

合金電極による糖の分析 Analysis of Saccharides with Alloy Electrodes

感覚工学研究室 9530116 中瀬智穂

【目的】

蛋白質化学や遺伝子工学¹⁾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。ところがこれに対し糖の分析はこれまで余り行われなかった。これは糖は適切な発色団等を持たず分析が難しいことなどによる。

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²⁾により各種糖類の分離精度は増したが、肝腎の検出法は現在のところ電気化学分析のみしか実用となっておらず、しかもその効率や再現性は決してよいものではない。これは分析測定中の電極表面汚染等に基づくものと考えられている。

近年、炭水化物に関する電気化学検出において、Ni-Ti合金電極（原子比 1:1）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。³⁾

本研究では、糖の分析にすぐれた検出電極の開発を目的として、まず各種組成のNi-Ti合金を検討した。

【実験】

電解質水溶液（NaOH 濃度 $c=0.1M$, $T=25^{\circ}C$ ）に Ni-Ti合金（ Ni_xTi_{1-x} , x : Ni モル分率）を浸漬して作用極とし、Pt（ $S=39mm^2$ ）を対極 C, 飽和甘汞電極（ $SCE=Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ ）を参照電極 R として電気化学セルを構成した（Fig. 1）。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。

Ni-Ti 合金はその相図に基づき、金属間化合物あるいは共晶の組成を選択した（Table 1）。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（ $p=400Torr$ ）で熔融・冷却を 4 回繰り返して作製した。試料 5, 6, 7 は炉内の酸素除去処理を行った。試料 5 は破砕し易かったので、焼きなまし処理を行った。

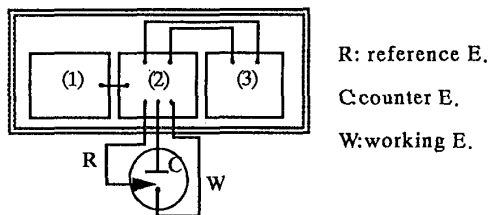


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus
1. potential sweep unit (2) pc-pulse polarograph
(3) x-y recorder

Table. 1 List of alloys and their electrode surface areas

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8
x	0	0.11	0.245	0.33	0.33	0.5	0.75	1
formula	Ti	Ni-Ti ₉	Ni-Ti ₃	Ni-Ti ₂	Ni-Ti ₂	Ni-Ti	Ni ₃ -Ti	Ni
S ₀ /mm ²	5	9	9	9	9	8	8	9

S₀: surface area of electrode

【結果と考察】

1. Ni_xTi_{1-x}合金電極と Cyclic Voltammograph (CV)

(1) 酸化還元ピーク

Ni_xTi_{1-x}合金電極の典型的な CV 曲線（掃引速度 $v=100mV/sec$ ）を Fig. 2 に示す。E=400 および 500mV vs. SCE 付近で Ni^{2+/3+} の還元および酸化のピークが現れた。このピークは、純 Ti 電極（試料 1, $x=0$ ）では現れず、 $0.11 < x < 0.33$ では小さかったが、 $0.5 < x < 1$ で明確になった。すなわち x とともに Ni^{2+/3+} ピークは鋭く明確となった。

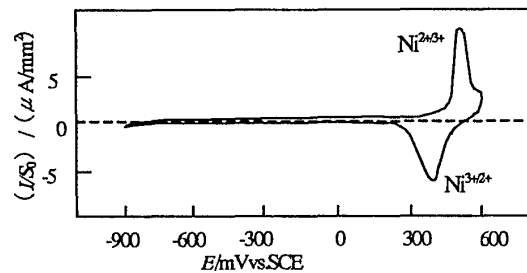


Fig. 2 Typical CV at Ni_x-Ti_{1-x} alloy electrodes in 0.1M NaOH

一般に Ni 表面は $E=650mV vs. SCE$ で NiO 酸化膜を作ることが知られている。本実験での、Ni^{2+/3+} ピークはこの際に膜の再酸化溶解電位に対応している。

これに対し Ti の酸化膜は電気化学的に溶解分解しない。

(2) 表面充電電流

ファラデー電流の見られない電位範囲（ $50mV < E < 400mV$ ）で電位掃引（ $v=100mV/sec$ ）し、電極表面充電電流 I を測定した。この電流 I および式⁴⁾

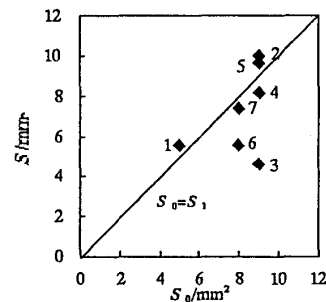


Fig. 3 Relation between S_0 and S at Ni_x-Ti_{1-x} electrodes
 $v=100mV/sec$, NaOH ($c=0.1M$), $T=25^{\circ}C$, S_0 and S : surface area by scale measurement and electrical measurement

$$I = c_H S v$$

より求めた作用極接触面積 S と、表 1 で示した計測表面積 S_0 とを Fig 3 に比較した。ただし、 c_H は単位面積当たりのヘルムホルツ層容量で $c_H = 27 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ である⁹⁾。

