

論文の内容の要旨

論文題目 **High electrochemical performance of conductive diamond electrodes and their application integrated with electrophoretic microseparation techniques**
(和訳 導電性ダイヤモンド電極の電気化学特性と電気泳動分離分析への応用)

氏名 シン ドンチャン

高濃度にボロンをドーピングしたダイヤモンド薄膜は電気化学の分野で新規な電極材料としてたいへん注目されており、低く安定な残余電流、水溶液中における広い電位窓、有機物に対する耐吸着性、そして長期に渡る応答安定性といった、他の炭素系材料に比べ魅力的な電気化学特性を有している。このように導電性ダイヤモンド電極は多岐にわたる電気化学分析への応用に極めて有効であることが証明されている。

キャピラリー電気泳動 (CE) のようなマイクロカラム分離技術は、近年、活発に研究されており、高感度な検出システムの開発も様々な方法で研究されている。CE における電気化学検出 (ED) は有効な検出手段である。本研究では、ダイヤモンド電極を利用した従来型とマイクロチップ型の CE-ED システムの優れた分析特性を詳細に調べ、ダイヤモンド電極の卓越した特性によって CE システムの改良を目的とする。さらに、ダイヤモンド電極の非常に重要な知見として、界面活性剤の影響についても報告する。ダイヤモンド電極が界面活性剤による妨害を受け難いということは、直接的な電気化学分析が可能となり、保護膜あるいは再生操作をする必要がなくなる利点がある。

1. キャピラリー電気泳動におけるダイヤモンド電極の特性

緒言: 電気化学検出 (ED) は、高感度、低コスト、省電力、および小型化が可能であることから、従来型およびマイクロチップ型の CE にとって非常に有用であることが明らかとされている。しかしながら、CE-ED のルーチン分析は、性能が作用極の材質に強く影響されるので、試料の付着による電極の非活性化と交換作業などの制限によって阻害されている。本項では、再現性に優れたルーチン分析のために、使い勝手の良い、高感度な CE-ED システムを追求して、フューズドシリカキャピラリーを使ったエンドカラムアンペロメトリック CE-ED に、初めてダイヤモンド電極を応用した結果を報告する。また、ダイヤモンド電極を基本要素としたマイクロチップ CE-ED 分析を行い、CE-ED システムにダイヤモンド電極が有効であることを示す。

実験: CE-ED システムはポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルエーテルケトンで作製した。エンドカラム検出モードの三電極式検出器を用いた。マイクロマニピュレーターで取り付け、顕微鏡で位置調整したダイヤモンドマイクロライン電極によって、従来の CE 分析を行った。一方、一体化した CE-ED 微小流体デバイスは、十字形の単一分離チャンネルをもつガラス製のマイクロチップと作用極としてセラミック板に接着したダイヤモンド薄膜 (6 × 0.3 mm) から構成した。

結果と考察: 作製したダイヤモンドマイクロライン電極を電気化学的挙動および応答安定性から評価した。炭素繊維マイクロ電極と比較した (図 1)。キャピラリーと電極間の距離や検出電位などの重要な電極パラメーターを最適化して高感度な CE-ED 分析を可能にした。CE の高電圧条件において、炭素繊維ディスク電極によるノイズレベルはおよそ 2 pA であり、ダイヤモンドマイクロライン電極は電極面積が 25 倍大きいにもかかわらず、ノイズレベルは 0.5~1 pA と低くより安定したバックグラウンド電流を示した。また、バックグラウンド電流の変動を示す低周波ノイズは炭素繊維マイクロ電極に比べてずっと小さく不規則な動きもあまり見られなかった。このダイヤモンドマイクロ電極を利用した CE-ED システムによってカテコールアミンを分析した。高い分離能と優れた分析特性を示した (表 1)。図 2 は当モル (0.1 μM)

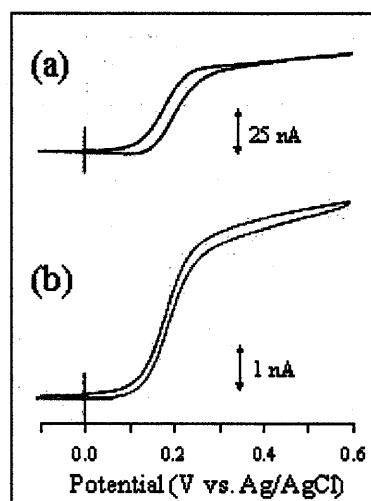


Figure 1. CV at diamond microline (a) and carbon fiber disk (b) electrodes for 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ oxidation in 0.1 M KCl under 10 mV s^{-1} .

