

Eosine Y 水溶液の吸収スペクトル, 電導度, および濃度消光などについて*

三石 賢**・会田 源作**

Masaru MITSUISHI and Gensaku AIDA: Note on the
Eosine Y Aqueous Solution.

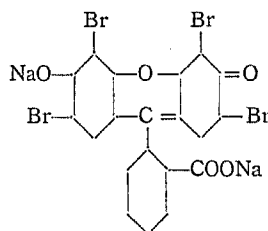
(1959年9月20日受理)

Eosine Y などの螢光性染料は, その水溶液が螢光性のために, 染料溶液の性質をしるには多くの便宜があると考えられる。Eosine Y など染料の溶液中には, 比電導度 (κ)—モル濃度 (C) 曲線 (以後 κ -C 曲線という) に knick が生じることがみとめられるが, 他の物質^{2,3,4,5}の溶液においてもこのような現象は見だされている。また肉眼によつても濁濁現象からミセル形成が想像されるものもある⁶。田島らはスルファミン酸水溶液の knick は溶液が濃くなるにしたがつて解離が妨げられるためであるとしている。一方, WRIGHT⁷らは Sodium dodecyl sulphate の knick をミセル形成によつて説明している。染料の中でも Benzopurpurine 4B の knick は明らかにミセル形成によるものと考えられるが, Eosine Y は構造が非常に異なるので, knick の生じるのは電離度の減少によるものか乗合によるものかは明らかでない。

この報告においては, 吸収スペクトル, 螢光強度および水溶液の電気伝導度などを測定し, Eosine Y の κ -C 曲線の knick の原因および濃度消光の原因について考察した。本研究をすすめるにあたつていろいろな便宜を与えて下さつた黒岩茂雄先生に感謝いたします。

実 験

1. Eosine Y は
試薬 1 級品 (和光
純薬製品) をエタ
ノールから数回再
結晶してえたもの
を試料として用い
た。その構造は次



* 染料溶液の物理化学的性質と染料の吸着に関する研究 第 2 報

** 信州大学繊維学部 色染学研究室

に示すとおりである。

2. 吸収スペクトルは島津式ベックマン型分光光度計と K. A. K. 式光電管比色計を併用し, 螢光測定は前者に螢光測定装置を設けて測定した。

3. 電気伝導度はすべて 20°C において測定した。LC 同調型オシレータ (1000 サイクル) を設けた Kohlrausch 橋を用いた。抵抗器は横河電機製 6 ダイアル型 (0~10 万 Ω) を用い, また白金黒を電極にしたセルを用いた。

結 果 ・ 考 察

1. 0.1 n NaOH 中における Eosine Y 吸収曲線は第 1 図に示すとおりである。Eosine Y 濃度が増大するにしたがつて, 分子吸光係数はいちじるしく減少し, 500, 600 $m\mu$ の極大点は次第に低下し, 約 10^{-4} mole においては, 600 $m\mu$ の極大点はなくなる。Eosine Y 水溶液の螢光強度は第 1 表に示すとおりである。

Table 1 Fluorescence of Eosine Y aqueous solution

concentration	relative fluorescence	Optical density at 497 $m\mu$
1.0×10^{-6} mole	2.5	0.0264
5.0 "	15.0	0.1226
1.0×10^{-5}	27.5	0.2396
2.5 "	54.0	0.5287
5.0 "	76.0	0.8697
7.5 "	89.5	1.0410
1.0×10^{-4}	100.0	1.3010
2.5 "	98.3	
5.0 "	71.2	
7.5 "	54.0	
1.0×10^{-3}	32.0	

