

章末問題

〈ベーシック薬学教科書シリーズ〉『分析科学』：章末問題の解答

1章

1. a. 5×10^7
b. 5×10^{-4}
c. 6×10^6
d. 6×10^{-3}
e. 5×10^{-15}
2. a. 3
b. 4
c. 3
d. 2
e. 3
3. 平均：5.74
標準偏差：0.114
相対標準偏差：1.99 %
4. a. 異常値 1.045 を除いた平均値：1.0213
平均値と各測定値の平均残差：0.00339
平均値と各測定値の平均残差の4倍：0.0135
異常値と平均値の差：0.0237
b. 異常値 1.045 を除いた平均値：1.0213
標準偏差：0.00419
標準偏差の3倍：0.0126
異常値と平均値の差：0.0237
c. $Q_0 = (1.045 - 1.027) / (1.045 - 1.015) = 0.6$
臨界値 = 0.468 $Q_0 >$ 臨界値
いずれの方法でも、異常値 1.045 は棄却してよい。

2章

1. a. $I = \frac{1}{2} (3.0 \times 10^{-3} \times 1^2 + 3.0 \times 10^{-3} \times 1^2) = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
b. $I = \frac{1}{2} (2 \times 2.0 \times 10^{-2} \times 1^2 + 2.0 \times 10^{-2} \times 2^2) = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

$$c. I = \frac{1}{2} \left(2 \times 2.0 \times 10^{-2} \times 1^2 + 2.0 \times 10^{-2} \times 2^2 \right) = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$d. I = \frac{1}{2} \left(1.0 \times 10^{-3} \times 1^2 + 1.0 \times 10^{-3} \times 1^2 \right) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

2. a. p.25, 式(2.24) $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]}{c_0 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-])}$ に近似を適用し, 計算する.

弱酸であるが c_0 が十分大きいので, $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$

c_0 が K_a に比べても大きいので, $c_0 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) \doteq c_0$

よって, 式(2.24)は $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_0}$ と近似でき,

$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_0}$ が誘導できる.

この式に K_a および c_0 を代入すると

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{6.6 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-2}} = 8.1 \times 10^{-4}$$

$$\therefore \text{pH} = 3.1$$

- b. c_0 が K_a に比べて大きいので, $c_0 - ([\text{H}_3\text{O}^+] - [\text{OH}^-]) \doteq c_0$

(c_0 が小さいだけでなく, c_0 の値に比べて, K_a がより小さいので $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$ の近似は適用できない)

よって, 式(2.24)は

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{c_0} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 - K_w}{c_0} \text{ と近似でき,}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_0 + K_w}$ が誘導できる.

この式に K_a および c_0 を代入すると

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{5.6 \times 10^{-10} \times 1.0 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-14}} = 2.6 \times 10^{-7}$$

$$\therefore \text{pH} = 6.6$$

- c. p.27 の式(2.32) $K_b = \frac{[\text{OH}^-]([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])}{c_0 - ([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+])}$ に近似を適用し, 計算する.

弱塩基であるが c_0 が十分大きいので, $[\text{OH}^-] \gg [\text{H}_3\text{O}^+]$

c_0 が K_b に比べても大きいので, $c_0 - ([\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+]) \doteq c_0$

よって, 式(2.32)は $K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_0}$ と近似でき,

$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_0}$ が誘導できる.

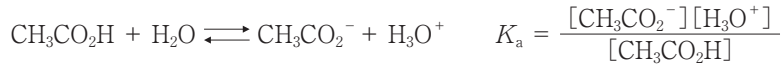
この式に K_b および c_0 を代入すると

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 1.0 \times 10^{-1}} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\text{p}[\text{OH}^-] = 2.9$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - 2.9 = 11.1$$

3. 酢酸の解離平衡と平衡定数は, 次式で表される.



a. 0.1 mol/L NaOH 水溶液を加える前は,

$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \doteq 0.1 \text{ mol/L}$ および $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-] \doteq [\text{H}_3\text{O}^+]$ と近似できるから

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0.1}$$

よって,

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.34 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.9$$

b. 0.1 mol/L NaOH 水溶液 10.0 mL を加えたとき,

$$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] = \frac{0.1 \times (25.0 - 10.0)}{35} \text{ mol/L} \text{ および } [\text{CH}_3\text{CO}_2^-] = \frac{0.1 \times 10.0}{35} \text{ mol/L}$$

となる.

平衡定数を表す式から誘導できる $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$ に,

これらの値ならびに $\text{p}K_a = 4.74$ を代入すると

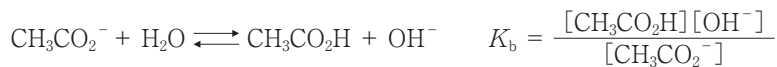
$$\text{pH} = 4.74 + \log \frac{0.1 \times 10.0}{0.1 \times 15.0} = 4.6$$

c. 0.1 mol/L NaOH 水溶液 25.0 mL を加えたとき,

$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ つまり弱塩基 CH_3CO_2^- だけが溶液中に存在し,

その濃度は $\frac{0.1 \times 25.0}{50.0} \text{ mol/L}$ となる.

CH_3CO_2^- の解離平衡と平衡定数は次のように表される.



ここで, CH_3CO_2^- は弱塩基であるから,

$[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}] \doteq [\text{OH}^-]$ と近似できる.

また, $K_a \times K_b = 1.0 \times 10^{-14}$ である.

$$\text{したがって, } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_0} = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \times \frac{0.1 \times 25.0}{50.0}} = 5.25 \times 10^{-6}$$

$$\text{p}[\text{OH}^-] = 5.28 \quad \therefore \text{pH} = 14 - 5.28 \doteq 8.7$$

d. 当量点以降は滴加した NaOH つまり OH^- の濃度により pH は支配される.

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.1 \times (30.0 - 25.0)}{55.0} = 0.0091 \text{ mol/L} \text{ となる}$$

したがって, $\text{p}[\text{OH}^-] = 2.04$

$$\therefore \text{pH} = 14 - 2.04 \doteq 12.0$$

4. 1.0 mol/L HCl 水溶液 10.0 mL を加えた時,

$$[\text{NH}_3] = \frac{1.0 \times (25.0 - 10.0)}{35.0} \text{ mol/L} \text{ および } [\text{NH}_4^+] = \frac{1.0 \times 10.0}{35} \text{ mol/L} \text{ となる}$$

一方, アンモニアの解離平衡と平衡定数は次のように表される.



平衡定数の式を変形すると

$$\text{p}[\text{OH}^-] = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} \text{ となる.}$$

この式に, $\text{p}K_b$, $[\text{NH}_4^+]$ および $[\text{NH}_3]$ の値を代入すると,

$$\text{p}[\text{OH}^-] = 4.74 + \log \frac{1.0 \times 10.0}{1.0 \times 15.0} = 4.56$$

$$\therefore \text{pH} = 14 - \text{p}[\text{OH}^-] = 14 - 4.56 = 9.44$$

5. $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]}$ および $K_{a2} = \frac{[\text{H}_2\text{NCH}_3\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-]}$ である

これらを辺々掛けると,

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]} \times \frac{[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2^-]}$$

変形すると

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]}$$

いま, グリシンが電荷をもたない状態で存在する場合は, この式において $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2^-] = [\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}]$ と仮定できる.

したがって, $K_{a1} \times K_{a2} = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$ となる.

この式から, $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}}$

$$\therefore \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = \frac{1}{2} (2.34 + 9.60) = 5.97$$

6. 薬剤 X がダイマーを生成する平衡および平衡定数 K は, 次式で表される.



1.0×10^{-1} mol/L 水溶液における X の活量係数が 0.500 ということは,

平衡時において $[X] = 0.5 \times 10^{-1}$ mol/L および $[X-X] = 0.25 \times 10^{-1}$ mol/L である.

したがって, それらの値を代入すると

$$K = \frac{[X-X]}{[X]^2} = \frac{0.25 \times 10^{-1}}{(0.5 \times 10^{-1})^2} = 10 \text{ L/mol}$$

7. 溶液中に溶け込んだ二酸化炭素の影響を除去するため.

8. 0.1, 0.05 および 0.01 mol/L 酢酸水溶液 20 mL について, 0.1, 0.05 および 0.01 mol/L NaOH 水溶液を用いて中和滴定を行ったときに, 終点までに必要な NaOH 水溶液の滴加量の理論値を下表に示す.

