

Feature Article

特集論文

第1回 堀場雅夫賞 受賞者論文

ISFET-pH電極を用いた海洋の現場計測用 pHセンサの開発

下島 公紀

海水のpHは、海水中の物質の物理化学的状態や生物活動を支配する重要な因子である。近年では地球温暖化に関連して、pHセンサによる現場計測が注目されている。pH電極にイオン感応性電界効果型トランジスタを、参照電極に塩素イオン選択性電極を用いたpHセンサは、海洋の表層から深海までの海水のpHを高精度に現場計測できる測定器として期待できる。これらの電極は、共に固体電極のため耐圧性・耐衝撃性があり、高圧下の深海において問題なく使用できる。開発したpHセンサの現場での応答速度は1秒以下、測定精度は ± 0.005 pHである。また、このpHセンサの電極部をガス透過膜で封止することによって、二酸化炭素分圧センサに応用することができる。

はじめに

海水のpHは、海水中に溶存する化学種の熱力学的な平衡状態や、生物活動に伴う生産・呼吸などの過程を反映する重要な海洋学的因子である。海水のpH計測は、1910年にSorensenとPlalitzschによって行われたのが最初とされている。それ以来、海洋観測の基本的な船上分析項目として、ガラス製pH電極による海水のpH計測が続けられてきた。近年、地球温暖化問題に関連して、海洋の二酸化炭素吸収能力の推定が、重要な研究課題の一つとして注目を集めるようになった。

この推定のためには、海水中の炭酸物質(二酸化炭素、遊離炭酸、重炭酸イオン、炭酸イオン)のそれぞれの濃度を正確に知る必要がある。この中で直接計測できるのは二酸化炭素分圧($p\text{CO}_2$)だけであるが、海洋の炭酸系においては、炭酸物質の平衡定数は判っているので、海水中のアルカリ度、全炭酸、 $p\text{CO}_2$ 、pHの4項目のうち、のどれか2つを計測すればそれぞれの濃度を算出できる。このため、多くの観測航海において比較的計測が容易な海水のアルカリ度、全炭酸、pHが船上分析されるようになってきた^[1]。しかし、観測船による採水・船上分析が主体の従来の観測では、測点数や採水層について空間的・時間的な限界があり、海洋の広い範囲で観測を実施することは極めて困難である。

このような背景から、最近では表層から深層までの海洋全体を通した鉛直連続観測や長期間の連続観測を目的として、現場計測用化学センサあるいは現場分析計の開発と現場への適用が期待されている。

ISFETを用いた現場計測用 pHセンサの開発

深海でのpHの現場計測は、今から40年近く前に始められた^[2]。ここでは、ガラス製pH電極の空間にシリコンオイルを充填することによって、装置全体の圧力差を解消する方法が採用されており、この方法は、海洋観測機器メーカーから市販されている現在の深海用ガラス製pH電極に踏襲されている。しかしこのタイプのガラス製pH電極は、海洋の化学過程を正確に計測するには応答時間、測定精度、分解能に関して多くの問題点を残している。電位差法によるpH計測では、ガラス製pH電極の他に半導体素子であるイオン感応性電界効果型トランジスタ(ISFET: Ion Sensitive Field Effect Transistor)も利用されている。ISFETは水溶液中の水素イオン濃度を計測する目的で開発されたデバイスであり^{[3][4]}、主に医療分野への応用を目指して開発された^[5]。また、他の電極に比べて高精度で、応答時間や初期安定時間が極めて短い上に、センサ自体を小型化しても電極抵抗の増大はなく安定して計測できるため、電極の極小化が容易であるという特徴を持っている。

筆者は、海洋表層から深海までの海水のpHを高精度に現場計測することを目的として、pH電極にISFETを使った現場計測用pHセンサの開発に着手した。半導体電極であるISFETはそれ自体が固体なので、深海のような高圧下においても特別な工夫をすることなしに使用することができる。最初のステップとして、

比較的に設計が容易であるpH変換回路部がアナログタイプの現場計測用pHセンサ(Ver.1)を試作し、数回の現場計測試験を行った。アナログタイプのpHセンサの現場計測試験の結果をもとに、非常に小型化されたデジタルタイプのpH変換回路部を持つ現場計測用pHセンサ(Ver.2)を開発した(図1)。



図1 ISFETを用いた現場計測用pHセンサ(Ver.2)

Ver.1とVer.2のpHセンサでは、参照電極として、原子力発電などの特定の分野において、高温高水圧環境下のpH計測に利用されている圧力補償型の銀/塩化銀参照電極^[6]を採用し、内部液は飽和塩化ナトリウム溶液とした(図2)。

