

## 報 文

集合微小帯電極におけるパルス・ボルタンメトリー  
電流応答と信号対雑音特性林 宏 樹<sup>1</sup>, 白石 晴樹<sup>®1</sup>, 千 田 貢<sup>2</sup>

基板上に多数の微小帯電極をある一定の間隔で平行に配置した集合微小帯電極（縞電極又は縞状電極と略称）について、パルス・ボルタンメトリーにおける電流応答特性、特にその高い信号対雑音（signal-to-noise）特性に注目し検討した。実験にはリソグラフィ技術を用いて作製した2種類の金縞状電極（幅 30  $\mu\text{m}$ , 間隔 30  $\mu\text{m}$ , 及び幅 10  $\mu\text{m}$ , 間隔 50  $\mu\text{m}$ ）、また比較のため通常の金平板電極を使用した。フェリシアン化カリウム（還元波）とフェロシアン化カリウム（酸化波）において、縞電極で得られる限界電流値は理論式に対応した挙動を示し、電解時間（サンプリング時間）の経過とともに基板と同面積の平板電極での限界電流値に近づくことが確認された。10<sup>-6</sup> M オーダーでの検量線から、基板面積に占める電極表面積の割合が減少するに従い、縞電極の基底電流値は減少し、検出限界の向上が確認できた。

## 1 緒 言

微小電極、又はそれらのある相互関係に配置した集合微小電極は電気化学検出器として高い S/N 比（signal-to-noise ratio）を持った電流信号を与える<sup>1)2)</sup>。実際、Weisshaar と Tallman<sup>3)</sup> はよく知られたカーボンペースト電極<sup>4)</sup>、又はペースト部分を樹脂で置き換えた Kel-F-グラファイト電極<sup>5)</sup> などが高い S/N 比の電流信号を与える事実を集合微小円盤電極での電流理論式<sup>6)</sup>を用いて考察している。近年、山本ら<sup>7)</sup> はカーボン成分として市販活性炭粉末もしくは気相法炭素繊維（VGCF<sup>®</sup>, 昭和電工製）を用いたカーボンペースト電極での電流信号について、集合微小円盤電極でのより精度の高い電流理論式<sup>8)</sup>を用いてその高い S/N 比電流信号の特性を解析した結果について報告している。千田<sup>9)</sup> は、また高 S/N 比電流信号を与える電極として、微小帯電極をある間隔で平行に配置した集合微小帯電極（縞電極又は縞状電極と略称）におけるパルス・ボルタンメトリーの限界電流値を与える近似理論式を導き、この電極が高 S/N 比電流信号を与えることを論じるとともに、この電極のフローインジェクション分析（FIA）などへの応用を示唆している。本報告はこの縞電極を実際に作製しそのパルス・ボルタンメトリー電流応答を測定し、その電気化学検出器としての特性について検討した結果を述べたものである。

## 2 理 論

## 2.1 限界電流

基板平面上に1本の微小帯電極が存在する場合、パルス・ボルタンメトリーにおける限界電流の理論式は青木ら<sup>10)</sup>によって求められている。いま Fig. 1 に示すような基板平面上に幅  $2a_0$ 、長さ  $L$  ( $L \gg a_0$ ) の微小帯電極が帯の中心線間の距離  $2b_0$  で多数、平行に並んでいる縞電極について考える。パルス・ボルタンメトリーにおける限界電流  $i_{\text{lim}}$  は青木ら<sup>10)</sup>の理論式を基礎にして Scharifker<sup>8)</sup>の近似法を応用することで、近似的に下に示す式(2)、(5)で表現することができる<sup>9)</sup>。

