

■1 部 0 章

【0.1】

式(6)

ガウス曲線の変曲点から引いた接線が x 軸と交わる 2 点間の距離 W は一般に $W=4\sigma$ となる。これより $\sigma=W/4$ を式(5)に代入すると直ちに式(6)を得る。

しかし、上記の関係を知らなくても、高校程度の数学だけで $W=4\sigma$ を導くことはできる。式(3)では面積 1、保持時間 t_R のガウス曲線様のピークを仮定しているが、ピークの幅と σ の関係を求めるにはピーク頂上は t_R ではなく、0 にすると計算が簡単になり、結果は数学的に等値となる。また、ピーク高さが変わっても幅(x 軸方向)に関するパラメータも変化しないので式(3)を単純化して、

$$f(x) = e^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}}$$

という関数をクロマトグラムのピークを表す式として考える。まず、

$$f''(x) = 0$$

となる変曲点を求めて、そこでの接線の方程式を定め、 x 軸($y=0$)との交点を求める。

$$f(x) = e^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} = e^{g(x)}$$

とすると、一次微分、二次微分は以下のようになる。

$$f'(x) = e^{g(x)} \cdot g'(x)$$

$$f''(x) = e^{g(x)} \cdot g'(x) \cdot g'(x) + e^{g(x)} \cdot g''(x)$$

$$= e^{g(x)} (g'(x)^2 + g''(x))$$

$$(\because (uv)' = u'v + uv')$$

ここで

$$g(x) = \frac{-x^2}{2\sigma^2}$$

であるから、

$$g'(x) = \frac{-x}{\sigma^2}, \quad g''(x) = -\frac{1}{\sigma^2}$$

となる．これを上の式に代入して

$$f'(x) = \frac{-x}{\sigma^2} e^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}}$$

$$f''(x) = -\frac{1}{\sigma^2} e^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} \left(1 - \frac{x^2}{\sigma^2} \right)$$

変曲点では

$$f''(x) = 0$$

となる．指数関数部は 0 になり得ないので

$$1 - \frac{x^2}{\sigma^2} = 0$$

したがって

$$x = \pm \sigma$$

が解となり，変曲点の x 座標は $\pm \sigma$ であることがわかる．まず正の σ に着目して接線の方程式を決定する．

$$f(\sigma) = e^{-\frac{1}{2}}, \quad f'(\sigma) = -\frac{1}{\sigma} e^{-\frac{1}{2}}$$

より，傾きが $-\frac{1}{\sigma} e^{-\frac{1}{2}}$ ，点 $(\sigma, e^{-\frac{1}{2}})$ を通る直線，即ち $x = \sigma$ である変曲点での接線の方程

式は以下のようになる．

$$(y - e^{-\frac{1}{2}}) = -\frac{1}{\sigma} e^{-\frac{1}{2}} (x - \sigma)$$

これに $y=0$ を代入して x について解くと

$$x = 2\sigma$$

となる．ガウス曲線はピーク位置で対称な形状なので， $x = -\sigma$ における接線分の y 軸からの距離も同様に 2σ となり，二つの変曲点での接線とベースライン (x 軸) との二つの交点の幅は 4σ となる．

式(7)

前の変形と同様にピーク頂上を $x=0$ に移し，式(4)を

$$f(x) = he^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}}$$

とする．ピーク高さは $1/2h$ となるのであるから，

$$he^{\frac{-x^2}{2\sigma^2}} = \frac{1}{2}h$$

両辺の自然対数をとって

$$-\frac{x^2}{2\sigma^2} = -\ln 2$$

これより

$$x = \pm\sigma\sqrt{2\ln 2}$$

となる．これがピーク高さの $1/2$ を与える x 座標である．半値幅は上記 2 つの x 座標に距離であるから

$$w_{\frac{1}{2}} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$$

となる．この式から

$$\sigma = \frac{w_{\frac{1}{2}}}{2\sqrt{2\ln 2}}$$

これを式(5) に代入して整理すると

$$N = 8\ln 2 \left(\frac{t_R}{w_{\frac{1}{2}}} \right)^2$$

となり， $\ln 2$ の実数値 0.693 を代入して式(7)を得る．

式(8)

式(3)は面積が 1 である(規格化されている)ため, 面積 A のピークの方程式は

$$f(x) = \frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(x-t_R)^2}{2\sigma^2}}$$

となり, 式(4)より $x=t_R$ のとき, ピーク高さは h となる. このとき指数項は 1 となるので, 上の式との係数比較で

$$\frac{A}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} = h$$

この関係より

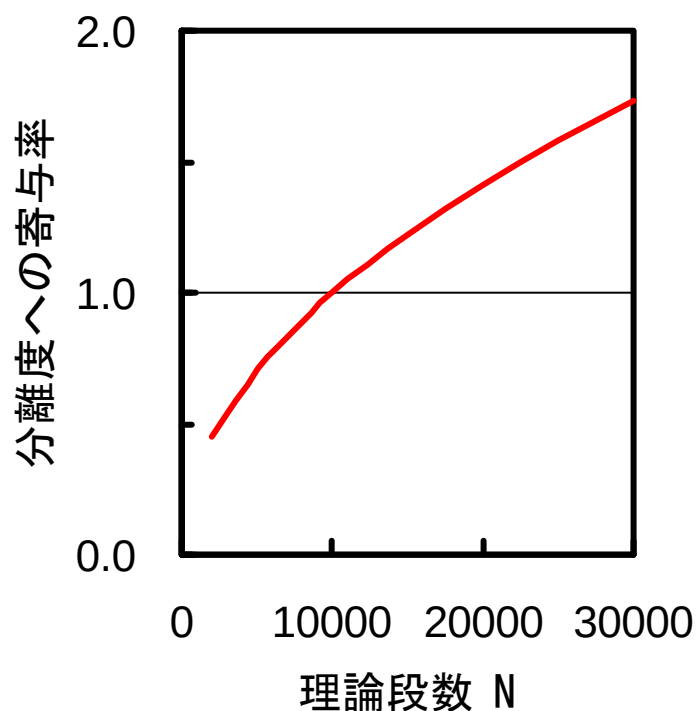
$$\sigma^2 = \frac{A^2}{2\pi h^2}$$

となる.

