

報 文

液滴マイクロリング電極による電気化学的ガス計測方法の検討

戸田 敬<sup>®\*</sup>, 北崎 実\*, 實政 勲\*

Amperometric gas detection using a micro-ring electrode coupled with  
a gas-absorbing droplet

Kei TODA, Minoru KITAZAKI and Isao SANEMASA\*

\*Department of Environmental Science, Faculty of Science, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami,  
Kumamoto 860-8555

(Received 5 July 2000, Accepted 3 October 2000)

A small gas detector was developed, in which an electrode and a gas absorber were combined in a small droplet. An Au film was coated on the outside of a fused-silica capillary, and silicone was covered over the Au film for the purpose of insulation. The capillary was cut, and then a micro-ring electrode appeared on its tip. A small droplet was formed at the tip of the capillary and gas was absorbed into the droplet. The absorbed component was measured by the micro-ring electrode that was in contact with the droplet solution. In this work, the detection characteristics of the droplet micro-ring electrode were evaluated using SO<sub>2</sub> gas. The droplet size was from sub-micro liters to a few micro-liters, and was much smaller than the droplets used as the gas absorber before. Since the gas-liquid equilibrium was quickly reacted, the measurement could be performed within a short absorbing time. A new absorbing solution was supplied at every measurement, and the electrode could be easily renewed. This system was expected to be suitable for field measurements.

**Keywords** : droplet micro ring electrode (DMRE); gas sensing; sulfur dioxide.

1 緒 言

アンペロメトリックなガス測定方法は、装置が小型で簡便な手法として知られている。中でも、定電位電解法による多くのガス分析法はJISにも定められている<sup>1)</sup>。定電位電解法では、分析種がガス透過膜を通して電解液に溶け込み、これを作用電極により酸化あるいは還元するときの電流を読み取る。このようなセンサーは手軽に使えるが、信頼性という点では必ずしも満足のものではない。それは、電解液の変質や蒸発による減少、更に電極表面の被毒による劣化など、経時変化を受けやすいからである。これらの点を考慮すると、電極や電解液が更新可能なセンサーが理想的である。今回報告する液滴とマイクロリング電極を利用したセンサーは、これらの点を克服した電気化学

センサーである。

化学的にガスの定量を行う際、溶液中にガスを取り込むのに古典的に用いられてきたのはバブリング法である。しかし、バブリングの場合、まとまった量の吸収液が必要であるし、一定の吸収時間を設けるため連続的な計測が不可能である。この点を克服するために、デスーダーあるいは拡散スクラバーと呼ばれる手法<sup>2)~7)</sup>がよく用いられるようになってきた。著者らも、この拡散スクラバーと電極を一体化した溶液導電率法による測定デバイスの開発を行っている<sup>8)</sup>。

ガス透過膜を利用した手法を更に発展させ、液滴にガスを吸収させるガス検出方法がDasguptaらによって提案され、多くの報告がなされている<sup>9)~15)</sup>。液滴にガスを取り込み、分析種が液滴内で反応し、吸光度や蛍光を計測するものである。先の拡散スクラバー方式では、ガスの透過性が透過膜の特性に左右されるところが大きく、必ずしも効

\* 熊本大学理学部環境理学科: 860-8555 熊本県熊本市黒髪  
2-39-1

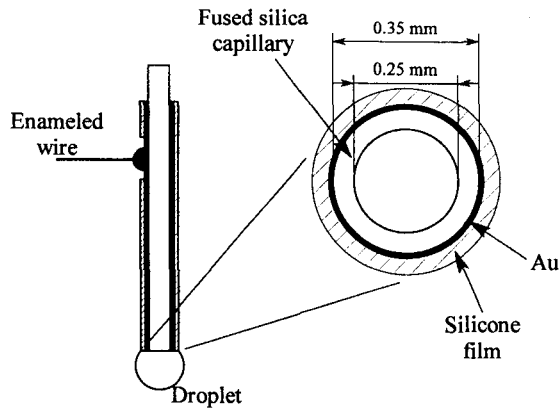


Fig. 1 Schematic of the DMRE

An Au thick film was formed on outside of a capillary, which was 0.25 mm and 0.35 mm in inner and outer diameters, and it was covered with a silicone film. An enameled wire was bonded to the Au film. At the tip of the capillary, a few microliters-droplet was formed, and the MRE was exposed to the droplet solution.

