+}$  は  $2 \text{ M HCl}$  によって逐次溶離させる。その理由を述べよ。
- (c) 水溶液中の  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  を分離捕集するとき、試料液を  $12 \text{ M HCl}$  にした後、これを強塩基性陰イオン交換樹脂カラムに流す。このとき  $\text{Ni}^{2+}$  はカラムから溶出するが、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  はカラムに吸着する。次いで、 $4 \text{ M HCl}$ 、 $0.5 \text{ M HCl}$ 、 $0.005 \text{ M HCl}$  の溶離液をこの順に流すと、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  が順次溶出する。その理由を述べよ。