

特集 化学センサー

特集「化学センサー」企画にあたって

本特集では、化学センサーについて、原理から最先端、将来像まで第一線の研究者に解説していただきました。昨今の化学センサーの応用は多岐を極め、単品として工業、医療、環境等で利用されるのみならず、多数を組み合わせて、例えば、電気舌（味覚センサー）、電気鼻（臭覚センサー）のような生体機能の模倣、IT 社会と相俟った環境、生体、工程などの総合診断への応用も現実のものとなりつつあります。しかし、本特集では、これらに十分な紙面を割くに至りませんでした。それは、応用分野が広範で、全容の統一的展望が容易でなく、使用素子も多様で、そこでの化学反応の理解が十分に進行していないためです。本特集が、これらの問題点の克服にも貢献するとしたら幸甚です。

「ぶんせき」編集委員会

特集 化学センサー

- I. 総論 梅澤喜夫
- II. 化学センサーの原理
 - イオン選択性電極 吉田裕美・木原壯林
 - バイオセンサー 加納健司・池田篤治
 - 固体ガスセンサー 山添 昇・酒井 剛
 - その他の検出法 中野信夫・長島珍男
- III. 化学センサーの応用分野
 - 医療 高井まどか・堀池靖浩
 - 環境：環境汚染物質のリスク評価・高速スクリーニング法 小澤岳昌
 - 食品 都甲 潔
 - 工業 伊東 哲
- IV. 化学センサーの将来—複合センサー
 - 味覚や臭覚を重さで測る 岡畑恵雄
 - 地球環境モニタリング 井上 元

総論

梅澤 喜夫

1 化学センサーの定義と歴史

化学センサーは、イオンや分子の認識と信号変換・増幅能を兼ね備えた分析法で、一般的に溶液中のイオン・分子、空気中のガス分子などを、試料の前処理をせず直接選択的に分析できることが前提である。物理センサー、すなわち温度センサー、圧力センサー、湿度センサーなど対比される。イオン選択性電極（イオンセンサー）、酵素、DNA、抗原-抗体などのバイオアフィニティーセンサー、ガスセンサーなどがある。多くは膜電極の形をとる。それぞれイオン選択膜、バイオアフィニティー膜、ガス感応膜などを下地信号変換器（トランスデューサー）に固定化したものを用いる。イオン・分子認識に続く信号変換は、膜電位、酸化還元電流などの電気信号、光吸収、蛍光などの光信号、質量変化、熱の出力を測定することによる信号変換など様々である。上述の電気化学及び光学的信号変換のモードに基づき、それぞれの化学センサーを特に電気化学センサー、オプティカルセンサーということもある。

最近、イオン・分子認識部とフルオロホブなどの信号変換部とを結合した形で兼備したプローブ分子が、生細胞内の化学過程の非破壊分析などの目的で開発されている。これも広義の化学センサーといえる。

pH ガラス電極（1906年）が最も初期の化学センサーに相当するかもしれない。固体膜イオン選択性電極（ISE）は1962年 Pungor らにより開発された。液膜 ISE は、イオン交換型は石橋、Ross らの貢献が少なくなく、イオノホブ型は Simon らにより始められ、庄野らの貢献が目立っている。バイオセンサーは1962年 Clark, Lyons のグルコース酵素電極が初めて考えられるが、我が国の鈴木学派の相澤、軽部らによる免疫電極、微生物電極等の創案・開発はよく知られている。ガス電極は酸化物半導体を用いるものが清山、山添らにより開発されたのが初めてであろう。「化学センサー」なる言葉は、清山らが主催した国際会議（1982）で初めて用いられたものと記憶している。情報変換型可視化プローブ分子は、高木試薬と言われる Na^+ イオン認識可視化試薬が Tsien の Ca^{2+} イオンプローブより数年早く 1970 年代後半に世に出ている。

2 センサーの現状

2.1 イオン・分子認識試薬

化学センシング、バイオセンシングは基質（analyte）とレセプターとの選択的結合（イオン・分子認識）が要点で、これが化学センサーの名称の根拠となる。

化学センサーにおけるイオン・分子認識は、基本的にイオン・分子認識試薬に依存する。イオン交換体は、有機、無機素

材両方ある。電荷を有するイオン種の認識・識別に使われてきた。選択性は、Hofmeister 系列と言われるイオンの疎水性の大きい順に序列に従う。この選択性の問題点が各種イオノホブの発展により克服された。しかし、無機固体イオン交換体は多くイオン伝導体で、界面で著しい選択性の高いイオン認識能を発揮する。フッ化ランタンによる F^- イオン認識がその例である。

バリノマイシンのような天然のイオノホブやクラウンエーテル、および関連化合物による Li^+ , Na^+ , K^+ などのアルカリ金属イオンの認識、非環状のポリアザエーテルやテトラカルボキシオリゴエーテルによる Ca^{2+} , Mg^{2+} などのアルカリ土類金属イオンの認識、チオクラウンやキレート配位子による重金属イオンの認識などがよく知られる。無機陰イオンは多点水素結合性レセプターに基づく塩化物イオン、リン酸イオン、硫酸イオンのイオノホブがあり、有機陽イオンの認識の例として、ドーパミン及びアセチルコリンのゲストとしてのカリックスアレーン誘導体及び類縁体によるものなどが挙げられる。

有機陰イオンの認識の例として、スクレオチド類、 ATP^{4-} , ADP^{3-} , AMP^{2-} を、大環状ポリアミンや相補的塩基対形成能を含む多点水素結合や電荷電荷相互作用との多点認識でとらえる試薬などがある。複雑な形状をもつ多原子のイオンや分子の認識試薬は少ない。複数の分子間力を用いる多点認識に基づく分子認識試薬が、超分子化学の進歩でどこまで発展するかが鍵となるだろう。

分子認識試薬としての抗体は、インシュリンの定量分析に用いられたのが初めてである（ラジオイムノアッセイ；Berson, Yalow, 1959）。

抗体は、インシュリン（分子量約 6000）のようなタンパク質の分子認識試薬として万能といってよい。抗体性のない小分子（分子量 1000 以下）については、それを抗原認識部位として、更に適当な無関係のタンパク質等を結合させることにより、全体としてこの小分子部分を認識する抗体が産生できるようにしている。最近のダイオキシンに対する抗体などはその例である。

単鎖 DNA（オリゴスクレオチド）は、これと相補的塩基対を形成する相手となる単鎖 DNA（mRNA）（オリゴスクレオチド）を認識する分子認識試薬であり、DNA センサー、DNA チップ、SNPs 解析などに広範に用いられている。転写因子など特定のタンパク質との選択的結合もレポータージーンアッセイなどにかかわる。この場合は、単鎖でなく、プラスミドないし染色体 DNA のプロモーターと呼ばれる特定のドメインである。

酵素は、その基質（これが analyte となる）の選択的分子認

識試薬になる。酵素を用いる基質の分析は、酵素的分析法と言われ、速度論的分析法である。酵素は最も古くから用いられている生体系分析試薬であろう。膜レセプターであるイオンチャネルタンパク、能動輸送共輸送タンパクは、その系自身が信号増幅能を含む。イオンチャネルセンサー、能動輸送センサー等の概念に結びついている¹⁾。キナーゼ型、Gタンパク質共役型レセプタータンパク質も生理活性物質の分子認識試薬となり得る。特定のタンパク質を認識するタンパク質、タンパク質リン酸化部位を認識するタンパク質、第二次メッセンジャーなど細胞内小分子を認識するタンパク質なども、分子認識試薬として化学センサーの素子に使われている。

2.2 膜界面—シグナル変換場

多くのイオン・分子センサーが、膜界面での分子認識化学と引き続くそのシグナル変換に基づいている。

固体界面での分子認識は、多くそこに目的イオン・分子を認識するレセプターであるイオン・分子認識試薬分子膜を修飾固定化することにより成される。引き続く界面での信号変換は、化学的には、分子認識に伴い分子・イオン、電子などが一方から他相へ輸送されたりすることにより成される。また、物理的には、界面での分子認識により新たに生起する物理現象（光学的、電気的、熱的、力学的等）の結果を検出することになる。界面でないと、分子認識に引き続くシグナル変換が原理的にできない場合が多い。膜電位の生起、膜透過性変化、表面プローブ顕微鏡、表面プラズモン共鳴、水晶共振子マイクロバランス (QCM)、蛍光反射、光熱変換、エバネッセント分光等によるシグナル変換・検出の場合である。またテクノロジーの上でも、界面を用いたアプローチは、シグナル変換の合理設計が一般的に容易であり、その構造から、マイクロアレイ状に配列させたチップ状センサー (DNA チップなど)、フロー系などでスクリーニングなどの測定に繰り返し使用できる。一方、その不均一構造や次元から生細胞内情報分子の *in vivo* 測定等是不向きであり、そのような場合は基本的には蛍光可視化プローブ分子等、他の方法を考える必要がある。

液液二相界面におけるイオン・分子の分配 (phase distribution, partition) に基づく方法、溶媒抽出、クロマトグラフィー、イオノホア液膜イオン選択性電極は分配係数で表現される化学であり、イオン・分子の数 (濃度、活量) の比の形で記述される。分配の程度は、目的イオン・分子の両相における化学ポテンシャルの差 ΔG により決定される。

二相間のイオン分配に伴う自由エネルギー変化 ΔG は、あるイオンの水溶液がそのイオノホアを溶解した有機溶液相や液膜と接する系について、式(1)のように表記できる。

$$\Delta G = nF\phi + \Delta G_{\text{dehyd}} + \Delta G_{\text{solv}} + \Delta G_{\text{compl}} + \Delta G_{\text{ion pair}} \cdots \cdots (1)$$

ここで n はイオンの電荷数、 F はファラデー定数、 ϕ は電気化学ポテンシャル、 ΔG_{dehyd} はイオンの脱水和エネルギー、 ΔG_{solv} は液膜・有機溶媒中のイオン溶媒和エネルギー、 ΔG_{compl} はイオノホアとイオンとの錯体形成エネルギー、 $\Delta G_{\text{ion pair}}$ は液膜中イオンとのイオン会合体形成のエネルギー変化である。イオノホア液膜イオン選択性電極は溶媒抽出や液・液分配クロマトグラフィーの分野と異なり、基本的に電荷を

もったイオン種のみが対象となり、式(1)の第1項がかかわる膜電位に自由エネルギー変化が還元される点で、他の2方法に比べ理解がやや難しい。電荷をもたない中性分子ではこの項はかかわらない。1988年から最近までに開発されたイオノホア液膜イオン選択性電極のイオノホア、膜組成、選択係数、dynamic rangeなどのデータの集録が無機陽イオン、同陰イオン、有機イオンについて各々体系的に成されている²⁾。

固体結晶成長過程は、前述のような固体界面への分子認識試薬の修飾・固定化に依らずとも、それ自身イオン・分子認識・シグナル変換場となる。結晶成長は化学で得られるイオン・分子選択性の中で最良のものの一つと言ってよいであろう。難溶性無機・有機塩はその界面が優れたイオン・分子認識の場となる。このことは古くから再結晶や重量分析、沈澱滴定などの原理として認識されている。固体膜イオン選択性電極は、結晶成長過程で結晶を構成する塩の金属陽イオンないし対陰イオンのどちらかが、試料水溶液から電極固体表面に単分子層レベルで過剰に吸着 (結合) し、固液界面でイオン選択的電荷分離 (膜電位) が生起するために、その現象を試料溶液中のイオンの定量分析に使えるわけである。これも基本的には溶解度積などのコンセプトを含め、結晶成長の化学選択性に基本的原理を負っている。

固体膜イオン選択性電極の感応素子として用いることが可能な難溶性塩は限られている。固体膜イオン選択性電極は膜電位を測定するため、固体結晶バルクがある程度電気伝導性を持たなくてはならない。非伝導性固体膜界面でも同じように起こっているはずのイオン選択的電荷分離を、単分子層レベルのイオン吸着による質量変化として、異なる情報変換モードで検出できる。すなわち、電気伝導度を持たない無機難溶性塩と水溶液界面における固体構成イオンの選択的な吸着を QCM 法により微小質量変化 (QCM の周波数変化) として情報変換する試みがなされている。例えば、 CePO_4 (溶解度積 $K_{\text{sp}}: 1.13 \times 10^{-24} \text{ M}^2$) の固体界面でのリン酸イオン選択的吸着過程は、QCM により単分子層レベルのイオン吸着による質量変化として、リン酸イオンの高選択的検出ができる。このアプローチは有機キラル物質の選択センシングにも適している。L-ロイシン結晶の“種”を化学修飾した QCM センサーにより、L-ロイシンが D-ロイシンに対し識別・検出されている³⁾。

2.3 情報変換型分析試薬—分子認識可視化プローブ

細胞内の生体系の直接モニタリングの対象は、特定の小さなタンパク質の濃度、位置 (location) のほか、タンパク質/タンパク質相互作用、タンパク質リン酸化、遺伝子の発現過程などの化学量論的反応過程などであり、これらの分析の過程でリアルタイムで進行中の生理的情報を失いたくないので、“可視化”プローブなどによる遠隔センシングが今後ますます望まれるであろう⁴⁾。

“可視化”のための分子認識プローブあるいはプローブ試薬の基本的原理は、すでに古くは pH 指示薬、酸化還元指示薬にさかのぼれると思う。ピーカー中の化学反応でなく細胞内、生体組織内の小さな奥まったところでの化学反応の“可視化”が現代版“pH 指示薬”である。

ゲノム解析のあと、プロテオーム (proteome) として細胞

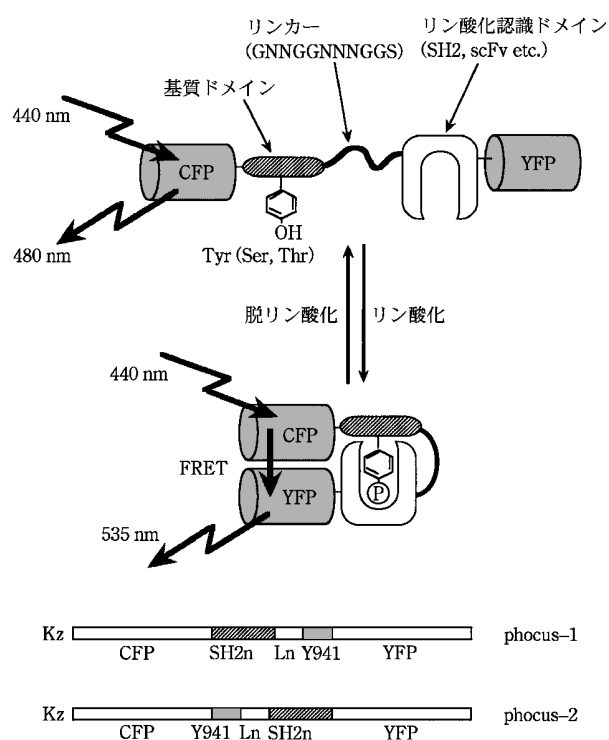


図1 タンパク質リン酸化を検出する蛍光プローブ分子 **phocus** の原理と構造⁵⁾

中のすべての遺伝子の発現に対応するタンパク質の分析は必要になる。10 万～15 万という大変な数の遺伝子の各々に対応する細胞内タンパク質の分析は、例えば破壊分析により二次元の電気泳動で分離・精製し、各タンパク質のスポットを質量分析器に導き分子量決定構造解析を行えるようになってきている。これにより細胞内の 2000 程度の異なるタンパク質が一度に定性定量分析できるところまでできている。一方、これら細胞内タンパク質がどのような小分子・イオンと結合するか、どんなタンパク質と相互作用するかなどの化学量論的情報を、その場で生きたままの細胞で“見えるように”することは、生きた単一細胞内での化学過程の非破壊分析法として、今まで、第二次情報伝達物質の Ca^{2+} や cAMP 、またイオン小分子としての Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 NO に対する分子認識蛍光プローブがある。これらは各々の細胞内での生理過程の解明に貢献している。また、緑色蛍光タンパク質 (GFP) やその類似蛋白質は、遺伝子レベルでタンパク質を標識することが可能であるため、細胞内タンパク質の動態研究に利用されている。しかし多くの細胞内化学過程、いわゆる細胞情報伝達は、依然として 10 万個以上の細胞をすりつぶして行う破壊分析法に依存しており、これらの *in vivo* 定量分析法が望まれてきた。最近 cGMP や PIP_3 、 IP_3 などの第二次情報伝達物やタンパク質リン酸化 (図 1)⁵⁾、タンパク質間相互作用、オルガネラ局在タンパク質などを生細胞内で直接可視化検出することが成されている^{6)~9)}。

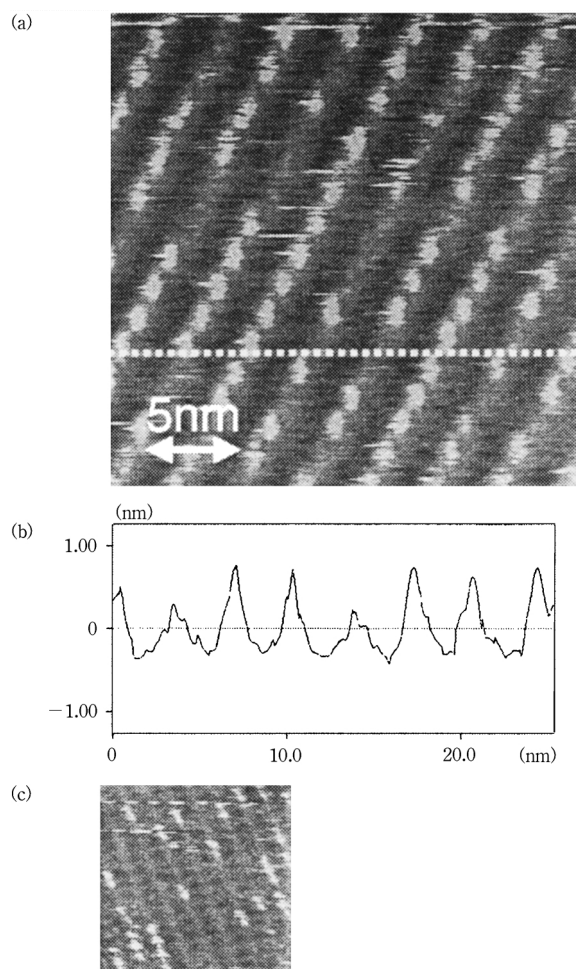
3 センサーの新展開

3.1 単一分子検出

最近単一分子検出が行われることがある。これはエバネッセント場中での蛍光顕微鏡下での画像、STM によるある探針掃

引領域での単分子観察などである。定量分析値の表現法として、どこにいくつという意味で二次元ないし三次元の広がりやを定量的に規定しない限り、イオンや分子の数は表現できない。たとえば溶液の場合、一定体積の溶液中にイオン・分子が $\text{mol l}^{-1} = \text{M}$ (molar) と標記する。また、固体や気体の場合は単位重量固体、気体あるいは単位体積中の当該物質の相対重量ないし容積として、たとえば ppm などと表現している。

上述のような単一分子検出の場合、エバネッセント場の場合、観察者の測定視野 (界) (装置上) の中にたまたま 1 分子が見えたという実験が多い。一方、STM で二次元結晶中の各 1 分子を見るようなとき、定められた視野、たとえば $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ の二次元領域中に何個の目的分子が存在するということを、はっきり一つ一つ数えながら見るので、結果的に各分子の 1 分子検出はもとより「濃度」的表現も可能に



(a), (c) : 亜鉛 (II) ポルフィリン (Por-Zn) と 21H, 23H ポルフィリン (Por-2H) との HOPG 上の混合単分子膜を 4-メルカプトピリジン (4-MP) で化学修飾した金探針を用いた STM で観察した画像。探針上の 4-MP が Por-Zn の軸方向から配位結合相互作用することにより、トンネル電流が促進され、より明るく見える。Por-2H の場合は、その効果はないので明るく見えない。非化学修飾探針による通常の STM 測定では、このような情報は得られない。(a), (c) $25 \times 25 \text{ nm}^2$ の領域に明るいスポットと暗いスポットの数がそれぞれ 77 : 36, 46 : 86 となり、これらの比はそれぞれの混合膜調製時に HOPG 上に展開する Por-Zn と Por-2H との 1,2-ジクロロベンゼン混合溶液組成にほぼ一致している。
(b) : 図 (a) の点線に沿った断面プロファイル描引 (試料が負) 領域 ; $25 \times 25 \text{ nm}^2$ 、バイアス電圧 1114 mV、トンネル電流 524 pA。

図2 化学修飾 STM 探針による混合単分子膜の化学組成の定量分析¹⁰⁾

なっていることがわかる (図2)¹⁰⁾¹¹⁾。アボガドロ数に近い数のイオン・分子を分析対象にしていた従来の分析に比し、イオン・分子が直接見えて、従って、その数が直接数えられる意味でこれは絶対的定量法と言える¹²⁾。

3.2 センサーの選択性¹³⁾

分析化学では、感度、選択性、精度、正確度の追求はアブリアリに賞賛され、また報われる。これらのパラメーターの中で、分析における選択性は独特の位置を占める。これも分析値の確度の問題である。大抵の化学的分析法において、目的物質の妨害物質に対する分析の選択性は、目的物質と分子認識試薬との競争的生成定数により支配されている。これがバインディングアッセイの一般の原理である。その典型例がイムノアッセイである。化学的分析法は前述のように天然レセプターだけでなく、分属試薬、キレート試薬、種々の超分子レセプター分子などに依っている。生体活性物質の分析では、通常レセプターバインディングアッセイが用いられる。しかしレセプターバインディングアッセイは、アゴニストとアンタゴニストの区別ができないし、それらの生理的作用に関する情報も十分に得られない。MSやNMRなどの物理的分析法もそのような情報は与えない。バイオアッセイは生体組織や生体丸ごとを用いて探求する生物活性物質の定性定量分析を行うもので、ユニークな役割を演じている。しかし“ブラックボックス”的アプローチのため、大抵の場合分子レベル情報を与えることにならない。

もし生物活性物質の分析法が、レセプターバインディングだけでなく引き続く既知の情報変換分子機構を導入できれば、その分析法は細胞情報の分子機構に基づいた生物活性選択性を評価できる定量分析を可能にする。生物活性物質の化学的分析法としての化学センサーについても、細胞シグナルのキーステップの増強・抑制の程度を前節の細胞情報可視化プローブによる *in vivo*、界面での分子認識とシグナル変換による *in vitro* センシング等により、これが実現できると思われる。これは細胞情報の増強・抑制物質のスクリーニング法として薬物、毒物など

のスクリーニングや、最近の内分泌かく乱物質等のリスクアセスメントのための分析などに役立つものと考えられる。

文 献

- 1) M. Sugawara, A. Hirano, P. Bühlmann, Y. Umezawa : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 187 (2002).
- 2) Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S. Amemiya : *Pure Appl. Chem.*, **72**, 1852 (2000); Y. Umezawa, K. Umezawa, P. Bühlmann, N. Hamada, J. Nakanishi, H. Aoki, M. Sato, Y. Nishimura, K. P. Xiao. *Pure Appl. Chem.*, **74**, 923 (2002); Y. Umezawa, P. Bühlmann, K. Umezawa, N. Hamada: *Pure Appl. Chem.*, **74**, 995 (2002).
- 3) 谷 幸則, 梅澤喜夫: 分析化学, **52**, 491 (2003).
- 4) 梅澤喜夫, 佐藤守俊, 小澤岳昌: ぶんせき, **2003**, 18.
- 5) M. Sato, T. Ozawa, K. Inukai, T. Asano, Y. Umezawa : *Nature Biotech.*, **20**, 287 (2002).
- 6) Y. Umezawa, T. Ozawa, M. Sato : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1423 (2002).
- 7) Y. Umezawa, T. Ozawa, M. Sato : *Anal. Sci.*, **18**, 503 (2002).
- 8) T. Ozawa, Y. Sato, M. Sato, T. Kitamura, Y. Umezawa : *Nature Biotech.*, **21**, 287 (2003).
- 9) M. Sato, Y. Ueda, T. Takagi, Y. Umezawa : *Nature Cell Biology*, in press.
- 10) T. Ohshiro, T. Ito, P. Bühlmann, Y. Umezawa : *Anal. Chem.*, **73**, 878 (2001).
- 11) Y. Umezawa, T. Ito : *Electrochemistry*, **71**, 522 (2003).
- 12) Y. Umezawa : *The Chemical Record*, **3**, 22 (2003).
- 13) Y. Umezawa : *Anal. Chem.*, **72**, 437 A (2000).



