

一般化学 光分析の基礎—ものの見方

2009.5.25(月)

物質の色

物体に色がついて見える原因

①回折や屈折によって、反射した光が分散し
様々な波長に分解される場合

CD(コンパクトディスク)、虹の七色

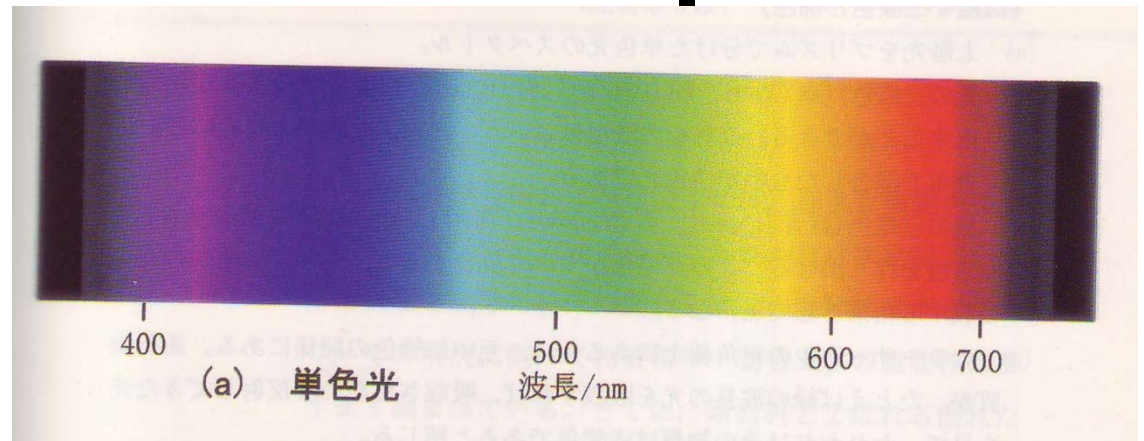
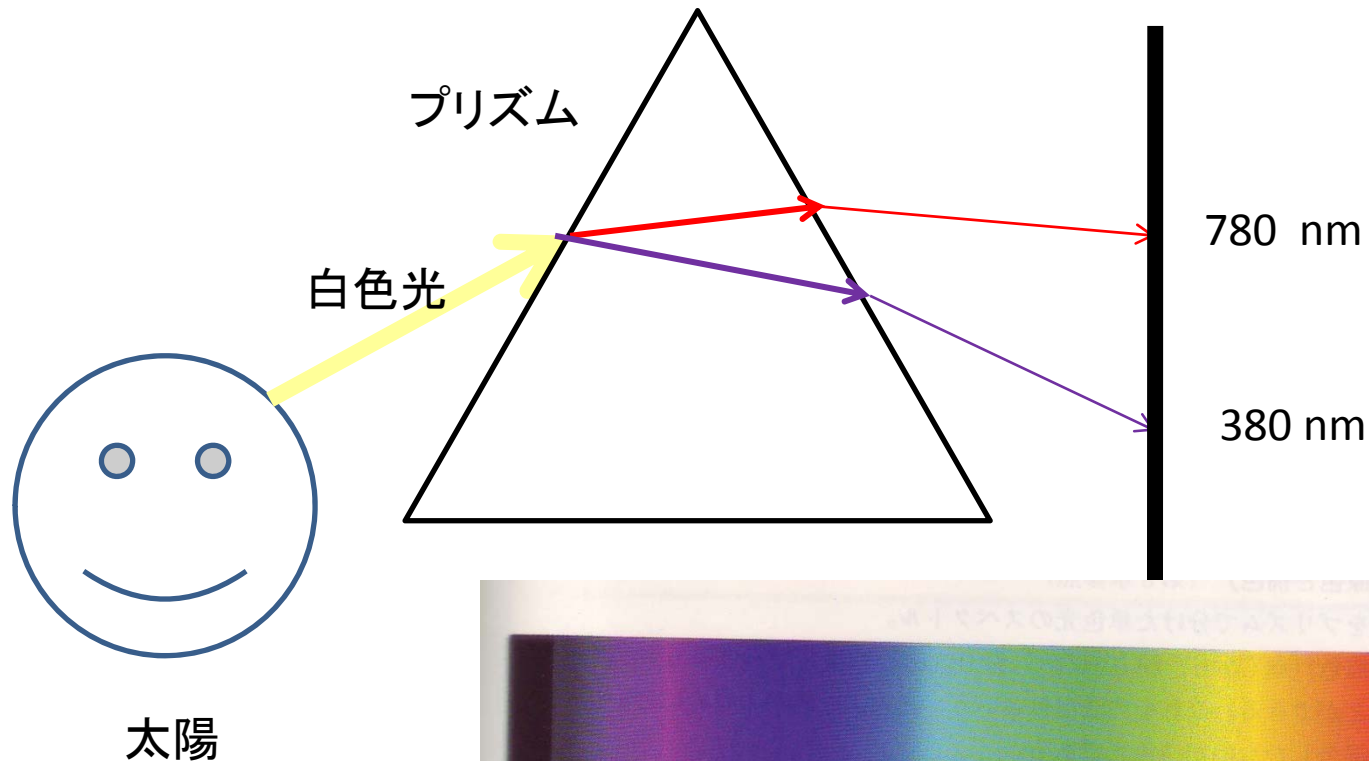
②物体それ自身の性質が色の原因になっている
場合

2-1 物体自身の発光による場合

2-2 反射による場合

プリズムを使った太陽光の分解

アイザック・ニュートンの決定実験(1672)



