

1. 比色分析法 (colorimetry)

[1] 光の吸収と発色

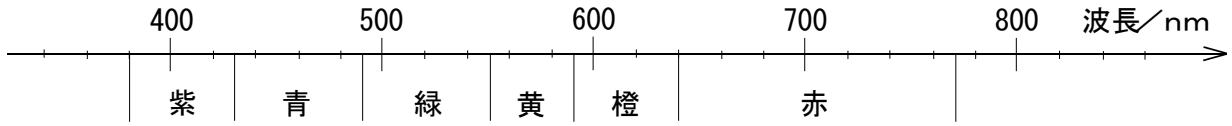


図1. 光の波長と色

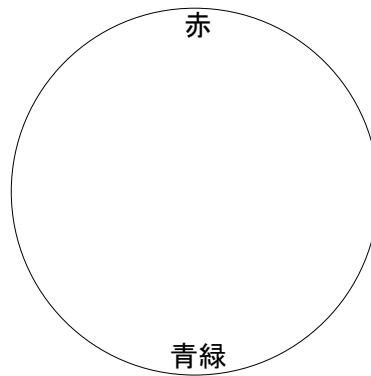


図2. 色環

余色と補色

[問1] 色環の空白部分に色名を書け。

[問2] つぎのものが吸収している中心の色を、例を参考にして記せ。

(例) 黄色のチョーク → 黄色の補色である「青紫色」を中心とした光を吸収しているので、その余色である黄色が目に入る。

- (a) 過マンガン酸カリウム溶液 (溶液の色は赤紫色)
- (b) $\text{pH} < 2.7$ の溶液 (酸性側) でのメチルオレンジの溶液 (溶液の色は赤色)
- (c) $\text{pH} > 4.7$ の溶液 (アルカリ性側) でのメチルオレンジの溶液
- (d) アルカリ性溶液中でのフェノールフタレインの溶液
- (e) ヘキサシアノ鉄(II)カリウム溶液に塩化鉄(III)溶液を加えてできる沈殿
- (f) チオシアン酸カリウム溶液と塩化鉄(III)溶液を加えた溶液
- (g) 硫酸銅の溶液

[問3] pH 指示薬であるメチルレッドについて、つぎの問に答えよ。

- (a) 酸性溶液 ($\text{pH} < 4$) では、 526 nm を中心とした光を吸収している。そのときの色を示せ。
- (b) アルカリ性溶液 ($\text{pH} > 6$) では、 432 nm を中心とした光を吸収している。そのときの色を示せ。

[2] 光のエネルギー

$$E = h \nu$$

h : プランク定数 ($h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)

ν : 振動数 [Hz , s^{-1}]

[問4] 波長 600 nm の光 (橙色) のエネルギーを求めよ。また、その光 1 mol のエネルギーを求めよ。

[問5] pH指示薬であるメチルレッドは、酸性溶液 ($\text{pH} < 4$) では、 526 nm を中心とした光を吸収し、アルカリ性溶液 ($\text{pH} > 6$) では、 432 nm を中心とした光を吸収している。それぞれの場合について、吸収している光のエネルギーを求めよ。また、その光 1 mol のエネルギーを求めよ。

[問6] 過マンガン酸カリウム溶液が吸収している中心波長の光のエネルギーを求めよ。また、その光 1 mol のエネルギーを求めよ。

[問7] (a) 240 kJ mol^{-1} のエネルギーを持つ光の波長を求めよ。

(b) ある物質が 240 kJ mol^{-1} のエネルギーを持つ光を吸収している。この物質は、どのような色をしているか?