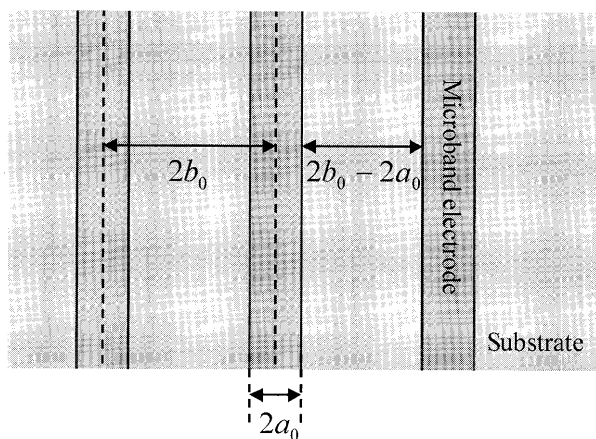


Fig. 1 Parallel array of microband electrodes or, in short, stripe electrode

<sup>1</sup> 立命館大学理工学部応用化学科: 525-8577 滋賀県草津市野路東1-1-1

<sup>2</sup> 606-0011 京都府京都市左京区岩倉西宮田町 82 宝ヶ池通パークホームズ 208 号

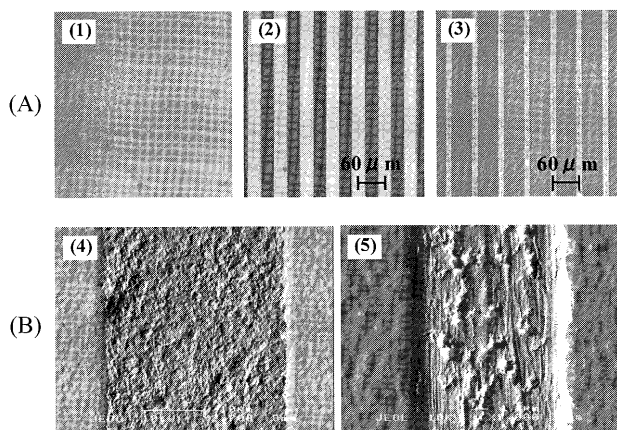


Fig. 2 (A) Optical and (B) scanning electron micrographs of the electrodes A (1), B (2, 4) and C (3, 5)

**2・1・1 領域Ⅰ** パルスを印加してからの時間（電解時間  $t$ ）が短く式（1）が成り立つ領域では縞電極での  $i_{\text{lim}}$  は基板の面積  $q$  を用いて式（2）で示される。

$$2b_0 \geq 2b_0 = 2a_0 + \gamma\sqrt{\pi Dt} \quad (1)$$

$$i_{\text{lim}} / q = a_0 / b_0 (zFDC^*) \left\{ \gamma / 2a_0 + 1 / (\pi Dt)^{1/2} \right\} \quad (2)$$

ここで、 $z$  は電子数、 $F$  はファラデー定数、 $D$  は復極剤の拡散係数、 $C^*$  は復極剤のバルク濃度である。 $\gamma$  は次の式（3）で定義される  $\theta$  の関数であり、 $\theta$  が十分に小さいとき 1 に近づき、 $\theta$  の増加とともにゆっくりと減少する<sup>9)10)</sup>。

$$\theta = Dt / (2a_0)^2 \quad (3)$$

**2・1・2 領域Ⅱ** 電解時間が経過して式（4）が成り立つ領域において  $i_{\text{lim}}$  は式（5）で示されることとなり、すなわち縞電極での  $i_{\text{lim}}$  は基板の面積と等しい面積の平板電極のそれに一致する。ここで、式（5）はよく知られた Cottrell 式である。

$$2b_0 \leq 2b_0 = 2a_0 + \gamma\sqrt{\pi Dt} \quad (4)$$

$$i_{\text{lim}} / q = (zFDC^*) \left\{ 1 / (\pi Dt)^{1/2} \right\} \quad (5)$$

## 2・2 基底電流と $S/N$ 比

縞電極の場合、基底電流  $i_B$  は式（6）で与えられる<sup>9)</sup>。ここでは電極電位一定で用いる電気化学検出器を想定しているため、基底電流は溶媒や支持電解質などによって流れる電解電流であり、充電電流などはこれには含まない。

$$i_B / q = k_B (a_0 / b_0) \quad (6)$$

ここで、 $k_B$  は電極の単位面積当たりの基底電流値を表し、その電極界面につきその電位で決まる定数である。また、 $a_0 / b_0$  は帯電極の電極表面積の総和が基板面積に占める割合に当たる。

縞電極での  $S/N$  比は  $i_{\text{lim}} / i_B$  で見積もることができる。いま、領域Ⅱについて考えると式（5）、（6）から式（7）が与えられる。

$$i_{\text{lim}} / i_B = b_0 / a_0 (zFDC^* / k_B) \left\{ 1 / (\pi Dt)^{1/2} \right\} \quad (7)$$

