

## 鉛筆描画炭素電極を使用した電位測定型 pH センサーによる実サンプル測定

## Actual Sample Measurement using Potentiometric pH Sensor with Pencil-drawn Carbon Electrode

立命館大<sup>1</sup> ○川原 綾太郎<sup>1</sup>, 村瀬 直弥<sup>1</sup>, 宇野 重康<sup>1</sup>Ritsumeikan Univ.<sup>1</sup>, °Ryotaro Kawahara<sup>1</sup>, Naoya Murase<sup>1</sup>, Shigeyasu Uno<sup>1</sup>

E-mail: re0071sr@ed.ritsumei.ac.jp

## 1. 導入

環境問題の解決に向けた pH 測定に用いられるセンサーは、使い捨て可能で安価なことが求められる。我々は、そのようなセンサーを実現するために、紙の上に描いた鉛筆描画炭素電極を使った電位測定型 pH センサーを提案した<sup>[1, 2]</sup>。さらに、pH 選択性を  $K^+$ ,  $Na^+$  イオンに対して測定したところ、実サンプル測定に適用できることがわかった<sup>[3]</sup>。しかし、実サンプル中に含まれるイオン種は多岐に渡り、網羅的に妨害度を調査することは難しい。本研究では実サンプルを用いた測定を行い、市販のセンサーと比較することで提案センサーの性能を評価した。

## 2. 実験

本実験では、ワックスを含浸させた紙を基板とし、鉛筆で描かれた線を用いて電極とする<sup>[3]</sup>。作用電極は CMOS オペアンプ (Microchip Technology MCP6291) からなるボルテージフォロアを介してソース/メジャー・ユニット (SMU) (Agilent B2902A) に接続した。また、参照電極 (ALS RE-1CP) に 1.5V の電位を SMU から印加した。測定したサンプルを Table 1 に示す。サンプルを入れたガラスカップに両電極を入れ 200 秒程度電位測定を行った後に、pH6.86 の中性リン酸塩 pH 標準液 (Wako 025-03195) が入ったガラスカップと交換する。安定するまで電位を測定した後に、pH4.01 のフタル酸塩 pH 標準液 (Wako 028-03185) が入ったガラスカップと交換する。それぞれの手順で測定される電位の終点を  $V_{\text{sample}}$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  とするとサンプルの  $\text{pH}_{\text{sample}}$  は以下の式で計算できる。

$$\text{pH}_{\text{sample}} = (4.01 - 6.86) \frac{V_{\text{sample}} - V_1}{V_2 - V_1} + 6.86 \quad (1)$$

各サンプルの pH は 2 点校正された市販の pH センサー (HORIBA B-712) でも測定する。

## 3. 結果・考察

実験結果を Fig. 1 に示す。多くのサンプルに対する提案センサーの測定結果が市販のセンサーの結果に近いことがわかる。しかし、市販のセンサーの結果と大きく異なるものもあり、その要因は大きく分けて 3 種類あると考えた。Fig. 1 の Group 1 は、サンプルの pH が高すぎるために、提案センサーでアルカリ誤差が生じていると考えられる<sup>[4]</sup>。これは、選択性に依存する誤差なので、より高い pH を測定するためには選択性を高める工夫が必要である。Group 2 では、サンプルのイオン濃度が低すぎるために参照電極から染み出るイオンの影響を強く受けていると考えられる。

これを解決するためには参照電極の構造や配置を改善する必要がある。Group 3 では、乳酸やアスコルビン酸といった酸化還元物質の電子授受によって電極電位が支配されていると考えられる。本研究で用いた作用電極は導電性が高く、酸化還元物質からの妨害を避けられない。今後、これらの影響を抑えるような材料や作製プロセスを検討していく。

## 4. 結論

本研究では提案センサーを用いた実サンプル測定を行い、市販の pH センサーの結果との相関関係を調べた。その結果、相関性を歪める原因が定性的に判明し、今後のセンサー改善の指標を得た。

Table 1 Target samples

Samples	
Tap water	Lactic acid bacteria beverage
Green tea	Yogurt drink
Brown rice tea	Hydration drink
Black tea	Soy milk
Coffee	Liquid fertilizer
Orange juice	Soapy water

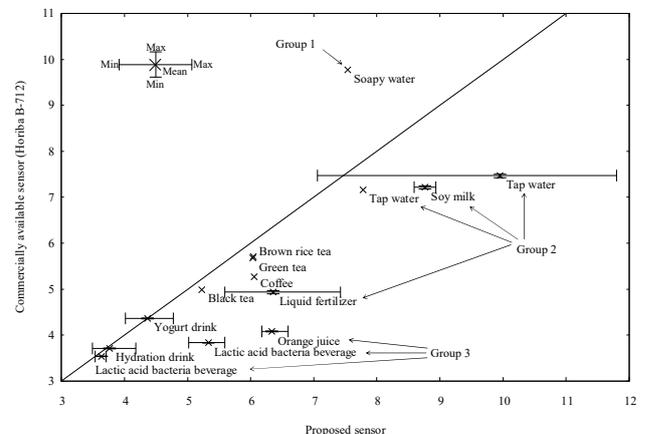


Fig. 1 Correlation diagram of commercially available sensor and proposed sensor

## 謝辞

本実験結果の解釈に助力いただいた名古屋大学の釜堀政男先生に感謝する。

## 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] 川原 他, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 2018 19p-221C-2.
- [4] H. Galster, *pH Measurement* (VCH, Weinheim, 1991) p. 138.