総合論文*

ニッケル-チタン合金電極の電気化学的挙動と 糖類の電気化学検出への応用

金 継 業^{®**}, 三輪 智夫^{**}

Electrochemical behavior of Ni-Ti alloy electrode and its application to the amperometric detection of sugars

Ji-Ye JIN and Tomoo MIWA^{**}

^{**}Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University, 1-1, Yanagido, Gifu 501-1193

(Received 6 May 1998, Accepted 4 June 1998)

The electrochemical behavior of a Ni-Ti alloy electrode and its application to the amperometric detection of sugars in liquid chromatography are described. In strong basic media, the redox waves of Ni(III)/Ni(II) were observed at a Ni-Ti alloy electrode near to +0.5 and +0.45 V *vs.* Ag/AgCl, which is very similar to that on a Ni metal electrode. However, from the results of the time dependence in voltammetric measurements, the interconversion of oxide phase (from the α -Ni(OH)₂ to β -Ni(OH)₂) was found to be difficult on the Ni-Ti surface. An oxide film on the Ni-Ti electrode surface shows a high catalytic activity for the electrochemical oxidation of sugars. It is thus suggested that Ti in a Ni-Ti alloy stabilized the oxide structure while allowing the electrode to retain the catalytic activity of Ni. Ni-Ti electrode was applied as an electrochemical detector in liquid chromatography for the analysis of sugars. At an applied potential of +0.55 V *vs.* Ag/AgCl, the linear responses of sugars on the Ni-Ti electrode were found in the range from 0.5 to ~500 μ M. For a 10.2 μ l sample loop, the detection limits ($S/N \geq 3$) were 0.18 ng (0.1 μ M), 0.36 ng (0.2 μ M), 2.1 ng (0.6 μ M), 2.6 ng (0.7 μ M) and 2.2 ng (0.6 μ M) for glucose, fructose, sucrose, lactose and maltose, respectively. Since the Ni-Ti alloy electrode exhibited the excellent long-term stability as compared with other metallic electrodes, it has been confirmed to be a good electrode material for the electrochemical detection of sugars.

Keywords : Ni-Ti alloy electrode; corrosion resistance; catalytic oxidation of sugars; amperometric detection; liquid chromatography.

1 緒 言

糖類は生体認識機構と深いかわりがあり、又食品添

加物としても多く用いられており、その分析がしだいに認識され始めている。しかし、糖類の多くはそれ自身強いUV吸収や蛍光を示さないため、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で高感度検出するにはプレカラムやポストカラムなどによる誘導体化反応の試みが数多くなされている^{1)~3)}。特に、蛍光検出法は高感度、高選択性

* 中部支部創立40周年記念

** 岐阜大学工学部応用精密化学科: 501-1193 岐阜県岐阜市柳戸1-1

であるが、誘導体化反応は一般に操作が煩雑なことや試薬による汚染などの問題もあり、簡便な高感度検出法が求められている。

金属酸化物電極が糖類の酸化反応に対して触媒の活性を示すため、最近、金属（ニッケル、銅、金など）電極を用いた糖類の高感度検出法が検討されている^{11)~16)}。Ni電極はアルカリ溶液中で酸化されると、表面にニッケルヒドロキシド $[\text{Ni(II)(OH)}_2]$ を経て活性なニッケルペルオキシド $[\text{Ni(III)OOH}]$ を形成し、糖類はこの活性電極表面で触媒的に酸化される。このような電極をHPLC溶離系に直接接続すれば、高感度かつ安価で小型の電気化学検出器となり得るが、電極の腐食や電極特性の変動などの問題が残されている。従って、実用化するためには、より安定かつ触媒活性の優れた電極材料の開発がこの分野の重要な研究課題となっている。

ニッケル-チタン（Ni-Ti）合金は形状記憶材料として知られ、耐食性や生体適合性の面において他の材料より優れており、近年医用インプラント材料としての応用が進められている^{11)~14)}。又、Ni-Ti合金からニッケルの溶出は純ニッケルに比べ極めて少ないことが確認されている¹⁵⁾¹⁶⁾。Ni-Ti表面の微細構造はまだ十分に解明されていないが、表面は緻密で安定な膜に覆われていると推定されている。このような合金を電極材料として利用すれば、活性酸化皮膜の性質を保持するとともに、安定性の問題が改善できるものと思われる。