率の良い吸収法とは言えない。これに対し、液滴の場合は、ガスと吸収液が直接接しており、バブリングと同じように効率の高い吸収法である。更に、バブリングと異なり、わずか1滴の中にガスを吸収するので、濃縮効果が期待できる。しかし、液滴を使ったガスの電気化学的検出法は知る限りなく、これに近いものとしては液膜を用いた方法が報告されている<sup>12)</sup>。この方法では、ナフィオン膜と電極を組み合わせて過酸化水素蒸気の計測を行ったが、電極自身が複雑であり、組み立てには熟練を要するのが難点である。また、別途チューブ状のスクラバーを設けてガスを吸収させ、その後検出部に導いて測定を行っており、液滴(膜)部で直接ガス吸収を行っているわけではない。また、液滴と吸光度との組み合わせの場合<sup>12)~15)</sup>、微小な液滴と光軸との間の微妙な調整が必要であるが、単純な電極構造と液滴との組み合わせでは簡便な装置の可能性が期待される。ここでは、熔融シリカキャピラリーを用いてリング電極を作製し、液滴吸収部と組み合わせた液滴マイクロリング電極(droplet micro ring electrode, DMRE)を考案したので報告する。

## 2 実験

### 2.1 試薬

ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム三水和物はナカライテスク製特級、塩化カリウム、硫酸は、和光純薬製の特級を用いた。キャピラリーには、内径 250  $\mu\text{m}$ 、外径 350  $\mu\text{m}$  の熔融シリカキャピラリー (Polymicro Technologies 製の TPS 250350)、金ペーストは田中貴金属の TR-1401、シリコン樹脂は信越化学工業の KR-251、配線取り出し用に

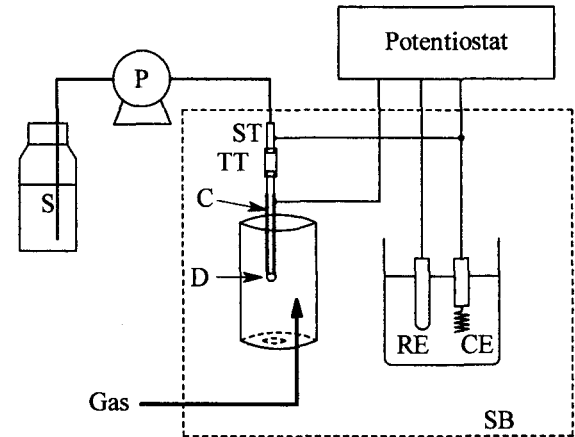


Fig. 2 Gas sensing system using the DMRE

S: absorbing solution; P: plunger pump; ST: stainless steel tube; TT: Tygon tube; C: fused silica capillary; D: droplet of the absorbing solution; RE: reference electrode (Ag/AgCl), CE: counter electrode (Pt); SB: shield box. The solution, in which was set the RE and the CE, was the same as the absorbing solution.

二液性の銀ペースト(室町化学製 EPO-TEK H-20E)を用いた。水はイオン交換水を蒸留して用いた。

### 2.2 マイクロリング電極の製作

Fig. 1 に、キャピラリーを用いて製作したリング電極の構造を示す。これは下記のような手順で製作した。まず熔融シリカキャピラリーを 50 mm の長さに裁断し、バーナーでほぼ透明になるまで焼いて表面のポリイミド膜を除去した。これを硫酸-過酸化水素溶液に浸して洗浄し、水で洗浄した後、窒素雰囲気下の炉に導入し、80°C で 20 分、次いで 400°C で 30 分の熱処理を行った。これに金ペーストを極細の筆で薄く塗り、窒素雰囲気下 80°C で 20 分、530°C で 60 分焼成した。このまま自然冷却を行った後、シリコン樹脂を金膜上に薄く塗布した。但し、電極の配線を取り出す部分には、このシリコン樹脂を塗布しないようにした。シリコン膜は 30 分間室温で放置して乾燥させた。次に、極細のエナメル線 ( $\phi 0.35$  mm) をシリコン膜が塗布されていない部分の金膜に銀ペーストで固定し、110°C で 6 時間熱処理をして硬化した。銀ペースト部分には、外部との絶縁のため、油性のペンキを塗布した。最後に、このキャピラリーをピンセットを用いて適当な部分で裁断し、断面を露出させた。

### 2.3 測定

Fig. 2 のような測定系で実験を行った。電極を形成したキャピラリーを円筒状のセルの中に設置し、ここへ任意濃度のガスを導入した。キャピラリーのすぐ上流では、タイ

