

UV-Visible Spectrophotometer

(자외 및 가시선 분광분석법)

개 요

1. 기본 원리
2. 빛의 흡수 및 전자전이
3. 흡수띠의 세기 및 선택규칙
4. 전자전이의 종류와 특징
5. Beer-Lambert 법칙과 그 한계
6. 분광 분석법의 응용

1. 기본 원리

: 원자 또는 분자가 외부에서 빛 에너지를 흡수

→ 분자운동(전자 전이 및 진동, 회전, 병진)

바닥 상태에 있는 원자나 분자는 그 종류에 따라 특정 파장의 자외 및 가시선을 흡수하며 전자전이를 일으키면서 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

- ◆ 흡수하는 파장 → 원자 또는 분자의 전자구조, 조성
- ◆ 흡수하는 빛의 세기(흡광도) → 원자나 분자의 농도 결정

UV-Vis Spectrophotometer (자외-가시선 분광광도계)

어떤 시료 분자가 어느 파장의 빛을 흡수하며, 그 흡광도는 얼마나 되는지 측정하는 기기 장치.



높음 ← 주파수(ν) → 낮음

X선	UV 자외선	Visible 가시선	IR 적외선	마이크로파	라디오파
	200 nm	400 nm	800nm		

짧다 ← 파장(λ) → 길다

< 전자기 스펙트럼의 주요 범위 >

2. 빛의 흡수 및 분자 전이

- ◆ Absorption: 물질이 복사에너지를 흡수하여 물질과 에너지와 상호작용이 일어나는 것.

$$\Delta E = h \nu = \frac{hc}{\lambda}$$

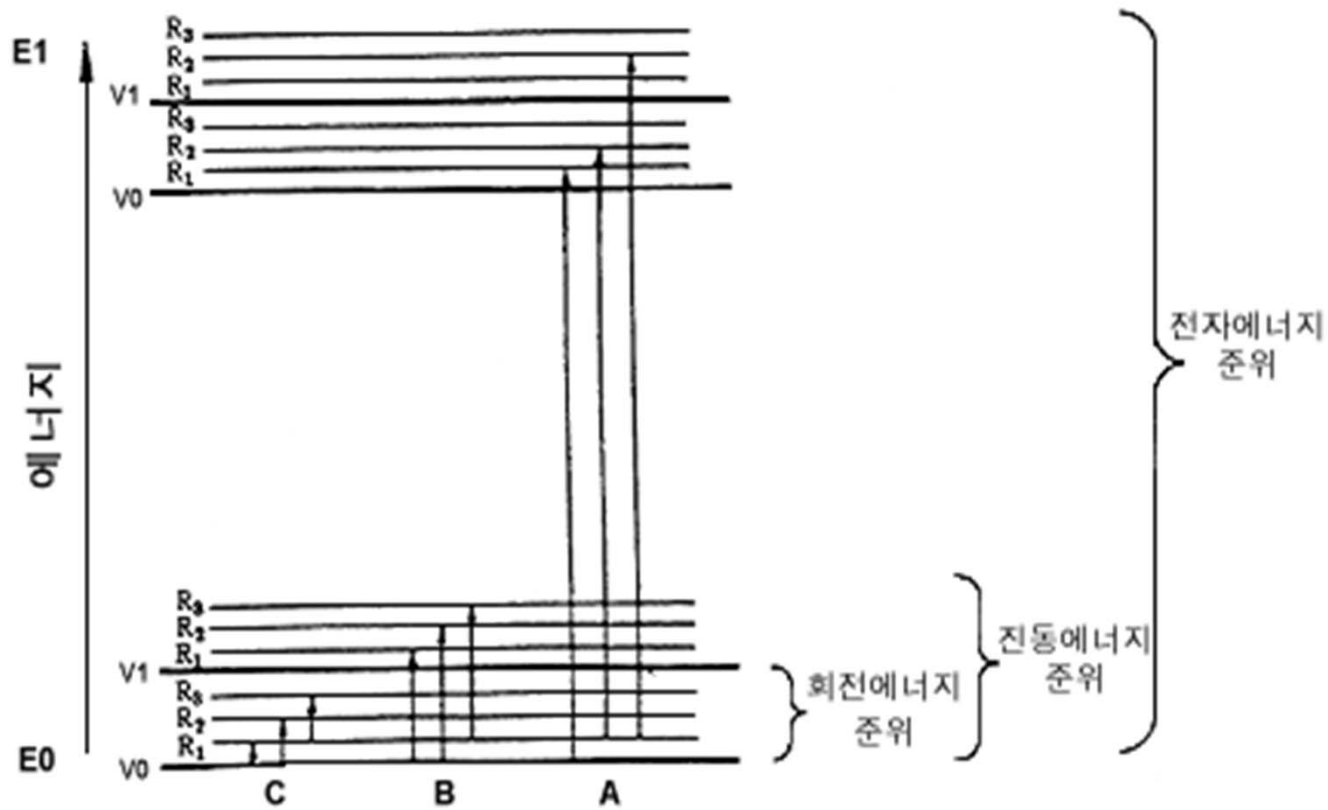
흡수, 산란, 반사, 분자운동 (진동, 회전, 병진)



