

연습 문제 해답 예

2장 흡광 광도 분석과 형광 광도 분석

문제 1

우선 측정액 중 루테늄의 몰 농도를 구한다. 람베르토-비어의 법칙 ($A=εcl$) 에서 $c=A/εl=0.250/(1.83 \times 10^4 \times 2)=6.83 \times 10^{-6}$ (mol/L) 측정액 25mL 중 루테늄의 물질량은 6.83×10^{-6} mol/L \times 25/1000 = 1.71×10^{-7} (mol) 루테늄의 질량 (mg)은 $1.71 \times 10^{-7} \times 101.07 = 1.73 \times 10^{-5}$ (g) = 1.73×10^{-2} (mg) 전체 질량이 20.2 mg이므로 광석 중 루테늄 함량은 $(1.73 \times 10^{-2} / 20.2) \times 100 = 0.0856$ (%)

문제 2

투과율 (100%) 또는 반사율 (100R%, $R=1-T$)로 표시되는 경우 판독 오차는 수치에 따라 변함없이 일정하다고 생각된다. 이 값들을 흡광도(A)로 환산할 때 로그 계산(식을 간단히 하기 위해 여기서는 자연 로그를 이용한다.) 을 행하기 위해 판독 오차에서 발생한 흡광도의 오차(즉, 흡광도에서 구함) 가능한 시료 농도의 오차)는 일정하지 않게 되며 T의 연관성이 된다. 판독 오차에서 발생한 농도 오차를 Δc 라고 하고, 농도의 상대 오차를 $\Delta c/c$ 라고 하면

$$\ln T = klc \quad k\Delta C = -\Delta T/T$$

$$\text{이로부터 } \Delta c/c = -\Delta T/(T \cdot klc) = \Delta T/(T \cdot \ln T) \quad (\Delta c/c) / \Delta T = -1/(T \cdot klc) = F$$

여기서의 F는 오차함수라고 불리며, T와 F의 관계를 그래프로 쓰면 중앙부에 극소를 갖는 곡선을 얻을 수 있다(Twyman-Lothian 곡선). 그 극소점에서 읽기 오차를 최소로 하다 T의 값(그것을 환산한 A의 값)을 구할 수 있다.

오차함수 F를 T로 미분하면

$$d(T \ln T) / dT = \ln T + T/T = \ln T + 1 = 0$$

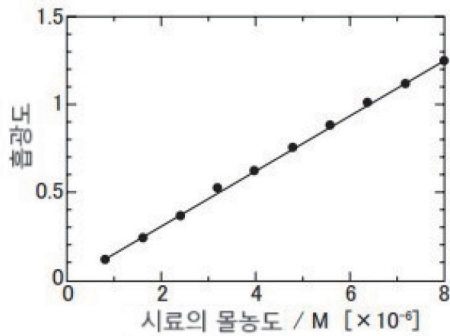
$$\ln T = -1 \quad \therefore T = 0.368 \text{ (투과율 36.8\%)}$$

$$A = -\log T = 0.434$$

즉, 투과율: 36.8%, 흡광도 0.434 부근이 읽기 오차가 A나 c의 오차에 미치는 영향이 가장 작다.

문제 3

이러한 데이터보다 검량선(흡광도 A와 몰농도 c와의 관계) 그림을 작성하여 최소 자승법에서 얻은 직선의 기울기로부터 몰흡광계수를 구한다.



이 결과 얻어진 직선은 $A=157000c-0.0042$ 이며, 기울기(ϵ)는 157000이다. 측정에 1cm (1)셀을 사용했다면, 몰흡광계수 ϵ 은 157000이다.

문제 4

먼저 색소 X와 색소 Y의 450nm 및 620nm의 몰흡광계수를 구한다.

색소 X 450nm $\epsilon=A/d=0.20/1.0 \times 10^{-3} \times 1=200$
 620nm $\epsilon=0.05/1.0 \times 10^{-3} \times 1=50$

색소Y 450nm $\epsilon=0.00/1.0 \times 10^{-4} \times 1=0$
 620nm $\epsilon=0.42/1.0 \times 10^{-4} \times 1=4200$

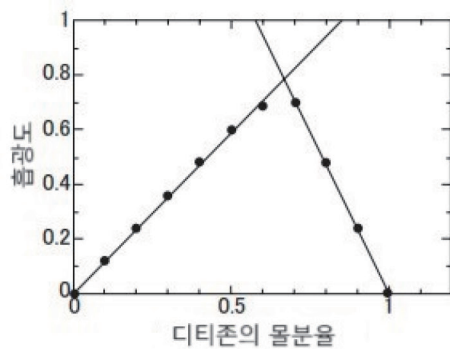
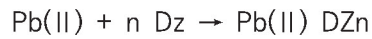
이것으로부터 혼합용액의 흡광도 데이터로부터 연립방정식을 작성한다.

