無電解プロセスによる酸化銅膜の作製と糖分析への可能性

松原 浩*, 近藤 哲也†, 程内 和範, 山田 明文

Fabrication of Copper Oxide Film by Electroless Process and Possibility for Sugar Analysis

Hiroshi MATSUBARA*, Tetsuya KONDO†, Kazunori HODOUCHI and Akifumi YAMADA

Received March 18, 1998 ; Accepted May 19, 1998

1 緒言

糖類の高感度で迅速な分析は臨床医学や生化学分野においてニーズが増大している¹⁾。種々の手法の中でも、系の簡単な定電位下での直接電解酸化法において銅系の電極はアルカリ中で活性低下を起こしにくく、 μmol 程度の検出が容易である特徴がある²⁻⁴⁾。これらは電極としてバルク銅^{2,3)}や、銅を電解酸化⁴⁾したものなどを用いており、後者は活性が特に長期間持続するとされている。

著者らは無電解めっきと化学的酸化処理を用いた無電解プロセスによって酸化銅膜の作製を試みた。本プロセスは溶液に浸漬するだけで成膜が可能である特徴を有するため、これにより粉体などに酸化銅膜を成膜し、電極としてフローセルへ組み込むといった高度なセル設計が行える可能性がある。本報では無電解プロセスによる酸化銅膜の作製法を示し、グルコースを用いて糖類の流れ分析に対する適用可能性を調べた。

2 実験

本研究で用いた酸化銅膜作製プロセスをFig.1に示す。各プロセス間には水洗を行っている。洗浄およびアルカリ処理を行ったガラス板を塩化不溶溶液 ($0.26 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SnCl}_2 / 0.12 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$)と塩化パラジウム溶液 ($0.56 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ PdCl}_2 / 1.2 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ HCl}$)を用い触媒化処理した。触媒化プロセスは4回繰り返した。そののち文献⁵⁾に示された浴を $\text{pH}=7$, 60°C で用いてニッケル下地膜を析出、触媒化処理を1回行った後、文献⁶⁾の浴により 60°C で5分間無電解銅めっきを行い、亜塩素酸系溶液に浸漬して酸化を行って酸化銅膜を得た。サイクリックボルタメトリーにより電気化学特性を調べた。流れ分析

長岡技術科学大学化学系 (〒940-2188 長岡市上富岡町1603-1) Department of Chemistry, Nagaoka University of Technology (1603-1 Kamitomioka, Nagaoka, 940-2188)
†現在: (株)大和化成研究所 (〒674-0093 明石市二見町南二見21-8) Daiwa Fine Chemicals Co., Ltd. (21-8 Minami-Futami, Futami-cho, Akashi, 674-0093)

Key Words: Copper oxide, Electroless process, Glucose analysis, Electrocatalytic oxidation

Fig. 1 Fabrication process of the copper oxide film.

(フローインジェクション分析)のフローセル(セル体積 $0.37 \mu\text{l}$)は、Fig.2に示すものを作製し用いた。

3 結果と考察

Fig.1の無電解プロセスにより得られた茶色の膜にはX線回折測定によりCuとCuOのピークが観察された。塩酸で酸化膜を溶解除去すると銅めっき膜がみられることから、銅めっき膜の表層が酸化銅CuOとなり内部は未酸化のまま残った状態となっていると考えられる。

作製した酸化銅膜の $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 中でのサイクリックボルタモグラムのFig.3に示す。図には電極面積 0.1 cm^2 で脱酸素を行わず 1.4 V より正方向に掃引し数サイクル後各ピーク高が10~15%程度減少し定常に達したものを示した。実線で示したグルコース溶液のボルタモグラム中 $+0.6 \text{ V}$ 付近に酸化ピークが現れた。このピーク高はグルコース濃度に依存する。他のピークは銅

Fig. 2 Structure of the flow cell.

Thickness of spacer : 70 μm
 Area of working electrode : 5.3 mm^2
 WE : Copper oxide film
 RE : SCE
 CE : Platinum wire

の酸化還元ピークである。これら全てのピークは過去の報告²⁾と同様のものであり、無電解プロセスにより作製した酸化銅膜もこれらと同様、糖類の検出に対する可能性が期待される。

以上の酸化銅膜を組み込んだ Fig.2 のフローセルを用い、0.1 M NaOH をキャリアーとし流速 1.7 ml min^{-1} 、印加電位 +0.62 V で、50 μl のグルコース溶液の流れ分析を試みた。結果を Fig. 4 に示す。5 $\times 10^{-6}$ ~ 1 $\times 10^{-2}$ mol dm^{-3} 程度の広い範囲でグルコース濃度とピーク電流値が直線関係($r=0.997$)を示した。また、検出限界は 2 pmol (S/N=3, 電流値 0.1 μA)であった。このときのノイズは主にポンプからの脈流の影響であった。一回の分析所要時間は 1 分であり、連続打ち込みに対し相対標準偏差 2 % 程度の良好な再現性が得られた。また分析終了後、膜を 3 ヶ月間空气中に放置してもほぼ同様の特性が得られ、

Fig. 3. Cyclic voltammogram of glucose by the copper oxide film.

----- : 0.1 M NaOH
 — : 5 mM glucose in 0.1 M NaOH
 Sweep rate : 20 mV sec^{-1}

Fig. 4. Calibration curve of glucose by the copper oxide film.

膜は高い安定性を示した。

以上のように無電解プロセスにより作製した酸化銅膜はグルコースの流れ分析に適用できる。電流値の直線範囲や検出限界は、セル体積や脈流など種々の分析条件で変化すると考えられるため、これらを最適化することにより、本プロセスの特徴を生かした糖分析のためのフローシステムの設計が可能となるものと期待される。また、種々の糖類はグルコースとほぼ同電位で酸化される²⁻⁴⁾。本報では検討を行わなかったが、カラム等により分離を行うことによって個々の糖の分離定量も可能³⁾になるものと考えられる。

4 まとめ

無電解プロセスで作製した酸化銅膜において 0.1 mol dm^{-3} NaOH 中で +0.6 V vs. SCE 付近に現れたグルコース濃度に依存する酸化ピークを用い、グルコースの検出が可能であった。また膜は空气中で長期間安定であった。

本研究は日本証券奨学財団からの助成をもとに遂行された。記して深謝する。

文 献

- 1) 大道 薫, 化学増刊, 117, 237(1990).
- 2) P. Luo, F. Zhang and R. P. Baldwin, *Anal. Chim. Acta*, 244, 169 (1991).
- 3) T. Ueda, R. Mitchell, F. Kitamura and A. Nakamoto, *J. Chromatogr.*, 592, 229(1992).
- 4) K. Kano, M. Torimura, Y. Esaka, M. Goto and T. Ueda, *J. Electroanal. Chem.*, 372, 137(1994).
- 5) 逢坂哲彌, 小岩一郎, 金属表面技術, 34, 330(1983).
- 6) 永田弘人, 小岩一郎, 逢坂哲彌, 吉井敏文, 金属表面技術, 36, 230(1985).
- 7) 鳥村政基, 加納健司, 上田輝久, 齊藤勝彦, *Review of Polarography*, 38, 40 (1992).