酸化鉄被覆二酸化スズ電極の表面状態と酸素の 電解還元反応との関係

武井たつ子*, H.A. LAITINEN**

Relations between the Surface of an Iron Oxide-Coated SnO₂-Si Electrode and Electrolytic Reduction of O₂

Tatsuko TAKEI* and H.A. LAITINEN**

It has been observed that when an SnO₂-Si electrode is coated with a minute amount of Fe, the electrolytic reduction of O₂ does not proceed at the surface of the Fe coating as well as at the surface of SnO₂ peripheral to the Fe coating. In investigating the cause of this phenomenon, it was found that O₂ is reduced electrolytically at the surface of SnO₂, which is present in large amounts and is not affected by the Fe coating, to form H₂O₂, which reduces Sn⁴⁺ to Sn²⁺ as it is oxidized to O₂. Analysis of the current-voltage curve suggests that the Sn²⁺ thus formed reduces both the Fe³⁺ in the coating and the SnO₂ around it ($\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^0 + \text{Sn}^{4+}$ and $\text{Sn}^{4+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{3+}$) and that these reactions are in equilibrium. It can be also assumed that no electrolytic reduction of O₂ occurs at portions of the surface at where such equilibrium is present. The reaction $\text{Sn}^{3+} \xrightarrow{e^-} \text{Sn}^{2+}$ occurred at a voltage more negative than that of the two-electron reduction of O₂, and the reaction $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{e^-} \text{Fe}^{2+}$ occurred at a still more negative voltage. It was also found by ESCA measurements that after the electrode was used for the electrolytic reduction of O₂, Fe⁰ was present at the surface and the amounts of Sn²⁺ and Fe²⁺ were larger than before use.

1 結 言

アルカリ溶液中の酸素の電解還元反応は、二酸化スズ被覆シリコン電極上で2電子還元反応であった¹⁾。この電極で酸素の4電子還元反応を行なわせるために、鉄を被覆した²⁾。その結果、鉄の表面被覆率が10%程度の電極では鉄を被覆してない電極と同じように酸素の2電子還元反応が起こった。しかし、その還元電流は低下した。鉄の表面被覆率を増し約30%にすると、酸素の2電子還元反応と4電子還元反応の両方が起こった。鉄の被覆率をさらに増して、約50%程度にすると、酸素還元反応は4電子還元反応のみとなり、酸素の2電子還元反応は観察されなかった。つまり、まだ鉄の被覆を受けていない二酸化スズが電極表面積の約半分あると思われるのに、それによる酸素の還元反応が現われなかった。この原因を電極表面状態の変化によるのであろうと推定したが、本研究ではこの点を解明するとともに、酸素の電解還元反応をより正確に理解することを目的とした。

したがって、電極表面状態を検討するとともに、既報¹⁻³⁾の電流-電位曲線との関係も考察した。

2 実験方法

既報^{1,2)}の方法で作成した電極またはそこで使用した電極の表面状態を ESCA (VG 社製 ESCA LAB-5) で検討した。また、既報¹⁻³⁾と同様に、アルカリ溶液中で電流-電位曲線を測定した。

3 実験結果および考察

3.1 電流-電位曲線

二酸化スズ被覆シリコン電極²⁾は過酸化水素水を添加したアルカリ溶液中に浸せきすると、過酸化水素で電極表面が還元 [$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ (1)] されて表面状態が変化した。この電極を用いて、脱空気したアルカリ溶液中で、0~-1.5 V の電位範囲内で電流 (*i*)-電位 (*E*) 曲線を測定すると、-0.9 V 付近に電極自身の還元によるブロードなピーク電流が観察された。この還元ピーク電流は、(1) 式の反応で生じた Sn²⁺ が周辺の Sn⁴⁺ を還元 [$\text{Sn}^{2+} + \text{Sn}^{4+} \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{3+}$ (2)] して Sn³⁺ を生じ、この Sn³⁺ が還元 [$\text{Sn}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$ (3)] されて生じた。

二酸化スズ被覆シリコン電極への鉄の被覆は塩化第二鉄溶液を2回、5回あるいは10回スプレー後、熱分解

* 信州大学工学部 (〒380 長野市若里 500) Faculty of Engineering, Shinshu University (Wakasato 500, Nagano 380)

