

分析化学

薬剤師国家試験対策参考書

問題集

担当講師

波部 賢志



I.クロマトグラフィー



問題1 クロマトグラフィーに関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

- 1 カラムクロマトグラフ法における溶質の分離機構には吸着、分配、イオン交換、サイズ排除（分子ふるい）、アフィニティーがある。
- 2 カラムクロマトグラフィーで用いられる固定相は、気体又は固体である。
- 3 カラムクロマトグラフィーで用いられる移動相は、気体、液体又は固体である。
- 4 液体クロマトグラフィーは移動相に液体を用いる。

問題2 クロマトグラフィーに関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

- 1 シリカゲルを固定相に用いる系では、溶質の保持を支配する主な要因は疎水結合である。
- 2 シリカゲルを固定相に用いる系では、極性の大きな溶質が後に溶出する。
- 3 固定相にシリカゲルを用いる吸着クロマトグラフィーでは、塩基性の溶質が先に溶出する。
- 4 ベンゼンは安息香酸と比較してシリカゲルカラムに保持されにくい。

問題3 クロマトグラフィーに関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

- 1 固定相としてオクタデシルシリル化シリカゲルを用いる逆相分配クロマトグラフィーでは、極性の大きな溶質が先に溶出する。
- 2 類似した構造の化合物群に逆相クロマトグラフ法を適用するとき、疎水性の大きい化合物ほど保持時間が小さい。
- 3 カラムクロマトグラフ法で C₁₈ 充填剤(ODS)を固定相、アセトニトリルと水との混液(体積比 1:1)を移動相に用いる系では、フェノールはナフタレンよりも遅く溶離される。
- 4 固定相としてオクタデシルシリル化シリカゲルを用いる逆相分配クロマトグラフィーでは、アセトアミノフェンは 4-アミノフェノールよりも遅く溶離される。

問題4 最も強い陽イオン交換能をもつ樹脂の交換基はどれか。1つ選べ。

- | | | |
|---------|------------|---------|
| 1 2級アミン | 2 3級アミン | 3 スルホン酸 |
| 4 カルボン酸 | 5 4級アンモニウム | |

問題5 強酸性陽イオン交換樹脂に最も強く結合するイオンはどれか。1つ選べ。

- | | |
|---------------|------------|
| 1 塩化物イオン | 2 カルシウムイオン |
| 3 グリシン(双性イオン) | 4 硫酸イオン |
| 5 ナトリウムイオン | |

問題6 強酸性陽イオン交換樹脂に最も強く結合するイオンはどれか。1つ選べ。

- | | |
|---------------|------------|
| 1 カリウムイオン | 2 ナトリウムイオン |
| 3 硫酸イオン | 4 リチウムイオン |
| 5 グリシン(双性イオン) | |

問題7 陽イオン交換クロマトグラフィーによるアミノ酸分析に関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

- 1 アルギニン、グルタミン酸、グリシンの分離を行ったとき、アルギニンが最初に溶出される。
- 2 陽イオン交換クロマトグラフィーにおいて、移動相の pH を上昇させることで、保持された物質を溶出させることができる。
- 3 陽イオン交換クロマトグラフィーでは、移動相のイオン強度を低下させることで、保持された物質を溶出させることができる。
- 4 イオン交換体を固定相に用いる系では、主に移動相の pH と塩濃度が解離基をもつ溶質の保持を決定する。

問題8 クロマトグラフィーに関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

- 1 サイズ排除（ゲルろ過）クロマトグラフィーでは、分子量の小さな溶質から順に溶出する。
- 2 サイズ排除用のカラムを用いた場合、グリシンはアルブミンより遅く溶出する。
- 3 アフィニティークロマトグラフィーは、生体内での酵素と基質又は酵素と阻害剤などの生物特異的相互作用を利用して分離する方法である。
- 4 アフィニティークロマトグラフ法では、固定化したリガントに対して特異的アフィニティーを示す物質が先に溶出される。

