

Ni_xTi_{1-x}合金電極による糖の検出

Detection of Saccharides with Ni_xTi_{1-x} Alloy Electrode

9630120 西田良子 Ryoko NISHIDA

【目的】

蛋白質化学や遺伝子工学の進展に伴い、アミノ酸や核酸の分析技術が飛躍的に精度を増しているが糖の分析はこれまで余り行われなかった。これはアミノ酸や核酸とは違い、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ためである。ところが近年免疫学において細胞膜表面の糖の重要性が注目されるに及び、その分析法の確立が急がれるようになった。幸い液体クロマトグラフィーにより各種糖類の分離精度は増したが¹⁾、肝腎の電気化学分析による検出法は現在のところまだそのメカニズムが不明であり、安定性や再現性などの問題点が残っている。近年、炭水化物に関する電気化学検出において、NiTi合金電極が高感度でかつ長期安定性・再現性に優れているという報告があった。²⁾本研究では高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による糖分析におけるすぐれた検出電極の開発を目的として、各種組成のNi_xTi_{1-x}合金を検討した。

【実験】

1. Ni_xTi_{1-x}合金の作製

Ni_xTi_{1-x}合金の組成xは3つの金属間化合物(NiTi₂, NiTi, Ni₃Ti)および3つの共晶(x=0.245, 0.6, 0.8)の組成を主に選択した。合金はNiペレット(純度99.97%)とTiロッド(純度99.9%)を秤取し、アルゴンアーク炉(p=400Torr)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。

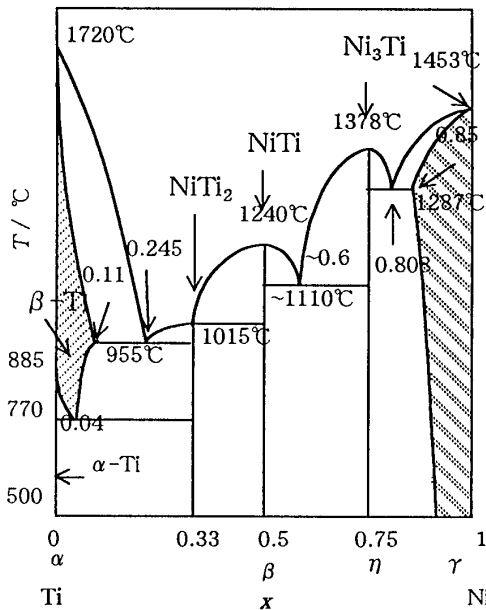


Fig. 1. Phase diagram of Ni_xTi_{1-x}³⁾

2. Cyclic Voltammetry

電解質水溶液(NaOH:濃度0.1M, 温度T=25°C)に浸漬したNi_xTi_{1-x}合金を作用極Wとし、飽和甘汞電極(SCE=Hg/Hg₂Cl₂/KCl)を参照電極R, Pt線(39mm²)を対極Cとして電気化学三極セルを構成した。Rに対する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、その作用極電流の変化を測定した。

3. 定電位Flow Cell分析

高速液体クロマトグラフィー(Column-9(N,N-dimethyl hexyl ammonium methyl styrene-divinyl

benzene copolymer gel), 4.6mmφ × 25cm)に接続した電気化学Flow Cell (V=l_xw×h=3.0×1.8×0.1mm³, 作用極S=l_xw=3.0×1.8mm², 対極:不銹鋼)に溶離液(0.1M NaOH)をv=1ml/minの速度で流した。作用極の電位はE=0.5Vvs.SCEである。これに糖溶液(20μl)を注射して電流ピークを測定した。

【結果と考察】

1. Ni_x-Ti_{1-x}合金表面の解析

x=0は稠密六方のα-Ti, x=0.33はNiTi₂の面心立方, x=0.5は体心立方のβ相, x=0.75は稠密六方のη相, x=1は面心立方のγ相であり、各共晶はこれらの混合体であった。

2. Cyclic Voltammetry

(1) 酸化還元ピーク: Ni_x-Ti_{1-x}合金電極の典型的なCyclic Voltammogram(掃引速度v=0.1V/sec)を示す(Fig. 2)。-0.9~0.6Vvs.SCE間の掃引において0.4, 0.5V付近に酸化還元ピークが観察された。このピークは、xの減少とともに小さくなり純Ti電極(x=0)では消失した。

一般にNi表面はE=-0.9Vvs. SCEでNiO酸化膜を作ることが知られている。上記のピークはこの膜の再酸化溶解電位に対応している。⁴⁾これに対しTiの酸化膜TiO₂は電気化学的に溶解分解しない。⁵⁾

