

ルミノール反応を代表とする化学発光の反応について

2年3組 宇都宮広樹

2年3組 眞田 泰成

2年3組 西川 晴海

2年3組 藤本 裕也

2年3組 山口 智大

指導者 講師 森川 雄介

1 課題設定の理由

化学発光とは、化学反応において、エネルギーを熱ではなく、光として放出する現象である。私たちは、その化学発光の仕組みとその応用に興味を持ち、この研究を行った。そして、化学発光の代表的な反応であるルミノール反応とシュウ酸エステルの蛍光反応について、そのメカニズムと性質の違いについて調べた。また、シュウ酸エステルの蛍光反応を用いたケミカルライトについては、100円ショップなどでも購入ができ、安易にその構造を調べることができると思った。また、これらの研究を通して、化学発光についての見識を深め、より長く高い照度をもつケミカルライトを作成したいと考えた。

2 化学発光の仕組み

化学発光の代表的な反応であるルミノール反応とシュウ酸エステルの蛍光反応については以下の通りである。

(1) ルミノール反応

塩基性溶液中のルミノールを過酸化水素などで酸化するとおこる反応である。このときに血液中のヘモグロビンや、鉄などの金属イオンが触媒として働く（図1参照）。

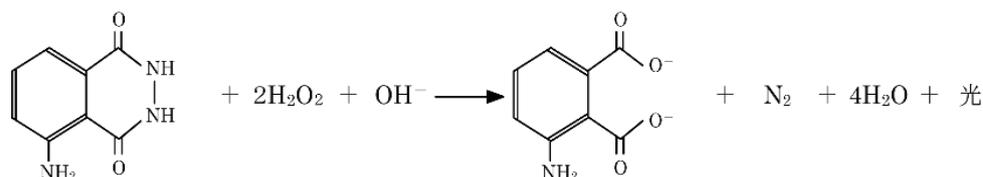


図1 ルミノール反応

(2) シュウ酸エステルの蛍光反応

シュウ酸エステルを過酸化水素で酸化すると、生じた活性中間体のエネルギーを蛍光色素が吸収し、色素が光を発する。

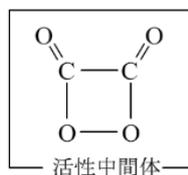
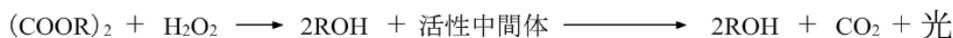


図2 シュウ酸エステルの蛍光反応

ケミカルライトはシュウ酸エステルの蛍光反応を利用した照明である。ケミカルライトは図2のような構造になっている。容器が二層構造になっていて内側のガラス容器が割れると内側と外側の液体が混ざり、化学反応が起こる仕組みになっている。化学反応は図3のような反応である。シュウ酸エステルが過酸化水素により酸化される反応だが、反応するときのエネルギーを蛍光色素が吸収し化学発光が起こる。

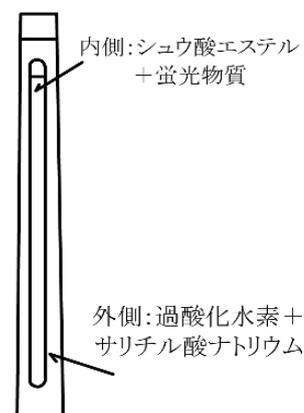


図3 ケミカルライトの構造

3 仮説

(1) ルミノール反応

- ① ルミノール反応は血痕を調べるために用いられるが、(2)の化学発光の仕組みより、血液は触媒として働いていることがわかる。血痕鑑定に用いられるルミノール液については、事前にルミノール液と酸化剤である過酸化水素が混合されており、血液中のヘモグロビンに含まれる鉄イオンが触媒として働いている。まずは、ルミノール反応において、ルミノール溶液と酸化剤以外に触媒が必要であるということを考えた。
- ② 触媒には主に鉄、銅、コバルトなどの遷移金属およびその錯体などがあり、触媒によって明るさや色などが変わるのではないかと考えた。