梅澤喜夫 (Yoshio UMEZAWA)

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 (〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1)。東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。理学博士。◀現在の研究テーマ>生体系の非破壊分析法, 化学選択性STM, 膜界面の分子認識化学とイオン・分子分析法。◀主な著書>“分析化学”(岩波書店)。E-mail : umezawa@chem.s.u-tokyo.ac.jp

原 稿 募 集

話題欄の原稿を募集しています

内容: 読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関すること、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意: 1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて4000字以内(原則として

図・表は1枚500字に換算)とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。採用分については規定の原稿料をお支払いします。原稿の送付先及び問い合わせは下記へ。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ 304号

(株)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

〔電話: 03-3490-3537〕

イオン選択性電極

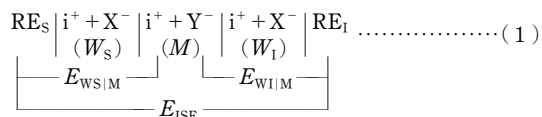
吉田 裕美, 木原 壯林

1 はじめに

イオン選択性電極 (ISE) の原理にかかわる要件は, ① ISE 電位の発生機構, ② 検出限界 (感度), ③ 電位発生における選択性, ④ 平衡に達するまでの時間 (応答時間) および⑤ 非ネルンスト応答 (① とも関連) などである。しかし, これらのいずれについても, 明解で一般に受け入れられる説明が与えられているとは言い難い^{1)~3)}。したがって, ここに紹介する解釈にも異論は多いと考えるが, 液液界面イオン移動ボルタンメトリの概念と測定法に立脚して導かれた液膜型 ISE に関する解釈を紹介する^{4)~6)}。筆者らは, これによって①~③をほぼ完全に, ⑤を部分的に説明できると考えている。

2 ISE 電位の発生機構

ISE 電位 (E_{ISE}) は, ISE 膜 (M) を介した試料液 (W_S) と内部液 (W_I) に挿入された 2 本の参照電極 (RE_S, RE_I) の間で, ほとんど電流を流さずに測定される平衡膜電位である。式 (1) は, W_S に目的陽イオン (i^+) が含まれ, 他の陽イオンは存在せず, 錯生成も無視できる最も単純な ISE セル系である。



ここで, X^-, Y^- は, 親水性対陰イオン, 疎水性対陰イオンを示す。 M 中ではしばしばイオン対が生成するが, 簡単のために, 本稿ではこれを無視する。

イオンの膜透過と膜電位の関係に関する研究⁷⁾により, M が十分な濃度の電解質を含む場合, あるいは M を横切る電流が極めて小さい場合, 膜中の抵抗に起因するオーム降下を無視できるので, 膜電位は膜系に含まれる二つの $W|M$ 界面での電位差の和で表されることが証明されている。したがって, 極微小電流下で測定される E_{ISE} (RE_I に対する RE_S の電位) は, M を基準にした W_S の電位 ($W_S|M$ 界面電位差; $E_{WS|M}$) と W_I を基準にした M の電位 ($M|W_I$ 界面電差; $E_{M|WI}$) の和となる。ここで, $E_{M|WI}$ と M を基準にした W_I の電位 ($E_{WI|M}$) とは $E_{M|WI} = -E_{WI|M}$ の関係にあるので, E_{ISE} は次式で表される。

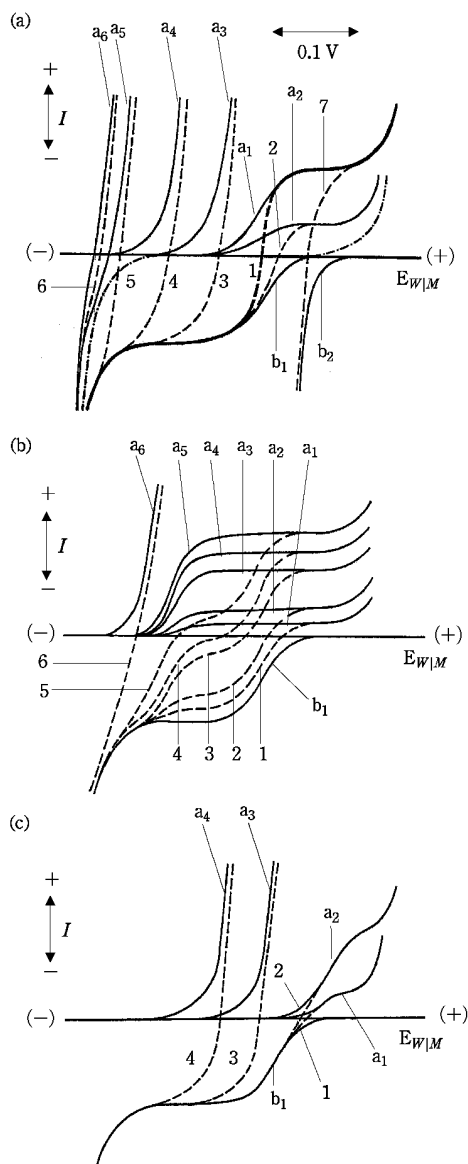
$$E_{\text{ISE}} = E_{WS|M} - E_{WI|M} \cdots \cdots (2)$$

以後, 平衡に達した後の $E_{WS|M}, E_{WI|M}$ について考える。

周知のように, 化学平衡は正逆両反応の速度が等しくなったときに達成される。このことは, 平衡達成後の $E_{WS|M}, E_{WI|M}$

は, $W(W_S$ または $W_I)$ から M への i^+ の移動速度と M から W への i^+ の移動速度とが等しくなったときの界面電位差と言える。

以下, この平衡の概念と図 1 に示した模式的 $W|M$ 界面イオン移動ボルタモグラムを参照して ISE 電位を考える (ここでは簡単のために模式的ボルタモグラムを参照するが, 以下に説明した事項は実測のボルタモグラムによっても証明されている。文献 4)~6) を参照されたい)。なお, 液膜型 ISE の M は有機溶媒 (O) で構成されるので, このボルタモグラムは $W|O$ 界面でのボルタモグラムということになる。図 1 の曲線 a_1 は活量 $\alpha M (= \text{mol dm}^{-3})$ の i^+ と支持電解質 (A^+X^- ; W から M へ移動しにくいイオンで構成される塩) を含む W と支持電解質 (B^+Y^- ; M から W へ移動しにくいイオンで構成される塩) のみを含む M の界面での電流-電位差曲線 (ボルタモグラム) である。 M に対する W の電位差を走査しながら, 電位差に応じて流れる電流を測定して得られたものであり, この例の場合, プラトーに達する正電流は i^+ の W から M への移動に起因し, 電流の大きさは i^+ の移動速度を表す。ここで, ボルタモグラムの測定は, 解析を容易にするために, 電流がピーク状でなく, プラトーになる方法 (例えば, 液滴電極を用いるポーラログラフィー⁴⁾) によって行ったものとする。電流の最後上昇, 最後下降は, 支持電解質イオンの $W|M$ 界面移動 (例えば, A^+ の W から M への移動および X^- の W から M への移動) によって生じる。曲線 b_1 は, W の代わりに M へ αM の i^+ を加えたとき得られたもので, プラトーに達する負電流は i^+ の M から W への移動に起因する。曲線 1 は, W, M の両相に αM の i^+ を加えたとき得られるもので, i^+ の W から M への移動 (正方向の移動) と M から W への移動 (逆方向の移動) の複合による電流によって構成される (以後 “ i^+ による複合波” と呼ぶ)。このボルタモグラムは, 鋭く電位軸 (電流ゼロの軸) を横切る。この電位をゼロ電流電位 ($E_{I=0}$) と呼ぶが, $E_{I=0}$ では i^+ の正逆両方向の移動速度 (曲線 a_1, b_1 の電流の絶対値) が等しく, そのために電流が相殺されている。したがって, この $E_{I=0}$ が, M および W_S が αM の i^+ を含む ISE 系が平衡に達した後の $E_{WS|M}$ に相当する。曲線 $a_2 \sim a_6$ および 2~6 は W 中の i^+ の活量 ($a_{i,W}$) を変えて曲線 a_1 および 1 と同様に測定したボルタモグラムである。曲線 2~6 中の $E_{I=0}$ は $a_{i,W}$ を 1 桁増すごとに 59 mV 負移行する。このことは, 上記の ISE 系の W_I 組成を一定にしておいて, W_S 中の i^+ の活量 ($a_{i,WS}$) を 1 桁増すと, E_{ISE} が 59 mV 負移行することを意味し, ISE でのネルンスト応答を説明している。なお, 曲線 b_2 および 7 は M 中の i^+ の活量 ($a_{i,M}$) を変えて曲線 b_1 および 1 と同様に測定したボルタモグラムである。曲線



(a) $a_1 \sim a_6$; W 中の陽イオン i^+ の W から M への移動 (i^+ の W 中濃度: a_1 を αM として, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6 はそれぞれ $0.3, 10, 10^2, 10^3, 10^4 \alpha M$)。 b_1, b_2 ; M 中の i^+ の M から W への移動 (i^+ の M 中濃度: b_1 を αM として, b_2 は $10 \alpha M$)。 1~7; i^+ の W から M への移動と i^+ の M から W への移動の複合波。
(b) $a_1 \sim a_6$; W 中の j^+ (i^+ より疎水性の高い陽イオン)の W から M への移動 (j^+ の W 中濃度: a_1 を βM として, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6 はそれぞれ $2, 5, 7.5, 10, 10^2 \beta M$)。 b_1 ; W 中の i^+ の M から W への移動 (i^+ の M 中濃度: $10 \beta M$)。 1~6; j^+ の W から M への移動と i^+ の M から W への移動の複合波。
(c) $a_1 \sim a_4$; W 中の j^+ (i^+ より親水性の高い陽イオン)の W から M への移動 (j^+ の W 中濃度: a_1 を γM として, a_2, a_3, a_4 はそれぞれ $3, 10, 10^2 \gamma M$)。 b_1 ; M 中の i^+ の M から W への移動 (i^+ の M 中濃度: $3 \gamma M$)。 1~4; j^+ の W から M への移動と i^+ の M から W への移動の複合波。

図1 水相(W)|膜(M)界面イオン移動ポルタモグラム

7は, $W|M$ 界面での $E_{I=0}$ が $a_{i,M}$ を1桁増すごとに59 mV正移行することを示す。

3 検出限界

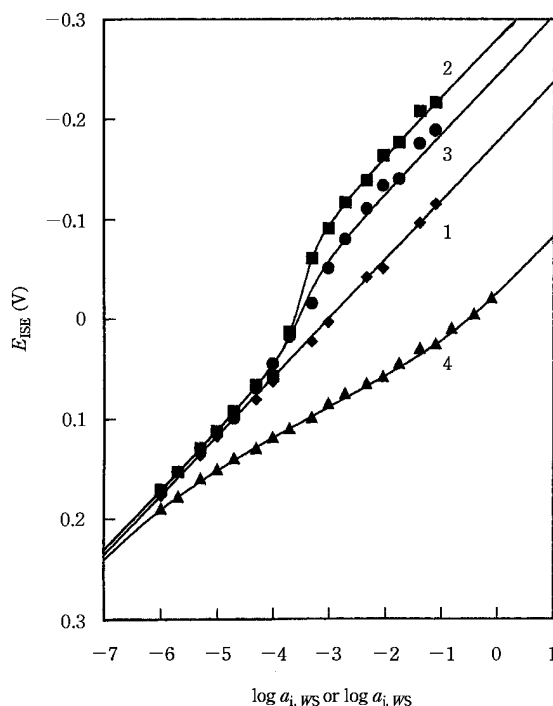
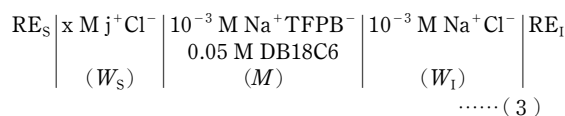
M が αM の i^+ を含むISEで測定した E_{ISE} は, $a_{i,WS}$ が十分大きいあるいは小さいときネルンスト応答せず, 一定値に近づく。これも図1(a)のポルタモグラムによって説明できる。曲線6のように $a_{i,W}$ が大きくなると, $E_{I=0}$ は i^+ の移動のみならず

支持電解質イオン(例えば X^-)の移動による電流(最後下降電流)の影響も受ける。一方, 曲線2のように $a_{i,W}$ が小さくなると, $E_{I=0}$ は i^+ の移動のみならず支持電解質イオン(例えば A^+)の移動による電流(最後上昇電流)の影響も受ける。したがって, このような濃度では, $E_{I=0}$ は $a_{i,W}$ にネルンスト応答しなくなる。このことは, ISEにおける検出上限, 検出下限が W_S あるいは M 中に共存するイオンの $W_S|M$ 界面での移動によって決定され, 共存イオンの種類と濃度に依存することを示す。

一般に, ISE電位を表す式は, $a_{i,M}$ の項を含まない。これは, 式(2)のように, E_{ISE} が $W_S|M$ および $W_I|M$ 界面での電位差の差として測定され, $a_{i,M}$ の項が消去されるからである。しかし, 図1(a), 曲線1, 7の比較からも明らかなように, $W_S|M$ 界面電位差($E_{WS|M}$)は $a_{i,M}$ が大きくなると正に移動するので(目的イオンが陽イオンのとき), 検出上限濃度, 検出下限濃度ともに高くなる。すなわち, $a_{i,M}$ は検出限界に影響を与えることになる。

4 選択係数

図2は, 目的イオン(i^+)が Na^+ であるISE系{式(3)参照}の W_S に各種のアルカリ金属イオン(j^+)を加えて, 単独溶液法⁸⁾で E_{ISE} の j^+ 活量($a_{j,WS}$)依存性を調べたものである⁵⁾⁶⁾。DB18C6はジベンゾ-18-クラウン-6を示し, Na^+ を M 中に安定化させるために加えてある。TFPB⁻は疎水性対陰イオン(テトラフルオロフェニルホウ酸イオン)である。



ISE組成; 式(3)参照。 W_S 中のイオン(j^+): 1: Na^+ , 2: K^+ , 3: Rb^+ , 4: Li^+ 。

図2 Na^+ -ISEの電位と水相中のイオン濃度

j^+ に対する ISE 応答は、二つのタイプ (Type A, B) に分けることができる。Type A は、 j^+ が K^+ , Rb^+ のときに観察される (曲線 2, 3)。 $a_{j,WS}$ が $10^{-4} M$ 以下のとき、 E_{ISE} は同じ活量の Na^+ で得られるそれ (曲線 1) と近く、 $a_{j,WS}$ に対して $0.059 V/\log a_{j,WS}$ の応答を示す。しかし、 $a_{j,WS}$ が 5×10^{-4} から $2 \times 10^{-3} M$ の間、すなわち $a_{j,WS}$ が M 中の Na^+ の活量に近いとき、 E_{ISE} は大きく変化し、S 字型の応答を示す。 $a_{j,WS}$ が $2 \times 10^{-3} M$ 以上のとき、 E_{ISE} は、同じ活量の Na^+ で得られる E_{ISE} より正電位となり、再び $0.059 V/\log a_{j,WS}$ の応答となる。

Type B は、 j^+ が Li^+ のとき観察される (曲線 4)。 E_{ISE} は同じ活量の Na^+ で得られる E_{ISE} よりも負電位で、 $a_{j,WS}$ が $5 \times 10^{-2} M$ 以下のとき、 $a_{j,WS}$ に対して $0.059 V/\log a_{j,WS}$ より小さい応答を示す。 $a_{j,WS}$ が $0.1 M$ 以上になると、応答は $0.059 V/\log a_{j,WS}$ に近づく。

二つの Type の ISE 応答の理由は、図 1(b), (c) に模式的に示したイオン移動ボルタモグラムを参照すると直感的に理解できる。図 1(b), (c) の曲線 b_1 は、 M 中の i^+ の W_S への移動波 {図 1(a), 曲線 b_1 と同じ}、図 1(b) の曲線 $a_1 \sim a_6$ および図 1(c) の曲線 $a_1 \sim a_4$ は j^+ の W_S から M への移動波である。図 1(b) の曲線 1~6 および図 1(c) の曲線 1~4 は、 M 中の i^+ の W_S への移動 (曲線 b_1) と W_S 中の j^+ の M への移動 {図 1(b) の曲線 $a_1 \sim a_6$ および図 1(c) の曲線 $a_1 \sim a_4$ } の複合によって生じるボルタモグラム (以後“ j^+ による複合波”と呼ぶ) である。図 1(b) は j^+ が M へ移動しやすいイオンである場合の ISE 応答 (Type A) を、図 1(c) は j^+ が M へ移動しにくいイオンである場合の ISE 応答 (Type B) を説明するための図である。

図 1(b) の場合、 j^+ の W_S から M への移動波は i^+ のそれより負電位に生じる {同濃度の i^+ と j^+ について測定された図 1(a) の曲線 a_1 と図 1(b) の曲線 a_4 を比較}。いま、曲線 a_1 のように $a_{j,WS}$ が小さく、その M への移動波の限界電流が曲線 b_1 の限界電流より小さいとき、 j^+ による複合波 (曲線 1) の $E_{I=0}$ { j^+ を含む W_S と i^+ を含む M の界面での平衡電位差 (以後 $E_{WS|M,j+i}$ と記す) に相当} は、 W_S が j^+ と同濃度の i^+ を含む場合に観察される i^+ による複合波 {図 1(a), 曲線 1} の $E_{I=0}$ { i^+ を含む W_S と i^+ を含む M の界面での平衡電位差 (以後 $E_{WS|M,i+i}$ と記す) に相当} に近い。 $a_{j,WS}$ が $a_{i,MS}$ と等しく、 j^+ の M への移動波 (曲線 a_4) の限界電流が曲線 b_1 の限界電流と等しいとき、 j^+ による複合波 (曲線 4) は電位軸を鋭く横切らないので $E_{I=0}(E_{WS|M,j+i})$ は不安定である。 $a_{j,WS}$ が $a_{i,MS}$ よりやや大きく、 j^+ の M への移動波 (曲線 a_5) の限界電流が曲線 b_1 の限界電流よりやや大きいときの j^+ による複合波 (曲線 5) の $E_{I=0}(E_{WS|M,j+i})$ は、 $a_{j,WS}$ が $a_{i,MS}$ よりやや小さく、 j^+ の M への移動波 (曲線 a_3) の限界電流が曲線 b_1 の限界電流よりやや小さいときの j^+ による複合波 (曲線 3) の $E_{I=0}(E_{WS|M,j+i})$ から大きく負移行する。 $a_{j,WS}$ がさらに大きくなると (曲線 a_6)、 j^+ による複合波 (曲線 6) の $E_{I=0}(E_{WS|M,j+i})$ は、 $a_{j,WS}$ に関してはほぼネルンスト応答する。

図 1(c) は、Type B の説明である。この場合、 j^+ の W_S から M への移動波は i^+ のそれより正電位に生じる {同濃度の i^+ と j^+ について測定された図 1(a) の曲線 a_1 と図 1(c) の曲線 a_2 を比較}。 $a_{j,WS}$ が大きくなるにつれて j^+ による複合波 (曲

線 1~4) の $E_{I=0}(E_{WS|M,j+i})$ は負に移行するが、 $a_{j,WS}$ があまり大きくない場合 (曲線 1)、 j^+ による複合波が電位軸を鋭く横切らず、また電位応答はネルンスト式から予測されるものより小さい。 $a_{j,WS}$ が十分大きいとき、 $E_{WS|M,j+i}$ はネルンスト応答する。

従来、ISE 測定における i^+ に対する j^+ の選択係数 $K_{i,j}^{pot}$ は、両イオンの電荷が等しいとき、次の Nicolsky-Eisenman (N-E) 式によって議論されてきた⁸⁾。

$$E_{ISE} = \text{const.} + \frac{RT}{zF} \ln (a_{i,WS} + K_{i,j}^{pot} a_{j,WS}) \quad \cdots \cdots \cdots (4)$$

ここで、 F, R は、ファラデー定数、気体定数である。しかし、N-E 式によって Type A のような応答を説明することはできないし、また const. は、標準電極電位、参照電極電位、液間電位差などを含むとされながらも¹²⁾、溶媒とエネルギーや W_S から M への移動エネルギーなどのイオンの溶液化学的性質との関係も明らかでない。さらに、 M 中の目的イオン濃度に関する項も含まれていない。したがって、度々指摘されているように¹²⁾、N-E 式は不完全なものと言わざるを得ない。

一方、先述のように、 $W|M$ 界面電位差と界面イオン移動の関係に立脚すると、少なくとも液膜型 ISE に関しては、N-E 式での疑問のほとんどは解消する。以下では、+1 価イオン i^+, j^+ を例として選択性の考え方を概説する。他の場合や詳細については、文献^{4)~6)}を参照されたい。

すでに液液界面イオン移動ポーラログラフイーの研究で明らかにされているように^{4)~6)}、 i^+ の W から M への移動電流 ($I_{f,i}$)、 i^+ の M から W への移動電流 ($I_{b,i}$)、 j^+ の W から M への移動電流 ($I_{f,j}$) はそれぞれ (5), (6), (7) のように表せる。これらの式は、界面イオン移動が速く (可逆)、 M が錯生成剤を含まないときのものである。また、簡単のために、 W 中、 M 中での i^+, j^+ の拡散係数はすべて等しいとしてある。

$$I_{f,i} = \frac{I_{fd,i}}{1 + \exp [-F(E_{W|M} - E_i^0)/RT]} \quad \cdots \cdots \cdots (5)$$

$$I_{b,i} = \frac{I_{bd,i} \exp [-F(E_{W|M} - E_i^0)/RT]}{1 + \exp [-F(E_{W|M} - E_i^0)/RT]} \quad \cdots \cdots \cdots (6)$$

$$I_{f,j} = \frac{I_{fd,j}}{1 + \exp [-F(E_{W|M} - E_j^0)/RT]} \quad \cdots \cdots \cdots (7)$$

ここで、 E^0 は、イオン移動のための標準ガルバニ電位差を示す。 I_{fd}, I_{bd} は、正、負の限界電流であり、イオンの W, M 中での拡散係数 (D_W, D_M)、母液濃度 (C_W, C_M)、定数 K を用いて式 (8), (9) のように表せる⁴⁾。

$$I_{fd} = KFD_W^{1/2} C_W \quad \cdots \cdots \cdots (8)$$

$$I_{bd} = -KFD_M^{1/2} C_M \quad \cdots \cdots \cdots (9)$$

ISE 電位のネルンスト応答 図 1(a), 曲線 1 のような i^+ による複合波の $E_{I=0}(E_{WS|M,i+i})$ は、 i^+ の正方向の移動反応を示す式 (5) の $I_{f,i}$ と逆方向の移動反応を示す式 (6) の $I_{b,i}$ とが等しくなったときの E であるから、式 (5)~(9) を用いて次式で表せる。

$$E_{WS|M,i+i} = E_i^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{i,WS}}{a_{i,M}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

この式は、 M 中の i^+ の活量 ($a_{i,M}$) が一定である限り、 $E_{WS|M,i+i}$ は W_S 中の i^+ の活量 ($a_{i,WS}$) にネルンスト応答し、 E_i^0 は i^+ の $W_S|M$ 界面での標準移動電位であることを示す。また、 $E_{WS|M,i+i}$ は $a_{i,M}$ にも依存することを示す。 i^+ を含む W_I と i^+ を含む M の界面での平衡電位差 $E_{WI|M,i+i}$ は式(10)中の W_S を W_I で置き換えたもので表される。ここで、 E_{ISE} は $E_{WS|M,i+i}$ と $E_{WI|M,i+i}$ の差であるので {式(2)}、結局次式のように、 E_i^0 や $a_{i,M}$ は顕著には表れない。

$$E_{ISE,i+i} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{i,WI}}{a_{i,WS}} \quad \dots\dots\dots (11)$$

しかし、前述したように、 $a_{i,M}$ は検出限界に影響する。

なお、 M 中に i^+ (活量 $a_{i,M}$) より大過剰の中性錯生成剤 Y (濃度 $C_{Y,M}$) が存在し、 M 中での i^+ と Y の錯体 $\{(iY_p)^+\}$ の生成定数 $K_{st,(iYp),M}$ は十分に大きいとすると、 $E_{WS|M,i+i}$ は、式(10)中の E_i^0 に $\{E_i^0 - (RT/F) \ln (K_{st,(iYp),M} C_{Y,M}^p)\}$ を代入することによって表すことができる⁵⁾⁶⁾。

選択性 図1(b)の曲線1~6あるいは図1(c)の曲線1~4のような j^+ による複合波の $E_{I=0}(E_{WS|M,j+i})$ は、 i^+ の M から W_S への移動を示す式(6)中の $I_{b,i}$ と j^+ の W_S から M への移動を示す式(7)中の $I_{t,j}$ が等しいときの $E_{WI|M}$ であるから次式で表せる。

$$E_{WS|M,i+j} = E_i^0 - \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{A + (A^2 + 4B)^{1/2}}{2} \right] \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$A = \left[\frac{a_{i,WS}}{a_{i,M}} - 1 \right] \theta \quad \dots\dots\dots (13)$$

$$B = \frac{a_{j,WS}}{a_{i,M}} \theta \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$\theta = \exp \left[\frac{F}{RT} (E_i^0 - E_j^0) \right] \quad \dots\dots\dots (15)$$

式(2)を参照すると、 $E_{ISE,i+j}$ は式(12)で表される $E_{WS|M,i+j}$ と式(10)の W_S を W_I で置き換えた式で表される $E_{WI|M,i+i}$ の差であるので、次式のようになる。

$$E_{ISE,i+j} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{i,WI}}{a_{i,M}} + \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{A + (A^2 + 4B)^{1/2}}{2} \right] \quad \dots\dots\dots (16)$$

なお、 M 中に i^+ (活量 $a_{i,M}$) より大過剰の中性錯生成剤 Y (濃度 $C_{Y,M}$) が存在し、 M 中での i^+ あるいは j^+ と Y の錯体 $\{(iY_p)^+\}$ あるいは $\{(jY_q)^+\}$ の生成定数 $K_{st,(iYp),M}$ あるいは $K_{st,(jYq),M}$ が十分に大きいとしたときの $E_{ISE,i+j}$ は、式(15)の代わりに、式(17)で定義した θ を用いることによって表すことができる⁵⁾⁶⁾。

$$\theta = \frac{K_{st,(iYp),M}}{K_{st,(jYq),M}} \exp \left[\frac{F}{RT} (E_i^0 - E_j^0) \right] \quad \dots\dots\dots (17)$$

式(16)は、式(15)あるいは(17)の θ が1より大きいときType Aの応答をする $E_{ISE,i+j}$ を与え、 θ が1より小さいとき

Type Bの応答をする $E_{ISE,i+j}$ を与えることを示している。

単独溶液法での選択係数 $K_{i,j}^{pot}$ の決定は、 W_S 中の同活量の j^+ または i^+ を加えたとき得られる $E_{ISE}(E_{ISE,i+j}, E_{ISE,j+i})$ の差と次式を用いて行われる⁸⁾。

$$\log K_{i,j}^{pot} = \frac{E_{ISE,i+j} - E_{ISE,i+i}}{RT/zF} \quad \dots\dots\dots (18)$$

式(18)で得られる $K_{i,j}^{pot}$ は、 $a_{j,WS}/a_{i,M}$ が十分大きいとき (すなわち図2、曲線2~4について高濃度部分でネルンスト応答が観察される濃度領域のとき) 一定となり、この場合の $E_{ISE,i+j}$ はN-E式 {式(4)} で表される。しかし、 $a_{j,WS}/a_{i,M}$ が小さくなると、 $K_{i,j}^{pot}$ が小さく (Type A) あるいは大きく (Type B) なり、ついには1となる。したがって、 $K_{i,j}^{pot}$ は、 $a_{j,WS}/a_{i,M}$ が十分大きい条件で求められなければならないことになる。なお、 $a_{j,WS}/a_{i,M}$ が十分大きいときは、Type Aの場合、 $a_{j,WS}/a_{i,M}$ が200以上、Type Bの場合、 $a_{j,WS}\theta/a_{i,M}$ が400以上のときである。

ここでは、単独溶液法での選択性について考えたが、混合溶液法についても式(5)~(7)を組み合わせることによって $W_S|M$ 界面の $E_{I=0}$ を表現でき、単独溶液法の場合と同様な $K_{i,j}^{pot}$ を得ることができる⁵⁾⁶⁾。

5 おわりに

液膜型ISEにおけるネルンスト応答、検出限界、選択性を、イオン移動ポルタンメトリーの概念に立脚して解釈した。しかし、ここでは紙面の制限により、実測例を基盤にして詳細を述べるには至らなかった。また、ISEにおける選択性はイオン対抽出における選択性と定量的に関係づけられることも証明されているが、それについての紹介も割愛した。これらについては、文献5), 6)を参照されたい。

ISEの非ネルンスト応答や応答時間については議論が多い。これらはイオンの界面移動の速度や界面電気二重層の構造と深くかわり、その解析にはイオン移動ポルタンメトリーに関連する手法が有用であると考えている。今後の研究に期待したい。



吉田裕美 (Yumi YOSHIDA)

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 (〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)。京都大学大学院理学研究科博士後期課程終了。博士 (理学)。<現在の研究テーマ>液液界面を利用した分離・分析法の電気化学的研究。<趣味>ピアノ。
E-mail: yyoshida@ipc.kit.ac.jp



木原壮林 (Sorin KIHARA)

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科 (〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)。京都大学理学部卒。理学博士。<現在の研究テーマ>電気化学測定法・分離法の開発、アクチニドの電気化学的研究。<主な著書>“分析化学 ―溶液内反応―” (共著) (三共出版)。<趣味>楽しい酒。
E-mail: kiharas@ipc.kit.ac.jp

文 献

- 1) Y. Umezawa: *Pure Appl. Chem.*, **67**, 508 (1995).
- 2) E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch: *Electroanalysis*, **11**, 915 (1999).
- 3) 湯地昭夫: ぶんせき, **2000**, 163.
- 4) S. Kihara, Z. Yoshida: *Talanta*, **31**, 789 (1984).
- 5) Y. Yoshida, M. Matsui, K. Maeda, S. Kihara: *Anal. Chim. Acta*, **374**, 269 (1998).
- 6) 吉田裕美, 木原壯林: 分析化学, **51**, 1103 (2002).
- 7) O. Shirai, S. Kihara, Y. Yoshida, M. Matsui: *J. Electroanal. Chem.*, **389**, 61 (1995).
- 8) R. D. Buck: *Pure Appl. Chem.*, **66**, 2528 (1994).