物体自身の発光による場合

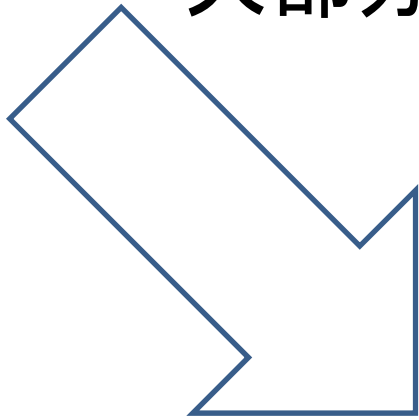
テレビのブラウン管の内側表面には、電子が当たったとき、赤、緑、青の蛍光を発する色素が塗付してある。この3色の様々な混合であらゆる色を作り出すことができる。

自ら光を出している場合の赤(Red)、緑(Green)、青(Blue)を光の三原色という。

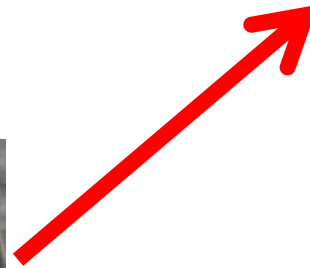


反射による場合

花や絵画の色のような物体の色の大部分は反射による色である。



白色光



青と緑色領域の波長の光が吸収される。

色の三原色：黄 (Yellow), 赤紫 (Magenta), 青緑 (Cyan)

- 色の三原色は、黄 (Yellow), 赤紫 (Magenta), 青緑 (Cyan) である。これはそれぞれの色素が青、緑、赤の光を吸収し、残りの波長の光をわれわれの目にしたときに感じる光である。
- 物質が吸収する波長の色と、吸収されないで反射した光に対して我々が感じる色は補色の関係にある。



可視光の色と補色 (講義資料p13)

