報 文

ルミノール及びルシゲニン化学発光の反応場としての
塩基性金属過酸化物後 藤 肇^{®*}, 増田 昭夫^{*}, 山田 正昭^{*}Basic metal peroxides as reaction media for luminol
and lucigenin chemiluminescence sensingHajime GOTO, Akio MASUDA and Masaaki YAMADA^{*}

^{*}Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Metropolitan University,
1-1 Minami-ohsawa, Hachioji-shi, Tokyo 192-03

(Received 24 January 1997, Accepted 22 May 1997)

The basic metal peroxides (MgO_2 , BaO_2) were evaluated for chemiluminescence (CL) reaction media by means of a batch method. Luminol and lucigenin CL were chosen as model CL systems. Strong CL was observed solely on adding luminol and lucigenin solutions to MgO_2 and BaO_2 powders, respectively. The CL characteristics of this heterogeneous reaction system differed from those of a homogeneous reaction system, hydrogen peroxide oxidation in a basic solution. That is, the CL intensity increased with a decrease in the pH of the solution added; also, Cr^{3+} , Mn^{2+} and Cu^{2+} suppressed the luminol CL. It is likely that the CL reaction proceeds in different ways between MgO_2 and BaO_2 , on which different reactive oxygen species are formed. The lower detection limits for luminol and lucigenin were 3×10^{-11} M and 3×10^{-12} M, respectively. Both metal peroxides were found to be unique CL reaction media that did not require any additional bases and oxidants.

Keywords: chemiluminescence; basic metal peroxide; lucigenin; luminol; reaction medium.

1 緒 言

化学発光 (CL) 反応を利用する分析法の最大の特徴はその高感度性にあり、その応用分野も臨床化学、環境化学など多岐にわたっている。しかし、CL 分析法は幾つかの問題を抱えている。それは発光収率の高い部類の CL 反応系が数少なく、分析対象成分に限りがあるとともに、選択性が低いということである。CL には一般になんらかの酸化反応に関与していることが知られてお

り、その酸化反応系には微弱な CL を伴う系が数多く存在する。そこで、界面活性剤や脂質等の分子集合体により微視的に不均一な反応場を形成させ、その低い発光収率や反応速度を分析に利用できる程度までに高める工夫がなされている^{1)~4)}。一方、固-液、固-気、液-気など不均一な反応系は、均一な反応系には見られない化学反応性を発現することがあり、CL 反応場としての検討がなされてきている⁵⁾⁶⁾。本研究は不均一な反応場としての塩基性金属酸化物を、固-液反応に基づく新しい CL 反応場として提案するものである。

塩基性金属酸化物の一つである酸化マグネシウム

^{*} 東京都立大学工学部: 192-03 東京都八王子市南大沢
1-1

(MgO) を過酸化水素で処理して得られる過酸化マグネシウム (MgO_2) には、その表面及びバルク中に活性酸素が安定な状態で存在していることが報告されている⁷⁾。一般に CL 反応は塩基性条件下で行われるが、本研究では MgO_2 がルイス塩基の性質を持ち活性酸素という酸化剤を合わせ持つ反応場、つまりアルカリや酸化剤を必要としない CL 反応場となり得るのではないかと考え、 MgO_2 をはじめとする塩基性金属酸化物についてその可能性を検討した。なお、金属酸化物の CL 反応場としての有用性を評価するため、化学発光試薬としてよく知られているルミノール及びルシゲニンをモデル CL として検討を行った。

2 実験

2.1 装置

CL の測定には、マイクロテック・ニチオン製のパッチ式化学発光測定装置 Lumicounter 1000 を使用した。CL プロファイルの記録は松下電器製の記録計 VP-6541A により行った。

