

化学発光の応用

岩城良次郎

物質はその温度を高めると、物質の種類と温度に特有な強さとスペクトル分布を持った光を出す。ところが、そのような高温にしなくても物質が光、熱、X線、陰極線、化学変化のエネルギーの刺激をうけて発光する場合がある。化学発光は化学変化によって発光する現象であり、反応系特有の発光スペクトルを持っている。反応のエネルギーが直接光のエネルギーに転換されるために、温度放射と違って高い熱を伴わないのが特徴である。

化学発光は古くから種々の反応系について研究されて来たが、特に最近、各種の測定用機器の進歩によって、反応機構も次第に解明されつつあり、応用面も発展して来た。

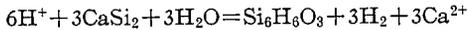
化学発光に関する総説は発光機構に関するものがほとんどで、応用面のみをまとめたものはなく、総説のうちで少し触れているものがあるにすぎない⁽¹⁾。そこで、本報では化学発光の応用面について報告する。

I. 化学発光指示薬としての応用

容量分析において使用される通常の指示薬は反応の当量点で、その色が変わることを利用したものであるが、反応液が無色のときはよいが、有色イオンなどの共存によって着色しているときは、指示薬の変色を認めることが困難であり、通常の指示薬は用いられない。このような場合に、通常の指示薬の代わりに、当量点を通過した以後は発光を呈するような発光指示薬を用いれば、この困難を解決することができる。次に発光指示薬の主なものを挙げ、その使用法、特徴などを説明する。

(1) シロクセン

シロクセンはケイ素化カルシウムを塩酸と煮沸し、次の反応によってつくりることができる。



Ce^{4+} の Fe^{2+} による酸化還元滴定において、シロクセンを指示薬として加えておくと、当量点前では酸化剤を滴下したとき、溶液が局部的に発光するだけであるが、当量点に達した以後は溶液全体が発光するので、容易に当量点を認知することができる⁽²⁾。 Co^{2+} のような有色イオンが共存していても滴定ができる。

この発光指示薬は Pb^{2+} をクロム酸カリウムで滴定するときにも利用できる⁽³⁾。当量点 ($\text{pH}=1.9\sim 3.0$) で発光しはじめる。0.1M 濃度の Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} はこの滴定を妨害しない。

シロクセンはまた、 Tl^+ の滴定にも利用される⁽⁴⁾。その操作は次のようである。50~300 mg の Tl^+ を含む液に濃塩酸 50 ml を加え、さらに、水を加えて全量を 100 ml にする。室温で重クロム酸カリウムの 0.1 N 標準溶液で滴定し、当量点の少し前に 50~100 mg のシロクセンを加え、暗室中で発光が起きるまで滴定する。発光が始まった点が終点である。誤差は $\pm 0.09\%$ である。

(2) ロフィン

中和滴定において、定量しようとする酸の試料にロフィンの 0.45% アルコール水溶液または 1% アセトン水溶液 1 ml と、3% 過酸化水素水 5 ml を加え、さらにアルコールを加えて全量を 100 ml にする。これを水酸化ナトリウムのような塩基で滴定するとき、液の pH が 8.4~9.4 に達するとロフィンの化学発光が起こるので、中和点を知ることができる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

(3) フタル酸ヒドラチド類

3 アミノフタル酸ヒドラチド^{*} (ルミノール) の 0.01% アルカリ溶液が発光指示薬として利用される⁽⁶⁾。 Sb^{3+} , As^{3-} , ローダミド^{*}, CN^- ,

$S_2O_3^{2-}$, S^{2-} を次亜臭素酸ナトリウムまたは次亜塩素酸ナトリウムのアルカリ性溶液で滴定するときや中和滴定において、この指示薬が用いられる。pH が 8.0~8.5 以上で発光が始まる。

ルミノールにフルオレッセインを 1:1 のモル比で混合した液は過酸化水素の存在下で高感度の可逆性発光指示薬として、中和滴定に用いられる⁽⁷⁾。フェノールフタレインを指示薬に用いたときと比較してみても、偏差は僅かに 0.15~0.50% にすぎない。

4 アミノ；3 ニトロ；4 ニトロ；3 クロロ；4,5 ジクロロ；テトラクロロの各フタル酸ヒドラチドもルミノールと同様に有効である⁽⁸⁾。

(4) ルシゲニンとその誘導体

ルシゲニン（硝酸 N, N'-ジメチルジアクリジニウム）は過酸化水素の存在下において中和の可逆的発光指示薬として用いられる⁽⁹⁾。この指示薬は pH が 9 以上のアルカリ性においてのみ緑色の化学発光を呈する。この発光指示薬はアルカリ性溶液中の $Fe(CN)_6^{4-}$, As^{3-} , ClO^- , BrO^- を 0.1 N 過酸化水素水で滴定するときにも利用できる（実験誤差 0.05% 以下）⁽⁹⁾。