金属Niは立方最密充填構造、一方、Ni-Ti合金はCsCl型体心立方結晶構造をとるが、微細構造の相違によりそれらの物理的ないしは化学的特性は大きな影響を受ける¹⁷⁾¹⁸⁾。しかし、合金電極の耐食性や触媒活性などの電気化学的挙動の検討はいまだ十分に行われておらず、基礎的あるいは応用的立場からNi-Ti合金電極について検討することが重要である。本研究では、このような電極の電気化学的特性について詳細な検討を行い、Ni-Ti合金電極がHPLC用の糖類の電気化学検出器として極めて安定であることを明らかにすることができた。

2 実 験

2.1 試 薬

標準試料の糖類及び関連試薬は水で適宜希釈して使用した。リン酸緩衝液（pH 7.4）は0.1 M リン酸三水素カリウムと0.1 M リン酸水素ナトリウムを1:4に混合して調製した。水は蒸留水をミリポア製 Milli-Q システムによって精製したものを用いた。実際試料のフルーツジュースは市販品を0.5 μm シリンジフィルターで濾過後、水で1000倍に希釈して測定に用いた。

2.2 電極材料

本研究で用いたNi-Ti合金は大同特殊鋼製の超弾性組成の形状記憶合金（原子比Ni:Ti=51.2:48.3）で、示差走査熱量測定法による変態点 M_s は60 $^{\circ}\text{C}$ であった。直径2 mmのNi-Ti合金丸棒をバイレックスガラス管にエポキシ樹脂で封入して作用電極とした。比較のために、直径2 mmのNi金属（99.99%、ニラコ製）及び未形状記憶Ni-Ti合金電極を調製した。作用電極は実験直前にアルミナ（0.05 μm ）エマルジョンで研磨して6 M塩酸中でエッチングした後、Milli-Q水中で1分間超音波洗浄した。

2.3 電気化学測定

ボルタモグラム及び交流インピーダンス測定にはエレクトロケミカルアナライザー（米国CH Instruments製、モデル660）を用いた。電気化学測定は三電極系によって行った。対極にはラセン状白金線、参照電極には銀/塩化銀（3.3 M KCl）電極を使用した。測定は室温で行った。

2.4 液体クロマトグラフィー

HPLCには、CCPDポンプシステム（東ソー製）、インジェクター（レオダイン製、7000型）、サンプルループ（10.2 μl ）及びRCX-10陰イオン交換カラム（Hamilton製）を用い、0.1 M水酸化ナトリウム溶液を移動相として流量1.0 ml/minで行った。直径2 mmのNi-Ti合金をピーク製のブロック（25 mm $\times$ 25 mm $\times$ 5 mm）に埋め込んで、フローセル用の作用電極を作製した。これを薄層ラジアル型のフローセル（ビー・イー・エス製）にセットして用いた。セルの容積は、厚さ25 μm のテフロンシートをスペーサーとして用いたとき、約0.5 μl であった。電極の最終仕上げには、0.1 M水酸化ナトリウム溶液中で-1.0 $\sim$ +0.7 V *vs.* Ag/AgClの範囲を100 mV/sの掃印速度で500回サイクリック電位掃印を行い、活性な酸化皮膜を形成させた。アンペロメトリック検出の電極電位はポテンシostat（扶桑製、HECS-972型）により制御し、クロマトグラムは自作A/DコンバーターによりNEC PC-9801パーソナルコンピュータに取り込んだ。

3 結果及び考察

3.1 金属電極の腐食挙動

金属の耐腐食性を評価するために分極測定及び交流インピーダンス測定を行った。Fig. 1は、pH 7.4のリン酸緩衝液（0.1%塩化ナトリウム含有）中で測定したNi

Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of Ni and Ni-Ti alloy electrodes in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7.4) and 0.1% NaCl

Scan rate: 20 mV/s

Fig. 2 Time-dependent of the impedance changes during the corrosion of Ni and Ni-Ti electrodes in 0.1 M phosphate buffer (pH = 7.4) and 0.1% NaCl

The impedance was measured at 100 Hz. A.C. amplitude was 5 mV

及び Ni-Ti 合金電極のアノード分極曲線である。Ni 電極の場合、+1.0 V 付近から腐食し始め、Ni の溶出電流が見られた。一方、Ni-Ti 合金電極の場合には、腐食は更に正の電位 (+1.4 V 付近) で生じ、Ti の存在により金属の耐食性が大幅に改善されたことが分かった。Fig. 2 に Ni 及び Ni-Ti のそれぞれの腐食電位におけるインピーダンスの経時変化を示す。Ni 電極の場合、インピーダンスが時間とともに徐々に低下する傾向が見られるが、これは Ni 電極表面の不動態酸化膜が徐々に溶解して腐食が進んでいることを示唆している。Ni-Ti 電極では、インピーダンスの時間依存性は顕著には見られず、

