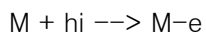


## 분광광도계의 원리

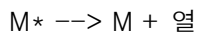
### 복사선의 흡수

자외선, 가시광선과 같은 복사선이 투명한 물질층을 통과하는 경우 특정 주파수의 복사선 세기가 선택적으로 감소되는 경우가 있는데, 이러한 현상을 '흡수' 라고 한다. 이때 복사선 에너지의 일부는 물질의 원자 또는 분자로 이동되고 그 결과 입자는 바닥 에너지 상태에서 높은 에너지 상태, 즉 들뜬 상태로 된다.



$M^*$  = 광자에너지  $h\nu$ 를 흡수하여 생성된 들뜬 상태의 원자 또는 분자의 입자

들뜬 상태의 수명은 대단히 짧으므로( $10^{-8}$ ~ $10^{-9}$ 초) 곧 몇 단계의 이완과정을 거쳐 에너지를 잃어버리는데 가장 일반적인 이완과정은 다음과 같이 들뜬 에너지가 열로 변화되는 경우이다.



$M^*$ 의 수명은 대단히 짧기 때문에 어떤 순간에도 그 농도는 무시할 정도이며 생성된 열에너지는 일반적으로 검출할 수 없을 정도로 작다. 이완과정에서  $M^*$ 가 분해되어 새로운 화학종을 생성하는 수도 있고 형광 또는 인광의 방출과정을 거치는 수도 있다.

### 전자전이의 종류

가시-자외선 영역의 전자전이는 분자의 최외각 전자 즉 원자가 전자가 관련되며 이러한 전자전이를 일으키는 전자 및 관련 궤도함수의 종류에 따라 다음 세 가지로 구분된다.

#### (1) $\sigma, \eta, \pi$ -전자전이

유기화합물의 원자내 전자는 결합에 참여하는 형태에 따라  $\sigma$ -전자,  $\eta$ -전자,  $\pi$ -전자로 구별되며, 이러한 전자전이는 전자가 결합성 궤도함수에서 반결합성 궤도함수로 이동하는 것을 의미한다. 이때 전자의 전이는 선택규칙에 의해 제한된 에너지 준위에서만 가능하게 된다. 허용된 전이는  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  전이,  $\eta \rightarrow \eta^*$  전이,  $\pi \rightarrow \pi^*$  전이가 있다.

#### (2) d, f-전자전이

전이 금속은 d-전자를 포함하는 주 전이원소와 f-전자를 포함하는 란타늄족원소 및 악티늄족 원소로 구분된다.

### (3)전하이동전이

전하이동전이는 한 분자내에 강한 전자 주개와 전자 받개의 성질을 띤 성분이 공존할 때 나타나며 몰 흡수율이 가장 크므로 분석에도 용이하고 정량시에도 정확한 결과를 얻을 수 있다.

### 발색단

광의로는 전자전이를 일으키는 원자단을 발색단이라고 할 수 있으나, 보통 불포화 결합을 포함하는 흡광 원자단을 '발색단' 이라 한다. 유기물의 경우에 작용기, 무기물의 경우에 2원자 이상으로 된 음이온을 말하며 대부분 자외선부에서 흡수가 일어난다.

### 조색단

자신은 자외선부의 빛을 흡수하지 않으면서 최대흡수파장을 장파장으로 이동시키고, 띠의 세기도 증가시키는 원자단을 '조색단' 이라 한다.

### 분광법칙

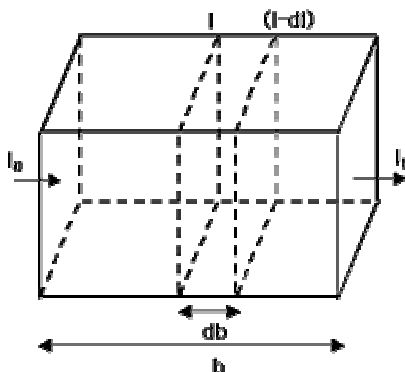
전자 전이에 의해 일어나는 빛의 흡수 에너지는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

$h$ :플랑크 상수,  $c$ :빛의 속도

물질이 흡수하는 빛 에너지는 진동수나 파장 단위로 측정될 수 있으나 실제적으로는 빛의 흡수에너지, 즉 흡수파장과 흡수강도를 나타내는 흡수띠의 세기로 나타낼 수 있다. 이러한 흡수띠의 세기는 빛의 흡광도 또는 투광도로 측정되는데 이 성질은 전자전이의 특성뿐 아니라 흡수물질의 농도와도 관계가 있다. 일정한 파장의 빛이 시료 분자에 흡수될 때 고려되는 정량적 기본 법칙은 두 가지로 생각할 수 있다.

