

1,10-フェナントロリンのミセル増感化学発光を利用するサブピコグラム量銅(II)のフローインジェクション法による定量

石井 幹太^{①*}, 山田 正昭, 鈴木 繁喬^{**}

(1985 年 9 月 18 日受理)

化学発光法を利用する銅(II)のサブピコグラムレベルの超微量分析法を確立した。化学発光系には銅(II)に極めて特異性の高い1,10-フェナントロリン-過酸化水素-水酸化ナトリウム-ヘキサデシルエチルジメチルアンモニウムブロミドミセル系を選び、フローインジェクション系に組み込んだ。化学発光反応は陽イオン界面活性剤ミセル溶液中で著しく促進される。応答は20 μ l 注入の場合 $8.0 \times 10^{-14} \sim 2.0 \times 10^{-9}$ g, キャリヤー液として連続的に試料を流す場合(導入速度 5.0 ml min⁻¹) $1.6 \times 10^{-13} \sim 1.0 \times 10^{-9}$ M の間で直線を示した。選択性は極めて高く、銅(II)の次に最も大きな化学発光応答を与えるのは鉛(II)であるが、銅(II)に対する相対モル応答は約 3/10000 で無視できるほど小さい。他成分の干渉も無視できた。繰り返し精度は良く、 4.0×10^{-10} M 銅(II)溶液連続 10 回注入の相対標準偏差は 1.7% であった。試料処理速度は毎時 180 試料であった。

1 緒 言

化学発光(CLと略記)の分析化学への応用が最近活発に行われている^{1)~3)}。CL分析法には、検出感度が極めて高い(ピコグラムレベルあるいはそれ以下の量の物質の検出が可能である)、応答の直線範囲が広い、応答が速い、装置化が容易であるなどの特長がある。また、フローインジェクション分析法(FIA法と略記)は迅速及び簡易分析に効力を発揮する方法の一つである。従って、CL分析法とFIA法の組み合わせ(CL/FIA)はCL分析法の特長を助長させると共に、迅速及び簡便性に極めて富む新しい超微量分析法の設計に役立つ。

CL/FIAシステムを利用した銅(II)の分析例としては、先に著者らが報告したフラビンモノヌクレオチドCLの利用がある⁴⁾。しかし、この方法の銅(II)の検出下限は数十ピコグラムにとどまり、銅(II)以外の化学種、例えばクロム(VI)や鉄(II)などにも比較的大きなCL応答が観測された{相対モル応答:クロム(VI)/銅(II) ≈ 0.034 }。

著者らは先の予備実験結果で、銅(II)の超微量定量のための新しいCL系、すなわち陽イオン界面活性剤ミ

セル溶液中での1,10-フェナントロリン(1,10-Phenと略記)のCLを検出手段に利用するFIAが、検出感度及び選択性に極めて優れていることについて報告した⁵⁾。本研究ではそのCL/FIAシステムを詳細に調べ、従来法では得られなかったサブピコグラム量での銅(II)の超微量分析法の確立を検討したところ、満足すべき結果が得られたので以下に報告する。

2 実 験

2.1 装 置

CL/FIAシステム:フローダイアグラムをFig. 1に示した。フローシステムは3流路(L₁~L₃)から構成される。これは連続分析を行う場合の試料導入流路(L₂)の設定、あるいは実験条件の検討を行う場合などに本システムを有効に利用できるなどの理由からである。

流路(L₁~L₃):反応試薬などの送液流路で、送液管には内径1mm、外径2mmのテフロン製細管を使用。ポンプ(P₁, P₂):アトー製二連動ペリスタ式ミニポンプ(P₁, SJ-1220型)と単動ペリスタ式ミニポンプ(P₂, SJ-1215型)を使用。ジョイント(J₁, J₂):協和精密製Y型ジョイント。混合コイル(M):内径1mm、外径2mm、長さ2mのテフロン製細管。試料注入器(S):草野科学製定容量バルブ(10/20 μ l型)でその内容積20 μ lを使用。検出器(D):浜松テレビ製光電子増倍管(PMT; R453型)とその定電圧電源(HTV-C448A), エレクトロメーター(東亜電波製PM-18N型)及び記録計(松下電器VP-6531A)から成る。PMTで検出されたCL応答はエレクトロメーター及び記録計でそれ