분자의 전체 에너지

$$E_{tot} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{trans}$$

< 분자의 전자, 진동 및 회전 에너지 >

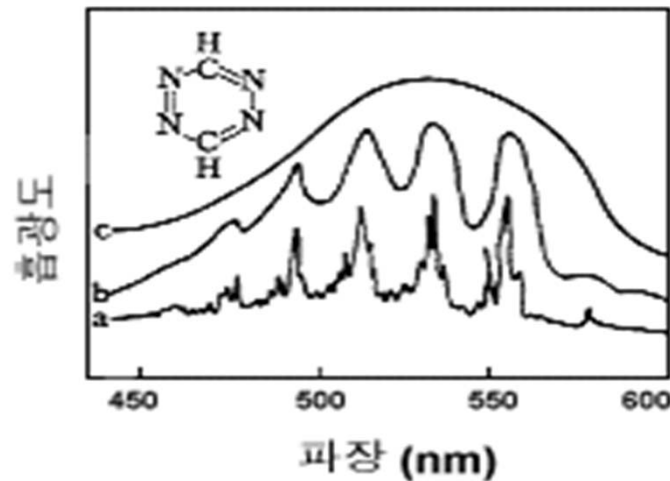


◆ 분자 스펙트럼의 띠 넓힘 현상

원자 - 선 스펙트럼

분자 - 띠 스펙트럼

진동 및 회전 에너지가 포함되어 나타나므로



a) 증기 상태

b) 시클로헥산 용매

c) 물 용매

< Sym-tetrazine의 흡수 스펙트럼 >

3. 흡수띠의 세기 및 선택 규칙

3-1. 흡수띠의 세기(band intensity)

전자전이의 성격, 분자의 전자 구조를 규명

최대흡수 파장(λ_{\max}): 최대의 흡광도를 보여주는 파장

이때의 물질의 몰 흡광계수(molar absorptivity): ϵ_{\max}

3-2. 선택률 (Selection Rule)

양자 역학적으로 분자의 대칭성을 토대로 전자 전이를 확률적으로 예측할 수 있는 규칙

1. 스핀 금지 전이 (spin-forbidden transitions): 전자 전이가 일어날 때 전자의 스핀상태가 변화하는 전이는 금지된다.
2. 라포테 금지 전이 (laporte forbidden transitions): 분자내에 대칭의 중심이 있을 경우 반전성 (parity)이 변화하는 전자 전이는 금지된다.
3. 대칭성 금지 : 동시에 2개 또는 그 이상의 전자가 들뜬 상태로 이동하는 전자의 전이는 금지된다.
4. 완전히 허용된 전이 (fully allowed transitions): 흡수띠의 세기가 강해진다.

