

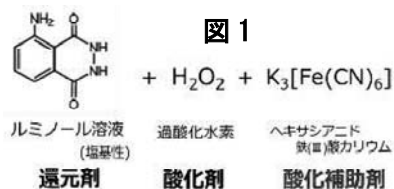
水中蛍

～ルミノール反応～

熊本県立済々黉高等学校 2年 青柳 侑沙 1年 西村 侑花

1 動機

9月に行われた文化祭でルミノール反応の実験を演示したが、私たちが思い描いていたよりも発光が弱く、時間も短かった。そこで、より強く長く発光する試薬の組み合わせや反応条件は無いかと考え、本研究に取り組むことにした。



注)ルミノール反応における金属化合物は、通常触媒としての働きをすることが一般的に知られているが、本研究で用いた金属化合物の中には酸化剤の役割を果たすものも含まれるため、酸化補助剤という用語を用いる。

ルミノール反応は、図1のような組み合わせで行われることが多い。

本研究ではより強く長い発光をする条件を調べるために、次の(I)～(III)の組み合わせを変えて実験を行った。

(I)溶液を塩基性にするために用いる塩基 (II)酸化補助剤 (III)酸化補助剤として錯イオンを用いる場合の配位子

2 実験・結果

(1) 酸化補助剤となる金属イオンの比較

【仮説】 Fe^{3+} 以外の酸化補助剤を用いると発光の明るさと長さが変化する。

【実験】ルミノール、 H_2O_2 、 Na_2CO_3 を含む水溶液を(A)とする。(A)に FeCl_3 、 CuSO_4 、 CoCl_2 、 NiSO_4 水溶液(いずれも0.1mol/L)を1滴ずつ滴下して発光の様子を観察する。

【結果】実験結果を表1に示す。

表1

	気体・不溶性物質の生成	発光の様子
FeCl_3	はじめ、気体の発生は少ないが徐々に量が増える。茶葉のような赤褐色の物質生成。	水色の弱い光をぼんやりと発する。光はすぐに消えてしまう。
CuSO_4	はじめ、気体の発生は少ないが徐々に量が増える。こげ茶色の物質生成。	滴下した瞬間は部分的に明るい、すぐにぼんやりとした光になり、消えてしまう。
CoCl_2	気体発生。細かいこげ茶色の物質が水面に浮く。	滴下した瞬間は青白い光を放つ。光を弱めながら拡散。
NiSO_4	気体なし。白～青白色の物質が生成し、綿のように広がる。	FeCl_3 よりも弱く光る。目視が難しい。

(2) 金属イオン、配位子、塩基の組み合わせの違いによる比較

酸化補助剤として一般的に用いられる $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は錯イオンである。

【仮説】

(1)で使用した4種類の金属イオンも、錯イオンにすることで発光の様子を変化させられる。

表2

CuSO_4 1.0mol/L	NH_3	EDTA	トリエタノールアミン
Na_2CO_3	○	×	○
NH_3	○	△	○
NaOH	○	×	△

図2(表2中①)

図3(表2中②)

気体が激しく発生。水面に黒い物質がたまる。物質の下で発光し、局所的な発光が強く拡散。

気体、物質の生成なし。非常に明るい。発光は長持ちするが水面にたまる。

表3

CoCl_2 1.0mol/L	NH_3	EDTA	トリエタノールアミン
Na_2CO_3	△	○	○
NH_3	△	△	○
NaOH	△	△	○

図4(表3中①②)

図5(表3中③)

激しく気体が発生。水面に黒色の物質がたまり、その下で局所的に発光して徐々に弱くなる。

気体、物質の生成はないが、濃度が大きい②と同程度の強い発光

【実験】

ルミノール H_2O_2 アンモニア を含む水溶液…(B)

ルミノール H_2O_2 NaOH を含む水溶液 …(C) とする。

FeCl_3 CuSO_4 CoCl_2 NiSO_4 水溶液を 1.0mol/L, 0.5mol/L, 0.1mol/L, 0.01mol/L の 4 種類の濃度で準備し、それぞれ NH_3 , EDTA, トリエタノールアミンで錯イオンにし、(A) (B) (C) に 1 滴ずつ滴下する。組み合わせとして (I) 塩基 3 種類 (II) 金属化合物 4 種類 (III) 配位子 の 3 種類を考えた。