主な分析関係欧文誌の URL

Analytical Biochemistry

<http://www.academicpress.com/ab>

Analytical Chemistry

<http://pubs.acs.org/journals/ancham/index.html>

Analytica Chimica Acta

<http://www.elsevier.nl/locate/inca/502681>

Analytical Letters

<http://www.dekker.com/servlet/product/productid/AL>

Analytical Sciences

<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/analsci.html>

The Analyst

<http://www.rsc.org/is/journals/current/analyst/analpub.htm>

Bulletin of the Chemical Society of Japan

<http://www.chemistry.or.jp/journals/bcsj>

Chemistry Letters

<http://www.chemistry.or.jp/journals/chem-lett/index.html>

Chromatographia

<http://www.chromatographia.de/>

Clinical Chemistry

<http://www.aacc.org/ccj/>

Clinica Chimica Acta

<http://www.elsevier.com/locate/cca>

Environmental Science & Technology

<http://pubs.acs.org/hotartcl/est/est.html>

Fresenius' Journal of Analytical Chemistry

<http://gort.ucsd.edu/newjour/f/msg02349.html>

Food Additives & Contaminants

<http://www.tandf.co.uk/journals/tf/0265203X.html>

Journal of the American Society for Mass Spectrometry

<http://www.elsevier.com/homepage/saa/webjam/>

Journal of Analytical Atomic Spectrometry

<http://www.rsc.org/jaas>

Journal of Analytical Chemistry (Zhurnal Analiticheskoi Khimii)

<http://www.maik.rssi.ru/cgi-bin/journal.pl?name=anchem&page=online>

Journal of Analytical Toxicology

<http://www.jatox.com/>

Journal of AOAC International

<http://www.aoac.org/pubs/pubjaoac.html>

Journal of Chromatography A

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/2/6/8/8/>

Journal of Chromatography B

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/6/4/3/0/4/0/index.htm>

Journal of Chromatographic Science

<http://www.j-chrom-sci.com/>

Journal of Electroanalytical Chemistry

<http://www.elsevier.com/locate/issn/00220728>

Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies

<http://www.dekker.com/servlet/product/productid/JLC>

Journal of Separation Science

<http://www.wiley-vch.de/publish/en/journals/alphabeticalIndex/22591>

Journal of Trace and Microprobe Techniques

<http://www.dekker.com/servlet/product/productid/TMA>

LC-GC - The Magazine of Separation Science

<http://www.lcgcimag.com/>

Microchemical Journal

<http://www.elsevier.nl/locate/microc>

Mikrochimica Acta

<http://link.springer-ny.com/link/service/journals/00604/index.htm>

Rapid Communications in Mass Spectrometry

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jtoc?ID=4849>

Separation and Purification Reviews

<http://www.dekker.com/servlet/product/productid/SPM>

Solvent Extraction and Ion Exchange

<http://www.dekker.com/servlet/product/productid/SEI>

Spectrochimica Acta A

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/2/5/4/3/6/>

Spectrochimica Acta B

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/2/5/4/3/7/>

Talanta

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/2/5/4/3/8/>

Trends in Analytical Chemistry

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/2/6/9/5/>

(上記雑誌のホームページへは、本会ホームページ (<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/>) においてもリンクサービスをしています。学会トップページ→リンク→ぶんせきタイトルサービスの順にアクセスするか、または次の URL で直接リンクページにアクセスできます。 <http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/titleservice.html>)

バイオセンサー

加 納 健 司, 池 田 篤 治

1 はじめに

生体機能（特に高い触媒能と選択的物質認識能）と、電気化学計測、光学計測、質量変化計測、温度計測系等の物理(化学)的検出系とを組み合わせ、特定の物質を検出・測定できるようにしたものをバイオセンサーと呼んでいる。本稿では、電気化学バイオセンサーを中心に、その原理を解説する。

電気化学は、ガルバニの動物電気説の提唱（1791年）にその源を有すると言われるように、生物現象と電気化学とは深い関係がある。生体機能を電気化学的に利用する試みは20世紀初頭から始まり、まずエネルギー変換系について検討された。当時の考え方は、その後生化学や電気化学の理解が深まり修正され、新しい概念を取り入れ現在のバイオ燃料電池につながっている。

1956年にClarkが“酸素電極”を発明し¹⁾、生化学分析への幅広い応用を示した。この原理に基づいて、1967年にいわゆる“酵素電極”が報告された²⁾。これは、酸素電極表面に酸化酵素を固定化し、その固定化層内で O_2 が消費され電流が減少することを利用しており（図1A）、後に“第一世代バイオセンサー”と呼ばれるようになった。1970年代半ばには、類似原理のバイオセンサーが米国で市販されるに至り、第一世代型センサーの研究は国内外で活発に行われるようになった。この時期には生物を利用する電気化学研究はエネルギー変換系より情報変換系にその中心が移っていた。

1970年代に始まった化学修飾電極の一つの展開として、1980年代中期に、“メディエーター型酵素機能電極”という概念が報告された³⁾⁴⁾。これは、“第二世代型”と呼ばれるもので、

酸化還元酵素反応と電極反応を電子伝達メディエーターと呼ばれる適当な酸化還元対を介して共役したものである（図1B）。構造上は“酵素電極”と似ているが、原理は全く異なる。つまり、基質（S）と電極が酵素（E）とメディエーター（M）を介して互いに電子授受するものである。結果として、酵素電極では実現できなかったエネルギー変換素子としての機能や、電極電位で酵素反応を制御できる利点等が賦与され、バイオセンサーのみならずバイオ燃料電池、電気化学バイオリクター、電気培養等々、広範な応用の道が開かれた。

一方、1970年代後半にシトクロームc類の直接電子移動反応^{5)~7)}が相次いで報告されたことを機に、この現象を酵素で実現しようとする試みが始まった^{8)~11)}。これは、メディエーターを用いない究極の酵素機能電極と考えることができ（図1C）、第三世代型と呼ばれる。国内では、このように酵素と電極系を組み合わせたものをすべて（広義の）酵素電極と総称する場合もあるが、反応系を区別して表現することが望ましい。

2 第一世代バイオセンサーの原理

Clark型酸素電極は、通常Pt作用電極とAg|AgCl参照電極（対極）の二電極式電解セルである（図2a）。Pt電極上にはガス透過膜が密着されており、例えば、 $-0.6V$ に電位を設定すると、 O_2 の H_2O_2 への2電子還元が進行し、攪拌下での O_2 の濃度プロファイルは図2bの曲線Aのようになり、定常電流(i_s)が得られ、溶存 O_2 濃度を測定できる。ガス透過膜をはさんで、測定系と電極系を完全に分離したことが画期的な点であり、電流応答は非常に安定で測定妨害もほとんどない上、溶液中だけでなく、空気中の O_2 濃度も測定できる。また、電位を $+0.6V$ に設定すると H_2 の酸化反応が進行するので H_2 濃度も

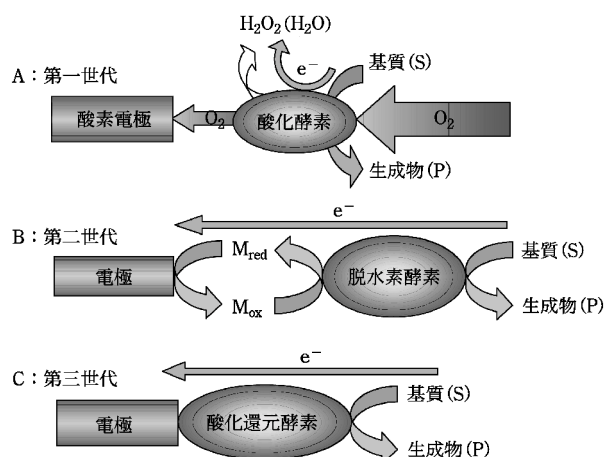


図1 バイオセンサーの基本形態

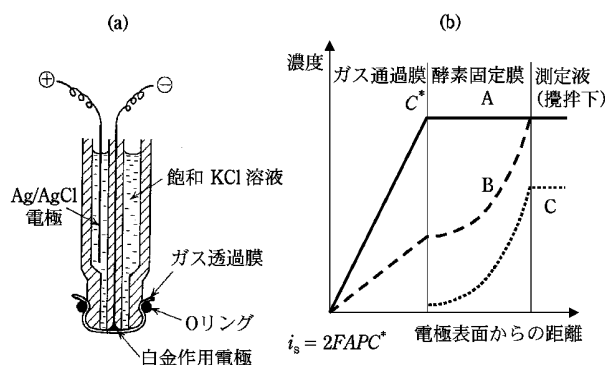
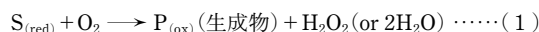


図2 酸素電極の構造(a)と酸素電極(A)および酵素電極(B, C)における O_2 (A, B)および基質(C)の濃度プロファイル(b)

定量できる。

このガス透過膜表面に、酸化酵素を固定化すると、その膜内で次の反応



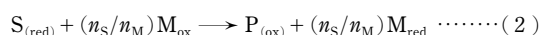
が進行し、 O_2 および S の濃度プロファイルはそれぞれ曲線 B、C となり、 i_s が減少する。これを利用して S 濃度を測定するものである。このタイプのセンサーには、あらゆる酸化酵素を用いることができるうえ、酵素添加酵素、ミトコンドリアのようなオルガネラ、あるいは好氣的細胞（微生物）といった O_2 消費型の生体触媒を代用することができる。この原理で生物学的酸素要求量（BOD）を測定することもできる。また、 O_2 生成型の生体触媒である光合成機能を測定することもできる。

一方、式（1）の反応で生成する H_2O_2 を（+0.7 V vs. Ag/AgCl 付近で）酸化的に検出する方法もある。これは検出電位が正であるため、アルコール酸や尿酸といった共存還元物質の影響を受けやすい欠点がある。この妨害を軽減するため、選択的物質透過膜で Pt 電極を被覆する方法等が考案されている。 H_2O_2 酸化検出型の電極反応生成物は O_2 であるので、反応上では後述の第二世代型と似ているが、その特性は有していない。

酵素反応に関与する物質としては、 O_2 以外に H^+ 、 NH_3 あるいは CO_2 などが含まれることもある。このような場合には、酸素電極等によるアンペロメトリック検出ではなく、ガラス電極、イオン選択性電極、イオン感応型電界効果型トランジスタ、固体電解質センサー等を用いて、ポテンシオメトリックに測定することもできる。これは、酵素固定化膜内での電極活性な酵素反応物質と電極とが擬似平衡となることを利用しているが、測定中も酵素反応は進行するので、その電位信号の物理的意味は、アンペロメトリックの場合よりも複雑である。また、検出素子を、光学計測系、質量変化計測系、温度計測系等に代えたセンサーも多く試みられている。

3 第二世代バイオセンサーの原理

酸化還元酵素には脱水素酵素と呼ばれる酵素群があり、生体中できわめて重要な働きをしている。脱水素酵素とは O_2 および H_2O_2 以外の酸化剤を電子受容体とする酵素であるが、これらはさらに NAD^+ あるいは $NADP^+$ を電子受容体とする $NAD(P)$ 依存性のものと、それ以外の $NAD(P)$ 非依存性のものに二分される。第二世代型センサーには、 $NAD(P)$ 非依存性脱水素酵素を用い、可逆的な酸化還元対をメディエーターとし、その酸化体 (M_{ox}) を脱水素酵素反応の電子受容体とする ($n_s, n_m: S$ および M の電子数)。



還元生成物 (M_{red}) は電極で再酸化される (図 1B)。こうして S の電子は電極に移動する。酸化酵素もその多くは脱水素酵素特性を有しており、このタイプのセンサーに組み込むことができる。ただし、酸化酵素の本来の電子受容体は O_2 であるので、 M_{ox} と O_2 の競合反応の影響が出やすい。細胞あるいはオルガネラも脱水素酵素機能を有しているため、この反応系に組み込むことができる。この場合には、 M_{ox} の細胞膜（等）の透過特性も電流応答を決定する重要な因子となる¹²⁾。このよ

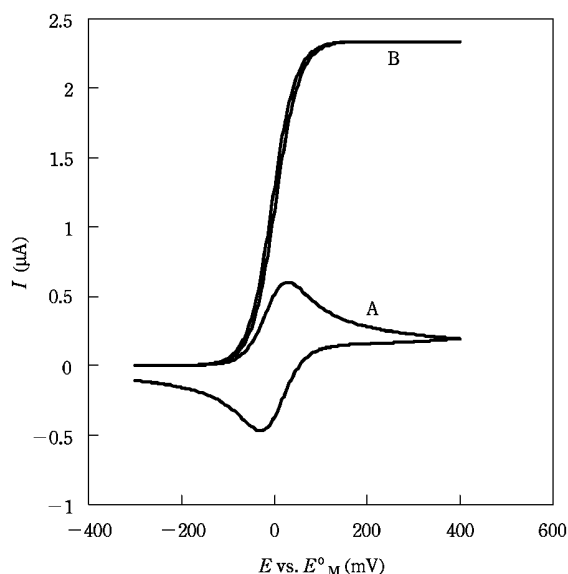


図3 メディエーター単独(A)、および酵素、基質（過剰）共存下(B)のサイクリックボルタモグラム

うに細胞をそのまま使う場合には、細胞を生細胞としてだけでなく“酵素の袋”としても考えることができる。

図 1B からわかるように、この反応は典型的な触媒型電極反応系 (M の電流増幅) である。つまり、 S が過剰の場合には、 M の可逆なサイクリックボルタモグラム (図 3A) はシグモイド型となり定常電流 (i_s) が観測される (図 3B)。 i_s の限界値 (i_s^{lim}) は次の解析解で表される¹³⁾。

$$\begin{aligned} i_s^{\text{lim}} &= \frac{n_m F A \sqrt{(n_s/n_m) D_M k_{cat} K_M [E]}}{n_m F A \sqrt{(n_s/n_m) D_M k_{cat} K_M [E]}} \\ &= \sqrt{2 \left[\frac{[M]^*}{K_M} - \ln \left(1 + \frac{[M]^*}{K_M} \right) \right]} \cdots \cdots (3) \end{aligned}$$

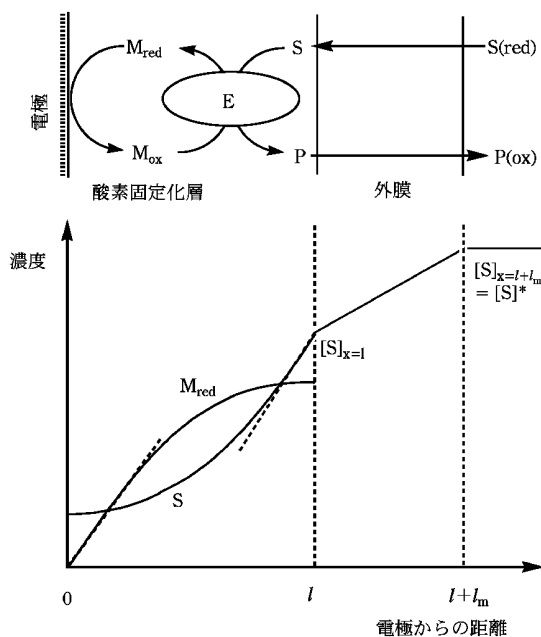
ここで k_{cat} と K_M は E の触媒定数および (E と M_{ox} の間の) ミカエリス定数であり、これらは式 (3) にしたがって i_s^{lim} と M の溶液濃度 ($[M]^*$) の関係から、独立に求めることができる。

この反応をアンペロメトリックセンサーに組み込むためには、 E と M_{ox} を電極表面に固定し、一定攪拌条件下、定電位で M_{red} を再酸化する。多くの場合、固定化膜上に外膜（半透膜）をつける。この状態での S および M_{red} の濃度プロファイルは図 4 のようになり、膜内 M_{ox} 濃度が十分大きいときの定常限界電流 (i_s^{lim}) は、近似的に次式のようなミカエリス・メンテン型の式で表される¹⁴⁾。

$$i_s^{\text{lim}} = \frac{n_s F A k_{cat, app} [E_{im}]}{1 + K_{S, app} / [S]^*} \cdots \cdots (4)$$

ここで、 $k_{cat, app}$ と $K_{S, app}$ は触媒定数および (E と S の間の) ミカエリス定数であるが、酵素固定層内で S の濃度分極があるときにはその影響を含む。

M としては、キノン類や金属錯体等が用いられるが、その選択は非常に重要である。同系列の M とある酵素 E との二分子反応速度 ($k = k_{cat} / K_M$) は、 M と E の酸化還元電位差 ($\Delta E^\circ'$) に対して図 5 のような関係がしばしば認められる¹⁵⁾。拡散律速領域となる M を選択することが好ましいが、 $\Delta E^\circ'$ が



l : 酵素固定化膜厚, l_m : 外膜厚

図4 第二世代バイオセンサーの基本構造(上)と基質 (S) および M_{red} の濃度プロファイル(B)

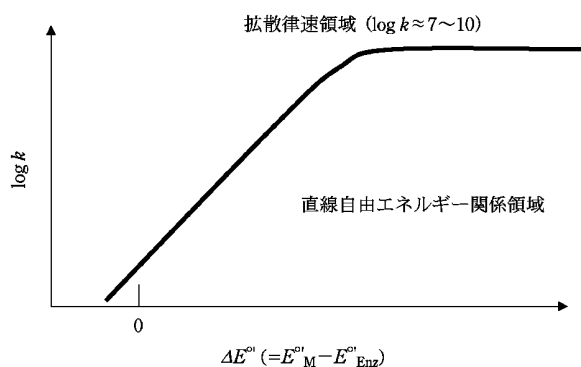


図5 酵素とメディエーターの電位差 ($\Delta E^{\circ'}$) と反応速度 (k) の模式的関係

大きいことは検出電位をより正に設定することになるので、(先の H_2O_2 酸化検出型センサーと同様) 共存物質の妨害を受けやすくなる。したがって、できる限り $\Delta E^{\circ'}$ が小さく、かつ k の大きな M を探索する必要がある。このような視点から、生理的電子受容体タンパク質が可逆電子移動を示す場合には、これを M とすれば、小さな $\Delta E^{\circ'}$ で高感度検出を実現できる¹⁶⁾。

一方、NAD (P) 依存性酵素 (E1) を用いる場合には、NAD (P) の電極反応が可逆ではないため、それは M として機能しない。そこで図6Aに示すように NADH ($M1_{red}$) の酸化触媒酵素 E_2 (例えばジアフォラーゼ) を組み込むことが有望である¹⁵⁾。ところで、このように $M1$ を介して二つの酵素を組み合わせた系は、 $M1$ を $E1$ と $E2$ でリサイクリングしていると考えられることもできる。このようなリサイクリング検出系では、その最適化により $M1$ を増幅検出できる¹⁷⁾。このようなリサイクリング検出系は、必ずしも第二世代型だけで用いられるのではなく、第一世代型でも使うことができる¹⁸⁾。ただ

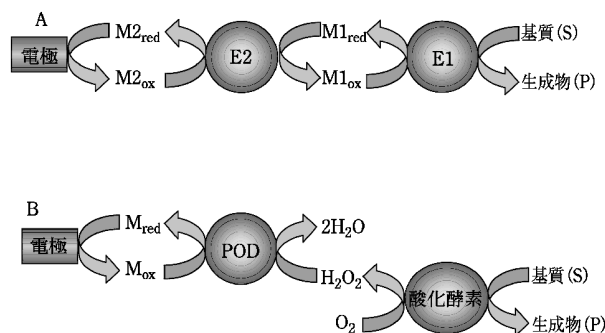


図6 電子伝達型2酵素複合酵素型バイオセンサー(A) (例, $E1$: NAD (P) 依存性酵素; $E2$: ジアフォラーゼ; $M1$: メディエーター) と POD・酸化酵素複合酵素型バイオセンサー(B)

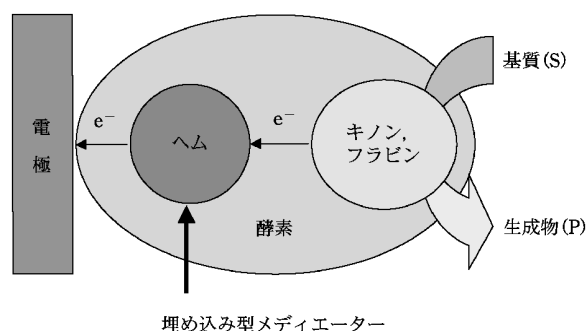


図7 キノ (あるいはフラボ) ヘモプロテインの第三世代型電子移動

し、増幅率は、 $E1$ と $E2$ の反応速度に依存するので、本質的に、それらの活性変動の影響を受けやすい。

ペルオキシダーゼ (POD) は、高感度な H_2O_2 の還元検出系の触媒として有用である¹⁹⁾。この場合は、適当な基質を M とする (図6B)。検出電位は (O_2 還元反応が進行しない範囲内で) 負側に設定することができる。その電位領域では生体関連物質の妨害はほとんどなく、残余電流も小さいため、増幅過程を組み込むことなく高感度検出が可能となる。さらにこの検出系は図6Bのように各種の (H_2O_2 生成型) 酸化酵素系 {式(1)} と組み合わせ、様々な高感度センサーができる。この場合も酸化酵素反応において M_{ox} と O_2 との競合反応の影響が出やすく、固定化膜内で O_2 の枯渇が起こらないようなセンサー設計が必要となる²⁰⁾。

4 第三世代バイオセンサーの原理

ヘムタンパク質等、いくつかの金属タンパク質は、その電気化学的 direct 電子移動反応が観察されているが、酸化還元酵素の direct 電子移動反応を明確に示した例は少ない。しかし、 S 共存下では、明確な触媒電流の観察例はいくつか報告されている^{8)~11)}。なかでも触媒活性中心としてのキノンやフラビン補酵素のほかに、分子内にヘム基を有しているキノヘモプロテインやフラボヘモプロテインは、今後、第三世代型センサーへの展開には欠かすことのできない研究対象であると考えられている (図7)。実際、このヘム基の電気化学的酸化還元反応は分光学的に確認されており、これが埋め込み型メディエーターとして機能しているという考え方が提唱されている²¹⁾。

第三世代型センサーの電流応答は、酵素固定化膜外側でのSの濃度分極がなければ、その定常限界電流 (i_s^{lim}) は式(4)と同じ形で表される。これまで報告された第三世代型センサーの i_s^{lim} は、第二世代型のそれに比べかなり小さい。今後は、電極表面状態、酵素の配向等の制御をしたうえで、これら因子と直接電子移動との関係を明確に論ずる必要があると思われる。

5 おわりに

このようなアンペロメトリックバイオセンサーの電流は、原理上、酵素活性の変動に影響されやすい。これを軽減するための手段として、Sの物質移動を律速にすることが考えられる。例えば、固定化膜内の酵素活性を高めSの拡散律速にするか、外膜を装着し、その透過速度を律速にすることが挙げられる。外膜を用いた場合、その透過係数によって測定濃度範囲を高濃度側に広げられる(応答時間は長くなる)。もう一つのアプローチとして酵素機能全電解クロメトリー法(絶対定量法)も提案されている²²⁾。

酵素反応速度は、S過剰の条件ではE濃度で決定される。したがって、バイオセンサーでも、酵素活性(あるいは量)に依存した信号を取り出すことができる。BOD測定や微小電極を用いた単一細胞の呼吸活性、光合成活性評価はその例である。この原理を他の生物学的物質認識能(例えば抗原抗体反応やDNAの相補的結合能)と組み合わせたイムノセンサーやDNAセンサーも種々試みられている。

このようなバイオセンサーは、臨床分析、食品分析、環境分析、工程管理等の広範な分野での応用が期待されているほか、生化学的研究手段としても利用価値は高いと思われる。一方、最近ではマイクロ化の試みもなされている。こうした幅広い事項については本稿の趣旨と異なるので、詳細は割愛させていただく。

文 献

- 1) L. C. Clark, Jr.: *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, **2**, 41 (1956).
- 2) S. J. Updake, G. P. Hicks: *Nature*, **214**, 986 (1967).
- 3) A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. A. O. Hill, W. J. Aston, I. J. Higgins, E. V. Plotkin, L. D. L. Scott, A. P. F. Turner: *Anal. Chem.*, **56**: 667 (1984).
- 4) T. Ikeda, H. Hamada, K. Miki, M. Senda: *Agric. Biol. Chem.*, **49**, 541 (1985).
- 5) P. Yeh, T. Kuwana: *Chem. Lett.*, **1977**, 1145.
- 6) M. L. Eddows, H. A. O. Hill: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 771.
- 7) K. Niki, I. Yagi, H. Inokuchi, K. Kimura: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**,

3335 (1979).

