



# V.紫外可視吸光度測定法



## 1 基礎

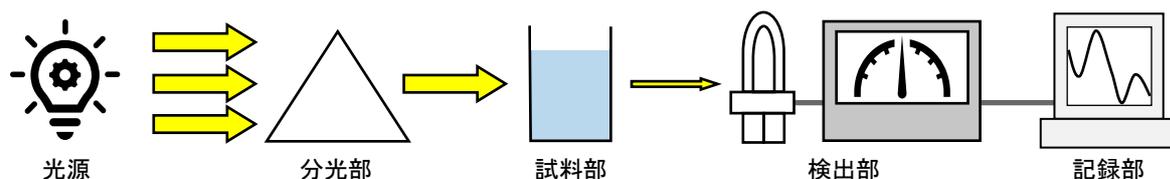
### 1) 概要

紫外可視吸光度測定法は、通例、波長 200 nm～800 nm のまでの範囲の光が、物質により吸収される度合いを測定し、物質の確認、純度試験、定量等を行う方法である。

### 2) 原理

共役不飽和結合を有する物質の分子中の  $\pi$  電子が紫外線を吸収することにより、基底状態から励起状態に遷移する ( $\pi \rightarrow \pi^*$  遷移) 現象を利用している。

## 2 装置



### ① 光源

紫外部には重水素放電管、可視部にはタングステンランプ又はハロゲンタングステンランプが用いられる。

光源のゴロ「元気な中坊、警察あきれて、しじゅうかた。」

元：原子吸光度法、中：中空陰極ランプ、坊：放電ランプ

警：蛍光光度法、あ：アルカリハライドランプ、き：キセノンランプ、れ：レーザー

し：紫外部、じゅう：重水素放電管

か：可視部、た：～タングステンランプ

### ② 分光部

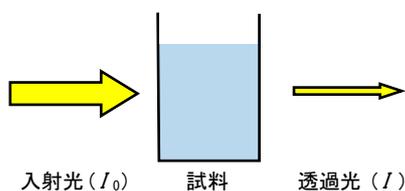
光源から単色の光を取り出す装置として分光部にモノクロメーターを用いる分光光度計と分光部に光学フィルターを用いる光電光度計がある。

### ③ 試料部（セル）

紫外部（200～400 nm）には石英製のセルを用い、可視部（400～800 nm）にはガラス又は石英製のセルを用いる。

### 3 定量・定性分析

#### 1) 測定値



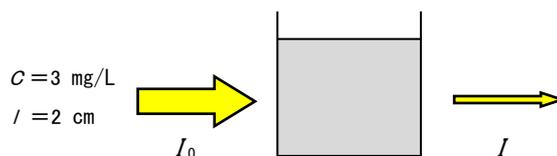
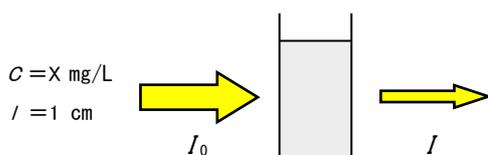
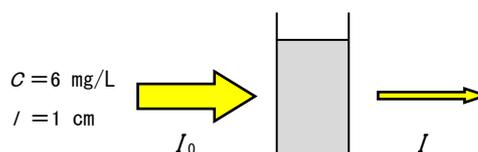
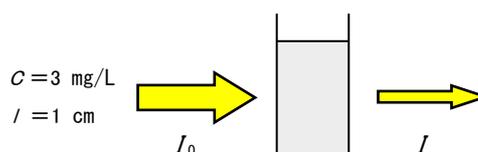
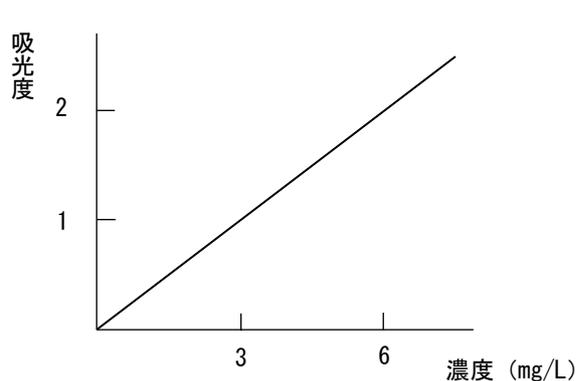
透過度 ( $t$ )	透過光の強さの入射光の強さに対する比率 $t = \frac{I}{I_0}$
透過率 ( $T$ )	透過度を百分率で表したもの $T = \frac{I}{I_0} \times 100$
吸光度 ( $A$ )	透過度の逆数の常用対数 $A = \log \frac{I_0}{I}$