혼합용액 450nm $0.38=(200c_x+ 0c_y) \times 1$
 620nm $0.71=(50c_x+4200c_y) \times 1$

이것을 풀면, $c_x = 1.9 \times 10^{-3}M$, $c_y=1.5 \times 10^{-4}M$

문제 5

<p>다양한 조성물의 납 및 배위자의 디티존 혼합용액의 흡광도 데이터에서 연속변화법 그래프를 작성한다. x축에 디티존의 몰분율을, y축에 흡광도를 선택하여 데이터를 플롯 디티존의 몰 분율이 1.0~0.7 범위와 0.0~0.6 범위에서 직선을 긋고 교점에서의 디티존 몰분율 값을 구한다. 그래프로부터 그 값이 0.67(x)인 것을 알고, 이것을 $n=x/(1-x)$의 식에 대입하여 $n=2$를 얻는다. 납과 디티존의 결합비는 1:2이다.</p>	디티존의 몰분율	흡광도
	1.0	0.00
	0.9	0.24
	0.8	0.48
	0.7	0.70
	0.6	0.69
	0.5	0.60
	0.4	0.48
	0.3	0.36
	0.2	0.24
	0.1	0.12
0.0	0.00	



납(II)과 디티존에 있어서 연속변화법

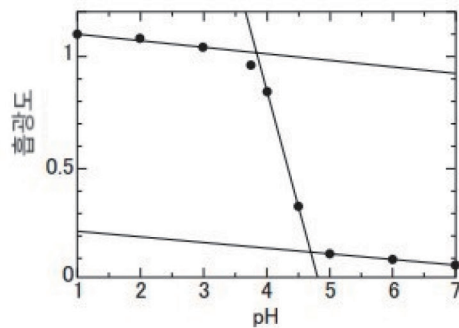
문제 6

x축에 pH를, y축에 흡광도를 설정하여 데이터를 플롯하고, 산염기 지시약의 흡광도 pH변화에 대하여 그림을 작성한다.

$$pK_a = A_{1/2} = (A_{\max} + A_{\min}) / 2$$

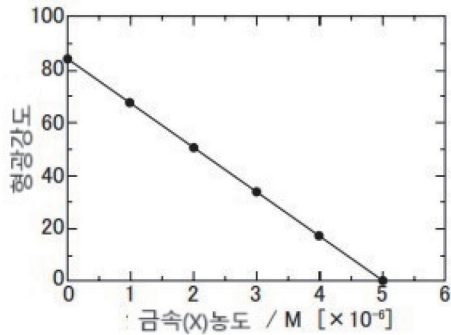
의 관계식에서, $A_{1/2}$ 이 되는 pH가 이 지시약의 pK_a 로 되는 것으로부터

$$pK_a = 4.26 \quad K_a = 5.50 \times 10^{-5}$$



문제7

x축에 금속(X) 농도를 y축에 형광 강도를 선택하여 데이터를 플롯하고, 형광 강도의 변화에 대한 그림을 작성한다. 금속(X) 농도가 증가함에 따라 형광 강도는 직선적으로 감소하고 있다. 금속(X)과 배위자(L)가 같은 농도일 때 형광 강도는 거의 0이 되고 있다. 이것으로부터, 금속(X)과 배위자(L)하에서 생성하는 착체의 조성은 XL(금속과 배위자가 1:1)이라고 한다. 최소 자승법으로 얻은 직선에 형광 강도가 26.8일 때 금속(X) 농도를 구하면 3.4×10^{-6} M이라는 값을 얻을 수 있다.