ルシゲニンに螢光性色素であるフルオレッセインを加えて用いると、発光強度が強められるので、着色や、濁りのひどい液の中和滴定には好都合である⁽¹⁰⁾。

N, N'-ジ(p-トリル)アクリジン硝酸塩は希アルカリ溶液中で過酸化水素によって強力な青色の化学発光を示し、ルシゲニンと同様に発光指示薬として用いられる⁽¹¹⁾。

(5) ピロガロール

10^{-5} ~ 10^{-7} M のピロガロールがルミノールやルシゲニンと同様に発光指示薬として用いられる⁽¹²⁾。

II. 無機物質の微量定量または検出への応用

(1) 銅の検出および微量定量

ルミノールの過酸化水素による化学発光はアンモニア性にした銅イオン溶液の根跡によって停止される。この現象は銅の $1:10^7$ の希釈度においても認められる⁽¹³⁾。また、ルミノールの過酸化水素による化学発光は銅イオンを触媒に用いたとき、過酸化水素の分解によって発光が消滅する。この現象を利用して、系に加える過酸化水素の量を調節することによって、 3×10^{-9} g/ml の銅を定量することができる⁽¹⁴⁾。

(2) 鉄の微量定量

Ac_2CH_2 と過酸化水素を含んだルミノールのアルカリ性溶液 (pH = 11.2) の化学発光は $10^{-4} \sim 10^{-6}\%$ の根跡の鉄によって影響をうけるので定量に利用されている⁽¹⁵⁾。触媒の Ac_2CH_2 の代りにトリエチレンテトラアミン、スルホサリチルアルデヒドエチレンジアミンを用いることができる。ただし液の pH は前者の場合は 9、後者の場合は 4 またはそれ以下にしなければならない。試料が濃度 $10^{-4} \sim 10^{-8}$ mol/l の銅、コバルト、ニッケル、マンガン、クロムを含有するときは、本定量法は用いられない。

(3) ジルコニウムの微量定量

銅を含有したルミノールのアルカリ性溶液の過酸化水素による化学発光はジルコニウムイオン (Zr^{2+}) によって消光されるので、これを利用してジルコニウムを定量することができる⁽¹⁶⁾。

まず、 1.5×10^{-3} M のルミノールを 0.01 M 水酸化カリウム中に溶解した液 2 ml と 10^{-5} M 硫酸銅 5 ml とを混合し、次に、0.01 M 水酸化カリウム中に ZrCl_2 0.1 M を含む標準溶液の 0~3 ml を加え、最後に水を加えて全量を 10 ml にする。この溶液に過酸化水素水を 2 滴加えると化学発光が起きる。ジルコニウムの量と全発光量との関係性を求め検量線を作る。ジルコニウムの標準溶液の代りに試験溶液を用いて、先と同様の方法で発光量を測定すれば、検量線から試験溶液中に含まれるジルコニウムを定量することができる。

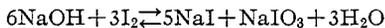
(4) 金属亜鉛中に含有されているコバルトの微量定量

金属亜鉛中には微量のコバルト、鉄、銅などを含有していることが多い。化学発光を利用してコバルトを定量する方法が Babko 等によって研究された⁽¹⁷⁾。

まず、金属試料を溶解させて硫酸亜鉛の溶液をつくる。この溶液にルミノールの水酸化ナトリウム溶液と $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COONa}$ の溶液とを加え、暗室中で過酸化水素水を加えて発光させる。 $o\text{-HOC}_6\text{H}_4\text{COONa}$ は試料中に共存する鉄、銅の影響を防止する作用を持つ。コバルト含有量既知の種々の試料について、コバルトの量と発光量との関係を、あらかじめ作成しておけば、未知試料についての発光量からコバルトの含有量を知ることができる。この方法によって $(1\sim 6)\times 10^{-9}$ g のコバルトが定量できる。

(5) ヨウ素の微量定量

ルミノールの水酸化ナトリウム溶液はヨウ素によって化学発光を起こすので、発光量の測定からヨウ素の定量を行なうことができる⁽¹⁸⁾。最適条件は 20°C 、 $\text{pH}=3$ 、ルミノール濃度 2×10^{-4} M である。0.1 M の食塩が共存しても発光強度に影響を与えない。発光液中では次の反応によって、ヨウ素はヨウ素酸塩に変化する。



発光量の測定を写真法で行なったとき、感度は $1\gamma\text{I/ml}$ である。

(6) CN^- の定量

ルミノールのアルカリ性溶液に過酸化水素水を加えるときの化学発光は CN^- の添加によって阻止されるが⁽¹⁹⁾、その阻止時間が CN^- の量に比例するので、 CN^- の定量に利用できる⁽²⁰⁾。この方法によって、 CN^- を分離操作なしに、誤差 2~3% で定量できる。海水や汚水中の微量シアンの定量に応用される⁽²¹⁾。

(7) 過硫酸塩の微量定量

酸化剤の存在下におけるルミノールの化学発光強度は微量の過硫酸塩によって強められるので、この現象を利用して、過硫酸塩の定量を行なうことができる⁽²²⁾。溶液中で過硫酸塩は亜硫酸となり過酸化水素の活性度を増大させる。