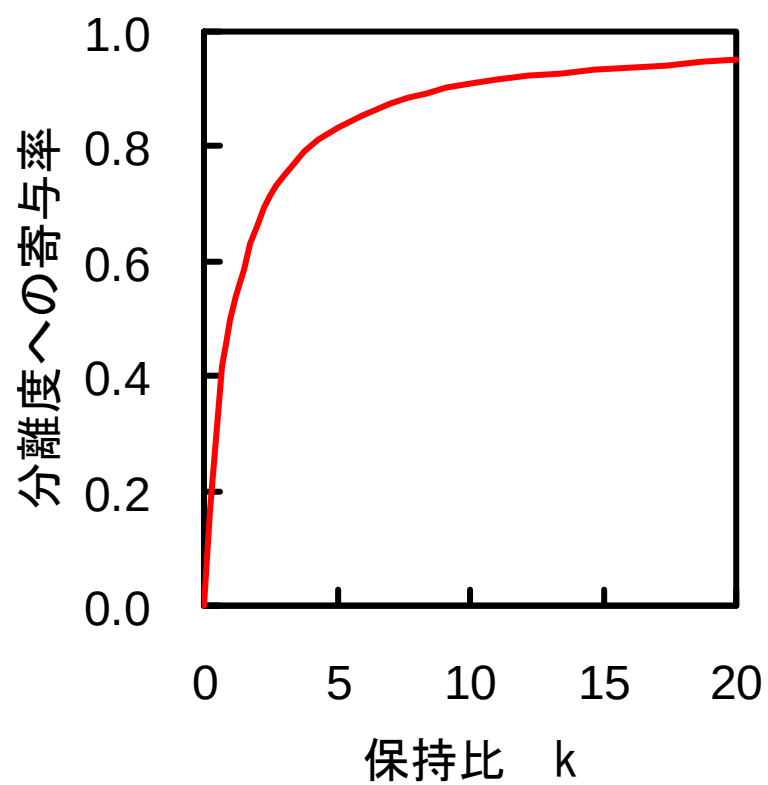
これを式(5)に代入して式(8)を得る.

【0.2】

式(12)において α と k を固定して考えれば単純には分離度 $Rs=A \cdot \sqrt{N}$ となる．このため N を横軸, $N=10000$ のときの Rs 値を 1 として相対的な Rs 値(寄与率)を縦軸にとったグラフは縦軸を軸とした放物線となる．これからピーク分離に与えるカラムの理論段数の影響を視覚的に見ることができる．



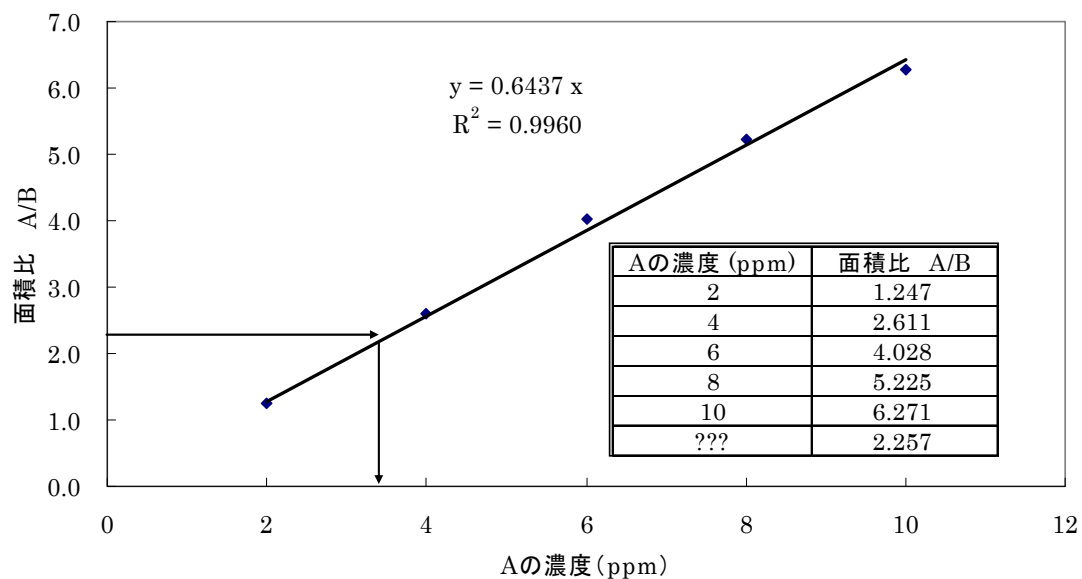
また、式(12)で保持係数 k のみを変数と考えると $Rs = B \cdot k/(k+1)$ となる． k を無限に大きくするとこの $k/(k+1)$ の値は限りなく 1 に近づく．よって最大値を 1 としてその変化を最小値 0 からプロットし、この項の値を k の Rs への寄与率とすると、以下のようなグラフが得られる．理論的には保持比を大きくすれば分離は向上するが、実用的には分析時間との兼ね合いも重要になる．以下の図からは $k=3$ 程度で最大寄与率の 70%程度となり、 $k=10$ で 90%程度となる．その後、伸びは鈍化してこれ以上は時間的メリットが少なくなる．一般的にはこの k が $3 \sim 10$ の範囲で分離が達成されることが望ましいと考えられる．



■ 1 部 1 章

【1.1】

5 点検量線より，未知試料の面積比は 2.257 なので，3.5 ppm と求まる．



【1.2】

- ・定温分析では、沸点の高い物質は非常に遅く溶出するのに対し、昇温分析では遅れて溶出するピークもシャープになり、広い沸点範囲の物質を分析可能である。
- ・定温分析にくらべて、分析時間が短くなる。

【1.3】

- ・GC 分析では、試料を気化させる必要があるため、熱的に不安定な物質や揮発性の低い物質は、気化しやすい形に変換（誘導体化）する。
- ・特定の検出器で高感度に検出するためにも誘導体化する。

■1 部 2 章

【2.1】

保持されない物質の溶出時間が 1.50 分、すなわち 90.0 秒であり、移動相はこの時間で長さ 100 mm のカラムを通過するから、その線速度は $100 \text{ mm} / 90.0 \text{ s} = 1.11 \text{ mm/s}$ と計算

できる.

