

ルミノール化学発光を利用する高等学校化学の教材 開発：光パワーメーターによる発光量の測定

著者	川越 慎一郎, ハッ橋 寛子, 中山 迅, 中林 健一
雑誌名	宮崎大学教育文化学部紀要. 自然科学
巻	30・31
ページ	1-11
発行年	2014-08-30
URL	http://hdl.handle.net/10458/5025

ルミノール化学発光を利用する高等学校化学の教材開発 －光パワーメーターによる発光量の測定－

川越慎一郎*・八ッ橋寛子・中山迅・中林健一

Development of Teaching Materials for High School by use of Chemiluminescence of Luminol － Measurement Amount of Chemiluminescence by Optical Power Meter －

Shinichiro KAWAGOE, Hiroko YATSUHASHI,
Hayashi NAKAYAMA, and Kenichi NAKABAYASHI

要 旨

ルミノールを用いた化学発光現象を高等学校における授業教材とするために、実験手法の検討や開発を行った。溶媒として、水や非プロトン性溶媒であるジメチルスルホキシド (DMSO) を用いる均一系での実験を行い、その特徴を把握した。その多くが反応速度が極めて速く、より効果的な観測するには工夫が必要なが分かった。またこれまで化学発光の強度は目視で比較する方法が一般的であったが、今回、光パワーメーターを用いることにより、発光強度やその経時変化をスペクトルとして得ることに成功した。

授業における実験教材として反応速度を制御し観測しやすくする工夫を行った。寒天 (アガロース) を用いて、反応系をゲル化させることにより持続的な発光へと変化した。さらに安全性や簡易性に注目し、高校生のみならず小学生程度の年齢にも対応できるよう工夫を行った。実験操作技術の習得やその他の単元学習の理解を深めることを視野に入れて、幅広く学ぶことができる生徒実験の方法を検討した。

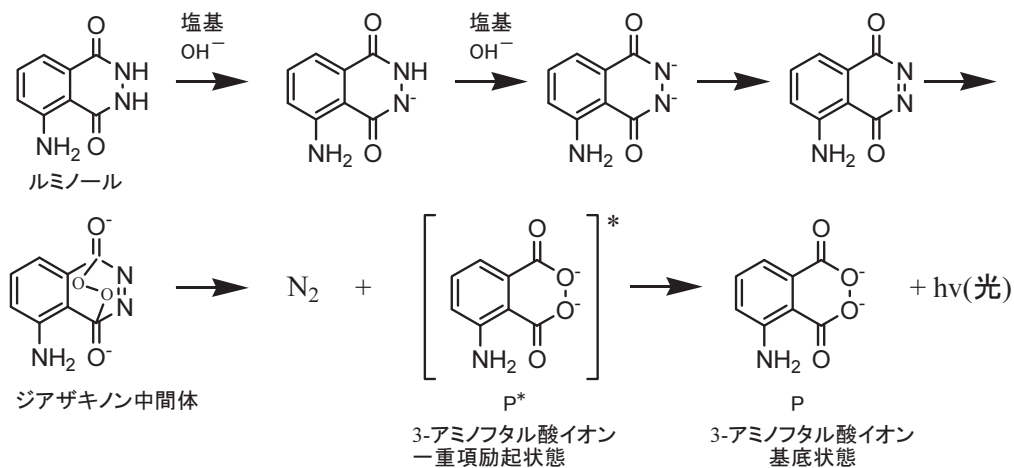
1. 諸言

化学発光はケミルミネッセンスともよばれ、化学反応において、反応系の分子が励起状態の活性錯合体を経て、基底状態の生成物を生じる際に光を放つ現象である¹⁾。この化学発光を利用した身近な商品としては、魚釣りにおける浮きの目印や音楽コンサートを華やかに演出するペンライトがある。また近年では防災の観点から電気が不要で安全な発光体としても利用も促進されている。医療分野、生命科学分野においても化学発光を用いた先端的な科学技術が多く存在する。