(II) (III) の組み合わせで、用いる酸化補助剤の錯イオンが形成される。

【結果】

結果は次の①～③の観点で評価し点数化した。

①不溶性の物質、気体どちらも生成しない。②発光が強い。③発光が長い。(各 1 点)

合計点 3 点…◎ 2 点…○ 1 点…△ 0 点…×

※不溶性の物質が生成するとき酸化補助剤は酸化補助剤としての役割を果たしていないと考えた。また、気体が発生するとき H_2O_2 は酸化剤としてではなく還元剤として働いているとした。このことから評価の要素として①の項目を設定した。

表 2 に CuSO_4 表 3 に CoCl_2 の結果を示す。表 2, 3 の左上の濃度は金属イオンのモル濃度であり、表中の縦列は (I) 塩基、横列は (III) 配位子を表している。

FeCl_3 NiSO_4 については、全体を通して評価が低かったため、示していない。

【考察】

CuやCoは低濃度が好条件である。各金属の配位子に相性がある。

(3) 陽イオン交換樹脂の利用

【仮説】

(1) (2) より、発光が弱くなる原因として添加した溶液の拡散とともに発光が弱くなってしまう点が挙げられる。したがって、添加した溶液の拡散を防ぐことができれば、強い発光を保つことができるのではないかと考えた。そこで陽イオン交換樹脂を用いた。陽イオン交換樹脂に金属イオンを吸着させることで添加した溶液の拡散を防ぎ、強い発光を維持できると考えたためである。

【実験】

① FeCl_3 , CuSO_4 , CoCl_2 , NiSO_4 (いずれも 0.1mol/L) を陽イオン交換樹脂に吸着させる。

② ①で作った樹脂に、それぞれ NH_3 , EDTA, トリエタノールアミンを滴下し、樹脂の表面で錯イオンを作る。

③ ①②で作った樹脂を、(1) (2) でも使用した (A) (B) (C) 3種類のルミノール溶液に加える。

【結果】

発光は、樹脂が発光している様子を目視で確認できるもの、樹脂は光らず溶液全体が発光するものとわかれた。

特に観察しやすかったものを挙げると、

・ CuSO_4 + トリエタノールアミン 塩基: Na_2CO_3 (図6)

・ CuCl_2 + EDTA 塩基: Na_2CO_3 (図7)

であった。 FeCl_3 , NiSO_4 は、発光しない、または目視が難しい発光が多く、そのなかで樹脂が発光したものもわずかだった。

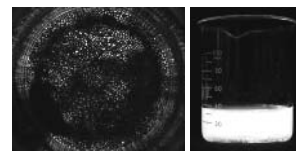


図6



図7

【考察】

図8で示すように金属イオンが樹脂に吸着されたままの状態、金属イオンに配位子が結合しているとき、樹脂表面のみで発光する。

図9で示すように樹脂に吸着された金属イオンが配位子と結合しようとしたとき、樹脂表面から金属イオンが外れて溶液中に拡散してしまったと考えられる。

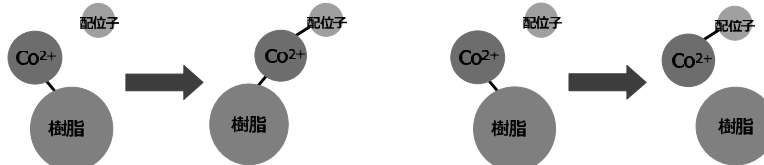


図8

図9

※図8および9は Co^{2+} を例にしたモデル図である。

実際には金属イオンと配位子の比率は種類により異なる。

3 まとめ

- ・ 酸化補助剤は錯イオンにした方が発光が長い。
- ・ (I) 塩基, (II) 金属イオン, (III) 配位子の組み合わせには相性がある。
- ・ Cu^{2+} や Co^{2+} は低濃度が好条件である。(気体、物質の生成を防ぐことができる)
- ・ 金属イオンの濃度の違いによる発光の強さには大差がない。
- ・ 金属イオンが樹脂に吸着した状態で発光を起こすことができた。
- ・ 発光の拡散を防ぐために、陽イオン交換樹脂を用いることができる。
- ・ 金属イオンの樹脂への吸着具合によって、陽イオン交換樹脂が光るものと溶液全体が光るものとわかれた。