保持係数は 2.2 の式を用いて算出すると, それぞれ

化合物 A : $(6.88 - 1.50)/1.50 = 3.59$

化合物 B : $(8.16 - 1.50)/1.50 = 4.44$

となる.

【2.2】

2.4 の式にそれぞれ値を代入すればよい.

$$1.33 = N^{0.5}/4 \times \{(1.008 - 1)/1.008\} \times \{5/(1 + 5)\}$$

これを解くと, $N = 647000$ が得られる. この分離は非常に困難な分離であることがわかる.

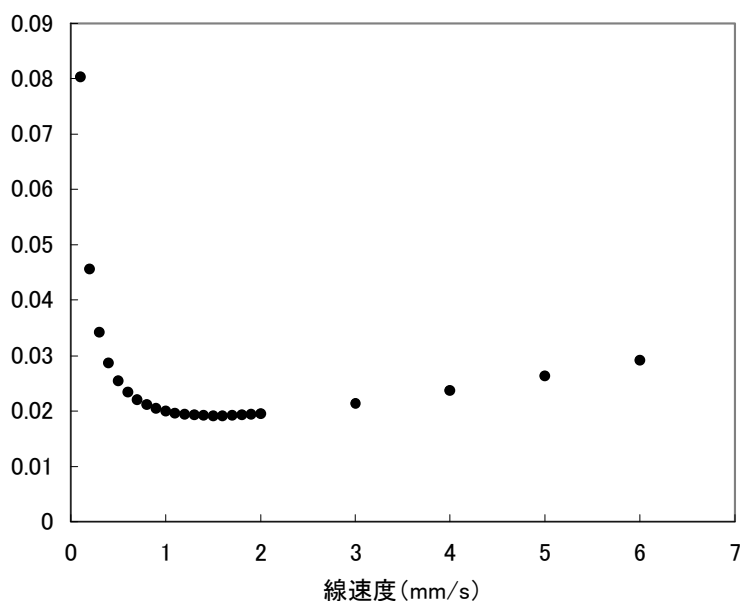
$k = 2$ と $k = 8$ の場合と同じ理論段数が発現できると仮定すれば, 分離度はそれぞれ,

$$R_{S(k=2)} = 647000^{0.5}/4 \times \{(1.008 - 1)/1.008\} \times \{2/(1 + 2)\} = 1.064 \div 1.06$$

$$R_{S(k=8)} = 647000^{0.5}/4 \times \{(1.008 - 1)/1.008\} \times \{8/(1 + 8)\} = 1.418 \div 1.42$$

となる. 実際には $k = 8$ の場合では理論段数が低下することが予測されるので, 保持が大きければ大きいほどよいとはいえない.

【2.3】



プロットより, 最低の理論段高 H は 0.019 mm, すなわち $19 \mu\text{m}$ であることがわかる. したがって最適な線速度 u はこの値を与える範囲だから, $1.4 \sim 1.7 \text{ mm s}^{-1}$ である. なお, 最適線速度は HPLC の系によって異なるので, どの場合にもこの計算結果のようになるとは限らない.

■1 部 4 章

【4.1】

以下に比を示す.

	A	A+2	A+4
Br	1	1	—
Cl	3	1	—
Br ₂	1	2	1
Cl ₂	9	6	1
BrCl	3	4	1

【4.2】

ジエチルエーテル

74 : 分子イオンピーク (M^+)

59 : $(C_2H_5O=CH_2)^+$

45 : $C_2H_5O^+$

31 : $CH_2=OH^+$

29 : $C_2H_5^+$

15 : CH_3^+

ベンジルメチルケトン

134 : 分子イオンピーク (M^+)

92 : 転位を伴ってケテンが脱離し生成した ($C_7H_8^+$) フラグメンテーションの一般的な法則参照

91 : トロピリウムイオン ($C_7H_7^+$)

65 : $C_5H_5^+$ (トロピリウムイオン— $CH\equiv CH$)

43 : CH_3CO^+

【4.3】

(1)GC は保持時間に関する情報が得られるだけであるが, GC-MS では分離した成分に関する定性情報が得られる.

(2)GC では分離できないピークは定量できないが、GC-MS では重なっている各成分が、お互いに固有の質量数のフラグメントイオンをもつなら、それぞれの成分を定量できる.

(3)GC にくらべ信頼性の高い定量結果が得られる.

■2 部 0 章

【0.1】(1)

光子のエネルギーは、式(1): $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$ (J)により求まるので、プランク定数を 6.626

$\times 10^{-34}$ (Js), 真空中の光の速度を 2.998×10^8 (ms⁻¹)として計算する.

a) $E = h\nu = 6.626 \times 10^{-34}$ (Js) $\times 2.45 \times 10^9$ (s⁻¹) = $1.62_3 \times 10^{-24}$ (J)

よって, 1.62×10^{-24} J

b) $E = hc/\lambda = 6.626 \times 10^{-34}$ (Js) $\times 2.998 \times 10^8$ (ms⁻¹) $\div 50 \times 10^{-6}$ (m) = $3.9_7 \times 10^{-21}$ (J)

よって 4.0×10^{-21} J

c) $E = hc/\lambda = 6.626 \times 10^{-34}$ (Js) $\times 2.998 \times 10^8$ (ms⁻¹) $\div 10 \times 10^{-12}$ (m) = $1.9_9 \times 10^{-14}$ (J)

よって 2.0×10^{-14} J

ここで利用した公式は覚えておこう. また単純に計算を行うだけでなく, マイクロ波, 遠赤外線, γ 線の順にエネルギーが大きくなっている点に注目すること.

回答は有効数字を考えてだそう. b)と c)では, 有効数字が明記されていないので, 有効数字を1桁と見て, 答えを b) 4×10^{-21} J および c) 2×10^{-14} J としてもよい.