3장 적외선 흡수 · 라만 스펙트럼 분석법

문제 1

기저상태 $\nu=0$ 과 제1 진동 여기상태 $\nu=1$ 인 상태에 있는 분자 개수의 비는 양 준위간의 에너지 차이 ΔE (J), Boltzman 상수 k ($=1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$), 절대온도 T (K)라고 하면, Maxwell-Boltzman 분포칙에 의해

$N(\nu=1)/N(\nu=0) = \exp(-\Delta E/kT)$ 로 나타낸다. 에너지 차이 ΔE 는 Planck 상수 h (Js), 빛의 속도 c (ms^{-1}), 파수 ν (ms^{-1})를 이용하여 $\Delta E = hc\nu$ 로 표시되므로

$$\Delta E/kT = (6.626 \times 10^{-23} \times 3.00 \times 10^8 \times 1000 \times 102) / (1.381 \times 10^{-23} \times 298) = 4.39$$

따라서

$$N(\nu=1)/N(\nu=0) = \exp(-4.39) = 0.0124$$

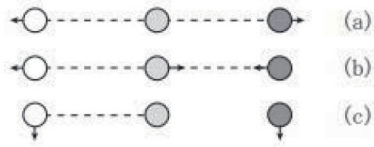
즉, 제1 진동 들뜸 상태에 있는 분자는 전체의 1.24%이며 적외선 흡수 스펙트럼을 $\nu=0$ 에서 1로의 전이에 근거한 것으로서 취급해도 충분하다.

문제 2

- (1) C=O 신축 1688 cm^{-1} (2) C-H 신축 2880 cm^{-1}
- (3) NH_2 대칭신축 3190 cm^{-1} (4) NH_2 대칭신축 3300 cm^{-1}
- (5) NCO 변각 600 cm^{-1} (6) NH_2 변각 1605 cm^{-1}
- (7) NH_2 진동 1092 cm^{-1}

문제 3

직선 분자 AB_2 에서는 $3 \times 3 - 5 = 4$ 개의 기준 진동이 있으며, 다음에 나타내는 (a), (b), (c)의 모드이다. (c)의 모드는 2가지 자유도를 가지며, 따라서 이중축중한 진동이다.



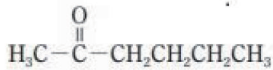
직쇄분자 AB₂의 기준진동

분자가 대칭심을 가지고 있는 B-A-B의 구조라면 전대칭진동 (a)는 적외선 불활성이 되며, (b)와 (c)의 진동이 적외선 스펙트럼에서 관측된다. 반대로 라만 스펙트럼에서는 (b)와(c)가 불활성이고, (a)가 활성이 되어 관측된다. A-B-B의 구조라면 분자에 대칭심이 없고 적외, 라만 스펙트럼 모두 (a), (b), (c)의 모드가 활성화되어 교호금지율은 볼 수 없다.

문제 4

화합물 ①~⑤의 구조식은 다음과 같다.

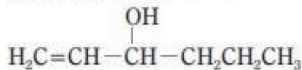
① 2-헥산온



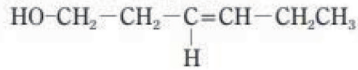
② 헥산올



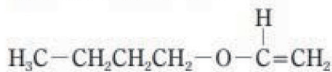
③ 1-헥센-3-올



④ 시스-3-헥센-1-올



⑤ n-부틸비닐에테르



(1) 구조 결정을 하는 경우 대응하는 흡수 스펙트럼에 화합물에 특징적인 관능기 흡수가 나타나는지 여부 가를 조사한다. 일반적으로 관능기 흡수는 1500 cm⁻¹ 이상의 고주파수 영역에 나타나며, 그 이하의 저파수 영역은 분자의 부분 구조에 특유한 흡수가 나타난다.

(2) 스펙트럼 (A)와 (E)에는 1700 cm⁻¹ 부근에 케톤(-C=O)이나 알데히드(-CHO)에 근거한 강한 흡수가 보인다. 또한 E에는 2700cm⁻¹ 부근에 흡수가 있기 때문에 (E)는 알데히드(헥산알) 라고 결정할 수 있다. 따라서 (A)는 케톤(2-헥산온)이 된다.

(3) 스펙트럼 B와 D에는 모두 3300~3400 cm⁻¹에 알코올 수산기(-OH)에 의한 강한 흡수가 1640~1680 cm⁻¹에서 알켄에 의한 흡수를 볼 수 있다. 게다가 (D)에는 3050 cm⁻¹ 부근에 약간 강한 흡수가, 또 2900 cm⁻¹ 부근에 강한 흡수가 나타나고 있는 것으로부터, (D)는 H₂C=C<기를 포함하는 것을 알 수 있다. 따라서, (D)는 1-헥센-3-올, (B)는 시스-3-헥센-1-올이다.

