

化学実験 レポート



吸光分析法による酸塩基指示薬の pKa の決定

200Y 年度前期、木曜
学部・学科 00A00000 シュナツペル

担当: ●●先生

実験日: 200Y 年 M 月 DD 日 天候: 晴、室温 23°C

レポート提出: 200Y 年 M 月 DD 日

共同実験者: ●● ▲▲

メチルオレンジは中和滴定に使われる酸塩基指示薬である。メチルオレンジの酸型と塩基型の濃度比からその pKa を求めた。計測の基礎となるランベルト・ベールの法則を確認した後、pH を変えてメチルオレンジの吸収スペクトルを測定し pKa を計算した。その結果、酸型で計測した波長 507nm におけるモル吸光係数は 4.44×10^4 L/mol cm でランベルト・ベールの法則を満たしており、メチルオレンジの pKa は 3.4 であった。

初めに

溶液に含まれる溶質の性質や濃度を測定するために吸光分析法が使われる。溶液中の溶質は光を吸収したり散乱したりするので、溶液に入射した光と透過してくる光の強度比は溶質の濃度を示している。溶質によって吸収する光の波長や強度が異なるので、吸収スペクトルと呼ばれる透過してくる光強度の波長依存性からは、溶質の状態や溶質が解けている溶媒の状態を知ることができる。

吸収スペクトルを計測する装置が分光光度計である。試料に強度 I_0 の光を当て透過光の強度 I を計測する。光が通過する試料の長さ $d(\text{cm})$ 、試料の濃度 $c(\text{mol/L})$ を使うと

$$I = 10^{-\varepsilon(\lambda)cd} I_0$$

とかける。ここで $\varepsilon(\lambda)$ (L/mol cm) はモル吸光係数と呼ばれ溶質や溶媒、光の波長に依存した定数である。

$$T = \frac{I}{I_0}$$

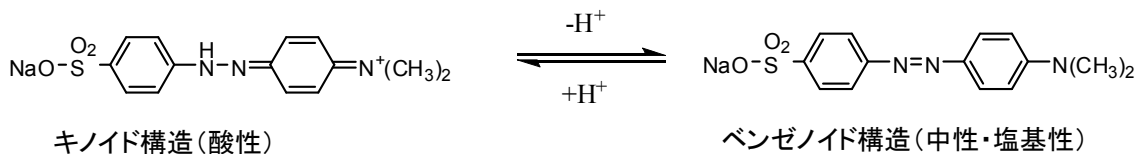
を透過率と呼び、その常用対数

$$\text{Abs}(\lambda) = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon(\lambda)cd \quad (\text{式 1})$$

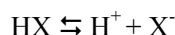
を吸光度という。吸光度は溶液の濃度に比例する。この関係をランベルト・ベールの法則という。特定の条件でのモル吸光係数がわかれば吸光度から溶液の濃度を求めることができる。

酸・塩基指示薬は溶液の水素イオン濃度に依存して色調を変え、酸・塩基滴定において中和点を目視するための試薬である。指示薬自体が弱酸(たとえばプロモフェノールブルー)または弱塩基(たとえばクリスタルバイオレット)あるいはその両方であり、プロトンの出入りによって分子構造が変わり色調の変化を示す。

本実験で計測したメチルオレンジは弱酸性指示薬で、酸性条件でキノイド構造を塩基性条件でベンゼノイド構造をとる。



メチルオレンジの酸型 HX と塩基型 X⁻ は平衡状態にある。



解離定数 K_a は

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}$$

となるので、両辺の対数をとると

$$pK_a = pH - \log_{10} \frac{[X^-]}{[HX]} \quad (\text{式 2})$$

となり、酸型と塩基型の濃度の比は水素イオン濃度の関数となる。

指示薬の濃度を c とすると、

$$c = [HX] + [X^-] \quad (\text{式 3})$$

であるが、このときの吸光度はそれぞれの状態の吸光度の和であり

$$A(\lambda) = \varepsilon_a(\lambda)[XH]d + \varepsilon_b(\lambda)[X^-]d \quad (\text{式 4})$$

となる。強酸性条件 ($pH \ll pK_a$) と強塩基条件 ($pH \gg pK_a$) でメチルオレンジはそれぞれ HX 、 X^- 状態にあり、それぞれ $c=[HX]$ 、 $c=[X^-]$ であるから、吸光度はそれぞれ

$$\begin{aligned} A_a(\lambda) &= \varepsilon_a(\lambda)cd \\ A_b(\lambda) &= \varepsilon_b(\lambda)cd \end{aligned} \quad (\text{式 5, 6})$$