** Department of Chemistry, University of Florida (Gainesville, Florida, 32611, U.S.A)

Key Words: Iron Oxide-Coated SnO₂-Si Electrode, O₂ Reduction Reaction, ESCA Measurements

して行なった²⁾が、得られた鉄被覆電極をそのスプレー回数で Fe(2), Fe(5), あるいは Fe(10) 電極と略記することにする。鉄被覆電極を用いて脱空気したアルカリ溶液中で i - E 曲線を測定すると、電極自身の還元によるピーク電流が観察された²⁾。Fe(5) の場合は、その還元電流のピークがブロードで、しかも電位掃引速度 (v) が小さい 10 あるいは 20 mV/s の場合には、そのピーク上に 2 つの変曲点 (およそ -0.9 V と -1 V) が観察された。Fe(10) の場合は Fe(5) に比べて -0.9 V 付近の還元電流が減少し、 -1 V 付近の還元電流が増加したので、 -1 V 付近に還元電流のシャープなピークが現われた。

これらの結果から、鉄を被覆した電極で -0.9 V 付近に現われた還元電流のピークは、(3) 式の反応によるものと考えられる。また、鉄を沢山被覆した電極では (3) 式の反応による還元電流は減少し、被覆された鉄に依存した -1 V 付近の還元電流が増加したことから、 -1 V 付近の還元電流のピークは (4) 式 [$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (4)] の反応によるのであろう。つまり、鉄を沢山被覆した電極の被覆鉄の表面はおもに Fe^{3+} であろう。なお、8% のマンニットを添加した 1 M KOH 溶液 (25°C) 中で (4) 式の反応は -0.9 V vs. SCE で起こり、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を飽和した 1 M NaOH 溶液 (25°C) 中で $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}^0$ の反応は -1.46 V vs. SCE で起こることが知られている⁴⁾。

アルカリ溶液中の酸素および過酸化水素の電解還元用の電極として何回も使用した Fe(10) について、脱空気したアルカリ溶液中で i - E 曲線を測定すると Fig. 1 が得られた。Fig. 1 の -1 V 付近に現われた鉄被覆電極特有の還元電流は、酸素および過酸化水素の還元電極

Fig. 1 i - E curves on Fe (10)-coated electrode in deaerated 0.1 M NaOH solution after it was used for electrolytic reduction of $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

として使用する前に測定した i - E 曲線のその還元電流とほとんど変わらない。これは、この還元電流が後述するような素地の影響を受けない上層部の被覆鉄 (Fe^{3+}) に依存しているからであろう。この Fe(10) では過酸化水素の還元電位 (-0.7 V) が酸素の還元電位 (-0.85 V 付近) よりも正な電位にあり、しかもそれらの電位はいずれも電極自身が還元される電位 (-1 V 付近) よりも正な電位にある。すなわち、この Fe(10) では電極自身の還元反応 [(4) 式] よりも酸素の 4 電子還元反応の方が容易に起こる²⁾。

二酸化スズ被覆シリコン電極を過酸化水素が添加され脱空気されたアルカリ溶液中に 2 時間放置後、そのままの状態でも i - E 曲線を測定すると、過酸化水素の還元電流は観察されず、 -0.7 V 付近で酸素が、 -0.9 V 付近で電極自身がそれぞれ還元された。この使用済電極を用いて、脱空気したアルカリ溶液中で i - E 曲線を測定すると使用前に比べて電極自身の還元電流が増大した。つまり、二酸化スズ被覆シリコン電極は過酸化水素や酸素の電解還元用電極として使用されている間にその電極表面状態が変化することがわかった。

