

フッ化物イオン導電性固体電解質を用いた新しい 酵素センサー

又吉 直子, 三浦 則雄, 山 添 昇^{®*}

(1990 年 6 月 19 日受理)

フッ化物イオン導電性固体電解質である LaF_3 をトランスデューサー材料として用い、全固体型で外部参照電極や外部印加電圧を必要としない新しいタイプの酵素センサーを開発した。このセンサー素子は基本的には次の積層型構造をとり、その応答信号としては両電極間の電位差（起電力）を取り出す。

$\text{Sn} + \text{SnF}_2 \mid \text{LaF}_3 \mid \text{Pt 黒 (又は Pb 黒)} + \text{酵素}$

Pt 黒を検知極とした LaF_3 素子（酵素未固定）は H_2O_2 に対し応答し、その濃度依存性は溶存酸素の場合とは逆向きであった。この Pt 黒にグルコースオキシダーゼを固定化した酵素センサーでは、起電力とグルコース濃度の対数とは $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ M}$ の範囲において直線関係を示した。この直線の傾き及び検出濃度範囲は H_2O_2 に対する場合とほぼ一致しているため、本センサーでは酵素反応によって生成した H_2O_2 を検出していると考えられる。 $3 \times 10^{-2} \text{ M}$ グルコースに対する 90% 応答時間は約 15 秒であり、起電力値、感度、応答時間は約 30 日間ほぼ一定であった。更に短絡電流を応答信号として取り出す検出方式とした場合、 10^{-5} M 程度の低濃度のグルコースに対しても、90% 応答時間が 30 秒程度という比較的速い応答を示すことが分かった。又、Pd 黒を検知極としたグルコース及び尿酸センサーでは、それぞれ $8 \times 10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ M}$, $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ の濃度範囲において良好なネルンスト応答を示した。更に、素子の小型化、集積化がより図りやすい平面型素子でも、グルコースに対して積層型素子と同様な応答特性が得られることが分かった。

1 緒 言

1960 年代に Updike¹⁾ らによって、クラーク型酸素電極と固定化酵素を組み合わせたグルコース測定用酵素センサーが提案されて以来、非常に多くのバイオセンサーに関する研究が行われてきた。それに伴いバイオセンサーのニーズは医療計測だけでなく、環境モニタリング、バイオプロセス計測などへの幅広い分野に拡大しつつあり、その重要性は益々高まっている。バイオセンサーの開発初期においては酵素センサーの研究がほとんどであったが、1970 年代以降は酵素以外の生体関連物質である微生物、抗原、抗体、動植物組織などを、分子識別部としてのレセプターに用いた微生物センサー、免疫センサー、組織センサーなどの多種多様なバイオセンサーが考案されている。又、信号変換部としてのトランスデューサーへのこれら生体物質の固定化方法についても、単にセルロース膜などで包み込む方法から、高分子担体を用いる方法、ホトレジスト法、導電性高分子と共

に電解重合する方法、LB 膜（Langmuir-Blodgett 膜）を形成する方法など様々な手法が開発されている。一方、トランスデューサー部については、ほとんどの酵素センサーではクラーク型の電気化学式酸素電極やイオン選択性電極などを用いているが、これらは電解質溶液を用いているため素子のメンテナンスが必要であり、又センサーの小型化、簡素化が難しいという難点がある。最近ではシリコン異方性エッチングにより作製したマイクロ酵素電極も開発²⁾されているが、この場合でもやはり微量の電解質溶液や外部参照電極を必要とし、素子の安定性に問題を残している。一方、Pt 線³⁾⁴⁾、カーボンファイバー⁵⁾などのマイクロ電極や、電界効果トランジスタ（FET）を用いたマイクロ酵素電極⁶⁾⁷⁾も報告されているが、これらも外部参照電極を必要とする。

ところで、著者らはこれまでにフッ化物イオン導電性固体電解質である LaF_3 を用いた常温作動が可能な新しいタイプの酸素センサーを報告している^{8)~12)}。このセンサーは電解質溶液や外部参照電極を必要とせず、しかも全固体型であるという特徴を有し、気相及び溶存酸素ばかりでなく溶存過酸化水素の検知も可能である¹³⁾。

