

CuTi 合金電極による糖の電気化学分析

CuTi alloy electrodes and electrochemical analysis of saccharide

堀内 さおり HORIUCHI Saori

1. はじめに

糖の電気化学分析は、金属電極による糖の酸化電流の大きさから糖濃度を検出しようとするものである。

NiTi 合金電極を用いた場合、糖の酸化は、金属が直接糖を酸化するのではなく、表面酸化膜の表面準位を介するものであり、これは NiTi 合金電極表面の Ni 酸化膜中に存在する $Ni^{2+/3+}$ の電子準位であることが報告されている。

本研究では、CuTi 合金電極においても電極表面の Cu 酸化膜中の電子準位が表面準位として機能するのではないかと考え、新たに CuTi 合金電極の糖検出用電極としての可能性を検討した。

2. 実験

NaOH 水溶液 (0.1 M) において、 Cu_xTi_{1-x} 合金 ($x=0.05, 0.5, 0.6$) を作用電極 W (表面積 9 mm^2) とし、Pt を対極 C、飽和甘汞電極 SCE = $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ (東亜電波工業, HS 205C) を参照電極 R として、電気化学三極セルを構成した。参照電極 R に対する作用電極 W の電位 φ を掃引したときの、作用電極電流 I を測定した。

測定系 (Fig. 1) は、電位掃引器 potential sweep unit (扶桑製作所, HECS 321B) と、直流パルスポーラログラフ装置 DC-pulse polarograph (扶桑製作所, HECS 312B) を用いて電位の制御を行ない、作用電極電位 (対参照電極電位) と作用電極電流を X-Y 記録計 X-Y recorder (理研電子, Model F-35C) に記録して CV (cyclic voltammogram) を得た。

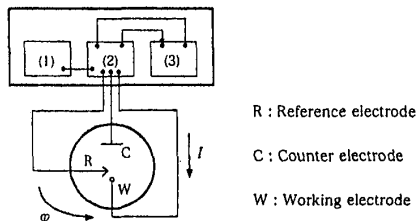


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus. (1) potential sweep unit, (2) DC-pulse polarograph, (3) X-Y recorder.

電解質水溶液は、所定量の NaOH (和光純薬工業) を秤量して、これをイオン交換水 (オルガノ, カートリッジ純水) に溶解し、濃度を 0.1 M (pH = 13) に調整した。

検出対象の糖にはグルコース (D-glucose, 純生化学) を用いた。グルコースは NaOH 水溶液 (0.1 M) に溶解し、所定の濃度 ($c=0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0\text{ mM}$) に調整した。

3. 結果と考察

(1) $CuTi_{19}$ (組成 $x=0.05$)

耐水紙やすり #1000 と #2000 (三共理化学株式会社) で表面腐蝕物を除去した $CuTi_{19}$ を作用電極として用い、NaOH 水溶液にグルコースを加えていない場合の CV (掃引範囲: $-0.9 \leq \varphi/V \text{ vs. SCE} \leq 0.8$) を、Fig. 2 (破線) に示す。CV は酸化ピーク電流 I_p ($\varphi=0.4\text{ V vs. SCE}$) と還元ピーク電流 ($\varphi=0\text{ V vs. SCE}$) を示したが、繰り返し掃引を行うと、これらのピーク電流は次第に小さくなり、Fig. 2 (実線) の形で安定した。

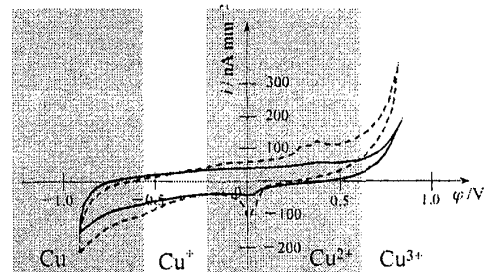


Fig. 2 CV of $CuTi_{19}$ electrode in 0.1 M NaOH. Sweep rate: $\nu = 0.05\text{ V sec}^{-1}$.

