

[無機・分析化学基礎]

以下の問 (1) ~ (3) に答えよ。必要ならば以下の数値を用いよ。

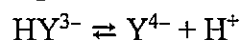
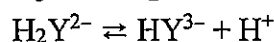
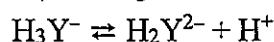
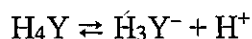
$$\log 2 = 0.30103, \log 3 = 0.47712$$

(1) 以下の問に答えよ。

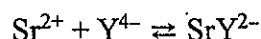
- (a) 水溶液の水素イオン濃度が 4.0×10^{-5} mol/L のときの pH の値を、有効数字を考慮して求めよ。
- (b) Q 検定または Grubbs 検定はどのような目的で用いるか、簡潔に説明せよ。
- (c) 吸光分析における吸光度 (A)、モル吸光係数 (ϵ)、透過率 (T) の関係を示せ。

(2) キレート滴定に関する以下の問に答えよ。

10.0 mmol/L の Sr^{2+} を含む水溶液 100 mL (pH = 10.0) を、10.0 mmol/L の EDTA 溶液で滴定するときの滴定曲線を考える。EDTA を H_4Y とし、次の 4 段階の酸解離反応の解離定数を $K_{a1}, K_{a2}, K_{a3}, K_{a4}$ とする。



また、次の Sr^{2+} -EDTA 錯形成反応の定数を K_f と定める。



- (d) $C_Y = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]$ とおくと、 $C_Y/[\text{Y}^{4-}]$ を $K_{a1}, K_{a2}, K_{a3}, K_{a4}, [\text{H}^+]$ を用いて表せ。
- (e) EDTA の $\text{p}K_{an}$ ($n = 1 \sim 4$) を 2.0, 2.7, 6.0, 10.0, また $\log K_f = 8.63$ とする。pH = 10.0 の時の条件安定度定数を K_f' とするとき、 $\log K_f'$ の値を有効数字 2 桁まで求めよ。
- (f) 以下の (I) ~ (III) の場合の pSr^{2+} を求めよ。
(I) EDTA 滴定前, (II) 50 mL 滴下した時, (III) 当量点
- (g) 当量点を過ぎた後の EDTA が過剰量存在する範囲では、EDTA の滴下量を V mL とするとき、 pSr^{2+} は以下の近似式で表されることを示せ。
$$\text{pSr}^{2+} = \log K_f' + \log \frac{V-100}{100}$$
- (h) 横軸に EDTA 滴下量 (V mL), 縦軸に pSr^{2+} として滴定曲線を図示せよ。
- (i) Sr^{2+} にかえて Cd^{2+} をキレート滴定する場合、上記実験条件をどのように変更する必要があるか。簡潔に説明せよ。

(3) クロマトグラフィーと電気泳動に関する以下の問に答えよ。

- (j) 分子量が 10,000 以上のタンパク質を分離するためには、一般にどのようなカラムを用いるか。カラムの名称を一つあげ、その分離の原理を簡潔に説明せよ。
- (k) 長さ 40.0 m の中空キャピラリーカラムを用いて、ジエチルエーテルを測定したところ、ピークの保持時間は 25.0 分、そのピーク幅 (ピークの各側にある変曲点を

通るように引かれた接線とベースラインとの交点から得られる幅)は 0.250 分であった。このカラムに保持されない化学種の溶出時間を 1.20 分として、ジエチルエーテルの保持係数とカラムの理論段高を求めよ。

- (l) 理論段高 (H) と線流速 (u_x) との関係は、次の van Deemter の式により表される。

$$H \approx A + \frac{B}{u_x} + Cu_x$$

定数 A, B, C の値の大きさは、それぞれどのような特徴または現象に影響を受けるか。それぞれの定数ごとに簡潔に説明せよ。必要であれば説明に図を用いてもよい。

- (m) キャピラリー電気泳動は液体クロマトグラフィーにくらべ、一般的に理論段高の値は小さくなる。その理由を van Deemter の式を用いて簡潔に説明せよ。

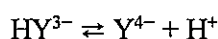
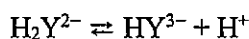
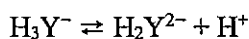
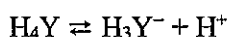
Answer the following problems (1) through (3). If necessary, use $\log 2 = 0.30103$, $\log 3 = 0.47712$.

(1) Answer the following problems.

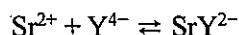
- Calculate the pH value with the correct number of digits if the concentration of protons in a solution is 4.0×10^{-5} mol/L.
- Briefly explain the purpose of using the Q test or the Grubbs test.
- Describe the relation between absorbance (A), molar absorptivity (ϵ) and transmittance (T).

(2) Answer the following problems concerning chelate titrations.

We consider a titration curve if a 100 mL solution including 10.0 mmol/L Sr^{2+} (pH = 10.0) is titrated with a 10.0 mmol/L EDTA solution. The stepwise acid dissociation constants for the following reactions of EDTA in the form of H_4Y are defined as K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} and K_{a4} , respectively.



The value of K_f is defined as the equilibrium constant for the following Sr^{2+} -EDTA complex forming reaction.



- Express $C_Y/[Y^{4-}]$ in terms of K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} , K_{a4} , and $[\text{H}^+]$ if $C_Y = [Y^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}]$.
- $\text{p}K_{an}$ ($n = 1-4$) of EDTA is defined as 2.0, 2.7, 6.0 and 10.0. The value $\log K_f$ is 8.63. Calculate the value of $\log K_f'$ with two significant figures if the conditional stability constant of K_f at pH = 10.0 is defined as K_f' .
- Calculate the value of pSr^{2+} in the following (I) through (III) cases.
(I) Before EDTA titration, (II) 50 mL titrated, (III) Equivalence point.
- Show that pSr^{2+} is given by the approximation formula below after the equivalence point in the presence of excess amount of EDTA. V (mL) is the volume of titrated EDTA.

$$\text{pSr}^{2+} = \log K_f' + \log \frac{V-100}{100}$$

- Draw the titration curve with a volume of titrated EDTA (V mL) in x -axis and pSr^{2+} in y -axis.
- If Cd^{2+} is titrated instead of Sr^{2+} , briefly explain how to change the experimental conditions.

(3) Answer the following problems concerning chromatography and electrophoresis.

- If proteins with molecular weight of more than 10,000 are separated, what kind of column should be generally used? Describe the name of the column and briefly explain the principle of the separation mechanism.
- A chromatographic peak for diethyl ether separated with an open tubular column (the length = 40.0 m) appears at 25.0 min, and the base width obtained from the intersection of the baseline

with the extrapolated sides of the peak is 0.250 min. If the time required to elute an unretained chemical species is 1.20 min, calculate the retention factor and the plate height of the column.

- (l) The van Deemter equation is described below with the plate height (H) and the linear flow rate (u_x):

$$H \approx A + \frac{B}{u_x} + Cu_x$$

What character or phenomenon affects the values of the constants A , B and C ? Briefly explain the character or phenomenon for each constant. Use figures to explain it if needed.

- (m) The values of the plate height for capillary electrophoresis are generally smaller than those for liquid chromatography. Briefly explain the reason using the van Deemter equation.