2.2 試薬

酸化バリウム (BaO) 及び過酸化バリウム (BaO_2) はナカライテスク製を用いた。酸化カルシウム (CaO) は関東化学製特級を、又過酸化カルシウム (CaO_2) は同社製一級を用いた。 MgO は関東化学製特級を用い、 MgO_2 は同社製の MgO 3 g に 30% 過酸化水素水溶液 100 ml を加え 60 分振り混ぜ、濾過した残留物を 70°C で乾燥して調製した。水はすべて Millipore 製純水製造装置 Milli-XQ からの脱イオン水を使用した。ルシゲニン溶液は東京化成製のルシゲニンを水に溶解して調製した。又、ルミノールは東京化成製のものを使用し、その溶液の調製については、本研究ではアルカリを用いずに実験を行うため、アセトニトリルと水の混合溶液 (1:1) を用いて 10^{-3} M 溶液を調製し、適宜水により希釈して水溶液として用いた。

2.3 実験操作

一定量の金属酸化物を入れた反応セル (バイレックスガラス製バイアル瓶 5 ml) に、マイクロシリッジにより所定の試薬溶液を注入してその CL 応答を調べた。CL 応答に及ぼす試薬の注入順序の影響を検討するに当たっては、ルミノール、ルシゲニン、金属イオン及び界面活性剤の反応セル中での濃度が同一になるように行った。

Table 1 CL intensity of luminol and lucigenin on basic metal oxides

Basic metal oxide	Relative CL intensity ^{a)}	
	Luminol ^{b)}	Lucigenin ^{b)}
MgO	1000	N.D. ^{c)}
MgO ₂	1200	17
CaO	430	3
CaO ₂	1300	12
BaO	360	1000
BaO ₂	1500	1800
La ₂ O ₃	80	N.D.

a) Normalized with respect to the CL signal (= 1000) for MgO/Luminol system, b) 200 μl injection of 1×10^{-8} M solution, c) not detected.

3 結果及び考察

3.1 塩基性金属酸化物上での CL

塩基性金属酸化物の CL 反応場としての特性を調べるため、まずルミノール及びルシゲニンをを用いて 4 種の塩基性金属酸化物上での発光の有無を調べた。その結果を Table 1 に示す。ルミノールに関しては各金属酸化物において CL 応答が得られた。特に過酸化物ではその応答は大きく、これは酸化物との酸化力の違いによるものである。一方、ルシゲニンについては BaO 及び BaO_2 上で特異的に CL 反応が起こっていることが分かる。これは後述するように MgO_2 とは反応に主として関与している活性酸素種が異なるためであると推測される。

3.2 金属イオン触媒と界面活性剤分子集合体の効果

通常の均一系液相反応におけるルミノール及びルシゲニンの CL 反応では、種々の金属イオンや界面活性剤分子集合体が触媒として作用することが知られている。そこで本不均一系 CL 反応に及ぼす金属イオン触媒及び界面活性剤分子集合体の効果を調べた。

3.2.1 CL 応答に及ぼす試薬注入順序の影響

一般に CL 反応においては試薬の注入順序がその応答に大きな影響を及ぼすことが知られている。そこで金属イオン触媒の効果を調べる前に、 MgO_2 上でのルミノール CL に及ぼす試薬の注入順序の影響を調べた。金属イオン触媒としてコバルトイオン (Co^{2+}) を、界面活性剤分子集合体として塩化オクタデシルトリメチルアンモニウム (OTAC) ミセルを用いた。その結果を Table 2 に示す。 Co^{2+} を最初に注入し、その後にルミノールを注入したものは Co^{2+} の効果がほとんど現れていな

Table 2 Effect of mixing order of reagents on CL intensity for luminol^{a)}

	Mixing order			Relative CL intensity
	1	2	3	
Luminol				10
Co ²⁺		Luminol		13
Co ²⁺ /Luminol ^{b)}				30
OTAC		Luminol		180
OTAC/Luminol ^{b)}				1010
Co ²⁺		OTAC	Luminol	200
OTAC		Co ²⁺	Luminol	140
Co ²⁺ /OTAC ^{b)}		Luminol		130
Co ²⁺ /OTAC/Luminol ^{b)}				940

a) Conditions: 0.03 g MgO₂; 1×10^{-8} M luminol, 1×10^{-5} M Co²⁺ (final concentration); 5.5×10^{-5} M OTAC; total volume of reagent solutions injected 200 μ l. b) Mixed solution

いのに対し, 両者をあらかじめ混合しておいたものは Co²⁺ の効果がわずかではあるが現れている. OTAC とルミノールについても同様に順次注入したものはあらかじめ混合しておいたものと比べその効果が小さいことが分かる. このことから MgO₂ 表面が最初にどの溶液により被われるかが重要であり, MgO₂ 表面の状態が CL に大きな影響を及ぼしている. 従って以後の実験はすべて混合溶液として行った.

