

19990626

平成11年度厚生科学研究費補助金研究報告書

研究課題番号 H10-生活-015

研究課題

簡易ダイオキシン検出システムに関する研究

(3年計画の2年目)

平成12年3月

新日鐵化学株式会社

総合研究所

和田 恵 一 郎

目 次

1. 概 要.....	1
2. 概 論.....	5
2-1. 簡易検出システムの意義.....	5
2-2. 焼却場でのダイオキシン類の生成経路.....	6
2-3. これまでに提案された簡易測定.....	6
3. 検出システムの概要.....	10
3-1. 蛍光法のコンセプト.....	10
3-2. 金属錯体の合成.....	10
3-3. 保存安定性の向上.....	14
3-4. クロロフェノール類濃度と発光強度の関係.....	15
3-5. ダイオキシン類とクロロフェノール類の相関.....	19
3-6. 実サンプルでの蛍光分析.....	30
3-7. 濃縮時の課題（回収率の問題）.....	31
4. 吸光度法（別法①）.....	34
4-1. 不完全燃焼の原因.....	34
4-2. 光線吸収の法則とその定量的測定.....	35
4-3. 吸光度とタールの関係.....	35
4-4. 測定のコンセプト.....	36
4-5. 吸光度とダイオキシン濃度との相関.....	37
5. 色差法（別法②）.....	39
5-1. 測定方法.....	39
5-2. 着色度の数値化.....	40
5-3. 色差とダイオキシン濃度との相関.....	43
6. 環境モニタリングシステム.....	45
7. 結 論.....	51

1. 概要

1-1. 研究要旨

ある種の金属錯体とクロロフェノール類とが混在すると蛍光強度が増加するという現象を利用して、焼却炉煙道ガス中のダイオキシン類を間接的に測定する方法の可能性を検証した。

都市ゴミ焼却炉の煙道ガスは同一炉で比較するとダイオキシン類とクロロフェノール類との相関が高いことがわかった。同時に、実用化に向けての金属錯体の課題、及び抽出液中に含まれる阻害因子に関する問題も明らかになった。

さらに、簡易測定の方法の可能性を見出した。

1-2. 研究の目的

現在ダイオキシンの定量分析法は基本的には完成されている。しかし、前処理が煩雑な上、分析装置も高価なため、日数及び費用の面で問題があり、目的に応じた迅速かつ簡便、低コストの測定方法が求められている。

環境中のダイオキシンは過去の農薬不純物及び燃焼、各種生産プロセス由来のものなど多岐に亘るが、本研究では、対象をゴミ焼却に由来するダイオキシン類を簡便に計測する手法の開発を目的としている。

簡易測定が可能になると、焼却場からの日常的なダイオキシン発生状況監視システム等として利用できる。

1-3. 研究方法

ゴミの焼却によりダイオキシン類とともに発生する各種副生成物の中で、ダイオキシン類との相関が高いといわれているクロロフェノール類を代替指標として着目した。ある種の有機金属錯体はクロロフェノール類と特異的な発光挙動を示す。その現象を利用して、蛍光分析による間接的なダイオキシン検出システムの実現可能性を検証した。併せて、その過程で得た知見を利用した新たな検出システムについても予備的に検証を試みた。

代替指標を用いる簡易測定は次のことが必要である。

- 1) クロロフェノール類とダイオキシン類濃度の相関が高い。
- 2) クロロフェノール類と発光強度の相関が高い。
- 3) 実サンプル中にダイオキシン類の定量を阻害する因子が含まれない。

また、上記の条件が適用できる範囲、及び、その他実用上の課題を明確にしなければならない。そのため、予算の許す範囲内で、できるだけ多くのゴミ焼却炉の分析を実施するとともに、前年度の研究過程で見出された金属錯体溶液自体における蛍光強度の経時的低下現象改善のため、種々の有機金属錯体を合成し、ALQ3に代わる化合物の探索を行なった。

種々の有機金属錯体を合成し、ALQ3に代わる化合物の探索を行なった。

1-4. 結果

1) クロロフェノール類とダイオキシン類濃度の相関が高いことを確認した。

数カ所の自治体の協力が得られた。焼却炉の実測から10-50ng-TEQ/Nm³程度の範囲で、クロロフェノール類とダイオキシン類との良い相関が認められた。しかも、20t/日以上処理能力をもつ一般ゴミ焼却炉では相関係数はほぼ一定だった。

今回の結果ではクロロベンゼン類よりもクロロフェノール類の方が相関が高かった。

2) 溶剤溶解性の高い金属錯体を合成し、発光挙動を確認した。

今回合成した化合物の中では、8-オキシキノリンアルミ錯体(ALQ3)及びその塩素化物だけがクロロフェノール類の存在下で蛍光強度が増大し、それ以外の金属錯体では確認できなかった。塩素化ALQ3は、ALQ3と同様にクロロフェノール類濃度に比例して蛍光強度が増加することを確認した。また、蛍光強度が経時的に減少するALQ3溶液に比べ、蛍光強度の低下の程度が緩やかで、改善効果が見られた。しかし、さらなる改善は必要である。クロロホルム以外に四塩化炭素にも溶解し、四塩化炭素も溶剤として使用可能になった。

3) 検出(発光)阻害因子として、次のものがあることがわかった。

- ① 蛍光分析の検出限界
- ② 金属錯体の発光経時劣化
- ③ 煙道ガス抽出液の着色成分の存在

塩素化ALQ3もALQ3溶液も検出下限濃度は10-6mol/Lであった。これは、煙道ガスのダイオキシンに換算すると、約100ng-TEQ/Nm³に相当し、ダイオキシン特措法に対応するためには20~100分の一に濃縮する、あるいは検出感度をあげる必要がある。