なかでもルミノール反応は警察の鑑識業務における血痕調査で有名である。近年、中田は、従来のルミノール試薬調整法を改良し、簡便なキットを開発している²⁾。

* 宮崎県立宮崎南高等学校

ルミノール反応では、3-アミノフタル酸イオンが励起一重項状態(P^*)から基底状態(P)へ落ちるときに余剰エネルギーが光として放出される^{3,4)}。その発光は鉄錯体、ヘモグロビン、酸化遷移金属などにより触媒される¹⁾。ルミノール反応は、化学発光を身近に感じることのできる取り組みやすい実験の一つであるが、高等学校における実験としては普及しているとは言えず、また実験方法も限られている。しかしながら、化学発光は、電子エネルギーの光エネルギーへの変換という観点から、生徒にしっかりと体験的に理解させたい分野である。また生徒自ら実験することにより、より身近に化学発光を感じ取ることが望まれる。なお、ルミノールの反応機構は以下のように示される¹⁾。



化学発光におけるエネルギーダイアグラム図は以下のようにあらわすことができる。

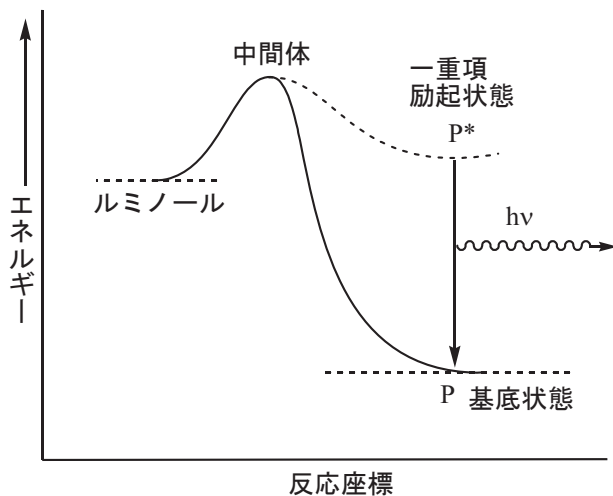


図1 エネルギーダイアグラムの例

平成21年(2009年)3月改訂の高等学校新学習指導要領(平成24年度先行実施)では、「科学と人間生活」の中で身近な自然の事物・現象として、「光を中心とした電磁波」、「エネルギー変換」、「植物の生育、動物の行動及びヒトの視覚と光とのかかわり」、「太陽の放射エネルギー」など「光」に関する内容が数多く取り入れられている。また「化学」でも「化学反応と熱・光」の項目で、化学反応における熱及び光の発生や吸収は、反応の前後における物質のもつ化学エネルギーの差から生じることを理解することと記述され、従来の学習指導要領と比べても、「光」に関する学習に重きが置かれるようになった⁵⁾。

発行されているほとんどの高校化学教科書に化学発光、ルミノール反応の記述もあり、発展、関連の学習項目として基底状態や励起状態の記述もある⁶⁾。

大場らは、ルミノール反応の反応条件の検討⁷⁾、戸谷は環境や実験コスト面の言及⁸⁾、中林らは、ルミノールの教材化に関して実験方法別の検討をおこなっている⁹⁾。

本研究では、まず効果的な実験教材の開発をおこなった。多くのルミノール反応の実験が液体どうしの混合による均一系での発光である点に着目し、反応速度や発光量の制御がしやすい不均一系での発光を試みた。

なお、開発に当たっては、① わかりやすい、② 準備しやすい、③ 効果的である、④ 環境にやさしい、⑤ 経済的であるなどの各点を重視した。

次に、これまで定性的に論じられていた発光の強さを、光パワーメーターを用い、ルミノール反応の発光量を μW 単位に換算し定量的に測定した。

2. 実験

2-1 不均一系におけるルミノール反応

化学発光現象は、反応溶媒が均一な場合には、その反応速度を抑制するものがないため、きわめて速く観察しにくい現象である。そこで反応を制御することを目的とし、不均一系における実験を検討した。ここで、不均一系とは、溶媒が固化される、十分な攪拌が行われないなどの、系全体が均質でない状態をいう。以下、それぞれの実験について方法を示す。

試薬： ルミノール(試薬特級Wako)、水酸化カリウム、過酸化水素水、ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム、アガロースなどを用いた。

2-1-1 実験A [アガロースによるルミノール溶液のゲル化の実験]

方法： ① 100 mLビーカーにルミノール粉末0.1 gを入れた後、1%水酸化カリウム水溶液50 mLを入れ溶解させた。さらにアガロースを1.0 g入れ、マントルヒーターで加熱溶解させ、透明になったところで加熱をやめ、冷却した。固まる直前に2%過酸化水素水を50 mL入れ、全量を100 mLとしてゲル化させた。