二酸化スズ被覆シリコン電極上で酸素が還元 ($\text{O}_2 \xrightarrow{2e^-} \text{H}_2\text{O}_2$) される電位 (およそ -0.7 V) は、この電極に多量の鉄を被覆 [Fe(10) で、鉄が約 50% 被覆していて、 Fe^{3+} が存在すると考えられる] した電極上で酸素還元反応 ($\text{O}_2 \xrightarrow{4e^-} \text{OH}^-$) の起こる電位 (およそ -0.85 V) よりも正な電位である。したがって、鉄の被覆量が少ない Fe(2) 電極の場合は、二酸化スズ被覆シリコン電極とはほぼ同じ状態なので、この電極の上では酸素の 2 電子還元反応だけが起こる。そして、生成した過酸化水素はそれが生成した電極表面を即座に還元 [(1) 式の反応] し、つづいて (2) 式 (この式中の Sn^{4+} は被覆鉄の周辺の素地が関与しやすいと思われる) および (5), (6) 式 [$\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$ (5), $\text{Sn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + \text{Fe}^0$ (6)] の反応が起こり平衡状態になるものと思われる。アルカリ溶液 (25°C) 中で、 $\text{Sn}^{2+} \xrightarrow{2e^-} \text{Sn}^0$ の反応は -1.55 V vs. SCE で、 $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{2e^-} \text{Fe}^0$ の反応は -1.46 V vs. SCE で、それぞれ起こるので、(6) 式の反応も起こることが推定される。このような平衡状態が生じて、表面状態が変化したところでは酸素の還元反応 ($\text{O}_2 \xrightarrow{2e^-} \text{H}_2\text{O}_2$, または $\text{O}_2 \xrightarrow{2e^-} \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{2e^-} \text{OH}^-$) は起こらないのであろう。Fe(2) では、このような表面状態の変化した部分が全電極表面積の約 10%²⁾ に相当したのであろう。Fe(5) では、Fe(2) よりも鉄の被覆量が増加したので、その分だけ電極表面上に現われている二酸化スズの量は減少する。二酸化スズの減少は酸素の 2 電子還元反応電流の減少、過酸化水素生成量の減少および (1), (5), (6) の各式の反応が進行しにくくなる結

果をもたらす。また、被覆鉄の一部は (5), (6) 式のような素地の変化の影響を受けない多層被覆となり、 Fe^{3+} の状態で存在するようになり、この表面では酸素の4電子還元反応が起こると考えられる。このように考えると、 $\text{Fe}(5)$ 上が酸素の2電子還元反応と4電子還元反応の両方が起こった²⁾ことが説明できる。また、 $\text{Fe}(10)$ 上では、 $\text{Fe}(5)$ よりもさらに被覆鉄の量が多いので、この電極表面上では二酸化スズがさらに減少し、素地の影響を受けない鉄が多量に存在するようになるであろう。(5), (6) そして (2) 式の関係より、1つの鉄に対して3つのスズが関係しているので、鉄の被覆が電極表面積の1/3 (約34%の被覆率) になる (Fig. 2) と、素地の表面には二酸化スズが存在しないようになると推定され、酸素の2電子還元反応は起こらなくなるであろう。 $\text{Fe}(10)$ は鉄被覆率がおよそ50%であろうと推定²⁾したことから、この電極を用いても酸素の2電子還元反応は起こらないことが予想される。事実、この電極上では酸素の2電子還元反応は起こらなかった²⁾。そして、素地の変化の影響を受けなかった (表面状態の変化しなかった) 被覆鉄の表面 (Fe^{3+}) では、酸素の4電子反応が起こったと考えられる。

結局、二酸化スズ被覆シリコン電極に鉄を被覆して、酸素還元電極としてアルカリ溶液中で用いると、その表面状態が変化し、その変化に応じた酸素の還元反応が起こることがわかった。そして、多量の鉄を被覆した電極は酸素還元電極として多数回使用しても鉄被覆電極特有の還元電流は変わらないこともわかった。

これらの結果に基づき、酸素還元電極として使用した、鉄を被覆した二酸化スズ被覆シリコン電極の表面状態と、酸素の還元電子数の関係をモデル化して Fig. 2 に示した。(i) 被覆鉄が少量の場合は、二酸化スズの状態が存在する。この表面では酸素の2電子還元反応が起こる。(ii) 被覆鉄が少量の場合は、被覆鉄と素地の間に

(5), (6), (2) 式の平衡関係が存在する。この表面では酸素の還元反応は起こらない。(iii) 被覆鉄が多量の場合に、素地の変化の影響を受けない多層被覆された鉄 (Fe^{3+}) が存在する。この表面では酸素の4電子還元反応が起こる。なお、素地と多層被覆された鉄の表面との中間部分に、 $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ の平衡関係 (Fe_3O_4 の存在) があると推定した。

