

1. 目的

吸光光度法を用いて黄銅釘中に含まれる銅を定量する。

2. 実験原理

2.1 Bouguer-Beer の法則

強度 I_0 の単色光を濃度 c の溶液が入った厚さ b のセルに入射する。このとき、光はその強度に比例して減衰する。即ち、ある地点での光の強度 i とすると (1) 式で表される。[2]

$$\frac{di}{dx} = -ki \quad (1)$$

ただし k は比例定数である。透過光の強度を I として、(1) 式を変数分離法で積分することで (2) 式を得る。

$$\ln \frac{I_0}{I} = kb \quad (2)$$

このことから光が溶液を通過する時、その強度は液層の厚さ b に対して指数関数的に減少することがわかる。また $\ln \frac{I_0}{I}$ は c にも比例することがわかっている。よって右辺に c を乗じ、常用対数となるように比例係数 a を取り直すと、

$$A := \log \frac{I_0}{I} = abc \quad (3)$$

ここで A を吸光度、 a を吸光係数と呼ぶ。但し a は各物質、波長に固有な定数である。(3) 式を Bouguer-Beer の法則と呼ぶ。通常、 b は cm 、 c は g L^{-1} の単位を用いるが、 c の単位を mol L^{-1} とした時の吸光係数を特にモル吸光係数 ϵ と呼ぶ。

(3) 式において a 、 b を固定し、各濃度に対する吸光度をプロットすることで検量線を作成できる。未知試料の吸光度を測定し、検量線と照らし合わせることでこれを定量できる。

2.2 吸収曲線

吸光度のスペクトルを吸収曲線と呼ぶ。もっとも吸光度が高い波長を測定に用いることで吸光光度法での分解能を高められる。

2.3 アンミン錯塩による銅の定量

銅 (II) イオンに過剰のアンモニア水を加えると $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ というアンミン錯体を作る。これは深青色であり、より高い吸光係数を持つため、吸光光度法での分解能を高められる。ただし Al^{3+} や Co^{2+} のように沈殿や有色錯体を生成するイオンは測定の妨げになるため、妨害イオンと呼ばれる。

3. 実験方法

実験には以下の試料、試薬を用いた.

表 1 使用試料及び試料

名称
Cu ²⁺ 標準溶液 (Cu ²⁺ + 5.00 g L ⁻¹)
7.5M NH ₄ OH
6M HNO ₃
黄銅釘

3.1 溶液の調製

Cu^{2+} 標準溶液をメスピペットで 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 mL ずつはかり取り、25 mL メスフラスコに入れた。この際、メスピペットのはじめの読みと終わりの読みを小数点以下第 2 位まで記録し、この差ではかり取った量を算出した。同時に各溶液の色を記録した。各溶液を濃度が低い順に Cu^{2+} 濃度 0.01 M, 0.02 M, 0.03 M, 0.04 M, 0.05 M とした。次に 7.5M NH_4OH をホールピペットを用いて 10 mL ずつ加えた。この際にも色の変化を記録した。その後ある程度振り混ぜてから標線まで水を加え、十分に振り混ぜた。また、別のメスフラスコに 7.5M NH_4OH を 10 mL 入れ、標線まで水を入れ、よく振り混ぜた。これを対照液とした。各溶液の濃度は以下の式で与えられる。

$$\text{濃度 [g L}^{-1}\text{]} = \frac{\text{標準溶液の体積 [L]} \times 5.00 \text{ g L}^{-1}}{\frac{25}{1000}}$$

3.2 最大吸収波長の決定

共洗いを行ってから、1A セルに对照液、1B セルに 溶液を入れた。セルに気泡や汚れがないことを確認し、また表面の水滴はキムワイプで拭き取った。まず 1A セルをすりガラス面を持って分光光度計にセットしベースライン補正を行った。但し、セルは毎回必ず同じ向きにセットする。次に 1B セルを同様に分光光度計にセットし、スペクトラムモードで測定を行い、ピーク波長を記録した。

3.3 検量線の作成

から の溶液に対してフォトメトリックモードで測定を行った。測定毎にセルは洗浄、共洗いし、セルは同じ向きにセットした。溶液の濃度を横軸、吸光度 A を縦軸としてプロットすることで検量線を作成した。