4. 전자전이의 종류와 특징

4-1. 분자의 전자전이

두 원자가 결합하여 분자를 형성 할 때 두 원자의 궤도함수가 겹쳐 2개 이상의 분자궤도 함수 형성

- ◆ 결합분자 궤도 함수(bonding molecular orbital): σ , π

에너지 준위가 낮음

- ◆ 반 결합 분자궤도 함수(antibonding molecular orbital): σ^* , π^*

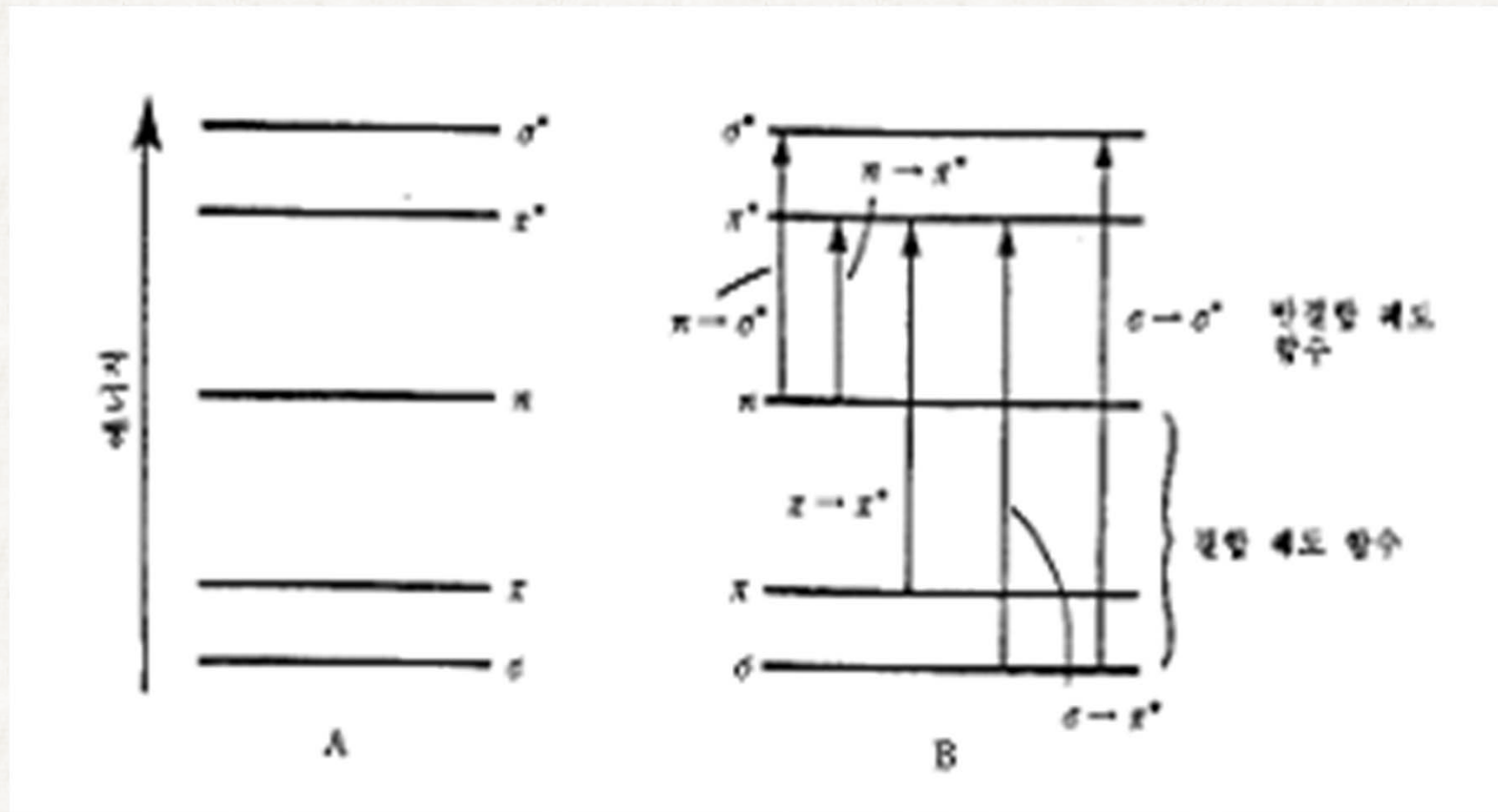
에너지 준위가 높음

- ◆ 비결합 전자 (nonbonding electron): n 전자

유기 화합물 중 O, N, S 및 할로겐 원자

< C=O : 작용기의 에너지 준위와 전자 전이 >

$$\sigma - \sigma^* > \sigma - \pi^* > n - \sigma > \pi - \pi^* > n - \pi^*$$



4-2. 유기화합물 전자 전이의 특성

1). $\sigma \longrightarrow \sigma^*$

흡수 영역: 진공 자외선, $<200\text{nm}$

가장 높은 에너지 흡수 진공상태에서만 관찰 가능, 포화 결합 화합물, 용매역할

예) 메탄: 125nm , 프로판: 135nm

2). $n \longrightarrow \sigma^*$

흡수영역: 원적외선, $180-250\text{nm}$

높은 에너지 흡수, X, O, S, N 등과 같이 비결합성 전자를 가지는 치환기가 있는 화합물

예) 아세톤: 190nm , 메틸 알코올: 183nm , 메틸아민: 213nm

3). $\pi \rightarrow \pi^*$

흡수 영역: 자외선, >약 180nm

중간 에너지 흡수, 다중 결합이 컨쥬게이션 된 폴리머를 포함한 화합물, 완전히 허용된 전이($\epsilon_{\max} > 10,000$)

예) 에틸렌: 165nm, 부타디엔: 217nm, 헥사 트리엔: 256nm

4). $n \rightarrow \pi^*$

흡수 영역: 근 자외선 또는 가시선, 280-800nm

가장 낮은 에너지 흡수, 불포화 발색단을 포함하는 화합물 금지된 전이 ($\epsilon_{\max} < 100$) 극성 용매에서 단파장 이동, OH, NH₂, SH기 등이 치환되면서 장파장 이동

예) 니트로 부탄: 665nm, 아세트 알데히드: 290nm

4-3. 전이금속, 금속 착화합물의 전자전이

1. 금속 이온의 전이 (전이 금속의 d-오비탈 내의 전이)

대부분 라포테 금지 전이, 흡수 강도가 낮다

전이 금속 착 화합물의 전자구조 규명

2. 리간드 내에서의 전이

(금속 착화합물과 리간드 분자 내에서의 전이)

리간드: 대부분 유기화합물, 발색단을 가짐

3. 전하이동 전이(금속이온과 리간드 간의 전하 이동)

완전히 허용된 전이, 몰 흡수율이 큼

미량인 경우도 검출

4-3. 발색단과 스펙트럼 변화

1. 발색단(chromophore): 분자가 색깔을 띠게 하는 작용기.

넓은 의미: 화합물이 빛을 흡수하여

$\sigma - \sigma^*$, $\sigma - \pi^*$, $n - \sigma$, $\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$ 등과