ゴンチューブでステンレススチール製チューブを接続し, これを対極として用いた. キャピラリーを設置したセルや対極, 参照電極 (Ag/AgCl) を設置した外部溶液はすべてシールドボックスに入れ, ポテンシostat (ALS 製モデル 701A) に接続した. 吸収液には 0.1 M 硫酸溶液を用いた. キャピラリーに, 吸収液を  $10 \mu\text{l min}^{-1}$  の流量で導入し, 液滴を形成した後, いったん送液を止め, ガスを吸収させた. ガスを一定時間吸収させた後, 300~1000 mV の範囲,  $100 \text{ mV s}^{-1}$  の速度でサイクリックボルタモグラム (CV) を測定した. 液滴を設置したセルへ導入したガスは, 1000 ppm ( $f = 0.999$ ) の  $\text{SO}_2$  標準ガスボンベ (窒素バランス) を任意の割合で希釈して調製した. セルへは  $100 \text{ ml min}^{-1}$  の流量で導入した.

### 3 結果と考察

#### 3.1 DMRE の基本特性

今回の電極は, キャピラリー内部を電流が流れるので, CV 特性がバルク中で得られるものと異なる可能性がある. その点を, ヘキサシアノ鉄(II) 酸イオンを用いて評価した. Fig. 3 は, キャピラリー先端のマイクロリング電極 (MRE) で測定したヘキサシアノ鉄(II) 酸イオンの CV である. (a) (b) は MRE をバルク溶液中に白金対極, Ag/AgCl 参照電極とともに浸して測定し, (c) (d) は液滴で計測したものである. 但し (b) (d) は, 参照電極を対極と短絡して, 二電極法で得たものである. 液滴の場合, 2・3 項で述べたようにキャピラリーの上流にあるステンレス鋼製チューブの対極は, 外部のバルク電解液中の白金対極と短絡した. バルク溶液中の三電極方式 (a) では, シグモイドな CV が得られ, 微小電極特有の効果が見られる. これが二電極になると (b) のように形状にひずみが出ている. さて, 液滴で CV を測定した場合であるが, バルク溶液の場合より酸化還元電位がプラス側にシフトする傾向が見られる. また, 電流が限界電流に達していない. これは, キャピラリー内部を電流が流れることによる電圧降下などによって, DMRE の電位が理想どおりに制御されていないためと考えられる. 液滴の場合の二電極と三電極を比べてみると, (d) よりも (c) のほうがより (a) に近い CV であること, 液滴で使う場合の電位のシフトが二電極の場合のほうが大きかったことなどの理由により, 液滴の場合も三電極法で行うこととした.

同様の構造の MRE は Macpherson らによって考案され, ラジアルフロー系での特性が評価されている<sup>16)~18)</sup>. これらの研究では, 白金を電極材料として用い, その電極幅は  $0.2 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲であった. これに対し, 今回の実験で作製した金の電極幅は約  $5 \mu\text{m}$  であった. このように比較的厚い膜が形成されたのは, 塗布剤の粘性が高かったり, 金属成分の含有量が多かったりしたからであろう.