3.4 黄銅中の銅の定量

デシケーター内の乾燥したビーカーを電子天秤で 0.1 mg 単位で精秤した。これに黄銅釘を入れ、同様に精秤し、釘の重量を算出した。これに 6M HNO_3 を 3 mL 入れ、電熱器を用いて加熱溶解させた。これに約 20 mL の水を加え、100 mL メスフラスコに移し、またビーカーの洗液も合わせた。更に定期的に振り混ぜながら標線まで水を加え、最後に更によく振り混ぜた。次にこの溶液を 10 mL 取り、25 mL のメスフラスコで 10mL の 7.5 M NH_4OH と合わせ発色させた。標線まで水を加え、よく振り混ぜた後に 3.3 と同様に吸光度を測定した。

4. 実験結果

4.1 溶液の調製

表 2 に各溶液の色を示す。

表 2 各溶液の濃度と色の変化

番号	体積 / mL			濃度 / $g\ L^{-1}$	溶液の色	発色後の色
	初めの読み	終わりの読み	標準溶液の体積			
	0.10	0.63	0.53	0.106	薄青色	青色
	0.63	1.75	1.12	0.224	薄青色	深青色
	1.75	3.20	1.45	0.290	薄青色	深青色
	0.29	2.34	2.05	0.410	薄青色	深青色
	2.34	4.75	2.51	0.502	薄青色	深青色
対照液	-	-	-	-	無色	無色

4.2 最大吸収波長の決定

最大吸収波長は 625 nm だった。

4.3 検量線の作成

表 3 に各溶液の吸光度 A を示す。

表 3 吸光度 A

溶液番号	吸光度 A
	0.099
	0.209
	0.285
	0.390
	0.476

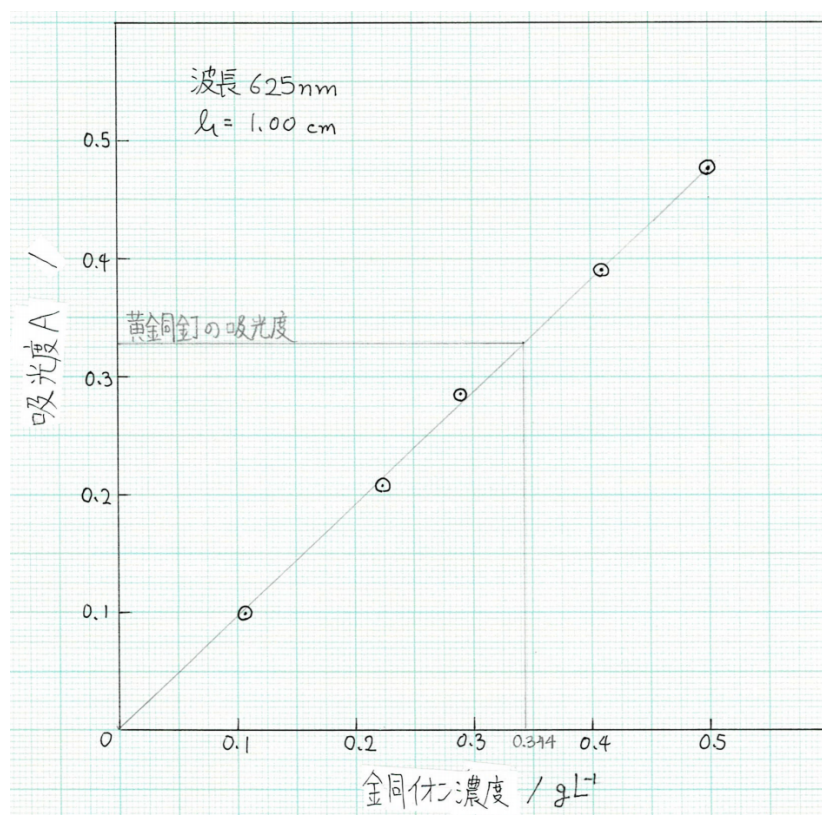


図 A 検量線 (手書き)