② 0.05 mol/Lヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液を滴下し、ガラス棒でかき混ぜながら観測した。

2-1-2 実験B [2-1-1のゲルとヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液のゲルとの混合]

方法： ルミノール溶液をアガロースでゲル化したものと、ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液をアガロースでゲル化したものを適量とり、暗所にてビニール袋内

で軽く混合した。

2-1-3 実験C [パスツールピベット滴下による発光観測]

- 方法： ① 100 mLビーカーにルミノールを0.1 g入れた後、1%水酸化カリウム水溶液50 mLを入れ溶解させた。さらに2%過酸化水素水を50 mL入れ、全量を100 mLとした。
- ② 0.05 mol/Lヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液をパスツールピベットを用いて滴下した。

2-1-4 実験D [ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液のゲル化]

- 方法： ① 100 mLビーカーにルミノールを0.1 g入れた後、1%水酸化カリウム水溶液50 mLを入れ溶解させた。さらに2%過酸化水素水を50 mL入れ、全量を100 mLとした。
- ② 0.05 mol/Lヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液をアガロースを用いてゲル化させた(アガロースは溶液100 mLに対して1.0 gを基準とする)。
- ③ ②を適量取り、①の溶液に入れ、発光を観測した。

2-2 均一系におけるルミノール反応

従来実験されてきた均一系での実験を行った。ここで、均一系とは、溶液どうしの反応、または反応系が均質なもののことである。

試薬： ルミノール(試薬特級Wako)、水酸化カリウム、過酸化水素水、ヘモグロビン、市販漂白剤、酸素、ジメチルスルホキシド、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム一水和物、硫酸銅(Ⅱ)、ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウムなどを用いた。

2-2-1 実験1 [触媒にヘモグロビンを使用]

方法： 1%水酸化カリウム水溶液2 mLにルミノール0.004 gを溶解させ、2%過酸化水素水2 mLを加え、全量を4 mLとした。暗所でヘモグロビン0.012 gを加え攪拌した。

2-2-2 実験2 [酸化剤に市販漂白剤を使用]

方法： 1%水酸化カリウム水溶液2 mLにルミノール0.004 gを溶解させ、市販漂白剤2 mLを加え、全量を4 mLとした。

2-2-3 実験3 [溶媒にジメチルスルホキシドを使用]

方法： 100 mLビーカーに水酸化カリウム35 gとジメチルスルホキシド(DMSO)30 mLを入れた。さらに10秒程度酸素を注入した。これにルミノール0.05 gを加え、暗所で攪拌した。DMSOは低温時には凝固するので、あらかじめ加温した。

2-2-4 実験4 [触媒に硫酸銅(Ⅱ)を使用]

- 方法： ① 水約500 mLに炭酸ナトリウム 4 gを溶解させた。これにルミノール0.2 gを加え、攪拌して溶解させた。さらに炭酸水素アンモニウム一水和物0.5 g, 硫酸銅(Ⅱ)0.5 g, 炭酸水素ナトリウム25 gを加えたのち、これを1 Lに希釈し、溶液Aとした。また3%過酸化水素水を希釈して1 Lとし、溶液Bとした。
- ② 棒ピンに溶液Aを2 mL入れ、その後溶液Bを2 mL加えた。

2-2-5 実験5 [触媒にヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液を使用]

- 方法： 1%水酸化カリウム水溶液2 mLにルミノール0.004 gを溶解させ、2%過酸化水素水2 mLを加え、全量を4 mLとした。暗所でヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液2 mLを入れ攪拌した。

2-3 ルミノール反応の発光量の定量

均一系におけるルミノール反応の実験のそれぞれの発光量を測定した。発光強度は、これまで肉眼での判断基準となっていたので、光パワーメーターを使用し、定量化した。

試薬： ルミノール (試薬特級Wako), 水酸化カリウム, 過酸化水素水, 酸素, ヘモグロビン, ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム, 市販漂白剤 (次亜塩素酸), ジメチルスルホキシド, 炭酸ナトリウム, 炭酸水素ナトリウム, 炭酸水素アンモニウム一水和物, 硫酸銅(Ⅱ)などを用いた。

