

# ロイコ型色素と有機塩素化合物の光化学反応 および分析化学への適用

長沼 健\*, シン ソバンナ<sup>1</sup>, 渡辺恵幸\*\*

\*理科教育講座 (化学)

\*\*長久手町立長久手中学校

## Determination of organic chloride with luo-Crystal Violet

Takeshi NAGANUMA, SIENG Sovanna, and Megumi WATANABE

\* Department of Science Education, Aichi University of Education

\*\* Nagakute junior high school, Aichi

### 1. はじめに

トリフェニルメタン色素は、イオン対抽出試薬として分析化学的に有用であるが、還元系はロイコ型と呼ばれ無色を示すものが多い。この平衡移動を利用して、アルコールの検出や溶存酸素の定量などが報告されている<sup>1)2)</sup>。また、有機塩素化合物存在下で、紫外線を照射するとロイコクリスタルバイオレット等のロイコ型色素の有色化が起こるといった性質をもつ。本研究では、紫外線による平衡移動を利用し、昨今、大きな問題となっている有機塩素化合物である有害物質（トリハロメタン、ダイオキシン等）の簡便な検出、定量方法を検討することを目的とした<sup>3)</sup>。さらにこれらの平衡移動の起こる要因についても検討を行った。

また、環境教育の分野では、ゴミ問題の中で有害物質として取り上げることが多いが、化学的手法を用いた実験による環境調査法が少ない。そこで、本法を有機塩素化合物の簡易分析法として確立することを目指した。さらに、試料の拡大、すなわち水試料への適用や使用薬品についての安全性についての検討も行った。

### 2. 実験

#### 2・1 試薬

- 1) 有機塩素化合物：クロロホルムなどを用いた。
- 2) 0.1%ロイコクリスタルバイオレット (LCV) 試薬溶液：LCV0.1 gを溶媒100 mlに溶解し、褐色びんに保存する。安定性は2週間ほどである。

#### 2・2 機器

色の変化は吸光度測定を行った。使用機器は日本分光 UVIDEC-550で1 cm石英セルを使用した。また、酸化還元電位測定にはヤナコP-500型ポーラログラフ (SCE対応電位) を用いた。

### 2・3 実験操作

有機塩素化合物を含む試料にLCV溶液を加え、一定時間紫外線ランプ (366nm) を照射する。色の変色は吸光度 (590nm) を測定する。

なお、固体試料はLCV試薬溶液に直接溶解可能である。水試料の操作法については、後述する。

### 3. 結果

#### 4・1 ロイコ色素の検討

ロイコ型色素の中で発色したものはトリフェニルメタン系であり、今回はとくに優れていたロイコクリスタルバイオレット (LCV) を取り上げ、平衡の推定構造は図1のようである。

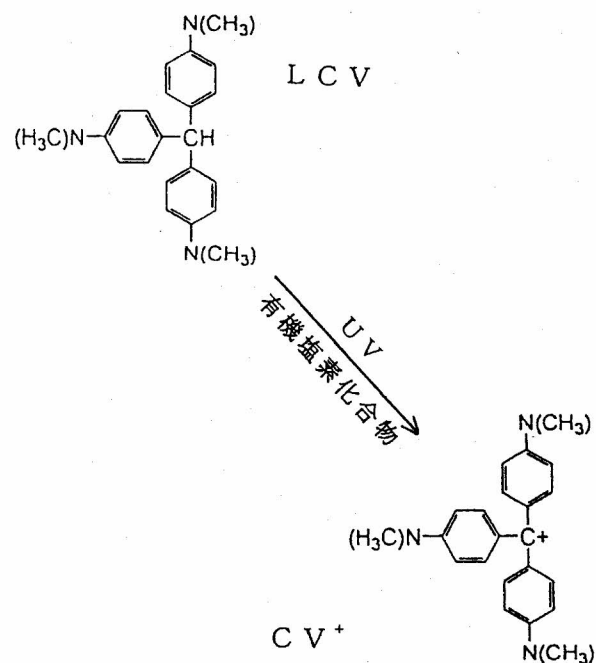


図1 クリスタルバイオレットの平衡式

1 愛知教育大学大学院生

トリフェニルメタン系のロイコ型色素が優れていることを確認するために各種色素の酸化還元電位を電位-吸光度曲線より求めた。また、下表の相対変化度は、クロロホルム5%を添加し、紫外線照射した後の吸光度の変化から算出した値である。

