

半導体電極を用いる糖の分析 Analysis of Saccharides with Semiconductor Electrode

ライフサイエンス専攻 児玉歩 Ayumi KODAMA

1. はじめに

糖は核酸、蛋白質と並んで、生体や食品において本質的な役割を果たしている。そのため、その分析は DNA における southern 法や、RNA における northern 法、蛋白質における western 法などがすでに確立している。ところが、糖は遺伝子から直接作られるわけではなく、酵素を介して作られる上、様々な事後修飾を受けるため、その構造は極めて多種に亘り、しかもアノマーやエピマーなどの異性体の微妙な識別が必要なため、まだ糖のための eastern 法は確立していない。さらに、糖はπ電子共役系を持たず可視紫外領域に吸収を持たないため、光学的な定量も困難である。

本研究では、糖の分離は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で行なうことを前提としてその定量を、糖が還元体であることを利用して、その酸化電流を測定するという電気化学的検出を検討した。

検出電極はその表面が化学的に安定であることが必要であるが、溶液に電流を流してかつ自身が安定な電極素材はあまりない。そこで金属としては酸化状態においてその表面安定性が優れている NiTi 合金を、また半導体としては耐光腐蝕性を示す TiO₂ を電極として用い、定量的な糖の検出法の確立を試みた。

2. 実験方法

(1) NiTi 合金電極

NiTi 合金は Ni pellet (純度 99.97%) と Ti rod (純度 99.9%) を秤取し、Ar ark 炉 (p = 400 Torr) で組成が均一になるように熔融・冷却・裏返を 4 回繰り返して作製した。

この NiTi 合金を用いた電気化学的検出セル (V = bh = 3.0 × 1.8 × 0.1 mm³) は、NiTi 合金を作用電極 W (S = bh = 3.0 × 1.8 mm²)、不銹鋼 (SUS 316) を対極 C、飽和甘汞電極を参照電極 R として構成した。セルには 0.1 M NaOH (He バブル処理, T = 295 K) を一定流束 (J = 1.0 ml/min) で流し、その溶液中の糖 (ソルビトール) 濃度による電流の変化を測定した。

(2) n-TiO₂ 電極

半導体を用いた検出セルは、作用電極 W に n-TiO₂ (S = 49 mm²) を、対極 C に Pt を、参照電極 R には Ag を用いた。n-TiO₂ は Ti 板表面をガスバーナーで焼き、その表面に酸化膜を形成させることにより得た。

セルは、直方体 (V = bh = 32 × 7 × 3 mm³) 下面に電極を設置し、その上を試料溶液 (電解質溶液: 0.1 M NaOH または 0.5 M NaCl, 試料: 葡萄糖またはエタノール) が一定流束 (J = 2.4 ml/min) で流れる構造とした。

半導体励起光源には、n-TiO₂ (rutile) のバンドギャップ E_g = 3.0 eV 以上 (λ ≤ 413 nm) のエネルギーの線スペクトル (λ = 365 nm) を有する超高圧水銀ランプ (SX-UI250HQ, ウシオ電機) を用い、検出セル上面石英窓を通して垂直に n-TiO₂ を照射した。

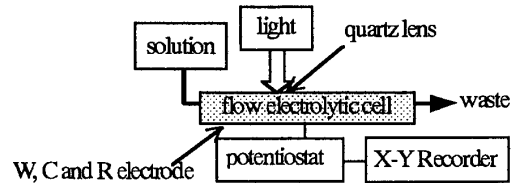


Fig. 1 Apparatus for photocurrent measurement.

3. 結果と考察

(1) NiTi 合金電極

水溶液と接する金属 Ni 表面は -0.68 V vs. SCE で Ni(OH)₂ 酸化薄膜を形成するが、電極電位を 0.48 V vs. SCE までシフトすると、Ni(OH)₂ 膜がさらに酸化され NiOOH 膜を形成する¹⁾。すなわち Ni²⁺ は Ni³⁺ に酸化される。これは Ni^{2+/3+} 表面 Tamm 準位に正孔 h⁺ が入ったことを意味する。この h⁺ が糖を酸化する (Fig. 2)。

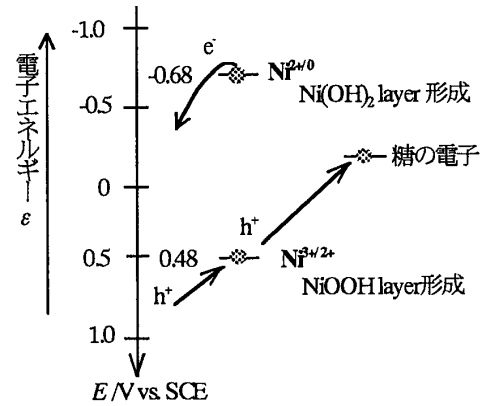


Fig. 2 Redox levels at NiTi surface.

