

ノ ー ト

3,5-ジクロロフェノールと界面活性剤共存下におけるアルミニウム(III)-8-ヒドロキシキノリン錯体の蛍光特性

渡辺 邦洋^{®*}, 大前 憲央^{*}, 板垣 昌幸^{*}

Fluorescence properties of the Al(III)-8-hydroxyquinoline complex in a surfactant micelle containing 3,5-dichlorophenol

Kunihiro WATANABE, Norio OMAE and Masayuki ITAGAKI^{*}^{*}Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo, 2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510

(Received 2 March 1999, Accepted 8 April 1999)

The enhancing effect of 3,5-dichlorophenol on the fluorescence intensities of the Al(III)-8-hydroxyquinoline complex in a surfactant micelle was investigated. To examine the enhancement mechanism, the fluorescence properties of the Al(III)-8-hydroxyquinoline complex in surfactant micelle containing 3,5-dichlorophenol were measured by a fluorescence-lifetime instrument. The radiationless transition-rate constant (k_q) decreased compared with k_q in a surfactant solution without 3,5-dichlorophenol. This result indicated that Al(III)-8-hydroxyquinoline complex can be protected from the bulk water as a quencher by using 3,5-dichlorophenol through hydrogen bonding. A non-ionic surfactant micelle was separated as an organic phase from an aqueous phase above the cloud point. Therefore, Triton X-100 of the non-ionic surfactant was used as an extraction solvent for the Al(III)-8-hydroxyquinoline complex in the presence of 3,5-dichlorophenol. As a result, dichlorophenol enhanced the fluorescence intensity of the Al(III)-8-hydroxyquinoline complex in the Triton X-100 phase. The relationship between the 3,5-dichlorophenol concentration and the fluorescence intensities of the Al(III)-8-hydroxyquinoline complex in the surfactant phase was studied.

Keywords : 3,5-dichlorophenol; fluorescence properties; surfactant; cloud point.

1 緒 言

種々の金属イオンのキレート抽出系において、フェノール類の添加が抽出を著しく増大させることが報告されている¹⁾。このフェノール類の効果は有機相における金属キレートとフェノールの水素結合による会合体の生成に起因するとされている。また、蛍光に関しては四塩化

炭素中における Al(III)-8-ヒドロキシキノリン錯体の 3,5-ジクロロフェノール添加における増感効果が Katsuta により報告され、その現象のメカニズムは 3,5-ジクロロフェノール分子がキレートに会合し、溶媒分子から遮へいすることによる溶媒の消光作用の抑制であるとされている²⁾。しかし、蛍光寿命、蛍光放射速度定数、無放射遷移速度定数などの蛍光特性の点からの検討はなされていない。また、ミセル共存下では溶媒抽出と同様に金属キレートのミセル中への取り込みが期待されるが、フェ

^{*} 東京理科大学理工学部工業化学科: 278-8510 千葉県野田市山崎 2641

ノール類の効果については明らかにされていない。そこで本報では Al(III)-8-ヒドロキシキノリン錯体に対して 3,5-ジクロロフェノールの効果を硫酸ドデシルナトリウム (SDS) 界面活性剤水溶液について調べ、フェノール共存下でのミセル中での蛍光特性について検討した。更に、非イオン界面活性剤の曇点を利用した界面活性剤相への濃縮についても同様に、フェノール類添加の蛍光強度へ及ぼす影響について調べた。

2 実験

2.1 試薬

Al(III) 標準溶液: 和光純薬製 AAS 用 Al(III) 標準溶液 (1000 ppm) を 1 M HNO₃ で希釈して使用した。

8-ヒドロキシキノリン溶液: 和光純薬製 8-ヒドロキシキノリンを 1 M 酢酸溶液 100 ml に溶解して使用した。

SDS 溶液: 和光純薬製硫酸ドデシルナトリウムを蒸留水で希釈して使用した。

トリトン X-100 溶液: 和光純薬製ポリオキシエチレン (10) オクタフルフェニルエーテルを蒸留水で希釈して使用した。

3,5-ジクロロフェノール: 和光純薬製 3,5-ジクロロフェノールを界面活性剤水溶液に直接溶解させて使用した。その他の試薬は市販特級品を使用した。

2.2 装置

蛍光強度の測定には、150 W キセノンランプを光源とした島津分光蛍光光度計 RF-540, pH の測定には東亜電波 HM-20E 型 pH メーターを使用した。蛍光寿命の測定には高圧水素フラッシュランプ (10 kHz) を光源とした堀場蛍光寿命測定装置 NAES-500 (時間相関単一光電子計数法) を使用した。