表 20 mL の酢酸水溶液に対する滴定量(理論値)

NaOH 水溶液の濃度	酢酸水溶液の濃度		
	0.1 mol/L	0.05 mol/L	0.01 mol/L
0.1 mol/L	20 mL	10 mL	2 mL
0.05 mol/L	40 mL	20 mL	4 mL
0.01 mol/L	200 mL	100 mL	20 mL

これらの滴定量を

(I) 終点までにある程度の NaOH 水溶液を必要とする(誤差の軽減)

(II) 終点までに大量の NaOH 水溶液を必要としない(実践性の確保)

の観点から比較すると, 酢酸水溶液の濃度と NaOH 水溶液の濃度が, ほぼ同じであるときに, より正確な中和滴定が実施できる. したがって, 以下の手順により, 酢酸水溶液の濃度を正確に決定できる.

(1) 0.05 mol/L NaOH 水溶液を用いて, 酢酸水溶液 20.0 mL について滴定を行う. 滴定結果より決定した濃度が 0.25 ~ 0.75 mol/L のとき, 決定した値を酢酸水溶液の濃度とする.

(2) (1)で決定した濃度が 0.25 mol/L 以下のときは, 0.01 mol/L NaOH 水溶液を用いて, 酢酸水溶液 20.0 mL について中和滴定を行い, 濃度を決定する.

(3) (1)で決定した濃度が 0.75 mol/L 以上のときは, 0.1 mol/L NaOH 水溶液を用いて, 酢酸水溶液 20.0 mL について中和滴定を行い, 濃度を決定する.

9. 0.5 mol/L NaOH 水溶液 50.0 mL をアスピリンの滴定に用いる. 空試験には, 0.5 mol/L NaOH 水溶液 25.0 mL を用いる. 空試験の結果を, NaOH 水溶液 50.0 mL を用いた場合に換算して, 補正すれば, 逆滴定が行える.

3章

1. 錯生成反応および生成定数は, それぞれ次式で表される.



ただし, $K_{\text{f1}} = 3.0 \times 10^{10}$ L/mol, $K_{\text{f2}} = 1.2 \times 10^9$ L/mol

一方, Cu(II) イオンと en のそれぞれの物質収支についての式は,

$$C_{\text{M}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{en})^{2+}] + [\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}] = 0.010 \text{ mol/L}$$

$$C_{\text{L}} = [\text{en}] + [\text{Cu}(\text{en})^{2+}] + 2[\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}] = 0.030 \text{ mol/L}$$

となる.

いま, C_L は C_M の2倍以上であるから, 生成する錯体の大部分が $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ となるはずである.

したがって, Cu^{2+} に配位していない en の濃度は, 上式より

$[\text{en}] = 0.03 - 2 \times 0.01 = 0.01 \text{ mol/L}$ である. 上の生成定数の式にこれらを代入すると,

$$[\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}] = 0.010 \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cu}(\text{en})^{2+}] = 8.3 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 2.8 \times 10^{-18} \text{ mol/L}$$

となる.

2. 錯生成反応と生成定数は次式となる.

$$\text{M}^{2+} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}^{2+} \quad K_f = [\text{ML}^{2+}]/[\text{M}^{2+}][\text{L}]. \quad \text{ただし, } K_f = 1.0 \times 10^3 \text{ L/mol}$$

それぞれの物質収支の式は, それぞれの濃度が半分になるから,

$$C_M = [\text{M}^{2+}] + [\text{ML}^{2+}] = 0.050 \text{ mol/L}$$

$$C_L = [\text{L}] + [\text{ML}^{2+}] = 0.10 \text{ mol/L}$$

である.

$$[\text{ML}^{2+}] = 0.050 - [\text{M}^{2+}], \text{ および } [\text{L}] = 0.050 + [\text{M}^{2+}] \text{ であり, } (0.050 - [\text{M}^{2+}])/([\text{M}^{2+}](0.050 + [\text{M}^{2+}])) = 1.0 \times 10^3$$

したがって, $[\text{M}^{2+}] = 9.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ また, このときの錯体の生成率は, $(C_M - [\text{M}^{2+}])/C_M \times 100 = 98.1 (\%)$

3. 金属-EDTA 錯体の濃度は 0.05 mol/L となり, 錯体から解離して生成する $[\text{M}]$ と $[\text{Y}']$ の濃度は等しい.

$$[\text{M}] = [\text{Y}'] = 0.05 \times (0.1/100) = 5 \times 10^{-5}, \quad [\text{MY}'] = 0.05 \times (99.9/100) \doteq 5 \times 10^{-2}$$

$$\text{したがって, } K_{\text{MY}'} = [\text{MY}']/[\text{M}][\text{Y}'] \text{ より, } K_{\text{MY}'} = 5 \times 10^{-2}/(5 \times 10^{-5})^2 = 2 \times 10^7$$

4. 金属指示薬とは金属イオン(M)をキレート滴定するとき, 当量点付近において金属イオン濃度の逆数の対数(pM)変化に対して鋭敏に変色するものをいう. 金属指示薬は有機色素系化合物の配位子で, 指示薬自身の色と, 金属とキレートしたときの色が異なるものが用いられる. また, キレート滴定において利用されるためには, EDTAなどの滴定剤とよりも金属イオンとのキレート生成定数が小さい必要がある. 日局15収載の医薬品の定量に用いられている代表的な金属指示薬には, 次のものがある.

1. エリオクロムブラック T (EBT または BT)

金属イオン: Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}

至適: pH 7 ~ 11 (指示薬のみ: 青色, 指示薬-金属イオンキレート: 赤色)

2. 1-(2'-オキシ-4'-スルホ-1'-ナフチルアゾ)-2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸 (NN)

金属イオン: Ca^{2+}

至適: pH 12 ~ 13 (指示薬のみ: 青色, 指示薬-金属イオンキレート: 赤色)

3. 1-ピリジルアゾ-2-ナフトール (PAN)

金属イオン: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}

至適: pH 3 ~ 10 (Cu^{2+}) pH 5 ~ 6 (Cd^{2+}), pH 5 ~ 7 (Pb^{2+}) (指示薬のみ: 黄色, 指示薬-Cu

キレート：赤紫色)

5. アルミニウムイオンは、EDTA と 1 : 1 のキレートを生成する。

0.05 mol/L EDTA 液 1 mL に対する Al の対応量は、

0.05 mol/L EDTA 液 1 mL = 1.349 mg Al

アルミニウムイオンは EDTA との反応速度がおそく、キレート生成定数もあまり大きくないから ($\log K_f = 16.1$)、塩酸で pH 3 に調整し、煮沸して反応を促進する必要がある。終点付近では、できるだけゆっくり滴定を行い、EDTA 液 1 滴を加え、1 分間加熱しても再びだいたい黄色にならない点を終点とする。

4 章

1. a. AgSCN : $K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{SCN}^-]$
b. HgI_2 : $K_{sp} = [\text{Hg}^{2+}][\text{I}^-]^2$
c. MgNH_4PO_4 : $K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}]$
d. $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]^{10}[\text{PO}_4^{3-}]^6[\text{OH}^-]^2$

2. AgCl の飽和溶液中の銀および塩化物イオンの濃度は、

$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ である。

したがって、 $K_{sp} = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = (1.3 \times 10^{-5})^2 = 1.69 \times 10^{-10} \approx 1.7 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2$

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の飽和溶液中のカルシウムおよびリン酸イオンの濃度は、

$[\text{Ca}^{2+}] = 3 \times 7.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 2 \times 7.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ である。

したがって、 $K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3 \times 7.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L})^3 \times (2 \times 7.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L})^2$
 $= 1.949 \times 10^{-29} \approx 1.9 \times 10^{-29} \text{ mol}^5/\text{L}^5$

3. $\text{Al}(\text{OH})_3$ の溶解度を S とすると、

$K_{sp} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = S \times (3S)^3 = 27S^4 = 2.0 \times 10^{-32} \text{ mol}^4/\text{L}^4$ である。

したがって、 $S = \sqrt[4]{\frac{2.0 \times 10^{-32}}{27}} = \sqrt[4]{0.0741 \times 10^{-16} \times 10^{-16}} = 5.22 \times 10^{-3} \approx 5.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

pH 3 では $\text{pOH} = 11$ すなわち $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$ であるので、溶解度 $S = [\text{Al}^{3+}]$ は、

$[\text{Al}^{3+}] = K_{sp}/[\text{OH}^-]^3 = 2.0 \times 10^{-32} \text{ mol}^4/\text{L}^4 / (10^{-11})^3 \text{ mol}^3/\text{L}^3 = 20 \text{ mol/L}$

pH 4 では $\text{pOH} = 10$ すなわち $[\text{OH}^-] = 10^{-10}$ であるので、溶解度 $S = [\text{Al}^{3+}]$ は、