(2) ケミカルライトの反応

- ① ケミカルライトは、蛍光色素によって発光の色が変化する。蛍光色素によって、シュウ酸エステルの分解により生じたエネルギーより効率よく吸収し、発光量や発光時間に変化があるのではないかと考えた。
- ② ケミカルライトの発光時間は、ルミノール反応と比較すると以上に長い時間の発光が見られる。これは、シュウ酸エステルの化学反応速度と関係あると考えた。また、発光時間と温度には関連性があると考え、実験し検証した。

4 実験方法

(1)－① ルミノール反応の触媒の必要性を調べる実験

以下のような溶液を調製した。なお、溶液の分量や濃度については、一般的なルミノール反応に用いる試薬量を参考にした。

1：水酸化ナトリウム0.5g，ルミノール0.1g，蒸留水100mL

2：35%過酸化水素水2mL，蒸留水18mL

3：レバー(ヘモグロビンの変わり)

1+2と1+2+3を比べて発光を観察する(溶液は各2mLとった)。

触媒では、高額であるヘモグロビンや取り扱いが難しい血液を使用を避け、できるだけ安易に血液の代わりにできるものとして、レバー(牛)の小片を用いて実験を行った。

また、ルミノール反応で起こる発光量は小さいため、暗くして観察する必要がある。したがって、図のような観察装置を作成し、微弱な発光でも見えるように工夫した(図5，図6参照)。



図5 段ボール



図6 簡易暗幕

(1)－② ルミノール反応が触媒によって発光量の違いを確認する実験

実験(1)－①のレバー(触媒)を以下のものに変えて照度を目視によって観察した。触媒としては、鉄イオンと銅イオンが含まれる溶液を用いた。ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウムは化学分野では一般的なルミノール反応の触媒として用いられている試薬である。

4：0.1mol/L 塩化銅(Ⅱ)水溶液

5：0.1mol/L ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム

(2)－① ケミカルライトの光量測定

図7のように発光させたケミカルライトに光センサを近づけ、照度を測定した。赤、青、緑、紫のケミカルライトを30秒間隔で10回測定し、平均したものをそのライトの照度とした。それぞれ2回ずつ測定を行った。なお、測定に用いた4色以外の色素については、いくつかの色素を混合したものであり、今回の実験には適していないと考えた。



図7 ケミカルライトの照度

(2)－② ケミカルライトの温度と蛍光時間の関連性の実験

ケミカルライトを恒温槽に浸し、温度と反応時間の関連性について実験を行った。恒温槽の温度を10℃、30℃、60℃とし、蛍光量と蛍光時間の関連性について求めた。

5 実験結果と考察

(1)－① ルミノール反応に触媒が必要であることを確認する実験

- 1：水酸化ナトリウム0.5g，ルミノール0.1g，蒸留水100mL
- 2：35%過酸化水素水2ml，蒸留水18mL
- 3：レバー（ヘモグロビンの代わり）

1+2と1+2+3を合わせて観察したが、1+2では発光せず、1+2+3のときだけ発光をした。このことからルミノール反応は触媒がないと発光しないということが確認できた(図8参照)。この結果を踏まえて、(1)－②の仮説の検証を行った。

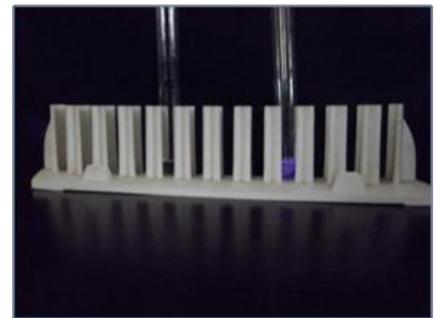


図8 ルミノール発光の様子

(1)－② ルミノール反応が触媒によって発光の仕方が変わることを確認する実験

- 3：レバー
- 4：0.1mol/L 塩化銅(Ⅱ)水溶液
- 5：0.1mol/L ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム

3と4と5触媒にしてルミノール反応による光を確認した結果、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)カリウムを使ったものの発光量が最も大きかった。これは、結果を踏まえての考察になるが、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸イオンが最もルミノール反応における活性化エネルギーを減少させ、よりスムーズに化学反応が起こるのではないかと考えられる。しかし、どの触媒を用いても蛍光時間が1分間を満たない状態であり、反応としては興味深いケミカルライトのように、照明として用いるには難しいと感じた。ただ、レバーの化学発光でもわかったが、微量の血液(レバー小片)でも発光が起こり、犯罪捜査で利用される意義がよくわかった。

(2)－① ケミカルライトの蛍光色素による照度の違いの測定

ケミカルライトの照度を測定した結果は表1のようになった。実験は室温15℃で行った。

表1 ケミカルライトの照度測定の結果

蛍光色素	1回目照度(Lux)	2回目照度(Lux)	平均照度(Lux)
赤 (Red)	3.0	1.4	2.2
青 (Blue)	1.4	4.4	2.9
緑 (Green)	16.5	18.7	17.6
紫 (Violet)	3.9	3.9	3.9

結果から、赤・青については、2回の測定で照度にずれが生じたが誤差の範囲内と考えた。緑が明らかに明るい値を示し、色によって照度が違うことがわかった。赤、青、緑は明るさの違いはあるが特徴的な結果は見られなかった。これは、活性中間体が放出するエネルギーをより効率よく緑の色素が吸収し、発光すると考えた。今後は、緑の蛍光色素のみ分離し、吸収スペクトルを測定することにより、活性中間体が放出するエネルギーを求めることができるのではないかと考えている。

また、色素を混合することにより、より吸収エネルギーの幅を増やし、より照度の高いケミカルライトを作成したいと考えた。

(2)－② ケミカルライトの温度と蛍光時間の関連性の実験

恒温槽の温度が高くなるにつれて、蛍光量が大きく増した。これは、反応温度が高くなることで、シュウ酸エステルの反応速度が増加したためだと考えられる。しかし、反応速度が高まる一方、反応時間については減少が見られた。また、一般的なケミカルライトの蛍光時間は15分程度であるが、4～6時間程度の蛍光時間が長いタイプものも見られる。これは、シュウ酸エステルの反応速度を制御し、蛍光量と蛍光時間を調整していると考えられる。ケミカルライトの構造を見てみると、シュウ酸エステルと酸化剤である過酸化水素以外に、触媒として考えられるサリチル酸ナトリウムが含まれている。したがって、サリチル酸ナトリウムの添加量によって、シュウ酸エステルの反応速度が変化することが考えられる。

また、ルミノール反応はルミノール自体が発光しているが、シュウ酸エステルの反応では、活性中間体が放出したエネルギーを蛍光色素が吸収し発光している。この違いが発光量と発光時間に関連しているかを検討していきたい。

6 まとめと今後の課題

〈まとめ〉

- ・実験(1)－①から、ルミノール反応は非常に鋭敏な反応であるが、発光量が少なく、発光時間が短い。
- ・実験(1)－②から、ルミノール反応で発光するためには触媒が必要であるということがわかり、触媒により明るさが違うことがわかった。
- ・実験(2)－①から、ケミカルライトは化学発光を利用した効率の良い照明器具であり、シュウ酸エステルの反応速度により、蛍光量と蛍光時間に変化が見られる。また、蛍光色素によって、活性中間体のエネルギーの吸収率が異なり、そのことで発光量に変化が見られる。また、実験(2)－②より温度を高めるとシュウ酸エステルの反応速度が増加し、蛍光量が増すが、蛍光時間に減少が見られた。

〈今後の課題〉

- ・実験(1)－②の化学発光の照度について、光センサーを用いて測定する。ただし、ルミノール反応は発光量が小さいので測定を工夫する必要がある。
- ・照度だけについて言及するのではなく発光スペクトルについても測定する。
- ・ケミカルライトについて、照度が高かった緑の蛍光色素について、吸収スペクトルを測定し、シュウ酸エステルの分解にともない発するエネルギーを調べたい。
- ・シュウ酸エステルの反応速度と触媒であるサリチル酸ナトリウムの関連性について研究をする。

7 参考文献

大場茂，向井知大「化学発光の実験でのライトスティックの利用」

大場茂，向井知大「ルミノールルシゲニンの化学発光の機構と反応条件」