と書ける。式 3~6 より酸型および塩基型の比率がそれぞれ

$$\begin{aligned} x_a &= \frac{[XH]}{c} = \frac{A(\lambda) - A_b(\lambda)}{A_a(\lambda) - A_b(\lambda)} \\ x_b &= \frac{[X^-]}{c} = \frac{A_a(\lambda) - A(\lambda)}{A_a(\lambda) - A_b(\lambda)} \end{aligned} \quad (\text{式 7, 8})$$

となる。pH の関数としてこれらをプロットする。 $x_a = x_b$ のとき $[XH] = [X^-]$ となり、このとき式 2 より

$pH = pK_a$ となる。

本実験では $pH=1.0$ の酸性条件で、メチルオレンジの濃度に依存した波長スペクトルを計測し、507nm における吸光度からランベルト・ベールの法則を確認した。さらに、 $pH=1.0$ の酸性条件から $pH=12$ の塩基性条件の範囲で pH に依存した波長スペクトルを計測し、波長 507nm における吸光度から各 pH における酸型と塩基型の比率を計算した。その値が等しくなる点より pK_a の値を求めた。

実験試料・器具と実験手順

1.83×10^{-5} mol/L メチルオレンジ、0.2 mol/L 塩酸、0.2 mol/L クエン酸水溶液、0.2 mol/L NaOH 水溶液のストックソリューションを使用した。溶液の調製にはホールピペット、メスピペットメスフラスコを使用した。吸収波長スペクトルの計測には波長分光計と石英セルを使用した。

ランベルト・ベールの法則を確認するために、0.1 mol/L HCl を含む 9.15×10^{-6} mol/L、 4.58×10^{-6} mol/L、 2.29×10^{-6} mol/L のメチルオレンジ溶液を調製し、波長 700nm-250nm で吸収スペクトルを測定した。

水素イオン濃度に依存しメチルオレンジの吸収スペクトルを計測するために、0.2 mol/L HCl、0.16 mol/L クエン酸 0.04 mol/L NaOH、0.14 mol/L クエン酸 0.06 mol/L NaOH、0.12 mol/L クエン酸 0.08 mol/L NaOH、0.10 mol/L クエン酸 0.10 mol/L NaOH、0.08 mol/L クエン酸 0.12 mol/L NaOH、0.06 mol/L クエン酸 0.14 mol/L NaOH、0.20 mol/L NaOH の溶液を調製し、それぞれの 5mL と 1.83×10^{-5} mol/L メチルオレンジ 5mL を混合した。このとき溶液の pH は順に 1.0、2.6、2.9、3.3、3.8、4.5、5.6、12 となった。波長 700nm-250nm の範囲で混合した溶液の吸収スペクトルを測定した。

実験結果

pH=1.0 の強酸性条件ではメチルオレンジ溶液は赤色透明であった。その濃度を変えて測定した波長スペクトルは図 1 の通り。最も吸光度が大きい吸収極大の波長は 507nm であった。メチルオレンジの濃度がそれぞれ 9.15×10^{-6} mol/L、 4.58×10^{-6} mol/L、 2.29×10^{-6} mol/L の時の 507nm における吸光度はそれぞれ 0.4093、0.1997、0.0975 であった。このとき吸光度計の試料室の温度は 23℃であった。

溶液の pH を変化させた時の 9.15×10^{-6} mol/L メチルオレンジの吸収スペクトルは図 2 の通り。pH=12 の強塩基性条件ではメチルオレンジ水溶液は黄色透明であった。波長 507 nm における吸光度は表 1 の通り。このとき吸光度計の試料室の温度は 25℃であった。

表 1. メチルオレンジの水素イオン濃度に依存した吸光度

pH	Abs(507nm)
1.0	0.3969
2.6	0.3534
2.9	0.3243
3.3	0.2751
3.8	0.2058
4.5	0.1404
5.6	0.1201
12	0.1178