3・2・2 金属イオン触媒の効果

ルミノールについては MgO₂ を, ルシゲニンについては BaO₂ を用いて, それぞれの CL 系における遷移金属イオンの効果を調べた結果を Table 3 に示す. MgO₂/ルミノール系においては Fe²⁺ 及び Co²⁺ に比較的大きな触媒効果が認められた. しかし, 過酸化水素を用いる均一系 CL では正の触媒効果を示す Mn²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺ は負の触媒効果を示した. この効果の違いは均一系と不均一系での CL 反応の機序の違いによるものと推測される. BaO₂/ルシゲニン系においてはいずれの金属イオンにも若干ではあるが正の触媒効果が認められた. しかし, MgO₂, BaO₂ いずれの CL 系においても均一系での触媒効果と比較するとその効果は小さい. これは金属酸化物表面に存在する OH, O₂⁻, O⁻ などの活性酸素との反応性が非常に高く, 均一系液相反応での触媒存在下と同程度の CL が既に起こっているためである.

3・2・3 界面活性剤分子集合体の効果

界面活性剤分子集合体の効果を調べた結果を Table 4 に示す. MgO₂/ルミノール系については, すべての界面活性剤で増感効果が現れた. 特に陽イオン性界面活性剤で炭素数の多いもの, あるいは二分子膜を形成するジアルキル型のものにその効果が顕著であった. これは炭素鎖長の

Table 3 Effect of metal ions on CL intensity^{a)}

M ⁿ⁺ /10 ⁻⁵ M	Relative CL intensity ^{b)}	
	MgO ₂ /Luminol ^{c)}	BaO ₂ /Lucigenin ^{c)}
None	1	2
Cr ³⁺	0.04	4.4
Mn ²⁺	0.01	3.8
Fe ²⁺	14	6.4
Co ²⁺	8.4	7.2
Cu ²⁺	0.08	2.4

a) Metal ions were added as luminol or lucigenin solution, b) Normalized with respect to the CL signal (= 1) for MgO₂/luminol system without metal ion, c) 0.05 g/1 $\times 10^{-8}$ M

増加とともに疎水性が増加し, それに伴いルミノールのミセルへの可溶化が促進したためだと考えられる²⁾⁸⁾.

BaO₂/ルシゲニン系についても界面活性剤により若干増感効果が認められた. 特に非イオン性界面活性剤はほかのものよりもその効果が大きい. 均一系液相反応での効果と比較すると, ルミノール及びルシゲニン共に不均一系のほうが界面活性剤分子集合体の効果がより大きく現れており, 金属酸化物上での反応は均一系液相反応より界面活性剤分子集合体を用いる CL 反応においては有利であると言える.

3・3 有機溶媒の影響

CL はその反応メディアにより影響を受けるので, 界面活性剤分子集合体以外のメディアとして, 有機溶媒の影響を調べた. その結果を Table 5 に示す. MgO₂/ルミノール系においてはすべての有機溶媒が CL を抑制

