

第2回 吸光分析

紫外・可視吸光光度法

色の足し算, 引き算

★ 青 + 緑 = 青緑

★ 赤 + 青 = 紫色

★ 赤 + 緑 = 黄色

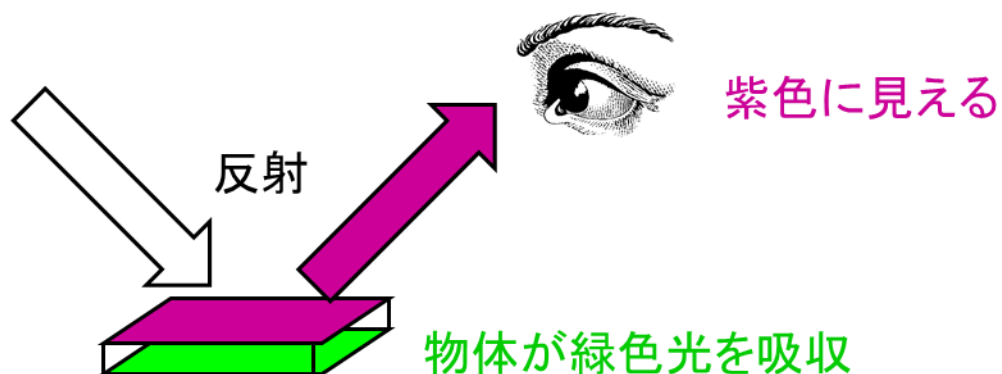
★ 赤 + 緑 + 青 = 白色光

可視光線

それでは,

★ 白色光 - 赤 = 青緑
★ 白色光 - 緑 = 紫色
★ 白色光 - 青 = 黄色

} 「補色」

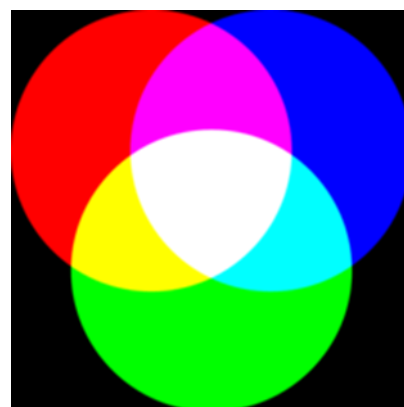


電磁波スペクトルの領域

紫外 200～400 nm

可視 400～800 nm

紫外・可視は極めて狭い範囲である。



光のエネルギー

$$E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$$

(1 個の光子のエネルギー)

$$h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad (\text{プランク定数})$$

$$\lambda \text{ (m)} \times \nu \text{ (1/s)} = c \text{ (m/s)}$$

ν : 振動数

λ : 波長

c : 光速 (真空中では $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s}$)

$\bar{\nu}$: 波数 ($1/\lambda$) (赤外やラマンのエネルギー表示に用いられる)

400 nm の光のエネルギーは？

$$E = h c \nu = 6.63 \times 10^{-34} \text{ (J}\cdot\text{s)} \times 3.00 \times 10^8 \text{ (m/s)} \times 2,500,000 \text{ (1/m)} = 4.97 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1.0 \text{ J} = 6.25 \times 10^{18} \text{ eV}$$