Fig. 3 SEM images of Ni-Ti and Ni surfaces after the corrosion test

腐食速度は緩やかであると考えられる。Fig. 3 は腐食試験後の電極表面の電子顕微鏡写真である。Ni の表面は Ni-Ti に比べて激しく腐食されていることが明らかである。不動態膜が破壊されると、その部分は腐食され孔食が起こり、その部分からクラックが発生しやすくなると考えられる。Ni-Ti 合金の不動態膜が破壊されにくくなるのは、Ti の不動態膜の修復速度が速いことが考えられる。又、Ni-Ti 合金の母相の原子配列はランダムではなく、体心立方構造をとっており、転位によるすべりが起きにくいいため、不動態膜を安定化させることが要因の一つであると考えられる。

3・2 強アルカリ性電解液中の Ni-Ti 電極の電気化学的挙動

Ni 及び Ni-Ti 電極を用いた 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液中のサイクリックボルタモグラムを Fig. 4 に示す。Ni 電極をアルカリ性溶液中で酸化すると Ni(II)(OH)₂ を経て、次式のような Ni(III)OOH を電極表面に形成する¹⁹⁾。

Fig. 4 Cyclic voltammograms for the multiple scans at (A) Ni and (B) Ni-Ti electrodes in 0.1 M NaOH

Scan rate: 50 mV/s

+0.5 と +0.45 V 付近に $\text{Ni}(\text{II})(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{III})\text{OOH}$ の明りような酸化還元波が観測された。電極電位を 50 mV/s の掃印速度で -1.0 から +0.7 V の間で繰り返し掃印すると、Fig. 4 (A) に示すように $\text{Ni}(\text{II})(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{III})\text{OOH}$ の酸化還元ピーク電流は徐々に上昇し、膜が成長していることを示唆している。電位掃印を 50 回以上繰り返す (約 1 時間) と、+0.32 V 付近に新たな還元ピークが観測されたが、これは Ni 酸化膜の変質によるものと考えられる。このような酸化皮膜の高次構造の変化について、Weaver ら²⁰⁾は *in situ* ラマンスペクトル解析より、電極表面に初期に生成されていた α 型の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の β 型への経時的な構造転換であると報告している。又、逢坂ら²¹⁾は、Ni 電極表面の交流インピー

Fig. 5 AFM images in an area of $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ obtained after 100 repetitive cyclic scans in 0.1 M NaOH at the Ni-Ti and Ni electrodes

ダンスの経時変化を解析し、Ni 酸化皮膜の変質は時間とともに進行していることを示した。Ni 酸化皮膜はこのような構造の不安定さから、分析用の電極材料としてはなお問題があると思われる。

これに対して、Ni-Ti 合金電極のアルカリ性溶液中での電気化学挙動は Ni 電極と良く似ているが、Ni の酸化皮膜で表れたような構造転換は観測されず、酸化皮膜は非常に安定であることを示している (Fig. 4 (B))。ボルタモグラムから見ると、Ni-Ti 合金電極のバックグラウンド電流は Ni 電極の約 1/2 である。Fig. 5 は、Ni-Ti 合金及び Ni 電極を 100 回サイクリック酸化還元処理した後、 $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ 領域で観測された酸化皮膜の原子間顕微鏡 (AFM) 像である。Ni-Ti 合金電極表面には、より密な酸化膜が形成されていることが分かった。約 500 回以上のサイクリック電位掃印を行うと、酸化還元波のピーク電流はほぼ一定となり、膜厚が安定化していることが考えられる。Ni-Ti 合金電極を用いて掃印速度を変化させてボルタモグラムを測定した結果、酸化膜の酸化波又は還元波のピークは掃印速度に比例しており、酸化物膜内レドックス種の拡散は認めず、レドックス活

Fig. 6 Electrocatalytic oxidation of glucose at Ni-Ti alloy electrode in 0.1 M NaOH