(4) 스펙트럼 C는 1640~1680 cm⁻¹에 알켄에 의한 흡수가, 또 3050 cm⁻¹ 부근, 2900 cm⁻¹ 부근 및 1200 cm⁻¹ 부근의 흡수로부터, n-부틸비닐에테르로 결정할 수 있다.

5장 X선 분석법

문제 1

$K_2[Zn(CN)_4]$ 분자량 = 247.65

$$\frac{\text{분자량}}{\text{아보가드로수}} \times \text{분자식 수} = \text{단위포 부피} \times \text{밀도}$$
$$247.65 \times x = (1253 \times 10^{-10})^3 \times 1.67 \times 6.02 \times 10^{23}$$
$$x = 7.99$$
$$\approx 8$$

문제 2

1. 열
2. 연속
3. 고유
4. 레일리
5. X선 회절
6. ASTM

강철의 대음극을 가진 관구에서 대사되는 X선 에너지 레벨은 코발트를 자극하는 데 필요한 에너지 레벨에 가깝기 때문에 이 X선은 코발트에 흡수되고 산란 현상을 일으키는 X선량이 현저하게 감소하기 때문이다.

문제 3

구리의 대음극에서 나오는 특성선 $CuK\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ 를 코발트의 결정성 착체에 조사한 경우 Cu 원자에 가까운 Co 원자의 흡수계수(μ/ρ)는 ~330이기 때문에 X선이 흡수된다. 코발트 Co와 같은 중원자가 포함되어 있는 결정에 대해서는 $MoK\alpha = 0.7107 \text{ \AA}$ 이 사용된다.

문제 4

텍스트 112항으로부터

$$I = I_0 \exp(-\mu x), \quad \mu x = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \ln 10,$$

$$x = \frac{2.30}{2.3} = 1.0 \text{ cm} = 10 \text{ mm}$$

문제 5

단결정 회절 패턴 텍스트 100항 그림 5.21(a) 입사 X선에 대해 결정의 방위가 정해져 있기 때문에 분말 결정 회절 패턴 텍스트 100항 그림 5.21(b) 분말 시료는 미세 결정의 모임이며, 입사 X선에 대해 결정의 방위가 랜덤하기 때문에 비정질 시료의 회절 패턴 텍스트 101항 그림 5.24 액체나 비정질 시료 중에서는 결정 중과 달리 원자나 분자는 3차원 형태로 규칙적인 배열은 취하지 않는다. 그러나, 각 원자로부터 단범위(~10 Å)에서는 특정 질서 구조를 취하기 위해 헬로 패턴으로서 나타난다.

문제 6

전자볼트(eV)는 전자 1개를 1볼트(V)의 전 위치로 가속했을 때의 에너지이며, 그 값은 약 $1.60217653 \times 10^{-19} \text{ J}$ 이다.

전자의 질량을 $m(\text{kg})$, 속도를 $v(\text{m/s})$ 라고 하면, 운동에너지 $E(\text{J})$ 는

$$E = \frac{1}{2} m v^2 = eV$$

50kV 전압의 운동 에너지는 $E = 50000 \times 1.60217653 \times 10^{-19} = 8.011 \times 10^{-15} \text{ J}$

$m = 9.10938356 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 으로부터

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1.602 \times 10^{-19} \times 50000}{9.10938356 \times 10^{-31}}} = 1.326 \times 10^8 \text{ m/s}$$

연속 X선 단파장단 $\lambda_{\min}(\text{\AA})$ 는 텍스트 90항으로부터

$$\lambda_{\min} = \frac{12400}{V} = \frac{12400}{50000} = 0.248 \text{ \AA}$$

1X선 양자당 최대 에너지 E_{\max} 는

$$E_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}} = \frac{6.62607 \times 10^{-34} \times 2.99792458 \times 10^8}{0.248 \times 10^{-10}} = 80.1 \times 10^{-16} \text{ J}$$

문제7

금속 실리콘 Si이다. 브래그식부터 또는 2θ -d표에서 d값을 구하고, 삼각선표에서 ASTM 카드를 뽑는다.

문제 8

브래그식으로부터 $n=1$ 로서 $\lambda = 2 \times 201 \times \sin(69.34/2)$ 로부터 $\lambda = 228.7(\text{pm})$. 날카로운 피크가 있기 때문에 경중금속에서는 $K\alpha$ 선, 중금속에서는 $L\alpha$ 선으로 추측할 수 있으므로 Cr일 것으로 추정할 수 있다.