を示した (表 1)。図 2 は当モル (0.1 μM) のドーパミン (DA), ノルエピネフリン (NE), そしてエピネフリン (E) をダイヤモンド電極で計測した結果である。

Table 1	N	Sensitivity (pA μM ⁻¹)*	Detection limit (μM)	RSD (%) (10μM, n=5)
Dopamine (DA)	155,000	86.9	0.020	4.4
Norepinephrine (NE)	152,000	62.3	0.023	3.2
Epinephrine (E)	138,000	76.1	0.019	4.1

* range: 0.1 to 100 μM ($r^2 > 0.995$; n = 8)

ダイヤモンド電極におけるバックグラウンド電流は非常に低く安定なノイズレベルであったので、極めて低い検出限界を得ることに成功した。

さらに、各 50 μM の DA/NE/E 混合物を連続 10 回測定したときのピーク電流値の RSD 値は 5% 未満と再現性に優れていた。その他に塩素化フェノールを分析して応答再現性も検討した。ダイヤモンドマイクロ電極は深刻な電極のパッシベーションもなく再現ある CE-ED 分析を可能にした。さらに、良好で信頼性のあるマイクロチップ CE-ED 分析にダイヤモンド電極を適応した。従来の電極で芳香族アミンを電気化学的に検出するときは、低い感度、高い検出電位、および

深刻な表面パッシベーションのような問題が指摘されている。その上、一般的な炭素電極では塩素化アニリンに対して感度が低いと報告されている。対照的にダイヤモンド電極は感度の良い再現ある応答を示した。図 3 はマイクロチップ CE でダイヤモンド電極 (a)、スクリーン印刷した炭素電極 (b)、およびグラッシーカーボン電極 (c) で測定した芳香族アミンの測定結果である。

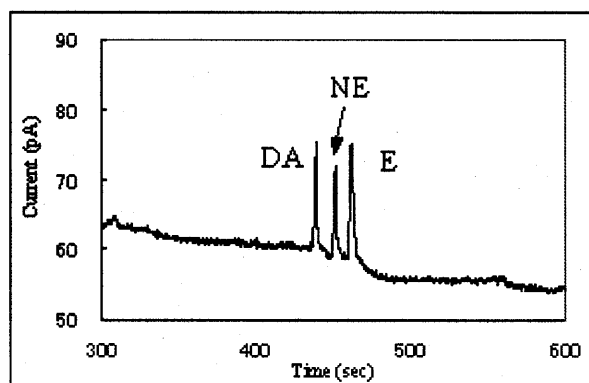


Figure 2. Electropherogram of DA, NE, and E (each 0.1 μM). Conditions: separation buffer, 30 mM MES pH 5.7; detection potential, 0.8 V (vs. Ag/AgCl); separation voltage, 25 kV; injection, 7 kV for 10 s

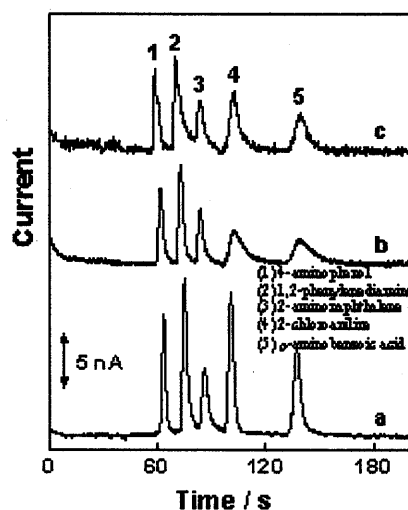


Figure 3. Electropherograms of five aromatic amines detected at diamond (a), screen-printed carbon (b) and glassy carbon (c) electrodes. Working potential, +1.1 V (a), +0.9 V (b), +0.9 V (c) (vs. Ag/AgCl wire).

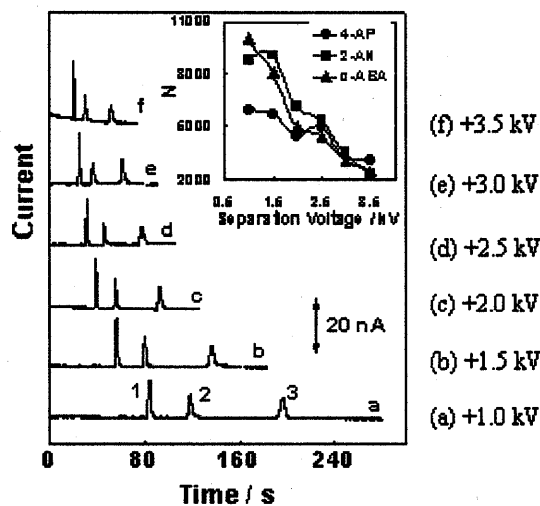


Figure 4. Influence of the separation voltage on the response and resolution for a mixture containing 4-AP (1), 2-AN (2) and *o*-ABA (3) at diamond electrode detector. Also shown (as inset) are the resulting plots of plate numbers (N).

