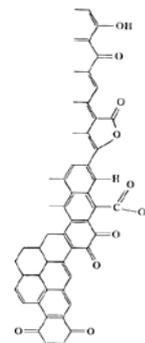
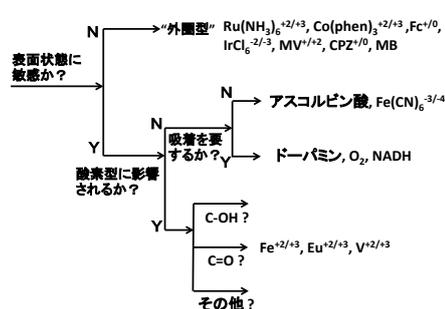


作用電極について (6) 渡辺訓行 (ビー・エー・エス)

通常の研磨 (水に分散したアルミナ微粉末等による) 後の GC 表面は右図が提案されている。図の右側が表面、左側がバルクである。カルボニル、水酸基、カルボキシル基、カテコール、p-キノン、ラクトンなどの多種の酸素原子を含む官能基が分散している。このような表面をもつ GC 電極では分子種の種類によってレドックス反応の影響の受け方が異なる。XPS による酸素量の O/C 比評価は研磨直後で 10 ないし 14% であり、種々の表面処理 (真空熱処理、シクロヘキサン中での研磨、水素プラズマ処理など) によって 2% 弱まで減少できる。これらの処理自体は実用的な意味は薄いですが表面の性質を知るという立場では重要である。



McCreery らは GC 電極の評価法としての手順を右図のように整理している。Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+/2+</sup>、IrCl<sub>6</sub><sup>3-/2-</sup>、Co(phen)<sub>3</sub><sup>3+/2+</sup>、Fe(phen)<sub>3</sub><sup>3+/2+</sup>、Co(en)<sub>3</sub><sup>3+/2+</sup>、ドーパミン (DA)、4-メチルカテコール (4-MC)、ジヒドロキシフェニル酢酸 (DOPAC)、Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup>、フェロセン類、ビオロゲン類、アスコルビン酸 (AA)、アントラキノンジサルフェート (AQDS) などを電極特性の評価、研究するための検定物質として用いている。



これらは酸化還元指示薬や電気化学活性なたんぱく質の酸化還元電位を知るためのメディエータとして使われてきたものである<sup>1,2)</sup>。

外圏電子移動型分子種では電子移動は表面状態 (モノレーヤ吸着、酸素官能基の有無などの) にあまり依存しない。フェロフェリサイアナイドは外圏型と見做されることが多いが、GC 電極に関しては必ずしも当てはまらないようである。実際、電極表面状態に極めて敏感であることに注意が必要である。一方、ドーパミンや NADH などは OH 基を介しての水素結合への吸着サイトの存在が重要になる。また、Fe<sup>2+/3+</sup>、Eu<sup>2+/3+</sup>、V<sup>2+/3+</sup>の水和物イオンではカルボニル基の有無に大いに依存する。例えば、表面のカルボニル基をつぶすためにジニトロフェニルヒドラジンで単分子修飾すると外圏型の Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>2+/3+</sup>では殆ど影響を受けないが、Fe<sup>2+/3+</sup>では電子移動は極端に遅くなる。ところがカルボニル基を有する AQDS を吸着させた GC 電極では電子移動は吸着無しよりも速くなる。(下図) この他、ジニトロベンジルクロライドで水酸基をつぶす処理ではカルボニル基は残っているので Fe<sup>2+/3+</sup>のレドックス反応はあまり影響を受けないことも示されている<sup>3)</sup>。

- 1) Electroanalytical Chemistry, **17**, 221-374, (1991)
- 2) R.L.McCreery, Chem. Rev., **108**, 2646, (2008)
- 3) P.Chen, M.A.Fryling and R.L.McCreery, Anal. Chem., **67**, 3115, (1995)