Table 4 Effect of ordered surfactant assemblies on CL intensity^{a)}

Surfactant	Relative CL intensity ^{b)}			
	Heterogeneous		Homogeneous	
	MgO ₂ / Luminol ^{c)}	BaO ₂ / Lucigenin ^{c)}	Luminol ^{d)}	Lucigenin ^{d)}
None	1	2	1	0.8
Dodecyltrimethylammonium bromide [DTAB]	3	6	1	1
Didodecyltrimethylammonium bromide [DDDAB]	16	4	2	1
Tetradecyltrimethylammonium bromide [TTAB]	11	6	2	1
Hexadecyltrimethylammonium chloride [HTAC]	20	6	6	2
Octadecyltrimethylammonium chloride [OTAC]	23	4	8	2
Diocadecyltrimethylammonium chloride [DODAC]	20	8	7	0.6
Sodium dodecyl sulfate [SDS]	7	4	3	0.06
Polyoxyethylene(23)dodecanol [Brij 35]	6	14	4	1

a) Surfactants were added as luminol or lucigenin solution, b) Normalized with respect to the signal (=1) for luminol without surfactants in both systems, c) 0.05 g/1×10⁻⁸ M, d) Mixing order: 0.1 M NaOH(100 μl)+0.3% H₂O₂(100 μl)+surfactant+1×10⁻⁸ M luminol/1×10⁻⁵ M Co²⁺(100 μl)

Table 5 Effect of organic solvents on CL intensity

Solvent ^{a)}	Relative CL intensity ^{b)}	
	MgO ₂ / Luminol ^{c)}	BaO ₂ / Lucigenin ^{c)}
Water	100	400
Methanol	1.2	1600
Ethanol	1.3	8000
2-Propanol	N.D. ^{d)}	2800
Acetone	N.D.	4800
Dimethyl sulfoxide	N.D.	2000
N,N-Dimethylformamide	1.2	6000
Acetonitrile	1.6	2800
Tetrahydrofuran	N.D.	5200

a) Added as 30% aqueous solution of luminol or lucigenin, b) Normalized with respect to the CL signal (=100) for MgO₂/luminol/aqueous solution system, c) 0.03 g/1×10⁻⁸ M, d) not detected.

してしまいが、BaO₂/ルシゲニン系においてはすべての有機溶媒で CL が増強されている。このことに関しては二つの要因が考えられる。第一はそれぞれの反応生成物の溶解度の差である。すなわちルミノール CL 反応の生成物である 3-アミノフタル酸イオンの溶解度が、溶液の疎水性が増すに従って小さくなり、反応が進みにくくなるために CL が抑制されてしまう。それとは対照的にルシゲニン CL 反応の生成物である N-メチルアクリドンは疎水性であるため、溶液の疎水性が増すに従ってその溶解度が大きくなり、反応が進みやすくなるた

めである。第二はそれぞれの反応機構の違いによるものである。反応機構に関しては後述するが、それと関連する要因として各有機溶媒と MgO₂, BaO₂ との相互作用というのも重要である。つまり有機溶媒により金属過酸化物表面がなんらかの影響を受け、反応性に違いが生じることであるが、現時点ではこのことに関して詳しいことは分かっていない。

3・4 共存物質の影響

金属イオン触媒及び界面活性剤分子集合体以外の共存物質について調べた結果を Table 6 に示す。両 CL 系共に大きな影響を受ける物質はそれほど多くないが、ルミノール系においては水酸化ナトリウム (NaOH)、シアン化ナトリウム (NaCN)、リン酸水素二ナトリウム (Na₂HPO₄)、炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)、チロシン、トリプトファン、アスコルビン酸、クエン酸が比較的大きな影響を与えた。これらの物質のうち、NaCN、アスコルビン酸はルシゲニン系にも影響を及ぼしている。アスコルビン酸は強い還元剤であるので、ルミノールやルシゲニンよりも優先的に酸化反応が起きていると推測される。チロシン、トリプトファンは一重項酸素の消去剤として用いられることから、金属過酸化物上の活性酸素になんらかの影響を与えているものと考えられる⁹⁾。それ以外の物質はその液性が塩基性あるいは酸性であり、他の物質は中性付近であることからこの CL 反応は液性、つまり pH に大きく影響されることが考えられる。そこで pH の影響を調べたところ、どちらの系もアルカリ性よりも酸性において強い CL が認められた。金

