

Application News

No. A493

光吸収分析
Spectrophotometric Analysis

分光蛍光光度計による 過シュウ酸化学発光の測定

Measurement of Peroxyoxalate Chemiluminescence by Spectrofluorophotometer

化学発光（ケミルミネッセンス）は化学反応により分子が励起され、基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象です。シュウ酸エステルを用いた化学発光は発光効率が高く、また発光時間が長いことが特長で、電気を使わずとも長時間にわたって照明効果が得られることからケミカルライトの総称で遊具や釣り具に応用されています。ここでは、過シュウ酸化学発光の発光現象と RF-6000 を使用したケミカルライトの測定例をご紹介します。

A. Hashimoto T. Tajima

■ 過シュウ酸化学発光の発光現象

Luminescent Process of Peroxyoxalate Chemiluminescence

過シュウ酸化学発光は、蛍光色素（Dye）を含む溶液中で、シュウ酸エステルと過酸化水素の化学反応によって発生する現象です。Fig. 1 に示すように、シュウ酸エステルは過酸化水素によって酸化されて、ROH と 1,2-ジオキセタンジオンになります。1,2-ジオキセタンジオンは高エネルギー反応中間体で、蛍光色素と電子を交換しながら二酸化炭素に分解しますが、電子が蛍光色素へ戻る際に最低空軌道に入るため蛍光色素が励起状態になります^{1), 2)}。励起状態の蛍光色素は光 (hν) を放出して基底状態に戻りますが、この際に放出される光の波長は使用する蛍光色素に依存します。

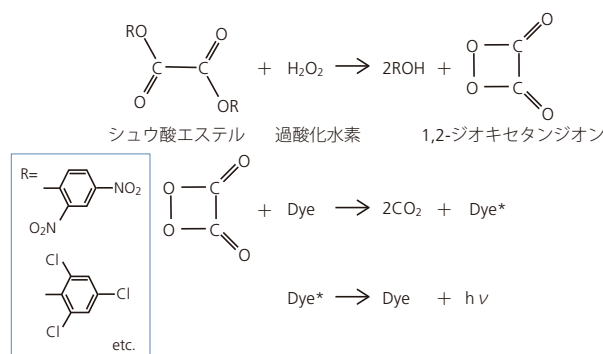


Fig. 1 過シュウ酸化学発光の発光過程
Luminescent Process of Peroxyoxalate Chemiluminescence

■ ケミカルライトに使われる蛍光色素

Fluorescent Dyes Used for Glow Stick

市販のケミカルライトを Fig. 2 に示します。シュウ酸エステルと蛍光色素は溶液状態で密閉した薄いガラス容器に入れられ、そのガラス容器は触媒が加わった過酸化水素水と共にポリエチレンの筒の中に入れてあります。ポリエチレンの筒を曲げるとガラス容器が破壊されて両液が混合し発光します。

Fig. 3 にケミカルライトで使用される蛍光色素の例を示します。多環芳香族系の蛍光色素が使われ、蛍光色素が励起状態から基底状態に戻る際に放出される光の波長によって色が異なります。



Fig. 2 ケミカルライト
Glow Stick

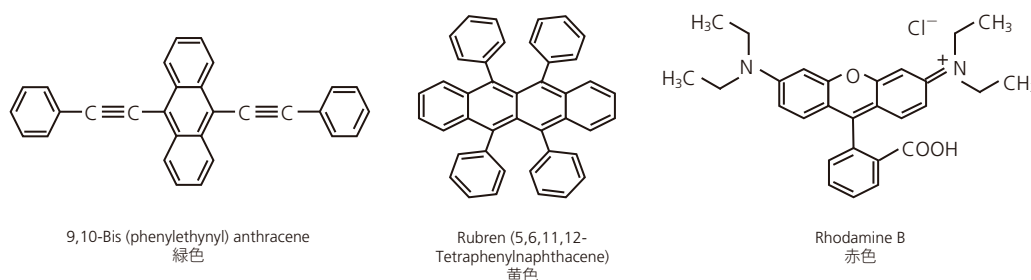


Fig. 3 ケミカルライトに使われる蛍光色素
Fluorescent Dyes Used for Glow Stick

ケミカルライトの発光測定

Emission Measurement of Glow Stick

Fig. 4 に分光蛍光光度計 RF-6000 と試料室の模式図を示します。励起光入射口側内部に設置されたシャッターを閉じて励起光が試料室へ入射しないようにし、また蛍光出射口に金属メッシュフィルターを置いて検出器に到達する光を減光させました。