すなわち、縞電極の  $S/N$  比は平板電極の  $S/N$  比の  $b_0 / a_0$  倍まで向上することが期待される。

## 3 実験

### 3・1 試薬

電気化学測定に使用したフェリシアン化カリウムとフェロシアン化カリウム、硝酸カリウムはすべて和光純薬製の特級試薬をそのまま使用した。実験に使用した水は日本ミリポア製 Elix S 純水製造装置から得られた純水を日本ミリポア製 Milli-Q 超純水製造装置に通したものを使用した。

### 3・2 縞電極

日本写真印刷社に金平板電極（電極 A）、 $a_0 = 15 \mu\text{m}$ 、 $b_0 = 30 \mu\text{m}$  の金縞状電極（電極 B）、 $a_0 = 5 \mu\text{m}$ 、 $b_0 = 30 \mu\text{m}$  の金縞状電極（電極 C）の 3 種類の金電極の作製を依頼した。これらの金電極はセラミック基板上に金をスパッタリング後、フォトリソグラフィで作製したものである。Fig. 2 に Keyence 製の VH-5000 で観察した 3 種類の金電極の光学顕微鏡写真、及び日本電子製の JSM-6400 で観察した電極 B、C の電子顕微鏡写真を示した。電子顕微鏡写真から計測した電極 B、C の  $a_0$  と  $b_0$  はそれぞれ  $a_0 = 16.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ 、 $b_0 = 30.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 、及び  $a_0 = 7.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ 、 $b_0 = 30.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$  であった。

電気化学測定では 3 種類の金電極にハンツマン製のエポキシ系接着剤アラルダイト®を塗布し、溶液に接触する基板の面積  $q$  を幅  $1.0 \text{ cm}$  × 長さ  $1.0 \pm 0.1 \text{ cm}$  になるように規定した。

### 3・3 電気化学測定

作用電極に金縞状電極もしくは金平板電極、参照電極に BAS 製の Ag/AgCl/NaCl (3.0 M) 電極 RE-1B、対極に白金線 ( $\phi = 1.0 \text{ mm}$ ) を使用し三電極方式で測定を行った。以下、すべての測定について電位は Ag/AgCl/NaCl (3.0 M) 基準で示した。

電流値の測定、記録などには ALS 製の Electrochemical

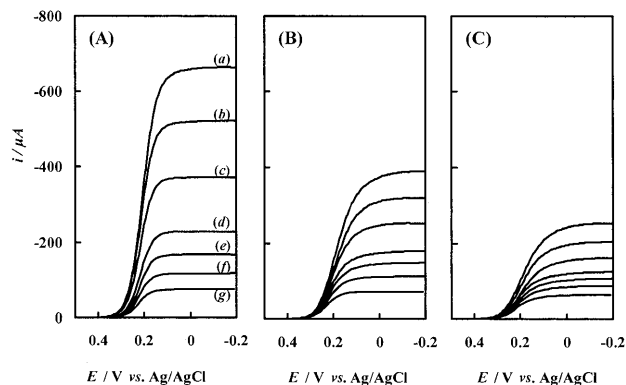


Fig. 3 Normal-pulse voltammograms, corrected for the base current, of 0.5 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  in 0.5 M  $\text{KNO}_3$  recorded with the electrodes A (A), B (B) and C (C)

Sampling times:  $\tau = (a) 12, (b) 20, (c) 40, (d) 110, (e) 200, (f) 400$  and  $(g) 1000$  ms

Analyzer 623A をパーソナルコンピュータに接続して使用した。電気化学測定法にはポテンシャルステップ・クロノアンペロメトリーを用いた。すなわち、電極電位を初期電位  $E_i$  に保ち、これにパルス高さ  $\Delta E$  ( $= E - E_i$ )、パルス幅  $\tau$  のパルス電圧を印加して電極電位を  $E$  にステップさせ、このとき流れる電流を測定した。その場合、パルスの最後の 0.5 ms 間の電流の平均値をもってサンプリング時間  $\tau$  の電流値として測定、記録した。なお、連続してパルス電圧を加える場合、 $E_i$  に保持する時間を  $\tau$  の 25 倍とした。電流-電位曲線の測定にはノーマルパルス・ボルタンメトリーを用い、 $\Delta E$  をパルスごとに 30 mV ずつ正方向（酸化電流の場合、還元電流の場合は負方向）に増加させて各  $E$  における電流値を記録した。以下、特に断らない限り測定電流値から基底溶液を用いて同じ測定条件で測定した基底電流値を差し引き、これを復極剤の電解電流値として記録した。すべての測定は基底溶液として 0.5 M  $\text{KNO}_3$  を用い、室温 (20~25°C) で行った。