Table 6 Effect of concomitant species on CL intensity

Species ^{a)}	Concn./M	Relative CL intensity ^{b)}	
		MgO ₂ /Luminol ^{c)}	BaO ₂ /Lucigenin ^{c)}
None		1	2.2
NaF	1×10 ⁻²	4	1.3
NaNO ₂	1×10 ⁻²	3	2.1
NaOH	1×10 ⁻²	0.03	0.1
	5×10 ⁻³	0.1	1.7
NaCN	1×10 ⁻²	0.01	0.02
	1×10 ⁻³	0.09	0.1
Na ₂ HPO ₄	1×10 ⁻²	0.06	2.8
	1×10 ⁻³	2.1	
KI	1×10 ⁻²	1.6	2.0
KNO ₃	1×10 ⁻²	2.5	3.2
KBr	1×10 ⁻²	3	2.7
Na ₂ SO ₄	1×10 ⁻²	5	2.6
NaCl	1×10 ⁻²	4	3.0
Na ₂ CO ₃	1×10 ⁻²	0.1	4.4
	1×10 ⁻³	0.1	
NH ₄ Cl	1×10 ⁻²	1.5	1.8
Alanine	1×10 ⁻²	1	1.3
Valine	1×10 ⁻²	0.7	3.1
Leucine	1×10 ⁻³	0.6	1.5
Tyrosine	1×10 ⁻⁴	0.01	1.5
	1×10 ⁻⁵	0.4	
Histidine	1×10 ⁻²	0.7	5.3
Phenylalanine	1×10 ⁻³	2.1	1.9
Tryptophane	1×10 ⁻³	0.05	1.1
	1×10 ⁻⁴	0.4	
Urea	1×10 ⁻²	2	1.3
Ascorbic acid	1×10 ⁻²	N.D.	0.13
Citric acid	1×10 ⁻³	46	2.9
Oxalic acid	1×10 ⁻²	0.9	5.7
Acetic acid	1×10 ⁻²	1.4	3.5
Formic acid	1×10 ⁻²	1.7	5.3

a) Added as luminol or lucigenin solution, b) Normalized with respect to the CL signal (= 1) for MgO₂/luminol system without concomitant species, c) 0.03 g/1×10⁻⁸ M

属過酸化物は pH によりその表面状態 (電荷) が変化する^{10)~12)}ことから, 金属過酸化物の表面状態が CL に大きく影響することが示唆される。

3.5 検量線

先に本 CL 系での混合順序の重要性を述べたが, それと同時に混合状態も CL 応答に影響を及ぼす。MgO₂/ルミノール CL 系においては, MgO₂ にルミノールを注入したときの応答と引き続きルミノールを注入したときの応答とでは CL 強度が 7 倍程度強くなる。

Fig. 1 Calibration graphs

□: lucigenin (BaO₂ 0.03 g; 60% ethanol); ●: luminol (MgO₂ 0.03 g, 1×10⁻³ M OTAC)

つまり初回の注入では MgO₂ 粉末とルミノール溶液とがうまく混合せず, 2 回目はあらかじめ溶液と MgO₂ とがなじんでいるため混合がうまくいくためである。従って, ルミノールの検量線を作成するに当たっては, MgO₂ を充てんした反応セルにあらかじめ脱イオン水 100 μl を加えてからルミノール溶液を注入した。その結果得られた検量線を Fig. 1 に示す。ルミノールは OTAC 溶液とした。ルシゲニンはエタノール溶液としたが, 最適化の結果, 60% のときが最大 CL 強度となったので 60% 溶液とした。以上の条件での典型的な CL プロファイルを Fig. 2 に示す。ルミノールの検出下限は 3×10⁻¹¹ M であり, ルシゲニンの検出下限は 3×10⁻¹² M であった。5 回の繰り返し測定による相対標準偏差はそれぞれ 4.0%, 2.8% であった。ルミノール, ルシゲニンの検出に関して本法は, アルカリ・過酸化水素・フェリシアン化カリウムを用いる均一系で達成されているルミノールの検出下限 2.6×10⁻¹⁰ M¹³⁾, 及びアルカリ・過酸化水素・界面活性剤分子集合体を用いたルシゲニンの検出下限 1.2×10⁻⁷ M¹⁴⁾を超えており, MgO₂, BaO₂ 上でのルミノール及びルシゲニンの反応が非常に高感度であるということが分かる。