波長／nm

色

補色

380~400

すみれ

黄緑

400~435

紫

緑

435~480

青

黄

480~490

緑青

橙

490~500

青緑

赤

500~560

緑

紫

560~580

黄緑

すみれ

580~595

黄

青

595~650

橙

緑青

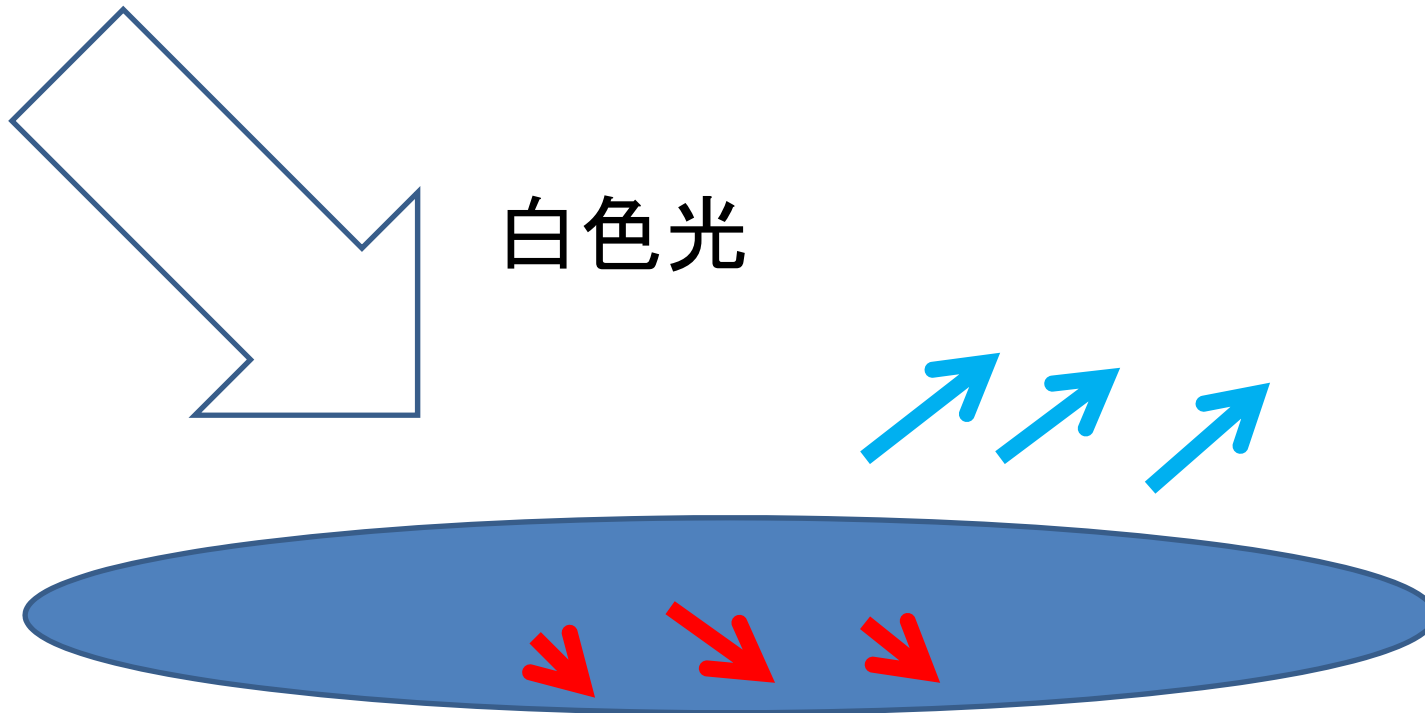
650~780

赤

青緑



身近な疑問：海や湖の水が青く見える



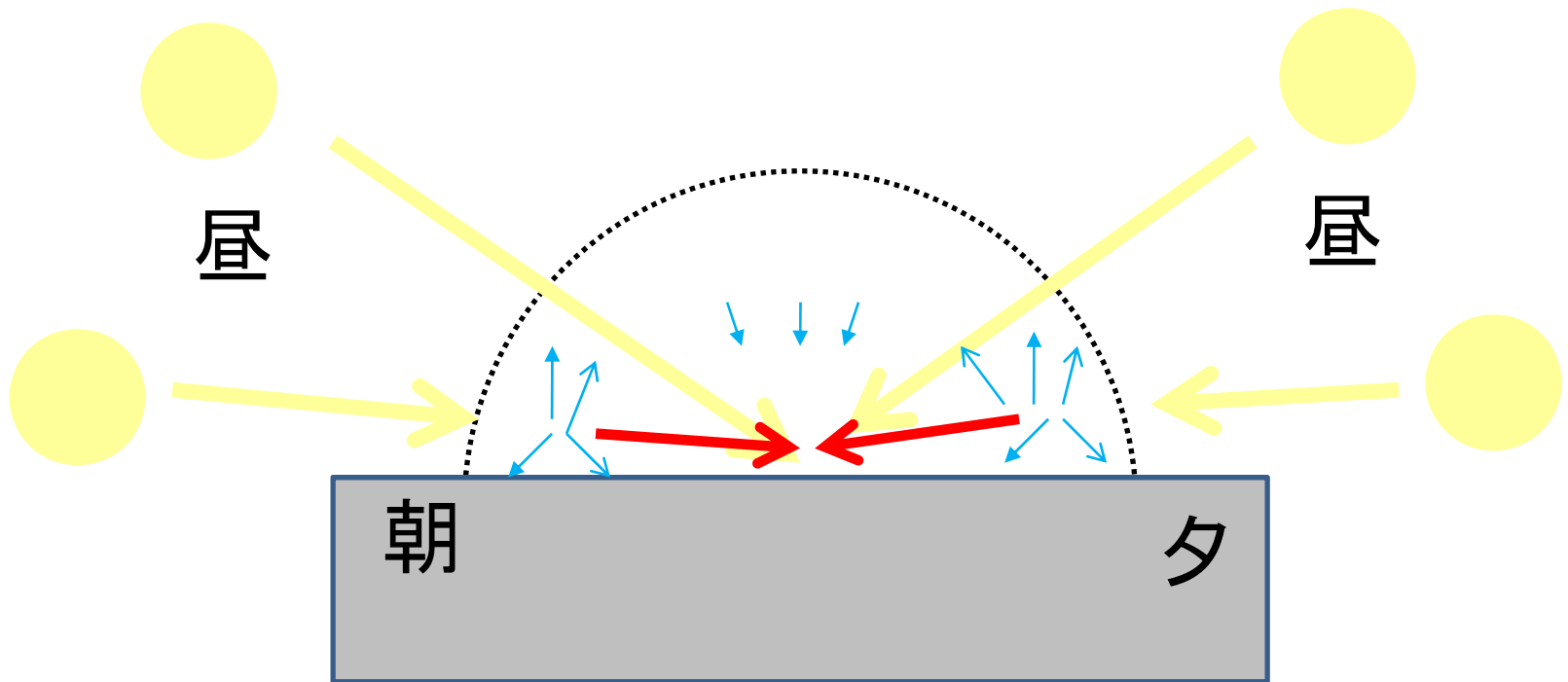
海や湖

長い波長の領域の光が
短い波長の光よりも水分子
に吸収されやすい。

身近な疑問

空の色はなぜ青いのか？

夕焼けはなぜ赤いのか？



空が青く見える理由

- 空気中の水蒸気やチリの粒に太陽からくる光が当たったとき、波長の長い赤い光はまっすぐ通ってしまうのに対して、波長の短い青い光は四方八方に反射して散乱される。このため人間の目に入ってくるのは青色の光が中心になる。
- チリや水蒸気が少ない時、空の青色は強くなるが、多い時は波長の長い光も散乱されるため、空は白っぽくなる。

夕焼け(朝焼け)が赤く見える理由

- 太陽が昇るときや沈むときは、太陽光線が地表近くを通ってくる。このため、波長の短い青い光は反射されて、散乱されにくい波長の長い赤い光が通ってくることになる。
- チリや水蒸気が多い方が夕焼けになりやすい。

夕焼けの美しさは空気が汚れていることを意味している！！

ニンジンの色

β -カロテンはニンジンの橙色の原因となる物質であるが、その吸収スペクトルは波長450 nm付近に吸収極大をもち、400-500 nmの広い領域に渡っている。この領域に対応する光は表に示すように青色から紫色をしているので、この光が β -カロテンによって吸収された後、補色の橙色を呈する波長の光を人間は物質の色として感じることになる。



