

[分析化学 I (基礎)] (全 2 題)

[問題 1]

1,10-フェナントロリンを用いて水試料中の鉄を定量する方法を読んで下記の設問に答えよ。但し水試料は予め塩酸で pH 2 に保たれており、またその試料中には鉄と同程度の銅が含まれていると仮定する。

(定量法) 適量の鉄を含む検水を正確にビーカーに量りとり、水を加えて約 100 mL とし、(イ) アンモニア水を加えて pH 7 にする。(ロ) これを数分間煮沸後、しばらく放置する。沈殿をろ紙でろ別し、温水で洗浄する。

ろ別した沈殿をビーカーに洗い落とす。ろ紙に付着した沈殿は温塩酸 (3 mol l^{-1}) 6 mL で溶解し、この塩酸溶液を沈殿を洗い落としたビーカーに受けとり、更にろ紙を温水で洗浄し、ろ液もこのビーカーに加える。これを加熱して沈殿を溶解し、液量を水で約 75 mL として室温まで放冷する。10 % (W/V) 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液 1 mL を加え、100 mL のメスフラスコに移す。

0.1 % (W/V) 1,10-フェナントロリン溶液 5 mL、酢酸アンモニウム溶液 (6 mol l^{-1}) 10 mL を加え、水で全体を 100 mL とする。振り混ぜて 20 分間放置後、波長 510 nm (モル吸光係数 $1.1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) の吸光度を測定する。予め作成した検量線より鉄の量を求める。

問 A 測定に適した吸光度の領域を 0.01 から 1.0 とした場合、定量可能な鉄の量を μg 単位で求めよ。但し測定には 1 cm セルを用いる。鉄の原子量は 55.8 とする。

問 B 下線部 (イ) の操作によって何が生ずるか。またその操作が必要な理由も併せて書け。

問 C 下線部 (ロ) の操作を説明せよ。

問 D 本法で調整した測定用メスフラスコ溶液の pH を計算せよ。但し酢酸の酸解離定数は $K_a = 2.7 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ とし、1,10-フェナントロリン、塩化ヒドロキシルアンモニウムは pH に影響を及ぼさないと仮定する。

[問題 2]

8-ヒドロキシキノリン，アセチルアセトン等のキレート試薬を利用して水溶液中の金属イオンを沈殿させ，あるいは水と混じらない有機溶媒へ抽出することにより，分離，濃縮を行うことができる．この方法に関して，以下の設問に答えよ．

問 A キレート試薬の性質は主として配位原子の種類，置換基効果により決定される．アセチルアセトンは酸素を配位原子とする β -ジケトンであるが，配位原子の一つを硫黄に置換することにより，どのような効果が期待できるか．また 2 個のメチル基の片方，あるいは両方をトリフルオロメチル基に置換する事により，どのような効果が期待できるか．

問 B β -ジケトンの一種であるテノイルトリフルオロアセトンで、アルカリあるいはアルカリ土類金属イオンを溶媒抽出しようとしても、抽出率が低く実用的な分離、濃縮法とはなり得ない。この系にリン酸トリブチルを加えると、抽出率が劇的に増大する。この現象を説明せよ。

問 C 8-ヒドロキシキノリンは，ルイス塩基として多くの金属イオンと反応する．しかしその誘導体の 2-メチル-8-ヒドロキシキノリンにより， Al^{3+} は抽出されないが， Fe^{3+} は抽出され， Al^{3+} からの分離が可能である．考えられる理由を述べよ．