3.6 反応機構に関する検討

MgO₂ 表面にはマグネシウムイオン (Mg²⁺) や格子酸素イオン (O₂²⁻) が存在し¹⁵⁾¹⁶⁾, それぞれ酸点及び塩基点として働いている。本 CL 反応では格子酸素イ

Fig. 2 CL profiles of lucigenin and luminol (batch method)

A-1: BaO₂ 0.03 g (1×10^{-10} M lucigenin/60% ethanol); A-2: BaO₂ 0.03 g (1×10^{-10} M luminol/ 1×10^{-3} M OTAC); B-1: MgO₂ 0.03 g (1×10^{-10} M luminol/ 1×10^{-3} M OTAC); B-2: MgO₂ 0.03 g (1×10^{-6} M lucigenin)

オンあるいは過酸化水素処理により生成した OH, O⁻, O₂⁻ 等の活性酸素が関与しており、ルミノールはこれらの活性酸素により酸化され CL を生じると考えられる。Table 2 より、Co²⁺ を先に注入すると触媒効果が小さくなることから、Co²⁺ が格子酸素イオンあるいは活性酸素と結合し、CoO や CoO(OH) のような酸化物を生成して活性点を不活性化してしまうと考えられる。これは MgO₂ に Co²⁺ を連続的に流し続けると黒色の沈殿物が MgO₂ 上に蓄積されていくことから支持される。又、Table 5 及び Fig. 2 の CL プロファイルからルミノール、ルシゲニン両 CL 反応系に主として関与する活性酸素種が異なるのではないかと推測される。すなわち MgO₂/ルミノール系では OH ラジカル、BaO₂/ルシゲニン系では O₂⁻ である。2-プロパノールやジメチルスルホキシド等は OH の消去剤として用いられるものであり¹⁰⁾、これら有機溶媒中で OH が消費されルミノールの反応が進まなくなるものと考えられる。一方、O₂⁻ は有機溶媒中においては水溶液中と比べその寿命が長くなり¹⁷⁾、そのためルシゲニンの CL 応答は有機溶媒により増大する。過去の研究⁶⁾においてもルシゲニン及びその誘導体が有機溶媒中 Al₂O₃ 上で O₂⁻ により発光することが報告されている。本 CL 系に O₂⁻ の捕そく剤であるタイロンを加えたところ、ルシゲニン CL が抑制された。更に O₂⁻ により還元されると黄色から青色に変色することが知られているニトロブルーテ

トラゾリウム (NBT) を加えたところ、CL は抑制され反応セル中の BaO₂ 及び溶液が青色に変色した。MgO₂/ルミノール系においても両試薬により CL が抑制されたが、NBT による還元反応は認められなかった。このことから、両反応系は異なった反応機構であると推測される。ESR による活性酸素種の検討は今後の課題としたい。

以上のことから塩基性金属酸化物、特に MgO₂ 及び BaO₂ がルミノール及びルシゲニンに関して優れた CL 反応場となり得ることが示された。一般に CL 反応の大部分はアルカリ性で行われるが、本 CL 系では中性から酸性の範囲で反応が起こる。従って中性付近で行われるタンパク質等の生体高分子の定量等には有利であると考えられる。そこで、それらの CL 標識物質として用いられるルミノール誘導体¹⁸⁾、及びアクリジニウムエステルの前駆体であるアクリジン-9-カルボン酸 (9-ACA) について調べた。イソルミノール、N-(4-アミノブチル)-N-エチルイソルミノール (ABEI)、9-ACA 共に CL が認められた。特に ABEI についてはルミノールと同程度の CL 強度が得られた。従ってこれら CL 標識化合物を用いて生体高分子の定量への応用が可能である。更にこれら金属酸化物に触媒や界面活性剤あるいは増感剤を一体化することにより、ルミノールやルシゲニン以外の物質に対して優れた CL センサー素子となる可能性がある。本研究では金属酸化物の CL 反応場としての有用性を示すことが第一の目的であり、金属酸化物の性質 (製法、粒径等) あるいは反応機構の詳細な検討等については特に注意を払わなかった。従って、応答特性にはまだ十分改善の余地がある。