図はほぼ傾き 1 の直線を示し、このモデルの妥当性を示している。

2. 葡萄糖の効果

溶液に葡萄糖を加えると $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ の酸化還元電位附近の酸化電流が増した。葡萄糖濃度 $c=0\text{mM}$ (実線) と $c=0.5\text{mM}$ (破線) の CV 曲線を Fig 4 に示す。純 Ti 電極 ($x=0$) では、葡萄糖濃度の違いによる電流の変化はほとんど見られず、Ti 表面は葡萄糖の酸化には関与していないことが分かる。他の合金電極では、糖による酸化電流が x とともに大きくなった。

このピークの増大は $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ピーク ($E=500\text{mV vs. SCE}$) よりもやや酸化電位側にあるが、これはこの電位で生じた Ni^{3+} が直ちに葡萄糖を酸化して、自らは NiO 膜として安定に在るものと考えられる。

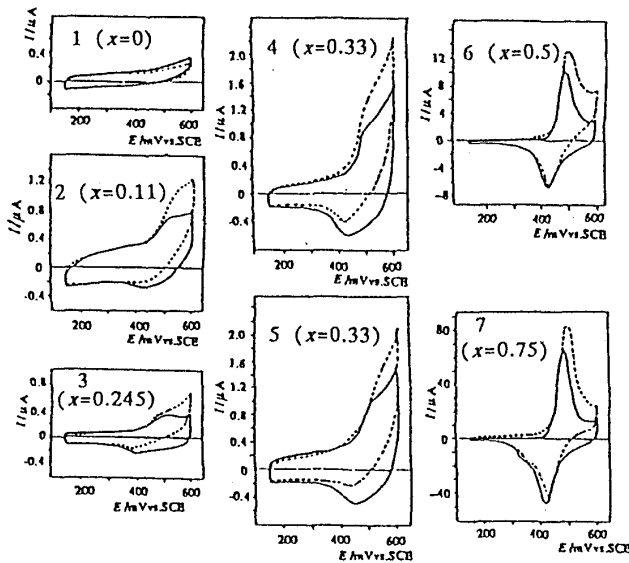
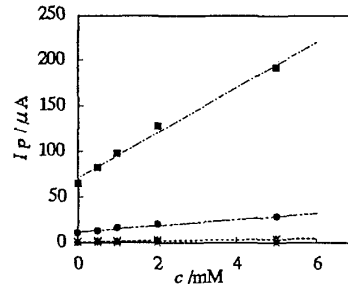


Fig. 4 CV of Glucose obtained at $\text{Ni}_x\text{-Ti}_{1-x}$ electrodes in 0.1M NaOH glucose: $c=0$ (solid curves), 0.5mM (dashed curves), $v=50\text{mV}/\text{sec}$, $T=25^\circ\text{C}$

この酸化ピーク電流 I_p の葡萄糖濃度 c による増加を Fig 5 に示す。図はよい直線形を示し、 I_p が葡萄糖濃度の指標として使えることを意味している。

この図の直線の傾き $G = dI/dc$ を各組成 x に関して示したのが Fig 6 である。 G は葡萄糖検出における感度に相当するが、この感度は組成 x が 0.5 を越えるあたりから増大

した。すなわち本実験では $x=0.75$ での感度が最も高かった。 $x=1$ の純 Ni では表面腐蝕が著しく、Fig 5 の測定はできなかった。



$\times x=0$ $+ x=0.11$ $\circ x=0.245$ $\bullet x=0.33$ $\times x=0.33$ $\bullet x=0.50$ $\blacksquare x=0.75$

Fig. 5 Change of anodic peak currents with glucose concentration at $\text{Ni}_x\text{-Ti}_{1-x}$ electrodes NaOH ($c=0.1\text{M}$), $v=100\text{mV}/\text{sec}$, $T=25^\circ\text{C}$

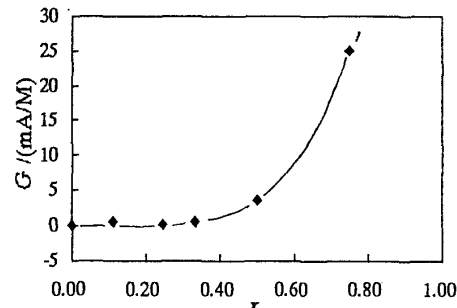


Fig. 6 Relation between G and x $G = dI/dc$ (Fig. 5) x : mole fraction of Ni

[まとめ]

$\text{Ni}_x\text{-Ti}_{1-x}$ 合金電極の葡萄糖検出感度 G はその組成 x に強く依存した。 $x < 0.5$ では殆ど感度を有しなかったが、 $x > 0.5$ において急激に増大し、 $x=0.75$ でよい感度を示すことが分かった。しかもこの組成に於いては純 Ni 電極表面の様な腐蝕も見られず、良好な検出再現性を示すことが分かった。

[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。

[引用文献]

1. 村上和雄・堀比斗「遺伝子工学から蛋白質工学へ」、東京大学出版会、1990
2. 高井信治「臨床クロマトグラフィー」、講談社
3. Luo, P. L.; Kuwana, T. :Anal. Chem. 1994, 66, 2775-2782
4. A. J. Bard and L. R. Faulkner 'Electrochemical Methods', John Wiley & Sons, 1980
5. 神谷直子「毫針電極の電気化学特性」、卒業論文、1998