試料室カバー内の小蓋を取り、そこから試料室内へケミカルライトを挿入しました。さらに、暗幕をケミカルライトにかけて外光が試料室内に入らないようにしました。

Fig. 5 は測定した黄緑色、黄色、赤色のケミカルライトの発光スペクトルで、スペクトルの色とケミカルライトの色が対応します。測定条件を Table 1 に示します。

Table 1 装置および分析条件
Instrument and Analytical Conditions

使用装置	: 分光蛍光光度計 RF-6000
測定蛍光波長範囲	: 400 ~ 800 nm
スキャン速度	: 60 nm/min
サンプリングピッチ	: 1 nm
蛍光側バンド幅	: 3 nm
感度	: Low

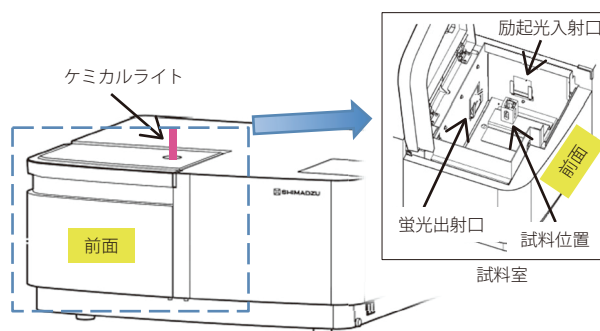


Fig. 4 分光蛍光光度計 RF-6000 と試料室の模式図
Schematic Diagram of RF-6000 Spectrofluorophotometer and Its Sample Compartment

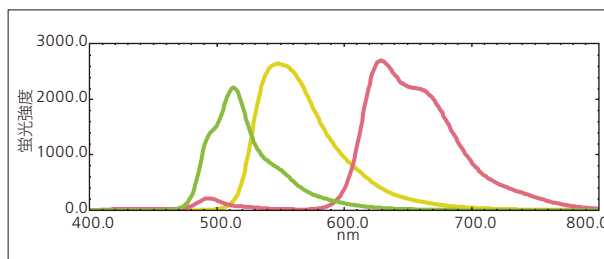


Fig. 5 ケミカルライトの発光スペクトル
Emission Spectra of Glow Stick
The color of spectrum is corresponding to the color of glow stick.

ケミカルライトの時間測定

Time Course Measurement of Glow Stick

赤色のケミカルライトを折り、それを RF-6000 の試料室に入れ、100 分間の時間測定を行いました。測定結果を Fig. 6 に、また測定条件を Table 2 に示します。折った直後は化学反応が盛んで多くの蛍光色素が励起されて輝度が高い状態ですが、急速に減少します。約 10 分後には反応が鈍化し、ほぼ一定の割合で輝度が減少していくのがわかります。

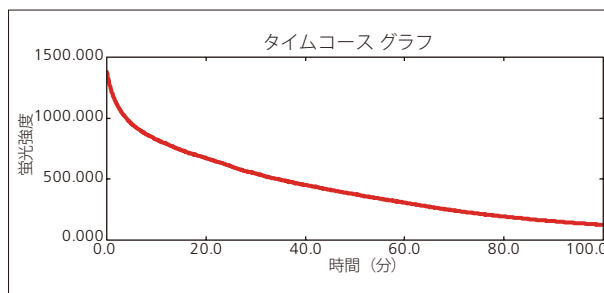


Fig. 6 赤色のケミカルライトの時間測定
Time Course Measurement of Red Glow Stick

まとめ

Conclusion

過シュウ酸化学発光を利用したケミカルライトの発光現象を RF-6000 を使用して測定しました。RF-6000 は 200 nm ~ 900 nm の範囲で測定可能で、広い波長範囲での発光現象の解明に有効です。

Table 2 装置および分析条件
Instrument and Analytical Conditions

使用装置	: 分光蛍光光度計 RF-6000
蛍光波長	: 629 nm
データ間隔	: 0.1 min
蛍光側バンド幅	: 3 nm
積算時間	: 500 ms
感度	: Low

参考文献

- 1) C. V. Stevani, S. M. Silva, W. J. Baader, *Eur. J. Org. Chem.*, 4037 (2000)
- 2) S. Ohba, T. Mukai, Hiyoshi Review of Natural Science Keio University No.49, 1 (2011)