- 8) M. R. Tarasevich, A. I. Yaropolov, V. A. Bogdanovskaya, S. D. Varfolomeev: *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **6**, 393 (1979).
- 9) T. Ikeda, F. Fushimi, K. Miki, M. Senda: *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 2655 (1988).
- 10) F. A. Armstrong, A. M. Lannon: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7211 (1987).
- 11) T. Ruzgas, L. Gorton, J. Emneus, G. Marko-Verga: *J. Electroanal. Chem.*, **391**, 41 (1995).
- 12) T. Ikeda, T. Kurosaki, K. Takayama, K. Kano: *Anal. Chem.*, **68**, 192 (1996).
- 13) R. Matsumoto, K. Kano, T. Ikeda: *J. Electroanal. Chem.*, **535**, 37 (2002).
- 14) T. Ikeda, K. Miki, M. Senda: *Anal. Sci.*, **4**, 133 (1988).
- 15) K. Takagi, K. Kano, T. Ikeda: *J. Electroanal. Chem.*, **445**, 209 (1998).
- 16) K. Yamamoto, K. Takagi, K. Kano, T. Ikeda: *Electroanalysis*, **13**, 375 (2001).
- 17) F. Schubert, F. Scheller, N. G. Krasteva: *Electroanalysis*, **2**, 347 (1990).
- 18) D. Pfeiffer, E. V. Ralis, A. Markower, F. W. Scheller: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **49**, 255 (1990).
- 19) T. Ikeda, T. Shiraishi, M. Senda: *Agric. Biol. Chem.*, **52**, 3187 (1988).
- 20) R. Matsumoto, M. Mochizuki, K. Kano, T. Ikeda: *Anal. Chem.*, **74**, 3297 (2002).
- 21) T. Ikeda, D. Kobayashi, F. Matsushita, T. Sagara, K. Niki: *J. Electroanal. Chem.*, **361**, 221 (1993).
- 22) M. Torimura, H. Yoshida, K. Kano, T. Ikeda, T. Nagasawa, T. Ueda: *Chem. Lett.*, **1998**, 295.



加納健司 (Kenji KANO)

京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻(〒606-8502 京都市左京区北白川迫分町)。京都大学大学院農学研究科博士後期課程単位修得退学。農学博士。＜現在の研究テーマ＞生物電気化学。＜主な著書＞“ベーシック 電気化学”(化学同人)。＜趣味＞園芸。
E-mail: kkano@kais.kyoto-u.ac.jp



池田篤治 (Tokuji IKEDA)

京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻(〒606-8502 京都市左京区北白川迫分町)。京都大学大学院農学研究科修士課程修了。農学博士。＜現在の研究テーマ＞生物電気化学。
E-mail: tiked@kais.kyoto-u.ac.jp

固体ガスセンサー

山 添 昇, 酒 井 剛

1 緒 言

ガスセンサーとは、室外大気中や室内空気中に含まれる微量ガスを検知し、電気信号に変換するデバイスの総称である。近年、環境計測や防災用の高性能ガスセンサーの開発が求められており、種々のガスセンサーが提案・検討されている。ガスセンサーの検知原理と用いられる材料は多岐にわたっており、紙面の制限もあってすべてを解説するのは困難なため、ここでは、特に半導体型ガスセンサーと固体電解質型ガスセンサーについてその検知原理を概説する。

表1に示すように、種々の検知原理に基づいてガスセンサーの設計が可能であるが、すべてのガスとすべての濃度に対応できるような万能なセンサーはない。むしろ、センサーの開発は使用目的や使用環境などに応じて行われるべきもので、これが検知原理や検知材料などが多岐にわたる理由の一つである。ガスセンサーはガスを認識する機能（レセプター機能）とそれを信号に変換する機能（トランスデューサー機能）を組み合わせたものである。ガス認識機能は、分子量や光学特性などの物理量に準拠すれば確実だが、これらの物理量を計測する装置は一般に大型で高価なものになる。したがって、ガスセンサーでは、被検ガスの化学的性質に基づいたガス認識が主に用いられる。また、信号変換機能には、導電性、起電力、限界電流、圧電性といった様々な物性やデバイス特性が利用される。認識機

能と変換機能を最適化することによって、高性能センサーが設計される。

2 半導体ガスセンサー¹⁾

2.1 検知原理

家庭用ガス漏れ警報器などとして一般に普及している半導体ガスセンサーは、最も代表的な固体ガスセンサーの一つである。センサー素子は SnO_2 などの n 型酸化物半導体微粒子を焼結させた多孔質多結晶体からなり、可燃性ガス、電子受容性あるいは供与性ガスなどの接触によって、その抵抗値が大きく変化する。被検ガスの反応や吸脱着が速やかに起こるように、素子は通常 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ に加熱されている。空気中では、酸素の負電荷吸着によって酸化物粒子表面部にキャリア（この場合は電子）濃度が欠損した空間電荷層（空乏層）が生じており、その結果、隣接粒子間にキャリア輸送の妨げとなる電位障壁（ショットキーバリア）が形成され、素子は高抵抗状態にある。 H_2 などの可燃性ガスが接触すると、吸着酸素や表面格子酸素が反応消費される結果、電子が酸化物粒子に戻され、抵抗値が減少する。抵抗値は、被検ガス濃度に依存するので、それからガスを検知定量する。この場合、ガスの認識は、酸化物粒子の表面酸素が行い、信号への変換は粒子間ポテンシャルによってなされている。添加物がない場合は、このように酸化物粒子が認識機能と変換機能の二つを担うことになるが、一般には種々の添加物を加えることによって、それらの機能の修飾・改善がなされている。

2.2 認識機能

半導体ガスセンサーの実用化に大きく寄与したのは、Pd などの貴金属増感剤の発見であった。増感剤は、一般に酸化物半導体より被検ガスの酸化力が強く、被検ガスに対するレセプターとして働く。通常 1% 以下の少量の添加によって感度が飛躍的に向上する。しかし、増感が起こるためには、単に被検ガスの酸化力が強いだけでは不十分で、酸化物粒子と直接・間接の相互作用を持たなければならない。 SnO_2 素子に対する代表的な増感剤である Pd の場合、それが PdO として存在する空気中では、 SnO_2 は電子を PdO に奪われて仕事関数の大きな状態（高抵抗状態）にあるが、一部 Pd に還元される被検ガス中では電子が戻されて仕事関数が低下し、これによって大きな増感（電子的増感）が達成されている。一方、添加剤と酸化物との間にこのように強い電子的相互作用がない場合でも、添加剤がガス分子を活性化することによって表面反応を促進し、これが増感（化学的増感）につながっているとみられる場合（Pt 添加系など）もある。このほか、アルカリやアルカリ土類金属

表1 主な固体ガスセンサー

種 類	注目する物性、特性		素子構造
半 導 体 型	電気抵抗	表面型	酸化物の抵抗体（焼結体、薄膜、薄膜）
		バルク型	酸化物の抵抗体（焼結体）
	ダイオードの整流作用		金属-n 型酸化物接合
	MISFET のゲート電圧閾値		金属ゲート-MISFET
固体電解質型	起電力	平衡電位	固体電解質を隔膜とした電池
		混成電位	固体電解質を隔膜とした電池
	短絡電流		固体電解質を隔膜とした電池
	限界電流		固体電解質を用いた定電位電解セル+ガス拡散制御膜
圧 電 体 型	共振周波数		水晶振動子+吸着媒膜または燃焼触媒膜
	SAW 伝播速度		SAW デバイス+吸着媒膜
接 触 燃 焼 型	Pt 線条の電気抵抗		Pt 線条を包埋した燃焼触媒ビーズ
光ファイバー型	光吸収、消光		光ファイバー+感ガス層

酸化物の添加によって増感が起こる場合もある。酸化物粒子表面の酸塩基性質が修飾され、表面酸素の反応性などが変わる一方、被検ガスが複数の反応経路を持つ場合（エチルアルコールなど）には、反応経路の選択性が変わるからである。

2.3 変換機能

素子抵抗への変換は、上述のように粒子間ポテンシャルを介して行われる。粒子径が空間電荷層の厚み（ L ）の2倍より大きな領域では、粒子径によらず空気中あるいは被検ガス中で粒子間ポテンシャルはそれぞれ一定に保たれ、感度も粒子径にはほとんど依存しない。一方、粒子径が $2L$ より小さい領域では、電気抵抗、感度とも粒子径の減少とともに急増することが知られている（粒子径効果）。このように超微粒子化によって高感度を得ることができる。 L は、キャリア濃度（ n ）の減少とともに大きくなるので、酸化物の格子中に n を低下させるドーパントを導入すれば、より大きな粒子でも粒子径効果が現れる。他方、変換効率という観点からはキャリアの移動度（ μ ）も重要な因子となる。一般に導電率は、 n と μ の積に比例することから、 μ は粒子間ポテンシャルの変化（粒子表面の n の変化）を導電率変化に変換する際の比例係数になるからである。センサー材料として多用されるn型半導体酸化物（ SnO_2 , ZnO , WO_3 , In_2O_3 など）は、p型酸化物に比べて2~3桁大きな μ を持っている。

2.4 ガス拡散性（内部粒子の利用効率）

上述の議論では、酸化物粒子の集合構造が考慮されていない。実際の素子では、一次粒子が集合して二次粒子をつくり、さらにそれらが集まった組織となっている。被検ガスは素子表面から進入し、マクロポア中では分子拡散、メソポア中ではクヌーセン拡散、ミクロポア中では表面拡散に従いながら、内部へ拡散する。一方、ガスが可燃性であれば、順次反応消費される結果、内部へ進むに従って濃度が低下する。最も単純な場合としてメソポアだけが存在すると仮定できる薄膜素子（膜厚 L ）を取り上げ、膜の深さ方向（ x ）でのガス濃度プロファイルを求めたのが図1である。ガス（ H_2 ）はクヌーセン拡散（ D_K ）する一方、粒子表面との反応は一次式に従う（速度定数 k ）としたときの拡散方程式、 $(\partial C/\partial t) = D_K(\partial^2 C/\partial x^2) - k \cdot C$ 、を定常状態で解いて得たものである。図のように、 $m = L(k/D_K)^{1/2}$ で定義されるパラメーター m が小さい場合にはガスは最深部まで到達するが、 m が大きくなるに従って深部のガス濃度が低下し、極端な場合には、ガスは膜の表面近傍にしか存在しない。ガスに触れない深部の粒子は抵抗値変化に寄与することができない。高い感度を得るには内部の粒子までガスが到達しやすい構造にする必要があり、薄膜では膜厚を小さく、それ以外では二次粒子を小さくすること、またメソポア孔径を大きくし、マクロポアをよく発達させることが重要である。特に大きな分子量のガスでは D_K が小さくなりやすいため、このような高次構造効果に大きな注意を払う必要がある。なお NO_2 のように、単に吸着を起こすガスであっても高次構造が応答速度に大きな影響を与えることが見いだされている。

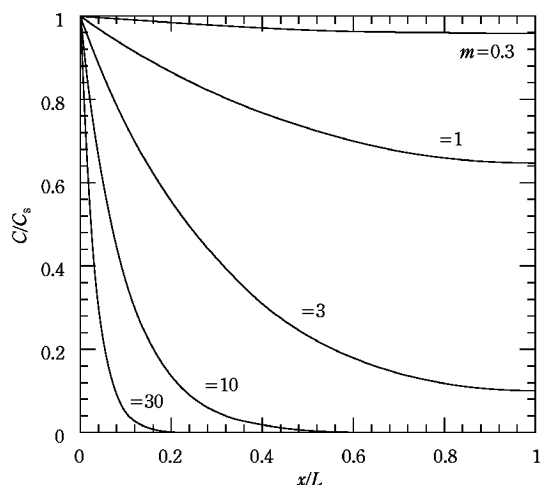
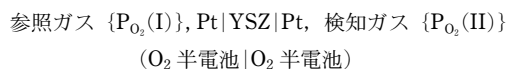


図1 多孔質膜内における被検ガス濃度プロファイルの一例

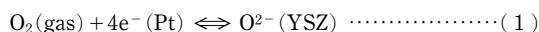
3 固体電解質ガスセンサー²⁾

3.1 検知原理

イオン導電率が比較的大きく、電子導電率が無視できる固体材料は固体電解質と呼ばれる。固体電解質を隔膜として電池や電解セルを組み立て、ガスセンサーに用いることができる。最もよく知られているのは、イットリア安定化ジルコニア（YSZ, O^{2-} 導電体）を隔膜に用いた次の濃淡電池型酸素センサーであろう。



両電極界面で式(1)の反応が起こり、両極間に式(2)の起電力が発生する。



$$E = RT/4F \ln P_{\text{O}_2}(\text{II})/P_{\text{O}_2}(\text{I}) \quad (2)$$

ここに F はファラデー定数、 $P_{\text{O}_2}(\text{I})$, $P_{\text{O}_2}(\text{II})$ は各界面の酸素分圧である。 $P_{\text{O}_2}(\text{I})$ が既知であれば E から $P_{\text{O}_2}(\text{II})$ を知ることができる。出力が $P_{\text{O}_2}(\text{II})$ の対数に比例することから、 $P_{\text{O}_2}(\text{II})$ の大きな変化を検知することができる。このセンサーでは、ガス（酸素）の認識は、検知極反応式(1)により行われている。また、この O_2 半電池と左側の O_2 半電池を結合することによって、検知極電位を起電力信号に変換している。

一方、上記のセルの検知極側を O_2 の拡散を制限する膜で覆い、検知極を卑、対極を貴にするような電位を印加すると、検知極から対極へ向けての酸素の電気化学ポンピングが起こる。ポンピングの大きさは、印加電圧とともに増大し、やがて膜を通しての O_2 供給に律速された飽和値（限界電流）に到達する。限界電流は外部の O_2 分圧に比例することから、その値から O_2 濃度を知ることができる。これが限界電流式の酸素センサーの原理である。この方式は O_2 分圧の小さな変化を検知するのに適している。この場合、ガス認識は電極反応によって、信号変換は限界電流によって行われている。このほか、様々の固体電解質を用いて、起電力式や限界電流式のガスセンサーが開発されているので、以下に略述する。

3・2 平衡起電力式

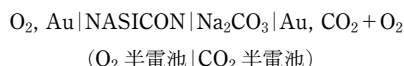
平衡起電力式ガスセンサーは、被検ガスと固体電解質の可動イオンあるいは固定イオンとの関係から以下の3タイプに分類できる。

タイプI：ガスと可動イオンが互換（例、YSZを用いたO₂センサー）

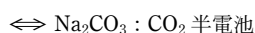
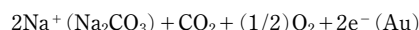
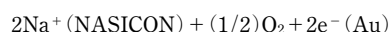
タイプII：ガスと固定イオンが互換（例、K₂CO₃を用いたCO₂センサー）

タイプIII：タイプIあるいはIIの半電池を結合したもの

タイプIの場合、ガス濃淡電池を構成することによってガスセンサーとすることができることは、酸素センサーを例として述べた。タイプIIでも、これは同様であり、種々の酸素酸塩を隔膜に用いた濃淡電池型ガスセンサーが報告されている。しかし、酸素酸塩を用いて安定した隔膜を得ることは通常困難で、実用性があるものは得られていない。これに対して、タイプIIIは、これらを折衷したものがある。例えば、NASICON (Na⁺導電体)を用いたCO₂センサーは、以下のように構築される。



それぞれの電極界面では、以下の電極反応が起こる。



両極での酸素分圧が等しい場合、統括反応は、Na₂O (NASICON 中) + CO₂ ⇌ Na₂CO₃ となり、起電力 $E = E_0 + (RT/2F) \ln P_{\text{CO}_2}(\text{II})$ を発生する。E₀は種々の物性値を含む定数である。このセンサーは、右側のCO₂半電池（タイプII）を左側のO₂半電池（タイプII）と結合した化学電池である。通常O₂半電池は、CO₂に感応しないので、参照ガスを分離する必要がなく、プローブ型の単純なセンサー構造にすることができる。同様に硝酸塩や硫酸塩を補助相に用いれば、NO₂やSO₃を検知するセンサーが得られる。表2に示したように、ガスの認識機能を担う無機酸素酸塩の役割は重要で、その選択、多成分化、作製法の工夫などによって、応答速度や被検ガスの検出下限濃度などを改善できることが少なくない。なお、結合される両半電池の可動イオンが異なる場合には、それらを電気化学的に結びつける界面化合物(イオンブリッジ)が必要になり、これについても留意しなければならない。

上記の例では金属電極を用いているが、これをITOなどの酸化物電極に代えれば、より優れたセンサー特性が得られることがある。例えば、上記CO₂センサーは400℃以上で動作するが、ITO電極を用いたものは湿度存在下、室温で良好に動作する。また、上記の例では、被検ガス半電池を他の半電池と結合しているが、電界効果トランジスター(FET)チップと結合することも可能で、対極不要、高入力インピーダンスを特徴とするFET結合型のNO₂センサーやCO₂センサーも得られている。

表2 補助相接合型固体電解質センサー（第III種）の例

被検ガス	固体電解質	補助相	作動温度(℃)	濃度範囲
CO ₂	NASICON	Na ₂ CO ₃ -BaCO ₃	550	4 ppm~40%
		Li ₂ O ₃ -CaCO ₃	500	4 ppm~40%
		Li ₂ O ₃ -BaCO ₃	550	4 ppm~40%
			270	4 ppm~40%
NO ₂	MgO 安定化ジルコニア	Li ₂ CO ₃	600	4 ppm~40%
	NASICON	NaNO ₃	150	1~200 ppm
		NaNO ₃ -Ba(NO ₃) ₂	200~450	1~200 ppm
		NaNO ₂	150~225	0.1~200 ppm
		NaNO ₂ -Li ₂ CO ₃	150	0.005~200 ppm
NO	MgO 安定化ジルコニア	Ba(NO ₃) ₂	450	4~200 ppm
	NASICON	NaNO ₂	150~225	1~800 ppm
SO ₂	MgO 安定化ジルコニア	Li ₂ SO ₄ -CaSO ₄	700	2~200 ppm
		Li ₂ SO ₄ -CaSO ₄ -SiO ₂	650	2~200 ppm

3・3 限界電流式

YSZ隔膜を通しての酸素のポンピング作用を利用した限界電流式酸素センサーはすでに説明した。同じセルに水蒸気を導入すると、より高い印加電圧で、H₂O + 2e⁻ → H₂ + O²⁻（作用極）、O²⁻ → 1/2 O₂ + 2e⁻（対極）の電気化学反応が起こり、やはりポンピング電流が流れる。O₂とH₂Oの共存下で印加電圧を走査すると、一段目でO₂分圧に比例する限界電流が、二段目でH₂O分圧に比例する限界電流がそれぞれ現れる。この原理を応用した水蒸気（絶対湿度）センサーが開発されており、また同様な原理が全NO_xセンサーにも応用されている。これらはいずれも被検ガスと固体電解質の関係がタイプIのものである。最近、タイプIIIのものとして、NASICON (Na⁺導電体)隔膜を用いた電解セルの対極にNa⁺供給相としてNaNO₂を付加した構造の限界電流式NO₂センサーが報告されている。検知極を卑に分極すると、Na⁺ + NO₂ + e⁻ → NaNO₂の電気化学反応が起こり、Na⁺が対極から検知極に移動する。NO₂分圧が低いところでは、電流はNO₂分圧に比例するので、これを出力信号に用いる。



山添 昇 (Noboru YAMAZOE)

九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門 (〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1)。九州大学大学院工学研究科博士課程修了。工学博士。《現在の研究テーマ》機能性無機材料の開発、機能性デバイスの開発。



酒井 剛 (Go SAKAI)

九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門 (〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1)。九州大学大学院総合理工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。《現在の研究テーマ》金属酸化物微粒子の湿式調製、半導体ガスセンサの高性能化。

3・4 混成電位式および短絡電流式

前述の平衡起電力式酸素センサーの検知極側に可燃性ガス(例えば H_2)が存在すると、可燃性ガスの燃焼に伴う平衡酸素分圧の減少から予想される以上に起電力が変化することがある。この場合、検知極界面では酸素のカソード反応($\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$)のほかに、 H_2 と O^{2-} が関与するアノード反応($\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$)が起こり、局部電池が構成されている。検知極の電位は、両反応の速度が等しくなる電位(混成電位)に固定され、近似的に $E = a + b \log P_{\text{H}_2}$ (a, b 定数)で表せる。通常、可燃性ガスは O_2 共存下では接触酸化によっても消費されるので、接触酸化活性が高い電極(Ptなど)では、高温では混成電位が発生しにくい。一方、接触酸化活性の小さい

金属酸化物半導体(SnO_2 など)を電極に用いれば、比較的高温でも大きな混成電位が発生することが多い。混成電位を用いた煙道中の可燃性ガス(CO 、プロピレンなど)や NO あるいは NO_2 ガスを検知するセンサーが研究されている。また、混成電位が発生する場合、検知極と対極を短絡すると被検ガス分圧に依存した電流が流れることがあり、これもセンサーに利用される。

文 献

- 1) 山添 昇: 触媒, **44**, 265 (2002).
- 2) N. Yamazoe, N. Miura: *J. Electroceramics*, **2**, 4, 243 (1998).

日本分析化学会研究懇談会の御案内

日本分析化学会の研究懇談会に入会御希望の方は下記に照会ください。

- ① ガスクロマトグラフィー研究懇談会
- ② 高分子分析研究懇談会
- ③ X線分析研究懇談会
- ④ 液体クロマトグラフィー研究懇談会
- ⑤ 有機試薬研究懇談会
- ⑥ 有機微量分析研究懇談会
- ⑦ 非水溶媒研究懇談会
- ⑧ 化学センサー研究懇談会
- ⑨ 電気泳動分析研究懇談会
- ⑩ イオンクロマトグラフィー研究懇談会
- ⑪ フローインジェクション分析研究懇談会
- ⑫ 環境分析研究懇談会

◇照会先

- ①～④: 〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号 社団法人日本分析化学会〔電話: 03-3490-3351〕
- ⑤: 〒060-0810 札幌市北区北10条西5丁目 北海道大学大学院地球環境科学研究科内 中村 博〔電話: 011-706-2259〕

- ⑥: 〒192-0398 八王子市南大沢1-1 東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻 内山一美〔電話: 0426-77-2829〕
- ⑦: 〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 岡田哲男〔電話: 03-5734-2612〕
- ⑧: 〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学大学院理学系研究科化学専攻分析化学研究室内〔電話: 03-5841-4351〕
- ⑨: 〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1 広島大学大学院工学研究科応用理化学講座内 育田夏樹〔電話: 0824-24-7608〕
- ⑩: 〒489-0884 瀬戸市西茨町110 産業技術総合研究所中部センター瀬戸サイト 田中一彦〔電話: 0561-82-2141〕
- ⑪: 〒700-8530 岡山市津島中3-1-1 岡山大学理学部化学教室 大島光子〔電話: 086-251-7847〕
- ⑫: 〒305-8506 つくば市小野川16-2 国立環境研究所動態化学研究室 切刀正行〔電話: 0298-50-2434〕

その他の検出法

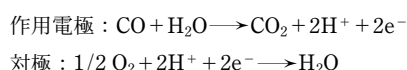
中野 信夫, 長島 珍男

本項では、紙面の制約を考慮して、分析対象物質をガスに限定し、イオン選択性電極（イオンセンサー）、バイオセンサー及び固体ガスセンサー以外の種々のガスセンサー及びガス検出法について記述する。

化学センサーの定義から逸脱していると思われる方法もあるが、記述した方法に見られる電解電流、吸光度及び発光量等はいずれも分析目的化合物の量（あるいは濃度）に選択的に対応した応答値である。また、いずれの方法も連続測定が可能であることから、化学センサーの一部の中に入れてまとめたものである。

1 定電位電解式ガスセンサー

一酸化炭素（CO）を含む試料ガスを一定電位に保たれている作用電極上に流すと、次の反応が起こる。



このときに発生する電流（ I ）とガス濃度（ C ）の関係は下式で表される。

$$I = F \cdot A \cdot D \cdot C \cdot n / t$$

ここでは F はファラデー定数、 A は電極面積、 D はガスの膜透過係数、 t は膜の厚さ、 n は反応電子数である。式の中で F 、 A 、 D 、 t は使用するセンサーにおいて一定であるので、電解電流はガス濃度と n の積に比例する。その電解電流を測定し、目的成分の濃度を測るものを定電位電解式ガスセンサーと呼び、その構造を図1に示す。センサーはプラスチック容器に三つの電極（作用電極、対極、参照電極）と電解液（5 M 硫酸）で構成されている。作用電極は参照電極とポテンショスタット回路を用いて、一定電位に保たれている。検量線は既知濃度の標準ガスにより求める。

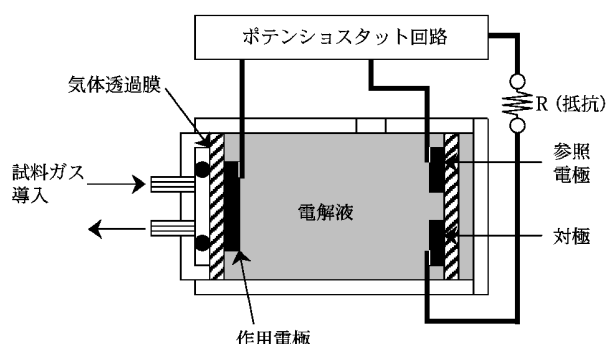
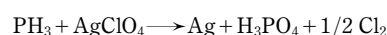


図1 定電位電解式ガスセンサーの構造

同様の酸化反応により、他の成分を検出することが可能である。本方法は電極材料や電位を選択することにより、ある程度の選択性を持たせることができる。このように対象ガスを作用電極で直接反応させる方式のほかに、電解液中の試薬と対象ガスを反応させて、その生成物を検出する方式（間接電解式）もある。この好例として、HF はヨウ素酸イオンと反応して定量的に I_2 を生成することを利用した大気中の HF の電解式ガスセンサーがある。

2 テープ光電光度法

発色剤を含浸させたテープにガスを透過させると、化学反応によってテープが発色する。例えば、ホスフィン（ PH_3 ）がテープに接触すると、次式のように銀のコロイドが生成するので、白いテープが褐色に変化する。この発色の程度を測ることにより目的成分の濃度を知る方法をテープ光電光度法と呼び、基本的には可視吸光度法と同じである。