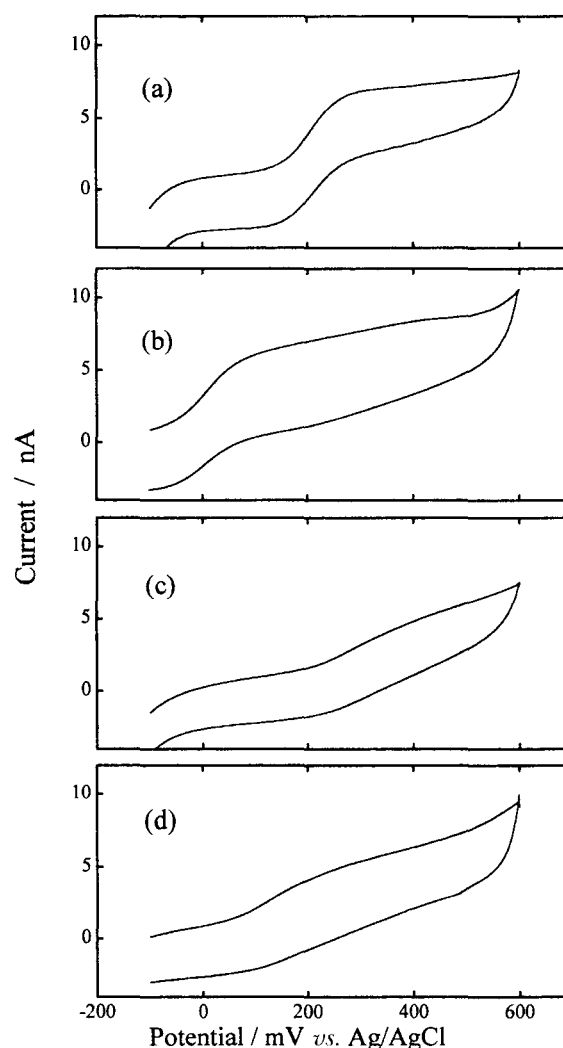


Fig. 3 Cyclic voltammograms obtained with the MRE in a bulk solution (a) (b) and with the DMRE (c) (d)

The sample was  $0.1 \text{ mM Fe(CN)}_6^{4-}$  in  $0.1 \text{ M KCl}$ . Scan rate was  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . The CVs of (a) and (c) were obtained in the three-electrode method. On the other hand, the reference electrode was shortened to the counter electrode in the cases of (b) and (d).

また, キャピラリーを裁断するときには必ずしも平滑な端面が現れず, 外側のシリコン膜のエッジ部分がはがれていたりするのも確認された. このため, 新しい電極面を作製するたびに検量線を作成する必要がある. また, 先端だけを露出させその他の面を絶縁する目的で, CVD によりカーボン電極をシリカでコーティングした例も報告されている<sup>19)</sup>が, 今回用いたシリコン膜は作製が非常に簡便であるなどの利点もある. 顕微鏡観察により,  $30 \sim 40 \mu\text{m}$  の一様なシリコン皮膜の形成を確認している.

#### 3.2 DMRE の $\text{SO}_2$ に対する CV 特性

代表的な条件で, DMRE により  $\text{SO}_2$  を測定したときの CV を Fig. 4 に示す.  $1.7 \mu\text{l}$  の液滴を作製して, ここに 30

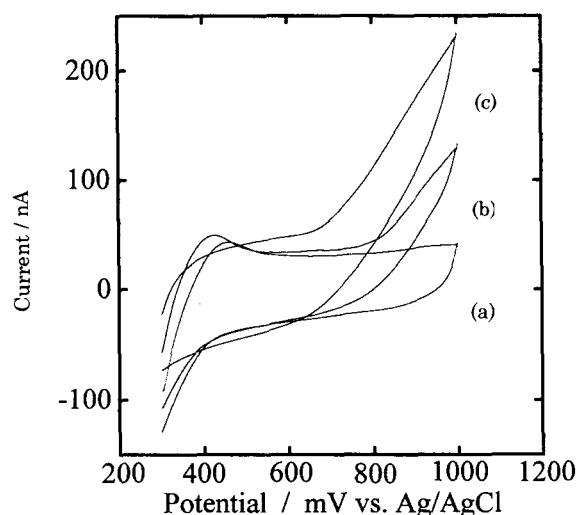
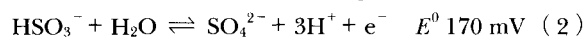
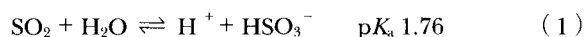


Fig. 4 Response of the DMRE to  $\text{SO}_2$

The voltammograms (a), (b) and (c) were obtained at the  $\text{SO}_2$  concentration 0, 100 and 200 ppm, respectively. The droplet size was  $1.7 \mu\text{l}$ , and the absorbing solution was  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . The absorbing time was 30 s.

秒間  $\text{SO}_2$  ガスを吸収させた後、直ちに電位を走査して得たものである。走引速度は  $100 \text{ mV s}^{-1}$  とし (a), (b), (c) は  $\text{SO}_2$  濃度がそれぞれ 0, 100, 200 ppm の場合の CV である。定電位電解法による  $\text{SO}_2$  の計測の場合、次の反応が起こっているとされている<sup>20)</sup>。



また、 $\text{SO}_2$  が水に溶解する場合のヘンリー係数は、 $1.24 \text{ M atm}^{-1}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) とされている。今回の CV 測定の際も同様の反応が起こっていると想定されるが、得られた CV では標準酸化還元電位を大きく超えたところから電流が立ち上がっている。この傾向はヘキサシアノ鉄(II) 酸イオンを液滴で測定したときにも見られたことである。CV の電流は  $600 \text{ mV}$  を超えたところから増え続け定常状態に達していない。但し、 $1000 \text{ mV}$  を超えて電位を走引すると、電位窓を越えてしまいベースラインが急激に上がってしまう。したがって、電位の走引は  $1000 \text{ mV}$  までとし、 $1000 \text{ mV}$  での電流の  $\text{SO}_2$  添加によって増大した分を指標として以下の条件検討を行った。

