

[基礎科目 (分析化学)]

[問題] 以下の問 A および B に答えよ。

問 A 以下の (a) ~ (d) について、小数第 2 位まで答えよ。計算過程も示せ。温度はすべて 25°C である。

- (a) 純水 100 mL に 0.020 M 水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL 加えて得られる均一な水溶液の pH を求めよ。
- (b) 2.0×10^{-7} M HCl 水溶液の pH を求めよ。
- (c) 3.0×10^{-3} M KCN 水溶液の pH を求めよ。ただし、HCN は $pK_a = 9.22$ である。
- (d) 酢酸ナトリウムと酢酸の濃度がそれぞれ 0.010 M となるように調製した水溶液 100 mL に 0.010 M 水酸化ナトリウム水溶液 20 mL を加えたものの pH を求めよ。ただし、酢酸は $pK_a = 4.75$ である。

問 B 質量分析に関する次の文章を読み、(a) ~ (d) に答えよ。

統一原子質量単位 (Da) は質量数 12 の炭素原子の質量の ア と等しい。原子量は元素の安定同位体の質量 (Da) をその存在度で加重平均したものである。表 1 に水素、炭素、および臭素の安定同位体のデータを示す。例えば臭素では、 ^{79}Br は質量 78.918 Da、存在度 50.69% であり、 ^{81}Br は質量 80.916 Da、存在度 49.31% である。よって、臭素の原子量は イ となる。一般的な四重極型質量分析計は、電子イオン化 (電子のエネルギー 70 eV) で有機分子をイオン化し、整数の質量電荷比 (m/z) でイオンを分離する。①この方法で 1,4-ジブROMOTAN の質量スペクトルを陽イオンモードで測定すると、 $m/z = 135$ と $m/z =$ ウ に強いピークが現れた。これらは②臭素 1 個を含むイオンのピークと考えられる。また、一般に C_xH_y を含むイオンでは、そのイオンの主ピークより $m/z = 1$ だけ高い位置に ^2H および ^{13}C に起因する随伴ピークが現れる。主ピークに対する随伴ピークの強度比は次式で推定できる。

$$\text{強度比} = x \times \text{エ} + y \times \text{オ}$$

随伴ピーク強度比の実測値と推定値が一致すれば、イオンの化学式を正しく推定できたと考えられる。

表1 水素, 炭素, および臭素の安定同位体

元素	同位体	質量 (Da)	存在度 (%)
水素	^1H	1.0078	99.99
	^2H	2.0141	0.01
炭素	^{12}C	12	98.93
	^{13}C	13.003	1.07
臭素	^{79}Br	78.918	50.69
	^{81}Br	80.916	49.31

- (a) 空欄 ~ に入る適切な数を答えよ。ただし, は分数で表せ。 は小数第2位まで, , は小数第4位まで答えよ。
- (b) 下線①に関して, 1,4-ジブロモブタンの分子ピーク $m/z = 214$ はごく小さかった。この理由を簡単に説明せよ。
- (c) 下線②に関して, このイオンの化学式を記せ。
- (d) m/z の差が 1 よりも小さい二つのイオンを分離して測定したいとき, 四重極型質量分析計は利用できない。選択すべき質量分析計を一つ挙げよ。