(8) 亜硫酸塩の検出

Cu^{2+} のような重金属イオンを触媒として、亜硫酸塩と酸素との反応は化学発光を伴うので、これを用いて亜硫酸塩の検出をすることができる⁽²³⁾。

(9) 過酸化水素、過酸化ラジカルの検出または微量定量

ヘミンを促進剤として加えたルミノールのアルカリ性溶液は過酸化水素によって強く化学発光するので、これを利用して 0.012γ の過酸化水素を検出できる⁽²⁴⁾。ヘミンの代わりに硫酸銅を用い、 0.2γ の過酸化水素を検出する方法もある⁽²⁵⁾。

一方、過酸化水素の定量には、ヘミンの代わりに、ジアコテトラミン・コバルト(III)が用いられる。発光強度は数分で最高に達し、一次反動的減衰を示す。発光の極大強度は過酸化水素の量と比例するので、 $2.5\sim 250\gamma$ の過酸化水素を定量できる⁽²⁶⁾。

この他、反応の途中で生成される過酸化水素の検出に対してもルミノール発光が利用される⁽²⁷⁾。たとえば、アスコルビン酸(ビタミンC)、シスチン、グルタチオン、硫化水素、ヒドロサルファイト、ヒドラジン、アドレナリンなどを酸素で酸化したとき、過酸化水素が生成されることが、化学発光法によって判明した⁽²⁸⁾。

また、水をX線、 γ 線、中性子線で照射するとき、微量の過酸化水素が生成されるが、その量を銅を触媒にしたルミノールあるいはフターリックサイクリックヒドラチドの化学発光を利用して測定できる⁽²⁹⁾。この原理を利用して、 $30\sim 3000$ rads. の範囲の放射線強度測定用の線量計(dosimeter)が考案されている⁽³⁰⁾。

ルミノール試薬はエーテル中の過酸化物の試験にも適している。試薬 1 ml に可検エーテル 1 ml を加えると、過酸化物が存在すると、両液の接触面だけが発光する⁽²⁸⁾。テトラリンやルミノールの化学発光、過酸化ラジカルの再結合による化学発光を用いて、過酸化ラジカル (RO_2 など) の検出や定量を行なう研究もなされている⁽³¹⁾。

(10) オゾンの定量

1% ルミノールと 10% 炭酸ナトリウムを含有する溶液に酸素ガスを通すとき、きわめて微弱な化学発光しか認められないが、酸素ガスにオゾンが微量混入しているときは強い発光が起きる。これを利用して 0.002 γ/ml のオゾンを検出できる⁽³²⁾。ただし、この場合、ヘミンは触媒作用を示さない。

ルミノール溶液にオゾンを含んだ酸素ガスを通す代りに、ルミノール溶液で処理した紙片をオゾンに曝すことによって発光させ、その発光強度からオゾンを定量することもできる⁽³³⁾。また、ローダミン B で処理した紙片をオゾンによって化学発光させる方法も有効である⁽³⁴⁾。

没食子酸もローダミン B もそれぞれオゾンによって化学発光するが、両者の混合物にオゾンを通すと各単独の発光量以上の発光量を示すようになる。このような条件下ではオゾンの定量をかなり微量でも行なうことができる。たとえば、96% エチルアルコールに没食子酸 (2.5 g/l) とローダミン B (0.03 g/l) を溶解させた溶液 10 ml 中にオゾンを検出しようとする気体を毎分 64 ml の速さで通すとき、発光量が通したオゾンの量に比例するから、オゾン濃度既知のガスで発光量を求め、検量線をつくっておけば、未知試料の呈する発光量から、それに含有されているオゾンの量を知ることができる⁽³⁵⁾。この溶液はオゾン濃度が 0.01% のとき、少くとも 20 時間は使用できる。発光量は $\pm 10^\circ\text{C}$ の温度変化に影響されない。オゾン濃度 0.0003~0.35% (vol/vol) の範囲で定量可能である。

III. 有機物質の微量定量または検出への応用

(1) 種々の有機物の検出

ある種の有機物は有機溶媒中あるいはシリカゲルに吸着した状態において、オゾンを含んだ空気または酸素ガスに曝すとき化学発光を呈する。発光の極大強度は試料の量に関係するので、この方法によって、多数の有機物を確認、検出できる⁽³⁶⁾。検出限界は蛍光分析のそれに近く、ある化合物では 10^{-9} g 以下に達するほどである (1 表)。検出限

1 表 化学発光による有機化合物の検出限界

有機化合物	検出限界 (g)	
	シリカゲル上に吸着	アセトン溶液
アクリジンオレンジ	2×10^{-9}	2×10^{-8}
アクリドン	2×10^{-9}	1×10^{-8}
2-アミノアントラセン	5×10^{-9}	1×10^{-6}
3-アミノフタル酸塩酸塩	2×10^{-8}	1×10^{-7}
8-アミノナフタレンスルホン酸	5×10^{-9}	5×10^{-8}
ジメチルアミノベンツアルデヒド	1×10^{-8}	5×10^{-7}
3,5-ジニトロフェノール	6×10^{-9}	5×10^{-7}
エオシン Y	4×10^{-10}	1×10^{-7}
フルオレッセイン	4×10^{-9}	1×10^{-6}
4-ヒドロキシキノリン	5×10^{-9}	1×10^{-7}
ヨードエオシン	1×10^{-9}	5×10^{-8}
インドール	3×10^{-8}	1×10^{-7}
インドール酢酸塩	2×10^{-8}	5×10^{-8}
イエナスグリーン B	1×10^{-9}	1×10^{-8}
ルミノール	8×10^{-10}	5×10^{-8}
3-メチルインドール	7×10^{-7}	1×10^{-6}