같은 전자전이를 일으킬 수 있는 모든 작용기

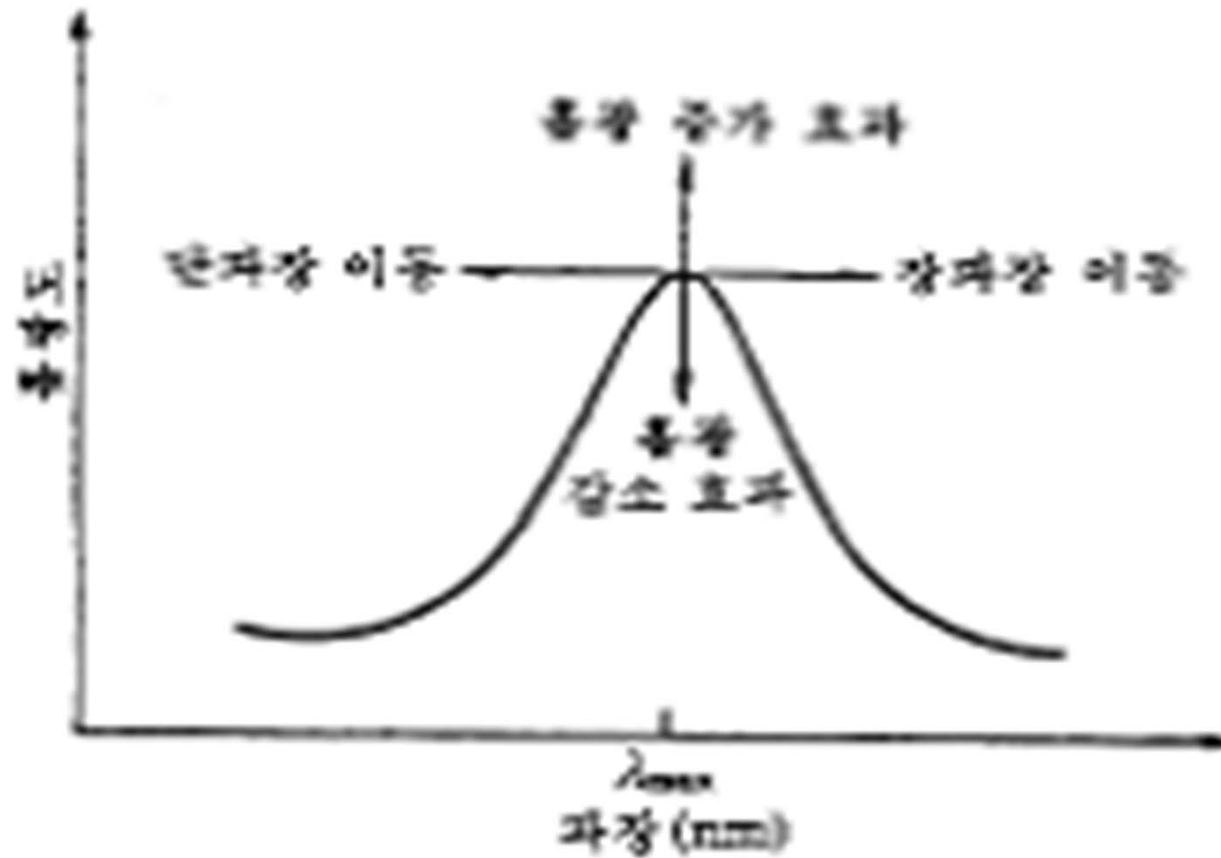
2. 조색단(auxochromophore)

발색단이 빛을 흡수하는데 도움을 주는 작용기.

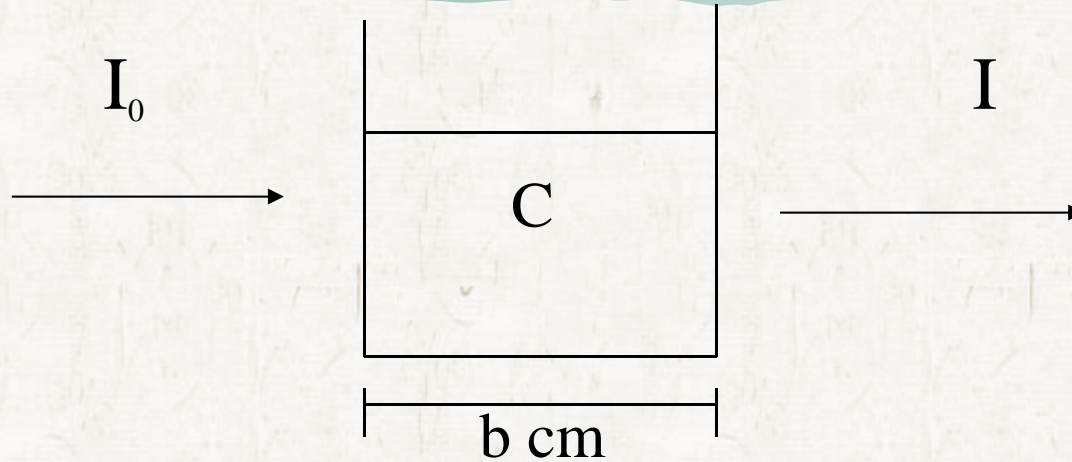
ex) -OR, -NH₂, -NR, -OH, -X

발색단과 결합, 흡수파장을 장파장으로 이동, 흡수세기증가

3. 스펙트럼의 변화



4. Beer-Lambert 의 법칙



1) 투광도(transmittance, T)