$$= 3.11 \text{ eV}$$

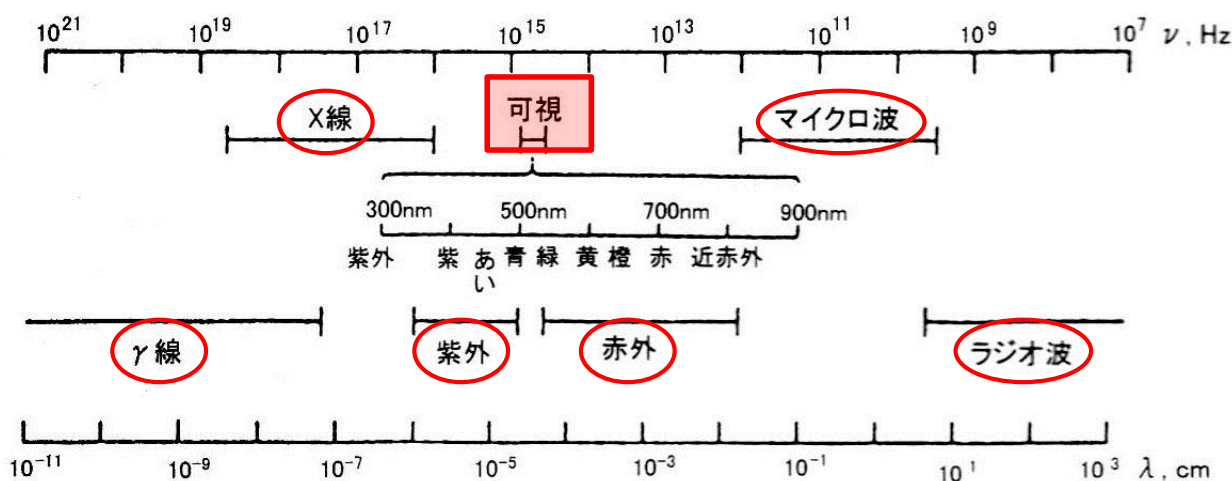


図 2.1 電磁波スペクトルの領域

短	←	波長	→	長
多	←	振動数	→	少
高	←	エネルギー	→	低

いろいろな電磁波で何が見えるのか？

γ 線 → 原子核

X 線 → 内殻電子

紫外・可視 → 外殻電子

赤外 → 分子振動

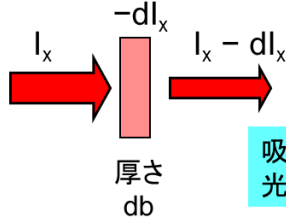
マイクロ波 → 電子スピン

ラジオ波 → 核スピン

電磁波のエネルギーによって見える現象は異なる。

ランベルトーベールの法則

単色光 I_x が微小厚さ db の溶液層を通過する時、その一部 dI_x が吸収される

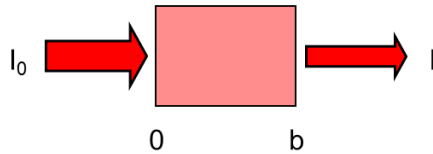


$$-dI_x = k_1 I_x db$$

吸収は $I_x db$ に比例
 k_1 は比例定数

$$\frac{dI_x}{I_x} = -k_1 db$$

db が $0 \sim b$ まで変化する時、光の強度は $I_0 \sim I$ に変化



$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^b -k_1 db$$

$$\ln \frac{I}{I_0} = 2.303 \log \frac{I}{I_0} = -k_1 b$$

$$\frac{I}{I_0} \quad \text{透過度 } T \quad -\log \frac{I}{I_0} \quad \text{吸光度 } A$$

$$\log \frac{I}{I_0} = \frac{-k_1}{2.303} b$$

Lambertの法則 透過光の強度 I は **溶液層の厚さ** とともに指数関数的に減少

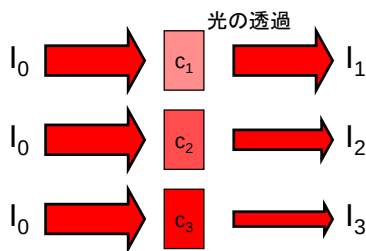
色の濃い薄い



溶質層の厚さ = 溶質分子の数(n) と考えると

厚さが一定 (b が一定) の時は、 n は溶液の濃度 (c) に比例する

Beerの法則



物質の濃度: $c_1 < c_2 < c_3$

透過光の強度 I は **溶液の濃度** とともに指数関数的に減少

$$\log \frac{I}{I_0} = -k_2 c$$

溶質層の厚さ と **溶液濃度** は独立しているので、

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon c b \quad \epsilon: \text{比例定数}$$

$$\frac{I}{I_0} \quad \text{透過度 } T \quad -\log \frac{I}{I_0} \quad \text{吸光度 } A$$

T は通常%で示す
 T, A とも無次元

$b = 1 \text{ cm}$
 c がモル濃度 } ϵ : **モル吸光係数**
単位: $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
($\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