3.2 光電子スペクトル

$\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ 電子の結合エネルギー (eV) は、 SnO : 485.7²⁾, $\text{SnO}/\text{Sn}(\text{OH})_2$: 485.8²⁾, SnO_2 : 486.7²⁾, $\text{SnO}_2/\text{Sn}(\text{OH})_2$: 486.3²⁾ である。これより4価のスズの結合エネルギーは2価のスズの結合エネルギーに比べてわずかに大きいことがわかる。また、二酸化スズ被覆シリコン電極の表面ではその $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ 電子の結合エネルギーは486.1 eV であり、この電極を過酸化水素で処理するとその表面では485.9 eV であったので、これらの電極表面のスズは平均的な価数を示していると考え、後者の場合はとりわけ Sn^{3+} の存在の可能性を考えた²⁾。

酸素還元電極として未使用あるいは使用済の $\text{Fe}(10)$ 電極の表面の $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ スペクトルを測定した。未使用電極の場合を Fig. 3 に示したが、両電極の $\text{Sn}_{3d_{5/2}}$ スペクトルはともに対称性のよいシャープなスペクトルを示し、未使用 $\text{Fe}(10)$ のそのスペクトルのピークは486.2 eV に、使用済 $\text{Fe}(10)$ の場合は485.9 eV に観察された。未使用 $\text{Fe}(10)$ の場合は二酸化スズ被覆シリコン電極の場合と、使用済 $\text{Fe}(10)$ の場合は過酸化水素処理した二酸化スズ被覆シリコン電極の場合と、それぞれほとんど一致したことから、両電極の表面は二酸化スズ被覆シリコン電極および過酸化水素処理電極とそれぞれ同じ状態にあることがわかった。つまり、両電極上のスズは平均的な価数を示し、未使用 $\text{Fe}(10)$ の場合は4価のスズに近い状態にあり、使用済 $\text{Fe}(10)$ では2価のスズの状態に近く、 Sn^{3+} [(2) 式の反応] の存在を示唆

していると考えられる。使用済 $\text{Fe}(10)$ でスズの価数の減少は3.1 で考えた (1) 式の反応が起こったことを示しているのであろう。

O_{1s} 電子の結合エネルギー (eV) は SnO : 529.8³⁾, SnO_2 : 530.4³⁾, $\text{Sn}(\text{OH})_2$: 532.0³⁾, ads O_2 : 533.0³⁾ である。また、 FeO : 530.1³⁾, Fe_2O_3 : 529.5³⁾, FeOOH : 531.1³⁾ である。これらの値は接近しているので、個々に判別するのはむずかしいが、未使用および使用済 $\text{Fe}(10)$ の表面の O_{1s} スペクトルをそれぞれ Fig. 4 および Fig. 5 に示した。未使用の $\text{Fe}(10)$ (Fig. 4) では、比較的シャープなス

Fig. 2 Schematic model of Fe-coated SnO_2 -Si electrode and valency for oxygen reduction

Sn^* : Sn of SnO_2 -Si electrode

Fig. 3 The XPS spectrum of Sn $3d_{5/2}$ electron of fresh Fe(10)-coated electrode

Fig. 4 The XPS spectrum of O1s electron of fresh Fe(10)-coated electrode

ペクトルが得られ、そのピークは 529.5 eV にあった。529.5 eV は Fe_2O_3 によるものと考えられる、スペクトルの対称性からみて、529.5 eV よりも大きな結合エネルギーを持つ FeO, SnO_2 , FeOOH, Sn(OH)_4 は存在するとしてもわずかなのであろう。一方、使用済の Fe(10) (Fig. 5) では、530.2 eV 付近にピークを持つ非常にブロードなスペクトルが得られた。これは、未使用の Fe(10) の Fe_2O_3 主成分の状態から、使用後は Fe_2O_3 が減少して SnO , FeO, FeOOH, Sn(OH)_4 が増加した表面状態に変化したことを示している。したがって、3.1 で考えた (1), (2), (5) 式の反応が起こっていることを意味しているのであろう。