抽出液を20mlに濃縮した場合、いずれも着色が見られた。ダイオキシン分析で、抽出液に多環芳香族化合物が含まれていることが確認された(未定量)ため、着色成分は燃焼時に副生するタール分ではないかと推定される。着色成分が蛍光の検出を阻害する可能性が考えられる。

なお、濃縮した抽出液を吸光度測定し、別途測定したダイオキシン類濃度と比較したところ、よい相関を示した。タール濃度と吸光度の間にはLambert-Beerの法則が成り立つことから、焼却炉の煙道ガス中のタール成分とダイオキシン類にもよい相関があると考えられるが確認はしていない。

さらに、抽出溶媒を使わない方法としてフィルターによる着色を色彩色差計で判定する方法を試みた。こちらもよい相関が得られた。

1-5. 考察

金属錯体とクロロフェノールの混在下での発光挙動メカニズムはまだはっきりわかっていな

いため、溶剤溶解性の高い金属錯体を分子設計して合成した。中心金属の影響を見るために配位子ごとにアルミとマグネシウム錯体の合成を試みた。しかし、ALQ3及び塩素化ALQ3以外ではアルミ錯体は合成できなかった。立体障害のためと思われる。そのため、中心金属の影響を見ることができたのは、配位子が8-オキシキノリンと5-クロロ-8-オキシキノリンの場合だけである。その場合はアルミ錯体だけで蛍光増加現象が確認された。

ALQ3及び塩素化ALQ3を用いると溶媒が現行ではクロロホルムあるいは四塩化炭素に限定されるのに対して、焼却炉の煙道ガス抽出液には塩素系溶剤は不適であることから、溶剤置換が必要である。また、検出限界から考えて、抽出液の濃縮あるいは、さらに低濃度の検出が可能な金属錯体の分子設計が必要である。

焼却炉の煙道ガス中におけるクロロフェノール類とダイオキシン類濃度との相関は今回の測定範囲では高いと思われるが、いずれも安定燃焼時にサンプリングしたもので、立ち上がりのタイミングでの挙動は確認していない。今回の測定の中で、煙道ガス中にはナフタレン、アントラセンなどの縮合多環芳香族なども多く含まれていることがわかった。検出したのは4環までの化合物であり、それらの単独での吸収波長及び発光波長はALQ3などの金属錯体とは100nmほどの違いがあり、互いに誤差の原因になるものではない。ただし、複合効果ないし、今回確認できていない縮合多環芳香族の塩素化物がどのように影響するかは分かっていない。濃縮した場合に抽出液に着色が見られたのは、これら縮合多環芳香族の影響ではないかと推定される。

着色成分の吸光度測定や色彩色差測定はダイオキシンが約10ng-TEQ/Nm³以下の低濃度でも高い相関が示唆され、しかも金属錯体を用いた蛍光分析よりも、装置も安価で廃液処理も簡単になるため、簡易測定の別法として実用化の可能性が見出された。

1-6. 結 論

ダイオキシン類を簡便に測定する方法として、金属錯体を用いて、クロロフェノール類を代替指標とする蛍光分析の実用可能性を検証した。平成11年度は次のことがわかった。

- 1) 都市ゴミ焼却炉煙道ガスにおけるクロロフェノール類とダイオキシン類の間には同一炉で比較すると良好な相関関係があることがわかった。(ただし、10ng-TEQ/Nm³以上の範囲で)
- 2) 溶液中でクロロフェノール類と混合すると発光強度が増加するのは、今回合成した金属錯体の中ではALQ3、及び塩素化ALQ3だけであった。
- 3) 塩素化ALQ3はALQ3に比べ溶解性向上、溶液中での保存安定性などの改善効果が認められた。
- 4) 検出限界が10⁻⁶mol/L程度なので、実際の煙道ガス抽出液は濃縮しなければならない。

5) 濃縮した煙道ガス抽出液は着色成分を含み、消光作用により蛍光が検出できなかった。

以上の実験結果から、着色成分を代替指標とする簡易測定法を試みた。

1) 【別法①】濃縮した煙道ガス抽出液の吸光度とダイオキシン濃度との間には良好な相関が認められた。(都市ゴミ焼却炉、5～10ng-TEQ/Nm³の範囲で)

2) 【別法②】煙道ガスを透過させた紙の着色度(色差)とダイオキシン濃度との間には良好な相関が認められた。(産廃焼却炉、1～5ng-TEQ/Nm³の範囲で)

これらの結果を利用して、さらに多くの知見を集め、簡易測定をシステム化する。

1-7. 研究発表

平成12年6月「環境化学討論会」にて発表予定。

演題「クロロフェノール類を代替指標とするダイオキシン発生量の推定方法」

2. 概 論

2-1. 簡易検出システムの意義

都市ゴミ焼却施設から排出されるダイオキシン類に関しては1997年1月に厚生省から新ガイドライン「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン」が示され、さらに2002年12月からはいわゆる「ダイオキシン特措法」によってこれまで以上の対策が求められることになった。しかし、ダイオキシン類を適正に管理するために行なう分析には時間も費用もかかるというのが実情である。というのは焼却に伴って発生する無数の化合物の中に、ごく微量かつ多くの異性体が存在するという悪条件が重なるため煩雑かつ熟練した技術が必要で、しかも分析装置は高価であることに起因している。焼却施設関連での様々なダイオキシン発生抑制技術の研究開発や、新ガイドラインによる緊急対策、恒久対策のための施設改良・改善において、その効果検証のために分析を行なう場合にも莫大な費用が考えられ、技術開発上大きな障害になっている。また国民的関心事でもあることから、焼却炉からの日常的な排出量のモニタリングなどに関する関心も高い。このように、種々の環境管理の領域で迅速かつ簡便・低コストの測定方法の開発が望まれている。