7장 질량분석

문제 1

이것에 대해서는 교과서 p. 148~151의 「7.1 분석법」을 참조해 주세요. 기본적으로는 시료 도입부 → 이온화부 → 질량 분리부 → 검출기라고 하는 것입니다.

문제 2

이것에 대해서는 교과서 p. 151~154의 「7.2 질량 스펙트럼」을 참조해 주세요.

문제 3

이것에 대해서는 교과서 p. 155~161의 「7.4 측정법」을 참조해 주세요.

문제 4

스펙트럼 A: 3-펜탄온

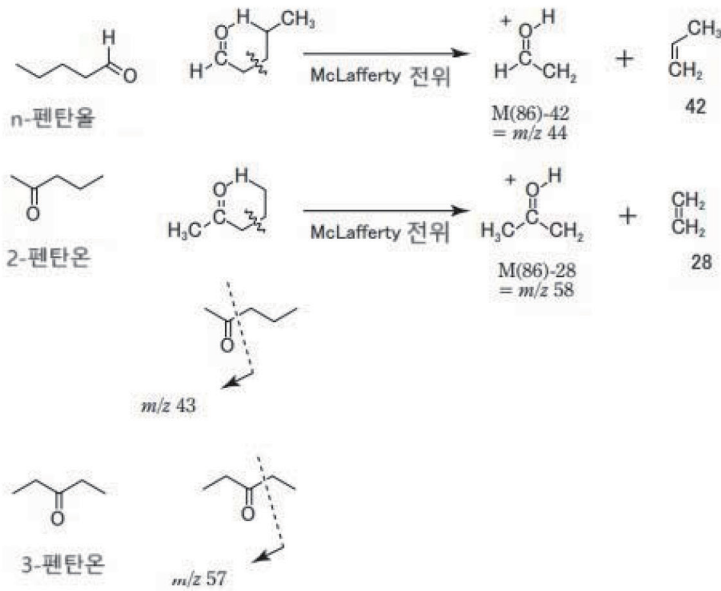
스펙트럼 B: n-펜탄알

스펙트럼 C: 2-펜탄온

이들 3화합물의 분자량은 모두 86이다

n-펜탄알 및 2-펜탄온은 카르보닐기의 γ 위치에 수소가 있으므로 McLafferty 전위가 일어난다. 3-펜탄온에 대해서는 카르보닐기의 γ 위치에 수소가 없으므로 McLafferty 전위가 일어나지 않는다.

그 밖에 플레그먼트 이온에 대해서는 다음 그림과 같이 생각할 수 있으므로 결국, n-펜탄알의 스펙트럼은 m/z 44의 피크가 있는 스펙트럼 B, 2-펜탄온의 스펙트럼은 m/z 43과 58의 피크가 있는 스펙트럼 C, 3-펜탄온의 스펙트럼은 m/z 57의 피크가 있는 스펙트럼 A이다.



8장 크로마토그래피

문제 1

$$u_{\text{opt}} = \sqrt{B/C} \text{ 로부터 } u_{\text{opt}} = 2.74 \text{ cm} \cdot \text{S}^{-1}$$

$$\text{이 } u_{\text{opt}} \text{ 를 } H \text{ 에 대입하여 } H_{\text{min}} = 0.18 \text{ cm}$$