テープ光電光度装置の検出部の概略を図2に示す。発色試薬を担持するテープは、通気性を有する多孔性セルローステープから成る。発色剤を溶解させた液にテープを浸漬させた後、液から引き上げ十分乾燥させる。発色剤には良好な発色反応を行わせるために、保湿剤としてのグリセリンが含まれている。また、これはテープ表面上での光吸収に良い効果がある。試料ガスは、吸引ポンプを用いてガス吸引部（サンプリングチャンバー）の直径約 1 cm の通孔を通してテープに導入される。ガ

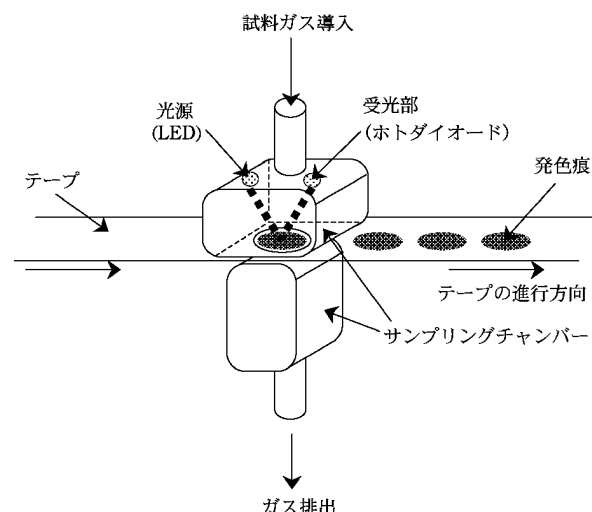


図2 テープ光電光度法の検出部の概略

ス吸引部は遮光容器として構成されており、内部に発光素子(LED)と受光素子(フォトダイオード)をテープの発色部を検出できるように配置収納している。所定のガス導入時間、試料ガスがテープを透過すると、テープ中の発色剤と反応して発色するため、試料ガス導入後にテープに当てられた光の反射光強度は減少する。この反射光強度を試料ガスの濃度に対する応答値とする。検量線は標準ガスにより求める。この方式における測定光のビームの直径は、発色部の直径より小さいこと及び測定光が発色層より深く達していることが必要である。本法は、ガス流量を一定に保ち、テープ作製条件を検討しテープの発色むらなどの影響を除去することで精度よい結果が得られ、高感度かつ選択性に優れ、測定ごとにテープの発色部が更新されるので履歴現象が全く起こらない等、多くの長所を備えている。

3 赤外線ガス検出器

分子が二つ以上異なる原子から成るガス分子(異核分子: CO, CO₂等)はその分子構造によって決まる特定波長の赤外線(1~20 μm)の光を吸収する。光吸収はランベルト-ベールの法則が成立している。すなわち、測定ガスの種類によって測定波長を選択し、その光吸収の強さで濃度を決定することができる。COは4.6 μm, CO₂は2.8, 4.4, 14 μmの光を測定光として用いている。

図3に赤外線式ガス検出器の構造を示す。赤外線を発する光源と、ガスの通過する試料セル及び赤外線の光量を検知する赤外線センサーから構成されている。センサーの前には波長選択用の光学フィルター、光を断続させるチョッパーが配置され、交流信号として増幅される。

この方式は精度が高く、ガスと反応して消費される部分がないため、長期的な安定性に優れている。本法は、大気中のCO及びCO₂測定用として公定法としても規定されている。

また、最近ではPFC(パーフルオロコンパウンド)も赤外線を良く吸収するので、PFCガス処理装置の破過検出器としても使用されている。

4 炎光光度検出器

硫黄及びリン化合物に対して選択的に検出できる炎光光度検出器(flame photometric detector: FPD)は、ガスクロマトグラフの検出器として広く使われている。

硫黄化合物は水素過剰のフレイム中に導入されると分解し、

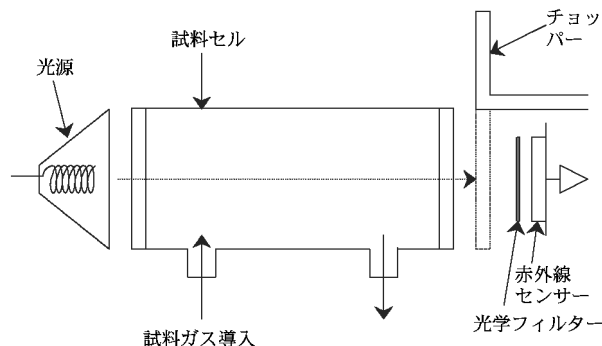
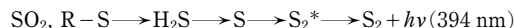


図3 赤外線ガス検出器の構造

硫黄は硫化水素を経て硫黄原子となり、これが再結合して励起状態のS₂^{*}分子が生成する。このものが放射する発光スペクトルが信号源になって硫黄化合物が検出されることになる。これを式で表すと次のように示される。



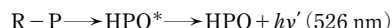
この反応の中で硫黄原子の再結合が律速段階となっており、フレイムの条件によって大きく影響されている。例えば水素の流量を100 ml min⁻¹、酸素+試料ガスの流量を150 ml min⁻¹に設定すると、酸素対水素のモル比をメチルメルカプタンの場合1:3.8、二酸化硫黄及び硫化水素の場合1:4.1のとき、応答の大きさRと試料濃度Cとの関係を示す次式のべき数nは最大になり、それぞれ1.82, 1.95及び1.94である。

$$R = kC^n$$

但し、kは定数、Cは硫黄化合物の体積濃度又はモル濃度

FPDは硫黄化合物に対し5 ppb~1 ppmの範囲にわたってlog Rとlog Cの間に直線的な応答が得られている。

リン化合物の場合も、硫黄化合物と同じように水素過剰のフレイム中に導入すると、次式で示される反応により発光が起こる。



リン化合物の場合には硫黄化合物とは異なり、リンの濃度に比例した発光量が得られている。

一つの水素炎に対して二つの発光検出器(通常は光電子増倍管)を設置して、394 nmと526 nmの光を通す光学フィルターを通過した光量を計れば、硫黄とリンの濃度を同時に測定することができる。

5 化学発光検出器

発熱反応には化学発光が伴うと考えられ、多くの酸化反応から化学発光が認められている。

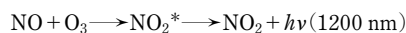
化学発光で得られる光量は極微弱で、炎を用いる発光とは異なり、その化学反応独自の発光であることから、分光することなく全波長の光を光電子増倍管を用いて測定している。

5.1 オゾン-エチレン系

オゾンは、エチレンと気相中で混合させると瞬時に反応し、発光する。その発光強度を測定することにより大気中のオゾン濃度が測定できる。オゾンを含む試料ガス(0.71 min⁻¹)と純度97%以上のエチレン(51 min⁻¹)を混合させて反応させると、430 nmを中心とした300~600 nmの波長の光を発する。その光量はオゾンの濃度に比例する。この方法は反応ガスとしてのエチレンの供給、排ガス中のエチレンの処理、機器の校正等に難点があるため、特殊な場合でのみ用いられている。

5.2 一酸化窒素-オゾン系

一酸化窒素はオゾンと反応して、次式に従って、その濃度に応じた発光量を示す。



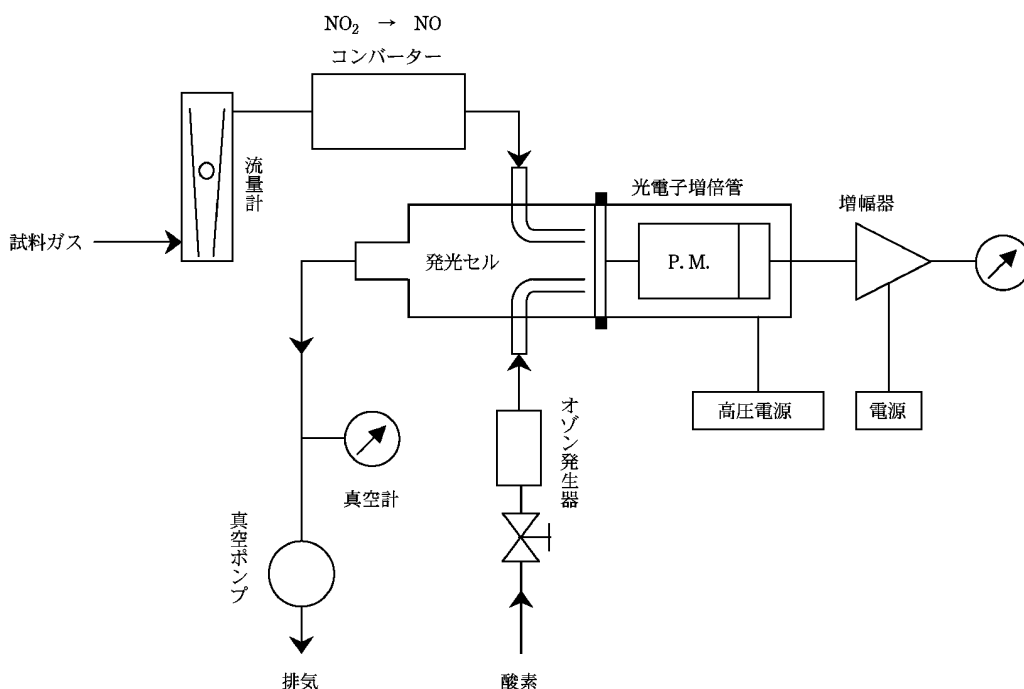


図4 NO, NO₂用化学発光測定装置

試料ガス中のNOの一部がオゾンと反応して励起状態のNO₂*になり、直ちにNO₂に変化する。そのときに600~3000 nm (最大は1200 nm) にわたる波長帯の発光が起こる。NO-O₃系の発光効率はO₃-エチレン系よりも100倍くらい高いが、発光が長波長側にあるため、この測光に適した光電子増倍管が得たい欠点がある。600 nm以下の光は他成分の由来と考えられ、誤差となるのでカットフィルターを用いて除去している。

試料大気 (0.7 l min⁻¹) および酸素ガスの無声放電により調製したオゾン (30 ml min⁻¹) を、減圧された1 lのガラス製反応器に導入し反応させ測光する (図4)。

二酸化窒素の測定には、NO₂をコンバーターによりNOに還元後、本法により測定すれば、NO+NO₂ (NO_xという) が測定できることになり、還元しない時の値 (NO) を差し引けばNO₂の値が求まることになる。

欠点のないコンバーター (NO₂→NO) はなく、EPAでは、300℃に加熱したグラファイトカーボンを用いている。又これ以外にも種々のものが市販されているが、比較的良いとされているのがstainless steelコンバーターであり、150~250℃で使用されている。

文 献

- 1) 清山哲郎: “化学 One Point Vol. 16 化学センサー”, (1985), (共立出版)。

- 2) 鈴木静夫: “大気環境科学”, (1993), (内田老鶴圃)。
- 3) 荒木 峻, 高橋 昭: “大気汚染の自動分析”, (1974), (化学同人)。
- 4) N. O. Korolkoff: *Solid State Technol.*, **32** (12), 49 (1989)。
- 5) 中野信夫, 山本明弘, 小林良夫, 長島珍男: 分析化学, **42**, 537 (1993)。
- 6) T. Sugiyama, Y. Suzuki, T. Takeuchi: *J. Chromatogr.*, **77**, 309 (1973)。
- 7) J. G. Eckhardt, M. B. Denton, J. L. Mayers: *J. Chromatogr. Sci.*, **13**, 133 (1975)。



中野信夫 (Nobuo NAKANO)

理研計器株式会社 (〒174-8744 東京都板橋区小豆沢 2-7-6)。東京理科大学理学部卒。工学博士。《現在の研究テーマ》室内環境中の微量有毒ガスの定量タイプの開発。《主な著書》“クリーンルーム設計と運転・維持管理” (分担執筆) (情報機構)。

《趣味》テニス, ゴルフ。

E-mail: n-nakano@rikenkeiki.co.jp



長島珍男 (Kunio NAGASHIMA)

工学院大学工学部 (〒192-0015 東京都八王子市中野町 2665-1)。工学院大学工学部卒。工学博士。《現在の研究テーマ》環境大気, 水質の簡易分析方法の開発。《主な著書》“作業環境測定のための分析概論第5版” (分担執筆) (日本作業環境協会)。

《趣味》将棋, 草花観賞。

E-mail: bt10450@ns.kogakuin.ac.jp

食 品

都 甲 潔

1 ま え が き

おいしさの判定には、味覚^{きゅうかく}、嗅覚、視覚、聴覚、触覚といった五感のみならず、そのときの体調や気分、そして生まれ育った食環境すらもきいてくる。従って、食品の（総合的な）味を決めることは機械では不可能で、人間しかできない、ということになる。もしも味や匂いを数値化できる装置があれば、私たちの食に対する考え方、そして食文化は大きく変わることが期待される。

化学センサーは、一般に化学物質を検出するためのセンサーであり、その意味では、ここで紹介する味覚センサーもその範疇^{はんちゅう}に含まれる。しかし、その思想と方法はかなり異なる。というのも、味覚を数値化するという場合、化学物質を検出したからといって、必ずしも人の感じる味はわからない。食品には数百種類ともいわれる化学物質が含まれており、その中のどの化学物質が味に貢献しているかは一般には不明である。しかも、各化学物質間（または各味質間）にも相互作用があり、化学物質（そして味質）は互いに独立ではない。例えば、コーヒーに砂糖を入れると、甘味はもちろん増すが、同時に苦味は減る。これは、カフェインなどの苦味を砂糖が抑制したからである（苦味抑制効果）。また、カフェインの入っていないコーヒーでも苦い。この事実は、カフェインだけでなく他の化学物質も苦味に寄与していることを意味しており、幾つもの種類の物質が苦味を作り出していることを示唆する。つまり、食品の味の正体（化学物質）は不明で、しかも互いに相互作用がある、というのが味覚の世界なのである。

また、味覚は人（生物）がいて初めて意味がある、という事情もある。長さや重さは人と無関係に存在する。つまり、これらの量は物質の属性である。しかし、味は人がいて初めて生じる概念であり、もちろん物質の物理化学的性質を反映しているのではあろうが、それが直接に「味」となるわけではない。

それでは、味を測るには、どのような戦略をとれば良いのだろうか。一つの方法は、生体に倣うことである。ここで紹介する味覚センサーは、バイオミメティック（生体模倣）化学センサーの成功例の一つであり、人が感じる味を出力すると同時にその識別能力・感度・耐久性ともに人の舌を超えている。

2 味覚センサー

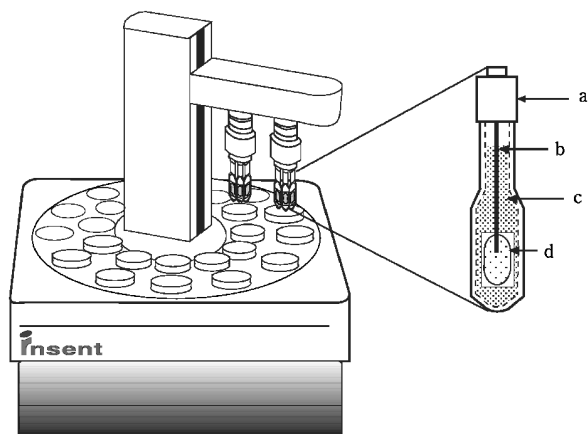
味覚センサーは、脂質/高分子ブレンド膜を味物質の受容部分とし、この複数の脂質膜からなる電位出力応答パターンから味をデジタル化する^{1)~3)}。これは舌の細胞の生体膜が脂質とタンパク質からできていることに着目し、その構成成分の一つである脂質を実際に利用できる形で作り上げたものである。

図1に示すように、脂質膜電極は塩化ビニルの中空棒にKCl溶液と銀線を入れ、その孔に脂質/高分子膜を貼りつけたものである。特性の異なる脂質/高分子膜を八つ（または七つ）準備し、脂質膜電極と基準となる参照電極との間の電位差を計測する。なお、これらの膜のことを以下「チャンネル」と呼ぶことにする。脂質の選択には任意性があるが、まずは生体膜の脂質の官能基を網羅する形で選ばれた。

五つの味のうち、塩味とうま味に対する応答パターンを図2に示す。なお、味は五つの基本味からなり、塩味、酸味、甘味、苦味、そしてうま味である。最後の「うま味」は日本人の発見した味であり、英語でもそのまま *umami* と呼ばれる。

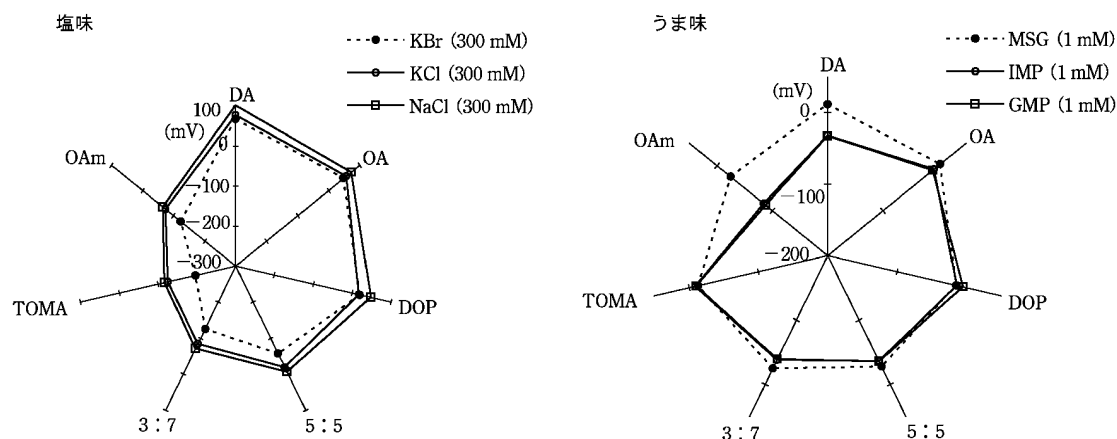
さて、味覚センサーの応答の誤差は1%を切っているので、各味の識別^{めいりよう}が可能である。図2から、塩味の応答パターンとうま味のパターンが大きく異なっていることがわかる。しかし、同じ味質の物質に対しては似たパターンを示す。例えば、塩味を呈するNaCl, KCl, KBrでは似たパターンを示し、うま味を呈するグルタミン酸ナトリウム（MSG）、イノシン酸ナトリウム（IMP）、グアニル酸ナトリウム（GMP）でも同様に似たパターンを出す。味覚センサーは個々の味物質ではなく、味そのものに応答することがわかる。まさしく「味を測る」センサーである。

図3に、受容膜である脂質/高分子膜と化学物質との相互作用を各味質に分けて示している。塩味を生じる物質は、膜の近傍にて静電相互作用を行う。苦味を生じる物質はその疎水性基部分で膜の内部に侵入するといったように、各味質と脂質/高分子膜との相互作用が異なる。その相互作用の違いが（人の感



a: 電極端子, b: 銀・塩化銀線, c: 3M 塩化カリウム, d: 脂質/高分子膜

図1 味認識装置 SA402B (㈱インセント製)



DA, OA, DOP, TOMA, OAm はそれぞれデシルアルコール, オレイン酸, ジオクチルホスフェート, トリオクチルメチルアンモニウムクロライド, オレイルアミンなる脂質。5:5, 3:7 は DOP と TOMA をそのモル比で混合した脂質。

図2 塩味とうま味に対する応答パターン

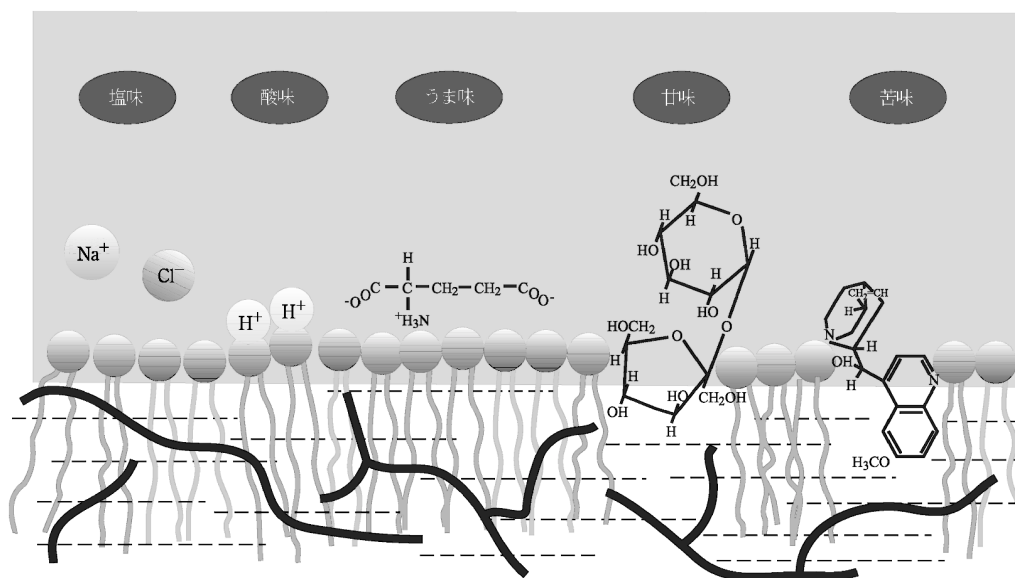


図3 五つの味物質と脂質/高分子膜との相互作用の模式図

じる) 味質に外ならないというわけである。

また、たとえ化学物質の構造が異なっても、同じ味を生じることがある。植物由来のアルカロイドであるキニーネは中世にはインカの秘宝と重宝され、今でもマラリアの治療薬として使われているが、これは苦味を呈する。また、アミノ酸であるトリプトファンは、食欲、睡眠、学習、気分などに関連した神経伝達物質セロトニンの原料となるが、やはり苦味を呈する。このキニーネとトリプトファンは見かけ上かなり異なる化学構造をもっているにもかかわらず、同じ苦味を呈する。

味覚センサーは、双方の苦味を数値化することが可能である。図4に、キニーネとトリプトファンに対する応答パターンを示す³⁾。なお、パターンの囲む面積が1になるように規格化されている。濃度に無関係のパターンとなっており、これが味覚センサーのいうところの「味」なのである。図から、キニーネとトリプトファンのパターンはほとんど同じであることが見て取れる。実際、パターン間の相関は0.90である。

それでは、人、そして味覚センサーはこれらの物質のどこを

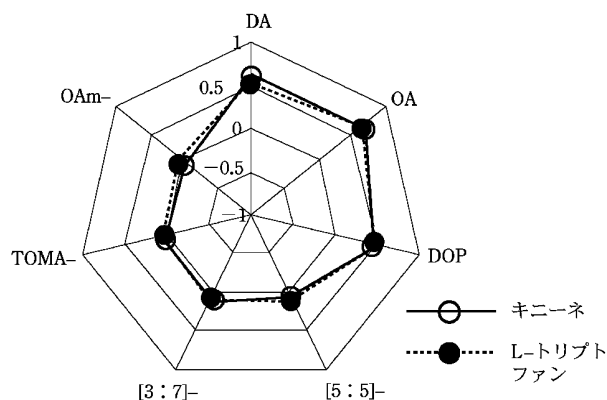


図4 キニーネとトリプトファンに対する応答パターン

拾って(検出して)いるのであろうか。先の「相互作用」という言葉を使えば、双方は膜との相互作用という意味において、同じ相互作用をするため同じ味質を生じるといえる。構造に目

を向ければ、キニーネもトリプトファンも複素環式構造を持っているためとも考えられるが、これにはさらに検討の余地がある。しかし、味覚や嗅覚においては、このような化学物質の「部分構造」の認識が重要な役割を果たしていることはほぼ間違いないように思える。

3 食品の味

図5は、5種類のビールを測定した結果である。放射軸のフルスケールは20 mVである。各種ビールが異なる電位応答パターンを示すことがよくわかる。

またセンサー出力から、横軸が「濃厚な味」と「さわやかな味」、縦軸が「シャープな味」と「まろやかな味」を表すテイスティングマップを作ることも可能である⁴⁾。

図6は41種類のミネラルウォーターを味覚センサーで測り、主成分分析して得られたテイスティングマップである。なお、主

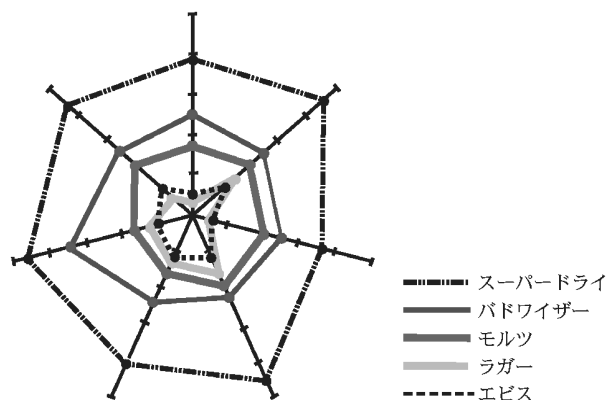


図5 味覚センサーの5種類のビールへの応答パターン

成分分析とは、多次元で表されたデータを少数次元で表す統計解析の一手法である。今は味覚センサーの八次元データを二つの軸で表現したいわけである。横軸がほぼ硬度を反映している。図の右がヘビーな味で、左に行くと味がしない（ピュア）ということになる。ヘビーな味とはやや重い味という意味であるが、人によっては甘い味と覚えることもある。また図を上に行くほど Na^+ や K^+ といった1価イオンの濃度が高く、下に行くほど Ca^{2+} や Mg^{2+} といった2価イオンの濃度が高くなる。従って、図の上方がソルティ（塩味）、下方がピター（苦味）といえる。

4 食品の香り

鼻をつまんでリンゴジュースとオレンジジュースを飲み比べると、区別がつかない、という話をよく聞く。食品の認識・識別にそれぐらい匂い（香り）の占めるウェイトが高いということである。有機膜を被膜した水晶振動子型匂いセンサー、酸化物半導体を用いた匂いセンサーと、いくつかの種類の匂いセンサーが開発されている。ここでは、味覚センサーを用いて食品の香りを測る試みを紹介しよう。

方法は、食品から強制的に香りを飛ばし、水に再吸収させ、それを味覚センサーで測るというものである。以下、この香りを含んだ水を「香り水」と呼ぶことにしよう。一般に、ワインやビールの劣化は、味覚センサーでそのまま測ることができる。しかし、めんつゆの劣化は匂い成分に反映され、味覚センサーの通常の方法では測ることができない。実際、鼻をつまむと、劣化を感じることができない。めんつゆの劣化は、味でなく匂いに現れるのである。

