

ポテンシオメトリーの原理に基づく超微小温度センサーの作製

信州大学理学部化学科

チーム名：マイクロセンシング

代表者氏名：須山裕司

所属：信州大学理学部化学科

1. 実験背景

マイクロ領域における温度の計測は、細胞や酵素の生化学反応に伴う熱現象などの解明に期待される。ゼーベック効果に基づいた熱電対は、使用可能な温度範囲が広い、堅牢で温度測定に用いられているが、応答速度や感度などにおいて限界があり、マイクロメートルサイズの微小領域を対象とした新しい温度センサーの開発が求められている。

2. 実験目的

本実験は、径数マイクロの超微小電極を作製し、ポテンシオメトリー電極電位の温度によるネルンスト応答についての基礎的な検討を行いながら、マイクロメートルサイズの微小領域を対象に、顕微鏡下の任意の箇所水温（室温）から水の沸点に渡り広範な温度上昇と下降を行うことができる、新しい温度センサーの開発を行うことにした。

3. 原理

ポテンシオメトリー (potentiometry) は、試料溶液に指示電極と参照電極を浸漬し、その電位差を測定することによって (図1)、溶液中の目的化学種の濃度を決定する方法である。指示電極は目的イオンの濃度 (に対応した電位を発生し、化学物質の量を電圧に変換するトランスデューサーとして働く。得られる電位差 ΔE は次式で与えられる。

$$\Delta E = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} - E_j \quad (1)$$

ここで、 E_{ind} は指示電極の電位を、 E_{ref} は参照電極の電位を、 E_j は参照電極の内部溶液と試料溶液との間の液間電位差を示す。 E_{ref} および E_j は測定中に変化しないように工夫することができるので、 ΔE は E_{ind} を反映すること

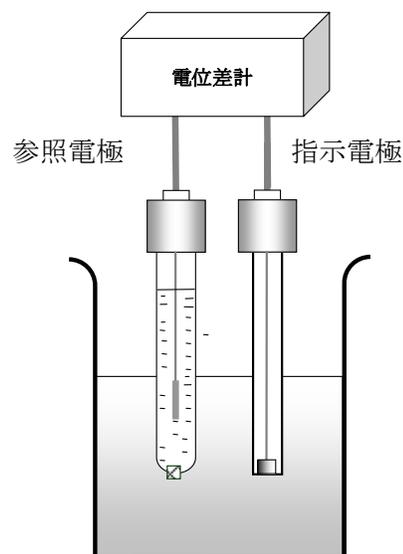


図1 ポテンシオメトリーの概略

になる。

例えば、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ を含む溶液に白金電極を浸して得られる電極電位は、次のネルンスト式に従う。

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (2)$$

ここで、 $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$ は $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の標準酸化還元電位である。ここで、 R ：気体定数、 T ：絶対温度、 n ：授受する電子の数、 F ：ファラデー定数である。従って、電極電位 (E_{ind}) は鉄の酸化体と還元体の濃度比と温度に依存する。溶液系に鉄の酸化体と還元体の濃度比 ($[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$) を一定にすれば、 E_{ind} を測ることによって温度 T の変化を求めることができる。

4. 実験方法

八光製微小電熱器を用いて、熱溶融法により7マイクロのカーボンファイバをガラスキャピラリーに封入し、超微小電極を作製した (図2)。銀・塩化銀電極 (Ag/AgCl) を参照電極として用いた。温度によって電位差の変化を精密ポテンシオメータにより計測した。

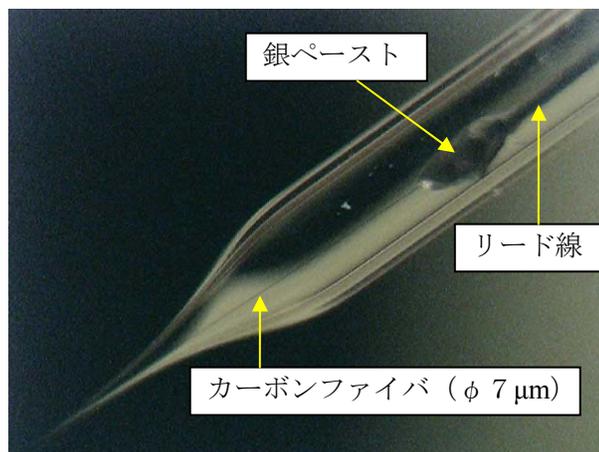


図2 超微小電極の顕微鏡写真

5. 実験結果

1 mM フェリシアン $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ と1 mM フェロシアン $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$ を電気化学プローブとして用い、その酸化還元対を含む水溶液の中で測定した電位出力と温度の変化を図3に示す。

