

## 9203 NASICONセラミック膜を用いるナトリウムイオンセンサーの開発

助成研究者:横山 憲二(東京大学 先端科学技術研究センター)

共同研究者:軽部 征夫(東京大学)

医療分析では、血液中のナトリウムイオン濃度を簡便かつ迅速に測定する方法の開発が要望されている。また食品分析では、高血圧予防のための塩分濃度を計測できるセンサーが重要視されている。食塩製造過程でもナトリウムイオン、カリウムイオンの測定は重要である。従来から血液中のナトリウムイオン濃度の測定は、炎光光度法やイオン電極法が用いられてきた。しかし炎光光度法ではフレームを用いるため、燃料ガスおよび助燃ガスボンベやかなり大がかりな装置が必要であるため、緊急用の検査には適さないと考えられる。またこの分析方法では高価な装置が必要である。一方、以前から用いられているナトリウムイオン電極は液膜型であり、内部溶液と試料溶液との電位差を銀・塩化銀電極のような比較電極を用いて測定するものである。この電極には、用いられる液膜が破損しやすく、内部液が必要であるため小型化が難しい等の欠点がある。

そこで本研究では、簡便かつ迅速にナトリウムイオン濃度を測定でき、さらに耐久性に富み、小型化可能なナトリウムイオン電極の開発を試みた。すなわちNASICON (Na Super Ion Conductor) セラミックをナトリウムイオン感応膜として用い、ナトリウムイオン電極を作製しその特性を評価した。まず、ナトリウムイオン濃度と出力電位との関係を調べたところ、ナトリウムイオン濃度が1 mMから1 Mの範囲で傾き約56 mV/decade とほぼネルンスト式に従う応答を示した。さらに液膜型ナトリウムイオン電極で、妨害、干渉イオンとして問題となっているリチウム、カリウム、アンモニウム、カルシウムの各イオンの影響を調べた。その結果、カリウムイオンについては、0.05 M以上で約24 mV/decadeの傾きがあったが、低濃度側での影響はほとんどみられなかった。また血清や全血中のナトリウムイオン濃度の測定も行い、本センサーが医療計測分野での応用の可能性を調べた。

本研究では、簡便かつ迅速にナトリウムイオン濃度を測定できるナトリウムイオンセンサーの開発を行った。本センサーは、血液中のナトリウムイオン濃度の測定等医療分析だけでなく食品分析や食塩製造工程に重要な役割を果たすものと考えられる。



## 9203 NASICONセラミック膜を用いるナトリウムイオンセンサーの開発

助成研究者：横山 憲二（東京大学 先端科学技術研究センター）

共同研究者：軽部 征夫（東京大学）

## 【研究目的】

医療分析では、血液中のナトリウムイオン濃度を簡便かつ迅速に測定する方法の開発が要望されている。また食品分析では、高血圧予防のための塩分濃度を計測できるセンサーが重要視されている。食塩製造過程でもナトリウムイオン、カリウムイオンの測定は重要である。従来から血液中のナトリウムイオン濃度の測定は、炎光光度法やイオン電極法が用いられてきた。しかし炎光光度法ではフレームを用いるため、燃料ガスおよび助燃ガスボンベやかなり大がかりな装置が必要であるため、緊急用の検査には適さないと考えられる。またこの分析方法では高価な装置が必要である。一方、以前から用いられているナトリウムイオン電極は液膜型であり、内部溶液と試料溶液との電位差を銀・塩化銀電極のような比較電極を用いて測定するものである。この電極には、用いられる液膜が破損しやすく、内部液が必要であるため小型化が難しい等の欠点がある。

そこで本研究では、簡便かつ迅速にナトリウムイオン濃度を測定でき、さらに耐久性に富み、小型化可能なナトリウムイオン電極の開発を試みた。すなわちNASICON (Na Super Ion Conductor) セラミックをナトリウムイオン感應膜として用い、ナトリウムイオン電極を作製しその特性を評価した。NASICONは元来、高温でナトリウムイオンが移動するセラミックであることが知られている。常温での移動度は高温時に比べて小さくなるが、NASICON表面で選択的にナトリウムイオンが出入りするのではないかと考えた。ナトリウムイオン濃度が変化すると、表面電荷、NASICONセラミック内の電位勾配が変化する。従って、参照電極を用い、NASICONセラミック膜内外の電位差を測定することにより、ナトリウムイオンが測定できる。