このpHセンサを用いて海洋のさまざまな場所で現場計測を行った結果、ISFETが海洋の現場計測用pHセンサの電極として非常に有効であることがわかった^[7]。

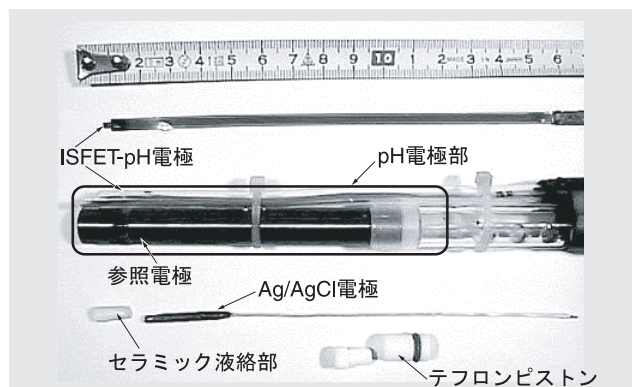


図2 ISFETを用いた現場計測用pHセンサの電極部

参照電極の検討

電極によるpH計測には、参照電極の安定性が重要であることは言うまでもない。しかし、Ver.1とVer.2の現場

計測用pHセンサで採用した銀/塩化銀参照電極では、応答速度や測定精度などに問題があることが明らかになってきた。特に、長期間のpH連続計測を行う場合、参照電極の内部液が変質して基準電位を変化させることが予想される。そこで、現場計測において早い応答速度や高い測定精度を有し、長期間の連続計測が可能な参照電極が必要になってきた。海水は塩素イオンを高濃度に含んだ電解質溶液であり、沿岸域を除けば、海水の塩分はほぼ一定であることから、海水自体を内部液として利用することで、内部液や液絡部の必要がない参照電極について検討した。

最初に、銀線に溶融した塩化銀を付けた参照電極(圧力補償型の銀/塩化銀参照電極の内部電極)についてテストを行った(図3(a))。しかし、海水中の臭素などが銀と難溶性塩を形成し続けるため、平衡がずれて計測値が大きくドリフトすることがわかった。

次に、白金ロッド(約50 cm)の銀メッキ部(約45 cm)を、飽和塩化ナトリウム溶液で満たしたイオン交換チューブで封止してスパイラル状にした参照電極についてテストを行った(図3(b))。この参照電極は、数日程度であればドリフトは小さいが、最終的には銀/塩化銀のみの参照電極と同様に難溶性塩を形成してしまうことがわかった^[8]。

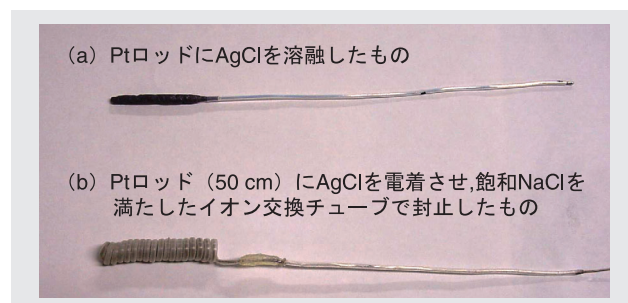


図3 参照電極として検討した銀/塩化銀電極

先に述べたように海水の塩分はほぼ一定であることから、海水の主成分である塩素イオンに感応する固体電極の塩素イオン選択性電極(Cl-ISE)を、現場計測用pHセンサの参照電極として利用することを検討した。Cl-ISEは種々の塩化物をペレット状にしてリード線を引き出したものであり、海水中で参照電極として使用する場合は、その電位が安定しているため高精度なpH現場測定が可能である。また、内部液や液絡部を持たないため、早い応答性や長期間の安定性が期待できる。Cl-ISEと銀/塩化銀参照電極について比較した結果、Cl-ISEは非常に早い応答速度と高い安定性を示し、広い塩分域で電位は安定していた。しかし、塩分が5‰より低くなると参照電極であるCl-ISEの電位が変動するため、外洋域での使用には問題はないが、河口域や汽水域などの低塩分の場所での使用には注意が必要であることがわかった^[8]。

現場計測用pHセンサの改良と応用

CI-ISEを参照電極に採用したことに伴って、pH変換回路部とデータロガー部の電子回路を新たに設計した。pH変換回路部のCPUは、より高分解能なものを採用し、pH変換回路部とデータロガー部が分離できる構造にした。pH変換回路部は、異なったpH電極を使い分けることができるようにISFET用とポテンショメトリ用の2種類を製作した(図4)。