Fig. 5 The XPS spectrum of O1s electron of Fe(10)-coated electrode after used for the electrolytic reduction of $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

$\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ 電子の結合エネルギー (eV) は、本装置では Fe^0 : 706.5, FeO: 709.1, $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$: 707.9, Fe_2O_3 : 710.6, FeOOH: 711.5 である。さきの Fe(10) について、その $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ スペクトルを測定した。未使用 Fe(10) の場合は、710.5 eV 付近にピークのある比較的シャープなスペクトルである。これは、 Fe_2O_3 が主成分であることと、FeO および FeOOH がほとんど存在していないことを示している。一方、使用済 Fe(10) の場合は、710 eV 付近に大きなピークが、ついで 711.5 eV 付近に、ついで 708.5 eV 付近にピークのあるブロードなスペクトルであった。これらのピークはそれぞれ Fe_2O_3 , FeOOH, FeO および Fe_3O_4 に依存している。したがって、使用済の Fe(10) には Fe^{2+} および FeOOH が増加したことがわかる。これは、3.1 で考えた (5) 式の反応が起こったことを示している。なお、これらの図のベースラインを補正した図を Fig. 6 と Fig. 7 に示した。Fig. 6 は未使用 Fe(10) の場合であるが、スペクトルのピークが 710.6 eV 付近にあり、 Fe_2O_3 が主成分であることがわかる。このスペクトルはその 710.6 eV に対して非対称で、それより低いエネルギー側のスペクトルにふくらみがみられるので、FeO が混っていることが推定される。なお、710.6 eV より高いエネルギー側で、スペクトルの裾が広がっているのは、わずかに FeOOH が存在するのを示しているのであろう。 Fe^0 は存在していない。一方、Fig. 7 は使用済 Fe(10) の場合で、そのスペクトルのピークは 710 eV 付近にあり、未使用 Fe(10) の場合に比べて低エネルギー側に移動している。このことと、709 eV 付近でスペクトルにふくらみを生じていることから、FeO が増加したことを示

Fig. 6 The XPS spectrum of $\text{Fe } 2p_{3/2}$ electron of fresh Fe(10) -coated electrode

Fig. 7 The XPS spectrum of $\text{Fe } 2p_{3/2}$ electron of Fe(10) -coated electrode after used for the electrolytic reduction of $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

Fig. 8 The XPS spectrum of $\text{Fe } 3p$ electron of Fe(10) -coated electrode after used for the electrolytic reduction of $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

Fig. 9 The XPS spectrum of $\text{Fe } 3p$ electron of Fe(5) -coated electrode after used for the electrolytic reduction of $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$

している。なお、706.5 eV 付近にスペクトルのふくらみが観察されたので、 Fe^0 が存在していることがわかる。これは、3.1 で (6) 式の反応が起こることを推定したが、それを裏づけるものである。

Fe_{3p} 電子の結合エネルギー (eV) は、本装置では Fe^0 : 52.6, FeO : 54.5, $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_3\text{O}_4)$: 53.5, Fe_2O_3 : 55.3, FeOOH : 56.2 である。

使用済 Fe(10) の Fe_{3p} スペクトルを Fig. 8 に示した。 Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 , FeOOH , Fe^0 の存在を示しており、3.1 で作成した、鉄を被覆した二酸化スズ被覆シリコン電極のモデル (Fig. 2) が事実と相当近いことを示している。

使用済 Fe(5) についても、 Fe_{3p} スペクトルを測定し、Fig. 9 に示した。Fig. 9 は Fig. 8 に比べて 55.3 eV (Fe_2O_3) よりも低エネルギー側のスペクトルがブロードになっていることから、 Fe_2O_3 に対する FeO および Fe_3O_4 の存在量が多いことがわかる。このことは、 Fe(5) は Fe(10) よりも鉄の被覆量が少ないので、 Fe_2O_3 の存在量が少ない上に、鉄が被覆されていない二酸化スズの表面が多いので、その部分では酸素を還元して過酸化水素を生成し、生成した過酸化水素が生成面の二酸化スズを還元して Sn^{2+} を生じやすく、この Sn^{2+} が被覆鉄を還元して FeO , Fe_3O_4 などを生成しやすいという考え方の正しさを裏づけている。また、 Fe(10) は、鉄