【0.1】(2)

電磁波のエネルギー I (W) と光子の1秒あたりの数 N (s⁻¹) の関係は, 式(2)より

$$N = \frac{I}{h\nu} = \frac{I\lambda}{hc} \text{ (s}^{-1}\text{) のように表わされるので, プランク定数を } 6.626 \times 10^{-34} \text{ (Js), 真空中の}$$

光の速度を 2.998×10^8 (ms⁻¹)として計算する.

a) $N = I/h\nu = 1 \times 10^{-3}$ (W) $\div [6.626 \times 10^{-34}$ (Js) $\times 1008 \times 10^3$ (s⁻¹)] = $1.497_2 \times 10^{24}$ (s⁻¹)

よって, 1.497×10^{24} s⁻¹

b) $N = I\lambda/hc = 1 \times 10^{-3}$ (W) $\times 5 \times 10^{-6}$ (m) $\div [6.626 \times 10^{-34}$ (Js) $\times 2.998 \times 10^8$ (ms⁻¹)] = 2.52×10^{16} (s⁻¹)

よって 3×10^{16} s⁻¹

c) $N = I\lambda/hc = 1 \times 10^{-3}$ (W) $\times 500 \times 10^{-9}$ (m) $\div [6.626 \times 10^{-34}$ (Js) $\times 2.998 \times 10^8$ (ms⁻¹)]

$$= 2.517 \times 10^{16} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{よって } 2.52 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{d) } N = I\lambda / hc = 1 \times 10^{-3} \text{ (W)} \times 100 \times 10^{-12} \text{ (m)} \div [6.626 \times 10^{-34} \text{ (Js)} \times 2.998 \times 10^8 \text{ (ms}^{-1}\text{)}] = 5.034 \times 10^{11} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

$$\text{よって } 5.03 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

ここで利用した公式は覚えておこう。また単純に計算を行うだけでなく、電波、赤外線、可視光線、X線の順に光子数が減少する点に注目すること。回答は有効数字を考えて出そう。この設問中では、条件 1 mW の有効数字が明記されていないので、有効数字を 1 桁と見て、答えを a) $1 \times 10^{24} \text{ s}^{-1}$, b) $3 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, c) $3 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, d) $5 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ としてもよい。

【0.2】

(1) 吸収成分のモル吸光係数を $\varepsilon (\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3)$, 吸収成分の濃度を $c (\text{mol dm}^{-3})$, 光路長を $b (\text{cm})$ とすると、試料溶液の吸光度 A は $A = \varepsilon bc$ と表わせる。したがって、 $\varepsilon = A / bc$ となる。これに設問の条件を代入して

$$\varepsilon = 0.62 \div [2.5 \times 10^{-5} (\text{mol dm}^{-3}) \times 2.0 (\text{cm})] = 1.24 \times 10^4 \text{ (cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3)$$

$$\text{よって } 1.2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$$

(2) まず透過率 T と吸光度 A の関係は $A = -\log T$ で表わせる。一方、 $A = \varepsilon bc$ より $c = A / \varepsilon b$ であるから、これらを整理すると $c = -\log T / \varepsilon b$ となる。これに設問の値を代入して

$$c = -\log(0.345) / [1.41 \times 10^2 (\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3) \times 1.00 (\text{cm})] = 3.254 \times 10^{-3} (\text{mol dm}^{-3})$$

$$\text{よって } 3.25 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$$

ここで利用した吸光度と透過率の関係および吸光度と濃度、モル吸光係数、セル長の関係公式は覚えておこう。また回答は有効数字を考えて出そう。

【0.3】

蛍光分析法において溶液試料から放出される蛍光光子数 F は、入射電磁波の光子数を P_0 , 蛍光量子効率を ϕ , 試料色素のモル吸光係数を $\varepsilon (\text{cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3)$, 吸収成分の濃度を $c (\text{mol dm}^{-3})$, 光路長を $b (\text{cm})$ とすると、 $F = \phi P_0 (1 - 10^{-\varepsilon bc})$ で表わされるので、これに設問の条件を代入して

$$F = 0.14 \times 5.0 \times 10^8 \times [1 \cdot 10^4 \cdot (-2.8 \times 10^3 \times 1.0 \times 1.5 \times 10^{-6})] = 6.7_3 \times 10^2$$

$$\text{よって } 6.7 \times 10^2 \text{ 個}$$

式 $F = \phi P_0 (1 - 10^{-\varepsilon bc})$ は、 εbc の値が小さい場合には、 $F = 2.303 \phi P_0 \varepsilon bc$ と近似でき

る．この設問の条件では $\epsilon bc = 4.2 \times 10^{-3}$ となるので，適用可能と思われる．この近似式を用いて計算すると， 6.77×10^2 個となり，結果はほぼ一致する．

【0.4】

電磁波の透過率を利用する分析法では，試料がない場合と試料がある場合の二つの有限な光強度を測定してその比をとる必要があるため，その感度はこの二つの光強度を識別するための装置の精度とその安定性，光源強度の安定性などに大きく依存する．したがって，低濃度の試料については，その透過率を正確に測定することが難しい．これに対し，蛍光分析法では，バックグラウンド信号（蛍光試料がない状態の信号）は原理的にゼロであるため，ゼロと有限な信号の差を測定することになる．したがって，その検出限界は励起電磁波の強度と検出器の感度にのみ依存するため，高感度な分析が可能となる．

また，式(12)で保持係数 k のみを変数と考えると $Rs = B \cdot k/(k + 1)$ となる． k を無限に大きくするとこの $k/(k+1)$ の値は限りなく 1 に近づく．よって最大値を 1 としてその変化を最小値 0 からプロットし，この項の値を k の Rs への寄与率とすると，以下のようなグラフが得られる．理論的には保持比を大きくすれば分離は向上するが，実用的には分析時間との兼ね合いも重要になる．以下の図からは $k = 3$ 程度で最大寄与率の 70%程度となり， $k = 10$ で 90%程度となる．その後伸びは鈍化してこれ以上は時間的メリットが少なくなる．一般的にはこの k が $3 \sim 10$ の範囲で分離が達成されることが望ましいと考えられる．