器具： ビーカー, 棒ピン, ガラス棒などを用いた。

機器： 光パワーメーター HIOKI製3664 (図2) を用いた。

方法： 光量測定はつぎのような手順で行った。

- ① 棒ピンに、試薬を入れた。
- ② 棒ピン下部に光パワーメーターのセンサー部をセロハンテープで受光部を内側にして貼り(図3), 光パワーメーターの電源を入れ、検出波長450 nmに設定した。
- ③ 試薬を入れ、発光を観測したのち、発光量が大きく減衰するまで測定した。
- ④ パワーメーターの横でストップウォッチを作動させ、その様子をデジタルカメラに記録した。
- ⑤ その後データを表計算ソフトに逐次入力し、散布図を用いてスペクトルを描いた。



図2 光パワーメーター



図3 センサーを取り付けた様子

3. 結果と考察

3-1 不均一系におけるルミノール反応

3-1-1 実験A [アガロースによるルミノール溶液のゲル化の実験]

反応のはじめゲル上部に発光がみられ、次第にゲルの隙間に浸透しながら発光が継続した。発光強度が弱くなったら、ガラス棒で攪拌することで継続した(図4)。

アガロース濃度を変えゲル強度を変えて実験した場合も同様の効果が得られた。ゲル化が進まずゾル状態のものもあったが、溶液の場合より発光速度は遅かった。ルミノール溶液をアガロースでゲル化させることにより、発光速度を遅らせる効果があることが判明した。



図4 (a) 滴下前, (b) 暗所で滴下後のビーカー内の様子

3-1-2 実験B [2-1-1のゲルとヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液のゲルとの混合]

発光が観測され、揉みを大きくすると発光は大きくなった(図5)。ラップ内での反応なので、安全である。手袋などを利用すれば、さらに安全性が高くなる。小学生向けの教材への応用が期待される。

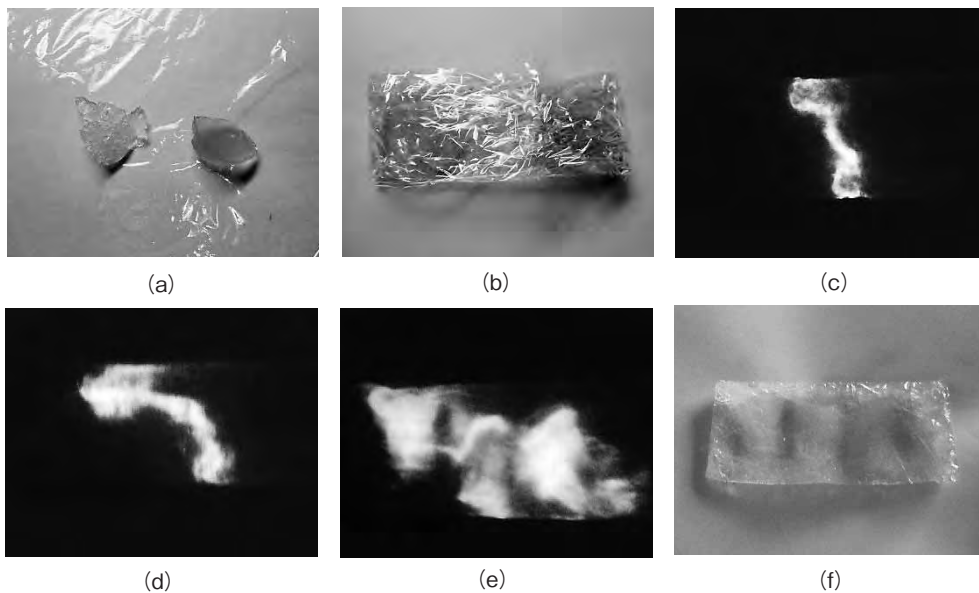


図5 (a) 混合前のゲルの写真 (b) ラップで包んだ様子
(c)~(e) 混合し、もんだ後 (f) 明所での様子

3-1-3 実験C [パスツールピペット滴下による発光観測]

局所的な発光を観測した(図6)。滴下した部分是不均一な状態であるので、発光をしつかりと確認できた。生徒自身が自分のペースで化学発光を体験することができ、ピペット操作の練習教材としての可能性もあることが明らかとなった。