フェノサフラニン	1×10^{-12}	2×10^{-11}
ブリミュリン	3×10^{-9}	5×10^{-8}
クエルセチン	3×10^{-9}	1×10^{-7}
ローダミンB	1×10^{-10}	5×10^{-9}
ルブレン	3×10^{-8}	5×10^{-6}
サフラニンプルーイッシュ (メチルバイオレット)	1×10^{-12}	5×10^{-11}
サフラニンO	2×10^{-11}	1×10^{-10}
サリチル酸	3×10^{-7}	5×10^{-7}
チオニン	2×10^{-9}	1×10^{-6}

界の値は試料をアセトン溶液に溶解させた状態よりも、シリカゲル上に吸着させた状態の方が良い。

(2) ベンゼン誘導体の定量

ベンゼン誘導体のルミノール・銅アンミン・過酸化水素系の化学発光に対する阻害作用を利用して、各誘導体の定量を行なうことができる⁽³⁷⁾。ベンゼン誘導体として利用できるものは、ニトロフェノール、アミノフェノール、トリヒドロオキシベンゼン、ジニトロフェノール、ニトロアニリン、フェニレンジアミンなどである。2置換体における阻害作用は *ortho* > *para* > *meta* の順であり、3置換体もまた、阻害作用を異にする。

(3) ホルムアルデヒドの定量

ホルムアルデヒドと没食子酸を過酸化水素で酸化した際、橙色の化学発光が見られるが、その最高発光強度より、ホルムアルデヒドを定量することができる⁽³⁸⁾。反応液の組成は 8×10^{-2} M- H_2O_2 , 5×10^{-3} M 没食子酸, $10^{-5} \sim 10^{-3}$ M-HCOH, 2×10^{-2} M-KOH である。温度は $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内で一定に保つ。平均誤差は 1% あるいはそれ以下であ

る。

(4) ルミノールの微量定量

ルミノール 1.85~7.98 mg を 0.6% 炭酸ナトリウム水溶液 10 ml に溶解し、次に、 Cu^{2+} 50 ppm 1 ml を加え、最後に 0.04% 過酸化水素水 5 ml を加えて発光させる。発光量はルミノールの初濃度に比例するから、ルミノールを定量できる。精度は 3.7%、定量範囲は 100~460 ppm である⁽³⁹⁾。また、ルミノールのアルカリ性溶液の過酸化水素による化学発光強度に及ぼすイソペストック（浸透殺虫剤の 1 種で有効成分は bis isopropylamino-fluorophosphine-oxid）の触媒作用を利用して、ルミノールを定量できる⁽⁴⁰⁾。

(5) アルコールの検査

ジアクリジン誘導体の化学発光に対するアルコールの触媒作用を利用して、メタノール、96% エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ターシャリーブタノールを検出することができる⁽⁴¹⁾。発光液は 0.0667 M- Na_2HPO_4 10 ml, メチルまたはエチルジアクリジンの 0.04% 水溶液 5 ml, 3% H_2O_2 5 ml, 試料 10 ml を混合してつくる。化学発光が消滅するまで 0.0667 M- KH_2PO_4 を加え、そのときの pH を測定する。その際の pH 値は 2 表に示すように、アルコールの種類と濃度に特有であるので、これを利用して、アルコールの検査を行なうことができる。また、試料がメタノールとエタノールの混合物であるときは、化学発光の消滅する pH がエタノールのモル分率と共に

2 表 アルコールの濃度と化学発光消滅時の pH との関係

アルコールの種類	pH	アルコール濃度 (mole/l)
メタノール	7.00	6.76
96% エタノール	6.82	4.31
プロパノール	6.72	3.12
イソプロパノール	6.73	3.11
ターシャリーブタノール	6.66	2.46

減少する関係を利用して、各アルコールの含有量を決定することができる。

IV. 法医学・医学・生化学への応用

(1) 血痕の鑑別

法医学上血痕の鑑別は血痕の状況や発見場所などから、犯罪の様子を推定できることが多いので重要視されている。血痕の発見や識別には種々の方法があるが、特にルミノールの化学発光を利用した方法は有名であり、化学発光の応用例の中でも代表的なものであるので、少し詳細に述べてみよう。

まず、化学発光を利用しない血痕の判別法には顕微鏡による方法、二色性を利用する方法、化学反応を利用する方法、Teichmannの結晶試験法、吸収スペクトルによる方法などがある。

顕微鏡による血球の識別法は血液が新鮮な場合は容易であるが、時間が経ったものは、日光、湿気、人工的洗条、化学変化、汚物の付着などによって、血痕の外観は全く変化するので、古い血痕の鑑別は困難である。

