

流動電解セルによる糖の検出

Detection of Saccharides with Flow Electrolytic Cell

感覚工学研究室 児玉歩 Ayumi KODAMA

【目的】

糖はπ電子を持たないため可視光をほとんど吸収せず、吸光度や屈折率を用いた分析が難しい。しかし有機物が還元体であることを利用してそのエネルギーの高い電子を電極を用いて取り出し、そのときの電流より有機物の検出を行なえる。この電気化学分析は、電極/溶液界面で起こる化学反応によって電極表面の汚染や腐蝕が生じるため、電極の寿命や検出の再現性が問題となる。近年炭水化物に対する電気化学検出において NiTi 合金電極が高感度で、かつ安定性・再現性に優れているという報告があった¹⁾。本研究ではこの NiTi 合金を電極とする流動電解セルによる糖の検出を検討した。

【実験】

1. NiTi 合金

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。

2. 電気化学三極セル

水溶液 (NaOH: c = 0.1 M, T = 298 K) に浸漬した NiTi 合金電極を作用極 W とし、Pt 線 (S = 39 mm²) を対極 C、飽和甘汞電極 (SCE = Hg/Hg₂Cl₂/KCl) を参照電極 R として電気化学三極セル (円筒半径 r = 13 mm, h = 30 mm) を構成した。参照電極 R に対する作用極 W の電位 E を線型掃引 (掃引速度 v) して、作用極電流 I を測定した。ついで、この NaOH 溶液に糖を溶解し電流の変化を測定した。

3. 流動電解セル

流動電解セル (V = l × w × h = 3.0 × 1.8 × 0.1 mm³) は NiTi 合金を作用電極 W (S = l × w = 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 (Fig. 1)。この図の下面が作用電極であり側面および上面は teflon 壁である。前面から後面へ x 方向に 0.1 M NaOH (He バブル処理, T = 295 K) を流束 J で流した。この溶液に糖を溶解して電流の変化を測定した。

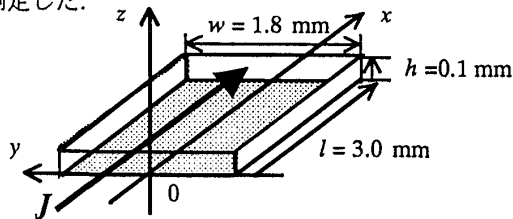


Fig. 1 Flow electrolytic cell. Shaded area indicates working electrode.

【結果と考察】

1. Cyclic Voltammogram (CV)

0.1M NaOH における NiTi 合金電極の典型的な CV を示す (Fig. 2)。電極電位 0.48 V を中心に Ni^{3+/2+} の酸化還元ピーク対が現れた。

一般に Ni 表面は -0.68 V で Ni(OH)₂ 酸化膜を形成することが知られている²⁾。この状態で電極電位を 0.48 V までシフトさせると、Ni(OH)₂ 膜がさらに酸化され NiOOH 膜を形成する。これが 0.48 V におけるピーク電流に対応している。溶液に糖を加えるとこのピーク電流が増した。Fig. 3 に糖酸化のメカニズムを示す。

Ni²⁺イオンが金属側へ電子を渡し Ni³⁺イオンになると、糖は電子を金属表面の Ni³⁺イオンに渡し、自分自身は酸化分解され Ni³⁺イオンは2価へ還元される。つまり糖が電子を補給することによりピーク電流が増加する。

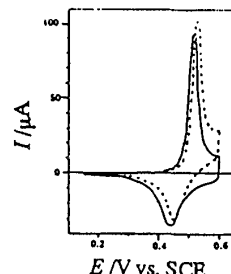


Fig. 2 CV at NiTi electrode in 0.1 M NaOH. sorbitol: c = 0 mM (solid curves), 0.5 mM (dashed curves). v = 50 mV/sec. T = 298 K.

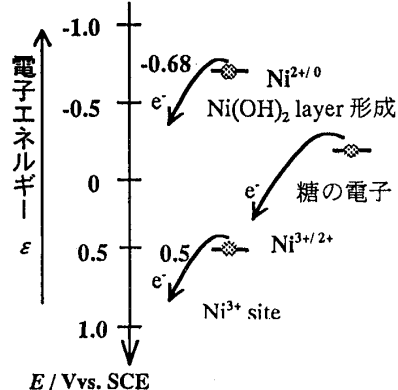


Fig. 3 Energy diagram for redox levels at NiTi electrode.

