

# 全国高校化学グランプリ 2006

## 二次選考課題

## レポート例と解説

なお、講評を含めた最終的な解説・解答例は後日ホームページで公表します。

<http://gp.csj.jp/2006.html>

主催

日本化学会化学教育協議会

「夢・化学-21」委員会

## 支給品目等表

### バスケットに入っている器具

器具名・試薬名	規格	数量	備考	チェック欄
フタ付サンプル瓶	20 mL	7 本		
フタ付サンプル瓶	50 mL	7 本		
分光光度計用セルホルダ	4 試料用	1 個		
分光光度計用セル		4 個	他 3 個を追加支給(下記参照)	
ビーカー	1 L	1 個	廃液貯留用	
ビーカー	100 mL	2 個	試料溶液分取用等	
ろうと	足長	1 個		
メスフラスコ	100 mL	2 個		
安全ピペッター	ゴム製	1 個		
安全めがね		1 個		
ゴム手袋		1 対		
付箋紙		20 枚以上		

### 実験台上にある器具

器具名・試薬名	規格	数量	備考	チェック欄
ろうと用クランプ		1 個		
ピペット台		1 個	二人で共同使用	
ホールピペット	10 mL	2 本		
ホールピペット	20 mL	2 本		
雑巾		1 枚		
イオン交換水用洗瓶		1 本		
キムワイブ		1 箱		

### 共用試薬類

試薬名	量	場所	チェック欄	瓶・ドラフト番号
30% 酢酸ナトリウム水溶液	70 mL	手近な共用実験台		No.1
0.1% N-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩水溶液	1.0 mL/回	手近な共用実験台		No.1
濃塩酸	2.0 mL/回	指定されたドラフト		No.1

### 後で配布する器具, 試薬など

器具名・試薬名	数量	備考	チェック欄	N 濃度 [ppm]
ろ紙 (5C)	2 枚	必要時に配布, 申し出ること		
分光光度計用セル	3 個	追加分. 亜硝酸窒素試料の測定終了時に配布(セルホルダを持ってくること)		
亜硝酸ナトリウム標準水溶液	約 70 mL	実験手順確認時に配布		0.998ppm
硝酸ナトリウム標準水溶液	約 40 mL	実験手順確認時に配布		0.504ppm
未知濃度亜硝酸ナトリウム - 硝酸ナトリウム混合水溶液	約 50 mL	実験手順確認時に配布		
スルファニル酸粉末	0.06 g × 7 包	実験手順確認時に配布		
亜鉛粉末	0.3 g × 2 包	実験手順確認時に配布		

### 共通使用機器

機器名	台数	使用法	チェック欄	分光光度計番号
分光光度計	5 ~ 6 名で 1 台を共用	監督者または補助員が操作する		No.1

計算・メモ等に用いてよい。  
提出時には他の用紙とともに順番をそろえてホチキス止めすること。

森本らの方法による硝酸性窒素，亜硝酸性窒素の定量分析について

本問題は、「亜硝酸イオン共存下の硝酸イオンの吸光光度定量」と題した論文（森本，平古場，石橋，Japan Analyst, 15, 1335-1340 (1967)）を参考にしたものである。原本が手に入ればぜひ読んでほしい。すでに二次選考問題に挑戦した諸君には，比較的容易に読みこなせると思う。