2-2. 焼却場でのダイオキシン類の生成経路

今回提案するダイオキシンの簡易検出システムはダイオキシンそのものを検出するわけではない。相関が高いと思われるものを適当な手法で検出して、そこからダイオキシン類の発生量を推定するものである。

従って、焼却場でのダイオキシン類の生成経路がどのようなものであるかを知っておくことは重要なことである。

実際の焼却場では、無数の種類の生ゴミが投入されるから、とても簡単な図式で生成経路を示すことはできない。その上、焼却のような高温での酸化分解反応では、様々なラジカルが生じ、厳密な解析は不可能に近い。しかし、問題を整理するため、次の4つにダイオキシン類の生成経路を単純化してみた。

- ①不純物としてもともとダイオキシン類を含んでいる、あるいは燃焼により新たに生成する可能性の高いもの（クロロフェノール類、クロロベンゼン及び係累の除草剤など）
- ②塩素置換型ベンゼンをもっているもの（PCBなど）
- ③ベンゼン環はもたない有機塩素系化合物（PVC、クロロホルムなど）
- ④塩素を有しないが、塩素源の存在下での燃焼で発生する可能性があるもの（木材、樹脂類など）

PVCを燃焼させた場合、ダイオキシン類だけでなく数百にも及ぶ物質が瞬時に発生することがわかっている。例として、クロロフェノール類、クロロベンゼン類、縮合多環芳香族あるいはその塩素化物、その他アルコール、カルボン酸並びにその塩素化物など多種多様の化合物が知られている。これらはダイオキシン類の前駆体というよりも、併産化合物ともいうべきものだろう。これまでに提案されている反応経路を図. 2-1に示す。

これらの中のどの物質を代替指標とするかで後述する通り色々な簡易測定法が提案されている。

塩素を含有する廃棄物の燃焼過程で生成するダイオキシン類には多くの同族体が含まれることが特徴で、生成経路が単純でないことを示している。燃焼過程でクロロベンゼンが生成すると、クロロフェノールを経由してダイオキシン骨格の、さらにクロロフェノールを経由してジベンゾフラン骨格の生成につながるといわれている。

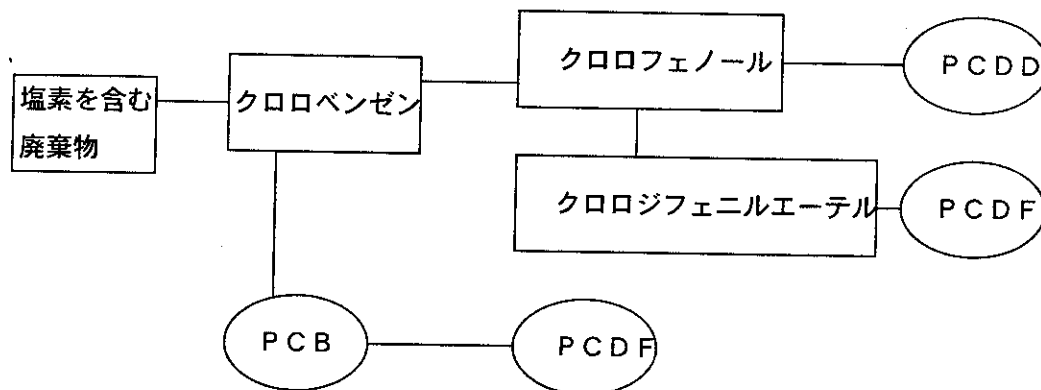


図. 2-1 廃棄物燃焼過程でのダイオキシン類の生成

2-3. これまでに提案された簡易測定

簡易測定（あるいは予備検査）はこれまでにいくつか提案されている。これにもダイオキシンを測定する直接法と代替指標物質を検出する間接法とがある。

(1) 直接法

1-1) 免疫抗体（イムノアッセイ＝競合法ELISA）法がいくつか提案され、一部既に市販されている。2)

測定原理は次の通り。

2, 3, 7, 8-TCDD にもっとも反応性が高く、類似化合物にも多少反応するという特徴があり、毒性等量（TEQ）で規制値を決定している今の法体系とマッチしないことである。HRGC-HRMSで測定して毒性等価係数（TEF）を乗じているTEQの算定との相関がとれていない。今ひとつは前処理（クリーンアップ）によって数値が大きく変わることが挙げられる。どのような処理をすればHRGC-HRMSで測定した結果と合致するかは関西新科学研究会で検討し、判明しているらしく、分析各社が新たな免疫測定キットの開発に乗り出しているとの情報がある。

現在販売されているのは、DIOXIN RISC TEST キット（18万円／10チューブ）及び EnviroGard Dioxin Test キット（30万円／20キット）の2種類である。DIOXIN RISC TEST キットは 2, 3, 7-3 塩化ダイオキシンを標準液として含んでおり、EnviroGard Dioxin Test キットは 2, 3, 7, 8-TCDD を含んでいる。そのため、EnviroGard Dioxin Test キットはダイオキシン取り扱い施設を有する場合以外は購入できない。