の被覆量が多く、 Fe_2O_3 として存在するものが多いと同時に、二酸化スズが存在が少ないので、その結果 Sn^{2+} の生成量も少なく、 FeO 、 Fe_3O_4 などを生成しにくいということも意味している。そして、二酸化スズ被覆シリコン電極上では酸素の2電子還元反応が起こった¹⁾が、 Fe_2O_3 が多量に存在する Fe(10) 上では酸素の4電子還元反応が起こった²⁾ことから、酸素の4電子還元反応はこの多量に存在する Fe_2O_3 の表面で起こっていることも示した。

本研究の一部は昭和56年度科学研究費補助金(一般研究C)で行った。

文 献

- 1) 武井たつ子, H.A. Laitinen, 電気化学 **50**, 252 (1982)
- 2) 武井たつ子, H.A. Laitinen, 電気化学 **50**, 750 (1982).
- 3) 武井たつ子, H.A. Laitinen, 電気化学 **50**, 816 (1982).
- 4) 品川睦明, “ポーラログラフ分析法” p. 221 (1962), 共立出版全書 43.
- 5) A. Katayama, *J. Phys. Chem.* **84**, 376 (1980).
- 6) S.H. Hercules and D.M. Hercules, “Characterization of Solid Surfaces”, P.F. Kane and G.B. Larrabee, Eds., P. 307 (1974), Plenum Press, New York.
- 7) R.O. Ansell, T. Dickinson, A.F. Povey and P.M.A. Sherwood, *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1360 (1977)
- 8) N.S. McIntyre and D.G. Zetaruk, *Anal. Chem.* **49**, 1521 (1977).

(Received Jun. 30, 1982; Accepted Nov. 9, 1982)

生物・医用電気化学関連文献 (18)

○Immobilized Xanthine Oxidase Chemically Modified Electrode as a Dual Analytical Sensor, R.M. Ianniello, T.J. Lindsay, and A.M. Yacynych, *Anal. Chem.* **54**, 1980-1984 (1982).

グラファイト電極表面にキサンチンオキシダーゼ (EC 1,2.3,2) を共有結合し、キサンチンの電位測定および電流測定に適用している。この酵素は次の反応を触媒。キサンチン + $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ 尿酸 + $2\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + 2\text{H}^+$ するので、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ の濃度比を電位測定すれば、キサンチン濃度を求めることができる。一方 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ を +0.3 V vs. AgAgCl で定電位電解酸化すれば、電流測定からキサンチン濃度を求められる。

○Electrochemical Assay for Catecholase Activity of Mushroom Tyrosinase, G.P. Power and I.M. Ritchie, *Anal. Chem.* **54**, 1985-1987 (1982).

チロシナーゼは次の反応を触媒する。この反応に $1,4\text{-1,2-ジヒドロキシベンゼン} + \text{O}_2 \longrightarrow o\text{-キノン} +$

H_2O

(1)

ジヒドロキシベンゼンを電子メディエーターに用いると $1,4\text{-ジヒドロキシベンゼン} + o\text{-キノン} \longrightarrow 1,2\text{-ジヒドロキシベンゼン} + p\text{-キノン}$ (2)

反応(2)が進む。 $p\text{-キノン}$ の還元電流を測定することにより、チロシナーゼの酵素活性を求めることができる。

○Salmonella Electrode for Screening Mutagens, I. Karube, T. Nakahara, T. Matsunaga, and S. Suzuki, *Anal. Chem.* **54**, 1725-1727 (1982).

Salmonella typhimurium TA 100 はヒスチジンが必要とする菌株であるが、変異原物質によって野生株に戻り、ヒスチジンがなくとも成長するようになる。この性質を利用して、変異原物質をスクリーニング試験する微生物電極が考案された。微生物の呼吸活性を測定する方式の微生物電極を構成し、 $N\text{-メチル-}N'\text{-ニトロ-}N\text{-ニトロソグアニジン}$ 、ニトロフラゾンメチルメタンスルホネートなどの変異原物質を測定できることが示されている。

(筑波大学物質工学系 相澤益男)