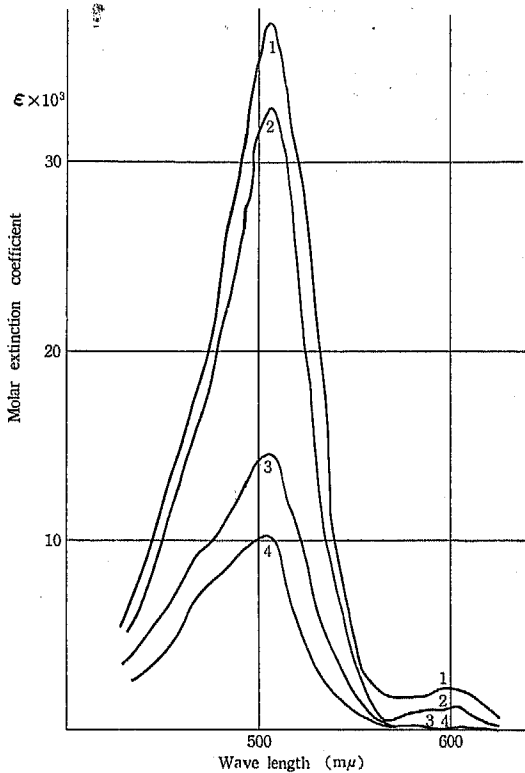


Fig. 1 The absorption spectrum of Eosin Y in 0.1 n NaOH

- 1 5×10^{-6} mole/l
- 2 5×10^{-5} "
- 3 1×10^{-4} "
- 4 5×10^{-3} "

蛍光強度は 10^{-4} mole を頂点として、それ以上の濃い溶液では、急激に消光現象がみられる。第1図の曲線が次第に変形し、 $600m\mu$ の山が 10^{-4} mole においてなくなるのも興味深い。

2 Eosine Y (10^{-4} mole) の酸および アルカリ溶液中の吸収スペクトルは第2図に示す。水溶液(pH6.8)からアルカリ性溶液では殆んど同一の吸収曲線を示し、酢酸溶液中ではいちじるしく変化する。Eosine Y の酸およびアルカリ性液での 蛍光強度は 第2表に示すが、Eosine Y はアルカリ性液中ではほとんど完全に解離していると考えられるが酸性液中では解離度が小となり、約 1.0 N CH_3COOH 中ではいちじるしく溶解度が小となり、沈澱が生じるものとみられる。

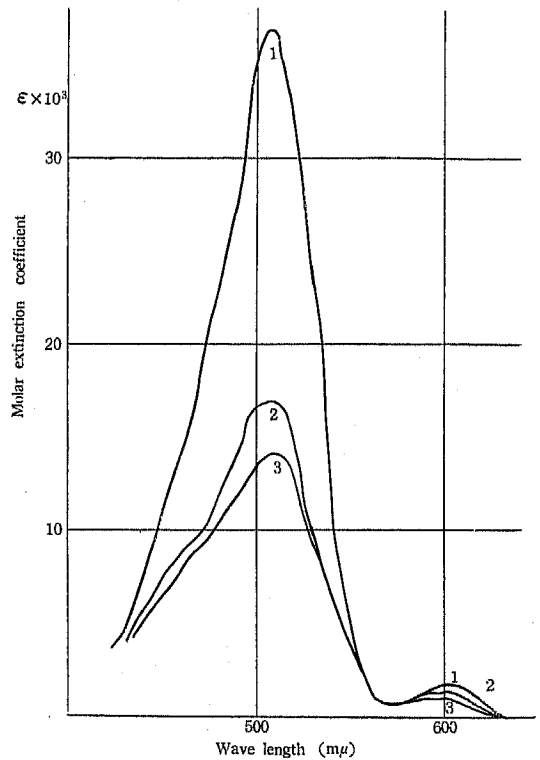


Fig. 2 The absorption spectrum of Eosin Y in acid and alkali

- 1 0.15, 0.01 n NaOH and aqueous solution.
- 2 0.1n acetic acid solution.
- 3 0.8n "

Table 2 Fluorescence of Eosine Y (10^{-4} mole) in acid and alkali solution.

acid or alkali	relative fluorescence
10^{-1} mole NaOH	66.5
10^{-2} "	74.7
10^{-3} "	77.5
10^{-4} "	79.2
Aqueous (pH6.8)	78.0
10^{-4} mole CH_3COOH	64.8
10^{-3} "	5.7

3 Eosine Y 水溶液の κ -C 曲線の一部は第3図に示すとおりであるが、もつと広範囲に測定すれば、全体として、一般式 $x = ky^n$ の曲線で表わされる。log κ と log C とをプロットすれば、直線となるから、 $x = 31y^{1.1}$ と

