



全国高校化学グランプリ 2006

二次選考問題



2006年8月19日(土)

時間：12:30～16:30(240分)

実験を安全に行うために

実験室では実験用ゴーグルおよび白衣を必ず着用しなさい(ゴーグルはメガネの上から着用可能)。用いる試薬には有害なものもあるので、直接触れたり臭いを嗅いだりしてはならない。薬品の取り扱い・廃棄など、実験上の注意事項は監督者の指示に従いなさい。

手順および注意

1. 実験とレポートは同時に進行してよい。全体を合わせて4時間(12:30～16:30)になるように各自時間配分をしなさい。
2. 12:30の開始の合図で始め、16:30の終了の合図で実験・レポートの作成を中止し、レポートを提出してください。その後、15分程度で後片付けを行う。
3. 実験中、実験監督者は実験操作、実験室でのマナーを監督している。監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
4. 実験は各自で行いなさい。他の人の実験操作は参考にならない。
5. 実験の経過・結果は、配布されたレポート用冊子の指定された場所に配布された多機能ペンを用いて記録しなさい。基本的にはシャープペンを用いなさい。消しゴムを使用してもよいが、消しゴム使用による解答用紙破損時には交換は行わない。必要に応じてカラーインクを用いても良い。シャープペンの芯が不足する場合は追加補充するので申し出なさい。
6. レポート用冊子1ページ目には、上部の2本の太罫線の間座席番号と氏名を記入しなさい。表紙、および2ページ目以降は受付番号・氏名を記入してはならない。
7. レポート用冊子への記入が完成したら、指定された箇所をホッチキス止めしなさい。
8. 終了(16:30)の合図があったら直ちにレポートを提出し、監督者の指示を待ちなさい。
9. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなった場合など、監督者に申し出なさい。
10. 実験台上の流しは使ってはならない。共用の流しの空いている部分を使うこと。

皆さんのフェアプレーと健闘を期待しています。

主催

日本化学会化学教育協議会

夢化学 21 委員会

問題（ 1 ～ 4 ページ ） 5 ページ以降は注釈

硝酸ナトリウムと亜硝酸ナトリウムの混合水溶液がある．この水溶液の硝酸性窒素濃度および亜硝酸性窒素濃度¹⁾を次の手順に従い，決定しなさい．なお，いずれの濃度も 0.1ppm 以上 1ppm 未満の範囲にある．

（ 1 ） 器具・試料・機器の確認

- （ 1 ） - レポート冊子 2 ページにある支給品目表に基づいて各実験台のバスケットに入っている器具・実験台上にある器具を確認し，支給品目等表の該当箇所をチェックしなさい．不足の場合，破損している場合は，直ちに監督者に申し出ること．
- （ 1 ） - 次の試薬は共同実験台のものを使うので，位置を確認しなさい（どの瓶の試薬を使っても良いが，試薬瓶番号は記録しておくこと）．レポート冊子 2 ページ目の該当箇所をチェックし，使用する試薬瓶番号を記録しなさい．
- ・ 30% 酢酸ナトリウム水溶液：約 70 mL を各自の 100 mL ビーカーに計りとり，実験台に持ち帰ること．
 - ・ 0.1% *N*-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩水溶液：実験毎に計りとる．測定試料の入った 20 mL サンプル瓶を持参し，備え付けの 2 mL 駒込ピペットを使って計りとること．
- （ 1 ） - 濃塩酸はドラフト中にあり，指定されたものを使用すること．実験番号によって使用するドラフトが決まっているので，確認し，レポート冊子 2 ページ目の該当箇所をチェックし，ドラフト番号を記入しなさい．作業はドラフト内で行う．実験毎に測定試料の入った 20 mL のサンプル瓶を持参し，備え付けの 2 mL 駒込ピペットを使って計りとり，サンプル瓶に加えること．濃塩酸を加えた後のサンプル瓶はドラフトから持ち出してよい．
- （ 1 ） - 分光光度計は実験番号によって指定されたものを使用すること．位置を確認し，レポート冊子 2 ページ目の該当箇所をチェックし，分光光度計番号を記入しなさい．測定の際は，試料溶液を入れた分光光度計用セルホルダ²⁾を持参すること．測定は担当の補助員が行うので，測定のつど申し出なさい．なお，1 回目の測定が終わった時点で，新しいセルを 3 個追加で支給するので，担当の補助員に申し出ること．