■2 部 2 章

【2.1】

(1) 吸光度 $y = 0.010$ 濃度 $x = 0.002$

ブランク 2.5ppm, 5ppm, 10ppm の吸光度を平均すると，ブランク 0.002ppm, 2.5ppm, 0.023, 5ppm 0.051ppm, 10ppm 0.099ppm となる．それぞれの吸光度からブランクを差し引くと，ブランク 0.000ppm, 2.5ppm 0.021ppm, 5ppm 0.049ppm, 10ppm 0.097ppm となる．濃度と吸光度の関係式を計算すると $y = 0.010x - 0.002$ となる．

(2) 0.6ppm

ブランクの平均と標準偏差を求める．平均値 0.002, 標準偏差 0.0005 となる．検出限界＝平均値＋標準偏差 $x = 3.28$ と定義されるので，検出限界（吸光度）は 0.004 になる．(1) で求めた検量線の式に 0.004 を入れて計算すると検出限界濃度 0.6ppm となる（ただし計算の過程によっては検出限界（吸光度）は 0.003, 検出限界濃度 0.5ppm となる場合もある）．

(3) 試料 A にバナジウムは含まれている。

試料中に目的成分が含まれているかを判断する場合、判定限界を求める。判定限界はブランクの平均値＋標準偏差 $\bar{x}=1.64$ で表わされる。この場合、判定限界は 0.003, 試料 A の吸光度の平均値は 0.004 なので、この試料にバナジウムは含まれていると判断してよい。

(4) 0.090 を棄却する 試料 B のバナジウム濃度は 7.1ppm

試料 B の吸光度のなかで、棄却検定の対象となる吸光度は 0.090 である Q テストは以下のように行われる。

1) 結果の範囲（最高値と最低値の差） $0.090 - 0.068 = 0.022$

2) 注目している結果とそれに最も近い結果との差 $0.090 - 0.075 = 0.015$

3) Q 値を求める。2) で求めた差を 1) で求めた範囲で割る。 $0.015/0.022 = 0.68$

4) 3) で得られた Q 値が表中の $Q_{0.90}$ より大きければ注目しているデータを棄却（平均値を計算する数値より除外する）測定回数 6 回の $Q_{0.90}$ 値は 0.56 であり、Q 値(0.68) はこの数値より大きいので棄却する。

0.090 を棄却した後の吸光度を平均してブランクを差し引くと 0.069, 検量線の式を用いて濃度を計算すると 7.1ppm となる。

【2.2】

スペクトル分析の物理干渉は標準溶液と試料溶液の粘性の違異により生じる場合が多い。よって、試料の粘性を下げるか、標準溶液を試料と類似した化学組成にすることが求められる。試料の粘性を下げる方法として、(1)粘性成分の抽出除去または粘性の原因となる物質の濃度を下げる NaCl であれば 0.1%以下、酸濃度は 0.5M 以下とする。(2)標準添加法により標準溶液の粘性を試料と同じにする。(3)標準溶液の試料吸引量と試料の試料吸引量を計測し、補正係数（標準溶液の試料吸引量/試料溶液の試料吸引量）により濃度補正を行う。

■2 部 3 章

【3.1】

エネルギー差と外部磁場の強度との関係式である式 (3. 1) を用いて、

$$\Delta E = \frac{h \gamma H_0}{2 \pi} = h \nu$$

これより,

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2 \pi}$$

ここへ, $\gamma (^1\text{H}) = 2.675 \times 10^4$, $\gamma (^{13}\text{C}) = 6.726 \times 10^3$, $H_0 = 47000$ をそれぞれ代入すると,

$$\nu (^1\text{H}) = 2.675 \times 10^4 \times 47000 / 2 \pi = 2.000 \times 10^8 = 200.0 \text{ (MHz)}$$

$$\nu (^{13}\text{C}) = 6.726 \times 10^3 \times 47000 / 2 \pi = 5.031 \times 10^7 = 50.30 \text{ (MHz)}$$

【3.2】

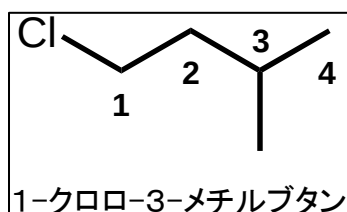
それぞれの核について, (同位体存在比) $\times$ (磁気回転比)³ を計算する.

$$^1\text{H} \text{ 核では, } (0.99985) \times (2.675 \times 10^4)^3 = 1.914 \times 10^{13}$$

$$^{13}\text{C} \text{ 核では, } (0.0107) \times (6.726 \times 10^3)^3 = 3.256 \times 10^9$$

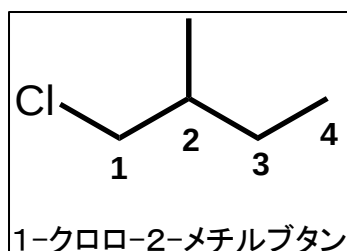
これより, 炭素核の相対感度を求めると, $3.256 \times 10^9 / 1.914 \times 10^{13} = 1.701 \times 10^{-4}$

【3.3】



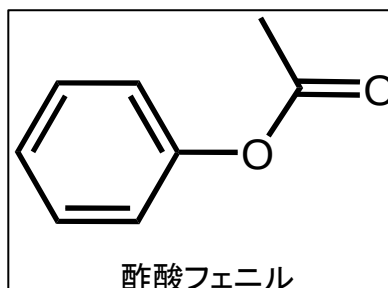
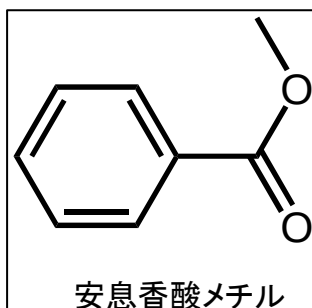
(a) 1-クロロ-3-メチルブタンについては、4種類の化学状態の水素をもっているため、予想されるピーク数は4本である。最も高磁場側に二つの末端メチル基の水素（6H）によるシグナルが現れ、それは隣接するメチン基の一つの水素とのスピン-スピン相互作用により2本に分裂する。そのメチン基の水素（1H）