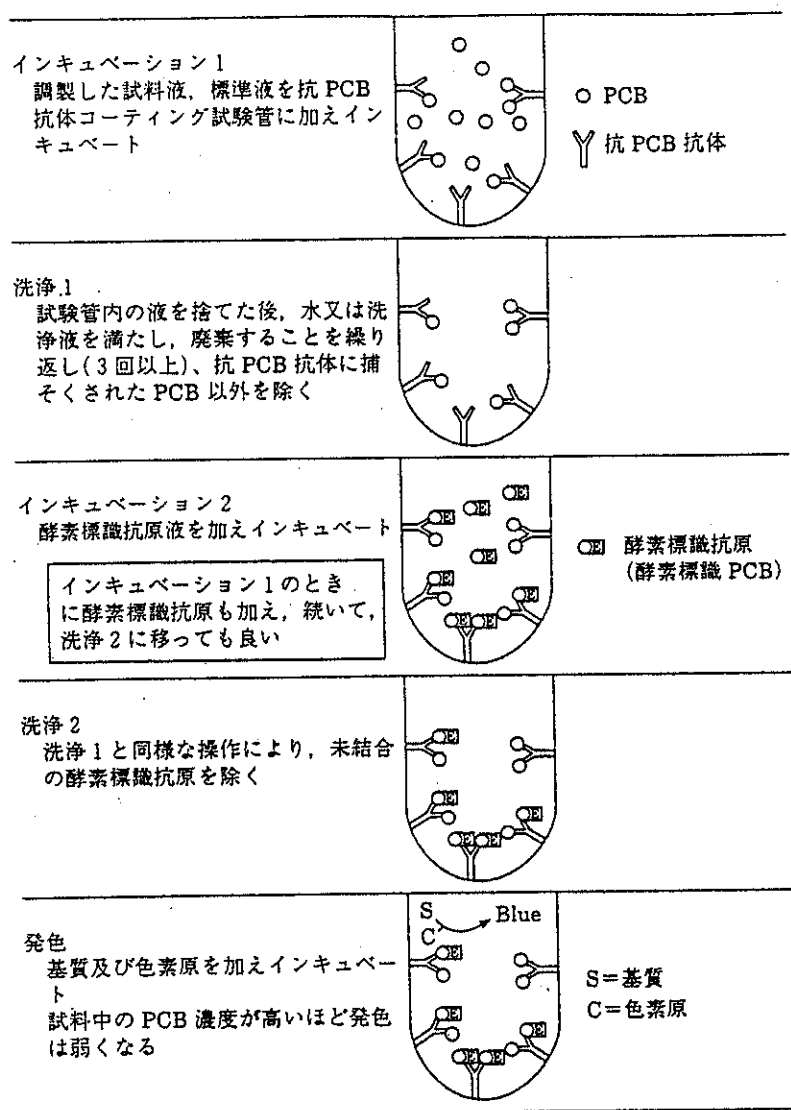


図. 3 競合法 ELISA

東京大学の軽部らがモノクロナル抗体を利用したダイオキシン分析キットを開発中との報道がなされた(化学工業日報・1999年6月16日)。抗体の特徴は感度が高いとともに、選択性が高いことであるが、類似構造の化学物質に対してはやはりいくばくかの反応性を有する。その選択性を高めることと、ダイオキシン類17種類に関してそれぞれの抗体を準備することで、対応しようとしているものと見られる。これが開発されれば、今の高価なGC-MSは必要なくなる。しかも報道によれば、測定費用は当面、現状の1/100、将来的には1/1000も可能とのことである。ただし、前処理などは今まで通りの可能性もある。しかし、開発の途上であり、実用化までの道のりはまだ遠いというのが現状のようである。

1-2) GC-ECD (電子捕獲型検出器付ガスクロマトグラフィー) 法4)

この方法はPCBの分析方法として確立されたもので、日本や米国ではほとんど利用されていないが、欧州ではダイオキシン予備検査としても広く用いられている。ベルギーのPCB汚染油事件以後、ベルギー政府はこの方式で2000検体/月の予備検査を実施するとのことである。

日本の分析機関でも一部前処理条件の見当をつけるためなどに予備検査として利用しているようである。

試料をアルカリ分解、けん化後、n-ヘキサン:エタノール=1:1溶媒と水で抽出分離する。n-ヘキサンで水層から抽出。濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップする。GC-ECDで測定する。一種のカラムによるガスクロマトグラムによって判定するのは危険であるので、極性の異なるカラムで同様に測定して確認することが必要である。

(2) 間接法

代替指標として提案されているのは、CO、クロロベンゼン類、クロロフェノール類、ペンタクロロベンゼン、全有機塩素などである。

表. 2-1 代替指標を用いる簡易測定法

測定対象	提唱者	分析方法
CO	京大(当時)・平岡教授ら	CO計
クロロベンゼン	NKK	GC-MS
ペンタクロロベンゼン	横浜国大・浦野教授	GC-MS
全有機塩素	三菱化学	TOX計
クロロフェノール類	バブcock日立	
クロロフェノール類	秋田大学・濱田文男教授	蛍光分析計

2-1) CO測定

連続測定できることが最大の特徴。厳密な意味でダイオキシンの関連物質ではないが、大まかな傾向把握とか、燃焼管理指標として利用されている。COがリアルタイム測定できて、ダイオキシンの抽出に数時間かかっていることから相関がとりにくいことが考えられる。

2-2) クロロベンゼン類

NKKグループなどが検討中。プロセスガスクロまたはGC-MSで分析する(?)。地方自治体の焼却場に水素やヘリウムの高圧ガスが必要なガスクロを持ちこむのは難しいと思われる。工場や焼却プラントの実験などの用途が考えられる。詳細不明。