#### 4 結果と考察

##### 4.1 電流-電位曲線

0.5 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液について、3 種類の金電極を用いて  $E_i = 0.5$  V で幾つかのサンプリング時間 ( $\tau = 12, 20, 40, 110, 200, 400, 1000$  ms) での還元電流の電流-電位曲線を記録した (Fig. 3)。また、0.5 mM  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  について、 $E_i = 0.0$  V で同様にして酸化電流の電流-電位曲線を記録した (図省略)。いずれの場合も電流-電位曲線は限界電流をもった典型的な S 字型であった。以下、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の還元電流では  $E_i = 0.5$ ,  $E = -0.2$  V,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の酸化電流では  $E_i = 0.0$  V,  $E = 0.7$  V で測定した電流値を限界電流値  $i_{\text{lim}}$  として解析に用いた。

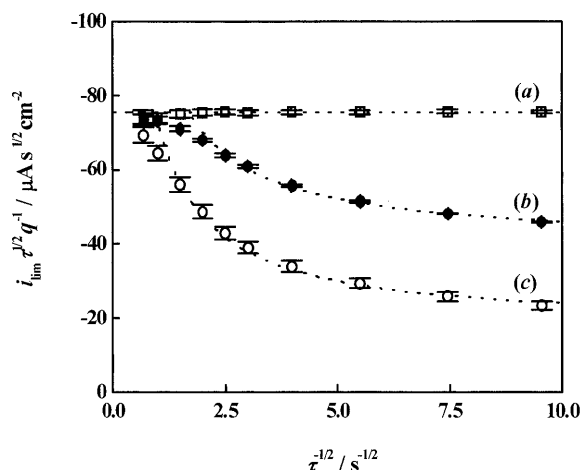


Fig. 4 Plot of  $i_{\text{lim}}\sqrt{\tau}$  against  $1/\sqrt{\tau}$ ,  $i_{\text{lim}}$  and  $\tau$  being the limiting current corrected for the base currents and the sampling time, of 0.5 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  in 0.1 M  $\text{KNO}_3$  obtained with the electrodes A ( $\square$ ), B ( $\bullet$ ) and C ( $\circ$ )

The dotted lines are theoretical ones calculated by use of Cottrell equation for electrode A (a), and eqns. (2) and (5) for electrodes B (b) and C (c).

金平板電極（電極 A）で測定した  $i_{\text{lim}}$  から Cottrell 式を用いて得られた  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の拡散係数は  $7.7 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であり、これは文献値<sup>10)</sup>の  $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (1 M KCl) とよく対応した値であった。同様に得られた  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の拡散係数は  $6.9 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  であり、この値についても文献値<sup>4)</sup>の  $6.8 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (0.5 M KCl) とよく対応した値であった。以下、縞電極における  $i_{\text{lim}}$  の解析にはこれらの値を用いた。

##### 4.2 限界電流の時間依存性

0.5 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液について、3 種類の金電極を用いて  $\tau = 7 \sim 2300$  ms の範囲で測定した  $i_{\text{lim}}$  から求めた  $i_{\text{lim}}\sqrt{\tau}$  を  $1/\sqrt{\tau}$  に対してプロットしたものを Fig. 4 に示した。同様に、0.5 mM  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液についても  $i_{\text{lim}}\sqrt{\tau}$  を  $1/\sqrt{\tau}$  に対してプロットしたものを Fig. 5 に示した。また、式 (2), (5) を用いて計算した  $i_{\text{lim}}\sqrt{\tau} - 1/\sqrt{\tau}$  の理論曲線を点線で示した。電極 A で得た  $i_{\text{lim}}\sqrt{\tau}$  の実験値は Cottrell 式に従った挙動を示した。電極 B, C で得た  $i_{\text{lim}}\sqrt{\tau}$  の実験値は式 (2), (5) によく対応した挙動を示し、 $\tau$  が大きくなるに従い縞電極での  $i_{\text{lim}}$  は Cottrell 式の値に近づくことが確認された。しかし、電極 B, C での  $i_{\text{lim}}\sqrt{\tau}$  の実験値は式 (4) が成り立つ  $\tau$  値の範囲でもまだ十分に Cottrell 式の値に達していないなど、領域 I と領域 II の境界付近において  $i_{\text{lim}}\sqrt{\tau}$  の実験値は式 (2), (5) による理論値よりもやや小さな値となる傾向が認められた。