によるシグナルは、隣接する三つの炭素原子がもつ合計八つの水素により9本に分裂すると予想される（ただし、すべての分裂を見ることは困難で、実際には多重線として観測される）。残った二つのメチレン基の水素（ともに2H）については、塩素原子が結合している方（1位）は電子密度が低下しており、かなり低磁場側にシグナルが現れると考えられる。このメチレン基の水素によるシグナルは、隣接する別のメチレン基の二つの水素により3本に分裂する。一方、クロロメチル基とイソプロピル基には含まれたメチレン基（2位）の水素によるシグナルは、隣接する二つの炭素原子がもつ合計三つの水素により4本に分裂すると予想される。



(b) 1-クロロ-2-メチルブタンについては、5種類の化学状態の水素をもっているため、予想されるピーク数は5本である。高磁場側には2種類の末端メチル基の水素（ともに3H）によるシグナルが接近して現れる。それらは、隣接するメチレン基（3位）とメチン基（2位）の二つおよび一つの水素とのスピン-スピン相互作用によりそれぞれ3本と2本に分裂する。メチレン基（3位）の水素（2H）によるシグナルは、隣接する二つの炭素原子がもつ合計四つの水素により5本に分裂すると予想される。メチン基（2位）の水素（1H）によるシグナルは、隣接する二つの炭素原子がもつ合計5つの水素により6本に分裂すると予想される。残ったクロロメチル基（1位）の水素（2H）については、塩素原子が結合しているほうは電子密度が低下しており、かなり低磁場側にシグナルが現れると考えられる。このクロロメチル基の水素によるシグナルは、隣接するメチン基の一つの水素により2本に分裂すると予想される。

【3.4】



^1H NMR スペクトルについて、二つの化合物のフェニル基の水素は、ともにオルト位 (2 H)、メタ位 (2 H)、パラ位 (1 H) の 3 種類あり、それらのシグナルは隣接する炭素原子がもつ水素原子とのスピン - スピン相互作用によりそれぞれ 2 本、3 本、3 本に分裂する (実際に測定すると、シグナルの現れる順序が異なっている)。一方、二つの化合物のメチル基の水素によるシグナルは、ともに 1 本で分裂していない。ただし、(a)安息香酸メチルはメタノール由来のメチル基であり、(b)酢酸フェニルは酢酸由来のメチル基である。これより、(a)のメチル基の水素によるシグナルは、かなり低磁場側に現れることが予想される。

続いて、 ^{13}C NMR スペクトルについて、二つの化合物のフェニル基の炭素は、ともにオルト位 (2 C)、メタ位 (2 C)、パラ位 (1 C) および四級 (1 C) の 4 種類あり、それらのシグナルが単一線で現れる (これについても実際に測定すると、シグナルの現れる順序が異なっている)。ここで四級炭素のシグナルは、酸素原子が直接結合している(b)酢酸フェニルの方がかなり低磁場側に現れると考えられる。カルボニル炭素 (1 C) は、それぞれのスペクトルの中で最も低磁場側にシグナルが現れる。二つの化合物のメチル基の炭素によるシグナルは、 ^1H NMR スペクトルのときと同様に、(a)安息香酸メチルの方がかなり低磁場側に現れることが予想される。

このように、ともにメチル基によるシグナルの現れる位置に注目すればよい。

【3.5】

ベンゼンに置換基 (電子吸引基または電子供与基どちらにおいても) が導入されると、ベンゼン水素によるピークの数はいずれもオルト位 (2, 6 位)、メタ位 (3, 5 位)、パラ位 (4 位) の 3 種類となる。それらのシグナルピークは、隣接する炭素原子のもつ水素原子とのスピン - スピン相互作用によって、それぞれ 2 本、3 本、3 本に分裂する。ピーク積分値は、オルト位 (2 H)、メタ位 (2 H)、パラ位 (1 H) の水素数に比例して、2 : 2 : 1 となる。

ピークの化学シフトの順序については、置換基のオルト位とパラ位がその影響を強く受ける。それぞれの水素原子の電子密度は、電子吸引基の場合はオルト位 < パラ位 < メタ位の順に高くなり、電子供与基の場合はメタ位 < パラ位 < オルト位の順に高くなる。それにより、それぞれのシグナルピークは、電子吸引基の場合は高磁場側よりメタ位、パラ位、オルト位の順に、電子供与基の場合は高磁場側よりオルト位、パラ位、メタ位の順に現れると予想される。

なお、実際の測定スペクトルを解析する際には、シグナルピークのシフトに影響を及ぼす因子は観測している水素核の電子密度だけではないので、注意が必要である。

■2部4章

【4.1】

光のエネルギーと波長の関係は、 $E \cdot \lambda = 12.4$ [keV · Å] という関係があるので、
 $\lambda = 12.4/10 = 1.24$ Å = 0.124 nm. この関係は X 線でも赤外線でも成り立つので、自分の使いやすい単位に換算して覚えておくとよい。

12.4 という数値は、以下のようにして求める。

電子を電位差 V で加速したときの運動エネルギーが eV である。この電子と同じエネルギーをもつ光子の波長を求めればよい。光子のエネルギーは $\frac{hc}{\lambda}$ なので、 $\frac{hc}{\lambda} = eV$ 。したがって、

$$\lambda = \frac{hc}{eV} = 1.24 \times 10^{-9} [\text{m}] = 12.4 [\text{\AA}].$$

【4.2】

$2d \sin \theta = 1.24$ Å. $2d = 3.84$ Å だから、 $\theta = 18.8^\circ$ 。X 線回折角度は 2θ で表すので、 $2\theta = 37.8^\circ$ 。

$2d = 3.84$ Å は $(h k l) = (2 2 0)$ 面とすれば、

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = 1.92 \text{ \AA} \text{ なので、 } 2d = 3.84 \text{ \AA} \text{ となる。}$$