[3] 光の吸収と電子のエネルギー遷移

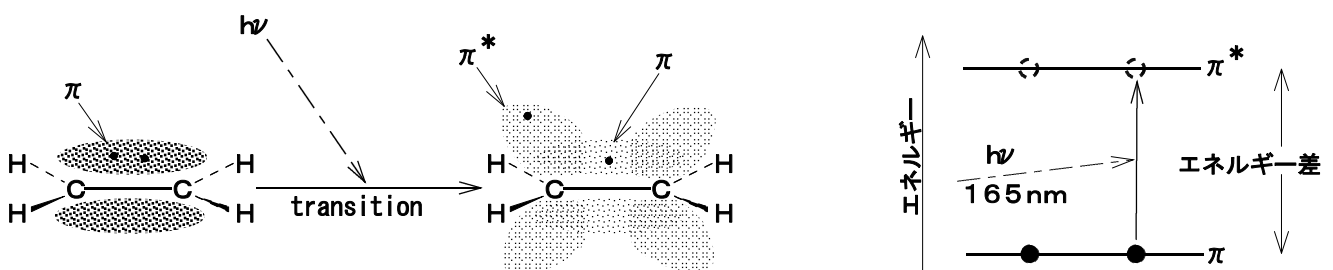


図3. 電子の状態とエネルギー遷移

[問8] エチレンの場合、 165 nm の光 (紫外線) を吸収してエネルギーの高い状態に遷移する。この時のエネルギー差を求めよ。

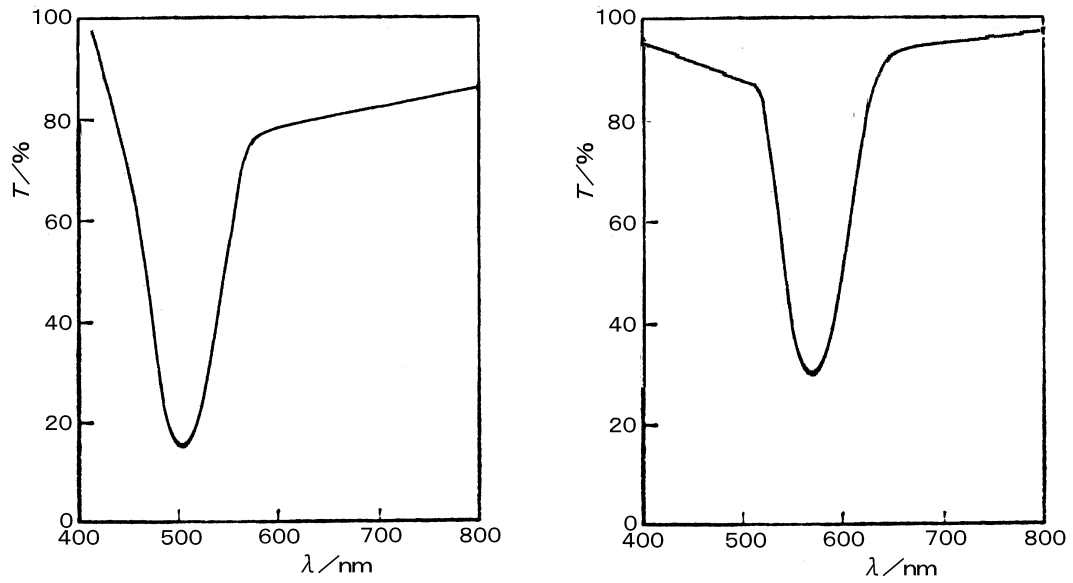


図4. ある化合物の光吸収

[問9] 図4に、2つの化合物が光を吸収している様子を示す。横軸は光の波長であり、縦軸は下に行くほど光を強く吸収していることを表わす。

- (a) 左側の化合物が一番強く吸収している光の波長が、500 nmであることを確かめよ。
- (b) 左側の化合物が、赤色をしていることを確かめよ。
- (c) 左側の化合物が最も強く吸収している波長の光について、光の粒子1個あたりのエネルギーを求めよ。
- (d) その光について、光の粒子1 molあたりのエネルギーを求めよ。
- (e) 右側の化合物について、一番強く吸収している光の波長を求めよ。
- (f) 右側の化合物は、どんな色をしているか？
- (g) 右側の化合物が最も強く吸収している光について、光の粒子1個あたりのエネルギーを求めよ。
- (h) その光について、光の粒子1 molあたりのエネルギーを求めよ。

[4] 吸収帯

電子のエネルギー準位, 振動のエネルギー準位, 回転のエネルギー準位

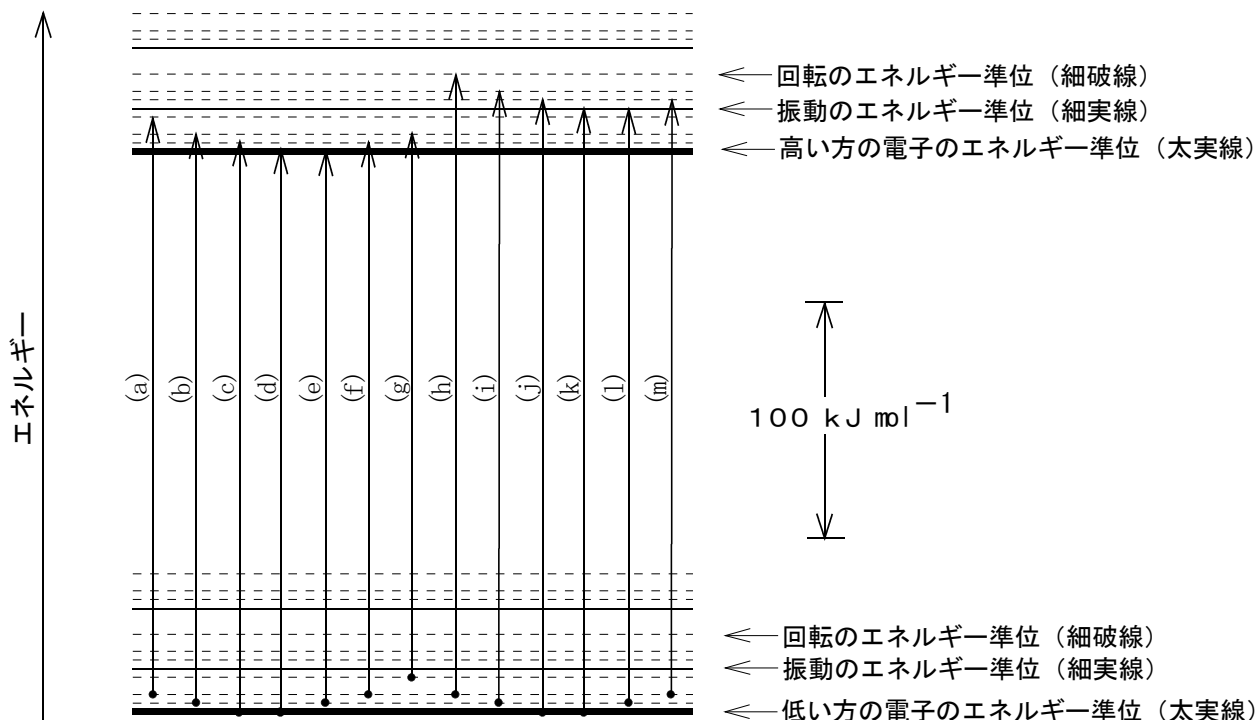


図5. 電子・振動・回転のエネルギー準位と光の吸収

[問10] 図5に, ある仮想的な物質のエネルギー遷移を示す。この物質が吸収する光の波長を求め, この仮想的な物質の色を推定したい。

(a) 以下の表を完成せよ。

遷移	エネルギー差 / kJ mol^{-1}	光子1個のエネルギー / a J	光の波長 / nm
(a)			
(b)			
(c)			
(d)			
(e)			
(f)			
(g)			
(h)			
(i)			
(j)			
(k)			
(l)			
(m)			