図5は、新しく開発した現場計測用pHセンサ(Ver.3)である。pHセンサの校正は、2種類のSWSスケール標準液(海水のpH測定用の海水ベースの標準溶液⁹⁾)を用いて、現場計測の前後で行った。このpHセンサの現場での応答速度は1秒以下、現場での測定精度は ± 0.005 pHであった。新たに開発したpHセンサを用いて海洋のさまざまな場所で現場計測を行った結果、高い測定精度や早い応答速度、長期間の安定性を実現することができた^[8]。

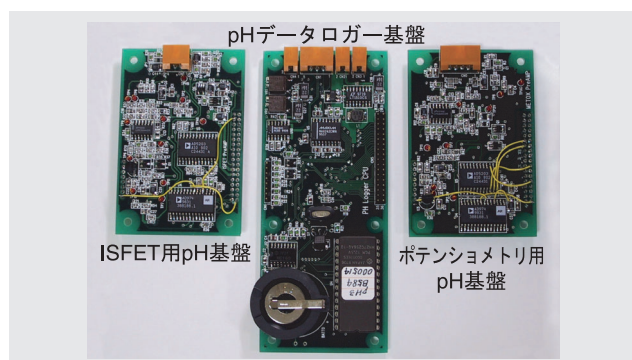


図4 2種類のpH変換回路部とデータロガー部の電子回路基盤



図5 新たに開発した現場計測用pHセンサ(Ver.3)及び電極部

新たに開発したpHセンサを応用して、海水中の $p\text{CO}_2$ の現場計測のための $p\text{CO}_2$ センサを開発し、現場での計測試験を行った。 $p\text{CO}_2$ の測定原理は、pHセンサの電極部を内部液で満たしたガス透過性膜で封止し、膜を透過してくる二酸化炭素を内部液のpH変化として計測するものである。この $p\text{CO}_2$ センサでは、ガス透過性膜として米国DuPont社製のアモルファステフロン膜(Teflon AF™)を使用し、ISFET-pHセンサの電極部をこの膜で封止して内部液を充填する方式とした。海洋での現場計測試験の結果、安定した $p\text{CO}_2$ 現場計測が可能であることがわかった^[10]。

更に、ポテンショメトリ用のpH変換回路部を用いて、金属電極である酸化インジウム固体電極をpH電極として使ったpHセンサについて検討した。海水中のpH現場計測においてISFET-pHセンサと酸化インジウム-pHセンサを比較した結果、応答時間はISFETよりやや劣るものの、現場計測用pHセンサとして十分に機能することがわかった。酸化インジウム電極は、CI-ISEと組み合わせると完全な固体pHセンサとなるので、海底堆積物間隙水中及び海底や陸上のボーリング孔内など、より過酷な条件下でのpH現場計測への応用が期待できる。

現場計測用pHセンサの海洋学的応用

これからの海洋化学においてpHセンサの応用が期待される研究対象としては、海洋の炭素循環過程、炭酸塩堆積物や沈降炭酸塩粒子の溶解速度、海洋表層や海水-堆積物境界における生物活動、海底熱水活動域、地球内部、二酸化炭素海洋隔離の環境影響評価などが挙げられる。

海洋の炭素循環に関する研究には、大きな期待が寄せられている。前述のように、海水のpHと $p\text{CO}_2$ が同時に計測できれば、海水中の炭酸物質の平衡をすべて計算できる。医療の分野においては、pHと $p\text{CO}_2$ を同時に計測するセンサは既に開発されている。これらを海洋学に 응용して海洋の広い範囲(水平的にも鉛直的にも)で長期間にわたる観測を行えば、海洋の炭素循環過程の解明は飛躍的に進歩し、ひいては地球環境の変動解明に大きく貢献することが期待される。そのためには、現場での自己補正機能を持たせて高い測定精度を確保することが必要である。更に、海洋の炭素循環過程においては、炭酸塩堆積物や沈降炭酸塩粒子の溶解速度の見積もりも重要である。海水中では炭酸塩の溶解によってpHは高くなるが、実際の海洋ではその変化率は極めて小さいため、高感度で高精度なpHセンサが要求される。また、生物活動は海洋における二酸化炭素の固定に重要な役割を果たしており、高感度なpHセンサによる長期間の連続計測に期待がかかっている。