(2) 糖の酸化電流: 溶液に糖を加えると酸化還元電位付近の酸化電流が増した。ソルビトール濃度c=0mM(実線)とc=0.5mM(破線)のCV曲線をFig. 3に示す。x=0の純Ti電極では、糖濃度により電流ほとんど増加せず、Ti表面は糖の酸化に関与していなかった。糖による酸化電流はxとともに大きくなった。

この酸化ピーク電流密度i_pの糖濃度cによる増加はよい直線形を示した(Fig. 4)。また、グルコースによる実験でも良い直線形が得られた。これらの直線の傾きG=(∂i/∂c)_xは糖検出感度に相当すると考えられ、この値は組成xに大きく依存することが分かった(Fig. 5)。

3. 定電位Flow Cellによる糖検出

流動電極を用いたときの酸化電荷量Qから酸化されたソルビトールの数N_sを求めた。糖の注入量nとN_sとの関係をFig. 6に示す。ほぼ3桁にわたって傾きが約1の直線が得られ、この検出器がpmolからμmol間での広範囲の糖濃度に対応しうることがわかる。また、流動電極では、固相内拡散時間が制限され、表面のサイトしか電子移動反応に関与しない。このため、合金の組成はその酸化効率特性にあまり依存しない。

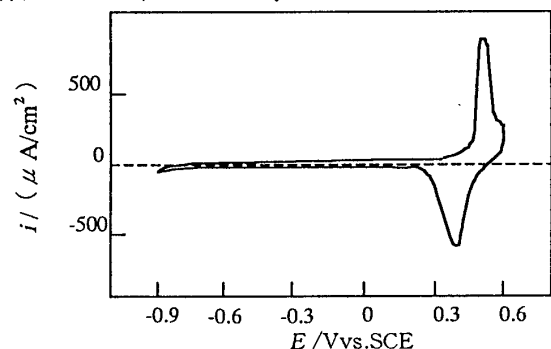


Fig. 2. Typical CV curve at Ni_x-Ti_{1-x} alloy electrodes in 0.1M NaOH

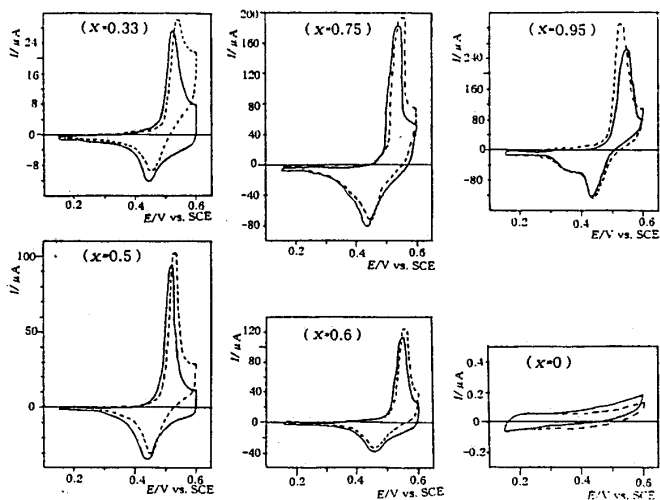


Fig. 3. CV of Sorbitol obtained at Ni_xNi_{1-x} electrodes in 0.1M NaOH sorbitol: $c=0$ (solid curves), 0.5mM (dashed curves), $v=50mV/sec$, $T=25^\circ C$

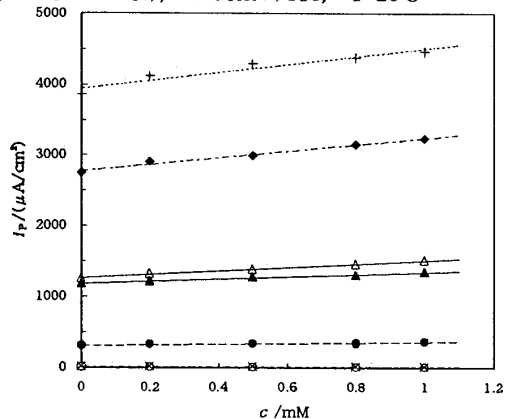


Fig. 4 Change of anodic peak current with sorbitol concentration at Ni_xNi_{1-x} electrodes in 0.1M NaOH c : concentration of sorbitol, I_p : anodic peak current density

○ $x=0.11$ × $x=0.245$ ● $x=0.33$ ▲ $x=0.5$ △ $x=0.6$
 ◆ $x=0.75$ + $x=0.95$ - - - $x=0.11$ - - - $x=0.245$ - - - $x=0.33$
 — $x=0.5$ — $x=0.6$ - - - $x=0.75$ - - - $x=0.95$