(b) この仮想的な物質の色を示せ。

[5] Lambert-Beerの法則

Lambertの法則

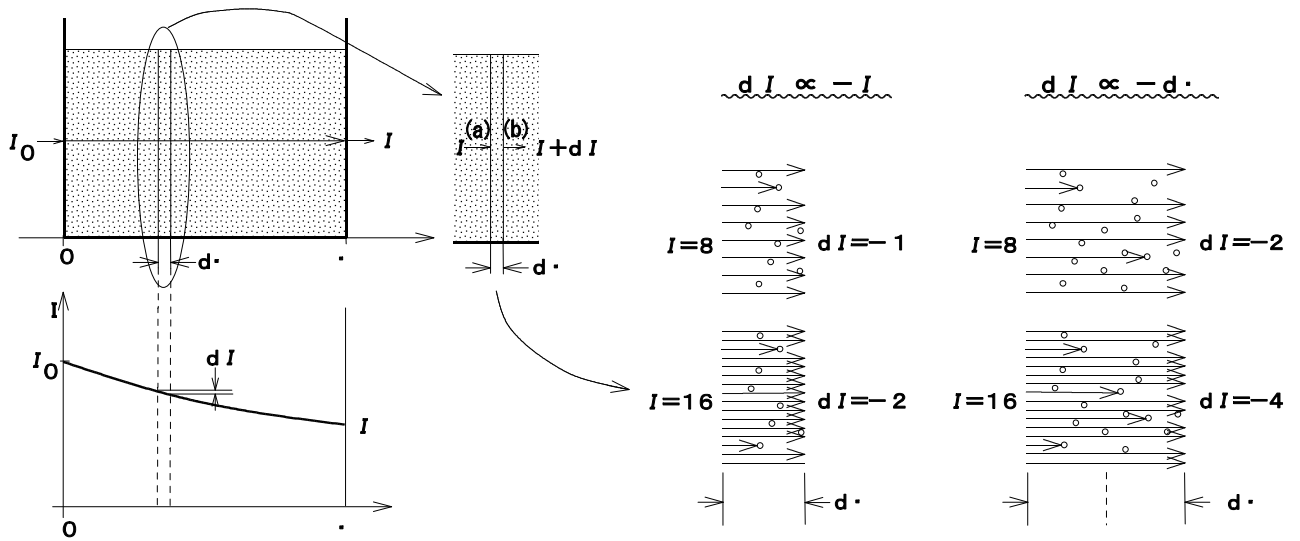


図6. 光の強度変化

$$\frac{d I}{d l} = -k I$$

[問11] 上に示したLambertの式は微分形である。この式を積分形に変形せよ。
 [ヒント：積分範囲は、距離 l については 0 から l まで、光の強度 I については I_0 から I まで]

Beerの法則

$$k \propto c$$

Lambert-Beerの法則

$$\log \frac{I_0}{I} = k c l$$

吸光度 (A , absorbance)

透過率 (T , transmittance)

[問12] 吸光度 A と透過率 T との関係を示せ。

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$$

モル吸光係数 (ϵ , molar absorptivity)

[問13] 図4に示した2つのスペクトルは、左側が濃度 $5.21 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ の水溶液を、右側が化合物 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ の 0.051 g を 100 mL の水に溶かした溶液を、それぞれ、 1 cm のセルで測定したものである。それぞれについて、最大の吸収位置でのモル吸光係数 ϵ を求めよ。

[6] 測定装置

光源(source), 分光器 (monochromator), セル (cell), 検出器 (detector)

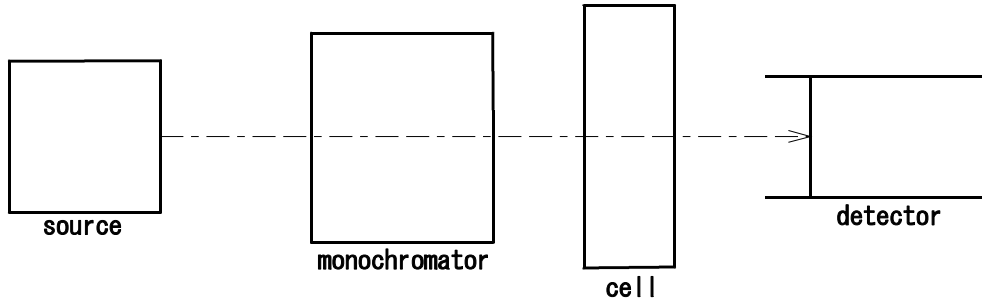


図7. 比色計の主要部分

[7] 光源

タングステンランプ, 重水素放電管

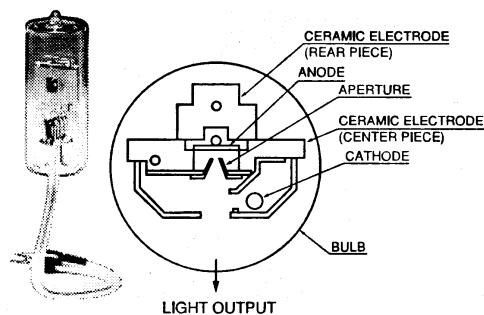


図8. 重水素放電管

[8] 分光器

プリズム (prism) , 回折格子 (diffraction grating) , 干渉フィルター (interference filter)

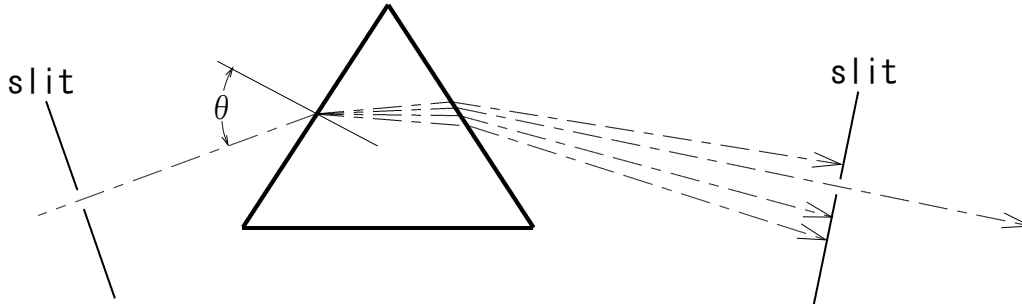


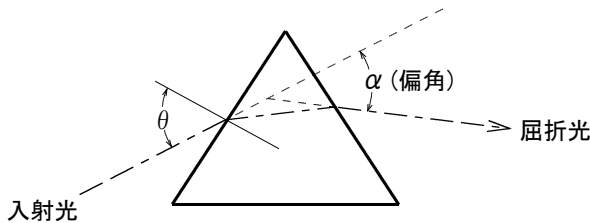
図9. プリズムによる分光

[問14] SF2 (重フリント) ガラス製の正三角形プリズムで可視光を分光した。入射角 θ が65度の時の各波長の光の進路を計算して、偏角(偏向角)の値を求めよ。ただし、偏角(偏向角)は下図の α で表される角度である。[ヒント: スネルの法則]