ロイコクリスタルバイオレットは著しく変化を見せたが、電位変化を図2に示した。

表1 色素の酸化還元電位測定値

色素種	酸化還元電位	相対変化度
ロイコクリスタルバイオレット	1.8V	711065
ロイコマラカイトグリーン	1.4	5734
0-クレゾールフタレイン	*1.5	160
メチルグリーン	*1.5	35
プリリアントグリーン	*1.7	10

\*ロイコ型に非ずイオン型の還元電位で表示

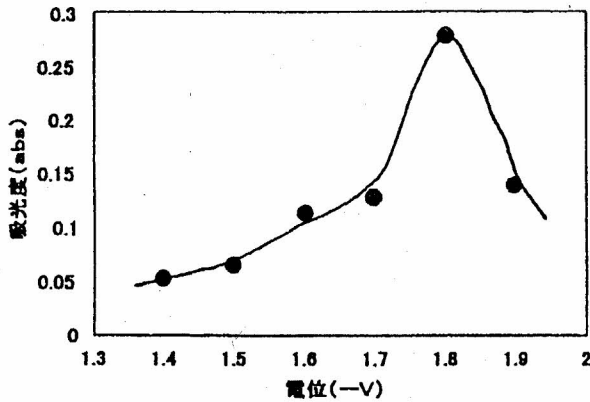


図2 クリスタルバイオレットの電位-吸光度曲線

#### 4・2 溶媒の影響

ロイコ型からカチオン型の移動に対して溶媒が与える影響は、1) 極性による影響、2) 置換基による影響である。とくに、極性が大きいものは溶媒に用いただけで、ロイコ型色素が有色化してしまう。また、極性の小さなものでは、発色がほとんど起こらないことがわかった。しかし、極性が同程度の溶媒では、これ以外の要素によって色素の移動が起こるため、考慮し

表2 色素-溶媒の組み合わせ

色素種	溶媒種	モル吸光係数*
ロイコマラカイトグリーン (LMG)	エタノール	ブランク発色
	酢酸メチル	発色せず
	酢酸ブチル	5
ロイコクリスタルバイオレット (LCV)	メタノール	ブランク発色
	酢酸メチル	13368
	酢酸ブチル	11490
	ベンゼン	163
	トルエン	81

\*四塩化炭素1モルに対する吸光度

なければならない。

溶媒のもつ置換基の影響についてアルキル基をもとに検討した結果が表2で、結論では、LMGでは酢酸ブチル、LCVでは酢酸メチルの組み合わせがよかったが、後者の方がとくに優れていた。

#### 4・3 紫外線照射時間

紫外線の照射時間によって色素-有機塩素化合物に与えられるエネルギーが増加する。したがって、有機塩素化合物量と紫外線の照射時間が、それぞれ限定要因となる場合がある。これらが過剰なときは、色素量が限定要因となる。本法では、実用性と簡便性から照射時間を30分とした。

#### 4・4 有機塩素化合物の検量線

各種有機塩素化合物について検量線を作成した。表3には、モル吸光係数と定量限界を示した。定量限界は、検量線の吸光度Net値(試薬ブランク値を差し引いた値)が0.010を示す各物質の濃度をppm単位で示したものである。

四塩化炭素、クロロホルムが大きいモル吸光係数を持ち、高感度の分析が可能である。ペンタクロロフェ

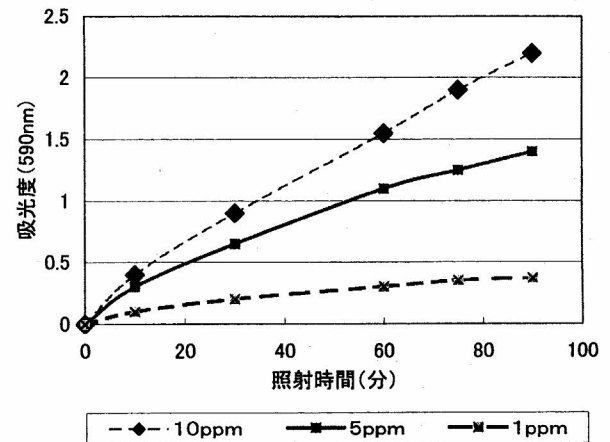


図3 照射時間による吸光度の変化  
四塩化炭素-LCV-酢酸メチル系  
紫外線ランプ照射 (366nm)

表3 有機塩素化合物の定量限界

有機塩素化合物	モル吸光係数	定量限界(ppm)
ジクロロメタン	79	12.6
クロロホルム	2333	0.08
四塩化炭素	13368	0.05
クロロベンゼン	82	10.0
o-ジクロロベンゼン	157	7.6
p-ジクロロベンゼン	468	3.3
トリクロロベンゼン	743	0.3
ペンタクロロフェノール	22684	0.3