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-abc}$$

$$\log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I} = abc$$

2) 흡광도(absorbance, A): $\log 1/T$

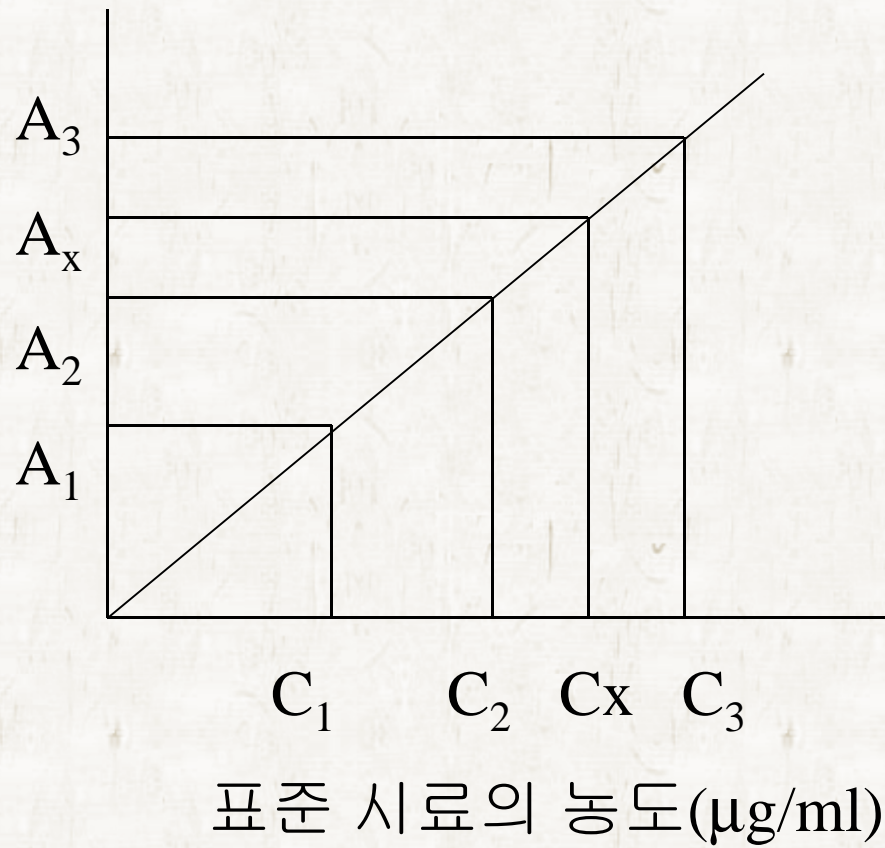
$$A = -\log T = abc$$

$$A = \epsilon bc \quad (\epsilon: \text{몰 흡광 계수})$$

- 시료 용액의 흡광도는 시료의 농도 및 용기의 두께에 비례하게 된다.
- 용기의 두께 b 를 일정하게 하면 흡광도는 시료의 농도에만 직선적으로 비례하게 된다.

$$A = kC$$

3) 검량 곡선과 미지 시료의 분석



시료	농도	흡광도
표준 시료	C_1	A_1
	C_2	A_2
	C_3	A_3
미지시료	C_x	A_x

4). Beer의 법칙의 적용한계

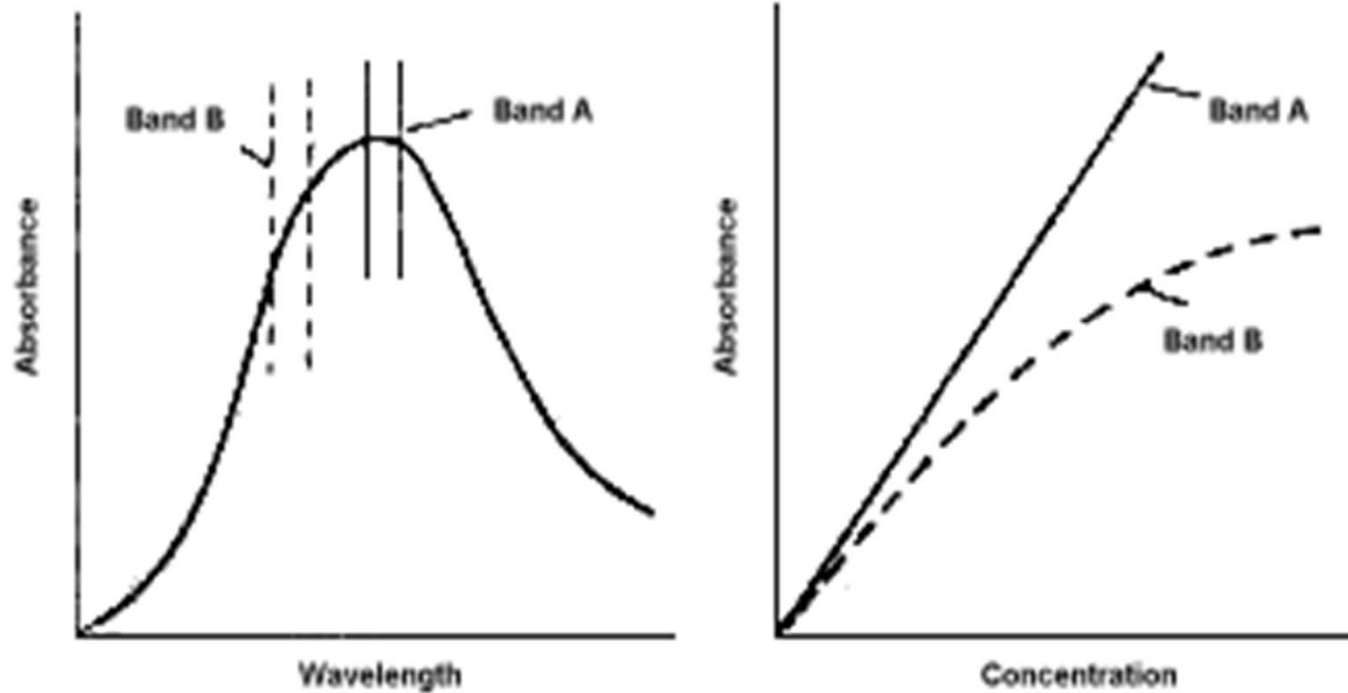
농도가 묽은 용액에서는 흡광도와 농도 사이에 직선 관계가 성립.

농도가 진해지면($0.01M$ 이상) 흡수 화학종 사이의 평균 거리가 짧아지므로 서로의 전자 분포상태에 영향을 주게 된다. 화학종 간의 상호 작용도 농도에 따라 달라져서 편차를 가져오게 된다.

