

イオンと pH が発光強度に与える影響

Effect of Ion and pH on Intensity of Chemiluminescence

千葉県立船橋高等学校理数科 3 年
飯田敬太

はじめに

化学発光とは：

化学反応によって励起状態となった物質が基底状態に戻るときにエネルギーを光として放出する反応

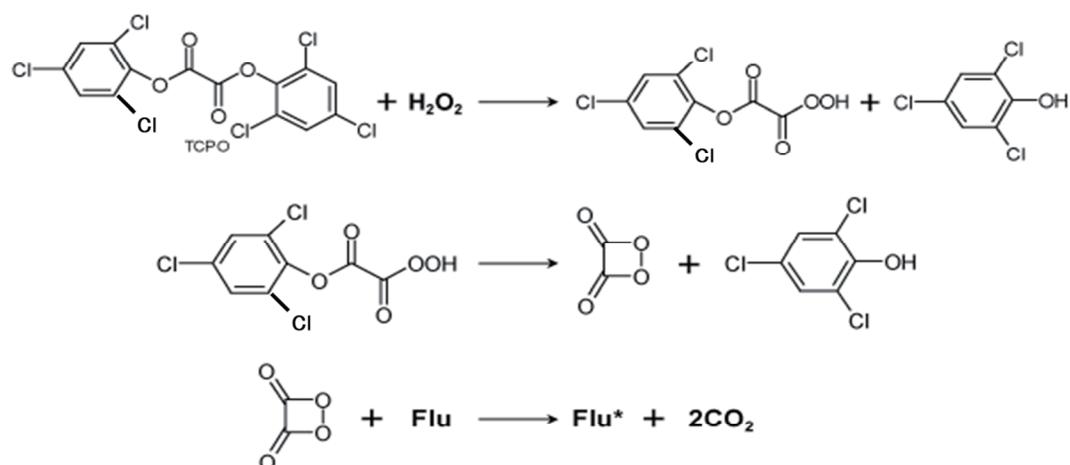
祭りの時によくつける光るブレスレットが最近では何時間も光ることを知ったとき、何を加えると発光時間が長くなるのかということに興味を持ったので調べてみることにした。

先行研究を調べると、pH が大きくなるほど、最大発光強度が強くなる。理由としては、 H_2O_2 と OH^- が反応して HO^\cdot が生成され、それがシュウ酸ビス 2, 4, 6 トリクロロフェニルに対して求核反応を起こすためである。求核反応はとても反応性が高いため化学反応が早く進む。だから、pH が大きくなると HO^\cdot が多く生成され、それが求核反応を起こすことによって早く化学反応を進ませるので、最大発光強度が強くなる。

先行研究では pH を有機物で変えていたので、水溶液で実験したらどうなるかを試した。すると、pH が大きくなるほど最大発光強度は強くならなかった。しかし、緩衝作用のあるイオンを一つ含む水溶液は発光強度を保ちながら光っていた。原因としては、緩衝作用のあるイオンによって pH が変化するのを妨げているからと考えられるので、緩衝液の濃度を変えて実験した。

目的

下の化学反応にイオンや pH の異なる水溶液を加えて、発光強度がどのように変化するかを研究する。



方法

以下の様に X 液、Y 液を調製する。

X 液：シユウ酸ビス 2, 4, 6 トリクロロフェニル 20mg

ルブレン 2mg

フタル酸ジメチル 25mL

Y 液：30%過酸化水素水 1.5mL

サリチル酸ナトリウム 12mg

フタル酸ジメチル 12mL

t-ブチルアルコール 4.5mL

水溶液 0.5mL, X 液 1mL, Y 液 1mL を暗室の中でサンプル管に入れて反応させ、発光強度を電圧から公式を使って計算した。そして、この操作を一つの水溶液につき 3 回繰り返した。