二色性を利用する方法は、古い血痕中に生成されるヘマチンが二色性を示すことを利用したものである。すなわち、古い血痕は太陽の反射光線では緑色に、透過光線では赤色に見える。しかし、古い血痕は汚物で被われていることが多く、特に、赤い果汁や色素の乾燥残渣、煙草のやに、赤錆、赤かびなどは血斑とよく似た外観を呈するので、このような汚物で被われたものは、見わけることが困難である。

血痕が付着した場所が、清浄されているとき、その鑑別は非常に困難になる。そのような場合には、床の切目、靴あるいは衣服などの縫目、塵埃中、兇器のごく小さなきずの中、流し台の曲管中の残留液や洗条液、から血痕の検査を行なわなければならない。また、戸外における血痕の検査は、日光による変化、雨水による流出、機械的変化などによって、短期間のうちに肉眼では認められなくなるので、それらの血痕の発見はかなり難しい。このような場合、**化学反応を利用し**

た試験法（たとえば過酸化水素試験，グァヤックチンキ試験，ベンジジン試験）があるが，これらの試験法は，たとえ陽性の結果が出て，必ずしも血痕の証明にならないし，検体を損失させる欠点を持っている．特に，過酸化水素試験は血痕と外観の似た鉄錆によっても陽性に出るので，注意しなければならない．

検体からヘミンおよびヘモクロモージェンの結晶を析出させて血痕を判別する **Teichmann の結晶試験**は，信頼度が高いが，他の薬品の共存は，この試験法を阻害させたり，また，この試験法は，かなりの熟練を必要とするといった欠点を持っている：

吸収スペクトルによる方法は中でも最も確実な方法といえる．従って後述のルミノール試験と併用されることが多い．

さて，**化学発光による血痕の鑑別法**は，上述の方法に比較して，最もすぐれた方法である．その試験法と特徴について述べよう．

ルミノール約 1 g と無水炭酸ナトリウム 5 g とを水 100 ml に溶解し，これに 3% の過酸化水素水 15 ml を加えると弱い発光が起きる．この発光を停止させるために痕跡の 3-イミダゾリノン-4-カルボン酸または $1-C_{10}H_7OH^{(42)}$ を加える．この液を検査しようとする場所に吹きつけると，極めて少量の血痕があっても，その部分が強く発光する．血痕が古い方が，返って発光が強まる．これはヘマチンが生成されるためである．長く風雨に洗われた血痕や，塵埃や汚物中の微量の血痕や，物体の隙間や衣服の縫目にある血痕でも，ルミノール反応によって，容易に検出できる特徴を持っている．たとえば 6 l の液体中に 5 滴の血液が存在するものからでも，血液混入の判別をすることが可能である．この鑑別法は血液に特有のものであって，過酸化水素を分解させる金属酸化物，金属の錆，金属，無機および有機色素，石，木，土，壁土，草，葉，皮膚，繊維，皮革，糊，かび，油，ろう，コーヒーの痕跡，唾液，精液，尿，糞，膿，その他の体液などによって阻害されない利点を持っている⁽⁴³⁾．

血痕の発光試験を行った後の液を用いて，さらに，スペクトル試験，血清試験，血液の種類を鑑定を困難なしに行なうことができる．

以上のように、ルミノール発光による血痕の鑑別法は広大な犯行現場から迅速且つ検体の損失なしに、ごく微量の血痕を汚物に阻害されることなく検出することができ、また血痕の付着状況を写真に撮影できるなど、多くの利点を持っている。

しかし、他方、欠点がないわけでもない。発光の持続時間は約 15 分間である。発光がやんだ後、試薬を注ぐと再び発光するが、ルミノール試薬 1 ml に対し、0.05 M の硫酸銅溶液の 0.1 ml が混入した場合には、1 分間以内に異常に強い発光が起き、まもなく消滅する。その発光後の液にヘミン溶液 (2.5 g のクロロヘミンを 1% の炭酸ナトリウム溶液 100 ml 中に溶解したもの) の 1 ml を加えても、その液は化学発光しない。すなわち、ヘミンと銅イオンとの混合物は銅イオンのみと同様の挙動を示すので、銅イオンの存在は特に注意しなければならない。銅イオンと同様に、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} の存在も発光時間を、非常に短かくし、 Ni^{2+} は発光時間には影響を与えないが、発光強度を弱めるので、注意が必要である⁽²⁸⁾。

(2) 尿の鑑定

ルミノールの化学発光が尿によって特性的に消光されることによって、尿の鑑定をすることができる⁽⁴⁴⁾。まず、0.045 M の水酸化ナトリウム、0.0176 M の過酸化水素、 4×10^{-4} M のルミノール、 4×10^{-7} M のヘミンの混合溶液をつくり、これに鑑定しようとする尿を加え、化学発光量を測定し、尿の代わりに水を用いたときの発光量と比較する。発光液に尿が 2% (容量%) 存在しても、化学発光量は 96% 阻害される。しかも、尿によるこの阻害作用は、他物質の共存や、尿の個人差によって影響をうけない。ただし、尿酸は尿ほどではないが、かなり強い消光作用を持つので、鑑定上注意しなければならない。尿の代わりに、尿を乾燥したものをを用いてもよい。