Beer의 법칙을 따르지 않는 원인

1. 법칙의 근본적인 제한성
2. 법칙의 비이상적인 가정
3. 법칙을 이용하는데 야기되는 오차

복색광의 Lambert-Beer의 법칙에 대한 영향



1. Beer의 법칙의 근본적인 제한성

- 물질의 법칙을 유도할 때 물질의 흡수계수(ϵ)
물질의 참 흡수계수(ϵ_t)와 굴절률(n)의 함수

$$\epsilon = \epsilon_t \frac{n}{(n + 2)^2}$$

- 굴절률은 농도에 따라 변함
→ $A = \epsilon bc$ 에서 ϵ 는 상수가 아님
- n 값은 $10^{-2} \sim 10^{-7}$ M 정도에서 거의 일정
∴ 묽은 농도에서 Beer의 법칙이 잘 맞음

2. Beer 법칙의 비 이상적인 가정

★ 전자기 복사와 시료 분자와의 관계는 오직 흡수 파장
뿐이다. ↑ 공명발광, 형광, 산란

★ 전자기 복사선은 단색화 된 빛이다. ↑ 여러 개의 파장.

★ 시료의 물질(분자 또는 이온)은 서로 작용하지 않는다.

↑ 진한 용액에서는 상호 작용

★ 물질에 의한 빛의 흡수 과정은 전 부피의 어느 부분에서
도 동일하다 ↑ 원통형의 흡수용기

5. 분광분석법의 응용

5-1. 정량 분석

1) 정량 분석에 유용한 이유

1. 응용 범위가 광범위하다
2. 감도가 높다.
3. 정확도가 높다.
4. 선택성이 좋다.
5. 측정 방법이 비교적 간편하다.

2) 방법

1. 분석하고자 하는 물질의 흡수 스펙트럼을 측정하여 최대 흡수가 일어나는 파장(λ)과 몰 흡광 계수(ϵ)를 결정.
2. 검량 곡선을 작성

3) 유기 화합물의 분석

1. 적당한 용매에 시료를 녹인 다음 자외선 영역에서 λ_{\max} 를 분석 파장으로 하여 흡광도를 측정
2. 디아조화(diazotization) 짝지음 반응(coupling reaction)을 이용
3. 금속이온과 착 화합물을 형성시켜 발색시킴.