$[\text{Al}^{3+}] = K_{sp}/[\text{OH}^-]^3 = 2.0 \times 10^{-32} \text{ mol}^4/\text{L}^4 / (10^{-10})^3 \text{ mol}^3/\text{L}^3 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$

pH 5 では $\text{pOH} = 9$ すなわち $[\text{OH}^-] = 10^{-9}$ であるので、溶解度 $S = [\text{Al}^{3+}]$ は、

$[\text{Al}^{3+}] = K_{sp}/[\text{OH}^-]^3 = 2.0 \times 10^{-32} \text{ mol}^4/\text{L}^4 / (10^{-9})^3 \text{ mol}^3/\text{L}^3 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

したがって、もとの水溶液に比べ溶解度が下がる pH 5 の溶液で沈殿が生じる。

4. NaCl は完全解離するので、溶液中の塩化物イオン濃度は $[\text{Cl}^-] = 10^{-20} \text{ mol/L}$ である。溶液は AgCl で飽和されているので、溶液中の銀イオンの濃度が溶解度となる。

$[\text{Ag}^+] = K_{sp}/[\text{Cl}^-] = 1.78 \times 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{L}^2 / 10^{-20} \text{ mol/L} \approx 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$

5. 弱酸である H_2S を溶液に通気して飽和させると、 0.1 mol/L となり、

$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ のように一部解離する。 S^{2-} は Pb^{2+} や Zn^{2+} と難溶性沈殿をつくる。

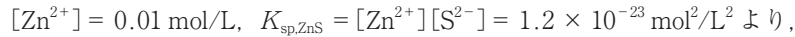


PbS がほぼ完全に沈殿し、ZnS が沈殿し始めるまでに加える H_2S 量を考える。

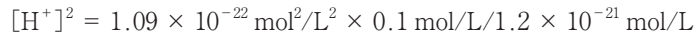
PbS の溶液中の濃度が 10^{-5} mol/L になるとき完全に沈殿するので、反応した S^{2-} の濃度を $X \text{ mol/L}$ とすると、 $0.01 \text{ mol/L} - X \text{ mol/L} = 10^{-5} \text{ mol/L}$ より、 $X \doteq 0.01 \text{ mol/L}$ となる。

このときの水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ は、解離式より $2X = 0.02 \text{ mol/L}$ となる。

一方、ZnS は溶解度積を超える濃度に達したときに沈殿し始めるので、



飽和水溶液中の H_2S 濃度は、 $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ mol/L}$ より、



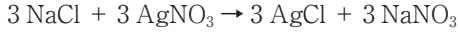
$$= 0.908 \times 10^{-2} \text{ mol}^2/\text{L}^2 \quad [\text{H}^+] = 0.095 \text{ mol/L}$$

したがって、 $0.020 \text{ mol/L} \leq [\text{H}^+] < 0.095 \text{ mol/L}$ の範囲にすればよい。

- $\text{pAg} + \text{pI} = \text{p}K_{\text{sp}} = 16.1$, $\text{pAg} = \text{pI}$ より、 $2\text{pI} = 16.1$ であるので、 $\text{pI} \doteq 8.1$
- ヨウ化物イオンと塩化物イオンの銀滴定を考えてみる。溶解度積はヨウ化銀のほうが塩化銀より小さく、 $K_{\text{sp,AgI}} = 10^{-16.1}$, $K_{\text{sp,AgCl}} = 10^{-9.8}$ である。当量点前では、溶液中のヨウ化物イオンの全濃度 C_1 と塩化物イオンの全濃度 C_{Cl} 、加えた銀イオンの濃度 C_{Ag} とすると、 $[\text{I}^-] = C_1 - C_{\text{Ag}}$, $[\text{Cl}^-] = C_{\text{Cl}} - C_{\text{Ag}}$ 、滴定率を $a = C_{\text{Ag}}/C_1 = C_{\text{Ag}}/C_{\text{Cl}}$ とすると、 $[\text{I}^-] = (1 - a) \times C_1$, $[\text{Cl}^-] = (1 - a)C_{\text{Cl}}$ 。したがって、被滴定液の濃度が同じ ($C_1 = C_{\text{Cl}}$) 場合、両方の滴定曲線はまったく同一である。 a が 1 に近づくと、 $[\text{I}^-]$ および $[\text{Cl}^-]$ はいずれも 0 に近づく。 $a > 1$ となると Ag^+ が過剰になり、溶液中に残るので $[\text{Ag}^+] = C_{\text{Ag}} - C_1 = (a - 1)C_1$, $[\text{Ag}^+] = C_{\text{Ag}} - C_{\text{Cl}} = (a - 1)C_{\text{Cl}}$ 。 $K_{\text{sp,AgI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$, $K_{\text{sp,AgCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ より、 $[\text{I}^-] = (a - 1) \times C_1/K_{\text{sp,AgI}}$, $[\text{Cl}^-] = (a - 1)C_{\text{Cl}}/K_{\text{sp,AgCl}}$ 。したがって、 $\text{pI} = -\log [\text{I}^-] = \text{p}K_{\text{sp,AgI}} + \log (a - 1) + \log C_1$ および $\text{pCl} = -\log [\text{Cl}^-] = \text{p}K_{\text{sp,AgCl}} + \log (a - 1) + \log C_{\text{Cl}}$ はいずれも急激に上昇する。 $C_1 = C_{\text{Cl}}$ の場合、 $\text{p}K_{\text{sp,AgI}} = 16.1$, $\text{p}K_{\text{sp,AgCl}} = 9.8$ であるので、 $a > 1$ の領域では pI の曲線は pCl の曲線より、 $16.1 - 9.8 = 6.3$ 単位上方に移動する。したがって、当量点における pI のジャンプが大きくなるが、滴定曲線は基本的な形は変化しない。
- この方法は、クロロブタノールと水酸化ナトリウムの反応により生成する塩化ナトリウムに一定量の硝酸銀を加えて塩化銀を沈殿させ、過量の硝酸銀を鉄イオンを指示薬としてチオシアン酸塩で逆滴定するフォルハルト法である。

[A] : 滴定液はチオシアン酸アンモニウム, [B] 指示薬は硫酸アンモニウム鉄(III)





クロロブタノール 1 モルは、硝酸銀 3 モルに対応するので、

対応量は、 $0.1 \times 177.46/3 = 5.915(\text{mg})$ [C] : 5.915(mg)

9. 塩化物を硝酸銀で滴定するファヤンス法である。[A] : 指示薬はフルオレセインナトリウムである。規格値が 0.85 ~ 0.95 w/v% の実験値の範囲は 0.84500 ~ 0.95499 w/v% と考えられる。 $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$ で NaCl と AgNO_3 は 1 : 1 で反応するので、対応量は、 $0.1 \text{ mol/L AgNO}_3 1 \text{ mL} = 5.844 \text{ mg NaCl}$

0.1 mol/L 硝酸銀液の消費量を y とすると、 $0.84500 \leq y \times 5.844 \times 10^{-3} \times 1.025 \times 100/20 \leq 0.95499$ すなわち、 $28.21 \leq y \leq 31.89$ [B] : 28.2 mL, [C] : 31.9 mL

10. $\frac{0.450 - 0.320}{0.450} \times 100 = 28.89$ 揮発した水分は結晶の 28.9 %

$$\frac{(0.450 - 0.320)/18}{0.450/249.67} = 4.008 \quad \text{揮発した水分は結晶 1 mol 当たり 4.01 mol}$$

5 章

1. a. 右に進む
b. 左に進む
c. 左に進む
d. 右に進む

2. a. $E = E_{\text{Ce}}^{\circ} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 1.61 + 0.0592 \log \frac{1.00 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^{-2}} = 1.61 - 0.0592$
 $= 1.55 \text{ V}$

b. $E = E_{\text{Ce}}^{\circ} + \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 1.61 + 0.0592 \log \frac{1.00 \times 10^{-2}}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.61 + 0.0592$
 $= 1.67 \text{ V}$

c. $E = E_{\text{MnO}_4}^{\circ} - \frac{0.0592 \times 8}{5} \text{pH} - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$
 $= 1.51 - 0.0947 \times 1.00 - 0.0118 \log \frac{1.00 \times 10^{-2}}{2.00 \times 10^{-2}} = 1.42 \text{ V}$

d. $E = E_{\text{MnO}_4}^{\circ} - \frac{0.0592 \times 8}{5} \text{pH} - \frac{0.0592}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$
 $= 1.51 - 0.0947 \times 5.00 - 0.0118 \log \frac{1.00 \times 10^{-2}}{2.00 \times 10^{-2}} = 1.04 \text{ V}$

* c, d は、 $\log 2 = 0.301$ として計算した。

3. a. $E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} + 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.77 + 0.0592 \log \frac{5.00}{25.00 - 5.00}$

$$= 0.77 - (0.0592 \times 2) \log 2 = 0.73 \text{ V}$$

$$\text{b. } E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} + 0.0592 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0.77 + 0.0592 \log \frac{12.50}{25.00 - 12.50}$$

$$= 0.77 - 0.0592 \log 1 = 0.77 \text{ V}$$

$$\text{c. } E_{\text{eq}} = \frac{1}{2} (E_{\text{Fe}}^{\circ} + E_{\text{Ce}}^{\circ}) = \frac{1}{2} (0.77 + 1.61) = 1.19 \text{ V}$$

$$\text{d. } E_{\text{Ce}} = E_{\text{Ce}}^{\circ} + 0.0592 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 1.61 + 0.0592 \log \frac{30.00 - 25.00}{25.00} = 1.61 - 0.0592 \log 5$$

$$= 1.57 \text{ V}$$

* $\log 2 = 0.301$, $\log 5 = 0.699$ として計算した.