* 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻：
816 福岡県春日市春日公園 6-1

そこで本研究では、この LaF_3 素子をトランスデューサーとし、これに各種の酵素を固定化することにより、自己起電力や短絡電流を応答信号とする全固体型で、外部参照電極や外部電圧印加を必要としない新しいタイプの酵素センサーを作製し、その応答特性について検討を加えた。更に、素子のマイクロ化がより図りやすい平面型素子構造の LaF_3 素子¹⁴⁾を用いた酵素センサーについても検討した。

2 実 験

2・1 LaF_3 素子の作製

Fig. 1(a) に積層型 LaF_3 素子の構造⁹⁾を模式的に示した。 LaF_3 単結晶 ($10\text{ mm}^{\phi} \times 2\text{ mm}^l$) の片面に、RF (radio frequency) スパッタリングにより Pt 又は Pd を約 $2000\text{ \AA}$ の厚さに取り付け、検知極とした。一方、 LaF_3 の他面には Sn と SnF_2 の混合粉末を約 240°C で融着して参照極とした。又、参照極と外部雰囲気との接触を避けるために、素子の周囲はエポキシ樹脂で被覆した。更に、1% 塩化白金酸水溶液 (又は 0.5% 塩化パラジウム水溶液) 中で定電位電解 (-0.3 V , vs. Ag/AgCl) を 30 分間行うことにより、検知極上に Pt 黒 (又は Pd 黒) を電析した。Fig. 2 には Pt 黒を電析した素子の表面及び断面の走差電子顕微鏡 (SEM, 日立製, S-510) 写真を示した。これらより、Pt 黒はかなり多孔質的であり、後述する酵素の固定化用の担体として

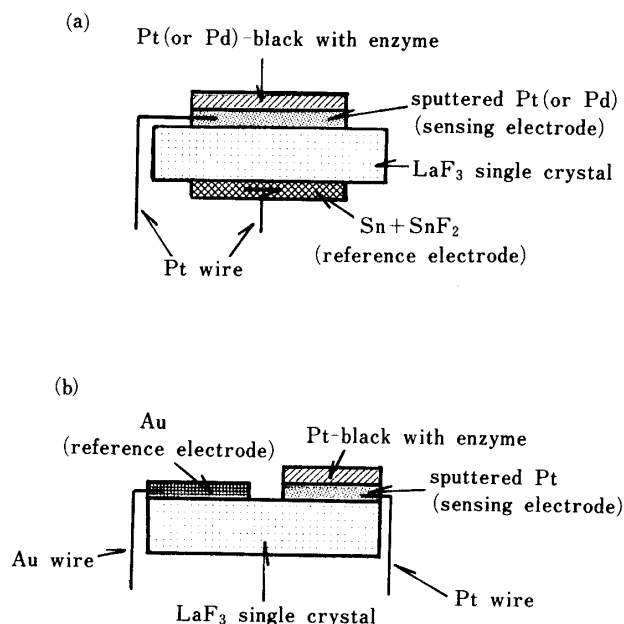


Fig. 1 Structures of LaF_3 -based enzyme sensors
(a) laminated type; (b) planar type