4) 금속, 비금속 및 음이온의 분석

금속이온 - 발색 시약을 가하여 색깔을 띠게 하고, 가시선의 λ_{\max} 를 분석 파장으로 선택

발색 시약 - 금속과 반응하여 유색의 착이온을 형성 시키는
킬레이트 시약

5-2. 광도법 적정

1) 직접 광도법 적정

반응물 또는 생성물의 농도 변화에 의하여 나타나는 흡광도의 변화로 종말점을 알아냄

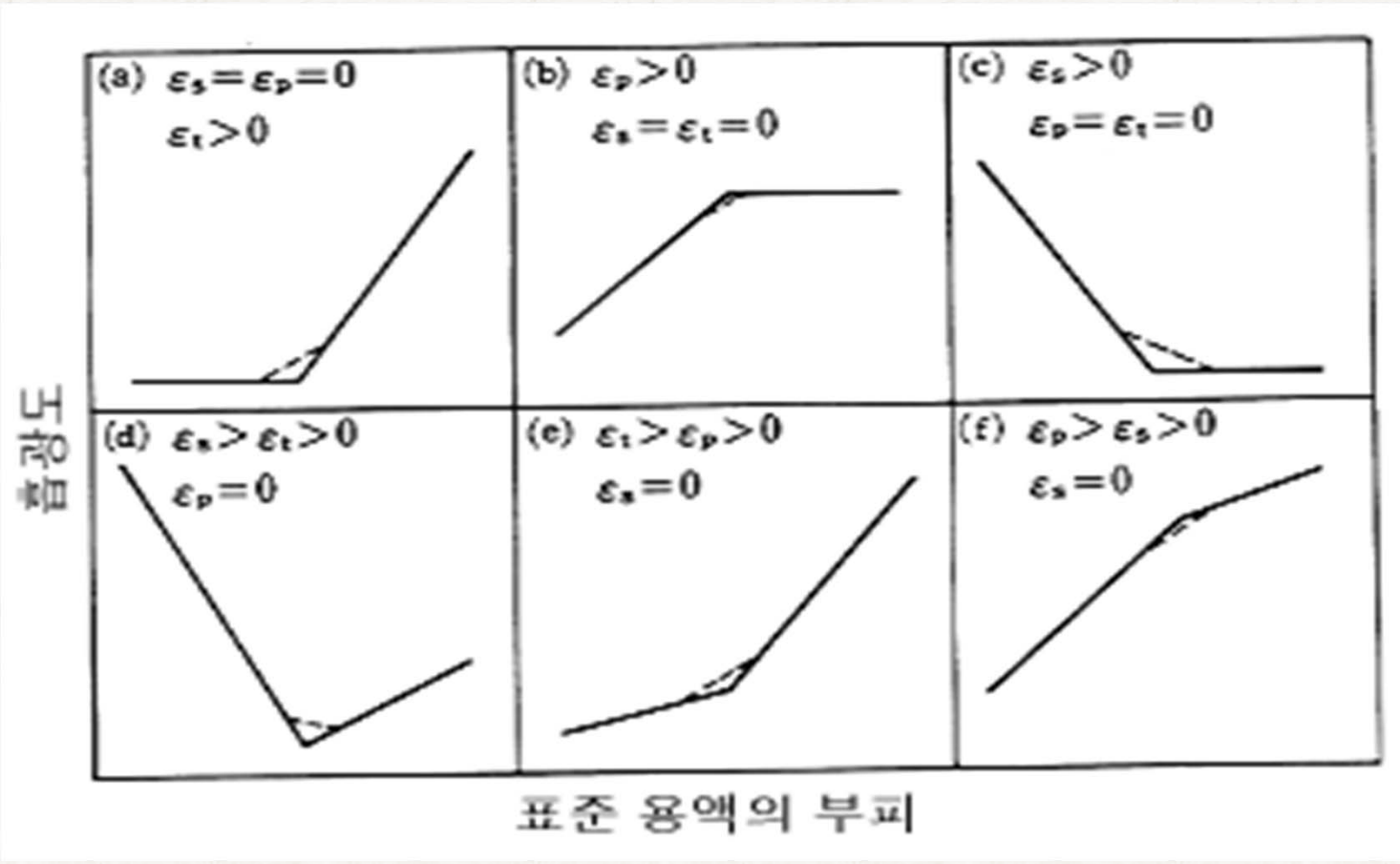
2) 간접 광도법 적정

첨가한 지시약의 흡광도가 적정 용액의 부피 함수로 나타남

3) 장 점

다른 방법으로 종말점을 얻는 것보다 훨씬 정확

< 광도 적정 곡선 >



5-3. 혼합물의 분석

시료에 2가지 이상의 성분이 혼합 - 흡광도는 가감성을 나타냄

성분 A, B

파장 λ_1 에서 측정 ----- $\epsilon_{x1}, \epsilon_{y1}$

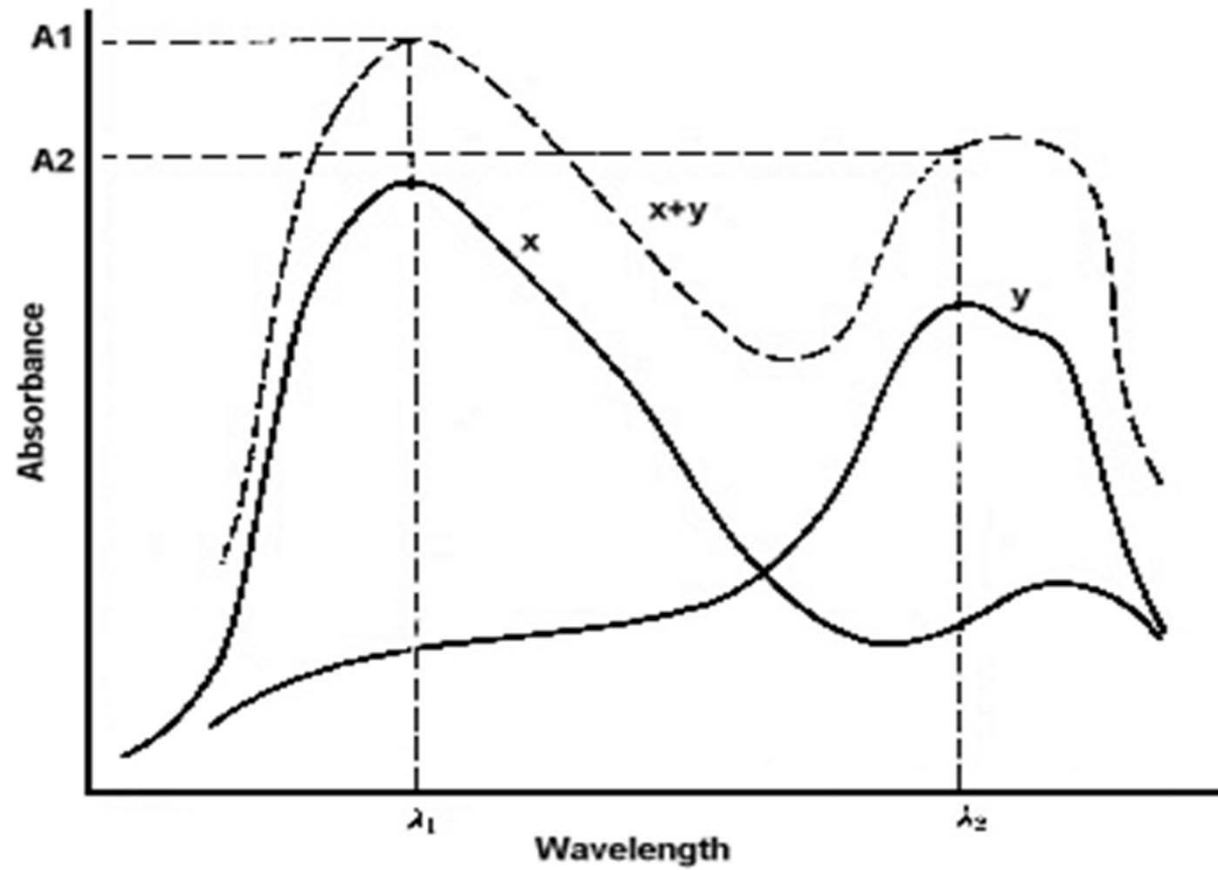
파장 λ_2 에서 측정 ----- $\epsilon_{x2} \epsilon_{y2}$

$$A_1 = A_{x1} + A_{y1} = \epsilon_{x1}bC_x + \epsilon_{y1}bC_y$$

$$A_2 = A_{x2} + A_{y2} = \epsilon_{x2}bC_x + \epsilon_{y2}bC_y$$

C_x, C_y

순수한 물질 X, Y 및 X와 Y에 대한 흡수 스펙트럼



5-4. 착 화합물에 있어서 금속-리간드의 몰비 결정



p/n을 결정하는 방법

1. 몰비법(mole ration method, Job법)