4. a. 正

b. 誤

c. 誤

d. 誤

(5.5.1 項を参照のこと).

$$5. f = (1000 \times 0.05400) / (3.567 \times 15.00) = 1.009$$

$$6. f = (0.990 \times 14.90) / 15.00 = 0.983$$

$$7. \text{フェノールの質量} : 1.569 \times (29.70 - 6.30) \times 1.000 = 36.71 \text{ (mg)}$$

$$\text{フェノールの含量} : (36.71/1000) / \{1.500 \times (25/1000)\} \times 100 = 97.9 (\%)$$

6 章

1. a. Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+

b. Al^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}

2. $\text{Al}^{3+} : \text{e}$, $\text{Fe}^{2+} : \text{a}$, $\text{Fe}^{3+} : \text{c}$

$\text{Ca}^{2+} : \text{b}$, $\text{Ni}^{2+} : \text{f}$, $\text{K}^+ : \text{d}$

3. a. 誤

オルト位置換体は強く呈色する。メタ位置換体の呈色は弱く、パラ位置換体ではカルボキシ基をもつ場合は呈色しない。

b. 正

ニンヒドリン反応はアミノ酸の検出に使う。非常に鋭敏な反応性を示し、タンパク質中の末端 α -アミノ基とも反応する。紫色の色素 (Ruhemann's purple) を生じる。

c. 正

アンチピリンを亜硝酸ナトリウムで処理するとピラズロン環の 4 位におけるニトロソ化 (置換反応) が起こる。芳香族ニトロソ化合物の多くは緑色を呈する。

4. a. 正

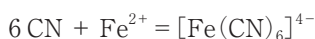
サリチルアミドが存在するときは、フェノール性 OH があるので塩化鉄(Ⅲ)反応(淡紫色)を呈する。

b. 正

バリウムイオンが存在する場合は、塩酸酸性で硫酸イオンと硫酸バリウムを生成し、白色の沈殿を示す。

5. シアン化物

鉄(Ⅱ)イオン、および鉄(Ⅲ)イオンと組合せて青色の沈殿を生成する不純物は、合成中間体としてのシアン化物(シアンイオン, CN)である。アルカリ性でシアンイオンは鉄(Ⅱ)イオンと反応してヘキサシアノ鉄(Ⅱ)酸イオンを生じる。これに鉄(Ⅲ)イオンを加えると、青色沈殿となる(ベルリン青)。



7章

7.1節

1. a. 誤

赤外吸収スペクトルの誤りである。紫外・可視吸光分析法は分子を構成する電子、とくに π 電子やn電子の遷移に伴う光の吸収を利用したもので、一般に200～800 nmの波長範囲で測定され、電子スペクトルともよばれる。電子遷移のエネルギーは分子の振動・回転エネルギーより桁違いに大きいので、振動回転スペクトルも伴い、一般に紫外・可視吸収スペクトルは幅広い吸収帯として観測される。

b. 正

c. 誤

縦軸は電子遷移が起こる確率で、横軸は電子遷移が起こるエネルギーの大きさを示す。

d. 正

2. 正

分子が光を吸収して電子的に励起状態に遷移し、その励起エネルギーが光の形で再放射される経路である。吸収した光の波長よりも長い波長の光が放射される(ストークスの法則)。

3. 正

赤外吸収スペクトル測定に使われる赤外線は2.5～25 μm の波長領域で、波数(振動数)では4000 cm^{-1} ～400 cm^{-1} に相当する。1 μm = 10⁻⁶ m。

4. 誤

原子スペクトル(原子が吸収、または発光する光のスペクトル)は、原子内の電子遷移によって生じる光のスペクトルで、遷移電子が原子核の束縛を受けて、ある準位から別の準位へ遷移する場合は、不連続な輝線スペクトルに、原子が電子を放出してイオンになるときや、そ

の逆の過程の場合は電子のエネルギーが任意の値をとるから連続スペクトルになる。

5. a. 誤

プロトンは電荷をもち、一つの軸を中心にして回転(スピン)しているので小さな磁石とみなすことができ、磁気モーメントをもつ。プロトンは、① スピン量子数が $I = 1/2$ で NMR を観測できること、② 天然存在比が 100% であること、③ すべての有機化合物にいろいろな形で存在する元素であること、などが理由で、原子量には無関係である。

- b. スピンをもつ核、または対をつくっていない電子をもつ分子(ラジカルなど)や原子を強い磁場のなかに置くと、スピン状態の違いに基づくエネルギー分裂が起こる。スピン量子数が $1/2$ である水素原子核(^1H : プロトン)や不対電子ではエネルギーの高い $-1/2$ の状態とエネルギーの低い $+1/2$ の状態に分裂し、その分裂幅は磁場の強さに比例する。たとえば、2.35 T の磁場中の ^1H の分裂幅: 100 MHz の電磁波に相当するエネルギー。0.33 T の磁場中の自由電子の分裂幅: 9.5 GHz の電磁波に相当するエネルギー。前者の電磁波は「ラジオ波」、後者の電磁波は「マイクロ波」とよばれる。

6. a. 誤

電磁波のエネルギー(E)は電磁波の種類に関係なくその振動数(ν)のみで決まり、 $E = h\nu$ (h はプランク定数)で表される。波長は振動数の逆数であり、X 線のエネルギーは紫外線より高いので、波長は短い。X 線は $10^{-12} \sim 10^{-8}$ m (0.01 ~ 100 Å) の範囲の波長をもつ。

b. 誤

X 線は波長の短い電磁波である。X 線を結晶に照射すると結晶内の電子が振動し、入射した X 線と同じ波長をもつ X 線が散乱する(Thomson 散乱)。したがって、X 線は原子のなかの電子によって散乱される。

c. 正

真空中で電磁波が伝播する速度はその種類に関係なくすべて光速(c)に等しい。

d. 正

X 線は原子のなかの電子によって散乱されるので、散乱強度はほぼ原子番号に比例する。また散乱強度は荷電粒子の質量の二乗に反比例する。

7.2 節

1. a. 誤

比吸光度 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ はその物質の 1% 溶液である。すなわち、1 g/100 mL の溶液の層長 1 cm 当たりの吸光度である。

b. 正

溶液の光吸収は溶液層の厚さ l (層長) と溶液の濃度 c のみに支配される。吸光度と光吸収する物質の濃度と層長(光路長)に比例し(ランベルト・ベールの法則)、物質の濃度をモル濃度とした場合の比例定数をモル吸光係数という。