水溶液中における NiTi 合金電極の電位を階段状に ΔE だけ上げるとアノード電流が直ちに増加した後、元の電極電位に対応して Table 1 に示す様な 3 種類の応答が見られた。①は Ni 表面での Ni(OH)₂ 膜の形成である。②ではこれに引き続き 3 価の NiOOH 膜形成が効く。③では専ら NiOOH 膜が生成する。

Table 1 Current response for potential step in flow electrolytic cell.

① 0.00 V < E < 0.47 V	② 0.47 V < E < 0.50 V	③ 0.50 V < E < 0.60 V

これら①②③の階段応答電流の定常値 I は電位に対して指数函数的に増加したが²⁾、溶液に糖 (ソルビトール) を加えると増加した (Fig. 3)。この電流の増加 I₀ を Fig. 4 も示す。I₀ は電極電位 E = 0.5 V vs. SCE にピークを示した。このピーク電位は Ni^{2+/3+}

準位に正孔 h^+ が入る電位に対応している。この電位での電流が糖添加により増加したのは、 Ni^{2+} 中の h^+ が糖を酸化する電流によるものと考えられる。さらに電位を上げると、 $NiOOH$ 膜は不安定になるので I_d はまた低下する。従って、 $NiTi$ 合金電極を糖の検出に用いる場合には Ni^{2+} 表面準位に相当する電位 0.5 V vs. SCE に設定するのが最も感度がよくかつ安定であることが分かった³⁾。

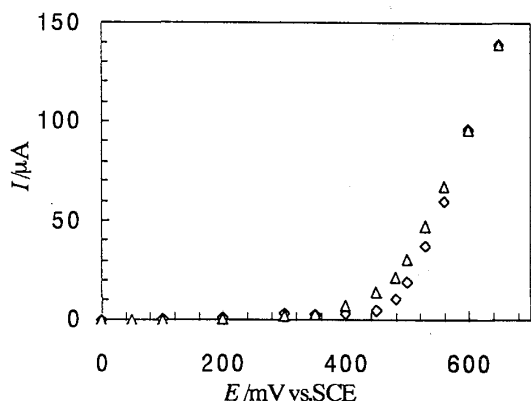


Fig. 3 Current-voltage curve at NiTi in flow electrolytic cell.
sorbitol: \diamond : $c=0$ mM, \triangle : $c=1$ mM.

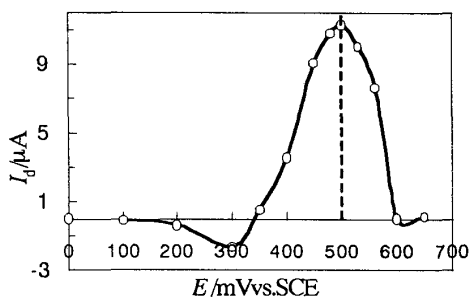


Fig. 4 Current increase with sorbitol.

(2) $n-TiO_2$ 電極

アルカリ水溶液 ($pH = 12.9$) における $n-TiO_2$ 電極の暗電流および光電流を Fig. 5 に示す。この光電流は flat band 電位 ($V_f = -0.75$ V vs. Ag/AgCl) から立ち上がり、屈曲点 ($V_c = -0.2$ V vs. Ag/AgCl) より飽和傾向を示した。電位をカソード側に下げていくと、 $E \leq -1.2$ V vs. Ag/AgCl おいて順方向電流が生じた。また、 $E \geq 1.5$ V vs. Ag/AgCl では $n-TiO_2$ 電極より O_2 が、 $E \leq -0.5$ V vs. Ag/AgCl では Pt 電極より H_2 が発生しているのが観察された⁹⁾。