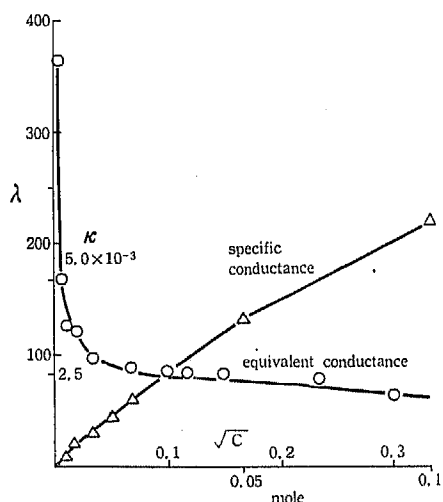


Fig. 3 Equivalent conductance and Specific Conductance of Eosin Y aqueous solution

なる。当量電導度 λ とモル濃度 C との関係は，

$$\lambda (\sqrt{C})^{\frac{2}{11}} = 45.5$$

となつて双曲線の一部分がえられる。Eosine Y の $\lambda - \sqrt{C}$ 曲線は第3図に示すとおりであつて，弱電解質特有の曲線である。

4. 第1表と第2表において蛍光強度はそれぞれの原因によつて小となり，第1図および第2図の吸収曲線が類似している。この原因は $\kappa - C$ 曲線で knick の生じる原因が分子の乗合によるものか，解離度の減少によるものかのいずれかであるのと，同じであると考えられる。

いま，分子の乗合を全く無視し，消光の原因，knick の原因などを解離度の減少にのみ帰するとすれば，Eosine Y ($R-COONa$) は $R-COONa \rightleftharpoons R-COO^- + Na^+$ の平衡をなすとし， $R-COO^-$ は蛍光性， $R-COONa$ は無蛍光性とする。

一般に蛍光強度 P は次式で表わされる。⁷⁾

$$P = kIbe(1 - 10^{-acd})$$

I : キュベットへ入射する励起光の強さ

b : キュベットと受光部との間にある間隙の広さ

e : 2次フィルターの材料によつてきまる定数

k : 比例常数

c : 検体濃度

d : キュベットにおける光路の長さ

e : c/d の次元における比吸光係数

c の小さい範囲では，

$$P = kIbeabc$$

$$= k'D \quad D \text{は吸光度, } k' \text{は比例常数}$$

電離度を α とし， $R-COO^-$ と $R-COONa$ とが同一の吸光係数をもつものとするれば，

$$P = k''\alpha D \quad k'' : \text{比例常数}$$

第1表から α を求めれば第3表に示すとおりである。ただし， 1.0×10^{-6} mole における $\alpha = 1.0$ とし $k'' = 9.5 \times 10$ とする。また $\alpha = \lambda/\lambda_\infty$ λ_∞ : 無限稀釈における当量電導度

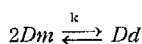
から λ_∞ を求めて，第3表に示す。また，電離常数 K は第3表のようにえられる。第3図から， $\lambda - \sqrt{C}$ 曲線は弱電解質としての特性をもち， α は小さいので弱電解質に近い。また λ_∞ は一定値をえるべきものが，えられない。 K が一定でないのは，強電解質として考えられる。以上のことは，多くの矛盾をもつており，これは乗合の生じるのを無視したためであつて，消光，knick その他の原因は解離度の変化のみではないと考えられる。

Table 3. Equivalent Conductance, Degree of dissociation and dissociation conductance

Concentration	λ	λ_∞	α	K
1.0×10^{-6}	570.0	570.0	1.00	
1.0×10^{-5}	364.0	364.0	1.00	
5.0×10^{-5}	166.2	180.0	0.92	5.29×10^{-4}
1.0×10^{-4}	127.0	152.0	0.83	4.05×10^{-4}
5.0×10^{-4}	120.0	910.0	0.14	1.14×10^{-5}
1.0×10^{-3}	97.0	314.0	0.03	9.30×10^{-7}

5 第1表において，Eosine Y が， $10^{-6} \sim 10^{-5}$ mole のうすいうちは，蛍光強度は，溶液の濃度に比例するが， $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mole においては，放物線的に消光現象をしめし， 1.0×10^{-4} mole を頂点として，それ以上濃いところでは強度は急激に減少する。 10^{-4} mole を境としてその上下における消光が同一の原因であるとは考えにくい。