2.3 方法

適当量の Al(III) を含む水溶液に、8-ヒドロキシキノリン 1 M-酢酸溶液を 1 ml 加え、緩衝溶液として 20% 酢酸アンモニウム水溶液を 2 ml 添加した。希塩酸又は水酸化ナトリウム水溶液で pH を 5.0 に調整後、3,5-ジクロロフェノールを含む SDS 界面活性剤水溶液を添加し、蒸留水で 50 ml とした後に 25℃ で 10 分間放置した。この溶液の蛍光強度を励起波長 384, 蛍光波長 520 nm で測定した。

3 結果及び考察

3.1 界面活性剤の影響

3,5-ジクロロフェノールの蛍光強度に対する影響を見

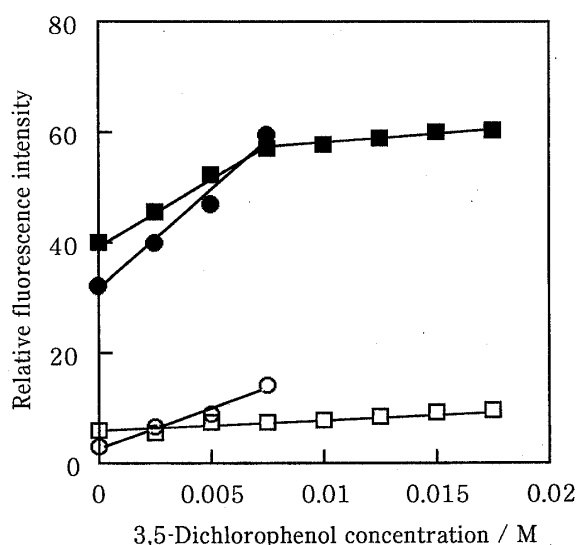


Fig. 1 Effect of 3,5-dichlorophenol concentration on relative fluorescence intensity of Al(III)-8-hydroxyquinoline complex in surfactant solution

■: 1.6×10^{-2} M SDS; ●: 3.3×10^{-2} M Triton X-100; □: reagent blank of ■; ○: reagent blank of ●; Al(III): 20 ppb; 8-Hydroxyquinoline: 5.0×10^{-4} M; pH: 5.0; Temperature: 25℃; Standing time: 10 min; Ex = 384 nm; Em = 520 nm

るために種々の界面活性剤について調べた。陰イオン界面活性剤として SDS (cmc: 8.2×10^{-3} M)³⁾, 陽イオン界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB, cmc: 9.2×10^{-4} M)³⁾, 非イオン界面活性剤としてトリトン X-100 (cmc: $2 \sim 3 \times 10^{-4}$ M)⁴⁾を用いた。

Fig. 1 に各界面活性剤水溶液中における Al(III)-8-ヒドロキシキノリン錯体の 3,5-ジクロロフェノール濃度に対する蛍光強度の変化を示した。SDS, トリトン X-100 界面活性剤水溶液において 3,5-ジクロロフェノールによる増感効果が見られた。なお, CTAB は 3,5-ジクロロフェノールを可溶化させることができなかった。SDS はトリトン X-100 に比べ, 3,5-ジクロロフェノールに対する可溶化力が大きく, この研究で使用する界面活性剤として適していた。SDS 界面活性剤水溶液中では Al(III) 20 ppb に対し, 0.0075 M の 3,5-ジクロロフェノールでほぼ一定の蛍光強度を示した。

3.2 3,5-ジクロロフェノールと 2,6-ジクロロフェノールの蛍光強度に及ぼす影響

3,5-ジクロロフェノールと塩素原子の位置が対称的な 2,6-ジクロロフェノールを用いて同様の実験を行った。

その結果を Fig. 2 に示す。2,6-ジクロロフェノールに関しては蛍光強度の上昇は見られず逆に減少した。このことは界面活性剤ミセルの疎水性領域で錯体とフェノールが水素結合をする際、2,6-ジクロロフェノールは3,5-ジクロロフェノールに比べ会合生成において立体障害が大きいことや、分子内水素結合が起こりやすいことが分子構造の点から推測される。また、2,6-ジクロロフェノールの消光作用は励起波長 384 nm での吸収が影響しているものと考えられる。3,5-ジクロロフェノールの増感