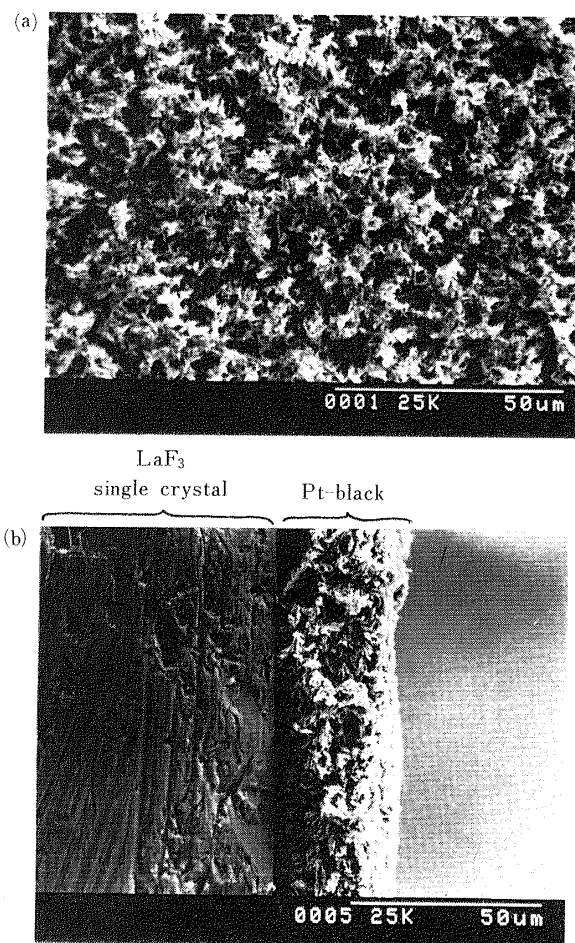


Fig. 2 SEM photographs of Pt-black electrode for the LaF_3 sensor

(a) surface; (b) cross-section

適していること、及び Pt 黒の厚さは約 $30\text{ }\mu\text{m}$ であることが分かる。

Fig. 1(b) には平面型 LaF_3 素子の模式図を示した。 LaF_3 単結晶の片面上に RF スパッタリングにより Pt を、真空蒸着により Au を取り付けた。又積層型素子との比較のために、 LaF_3 単結晶の他面には $\text{SnF}_2 + \text{Sn}$ を溶融して取り付け参照極とした。Pt 検知極上には上述した方法で Pt 黒を電析し、一部の素子の Au 極表面はテフロン系被膜により覆った。

2・2 酵素の固定化

酵素の固定化は Ikariyama ら³⁾の方法と同様に行った。すなわち、Pt 黒 (又は Pd 黒) を電析した検知極の表面を 4 M 硫酸及びイオン交換水で十分洗浄し、グルコースオキシダーゼ (GOD, 20 mg/ml , 150 U/mg) 溶液、又はウリカーゼ (10 mg/ml , 20 U/mg) 溶液に

15 分間浸した後, 5% アルブミン溶液, 1% グルタルアルデヒド溶液, 更に再度 5% アルブミン溶液の順に各々 15 分間ずつ浸した. このようにして酵素を固定化した素子は, 0.1 M リン酸塩緩衝溶液中に浸した状態で, 冷蔵庫中, 約 4°C で保存した.

2・3 測 定

作製した素子の溶存酸素, H_2O_2 , グルコース, 及び尿酸に対する応答特性は, 0.1 M リン酸塩緩衝溶液 (pH 6.9, あるいは 7.9) 中, 磁気かき混ぜ機でかき混ぜながら 30°C (又は 37°C) において調べた. 応答信号としては, 検知極と参照極との電位差 (起電力), 又は両極を短絡したときの電流値を取り出し, それぞれエレクトロメーター (ADVANTEST 製, TR-8652), 又はゼロシヤントアンメーター (北斗電工製, HM-104) で測定した.

3 結果と考察

3・1 Pt 電極を用いた積層型 LaF_3 素子の起電力応答特性

Pt 検知極上に Pt 黒を電析した場合と, 電析しないスパッタ Pt 極のままの両積層型素子の溶存酸素に対する起電力の応答特性を Fig. 3 に示す. この場合, まだ酵素の固定化は行っていない. 両者とも, 起電力と酸素濃度の対数とは 1~30 ppm の測定濃度範囲内で良好な直線関係 (ネルンスト応答) を示している. しかしながら直線の傾き (ネルンストこう配) は, Pt 黒を電析して

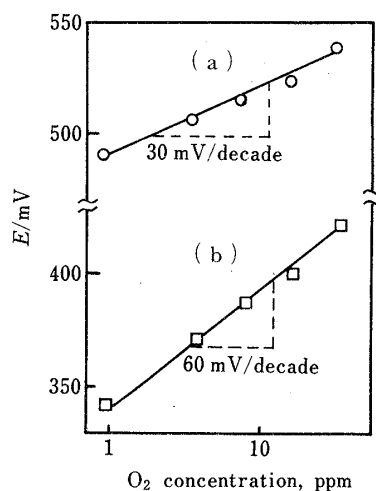


Fig. 3 Dependence of emf on dissolved oxygen concentration at 30°C for LaF_3 -based sensors
(a) Pt-black electrode, (b) sputtered Pt electrode

いない場合 (60 mV/decade) よりも, Pt 黒を電析した場合のほうが 30 mV/decade とかなり低い値を示した. これは, 電極の状態により酸素の電気化学的な還元に対する活性が異なっているためと考えられる. これらの直線の傾きより計算した酸素 1 分子当たりの反応電子数 (n) は, スパッタ Pt 電極では 1.0, Pt 黒電極に対しては 2.0 である. 前者の値は以前報告した LaF_3 素子 (スパッタ Pt 検知極使用)⁹⁾¹¹⁾ で得られた値と一致しており, 電極上では次式の 1 電子反応が起こっていると考えられる.