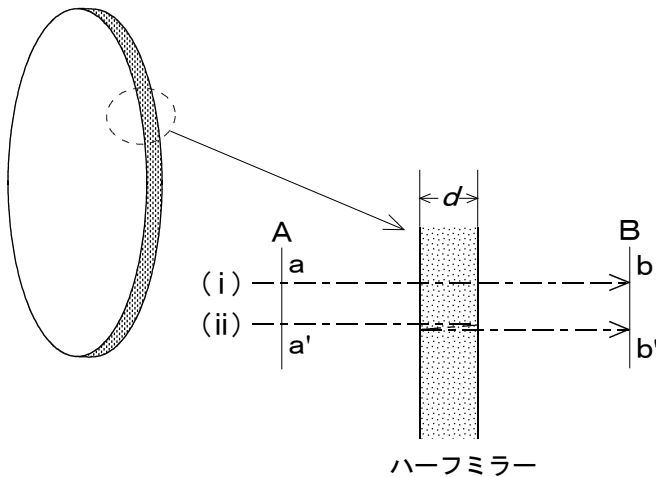
SF2ガラスの屈折率

波長/nm	404.7	546.1	768.2
屈折率	1.6823	1.6522	1.6361

偏角



[問15] 下に干渉フィルターの1つを示す。この場合には、(i)の a - b 間の光路長と、(ii)の a' - b' 間の光路長の差(光路差)が光の波長の整数倍になれば、正の干渉が生じる(明線条件)。干渉フィルターの厚み d と光の波長 λ との関係を示せ。



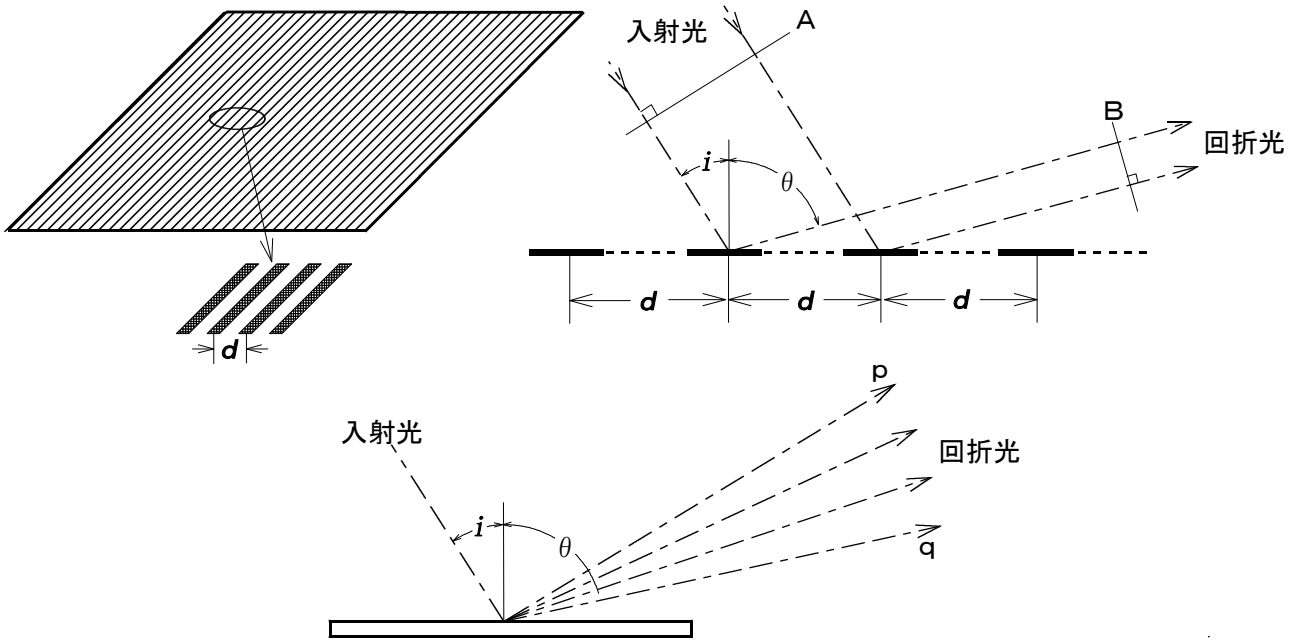
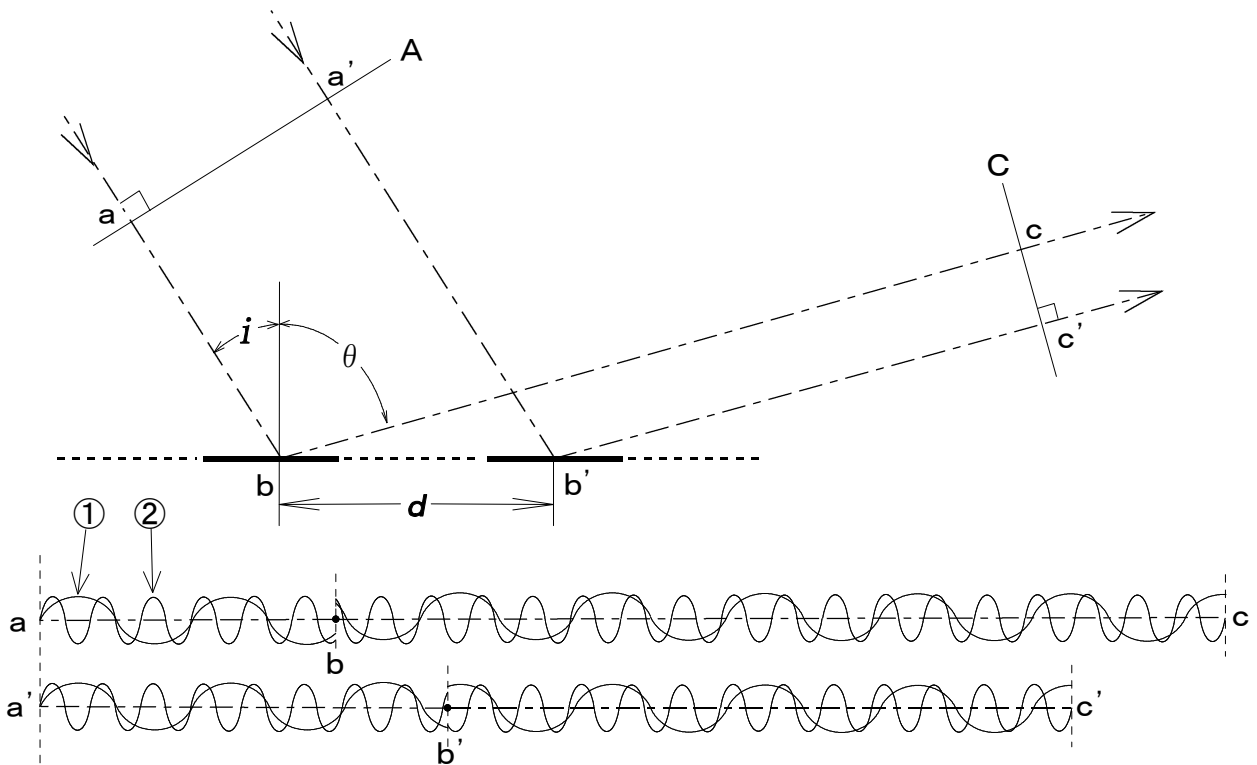