海底熱水系では、高温・高圧下の海水 - 岩石反応によってさまざまな化学物質が地球内部から海洋へ供給されており、ここでのpH現場計測は、物質の存在状態（溶存・懸濁）を把握し、鉱床の成因や地球規模の物質循環を解明するために重要である^{[11][12]}。また、国際深海掘削計画(ODP)や21世紀の深海掘削計画(OD21)では、海底掘削後の孔内を利用して地球内部におけるさまざまな化学成分の収支についてセンサによる長期間の現場モニタリングが計画されており、地球内部構造の全体図をより明瞭することや、地震のような災害を引き起こす地球活動をリアルタイムでモニタすることも可能となる。pHセンサが、まさに「地球そのものの医療」に役立つことになる。

二酸化炭素を海洋に隔離する場合、二酸化炭素は酸であるために、非常に高濃度の二酸化炭素を溶解した海水や液体二酸化炭素と直に接触している海水のpHは低下する(最大でpH3程度)。このpH低下に対して海洋生物を含めた海洋環境が受ける影響を正しく評価できるかどうか、二酸化炭素の海洋隔離の成立性を左右するといっても過言ではない。このため、隔離された二酸化炭素が海洋の生態系に及ぼす影響について、その評価手法自体を基礎的に検討する必要がある。更に、海洋において二酸化炭素が溶け込んで低pH化した海水(低pH海水)の拡散する範囲(環境影響範囲)や、低pH化した海水が通常の値にまで回復する期間(環境復元時期)を予測することが、二酸化炭素海洋隔離の影響評価として重要な項目である。現場計測用pHセンサを二酸化炭素投入域周辺に多数展開(係留)すれば、注入二酸化炭素の環境影響範囲や環境復元時期を予測するためのツールとして非常に有効である^[13]。

おわりに

最後に、pHセンサによる現場計測は、医療・臨床・生医学の分野では、そのニーズも高いことから盛んに開発が進められているが、その他の分野においては、医療分野ほど応用が進んでないのが現状であろう。

海洋で使用可能なpHセンサの開発には、海洋化学者のみならず分析化学、合成有機化学、高分子化学、電気化学、電気・機械工学、医療分野の専門家と協力し、常に最新の技術を取り込んで改良を重ねていく姿勢が必要であることを付け加えたい。

参考文献

- [1] M.F. Lamb, C.L. Sabine, R.A. Feely, R. Wanninkhof, R.M. Key, G.C. Johnson, F.J. Millero, K. Lee, T.-H. Peng, A. Kozyr, J.L. Bullister, D. Greeley, R.H. Byrne, D.W. Chipman, A.G. Dickson, C. Goyet, P.R. Guenther, M. Ishii, K.M. Johnson, C.D. Keeling, T. Ono, K. Shitashima, B. Tilbrook, T. Takahashi, D.W.R. Wallace, Y. Watanabe, C. Winn, and C.S. Wong, *Deep-Sea Research II*, **49**, 21-58, (2002).
- [2] A. Disteche, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1084(1962)
- [3] P. Bergveld, *IEEE Trans. BME-17*, 70(1970)
- [4] T. Matsuo, and K. Wiss, *IEEE Trans. BME-21*, 485(1974)
- [5] 軽部征夫, 日本金属学会会報, **29**, 637-642(1990)
- [6] 橋孝二, 服部昭宏, 横井正顕, 小太刀徹, 改良と環境, **40**, 308-314(1991)
- [7] 下島公紀, 許正憲, 地球化学, **32**, 1(1998)
- [8] K. Shitashima, M. Kyo, Y. Koike, H. Henmi, *Proceedings of the 2002 International Symposium on Underwater Technology*, **IEEE/02EX556**, 106-108(2002)
- [9] A. G. Dickson and C. Goyet, In: *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water. Ver. 2* (eds. A. G. Dickson and C. Goyet), ORNL/CDIAC-74, SOP 6(1994)
- [10] 下島公紀, 小池裕一, 2004年度日本海洋学会秋季大会講演要旨集, 175(2004)
- [11] 下島公紀, 月刊 海洋/号外, **19**, 68-73(1999)
- [12] T. Gamo, H. Masuda, T. Yamanaka, K. Okamura, J. Ishibashi, E. Nakayama, H. Obata, K. Shitashima, Y. Nishio, H. Hasumoto, M. Watanabe, K. Mitsuzawa, N. Seama, U. Tsunogai, F. Kouzuma and Y. Sano, *Geochem. J.*, **38**, 527-534(2004)
- [13] 下島公紀, *Proceedings of the TECHNO-OCEAN 2000 International Symposium*, Volume **1**, 17-22(2000)



下島 公紀

Kiminori Shitashima

財団法人 電力中央研究所
環境科学研究所 陸・水環境領域
主任研究員
学術博士