鉛筆描画電極を用いた電位測定型 pH センサーの選択係数評価

Evaluation of Selection Coefficient of Potentiometric pH Sensor using Pencil-drawn Carbon Electrode

立命大理工 [1]，名大工 [2]　○(M1)川原 綾太朗 [1]，(B)村瀬 直弥 [1]，釜堀 政男 [1,2]，宇野 重康 [1]
Ritsumeikan Univ. [1], Nagoya Univ. [2], °Ryotaro Kawahara[1], Naoya Murase[1], Masao Kamahori[1, 2], Shigeyasu Uno[1]
E-mail: °re0071sr@ed.ritsumei.ac.jp, suno@fc.ritsumei.ac.jp

1. 導入

水質問題の原因究明，調査のため水質調査が広く行われており，中でも pH は植物の生育や土壌の栄養量などに強く相関する基本的な測定対象である．我々は pH を安価に定量測定することを目的として，紙上に書かれた鉛筆描画電極（Pencil-drawn carbon electrode: PCE）を使用した電位測定型 pH センサーを提案した[1-2]．一般的に pH センサーの感度は他のカチオンへの感応によって妨害され，その度合いは選択係数によって評価される．しかし，提案センサーの選択係数は未知であり，他カチオンを含む実サンプル測定への応用可能性を評価する必要があった．本研究では，提案センサーの他カチオンに対する選択係数を実験的に求めた．

2. 理論

提案センサーは，PCE を作用電極，Ag/AgCl を参照電極としている．PCE は黒鉛と粘土から成るため，その表面には，酸素含有官能基が存在している[3]．これにより，作用電極と接する溶液との界面では H^+イオンがやり取りされ，電極電位が変化すると考えられている．従って，その電位変化を測定することで pH を計測できるが，作用電極は H^+イオンと性質の似たアルカリ金属イオンなどとも反応することが知られている．それらの反応で決まる電位がニコルスキー・アイゼンマンの式に基づくと仮定すると，H^+イオン以外のカチオンに対する電位応答も合わせて記述でき，その強さは選択係数 K で定義できる[4]．

3. 実験

本実験で使用した作用電極を Fig. 1 に示す．なお，参照電極には市販品（BAS RE-1CP）を用いた．まず超純水をバイアルに入れ，両電極の先端を浸して，電極間の電位差を CMOS オペアンプから成るボルテージフォロアーを介して接続したソース/メジャー・ユニット（Keysight B2902A）で測定する．測定を継続しながら，バイアル内の溶液を 10%吸い取り，滴下溶液と交換する手順を 50 秒毎に 3 回行う．滴下溶液として，KCl 及び NaCl 溶液を，両溶液共に 10/100/1000mM，1100/1650/3300mM の濃度グループで準備し，濃度の低いものから順に滴下した．溶液滴下により溶液内のカチオン濃度は，各濃度グループについて，0，1.0，10.9，109.8mM，0，110.0，264.0，567.6mM と変化する．センサーは実験毎に新しいものと交換し，5 回ずつ測定した．また，測定溶液はスターラーを用いて測定の間，常に撹拌した．

4. 結果と考察

測定した電位を基にニコルスキー・アイゼンマンの式を用いて選択係数を算出し，各濃度についてプロットしたものを Fig. 2 に示す．ここで，測定溶液の pH は 7.0 から変化しないものと仮定した．算出された選択係数の平均値は，K^+イオンについて $10^{-4.7}$，Na^+イオンについて $10^{-5.0}$ となった．この値は，提案センサーにより少量のカチオン存在下でも酸性から中性溶液の pH 測定ができることを示す．

5. 結論

本研究では，提案センサーの K^+，Na^+イオンについての選択係数を実験的に求めた．算出された値は，単体の K^+，Na^+イオンによるセンサー感度への妨害の程度が十分に低いことを示した．よって，提案センサーの水質や土壌といった実サンプル測定への応用が期待できる．本研究は，JSPS 科研費 26289111 によるものである．

6. 参考文献

[1] R. Kawahara, *et al.*, Ext. Abstr. Solid State Devices and Materials, 2017, p. 967.
[2] R. Kawahara, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys., 2018, **57**, 04FM08.
[3] A. J. Bard, Electroanalytical Chemistry (Marcel Dekker, Inc., New York, 1966) Vol. 17, p. 259.
[4] G. Eisenman, Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations (Marcel Dekker, Inc., New York, 1967) Chapt. 3.

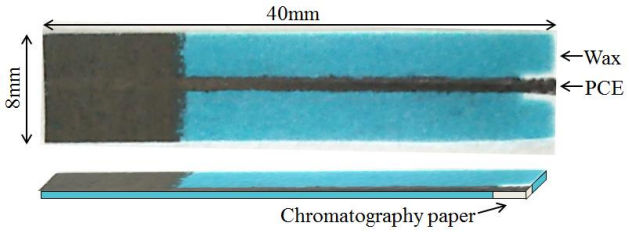

Fig. 1 Structure of working electrode. Wax was printed by wax printer (Xerox color Qube 8580), and annealed by an oven (AS ONE ONW-300S). PCE was drawn with 2B pencil (Staedtler mars lumograph). Chromatography paper (Whatman 3001-878) was used as a substrate. Wax prevents solution intrusion into the connection part to equipment. Since the chemical stability of the wax is unknown, it was not used in the electrode substrate part in contact with the solution.

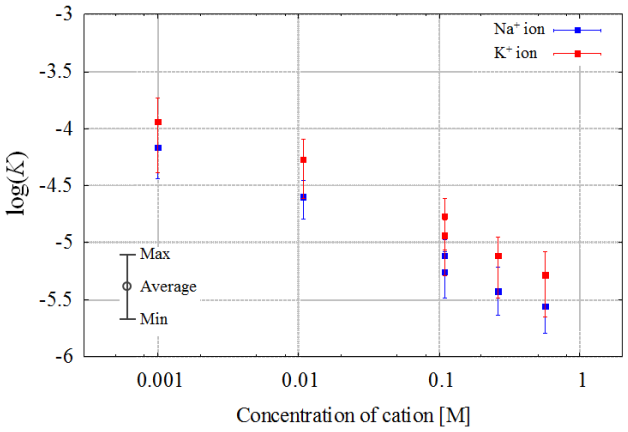

Fig. 2 Selection coefficients of cations