上記以外の試料は実験手順の確認を受けた後に渡すので，そのときにチェックしなさい．

(2) 亜硝酸性窒素濃度および硝酸性窒素濃度分析法の手順の確認 (各試料はこの節の最後で確認が済んだあとに支給する)

亜硝酸イオン濃度はザルツマン法³⁾によって測定が可能である。水質分析等のためにはあらかじめスルファニル酸と *N*-(1-ナフチル)エチレンジアミン二塩酸塩と塩酸を混合した「ザルツマン試薬」が使われるが、ここではジアゾ化とカップリングを分けて行う。

方法 A : 「本実験における亜硝酸性窒素濃度測定法」(森本らの方法に基づく)

1. 試料溶液 20 mL をホールピペット⁴⁾で、50 mL サンプル瓶に計り取る。
2. 30% 酢酸ナトリウム水溶液 10 mL をホールピペット⁴⁾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⁴⁾で、20 mL サンプル瓶に計り取る。
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²⁾に入れ、550 nm の波長⁵⁾における透過率⁶⁾を分光光度計で測定する。

さて、硝酸イオンは、そのままではスルファニル酸と反応してジアゾ化しないので、上記の方法ではアゾ色素を合成できず、測定対象とならない。そこで、ここでは次のように亜鉛を用いて硝酸イオンを亜硝酸イオンへ還元する方法を用いる。

方法 B : 「本実験における硝酸性窒素濃度測定法」(森本らの方法に基づく)

1. 試料溶液 20 mL をホールピペット⁴⁾で、50 mL サンプル瓶に計り取る。
2. 30% 酢酸ナトリウム水溶液 10 mL をホールピペット⁴⁾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 ~ 9
10. 9 の水溶液を分光セル²⁾に入れ、550 nm の波長⁵⁾における透過率⁶⁾を分光光度計で測定する。

(2) - 上記の測定法で空白になっている 4 ~ 9 の 6 つの実験手順について、次のア ~ キの 7 つのうちそれぞれ一つずつを当てはめなさい(不要な選択肢が一つある)。レポート冊子の 4 ページ目の表に実験手順の解答を書き込みなさい。

選択肢

- ア．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．
- イ．50 mL サンプル瓶にフタをして，5 分間振り混ぜる．
- ウ．これを 20 mL ホールピペットで 50 mL サンプル瓶に計り，加える．
- エ．これに亜鉛粉末 0.3 g を加える．
- オ．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．
- カ．これに濃塩酸 2.0 mL を計り，加える．
- キ．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．

(2) - 担当の監督者にレポート冊子 4 ページの解答を示し，確認のサインをもらいなさい（これは実験方法が正しいかどうかの確認ではなく，危険ではないかどうかを確認するためのものである）.サインを受けたものには下記の三種類の試料水溶液および粉末試料を渡すので，レポート冊子 2 ページ目の支給品目等表の確認欄にチェックし，標準試料水溶液については濃度を記入し，実験を開始しなさい．実験開始前に試料に異常を認めた場合は直ちに監督者に申し出ること．

- ・亜硝酸ナトリウム標準水溶液（共栓付三角フラスコ入り，亜硝酸性窒素濃度約 1ppm¹），実際の濃度はフラスコのラベルを確認のこと）
- ・硝酸ナトリウム標準水溶液（共栓付三角フラスコ入り，硝酸性窒素濃度約 0.5ppm¹），実際の濃度はフラスコのラベルを確認のこと）
- ・未知濃度亜硝酸ナトリウム - 硝酸ナトリウム混合水溶液（50 mL メスフラスコ入り）
- ・スルファニル酸粉末 0.06 g × 7 包
- ・亜鉛粉末 0.3 g × 2 包

以下の作業は，必ず監督者のサインを受け，全体の手順を考えてから開始のこと

以下の作業については，必ずしもここに書かれた順番に従う必要はない．時間を有効に使うよう各自工夫して実験計画を立てなさい．なお，実験中に出る廃液は支給した 1 L ビーカーに貯留すること．