### 4.3 限界電流の濃度依存性

Fig. 6 に  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液について  $\tau = 1 \text{ s}$  での限界電流値  $I_{\text{lim}}$  を  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  濃度 ( $2.5 \sim 15 \mu\text{M}$ ) に対してプロットした結果, すなわち  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  の検量線を示した. ここで,  $I_{\text{lim}}$  は基底電流を補正していない電流値を表す. 同様に,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液について  $\tau = 1 \text{ s}$  での  $I_{\text{lim}}$  を  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  の濃度 ( $2.5 \sim 15 \mu\text{M}$ ) に対してプロットし  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  の検量線を作成した.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  共に得られた  $I_{\text{lim}}$  は  $2.5 \sim 15 \mu\text{M}$  の濃度範囲で良い直線性 ( $R^2 > 0.999$ ) を示した.

### 4.4 検量線と検出限界

Table 1 に縞電極の  $a_0/b_0$  値と 3 種類の金電極で得られた  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  と  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  についての検量線特性, すなわち重み付回帰線 ( $I_{\text{lim}}/\mu\text{A} = a \times C^*/\mu\text{M} + b$ ) の傾き  $a$  と切片  $b$  の値を示す.  $a$  値は還元波, 酸化波とも電極 A, B, C の 3 電極間でほぼ一定値を与えるがこの順でやや減

少の傾向が見られる. このことは 4.2 限界電流の時間依存性 (Fig. 4, 5) でも述べたように, このサンプリング時間 ( $\tau = 1 \text{ s}$ ) ではまだ電極 B, C での限界電流値が十分に Cottrell 式の値に達していないことと対応している. 一方,  $b$  値は電極 A, B, C の順に減少した. これは,  $a_0/b_0$  値の減少に伴う  $S/N$  比の向上<sup>9)</sup>に対応する. ここで,  $q = 1 \text{ cm}^2$  に規定しているので, 電極 A の  $b$  値は金電極におけるその電極電位での  $k_B$  値に当たる. この  $k_B$  値と電極 B, C の  $a_0/b_0$  値を用いて式 (6) から計算した電極 B, C の基底電流の計算値  $b_{\text{calc.}}$  を Table 1 に示した.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $E_i = 0.5 \text{ V}$ ,  $E = -0.2 \text{ V}$ ) 及び  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $E_i = 0.0 \text{ V}$ ,  $E = 0.7 \text{ V}$ ) での測定ともに  $b_{\text{calc.}}$  は  $b$  の実験値よりも小さな値となり, それらの差は電極 B に対して帯幅の小さい電極 C のほうが顕著であった. この差異の理由として計算上の表面積と実際の表面積との差異が考えられ, 後者には縞電極の厚みや電極表面の粗さ (凸凹) などの影響が挙げられる. これらの効果をまとめて, 例えば電極表面が完全に滑らかで金膜厚が  $1.5 \mu\text{m}$  と見積もると, 実表面積と

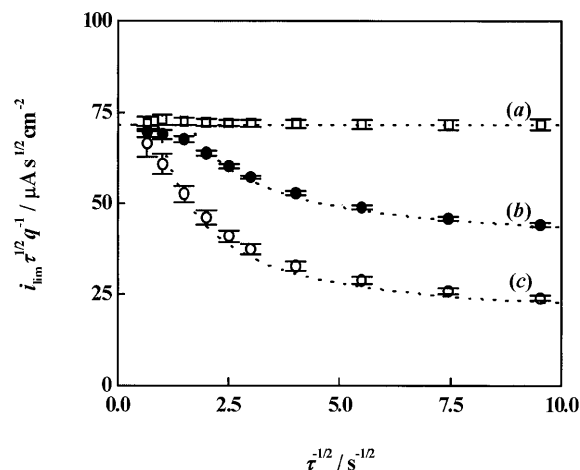


Fig. 5 Plot of  $i_{\text{lim}}\sqrt{\tau}$  against  $1/\sqrt{\tau}$ ,  $i_{\text{lim}}$  and  $\tau$  being the limiting current corrected for the base currents and the sampling time, of  $0.5 \text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  in  $0.1 \text{ M KNO}_3$  obtained with the electrodes A ( $\square$ ), B ( $\bullet$ ) and C ( $\circ$ )