性種は単分子層程度電極表面固定されると等価で取り扱うことができる²¹⁾。

3.3 Ni-Ti 合金電極上での糖類の電気化学的触媒反応

500 回サイクリック電位掃印処理した Ni-Ti 合金電極を用いた 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液中のグルコースのサイクリックボルタモグラムを Fig. 6 に示す。Fig. 6 中の点線はグルコース添加前のバックグラウンドである。グルコースの添加により +0.5 V の付近にグルコースの触媒的酸化電流が観測され、その触媒電流はグルコースの濃度に比例して増大していることが分かった。他の糖類に対しても同様な触媒電流が観測された。

強アルカリ性下で Ni-Ti 電極による糖の触媒的酸化は、Fleischmann ら²²⁾が提唱した Ni 電極上でのアルコール類の触媒酸化反応と類似しており、反応機構は Fig. 7 のように推定される。Ni-Ti 電極に +0.5 V 以上の電位を印加すると、まず電極反応 (E 反応) が起こり、式 (2) に示すような活性 Ni(III)OOH を電極表面に形成する。次いで、糖類はこの活性電極表面で式 (3)、(4) の化学反応 (C 反応、律速過程) を経て、安定な最終生成物となる。

Fig. 7 Mechanism for electrochemical catalytic oxidation of glucose at the Ni-Ti electrode surface

この際に電極表面で Ni(III) がグルコースと反応して再び Ni(II) まで還元されるが、電極反応 (E 反応) によって直ちに再生される。この ECE 反応が繰り返されることにより触媒電流が観測されることになる。Tafel 領域において触媒電流は次式のように表される²²⁾。

$$i = nFA\Gamma \left(\frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \right) C_{\text{glu}} C_{\text{OH}^-} \exp \left(\frac{FE_r}{RT} \right) \quad (5)$$

ここで、 F はファラデー定数、 A は電極表面積、 Γ はレドックス種の有効被覆率、 k_1 及び k_{-1} はそれぞれ酸化還元反応での電子移動速度定数、 k_2 は化学反応速度定数、 C_{glu} と C_{OH^-} はそれぞれグルコース及び水酸化ナトリウムの濃度、 E_r は平衡電位である。支持電解質濃度、温度などのパラメーターを一定とすれば、式 (5) は式 (6) で表され、

$$i = nFAKC_{\text{glu}} \quad (6)$$

触媒酸化電流はグルコース濃度に依存していることを示している。

組成が同じで、未形状記憶の Ni-Ti (マルテンサイト変態が起こらない) 合金を同じ手順で前処理して実験を行った。興味深いのはその触媒電流が形状記憶の約 1/3 観測されず、合金の結晶構造と電極応答特性との関係は今後の検討課題となる。

3・4 Ni-Ti 合金電極による糖類の電気化学検出

以上の結果から、Ni-Ti 合金電極中の Ti は金属の耐食性及び酸化膜の安定性を著しく改善し、しかも、糖類の電気化学酸化反応に対して触媒特性を保持するため、Ni-Ti 電極は糖類の電気化学検出器の電極材料として期待できる。電気化学検出には定電位アンペロメトリーを用いた、フローインジェクション分析 (FIA) により糖類 (グルコース、フルクトース、サッカロース、ラクトース及びマルトース) の対流ボルタモグラムを測定した結果、糖の応答は電位の増加とともに大きくなり、+0.6 V 以上の電位ではほぼ一定になった。なお、感度とバックグラウンド電流を考慮して検出器の設定電位を

Fig. 8 Liquid chromatogram of sugars detected at the Ni-Ti electrode

Mobile phase: 0.1 M NaOH; Flow rate: 1 ml/min; Detection potential: +0.55 V *vs.* Ag/AgCl; Sample solution: 10.2 μ l sugar mixture containing 10 μ M each of glucose, fructose, sucrose, lactose and maltose

+0.55 V *vs.* Ag/AgCl とした²³⁾。Fig. 8 に 2・4 で述べた測定条件で得られた 10 μ M 糖類の標準試料のクロマトグラムを示す。グルコースは 5, フルクトースが 5.5, サッカロースが 7, ラクトースが 8.5, マルトースが 12.5 分の順に溶出した。

これらの糖類の検量線を作成した。サッカロース、ラクトース及びマルトースは 1.0~250, グルコースとフルクトースは 0.5~500 μ M の間で良好な直線性を示した。各糖の Ni-Ti 電極上での応答を Table 1 に示す。10.2 μ l のサンプルループを用いた場合、グルコース、フルクトース、サッカロース、ラクトース及びマルトースの検出下限はそれぞれ 0.18 (0.1), 0.36 (0.2), 2.1 (0.6), 2.6 (0.7), 2.2 ng (0.6 μ M) ($S/N \geq 3$) であり、10 μ M レベルでの相対標準偏差 (RSD) はいずれも 1% 以下であった。