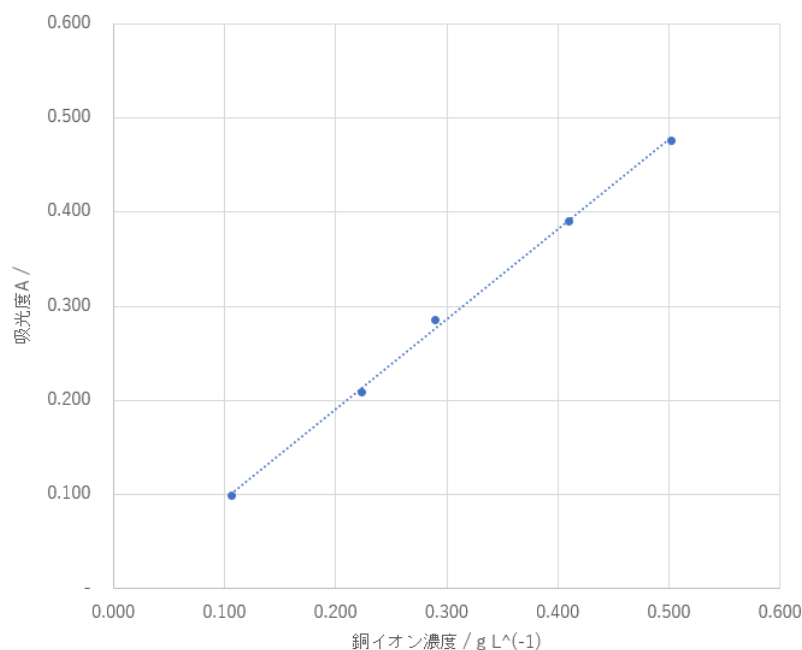


図 1 検量線 (Excel)

図 1 の最尤曲線は最小二乗法によるもので、直線は以下の式で与えられる。

$$y = 0.9526x \quad (4)$$

4.4 黄銅中の銅の定量

試料の質量は $25.6001 - 25.4673 = 1.328 \times 10^{-1} \text{ g}$ であり、吸光度 A は 0.332 であった。図 A から読み取った試料の銅イオン濃度は 0.344 g L^{-1} であった。一方で (4) 式より、図 1 での試料の銅イオン濃度は 0.349 g L^{-1} であった。銅イオン濃度を用いて、黄銅釘中の銅の含有量 [mg]、含有率 [重量 %] は以下の式で与えられる。

$$\text{含有量 [mg]} = \text{銅イオン濃度 [g L}^{-1}] \times 25 \text{ mL} \times \frac{100 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} \quad (5)$$

$$\text{含有率 [重量 \%]} = \frac{\text{含有量 [mg]}}{\text{釘の質量 [mg]}} \quad (6)$$

よって各グラフから求めた含有量、含有率は以下の通りである。

表 4 銅の含有量と含有率

グラフ	含有量 / mg	含有率 / 質量 %
手書き	86.0	64.8
Excel	87.1	65.6

5. 考察

5.1 吸光係数の算出

(3) 式より, 吸光係数 a は吸光度 A , 溶液層の厚さ b [cm], 銅イオン濃度 c [g L⁻¹] を用いて以下の式で与えられる.

$$a = \frac{A}{bc} \quad (7)$$

また, モル吸光係数 ϵ は (7) 式の銅イオン濃度 c をモル濃度にすれば良いので,

$$\epsilon = \frac{A \times 63.5}{bc} \quad (8)$$

となる. 但し, $b = 1.00$ cm である. また, 最小二乗法を用いた場合, $b = 1.00$ cm なので, (4) 式の傾きが吸光係数 a になる. 表 5 に吸光係数を示す.

表 5 吸光係数

銅イオン濃度 c / g L ⁻¹	吸光度 A	吸光係数 a / L g ⁻¹ cm ⁻¹	モル吸光係数 ϵ / L mol ⁻¹ cm ⁻¹
0.106	0.099	0.934	59.3
0.224	0.209	0.933	59.2
0.290	0.285	0.983	62.4
0.410	0.390	0.951	60.4
0.502	0.476	0.948	60.2
最小二乗法		0.953	60.5

以上から吸光係数 $a = 0.950 \pm 0.020$ L g⁻¹ cm⁻¹ であった. 最小二乗法から得た結果との相対誤差は 0.3% 程度となり, よく一致している. またモル吸光係数 ϵ は a に対してたかだか整数倍しただけなので, 同様によく一致している.

5.2 試料中の銅の含有率

表 4 より, 手書きグラフ, 及び Excel グラフから銅の含有率は 64.8 %, 及び 65.6 % と得られた. 文献値を 65 % とすると, それぞれ相対誤差は 0.3 %, 0.9 % であり正確に銅を定量できていると考えられる. ただし, 黄銅の銅含有率には幅があり [1], 黄銅釘中の銅含有量の真値は不明であるため, どちらがより正確かを議論するのに相対誤差だけでは不適切であると考えられる.