2. a. 正

b. 正

c. 誤

吸光度 A の値は、溶媒の種類、pH、濃度、温度の影響を受けやすい。

d. 正

3. 吸光度は透過度の逆数の常用対数である。

たとえば、透過率 $T = 20(\%)$ より、透過度 $t = 0.2 = 2/10$

したがって、 $A = -\log(2/10) = -(0.30 - 1) = 0.7$

4. a. $\epsilon = E_{1\text{cm}}^{1\%} \times \frac{\text{分子量}}{10}$ より

$$\epsilon = 391 \times (344.5/10) = 13469.9 \approx 13470$$

b. 試料中に含まれている純品メテノロン酢酸エステル量を x (mg) とすると、 x (mg) = $(0.385/391) \times 10000 = 9.847$

$$\frac{9.847 \times 10^{-3}}{0.0100} \times 100 (\%) = 98.5 (\%)$$

5. a. 誤

ある物質の比吸光度とは、その物質の 1 g/100 mL の溶液の吸光度である。

b. 正

c. 正

その他、ハロゲンタングステンランプ(タングステンランプの電球中にハロゲン元素を充填させたもの。寿命が長く安定した光をだせる。)も可。

7.3 節

1. a. 誤

蛍光強度は温度、pH、溶媒の種類などにより影響されやすい。

b. 誤

蛍光の波長は、一般に励起光の波長よりも長い(ストークスの法則)。通常は、励起させたエネルギーより少ないエネルギーの光を蛍光として発する。

c. 誤

蛍光は、わずかな量の汚染物質の共存によっても消光する。消光作用をもつ物質をクエンチャーという。

2. a. 正

b. 正

3. a. 正

b. 誤

蛍光強度は、蛍光物質の濃度、層長、励起光の強さに比例するほか、蛍光量子収率、および励起光波長における物質のモル吸光係数にも比例する。

c. 正

これは分子の衝突頻度が増加し、発光よりも熱エネルギーなどとして失われることによる。

4. a. 誤

光源には、キセノンランプ、レーザー、アルカリハライドランプが用いられる。セルには四面透明の無蛍光の石英セルが用いられる。

b. 正

ジゴキシン錠の含量均一性試験には従来より蛍光分析法を用いることができるが、日局 15 では液体クロマトグラフィーによる方法に変更された。

5. a. 正

b. 誤

光源にはキセノンランプ、レーザー、アルカリハライドランプを用いる。

c. 正

F (蛍光強度) = $I_0 \phi 2.303 \varepsilon c l$ (I_0 : 励起光の強度, ϕ : 蛍光量子収率, ε : モル吸光係数, c : 溶液の濃度, l : 層長)

7.4 章

1. 高分解能の回折格子を用いてできるだけ狭いスリットにしても検出器に入る光の波長幅には限界がある (200 pm)。たとえ、もし線幅 2 pm の光が 100 % 吸収されたとしても、検出器に入る光量の変化を正確に測定することはきわめて困難である。すなわち、連続スペクトルを示す光源では高い検出感度が期待できない。

2. a. 正

ネブライザーなどを用いて吸入し霧状とする。それをフレーム (化学炎) 中で原子蒸気とする。

b. 誤

冷蒸気方式は還元気化法としておもに用いられる。

c. 誤

原子吸光分析は選択性が高く、共存する元素の影響を受けにくい。定量に際しては、干渉およびバックグラウンドを考慮する。

3. a. 正

中空陰極ランプは、陽極と中空の陰極からなり、低圧の Ne または Ar ガスを封入している。

b. 正

大きくフレーム方式とフレームレス方式に分けられる。

c. 誤

吸光度を測定するための分光部は必要である。

d. 正

イオン化された原子や酸化物は分析できない。

4. 原子吸光分析法では、一般に共存する物質の干渉(妨害)をなくすことや、バックグラウンドを補正する工夫が必要である。通例、このために検量線法、標準添加法、内標準法の三つが用いられる。このうち、標準添加法と内標準法では標準物質(Li, Be, Coなどの標準元素)を含む溶液を調製して用いる。

7.5 節

1. 5(d, e)

a. 誤

測定する試料の状態により、ペースト法、錠剤法、液膜法、溶液法、フィルム法や気体専用セルを用いる方法などがあり、固体、液体、気体試料の測定が可能である。

b. 誤

指紋領域は $1500 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の複雑なスペクトルを示す領域で、未知化合物の同定に有用。官能基や多重結合の同定に役立つ吸収帯を特性吸収帯といい、 $4000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ の範囲における比較的単純なスペクトルを示す。

c. 誤

測定波数を連続的に変化させ、そのときの吸収をプロットして得られる曲線で、通常、横軸に波数(cm^{-1})または波長(λ)、縦軸に透過率(T)または吸光度(A)を取ってプロットする。

d. 正

波数目盛りの校正には、ポリスチレン膜の鋭い吸収帯を利用して、いくつかの波数をチェックする。

e. 正

試料を固体状態で測定する際、同じ物質でも結晶多形により異なったスペクトルを与えることがあるので、本法により結晶多形を判定できる。

2. 2(a, e)

a. 正

溶液法では、試料と相互作用または化学反応がなく、窓板を侵さない溶媒(クロロホルムや四塩化炭素)に溶かし、液体用固定セルに入れ測定する。窓板の材料としては、NaCl や KBr などのアルカリハライドの単結晶が用いられる。

b. 誤

光源としては、グローバーランプ、ネルンストランプなどの発熱体が用いられる。キセノンランプは、蛍光光度分析の光源である。

c. 誤

IR スペクトルは、分子を構成する原子核間の振動状態の変化に伴い、光を吸収する現象を利用するため、振動スペクトルとよばれる。原子スペクトルは、原子が吸収する光のスペクトルのことで、原子吸光光度法のスペクトルである。

d. 誤

赤外吸収においても、ランベルト・ベールの法則が成立する濃度範囲では、定量分析が可能であるが、現在ではほとんど使われていない。

e. 正

紫外可視吸収スペクトルは分子の共役系と近傍の構造を反映し、単純な吸収曲線となるが、IR スペクトルは分子を構成するすべての原子の振動エネルギーが関係するため、スペクトル形は複雑となり官能基により特徴的な吸収パターンを示すので、構造解析に優れている。

3. 波長範囲は 2.5 ~ 25.0 μm であり、

波数と波長との関係は、波数 (cm⁻¹) = 10000 / 波長 (μm) であるので、

波数範囲は、10000 / 2.5 ~ 25.0 μm = 4000 ~ 400 cm⁻¹ である。

4. 1. (b)

アミノ基 (3600 ~ 3200 cm⁻¹)、スルホンアミド基 (1200, 1400, 1600 cm⁻¹)、芳香環 (1600 cm⁻¹) に由来する特性吸収帯を示すのは、(b) である。

2. (d)

官能基がないため、特性吸収帯をもたない (d) が該当する。

3. (a)

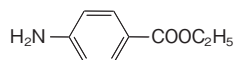
アミン塩酸塩 (3000 ~ 2500 cm⁻¹)、エステル (1700 cm⁻¹ 付近) に由来する特性吸収帯を示すのは、(a) である。

4. (c)

ヒドロキシ基 (3400 cm⁻¹ 付近) 以外の官能基はないので、(c) が該当する。

5. *p*-アミノ安息香酸エチルエステル

3330 cm⁻¹ (アミノ基), 1690 cm⁻¹ (カルボニル基), 1598 cm⁻¹ (芳香環), 1390 cm⁻¹ (メチル基), 1286 cm⁻¹ (エステル), 800 cm⁻¹ 付近 (*p*-位置換基) より、下記の *p*-アミノ安息香酸エチルエステルが推定される。



7.6 節

1. 旋光度 $\alpha = -0.72^\circ$, 層長 $l = 100$ mm, コレステロール濃度 $c = 0.20$ g/10 mL より、

$$\text{比旋光度 } [\alpha]_D^{20} = \frac{100 \alpha}{lc} = \frac{100 \times (-0.72)}{100 \times (0.20/10)} = -36^\circ$$

2. $[\alpha]_D^{20} = \frac{100 \alpha}{lc}$ より、 $\alpha = \frac{[\alpha]_D^{20} \cdot l \cdot c}{100}$

$[\alpha]_D^{20} = +115^\circ$, $c = 0.20$ g/20 mL, $l = 100$ mm より、

$$\alpha = \frac{(+115) \times 0.20/20 \times 100}{100} = +1.15^\circ$$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +120^\circ$, $c = 0.20 \text{ g}/20 \text{ mL}$, $l = 100 \text{ mm}$ より,

$$\alpha = \frac{(+120) \times 0.20/20 \times 100}{100} = +1.20^\circ \quad \alpha = +1.15 \sim +1.20^\circ$$

3. a. 誤

旋光度は, $\alpha = \frac{\pi L}{\lambda} (n_l - n_d)$ で示され, 左右円偏光の屈折率の差および試料の層長に比例し, 波長に反比例する.

b. 誤

偏光面を左に回転するものを左旋性, 右に回転するものを右旋性とし, 左旋性は $-$ (または l), 右旋性は $+$ (または d)の記号をつけて示す.

c. 誤

旋光度は試料の濃度および層長に比例し, 光の波長, 温度, 溶媒の種類に依存するが,

比旋光度は $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{100 a}{lc}$ で示すように標準条件(波長: ナトリウム D 線, 温度:

20℃, 濃度 c : g/mL, 層長 l : mm)に換算した旋光度である. 旋光度法は, ブドウ糖注射液などの医薬品の定量に用いられている.

d. 正

局方では, ナトリウム D 線(589 nm)を用いるよう規定されている.

* c の問題文中の「比旋光度」を「旋光度」に訂正してください.