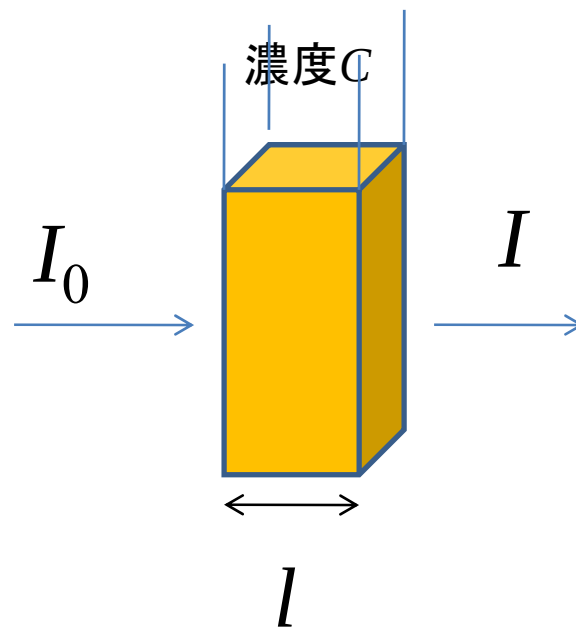
吸光光度法

- 試料溶液の色の濃さを標準溶液のそれと肉眼で比較して目的成分の量を決定する**比色法**は古くから行われてきた。しかし肉眼で2つの着色溶液を比較観察する方法では色の濃さの差を区別できない濃度が広い上に、観察者による個人誤差が小さくなく、正確な分析結果を期待することはできない。試料中の目的成分に関連した色調の濃淡によって定量するために、吸光光度法を用いるのが一般的である。

Lambert-Beer(ランベルト-ベール)の

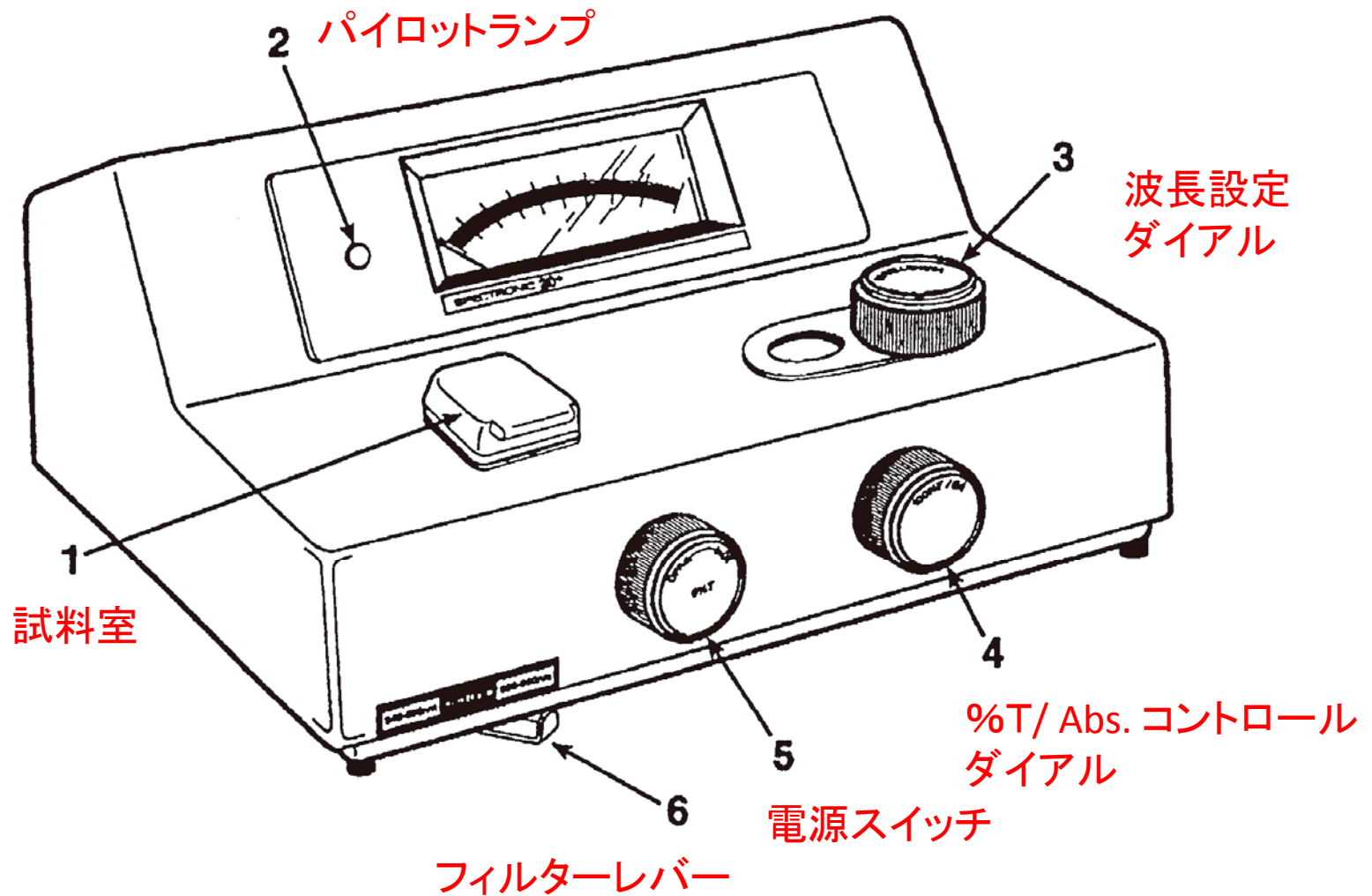
$$\text{法則: } -\log_{10} (I / I_0) = \varepsilon c l = A$$

- 光の吸収の度合いと、光を吸収する物質の量との関係は、Lambert-Beerの法則によって表される。すなわち、透過光の強度 I は、入射光の強度 I_0 、吸収する物質の濃度 c 、光が物質を通過する距離 l とモル吸光係数で表される。 ε は物質固有の量で、 l 、 c 、 l には依存しないが、光の波長に依存する。

