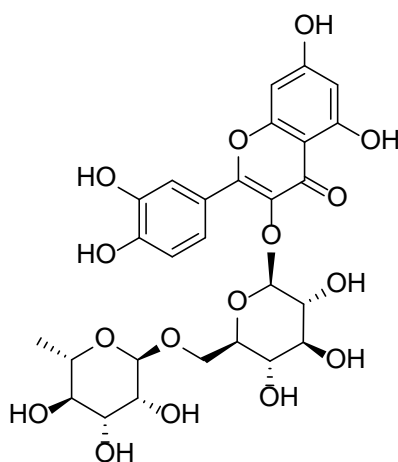


問題 17. ルチンの電気化学的分析

フラボノイドと呼ばれる天然化合物群は複数のフェノール性ヒドロキシ基を持ち、様々な果物や野菜に含まれている。フラボノイドは抗酸化作用や抗発がん作用を持つことから、我々の日常生活でも広く利用されている。ルチンはフラボノイドに属する化合物であり、フラボノール（訳注: フラボノイドのうち、特定の骨格を有するものの総称）の一種であるケルセチンと、二糖であるルチノースで構成されている。



ルチンの化学構造

ルチンはヒトに対する毒性が極めて低い。また、ルチンは反応性の高いフリーラジカルに電子を与え、安定で無害な化学種に変換する作用を持つことが知られている。ビタミン P とはルチンの別名であるが、この P は **permiability**（浸透性）に由来する。

ルチンは電気化学的に活性であり、その電気化学的挙動について、様々な手法により詳細に調べられてきた。

サイクリックボルタンメトリー（CV）は便利な電気化学測定手法の一種である。サンプルは電解質溶液に溶解させた形で測定に供する。この溶液に 3 種類の電極（作用電極、カウンター電極、参照電極）を浸し、電気化学セルを構成する。参照電極の電位を一定とし、作用電極の電位を掃引する（連続的に変化させる）。作用電極において電気化学反応が起こり、カウンター電極ではその逆反応が進行する。したがって、作用電極とカウンター電極との間に電流が生じる。参照電極は作用電極の電圧を設定値に保つために必要である。以上の方法を用いてポテンショダイナミック測定を行う。すなわち、ある 2 つの電位（訳注: V_1 および V_2 とする。ここで $V_1 > V_2$ ）を定めておき、参照電極に対する作用電極の電位を時間とともに（訳注: $V_1 \rightarrow V_2 \rightarrow V_1$ と）掃引する。これにより、作用電極の電位と電極間に生じた電流との関

係を示した曲線（ボルタモグラム）が得られる。ボルタモグラムの解釈にあたっては、ピーク電位とピーク電流という 2 種類の値が重要となる。ピーク電位とピーク電流は、ボルタモグラムが極値をとるときの x 軸と y 軸の値（訳注: x 軸は参照電極に対する作用電極のポテンシャル、y 軸は作用電極とカウンター電極との間に生じた電流）にそれぞれ相当する。

作用電極としてガラス状炭素電極、参照電極として飽和カロメル電極（SCE）、カウンター電極として Pt ワイヤをそれぞれ用い、25 °C においてルチンの CV 測定を行った。電位は 0.00 V から 0.80 V までの間で、100 mV/s の速度で掃引した。濃度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ のルチン溶液に対し、複数の異なる pH において CV を測定した。各 pH における CV の結果から求めた、アノードピーク電位 (E_{pa})、カソードピーク電位 (E_{pc})、アノードピーク電流 (I_{pa})、カソードピーク電流 (I_{pc}) の値を以下の表に示す。

訳注:

各値の定義は次の通りである。

E_{pc} : $V_1 \rightarrow V_2$ の掃引において、電流の絶対値が極大となる電位

I_{pc} : そのときの電流

E_{pa} : $V_2 \rightarrow V_1$ の掃引において、電流の絶対値が極大となる電位

I_{pa} : そのときの電流

ここで、電流の符号はカウンター電極から作用電極へと流れる向きを正とする。

表. $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ルチン溶液における CV 結果の pH 依存性

pH	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$I_{pa}/\mu\text{A}$	$I_{pc}/\mu\text{A}$
1.5	643	614	0.105	-0.104
2.0	609	578	0.118	-0.119
3.0	544	514	0.116	-0.117
4.0	499	470	0.104	-0.104
5.0	441	410	0.093	-0.092
6.0	372	344	0.099	-0.100