### 3.3 液滴サイズと吸収時間の検討

本法の最適条件を決定するために種々の検討を行った。まず始めに、ガス吸収部となる液滴の体積について検討した。液滴の大きさは、プランジャーポンプで制御した吸収

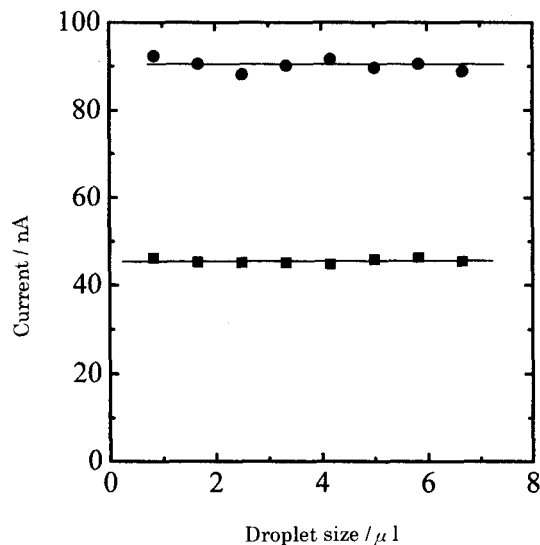
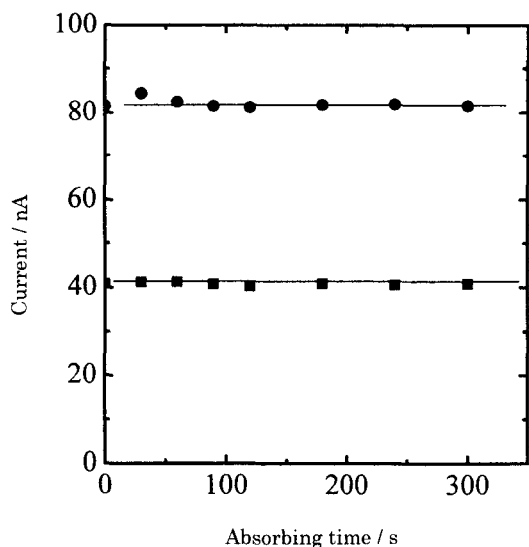


Fig. 5 Effect of the droplet size on the sensitivity

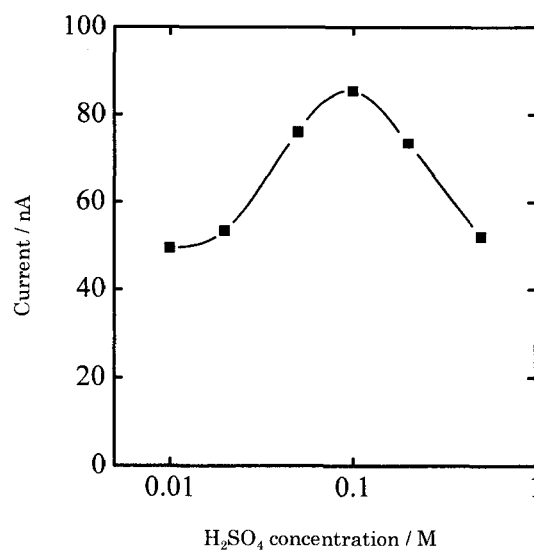
The absorbing solution was  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , and the absorbing time was 30 s. The  $\text{SO}_2$  concentrations were ■ 50 ppm and ● 100 ppm, respectively.

