

サイエンス入門 化学 酸塩基指示薬のスペクトル spectrum

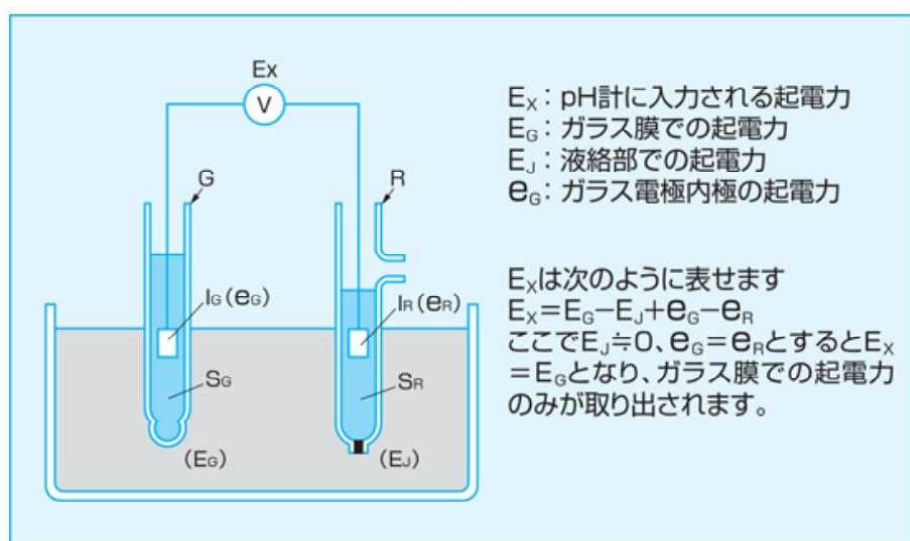
- [目的] 1. pH の測定方法とスペクトルの測定法を体験により知る。
 2. メスピペット (安全ピペッター), マイクロピペット, メスフラスコの使用法を知る。
 3. 酸塩基指示薬の変色とスペクトルの特徴の関係を調べることで、物質 (溶液) の色と吸収波長の関係を知る。

1. 使用機器

●ガラス電極 pHメーター [英語ではピーエイチと読む]

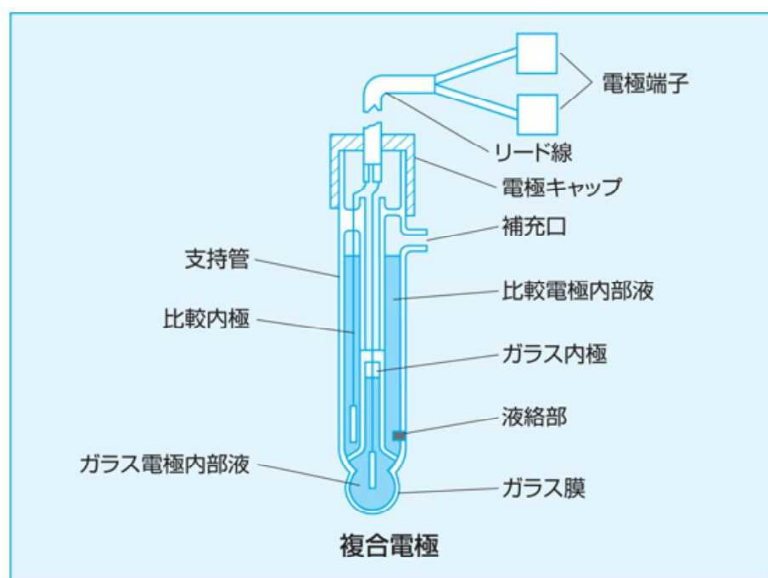
[原理]

右図のように電極を設置すると、ガラス薄膜は H^+ イオンを透過するためガラス電極G内部は外部溶液 (検液) と H^+ 濃度が等しくなる。比較電極Rの内部は標準溶液 (中性KCl水溶液) で満たされており、両極に接する水溶液の H^+ の濃度に差が生じる。濃度差に比例して生じる電位差を測定すれば pH が測定できる。pH が 1 の差で起電力は約 59 mV になる。



ガラス電極 glass electrode は、1909年発明された。最初の商業的な pH メーターは、1936年頃にデンマークのラジオメーター社及びアメリカ合衆国のアーノルド・ベックマンによって開発された。ラジオメーター社は、pH の概念を提唱したセレン・セーレンセンの依頼により pH メーターを製造した。1950年、国産初のガラス電極式 pH メータを堀場製作所が開発した。

