



分析化学II 期末試験



東京大学 理学部化学科 岡林潤
(スペクトル化学研究センター)

2017.7.31

解答には、導出の過程も簡潔に記すこと。解答の順序は問わない。

第1問

以下の【1】から【7】の小問に答えよ。

【1】

酸化還元反応または分配反応に関する次の(1)~(5)の語句の中から**3**つ選び、定義・内容についてそれぞれ2~3行で簡潔に説明せよ。式や図を用いてもよい。

1. pH ガラス電極
2. クロマトグラフィー
3. マスキング
4. ヨウ素酸化滴定
5. 電子顕微鏡
6. 活量

【2】

Lambert-Beer の法則は、以下のように書ける。これを証明せよ。また、各量の次元も記せ。

$$A = \epsilon l C$$

ただし、 A は吸光度、 ϵ はモル吸光係数、 C は溶質の濃度である。

【3】

質量分析における、イオン化部、質量分析部における手法について、名称、動作原理について知るところをそれぞれ述べよ。

【4】

同じ試料の吸光度を6回測定したところ、0.2352, 0.2348, 0.2347, 0.2351, 0.2344, 0.2350 という値が得られた。平均値、標準偏差を求めよ。

【5】

次に示す検量線作成のためのデータから直線の検量線を最小二乗法によりその直線式を求めよ。

濃度	0.00	1.98	3.97	5.95	7.94	9.92
吸光度	0.000	0.164	0.335	0.497	0.653	0.821

また、試料溶液の5回繰り返し測定の結果が下の一覧である。最後の吸光度は大きすぎる疑わしい値である。このデータを棄却すべきかどうかをQ検定により判定せよ。下記のQの臨界値の表を用いよ。

試料溶液の吸光度： 0.728, 0.728, 0.724, 0.727, 0.740

	Qの臨界値							
測定回数 n	3	4	5	6	7	8	9	10
Q_{90}	0.90	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41

【6】

図1は金属塩化物錯体の陰イオン交換樹脂への分配比の塩酸濃度依存性である。Fe(III), Co(II), Ni(II)を分離する方法について、この図を基にして述べよ。

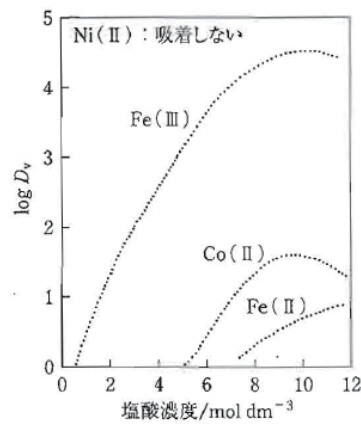
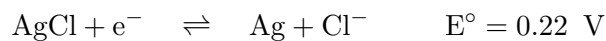


図1: 金属塩化物錯体の陰イオン交換樹脂への分配比と塩酸濃度の関係

【7】

次の2つの半反応の標準酸化還元電位からAgClの溶解度積を求めよ。



第2問

0.500 M の H_2SO_4 を含む 2.00×10^{-2} M の Fe^{2+} 溶液 20.0 mL に対して、 5.00×10^{-3} M の MnO_4^- 溶液を用いて滴定する。以下の標準酸化還元電位を用いよ。

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}, \quad E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$$

1. 反応式を記せ。
2. 反応の平衡定数を求めよ。
3. 当量点における MnO_4^- の滴下量を求めよ。
4. 当量点における MnO_4^- の平衡モル数を求めよ。
5. 当量点における平衡電位を求めよ。
6. 当量点における各成分 ($[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{MnO}_4^-]$, $[\text{Mn}^{2+}]$) の濃度を求めよ。

第3問

Mn 0.705 % を含む鉄鋼標準試料がある。その 0.1588 g を秤りとり、溶解した後に酸化して Mn を MnO_4^- とし、 250 cm^3 とした。この溶液を光路長 1.00 cm のセルに入れ試薬ブランクを対照に波長 525 nm の光を用いて吸光度を測定したところ 0.215 であった (溶液 A)。同じ試料の 0.2131 g については吸光度は 0.294 であった (溶液 B)。次に、Mn 含有量未知の鉄鋼試料 0.1988 g について同様に操作を行って吸光度を測定したところ 0.262 の吸光度が得られた (溶液 C)。溶液の比重は 1 とし、Mn の原子量は 55.94 とする。

1. A, B 各溶液の Mn 濃度を ppm 単位で示せ。
2. 上記測定結果を用いて Mn の吸光光度法の検量線を描け。横軸を Mn 濃度 ppm, 縦軸を吸光度とせよ。
3. 前問での検量線を用いて溶液 C の Mn 濃度を ppm で求めよ。
4. 未知試料中の Mn 含有率 (%) を求めよ。
5. 光路 1.00 cm として、2. で求めた検量線から MnO_4^- の 525 nm におけるモル吸光係数を求めよ。単位も記すこと。

第4問

金属イオン M^{3+} と 2 金属イオン N^{2+} をそれぞれ 1.00×10^{-4} , および $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 含む水溶液がある。抽出試薬 HR のベンゼン溶液 ($[HR]_0 = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) を用いて、これらの金属を個別に抽出した場合の半抽出 $\text{pH}_{1/2}$ は、それぞれ 3.00 と 6.50 である。どちらの金属イオンも水相における加水分解などの副反応は無視でき、HR による抽出種はそれぞれ MR_3 , NR_2 のみであり、それぞれの抽出種の分配定数は $K_{D,MR_3} > 10^5$ であり、 $K_{D,NR_2} > 10^4$ であるとする。次の問いに答えよ。

1. MR_3 及び NR_2 の抽出定数を求めよ。
2. $[HR]_0 = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ のベンゼン溶液を用いて、99.9 %以上の精度で M と N を分離するにはどのようにすればよいか。