문제 2

(1) $t_R' = t_R - t_0$ 로부터

A의 조정 머무름시간 $t_{R'A}' = 2.35 - 0.5 = 1.85 \text{ min}$

B의 조정 머무름시간 $t_{R'B}' = 5.86 - 0.5 = 5.36 \text{ min}$

(2) $t_R' = t_0 k$ 로부터

A의 머무름 계수 $k_A = 1.85/0.5 = 3.7$

B의 머무름 계수 $k_B = 5.36/0.5 = 10.7$

(3) B의 A에 대한 상대 머무름값

$\alpha = t_{R'B}'/t_{R'A}'$ 로부터 $\alpha = 5.36/1.85 = 2.90$

문제 3

$k_2 = (9.46 - 1.35)/1.35$, $k_1 = (8.80 - 1.35)/1.35$

$\alpha = k_2/k_1 = 1.09$ 를 대입해 $N = 7185$ 단 이상

필요한 컬럼의 길이 $L = 1.5 \times 7185 \text{ mm} = 10777.5 \text{ mm}$

로부터 10.8 m

문제 4

169 항의 I 식에

$t_{R'X}' = 8.94$, $t_{R'Z}' = 7.61$, $t_{R'Z+1}' = 10.83$, $Z = 7$ 을 대입해

$I = 746$

문제 5

내부표준법에 의한 클로로벤젠의 정량으로 클로로벤젠과 브로모벤젠 농도비에 대해 피크 면적비를 플롯하여 검량선을 작성하지만 동체적의 클로로벤젠의 농도에 대하여(클로로벤젠/브로모벤젠) 면적비를 플롯하면 좋다. 시료용액 양자의 비는 1.60이므로 클로로벤젠 농도는 5.4ppm이 된다.

문제 6

GC에서의 유도체화의 주된 목적은 화학반응에 의해

1) 열적으로 불안정하거나 난휘발성 혹은 비휘발성 때문에 직접 그대로 GC 분석할 수 없는 화합물을 열적으로 안정, 휘발성 화합물로 변환한다.

2) 고감도 검출기(ECD가 많다)에서 검출 가능한 라벨기를 도입한다.

LC에서의 유도체화의 주된 목적은 상기 2)와 같이 형광 라벨기를 도입하여 형광 검출기에서 감도 검출이 가능한 화합물로 변환하는 것이 범용되어 있다.

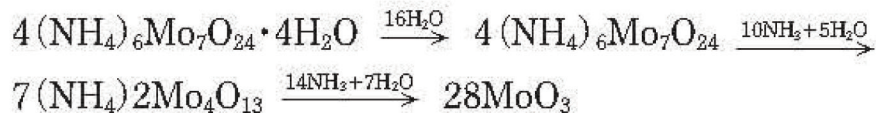
10장 열분석

문제 1

그림의 DTA 곡선에서 이들 분해 과정은 모두 흡열 반응임을 알 수 있다. 또한, TG 곡선에서는 70°C 부근과 90°C 부근에서는 14% 이상씩이므로 70°C 부근과 90°C 부근의 분해에서는 2분자의 H₂O가 탈리되고 있는 것, 한편 250°C 부근의 분해에서는 중량이 7%감함으로부터 H₂O의 탈리는 1분자임을 알 수 있다.

문제 2

두 열분해 과정 모두 흡열 반응이다. 100°C 부근에서 시작하는 열분해에서는 중량감소가 94.2%, 200°C 부근에서 시작하는 것을 더하면 중량감소가 88.99%로, 300°C 부근의 열분해를 더하면 중량감소가 81.6%에 달했다. 이러한 중량감으로 계산하면 다음 분해 과정이 관찰된다.



11장 표면 분석

문제 1

$$ds = 0.65Cs^{1/4}\lambda^{3/4} \text{ 로 부터}$$

$$\lambda = 0.00251 \text{ nm}$$

$$Cs = 1.0 \times 10^6 \text{ nm} \text{ 를 대입하여}$$

$$ds = 0.230 \text{ nm}$$

문제 2

$$\Delta f = 1.2(Cs\lambda)^{1/2} \text{ 로 부터}$$

$$60.1 \text{ nm}$$

문제 3

$$u = k_1 \times l_2 - l_1 \times k_2,$$

$$v = l_1 \times h_2 - h_1 \times l_2,$$

$$w = h_1 \times k_2 - k_1 \times h_2$$

$$h_1 \ k_1 \ l_1 \ 1 \ 1 \ 0$$

$h_2 \ k_2 \ l_2 \ 1 \ 1 \ 1$ 을 대입해 $[uvw]$ 을 구한다.

$[1 \ \bar{1} \ 0]$ 방위로부터 관찰하면 좋다.

문제 4

$E \cong -13.6 \times Z^2/n^2$ (eV) 의 식으로부터 $Z = 27, n = 1$ 을 대입하여, 약 10KV가 된다.

문제 5

s전자에 의한 스펙트럼 피크 이외에서는 스핀 궤도 상호작용에 의한 피크의 분열이 관측된다 (p전자에서는 $p_{1/2}$ 과 $p_{3/2}$, d전자에서는 $d_{3/2}$ 와 $d_{5/2}$, $f_{5/2}$ 와 $f_{7/2}$ 각각 2개의 피크가 나타난다). 각각의 피크의 강도비나 에너지 간격은 원소별로 정해져 있어 피크 귀속 시에는 그것들을 확인할 필요가 있다. 예상했던 것보다 많은 피크가 나타나는 경우 문헌이나 데이터집 등과 비교하여 그것들이 새틀라이트 피크인지 아니면 화학 상태가 다른 원소가 존재하는지 판단해야 한다.