吸収スペクトル

$$E_{\text{int}} = E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}}$$

分子吸収

紫外可視の吸収で見えるもの→外殻電子の遷移

分子軌道→ σ 電子、 π 電子、 n 電子

σ : 結合性の σ 軌道

σ^* : 反結合性の σ 軌道

π : 結合性の π 軌道

π^* : 反結合性の π 軌道

n : 孤立電子（非共有電子対）の軌道

σ^* _____

π^* _____

n _____

π _____

σ _____

各エネルギー準位

許容遷移と禁制遷移

許容遷移

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移

$\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移

$n \rightarrow \pi^*$ 遷移

$n \rightarrow \sigma^*$ 遷移

$\sigma \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ は禁制遷移（起こらないという意味ではない）

問題：どういう分子が紫外、可視で吸収を示すか？

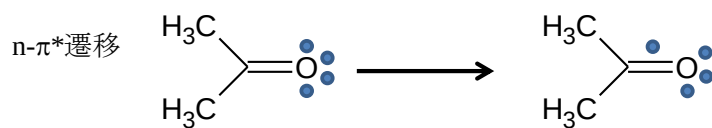
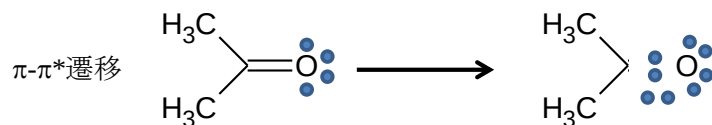
答： π 電子をもつ、 n 電子をもつ。多重結合、N, O, S, ハロゲン。

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移の例 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, 135 nm。

$n \rightarrow \sigma^*$ 遷移の例 CH_3Cl （塩化メチル）173 nm, CH_3OH 183 nm, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 199 nm

$\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移の例 2-オクチン 195 nm & 223 nm

アセトン



発色基と助色基

深色効果と淡色効果

発色基：近紫外～可視光を吸収する官能基（不飽和結合をもつ）

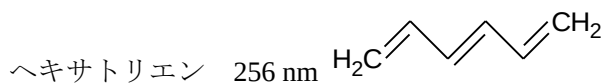
助色基：非共有電子対をもつ官能基（ $-\text{OH}$ 、 NH_2 、 $-\text{Cl}$ など）

発色基＋助色基→長波長シフト（深色効果）、吸光度の増加

分子に陽電荷を入れた場合や溶媒を非極性から極性に変える→短波長側にシフト（淡色効果）

発色基の例

ポリエン 共役二重結合が増加するほど、長波長にシフト



金属イオン

1) d-d 吸収バンド

d 軌道間での電子遷移（あまり強くない）

2) 配位子吸収バンド

配位子の π - π^* 遷移、 n - π^* 遷移（強い吸収；金属イオンの分析）

3) 電荷移動吸収バンド

配位子の分子軌道—金属の d 軌道間の遷移（強い吸収；金属イオンの分析）

表 2.2 参照

測定装置

光源（可視部；タングステン，紫外部；重水素）

分光部

測光部

シングルビームとダブルビーム

（教科書の図参照）

測定

1. 吸収スペクトル

波長 vs. 吸光度

（波長 vs. 透過率）

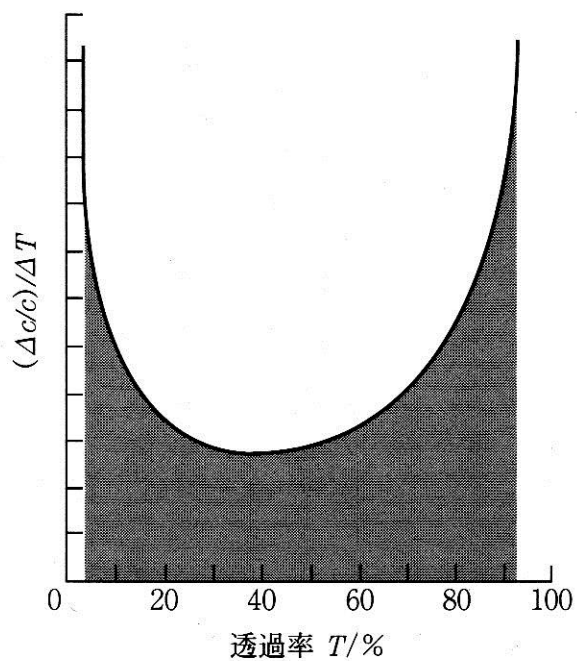


図 2.2 吸光光度法の理論的精度と透過率

T / %	A	
100	0.000	透過率100%付近では、 分母のAが小さくなる
90	0.046	
80	0.097	
50.1	0.300	0.1%の光強度の差は 吸光度差で0.001
50	0.301	
10	1.000	
1	2.000	
0.2	2.699	0.1%の光強度の差は 吸光度差で~0.3
0.1	3.000	
0.000	∞	