\*四塩化炭素1モルに対する吸光度

ノールのモル吸光係数が大きい定量感度が上記物質より感度が良くないのは分子量が大きいことによる。置換基の影響については以下の章で説明する。

### 5. 発色反応に関する機構

#### 5.1 塩素の配位数と配位位置による感度

表3からもわかるように、例えば塩素の配位数が同じ「2」である有機塩素化合物であってもモル吸光係数の大きさはかなり異なる。また、o-位、p-位などの配位位置によって反応性が左右する。このことから立体的な構造の影響も考えられる。

図4は、モル吸光係数の対数と配位する塩素数の関係を示しているが、直鎖型と芳香族の塩素化合物がそれぞれ直線性を示す。芳香族が低くなるのは、分子の大きさから寄与の小ささ、塩素の付加・脱離のしやすさに関係していると思われる。

配位数「5」のペンタクロロフェノールが直線からはずれるのは、置換基としてOH基をもっているためと考えられ、この反応が配位子によって影響を受けることが確認できる。

#### 5.2 発色の光化学反応機構

D-H - CCl<sub>4</sub> (DH : LCV) 系の色素生成に導く光化学反応の機構は2つ考えられる。

1) 遊離基機構と呼ばれ、CCl<sub>4</sub>が遊離基源として作用する反応

2) 電子移動機構と呼ばれ、電子移動過程を経る反応  
光反応は、ラジカル連鎖反応であることがわかっている<sup>4)</sup>。その開始反応は、電子移動であろうとされている。この反応機構を支持するものとして、反応後の溶液中にCl<sup>-</sup>が検出され、色素を含まず、有機塩素化合物のみものに紫外線を照射した場合の数十倍の濃度が検出された。

このことから、図5に示すような反応による発色機構を推定した。

また、ロイコ型色素は蛍光性をもち、カチオン型に構造が変化したとき、これを失う。微量の有機塩素化

合物を加えた場合、ほとんど蛍光スペクトルに変化はみられない。しかし、紫外線を照射すると色素と有機塩素化合物の間で電子移動が起こり、色素がロイコ型からカチオン型に変化すると考えられる。したがって、有機塩素化合物に伴って蛍光性が失われる。

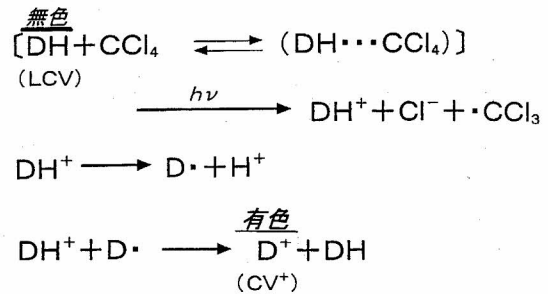
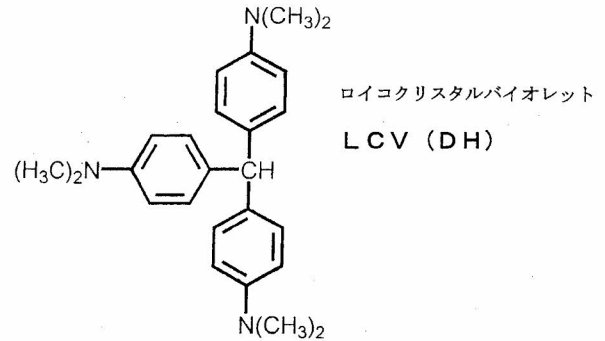


図5 有機塩素化合物の存在による発色機構

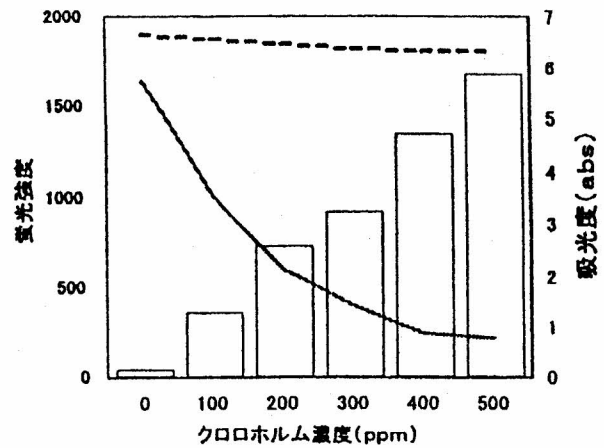


図6 反応による吸光度と蛍光強度の変化

----- 蛍光強度 (紫外線照射前)  
 ———— 蛍光強度 (紫外線照射後)  
 □ 吸光度 (紫外線照射後)