右図の様に、ガラス電極と比較電極を1本にまとめたものを複合電極という。なお、ガラス電極では、pH を 0.01 までの精度で測定できる。



今回使用するコンパクト pH メーターは、筒状ガラス電極をフラット形状に集積し、ビーカーに浸す測定スタイルからそのまま平面電極に滴下する測定スタイルとした電極である。0.1 mL のごく微量試料で測定が可能であり、水分を含む固形物や粉末・シート状の試料も測定できる。



■コンパクトpHメーター twin pH AS-211 [堀場製作所]

[仕様] 測定方式：ガラス電極法 表示方式：LCDによるデジタル表示

測定範囲：pH 2～12 再現性：±0.1 pH

使用温度：5～40℃ 機能：自動1点校正

【センサー部分は、絶対にこすったり触れたりしないこと！】

[使用法]

① 校正 最初に1回だけ、校正をする。

pH 標準液を電極2点が液で結ばれるように滴下する。

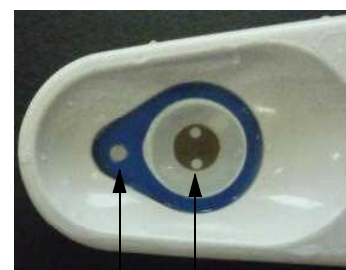
CAL ボタンを押す。しばらくして、笑顔マークが出れば完了。

※ 実験途中で、CAL ボタンを押さないこと。

② 洗浄 純水ですすぎ、水を切るだけ。

③ 測定 検液を滴下し、笑顔マークが出るか、10 秒以上経過後、表示を読む。

※ 連続して使用するときには、電源 ON のままにしておいてよい。



ガラス電極のセンサー部分



■紫外可視分光光度計 UVmini-1240 [島津製作所]

簡単な比色分析から、高度な定量測定並びにスペクトル測定が可能。

[仕様] 測定波長範囲：190～1100 nm

スペクトルバンド幅：5 nm

測光方式：シングルビーム測光方式



■可視分光光度計

SPECTRONIC200 [Thermo Fisher Scientific]

パソコンに接続し、ソフトを使用して、比色分析から、高度な定量測定並びにスペクトル測定、多波長分析も可能。

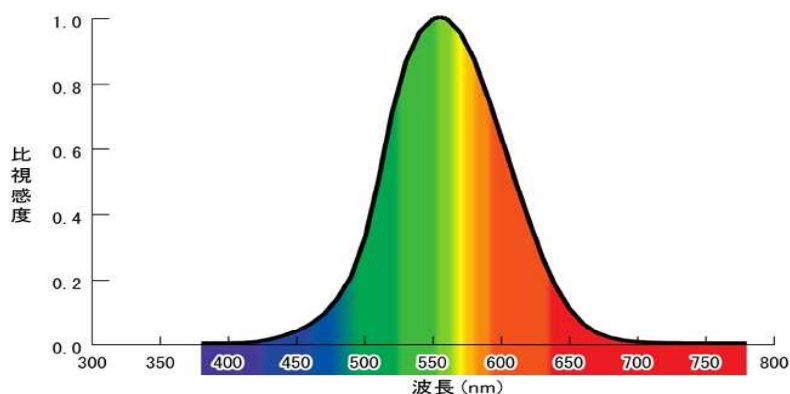
[仕様] 測定波長範囲：340～1000 nm

スペクトルバンド幅：4 nm

測光方式：CCD ポリクロメーター測光方式



―― [スペクトル・吸光度について知っておくべきこと] ―――



視感度 luminosity factor とは、ヒトの目で見える可視光（波長約 380 ～ 780 nm）の中で最も強く感じる波長 555 nm の光を 1 として、他の波長の感じる明るさを比を用いて表現した値。また、多数の人の視感度を平均化し、国際照明委員会（CIE）が合意したものを標準比視感度（比視感度）[左図] という。