4. b. 2.1978

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{100 a_{\text{D}}}{lc} = 45.5, l = 100 \text{ mm} \text{ より}, c = \frac{100 a_{\text{D}}}{100 \times 45.5} = 0.021978 \times a_{\text{D}} (\text{g}/\text{mL})$$

したがって, 100 mL 中のイソソルビド($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$)の量(g) = $a_{\text{D}} \times 2.1978$

5. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = \frac{100 a_{\text{D}}}{lc} = 52.7$, $l = 100 \text{ mm}$ より,

$$c = \frac{100 a_{\text{D}}}{100 \times 52.7} = 0.04004 (\text{g}/\text{mL}), \text{ ブドウ糖注射液 } 10 \text{ mL} \text{ を } 100 \text{ mL} \text{ に } 10 \text{ 倍希釈してい}$$

るので, ブドウ糖注射液の濃度は,

$$0.04004 \times 10 \times 1000 = 400 \text{ mg}/\text{mL} = 40.0 (\text{w}/\text{v}) \%$$

変旋光を平衡状態にさせ, 安定した旋光度を得るためにアンモニア試薬を加える.

7.7 節

1. K 吸収端とは, K 殻電子を原子の外へ叩き出すために必要なエネルギー, つまり, $E = kZ^2 = hc/\lambda$ を満たす X 線の吸収に由来する. ここで, Z は原子核のもつ電荷である. したがって, 原子番号の大きい原子が, より Z の値が大きくなり, λ は短波長になる. その結果, マグネシウム, アルミニウム, ケイ素, リンの順に, K 吸収端の波長は, 短くなる.

a. リン b. マグネシウム c. ケイ素 d. アルミニウム

2. 吸収端とは、殻電子を原子の外へ叩き出すために必要なエネルギー、つまり、 $E = kZ^2/n^2 = hc/\lambda$ を満たす X 線の吸収に由来する。ここで、 Z は原子核のもつ電荷、ならびに、 n は主量子数である。したがって、ビスマスにおける K, L, M 吸収端は、それぞれ、 kZ^2 , $kZ^2/4$, $kZ^2/9$ に対応する(ただし、 Z は同じ値である)。その結果、K 吸収端, L 吸収端, M 吸収端の順に、吸収する波長は、長くなる。

a. L 吸収端 b. K 吸収端 c. M 吸収端

3. 回折が起こるためには、 $0^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, つまり、 $0^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ の条件において、

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

を満たす必要がある。いま、 $d = 2 \times 10^{-10} \text{ m}$ および $\lambda = 10^{-10} \text{ m}$ であるから、

$$2 \times 2 \times 10^{-10} \times \sin \theta = n \times 10^{-10}$$

これを解くと、 $\sin \theta = \frac{n}{4}$ となる。

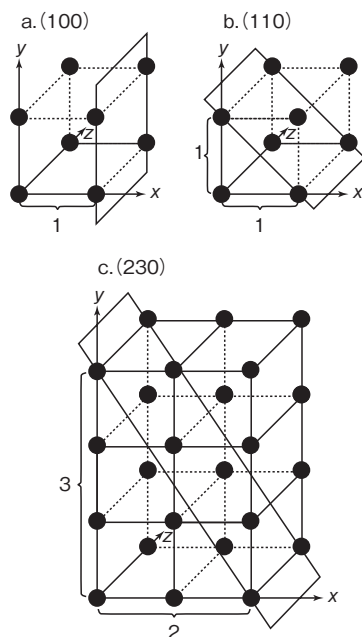
$0^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ であるから、 $0 \leq \sin \theta \leq 0.77$, つまり、 $0 \leq \frac{n}{4} \leq 0.77$

を n が満たせば、回折が起こる。

ただし、 n は整数であるから、この条件を満たす n は、1, 2, 3 ($\frac{n}{4}$ としては、0.25, 0.5, 0.75)

となる。したがって、測定範囲で、3本のピークが観察される。

4.



5. 物質 A ならびに物質 B について、それぞれ粉末 X 線回折分析を行う。物質 A から得られた回折パターンおよび物質 B から得られた回折パターンが、粉末 C から得られた回折パターンに観察されれば、粉末 C が物質 A と B の混合物だといえる。
6. エネルギー分散型蛍光 X 線分析では、入射 X 線が、K, L, M 殻などに存在する殻電子を叩きだすエネルギーに相当する波長をもつとき、蛍光 X 線スペクトルが観察される。この場合、入射 X 線は連続 X 線であるため、その波長範囲により、観察される蛍光 X 線スペクトルは異なる。このことを踏まえると、アンチモンの場合、次のようになる。

L 吸収端のみを含む連続 X 線を用いる場合 (たとえば、 $\lambda \geq 2\text{\AA}$ の場合)	L 殻への電子の落ち込みに由来する蛍光スペクトル
K 吸収端も含む連続 X 線の場合 (たとえば、 $\lambda \geq 0.2\text{\AA}$ の場合)	K 殻ならびに L 殻への電子の落ち込みに由来する蛍光スペクトル

7.8 節

1. ^{13}C 核の共鳴振動数は

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \frac{6.7272 \times 10^7 \times 11.74}{2\pi} = 126 \times 10^6 = 126 \text{ MHz}$$

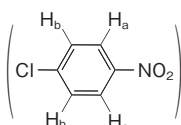
- ^{19}F 核の共鳴振動数は

$$\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi} = \frac{25.177 \times 10^7 \times 11.74}{2\pi} = 470 \times 10^6 = 470 \text{ MHz}$$

2. この場合、1 ppm = 300 Hz であるから、

$$J \text{ 値} = 300 \times (0.978 - 0.952) = 300 \times (0.952 - 0.926) = 7.8 \text{ Hz}$$

3. フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子の電気陰性度は、フッ素 > 塩素 > 臭素 > ヨウ素の順に小さくなる。その結果、ハロゲン化エチル ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X}$) におけるメチレンプロトンおよびメチルプロトンのケミカルシフトは、この電気陰性度の順に、低磁場シフトする。つまり、メチレンプロトンで比較しても、メチルプロトンで比較しても、フッ化エチルのプロトンのケミカルシフトが、より低磁場に観察される。なお、ハロゲン置換によるケミカルシフトの低磁場シフトの程度は、ハロゲン化されている炭素上のプロトン、つまり、メチレンプロトンにおいて大きく、メチルプロトンでは小さい。

4. 4-クロロニトロベンゼン  は、対称な分子である。したがって、ニトロ基から

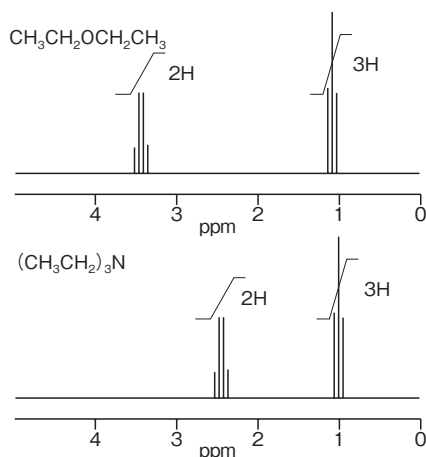
ら見て、オルト位の 2 個のプロトン (H_a) およびメタ位の 2 個のプロトン (H_b) は、それぞれ、磁氣的に等価である。その結果、4-クロロニトロベンゼンの ^1H NMR スペクトルでは、 H_a と H_b に対応する二つのピークが、面積比 1 : 1 で観察される。正解は b である。なお、与えられているスペクトルデータは、 H_a 8.13 ppm, H_b 7.53 ppm と帰属できる。

5. フェニルエチルケトン $\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{b} \quad \text{a} \end{array} \right)$ は、その構造から ^{13}C NMR スペクトル上に7本の

ピークを示すと考えられる(そのうち、2本のピークは、磁氣的に等価な2炭素分に相当)。それらのピークのなかで、カルボニル炭素(図中の c)のピークが特徴的である。ケトンのカルボニル炭素は、210 ppm 前後にピークを示す。このことを踏まえると、解答は b である。b のスペクトルデータは、1 個のカルボニル炭素に由来するピーク 1 本、6 個の芳香族炭素に由来するピークが 4 本、そして、エチル基炭素に由来するピーク 2 本を含み、フェニルエチルケトンの構造を支持している。

なお、a は $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ のスペクトルデータである。

6.