The dotted lines are theoretical ones calculated by use of Cottrell equation for electrode A (a), and eqns. (2) and (5) for electrodes B (b) and C (c).

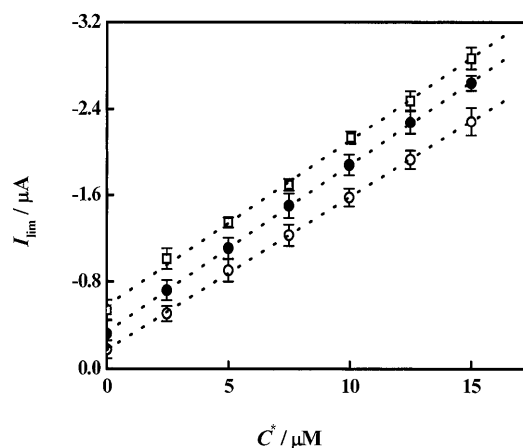


Fig. 6 Plot of the limiting current, not corrected for the base current,  $I_{\text{lim}}$ , against the concentration,  $C^*$ , of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  in  $0.1 \text{ M KNO}_3$  with the electrodes A ( $\square$ ), B ( $\bullet$ ) and C ( $\circ$ )

$\tau = 1 \text{ s}$ . The dotted lines show the regression lines, of which the slope  $a$  and intercept  $b$  are summarized in Table 1.

Table 1 Characteristic features for the calibration plots

Electrode		$a_0/b_0$	$a/\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$	$b/\mu\text{A}$	$b_{\text{calc.}}/\mu\text{A}$	Detection limit/ $\mu\text{M}$
$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	A	1	$-0.153 \pm 0.007$	$-0.577 \pm 0.053$	—	$0.673 \pm 0.028$
	B	$0.52 \pm 0.01$	$-0.146 \pm 0.003$	$-0.319 \pm 0.029$	$-0.30 \pm 0.07$	$0.291 \pm 0.006$
	C	$0.21 \pm 0.01$	$-0.140 \pm 0.003$	$-0.183 \pm 0.024$	$-0.12 \pm 0.03$	$0.247 \pm 0.005$
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$	A	1	$0.138 \pm 0.003$	$1.56 \pm 0.06$	—	$1.99 \pm 0.05$
	B	$0.52 \pm 0.01$	$0.137 \pm 0.002$	$1.01 \pm 0.03$	$0.83 \pm 0.05$	$0.860 \pm 0.012$
	C	$0.21 \pm 0.01$	$0.126 \pm 0.003$	$0.453 \pm 0.019$	$0.34 \pm 0.02$	$0.569 \pm 0.012$

理論表面積との比は電極 B, C でそれぞれ 1.09, 1.21 倍となる。これらの値から電極 B, C についての補正した  $b_{\text{calc}}$  を計算すると, それぞれ  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  で  $-0.34 \pm 0.01$ ,  $-0.17 \pm 0.01 \mu\text{A}$ , また  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  で  $0.91 \pm 0.04$ ,  $0.45 \pm 0.02 \mu\text{A}$  となり実験値に更に近い値となる。

Table 1 にはまた,  $3\sigma$  法<sup>11)</sup>による検出限界値の結果を示した。理論から予想されたように,  $S/N$  比の向上に伴う検出限界値の低下が認められた。

## 5 結 言

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  及び  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  についてのポテンシャルステップ・ボルタンメトリーによる実験から, 集合微小帯電極 (縞電極) における限界電流値はサンプリング時間の経過とともに平板電極で得られる値 (Cottrell 式に従う値) に近づくこと<sup>9)</sup>が実証された。すなわち, 金縞状電極は通常の平板電極に比べて  $S/N$  比の高い電流応答を与える。このことは縞電極における  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  (還元波), 及び  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (酸化波) の限界電流についてその  $10^{-6} \text{ M}$  オーダーでの検量線でも確かめられた。今後, 更に微小な帯電極を適切な間隔で配置した縞電極での  $S/N$  比の検討や, 縞電極の FIA への応用が期待される。