17.1. 電気化学セルを構成する 3 つの電極のうち、測定対象化学種の酸化または還元が起こるのは _____ である。なぜならば、この電極の電位は _____ に対して決められているからである。

上の空欄に当てはまるものとして適切な選択肢はどれか。

- a) 作用電極 / 参照電極
- b) カウンター電極 / 作用電極

- c) 参照電極 / 作用電極
- d) 作用電極 / カウンター電極

17.2. pHが増大すると、アノードピーク電位、カソードピーク電位とも負方向に変化する。これは、ルチンの電気化学反応に _____ が関与するためである。

上の空欄に当てはまるものとして適切な選択肢はどれか。

- a) Na^+
- b) K^+
- c) H^+
- d) I^-

17.3. ルチンの電気化学的酸化反応は _____ であるといえる。なぜならば、 I_{pa}/I_{pc} の値が1に近く、 ΔE_p の値がほぼ $0.0592/n$ Vに等しいためである（訳注: nは反応に関与する電子数）。

上の空欄に当てはまるものとして適切な選択肢はどれか。

- a) 不可逆的
- b) 可逆的
- c) 準可逆的
- d) 触媒的

17.4. 各 CV 測定に要する時間を求めよ。

17.5. 2個の H^+ が関与するルチンの電気化学反応について、移動する電子の数を求めよ。

17.6. ルチンの電気化学的酸化還元反応の反応機構を提案せよ。

17.7. SCEにおける反応は $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$ と書ける。SCEには飽和KCl溶液が用いられており、これは水1.0 Lに342 gのKClを溶解したものである。飽和KCl溶液の代わりに1.0 M KCl溶液を用いた場合、SCEの電位はどのように変化するか（低下するか、それとも上昇するか）。

以下の手順により、ビタミンP錠剤に含まれるルチンの量を求めることを試みた。

i) 500 mg のビタミン P 錠剤を脱イオン水に溶解し、pH を 2.0 に調整して、メスフラスコで体積を 500 mL に合わせた。この溶液から 10 mL を採取し、3 電極セル（訳注：冒頭で説明された、CV 測定用の電気化学セル）に入れた。CV 測定を行ったところ、アノードピーク電流 (I_{pa}) の値は 2.26 μA であった。

ii) ルチンを含まない pH2.0 の溶液を調製した。同様にこの溶液を 3 電極セルに入れ、CV を 3 回測定した。電極は測定のために脱イオン水で洗浄した。3 回の測定で、 I_{pa} の値として 0.16、0.11、0.18 μA が得られた。

iii) 濃度 1.0、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0 mM のルチン標準溶液を調製した。それぞれに対して CV 測定を行い、 I_{pa} の値を得た。結果を下表に示す。

表. ルチン標準溶液の濃度と I_{pa} との関係

ルチン濃度	
/mM	$I_{pa}/\mu\text{A}$
1.0	1.11
5.0	6.43
10.0	12.62
20.0	24.73
30.0	36.20
50.0	58.55

なお、本実験における CV は全て同じ作用電極を使用して得られたものである。

17.8. ルチンの定量に用いる検量線を描け。

17.9. 検量線を表す式を書け。

17.10. 測定対象としたビタミン P 錠剤中のルチン量を計算し、wt % で答えよ。

17.11. 信号雑音比 (S/N) が 3.0 のとき、本手法の感度および検出限界 (limit of detection; LOD) を求めよ。なお、LOD は下式で定義される。

$$LOD = \frac{k \times s_{blank}}{m}$$

訳注: k は S/N である。 m は感度を表す。感度とは検量線の傾きであり、測定対象の濃度変化に対して信号（ここでは I_{pa} ）がどの程度鋭敏に応答するかを表す。 s_{blank} は雑音（ノイズ）の大きさを表し、測定対象の濃度が 0 のときの信号（ブランク信

号)の強さの標準偏差として求められる。標準偏差(ここでは標本標準偏差をいう)は測定値のばらつきの程度の指標となるものであり、下式で定義される。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

s : 標本標準偏差

N : サンプル数

x_i : (i 番目の) 測定値

\bar{x} : 測定値の平均