液の流量と排出時間によって制御した。液滴は、約  $8.3 \mu\text{l}$  の体積になると、キャピラリー先端に保持されず、落下する。通常の滴定ビュレットの 1 滴約  $50 \mu\text{l}$  と比較しても、今回のキャピラリー先端に形成される液滴がかなり小さいことが分かる。古い液滴が落下した時点から、次の液滴が目的の大きさになるまで待つてポンプのスイッチを止める。液滴のあるチャンパー内には、あらかじめ 50 ppm もしくは 100 ppm の  $\text{SO}_2$  を流しておき、液滴の形成から 30 秒後に CV 測定を行った。1000 mV における電流値をプロットしたものを Fig. 5 に示す。また、液滴の大きさは  $1.7 \mu\text{l}$  に保って、ガス吸収時間を変えた結果を Fig. 6 に示す。これらの図に示されるように、検出電流は液滴の大きさや吸収時間にほとんど依存しなかった。液滴の大きさによる依存性がないのは、MRE がキャピラリーのほぼ外周に近いところにあり、液滴が大きくなってもこの MRE 周辺の外気・電解液・電極の構造や寸法はほとんど変化がなく、その下にできた液滴の体積が大きくなっていくだけであると解釈している。また、電極上での反応が起こっているのは、液滴最上部の外周であり、ここは電極と外気との間に形成されている電解液の厚みが薄く、瞬時に気液平衡が成り立ち、その結果吸収時間には依存しない結果が得られたと考えられる。

硫酸溶液にアンモニアを吸収させて比色定量を行った研究例<sup>9)</sup>では、吸収時間とともに捕集量が増えていったが、この場合は気液平衡ではなく、吸収液が中和されない限り分析種は無限に取り込まれていく。この場合は、吸収時間を増やすことで濃縮効果を得ることができるが、厳密な吸



**Fig. 6** Effect of the absorbing time on the sensitivity  
The droplet size was 1.7  $\mu\text{l}$ , and the absorbing solution was 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . The  $\text{SO}_2$  concentrations were  $\blacksquare$  50 ppm and  $\bullet$  100 ppm, respectively.

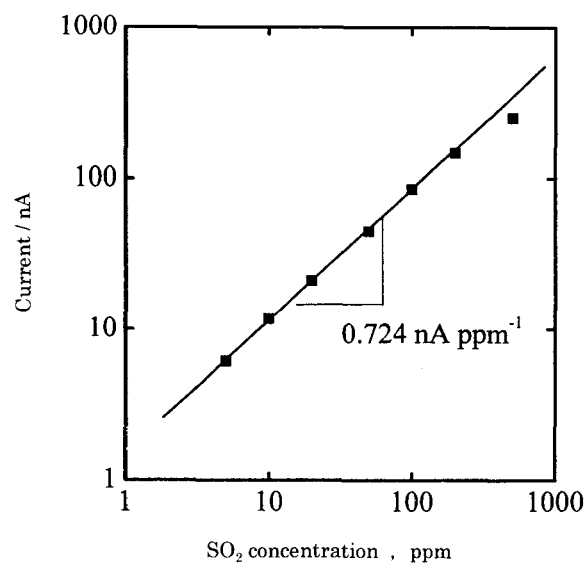


**Fig. 7** Effect of the concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on the sensitivity  
The droplet size was 1.7  $\mu\text{l}$ , and the absorbing time was 30 s. The  $\text{SO}_2$  concentration was 100 ppm.

収時間の制御が必要である。これに対し本検出器は、液滴サイズや吸収時間の厳密な制御が必要ない。特に吸収時間については、その制御が不要なばかりか、ガス吸収のための時間を設ける必要がないということであり、迅速な分析が可能になる。すなわち、液滴形成後直ちに分析が可能である。

3.4 吸収液濃度の検討

$\text{SO}_2$  の検出には、定電位電解法でも硫酸溶液が用いられているので今回も硫酸溶液を用いたが、その濃度の影響を調べた。0.01 ~ 0.5 M の硫酸溶液を電解液とし、 $\text{SO}_2$  濃度が 0 と 100 ppm の場合について CV を測定した。このとき、参照電極と対極を設置するために外部に用意した電解液も液滴と同じものとした。液滴の周囲に  $\text{SO}_2$  ガスが存在しないとき、すなわち空試験のときの CV では、0.2 M 以上の硫酸濃度で CV のふくらみが大きくなった。液滴周囲に  $\text{SO}_2$  ガスを導入し、液滴形成後 30 秒間吸収させて電位を走査すると、600 mV まではほとんど空試験時の CV 曲線と同じであったが、これ以上の電位で変化量が増大していった。1000 mV のときの空試験からの変化量を Fig. 7 に示す。この結果では、0.1 M の硫酸濃度のときが最も感度が高かった。これより硫酸濃度が低くなるると、CV の 600 mV 以上での電流の立ち上がりの傾きが小さくなっている。電解液としての導電率が低下すると、キャピラリー内の細い空間を電流が流れるため、電流が小さくなると考えられる。また、 $\text{SO}_2$  が水に溶解してプロトンと亜硫酸水素イオンになるときの酸解離定数は  $10^{-1.76}$  なので、硫酸