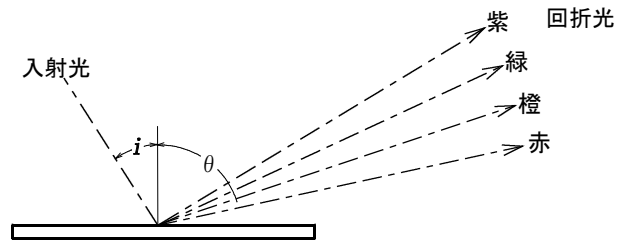
図10. 回折格子による分光

[問16] 回折格子で、みぞの間隔 d 、入射角 i 、反射角 θ と、回折波長 λ との関係を求めよ。

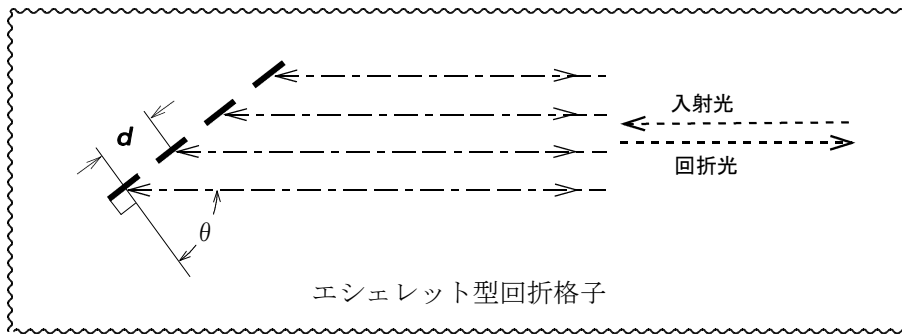
[ヒント： $a-b-c$ の光路長と $a'-b'-c'$ の光路長の差（光路差）が、光の波長の整数倍（①は1波長分、②は3波長分）に等しいとき、正の干渉が生じる。ただし、下図で b 、 b' の所では、固定端反射であるので、光の位相が 180 度ずれている。（注：干渉フィルターの場合には、自由端反射であるので、光の位相はずれない。）]



[問 17] $d = 4.0 \mu\text{m}$ の回折格子で、 i は 30 度で固定され、 θ を 45 度から 60 度まで変化させた。
 (a) θ を横軸に、回折波長 λ を縦軸に取って、グラフを描け。ただし、入射光は可視光線とする。
 (b) 計算結果を使って、右に示すような図を描け。



[問 18] エシェレット型回折格子 (echellette grating) を下に示す。



(a) みぞの間隔が d であるエシェレット型回折格子で、入射角 θ と回折光の波長 λ との関係を求めよ。
 (b) $d = 0.5 \mu\text{m}$ であるエシェレット型回折格子がある。入射角 θ に対する (可視領域の) 回折光の波長 λ の変化をグラフにせよ。

[9] セル

ガラスセル, 石英セル

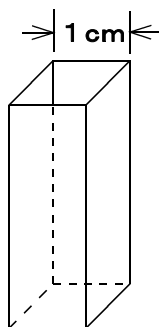


図 11. セル

[10] 検出器

光電池, 光電セル, 光電子増倍管 (photomultiplier tube)

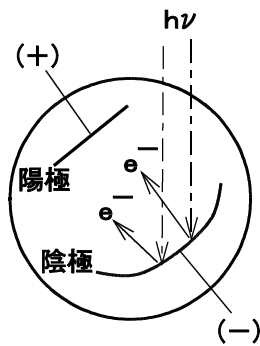


図12. 光電セル

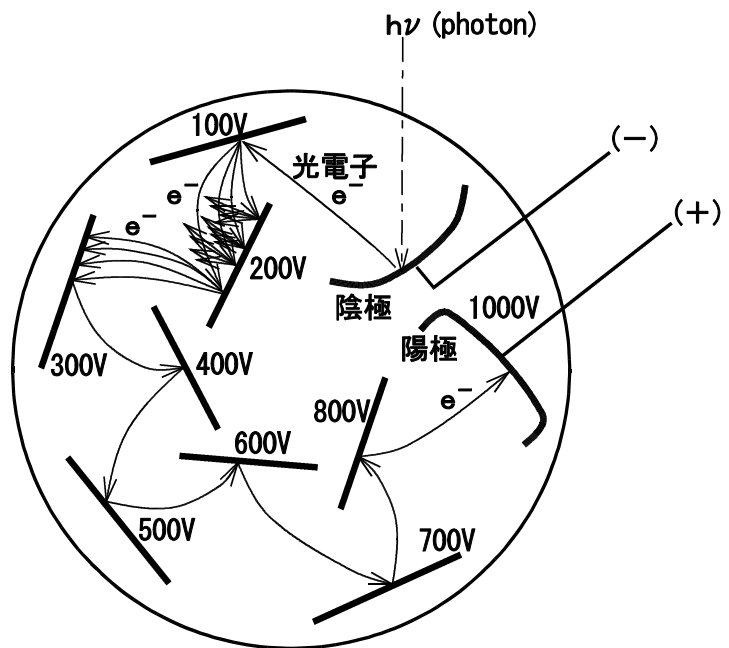


図13. 光電子増倍管

[問19] (a) 電子の移動が電流である。それでは、1秒間に1個の電子が動いたとき、[A]単位であらわした電流の値が、 0.1602 aA であることを確かめよ。

[ヒント: 1Aの電流は1秒間に1Cの電荷が動く(流れる)ことである。1個の電子の電荷は F/L (F :ファラディ定数, L :アボガドロ数) である。]