* 杏林大学保健学部化学教室: 192 東京都八王子市宮下町 476

** 東京都立大学工学部工業化学教室: 158 東京都世田谷区深沢 2-1-1

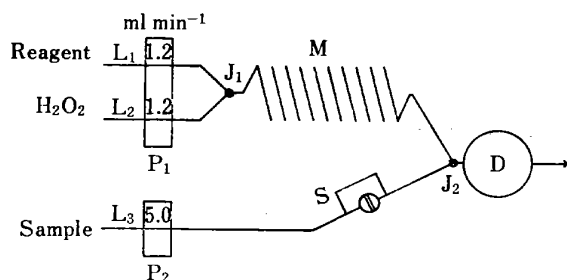


Fig. 1 Schematic diagram of the flow system

$L_1 \sim L_3$: flow lines, J_1 & J_2 : Y type joints, M: mixing coil (1 mm i.d., 2 m long), P_1 & P_2 : peristaltic pumps, S: sample injector (20 μ l), D: detector. Recommended conditions: 6.0×10^{-5} M 1,10-phenanthroline, 0.12 M NaOH, 0.025 M hexadecylethyldimethylammonium bromide & 2.8×10^{-5} M tetraethylenepentamine; flow rate 1.2 ml/min for the line L_1 , 6.0% H_2O_2 ; flow rate 1.2 ml/min for the line L_2 , sample or water; flow rate 5.0 ml/min for the line L_3 .

ぞれ増幅、記録される。検出器内にあるフローセルは既報⁵⁾と同じポリ塩化ビニル製のうず巻き状のものを用い、PMTの受光面と対向する状態に設置した。なお、PMTの受光面とフローセルとの距離は約3 cmである。

原子吸光分光光度計: 日立製 170-50A 型フレーム式を使用; 測定波長 324.8 nm (銅), 試料導入速度 4.0 ml/min, アセチレン-空気フレーム, 光源電流 7.5 mA (銅) の条件で使用した。

2.2 試薬

試薬類 (特級) は関東化学及び和光純薬工業製のものを用いた。陽イオンは鉄(II) {ヘキサシアノ鉄(II) 酸カリウム}, 鉄(III) {ヘキサシアノ鉄(III) 酸カリウム} 及びモリブデン(VI) (モリブデン酸アンモニウム) を除き、塩化物あるいは硝酸塩を用いた。陰イオンはナトリウム塩あるいはカリウム塩を使用した。各試薬溶液はその濃厚溶液を調製し、目的に応じて蒸留水 (蒸留後脱イオンした水) でその都度希釈して使用した。なお、不安定な試薬溶液についてはその都度新しく調製した。1,10-Phen 試薬はそのモノ塩酸塩を用いた。テトラエチレンペンタミン (TEPA と略記) は反応試薬や蒸留水中に含まれる極微量の銅(II) の除去に用いた。

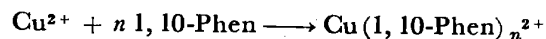
銅(II) 標準溶液は硝酸銅(II) を 0.1 M 希硝酸に溶解して調製した。この希薄溶液 ($10^{-11} \sim 10^{-14}$ M) の調製では調製後に銅(II) の容器への物理吸着などが考えられるが、調製後振り混ぜ混和しながら使用すれば、本標準溶液は少なくとも 30 分間は安定である。

2.3 実試料分析

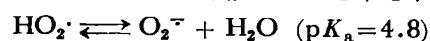
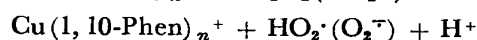
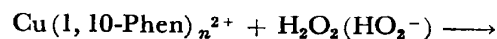
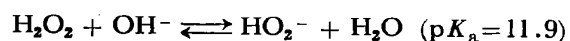
東京都立大学工学部の水道水を用いた。試料水は 6 日間にわたって採取し、それぞれの試料に No. 1~No. 6 までの試料番号を付した。採取試料は直接 CL/FIA システム及び原子吸光分光光度計で分析した。