(3) 亜硝酸ナトリウム標準水溶液について，原液以外に適切な濃度に希釈した 2 種の溶液を，ホールピペット⁴⁾を用いて 100 mL メスフラスコ⁴⁾に調製しなさい．イオン交換水と 3 種の濃度の亜硝酸ナトリウム溶液について方法 A を適用し，アゾ色素溶液を調製しなさい．4 つの分光光度計用セル²⁾にアゾ色素水溶液を入れ，セルホルダ²⁾にセットし，担当の補助員に透過率の分析を依頼すること．それぞれの濃度とともにレポート冊子 5

ページ目にある表に記入しなさい。また、追加のセル3個を補助員から受け取り、レポート冊子2ページの支給品目表の該当箇所にチェックしなさい。なお、イオン交換水を処理した試料については他の実験の基準として用いるので、保存すること。

(4) 亜硝酸性窒素濃度と透過率の関係をレポート冊子6ページ目にある片対数グラフ⁷⁾にプロットし、Lambert-Beerの法則⁶⁾を考慮したうえで適切な線で結びなさい。

(5) 硝酸ナトリウム水溶液(原液のみ)について、各自が解答した方法Bに従い、アゾ色素水溶液を用意しなさい。ろ紙(2枚)は必要なときに監督者に申し出て受け取り、レポート冊子2ページ目の支給品目等表にチェックすること。分光光度計用セル²⁾に、今回調製したアゾ色素水溶液を入れ、(3)で用いたイオン交換水を処理した溶液の入ったセルとともにセルホルダにセットしなさい。補助員の指導の下に透過率を測定し、レポート冊子5ページ目にある表に記入しなさい。また、レポート冊子6ページの片対数グラフ⁷⁾上に、与えられた硝酸性窒素濃度と測定した透過率の関係を、単一の実験点として(線ではなく)、亜硝酸性窒素の結果と区別がつくようにプロットしなさい。

(6) 未知濃度亜硝酸ナトリウム - 硝酸ナトリウム混合水溶液中の亜硝酸性窒素濃度と硝酸性窒素濃度を求めるための実験計画を立て、実験結果記入欄などとともにレポート冊子の7ページ目に記しなさい。また、この方法に従って亜硝酸性窒素濃度、硝酸性窒素濃度を求め、レポート冊子7ページ目の所定欄に記しなさい。また、必要があれば、6ページの片対数グラフ⁷⁾中に各濃度を求めるために用いた線やメモなどを記入してよい。

(7) 時間と支給した試料と器具の残量が許す限り、再実験・確認実験を行っても良い。ただし、試料や器具の追加を必要とする場合は理由とともに監督者に申し出ること。試料等の予備は用意してあるが、数量に限りがあるので、予備がなくなった時点で追加支給はしない。

