Ru 錯体イオンによる電荷移動異常増強

Anomalous Enhancement of Charge Transfer between Hexacyanoferrate Ions and Carbonenous Electrodes by Ru Complex Ion

阪大医 [1]，群馬繊維研 [2]　韓 煥文 [1]，信澤和行 [2]，°山下一郎 [1]

Osaka Univ. [1], Textile Res. Inst. Gunma [2], HuanWen Han[1] Kazuyuki Nobusawa[2], °Ichiro Yamashita[1]

E-mail: yamashita@dept.med.osaka-u.ac.jp

電気化学的センサーは高イオン強度溶液で利用でき、バイオセンサーとして注目されている。測定溶液に微量の酸化還元 mediator を加え、mediator と電極との電荷移動を検出することで、電極表面へのバイオ分子吸着を高感度に検出でき、構造も簡単で取り扱いやすい。電気化学的センシングの中でも Electrochemical Impedance Spectroscopy（EIS）は、溶液中に作用電極と対抗電極の２電極をいれ、10mV 程度の交流電圧を周波数掃引して複素インピーダンススペクトルを得る手法で、簡単に計測ができる。EIS スペクトルは半円と 45 度傾斜の直線の組み合わせの Nyquist-Plot となる。これは Randle 等価回路で説明され、半円の直径がほぼ電荷移動抵抗になり、センサ出力として利用される。電極としては炭素材料電極が、mediator としては数 mM 濃度ヘキサシアノ鉄イオンが広く用いられる。

我々は PCR 産物である dsDNA のリアルタイム EIS 検出のため、dsDNA インターカレータでもあり、mediator としても働く可能性のあった Ru 錯体、$[Ru(bpy)_2DPPZ]^{2+}$を合成した。$[Ru(bpy)_2DPPZ]^{2+}$が dsDNA に挿入され電極への電荷移動が減少することを期待したが、EIS 測定の予備実験で、$[Ru(bpy)_2DPPZ]^{2+}$は電荷移動ができないことが分った。しかし同時に、我々は全く新しい現象を発見した。炭素系電極グラッシーカーボン（GC）と、1mM ヘキサシアノ鉄イオンを mediator とする電気化学測定において、1μM の極微小量$[Ru(bpy)_2DPPZ]^{2+}$を添加するとヘキサシアノ鉄イオンと GC 電極間の電荷移動が大きく促進され、インピーダンスが激減する現象を発見した（図 1 (a)）。さらに、測定溶液から電解質、各種イオンを取り除く実験を行ったところ、この効果は、溶液中のヘキサシアノ鉄イオンと$[Ru(bpy)_2DPPZ]^{2+}$イオン、炭素電極の３者だけで生じており、電解質イオンなどの他のイオンとは無関係であることが確認された（図 1 (b)）。現在、この Ru 効果を PCR 検出に応用展開中である*。

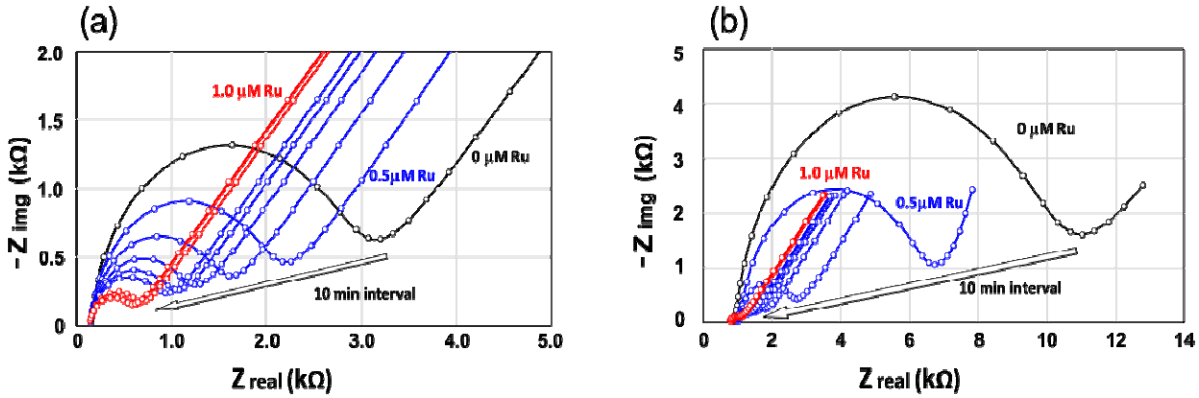

図１．　グラッシーカーボン電極と 1mM ヘキサシアノ鉄イオン mediator を用いた測定において、0.5μM、1.0μM $[Ru(bpy)_2DPPZ]^{2+}$を加えた時の EIS スペクトルの変化。ヘキサシアノ鉄イオンの 1/2000 濃度の添加で急速なインピーダンス減少がみられる。(a) 電解質として 10mM Tris pH8.0 + 50mM KCL + 1.5 mM$MgCl_2$ を用いた場合。 (b) 電解質を用いなかった場合。

© 2021年 応用物理学会