3 ミセル増感化学発光

銅(II) は 1,10-Phen とアルカリ性溶液中で容易に錯体 $Cu(1,10-Phen)_n^{2+}$ ($n=1 \sim 3$) を生成する。



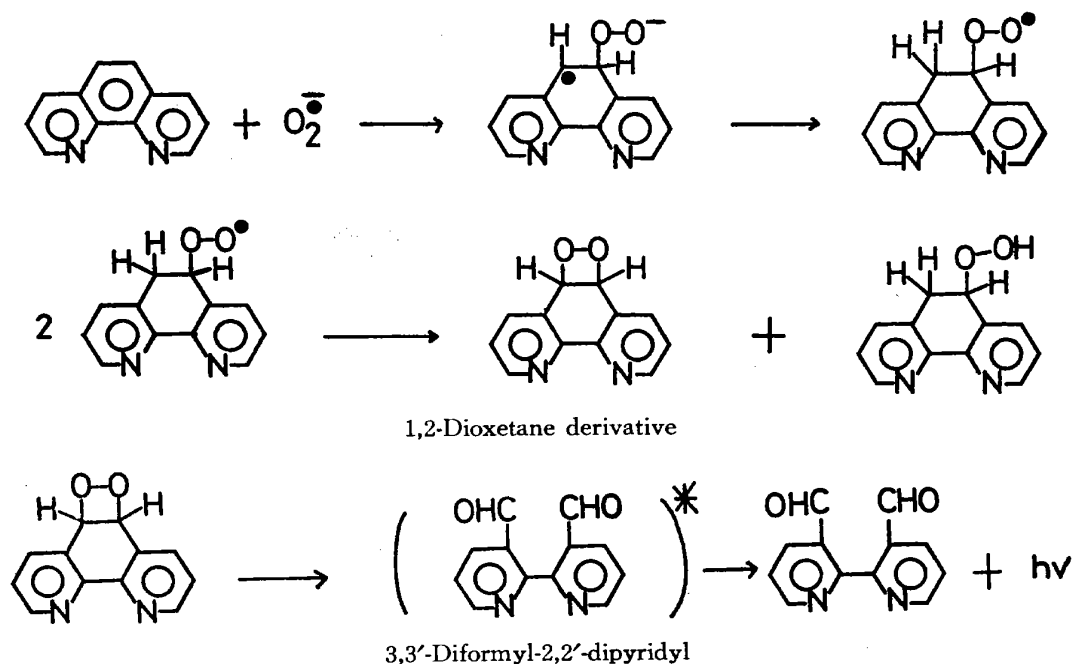
次に、 $Cu(1,10-Phen)_n^{2+}$ は接触的に過酸化水素 (又は HO_2^-) を酸化分解し、本 CL 反応の酸化剤となるスーパーオキシドラジカルアニオン ($O_2^{\cdot-}$) を生成させる。



Fedorova ら⁶⁾によると、この $O_2^{\cdot-}$ が 1,10-Phen と次のように反応し、高エネルギー状態にある 1,2-ジオキセタン誘導体の生成、そして分解を経た後、励起状態の 3,3'-ジフォルミル-2,2'-ジピリジルを生成して CL が生じるとされている (Scheme 1)。

ところで、界面活性剤分子の凝集体であるミセルには化学反応を著しく促進させる作用があるのが知られている (ミセル触媒効果)⁷⁾。本 CL 系においては、陽イオン性のミセルのみが CL 強度を増加させることから⁸⁾、1,10-Phen はアルカリ性溶液中では陽イオンとしてではなく、中性の化学種として存在すると考えられる。従って、1,10-Phen は電荷の反発を受けることなく容易にミセル界面 (水よりも極性の低い Stern 領域) に達することができ、ミセル界面に濃縮されている $O_2^{\cdot-}$ と疎水性の反応場で効率良く反応するものと考えられる。又、界面活性剤分子は $Cu(1,10-Phen)_n^+$ による過酸化水素 (又は HO_2^-) の還元分解で生じるラジカル ($\cdot OH$) が $O_2^{\cdot-}$ と反応しないよう $\cdot OH$ を捕獲する役割も果たしている。このことは、陽イオン性ミセル溶液の代わりにアルコール ($C_1 \sim C_4$) のような $\cdot OH$ 捕獲能の大きな溶媒の水溶液を用いても CL 応答の著しい増加が観察されること、逆に $\cdot OH$ 捕獲能の小さいアセトニトリルの水溶液では完全に CL が消失してしまうことから支持できる。