$$C = \frac{10.764}{1.368 \sqrt{\frac{96.2}{Ae^{-kt}} - 10}}$$

c : [1m] t : [s] A, k : 定数 ※ Ae^{-kt} は電圧を表す

実験 1 化学発光と陰イオンの関係

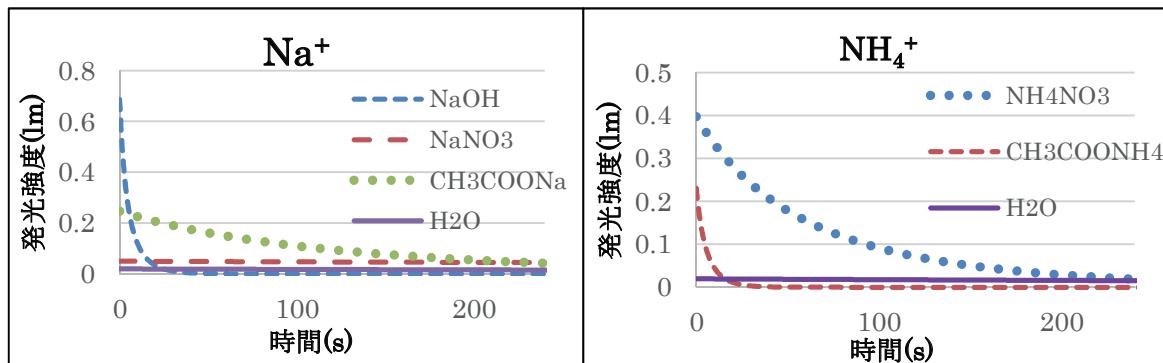
目的

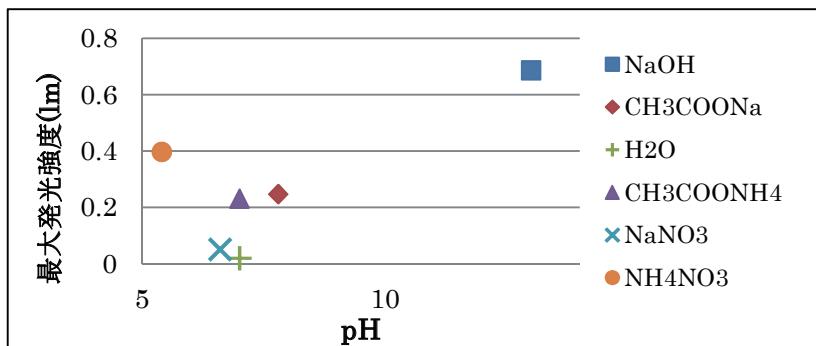
濃度を 1M とし、陽イオンを Na^+ , NH_4^+ に固定し、陰イオンを OH^- , NO_3^- , CH_3COO^- に変えて発光強度の変化を調べる。

仮説

先行研究と同じように、pH が大きいほど、最大発光強度が強くなる。

結果





pH が大きくなるほど最大発光強度は強くはならなかった。また、CH₃COONa, NH₄NO₃ は発光強度を保ちながら光っていた。

考察

CH₃COONa, NH₄NO₃ は発光強度を保ちながら光っていた理由は、CH₃COONa, NH₄NO₃ に含まれる CH₃COO⁻, NH₄⁺ に緩衝作用があるため、化学反応で使われた OH⁻ を緩衝作用によって供給することができるので発光強度を保てると考えられる。