(b) 図13に示した光電子増倍管に、毎秒100個の光子 (photon) が入ってくる。陽極 (+) に到達する電子の数 (1秒あたり) を求めよ。このとき、陽極に流れる (平均) 電流を求めよ。

[1 1] 発色操作

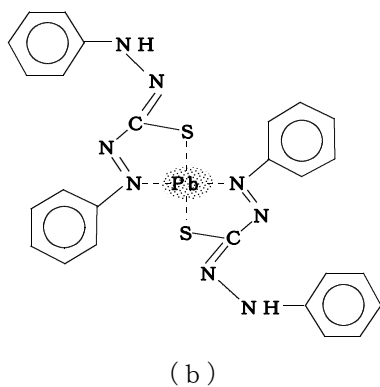
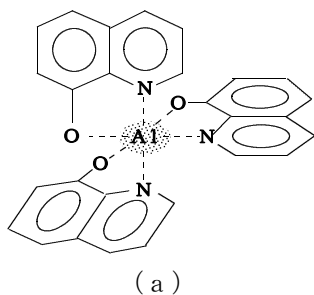
錯体

塩酸（塩化物イオン），アンモニア，チオシアン酸イオン

ジチゾン，オキシソ，ローダミンB，1,10-フェナントロリン，クロラニル酸

[問20] 金属イオンの発色試薬として使用されている化合物の分子式（構造）を書け。

[問21] 下の（a）はアルミニウムイオンが3個のオキシソと sp^3d^2 混成軌道による正八面体構造の錯体を，（b）は鉛イオンが2個のジチゾンと dsp^2 混成軌道による正四角形構造の錯体を示す。鉄イオンは，3分子の1,10-フェナントロリンと錯体を形成する。配位結合は1,10-フェナントロリンの2個の窒素との間で生じる。この時の鉄イオンは， d^2sp^3 混成軌道による正八面体構造（双四角錐型，双ピラミッド型）の配位をする。この錯体の立体的な構造を描け。



[12] 定量法

検量線法 (calibration curve method)

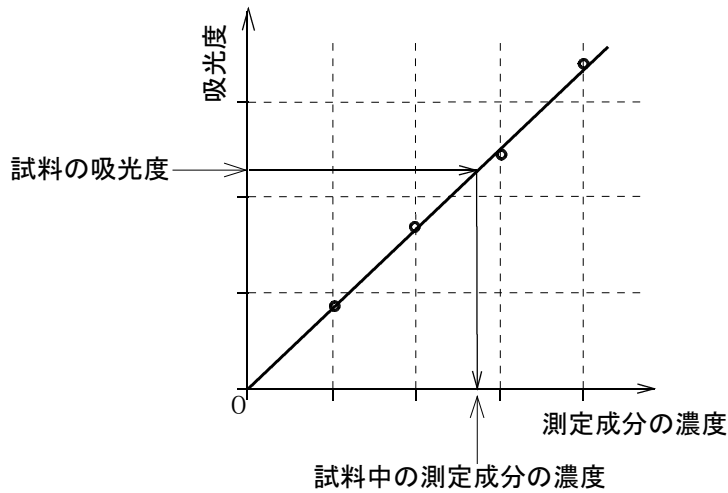


図 1 4. 検量線

[問 2 2] 1, 1 0-フェナントロリンは $\text{Fe}(\text{II})$ と錯体を作り, $\lambda_{\text{max}} = 508 \text{ nm}$ で, $\epsilon_{\text{max}} = 11100$ を示す。検量線の吸光度を $0 \sim 0.3$ の範囲にするためには, $\text{Fe}(\text{II})$ の最大濃度はどれだけか。

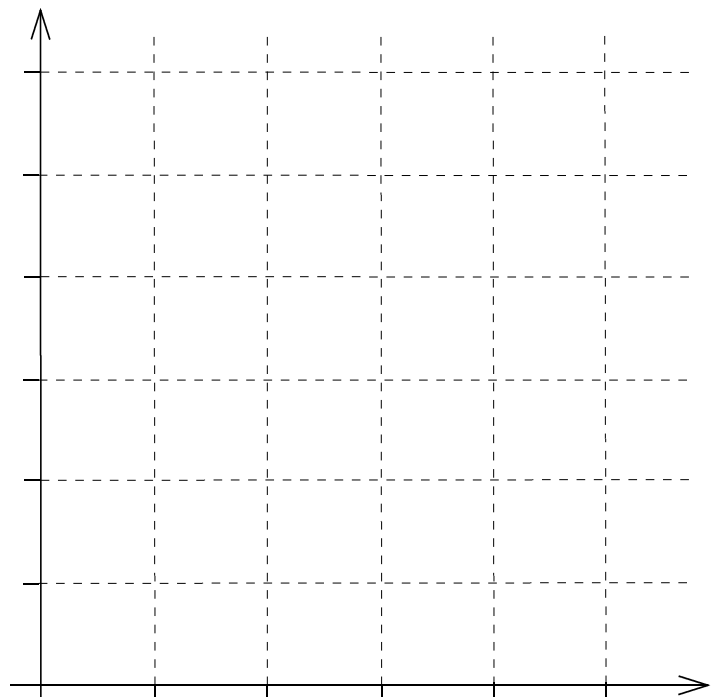
[問 2 3] 鉄(II)イオンを 1, 1 0-フェナントロリンによって発色させ, 正確に 100 mL の溶液にした。加えた鉄(II)イオンの量と, それの吸光度は,

鉄(II)の量 / mg	吸光度
0.010	0.024
0.020	0.049
0.030	0.070
0.040	0.098
0.050	0.116

であった。

(a) 検量線を描け。ただし, この場合には, 横軸に鉄の濃度の代わりに鉄の量をとる。[注意: 横軸と縦軸が表すもの, 数値とその単位を忘れないこと]

(b) 未知試料での鉄(II)による吸光度が 0.086 であった。鉄(II)の量を求めよ。



- [問24] 吸光度が 0.001 まで測定できる比色計を使うとき、定量できる鉄の最低濃度はどれだけか。
- (a) Fe(II)-1,10-フェナントロリン錯体によって鉄を定量する場合 ($\lambda_{\max} = 508 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 11100$)
- (b) 2,4,6-トリピリジル-s-トリアジンと Fe(II)との錯体によって鉄を定量する場合 ($\lambda_{\max} = 595 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 24,100$)