Fig. 2 に銅(II) を添加した場合と、添加しない場合のバッチ法で得た CL プロファイルを示してある。銅(II) の添加により著しい CL 反応速度の増加が認められる。なお、各試薬は陽イオン界面活性剤、1,10-Phen, 水酸化ナトリウム, 過酸化水素及び銅(II) の順で速やかに混合した。又、銅(II) を添加しない場合の CL は



Scheme 1 Chemiluminescence reaction between 1,10-phenanthroline and superoxide radical anion

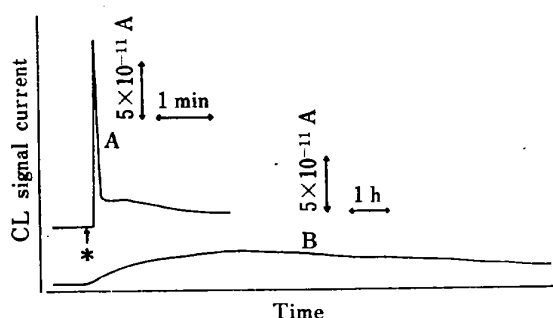


Fig. 2 CL decay curves

A: with copper(II), B: without copper(II).
 Experimental conditions: 1×10^{-7} M CuCl_2 ,
 6.0% H_2O_2 , 6×10^{-5} M 1,10-phenanthroline,
 0.12 M NaOH & 0.03 M hexadecylethyl-
 dimethylammonium bromide; 0.15 ml each of
 reagents was mixed as described in the text.
 *Cu(II) introduction

不純物としての銅(II)の存在によるもので、TEPA のような錯化剤を加えておくと CL は生じない。

4 結果と考察

4.1 最適実験条件

最適実験条件は本 CL 系で最大の CL 応答を得るよう設定の必要がある。本 CL/FIA システムでその CL 応答に影響を及ぼす主要因には、試薬濃度とその流量が考えられる。本研究では既報⁶⁾の結果を参考にしながら、各試薬濃度、その流量の設定の順序で最適実験条件の設定を検討した。なお、試薬の種類や流路の数と比較

的多いので、最適実験条件の検討は各要因を順次調べる方式で行った。そして得られた最適実験条件について逆にその要因の一部を変化させることで、その CL 応答があらかじめ得られた最適実験条件下での CL 応答と比較して大きくならないことを確認した。

既報⁶⁾で、CL 応答を最も効率良く得られる反応セル内流量は 7.4 ml/min であったので、各流路 L_1 , L_2 及び L_3 の流量 F_1 , F_2 及び F_3 をそれぞれ 2.0 ml/min, 2.0 ml/min 及び 3.4 ml/min に定め、 2.0×10^{-9} M 銅(II) 溶液を 20 μ l 注入することで CL 応答を調べながら各試薬濃度の CL 応答に及ぼす影響を検討した。 6.0×10^{-5} M 1,10-Phen, 2.5×10^{-2} M ヘキサデシルエチルジメチルアンモニウムブロミド (陽イオン界面活性剤), 0.12 M 水酸化ナトリウム及び 6.0% 過酸化水素の場合最も大きな CL 応答を得ることができた。

次に、上記試薬濃度で流路 $L_1 \sim L_3$ の合計流量 ($F_1 + F_2 + F_3$) が CL 応答を最も効率良く得ることのできる 7.4 ml/min になるように、各流路の流量を調整することで、CL 応答の変化を流量の変化に関係付けて調べた。なお、 L_1 と L_2 の流路は二連動式ポンプを用いて送液されているので、流量変化による CL 応答への影響は L_1 と L_2 の流量 (F_1 と F_2) の合計流量 F_{1+2} と L_3 の流量 F_3 の間で調べた。結果を Fig. 3 に示した。 $F_{1+2}/F_3 = 0.48$, すなわち $F_1 = F_2 = 1.2$ ml/min 及び $F_3 = 5.0$ ml/min の場合が最も大きな CL 応答を呈した。従って、各試薬及びその流量には上記条件を選び以後の実験を進めた。なお、上記条件下で 1,10-Phen 濃度な

