

## [ 分析化学 I (基礎) ] (全 3 題)

### [問題 1]

堆積岩ドロマイト(主成分は  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ )中の Ca を以下の手順で分析した.

- (1) 粉末試料を塩酸溶液に溶解した.
- (2) この溶液にシュウ酸アンモニウム溶液とアンモニア水を加えて, シュウ酸カルシウムを沈澱させた.
- (3) 沈澱をろ過して集め, 1.0 M 硫酸溶液に溶解し, 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定した.

この分析に関して, 以下の問いに答えよ.

問 A 操作 (1) で発生する気体は何か.

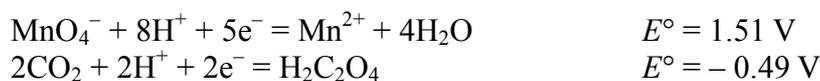
問 B 操作 (2) でカルシウムとマグネシウムが分離できることを, 以下のデータを用いて定量的に説明せよ. 沈澱生成前の溶液中のカルシウムとマグネシウムの全濃度はそれぞれ約  $6.0 \times 10^{-4}$  M であった. また溶液の pH は 4.00, シュウ酸アンモニウムの全濃度 (C) は 0.20 M であった. この pH でのシュウ酸カルシウムとシュウ酸マグネシウムの条件付き溶解度積  $K_{\text{sp}}$  は, それぞれ  $6.8 \times 10^{-9}$ ,  $2.4 \times 10^{-4}$  である. ただし,

$$K_{\text{sp}} = [\text{M}^{2+}] C$$

ここで  $[\text{M}^{2+}]$  は平衡時のフリーの金属イオン濃度である.

問 C 保存してあった過マンガン酸カリウム標準溶液には褐色の沈澱が生成していた. これは何か. どうして生成したのか. この標準溶液を分析に用いる前に, どのような操作をすべきか.

問 D 過マンガン酸イオンとシュウ酸イオンの半電池反応は次式で表される.



操作 (3) の滴定反応式を記せ. 終点までに加えられた過マンガン酸イオンは,  $2.2 \times 10^{-4}$  mol であった. 試料中の Ca 量 (mol) はいくらか.

問 E 操作 (3) の滴定終点において,  $[\text{Mn}^{2+}] / [\text{MnO}_4^-] = 1.0 \times 10^{49}$  であった. この溶液の電位 (V) を有効数字 2 桁で求めよ. ただし, 硫酸は完全に解離しているものとする. また  $2.30RT/F = 0.059$  とする.

[問題 2]

20 °C で 1 気圧の CO<sub>2</sub> と平衡にある純水中には、CO<sub>2</sub> が 1 ℓ あたり  $3.9 \times 10^{-2}$  mol 溶解している。また CO<sub>2</sub> は空気中には容積比で 0.036 % 存在している。空気圧は 1 気圧、気温は 20 °C として以下の設問に答えよ。

問 A 空気中の CO<sub>2</sub> と平衡に達した純水 1 ℓ 中には、CO<sub>2</sub> が何 mol 溶解しているか、有効数字 2 桁で求めよ。

問 B 空気中の CO<sub>2</sub> と平衡に達した純水の pH を小数点以下 1 桁まで求めよ。ただし、CO<sub>2</sub> は純水中に溶解するとすみやかに H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> になり、次式のように解離するものとする。



pH の計算では (2) 式の解離は無視できる。また、CO<sub>2</sub> 以外の空気成分の溶解による pH 変動は無いものとする。

問 C 空気中の CO<sub>2</sub> と平衡に達した純水中の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> の濃度 (M) を有効数字 2 桁で求めよ。

[問題 3]

機器分析に関する以下の 5 つの設問の中から 3 つを選び、各々 200 字程度で記しなさい。

問 A 液体クロマトグラフィーにおける分配クロマトグラフィーの原理と特徴について述べよ。

問 B ガスクロマトグラフィーの水素フラームイオン化検出器の原理と特徴について述べよ。

問 C 原子吸光分析法では検量線により定量する。検量線の作成法のうち、標準添加法について説明せよ。

問 D 吸光光度法を利用し、モル比法により錯体の組成を決定する方法を述べよ。

問 E 質量分析法における試料のイオン化法の一つである高速原子衝撃イオン化 (FAB) 法の原理と特徴について述べよ。