まず、ナトリウムイオン濃度と出力電位との関係を調べた。さらに液膜型ナトリウムイオン電極で、妨害、干渉イオンとして問題となっているリチウム、カリウム、アンモニウム、カルシウムの各イオンの影響を調べた。また血清や全血中のナトリウムイオン濃度の測定も行い、本センサーが医療計測分野での応用の可能性を調べた。

## 【研究方法】

### 1. 試薬

試薬は、すべて市販の特級品をそのまま用いた。血清試料には、片山化学工業社製のコントロール血清を用いた。水はすべて蒸留水を用いた。

### 2. NASICON電極および測定装置

NASICONは一般に $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) で表され、本研究では $x=2$ である $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 組成のNASICONをペレット状に成形し、直径7 mm、厚さ0.5 mmの円板状に加工したものを用いた。このNASICONは、日本特殊陶業社から供与されたものである。これNASICON板をナトリウムイオン感応膜とし、Fig. 1 に示すように銀ペーストを用いアルミナ板上にスクリーン印刷した白金電極とNASICON板との導通をとった。さらにリード線と接合させ、ナトリウムイオン電極とした。比較電極には銀・塩化銀電極を用い、両電極間の電位差を高入力インピーダンスのエレクトロメーター（北斗電工社、HE-106）で計測し、記録計（横河電気社、 $\mu\text{R}100$  モデル4153）によりデータを記録した（Fig. 2）。

### 3. ナトリウムイオン濃度の測定

NASICON電極および銀・塩化銀電極をトリス塩酸緩衝溶液（1/15 mol/L, pH 7）に浸し、塩化ナトリウム溶液を添加したときの電位変化を記録し、ナトリウムイオン濃度と出力電位との関係を調べた。

またリチウム、カリウム、アンモニウム、カルシウムの各イオンの影響を調べ、本センサーがナトリウムイオンセンサーとして使用可能であるか調べた。このとき使用したカチオンとしては、塩化リチウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウムを用いた。

さらに本センサーが実際の測定に適しているか調べるため、血清中のナトリウムイオン濃度の測定を行った。

## 【研究結果】

### 1. NASICON電極の特性

まず作製したNASICON電極をトリス緩衝溶液中に入れ、これにNaCl溶液を滴下した時のNASICON感応膜の応答を調べた。その結果、応答はNaCl滴下液後30秒以内にほぼ一定値に達した。またこの定常値は極めて安定していた。

次にナトリウムイオン濃度と出力電位との関係を調べたところ、Fig. 3に示すような検量線が得られた。この図に示すように、ナトリウムイオン濃度が $10^{-3}$ から1 Mの範囲で傾き約57 mV/decadeと、ほぼネルンスト式に従う応答を示した。また他の妨害イオンとしてリチウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオン、カルシウムイオンに関してNASICON電極の応答を調べた。Fig. 3に示すように、カリウム、アンモニウム、カルシウムに対する影響はほとんどないことがわかった。リチウムイオンに対しては、高濃度領域では問題になるものの、10 mM以下では全く影響がないことがわかった。リチウムイオンが応答した理由としては、以下のように考えられる。リチウムイオンのイオン半径がナトリウムイオンのイオン半径よりも小さいためである。すなわち、リチウムイオンのイオン半径の方がNASICONのボトルネック（ナトリウムイオンの通る穴）より小さいため、他のイオンよりも通過しやすいものと考えられる。なお、本実験はすべて塩化物を対イオンとして用いた。

次にpHの影響を調べた（Fig. 4）。この図から、NASICON電極は、pH 3から10の範囲でpHの影響をうけないことがわかった。本実験では、ナトリウムイオン濃度を0.1 mol/Lで測定した。

以上の結果をまとめるとTable 1のようになる。

## 2. 血清中ナトリウムイオンの測定

コントロール血清中のナトリウムイオンをNASICON感応膜を用いて測定した。その結果、血清のナトリウムイオン値が0.16 Mであったのに対して、得られた結果は若干変動した。これはNASICON感応膜の製作プロセスにおける個体差があり、十分に仕様可能なNASICON電極が得られなかったためであると考えられた。以上の結果より、今回作製したNASICON電極は、ナトリウムイオンに対して迅速かつ安定した応答を示すだけでなく、高い選択性を有しており、血清中のナトリウムイオン測定に応用できることが示された。