(8) 実験結果に対する考察を次の視点から行い、レポート8～9ページ目に簡潔に項目ごとに記入しなさい。

求めた各窒素濃度の精度について。

実験上工夫した点。

失敗したと思われる点。

今回の実験は限られた時間や薬品や器具や機器などの条件で実験を行ったが、これらの制約がない場合にどのようにしたらより精度の高い実験を行うことができるか。

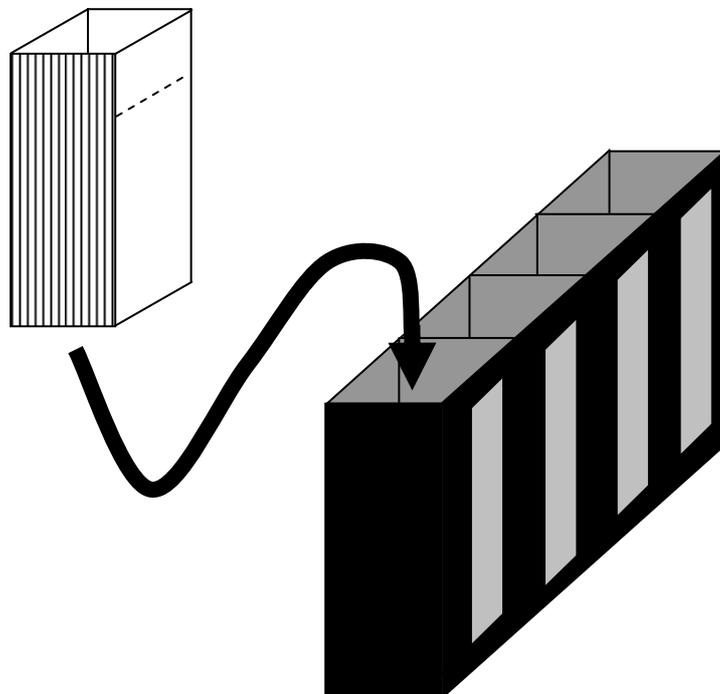
その他

注釈

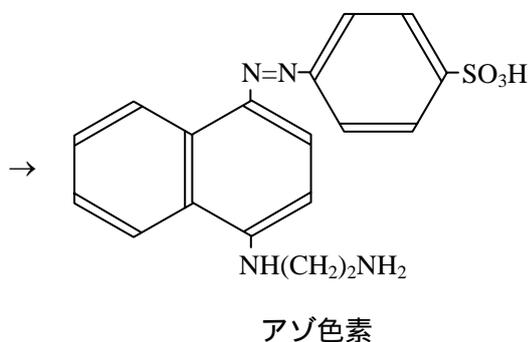
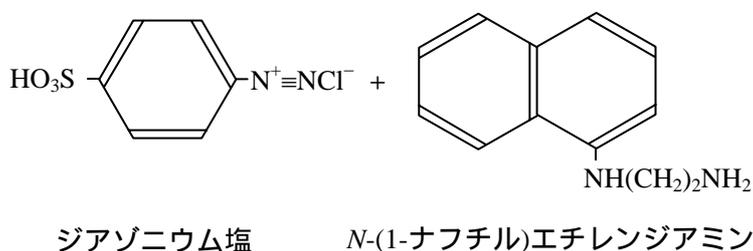
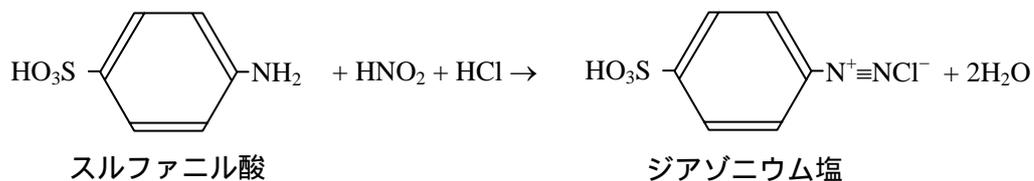
注釈は諸君がまだ知識として持っていない可能性のある事項についてまとめたものである。すでにこれらについて知っている生徒は必ずしも熟読する必要はない。

注 1：ppm (parts per million)は百万分率であり，1%が 10000ppm に相当する。例えば硝酸性窒素濃度が 1ppm ということは，水溶液中の NO_3^- としての N の重量が全水溶液の重量の 100 万分の 1 であることを意味している。

注 2：分光光度計用セルはプラスチック製の使い捨ての容器である。したがって，異なる試料溶液を測定する場合には異なるセルを用いる。セルの滑らかな面は分析のための光が透過するので，指などで触れると汚れによる光の吸収が測定されてしまうので，触れないようにする。手で持つときは必ず凹凸のある側面を持つようにする。セルには測定試料溶液を 7～8 分目程度入れ，光が透過する滑らかな側面がホルダの窓側にくるようにセルホルダにセットする（下図参照）。どの試料をどの位置にセットしたか，わかるようにしておく。



注3：ザルツマン法は，ジアゾカップリングにより亜硝酸イオンから発色性のアゾ色素を合成し，この濃度を分光分析または比色計分析で決定して，元の亜硝酸イオン濃度を求めるものである．酸性条件下で亜硝酸イオンとスルファニル酸を反応させ，ジアゾニウム塩を作り，これを *N*-(1-ナフチル)エチレンジアミンとカップリングさせることでアゾ色素を得る下記のような反応で成り立っている．



(1-(2-アミノエチルアミノ)-4-(*p*-スルホフェニルアゾ)ナフタレン)