ザルツマン法の反応式については，問題冊子の注釈でも述べたが，実際の利用方法としては空気中の窒素酸化物濃度の定量分析や食品中の亜硝酸塩の定量分析に用いられている。亜硝酸イオンであれば，ザルツマン法によってアゾ色素を合成し，分光光度計によって定量的測定が可能である。硝酸イオンは亜硝酸イオンに酸素原子が一つ加わっただけのものであるが，ザルツマン法に対して陰性であるなど，反応性の面からするとまったく異なったものであることに気づいてほしい。逆にこのことを利用して，森本らの方法のように亜硝酸イオンと硝酸イオンを別々に定量することができるわけである。森本らは硝酸イオンの還元剤として亜鉛を選択した。この還元剤に要求される性質は何であろうか？まず，硝酸イオンを亜硝酸イオンへ還元することができること（できれば完全に）。次に，亜硝酸イオンに対しては反応性を持たないことである。森本ら以前にもさまざまな還元剤が試されたが，わずかな条件の違いで定量性に問題があった。森本らの方法は，硝酸イオンを選択的にかつ完全に還元できること，定量分析の再現性が高いことなどの点で優れている。もし，君らの実験がきちんと計画されて，支障なく行なわれていれば，かなりの精度で未知濃度試料溶液中の硝酸性窒素濃度，亜硝酸性窒素濃度を定量できているはずである。

今回の問題では，次の点を重視したものになっている。

- (1) 与えられた器具や試薬を，きちんと扱えているか。
- (2) 問題の全体像を捉えることができているか。
- (3) 与えられた器具や試薬の条件内で，精度の高い結果を得るための実験計画を立てることができたか。
- (4) 一次選考でも出題された Lambert-Beer の法則や片対数グラフを理解しているか。
- (5) 最終的に得られた実験結果を踏まえて，改善策について建設的な意見を述べられるか。

である。特に(3)については，かなり厳しい条件となっていて，中には，計画の立て方が不完全で，途中まで実験をやったところで試薬が足りなくなったり，あまり適切でない条件で実験をやらざるを得なくなった諸君もいただろう。途中の待ち時間などをうまく利用することも大事である。

諸君が使用した未知濃度試料は実際には次のような濃度設定になっていた。得られた結果がかなり異なる諸君もいるかもしれないが，数値そのものが採点対象ではないので気落ちしないように... 理由はこの解説の考察を参照のこと。次ページから，下記の試料番号 B を用いた場合のレポートの例を示す。

表 未知濃度試料溶液の亜硝酸性窒素濃度と硝酸性窒素濃度

試料番号	実験台番号 ( $n$ は整数)	亜硝酸性窒素濃度 [ppm]	硝酸性窒素濃度 [ppm]
A	$3n+1$	0.150	0.300
B	$3n+2$	0.400	0.200
C	$3n+3$	0.600	0.100

( 2 ) - の解答 ( 硝酸性窒素分析法の手順 )

手順番号	解答 ( ア ~ キのいずれか )
4	エ
5	イ
6	キ
7	カ
8	ア
9	オ

担当監督者のサイン	
-----------	--

( 2 ) - の解説

ウが不要である。50 mL サンプル瓶を振り混ぜる作業はイしかないなので、その前に亜鉛粉末を加える必要があることが予想できる。また、亜鉛は塩酸と反応し、水素を発生するので、両者が混ざる条件でサンプル瓶にふたをして振り混ぜるのは、噴出の恐れがあり危険である。そのため、亜鉛を加える(エ)と塩酸を加える(カ)のあいだに、必ずろ過(キ)が挟まれていなければならない。監督者によるチェックを行ったのはこのためである。