2-3) ペンタクロロベンゼン

1999年9月8日付・化学工業日報によると、横浜国大・浦野らはペンタクロロベンゼンと

ダイオキシンとの間に高い相関があることを見出している。あえて、高塩素化物を選んだのは低塩素化物では揮発しやすく回収率が低いのがバラツキの原因になると考えてのことと思われる。

また、ダイオキシンについても敢えてTEQではなく、総量で比較している。アメリカではTEQでの管理ではなく、総量管理であることに着目したもの。

2-4) 全有機塩素

三菱化学(株)系列が販売している。既に規格化されている全有機塩素測定方法をダイオキシんに置き換えたもの。ダイオキシンだけでなく他の有機塩素化合物も測定できる点では優れている。しかし、装置で600万円、ランニングコストで毎年数百万円、1回当たりの測定が数万円と高価なわりに、ダイオキシンを直接測定しているわけではないこと、代替指標とダイオキシンの相関データが十分でないことがネックとなっていると思われる。発表時に、ダイオキシンと塩素量の相関はとらないとの発言が反発を招いたことも考えられる。その後方針変更し、塩素量とダイオキシンの相関を取り始めている。(株)ダイインスツルメント社から入手した煙道ガス中のダイオキシン類濃度と有機ハロゲン濃度の測定例では同一炉での相関が高かった。ダイオキシンばかりでないため、データのバラツキはある程度仕方がない。

2-5) クロロフェノール類⁷⁾

日立バクコックが1999年春と秋の分析化学会で報告した。煙道ガス中の様々な物質の中からクロロフェノールだけを選択的に陰イオン化する放電する装置と検出器からなる。これもコストの高さが課題らしい。ダイオキシン類とクロロフェノール類の相関はこれから確認していくとのこと。詳細はわかっていないがこちらもダイオキシンとクロロフェノールの相関確認にかかる高額な費用負担に躊躇していることが予想される。

2-6) クロロフェノール類を蛍光定量法で⁸⁾

蛍光性シクロデキストリンを合成し、疎水性のシクロデキストリン骨格の中にクロロフェノール分子が納まった場合の蛍光基の挙動で異なる発光強度の違いを検出する。それで、間接的にダイオキシン濃度を測ろうというものである。蛍光基の種類によって感度に違いが生じる。蛍光物質の保存安定性、ダイオキシン濃度よりもかなり高濃度領域が検出限界という問題がある。また、シクロデキストリン自体は無害であっても、蛍光基の導入されたものまで無害かどうかは不明。

このように、簡易測定のニーズが高いことを想定して各種の測定方法が提案されているが、精度、価格、測定までの所要時間、前処理の煩雑さなど個々の測定法にも問題が残されており、目的や必要精度に応じて使い分けするとともに、まだ改善が必要な面もある。

3. 検出システムの概要

3-1. 金属錯体による蛍光法のコンセプト

測定のコセプトを図 3-1 に示す。

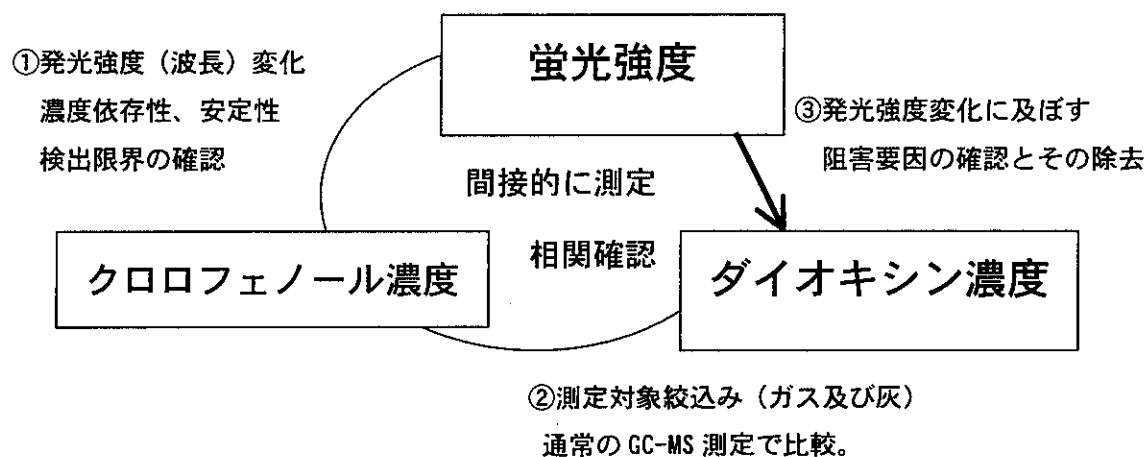


図. 3-1 金属錯体による蛍光法

これは、8-オキシキノリンアルミニウム (ALQ3) とクロロフェノール類とが混在すると特異的に蛍光強度が増加するという発見に端を発している。

この現象を利用することで、蛍光強度の測定から、ダイオキシン類を推定できるのではないかと考え、平成10年度から検討してきた。

平成10年度には次のことを確認した。

- 1) クロロフェノール類濃度に比例して蛍光強度が増加する。(錯体と同モルまで)
- 2) クロロフェノールの塩素数、置換位置の影響は少ない。
- 3) フェノールでは蛍光強度増加効果は見られない。
- 4) 金属錯体はクロロホルムにわずかに溶解する。経時的に溶液の蛍光強度が低下する。
- 5) 100~200ng-TEQ/Nm³ の範囲でダイオキシンとクロロフェノールの間に高い相関がある。