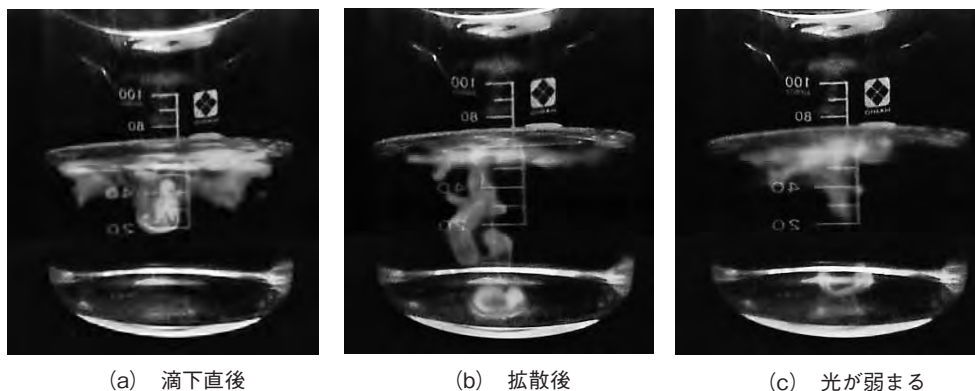


図6 パスツールピペットでの滴下直後の様子

3-1-4 実験D [ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液のゲル化]

ルミノール溶液にヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液のゲルを入れることにより、少しずつ発光を観測できた(図7)。ゲル化させることにより、ルミノール溶液へのヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウムの溶出が抑制されるため、持続時間の長い緩慢な発光となる。発光強度が弱くなったら、搅拌することで継続した。

アガロースのほかに、①単に押し固めたもの、②でんぷんと混合し固めたものを試みたが、アガロースでゲル化させたものが一番適切な速度であり視認性も良かった。ゲル化させたものの乾燥が進みフレーク状になったものでも同様の効果がみられた。これは「溶解」の様子を顕著に視認できる教材としての可能性も示唆された。

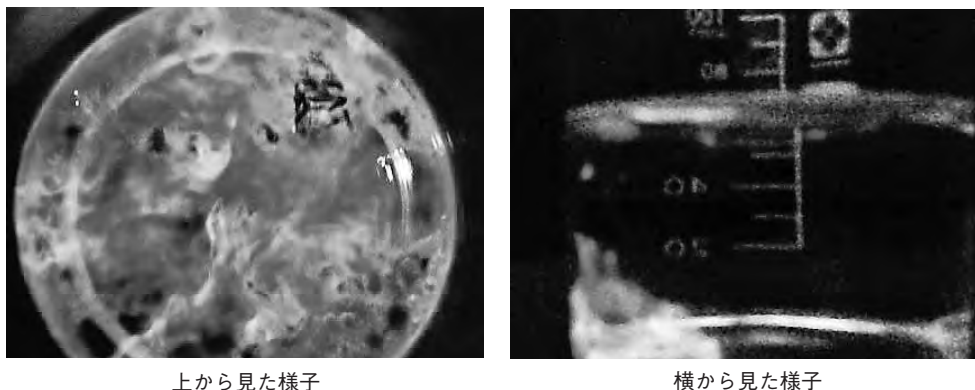


図7 ヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液のゲルの投入直後の様子

以上の実験結果を表1にまとめた。

表1 不均一系におけるルミノール反応の比較

実験名	実験A	実験B	実験C	実験D
発光までの時間	次第に 明るくなる	次第に 明るくなる	直後	直後
発光の長さ* ¹	攪拌により 観測可能	長い	滴下により 観測可能	溶出まで 観測可能
明るい場所での 発光の確認* ²	困難	困難	困難	困難
発光の強さ* ³	やや弱い	やや弱い	やや強い	やや強い
その他の特徴	弱いが継続的な 観測が可能	ゲル混合後 もむことで発光	パストール ピペットの練習	溶解の様子を 観測可能
教材としての 利用しやすさ	演示実験向き	生徒実験向き	生徒実験向き	生徒実験向き

*¹ 攪拌や、追加の滴下により断続的な発光も含める。

*² 消灯の上、窓際を避けた通常的环境。

*³ 肉眼での判定

3-2 均一系におけるルミノール反応

3-2-1 実験1 [触媒にヘモグロビンを使用]

攪拌後は直ちに発光量が増大し、3秒後に青白い最大発光強度となり、しだいに減衰した。各実験の中でもっとも基本的な実験で、血痕調査の利用という観点からも理解しやすい実験であった。

3-2-2 実験2 [酸化剤に市販漂白剤を使用]

溶液を加えた直後、まぶしい青白い発光が観測された。発光持続時間は約1秒であった。市販漂白剤の酸化作用を理解することができる。しかしヘモグロビン粉末を入れなくても発光したので、触媒の働きに関しては理解しにくいと思われる。