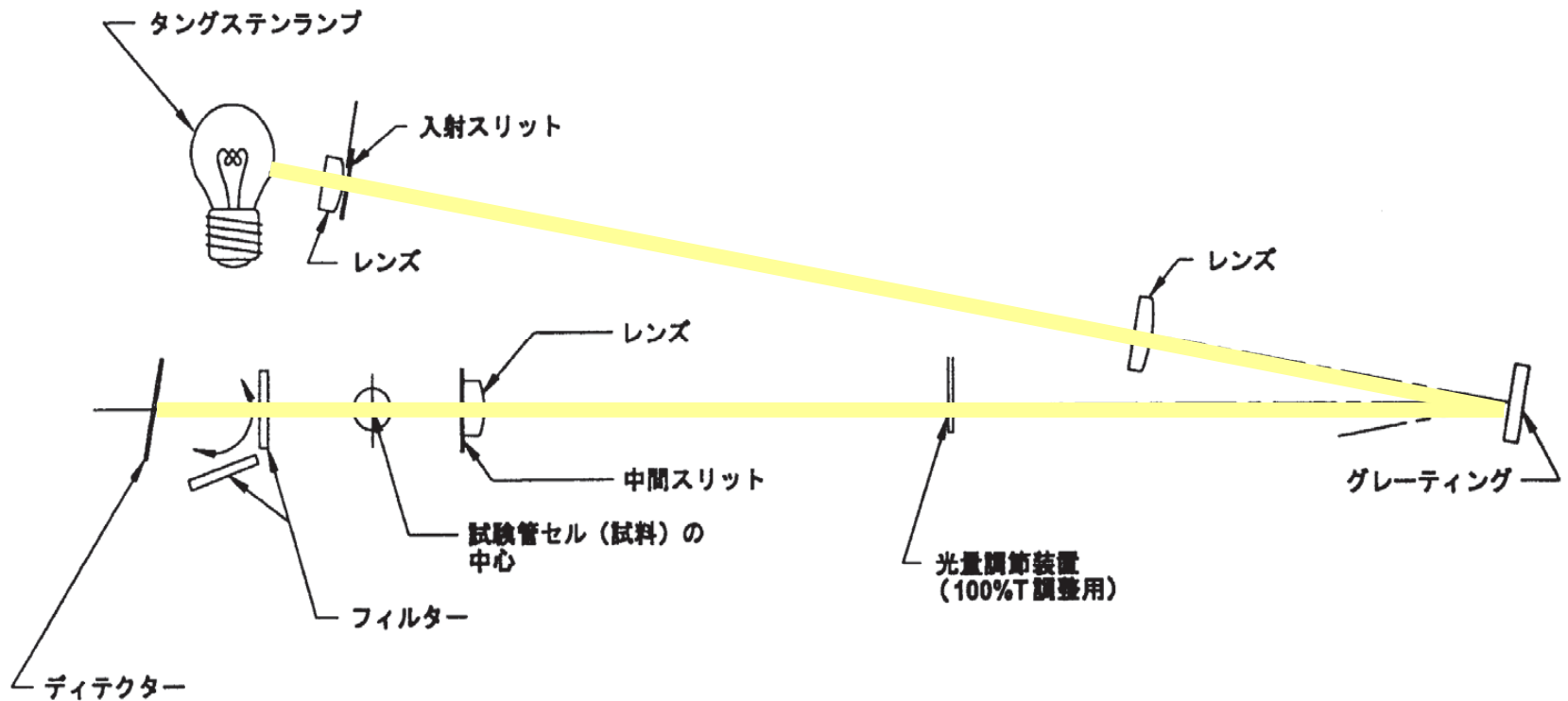


透過率 $T = I / I_0$

分光光度計 (スペクトロニクス+20)



装置の光学系



透過率(% T)と吸光度(A)の関係

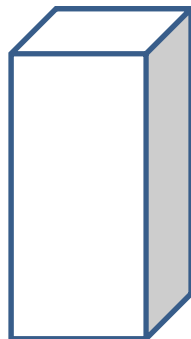
$$\text{透過率 } \%T \text{ (or } T) = (I/I_0) \times 100\%$$