5.3 手書き, 及び Excel グラフの比較

5.1 や 5.2 での考察から, 手書きグラフと最小二乗法によるフィットはどちらも近い結果を与え, どちらがより優れているかを判断するにはより正確な文献値 (例えば黄銅釘の製造者が発行す

るデータシートなど) が必要である。

最小二乗法とは観測値と近似曲線との残差の二乗が最小となるようにパラメーターを決定する手法である。そのため、観測値の持つ誤差の期待値が 0 であるとき、最小二乗法は最尤曲線を与える。物理量の測定においては誤差が正規分布であることを想定することから、最小二乗法は実験結果のフィットによく用いられる。本実験において考えられる誤差として

1. 溶液調製での目盛りの読み取り誤差
2. 分光光度計の誤差
3. 温度などの偶然誤差

などが考えられる。1, 3 は一般に正規分布を仮定しており、また 2 についてはベースライン調整を行ったことで、定常的なバイアスを除去している。このことから本実験においては最小二乗法は最尤曲線を与えていると考えられる。

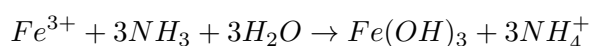
一方で手書きグラフに近似曲線を書き込む際に以下のことに注意して書き込んだ。

1. 原点を通る
2. 曲線の上下に存在する点の数を等しくする

2 は観測値の期待値が 0 であることを仮定して行った操作であり、最小二乗法のパラメーター推定と本質的に同じ手法である。そのため、これらの結果が近くなるのは当然であると言える。

5.4 黄銅中の妨害イオン

黄銅は 0.07 % 未満の Fe を含んでおり [1], これは妨害イオンになりうる。この実験では以下の反応が起きていると考えられる。



しかし、試料溶液中の水酸化鉄 (III) 濃度は $6.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 程度と非常に微量であり、またその色は褐色であり、スペクトルのピークも遠いと考えられるので、影響は微小であると考えられる。

6. 結論

吸光光度法による銅の定量に成功した。

7. 課題

7.1

(1)

透過率 T を用いた時, 吸光度は以下の式で与えられる.

$$\text{吸光度} = \log \frac{1}{\frac{\text{透過率 } T}{100}} \quad (9)$$

図 2 に物質 X の検量線を示す.

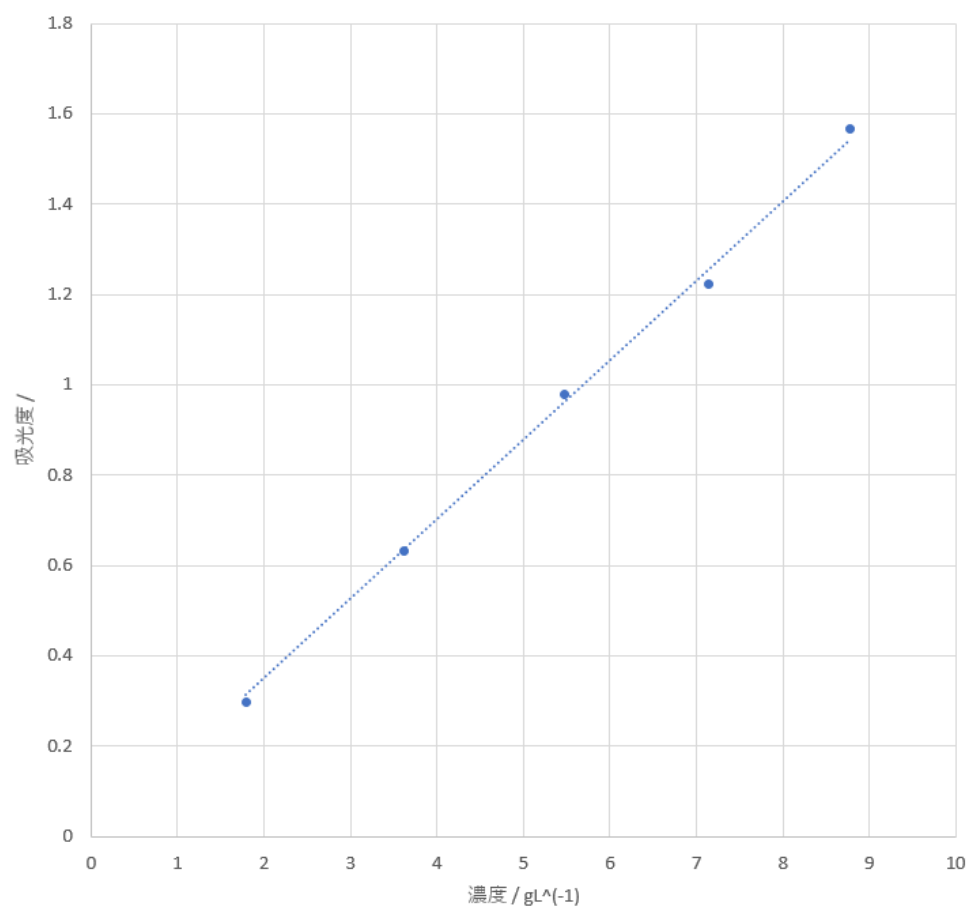


図 2 物質 X の検量線

最小二乗法から最尤曲線は以下の式で与えられる.

$$y = 0.1759x \quad (10)$$

(2)

(10) 式から試料 Z 中の X の濃度は 4.50 g L^{-1} である. 故に試料 Z 500 mL 中には X が 2.25 g 含まれている.