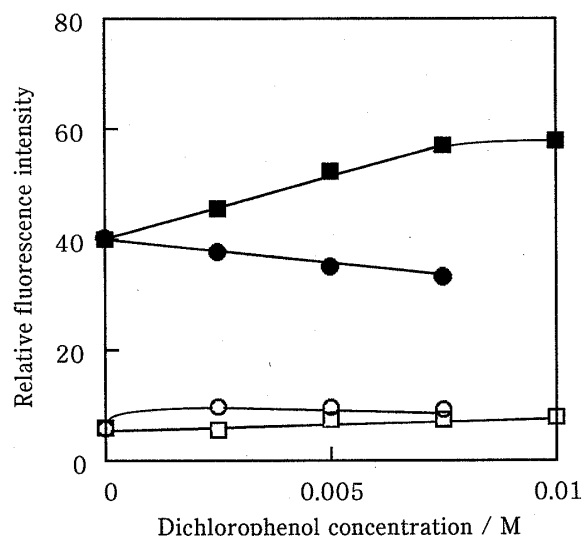


Fig. 2 Effect of 3,5-/2,6-dichlorophenol concentration on relative fluorescence intensity in SDS surfactant solution

■: 3,5-dichlorophenol; ●: 2,6-dichlorophenol; □: reagent blank of ■; ○: reagent blank of ●; Al(III): 20 ppb; 8-Hydroxyquinoline: 5.0×10^{-4} M; SDS: 1.6×10^{-2} M; pH: 5.0; Temperature: 25°C; Standing time: 10 min; Ex = 384 nm; Em = 520 nm

効果を8-ヒドロキシキノリン以外に、2,2'-ジヒドロキシアゾベンゼン、5-スルホ-8-ヒドロキシキノリン、ルモガリオンについても検討したが、いずれも蛍光増感を示さなかった。このフェノールの効果は抽出系において飽和錯体を形成するものに選択的であることから¹⁾、界面活性剤水溶液系においても抽出系同様の選択性が働いていると言える。

3.3 SDS 界面活性剤水溶液中での Al(III)-8-ヒドロキシキノリン錯体の蛍光特性

Al(III)-8-ヒドロキシキノリン錯体の蛍光特性が3,5-ジクロロフェノール添加でどのように変化するかを調べた。Table 1 に3,5-ジクロロフェノール共存下における錯体の蛍光特性をまとめた。蛍光放射速度定数 k_f と無放射遷移速度定数 k_q 及び自然 (蛍光) 寿命 τ_0 は式(1)~(3)を用いることによって求めた。但し、 ϕ は蛍光量子収率である。

$$\tau = 1/(k_f + k_q) \quad (1)$$

$$\phi = k_f/(k_f + k_q) = \tau/\tau_0 \quad (2)$$

$$\tau_0 = 1/k_f \quad (3)$$

錯体のモル吸光係数に関してはほとんど変化は見られないが、3,5-ジクロロフェノール濃度の増大に従い、蛍光寿命 τ が伸び、無放射遷移速度定数の減少が顕著に見られた。この結果から、3,5-ジクロロフェノールは錯体と会合体を生成することにより、消光作用を示す水分子から錯体を遮へいしているものと考えられる⁵⁾。

3.4 非イオン界面活性剤の曇点を利用した濃縮に関するジクロロフェノール添加の影響

非イオン界面活性剤を含む水溶液は、曇点以上に加熱

Table 1 Fluorescence properties of Al(III)-8-hydroxyquinoline complex in the presence of 3,5-dichlorophenol in SDS surfactant solution at 298 K

	SDS (1.64×10^{-2} M)	SDS (1.64×10^{-2} M) 3,5-dichlorophenol (0.005 M)	SDS (1.64×10^{-2} M) 3,5-dichlorophenol (0.0075 M)
Molar absorption coefficient $\epsilon/1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	5900 (384 nm)	5800 (384 nm)	5600 (384 nm)
Fluorescence quantum yield ϕ^a	0.052	0.071	0.074
Fluorescence lifetime τ/ns	7.37	9.22	9.67
Natural radiative lifetime τ_0/ns	140	130	130
Fluorescence emission rate constant k_f/s^{-1}	7.02×10^6	7.72×10^6	7.69×10^6
Radiationless transition rate constant k_q/s^{-1}	1.29×10^8	1.01×10^8	9.57×10^7

a) standard; quinine sulfate (1.0×10^{-7} M, 0.5 M H_2SO_4), $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$, $\phi = 0.55$

Table 2 Fluorescence properties of Al(III)-8-hydroxyquinoline complex in the presence of 3,5-dichlorophenol in TritonX-100 surfactant phase at 298 K

	TritonX-100 (9.95×10^{-2} M)	TritonX-100 (9.95×10^{-2} M) 3,5-dichlorophenol (0.01 M)
Molar absorption coefficient $\epsilon/1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	4400 (384 nm)	4500 (384 nm)
Fluorescence quantum yield ϕ^a	0.046	0.057
Fluorescence lifetime τ/ns	8.56	10.8
Natural radiative lifetime τ_0/ns	189	191
Fluorescence emission rate constant k_f/s^{-1}	5.31×10^6	7.23×10^6
Radiationless transition rate constant k_q/s^{-1}	1.12×10^8	8.74×10^7