2. 流動電解セル分析

(1) 電位ステップ応答

電極電位を階段状にΔE だけ上げると電流は直ちに増加した後、ゆっくりと減少する A と増加する B の2種類の変化を示す。各電位では、①A型 (0 mV < E < 470 mV) ②A+B型 (470 mV < E < 500 mV) ③B型 (500 mV < E < 600 mV) のような3種類の応答が見られた (Table 1)。Ni 表面は酸化され2価のα及びβ-Ni(OH)₂ 膜を形成する。β-Ni(OH)₂ は緻密な構造であるが、酸化されると3価のβ-NiOOH膜となり、結晶構造中に水が入ることによりγ-NiOOHに変化する (Fig. 4)^{3,4,5)}。

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

①0mV < E < 470mV	②470mV < E < 500mV	③500mV < E < 600mV
A	A B	B

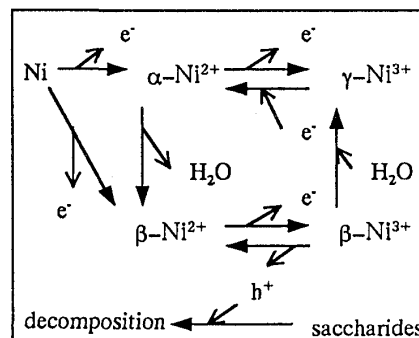


Fig. 4 Formation of oxidation film on nickel metal surface.

① Ni^{2+/0} の酸化反応 (A 型)

電極電位を上げたときただちに増加する電流は電位ステップ幅に比例した。これは電極のエネルギー準位が下がり、Ni 表面の Ni⁰ から電子が Ni バルクへ移動することによる電流であると考えられる。

その後現れる電流応答 A では酸素の拡散が起こり、Ni(OH)₂ 膜が生成している。電流応答 A の電荷量 Q が全て Ni の酸化に費やされているとし、Ni(OH)₂ 膜層の成長速度を求めた (Fig. 5)。

A の電流応答を時間 t と電流密度 i について両対数プロットした。するとほぼ傾き g の直線が得られた (Fig. 6)。この傾き g が -0.5 であれば Cottrell の式

$$i = e\rho(\pi D)^{1/2}t^{-1/2} \quad (1)$$

が成立することになり、この電流が拡散律速になっていることを表わしている。このように仮定したときの拡散定数は $D = 5.82 \times 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{sec}$ であり異常に小さな値となった。さらに Fig. 6 から分かるように傾き g は必ずしも -0.5 のみをとったわけではない。従ってこのメカニズムは未だ確定は出来なかった。

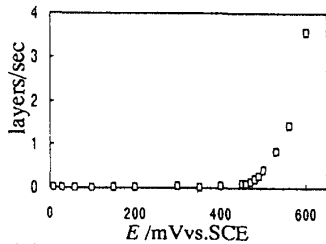


Fig. 5 The rate of nickel oxide layers formation at given potential.

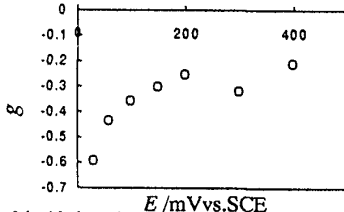


Fig. 6 Slope of double logarithmic plot at given potential. sorbitol: $c = 0 \text{ mM}$.

② $\text{Ni}^{3+/2+}$ の酸化反応 (A+B 型)

電極電位が 470 mV vs. SCE に達すると、 $\text{Ni}^{2+/0}$ の酸化反応と同時に $\text{Ni}^{3+/2+}$ の酸化反応が起こり始める。また電極のエネルギー準位は $\text{Ni}^{3+/2+}$ の酸化反応が起こりうる準位まで下がっているため、 $\text{Ni}^{2+/0}$ の酸化反応が増加していることが Fig. 5 から分かる。

③ $\gamma\text{-Ni}^{3+}$ 酸化膜の成長 (B 型)

さらに高い電位になると $\text{Ni}^{3+/2+}$ の酸化反応が増大し $\gamma\text{-NiOOH}$ 酸化膜が成長する (Fig. 7)。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 膜と NiOOH 膜を合わせた酸化膜層の成長速度は Fig. 8 に示す。

電流応答 B は指数函数的変化をするので時間と電流について片対数を取り、その傾きから緩和時間 τ を求めた (Fig. 9)。緩和時間 τ は電位によらずほぼ一定であった。

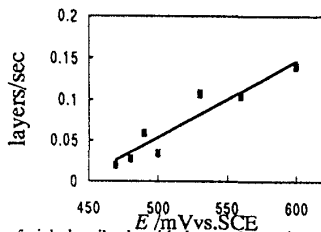


Fig. 7 The rate of nickel oxihydroxide layers formation at given potential.