【4.3】

光電子が固体から真空中へ放出されるとき、
(電子の運動エネルギー) = (X 線から受け取ったエネルギー) - (電子の結合エネルギー) - (数 eV の仕事関数のエネルギー) となる。いま、仕事関数を無視すれば、

$$(\text{電子の運動エネルギー}) = 1500 \text{ eV} - 932 \text{ eV} = 568 \text{ eV} = E$$

$$\lambda = h / \sqrt{2Em} = h / \sqrt{2eVm} = 0.5 \text{ \AA}.$$

■2 部 5 章

【5.3】

一般に，プラズマ中で元素が励起される効率は，おもにプラズマを形成するガスの特性によって大きく左右される．とくに，ヘリウムによるマイクロ波誘導プラズマ中では，大きなエネルギーをもつヘリウムの準安定状態 (He^m) のエネルギーによって元素の励起が進行する[これをペニング (P e n n i n g) 励起機構という]．ヘリウムプラズマ中では，ハロゲンなどの非金属元素がヘリウムの準安定状態エネルギー (19.73 および 20.53 eV) によって効率よく励起され，それらの元素の発光スペクトルが高感度に測定される．ちなみに，アルゴンを常用する誘導結合プラズマ (inductively coupled plasma, ICP) では，アルゴンの準安定状態 (Ar^m) のエネルギー (11.55 および 11.72 eV) がヘリウムのそれよりも大幅に小さいので，ICP 発光分光分析は非金属元素の測定には不向きであるとされている．

■3 部 0 章

【0.1】

(ヒント) 平衡条件 ($\tilde{\mu}_0 + n\tilde{\mu}_e^M = \tilde{\mu}_R$) に，式 1 の $\tilde{\mu}_e^M$ と式 2 による $\tilde{\mu}_0$ および $\tilde{\mu}_R$ を代入し， $-(\mu_R^\circ - \mu_0^\circ - n\mu_e^M)/(nF) = E^\circ$ と置き換える．

【0.2】

(ヒント) 平衡の条件は， $I = 0$ ．

【0.3】

電解された酸化還元物質のモル数 N は， $N = (1.0 \times 10^{-3}) \times (20/1000) = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$

である. 電子数 n はファラデーの法則 (電気量: $Q = nNF$) より, $n = 3.86 / \{(2.0 \times 10^{-5}) \times 96485\} \approx 2$.

■3 部 1 章

【1.1】

SHE に対する $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid$ 飽和 KCl 電極の電位は $+0.197 \text{ V}$ であるから, 求める電極反応の $E^\circ (\approx E^\circ \approx E_{\text{mid}})$ は, $+0.164 + 0.197 = +0.361 \text{ V vs. SHE}$.

【3.2】

式 1.3 より, $D_{\text{O}}^{1/2} = -(-8.1 \times 10^{-6}) / \{(2.69 \times 10^5) \times 1^{3/2} \times 0.071 \times 0.1^{1/2} \times (1.0 \times 10^{-6})\}$
 $= 1.34 \times 10^{-3}$. したがって, $D_{\text{O}} = 1.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

【3.3】

準可逆波は掃引速度を低くすると可逆波に近づく. 可逆波の ΔE_p は $(59/n) \text{ mV}$ であるから,
 $n = 59/20 \approx 3$.

【3.4】

式 1.5 および 1.6 で示される R 消滅型の後, 続く化学反応を含む EC 機構 (図 1.6 参照).

【3.5】

R が後続化学反応によって減るため, 再酸化ピークが小さくなり, O が再生されて減らないので, 順掃引の還元電流値は化学反応が無いときに比べて増大する. 後続化学反応の速度が十分速ければ, 再酸化のピークは消失し, 順掃引と逆掃引の電流は一致して, シグモイド型のボルタモグラムを示す.

【3.6】

ピークの面積を積分して得られる電気量から、ファラデーの法則によって電極表面の吸着種の物質量が求められる。

■ 3 部 2 章

【2.1】

本文中の式(1)の $2.303 \frac{RT}{z_i F}$ が求める傾きに相当するため、問のイオンの価数、測定温度を代入して算出する。

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{z_i F} \log a_i \quad \cdots (1)$$

E : 電位(V), E_0 : 系の基準電位(V), z_i : 目的イオンの価数, F : ファラデー定数(96,485 C mol⁻¹),
 R : 気体定数(8.3145 J mol⁻¹ K⁻¹), T : 絶対温度(K), a_i : 目的イオン活量

(1) 1 価(陽イオン), 25.0°C

$$2.303 \times 8.3145 \times (273.15 + 25.0) / (+1) \times 96485 = 0.05917 \text{ V} \approx 59.2 \text{ mV}$$

(2) 1 価(陽イオン), 37.0°C;

$$2.303 \times 8.3145 \times (273.15 + 37.0) / (+1) \times 96485 = 0.06155 \text{ V} \approx 61.6 \text{ mV}$$

(3) 2 価(陰イオン), 25.0°C;

$$2.303 \times 8.3145 \times (273.15 + 25.0) / (-2) \times 96485 = 0.02959 \text{ V} \approx -29.6 \text{ mV}$$

(4) 1 価(陰イオン), 37.0°C;

$$2.303 \times 8.3145 \times (273.15 + 37.0) / (-1) \times 96485 = 0.06155 \text{ V} \approx 61.6 \text{ mV}$$

【2.2】

ニコルスキー・アイゼンマンの式(2)を用いて計算する。

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{z_i F} \log \left\{ a_i + \sum_{i \neq j} k_{i,j}^{pot} (a_j)^{z_i / z_j} \right\} \quad \cdots (2)$$

2 種類の溶液中の目的イオン濃度, 妨害イオン濃度, 得られた電位を式に代入する. ここで, 濃度が活量に等しいと仮定しているために式中の a は c と見なせるので,

$$0.0100 = E_0 + 2.303 \frac{RT}{z_i F} \log(1.00 \times 10^{-4} + k_{i,j}^{pot} \times 1.00^{+1/+1}) \quad \textcircled{1}$$

$$0.0176 = E_0 + 2.303 \frac{RT}{z_i F} \log(1.00 \times 10^{-3} + k_{i,j}^{pot} \times 1.00^{+1/+1}) \quad \textcircled{2}$$

の二式が得られ, ①—②より

$$-0.0076 = 2.303 \frac{RT}{z_i F} \{ \log(1.00 \times 10^{-4} + k_{i,j}^{pot} \times 1.00) - \log(1.00 \times 10^{-3} + k_{i,j}^{pot} \times 1.00) \}$$

となる.