Ni-Ti 及び Ni 電極を用いた検出器の時間安定性を FIA により検討した。10 μ M のグルコースを用いて短時間測定した場合 (1 時間以内), 両電極による RSD は 3% ($n=20$) 以下であった。長時間使用した場合 (1 日以上), Ni 電極によるピーク電流は約 20% 減少したが, Ni-Ti 電極の場合, 約 5% 減少しただけであった。Ni-Ti 電極はフローセル中に密閉保存し, 使用前に +0.6 V *vs.* Ag/AgCl の電位で酸化処理すれば 2 週間以上用いることができる。

本法により市販のフルーツジュース中の 5 種類の糖の定量を行った。Fig. 9 に水で 1000 倍に希釈したりんごジュース及びグレープジュースのクロマトグラム例を示し, 4 種のジュースの定量結果を Table 2 にまとめた。グレープジュースのクロマトグラムは比較的単純でグルコース, フルクトース及びサッカロースのみが検出されたが, ほかのジュースのクロマトグラムはやや複雑で, グルコース, フルクトースとサッカロースに加えて

Table 1 Detection of sugars at the Ni-Ti electrode

Sugar	Retention time/ min	Detection limit ^{a)}		Linear range ^{b)} / μ M	RSD ^{c)} , %
		ng	μ M		
Glucose	5.0	0.18	0.1	0.5-500	0.5
Fructose	5.5	0.36	0.2	0.5-500	0.4
Sucrose	7.0	2.2	0.6	1.0-250	0.8
Lactose	8.5	2.6	0.7	1.0-250	0.9
Maltose	12.5	2.2	0.6	1.0-250	0.9

a): Constant potential amperometric detection at +0.55 V *vs.* Ag/AgCl; flow rate, 1.0 ml/min; injection volume, 10.2 μ l; mobile phase, 0.1 M NaOH. b): Obtained with the correlation coefficient ≥ 0.994 . c): Obtained from 7 repetitive injections of samples (10 μ M)

Fig. 9 Chromatograms of commercial soft drinks

(A): apple juice; (B): grape juice. The other conditions were the same as in Fig. 8.

Table 2 Determination of sugars in commercial fruit juices

Juice	Sugar concentration ^{a)} , %				
	Glucose	Fructose	Sucrose	Lactose	Maltose
Apple	3.9	3.5	0.40	0.53	ND
Grape	5.4	5.9	0.31	ND	ND
Orange	3.8	3.6	2.6	0.69	ND
Pine	6.0	5.4	1.5	0.43	ND

a): The value is the mean of three measurements. ND: No detection

低濃度のラクトースも含有されていた。又、りんごジュース [Fig. 9(A)] のクロマトグラム中のグルコースの前の小さなピークはキシトールであることも確認した。

4 結 語

Ni-Ti 形状記憶合金は金属結晶構造の相違により従来の Ni 電極と異なる電気化学挙動を示した。Ti の存在により合金の電解液中での耐食性が大きく改善され、電極表面酸化膜の構造が非常に安定していることを明らかにした。又、Ni-Ti 合金は従来の Ni 電極と同様に糖類の電気化学的酸化反応に対して高い触媒活性を示した。この合金を用いて電気化学検出器を作製し、糖類を高感度検出することができた。更に、他の金属に比べて Ni-Ti 合金電極は優れた安定性を示すことから、その実用性が期待できる。電気分析の電極材料としての Ni-Ti 合金の研究は始まったばかりであり、合金のマルテンサイト変態点や組成などが金属の電気化学的挙動に及ぼす影響についてまだ未解明の点が多い。従って、基礎的及び応用的立場から、Ni-Ti 合金電極の研究は極めて価値がある

と考えられる。

終わりに、本研究に当たって Ni-Ti 合金を提供していただいた大同特殊鋼(株)技術開発研究所森井浩一氏に深く感謝いたします。又、終始適切な助言をいただいた岐阜大学工学部竹内豊英助教授に深謝致します。なお、本研究費の一部は文部省科学研究補助金(奨励研究(A) 07750896)によったことを記して感謝致します。