酸素に結合した炭素上のプロトンは 3 ~ 4 ppm, 窒素に結合した炭素上のプロトンは 2 ~ 3 ppm にピークを示す。エチル基のメチルプロトンは、一般的に、1 ppm 前後である。また、エチル基のメチレンプロトンは四重線(quartet)として、メチルプロトンは三重線(triplet)として観察される。これらのことを踏まえて、スペクトルが記されていれば、正解である。なお、模範解答として上図に、それぞれのスペクトルを示す。

7. ラジカル化合物が、ESR スペクトル法により測定できる。したがって、正解は次のようになる。

b $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\cdot$ 三重線

メチレンプロトンとのカップリングが観察される。

(核スピンをもたない O 原子核とはカップリングしない)

d $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ 六重線

メチレンプロトンならびにメチルプロトンとのカップリングが観察される。

8. それぞれの化合物について， ^1H NMR スペクトルにおける特徴的なピークを用いれば，混合比が決定できる。解析に活用できるピークを，次に示す。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$: 10 ppm 付近のアルデヒドプロトン，プロトン 1 個分に相当する。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$: 2 ppm 付近のメチルプロトン，プロトン 3 個分に相当する。

混合物の ^1H NMR スペクトルにおいて，これらのピークの面積を比較すれば，混合比が求まる。たとえば，アルデヒドプロトンのピーク面積を A，メチルプロトンのピーク面積を B

とすると，混合比は $\frac{A}{1} : \frac{B}{3}$ となる。

9. 1.00 ppm に観察された三重線のそれぞれのケミカルシフトは，1.00 および $1.00 \pm \frac{7}{300}$ と

なる。同様にはほかの三重線についても，それぞれのピークのケミカルシフトを求めることができる。それらの値を表に示す。500 MHz で測定したとき，300 MHz の場合に比べて，分裂幅が小さくなり，ほかのピークとの分離度が高いことがわかる。なお，表中ではピーク強度を + で示している。

	1.00 ppm, $J = 7.0$ Hz, 三重線	0.98 ppm, $J = 8.0$ Hz, 三重線
300 MHz	1.023 ppm + + + + 1.000 ppm + + + + + + + + 0.977 ppm + + + + +	1.003 ppm + + + + 0.980 ppm + + + + + + + + 0.957 ppm + + + +
500 MHz	1.014 ppm + + + + 1.000 ppm + + + + + + + + 0.986 ppm + + + + +	1.001 ppm + + + + 0.980 ppm + + + + + + + + 0.950 ppm + + + +

8 章

1. a, e

a. 正

イオンの電荷 (z)，イオンの質量 (m)，イオンの速度 (v)，磁場強度 (B) とすると，イオンは半径 $r = \frac{mv}{zB}$ の弧を描いて移動する。質量電荷比 (m/z) が小さいほど半径も小さく，

イオンの軌道は大きく曲げられる。

b. 誤

質量分析法は，適当なイオン化法により，気体，液体，固体試料のいずれも適用でき，装置はイオン化部，加速部，質量分析部および検出部よりなる。

c. 誤

フラグメントイオンの生成過程における結合の開裂様式には，単純なラジカル開裂 (1 個の電子の移動による開裂) およびイオン開裂 (2 個の電子の移動による開裂) のほかに

転位(水素結合の移動と同時に起こる結合と開裂)を伴う場合がある。

d. 誤

電子イオン化法では、気化した試料に熱電子流を照射すると、分子中の電子がはじきだされて正の電荷をもった分子イオンとなる。分光分析法ではないので、電磁波は用いられない

e. 正

分解能 $R = M/\Delta M = 1000.0/(1000.1 - 1000.0) = 10000$ となる。

2. c, d

a. 誤

化学イオン化法は、イオン化した試薬ガス中に気化した試料を導入して開裂させるソフトイオン化法で、フラグメントイオンが非常に少なく分子量情報が得られやすいが、気化させるのに熱を加えるため、タンパク質などの熱に不安定な生体高分子の測定には適さない。

b. 誤

高速原子衝撃法は、固体や液体試料に用いられ、難揮発性、熱分解性化合物に対しても再現性のよいスペクトルを与える。

c. 正

選択イオン検出法は、化合物の分子イオンなど特定のイオンを選択して検出する方法で、GC-MS や LC-MS において高感度定量に用いられる。

d. 正

臭素($^{79}\text{Br} : ^{81}\text{Br} = 1 : 1$)を2個含むので、同位体のピーク強度比は、 $(a + b)^2 = a^2 + 2ab + b^2$ となるので、 $M : M + 2 : M + 4 = 1 : 2 : 1$ である。

e. 誤

質量 10 のフラグメントは観測されないので、 m/z 114 は m/z 124 の開裂によるフラグメントピークではない。

3. 同位体の存在比は、 ^{13}C (1.08%)、 ^2H (0.016%)、 ^{15}N (0.38%)、 ^{17}O (0.04%)であり、 $\text{C}_w\text{H}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の分子においては ^2H や ^{17}O の寄与が小さいので、 M^+ と $M + 1$ のピーク強度比は、近似的に $P_{m+1}/P_m(\%) = 1.1w + 0.4y$ として求められる。したがって、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ では $P_{m+1}/P_m(\%) = 1.1 \times 4 + 0.4 \times 2 = 5.2(\%)$ 、 C_7H_{16} では $P_{m+1}/P_m(\%) = 1.1 \times 7 = 7.7(\%)$ となり、 C_7H_{16} のほうがピーク強度比は大きい。

4. 各化合物の精密質量数を表 8.2 から $\text{C}(12.000)$ 、 $\text{H}(1.008)$ 、 $\text{N}(14.003)$ 、 $\text{O}(15.995)$ として求めると、a. $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2 = 150.044$ 、b. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O} = 150.081$ 、c. $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_3 = 150.105$ 、d. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2 = 150.118$ 、e. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N} = 150.131$ であるので、 m/z 150.080 を示す化合物は b. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ である。

隣接した二つのピークの重なった部分の高さがピーク高さの 10% 以下であるとき、両者を区別できる。d. $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2 = 150.118$ 、e. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N} = 150.131$ では、分解能 $R = M/\Delta M =$

$150.118/(150.131 - 150.118) = 11548$ であるので、およそ 12000 の分解能があれば両ピークを明瞭に区別できる。

5. C_4H_8O の質量を C : 12, H : 1, O : 16 で計算すると、88(分子イオンピーク)となる。 $m/z = 73$ に着目すると、 $88 - 73 = 15$ であることから、 CH_3 基を構造中にもつ化合物であることが推定できるので、化合物 2 または 4 が該当する。一方、この化合物は、水と混合すると上層に分離することから、水と混合する化合物 2(カルボン酸化合物)ではなく、化合物 4(エステル化合物)であると考えられる。

9 章

1. 1. 分離係数
2. 分離度
3. $\frac{t_{R2} - t_0}{t_{R1} - t_0}$
4. $\frac{1.18(t_{R2} - t_{R1})}{W_{0.5h1} + W_{0.5h2}}$
5. 1.5
6. $5.54\left(\frac{t_R}{W_{0.5h}}\right)^2$
7. シンメトリー係数
8. リーディング
9. 7
10. 9
11. 5.2
12. 8900
13. 8900
14. 示差屈折
15. 紫外可視吸光
16. 蛍光(あるいは電気化学, 電気伝導度)
17. 吸着(あるいは分配)
18. 分配(あるいは吸着)
19. イオン交換
20. サイズ排除
21. イオン
22. 気体
23. 液体(あるいは固体)
24. 固体(あるいは液体)

25. 熱
 26. 気化
 27. 熱伝導度
 28. 水素炎イオン化
2. 順相クロマトグラフィーでは、固定相として親水性シリカゲル、移動相としてクロロホルム、ヘキサンなどの有機溶媒が用いられる。親水性相互作用による分離であるため、極性の小さな溶質から溶出する。一方、逆相クロマトグラフィーでは、固定相としてODS化シリカゲル、移動相として緩衝液とメタノールの混合溶媒が用いられる。疎水性相互作用による分離であるため、極性の大きな溶質から溶出する。
 3. キャピラリー電気泳動は、内径 100 μm 以下のガラスキャピラリーを用いる電気泳動である。キャピラリーゾーン電気泳動では、キャピラリー中に発生する電気浸透流を積極的に利用して、電気泳動と電気浸透流により分離を行う。また、動電クロマトグラフィーでは、電気泳動の方法論にクロマトグラフィーの分離メカニズムを組み合わせ、イオン性物質だけでなく電気的に中性な物質の分離も可能となった。また、キャピラリー電気泳動では、従来の電気泳動に比べ、高速分離が可能である。