注4：ホールピペット，メスフラスコなどの定容ガラス器具は，洗浄したものを自然乾燥して用いることが望ましいが，個数に限りがある場合などには，試料溶液自身の濃度変化を避けるために，試料溶液で通常2回程度共洗いして用いることができる．基本的に使用前もしくは洗浄後のピペットは細い先端を上向きに，使用中のピペットは細い先端を下向きにピペット台に置く．なお，人体に無害な水溶液をホールピペットで計り取る場合には，口で吸い上げることもできるが，本実験の場合など有害性が否定できない場合には安全ピペッターを用いる．安全ピペッターの使用方法は次のとおりである．

ピペットを下部のピペット挿入部に差し込む。

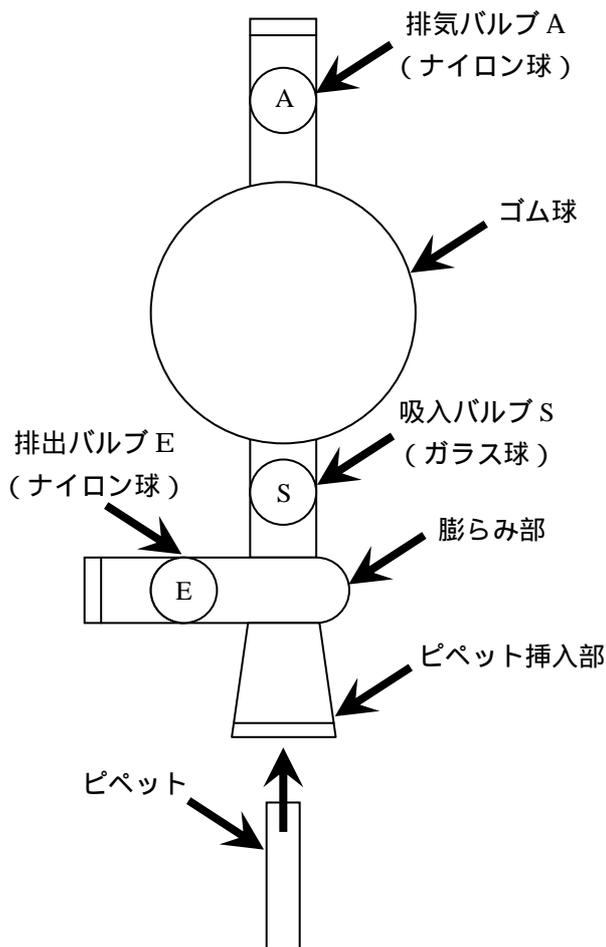
排気バルブ A を親指と人差し指で抑えながらゴム球を圧すると、ゴム球内の空気はバルブ A を通って排出される。バルブ A の指圧を止めるとゴム球内は低圧のまま保持される。

ピペットを液中加入し、目盛を見ながら吸入バルブ S を圧すると、薬液はピペットの中に吸入され、指圧を緩めると、液は停止する。指圧の強弱によって吸入速度を加減できる。

排出バルブ E を圧することにより、薬液は滴下される。

ピペット先端の残った薬液は下部の膨らみ部を抑えることにより、全部排出される。

薬液をピペット内まで吸い上げないように注意すること。



注 5：本実験で合成されるアゾ色素は 550 nm 付近をピークとする波長の光を吸収する。

注 6：試料濃度と透過率の関係は一次選考問題で取り上げた Lambert - Beer (ランベルト - ベール) の法則を参考にすること。ここで測定される透過率は、正しくは比透過率 (T') であり、イオン交換水について亜硝酸性窒素分析のための手順を行った溶液の透過率 T_0 で実際の透過率 T を割ったものである (下記の式参照)。したがって、アゾ色素なし、すなわち亜硝酸性窒素濃度、硝酸性窒素濃度のいずれも 0ppm の場合の比透過率は 1 である。

$$T' = \frac{T}{T_0}$$

注 7：片対数グラフについては一次選考問題ですすでに取り上げた (一次選考と比較して、縦横軸の表記が逆であることに注意)。このグラフは、 $\log y = ax$ の形で表される実験データを扱うのに適している。y を対数に変換せずに x に対してプロットすることができる。