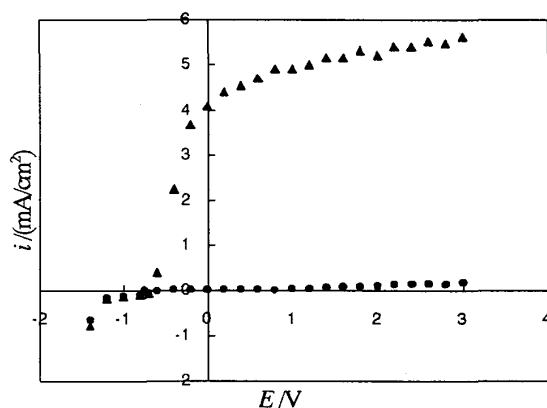


Fig. 5 Current-voltage curve at $n-TiO_2$ in 0.1 M NaOH. \blacktriangle : i_p , \bullet : i_d

この光電流は flat band 電位から立ち上がり、屈曲点より飽和傾向を示している。光電流に寄与する正孔は空間電荷層内に光生成したものに限られるので、光電流は空間電荷層の厚さ $l_0 = (2\epsilon/eN_D)^{1/2}(V_D+V)^{1/2}$ に比例する。正孔の生成速度は TiO_2 表面からの距離の吸収係数の逆数 λ から先はほとんど 0 となる。従って $l_0 = \lambda$ に屈曲点が現れていると考えられる。

溶液にエタノール ($c=0.01$ M, 0.02 M, 0.10 M) を加えたときの光電流の変化を Fig. 6 に示す。ただしこの図の電位は、参照電極を用いていない Pt 対極に対する電位である。この図の 1.0 V 付近の変曲点は TiO_2 の表面準位によるものであろう⁹⁾。エタノールを入れたことによる光電流の増加はエタノール濃度に比例しなかった⁹⁾。

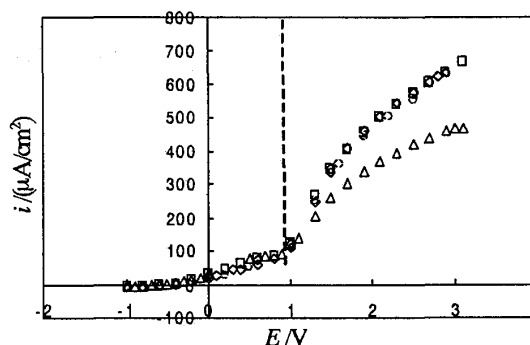


Fig. 6 Photocurrent i_p -voltage curve at $n-TiO_2$ in 0.5 M NaCl. Ethyl alcohol: \triangle : $c=0.00$ M, \square : $c=0.01$ M, \diamond : $c=0.02$ M, \circ : $c=0.10$ M.

4. 結論

糖の定量分析にその酸化電流を用いる検出法を検討した。電極材料として $NiTi$ 合金電極と $n-TiO_2$ 半導体光電極とを用いた。合金電極ではその電位を 0.50 V vs. SCE に設定すべきことが分かった。 $n-TiO_2$ 半導体光電極では光生成正孔の酸化力が大きいいため電位のアノード側設定は不要であるが、光電流屈曲点 (-0.22 V vs. SCE) 付近に設定するのが適切であることが分かった。

[謝辞]

本研究に御指導御協力頂きました山下順三教授、新光電気工業基盤技術研究所小沼良雄博士、東京衛生学園基礎医学研究部會澤重勝博士に感謝致します。

[発表状況]

- 「ニッケル表面の酸化膜形成とその安定化」, 生活工学研究 2(2), 120-123 (2000)
- 「Hill の式と共同現象」生活工学研究 3(1), 142-145 (2001)
- 「Detection of Saccharides with Flow Electrolytic Cell」, The 2nd Joint Forum, 2001, CB-9, Korea
- 「界面と電流電圧特性」, 生活工学研究 3(2), 262-267 (2001)
- 「半導体表面に関する Mott-Schottky Plot」, 生活工学研究 3(2), 268-269 (2001)
- 「合金電極および半導体電極による糖の検出」, 第 21 回環境生理学会, 2001 年 8 月, A2, 長野
- 「原子軌道の角度依存性」, 生活工学研究 4(1), 170-177 (2002)
- 「半導体光電極と糖の分析」, 第 22 回環境生理学会, 2002 年 8 月, B1, 長野
- 「電子管とトランジスタ」生活工学研究 5(1), (2003)