#### 2) 定量分析

##### (1) ランベルト・ベール (Lambert-Beer) の法則

吸光度  $A$  が光路長 ( $l$ ) に比例することを Lambert の法則と言ひ、濃度 ( $c$ ) に比例することを Beer の法則という。このことから吸光度は濃度と光路長に比例し、以下の式で表すことができる。なお、Lambert-Beer の法則は、原子吸光光度法や赤外吸収スペクトルなど吸光現象を利用した検出法において全て成立する。

$$A = kcl \quad k: \text{吸光係数 (物質固有の値)}$$



## (2) 比吸光度とモル吸光係数

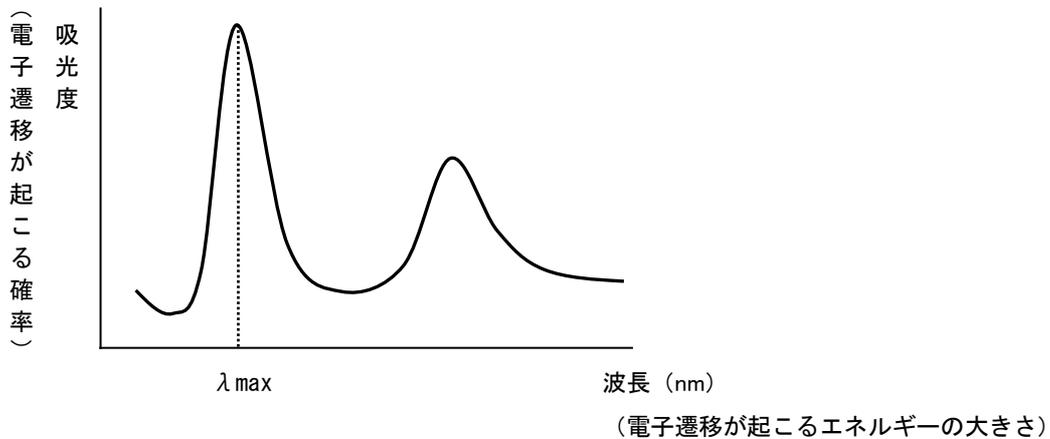
比吸光度 ( $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ )	吸光度をセルの層長と濃度 (w/v%) で割ったもの $E_{1\text{cm}}^{1\%} = \frac{A}{c (\text{w/v}\%) \cdot l (\text{cm})}$
モル吸光係数 ( $\epsilon$ )	吸光度をセルの層長とモル濃度 (mol/L) で割ったもの $\epsilon = \frac{A}{c (\text{mol/L}) \cdot l (\text{cm})}$

## 3) 定性分析

### (1) スペクトル解析

紫外可視スペクトルの吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) は同一測定条件下において物質に固有の値を示すため、物質の確認をすることができる。吸収スペクトルは幅広い連続スペクトルとなるのは電子エネルギー遷移に加え、回転エネルギー遷移や振動エネルギー遷移も同時に伴うためである。

#### ・紫外可視スペクトル (電子スペクトル)



## (2) 分子構造と吸収スペクトル

共役系を持つ化合物は分子内に C=C などの原子団を持ち、可視光線を吸収して色付きの原因となるため**発色団**と呼ばれる。また、発色団に結合して吸収波長や吸光度を変化させる官能基を**助色団**とよぶ。

発色団	-C=C-, -C=O-, -N=N-, C≡C- など
助色団	-NH <sub>2</sub> 、-NHR、-OH、-OR、-SH など

このほかに分子内の共役系の延長や化学修飾、溶媒の変化により吸収極大波長やモル吸光係数が変化することがある。

浅色効果 (ブルーシフト)	分子構造の変化に伴って、吸収極大波長が短波長側に移動すること
深色効果 (レッドシフト)	分子構造の変化に伴って、吸収極大波長が長波長側に移動すること
濃色効果	分子構造の変化に伴って、モル吸光係数が増加すること
淡色効果	分子構造の変化に伴って、モル吸光係数が減少すること

### ・ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの吸収スペクトル