(3)

透過率の真値を \bar{x} , 誤差を σ_x とする. このとき吸光度の誤差 σ_A は

$$\sigma_{A\pm} = \log \frac{100}{\bar{x} \pm \sigma_x} - \log \frac{100}{\bar{x}} \quad (11)$$

$$= \log \frac{\bar{x}}{\bar{x} \pm \sigma_x} \quad (12)$$

よって, 誤差の絶対値 $|\sigma_x|$ が一定であるならば, $\bar{x} \rightarrow \infty$ で吸光度の誤差 $\sigma_{A\pm} \rightarrow 0$ である. 仮に透過率 T に $\pm 1 \%$ の誤差が乗る時, サンプル 1, 5 での吸光度の精度は以下ようになる.

表 6 定常的な透過率誤差に対する吸光度の誤差

サンプル	$\sigma_{A+} /$	$\sigma_{A-} /$
1	1.35×10^{-2}	-1.34×10^{-2}
5	4.90×10^{-2}	-4.67×10^{-2}

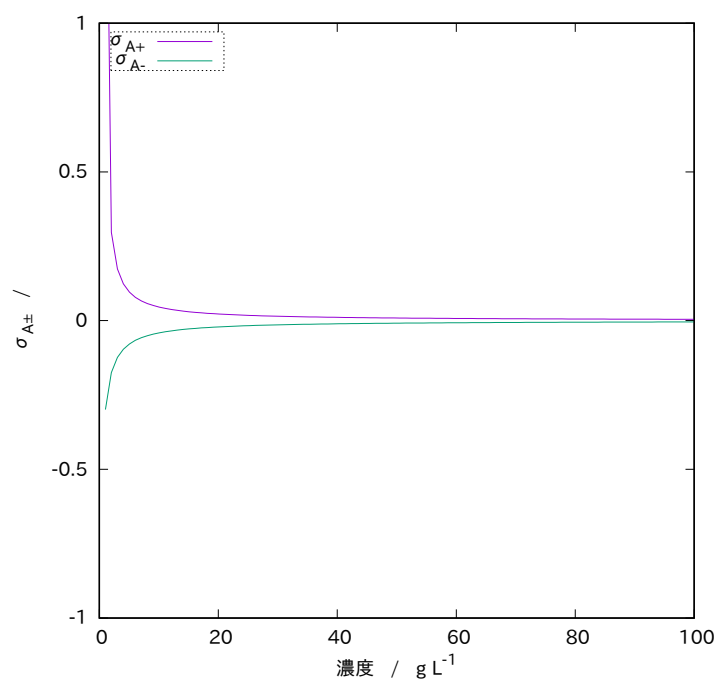


図 3 濃度と $\sigma_{A\pm}$ の関係

7.2

試料の透過スペクトルのピークが 625 nm であったことから, この試料に白色光を通した場合, 赤色の光が多く吸収される. したがって観測される透過光には青色の成分が多くなり, 溶液は青色に見える.

7.3

アルミニウム青銅

アルミニウム青銅 (JIS C6301) の組成は以下の通りである [1].

表 7 アルミニウム青銅の組成

名称	含有率 / %
Cu	77.0 - 84.0
Al	3.5 - 6.0
Mn	0.50 - 2.0
Ni	4.0 - 6.0

この合金には Al が多く含まれており, Al^{3+} はアンモニア水を加えると $\text{Al}(\text{OH})_3$ という白色沈殿を生成するため, アンミン錯塩法での定量は困難であると考えられる.

リン青銅

ベリリウム銅 (JIS C1720) の組成は以下の通りである [1]. この合金には妨害イオンになりうる

表 8 ベリリウム銅の組成

名称	含有率 / %
Cu	96.9 - 97.1
Be	1.80 - 2.00
Ni	>0.20

成分が非常に少ない, あるいは無いためアンミン錯塩法で定量可能であると考えられる.

参考文献

- [1] 化学便覧：基礎編, pp. I-692 – I-693. 丸善, 東京, 改訂 5 版.
- [2] 慶應義塾大学理工学部. 理工学基礎実験, pp. 125–131. 学術図書出版社, 2020.