한가지 성분의 농도를 고정하고 나머지 성분의 농도비를 바꾸어서 착화합물의 최대 흡수 파장에서 흡광도를 측정

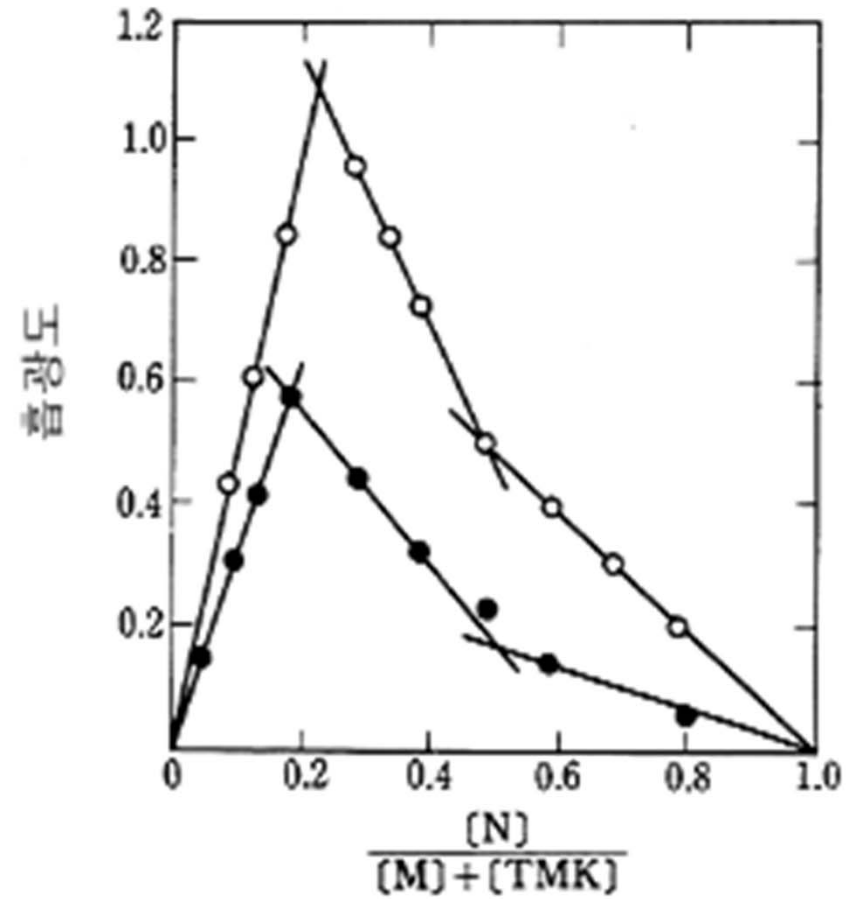
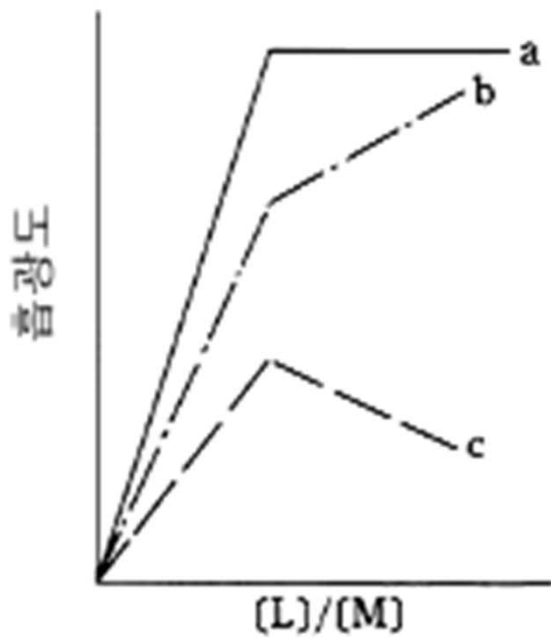
2. 연속 변화법

금속이온과 리간드의 전체 농도를 고정하고 이들의 몰분율을 변화시켜 가며 흡광도를 측정하는 방법

3. 단점: 착물을 포함하는 용액이 Lambert-Beer의 법칙을 벗어나는 경우 해리상수가 큰 방향으로 오차를 유발

착물이 공존하거나 부산물이 생성될 경우 신빙성이 없다.

< 몰 비법과 연속 변화법 >



5-5. 평형 상수 및 이온화 상수의 결정

착화합물의 농도와 흡광도와와의 관계로부터 평형상수 계산

용액의 pH에 따라 최대 흡수점 및 흡광도가 다르게 되므로 해리상수 결정

5-6. 정제 및 미량 분석

유기물을 정제할 때 미량의 불순물이 강한 흡수를 일으킬 경우 스펙트럼을 이용하여 불순물의 종류 및 양을 결정

불안정한 생화학 물질 → 흡수 스펙트럼 자료로 물질의 순도를 확인

5-7. 정성분석

- ◆ 표준물질이 있는 경우

- 시료 물질과 같은 조건에서 스펙트럼을 측정하여 비교.

- ◆ 표준 물질이 없는 경우

- 표준 스펙트럼 (Sadler Spectra , Electronic Spectral Data)

- ◆ 용매의 선택이 중요

- 종류에 따라 흡수 파장이 달라지므로