$$A = -\log_{10} (I/I_0) = -\log (\%T/100)$$

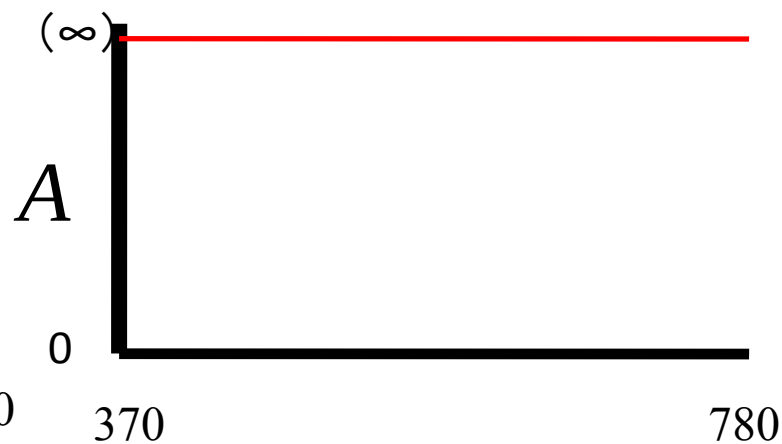
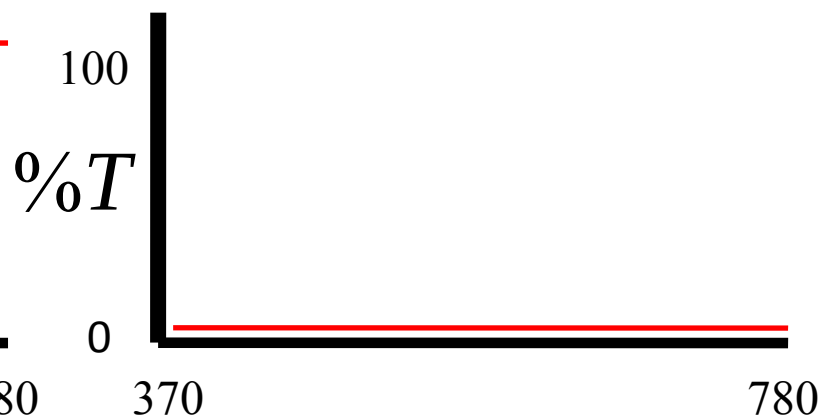
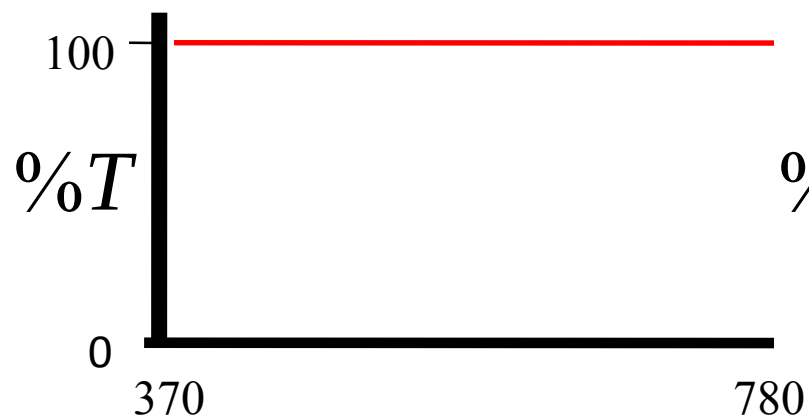
$\%T$	A
0	∞
1	2
10	1
100	0

例題

ある波長の光について透過率50%の溶液がある。この溶液を2倍に希釈すると、透過率はいくらになるか。ランベルト-ベールの法則が成り立っているものとし、純溶媒の透過率は100%とする。



無色と黒色



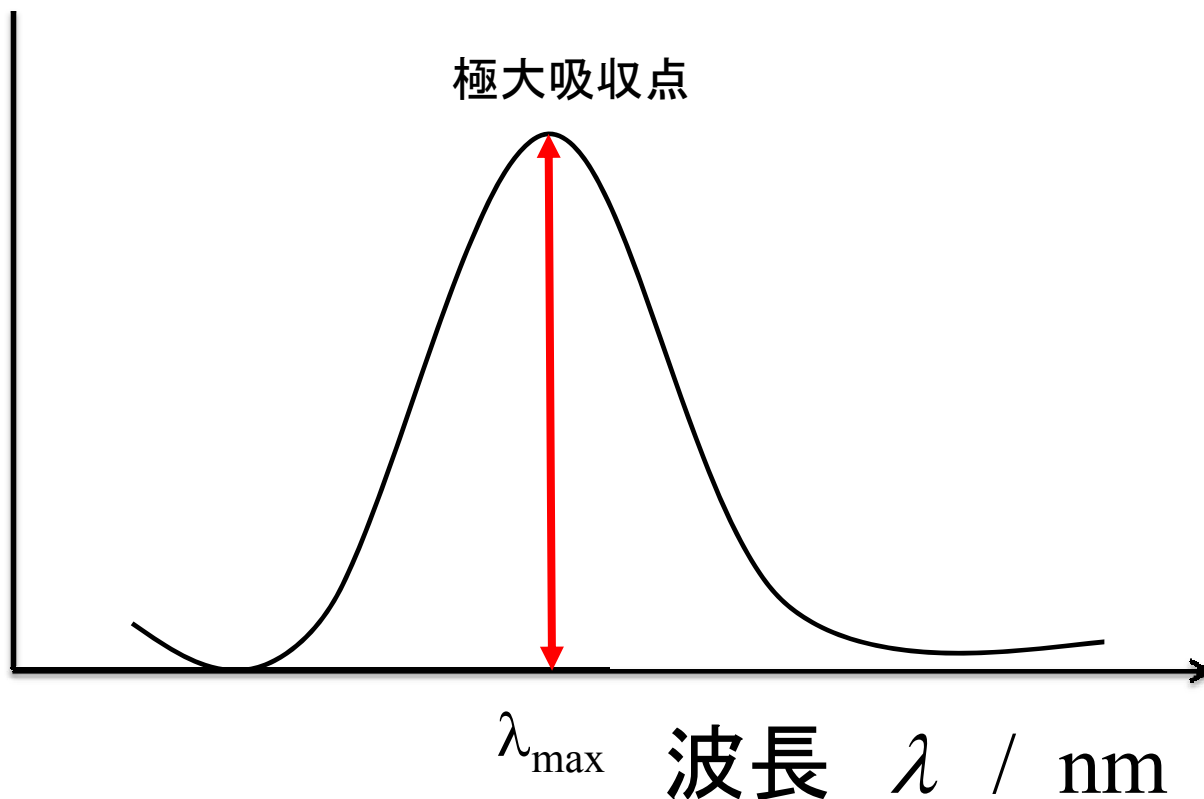
吸光係数 ε

(molar extinction coefficient)

- モル吸光係数 ε は試料の吸収強度を表す尺度の一つであり、習慣として液相の厚みが1 cm、溶液の濃度が1 Mのときの吸光度として表す。
- モル吸光係数の慣用単位は $\text{cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ (もしくは $\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) である。
(生化学では、1 cm, 1%(w/v)のときの吸光度で表すことも多い。)
- モル吸光係数のSI単位は？