問題9 マウスの肝臓から酵素 X の精製を試みた。以下に実験手順の概要 (①~④) を示す。

- ① ゲル濾過クロマトグラフィーにより肝臓抽出液 A を分画した。
- ② 各画分の酵素 X の活性を測定し、その活性が高い画分を集めたものを B とした。
- ③ B を陰イオン交換クロマトグラフィーにより分画した。
- ④ 各画分の酵素 X の活性を測定し、その活性が高い画分を集めたものを C とした。

上記 A、B 及び C の液量、タンパク質濃度、全タンパク質量と酵素活性 (全活性及び比活性) を以下の表に示した。比活性とは、試料中のタンパク質の単位重量当たりの酵素活性のことである。なお、酵素活性における 1 U (ユニット) は、1 分間当たり、1 μmol の生成物を生成する酵素の量を表す。

表 実験結果のまとめ

試料	液量 (mL)	タンパク質濃度 (mg/mL)	全タンパク質量 (mg)	全活性 (U)	比活性 (U/mg)
A	10	20.0	200	10,000	50
B	20	2.00	40.0	8,000	ア
C	5.0	1.00	5.00	7,000	イ

実験方法及び結果に関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

- 1 A 中の酵素 X の 20% が B に回収されたと考えられる。
- 2 ゲル濾過クロマトグラフィーでは、分子量の小さなタンパク質ほど、早くカラムから溶出される。
- 3 陰イオン交換クロマトグラフィーでは、正の電荷をもった樹脂に酵素 X が保持されたと考えられる。
- 4 B の比活性アは A の比活性よりも高い。
- 5 C の比活性イは 140 U/mg である。

問題 10 薄層クロマトグラフィーに関する記述のうち、正しいのはどれか。 2つ 選べ。

- 1 シリカゲルを固定相とする薄層クロマトグラフィーの分離モードはイオン交換である。
- 2 シリカゲルを固定相とする薄層クロマトグラフィーにおいて、L-ロイシン ($C_6H_{13}NO_2$) の R_f 値は L-バリン ($C_5H_{11}NO_2$) の R_f 値より大きい。
- 3 シリカゲルを固定相とする薄層クロマトグラフィーにおいて、 R_f 値が大きい物質ほど、逆相分配クロマトグラフィーにおいては保持時間が大きくなる。
- 4 シリカゲルを固定相とする薄層クロマトグラフィーの分離において、 R_f 値が 1 より大きくなることがある。

問題 11 液体クロマトグラフィーに関する記述のうち、正しいのはどれか。 2つ 選べ。

- 1 液体クロマトグラフ法で用いられる充填剤は、吸着形、イオン交換形、分配形の 3 種類のみである。
- 2 同一カラムについて、移動相の組成や流速が一定であれば、カラム温度が変わっても保持時間は変わらない。
- 3 液体クロマトグラフィーにおいて、分離されたアミノ酸はオルトフタルアルデヒドで誘導体化され、蛍光検出される。
- 4 ポストカラム誘導体化法では、長時間を要する誘導体化反応を利用できる。
- 5 ポストカラム誘導体化法では、1つの分析対象物から複数の誘導体が生成しても問題ない。

問題 12 ガスクロマトグラフィーに関する記述のうち、正しいのはどれか。 2つ選べ。

- 1 移動相（キャリアーガス）として酸素や二酸化炭素が用いられる。
- 2 キャピラリーカラムを用いることができる。
- 3 ガスクロマトグラフ法で用いられる充填剤は、吸着形、イオン交換形、分配形の3種類に大別される。
- 4 電子捕獲検出器は、有機ハロゲン化合物に高い選択性を示す検出器である。
- 5 質量分析計(MS)を検出器とする GC-MS は、タンパク質などの高分子化合物及び難揮発性物質の分析に適している。

問題 13 クロマトグラフィーに関する記述のうち、正しいのはどれか。 2つ選べ。

- 1 試料と標準物質の保持時間を同一の条件下で比較することにより、試料成分の確認が可能である。
- 2 テーリングしたピークのシンメトリー係数は、1より小さい。
- 3 同一の分離条件で、二つの化合物の保持時間が同じ場合、両者の分離係数は0であり、両者の分離度は1である。
- 4 分離度 (R_s) は、2つのピークの保持時間の関係を示し、ピーク幅には依存しない。
- 5 2つの物質の保持時間の差が同一であるなら、2つの物質のピークが鋭いほど分離度は大きい。