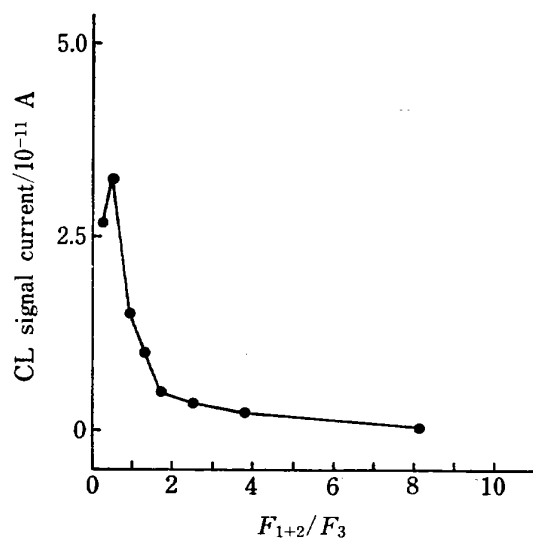


Fig. 3 Effect of ratio of flow rate on CL signal
 F_{1+2} : total flow rate (ml/min) for the reagent side lines (L_1 & L_2), F_3 : flow rate (ml/min) for the sample side line (L_3). Experimental conditions: 0.12 M NaOH, 6.0×10^{-5} M 1,10-phenanthroline, 0.025 M hexadecylethyldimethylammonium bromide & 6.0% H_2O_2 ; 20 μ l injection of 2×10^{-9} M Cu(II); the total flow rate ($F_{1+2}+F_3$) was always adjusted to be 7.4 ml/min.

ど CL 応答に影響を及ぼす要因について再度変化させたが、本条件下で得られる CL 応答に勝る他の条件は得られなかった。

上記条件下で 1,10-Phen 溶液に TEPA を加え、試薬などに含まれる極微量銅(II)により生じるバックグラウンド CL 応答 (BGCL と略記) の低下と銅(II)の CL 応答との関係について調べた。結果を Fig. 4 に示した。BGCL 応答は TEPA 無添加の場合が最も大きく、その添加量を増すに従い急激に小さくなる。TEPA 濃度が 4.0×10^{-9} M 以上になると BGCL 応答は消失するのが認められる。又、銅(II)の CL 応答も BGCL 応答と同様な傾向を示しているのが認められる。しかし、BGCL 応答の高さはノイズレベルを大きくするので検出下限を悪くする。そこで、BGCL 応答が小さく銅(II)の CL 応答が大きくなる TEPA 添加条件が分析上好ましいので、BGCL 応答に対する銅(II)の CL 応答の比を求めた (Fig. 4, C)。TEPA 最適濃度として、BGCL 応答に対する銅(II)の CL 応答の比が最も大きくなる 2.8×10^{-9} M を選んだ。なお、BGCL 応答の低下は分析上好ましいが、TEPA は 1,10-Phen に比べ銅(II)との錯形成能が極めて高いので、TEPA の過剰添加は銅(II)の CL 応答を低下させる危険性がある。