一方, 後者の場合には次の 2 電子反応が考えられる.



又, 本素子は以前に報告¹³⁾したように溶存 H_2O_2 に対しても応答を示すことが分かった. Fig. 4 に Pt 黒を電析した場合と, スパッタ Pt 極だけの場合の H_2O_2 に対する応答を示した. Pt 黒電極では, H_2O_2 濃度が $8 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-4}$ の範囲で起電力はネルンスト式に従っている. ただしこの場合, 起電力値は H_2O_2 濃度の増加に伴い減少する傾向を示しており, 溶存酸素に対する応答挙動とは逆なことが注目される. 又, ネルンストこう配も -60 mV/decade と溶存酸素の場合よりもかなり大きい. このときの反応電子数は 1.0 と計算されるため, Pt 黒上では式(3)のような 1 電子反応が起こってい

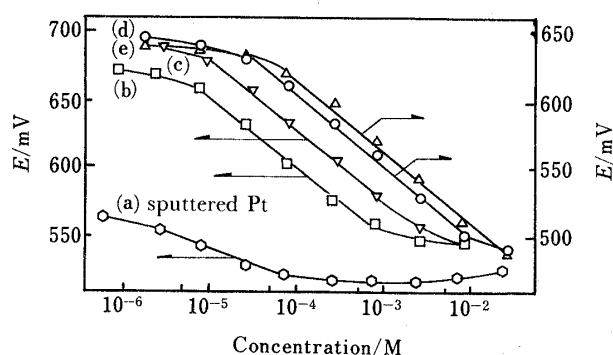


Fig. 4 Effects of operation conditions on the sensing characteristics of LaF_3 -based sensors in phosphate buffer (0.1 M, pH 6.9, 30°C)

Pt-black electrodes were used except for (a).
(a) and (b): H_2O_2 under agitation with a magnetic stirrer; (c): H_2O_2 under O_2 bubbling; (d): glucose under agitation with a magnetic stirrer; (e): glucose under O_2 bubbling

ると考えざるを得ない。



ところが、スパッタ Pt 極を用いた素子では $3 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-4} \text{ M}$ の濃度で直線性が見られるものの、そのこう配は -30 mV/decade と小さい。従って、多孔質の Pt 黒電極を用いることは、酵素の固定化に対して有利であるばかりでなく、スパッタ Pt 極よりも溶存酸素の影響を小さくし、しかも H_2O_2 感度を高くとることができるという利点をもつ。

ところで、Pt 黒電極を用いた素子でもある程度溶存酸素に応答するため、 H_2O_2 に対する応答が溶存酸素量によってどの程度影響を受けるかを調べる必要がある。そこで、緩衝溶液を磁気かき混ぜ機でかき混ぜた場合と、酸素を溶液中にバブリングした場合の H_2O_2 に対する応答を Fig. 4 に比較して示した。これよりネルンストこう配、応答可能濃度範囲については両者ともほとんど差は見られないため、溶存酸素量の影響はあまり大きくないと考えられる。

次に、GOD を固定化した素子では、Fig. 4 に示すように起電力とグルコース濃度の対数との間に $2 \times 10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ M}$ の範囲で、良好な直線性（傾き：約 -60 mV/decade ）が得られた。これは上述の H_2O_2 に対する場合とネルンストこう配はほぼ同じであるし、応答濃度範囲も比較的近く、又起電力の変化方向も同じである。従って、本素子のグルコース応答は反応 (4) で消費される酸素によるのではなく、生成した H_2O_2 の濃度変化によっていることが分かる。

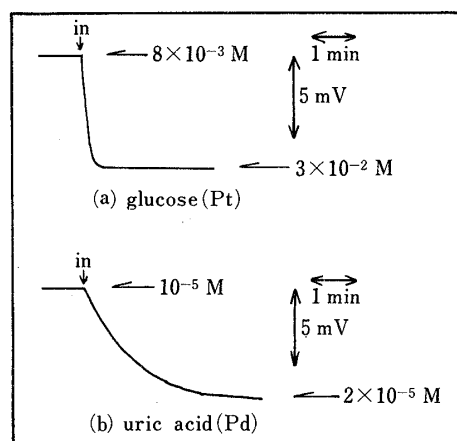
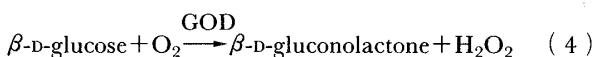