10章

1. 平衡定数を表す式から $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log \frac{[\text{A}^{-}]}{[\text{HA}]}$ が誘導できる。この式に基づくと、 $[\text{HA}] = [\text{A}^{-}]$ が成立しているときの溶液の pH が $\text{p}K_{\text{a}}$ となる。
当量点までの NaOH 水溶液の滴加量が 25.0 mL であるから、 $[\text{HA}] = [\text{A}^{-}]$ となるのは、NaOH 水溶液 12.5 mL を滴加したときである。このときの pH は 4.74 であるから、弱酸 HA の $\text{p}K_{\text{a}}$ は 4.74 である。
2. HCl 水溶液の濃度を $x \text{ mol/L}$ とする。
0.1 mol/L NaOH 水溶液 24.0 mL を滴加したとき、pH 7.0、つまり、滴定終点になったことから、次の式が成立する。

$$x \times \frac{25}{1000} = 0.1 \times \frac{24}{1000}$$

この式を解くと、 $x = 0.096 \text{ mol/L}$ となる。

3. NaOH 水溶液 24.0 mL を加えたとき

$$[\text{H}^{+}] = \frac{0.1 \times (25.0 - 24.0)}{\frac{25.0 + 24.0}{1000}} = \frac{0.1}{49.0} \approx 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log 2.0 \times 10^{-3} = \log 0.5 + 3 = -0.3 + 3 = 2.7$$

NaOH 水溶液 24.9 mL を加えたとき

$$[\text{H}^+] = \frac{\frac{0.1 \times (25.0 - 24.9)}{1000}}{\frac{25.0 + 24.9}{1000}} = \frac{0.01}{49.0} \doteq 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\therefore \text{pH} = -\log 2.0 \times 10^{-4} = \log 0.5 + 4 = -0.3 + 4 = 3.7$$

4. リン酸塩 pH 標準液を用いた調製

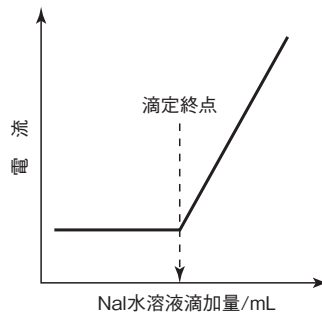
この操作により、pH メーターの基準となる、つまり、pH 6.86 に相当する電位(ガラス電極の場合は $E = 0 \text{ V}$)を、ゼロ点校正用ボタンにより設定する。

別の pH 標準液(たとえば、pH 4.01 のフタル酸 pH 標準液)を用いた調製

この操作により、リン酸塩 pH 標準液と別の pH 標準液との pH 差から、1 単位 pH 当たりの電位を 59.2 mV/pH になるように、スパン校正用ボタンにより設定する。

この操作により、pH を決定するための検量線、つまり、基準点を通り、一定の傾きをもつ直線を作成することになる。

5. I^- が過剰になって始めて、電流が流れる。したがって、滴定曲線は下図のようになり、滴定終点は、電流が流れ始めたところである。



6. 平衡定数 K_{a1} , K_{a2} および K_{a3} を表す式をそれぞれ変形すると、次の関係式が得られる。

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a3} + \log \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

一般に、多塩基酸においても水溶液中に同時に存在する化学種は 2 種類である。これらのことを考慮すると、 $[\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ が成立するときの溶液の pH が $\text{p}K_{a1}$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}]$ が成立するときの溶液の pH が $\text{p}K_{a2}$ 、 $[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{PO}_4^{3-}]$ が成立するときの溶液の pH が $\text{p}K_{a3}$ となる。したがって、以下の方法により、平衡定数 K_{a1} , K_{a2} および K_{a3} を決定できる。

0.1 mol/L H_3PO_4 水溶液(たとえば, 20 mL)について, 0.1 mol/L NaOH 水溶液を用いて電位差滴定を行う. 得られた滴定曲線から第1, 第2, 第3 当量点を判定する. 第1 当量点までに要した滴加量の半分の NaOH 水溶液を滴加したときの pH を $\text{p}K_{\text{a}1}$ として得る. 同様に, 第2 および第3 当量点までに要した滴加量の半分の NaOH 水溶液を滴加したときの pH を, それぞれ $\text{p}K_{\text{a}2}$ および $\text{p}K_{\text{a}3}$ として得る.

7. 電流滴定法では, 陰極における I_2 の還元反応に由来する電流を測定する.
当量点以前では, I_2 は水との反応に消費される. しかし, 陰極においても微量の I_2 が消費され, 電流値は一瞬増加し, 0 に戻る.
当量点以降では, I_2 はすべて陰極還元により消費されるため, 電流値はある一定値まで増加し続ける. この過程と, 当量点以前で観察される瞬間的な電流増加を正確に区別するため, 「電流値の変化が一定時間持続する状態」を終点としている.

11 章

1. a. 誤
いずれも水と混じるため使用できない.
- b. 誤
弱酸性物質の抽出率をあげるためには, 水溶液を酸性にして分子型の比率を高める.
- c. 正
- d. 正
- e. 誤
疎水結合を破壊すると考えられる.
2. a. 誤
抗原と抗体の結合は可逆的である.
- b. 誤
低分子物質に対しても抗体は得られる. 競合法により測定することができる.
- c. 正
分子量の大きなペプチドホルモンでは, 抗原決定基と生理活性を発揮する部位が離れていることがある. その場合, 抗原決定基をもつが活性部位を失った分解産物も分解されていないホルモンと同様に測定されてしまう.
- d. 誤
抗体に標識する.
- e. 正
[11. 2. 3(c)項参照]
- f. 正.
[11. 2. 3(d)項参照]
3. a. 誤

ミカエリス・メンテンの式である。

- b. 誤
初速度が最大速度の1/2になるときの基質濃度である。
 - c. 誤
ミカエリス定数が小さいほど酵素の基質への親和性は大きい。
 - d. 正
- 4.
- a. 正
 - b. 誤
速度分析法のほうが一試料当たりの分析時間を短縮できる。
 - c. 誤
一次反応が成立する条件下で酵素反応を行う。
 - d. 誤
20～37℃で行うことが多い。
- 5.
- a. 誤
透過する X 線を検出する。
 - b. 正
 - c. 誤
X 線 CT では、体軸に対する横断面以外の断面を直接撮影することはできない。
 - d. 正
 - e. 誤
ガドリニウム Gd のキレート化合物が用いられる。
 - f. 正
 - g. 誤
 ^{99m}Tc は β^+ 壊変を行わず、PET には用いられない。
 - h. 誤
可聴域よりも周波数の高い音波を照射する

12章

1. 薬毒物分析では、胃内容物(胃洗浄液や嘔吐物など)、血液、尿が検査対象となるが、毛髪や爪なども検査の対象となる場合がある。中毒原因が判明していない場合は、できるかぎり広範な試料を収集し、外観をよく観察し、記録、考察する。また、採取した試料は、密栓できるガラス容器(液体試料)またはプラスチック容器(固体試料)に入れ、採取後すみやかに検査するか凍結保存する。
2. 中毒患者が病院へ搬送されてきた場合、薬物中毒が疑われる場合は、その原因物質をできるだけ短時間に明らかにすることが、適切な解毒処置や治療をするうえで重要である。薬毒物分析に当たっては、個々の薬毒物の諸性質や試験法、生体内分布状態、生体内代謝などにつ

いて熟知し、試験目的に最も適した試料を採取して検査を実施しなければならない。採取した試料は、官能検査によっておおまかな予測をつけた後、特定の薬毒物の構造や官能基の特性に基づく反応により、簡易迅速試験を行う。特定の毒物、農薬、乱用薬物などで、汎用的に実施される試験については、スクリーニングキットを利用する。また、試料中の薬毒物は、溶媒抽出や固相抽出などで前処理した後、精密な分析機器で同定、定量する。

3. d

アセチルコリンは、血液中のコリンエステラーゼによって分解し、酢酸を生じるため pH が低下する。しかし、有機リン系農薬による中毒患者の血液では、コリンエステラーゼは不可逆的に阻害されるため、pH の低下率が健常人に比べ低くなる。したがって、予想される薬毒物はフェニトロチオンである。

4. c

アルキルピリジニウム系除草剤であるパラコートは、アルカリ性水溶液中で、ヒドロサルファイトなどの還元剤によって還元されて青色に変化する。類似構造を有するジクワットも同様に検出可能であるが、パラコートと異なり緑色に変化する。

5. ストリキニーネ(塩基性)、プロモバレリル尿素(中性)、モルヒネ(フェノール性塩基)を含む塩酸酸性水溶液中において、分子型で存在するのはプロモバレリル尿素である。まずこの状態でエーテル抽出するとエーテル層に抽出されるのはプロモバレリル尿素である。次に NaOH アルカリ性(pH 12)にしてエーテル抽出すると、分子型となるストリキニーネがエーテル層に抽出される。最後に、塩酸で中和後、アンモニアアルカリ性(pH 9)にしてクロロホルム・イソプロピルアルコール(3:1)で抽出すると、有機溶媒層にモルヒネが抽出される(図 12.2 参照)。