#### (1)Lambert법칙



액체상태의 시료를 투명한 큐벨에 담아 빛을 투과시켜 변화된 빛에너지를 측정한다. Fig.1 과 같이 빛의 세기가  $I$ 인 빛이 두께가  $b$ 인 물질층을 통과할 때 빛의 흡수로 인한 빛의 감소는 다음과 같이 수식으로

나타낼 수 있다.

$$dI = -kI db$$

여기에서,  $k$ 는 비례 상수,  $-$ 부호는 세기의 감소를 의미한다.

이 식은 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$dI/I = -k db$$

즉, "흡수된 빛의 분율은 통과되는 물질층의 두께( $b$ )에 비례한다."는 뜻이다.

$b$ 가 0일 때 입사광의 세기를  $I_0$  이라고 하고 위 식을 적분하면 다음과 같다.

$$\log I_t/I_0 = -kb/2.303$$

## (2) Beer 법칙

Beer의 법칙은 물질의 농도와 흡수되는 빛과의 관계 법칙인데, "흡수된 빛의 분율은 물질의 농도에 비례한다."는 것이다. 같은 부피 내에서 시료 용질의 농도를 증가시키는 것은 물질의 두께를 증가시키는 것과 같은 효과가 있다. 따라서, 위 식의  $k$ 는 농도  $C$ 에 비례하게 되므로, 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$k/2.303 = aC \quad \text{여기에서 } a \text{는 새로운 비례 상수이다.}$$

위의 두 식으로부터 Lambert-Beer 법칙의 관계식을 얻을 수 있는데,

$$\log I_t/I_0 = abC$$

여기에서  $I_t/I_0$ 를 투광도(transmittance,  $T$ )라고 하면,

$$\log 1/T = abC$$

가 되는데, 보통 투광도는  $\%T$ 로 나타낸다.

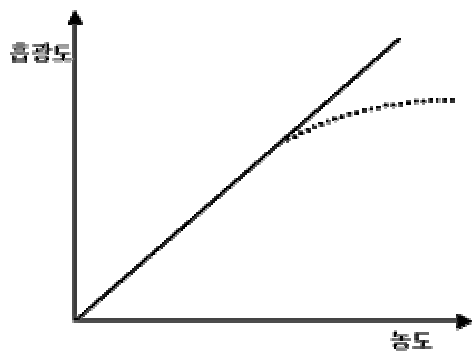
한편,  $\log 1/T$ 을 흡광도 (absorbance,  $A$ )라 한다.

따라서, 정량 분석에서 실제 응용하는 Lambert-Beer의 법칙 관계식은 다음과 같다.

$$A = abC \text{ 또는 } A = \xi bC$$

여기에서,  $b$ 는 실제 흡수 용기(cell)의 두께이며 단위는  $\text{cm}$ 이다.  $a$ 는 농도가  $\text{g/L}$ 일 때의 상수로 흡수 계수라 하며,  $\xi$ 는 농도가  $\text{mole/L}$ 일 때의 상수로서 몰흡수 계수라 한다.

### (3)검량선(Standard Curve, Calibration curve)



Lambert-Beer의 법칙의 관계식은 어디까지나 이상적인 모델로부터 유도한 식이므로, 실제 시료에 대하여 이 법칙이 어느 정도 잘 맞는가를 검정해야 한다. 따라서 시료의 분석 파장을 결정한 후 그 파장을 고정시키고, 일정한 두께의 흡수 용기를 사용하여 알고 있는 몇 가지 농도에 대해 흡광도를 측정하여 아래 그림과 같은 곡선을 얻어 Lambert-Beer의 법칙에 얼마나 잘 맞는가를 검정한다.

이 곡선을 검량선이라 한다.

실제 정량분석에서는 이 곡선을 작성하여 시료의 농도를 결정한다.