

[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 ソーダ灰試料の酸塩基滴定に関する次の文章を読み, (a) ~ (e) に答えよ.

ソーダ灰は炭酸ナトリウム(分子量 106.0)を主成分とする工業薬品である. ソーダ灰試料 0.2504 g を純水 60 mL に溶解し, $0.09985 \text{ mol L}^{-1}$ 塩酸で滴定した. ブロモクレゾールグリーン($\text{p}K_{\text{a}} = 4.7$)を指示薬として青色から淡緑色になるまで滴定するのに, 46.67 mL を要した.

炭酸の逐次酸解離反応は以下のように表される.



ここで $[\text{X}]$ は化学種 X のモル濃度(mol L^{-1})を表す.

なお, この問題においてソーダ灰の炭酸ナトリウム以外の成分の滴定への影響は無視できるとする.

- ブロモクレゾールグリーンの終点は, この滴定の第 2 当量点を示す. この終点において, 溶液中に存在する主な二つのイオンを答えよ.
- 第 2 当量点の pH を決める化学種を答えよ.
- 第 2 当量点における (b) の化学種のモル濃度を C とする. 第 2 当量点の pH を表す式を記せ.
- 実際の滴定では終点直前で滴定を中断し, 溶液を 2~3 分間煮沸する. その後, 溶液を室温まで放冷してから, 再び終点まで滴定する. この操作は滴下量あたりの色の変化を著しくし, 終点を見分けやすくする. その理由を述べよ.
- ソーダ灰試料中の炭酸ナトリウムの重量パーセントを有効数字 4 桁で求めよ.

問 B 機器分析の検量線に関する次の文章を読み、(a) ~ (c)に答えよ。

ある物質について、溶液試料の濃度の定量法として、濃度が既知の標準試料の測定により得られる検量線を用いる方法がある。検量線は、いくつかの濃度 c_i の標準試料の測定によって得たシグナル強度 I_i に対して、モデル関数 $f(c)$ を当てはめることで得られる。モデル関数を一次関数 $f(c) = ac + b$ で表すことができる場合、実測で得た I_i とモデルで推定される値 $f(c_i)$ の差、すなわち残差 d_i の二乗和

$$\sum_{i=1}^n d_i^2 = \sum_{i=1}^n \{I_i - (ac_i + b)\}^2 \quad (1)$$

を最小にするような二つのパラメータ a および b を決定すればよい。ここで n は測定した標準試料の数である。このパラメータを決定する方法は ア 法と呼ばれ、式 (1) について

$$\frac{\partial}{\partial a} \sum_{i=1}^n d_i^2 = 0, \quad \frac{\partial}{\partial b} \sum_{i=1}^n d_i^2 = 0 \quad (2)$$

の連立方程式を解くことで以下の結果が得られる。

$$a = \frac{\text{イ} - \text{ウ}}{n \sum c^2 - (\sum c)^2}, \quad b = \frac{\text{エ} - \text{オ}}{n \sum c^2 - (\sum c)^2} \quad (3)$$

式 (3) では、 $\sum_{i=1}^n c_i^2$ や $\sum_{i=1}^n c_i$ を $\sum c^2$ や $\sum c$ と簡略化して表記している。濃度の異なるいくつかの標準試料の測定を行い、得られた結果について ア 法により
①検量線のパラメータ $a = 1.20 \text{ (mM)}^{-1}$ および $b = 0.05$ を得た。

- (a) 空欄 ア ~ オ に入る適切な語句や数式を答えよ。和の記号 Σ を式 (3) のように簡略化してよい。
- (b) 下線①に関して、横軸に濃度 c を、縦軸にシグナル強度 I をとって検量線を図示し、 $c = 0.00, 0.20$ および 0.40 mM における I の値をそれぞれ図中に示せ。また標準試料の測定点の一つ ($c = 0.20 \text{ mM}, I = 0.33$) を図中に黒丸で示し、残差 d を両矢印で示せ。
- (c) 下線①に関して、濃度が未知の溶液試料を測定した結果、シグナル強度が 0.48 であった。この溶液試料の濃度を有効数字 2 桁で求めよ。