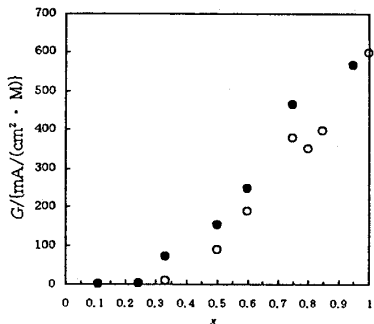


Fig. 5. Relation between x and G
 $G = dI_p/dc$, x : mole fraction of Ni
 ● sorbitol ○ glucose

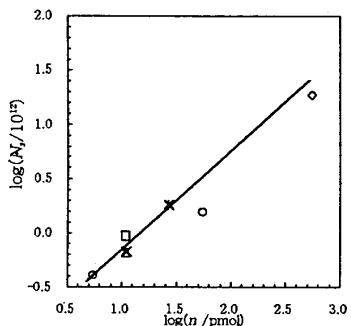
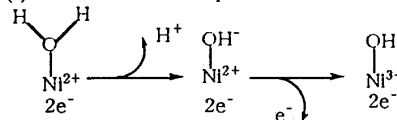
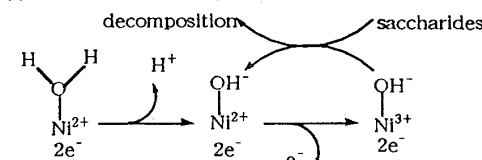


Fig. 6. Relation between n and N_s
 n : amount of injected sorbitol
 N_s : oxidized sorbitol calculated by $Q/N_s = Q/2e^-$
 ○ $x=0.245$ □ $x=0.33$ △ $x=0.5$ × $x=0.8$ ✕ $x=0.85$ ◇ $x=0.95$

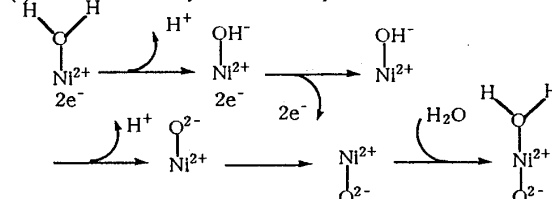
(1) Ni surface under anodic potential in alkalic solution



(2) Ni surface under anodic potential in alkalic solution with saccherides



(3) Formation of NiO layer under anodic potential



電極表面での酸化還元のマカニズムは以下のように考察される。

(1) Ni金属には表面に水分子が化学吸着している。強アルカリ水溶液中ではこの表面吸着水はプロトンが解離する。このNi金属を電極としてアノード側にシフトすると、表面のNi 2価から電子がとれて金属バルク側に退き、Ni 3価のイオンとなる。表面Niイオンが全て3価になると、電子が金属バルク側に流れることによる電流は止まる。これが0.5V付近の酸化還元ピークであろう。

(2) この状態で溶液に糖を加えると、糖の電子をNi 3価イオンに渡すことにより、糖自身は酸化分解し、Niイオンは2価へと還元される。このNi 2価イオンからはまた電子が金属バルク方向へ流れるため、糖の量に比例した電子の流れが定常的に生ずる。

(3) Ni表面を糖で還元しない場合、Ni表面の電子はバルク側に後退し、このことにより、さらに表面のプロトンがはずれる。残った酸素イオンは金属中に入り込み酸化膜の層を形成する。この酸化膜形成反応は金属をアノード側にシフトしている限り持続するものと考えられる。これより、糖の酸化に直接関与しているのはNiであり、合金におけるTiの役割は、Ni金属表面酸化膜の安定化に寄与しているののであろうと想定される。

[謝辞]

本研究にあたり、御指導・御援助頂きました東京医科大学・山下順三教授ならびに東京電機大学教授・高井信治教授に深く感謝いたします。

[参考文献]

1. T.Masuda, Y.Nishimura, M.Tonegawa, K.Kitahara, S.Arai, J.Yamashita, N.Takai, *Journal of Chromatography A*, 1999, 845, 401-408
2. P.F.Luo, T.Kuwana, *Anal.Chem*, 1994, 66, 2775 -2782
3. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd Edition, McGRAW-HILLBOOK COMPANY, 1049-1053
4. A. J. Bard and L. R. Faulner "Electrochemical Methods", John Wiley&Sons, New York, 1980
5. Y. Aikawa, "Corrosion of Semiconductors exposed to Illumination", *Collosion Eng.*, 41, No2, 147-159 (1992)