(3) 生体反応における脱水素反応の研究

ビタミン C の脱水素反応に銅が触媒的に有効であることが、ルミノ

ール発光によって実証された⁽²⁶⁾。すなわち、10 mg のビタミン C を 5 ml の 1% 炭酸ナトリウム溶液に溶解した液と、5 ml のルミノール溶液 (100 mg のルミノールを 100 ml の 1% 炭酸ナトリウム溶液に溶解し、使用直前に 3.0 mg のメゾヘミンを加えたもの) とを混合し、15~20°C で暗室中で、酸素を通すと、1~2 分後弱く発光する。そこへ、0.01 M 硫酸銅溶液の 0.5 ml を加えると、数秒後に 10 m 離れた所からでも認められる程、発光が強められる。

この他、生体内の酸化反応の研究⁽⁴⁵⁾や、peroxidase の触媒作用およびその識別⁽⁴⁶⁾などに化学発光現象が利用される。

V. 物性論・宇宙物理学への応用

(1) 合成高分子重合開始剤の速度論的研究

一般式 $(RCO_2)_2$ (R は C_5-17 ラジカル) の重合開始剤の速度論的特性の決定に化学発光法が用いられる⁽⁴⁷⁾。たとえば、開始剤の分解速度定数 k の値は、化学発光の初期強度 I_0 と t 時間後の発光強度 I を測定すれば $I=I_0 \exp(-kt)$ なる関係式によって、算出することができる。また、分解反応の活性化エネルギーは発光強度の温度効果から知ることができる。

(2) 高分子物質の機械的劣化程度の測定

高分子材料の機械的劣化の程度は E. P. R. または粘度的方法によっても求められるが、化学発光を利用すると、それらの 10~100 倍も鋭敏に決定することができる。たとえば、空気中で石英、ポリオキシメチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレートを機械的に摩擦させると、発光するが、摩擦をやめても 10~15 分間、弱い発光(残光)が続く。真空中または希ガス中では、このような残光は認められない。この残光は、高分子物質の機械的劣化の間に生成した peroxy free radical が再結合するために起きるものである。従って発光量の測定から劣化の程度を知ることができる⁽⁴⁸⁾。

(3) 流体流動の研究

流体に別の流体を細孔から混入した場合、その界面において、2種の流体がどのように混合し合うか、を研究する場合、一方の流体として過酸化水素を加えた水酸化ナトリウムの希溶液を、他方の流体として0.1%の赤血塩(フェリシアン化カリウム)の溶液と1%のルミノール溶液との混合溶液を用いると、2流体間の接触面で、強い発光が起きるので発光の様子から、流体の混合状態を知ることができる⁽⁴⁹⁾。

(4) 細孔の大きさの測定

2.5 μ mole のアクリフラビンをシリカの1g当りに吸着させたものを、真空中で閃光電球の光で照射すると、リン光を発する。この操作を空気中で行なうと、酸素と光励起色素間の化学発光反応が併発する。光学フィルターの使用によって、光照射を中断した以後のリン光の減衰と化学発光の減衰とを区別して測定することができる。この場合、化学発光がシリカの細孔の大きさに依存するので、これを利用して、細孔の大きさを測定することができる。またこの原理による細孔計(porosimeter)も作られている⁽⁵⁰⁾。化学発光の測定は -100°C が最適である。

(5) 大気上空組成の研究

ロケットや気球の中に、酸素やオゾンなどと反応して化学発光を起こす物質を入れておいて、上空の酸素原子の濃度⁽⁵¹⁾、オゾン濃度⁽³⁴⁾⁽⁵²⁾、オゾンの分布⁽⁵³⁾、拡散係数⁽⁵⁴⁾、触媒的表面励起⁽⁵⁵⁾などを研究する方法が考案されている。原子状酸素の検出には $\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{NO}_2 + h\nu$ の化学発光が、また、オゾンの検出にはローダミンBによる化学発光現象が利用される。

VI. 商品学への応用

(1) 植物油の新鮮度の検査

フタロシアニン (2 mg) のマグネシウム錯塩を鑑定しようとする植物油の 5 ml 中に溶解すると緑色の溶液がえられる。この溶液を暗室中で加熱すると、古い植物油のときだけ、ルビー色の化学発光を呈するので、植物油の新鮮度を知ることができる⁽⁵⁶⁾。発光強度は大豆油が最も強く、亜麻仁油、綿実油はそれに次ぐ。発光の原因は、長時間のうちに油の中に蓄積された過酸化物質と錯塩との反応によると考えられている。

(2) 紙の組織の識別

過酸化水素による発光は紙をかなりの深さまで透過するので、写真乾板またはフィルムを検査しようとする紙で被い、紙の上から化学発光の光を利用して露光すると、紙の組織内へ発光液が浸透して行き、紙の構造が乾板上に記録できる。印刷されたり、金属化合物や色素に浸された紙の差、すかしなどが明瞭に識別できる⁽⁵⁷⁾。新聞紙では、たとえ印刷がしてあっても光が容易に透過するので、新聞上の印刷は写真乾板上に現われない。