## 3. まとめ

本研究では、簡便かつ迅速にナトリウムイオン濃度を測定できるナトリウムイオンセンサーの開発を行った。本センサーは、血液中のナトリウムイオン濃度の測定等医療分析だけでなく食品分析や食塩製造工程に重要な役割を果たすものと考えられる。

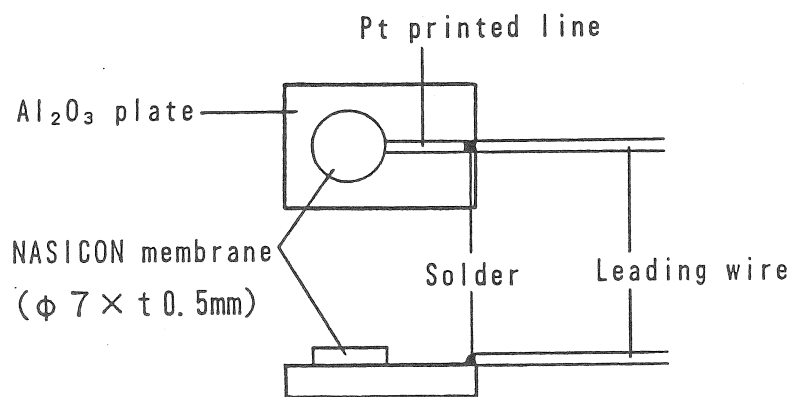


Fig. 1 Structure of NASICON electrode

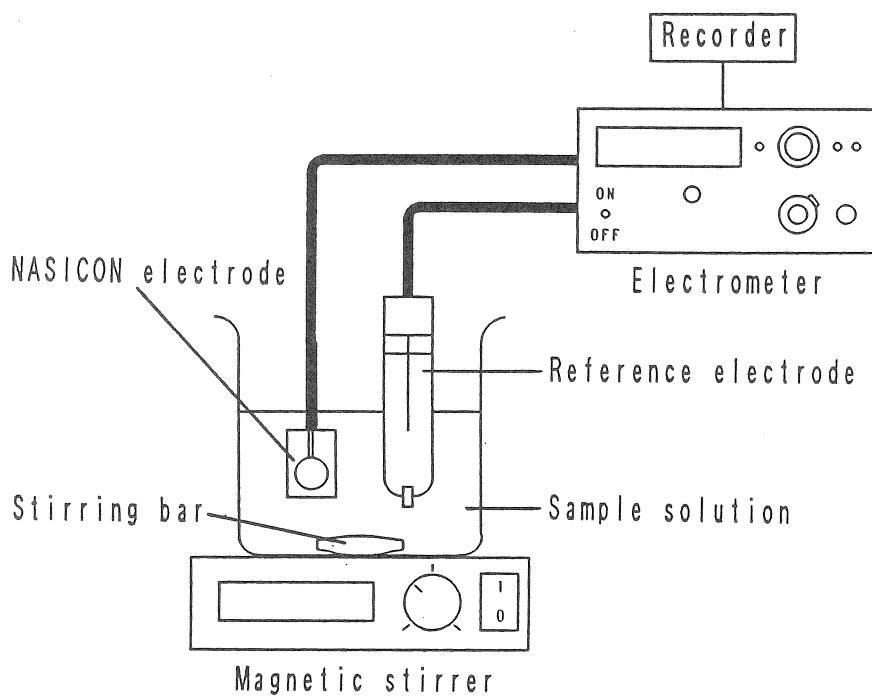


Fig. 2 Measuring system for NASICON electrode

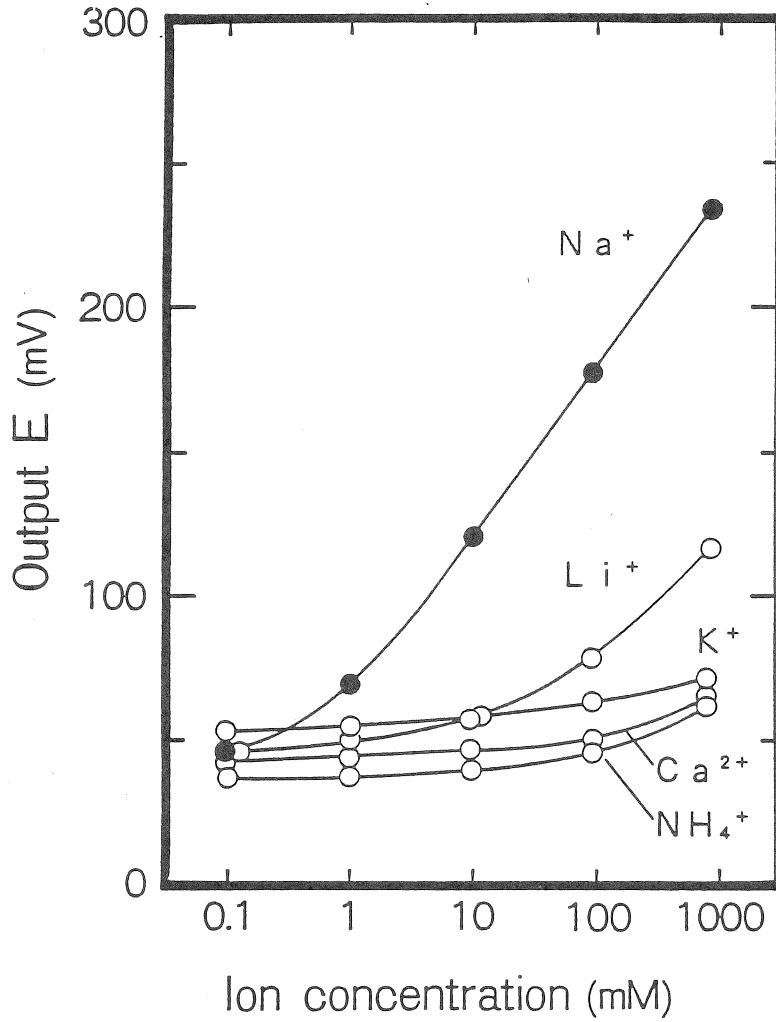


Fig. 3 Calibration graph of NASICON electrode and effect of interfering cations

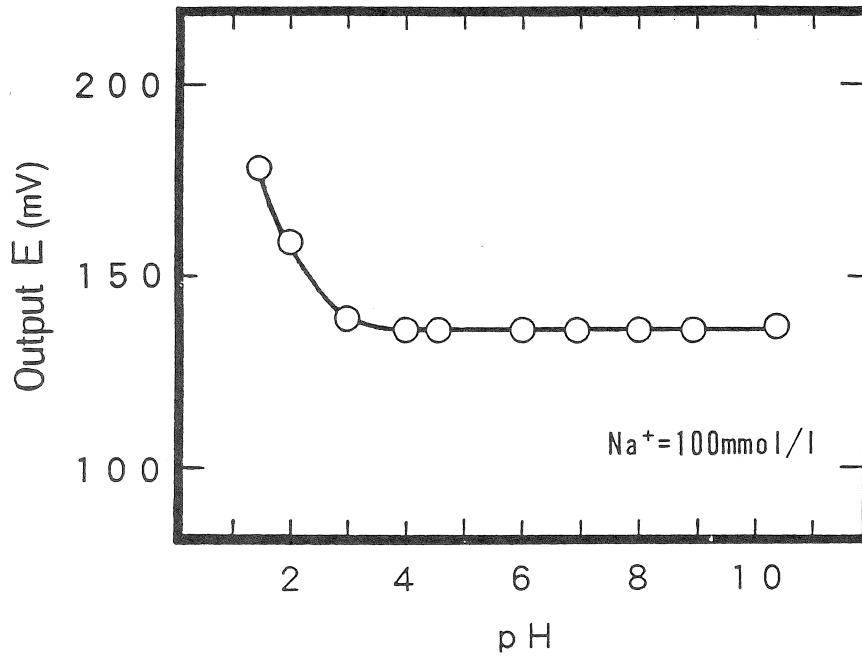


Fig. 4 Effect of pH on NASICON electrode



Table 1 Response characteristics of NASICON electrode

Response time	< 30 sec
Determination range	1 mM - 1 M
Sensitivity	57 mV/decade
Usable pH range	3 - 10
Selectivity	< 70 times

## Development of sodium ion sensor based on NASICON ceramic membrane

Kenji Yokoyama and Isao Karube

Research Center for Advanced Science and Technology,  
University of Tokyo

We attempted to develop a novel sodium ion selective electrode capable of simple and rapid determination of sodium ion concentration. A sodium sensor was fabricated using NASICON ceramics and was characterized. The correlation between sodium ion concentration and output potential was investigated. The linear correlation was obtained in the range 1 mM to 1 M. The sensor was found to be unaffected by the other kinds of ions. This sensor was applied to the measurement of sodium ion in serum and whole blood and we suggested that NASICON-based sodium sensors could be applied to clinical analysis..