このことから、平成11年度は、次のことを検討した。

- 1) 溶剤溶解性が高く、蛍光強度も強い金属錯体の合成をし、その中からクロロフェノール類混在下で蛍光強度が増加する金属錯体を選択する。
- 2) 自治体の都市ゴミ焼却炉の煙道ガスを採取し、10ng-TEQ/Nm³ 以下でダイオキシンとクロロフェノールの間に高い相関があるかどうか確認する。

3-2. 金属錯体の合成

ALQ3の今までにわかっている問題は

- 1) 溶解度が低い。(溶剤に限られる。しかも塩素系)

2) 保存安定性が悪い。

などである。そこで、金属錯体の溶解性向上の目的で以下の化合物を合成した。中心金属としてアルミとマグネシウムを検討したが、アルミは錯体合成できなかった。6配位のアルミは立体障害が大きいものと思われる。

いずれも高い溶剤溶解性を示したが、クロロフェノール混在下で発光強度の増加効果は確認できなかった。

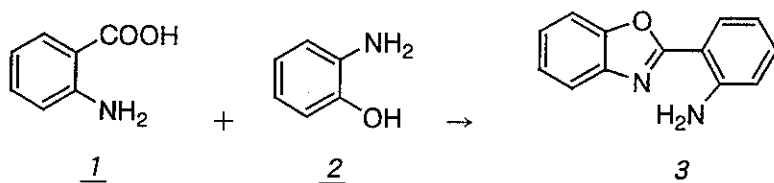
表. 3-1 合成した化合物

結合形態	O: σ N: π	S: σ N: π	N: σ N: π
中心金属 Mg		未合成	
		未合成	
		未合成	
中心金属 Al		未合成	
		未合成	

そこで、ALQ3の誘導体で類似の効果があるものを探索した。配位子として5-クロロ-8-オキシキノリンを用いた。

合成方法の一例を示す。しかし、以下の化合物ではクロロフェノール添加に伴う蛍光強度増加効果は確認できなかった。

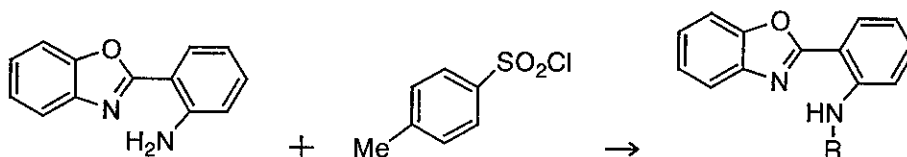
【2-アミノフェニルベンゾオキサゾールの合成】



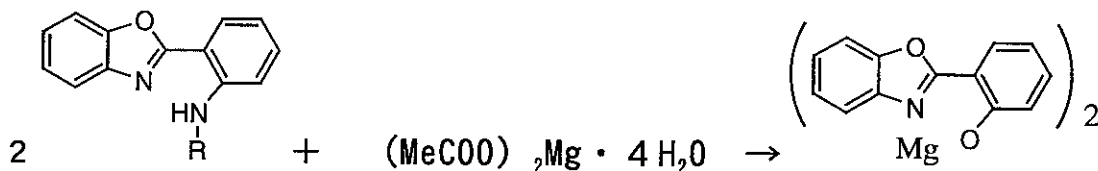
温度計と冷却管を備えた3つ口フラスコに回転子を入れ、さらにアントラニル酸1 13.71 gと o-アミノフェノール2 10.91 g及びポリリン酸150 gを加えてオイルバスで加熱する。220℃以上に保持して8時間攪拌を続ける。薄層クロマトで原料が消失しているのを確認して放冷する。大量の水にあげ、ポリリン酸を分解させる。苛性ソーダで中和すると沈殿が生成してくる。収率32%。

【トシルクロライドとの反応】

トシルクロライドとピリジン中、室温で4時間反応させて配位子を合成する。

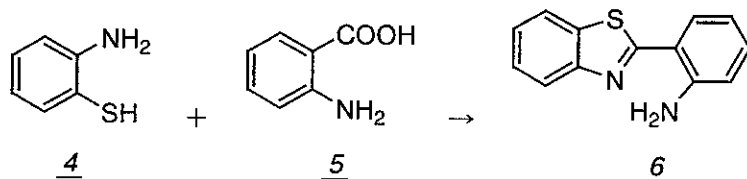


【ベンゾオキサゾール系マグネシウム錯体の合成】



ベンゾオキサゾール 3.47 g (0.01モル) をエタノール50 mlに溶解し、酢酸マグネシウム四水和物1.07 g (0.005モル) を加えて、攪拌しながら70℃に加熱する。すぐに白濁し始める。3時間攪拌を続けて、濾過する。エタノール洗浄と濾過を繰り返し、乾燥する。収量 2.98 g (収率83%)

【2-フェノキシベンゾチアゾールの合成】

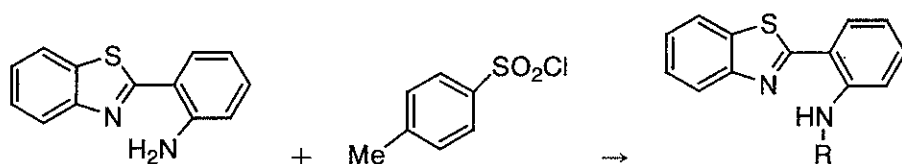


温度計と冷却管を備えた3つ口フラスコに回転子を入れ、さらにアントラニル酸5 13.71 gと o-アミノチオフェノール4 12.52 g及びポリリン酸150 gを加えてオイルバス