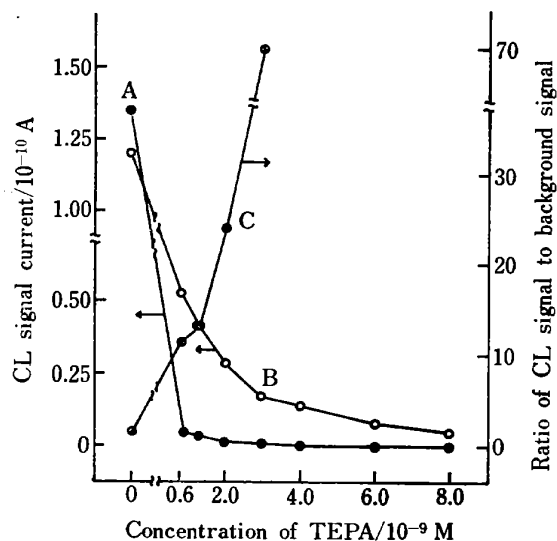


Fig. 4 Effect of tetraethylenepentamine addition on CL signal

A: background CL signal, B: copper(II)-catalyzed CL signal, C: ratio of B to A regarding the CL signal. Experimental conditions are the same as for Fig. 3 with the flow rates 1.2 ml/min for the flow lines L_1 & L_2 and that of 5.0 ml/min for the flow line L_3 .

従って、TEPA 添加量はわずかな BGCL 応答が確認される程度が好ましい。

以上から、本研究の最適実験条件として Fig. 1 に示した条件を選んだ。

4.2 検量線と精度

検量線は試料を 20 μ l 注入する注入法と、流路 L_3 にキャリアー液として銅(II)試料を用いる連続法によって作成した。結果を Fig. 5 に示した。銅(II)濃度 (M)

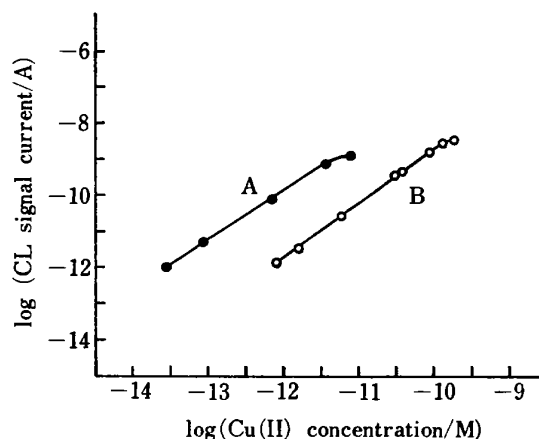


Fig. 5 Calibration graphs

A: continuous flow at sample feed speed 5.0 ml/min, B: 20 μ l injection of the sample

の対数値と CL 応答 (電流値, A) の対数値の間には広い濃度範囲にわたって直線性が認められた. 注入法の場合定量下限として 6.3×10^{-11} M ($20 \mu\text{l}$ 注入で 8.0×10^{-14} g), 連続法の場合のそれは 1.6×10^{-13} M であった.

4.0×10^{-10} M 銅(II) 溶液による 10 回繰り返し測定を注入法で行ったところ, その相対標準偏差は 1.7% であった. 又, 試料処理能を調べたところ 10 分間当たり 30 試料であった.

4.3 選択性の検討

最適実験条件下で, 本 CL 系における銅(II) 以外の陽イオン及び陰イオンの CL 応答について検討した. 流路 L_2 に蒸留水をキャリア液として用い, その流れの中に各イオン溶液 $20 \mu\text{l}$ を注入した. 1.6×10^{-9} M 銅(II) の CL 応答を 1000 とした場合の各イオンの相対モル応答を求めた結果を Table 1 に示した. 銅(II) の次に大きな CL 応答を与えるイオンは鉛(II) であるが, その値は銅(II) の約 0.03% 程度で無視できるほど小さい. 従って, 本 CL 系はフラビンモノヌクレオチド CL 系に比べ極めて高い選択性を有することが判明した.

Table 1 Relative molar intensities of compounds in micellar enhanced chemiluminescence of 1,10-phenanthroline

Compound	Concentration tested/M	Relative molar intensity
Cu(NO ₃) ₂	1.6×10^{-9}	1000
CdCl ₂	1.0×10^{-4}	0.02
CoCl ₂	1.0×10^{-3}	0.003
HgCl ₂	1.0×10^{-4}	0.03
K ₄ [Fe(CN) ₆]	1.0×10^{-4}	0.01
K ₃ [Fe(CN) ₆]	1.0×10^{-3}	0.007
ZnCl ₂	1.0×10^{-4}	0.08
Pb(NO ₃) ₂	1.0×10^{-5}	0.3
Ni(NO ₃) ₂	1.0×10^{-3}	0.004
SnCl ₂	1.0×10^{-3}	0.005
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	1.0×10^{-3}	0.005
MgCl ₂	1.0×10^{-3}	0.006
K ₂ Cr ₂ O ₄	1.0×10^{-4}	0.05
AlCl ₃	1.0×10^{-3}	0.003
NaI	1.0×10^{-2}	0.0001
Na ₂ SO ₃	1.0×10^{-2}	0.0001
KCN	1.0×10^{-2}	-0.0007
Na ₂ SO ₄	1.0×10^{-3}	0.001
NaBr	1.0×10^{-2}	0.0001
Na ₂ C ₂ O ₄	1.0×10^{-4}	0.01
Sodium citrate	1.0×10^{-2}	0.0007