Fig. 5 Transients of LaF_3 -based enzyme sensors to injection of glucose (a) and uric acid (b)

グルコース検知の際に、磁気かき混ぜ機によるかき混ぜを行うのではなく、緩衝溶液中に酸素ガスを吹き込んだ場合には Fig. 4 に示すように、高濃度側での測定可能領域がやや拡大している。このことは、あまりグルコース濃度が高い場合には、磁気かき混ぜ機によるかき混ぜだけでは式(4)の反応をスムーズに進めるほど酸素の供給が十分ではないことを示している。

本素子のグルコースに対する応答速度については、 10^{-4} M 程度の低濃度側では 90% 応答時間は約 3 分と遅いが、高濃度になるにつれ応答は速くなり、Fig. 5 (a) に示すように $8 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ M}$ の濃度範囲においては 15 秒程度の比較的速い応答を示した。このような挙動は H_2O_2 に対しても観察されたため、グルコースに対する上記の応答性は、トランスデューサーとしての LaF_3 素子自身の特性により決定されていると考えられる。又 Table 1 に示すように、この応答時間は検知極の面積にも依存し、なるべく小さな検知極を用いたほうが応答は速いことが分かる。検知極においては、 H_2O_2 の生成速度と緩衝溶液中への拡散速度が釣り合った状態での定常濃度を検知していると考えられるため、検知極面積を小さくすることで定常濃度に到達するまでの時間を短縮できると考えられるし、GOD の固定化密度も電極面積が小さいほうがより高く、応答もより速くなると考えられる。

Table 1 Influence of the sensing electrode area on the 90% response time to glucose

Glucose conc./M	Electrode area		
	28 mm ²	5 mm ²	1.5 mm ²
90% response time/min			
3×10^{-4}	5	3	2.7
3×10^{-3}	4	1.5	0.8
3×10^{-2}	0.3	0.2	0.2

Table 2 Long-term stability of emf, sensitivity and 90% response time of LaF_3 -based glucose sensor for $8 \times 10^{-3} \text{ M}$ glucose

Days	Emf/mV	Sensitivity/mV	90% response time/min
5	517	118	0.3
19	519	122	0.5
31	520	122	0.5
40	561	99	0.7

本素子の長期安定性は, GOD 固定化素子を 0.1 M リン酸塩緩衝溶液中に浸した状態で, 冷蔵庫中 4°C で保存しておき, 2, 3 日ごとに取り出してグルコースに対する応答特性を測定することにより調べた. Table 2 には, 8×10^{-3} M グルコースに対する起電力値, 応答感度, 及び 90% 応答時間を約 40 日間調べたときの 5, 19, 31, 40 日目における値を示した. いずれも GOD 固定化後 31 日目まではほぼ一定した値を示しており, この期間内であれば素子の安定性は比較的良好であると言える. ただし, 40 日目にはいずれの値も初期値と比べて変動がみられた. LaF_3 単結晶を用いた素子は溶存酸素に対して約 100 日間安定であることを確認しているので, 本グルコースセンサー素子におけるこのような 40 日目の感度の低下は, GOD 活性の低下, あるいは固定化した GOD の溶出によると考えられるが, 詳細については今後更に検討する必要がある.

3・2 積層型 LaF_3 素子の短絡電流応答

固体電解質として LaF_3 の代わりに PbSnF_4 を用いて同様な常温作動型酸素センサーが検討されており, 起電力よりも短絡電流のほうが応答が速いと報告されている¹⁵⁾. そこで, LaF_3 素子をトランスデューサーに用いた本グルコースセンサーにおいても, 短絡電流検出方式による応答測定を試みた. その結果, Fig. 6 に示すようにこのときのグルコースの検出限界は 8×10^{-6} M であり, 電位検出方式に比べより低濃度領域において応答し

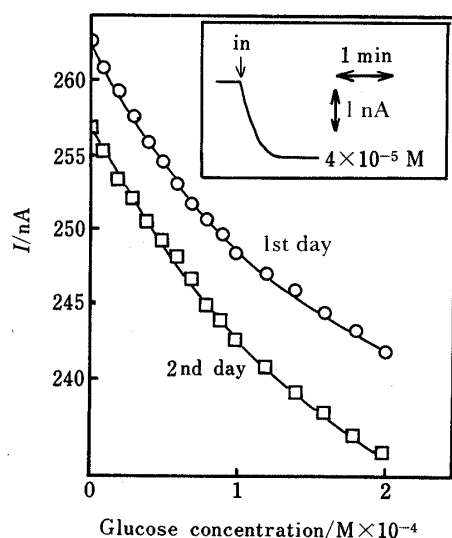


Fig. 6 Short-circuit currents of LaF_3 -base sensor as a function of glucose concentration at 30°C