3-2-3 実験3 [溶媒にジメチルスルホキシドを使用]

10分以上にわたり発光を継続した。やや緑っぽい青色であった。追加の酸素注入や攪拌を行うことで、発光量は増加した。長時間発光現象を観測することができる。しかし、試薬量が多くまた劇物の量も多いので、生徒実験には不向きであると思われる。

3-2-4 実験4 [触媒に硫酸銅(II)を使用]

溶液Aに溶液Bを入れるとすぐに発光極大となった。より濃い青色の発光であった。減衰は早かった。水酸化カリウムも用いない唯一の実験で安全性は高いと思われる。試薬の調合はやや時間を要した。

3-2-5 実験5 [触媒にヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム水溶液を使用]

ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム水溶液を加えると、直ちに発光極大となった。粉末のヘモグロビンよりも容易に実験できることが判明した。

3-3 ルミノール反応の発光量の定量

3-3-1 実験1 [触媒にヘモグロビンを使用]

発光極大は $2.5\mu\text{W}$ で、発光量が減衰し $0.5\mu\text{W}$ となるまでの持続時間は、約20秒であった(図8)。教材として利用しやすく、暗所でしっかりと発光を確認できることが判明した。

3-3-2 実験2 [酸化剤に市販漂白剤を使用]

発光極大は約 $18\mu\text{W}$ にも達した(図9)。明所で瞬間的に発光を確認でき、本実験の中で最も明るかった。

3-3-3 実験3 [溶媒にジメチルスルホキシドを使用]

酸素の注入や、攪拌などのため、時系列に沿った計測が難しかった。平均的な発光強度は約 $0.5\mu\text{W}$ であった。最大極大は $14\mu\text{W}$ まで達した。試薬量を考慮しなければ、もっとも安定して発光を観測できるので、演示実験には向いていることが判明した。

3-3-4 実験4 [触媒に硫酸銅(II)を使用]

発光極大は $9.9\mu\text{W}$ であった。明るさは観測するに十分なものであった。減衰が早く、 $0.5\mu\text{W}$ までの発光時間は約2秒であった(図10)。減衰が早いのがやや課題であるが、その分発光量は大きいことが明らかになった。