문제 6

대전 보정의 방법으로는 (A) 시료 표면을 오염시키고 있는 탄소의 C(1s) XPS 피크를 기준 (285.0~284.6eV에 설치)으로 한다, (B) 시료 표면에 금 등의 귀금속 원소를 증착하고 그 피크를 기준 (예를 들어, Au(4f_{7/2}) XPS 피크를 84.0 eV로 설정)으로 한다, (C) 그래파이트 등의 표준물질과 혼합하여 그 피크를 기준으로 한다. (D) 시료에 포함되어 있는 화학 상태가 분명한 성분을 기준으로 한다, 등이 있다.

이 방법들이 모두 유효하기 위해서는 오염 물질층이나 증착막 두께 등 기준 물질의 상태가 측정 샘플마다 거의 일정해야 하는 것, 적어도 측정 영역 내부에서 대전 상태가 일정해야 하는 것, 기준 물질과 시료 간 전위의 차이가 없어야 한다는 등의 조건이 있다.

문제7

(1) OKL₂₃L₂₃ 오제 전자는 X선 조사에 의해 산소원자의 1s전자가 방출하고 그 후에 빈 1s궤도로 2p 전자가 전이되어 1s궤도와 2p궤도 사이의 에너지차를 이용하여 방출한 또 다른 2p전자를 말하며, 오제전자 방출에는 산소원자에 포함된 3전자가 관계되어 있다.

(2) X선원의 에너지에 관계없이 오제전자의 운동에너지는 일정하다. 그래서 Mg $K\alpha$ 선을 이용한 XPS 스펙트럼에서 745.0 eV에 나타난 O $KL_{23}L_{23}$ 오제전자의 운동에너지는

$1253.6 - 745.0 = 508.6$ (eV) 이다.

이 운동 에너지를 가진 전자의 XPS 스펙트럼상의 결합 에너지를 X라고 놓으면 Al $K\alpha$ 선을 이용한 XPS 스펙트럼에서는

$1486.6 - X = 508.6$

으로부터 결합 에너지로서

$X = 978.0$ (eV)

에 피크가 나타난다.

(3) Fe(2p) × PS 스펙트럼에서는 철의 2p 전자에 의한 피크가 705~745 eV 범위에 나타나며, 고에너지측에 나타나는 새틀라이트 피크가 산소의 오제 피크와 중첩해서 보닝 가능성이 높다. 고원자의 철화합물(보다 고에너지 쪽에 메인 피크와 새틀라이트 피크가 나타난다), 특히 산소원자를 포함하는 화합물에서는 이 영향이 현저하기 때문에 X선원으로서 Al $K\alpha$ 선이 적당하다.

문제 8

예를 들어 Zn $L_2M_{45}M_{45}$ 오제전자란 X선(오제전자 분광법에서는 전자선) 조사에 의해 방출된 아연(II) 2p 전자의 빈 궤도로 3d 전자가 전이되어 그것들 궤도간의 에너지를 이용하여 튀어나온 다른 3d 전자를 말한다. 이 세 전자가 관련된 과정에서는 그 과정에 포함된 완화에너지를 무시하면 오제전자의 운동에너지($K(L_2M_{45}M_{45})$)는 2p 전자 결합에너지($E_b(2p_{1/2})$)에서 3d 전자결합 에너지 ($E_b(3d)$)을 당기고, 다시 한번 3d 전자의 ($K(L_2M_{45}M_{45}) = E_b(2p_{1/2}) - 2E_b(3d)$). 이것으로부터 다음 식을 이끌 수 있다.

$$E_b(3d) = 1/2 [E_b(2p_{1/2}) - K(L_2M_{45}M_{45})]$$

$$E_b(3d) = 1/2 [E_b(2p_{3/2}) - K(L_3M_{45}M_{45})]$$

이 식에 데이터를 대입하면, 모두 16.6 eV라는 값을 얻을 수 있다. (이 값은 실측 데이터인 10.5eV와는 다르며 계산에서 무시한 완화에너지 등의 영향이라고 생각된다).