

## C207

## 安定なバイオセンサ測定を実現するフィードバック型微小銀／塩化銀参照極

(筑波大)○安達 貴広・(正)福田 淳二\*・鈴木 博章

## [目的]

電気化学的原理に基づく微小化学分析システム( $\mu$ TAS)は、微小化や大量生産において有利であり、実用化への期待が高まっている。このうちポテンショメトリーやストリッピングボルタンメトリー等、電位を問題とする分析手法においては、電位の基準となる参照電極が測定精度と信頼性に大きな影響を及ぼす。微小参照極としては銀／塩化銀電極がよく用いられるが、この電位を一定に維持するには、電極付近の $\text{Cl}^-$ イオン濃度を一定に維持する必要がある。しかし、一般に、 $\text{Cl}^-$ イオン濃度の不明なサンプルを測定するため、これは必ずしも容易ではない。そこで本研究では、変則的三電極系を用い、負のフィードバックをかけることにより、微小空間内の $\text{Cl}^-$ イオン濃度を一定に維持する制御機構を開発した。

## [実験方法]

デバイスは、すべて銀／塩化銀からなる変則的三電極系を形成したガラス基板と微小流路を形成したpolydimethylsiloxane (PDMS)基板を貼り合わせて作製した (Fig. 1A)。PDMSには、微小流路の他、電極を収容する2つの電極区画を形成した。このうち、参照極と対極は同一区画に配置し、作用極はもう一つの区画に分離して形成した。さらに、参照極区画はサンプルが流れるメイン流路に接続した。微小流路の末端には直径6 mmの排出孔を形成し、ここに評価用の市販の銀／塩化銀電極を挿入した。

Fig. 2に動作原理を示す。はじめにすべての電極区画に一定濃度のKCl溶液を満たす。次に、ポテンショスタットを用い、作用極－参照極間の静止電位を測定し、これを作用極に印加する (Fig. 2A)。ここで、メイン流路を流れるサンプルによって参照極区画の $\text{Cl}^-$ イオン濃度が減少する場合を考える。これに伴い参照極電位は正の方向へとシフトし、作用極には参照極電位変化分の過電圧がかかる。ここで、作用極は非分極性の銀／塩化銀であるため、負の大電流が流れる (Fig. 2B)。それに伴い対極上では正の電流が流れがるが、ここで対極もまた銀／塩化銀であるため、ここでは $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ の変化が生じる。この結果、参照極区画の $\text{Cl}^-$ 濃度は上昇し、参照極電位は元の電位に戻る (Fig. 2C)。

フィードバック機能を評価するため、参照極用区画と作用極用区画に一定濃度のKCl溶液を満たした後、メイン流路に濃度の異なるKCl溶液を流し、この間の参照極の電位変化を市販の銀／塩化銀参照電極を基準にして測定した。

## [結果]

メイン流路にKCl溶液を一定の流量で送液し、フィードバック機構を動作させた場合の電位変化を測定した (Fig. 3)。その結果、濃度を $10 \text{ mM} \Rightarrow 1 \text{ mM}, 10 \text{ mM}$

$\Rightarrow 20 \text{ mM}$ と変化させた場合、本機構を利用しないと参照極電位は大きく変動したが、本機構を動作させると電位変動がほぼ抑制された。このときの変動の大きさは、電位を問題にする場合にはまだ不十分であるが、 $\text{Cl}^-$ イオン濃度の変化は参照極区画の体積や参照極区画とメイン流路とを接続する微小流路の形状により変化する。このため、流路構造を改善するのみで、より速い流速でも電位変動を現状以上に抑制出来ると考えられる。

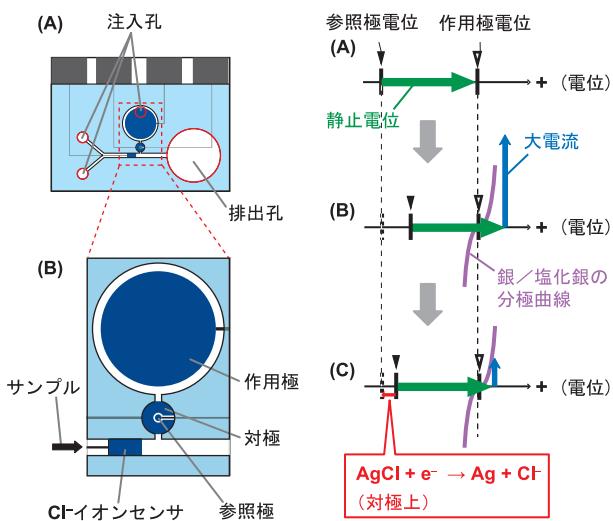
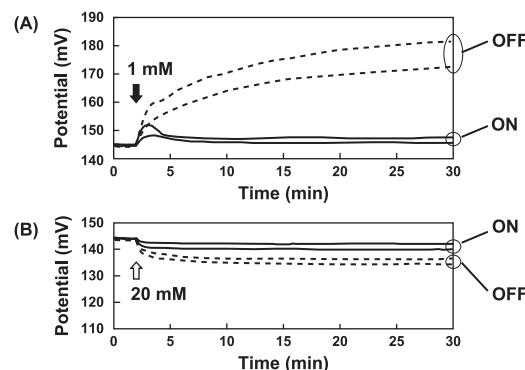


Fig. 1 デバイスの構造

Fig. 2 動作原理

Fig. 3 参照極の電位変化  
ON/OFFはフィードバックの有無

\*Tel: 029-853-4995 Fax: 029-853-4490  
E-mail: fukuda@ims.tsukuba.ac.jp