問題 14 クロマトグラフィーに関する記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。

- 1 分離度は、カラムの理論段数には依存しない。
- 2 理論段数が大きい値を示すほど優れた分離系である。
- 3 カラムの長さが2倍になると、理論段数 (N) は2倍になる。
- 4 カラムの長さが2倍になると、理論段高さ (H) は2倍になる。
- 5 カラムの長さが2倍になると、質量分布比 (k) は2倍になる。

問題 15 固定相としてオクタデシルシリル(ODS)化シリカゲル、移動相としてアセトニトリルと緩衝液(pH3)の混合溶媒を用いて、ベンゼン、トルエン及び安息香酸の分離を液体クロマトグラフィーにより行った。次の記述のうち、正しいのはどれか。2つ選べ。ただし、質量分布比を k とする。

- 1 トルエン、ベンゼン、安息香酸の順に溶出する。
- 2 移動相中のアセトニトリルの含量を増やすと、ベンゼン、トルエン及び安息香酸の k は大きくなる。
- 3 ベンゼン、トルエン及び安息香酸の保持には、疎水性相互作用が働いている。
- 4 移動相中の緩衝液の pH を 3 から 7 に変えると、安息香酸の k は小さくなる。

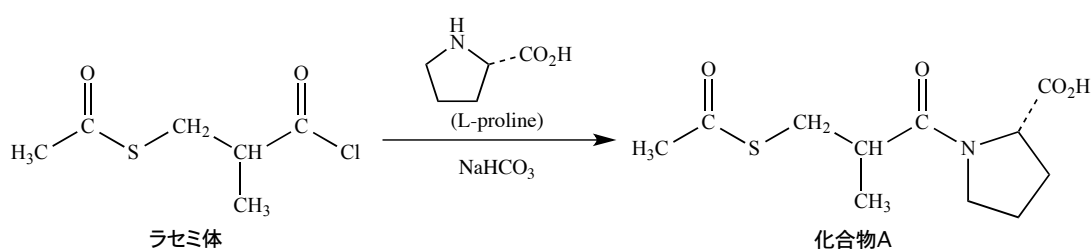
問題 16 高速液体クロマトグラフ法による物質の定量に関する記述のうち、正しいものはどれか。2つ選べ。

- 1 内標準法は標準添加法ともよばれ、定量結果に対して被検成分以外の成分の影響が無視できない場合に適している。
- 2 内標準法を用いて定量を行う場合、作成する検量線の縦軸には被検成分のピーク面積又はピーク高さをとる。
- 3 内標準物質としては、被検成分に近い保持時間を持ち、いずれのピークとも完全に分離する安定な物質が適している。
- 4 絶対検量線法を用いて定量を行う場合、注入操作などの測定操作を厳密に一定の条件に保つ必要がある。

問題 17 液体クロマトグラフィーを用いた鏡像異性体の分離法には、キラル固定相法、キラル移動相法、ジアステレオマー誘導体化法がある。各法に関する記述のうち、誤っているのはどれか。1つ選べ。

- 1 キラル移動相法では分析対象物に対する対掌体を移動相溶液に添加してエナンチオマー分離を行う。
- 2 ジアステレオマー誘導体化法は、誘導体化により通常の分配クロマトグラフィーで分離することを目的とする。
- 3 キラルカラムに固定化される光学活性な高分子として、多糖類誘導体やタンパク質が広く用いられている。
- 4 ジアステレオマー誘導体化法によって、鏡像異性体を光学不活性なカラムで分離することができる。

問題 18 次の反応式はカプトプリルの合成法の一部を示している。以下のラセミ体を用いた反応により生成する化合物 A に関する記述のうち、正しいのはどれか。1つ選べ。



- 1 化合物 A は単一エナンチオマーである。
- 2 化合物 A はラセミ混合物である。
- 3 化合物 A はジアステレオマー混合物である。