たが, 酸素応答の場合に報告¹⁵⁾されたような, 電流値と濃度との良好な直線関係は得られなかった. 90% 応答時間については, グルコース濃度が 4×10^{-6} M とかなり低いにもかかわらず約 30 秒であり, 同濃度でのグルコースに対する起電力応答と比較するとかなり速いことが分かった. このような電流検出方式では, 両電極間が短絡されて電流が流され, 検知極上での電気化学的な反応を強制的に進行させるため, 定常的な電流応答が得られるまでに要する時間が短くてすむものと考えられる. ただし, PbSnF_4 や LaF_3 はフッ化物イオン導電体であるため, 短絡電流状態では固体電解質中は F^- だけが移動する必要がある. この場合, 検知極近傍での F^- と酸化物イオンとの交換反応はスムーズに進行するか, 又電極反応生成物は何かなどの疑問が生じる.

実際, 本センサーの電流応答は時間と共に変化し, Fig. 6 に示すように電流値は 2 日目で大きく低下した. 従って, 電流検出型素子において比較的速い応答が得られた結果は興味深い, その作動原理や応答の安定性については今後検討すべき点が多い.

3・3 Pd 電極を用いた積層型 LaF_3 素子の起電力応答特性

検知極材料を Pt 黒から Pd 黒に変えた素子 (GOD 未固定) の H_2O_2 に対する応答特性を Fig. 7 に示した. Pt 黒を用いた場合と同じ濃度範囲において, 起電力と H_2O_2 濃度の対数との間には直線性が見られるが, その直線の傾きは約 -30 mV/decade であり, Pt 黒電極の場合の約半分の値を示した. 従って, Pd 黒電極上での H_2O_2 の陰極酸化は式(5)のような 2 電子反応により進むと考えられる.



LaF_3 単結晶素子の場合, 電極材料の種類により酸素に

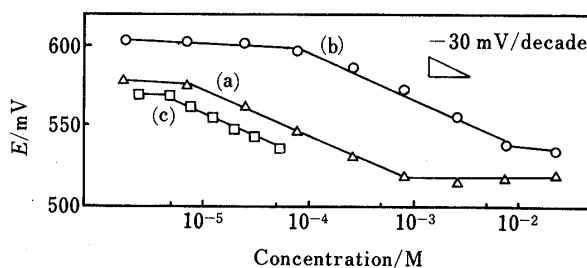


Fig. 7 Sensing characteristics of the sensor element using Pd-black for hydrogen peroxide (a) glucose (b) (pH 6.9, 30°C) and uric acid (c) (pH 7.9, 37°C)

対する反応電子数が大きく異なること、その差は電気化学的な酸素の還元活性に基づくことを著者らは報告¹²⁾しているが、本実験における H_2O_2 に対する Pt と Pd との応答特性の差も同様に、 H_2O_2 に対する電気化学的な酸化活性の違いによると考えられる。一方、Pd 黒に GOD を固定化した素子では、Pt 黒の場合と同様に起電力とグルコース濃度の対数との間に $8 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-3}$ M の範囲で良好な直線性が得られた (Fig. 7)。その直線のこう配は H_2O_2 に対する場合と一致し、約 -30 mV/decade を示した。このことより、Pd 黒素子でも Pt 黒の場合と全く同様に、反応 (4) の酵素反応で生じた H_2O_2 を検知していると言える。

このように酵素反応で H_2O_2 が生成する場合には、この LaF_3 素子を用いてグルコース以外の物質の検知が可能と思われる。そこで、式 (6) の酵素反応を起こすウリカーゼをこの Pd 黒を用いた素子に固定化し、尿酸に対する応答特性を調べた。その結果、Fig. 7 に示すよう



に尿酸濃度 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$ M の範囲で直線関係が得られ、しかも、そのこう配が 2 電子反応に相当する約 -29 mV/decade を示すことより、この場合も (6) の反応で生じた H_2O_2 を検知していると思われる。90% 応答時間は Fig. 5(b) に示したように、 2×10^{-5} M の尿酸濃度に対し約 2 分であり、感度は約 10 日間安定した値を示した。