**Fig. 8** Calibration curve of  $\text{SO}_2$  obtained with the DMRE  
The droplet size was 1.7  $\mu\text{l}$ , and the absorbing time was 30 s. The absorbing solution was 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

濃度が高すぎるとガスの溶解が妨げられることにより感度が低下するものと考えられる。

3.5 検量線と他のガスの影響

Fig. 8 は、1000 mV での電流値の変化量を指標にとり検量線を作成したものである。このように 5 ~ 500 ppm の間で直線関係が得られた。また、200 ppm までだと相関

Table 1 Interference test of other gases

Gas	Concentration, ppm	Indication as SO <sub>2</sub> concentration, ppm
NO <sub>2</sub>	967	3.70
NO	1010	1.97
CO	9809	3.48
N <sub>2</sub> O	1050	0
NH <sub>3</sub>	1010	0
CH <sub>3</sub> SH	1010	35.4
H <sub>2</sub> S	968	68.5
O <sub>2</sub>	20 (%)	0

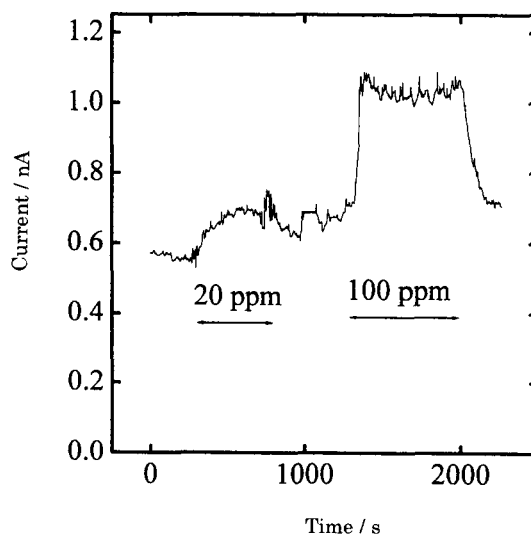
係数は 0.996 と良好であり、このときの検量線の傾きは  $0.724 \text{ nA ppm}^{-1}$  であった。

また、妨害の影響を調べた。結果を Table 1 に示す。表中の値は、約 1000 ppm (一酸化炭素、酸素の場合はそれぞれ 1%, 20%) の種々のガスを流したときの検出電流を SO<sub>2</sub> の濃度に換算したものである。硫化水素やメチルメルカプタンなどの硫化物はある程度の妨害を示すことが分かった。しかし、調査したほかのガスについての感度は、SO<sub>2</sub> の 270 分の 1 以下であった。

### 3.6 定電位電解

これまで述べたように、本検出器はガス吸収部が極めて小さいために吸収時間を設ける必要がなく、また液滴の大きさにも特性が依存しない。言い換えれば、液滴部に吸収液を供給しながら一定電位を印加すれば、連続的な計測が可能であると期待できる。実際に、電極に 1000 mV の電位を印加したまま、 $10 \mu\text{l min}^{-1}$  の流量でキャピラリー先端に吸収液を送り続け、液滴周囲のガス濃度を変化させたときのチャートを Fig. 9 に示す。この間、液滴は成長と落下を繰り返している。Fig. 9 から、DMRE が 20 と 100 ppm の SO<sub>2</sub> に応答しているのが分かる。但し、電流値が非常に小さく、また溶液が静止していないために、ノイズが大きく測定に向いていない。今回 CV で一連のデータをとったのも、CV のほうが再現性のある結果が得られたからである。液滴を止めたまま定電位で計測すれば、溶液の対流の影響を妨げるが、液滴が蒸発して消滅し、数分以上の計測は不可能であった。総合的に判断すると CV で計測するほうが有利であると考えられる。

以上述べたように、数  $\mu\text{l}$  の液滴内にガス吸収部と電極を一体化した検出器を製作することができた。吸収部を小型化した割には検出範囲が 5 ~ 500 ppm であったが、短い吸収時間で測定が可能であった。また、測定を繰り返し長時間行っても、1 滴の大きさがわずかであるので吸収液の消費量もわずかである。例えば、1  $\mu\text{l}$  の液滴を利用して、毎分 1 回の計測を行った場合、1 か月間に消費する吸収液はわずか 43 ml である。吸収液を使い捨てにしているにも

Fig. 9 Amperometric detection of SO<sub>2</sub>

The absorbing solution was flowed continuously at the flow rate of  $10 \mu\text{l min}^{-1}$ , so that the growing and fall of the droplet were repeated. The potential of the DMRE was kept at 1000 mV vs. Ag/AgCl throughout the experiment.