そこで、香り水を測る方法が考案された。また、匂い物質に多くみられる非電解質を高感度で検出するように、センサー受

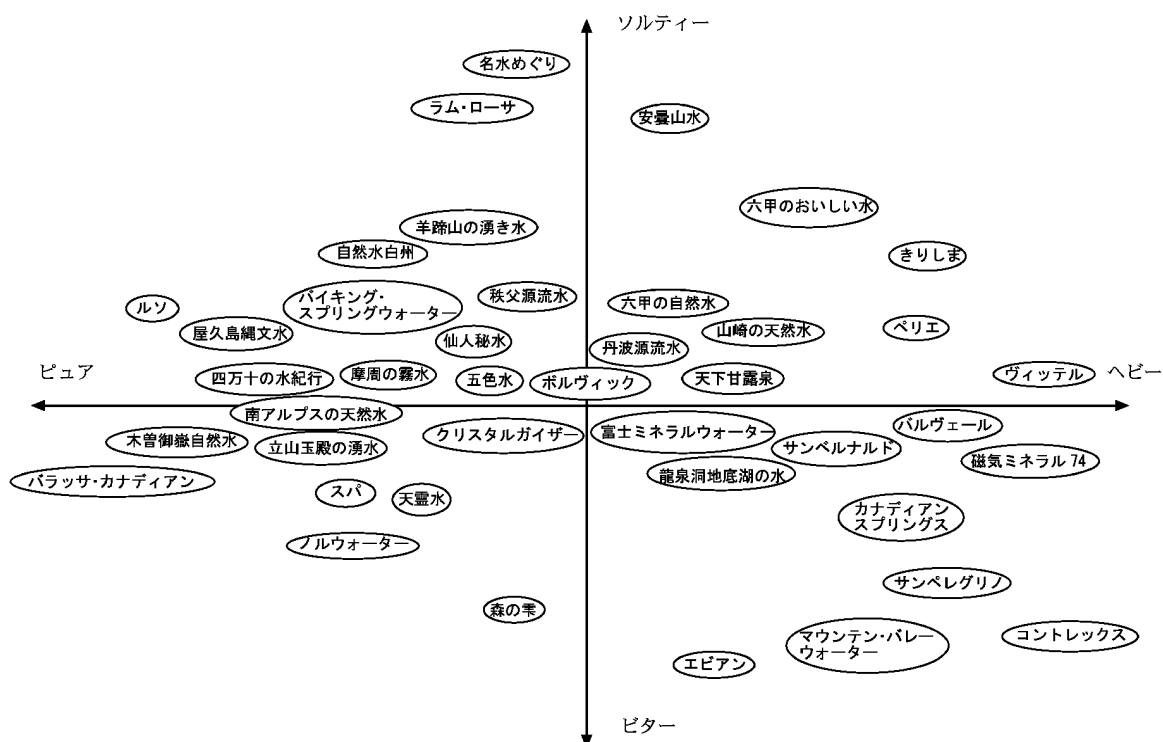


図6 ミネラルウォーターのテイスティングマップ

容膜にも改良が施された。その結果、味覚センサーを用いて正常のめんつゆと劣化しためんつゆの識別を行うことができた。

このように、味覚センサー1台で味と匂いを測ることできるため、サンプルの前処理を含めた形でのシステム化が行われ、本システムは食品製造分野、品質管理分野ですでに使われつつある。

5 鮮度センサー⁵⁾

最後に、酵素を用いたバイオセンサーについて紹介しよう。魚の死後、高エネルギー化合物のアデノシン5'-三リン酸(ATP)はアデノシン5'-二リン酸(ADP)、アデノシン5'-リン酸(AMP)、イノシン-5'-リン酸(IMP)、イノシン(HxR)、ヒポキサンチン(Hx)の順序で分解する。1959年に、魚肉中のHxRやHxなどの量が、人の判断による鮮度の評価と良い相関のあることが見いだされた。その後、さらに研究が進められ、今では次のK値なる指標が提案されるに至っている。

K 値 (%) =

$$\frac{[\text{HxR}] + [\text{Hx}]}{[\text{ATP}] + [\text{ADP}] + [\text{AMP}] + [\text{IMP}] + [\text{HxR}] + [\text{Hx}]}$$

このK値が0~20%では刺身などに提供できる高い鮮度の魚、20~40%では加熱による調理に向けた魚の状態となるので、K値が小さいほど新鮮な魚肉ということになる。

鮮度センサーシステムは、キサンチンオキシダーゼとスクレオシドホスホリラーゼ固定化膜とスクレオチダーゼ固定化膜のハイブリッド膜と酸素電極からなる。測定時間は20分程度である。本センサーで、ヒラメ、スズキ、タイ、アジなどの魚の

K値をきちんと測れることが示されている。またIMP, Hx, HxR量を放射3軸にとることで、パターンの形から鮮度を評価することも可能である。

以上のように、人の味覚を再現する味覚センサーや食品の鮮度評価が可能なバイオセンサーなどはすでに現場に導入されており、今後DNAチップ技術などの導入や、人の感性を取り込んだ情報処理システムの構築で、食の品質、安全性やおいしさなどの評価システムがますます普及していくことが期待される。

文 献

- 1) 都甲 潔：“味覚を科学する”，(2002)，(角川書店)。
- 2) 都甲 潔編著：“感性バイオセンサー”，(2001)，(朝倉書店)。
- 3) K. Toko: “*Biomimetic Sensor Technology*”，(2000)，(Cambridge University Press)。
- 4) 都甲 潔：ぶんせき，2002，608。
- 5) 大橋 実，大熊廣一：“食と感性”，都甲 潔編，p. 81 (1999)，(光琳)。



都甲 潔 (Kiyoshi Toko)

九州大学大学院システム情報科学研究院
(〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)。
九州大学大学院電子工学科博士課程修了。
工学博士。◀現在の研究テーマ▶味覚と嗅覚という化学感性を定量化し、人の生物としてのオリジンを探る研究。◀主な著書▶“*Biomimetic Sensor Technology*” (Cambridge University Press)。
E-mail: toko@ed.kyushu-u.ac.jp

原 稿 募 集

ロータリー欄の原稿を募集しています

内 容

談話室：分析化学、分析方法・技術、本会事業（会誌、各種会合など）に関する提案、意見、質問などを自由な立場で記述したもの。

インホメーション：支部関係行事、研究懇談会、国際会議、分析化学に関連する各種会合の報告、分析化学に関するニュースなどを簡潔にまとめたもの。

掲示板：分析化学に関連する他学協会、国公立機関の主催する講習会、シンポジウムなどの予告・お知らせを要約したもの。

執筆上の注意

1) 原稿量は1200~2400字（但し、掲示板は

400字）とします。2) 図・文献は、原則として使用しないでください。3) 表は、必要最小限にとどめてください。4) インホメーションは要点のみを記述してください。5) 談話室は、自由投稿欄ですので、積極的発言を大いに歓迎します。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。原稿の送付先、その他の問い合わせは下記あてにお願いします。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ 304号

(株)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

〔電話：03-3490-3537〕

工業

伊 東 哲

1 はじめに

「工業」分野で利用されている化学センサーの最新の取り組みについてメーカーの視点から報告する。近年、化学センサーの種類や性能において革新的な発見や発明がなされているわけではない。むしろ成熟期に入っているというべきで、安価で、使いやすく、故障しない、という実用的な信頼性が求められてきていると言える。

化学センサーの代表的なものとしては、pH 電極・ORP 電極・イオン電極など電位差測定法によるセンサー、隔膜式電極という分類で酸素/溶存酸素電極・水素/溶存水素電極・一酸化炭素電極などのガルバニ式・ポーラロ式・定電位電解式などと呼ばれるガスセンサー、センサーと呼べるかどうか分からないが電気伝導率センサー、残留塩素センサーなどがあり、工業計測で活躍している。

一般に電極とセンサーは同義語として使用されているが、電極という呼称は、溶液の中に挿入して電気分解や電気めっきなどに使用する電極棒というイメージがあり、単電極としてのガラス電極や比較電極はまさに電極と呼ばれるものである。センサーという呼称は、温度センサーなどの物理センサーと同じような感覚で、流体または雰囲気の中に暴露して、その中の特定の物質を検知・定量できるデバイスというイメージがある。例えば pH 電極では、ガラス電極・比較電極・測温素子などが複合化して一体となっていて pH センサーと呼ぶほうがふさわしいと思われるような商品になっている。

化学センサーの工業界での利用において、特に目覚ましい革新的な変化はないので、いくつかのセンサーに焦点を当てて、メーカーの視点からマーケットの要求に対する改良開発の事例について、いくつか紹介したい。

2 強度を求められるガラス膜

pH 計測は、工業分野ではプロセス、ユーティリティ、排水、品質管理などあらゆる分野で使用されていて、その計測のほとんどがガラス電極法によっている。

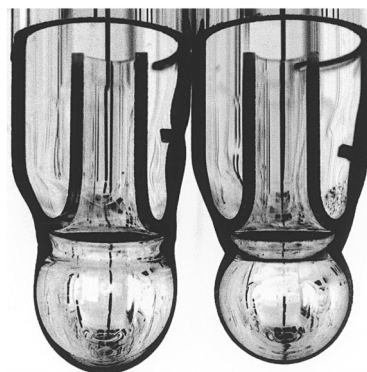
実用という見地から pH 電極の改良の歴史を見た場合、比較電極の液絡電位を安定にするための塩化カリウム内部液の補充管理の方法と、更にそのメンテナンスから開放されるための塩化カリウム内部液の無補充化への改良が重点的であったと言える。一言でいえば、pH 計測の精度を優先するなら塩化カリウム内部液の補充管理は不可欠であり、保守性を優先させて塩化カリウム内部液無補充センサーを使用する場合は、試料の種類や測定条件（電気伝導率、pH、流速など）の制限を受けるか、若干の測定精度を犠牲にせざるを得ないということを使い分け

されている^{1)~3)}。

比較電極について詳細を論じることは他の機会に譲り、ガラス膜についての保守性の改善の研究について紹介する。pH 感応ガラス膜は写真 1 の「ガラス膜(A)断面」のように通常 0.1~0.3 mm 程度の薄い半球状の薄膜でできていて、しかも先端部が一番薄くなりやすい構造である。この薄くなっている部分が、膜抵抗の低い pH を敏感に検知する部分である。pH センサーは工業分野で連続測定を行う場合、定期的な洗浄と標準液による校正は必須であるが、この保守のときにガラス膜を傷つけたり破損したりする事故が少なくなく、丈夫なガラス膜が求められている。ガラス膜を強くする最も簡単な方法は厚さを厚くすることであるが、単純に膜を厚くすると膜抵抗が高くなり、膜抵抗の低いガラス組成にすると耐アルカリ性などの特性が悪くなるというジレンマがある。

ガラス膜の作り方としては、古くは Corning015 として市販されていた pH 感応ガラスの棒をバーナーで溶解して、鉛ガラスなどの支持管の先端に焼き丸めて電極にする方法や、肉薄のチューブ状に成型した pH 感応ガラス膜をバーナーで鉛ガラスなどの支持管に溶接加工する旧 INGOLD 社（現 METTLER TOLEDO 社）の 645 型発酵用電極などで知られる特殊な方法があるが、通常多くのガラス膜は、るつぽに熔融した pH 感応ガラスを鉛ガラスなどの支持管の先に付けて空気を吹き込み、半球状にブローする方法で製造する。少ない工程数で膜抵抗の低い性能のよいガラス膜を量産する最も優れた方法である。しかし、出来上がったガラス膜の構造は、写真 1 の「ガラス膜(A)断面」のように先端が薄くなり、ガラス電極特有の丁寧な取り扱いが要求されていた。

写真 1 の「ガラス膜(B)断面」は、同じようなるつぽでのブ



ガラス膜(B)断面 ガラス膜(A)断面

写真 1 ガラス膜の断面写真

表 1 ガラス膜抵抗値の温度低下による増加の一例

ガラス膜の種類	膜抵抗 (MΩ)	
	25℃	0.5℃
A	65	770
B	115	1320
C	210	2300
D	350	5000

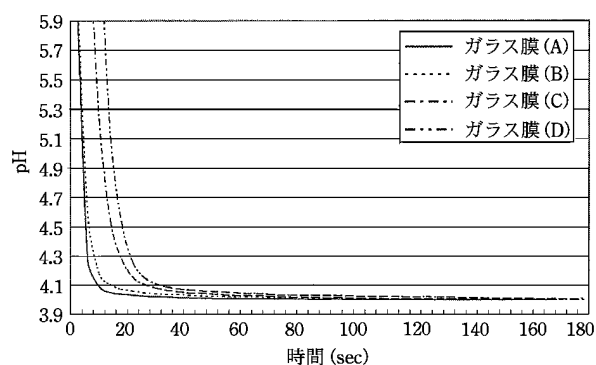


図 1 低導電率水に於けるガラス膜抵抗対応答特性の比較 (液温25℃)

ロー法であるが、熔融の温度やブローのタイミングなどを改善して、ガラス膜の最も薄い部分を側面に形成し、衝撃を受けやすい先端部が厚くなるような製造方法を考案した例である。ただし、原理的にガラス膜強度と特性は相容れない要素であることを「低温での応答速度」を例にとって説明しておきたい。表 1 のガラス膜 (A) は最も一般的なガラス膜で写真 1 の「ガラス膜 (A) 断面」を持つもの、ガラス膜 (B) は写真 1 の「ガラス膜 (B) 断面」を持つ改良された方法によるガラス膜、ガラス膜 (C) とガラス膜 (D) は、一般的なガラス膜の製造方法によりガラス膜の厚みを厚くして、JIS Z 8805-1978 の規格である 300 MΩ (25℃) 内外に試作したガラス膜である。ガラス膜の膜抵抗値は温度が 20℃ 下がると 1 桁上昇すると言われており、低温では膜抵抗が高くなっている分だけ応答速度が遅くなる。表 1 は、電極の種類と常温 (25℃) での膜抵抗と低温 (0.5℃) での膜抵抗を実際に測定した値である。常温でも膜抵抗の高い電極は、低温になるとますます抵抗値が高くなる。応答特性が問われるのは、低温で、緩衝性のない薄い溶液を測定するような場合に顕著で、図 1 と図 2 は、酸性雨水を想定した約 pH 4 の塩酸 (電気伝導率=4.5 mS/m) を 25℃ と 0.5℃ でそれぞれ測定した場合の応答速度特性のデータである。低温でガラス電極を使用する上での注意事項であり、また逆に、温度が低くなければ厚く頑丈なガラス膜でも実用上差し支えないというデータでもある。

JIS Z 8805 が制定されて以来 25 年が経過し、変換器の電子デバイスの性能や絶縁体の物性が格段に進歩した今日でも、ガラス電極の膜抵抗は低い方が特性がよいということが図 2 に示されている。しかし、比較電極の内部液の無補給化やガラス膜の強度向上への産業界のニーズは、数値上の特性よりも使いやすいさや壊れないという安全性を求めており、メーカーでは

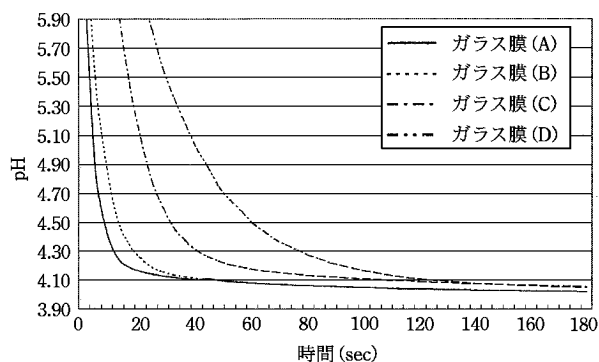


図 2 低導電率水に於けるガラス膜抵抗対応答特性の比較 (液温0.5℃)



写真 2 高感度 DO 電極の隔膜と二重カソード検知極

性能と信頼性のより合理的な接点を求めて改良開発が行われている。

3 高感度隔膜式溶存酸素 (DO) センサーと無流速 DO 測定

隔膜式 O₂/DO センサーは、O₂ センサーとしては小さなポータブルの酸欠防止の警報計から工業用のボイラーの燃焼管理まで幅広く利用されている。また、DO センサーとしては下水や排水の活性汚泥処理でのエアレーションの管理など幅広く利用されている。火力発電所のタービンを回すボイラーの循環水では、配管の腐食を避けるために酸素の溶解を極力抑制する必要がある。その目的のために低濃度の DO 管理を行う。このために使用される二重カソード式高感度 DO センサーを紹介する。

写真 2 は、二重カソード式高感度 DO センサーの隔膜と隔膜の内側にある 2 重カソード検知極の写真である。図 3 は、二重カソード式高感度 DO センサーの構造図である。センサーは保管状態では大気中におかれるため、センサー内部の電解液の中まで高濃度の酸素が充満する環境下にある。センサーを速やかに低濃度の酸素に応答させるために、3 種類のカソードを持つ。カソード A は隔膜を透過する酸素を検知する電極、カソード B はカソード A の外に同心円状に配置される電極、カ

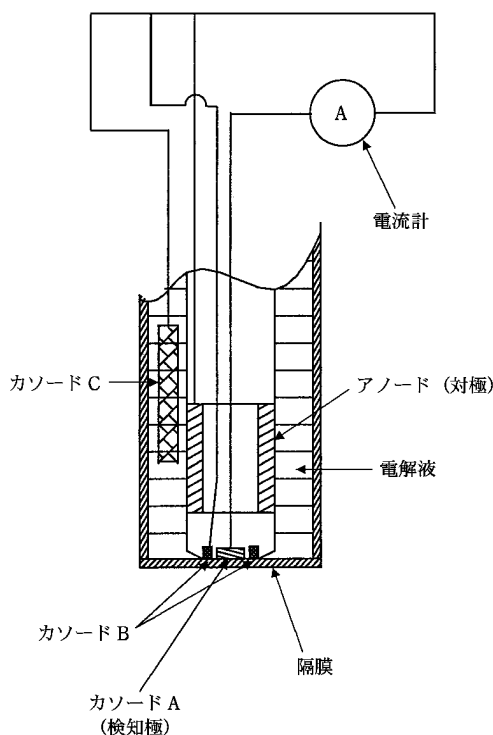


図3 二重カソード式 DO センターの構造図

カソード C は電解液の中に配置される電極である。カソード B とカソード C は、センサー内部でアノード（対極）と接続されていて、常に電解液中の酸素を分解してカソード A への内部からの酸素の漏れこみを防ぐ役割をする。カソードは金/白金などの貴金属が使用され、アノードはガルバニ方式では鉛、ポーラロ式では銀/塩化銀が使用される。電解液はガルバニ方式では水酸化カリウムなどのアルカリ液、ポーラロ式では塩化カリウム溶液などが使用される。ポーラロ式では印加電圧は 0.7 V 程度である。カソード A とカソード B の同心円状の構造を二重カソード構造と呼び、カソード A とカソード B の間隙は 0.5 mm 以下と狭いほど低濃度の溶存酸素への応答が速くなる。高感度 DO センサーの感度は定量下限 0.1 ppb 以下から純酸素が常温常圧で飽和する数 10 ppm まで直線性があり、大気飽和の 8 ppm から 5 ppb まで 3 分で応答する。

隔膜式 DO センサーは、隔膜を透過した酸素を電解することによって流れる電流を測定する方式で、隔膜表面では測定に伴って酸素が消費されるため、酸素の供給を行う、すなわち被検液をよく攪拌する必要がある。工業用などで流速のある場所で測定する場合は問題ないが、静止水の状態で測定する場合は指示の低下が生じる。流速がなくても正確な測定ができるような検討もなされている。この流速の影響を軽減するためにカソード極の面積を小さくする方法、隔膜を厚くして酸素の透過量を減らす方法、電流を間欠的に検出して測定時間を短くし酸素の消費量を減らす簡欠測定法、攪拌羽付き電極等が考案されている。カソードの表面積を小さくすると S/N 特性が悪くなる、膜厚を厚くすると応答速度が遅くなる、簡欠測定法では安定性が悪く測定精度に影響するなど、一長一短である。

図 4 は、隔膜の材質を検討した場合の流速の影響を比較したグラフである。隔膜式 DO センサーの隔膜は、一般に四フッ

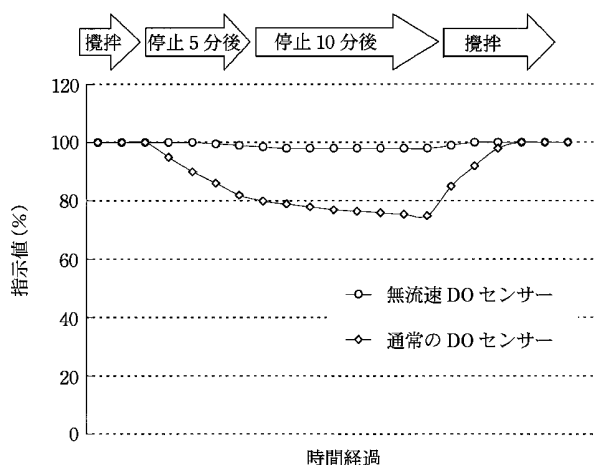


図4 試料の流速による影響の比較

化エチレン樹脂膜が使用される。四フッ化エチレン樹脂膜の酸素透過係数は $10^2 \text{ cc} \cdot \text{mm} / \text{mm}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm}$ のオーダーであるが、更に酸素透過率の2桁ほど低いポリアミド、ポリエステルなどの薄膜を隔膜として、カソードの面積はむしろ大きいと言える高感度二重カソード DO センサーに組み合わせて、応答速度を損なわず流速の影響を低減できるセンサーが開発されている。

4 ポーラロ式残留塩素センサー

ポーラログラフィーやボルタンメトリーの手法を実試料の定量分析に利用するのは、共存物質の影響を受けやすいために困難が多い。その中で、残留塩素の測定は浄水場などで工業的に広く利用されている。長時間連続測定するためには検知極であるカソードを常時復極させながら測定することが重要で、回転式カソード法や振動式カソード法などが行われている。カソードの材質（白金、金、カーボンなど）や印加電圧などの適当な組み合わせで、遊離塩素、結合塩素、有機塩素などへの選択性が変わるため、多種多様なセンサーが工程の目的にあわせて開発されている。

図 5 は、飲料水の安全性をチェックするための、0～2 mg/L の残留塩素を試料に浸すだけで測定できるコンパクトな残留塩素センサーの構造図である。カソードは金で内部に偏心した重りを付加した高速回転のモーターが組み込まれていて、カソードを振動させながら測定する。また、カソードはセラミックのビーズの中で振動するため、表面の復極とクリーニングが行われる。アノードは塩化銀めっきした銀線を巻いて、表面積をカソードに対して十分大きくしている。

近年、循環式の風呂水や温泉水でレジオネラ菌の発生による健康被害が問題になっている。これらの水も残留塩素センサーで測定できるかどうか試験してみた。風呂水や温泉水の場合、水道水と比較すると香料、色素、イオンなど共存物質が多く pH や電気伝導率も様々である。硫化水素を含む硫黄泉などの水はアノードの塩化銀を変質してしまうので測定できないが、硫黄が存在しない試料では測定可能な場合も多い。図 6 は、温泉水を採取して、ジエチル-*p*-フェニレンジアミン比色法 (DPD 法) と相関を調べた一例である。温泉水の場合、着色し

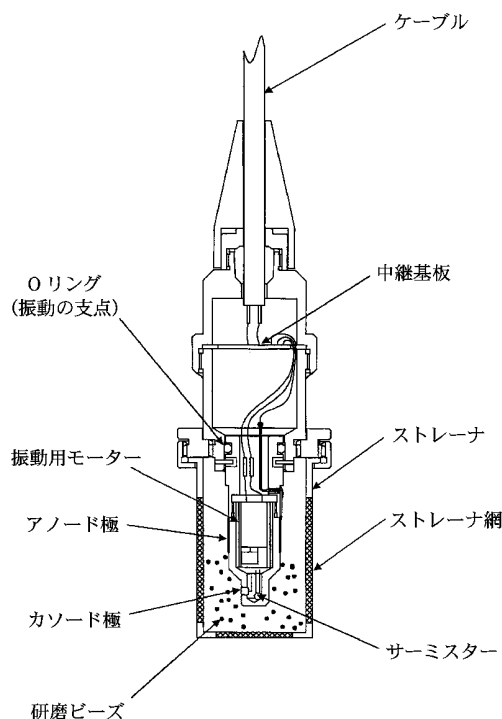


図5 残留塩素センサーの構造図

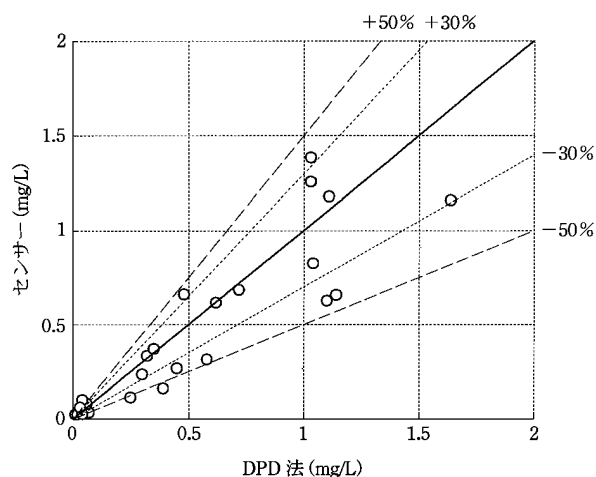


図6 温泉水の測定におけるセンサーとDPD法の相関

ている試料もあるので、DPD比色法が100%正しいとは言えないが、センサーによる測定では、pHや電気伝導率の影響があることがわかっていて、pHが5.8～8、電気伝導率が12 mS/m以上であれば±30%の誤差範囲に入る。DPD法を正とするならば、DPD法の値に対してセンサー法の値を補正すれば相関は更によくなる。

残留塩素センサーは、飲料水のような低濃度の残留塩素だけでなく、生野菜などを工業的に生産する場合に使用する200 mg/L程度の高濃度の滅菌用残留塩素水も測定することができる。原料試薬である次亜塩素酸ナトリウムを純水で希釈して約200 mg/L程度の残留塩素溶液を調製するとpHは約8.2、電気伝導率は約30 mS/mになる。20 mS/mの水道水で薄めるとpHは同じ約8.2で、電気伝導率は約66 mS/mになる。図