1.0×10^{-3} M solutions of MnCl₂, K₂Cr₂O₇, KSCN, NaF, EDTA, KClO₄, CH₃COONa, Na₂S₂O₃, Na₂HPO₄, NaNO₂ and Na₂CO₃ gave rise to no emissions.

4.4 妨害成分の検討

最適条件下で, 流路 L_2 のキャリア液に 3.9×10^{-12} M 銅(II) 溶液を用い, その流れの中に各種イオン溶液 $20 \mu\text{l}$ を注入した. 銅(II) の CL 応答に対する各イオンの CL 応答の比を相対誤差として求め, 本 CL 系に対する各イオンの干渉の程度を調べた. 結果を Table 2 に示した. 最も大きな CL 応答を示すイオン種は亜鉛(II), 鉛(II), カドミウム(II) など, その濃度が 10^{-4} M の場合に認められるが, 10^{-6} M ではほとんどその CL 応答は認められない. 銅(II) と CL 応答を呈する各イオン濃度を比べると, それらの間には濃度差が約 10^4 倍もある. このことを考慮すると, 他のイオン種による銅(II) の CL に対する干渉は無視できるほど小さいと言える.

Table 2 Interference study for various compounds

Compound	Relative error ^{a)} , %		
	10^{-4} M	10^{-5} M	10^{-6} M
CdCl ₂	280	22	NI ^{b)}
CoCl ₂	48	2	NI
HgCl ₂	60	4	NI
K ₄ [Fe(CN) ₆]	trace	NI	NI
K ₃ [Fe(CN) ₆]	trace	NI	NI
ZnCl ₂	360	48	2
Pb(NO ₃) ₂	310	24	NI
Ni(NO ₃) ₂	21	trace	NI
SnCl ₂	trace	NI	NI
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	24	trace	NI
MnCl ₂	trace	NI	NI
EDTA	-46	-1	NI
K ₂ Cr ₂ O ₇	NI	NI	NI
AlCl ₃	NI	NI	NI
MgCl ₂	NI	NI	NI
K ₂ Cr ₂ O ₄	NI	NI	NI
KCN	-70	-2	NI
KSCN	NI	NI	NI
Na ₂ C ₂ O ₄	48	1	NI
NaI	NI	NI	NI
NaF	NI	NI	NI
NaBr	NI	NI	NI
CH ₃ COONa	NI	NI	NI

a) Ratio of the CL intensity for each of the various compounds to that for the carrier solution containing $3.9 \mu\text{M}$ Cu(II), b) no interference. 10^{-4} M Na₂SO₄, Na₂S₂O₃, KClO₄, Na₂HPO₄, Na₂SO₄, NaNO₂, Na₂CO₃ and sodium citrate do not interfere.

4.5 実試料分析

水道水中銅(II) の本法及び原子吸光法での分析結果を Table 3 に示した. 原子吸光法での銅(II) 測定は標準添加法により, 又本法によるその測定は検量線法で行

Table 3 Determination of copper(II) in tap water

Sample No.	Copper(II) content/ 10^{-8} M	
	FIA	Flame atomic absorption spectrophotometry
1	6.5	7
2	6.3	6
3	6.6	7
4	6.8	7
5	6.5	7
6	6.4	6
Average	6.5	7

Tap water taken in Faculty of Technology of Tokyo Metropolitan University was used as the sample. The sampling was performed once a day for 6 days.