白色光 white light 可視光のすべての光が混合された光のこと。ヒトはこれを白色と認識する。

物質の色 透明な物質では透過光について、不透明な物質では反射光について、その物質が特定の波長の光を吸収すると、その補色が物質の色だとしてヒトは知覚する。

例えば、430 ～ 480 nm の青色が吸収されると、補色である黄橙色に見える。600 ～ 630 nm の橙色が吸収されると緑青色に見える。



吸光度 absorbance : ある物体を光が通った際に強度がどの程度弱まるかを示す量。

分析化学において、波長 λ における吸光度 A_λ は、

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0} \quad \text{と定義される。}$$

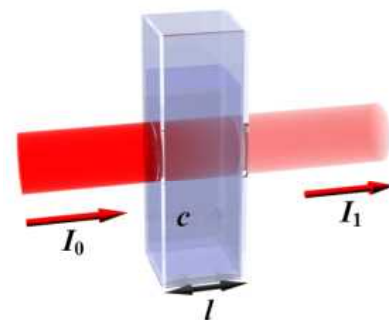
つまり、入射光に対して、透過光が 1/10 であれば $A_\lambda = 1$, 1/100 であれば $A_\lambda = 2$ となる。

吸光度の値は濃度に比例する。これを利用して濃度を測定する方法を比色定量という。

$$A = -\epsilon c l$$

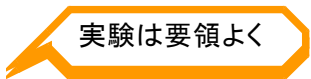
ここで ϵ はモル吸光係数と呼ばれる物質に固有の値。

c は媒質のモル濃度、 l は光が透過する溶液の長さ。



2. pHとスペクトルの測定実験

[準備] 0.025%プロモチモールブルー溶液, 0.1 mol/L リン酸二水素カリウム水溶液, マイクロピペット, 純水, 0.04 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液, 0.2 mol/L 塩酸, 50 mL メスフラスコ, 50mL ビーカー, 2 mL 駒込ピペット(2), 2 mL メスピペット(2), 安全ピペッター, ピペットスタンド, 保護眼鏡 **【NaOH使用時は必ず着用】**



実験は要領よく

【中性水溶液】

- (1) 50 mL メスフラスコに, 教卓上のマイクロピペットで BTB 溶液 1.0 mL と KH_2PO_4 aq 2.0 mL を加える。さらに, 純水をメスフラスコの約 1/3 量加えて薄める。
- (2) 0.2 mol/L NaOHaq を各自のメスピペットで 1 滴加えてよく混ぜる。これを繰り返す, 溶液を緑色(中性)にする。このとき加えた液量を読んで記録する。
- (3) 中性になった水溶液に, 純水を加えて 50 mL ちょうどにし, 混合する。これを中性検液とする。
- (4) 中性検液を各自の駒込ピペットで少量取り, pH を測定し, 記録する。
- (5) 中性検液を測定セルに約 2/3 の高さに入れ可視スペクトルを測定し, グラフを印刷する。
- (6) 検液を教卓の廃液ビーカーに捨て, メスフラスコを水道水で洗い, 純水で 2~3 回すすぐ。

【塩基性水溶液】

- (7) (1)の混合水溶液をつくり, 0.2 mol/L NaOHaq をメスピペットで 1.50 mL 加え, 青色にする。これに純水を加えて 50 mL にする。これを塩基性検液とする。
- (8) 塩基性検液の pH と可視スペクトルを測定し, グラフを印刷する。
- (9) 検液を教卓の廃液ビーカーに捨て, メスフラスコを水道水で洗い, 純水で 2 回ほどすすぐ。

【酸性水溶液】

- (10) (1)の混合水溶液をつくり, もう 1 本のメスピペットで 0.2 mol/L HCl aq を 0.50 mL 加え, 黄色にする。これに純水を加えて 50 mL にする。これを酸性検液とする。
- (11) 酸性検液の pH と可視スペクトルを測定し, グラフを印刷する。

1年9組 [] 番 氏名 []

3. 酸性水溶液

このとき加えたHCl aq の液量 _____ mL 溶液の色 ; _____ 色 , pH _____

吸収スペクトルの peak (波長 _____ nm , 吸光度 _____) , valley (波長 _____ nm , 吸光度 _____)

【考察】

1. 酸性水溶液中で BTB は何色を吸収しているか。その peak 波長は何 nm か。
2. 塩基性水溶液中で BTB は何色を吸収しているか。その peak 波長は何 nm か。
3. 中性水溶液中で BTB は緑色を呈するのはなぜか。吸収波長とその色から説明せよ。
4. KH_2PO_4 aq に NaOH aq を加えた液や KH_2PO_4 aq に HCl aq を加えた液は、少量の酸や塩基を加えても pH が大きく変化しない。この働きを緩衝作用といい、このような溶液を緩衝液という。緩衝液は、なぜ pH が変化しにくいのか、調べて説明せよ。
5. その他の考察や調べたこと (書ききれないときは裏面を使用してよい)