表 1. 元素の定量

元素	試薬	測定波長/nm	$\epsilon / 10^3$	感度/ $\mu\text{g mL}^{-1}$
Al	オキシシ	390	6.7	0.004
B	クルクミン	555	180	0.00006
Be	アセチルアセトン	295	31.6	0.00029
Bi	ジチゾン	495	70	0.003
Ca	カルシクロム	520	7.6	0.0053
Cd	ジチゾン	518	79	0.0014
Co	ニトロソR塩	420	31	0.0019
Cr	ジフェニルカルバジット	540	29	0.0018
Fe	1,10-フェナントロリン	508	11.1	0.005
Ge	フェニルフルオロン	510	72.7	0.0009
Hg	ジチゾン	490-510	46	0.0044
Mg	キシリジルブルー-I	510	24	0.001
Mn	ホルムアルドオキシム	450	11	0.005
Ni	ジメチルグリオキシム	445	14	0.0052
Pb	ジチゾン	520	67	0.0031
Sb	ローダミンB	565	41	0.003
Sn	フェニルフルオロン	510	60	0.002
Ti	ジアンチピリルメタン	385	16	0.003
U	PAN	570	23	0.009
W	チオシアン酸塩	400	14	0.013
Zn	ジチゾン	530	41	0.0016

[問25] 感度の欄で示されている最低濃度よりも低い濃度の金属イオンを含む溶液がある。この溶液中の金属イオンを定量するための可能な方法をいくつか考えよ。

[13] 妨害イオン

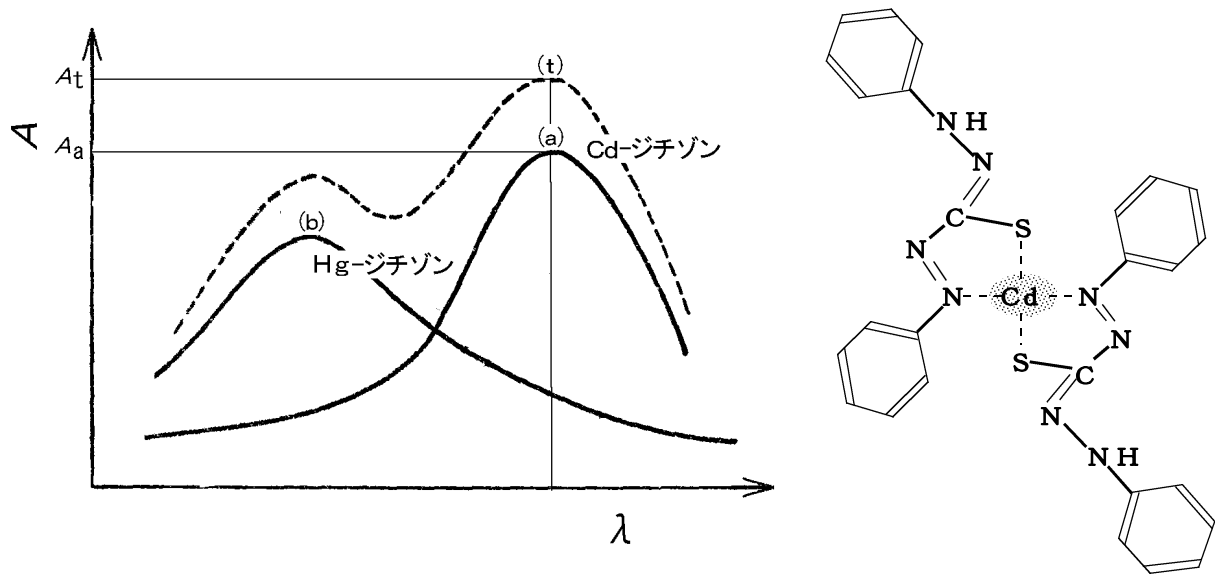


図15. ジチゾンキレート(右)と妨害イオンの影響(左)

[問26] Cd^{2+} イオンと Hg^{2+} イオンの両方を含む試料溶液がある。 Cd^{2+} イオンをジチゾンで発色させ、比色法で測定する。このとき共存する Hg^{2+} イオンの影響を受けてしまう。

Cd^{2+} イオン—ジチゾン錯体の 518nm でのモル吸光係数は $79,000$ であり、 500nm でのモル吸光係数は $32,000$ である。

また、 Hg^{2+} イオン—ジチゾン錯体の 518nm でのモル吸光係数は $22,000$ 、 500nm でのモル吸光係数は $46,000$ である。

(a) Cd^{2+} イオンだけを含む試料溶液をジチゾンで発色させたときの 518nm での吸光度が、 0.231 であった。その溶液中の Cd^{2+} イオンの濃度を、単位 $[\mu\text{g}/\text{mL}]$ で求めよ。

(b) Cd^{2+} イオンと Hg^{2+} イオンの両方を含む試料溶液をジチゾンで発色させたときの 518nm での吸光度が 0.256 であった。もし、 Hg^{2+} イオンが $0.23\mu\text{g}/\text{mL}$ 含まれていることが分かっているとき、その溶液中の Cd^{2+} イオンの濃度が $0.33\mu\text{g}/\text{mL}$ であることを確かめよ。

(c) Cd^{2+} イオンと Hg^{2+} イオンの両方を含む試料溶液をジチゾンで発色させたときの 518nm での吸光度が 0.256 で、 500nm での吸光度が 0.125 であった。この溶液中の Cd^{2+} イオンの濃度が $0.35\mu\text{g}/\text{mL}$ であることを確かめよ。

マスクング (masking)

無色錯体形成, CN^- , Br^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

[問27] Cd^{2+} イオンと Hg^{2+} イオンの両方を含む試料溶液がある。 Cd^{2+} イオンをジチゾンで発色させ、比色法で測定する。このとき共存する Hg^{2+} イオンの影響を受けてしまう。

そこで、チオシアン酸カリウム (KSCN) を加えることによって、 Hg^{2+} イオンだけをチオシアナト錯体にして、ジチゾンと反応しないようにする。

濃度 0.050 mol/L の SCN^- イオン ($^- \text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$) が存在している溶液中では、

(a) カドミウムについては、 $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ イオンが 0.12% で、 Cd^{2+} イオンの割合が 99.88% であるので、大部分が Cd^{2+} イオンであることを確かめよ。