CV が安定したところで、 $-0.2 \leq \varphi/V \text{ vs. SCE} \leq 0.5$ の範囲でグルコース濃度 c と掃引速度 ν を変化させて電位掃引を行い、酸化ピーク電流 I_p の見られた $\varphi=0.4\text{ V vs. SCE}$ の電流変化を調べた。酸化電流密度 i_p を掃引速度 ν に対してプロットすると、よい直線性を示した (Fig. 3)。グルコース濃度 c による電流の変化は、測定誤差程度の大きさで、グルコース濃度 c に有意な変化とは言えなかった。

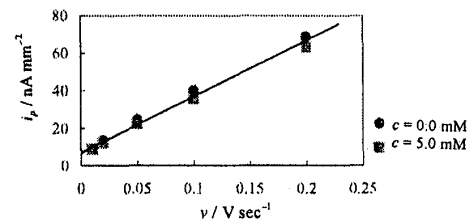


Fig. 3 Oxidation current i_p of glucose at given concentration, $c=0.0, 5.0\text{ mM}$. Sweep rate: $\nu = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2\text{ V sec}^{-1}$.

(2) CuTi (組成 $x=0.5$)

CuTi を作用電極に用い、グルコースを加えていない場合の CV (掃引範囲: $-0.9 \leq \varphi/V \text{ vs. SCE} \leq 0.8$) を Fig. 4 に示す。CV は酸化ピーク電流 I_p ($\varphi=0.4\text{ V vs. SCE}$) と還元ピーク電流 ($\varphi=0.5\text{ V vs. SCE}$) を示し、全体的に傾いていた。

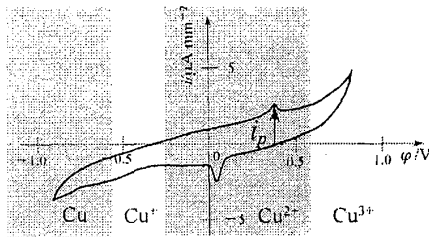


Fig. 4 CV of CuTi electrode in 0.1 M NaOH. Sweep rate: $\nu = 0.05 \text{ V sec}^{-1}$.

酸化ピーク電流 i_p の掃引速度 ν への依存性を調べるために、 $-0.4 \leq \phi/\text{V vs. SCE} \leq 0.6$ の範囲で掃引速度 ν を変化させて電位掃引を行い、各掃引速度 ν での CV を得た。酸化ピーク電流密度 i_p は $\sqrt{\nu}$ に対してよい直線性を示した (Fig. 5).

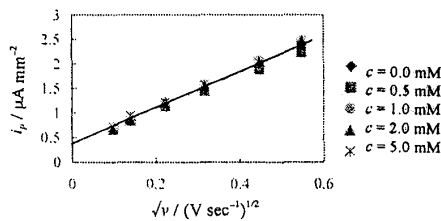


Fig. 5 Oxidation current i_p of glucose at given concentration, $c = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 \text{ mM}$. Sweep rate: $\nu = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 \text{ V sec}^{-1}$.

次に、グルコース濃度 c を変化させて測定を行い、酸化ピーク電流密度 i_p を c に対してプロットした (Fig.6). 各掃引速度 ν において酸化ピーク電流密度 i_p に大きな変化はなく、グルコース濃度 c に依存する有意な変化は得られなかった。

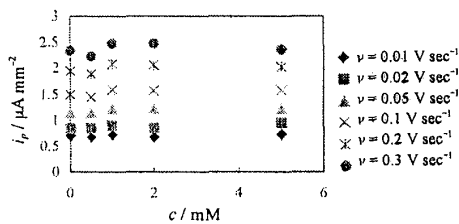


Fig. 6 Oxidation current i_p of glucose at given concentration, $c = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 \text{ mM}$. Sweep rate: $\nu = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 \text{ V sec}^{-1}$.