吸光度を0.05~1.0の範囲で測定できると、信頼性が高い

吸光光度法の特徴

利点

- ・光源の強度に依存しない
- ・測定に時間を要さない
- ・測定に熟練を要さない
- ・費用が比較的安い（装置も含めて）

欠点

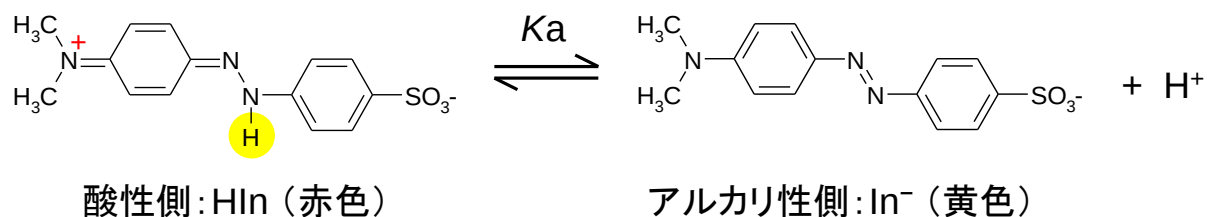
感度がそれほど高くない

成分を特定できない（定性分析には向かない）

選択性が低い（前分離、マスキングが必要）

例)

Fe



HIn の全濃度を C_{HIn} (一定) と
して、pH を変化させる。

全てが HIn の時 ($\text{pKa} \gg \text{pH}$)

$$A_{510} = A_{\text{HIn}, 510} = \epsilon_{\text{HIn}, 510} C_{\text{HIn}}$$

全てが In^- の時 ($\text{pKa} \ll \text{pH}$)

$$A_{510} = A_{\text{In}, 510} = \epsilon_{\text{In}, 510} C_{\text{HIn}}$$

等吸収点 (波長を λ とする)
では

$$\epsilon_{\text{In}, \lambda} = \epsilon_{\text{HIn}, \lambda}$$

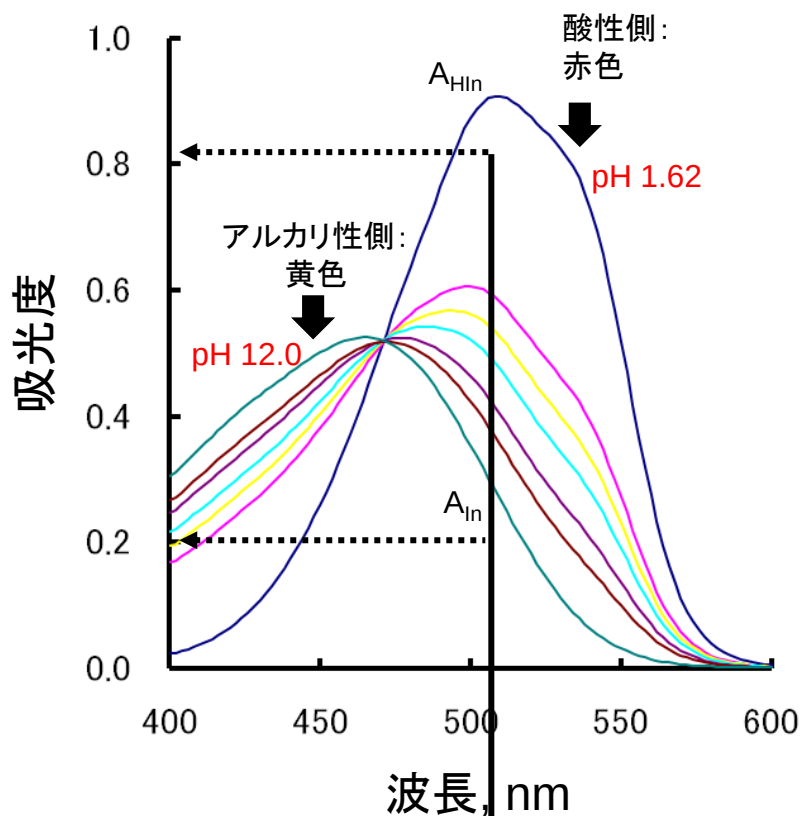
$$\begin{aligned} A_{510} &= \epsilon_{\text{HIn}}[\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}}[\text{In}^-] \\ &= \epsilon_{\text{HIn}}(C_{\text{HIn}} - [\text{In}^-]) + \epsilon_{\text{In}}[\text{In}^-] \end{aligned}$$