VII. 発光源としての応用

化学発光の強さは、電球や蛍光灯など、一般の照明用光源に比較した場合、問題にならない程微弱であるので、光源としての用途は極めて特殊な場合に限られる。

(1) 信号標識用光源

希元素気相中において、テトラキス (ジメチルアミノ) エチレンがパラフィンワックス、微細結晶性ワックス、鉱物油、シリコン (ジメチルシリコン、またはメチルフェニールシリコン) と混合し、ろう状の固体のものを作る。これらは空気中で化学発光標識として用いられる⁽⁵⁸⁾。また、夜間信号や標識として、STELLER と呼ばれるものが作られている。酸化剤が STELLER へ拡散する速度を制御することによって、長時間、黄色の発光をさせることができる。STELLER は

2成分の発光物質からつくられるが、その製法は公開されていない。STELLERの誘導体によって、各色の化学発光がえられる。使用温度は $-40^{\circ}\text{F}\sim 125^{\circ}\text{F}$ である⁽⁵⁹⁾。

(2) 写真感光材料の特性曲線作成用光源

ルミノールのアルカリ性溶液を赤血塩で酸化するときの青色の化学発光が光源に用いられた。最適発光条件は、0.001 M の赤血塩、0.0032 M のルミノール、露光時間2分間であった。発光スペクトルを移動させたいときは、蛍光性色素の1種であるウランニンあるいはローダミンBを0.001 M 混入させる⁽⁶⁰⁾。

VIII. 結 語

化学発光現象の応用は、上述のように、かなり多方面に互っている。実用可能な化学発光剤は、現在では、ルミノールとルシゲニンが、その代表的なものであるが、さらに発光能の大きな発光剤や、発光反応における触媒の開発ならびに発光機構に関する基礎研究が必要である。

化学発光の研究は最近急速に増加しつつあるが、せいぜい、その数は世界中合わせても、年間100件程度にすぎない。

発光機構も部分的には解明されて来ているが、全様が確実に解明されたものは一つもない現状であり、ルミノールの発光反応ですら発光機構について諸説があり、いずれが正しいか断定する段階に達していない。

今回は化学発光の応用面のみに限ったが、次回には発光機構面に関する総説を書きたいと思っている。

文 献

- (1) 八木国夫, 吉田善一, 太幡利一, “螢光” p. 337~343 (1958); F. McCapra: Quart. Rev. (London) 20, 485 (1966)

- (2) F. Kenny, R. B. Kurtz : *Anal. Chem.* **22**, 693 (1950)
- (3) F. Kenny, R. B. Kurtz : *ibid.* **25**, 1550 (1953)
- (4) I. Buzas, L. Erdey : *Talanta* **10**, 467 (1963)
- (5) L. Erdey, I. Buzas : *Anal. Chim. Acta* **15**, 322 (1956)
- (6) L. Erdey : *Magyar Kém. Lapja* **13**, 7 (1958)
- (7) L. Erdey, W. F. Rickering, C. L. Wilson : *Talanta* **9**, 371 (1962)
- (8) A. A. Ponomarenko, N. A. Markar'yan, A. I. Komlev : *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.* **86**, 115 (1952)
- (9) L. Erdey : *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **3**, 81 (1953)
- (10) L. Erdey, J. Takacs, Ilona Buzas : *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **39**, 295 (1964)
- (11) A. Chrzaszczewska, A. Braum, M. Nowaczyk : *Lódz. Towarz. Nauk., Wydział III, Acta Chim.* **3**, 93 (1958)
- (12) J. Slawinski : *Rocz. Glebozn* **18**, 191 (1967)
- (13) A. Steigmann : *Phot. Ind.* **85**, 1365 (1937)
- (14) A. K. Babko, L. I. Dubovenko : *Z. Anal. Chem.* **200**, 428 (1964)
- (15) A. K. Babko, I. E. Kalinichenko : *Ukr. Khim. Zh.* **31**, 1316 (1965)
- (16) A. K. Babko, L. I. Dubovenko, L. S. Mikhailova : *Metody Anal. Khim. Reaktivov. Drep. No.* **13**, 139 (1966)
- (17) A. K. Babko, N. M. Lukovskaya : *Ukr. Khim. Zh.* **30**, 388 (1964)
- (18) A. K. Babko, L. V. Markova, N. M. Lukovskaya : *Zh. Anal. Khim.* **23**, 401 (1968)
- (19) K. Weber, M. Krajcinovic : *Ber.* **75 B**, 2051 (1942); E. H. White : *J. Chem. Educ.* **34**, 275 (1957)
- (20) 武者宗一郎 : *日本化学雑誌* **79**, 647 (1958)
- (21) 武者宗一郎, 伊藤三夫, 山本偉二郎, 稻森芳博 : *日本化学雑誌* **80**, 1285 (1959)
- (22) A. Steigmann : *J. Soc. Chem. Ind.* **61**, 68 (1942)
- (23) J. Stauff, H. Schmidkunz : *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* **36**, 61 (1963)
- (24) W. Langenbeck, U. Ruge : *Ber.* **70**, 367 (1937)
- (25) A. Steigmann : *J. Soc. Chem. Ind.* **61**, 36 (1942); *Chemistry and Industry* **1941**, 889.