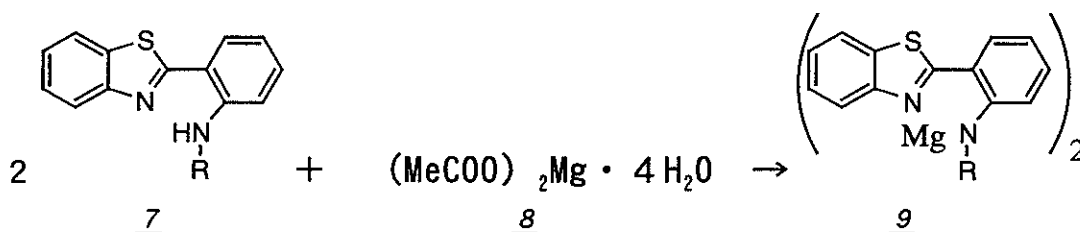
で加熱する。220℃以上に保持して8時間攪拌を続ける。薄層クロマトで原料が消失しているのを確認して放冷する。大量の水にあげ、ポリリン酸を分解させる。苛性ソーダで中和すると沈殿が生成してくる。これをシリカゲルカラムで分取する。収率7%。

【トシルクロライドとの反応】

トシルクロライドとピリジン中で反応させて配位子を合成する。



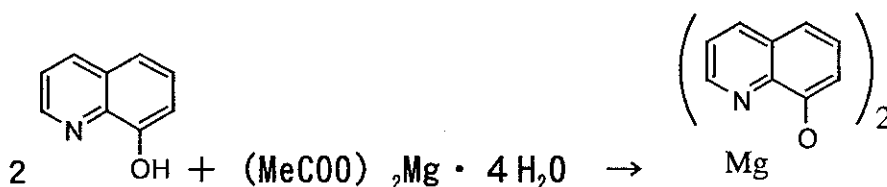
【2-フェノキシベンゾチアゾールマグネシウム錯体の合成】



ベンゾチアゾール 7 3.63 g (0.01モル) をエタノール50mlに溶解し、酢酸マグネシウム四水和物 8 1.07 g (0.005モル) を加えて、攪拌しながら70℃に加熱する。すぐに白濁し始める。3時間攪拌を続けて、濾過する。エタノール洗浄と濾過を繰り返し、乾燥する。収量 3.26 g (収率87%)

酢酸マグネシウムの代わりに、アルミニウムイソプロポキシド、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウムなどを用いて、アルミ錯体の合成を試みたが、これらを配位子としたアルミ錯体は合成できず、Mg錯体のみ合成できた。配位子の立体障害が原因と思われる。中心金属がマグネシウムの場合は、8-オキシキノリンでも同様であったが、これらのMg錯体でもクロロフェノール類混在下での蛍光強度増大効果は見られなかった。

【8-オキシキノリンマグネシウムの合成】



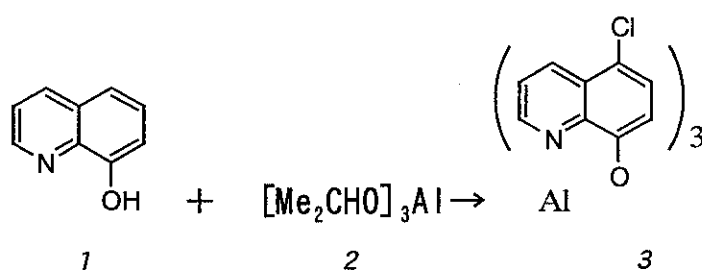
8-オキシキノリン1.452 g (0.01モル) をエタノール50mlに溶解し、酢酸マグネシウム1.07 g (0.005モル) を加えて、攪拌しながら70℃に加熱する。すぐに白濁し

始める。3時間攪拌を続けて、濾過する。エタノール洗浄と濾過を繰り返し、乾燥する。収量1.31g (収率83%)

3-3. 保存安定性の向上

ALQ3はクロロホルムくらいしか溶剤がなく、溶液にすると、急激に蛍光強度が低下するという問題があった。その原因として考えられるのがクロロホルムの分解に伴い発生するホスゲンの影響が推定された。そこで、その他の溶剤への溶解性を向上させるべく、ALQ3の基本骨格を有する誘導体から金属錯体を合成した。

【塩素化ALQ3の合成】



5-クロロ-8-オキシキノリン $\underline{1}$ 1.796gをエタノール50mlに溶解し、80℃に昇温した。攪拌しながらアルミニウムイソプロポキシド $\underline{2}$ 0.681gを少しずつ添加した。まもなく溶液が白濁しはじめ、沈殿が生成する。3時間攪拌して温度を下げ、沈殿を濾過、エタノールで洗浄を繰り返し、80℃で一晩乾燥した。収率91%。

この錯体(CI-ALQ3)はクロロホルムにみならず、四塩化炭素への溶解性も高かった。そこで、溶液の蛍光強度を測定し、経時変化を観察した。

結果は図. 3-3のように、ALQ3に比べて蛍光強度の劣化速度は遅くなり、保存安定性の改善効果が見られた。溶媒をクロロホルムに変えてもCI-ALQ3の蛍光の経時変化は四塩化炭素のみであった。このことから、劣化の原因は溶媒の影響とは断定できず、適切な分子設計によって、さらに改善の余地があるものと考えられる。

また、クロロフェノール類を添加したときの蛍光強度増加効果も塩素化ALQ3の方が蛍光強度変化が大きかった。

ALQ3の溶媒中での構造変化をH-NMRで確認した。(図. 3-5)溶解後数時間でスペクトルの変化が表れ、数日後にはさらに大きな変化が見られる。溶液中で次第に構造が変化することが確認できた。