溶液の温度の変化に対して安定した電位の変化が観測され、ネルンストに近似した応答が示された。この微小温度センサーでは、温度1度の変化に対し1.17 mVの電位応答を示し、温度センサーとして十分機能していることを確認できた。

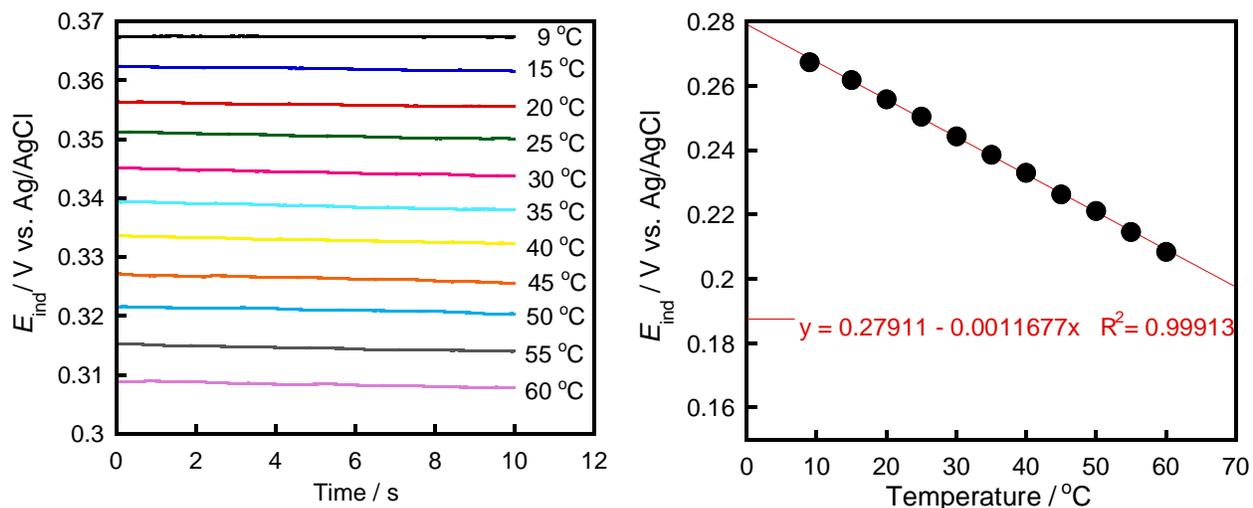


図3 指示電極の電位 (E_{ind}) の温度依存性

最後に、電解セルの底部に八光製マイクロヒータを固定し、微小電極の位置をその垂直方向にマッピングした結果を図4に示す。横軸に微小電極のマイクロヒータからの距離、縦軸に電位変化をプロットしたものである。ヒータから離れるほど電極電位が正側シフトし、温度が低下していることを示している。本研究で作製した超微小電極は、溶液中の温度分布に関する情報が得られることを示唆している。

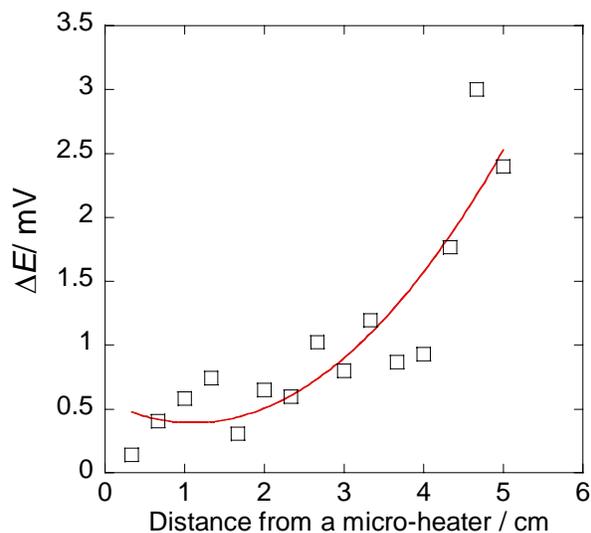


図4 指示電極の電位変化のマイクロヒータからの距離依存性