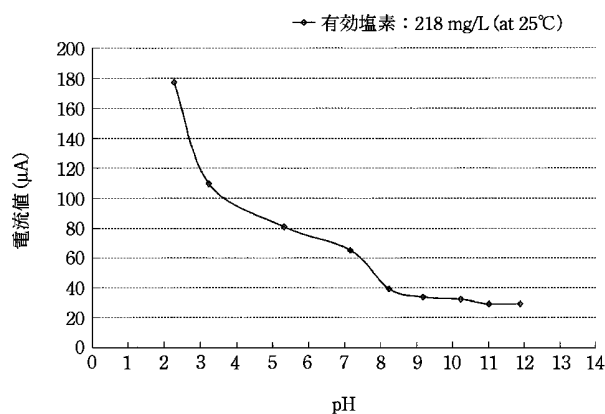


図7 電流値に及ぼすpHの影響

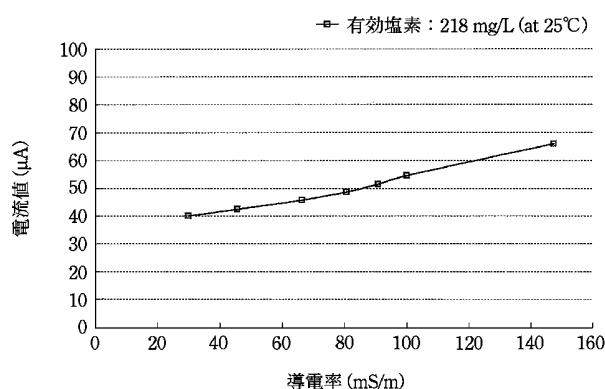


図8 電流値に及ぼす伝導率の影響

7は、純水をベースに塩酸または水酸化ナトリウムを添加し2～12 pHの残留塩素水（濃度：218 mg/L）を調製し、残留塩素センサーの電流値を測定したグラフである。pH 8～10程度の範囲であれば±30%程度の誤差で測定可能であることがわかる。pHを調整した電解酸性水（電解次亜水）や活性水装置で作られる次亜水は測定できない。図8は、純水をベースに塩化ナトリウムを添加し、電気伝導率を30～150 mS/mの残留塩素水（濃度：218 mg/L）を調製し残留塩素センサーの電流値を測定したグラフである。電気伝導率が高くなるに連れて電流値も増加する傾向があり、30～90 mS/mが±30%程度の測定誤差範囲である。

試料や測定の条件を厳しく限定すれば、残留塩素センサーは工業的に利用できると言える。

5 あとがき

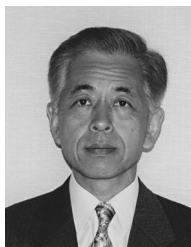
工業で利用されている化学センサーとして3点ほど紹介したが、この他に、フッ化物イオン電極は工場のフッ化水素酸の処理工程に、液膜型カルシウムイオン電極は硬度モニターとして、イオン電極もそれぞれに活躍している。本稿では言及しなかったが、定電位電解式ガスセンサーは小型化、内部液・隔膜の交換不要化、長寿命化、低価格化などの改良が進み、世界的な潮流としては煙道排ガスや自動車排ガスのCO・SO₂・NO_x測定において赤外吸収法の牙城に迫る勢いで普及し始めている。

国際社会のグローバル化に伴い、そして国内では不況下における企業（ユーザー）のメンテナンス技術への投資の減少などが顕著で、化学センサーにおいても、使い易さと信頼性に関してユーザーの評価を得たものが残り、そうでないものは姿を消していくという運命にあるようである。従って、センサーメーカー側の開発の姿勢も10年前とは少し違ってきているようにも感じられる。

文 献

- 1) 伊東 哲：工業用水，**334**, 49 (1986)。
- 2) 伊東 哲，浅野泰一：日本化学会誌，**1980**, 1516。

- 3) S. Ito, F. Kobayashi, K. Baba, Y. Asano, H. Wada : *Talanta*, **43**, 135 (1996)。



伊東 哲 (Satoshi Ito)

東亜ディーケーケー(株)狭山テクニカルセンターセンサ技術部 (〒350-1388 埼玉県狭山市北入曽 613)。名古屋工業大学大学院物質工学科博士課程修了。工学博士。◀現在の研究テーマ▶BioMEMS を利用した(煙道中の)ダイオキシン測定システムの開発。◀趣味▶写真，テニス。
E-mail : ito-satoshi@toadkk.co.jp

ビジネスホテル宿泊割引のご案内 (直接申込制)

会員サービスの一環として宿泊割引を実施いたしておりますので、ご利用ください。

下記のホテルは、ご予約時に本会の会員番号をお申し出頂くことにより、宿泊料金が割引になります(ダブル・ツイン等もごさいます。詳細は各ホテルに直接お問い合わせください)。

〔ニューオータニイン東京〕

例) シングル (スーペリア) : ¥13,000→¥10,000
(エグゼクティブ) : ¥14,500→¥11,000
東京都品川区大崎 1-6-2 [電話 : 03-3779-9177 (予約直通), FAX : 03-3779-9181]

〔品川プリンスホテル〕

例) 本館シングル : ¥10,780→¥ 9,300
別館シングル : ¥15,510→¥11,000
東京都港区高輪 4-10-30 [電話 : 03-3449-3581, FAX : 03-5421-7888 (予約専用)]

〔東興ホテル〕

例) シングル A : ¥ 9,345→¥8,610
シングル C : ¥10,395→¥9,555
(金～月曜日は更に割引有)
東京都品川区西五反田 2-6-8 [電話 : 03-3494-1050 (予約直通), FAX : 03-3490-4569]

〔ホテルロイヤルオーク五反田〕

例) シングル A : ¥8,300→¥7,470
シングル B : ¥9,800→¥8,820
東京都品川区西五反田 1-9-3 [電話 : 03-3492-5111, FAX : 03-3492-5211]

〔東京グリーンホテル〕

○水道橋
例) シングル A : ¥8,200→¥7,380
シングル B : ¥9,200→¥8,280
東京都千代田区三崎町 1-1-16 [電話 : 03-3295-4161, FAX : 03-3295-8764]

○御茶ノ水

例) シングル A : ¥8,000→¥7,200
シングル B : ¥9,000→¥8,100
東京都千代田区神田淡路町 2-6 [電話 : 03-3255-4161, FAX : 03-3255-4962]

○後楽園

例) シングル A : ¥8,400→¥7,560
シングル B : ¥9,200→¥8,280
東京都文京区後楽 1-1-3 [電話 : 03-3816-4161, FAX : 03-3818-2406]

味覚や臭覚を重さで測る

岡 畑 恵 雄

1 はじめに

ヒトは、いわゆる五感（視覚、聴覚、触覚、味覚、嗅覚）を持っている。五感を越えた感覚を第六感と言い、現在風に言う超能力とでも表現でき、ヒトの理解を超えた能力と言うことになる。五感の中でも、視覚や聴覚は、入ってくる情報が物理情報であるので、計測化しやすい。たとえば、視覚として入ってくる光は、色相や彩度などで表され、物理的には光のスペクトルで正確に表現できる。一方、味覚や嗅覚は入ってくる情報が化学情報であり、複雑で多岐にわたっている。たとえば匂い分子にメチル基が一つ付くだけで匂いの強度も種類も変わることがあり、複雑である。そのために、これまで物理情報である視覚や聴覚を模したセンサーは数多く開発され、マイクロフォンやビデオコーダーとして活躍している。一方、味覚や嗅覚のセンサーは相手が「分子」であるために、化学者と物理学者が協力しないと開発が困難であった。

匂いを感じるメカニズムとしては、一般に、匂い分子は鼻の嗅上皮細胞の脂質二分子膜部分に受容（吸着）されて、膜電位変化→インパルス発生→神経から脳への情報の伝達と続くと考えられている。匂いセンサーを設計するためには、匂い物質を受容（吸着）し、電気信号に変換する必要がある。これまでも、半導体センサーを用いた匂いセンサーが提案されている。金属酸化物の表面に吸着した匂い物質が酸化（燃焼）したときの抵抗値変化から匂い物質を検出するセンサーであるが、この検出方法は生体での匂い感覚とは少し違うような気がする。

著者らは、匂い分子は鼻の嗅上皮細胞の脂質二分子膜部分に特異的に吸着することに注目して、脂質膜で被覆した水晶発振子（発振子）を匂いセンサーとして利用することを考えた。水晶発振子はエレクトロニクス分野ではおなじみのもので、マイクロバランスとして知られている。すなわち、脂質膜被覆水晶発振子では、脂質膜に匂い分子が吸着すると吸着量に応じて振動数が低下する。匂い分子に対する選択性は脂質膜部分で行い、吸着量は振動数変化からナノグラムレベルで定量することにより、選択性の高い、感度の良い匂いセンサーが設計できないかというわけである。実験の結果、脂質膜被覆水晶発振子は、人間の感覚に近い形で水相中や気相中の匂いや香り分子をセンシングできることがわかったので、以下に紹介する^{1)~11)}。

2 測定方法

測定装置の概略を図1に示した。9 MHz, AT カットの市販の水晶発振子の電極上に、合成二分子膜 ($2C_{18}^+N2C_{11}/PSS^-$) をクロロホルム溶液からキャストした (0.5 μm 厚)。この膜は、ジアルキルアンモニウム塩 ($2C_{18}N^+2C_{11}$) 二分子膜とポリ

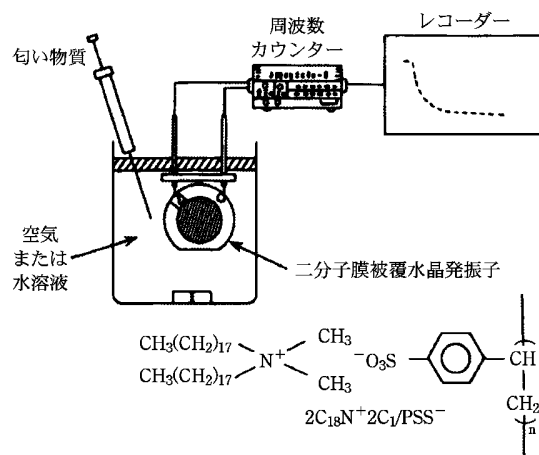
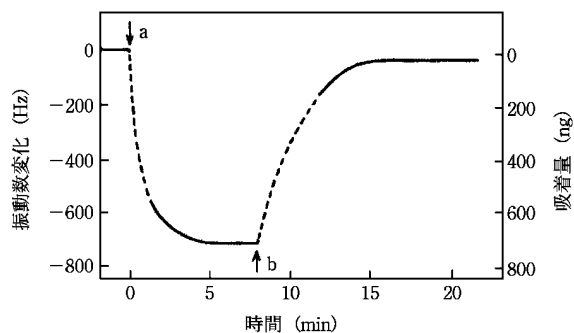


図1 二分子膜被覆水晶発振子を用いた匂いセンサー



aで β -イオン 5.1 mg/ml を注入し、bで発振子を空気中に出した。

図2 二分子膜被覆水晶発振子への気相中での β -イオンの吸着 (25°C)

スチレンスルホン酸 (PSS^-) のイオンコンプレックスから成り、水晶発振子上で基板に対して平行な二分子膜ラメラ構造をとっている。 $2C_{18}^+N2C_{11}/PSS^-$ 膜は、リン脂質膜 (dipalmitoylphosphatidylcholine; DPPC) と比べても大変丈夫で、水溶液中でも1~3年は剥はがれずに使える。

一例として、二分子膜被覆水晶発振子を50 mlの密閉容器に入れ、匂い物質として β -イオン 5.1 μg を加えたときの水晶発振子の振動数変化を図2に示した。すぐに振動数は低下し始め、5分後には一定(-720 Hz)になった。この振動子では、1 ngの物質が吸着すると振動数が0.95 Hz低下するので、約760 ngの β -イオンが二分子膜中に吸着したことになる。気相から脂質膜への分配係数は、 $P=3.9 \times 10^3$ と計算できる。振動子を空気中に取り出すと、匂い物質の脱着が始まり、数分後には元の振動数に戻る。すなわち、匂い物質の脂質膜への吸脱着

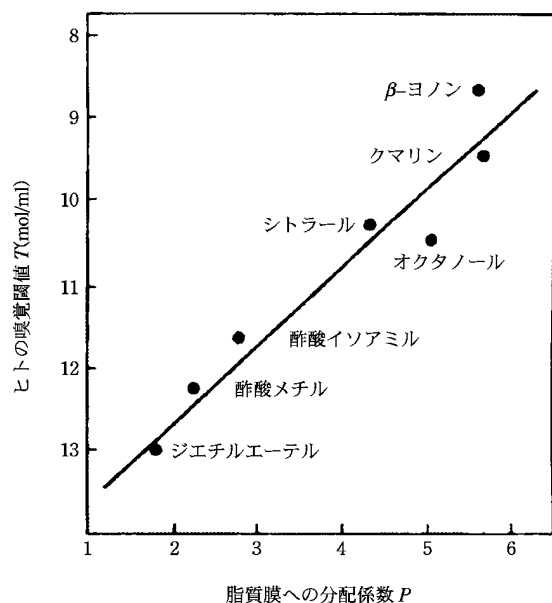


図3 一般的な匂い物質の二分子膜への分配係数とヒトの嗅覚閾値の相関関係

は可逆的であり、二分子膜被覆水晶発振子は繰り返し何回でも使えることになる。

二分子膜被覆水晶発振子に匂い物質の一種である β -ヨノンがよく吸着し、定量が可能ながわかったので、エーテル、酢酸メチル、酢酸イソアミル、シトラール、オクタノール、クマリン、 β -ヨノンの7種の一般的な匂い物質を選び、脂質膜への分配係数を求め図3にプロットした。縦軸には、ヒトの嗅覚閾値（ヒトが感じることが出来る空気1ml中の最小分子数）を文献から求めてプロットした。両者の対数プロットの間には良い相関関係が成立した ($r=0.98$)。匂い強度の高い、すなわち閾値濃度の低い匂い物質ほど脂質膜に吸着しやすいことがわかる。言い換えれば、匂いの強度は脂質膜への分配係数から予測がつくことになる。同じ測定装置でアンモニアやホルマリンの脂質膜への分配係数を求めると、各々 $P=3.3 \times 10^3$, $P=3.2 \times 10^3$ となり、シトラールと酢酸イソアミルの中間の匂い強度を有していると予測できる。

二分子膜被覆水晶発振子を用いれば、エーテルから β -ヨノンまで幅広い範囲の匂いを人間の感覚に近い形でセンシングできることがわかったので、本節では、もう少し狭い範囲の、いわゆる香料と呼ばれる「良い香り」のする化合物の吸着実験を行った。図4には、7種の香料の原臭に近い化合物の脂質膜への分配係数と、Apellの求めた香り強度をプロットした。香り強度は、シトラールを基準として調香師が匂いを嗅いで求めた値 I を気相中の蒸気圧で補正して、 I_{corr} としてプロットした。この場合も、香料の香り強度と膜への分配係数は良い相関があり、脂質膜に吸着しやすいものほど香り強度が強いことがわかる。

3 匂いの識別

生体では、どのようにして匂いを識別しているのであろうか。嗅覚細胞は千差万別であり、各細胞は、それぞれが異なる匂いを感じていると考えられている（図5）。各細胞での各匂

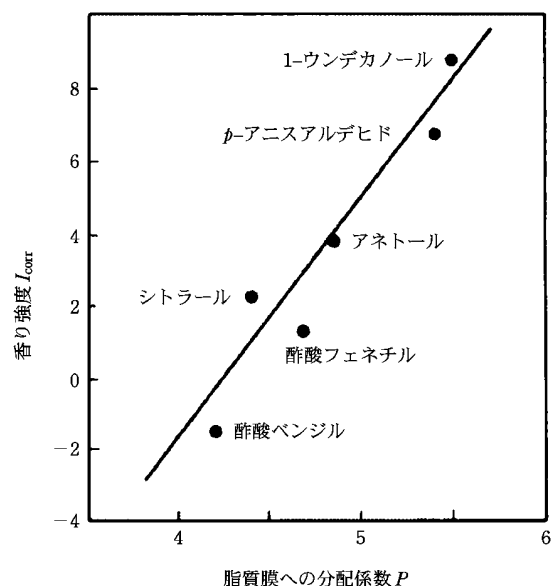


図4 香料の二分子膜への分配係数と香り強度 I_{corr} の相関関係

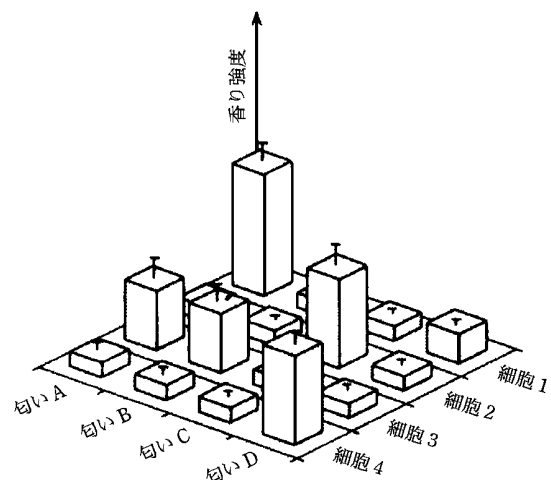


図5 嗅覚細胞におけるパターン認識の模式図

いに対する応答をパターン認識して、我々は匂いを識別していると言われている。

著者らは、生体でのパターン認識をまねて、図6に示すように、8個の水晶発振子にそれぞれ異なる8種の膜をキャストし、図7に示す87種の香料分子の各々の膜に対する吸着量を測定した。香料分子はプロの調香師により、fruity-sweet（果物の甘い香り）、green（木の緑の香り）、roasted（焦げた匂い）、woody-comphorous（森の香り）の4種に大別できる。8個の振動子への87種の香料分子の吸着パターンをパソコンで解析し、4種に分類するための確率を求めたところ、22種のfruity-sweet 香料はそのうち16種（70%の確率）をfruity-sweet と分類できた。同様に green 香料では25種のうち16種を、roasted では19種のうち16種を、woody-comphorous では20種のうち16種を、各々の分類に識別することができた。ちなみに、研究室のごく普通の学生に目隠しをして同じ87種の香料を4つのグループに分類させたところ、正解率は60~70%であり、振動子の結果と似たようなものであった。

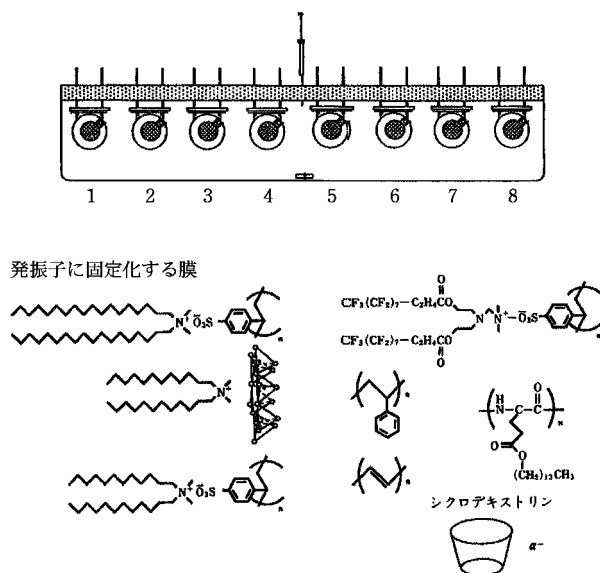
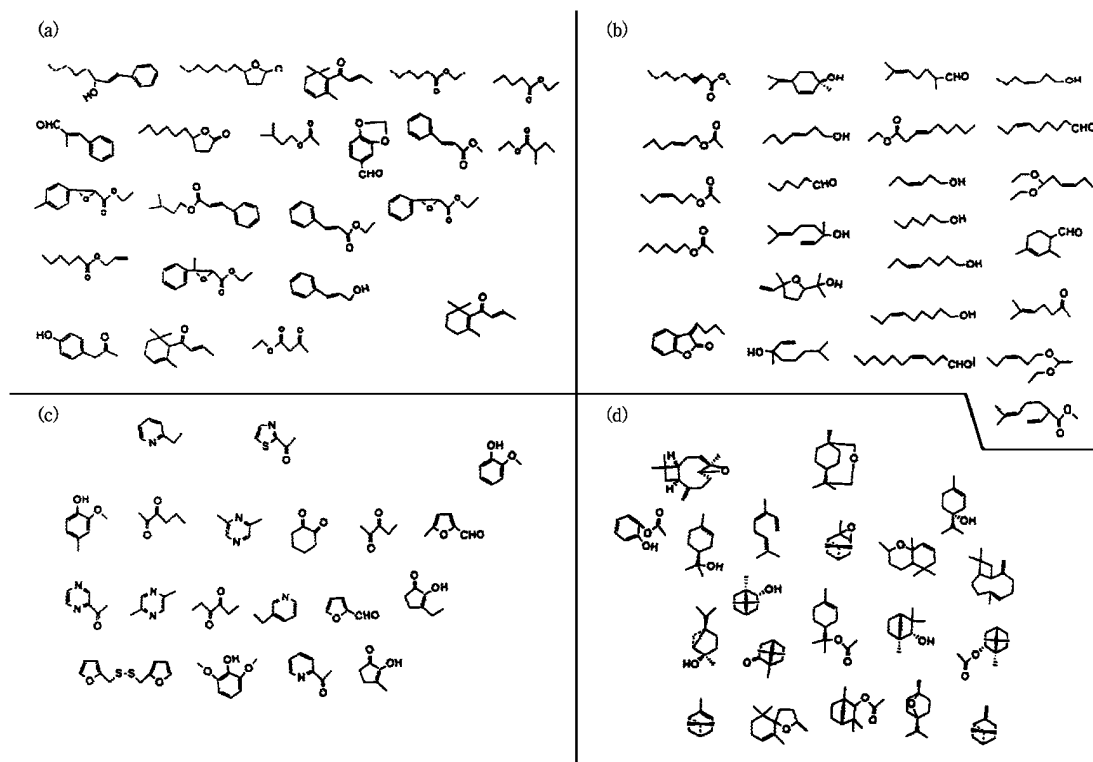


図6 8種の水晶振動子を用いるパターン認識のための装置図

これらの事実、複数の水晶発振子を用いて、各々にある種の匂いに対して感受性の高い脂質膜を固定化して用いれば、匂いの識別が可能となることを示している。

4 おわりに

以上述べてきたように、脂質二分子膜と水晶発振子の組み合わせは、匂い物質のセンシングには適したデバイスを提供するものと思われる。パターン認識などの手法を用いれば、匂い分子の識別も可能である。ここで述べた実験結果は、基本的には脂質二分子膜による分子識別である。脂質膜がどのような分子を持異的に認識できるのか解明できれば、本システムは匂い物質の識別だけでなく、水相中での生体膜と種々の相互作用（たとえば麻酔薬、抗生物質など）のモニターや細胞毒性をスクリーニングするセンサーとして期待できる。また、分子認識という観点に立てば、水晶発振子は基板上に固定化するホストを変えれば、様々な分子を識別できるセンサーとしても有用であり、これまでも、DNA ハイブリダイゼーション、DNA-タ



(a) fruity-sweet, (b) green, (c) roasted, (d) woody-comphorous

図7 4種の匂いに大別される87種の香料分子

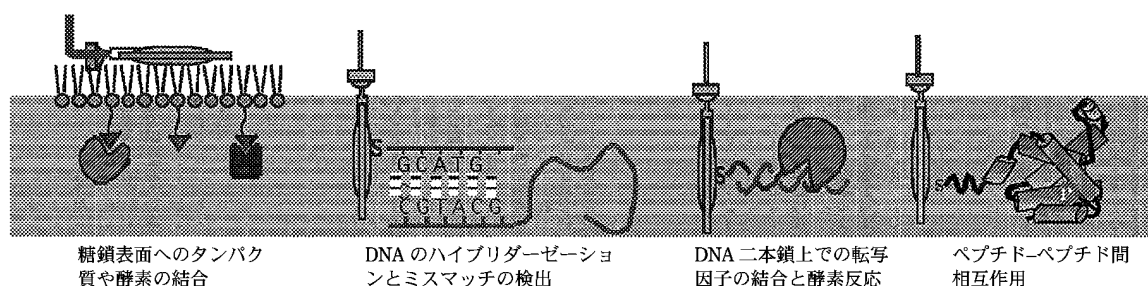


図8 水晶発振子を用いる生体分子間相互作用の解析

ンパク質間相互作用, タンパク質-タンパク質間相互作用などを定量できるバイオセンサーとしても使え(図8), 生体分子間相互作用を定量できるデバイスとして期待されている^{12)~14)}。

文 献

- 1) Y. Okahata, G. En-na, H. Ebato : *Anal. Chem.*, **62**, 1431 (1990).
- 2) Y. Okahata, O. Shimizu, H. Ebato : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3082 (1990).
- 3) Y. Okahata, X. Ye, A. Shimizu, H. Ebato : *Thin Solid Films*, **180**, 51 (1989).
- 4) Y. Okahata, H. Ebato : *Trends Anal. Chem.*, **11**, 344 (1992).
- 5) 岡畑恵雄: “脂質の化学と生化学”, 化学総説 16, 日本化学会編, p. 47 (1992), (学会出版センター)。
- 6) 岡畑恵雄: “機能性脂質の開発と応用”, (佐藤清隆ほか監修), p. 327 (1992), (シーエムシー)。
- 7) 江原靖人, 岡畑恵雄: 化学工業, **83**, 831 (1997).
- 8) H. Matsuno, K. Niikura, Y. Okahata : *Biochemistry*, **40**, 3615 (2001).
- 9) H. Matsuno, K. Niikura, Y. Okahata : *Chem. Eur. J.*, **7**, 3305 (2001).
- 10) H. Furusawa, Y. Kitamura, N. Hagiwara, T. Turimoto, Y. Okahata : *Chem Phys Chem.*, No. 5, 446 (2002).
- 11) H. Matsuno, Y. Okahata : *Chem. Commun.*, **2002**, 470.
- 12) 岡畑恵雄, 古澤宏幸: “化学フロンティア 5 生命化学のニューセン
トラルドグマ テーラーメイド・バイオケミストリーのめざすも
の”, 杉本直己編, p. 247 (2002), (化学同人)。
- 13) 古澤宏幸, 岡畑恵雄: 化学と生物, **40**, 269 (2002).
- 14) 岡畑恵雄, 古澤宏幸: “ポストシークエンス タンパク質実験法”,
大島泰郎・鈴木絃一・藤井義明・村松 喬 編, p. 128, (2002),
(東京化学同人)。