本報告において, 電流値の解析をするに当たり有用なご助言をいただいた福井県立大学生物資源学部片野 肇先生, 巽 広輔先生, また, 電極を提供していただいた日本写真印刷㈱に深謝いたします。

(2006 年 9 月, 日本分析化学会)  
第 55 年会において一部発表

## 文 献

- 1) R. M. Wightman, D. O. Wip: "*Electroanalytical Chemistry*", **15**, p. 268 (1989), (Marcel Dekker, New York).
- 2) M. I. Montenegro, M. A. Queirós, J. L. Daschbach (Eds): "*Microelectrodes: Theory and Applications*", (1991), (Kluwer, Dordrecht).
- 3) D. E. Tallman, D. E. Weisshaar: *J. Liquid Chromatography*, **55**, 1146 (1983).
- 4) R. N. Adams: "*Electrochemistry at Solid Electrodes*", (1969), (Marcel Dekker, New York).
- 5) D. J. Chesney, J. L. Anderson, D. E. Weisshaar, D. E. Tallman: *Anal. Chim. Acta*, **124**, 321 (1981).
- 6) T. Gueshi, K. Tokuda, H. Matsuda: *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 247 (1978).
- 7) 山本行隆, 巽 広輔, 片野 肇, 千田 貢: *Rev. Polarogr.*, **49**, 321 (2003).
- 8) B. R. Scharifker: *J. Electroanal. Chem.*, **240**, 61 (1988).
- 9) 千田 貢: *Rev. Polarogr.*, **51**, 245 (2005).
- 10) K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda: *J. Electroanal. Chem.*, **230**, 61 (1987).
- 11) 宗森 信, 佐藤寿邦訳: "データのとり方とまとめ方", 第 1 版, p. 114 (2004), (共立出版); J. N. Miller, J. C. Miller: "*Statistics for Analytical Chemistry*", 2nd Edition, (1988), (Ellis Horwood, Chichester).

## Current Response and Signal-to-Noise Advantage of Parallel Array of Microband Electrodes on Potential-Step Voltammetry

Hiroki HAYASHI<sup>1</sup>, Haruki SHIRAISHI<sup>1</sup> and Mitsugi SENDA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University, 1-1-1, Noji Higashi, Kusatsu-shi, Siga 525-8577

<sup>2</sup> Takaragaike St. Park Homes 208, Nishimiyata-cho 82, Iwakura, Sakyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 606-0011

(Received 23 October 2006, Accepted 23 January 2007)

The potential-step voltammetric behavior of the reduction and oxidation limiting current of hexacyanoferrate ions at a parallel array of microband electrodes or, in short, a stripe electrode, has been studied experimentally with reference to their signal-to-noise advantage. Gold-stripe electrodes of different band widths, that is, electrode B ( $2a_0 = 30 \mu\text{m}$ ,  $2b_0 = 60 \mu\text{m}$ ) and electrode C ( $2a_0 = 10 \mu\text{m}$ ,  $2b_0 = 60 \mu\text{m}$ ),  $2a_0$  and  $2b_0$  being the width of microband and the distance between the centers of microbands (see Fig. 1), as well as a gold planar electrode of conventional size, electrode A, were examined. The voltammetric behavior was well explained by proposed theoretical equations {M. Senda, *Rev. Polarogr.*, **51**, 245 (2005)}: the voltammetric current at the stripe electrode approaches the Cottrellian current with increasing sampling time. Calibration plots were constructed for the concentration range of  $2.5 \sim 15 \mu\text{M}$  of hexacyanoferrate. The slopes and intercepts of the regression line of the plots are discussed in terms of the  $a_0$ - and  $b_0$ -values of the stripe electrode. The signal-to-noise advantage of the stripe electrodes has been shown. The effects of the swelling and smoothness of microband electrodes are discussed.

**Keywords :** parallel array of microband electrodes; stripe electrode; signal-to-noise ratio; electrochemical detector; potential-step voltammetry.