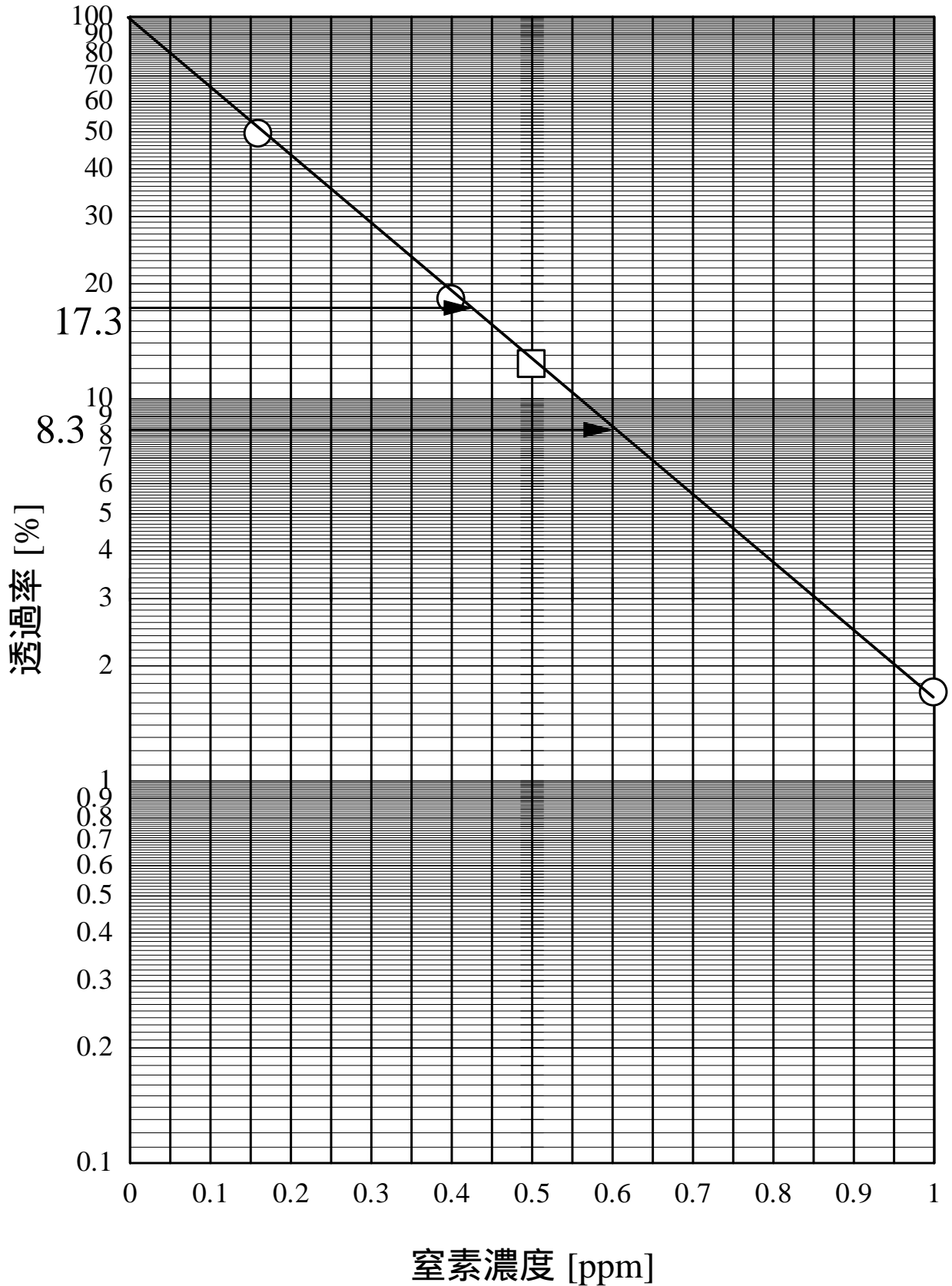
( 3 ) の記録事項 ( 亜硝酸イオン標準試料の透過率結果 )

試料番号	N 濃度 [ppm]	透過率 [%]
1	0 ( イオン交換水 )	100.0
2	0.998	1.7
3	0.400	18.2
4	0.160	49.3

( 5 ) の記録事項 ( 硝酸イオン標準試料の透過率結果 )

試料番号	N 濃度 [ppm]	透過率 [%]
1	0 ( イオン交換水 )	100.0
5	0.504	12.3

(4) のグラフ作成 , (5) の測定点プロット , (6) の読み取りなど



(注意) 上の片対数グラフの縦軸の副目盛は主目盛よりも一桁小さい刻みにになっている。

( 6 ) の実験計画 ( 必要に応じて未知濃度試料用の結果記入欄等を設けよ )

未知濃度試料溶液について方法 A と B で二種のアゾ色素水溶液を作る ( できる部分は同時に行なう ) .