文 献

- 1) P. J. Oefner, A. E. Vorndran, E. Grill, C. Huber, G. K. Bonn: *Chromatographia*, **34**, 308 (1992).
- 2) A. Klockow, R. Amado, H. M. Widmer, A. Paulus: *J. Chromatogr. A*, **716**, 241 (1995).
- 3) N. Kiba, K. Saegusa, M. Furusawa: *J. Chromatogr. B*, **689**, 393 (1997).
- 4) S. V. Prabhu, R. P. Baldwin: *Anal. Chem.*, **63**, 2258 (1991).
- 5) P. F. Luo, F. Zhang, R. P. Baldwin: *Anal. Chim. Acta*, **244**, 169 (1991).
- 6) D. C. Johnson, W. R. LaCourse: *Anal. Chem.*, **62**, 589A (1990).
- 7) M. B. Jensen, D. C. Johnson: *Anal. Chem.*, **69**, 1776 (1997).

- 8) I. G. Casella, T. R. I. Cataldi, A. M. Salvi, E. Desimoni: *Anal. Chem.*, **65**, 3143 (1993).
- 9) P. Singhal, K. T. Kawagoe, C. N. Christian, W. G. Kuhr: *Anal. Chem.*, **69**, 1662 (1997).
- 10) Z.-L. Chen, D. B. J. Hibbert: *J. Chromatogr. A*, **766**, 27 (1997).
- 11) 鈴木敏之: *ぶんせき (Bunseki)*, **1983**, 757.
- 12) F. Miura, M. Mogi, Y. Ohura, H. Hamanaka: *Am. J. Orthod. Dentfac. Orthop.*, **90**, 1 (1986).
- 13) 福与碩夫, 橋本京一, 鈴木和夫, 西連寺永康: *歯科評論*, **506**, 14 (1984).
- 14) 堂山昌男, 山本良一編: “機能性金属材料”, p. 68 (1985), (東京大学出版会).
- 15) H. Murakami, M. Kamiya, S. Fukuyo, K. Hashimoto, N. Horasawa, M. Ito, S. Takahashi: *Dental Materials Journal*, **5**, 172 (1986).
- 16) 土居 寿, 王 鉄軍, 中野 毅, 小林郁夫, 米山隆之, 浜中人士: *歯科材料・機械*, **16**, 187 (1997).
- 17) P. F. Lou, T. Kuwana: *Anal. Chem.*, **68**, 3330 (1996).
- 18) T. Yoneyama, H. Doi, H. Hamanaka, K. Tomitsuka, H. Yoshimasu, N. Tanaka, T. Amagasa: *Biomater.*, **15**, 71 (1994).
- 19) D. M. Mac Arthur: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 422 (1970).
- 20) Johann Desilvestro, Dennis A. Corrigan, M. J. Weaver: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 885 (1987).
- 21) 逢坂哲弥, 長瀬幸雄, 谷田勇司: *電気化学及び工業物理化学*, **51**, 121 (1983).
- 22) M. Fleischmann, K. Konrinek, D. Pletcher: *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1972**, 1396.
- 23) J. Y. Jin, T. Takeuchi, T. Miwa: *Analisis*, **25**, 207 (1997).

要 旨

Ni-Ti 形状記憶合金の電気化学挙動及びその糖類のアンペロメトリック検出器への応用について検討した。強アルカリ性溶液中で Ni-Ti 合金電極と Ni 金属電極は電気化学的挙動が類似しており、+0.5 及び +0.45 V *vs.* Ag/AgCl 付近に Ni(II)/Ni(III) の酸化及び還元波が観測された。しかし、サイクリックボルタモグラムの経時変化から Ni-Ti 電極表面上に形成されたニッケル酸化物の構造は Ni 電極のような α -から β -相への転換は見られず、その酸化皮膜が極めて安定であることを示唆している。Ni-Ti 電極表面上の酸化皮膜は強アルカリ性溶液中で糖類の電気化学的酸化反応に対して高い触媒活性を示した。この電極を糖類のアンペロメトリック検出に用い、移動相 0.1 M 水酸化ナトリウム、電極電位 +0.55 V *vs.* Ag/AgCl、流量 1 ml/min の条件下で 0.5~500 μ M の濃度範囲で糖類の定量ができた。10.2 μ l のサンプルループを用いた場合、グルコース、フルクトース、サッカロース、ラクトース及びマルトースの検出下限はそれぞれ 0.18 (0.1), 0.36 (0.2), 2.1 (0.6), 2.6 (0.7), 2.2 ng (0.6 μ M) ($S/N \geq 3$) であった。Ni-Ti 合金電極はほかの金属電極に比べて長時間優れた安定性を示した。