(b) 水銀(II)については、 Hg^{2+} イオンの割合が $1.8 \times 10^{-15}\%$ で、 $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ イオンが 100.00% であり、ほとんどの水銀が、テトラチオシアナト水銀(II)イオンであることを確かめよ。

ただし、それぞれのテトラチオシアナト錯体の生成定数は以下の値である。

テトラチオシアナトカドミウムイオン $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$: $\beta_4 = 2.0 \times 10^2$

テトラチオシアナト水銀(II)イオン $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$: $\beta_4 = 9.1 \times 10^{21}$

[問28] Zn^{2+} イオンと Hg^{2+} イオンの両方を含む試料溶液がある。 Zn^{2+} イオンをジチゾンで発色させ、比色法で測定する。このとき共存する Hg^{2+} イオンの影響を受けてしまう。

そこで、シアン化カリウム (KCN) を加えることによって、 Hg^{2+} イオンだけをシアノ錯体にして、ジチゾンと反応しないようにする。

シアン化物イオンの濃度が $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ であるとき、以下のことを確かめよ。

(a) 亜鉛については、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ イオンが 0.0042% であり、 Zn^{2+} イオンの割合が 100.00% であるから、亜鉛の大部分は Zn^{2+} イオンであること

(b) 水銀(II)については、 Hg^{2+} イオンの割合が $1.1 \times 10^{-13}\%$ であり、 $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ イオンの割合が 100.00% であるから、水銀(II)はほぼすべて錯体の $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ イオンであること

ただし、それぞれのシアノ錯体の生成定数は以下の値である。

テトラシアノ亜鉛イオン $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$: $\beta_4 = 4.2 \times 10^{19}$

テトラシアノ水銀(II)イオン $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$: $\beta_4 = 9.3 \times 10^{38}$

溶媒抽出 (solvent extraction)

錯体形成, 有機溶媒, 分液漏斗

クロロホルム, エチルエーテル, 四塩化炭素, ベンゼン, メチルイソブチルケトン, 酢酸エチル

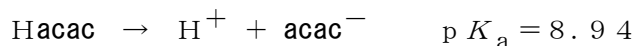


図16. 分液漏斗

[問29] Cd^{2+} イオンと Cu^{2+} イオンの両方を含む試料溶液がある。 Cd^{2+} イオンをジチゾンで発色させ、比色法で測定する。このとき共存する Cu^{2+} イオンの影響を受けてしまう。

そこで、アセチルアセトン ($\text{CH}_3\text{COCH}=\text{COHCH}_3$, **Hacac**) を加えることによって、 Cu^{2+} イオンだけをアセチルアセトナト錯体にして、溶媒抽出法でカドミウムと銅を分離する。

アセチルアセトンの解離平衡は、共役塩基の $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CO}^-\text{CH}_3$ を acac^- であらわすと



である。濃度 0.2 mol/L のアセチルアセトンを含む $\text{pH} = 4.6$ の溶液中において、つぎの設問に答えよ。ただし、それぞれのアセチルアセトナト錯体の生成定数は以下の値である。

ジアセチルアセトナトカドミウム [$\text{Cd}(\text{acac})_2$] : $\beta_2 = 4.5 \times 10^6$

ジアセチルアセトナト銅(II) [$\text{Cu}(\text{acac})_2$] : $\beta_2 = 5.8 \times 10^{14}$

- (a) acac^- の濃度が $9.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ であることを確かめよ。
- (b) カドミウムについて、 Cd^{2+} の割合が99.96%、 $[\text{Cd}(\text{acac})_2]$ の割合が0.038%であることを確かめよ。
- (c) 銅について、 Cu^{2+} の割合が0.0021%、 $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ の割合が100.00%であることを確かめよ。
- (d) 溶媒抽出の結果、大部分のカドミウムおよび銅は、それぞれ分液漏斗のどちらの層に存在するか？
- (e) この溶媒抽出をおこなうとき、水素イオン濃度を $\text{pH} = 5.1$ に変更した。このとき、溶媒抽出によってカドミウムと銅が分離できるかどうかを確認せよ。
- (f) この溶媒抽出をおこなうとき、水素イオン濃度を $\text{pH} = 5.6$ に変更した。このとき、溶媒抽出によってカドミウムと銅が分離できるかどうかを確認せよ。

[14] 参考図書

- (1) 田中 誠之, 飯田 芳男「機器分析」裳華房, 1979, p 18
- (2) J.W. ロビンソン (氏平 祐輔)「機器分析—基礎と応用—」講談社, 1978, p 219
- (3) 武内 次夫編「工業分析化学 上巻」学術図書, 1966, p 246

[15] 総合問題

[問30] * 分子は内部エネルギーとして E_{ele} (電子エネルギー), E_{vib} (振動エネルギー), E_{rot} (回転エネルギー)を保有している。このような分子の分光化学計測では, それぞれのエネルギー準位に対応した分析法が用いられる。以下の間に答えよ。

- (1) E_{ele} , E_{vib} , E_{rot} のエネルギー準位の大概の関係を図示して, 説明せよ。

- (2) 電子エネルギー準位間の遷移を利用する分析法で観測される吸収スペクトル, 蛍光スペクトル, りん光スペクトルの概略と, それらの概略を図示せよ。

- (3) 分子の振動エネルギーとはどのような分子運動に相当するか。水分子を例に基準振動を示して説明せよ。

- (4) 分子の回転を測定する回転エネルギーに相当する電磁波の波長領域の名前と波長範囲を記せ。

[問31] * 以下の設問に答えよ。

- (1) ランベルト・ベールの法則について説明せよ。

- (2) モル吸光係数, 等吸収点について説明せよ。

- (3) 化合物Aと化合物Bは紫外領域において吸収を持つ。Aは312nmで吸収最大(吸収係数 $200 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L}$)を示し, 267nmにおいても吸収(吸収係数 $40 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L}$)を示す。Bは267nmで吸収最大(吸収係数 $150 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L}$)を示し, 312nmにおいても吸収(吸収係数 $10 \text{ cm}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ L}$)を示す。この二つの化合物を含む溶液の吸収を光路長1cmのセルを用いて測定したところ, 312nmにおける吸光度は0.62であり, 267nmにおける吸光度は0.48であった。この溶液中のAとBの濃度を求めよ。ただし, 有効数字は2桁として表すこととする。