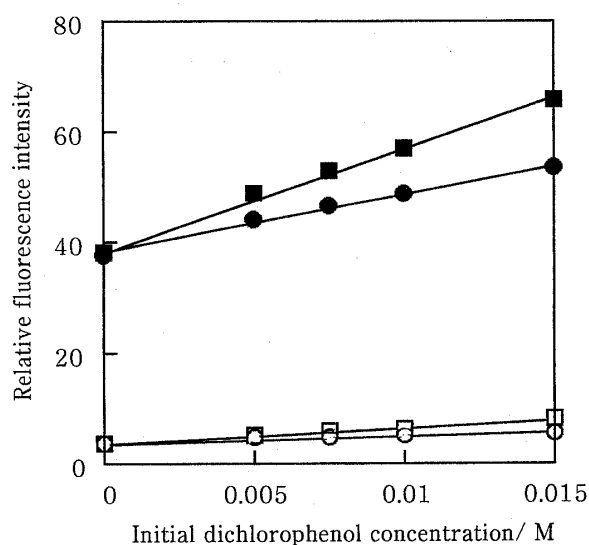
a) standard; quinine sulfate (1.0×10^{-7} M, 0.5 M H_2SO_4), $\lambda_{\text{ex}} = 366 \text{ nm}$, $\phi = 0.55$ 

Fig. 3 Effect of initial 3,5-/2,6-dichlorophenol concentration on relative fluorescence intensity in TritonX-100 surfactant phase

■: 3,5-dichlorophenol; ●: 2,6-dichlorophenol;
□: reagent blank of ■; ○: reagent blank of ●;
Initial Al(III): 20 ppb; Initial 8-hydroxyquinoline:
 5.0×10^{-4} M; Initial pH: 5.0; Temperature: 25°C;
Standing time: 20 min; $\text{Ex} = 384 \text{ nm}$; $\text{Em} = 520$
nm; Total volume: 50 cm^3

すると水相と界面活性剤相に分離することが知られている⁶⁾. この現象を利用して種々の錯体の濃縮分離が行われ, 分析化学的应用が数多く報告されている^{7)~9)}. 本報では非イオン界面活性剤としてトリトン X-100 を全容量の 6% 共存させ, 95°C に加温することにより相分離を起こさせた. この場合, ジクロロフェノール濃度に関係なく界面活性剤相の体積は 50 ml 中 5.0 ml であり, 10 倍に濃縮される. Fig. 3 に Al(III)-8-ヒドロキシキノリン錯体をトリトン X-100 界面活性剤相に濃縮させた

ときにおける, 錯体の蛍光強度に対する 3,5-及び 2,6-ジクロロフェノールの相分離前濃度の影響について示した. 3,5-ジクロロフェノールは 2,6-ジクロロフェノールより増感効果が大きく現れた. このことに関しても界面活性剤水溶液中と同様に, 分子構造による会合体の生成のしやすさの違いであると考えられる. また, 界面活性剤水溶液中とは異なり, 2,6-ジクロロフェノールに関しても蛍光強度の上昇が見られるのは, 界面活性剤相溶液の粘性の影響が大きく現れているためであると考えられる. Table 2 にトリトン X-100 界面活性剤相に濃縮させたときにおける, Al(III)-8-ヒドロキシキノリン錯体の蛍光特性パラメーターを示した. SDS 界面活性剤水溶液中と同様にモル吸光係数にあまり変化が見られず, 無放射遷移速度定数が減少した. このことから, 界面活性剤相に濃縮したときにおいても 3,5-ジクロロフェノールが錯体と会合体を生成しているものと思われる.

文 献

- 1) 勝田正一: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **44**, 1013 (1995).
- 2) S. Katsuta: *Chem. Lett.*, **1994**, 1239.
- 3) 日本化学会編: “化学便覧基礎編 改訂 2 版”, p. 644 (1975), (丸善).
- 4) H. Sing, W. L. Hinze: *Anal. Lett.*, **15**, 221 (1982).
- 5) 渡辺邦洋, 富沢之貴, 板垣昌幸: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **45**, 845 (1996).
- 6) 篠田耕三: “溶液と溶解度”, p. 191, 216 (1966), (丸善).
- 7) 三浦潤一郎, 石井秀樹, 渡辺寛人: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **25**, 808 (1976); 同上, **26**, 252 (1977).
- 8) 田中裕晃, 渡辺寛人: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **27**, 189 (1978).
- 9) H. Watanabe, H. Tanaka: *Talanta*, **25**, 585 (1978).