方法 A について

- 1 . 試料溶液 20 mL をホールピペットで , 50 mL サンプル瓶に計りとる .
- 2 . 30% 酢酸ナトリウム水溶液 10 mL をホールピペットで計り , これに加える .
- 3 . これにスルファニル酸粉末 0.06 g を加える .
- 4 . 3 のサンプル瓶にフタをして , 5 分間振り混ぜる .
- 5 . 4 のうち 10 mL をホールピペットで , 20 mL サンプル瓶に計りとる .
- 6 . これに濃塩酸 2.0 mL を計り , 加える .
- 7 . これに 0.1% *N*-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩水溶液 1.0 mL を計り , 加える .
- 8 . 20 mL サンプル瓶にフタをし , よく振り混ぜた後 , 約 20 分放置する .
- 9 . 8 の水溶液を分光セルに入れ , 550 nm の波長における透過率を分光光度計で測定する .

方法 B について

- 1 . 試料溶液 20 mL をホールピペットで , 50 mL サンプル瓶に計りとる .
- 2 . 30% 酢酸ナトリウム水溶液 10 mL をホールピペットで計り , これに加える .
- 3 . これにスルファニル酸粉末 0.06 g を加える .
- 4 . これに亜鉛粉末 0.3 g を加える .
- 5 . 50 mL サンプル瓶にフタをして , 5 分間振り混ぜる .
- 6 . これをろ紙でろ過し , ろ液 10 mL をホールピペットで 20 mL サンプル瓶に計りとる .
- 7 . これに濃塩酸 2.0 mL を計り , 加える .
- 8 . これに 0.1% *N*-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩水溶液 1.0 mL を計り , 加える .
- 9 . 20 mL サンプル瓶にフタをし , よく振り混ぜた後 , 約 20 分放置する .
- 10 . 9 の水溶液を分光セルに入れ , 550 nm の波長における透過率を分光光度計で測定する .

方法 A による透過率 : 17.3%

亜硝酸性窒素濃度 : 図より 0.426ppm

方法 B による透過率 : 8.3%

亜硝酸性窒素濃度 + 硝酸性窒素濃度 : 図より 0.609ppm

したがって硝酸性窒素濃度は  $0.609 - 0.426 = 0.183\text{ppm}$

( これは , B の未知濃度試料溶液を用いたときの測定例である )

未知濃度試料の亜硝酸性窒素濃度	未知濃度試料の硝酸性窒素濃度
0.426ppm	0.183ppm

( 8 ) 考察 ( 問題冊子 4 ページ ( 8 ) の ~ の項目について , わかりやすく簡潔にまとめて記しなさい . 分量の配分は第 8 ~ 9 ページの間で自由に行ってよい)

ここに記すのはごく一部であり , これだけが正解ではないし , 個々の事情によっては正解にならない場合もある . 参考にしてほしい . ただし , についてはごくありきたりのことだけで終わってしまっては考察が浅いといえよう .

この考察については , 諸君のレポート結果を踏まえてさらに加筆したものを後日 Web に掲載する予定である .

まず , 亜硝酸ナトリウム水溶液の結果について , 透過率と濃度の関係を見ると , 濃度 0 で 100% を通る非常にきれいな直線が得られた . このことから , 方法 A に関しては定量性の良い実験が行なえ , また結果も Lambert-Beer の法則に従ったものが得られた . 硝酸ナトリウム水溶液については方法 B を適用した場合 , 一点のみの測定ではあるが , 亜硝酸ナトリウムに方法 A を適用した場合の直線にきれいに乗った . このことは , 亜鉛を用いて硝酸イオンを亜硝酸イオンに定量的に還元できたことを示しており , かなり精度の高い実験が行なえたものと推測できる .