- (26) 尾嶋平次郎, 岩城良次郎: 日本化学雑誌 **78**, 1632 (1957)
- (27) H. Druckrey, R. Richter: *Naturwissenschaften* **29**, 28 (1941)
- (28) O. Schales: *Ber.* **71 B**, 447 (1938)
- (29) W. V. Mayneord, W. Anderson, H. D. Evans, D. Rosen: *Radiation Research* **3**, 379 (1955)
- (30) W. A. Armstrong, W. G. Humphreys: *Canad. J. Chem.* **43**, 2576 (1965)
- (31) J. R. Totter, E. C. de Dugros, C. Riveiro: *J. Biol. Chem.* **235**, 1839 (1960); A. A. Vichutinskii: *Nature* **206**, 292 (1965); V. V. Gur'yanova, B. M. Kovarskaya, M. B. Neiman, L. M. Postnikov, V. Ya. Shlyapintokh, G. V. Kuznetsova: *Vysokomolekul. Soedin.* **7**, 2176 (1965); S. K. Ivanov: *C. R. Acad. Bulg. Sci.* **20**, 1153 (1967)
- (32) E. Briner: *Helv. Chim. Acta.* **23**, 320 (1940)
- (33) A. J. Bernanose, M. G. Réné: *Advances Chem. Ser.* **21**, 7 (1959)
- (34) E. H. Steinberger, J. Sivan, J. Neumann, N. W. Rosenberg: *J. Geophys. Res.* **72**, 4519 (1967)
- (35) D. Bersis, E. Vassiliou: *Analyst* **91**, 499 (1966)
- (36) R. L. Bowman, N. Alexander: *Science* **154**, 1454 (1966)
- (37) A. A. Ponomarenko, B. I. Popov: *Zh. Analit. Khim.* **19**, 1397 (1964); *Zh. Olshech. Khim.* **34**, 4118 (1964)
- (38) D. Slawinska, D. Golebiowska, J. Slawinski: *Chem. Anal.* **11**, 1117 (1966)
- (39) 武者宗一郎, 伊藤三夫: 日本化学雑誌 **77**, 114 (1956)
- (40) K. Weber, M. Mrazović: *Arhiv. Hig. Rada.* **9**, 325 (1958)
- (41) E. Michalski, M. Turowska: *Chem. Anal.* **5**, 625, 631 (1960)
- (42) K. Uemura: *Science and Crime Detection* **7**, 6 (1954)
- (43) W. Specht: *Angew. Chem.* **50**, 155 (1937); K. Weber, V. Mikuličić: *Arhiv. Hig. Rada.* **10**, 101 (1959)
- (44) K. Weber, J. Frketić: *Arhiv. Hig. Rada.* **4**, 1 (1953)
- (45) G. A. Popov: *Otd. Biol.* **21**, 90 (1965); A. I. Dzhafarov, V. M. Kasumov, B. N. Taruson: *Biofizika* **12**, 744 (1967)
- (46) G. Ahnstrom, R. Nilsson: *Acta Chem. Scand.* **19**, 313 (1965)
- (47) S. S. Ivanchev, A. F. Guk, V. Ya. Shlyapintokh: *Dopovidi.*

Akad. Nauk Ukr. RSR 1966, 196.

- (48) M. U. Kislyuk, P. Yu. Butyagin: Vysokomol. Soedin., Ser. B **9**, 612 (1967)
- (49) A. S. Friedman: J. Appl. Phys. **27**, 417 (1956)
- (50) J. L. Rosenberg, D. J. Shombert: J. Phys. Chem. **65**, 2103 (1961)
- (51) R. E. Good, J. A. F. Hill: U. S. Dep. Comm. **AD 634312**, 72 pp. (1966)
- (52) V. H. Regener: NASA Accession No. **N 66-34315**, Rept. No. **AD 632562**, 21 (1966)
- (53) R. A. Craig, J. J. DeLuisi, I. Stuetzer: J. Geophys. Res. **72**, 1689 (1967)
- (54) D. Golomb, M. A. MacLeod: J. Geophys. Res. **71**, 2299 (1966)
- (55) P. Harteck, R. R. Reeves, Jr., E. W. Albers: NASA Accession No. **N 65-19384**, Rept. No. **AD 610710** 65 pp. (1964)
- (56) 角田義和: 科学 **13**, 129 (1943)
- (57) P. M. Kretschmer: Wochbl. Papierfabr. **76**, 35 (1948)
- (58) L. E. Humiston: U. S. **3375176** (Cl. 252-188.3), March 26, 1968, Appl. Sept. 23, 1964; 2 pp.
- (59) E. D. Guth, G. Schlesinger: U. S., Clearinghouse Fed. Sci. Tach. Inform., **AD 653153**.
- (60) I. Broz: Kem. Ind. (Zagreb) **16**, 669 (1967)

1968 年 (昭 43) 9 月 30 日提出