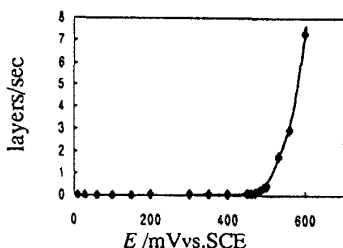


Fig. 8 The rate of nickel oxide and oxihydroxide layers formation at given potential.

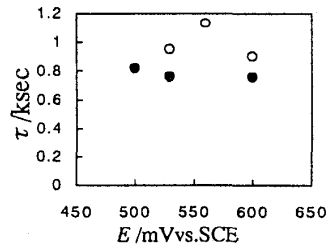


Fig. 9 Relaxation time at given potential. sorbitol: \circ : $c = 0 \text{ mM}$, \bullet : $c = 1 \text{ mM}$.

(2) 定常電流

電位ステップを加えた後の定常電流 I は指数関数的増加を示した (Fig. 10)。これより糖を加えた場合と加えていない場合の電流の差 I_d を求めると、電極電位 $E = 500 \text{ mV vs. SCE}$ でピークが現れた (Fig. 11)。このピーク電位付近は②③段階の NiOOH 膜の成長段階に当たる。つまり NiOOH は糖を触媒的に酸化させる働きがあることを示唆している^{1,6)}。

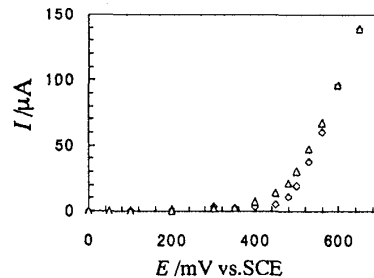


Fig. 10 Stationary current at given potential in flow electrolytic cell. $J = 1 \text{ ml/min}$. sorbitol: \diamond : $c = 0 \text{ mM}$, \triangle : $c = 1 \text{ mM}$.

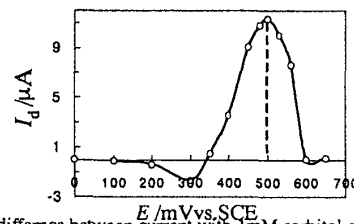


Fig. 11 The difference between current with 1mM sorbitol and current without sorbitol.

【結論】

電流が流れているとき電極表面では電気化学反応が起こり、 Ni 酸化膜が形成される。電位ステップに対する電流応答が経時的に変化し安定するまでに時間がかかるのは、この Ni 酸化膜の構造変化と化学反応の影響であると考えられる。特に $\gamma\text{-NiOOH}$ は、構造が緻密ではなく Ni 金属バルクを保護する機能を有さないため、 Ni 金属の腐蝕が進行していると考えられる⁷⁾。

【謝辞】

本研究にあたり御指導頂きました山下順三教授、東京医科大学荒井貞夫助教授、北原恵一講師及び本学大学院中瀬智穂学士に感謝致します。

【参考文献】

- 1) P. F. Luo and T. Kuwana, *Anal. Chem.*, **66**, 2775-2782 (1994).
- 2) W. Visscher and E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.*, **154**, 69-80 (1983).
- 3) R. S. S. Guzman, J. R. Vilche and A. J. Arvia, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1578-1587 (1971).
- 4) J. M. Marioli, P. F. Luo, T. Kuwana, *Analytica Chim. Acta*, **282**, 571-580 (1993).
- 5) F. Hahn, B. Beden, M. J. Croissant and C. Lamy, *Electrochimica Acta*, **31**, 335-342 (1986).
- 6) T. Masuda, Y. Nishimura, M. Tonegawa, K. Kitahara, S. Arai, J. Yamashita, N. Takai, *J. Chrom.*, **A845**, 401-408 (1999).
- 7) 児玉歩, *生活工学研究*, **2(2)**, 122-123 (2000).