3・4 平面型 LaF_3 素子の起電力応答特性

上述の積層型素子では LaF_3 の両面にそれぞれ検知極と参照極を取り付けているが、この構造では素子を小型化、集積化する際に不利である。そこで、このような目的に合う素子構造として、最近著者らが提案¹⁴⁾した平面型 LaF_3 素子を取り上げ、これをグルコースセンサーのトランスデューサーとして用いることを試みた。この素子では参照極として、溶存酸素に対して常温では不活性な Au (真空蒸着) を用い、スパッタ Pt 検知極と共に Fig. 1(b) に示したように LaF_3 単結晶の片面上に取り付けた。なお、この図には示さなかったが、 LaF_3 単結晶の他面には Fig. 1(a) の場合と同様に $\text{Sn} + \text{SnF}_2$ を融着して外部参照極とし、この電極に対する Pt 極、Au 極の各電位変化も調べた。Fig. 8 には、この平面型素子の H_2O_2 に対する応答を示す。Sn + SnF_2 参照電極に対する Pt 極、Au 極の電位は、 $2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ M の範囲で H_2O_2 濃度の対数にほぼ比例する関係を示したが、それらの傾きはそれぞれ約 -50 mV/decade 及び

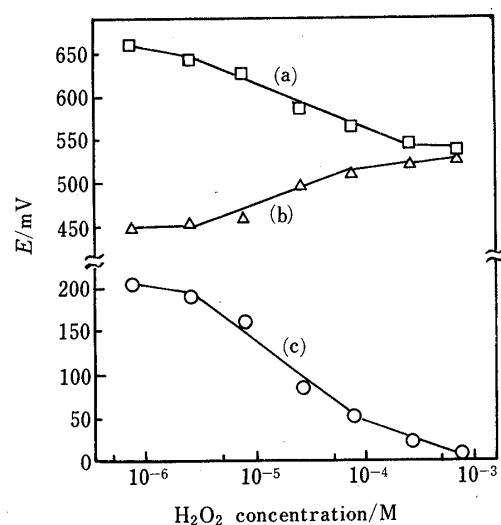


Fig. 8 Responses of planar type sensor to hydrogen peroxide as differences in potential among Pt, Au and Sn + SnF_2 electrodes, (a) Pt-Sn + SnF_2 , (b) Au + Sn + SnF_2 , (c) Pt-Au

約 42 mV/decade と逆向きであった。このように溶存酸素に対しては不活性であった Au 極も、 H_2O_2 に対してはある程度の応答を示すことが分かった。従って、平面型素子において Pt-Au 間の電位差を応答信号として取り出す場合には、Pt 極に対するこう配から Au 極に対するこう配を差し引いたより急なネルンストこう配 (約 -95 mV/decade) が得られることになり、Fig. 8 に示すように $2 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-5}$ M の濃度範囲において、 H_2O_2 感度はかなり高いことが分かった。

以上のように Au 極は溶存酸素には不活性で、 H_2O_2 には Pt 極とは逆向きの応答を示すため、平面型素子とした場合でも、Pt 極と組み合わせることにより良好な H_2O_2 センサーとなり得る。従って、本素子は H_2O_2 を生成する反応を引き起こす酵素を Pt 極上だけに固定化するか、あるいは Pt, Au の両極上に固定化することにより平面型酵素センサーを得ることができよう。一例として、前述したと同様な方法により GOD を Pt 黒に固定化した素子を作製し、グルコースに対する応答特性を調べた。この場合は、溶存酸素及び H_2O_2 の影響を除く目的で、Au 極上をはつ水性のテフロン系被膜で覆った。Fig. 9 に本素子の H_2O_2 及びグルコースに対する応答特性を示すが、いずれの場合も 1 電子反応にほぼ対応するネルンストこう配をもつ起電力応答を示しており、先の積層型素子の場合と同様な機構でグルコースが検知されると考えられる。このときの 90% 応答時間は 3×10^{-3} M のグルコースに対して約 1 分であり、感度

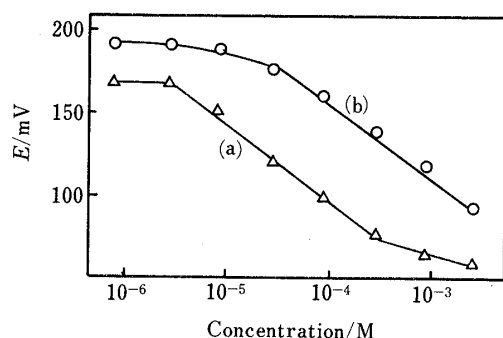


Fig. 9 Sensing characteristics of a planar type element with a covered Au electrode for hydrogen peroxide (a) and glucose (b)