った。本法と原子吸光法との測定結果はよく一致していた。なお、原子吸光法では測定値の有効数字は1けたであるが、これは本原子吸光法の銅(II)の検出下限 (2×10^{-8} M) に近い濃度での測定によるためである。

銅(II)の超微量分析法には高周波誘導プラズマ発光分析法⁹⁾や、線光源を使った高温炉原子吸光分析法¹⁰⁾がある。これらの方法はその検出感度は比較的高いが{ 10^{-10} M 銅(II) レベル}, 多量の分析試料を要したり、応答の直線性が狭かったり、あるいは装置が高価であるなど、はん用性に富み迅速かつ簡便性に優れた超微量分析法としては幾つかの問題点を有する。著者らの提案した方法はこれらの問題点の大部分を解決できており、銅(II)の新しい超微量分析法として優れたものと言える。

以上、本法は微細なレベルでの銅(II)の動態研究を行う場合などに効力を発揮できると考えられ、現在、水晶体中の銅(II)の動態研究を進行中である。

(1985年6月, 第3回フローインジェクション分析講演会において一部発表)

文 献

- 1) 辻 章夫, 前田昌子: *ぶんせき*, **1983**, 269.
- 2) L. J. Kricka, G. H. G. Thorpe: *Analyst* (London), **108**, 1274 (1983).
- 3) 山田正昭, 鈴木繁喬: *ぶんせき*, **1985**, 104.
- 4) M. Yamada, H. Kanai, S. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1138 (1985).
- 5) M. Yamada, S. Suzuki: *Anal. Lett.*, **17**, 251 (1984).
- 6) O. S. Fedorova, S. E. Olkin, V. M. Berdnikov:

Z. Phys. Chem. (Leipzig), **263**, 529 (1982).

- 7) 妹尾 学, 木瀬秀夫訳: “分子会合体とその触媒作用”, p. 82 (1978), (講談社); {J. H. Fendler, E. J. Fendler: “*Catalysis in micellar and macromolecules systems*”, (1975), (Academic Press Inc., London)}.
- 8) V. A. Fassel, R. N. Kniseley: *Anal. Chem.*, **46**, 1110A (1974).
- 9) 原口 紘彦: 化学の領域, **32**, 313 (1978).
- 10) B. V. L'vov: “*Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*”, p. 1 (1970), (Adam Hilger, London).

☆

Determination of copper(II) at sub-picogram level by flow injection method using micellar enhanced chemiluminescence of 1,10-phenanthroline. Mikita ISHII*, Masaaki YAMADA and Shigetaka SUZUKI** (*Chemistry Section, Kyorin University School of Health Sciences, 476, Miyashita, Hachioji-shi, Tokyo 192; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Technology, Tokyo Metropolitan University, 2-1-1 Fukazawa, Setagaya-ku, Tokyo 158)

Micellar enhanced chemiluminescence (CL) is used to determine copper(II) at sub-picogram level by using the 1,10-phenanthroline-hydrogen peroxide-sodium hydroxide-hexadecylethyldimethylammonium bromide micelle system. The CL mechanism is based on the following chemical reactions; the superoxide radical anion which is produced through the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by the copper (II)-1,10-phenanthroline complex, reacts with 1,10-phenanthroline to form the excited 3,3'-diformyl-2,2'-dipyridyl via a 1,2-dioxetane derivative intermediate. The system is composed of three flow lines, in which optimum conditions are specified. This method permits the determination of copper(II) much more selectively than any other CL methods with a limit of determination of 8.0×10^{-14} g (20 μ l sample injection) or 1.6×10^{-13} M (continuous sample flow at the sample feed speed 5.0 ml/min). The linear dynamic range is 4 orders of magnitude, the sampling rate is 180/h, and the reproducibility is less than 1.7% in terms of coefficient of variation for 5×10^{-13} g copper(II) injection ($n=10$). Lead(II), the strongest enhancer after copper(II), provides signal 0.03% of that for copper (II). The method is successfully applied to the determination of copper(II) in the tap water.

(Received September 18, 1985)

Keyword phrases

micellar enhanced chemiluminescence of 1,10-phenanthroline; determination of copper(II) at sub-picogram level; flow injection method.