$$[\text{In}^-] = \frac{A - A_{\text{HIn}}}{\epsilon_{\text{In}} - \epsilon_{\text{HIn}}}$$

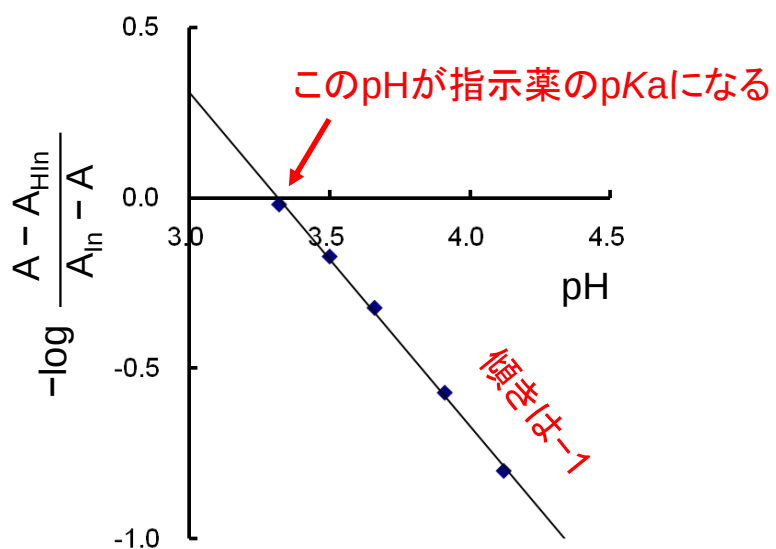
$$\begin{aligned} A &= \epsilon_{\text{HIn}}[\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}}[\text{In}^-] \\ &= \epsilon_{\text{HIn}}[\text{HIn}] + \epsilon_{\text{In}}(C_{\text{HIn}} - [\text{HIn}]) \end{aligned}$$

$$[\text{HIn}] = \frac{A_{\text{In}} - A}{\epsilon_{\text{In}} - \epsilon_{\text{HIn}}}$$

$$K_a = \frac{(A - A_{\text{HIn}})[\text{H}^+]}{A_{\text{In}} - A} \quad \frac{A - A_{\text{HIn}}}{A_{\text{In}} - A} = K_a / [\text{H}^+]$$