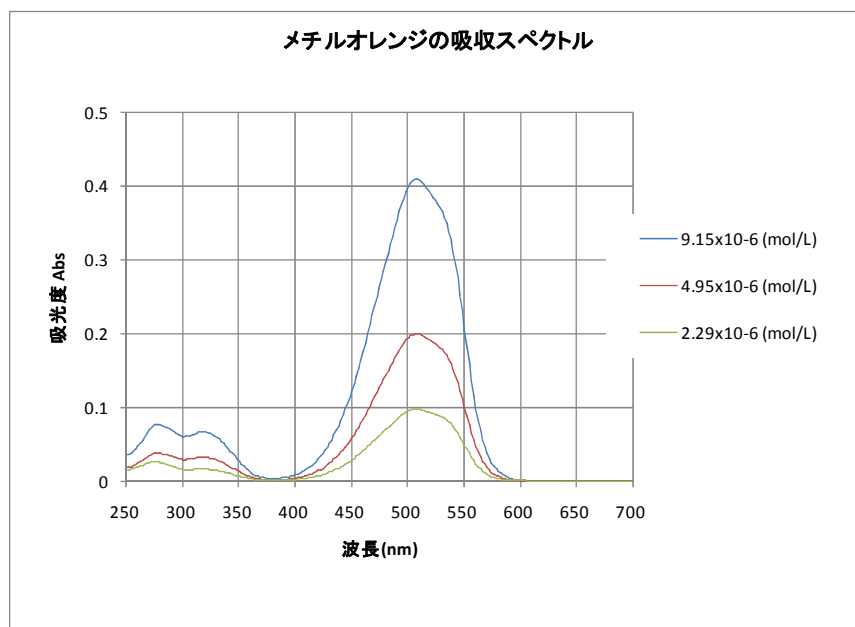


図 1. メチルオレンジの濃度に依存した吸収スペクトル。

pH=1.0 の強酸性条件におけるメチルオレンジの吸光スペクトル。メチルオレンジの濃度はスペクトルの値が大きい方から 9.15×10^{-6} mol/L、 4.58×10^{-6} mol/L、 2.29×10^{-6} mol/L。吸光光度計の試料室の温度は 23°C。

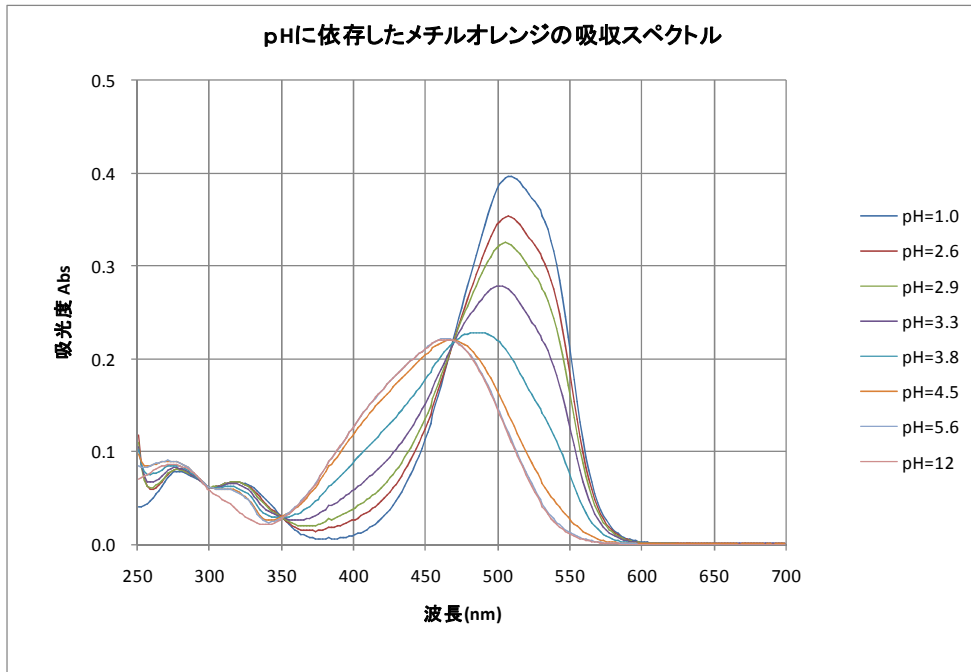


図 2. メチルオレンジの水素イオン濃度に依存した吸収スペクトル。

9.15×10^{-6} mol/L メチルオレンジの水素イオン濃度に依存した吸収スペクトル。pH の値は 507nm における吸光度が大きいプロットから順に 1.0、2.6、2.9、3.3、3.8、4.5、5.6、12。吸光度計の試料室の温度は 25℃。