実験 2 化学発光と緩衝液の濃度の関係

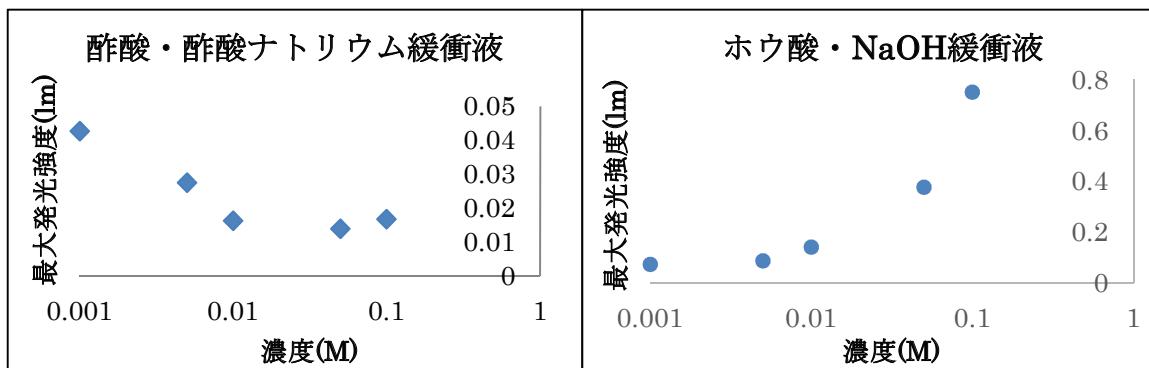
目的

ホウ酸・NaOH 緩衝液、酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液の pH は変えずに、濃度を 0.1M, 0.5M, 0.01M, 0.05M, 0.001M に変えて発光強度の変化を調べる。

仮説

緩衝液の濃度が高くなるにつれて、最大発光強度が大きくなると考えられる。理由としては、緩衝液の濃度が高くなるにつれて、緩衝作用が大きくなるからである。

結果



ホウ酸・NaOH 緩衝液は、濃度が高くなるほど最大発光強度は強くなったが、酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液は濃度が高くなるほど最大発光強度は弱くなかった。

考察

酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液は濃度が高くなるほど最大発光強度が弱くなった原因是、酢酸・酢酸ナトリウム緩衝液は酸性の緩衝液のため、本来化学反応が早く進む塩基性に反応が進むと酸性にする作用が働く。しかし、濃度が低くなるほどその力は弱くなるため、濃度が低くなるほど反応が進みやすかったと考えられる。

結論

発光強度と pH の関係は、実験 1 より先行研究とは異なり pH と発光強度の間に比例関係は見られなかった。また、化学発光とイオンの関係は、実験 2 より水溶液に緩衝作用のあるイオンを一つ含むことで、 OH^- の濃度が変化するのを妨げるため、発光時間を長くすることができた。

以上より、発光時間を長くするには水溶液に緩衝作用のあるイオンを一つ含むようにすればよい。

研究の経過・反省・感想等

私が化学発光のことを研究しようと思ったのは 1 年生の 3 月の時で、その時運よく市川学園高等学校で化学発光を研究した生徒を指導していた先生と話す機会があり、そのおかげでどのような研究をするかは粗方まとめることができた。しかし、この研究で一番大変だったのは、測定器具がうまく動かなかったことだ。発光強度を電圧から求めるために CdS というフォトトレジスタを使ったのだが、電圧の値が安定せず測定ができなかつた。コンデンサーを挟むことで解決したが測定器具がうまく動くようになるまで、一ヶ月かかった。その後は、まず化学反応に界面活性剤やアルコールなど様々な水溶液を加えて発光強度の変化を調べた。そこで、一番結果に違いのあった化学発光と塩基性水溶液との関係を調べたが頭打ちとなってしまい、結局自分が最終目標としていた、どうすれば発光時間を長くできるかを最終研究とした。

また、研究を外部に発表する機会は、千葉大、千葉工大、台湾研修の三回あったが、自分の研究は有機化学の範囲の実験で自分と同じ高校生に説明するのも英語で説明することも大変だった。だから、手持ち資料を用意するなどをしてなるべく理解してもらえる努力をした。

放課後の時間のほとんどを研究に費やし、約 200 ものデータをとったこと、相手ができるだけ理解できるように努力したこと、これらのこととは自分が課題研究で頑張ったと自負できるところだ。私は課題研究を通して、研究とはどういうものか、研究を発表することはどういうことかを実感することできた。とても貴重な体験だった。この課題研究の体験を将来生かせるように頑張っていこうと思う。

参考文献

- ・蛍光物質による化学発光の実験的考察
平成 23 年度スーパーサイエンスハイスクール 生徒課題研究論文集
学校法人市川学園市川高等学校
- ・研究 NET