3.1 において 25.0°C の場合 $2.303 \frac{RT}{z_i F} = 0.0592$ となることがわかるので,

$$-0.0076 = 0.0592 \{ \log(1.00 \times 10^{-4} + k_{i,j}^{pot} \times 1.00) - \log(1.00 \times 10^{-3} + k_{i,j}^{pot} \times 1.00) \}$$

$$\frac{-7.6}{59.2} = \log(1.00 \times 10^{-4} + k_{i,j}^{pot}) - \log(1.00 \times 10^{-3} + k_{i,j}^{pot})$$

$$\frac{-7.6}{59.2} = \log \frac{1.00 \times 10^{-4} + k_{i,j}^{pot}}{1.00 \times 10^{-3} + k_{i,j}^{pot}}$$

$$\frac{1.00 \times 10^{-4} + k_{i,j}^{pot}}{1.00 \times 10^{-3} + k_{i,j}^{pot}} = 1 \times 10^{\frac{-7.6}{59.2}}$$

$$k_{i,j}^{pot} = \frac{1.00 \times 10^{-3} \times 10^{\frac{-7.6}{59.2}} - 1.00 \times 10^{-4}}{1 - 1.00 \times 10^{\frac{-7.6}{59.2}}}$$

【2.5】

$$k_{i,j}^{pot} = 2.517 \times 10^{-3} \doteq 2.52 \times 10^{-3}$$

本文中の式(1)の傾きを示す $2.303 \frac{RT}{z_i F}$ を S とすると

$$E = E_0 + S \log a$$

となる.

この式に問の電位および濃度をそれぞれ代入し, 値(S)を算出する. また, 濃度が活量に等しいと仮定しているために, 式中の $\log a$ は $\log c$ と見なせる.

$$0.0153 = E_0 + S \log 0.160 \quad \text{①}$$

$$0.0100 = E_0 + S \log 0.130 \quad \text{②}$$

① - ②を行うと

$$0.0053 = S \log (0.160 / 0.130)$$

$$S = 0.05877 \text{ V} \doteq 58.8 \text{ mV}$$

【2.6】

3.5 より $S = 58.8 \text{ mV}$ であることがわかっているために, ①式に代入すると

$$0.0153 = E_0 + 0.0588 \log 0.160$$

$$E_0 = 0.06210 \text{ V} \quad \text{③}$$

となるため, ネルンストの式(式 1)より

$$E = 0.06210 + 0.0588 \log c$$

が得られる. この式に未知試料を測定した際に得られた電位を代入すると

$$0.0128 = 0.06209 + 0.0588 \log c$$

$$\log c = -0.8383$$

$$c = 0.1451 \doteq 145 \text{ mM}$$

となる.

* 別解 *

本文中の式(4)を用いて S を算出する場合,

$$-\log f_x c_x = -\log f_1 c_1 + \frac{E_1 - E_x}{S} \quad \dots(4)$$

$a_x = c_x$, $a_1 = 130 \text{ mM}$, $E_1 = 10.0$, $E_x = 12.8$, $S = 58.8$ とおけるので, それらを式(2)に代入すると

$$-\log c_x = -\log 0.130 + \frac{0.0100 - 0.0128}{0.0588}$$

となり

$$-\log c_x = 0.8384$$

$$c_x = 0.1451 \div 145 \text{ mM}$$

となる.

【2.7】

本文中の式(7)を用いて値を算出する.

$$c_x = \frac{c_1 v_1 / v_x}{10^{\Delta E / S} - 1} \quad \dots(7)$$

問より $v_x + v_1 \div v_x$, $f_x \cong f_1$ の条件が成り立ち, $\Delta E = 2.50 \text{ mV}$, $c_1 = 1.0 \text{ M}$, $v_1 = 100 \cdot \text{L}$, $v_x = 10.0 \text{ mL}$, $S = 59.2 \text{ mV}$ のそれぞれの値がわかる. よって, それらを式(7)に代入すると,

$$c_x = \frac{1000 \times 0.100 / 10}{\frac{0.00250}{10^{0.0592} - 1}}$$

$$c_x = \frac{10}{0.1021}$$

$$c_x = 97.94 \div 97.9 \text{ mM}$$

となる.

■付 録

1 平均値 10.04 mL , 標準偏差 0.034 mL , 相対標準偏差 3.3% . 標準偏差から見て, 少数

第二位が不確かなので、結果の記載を（平均±標準偏差）とする場合、 $(10.04 \pm 0.03 \text{ mL})$ となる。

- 2 $(407-394) / (407/387) = 0.65$ この値は表 1 の自由度 5（試料数 6）の場合の Q 値である 0.625 を上回る。したがって、信頼水準 95% で 407 を同一の集団とは見なせないため、407 を含めず平均値を算出すべきである。
- 3 Q 検定の結果すべての値が同一集団と見なせるので、これらの値の平均値 0.396、標準偏差 0.019、試料数 5、 $t=2.78$ （自由度 4）より、（式 6）を用いて $0.372 < \mu < 0.420$ （単位は%）
- 4 A 法および B 法の平均値はそれぞれ 2.22 および 2.19、標準偏差はそれぞれ 0.06 および 0.15 なので（式 8）より F 値が 6.6 となる。これは表 3 の値 4.995（自由度はともに 7）を上回り、標準偏差に有意の差が認められる。この場合の t 値は（式 1）より、0.58 と、求まり、自由度が（式 12）より 9 となるので、対応する表 2 の値 2.26 を下回るため、両方の平均値には有意の差がない。
- 5 相関関係は y_1-x および y_2-x についてそれぞれ、0.999 および 0.991 である。実際にプロットしてみると y_2-x は明らかに曲線であるが、高い相関図となる。現実の測定ではこのような結果がしばしば見られるので、相関係数の計算だけではなく、実際のプロットから見える側面もあることに注意が必要である。
- 6 平均値 0.20、標準偏差 0.016（単位 ppb）となり、標準偏差の 3 倍から求める検出限界は 0.05ppb となる。
- 7 データより回帰線の式は $y=10.01X+0.08$ となる。（式 16）にしたがって、検出限界を見積もると 0.033ppb となる。