あらかじめ , 適切な濃度の亜硝酸ナトリウム水溶液を調製することを心がけた . 約 70 mL の 1ppm 亜硝酸水溶液から適切な間隔を持った濃度の水溶液を作るには工夫が必要であった . 今回は , 70 mL から原液 20 mL を測定に用い , その他に 40 mL を 100 mL メスフラスコにとり希釈し 0.4ppm の溶液を得た . 次に , 0.4ppm の溶液から 40 mL をとり , 100 mL に希釈することで 0.16ppm の溶液を得た . 他に工夫したのは , できるだけ作業を同時に行なったことである . また , ホールピペットで試料溶液を取る際にはなるべく薄いものから先に , 濃いものをあとに取るようにし , 液の混入による濃度変化ができるだけ小さくなるよう心がけた .

分光光度計用セルの測定用側面 ( 滑らかな面 ) を手で直接触ってしまった . 測定結果に誤差が生じたかもしれない . 安全ピペッターの使用方法を誤り , 試料溶液をピペッター内に吸い込んでしまった . 手袋を着用せずに塩酸を使用してしまった .



(第8ページより)

まず，試薬の使用量に制限がなければ，第一に亜硝酸ナトリウム水溶液，硝酸ナトリウム水溶液，ともに測定点を増やすと精度が高くなると考えられる（ただし，ある程度の点数を取ると，それ以上は桁で増やさないと精度はなかなか向上しない）．次に大事なものは，亜硝酸ナトリウム水溶液についても亜鉛を用いた実験を行い，亜硝酸ナトリウムが亜鉛によって分解されないことをきちんと確認する必要がある（実験結果からその可能性はほとんどないと考えられるが...）．また，基準となるイオン交換水についても本来ならば亜鉛を加えたものと加えなかったものをきちんと比較する必要がある．次にもし，器具の制限がなければ，きちんと洗浄し，自然乾燥させたホールピペットを測定回数分だけ用意することが望ましい．これはメスフラスコについても同様である．また，ビーカーももっと個数が多いほうが効率的に実験を行なえ，その分待ち時間の精度が高くなるので，測定結果も精度が高くなると考えられる．分光光度計については，透過率を測定すると読み取り精度が低い片対数グラフを使用することになるので，通常の方眼紙が使える読み取り精度の高い吸光度を測定したほうが良かったと考える．また，アゾ色素のスペクトルをきちんと測定し，最も吸収が強いピーク波長を見つけ，その波長において測定することが好ましい．さらにもし使えれば，比色計などの分光光度計以外の方法と結果を比較するとなお良い．

この項目は自由考察であるが，精度について再考してみる．縦軸の対数目盛が一番上の桁が大きいときに細くなっている．すなわち，透過率の数値が0.5%程度～1%の間，5%程度～10%の間，50%～100%の間に入る場合は読み取り誤差が大きくなる．逆に一番上の桁の数値が小さいと読み取り精度が高い．ここで示した例では，方法Aで亜硝酸イオンのみを測定した場合は17.3%で読み取り精度が高い領域だったが，方法Bで亜硝酸イオンと硝酸イオンの合計を測定した場合は8.3%と読み取り誤差の大きい領域だった．したがって，両者の差を取った硝酸性窒素濃度のほうが誤差としては大きくなった．一般に読み取り誤差が少ない範囲でも10%程度の誤差があるが，例えば試料番号Cの硝酸性窒素濃度は計算上相当大きな誤差が生じる可能性がある．本来なら0.100ppmのところ，0.02～0.15程度の幅でずれる場合がある．これは測定法・図の読み取り方の限界なので，数値よりもやり方に重点を置いた採点になされることを断っておく．むしろ，諸君はここから「どうすれば，より精度の高い測定ができるか」という考察項目について学び取ってもらいたい．