スクリーン印刷した炭素電極とグラッシーカーボン電極は、低く幅の広い電流信号と高いノイズレベルのため、感度の良い検出が行われなかったが、ダイヤモンドでは感度が向上しシグナル対バックグラウンド特性が改善された。図3の2-CA(4)と*o*-ABA

(5)のピーク解像度を比較すると性能が改善されているのがはっきりと分かる。特に注目すべきは、極めて高い分離電圧を印加したときでさえ、最初のベースラインは平坦であったことである(図4)。他の炭素材料に比べて、ベースライン電流とノイズレベルの全般的な変動は分離電圧にあまり影響を受けなかった。ダイヤモンド電極の魅力ある優位性は表面のファウリングによる電極の非活性化抵抗が高いことにある。ダイヤモンド電極が非常にすばらしい再現性を示す結果は表2のRSD値から分かる。他の炭素電極のときは連続3回の測定でさえ表面のファウリングが原因で不規則なベースライン電流とシグナルの急激な減少が見られたのに対し、ダイヤモンド電極は安定な応答を示した。

Table 2. RSD for the detection of 1,2-PDA (100 μ M) and 2-CA (200 μ M) on three electrodes (n=7).

	BDD	SPE	GC
1,2 PDA	1.2 %	10.3 %	10.9 %
2-CA	5.2 %	19.1 %	15.4 %

2. 導電性ダイヤモンド電極における界面活性剤の影響

緒言: 電位規制電気化学測定を行う際に問題となるのは作用極表面に界面活性剤が吸着することである。界面活性剤の影響は電極表面を酢酸セルロース、ナフィオン、およびポリエステルスルホン酸、もしくはアガロースゲルのような保護膜で覆うことで抑えることができる。しかし防汚保護は機能上制限され、その製法は煩雑で再現性もよくない。本項では、ダイヤモンド電極が一般的な界面活性剤の吸着を低く抑え、電気化学測定での安定性を向上させ、保護膜の必要性がないことを報告する。

実験: 矩形波ボルタンメトリー (SWV) は測定前に攪拌時間を30秒そして平衡化時間を15秒として繰り返し行った。

結果と考察: ボロンドープダイヤモンド薄膜電極は高濃度の界面活性剤においてもファウリングの影響は無視できる程度であった。図5は、そのような飛躍的な効果をグラッシーカーボン電極と比較した結果である。ダイヤモンド電極における

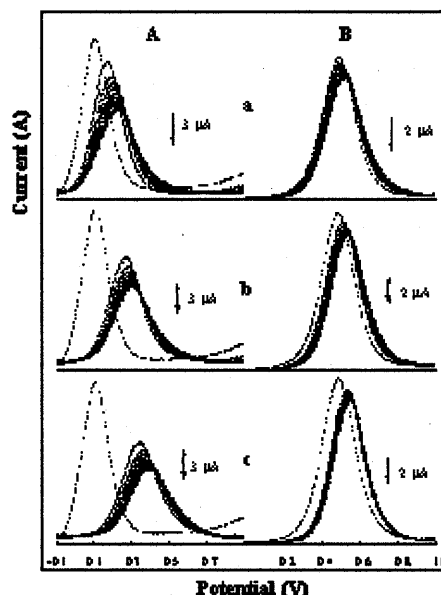


Figure 5. Square wave voltammograms for ascorbic acid (1 mM) at glassy carbon (A) and diamond (B) electrodes in the presence of 100 ppm (a) albumin, (b) gelatin and (c) Triton X-100. The dotted lines represent initial response without the surfactants.

アスコルビン酸の応答は、界面活性剤の濃度が広い範囲（0～750 ppm）であっても、ピーク電位の変動がほとんどなく、電流値の減少も少ないものであった。このようにダイヤモンド電極が界面活性剤の影響を受け難いのは、表面欠陥や活性サイトがほとんどないダイヤモンド電極の表面特性によるのであろう。AFM で解析した結果、グラッシーカーボン電極の表面は吸着した BSA が凝集して多くのドーナツ状の瘤が観察されたのに対し、ダイヤモンド薄膜表面の結晶面や粒界には BSA の吸着は見られなかった。

結論

1. ボロンドープダイヤモンド電極のユニークな電気化学特性によって、ダイヤモンド電極を基盤にした CE 検出器は、CE の高電圧から隔離されノイズレベルが低く抑えられたことで、良好なシグナル対バックグラウンドを示した。また、電極が汚れ難いために再現性の高い CE-ED 分析が可能となった。ダイヤモンド電極の魅力ある特性はマイクロ分離分析システムで様々な物質を電気化学的に検出することを可能にする。
2. ダイヤモンド電極で測定したアスコルビン酸の SWV 応答は、界面活性剤の濃度が広範囲であっても、ピーク電位の変動も電流値の減少もほとんど無視できる程度であった。ダイヤモンド電極は界面活性剤の干渉を受け難いので、保護膜もしくは再生操作の必要もなく、厳しい環境下で直接的な電気化学測定の可能性がある。