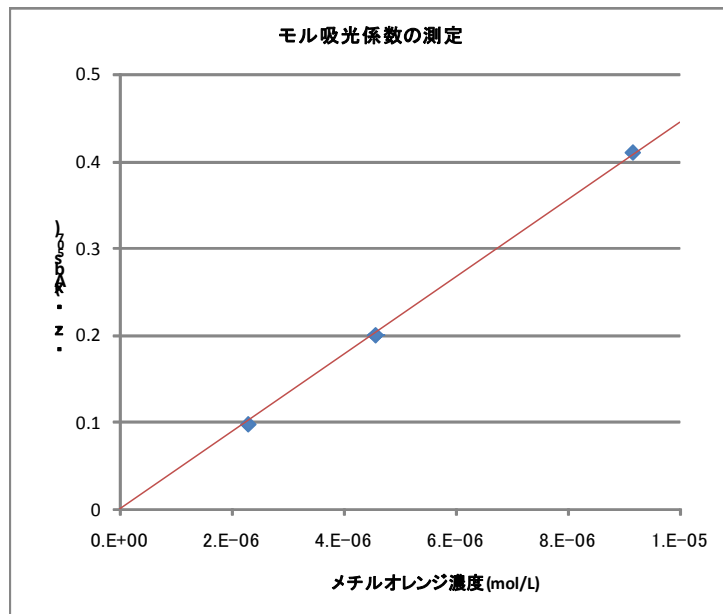


図 3. メチルオレンジの濃度と吸光度

0.1 mol/L HCl の溶液条件で波長 507nm におけるメチルオレンジの吸光度。

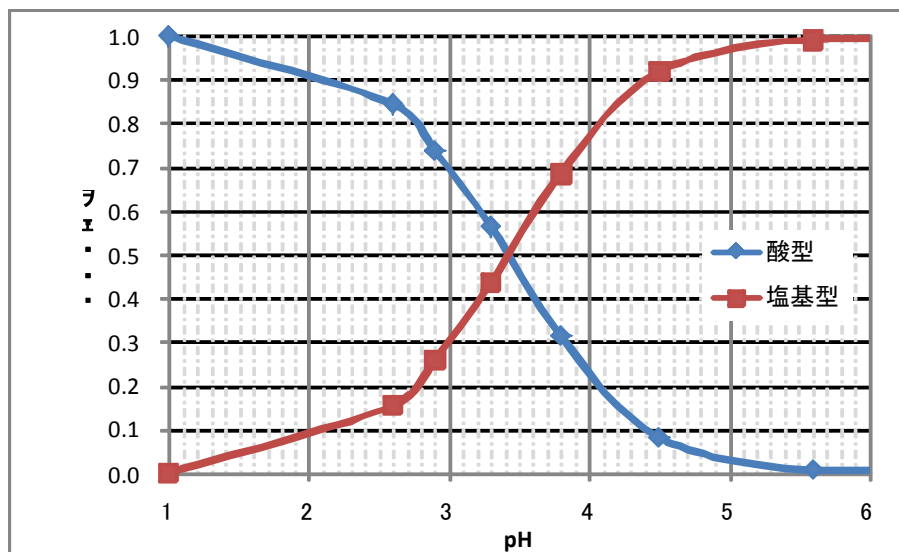


図 4. 水素イオン濃度に依存したメチルオレンジの酸型と塩基型
波長 507nm での吸光度より計算した酸型と塩基型の濃度比率。

考察と結論

メチルオレンジの濃度に依存した波長 507nm での吸光度は図 3 の通り。測定したデータ点は原点を通る直線で良く近似でき、メチルオレンジの濃度と吸光度がランベルト・ベールの法則(式 1)を満たすことを示していた。原点を通る近似曲線の傾きからモル吸光係数を求めると 4.44×10^4 L/mol cm であった。

水素イオン濃度に依存した吸収スペクトルでは波長 469nm、350nm、299nm に等吸収点があり、吸光度はそれぞれ 0.22、0.03、0.06 であった。表1の値から、pH=1.0 の時の波長 507nm における吸光度を $A_a(\lambda)$ 、pH=12 の時の吸光度を $A_b(\lambda)$ としそれぞれの pH における酸型と塩基型の比率を式 7 と式 8 を用いて計算した。その結果は図 4 のとおりで、 $x_a = x_b$ となる pH は 3.4 であったのでメチルオレンジの pKa は 3.4 であった。吸光度計の試料室の温度は 25°C であったが、計測にかかる時間は約 1 分と短時間であるのから、この pKa の値は試料が置かれていた室温 23°C での値と考えられる。この値は文献 1 による 25°C での値 3.48 と良く一致した。

引用文献

- (1) 化学便覧 基礎編 I,II(改訂 5 版)、日本化学会編、ページ II-342、丸善、2004