溶液中での保存安定性向上が必要である。

3-4. クロロフェノール類濃度と発光強度の関係

クロロフェノール類濃度が発光強度にどのような影響を与えるかを確認するために次のような実験を行った。

2,4-ジクロロフェノール0.0164gをクロロホルム50mlに溶解する。その中の1gを取り出してクロロホルムで10倍に希釈する。それを繰り返して、5種類の2,4-ジクロロフェノール溶液をつくる。同様に、8-オキシキノリンアルミ(ALQ3)錯体をクロロホルムで希釈し、同じ濃度の溶液を準備する。これらを混合ないし、混合後希釈して、所定の割合のクロロフェノール/ALQ3混合液を調製する。それらを蛍光分析計で測定することで発光強度変化を観察する。同様にクロロフェノールの種類を変えて実験した。

平成10年度の検討結果から、発光強度の増加はクロロフェノールの塩素数や置換位置に依存しないことがわかっていたが、塩素化ALQ3の場合も同様に発光強度変化はクロロフェノールの塩素数や置換位置に依存しないことがわかった。

図. 3-4のように検出可能範囲(検出限界)は $1\ \mu\text{mol/L}$ 、そして、クロロフェノール $>$ ALQ3の場合に発光強度が増加することが確認できた。

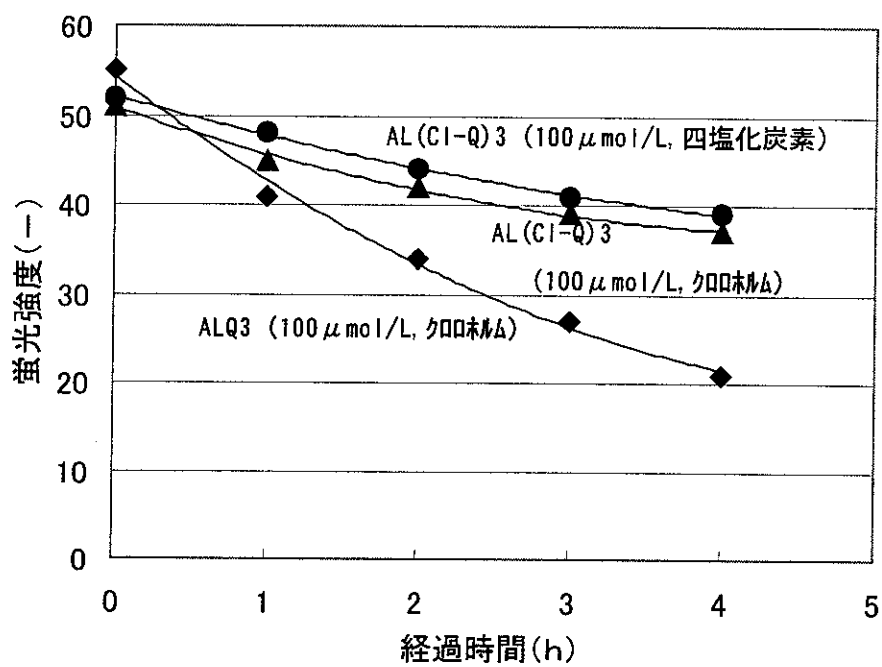


図. 3-3 塩素化ALQ3溶液の保存安定性の向上

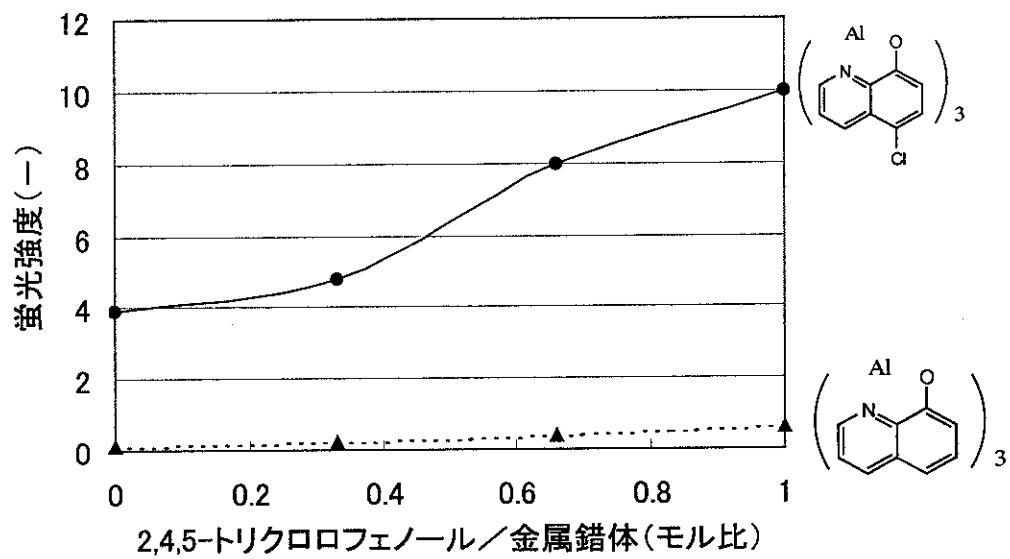


図. 3-4 クロロフェノール濃度と蛍光強度の関係
(金属錯体濃度 $1 \mu\text{mol/L}$ 溶媒; 四塩化炭素)

99-3-3332-7, PRD-5-1, 7days-later, 1H-NMR (CDCl3)