岡畑恵雄 (Yoshio OKAHATA)

東京工業大学大学院生命理工学研究科生体分子機能工学専攻(〒226-8501 横浜市緑区長津田4259)。同志社大学大学院工学研究科修了。工学博士。◀現在の研究テーマ>水晶発振子を用いる生体分子間相互作用の定量化, DNA フィルムの機能化。◀主な著書>“グリーンバイオテクノロジー”(講談社)。◀趣味>Macで行う研究業務のOA化。
E-mail: yokohata@bio.titech.ac.jp

ビジネスホテル宿泊割引のご案内(チケット制)

会員サービスの一環として宿泊割引を実施いたしておりますので、ご利用ください。

【東急ホテルズ】: 10% 割引(時季・ホテルにより変更有り、予約時にご確認ください)

(東急ホテル) キャピトル, セルリアンタワー, 羽田, 東京ベイ, 沼津, 名古屋, 京都, 大阪, 鹿児島
(東急イン) 北見, 釧路, 帯広, 札幌, シティ弘前, 酒田, 福島, いわき, 新橋愛宕山, 渋谷, 大森, 吉祥寺, 前橋, 新潟, 上田, 松本, 名古屋栄, 名古屋丸の内, 和歌山, 大阪, 新大阪江坂, 神戸, 松江, 広島, 下関, 徳島, 高松, 松山, 小倉, 博多, 熊本, 鹿児島
(エクセルホテル東急) 札幌, 仙台, 赤坂, 渋谷, 横浜, 成田, 富山, 金沢, 博多
(東急リゾート) ホテルグランデコ, 蓼科東急リゾート, 白馬東急ホテル, 鹿教湯温泉ホテル東急, 伊香保東急ビル, 草津温泉ホテル東急, 下田東急ホテル, 今井浜東急リゾート, 宮古島東急リゾート

【サンルート】: 10% 割引

札幌, ニュー札幌, 苫小牧, 室蘭, 青森, 五所川原, パティオ五所川原, 八戸, パールシティ秋田, 釜石, 一関, 酒田, 米沢, 山形イン, 気仙沼, 仙台, 福島, プラ

ザ福島, 須賀川, 白河, いわき, 宇都宮, プラザ栃木, 佐野, 熊谷, アネックス白樺(熊谷), ガーデンパレス(熊谷), プラザ東京(舞浜), 浅草, フォレスト本郷, 池袋, 東京(新宿), 赤坂, パティオ大森, 八王子ニューグランド, 清水, 三河安城, 名古屋, サイプレスガーデン, 岐阜, 四日市, 津, 松本, 志賀高原, 長野, 長野東口, 新潟, 魚津, 滑川, 金沢シティモンド, 小松, 彦根, 京都, 奈良, 梅田, 堺, 関空, 神戸, ソプラ神戸, 和田山, 姫路, 岡山, 米子, 広島, 津和野, 徳山, 国際ホテル山口, 瀬戸大橋, 徳島, 高知, 中村, 松山, 博多, 中津, 佐世保, 長崎, 熊本

申込方法 利用される方は、会員番号、氏名、所属、希望ホテル(東急ホテルズ, サンルートのいずれか), 希望枚数を明記し、80円切手をはった返信用封筒を同封のうえ、下記にお申し込みください。各ホテルとも宿泊利用券1枚でご同伴者も同額でご利用いただけます。

なお、利用券を15枚以上希望される場合は、90円切手をおはりください。

申込先 〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2
五反田サンハイツ 305号 日本分析化学会ホテル係

地球環境モニタリング

井 上 元

1 確度を保証する標準ガス

地球環境の観測に特有的に重要な点が幾つかある。一つは、二酸化炭素に代表される「確度, accuracy」を必要とする観測と、もう一つは、ダイオキシン測定などで要求される「感度, sensitivity」であり、「精度, precision」は双方に必要とされる。「確度」と言われるものは、その値自身が真の値にどれだけ近いかという尺度であり、「感度」はいかに少ないものが測定できるかである。「精度」は再現性や分解能がいかに良いかであり、共通の課題である。これらは、測定器の基本性能と言うべきものである。

現在、世界の100か所余りで大気中の二酸化炭素濃度を測定しているが、そのデータを利用して、地球を22に分割し、どこで二酸化炭素が放出・吸収されているかを推定する試みが行われている。単純化すると、大陸を西から東に大気が輸送される間に500 km 角の地域で1 GtC/yr の二酸化炭素の発生量があったとすると、東西の濃度差はおおよそ1 ppm となるので、0.1 ppm の測定確度（相互に値が比較できる）が必要である。我が国では東北大学の中澤教授が日本酸素㈱の協力を得て、精密天秤てんびんを使って大気濃度レベルの二酸化炭素をボンベに充填し、それらを相互検定して標準ガスとする方法を開発した。この精度は、原理的には0.1 ppm 以下、検定誤差は0.014 ppm (1 σ) である。地球環境観測ではこうした高い「確度」を目指す必要がある。化学センサーを地球環境観測に利用する場合は、標準ガスと比較することにより確度は保証されるので、とりあえずは測定精度の向上を目指すことになる。

2 フィールド観測用化学センサーの可能性

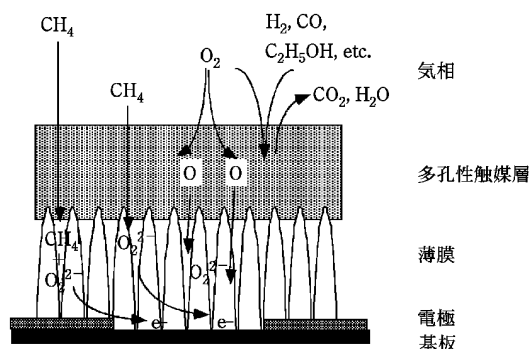
バックグラウンド大気の観測は、観測に影響を与える都市や森林が近傍近傍にない場所で行う必要がある。そのため、大きな発生源や森林から離れた孤島や半島、砂漠などに観測所や採取場所を決めている。そうした観測に適した場所は、いわゆる何もないところであるから、電力供給や物資の輸送が困難な場所でもある。同時に、地球観測として必要なのは、こうしたバックグラウンド観測だけではない。温室効果ガスは自然の発生/吸収はもちろんのこと、人為的な発生でも、広く薄く広がっている場合が多い。例えばメタンは自然湿原、水田、家畜、廃棄物埋立、尿尿や水処理、石炭採掘や天然ガス輸送など多くの場所で発生している。

こうしたバックグラウンド観測、発生源のフィールド観測などでは、「精度」や「確度」は重要であるが、そのほかにも「可搬性」「自動測定」「信頼性」「価格」などが実際問題として重要である。化学センサーはこうした要求に答えるポテンシ

ルがある。

最も重要な二酸化炭素については、赤外光吸収を原理とする小型で信頼性の高いものが市販されており、ほぼ必要な条件を整えている。二番目に重要なメタンは、一般にFID（火炎イオン化検出器）付きのガスクロマトグラフ（GC）で測定されている。導入大気の除湿などの前処理、標準ガスの定期的測定などの機能を付加することにより、自動観測システムはさほどの困難はなく稼動する。しかし、GC のキャリヤーガス（窒素）やFID 用の水素や高純度空気など大量の高圧ガス、しかも可燃性ガスが必要であり、輸送や管理の問題がある。また、比較的大きな電力を必要とし、重量も大きく運搬は容易ではない。

そこで筆者らは、SnO₂ の半導体化学センサーを利用したメ



サファイアの基板の下部面にPt 発熱体が蒸着されている。上面にSnO₂ がスパッタリング蒸着され柱状の構造となっている。この上に多孔性の酸化触媒が焼結されている。酸化触媒でメタン以外の可燃性ガスは酸化され、メタンのみがSnO₂ 層に到達する。

図1 メタン選択型センサーの構造と原理

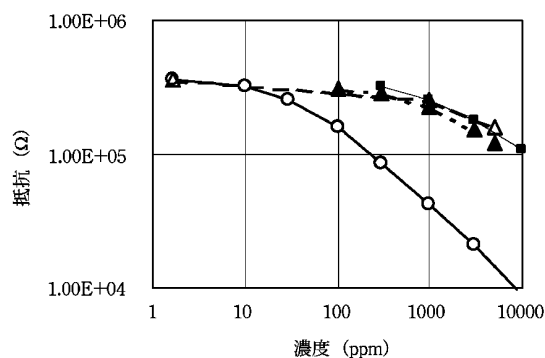
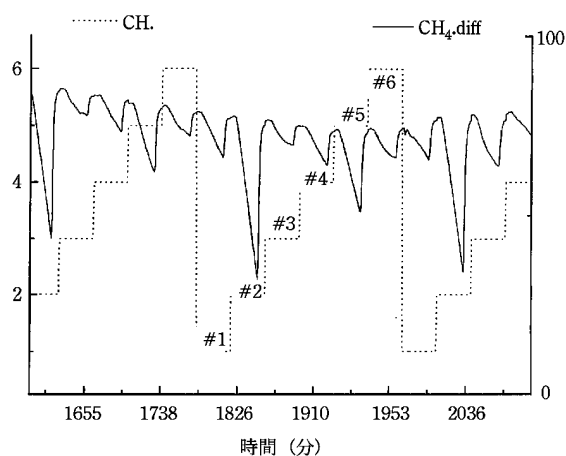


図2 可燃性ガスの濃度とセンサー抵抗の関係



湿原に底の無い箱をおき上部の蓋を閉めると、地表面から発生するメタンが箱の内部に蓄積する。このメタン濃度増加速度を測定することによりメタン発生量を測定できる。図では出力電圧の低い方がメタン濃度が高い。6個のチャンバー間を選びつつ測定を行った結果。

図3 チャンバー法によるメタン発生量の測定例

タン計測法を改良し、近年ではGCよりも高精度の測定が可能になった。このセンサー利用についての経験を紹介したい。

SnO_2 に含まれる O_2^- は、加熱された状態で可燃性ガスと反応し電子を放出するので、電気抵抗が小さくなる。この原理を応用して既に家庭などのガス漏洩検知器として普及している。しかし、あらゆる可燃性ガスに対して感度があるので、大阪ガスは SnO_2 の表面に酸化触媒をつけメタン以外の炭化水素、 CO 、 H_2 を燃焼させ、メタンのみが SnO_2 層に到達するようなセンサーを開発した。その原理と性能をそれぞれ図1, 2に示す。

3 メタンセンサーによるメタン発生量測定

1993年頃、航空機に近赤外半導体レーザー/長光路ガスセルや酸化触媒/FIDによるメタン測定器を搭載した観測を行ったことがあるが、その重量が大きく大型の観測機を必要とするので繰り返し実施することはできなかった。また、湿原からのメタン発生量測定を行ったが、これは地面に箱をかぶせて、その中のメタン濃度の上昇を測定する方式である。FID-GCを湿原で稼働させるのは困難なので、ビンや袋に空気を採取しラボで分析していた。そのため、人が現地で大気採取をする必要があり、昼夜の継続的な観測、長期の観測は著しく困難であった。ガス漏洩検知用の SnO_2 センサーが、低濃度でどのくらいの感度を持つかを調査する中で、試料空気の除湿を十分に行うと感度が著しく高くなることがわかった。このセンサーは、水蒸気に感度が無いと報告されていたが、メタンの低濃度領域では水蒸気の信号と競合しており、水蒸気の濃度を下げると、それまで水蒸気にマスキングされていた低濃度メタンが検出できるわけである。これを利用したメタン発生の自動測定結果を図3に示す。この装置は太陽電池を電源とし完全な自動運転で長期に安定的に稼働しており、メタン発生量の時間変化、季節変化、年毎の違いなどが明らかになりつつある。

4 広がるメタンセンサーの応用

二酸化炭素や SO_x 、 NO_x 排出削減対策として、燃料の石炭石

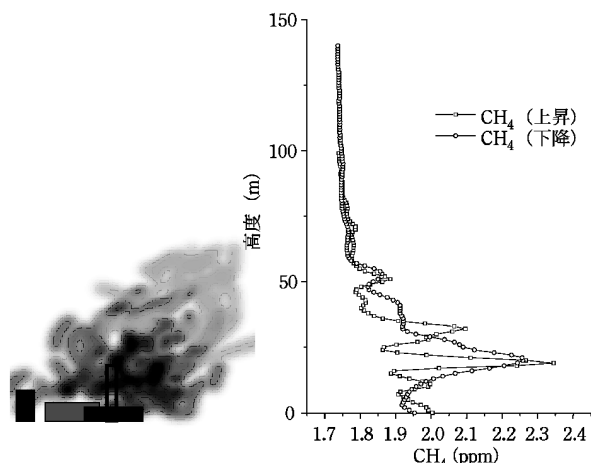


図4 天然ガスパイプラインのコンプレッサーステーションの風下で測定したメタン濃度の高度分布

油から天然ガスへの転換が進んでいる。シベリア、ウクライナなど旧ソ連はその輸出で外貨の大半を得ているのが現状である。しかし、その輸送パイプラインからのメタン漏洩が大きく、温暖化対策としても資源の浪費を防ぐためにも、その対策が重要な課題となっている。我が国の天然ガス輸入は液化してタンカーで輸送されているが、そのコストは高く我が国では国際価格の何倍にもなっている。世界ではパイプラインを敷設して輸送するのが主流であるが、そのためには約100 kmごとに加圧ステーションを設ける必要がある。ここではバルブ、加圧タービン、ガス冷却装置などいろいろな場所から漏洩が起きている。問題はこうした工場内の多地点で起きている漏洩の総量をどのように見積もるかである。漏洩したメタンは工場全体から煙と同様に風で運ばれているので、その断面濃度と風速を測定すればフラックスが計算できる。この提案が採用され、開発した SnO_2 メタンセンサーと気球を使った実測を行った。工場の風上では1.7 ppmではば一定であるが、風下では図4のように60 m以下では3.2 ppmと高濃度になっている。この測定は、半導体レーザーを使ったナダの大企業とのコンペとして実施されたが、正確さの点で著者の方法の評価ははるかに高かった。

5 高精度化と複合センサー

この間、様々な改良を加え測定精度が徐々に向上してきた。その結果、実験室レベルでは図5, 6に示すように環境濃度領域でもGCによる測定よりも良い結果（測定精度で5 ppb）が得られるようになった。そこで実大気の実測を開始したところ、幾つかの問題が出てきた。まず、数ppmメタン濃度測定では問題にならなかった事であるが、バックグラウンドの大気中に存在する H_2 や CO が SnO_2 表面に塗布した酸化触媒で十分に除去できていないことがわかった。図6で□がメタン標準ガスの測定電圧をその濃度に対して、また◆が乾燥空気の値をGCで値付けしたメタン濃度に対しプロットしたものである。四つの正規の標準ガスは濃度 vs. 出力信号が良い直線関係にあり、その相関係数は0.998である。しかし、乾燥空気はこれらからずれており、GCで求めたメタン濃度より20~30 ppb

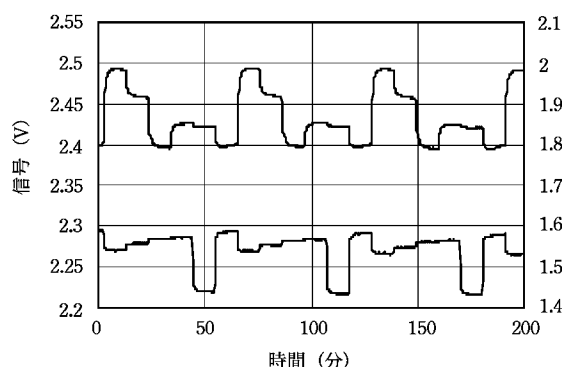
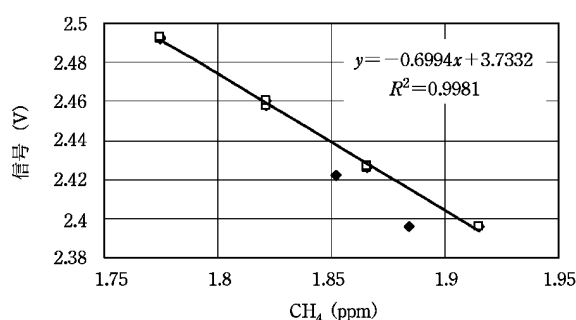
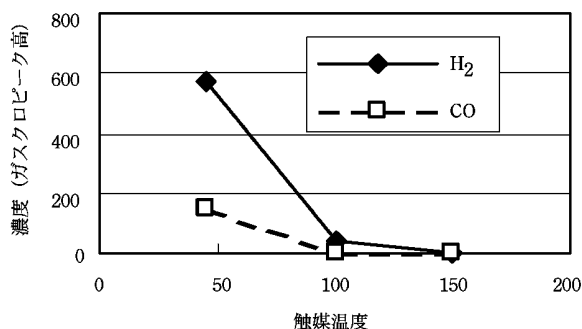


図5 メタン（上：スケール左， SnO_2 センサー）と二酸化炭素（下：スケール右，固体電解質センサー）の6種の標準ガスを10分ごとに切り替えて測定した出力値の例



□は圧力法で充填したアルミ容器入りの標準ガス，◆は H_2 、 CO を大量に含んだ空気。

図6 図5から長期ドリフトを除いて得られたメタン濃度に対するセンサー信号



CO は 100°C 、水素は 150°C で完全に酸化除去された。

図7 酸化触媒温度と H_2 、 CO の除去効率

高い値となった。そこで、試料ガスをセンサーに導入する前に別の酸化触媒で CO 、 H_2 、非メタン炭化水素を酸化除去したところ、標準ガスのラインに完全に乗った。酸化触媒の温度を変え、GCで分析した結果、一酸化炭素は 100°C で、水素は 150°C で完全に除去されていることがわかった（図7）。この結果は、酸化触媒の温度を変えることにより、大気中の主な可燃性ガスである一酸化炭素や水素のセンサーとして使用できることを意味する。

研究所で外気を測定したところ、夕方や早朝にメタンのバックグラウンド濃度より小さな値となった。 SnO_2 、 ITO 、 TiO_2 、

Zn_2SnO_4 などは NO_x に対してメタンと逆の感度があることが知られている。そこで、 NO_x を吸着除去するフィルターを通すと、そのような異常はなくなった。これを逆に利用し、 NO_x を除去した空気と、直接の空気とを比較することにより、 NO_x を高感度で測定できるようになった。

結論としては、前処理を工夫すると、大気中のメタンだけではなく NO_x 、 H_2 、 CO も合わせて、一つのセンサーで測定できることが証明された。

6 化学センサー、複合センサーの今後の課題

筆者らは、 SnO_2 メタンセンサーや Na_2CO_3 固体電解質二酸化炭素センサー（図5）を、バックグラウンド濃度を測定するセンサーとして改良することを目指している。このほかにも、 NaNO_3 固体電解質センサーは長期安定性に問題があるが、 NO_2 の測定器として有望視されている。こうしたセンサーは小型・低価格であるという優れた特徴を持っている。この特徴を生かして、例えばオゾンゾンデのように、気球に安価な使い捨てのセンサーを取り付け放球し、高度分布を測定することを提案している。また、多地点にセンサー設置して発生場所や量を推定するのに利用できると考えている。

しかし、こうした固体センサーは共通の弱点を抱えている。分子の選択性が若干劣ることは、逆に複数の分子を測定できることを意味しており、利点に転化できることは既に述べた。その他の問題としては、一般に固体センサーは気相との平衡値を測定することになるので、高精度の測定には平衡に達する時間を要すること、すなわち応答時間が遅い。対象となる大気中の濃度変化はそれほど速くないが、複合センサーとして異なった前処理をした空気を切り替えて測定する場合（センサーの個体差があるので複数のセンサーを並列に並べることで解決しない）や、高精度の測定には標準ガスと切り替えて測定する必要があるため、応答速度は重要な要素である。また、固体センサーは温度変動によるドリフトが大きい。温度の安定化は確立した技術であるが、そのために大きな装置になったり価格が上がったりしては固体センサーの特徴が生かせない。一つの解決方向は、センサー素子をマイクロ化することである。光学センサーでは絶対量が必要であるが、固体センサーでは濃度そのものであるから、マイクロ化により感度は下がらない。温度の制御や電力消費も小型化することにより著しく改良されるはずである。

7 将来の夢

このように化学センサーは小型・省電力・低価格という特徴があり、地球をカバーする観測網を張り巡らすのに適してい



井上 元 (Gen INOUE)

独立行政法人国立環境研究所地球環境研究センター（〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2）。東京大学大学院理学系研究科博士課程修了。理学博士。＜現在の研究テーマ＞温室効果ガスとその収支。＜主な著書＞“地球温暖化研究の最前線”（共著）（財務省印刷局）。＜趣味＞野菜づくり。
E-mail : inouegen@nies.go.jp

る。同時に、温暖化に関連する CO₂ や CH₄ だけでなく、その発生源を判別するための CO や NO_x など測定できる。こうしたセンサーを組み合わせ、モニタリングステーションを世界の 1000 か所に展開したり、気球に取り付け世界の 100 か所で高度分布を測定したり、広く薄く広がる発生源のモニタリングをしたり、そういう飛躍的に多くの場所での観測が可能になる

う。正に、温暖化を防ぐための観測・監視が地球規模で可能になる。

以上、筆者の経験を述べさせていただいた。化学センサーは大きなポテンシャルを持っているが、いまだそれほど力を入れて開発されているとは言えない。今後この分野での研究・開発が進むことを期待したい。

求人・求職

求人

H 200320 九州大学大学院工学研究院応用化学部門教授公募

募集人員：教授 1 名。所属：分子情報システム講座。専門分野：有機化学、生物化学、無機化学等を基礎とする分子分析化学。着任時期：決定後できるだけ早く。任期 5 年（再任可）。提出書類：① 履歴書（写真貼付、連絡先、学歴、職歴、学位、受賞歴、社会貢献実績）、② 業績目録（研究論文、著書・総説、特許、教育実績など）、③ 論文、総説の主要なもの 10 編、④ これまでの研究概要と今後の研究計画（2000 字程度）、⑤ 教育と研究についての抱負（1000 字程度）、⑥ その他（競争的資金の獲得状況など）、⑦ 意見を伺える方 2 名の氏名と連絡先。締切：2003 年 11 月 7 日（金）必着。提出先及び問合せ先：〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1 九州大学大学院工学研究院応用化学部門（分子）後藤雅宏（電話/FAX：092-642-3575）。

H 200321 九州大学大学院工学研究院応用化学部門助教授公募

募集人員：助教授 1 名。所属：機能組織化学講座。専門分野：医用工学あるいはバイオテクノロジー。着任時期：決定後できるだけ早く。任期 5 年（再任可）。提出書類：① 履歴書（写真貼付、連絡先、学歴、職歴、学位、受賞歴）、② 業績目録（研究論文、著書・総説、特許、科研費など）、③ 論文、総説の主要なもの 5 編、④ これまでの研究概要と今後の研究計画（2000 字程度）、⑤ 教育と研究についての抱負（1000 字程度）、⑥ 意見を伺える方 1 名以上の氏名と連絡先。締切：2003 年 11 月 25 日（火）必着。提出先及び問合せ先：〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1 九州大学大学院工学研究院応用化学部門（分子）後藤雅宏（電話/FAX：092-642-3575）。

H 200322 ヒューマン・メタボローム・テクノロジーズ(株)研究・技術員募集

業務内容：慶應大先端生命研と共同研究で、① CE-MS、LC-MS 等による細胞内の代謝物質の測定法の開発、② メタボローム解析を用いた早期疾病診断のバイオマーカーの探索、医薬品開発への応用。応募資格：① 研究員：CE、LC、MS 等の経験者、② 技術員：分析経験者で意欲のある人。募集人員：数名。勤務地：鶴岡、東京、藤沢。待遇：当社規定。採用時期：2003 年 10 月以降。応募方法：① 履歴書（写真添付）、② これまでの研究、業務内容および志望動機（A4 判 1 枚）、③ 連絡先、を E-mail で連絡。書類選考の上、面接のご連絡をします。応募先：ヒューマン・メタボローム・テクノロジーズ(株)（E-mail：info@humanmetabolome.com、電話：0235-25-1447）。

* *

◇求人・求職欄掲載申し込みの手引き◇

1. 求人・求職欄掲載申込方法

E-mail（同時に FAX でも送付）で申し込むか、原稿と「5. 必要事項」を記入した用紙および原稿のフロッピーディスクを添えて本会事務局長宛に郵送ください。

掲載申込締切は、毎月 25 日で、翌々月の 5 日発行の本誌に掲載します。

2. 求人欄掲載料（1 回の掲載につき）

大学・官公庁は無料、維持会員は年 3 回、特別会員は年 1 回無料です。個人会員は会員外の扱いとなります。

会 員：1～5 行まで 6,000 円、6～10 行まで 10,000 円
会員外：1～5 行まで 12,000 円、6～10 行まで 20,000 円
行数は最大 10 行（1 行 32 字詰）を厳守してください。

3. 求職欄掲載料

会員に限り無料で掲載します。原稿は 3 行（1 行 32 文字）までとし、匿名でも結構です。

4. 原稿の書き方

求人原稿は、表題名、会社概要、職種及び募集人数、資格、待遇、勤務地、応募方法、応募先など求人者の知りたい事項を記入してください。但し、匿名は認めません。

求職原稿は、希望職種、専攻、経験年数、学位、年齢、性別、希望給与などを記入してください。

5. 必要事項

申込者の会員番号、住所、所属、氏名、電話、FAX、掲載希望号を記入してください。

6. 応募・照会

求人に対する応募は、求人 H 番号を記して直接求人側に連絡してください。

求職に対する照会は、求職 S 番号を記して本会事務局長に書面で連絡してください。

7. その他

E-mail で申し込みの場合は、タイトル欄に求人（又は求職）と題記してください（添付ファイルはお断りします）。

求人・求職（匿名の場合）の機密は厳守します。

本会は、求人・求職の斡旋は行いません。又、求人・求職欄を利用された結果に対する責任は、一切負いません。

本欄に適さない原稿は、掲載をお断りすることがありますので、御了承ください。

8. 問合せ・E-mail 申込先

〒141-0031 東京都品川区西五反田 1-26-2 五反田サンハイツ 305 号 社団法人日本分析化学会総務課求人・求職関係〔電話：03-3490-3351、FAX：03-3490-3572、E-mail：shomu@jsac.or.jp〕