



分析化学II No.5



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)

2017.7.10

【24】 《ウインクラール法》

ウインクラール法に関する以下の問いに答えよ。

1. $0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$ の KIO_3 標準溶液 10.00 cm^3 に、過剰の KI を含む硫酸酸性溶液を加えてヨウ素を遊離させた。この化学反応式を記せ。
2. デンプンを指示薬として、1. で遊離したヨウ素を $0.0250 \text{ mol dm}^{-3}$ のチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定したところ、 20.50 cm^3 を要した。チオ硫酸ナトリウム溶液のファクターを求めよ。
3. 琵琶湖の水を 100 cm^3 酸素ビンに採り、 1.0 cm^3 のアルカリ性マンガンを溶液をビンの底に静かに加えて溶存酸素を固定した後、過剰の KI を含む硫酸酸性溶液を加えてヨウ素を遊離させた。遊離したヨウ素を 1. で滴定したチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定したところ、 3.50 cm^3 を要した。溶存酸素量 ($\text{ppm} = \mu\text{g cm}^{-3} = \text{mg/L}$) を求めよ。

【25】 《溶媒抽出》

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 ($[\text{HR}]_0 = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$) 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 $K_{D, \text{MR}_3} > 10^5$ であり、 $K_{D, \text{NR}_2} > 10^4$ 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. $[\text{HR}]_0 = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 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。

【26】 《溶媒抽出》

酸解離定数 $\text{p}K_a = 4.80$ のカルボン酸について、ベンゼン-水間で分配平衡に関する実験を行った。平衡後の水相の水素イオン濃度は 0.1 mol dm^{-3} であり、このとき有機相と水相のカルボン酸の全濃度は、それぞれ 1.86×10^{-3} と $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。また、別の方法で求めたこのカルボン酸のベンゼン中の 2 量化定数 $K_{2, \text{HA}}$ は 120 であった。この条件下における、このカルボン酸の分配定数を求めよ。

【27】 《溶媒抽出》

ある溶質を 0.1 mol dm^{-3} を含む水溶液 500 cm^3 と、有機溶媒 100 cm^3 とを分液漏斗に入れて振り混ぜて静置後、この溶質の分配比を測定したところ、15.0 であった。この溶質を 99.9 % 以上抽出するためには、はじめの 1 回も入れてこの抽出操作を何回行えばよいか。ただし、有機溶媒と水相の両相への溶解は無視できるものとする。なお、このような抽出法をバッチ法といい、比較的分配比の大きな成分の抽出に用いられる。

【28】 《マスキング》

微量の 2 種の金属イオン A と B を含む試料溶液がある。これに発色試薬 R を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ を加えて、生成する 1:1 錯体による吸光度を測定して A の定量を行う。その際、B も同じく 1:1 錯体 (吸光性) を生成して正誤差を与え定量を妨害する。そこで、A, B のいずれに対しても 1:1 キレート形成しうるマスキング剤 L を適量加えて B の妨害を除きたい。共存する B の濃度が A の 10 倍のとき、A について 5.0 % 以内の相対誤差で分析値を得るためのマスキング剤の濃度範囲に関する以下の問いに答えよ。ただし、R 錯体以外の化学種はすべて測定波長において光吸収しない。A, B に関して副反応は起こらず、A, B の濃度はともに発色試薬およびマスキング剤の濃度と比べて無視できるほど小さい。また、測光そのものには誤差はないものとする。なお、計算には次の値を用いよ。

R 錯体の生成定数 ($\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$):

$$K_{AR} = \frac{[AR]}{[A][R]} = 1.0 \times 10^5, \quad K_{BR} = \frac{[BR]}{[B][R]} = 1.0 \times 10^5$$

L 錯体の生成定数 ($\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$):

$$K_{AL} = \frac{[AL]}{[A][L]} = 1.0 \times 10^4, \quad K_{BL} = \frac{[BL]}{[B][L]} = 5.0 \times 10^7$$

R 錯体のモル吸光係数 ($\text{mol}^{-1}\text{dm}^3\text{cm}^{-1}$, 測定波長における値):

$$\epsilon_{AR} = 1.0 \times 10^4, \quad \epsilon_{BR} = 5.0 \times 10^3$$

1. マスキング剤共存下、A の全濃度 C_A を $[AR]$, $[L]$, $[R]$ の関数として、B の全濃度 C_B を $[BR]$, $[L]$, $[R]$ の関数として表せ。
2. $10C_A = C_B$ のとき、A と B の吸光度比 (A_B/A_A) を求めよ。
3. 吸光度比が 0.05 以下となる L の濃度 $[L]$ の条件を求めよ。
4. $[L] = 0$ のとき A が示す吸光度と、 $A_B/A_A = 0.050$ の条件で A が示す吸光度を比較することで、5.0 % の相対誤差まで B の妨害を下げるのができたときの検量線の傾きとマスキング剤を加えない場合の傾きの違いについて説明せよ。

○ 今回のレポートの締切は 7 月 24 日 (月) 14:40.

○ コメント, 感想, 質問等も記載してください。

○ http://www.chem.s.u-tokyo.ac.jp/users/spectrum/lecture17_tmu.html に解法のヒントを載せます。後日、解答も掲載します。