吸収スペクトル

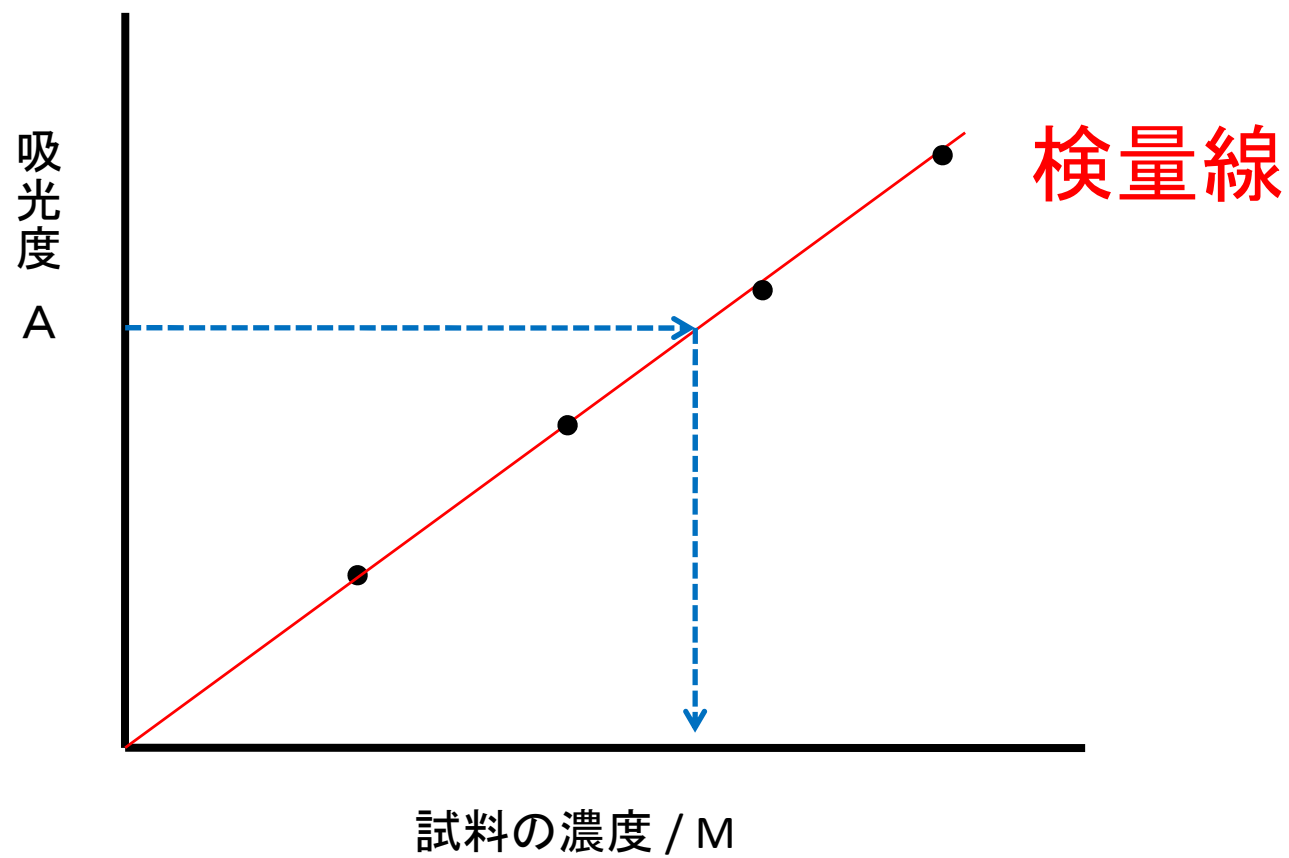
- 吸光係数は波長に依存するので、各波長毎に吸光度をプロットすると、以下のようなになる。



Lambert-Beerの法則 に基づく定量解析

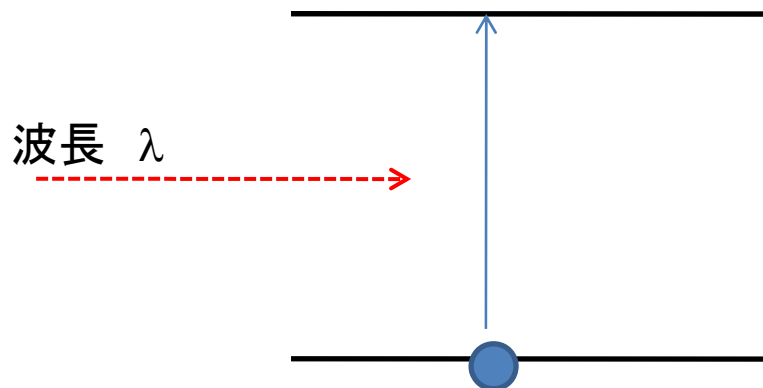
Lambert-Beerの法則は低濃度の物質について成り立ち、この方法に基づいて定量分析を行うことができる。

液相の厚さ(l)が一定ならば、 $A = \varepsilon cl$ でわかるように吸光度 A は濃度に比例する。従ってある波長であらかじめ濃度の異なった数個に標準着色液について吸光度を測定し、それらの値を濃度に対してプロットすれば直線が得られるはずであり、これを検量線とよんでいる