pH変化に伴う吸収スペクトル

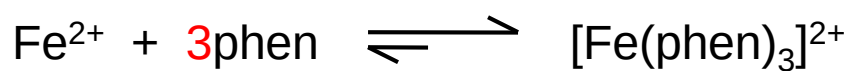


問題

pH	A_{510}
(HA)	0.9081
3.32	0.5802
3.50	0.5246
3.66	0.4733
3.91	0.4021
4.12	0.354
(A ⁻)	0.2664

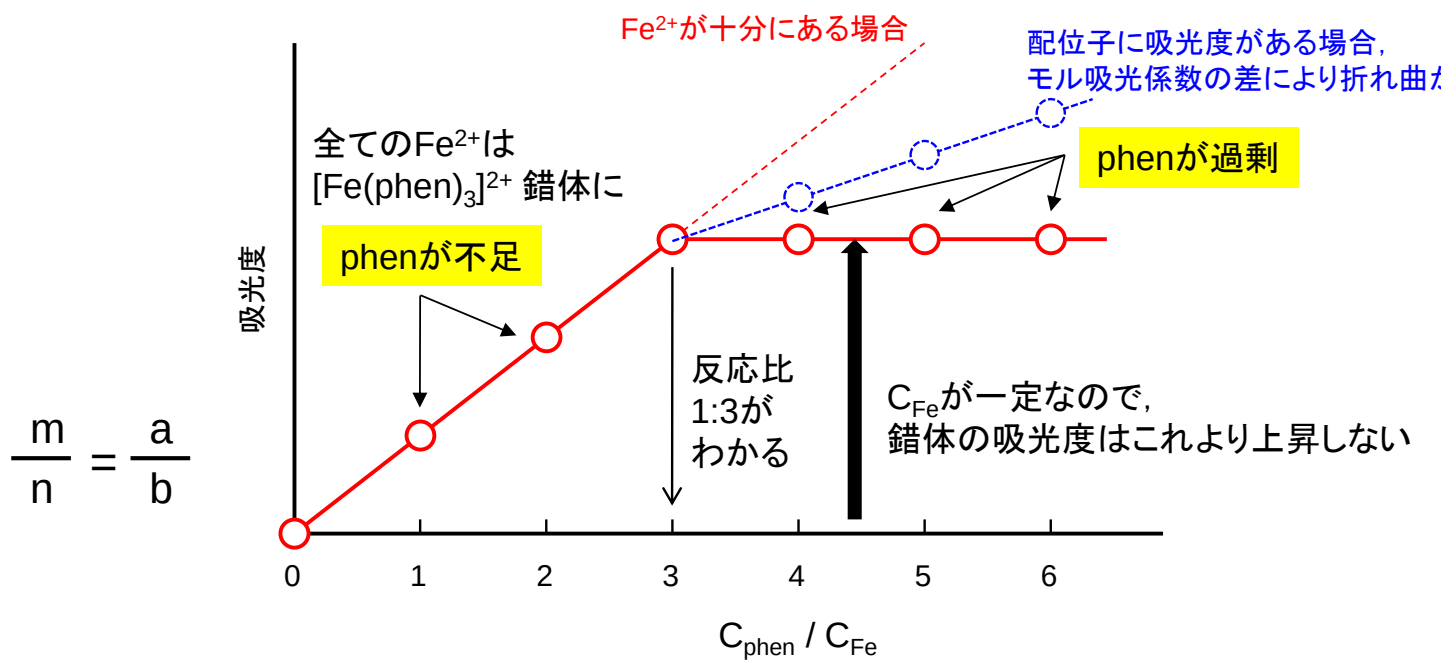
2. 錯体の組成決定

モル比法と連続変化法

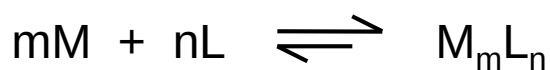


モル比法

Fe^{2+} 濃度 (C_{Fe}) を一定にして, 添加する phen 濃度を変化させる



連続変化法



初濃度	a	b	0
平衡濃度	a-mx	b-nx	x

$a + b = c$ (一定濃度) で実験

のとき錯体の生成量は最大

a と b の比率を変えて錯体の吸光度を測定する。

1:1で反応

a	b	ML
0.0	1.0	0.0
0.1	0.9	0.1
0.2	0.8	0.2
0.3	0.7	0.3
0.4	0.6	0.4
0.5	0.5	0.5
0.6	0.4	0.4
0.7	0.3	0.3
0.8	0.2	0.2
0.9	0.1	0.1
1.0	0.0	0.0

$$\frac{a}{a+b} = \frac{1}{2}$$

1:2で反応

a	b	ML ₂
0.0	1.0	0.0
0.1	0.9	0.1
0.2	0.8	0.2
0.3	0.7	0.3
0.4	0.6	0.3
0.5	0.5	0.25
0.6	0.4	0.2
0.7	0.3	0.15
0.8	0.2	0.1
0.9	0.1	0.05
1.0	0.0	0.0

$$\frac{a}{a+b} = \frac{1}{3}$$

1:3で反応

a	b	ML ₃
0.0	1.0	0.0
0.1	0.9	0.1
0.2	0.8	0.2
0.3	0.7	0.23
0.4	0.6	0.2
0.5	0.5	0.17
0.6	0.4	0.13
0.7	0.3	0.1
0.8	0.2	0.07
0.9	0.1	0.03
1.0	0.0	0.0

$$\frac{a}{a+b} = \frac{1}{4}$$

最大点(折れ曲がりの点)から
反応比を決定できる