かわらず、非常に少ない薬液消費であり、特に有害な化学物質を用いる計測などで有効である。液滴にガスを吸収させるこれまでの分析法では、最も小さい液滴は  $4.5 \mu\text{l}$ <sup>9)</sup> であった。しかし、これは検出部が数十 cm 離れたところにあり、そこまで試料を送る必要があった。吸収部のその場で計測するこれまでの手法に限ってみると、液滴の大きさは  $18$ <sup>11)</sup>,  $14 \sim 57$ <sup>10)</sup>,  $60$ <sup>15)</sup>,  $100 \mu\text{l}$ <sup>13)</sup> などと比較的大きかったが、今回は極めて小さい液滴 ( $1.7 \mu\text{l}$ ) で十分な結果を得ることができた。キャピラリーの断面が平滑でないため、新しい面を出すたびに検量線の作成が必要であるが、新しい電極面を簡単に出すことができるのも特徴である。

### 文 献

- 1) JIS B 7981, 排ガス中の二酸化硫黄自動計測器 (1984).
- 2) P. K. Dasgupta, W. L. McDowell, J-S. Rhee: *Analyst* (London), **111**, 87 (1986).
- 3) Y. Suzuki: *Anal. Chim. Acta*, **353**, 227 (1997).
- 4) L. Bao, P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, **64**, 991 (1992).
- 5) S. Liu, P. K. Dasgupta: *Anal. Chim. Acta*, **308**, 281 (1995).
- 6) I. Gács, R. Ferraroli: *Anal. Chim. Acta*, **269**, 177 (1992).
- 7) E. Dempsey, D. Diamond, M. R. Smyth, G. Urban, G. Jobst, I. Moser, E. M. J. Verpoorte, A. Manz, H. M. Widmer, K. Rabenstein, R. Freaney: *Anal. Chim. Acta*, **346**, 341 (1997).
- 8) 戸田 敬, 井上博史, 實政 勲: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*) **47**, 727 (1998).

- 9) S. Liu, P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, **67**, 2042 (1995).
- 10) A. A. Cardoso, P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, **67**, 2562 (1995).
- 11) H. Liu, P. K. Dasgupta: *Anal. Chem.*, **67**, 4221 (1995).
- 12) H. Huang, P. K. Dasgupta: *Talanta*, **44**, 605 (1997).
- 13) E. A. Pereira, P. K. Dasgupta: *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **66**, 201 (1997).
- 14) H. Lui, P. K. Dasgupta: *Microchemical J.*, **57**, 127 (1997).
- 15) A. A. Cardoso, H. Lui, P. K. Dasgupta: *Talanta*, **44**, 1099 (1997).
- 16) J. V. Macpherson, C. E. Jones, P. R. Unwin: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9891 (1998).
- 17) J. V. Macpherson, P. R. Unwin: *Anal. Chem.*, **70**, 2914 (1998).
- 18) J. V. Macpherson, P. R. Unwin: *Anal. Chem.*, **71**, 2939 (1999).
- 19) G. Zhao, D. M. Giolando, J. R. Kirchhoff: *Anal. Chem.*, **67**, 2592 (1995).
- 20) 酒井 泰: *生活と環境*, **28**, 55 (1983).

---

### 要 旨

電極とガス吸収部をごく小さな部分に一体化したガス検出器を開発した。溶融シリカキャピラリーの外側に金膜を塗布し、更にその外側を絶縁のためシリコン樹脂でコーティングを行う。この後キャピラリーを裁断すると断面にマイクロリング電極が現れる。キャピラリー先端に微小な液滴を形成し、ここにガスを吸収する。この液滴に接しているマイクロリング電極で、吸収した成分をその場で酸化還元して測定する。今回はSO<sub>2</sub>を対象にして検出特性を評価した。液滴の大きさはサブマイクロリットルから数マイクロリットルと、これまでのガス吸収部として使用されたものと比較しても非常に小さいものであった。気液平衡も微小部分で瞬時に達成するので極めて短い吸収時間でも測定が可能であった。また、吸収液は絶えず新鮮なものが供給され、電極も簡単に新しい面を出せるので、フィールドでの分析に適している。