物質の光（電磁波）の吸収

- 物質の光の吸収とは、物質中の電子が光と相互作用すると、低いエネルギー状態から高いエネルギー状態へ上がることによって起こる。



光の波長と振動数

$$c = \lambda \nu$$

光子のエネルギー

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

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

電磁波

短波長側

X線領域

紫外領域 (UV)

可視領域 (VIS)

赤外領域 (IR)

マイクロ波領域

ラジオ波領域

電子状態の遷移

電子状態の遷移

分子の振動状態の遷移

分子の回転状態の遷移

核スピンの状態の遷移

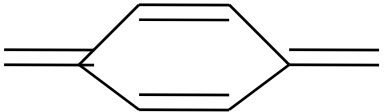
長波長側

分子は紫外・可視領域にある光を吸収すると、
電子遷移が起こる。

有機化合物の色と分子構造の関係

Wittの説(1876)

濃厚な色を呈する物質は第一にその分子内に少なくとも1つの発色団(chromophore)を有する。

発色団: $C=C$ $C=O$ $C=S$ $-CN$ $-NO_2$ $-N=N-$ 
など

発色団を含む物質を原色体または色原質(chromogen)という。

第二に原色体は一般に中性であって染料にならないが、これに

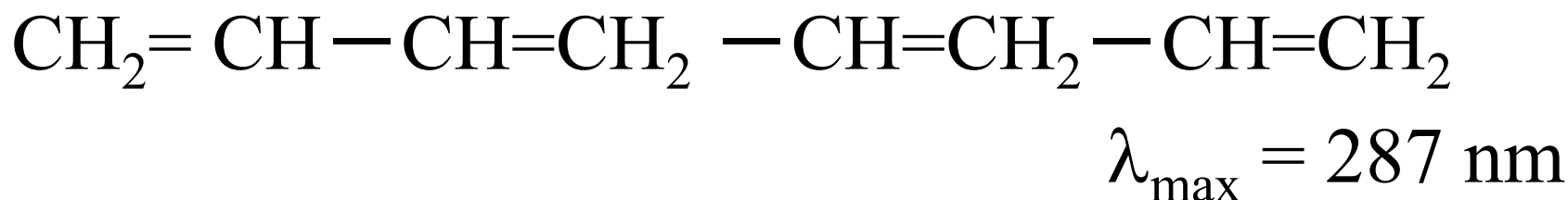
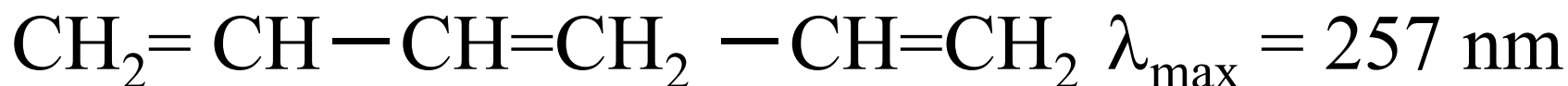
$-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$, $-OH$, SO_3H , $-COOH$

のような塩基性または酸性の基が結合すればはじめて染料となる。これらの基を助色団(auxochrome)という。

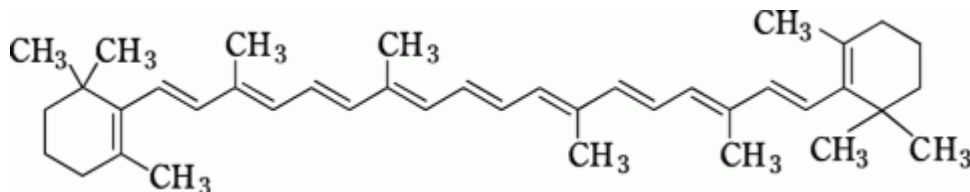
色をもつ有機化合物

- その分子構造の中に一般的に不飽和結合をもっていること、特に二重結合と単結合が交互に配列した共役二重結合系をもっていること。(例 ニンジンやトマトの色素など動植物界に広く分布するカロテノイド色素)
- 電荷の授受に与かる酸性または塩基性の原子あるいは原子団を有すること。

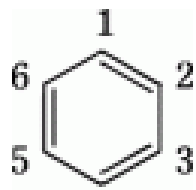
共役二重結合系



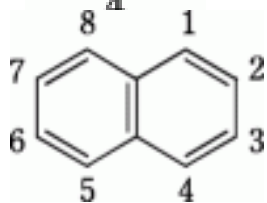
鎖長が長くなるほど、吸収極大波長は長波長側にずれる。(赤色シフト)



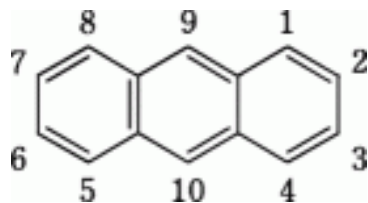
共役二重結合の例



ベンゼン $\lambda_{\max} = 255 \text{ nm}$; $\varepsilon = 215$

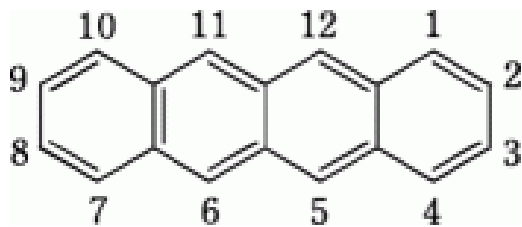


ナフタレン $\lambda_{\max} = 314 \text{ nm}$; $\varepsilon = 289$



アントラセン

$\lambda_{\max} = 380 \text{ nm}$; $\varepsilon = 9000$



ナフタセン (黄色の化合物)

$\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$; $\varepsilon = 12500$