### 6. 本法の実試料の測定

本法を実試料に対して適用することを考えた。対象は、燃焼によって有機塩素化合物が生成され、問題となっている焼却炉の灰やガスおよび土壌、水中の有機

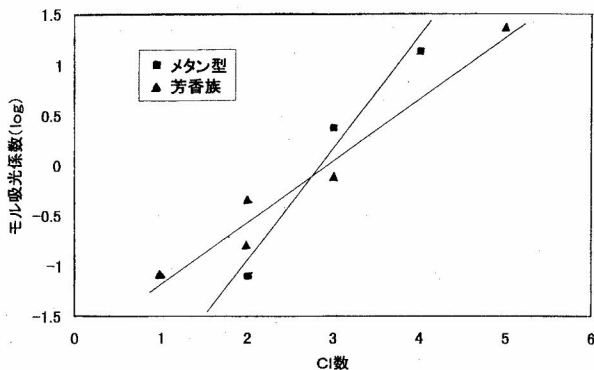


図4 塩素数とモル吸光係数の関係

塩素化合物である。

焼却炉から排出される灰については、次のような結果が得られた。セルロース、でんぷんなどをブランク（吸光度0.2）として考えると、焼却炉（中型焼却炉）からは、多量の有機塩素化合物（PVC灰換算値：0.036 g）が排出されていると考えられる。

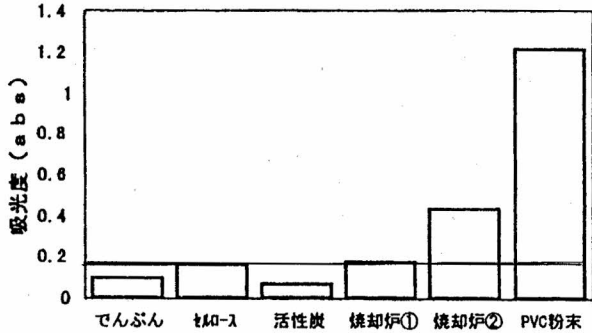


図7 燃焼灰（灰として0.1 g）の吸光度

## 7. 試薬の安全性についての検討

本分析法の中でLCV試薬の溶媒は酢酸メチルを使用しているが、この溶媒を他のもので可能かを検討した。

さらに水試料を測定するために、水溶性の試薬調整も考慮した。

上記の2点を考慮し、ジクロロメタンを試料として次の2つの系を検討した。

### 1) アルコール系

LCVを用いる場合、アルコール系については、試薬ブランクも発色することがあり、結論として2-プロパノールが有効であった。

### 2) 界面活性剤系<sup>5)</sup>

陰イオン性、非イオン性の界面活性剤で検討した結

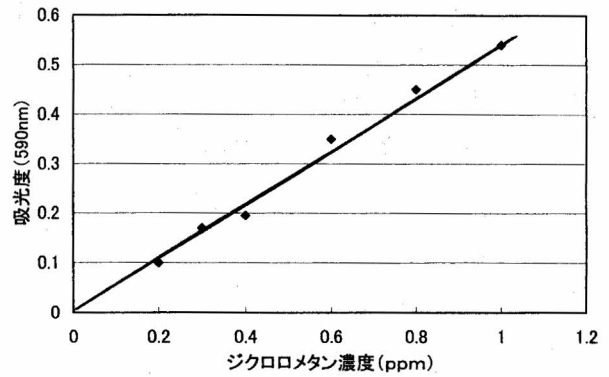


図8 ジクロロメタンの検量線

果、トリトン-X100が最も良かった。

図8にトリトンX-100で作成したジクロロメタンの検量線を作成した。

これらから、水試料分析に向けて、また有機溶媒を使用しないことから、今後界面活性剤利用の光化学反応は有効と思われる。

## 謝辞

本研究は卒研究生近藤浩子氏と研究生の方倍勇氏の協力により行われました、ここに深謝いたします。

## 参考文献

- 1) 河原直子：卒業研究（愛知教育大学）1987
- 2) 橋谷博他：分析化学43, 1059（日本分析化学会）1994
- 3) 長沼健他：理科・化学からの提案, p143（化学教育協議会）2001
- 4) 「有機光化学の新展開」p251（日本化学会）
- 5) 伊奈紀幸：修士論文,（愛知教育大学）1997

（平成17年9月17日受理）