

[分析化学 I (基礎)] (全 3 題)

[問題 1]

Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} を含む 5 個の酸性試料溶液がある。但し各試料溶液は一種類の金属イオンを $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1}$ 含む。試料溶液に加えた化学操作とその結果を示す。

(1) アンモニア水を添加すると沈殿を生成した。更に添加すると生成した沈殿が溶解した。

(2) 水酸化ナトリウム溶液を添加すると沈殿を生成した。更に添加すると生成した沈殿が溶解した。

(3) アンモニア水を添加しても沈殿を生成しなかった。更に炭酸アンモニウム溶液を添加すると沈殿を生成した。

問 A (1) から (3) のそれぞれに該当する金属イオンを全て挙げよ。

問 B Cd^{2+} 試料溶液に水酸化ナトリウム水溶液を添加すると沈殿を生成する。沈殿が生成し始める pH を計算せよ。但し水酸化ナトリウム溶液の添加による Cd^{2+} 濃度の変化は無視できると仮定し、水酸化カドミウムの溶解度積は、 $K_{\text{sp}} = 5.9 \times 10^{-15} \text{ mol}^3 \ell^{-3}$ とする。

問 C 試料溶液中に Ca^{2+} と Al^{3+} が共存する場合、試料溶液に尿素を添加して加熱すると 2 つの金属イオンを分離することができる。この現象を説明せよ。またその分離法の一般的な名称を書け。

[問題 2]

酸塩基滴定に関する下記の文章の[ア]から[ウ]に適切な語句を、[a]から[b]に数値を入れて文章を完成し、設問に答えよ。

問 A 水酸化ナトリウム標準溶液を用いて酸溶液を酸塩基滴定し、濃度を精度よく決定することができる。実験に際して、単に秤量した水酸化ナトリウムを水に溶かして標準溶液にすることはできず、フタル酸水素カリウム標準溶液を用いて標定しなければならない。フタル酸水素カリウムのような物質は一般に[ア]と呼ばれる。標定を行わなければならない理由、また[ア]に必要とされる条件を記せ。

問 B 100 ml の $0.100 \text{ mol } \ell^{-1}$ 酢酸溶液を $0.100 \text{ mol } \ell^{-1}$ 水酸化ナトリウム溶液で滴定する。滴定前の酢酸 ($K_{\text{a}} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol } \ell^{-1}$) 溶液の pH は [a] である。水酸化ナトリウム溶液を加えていくと、pH は [イ] によりゆっくりと増加する。50 ml 加えたときの pH は [ウ] に相当する。当量点の pH は [b] であり、当量点付近で pH は急激に上昇する。当量点を判断するために指示薬

を加えるが、この場合何が適当か。また、 $0.100 \text{ mol } \ell^{-1}$ アンモニア溶液を $0.100 \text{ mol } \ell^{-1}$ 塩酸溶液で滴定する場合には何が適当か。下記より一つずつ選び理由も答えよ。

クリスタルバイオレット、メチルレッド、フェノールフタレイン、アリザリンイエローR

[問題 3]

分光分析法に関して次の問に答えよ。

問 A 0.500 g の石灰岩を酸に溶解し、1,10-フェナントロリンを加えて水で 1000 mL に希釈した。この溶液の 510 nm における吸光度は、 10 cm セルを用いて測定したところ、 0.863 であった。石灰岩試料中の鉄の含有量 (w/w %) を求めよ。ただし、試料溶液において鉄はすべて 1,10-フェナントロリン錯体 (モル吸光係数 $11100 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ell$) を生成しており、この波長において吸収を示す他の物質は含まれないとする。鉄の原子量には 55.85 を用いよ。

問 B 問 A で観測される鉄-1,10-フェナントロリン錯体の吸収スペクトルは、幅広い連続スペクトルである。これに対して、アセチレン-空気フラームを用いる原子吸光法や、誘導結合プラズマを用いる原子発光法では、鉄のスペクトルはどのような特徴を示すか。その理由も述べよ。

問 C 原子スペクトル分析法では、原子化部 (フラームやプラズマ) の温度 $T \text{ K}$ における励起状態の原子数 (N_e) と基底状態の原子数 (N_0) との比はボルツマン分布に従う。

$$N_e / N_0 \propto \exp\{-(E_e - E_0)/kT\}$$

ここで E_e と E_0 はそれぞれ励起状態と基底状態のエネルギー、 k はボルツマン定数である。例えば、鉄の 372.0 nm の共鳴線では、 N_e / N_0 比は 2000 K で 4.8×10^{-9} 、 4000 K で 7.6×10^{-5} である。これに基づいて、原子吸光法と原子発光法の感度に対する原子化部温度の影響を述べよ。