(3) Cu_3Ti_2 (組成 $x = 0.6$)

作用電極に Cu_3Ti_2 を用いグルコースを加えていない場合の CV (掃引範囲: $-0.9 \leq \phi/\text{V vs. SCE} \leq 0.8$) を Fig. 7 (実線) に示す。CV には 2 つの酸化ピーク ($\phi = -0.3, -0.1 \text{ V vs. SCE}$) と 2 つの還元ピーク ($\phi = -0.6, 0.4 \text{ V vs. SCE}$) が見られた。

この測定系にグルコースを加えると、 $0 \leq \phi/\text{V vs. SCE} \leq 0.8$ で電流に変化が見られ、新たな酸化ピーク電流 i_p ($\phi = 0.6/\text{V vs. SCE}$) が現れた (Fig. 7 (破線))。この酸化ピーク電流 i_p は、 $0 \leq \phi/\text{V vs. SCE} \leq 0.8$ で掃引を行い、掃引速度 ν とグルコース濃度 c に対する依存性を調べた。

酸化ピーク電流密度 i_p は $\sqrt{\nu}$ に対してよい直線性を示した (Fig. 8).

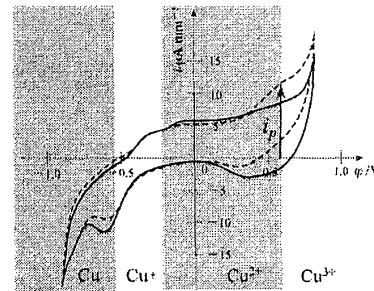


Fig. 7 CV of glucose obtained at Cu_3Ti_2 electrode in 0.1 M NaOH. Glucose: $c = 0$ (solid curves), 0.5mM (dashed curves). Sweep rate: $\nu = 0.05 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$.

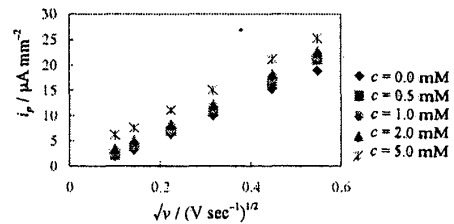


Fig. 8 Oxidation current i_p of glucose at given concentration, $c = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 \text{ mM}$. Sweep rate: $\nu = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3 \text{ V sec}^{-1}$.

グルコース濃度 c を変化させて掃引を行うと、 c の増加に伴いピーク電流密度が増大した。このピーク電流密度の変化 Δi_p を、グルコース濃度 c に対してプロットした (Fig. 9)。ピーク電流密度の変化 Δi_p はグルコース濃度 c に比例した ($\Delta i_p = Gc$)。したがって、 Δi_p はグルコース濃度の指標として使えると考えられる。プロットは、掃引速度 $\nu < 0.05 \text{ V sec}^{-1}$ で特によい直線性を示した。

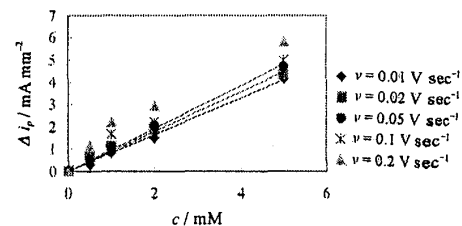


Fig. 9 Oxidation current Δi_p of glucose at given concentration, $c = 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 \text{ mM}$. Sweep rate: $\nu = 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2 \text{ V sec}^{-1}$.

4. おわりに

CuTi_{19} (組成 $x = 0.05$) では初め $\phi = 0.4 \text{ V vs. SCE}$ に酸化ピーク電流が見られたが、このピーク電流は掃引を繰り返すと見られなくなった。 CuTi (組成 $x = 0.5$) では、 $\phi = 0.4 \text{ V vs. SCE}$ に酸化ピークが見られたが、このピークにおいてはグルコース濃度 c に有意な電流変化は見られなかった。 Cu_3Ti_2 (組成 $x = 0.6$) では、 NaOH 水溶液にグルコースを加えると、 $\phi = 0.6 \text{ V vs. SCE}$ に新たな酸化ピーク電流が見られた。この酸化ピーク電流の変化 Δi_p はグルコース濃度 c に比例し、糖検出の指標として使えることがわかった。