10^{-4} mole より濃い点では，Eosine Y (Dm) が2分子乗合して dimer (Dd) になるとすれば，次の平衡状態にある。



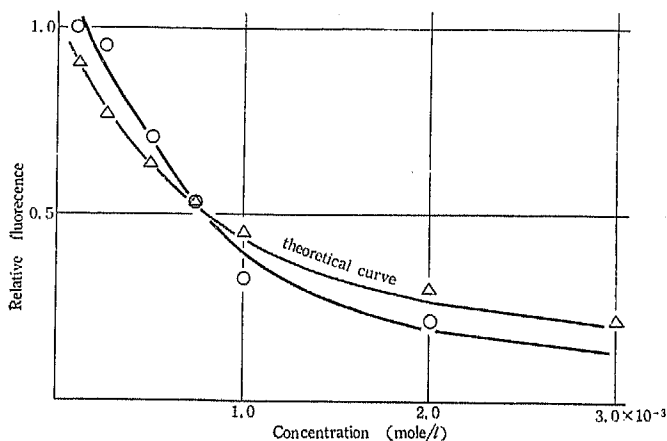


Fig. 4 Fluorescence of Eosine Y

Dm および Dd の濃度を $[Dm]$, $[Dd]$ とすれば, 平衡定数 K は $K = [Dd]/[Dm]$, $[Dd] = K[Dm]$ である。一方, 吸収光の Dm および Dd への分配はそれぞれ, $[Dm]/[Dm]+[Dd]$ および $[Dd]/[Dm]+[Dd]$ であるから, Dm は蛍光性, Dd は無蛍光性とし, P_0 であった蛍光強度が, 集合によつて P になったとすば,

$$\frac{P_0 - P}{P} = K[Dm] \quad \text{あるいは} \quad \frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 + K[D]}$$

となつて, Stern-Volmer 式と同型となり, これは双曲線を示す。半消光濃度によつて K を求めれば, $K = 1.135 \times 10^3$ となり

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1}{1 + 1.135 \times 10^3 [D]} \quad \text{で表わされる。}$$

$P_0 = 1.0$ として, 実測値とともに第4図に示せば, ほぼ一致し, Eosine Y の消光の原因は2分子集合体の形成によるものと考えられ, 第1図の吸収曲線の変化, knick の原因も集合分子の生成によるものと考えられる。

結 論

1. 吸収スペクトルは Eosin Y 分子の集合の生成によつて変化するものと考えられる。
2. 酸およびアルカリ溶液中における吸収曲線の変化は解離度の変化と集合の生成があげられる。

3. Eosine Y 水溶液の $\kappa-C$ 曲線の knick は, 解離度の減少するのが唯一の原因ではない。

4. Eosine Y の濃度消光の原因は分子の集合が主たる原因であると考えられる。(本研究の一部は繊維学会染色化学部門討論会(1959)において発表した)

文 献

- 1) 会田源作・三石賢: 化学関係学連研究発表会要旨(1957)
- 2) 田島榮: 電気化学通論 183 (1953)
- 3) K. A. WRIGHT et. al.: J. Am. Chem. Soc. 61, 544 (1939)
- 4) E. L. McBain et. al.: ibid 61, 3210 (1939)
- 5) 会田・三石・山中・三枝: 化学関係学連研究発表会要旨(1958)
- 6) 石橋雅義: 基礎容量分析法 上巻 117 (1946)
- 7) 八木・吉田・太幡: 螢光 201 (1958)
- 8) 八木・吉田・太幡: 同書 65(1958)

Summary

By studying the physico-chemical properties of Eosine Y (fluorescent dye) aqueous solution, the following results have been obtained.

1. It is considered that the deformation of absorption spectra curve by concentration of Eosine Y in 0.1 N NaOH solution is due to aggregating of dye molecules.
2. The deformation of absorption curve of 1.0×10^{-4} mole/l of Eosine Y in acid and alkali solution is considered to be due to both the decrease of degree of dissociation and the aggregation of dye.
3. The knick on the graph of specific conductance against molality of Eosine Y is not due to the decrease of degree of dissociation.
4. The self-quenching of fluorescence of Eosine Y in aqueous solution is due to aggregation (dimerizing) of dye molecules.