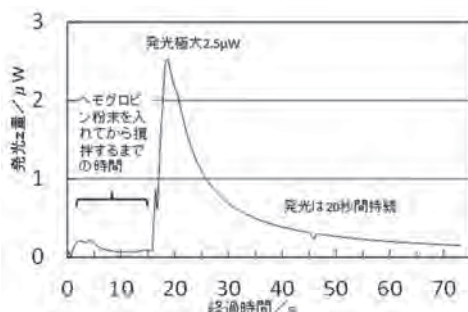


図8 触媒「ヘモグロビン」の発光過程の経時変化

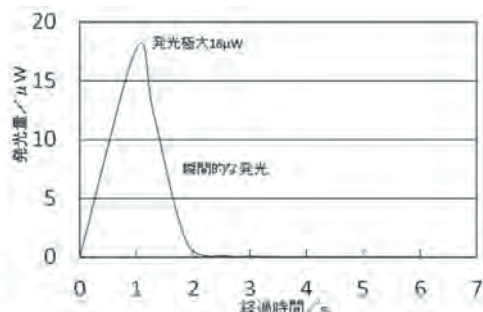


図9 酸化剤「市販漂白剤」の発光過程の経時変化

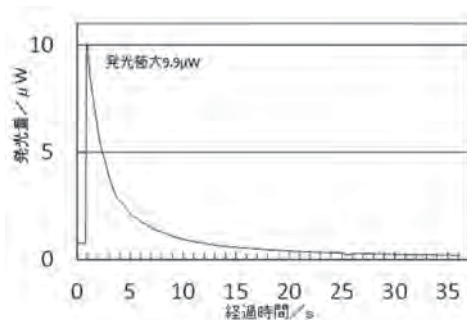


図10 触媒「硫酸銅(II)」の発光過程の経時変化

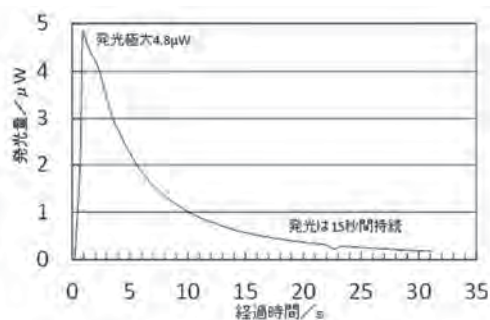


図11 触媒「ヘキサシアニド鉄(III)酸カリウム」の発光過程の経時変化

表2 均一系におけるルミノール反応の比較

		実験1	実験2	実験3	実験4	実験5
発光までの時間		直後	直後	ゆっくりと 光りだす	直後	直後
発光持続時間* ¹		20秒	1秒	20分以上* ²	2秒	15秒
明るい場所での 発光の確認* ³		困難	良好	良好	困難	困難
発光の強さ (発光極大)* ⁴		やや強い 2.5 μ W	強い 18 μ W	強い 14 μ W	やや強い 9.9 μ W	やや強い 4.8 μ W
教材としての 利用しやすさ	準備	容易	容易	酸素の注入 が必要	やや時間 が必要	容易
	安全性	安全	安全	注意* ⁵	安全	注意* ⁶

*1 棒ピン使用，光量測定環境において，光パワーメータ(450nm)での測定値が0.5 μ Wまでを目安としている。

*2 適宜攪拌した場合。

*3 消灯の上，窓際を避けた通常環境。

*4 光パワーメーターでの測定値(450nm)。

10 μ W以上を「強い」，10 μ W未満を「やや強い」と分類した。

*5 強塩基である水酸化カリウムの量が多い。ジメチルスルホキシドは皮膚からの浸透性が強い。

*6 酸性溶液と混ぜると，猛毒のシアン化水素が発生する恐れがある。

3-3-5 実験5 [触媒にヘキサシアニド鉄(Ⅲ)酸カリウム水溶液を使用]

発光極大は4.811 μ Wであった。0.5 μ W程度まで減衰するまでの持続時間は約15sであった(図11)。減衰までの時間も十分あるので，観測しやすいことが判明した。

以上の実験をまとめると，表2のようである。

均一系におけるルミノール反応では，発光の強さは2~20 μ Wと強く，たいへん観測しやすく，明所でも十分に明るいものもあった。しかし，発光持続時間が短く，化学発光現象を時間をかけて観測するのは難しいことが判明した。

4. 今後の課題

化学発光を身近に体感でき，安全かつ効果的な生徒実験が可能な教材としていくつか検討をおこなうことができた。

この化学発光の実験を通して，エネルギーの理解だけではなく，溶解の仕組み，反応速度論など物理化学的な学習への発展も考えられる。

今後は，授業実践の中で，どの実験が一番生徒にとって理解を深めることができるかを検討し，それぞれの実験を教材として洗練されたものにしていく予定である。また，生徒自身が化学発光現象の実験を通して「光」や「エネルギー」に関する正しい概念を持つことができるように反応系の改良を行う予定である。

注・文献

- 1) 「ケミルミネッセンス 化学発光の基礎・応用事例」, 大澤善次郎著, 丸善 (2003)
- 2) 中田 大仁「新しいルミノール試薬キットの開発」和光純薬時報, Vol.81, No.2 (2013)
- 3) 「教師のためのケミカルデモンストレーション 2 化学発光・錯体」, B.Z.Shakhashiri著, 池本勲訳, 丸善 (1997)
- 4) White,E.H. & Bursley,M.M.(1964). "Chemiluminescence of luminol and related hydrazides : light emission step," J. Am. Chem. Soc. 86, pp. 941-942.
- 5) 高等学校学習指導要領「理科」(平成21年3月改訂)
- 6) 「高等学校教科書化学」(数研出版)
- 7) 大場茂, 向井知大「ルミノールとルシゲニンの化学発光の機構と反応条件」慶應義塾大学日吉紀要・自然科学, No.48, pp.31-57 (2010)
- 8) 戸谷義明「愛知教育大学の学生による訪問化学実験のための生物発光化学発光の化学マジック実験法の検討」愛知教育大学研究報告, 第55巻(自然科学編), pp.45-53 (2006)
- 9) 中林健一・江並博智・東元秀秋・池田優子・田鍋智恵「化学発光をとまなう有機化合物の反応－ルミノール反応とその化学教育への利用－」宮崎大学教育文化学部教育実践研究指導センター研究紀要, 第8号, pp.1-6 (2001)