文 献

- 1) M. Yamada, S. Suzuki: *Anal. Lett.*, **17**, 251 (1984).
- 2) J. Hayashi, M. Yamada: *J. Flow Injection Anal.*, **9**, 139 (1992).
- 3) M. Kishida, Y. Makita, T. Suzuki, M. Yamada, T. Hobo: *Anal. Chem.*, **63**, 2301 (1991).
- 4) W. L. Hinze, N. Srinivasan, T. K. Smith, S. Igarashi, H. Hoshino: "Advances in Multidimensional Luminescence", Edited by I. M. Warner, L. B. McGown, vol. 1, p. 149 (1991), (JAI Press, London).
- 5) M. Ishii: *Anal. Sci.*, **7**, 703 (1991).
- 6) S. Yamada, K. Maeda: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 2659 (1993).
- 7) E. Giamello, L. Calosso, B. Fubini, F. Geobaldo: *J. Phys. Chem.*, **97**, 5735 (1993).

- 8) J. H. Fendler, E. J. Fendler: “分子会合体とその触媒作用”, 妹尾 学, 木瀬秀夫訳, p. 82 (1978), (講談社).
- 9) 斉藤 烈, 松浦輝男: “活性酸素の化学”, 日本化学会編, p. 3 (1990), (学会出版センター).
- 10) L. Madsen, A. M. Blokhus: *J. Colloid Interface Sci.*, **166**, 259 (1994).
- 11) G. M. Forland, T. Rahman, H. Hoiland, K. J. Borve: *J. Colloid Interface Sci.*, **182**, 348 (1996).
- 12) A. K. Bajpai, M. Rajpoot, D. D. Mishra: *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 96 (1997).
- 13) J. Ishida, M. Takada, S. Hara, K. Sasamoto, K. Kina, M. Yamaguchi: *Anal. Chim. Acta*, **309**, 211 (1995).
- 14) C. L. Malehorn, T. E. Riehl, W. L. Hinze: *Analyst* (London), **111**, 941 (1986).
- 15) Rywak A. A., Burlitch J. M., Loehr T. M.: *Chem. Mater.*, **7**, 2028 (1995).
- 16) 鍵谷 勤: “化学反応のメディア—考え方と選び方” (1981), (化学同人).
- 17) 八木國夫, 中野 稔監修: “活性酸素”, 第1版, (1987), (医歯薬出版).
- 18) 由岐英剛: “生物発光と化学発光—基礎と実験”, 今井一洋編, p. 191 (1989), (廣川書店).

要 旨

不均一系液相化学発光反応の場としての塩基性金属過酸化物固体 (MgO_2 , BaO_2) の有用性を, ルミノール及びルシゲニン化学発光反応を用いてバッチ法により検討した. その結果, MgO_2 にルミノール水溶液を, BaO_2 にルシゲニン水溶液を加えるだけで十分な発光が得られた. 過酸化水素を用いるアルカリ溶液中での化学発光反応と比較して化学発光特性は大きく異なり, 中性から酸性領域で強い発光が認められた. 又, 遷移金属イオン触媒の効果はルシゲニン CL にはほとんどなかったが, Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} 等はルミノール CL を抑制した. ルミノール/ MgO_2 系とルシゲニン/ BaO_2 系とでは発光反応の挙動が異なり, それは金属過酸化物上に存在する活性酸素種の違いに基づくものと推測された. 最適な条件下でのルミノールの検出下限は 3×10^{-11} M であり, ルシゲニンの検出下限は 3×10^{-12} M であった. MgO_2 及び BaO_2 がアルカリや酸化剤を必要としない化学発光反応場として利用できることが分かった.