は測定を行った 10 日間は安定していた。以上のように, LaF_3 平面型素子でも積層型とほぼ同様な特性を示すグルコースセンサーが得られることが分かり, 今後, 素子をより小型化, 集積化する際に適用可能な構造である。

本研究の一部は財団法人マツダ財団助成金によった。

文 献

- 1) S. J. Updike, G. P. Hicks: *Nature* (London), **214**, 986 (1967).
- 2) I. Karube, H. Suzuki, E. Tamiya: *Chemical Sensor Technology*, **1**, 209 (1988).
- 3) Y. Ikariyama, S. Yamauchi, T. Yukiashi, H. Ushioda: *Anal. Lett.*, **20**, 1407 (1987).
- 4) Y. Ikariyama, S. Yamauchi, T. Yukiashi, H. Ushioda: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 702 (1989).
- 5) L. Gorton, H. I. Karan, P. D. Hale, T. Inagaki, Y. Okamoto, T. A. Skotheim: *Anal. Chim. Acta*, **228**, 23 (1990).
- 6) S. Siono, Y. Hanazato, M. Nakako: *Anal. Sci.*, **2**, 577 (1986).
- 7) M. Gotoh, E. Tamiya, A. Seki, I. Simizu, I. Karube: *Anal. Lett.*, **22**, 309 (1989).
- 8) S. Kuwata, N. Miura, N. Yamazoe, T. Seiyama: *Chem. Lett.*, **1984**, 981.
- 9) N. Yamazoe, J. Hisamoto, N. Miura, S. Kuwata: *Sensors and Actuators*, **12**, 415 (1987).
- 10) N. Miura, J. Hisamoto, N. Yamazoe, S. Kuwata: *Appl. Surf. Sci.*, **33/34**, 1253 (1988).
- 11) N. Miura, J. Hisamoto, N. Yamazoe, S. Kuwata, J. Salardenne: *Sensors and Actuators*, **16**, 301

(1989).

- 12) J. Lukaszewicz, N. Miura, N. Yamazoe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 711 (1989).
- 13) N. Miura, N. Matayoshi, N. Yamazoe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1480 (1989).
- 14) 桑田茂樹, 三浦則雄, 山添 昇: 第 10 回化学センサー研究発表会要旨集, p. 113 (1990).
- 15) 浅野 誠, 桑野 潤, 加藤正義: 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 1256 (1989).

☆

A new type of solid-state enzyme sensor using fluoride ion conductor. Naoko MATAYOSHI, Norio MIURA and Noboru YAMAZOE (Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1, Kasugakouen Kasugashi, Fukuoka 816)

A new type of enzyme sensor having rather simple, all solid state structure was developed by combining enzymes and a LaF_3 (fluoride ion conductive solid electrolyte)-based transducer. An electrochemical cell of laminated structure comprised the sensor elements as follows: $\text{Sn} + \text{SnF}_2 \mid \text{LaF}_3 \mid \text{enzyme-immobilized Pt (or Pd)-black}$. With glucose oxidase (GOD)-immobilized Pt-black electrode, the sensor emf changed logarithmically with a change in glucose concentration in the range from 2×10^{-5} to 10^{-2} M in a phosphate solution, and the 90% response time was about 15 s to 3×10^{-2} M glucose. Separate experiments showed that the sensor response in this case was exclusively ascribable to the H_2O_2 formed through the enzymatic reaction. The glucose sensitivity and the 90% response time were fairly stable for the test period of one month. When the sensing electrode was changed to GOD or uricase-immobilized Pd-black, the response to glucose or uric acid was observed in the range of $8 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ M or $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-5}$ M, respectively. As an amperometric mode of operation, the sensor using GOD-immobilized Pt-black gave short circuit current dependent on glucose concentration with a 90% response time of 30 s to 1×10^{-5} M glucose. A planar type element with immobilized GOD was also possible, which responded to glucose in similar manner to the laminated type.

(Received June 19, 1990)

Keyword phrases

enzyme sensor using LaF_3 -based transducer; glucose sensor; uric acid sensor; solid electrolyte; laminated type sensor; planar type sensor; H_2O_2 sensor.