カラー画像による膨潤ゲル膜中の pH 分布変化の可視化

正員 水本 巖 (富山商船高専) 非会員 山川進三 (富山商船高専)
非会員 益子信郎 (郵政省通総研) 非会員 鈴木喜隆 (水産大学校)

Visualization of pH Distribution Changes in Swollen Gel Membranes Based on Color Imaging
Iwao Mizumoto, Member, Shinzo Yamakawa, Non-member, (Toyama National College of Maritime Technology),
Shinro Mashiko, Non-Member (Communications Research Laboratory), Nobutaka Suzuki, Non-member (National University of Fisheries)

We present a new pH distributed sensing system based on color imaging of pH-sensitive dye-doped hydrogel membrane. The RGB imaging data from a CCD camera were related to pH using the y value of CIE-xy chromaticity. The y-pH relationship were expressed as a first- or second-order function (calibration curve). The pH value at each pixel point was determined from the RGB imaging data using the calibration curve. The use of phenol red/ager gel membranes has been found to result in satisfactory distributed sensing of pH in the swollen gel membranes.

キーワード：pH 分布, pH 指示色素, 膨潤ゲル膜, 色変化, カラー画像, 検量線

1. まえがき

水素イオン濃度 (pH) を計測する方法としてはガラス電極を用いた pH メータが、また pH を知る方法としては pH 指示色素を紙に染み込ませた pH 試験紙が広く普及している。一方、pH の点計測ではなく、pH の分布計測に関しては、酸性雨モニタ、細菌コロニー観察等、多くの潜在的ニーズがあるにもかかわらず、これらの十分な分布計測センサは、未だに実用化されていない。わずかに、レーザ走査型 LAPS (表面光電圧) 法^(1,2)などが検討されているに過ぎない。

我々は、走査を必要とせず、pH 分布が早い測定対象や広い測定面積へも適用可能な新しい pH 分布計測法として、pH 指示色素膜色変化のカラー画像と検量線を用いて、pH 分布計測と時間的変化の可視化を検討したので報告する。

2. pH 指示色素と測定方法

色変化型 pH 指示色素としてフェノールレッド、膨潤ゲル膜として寒天ゲル膜を検討した。色素/寒天ゲルを加熱流動化したのち、ポリエチレンテレフタレートフィルムに挟んで冷却し、約 1.0mm の厚さに固化形成することにより膨潤ゲル膜を作成した。色素ドーブゲル膜のカラー画像は、CCD (SONY XC-003) にズームレンズを付けたものを使用した (図 1)。CCD で撮影した信号は画像処理ボードを用いてパーソナルコンピュータに入力した。

図 1 色素膜のカラー画像を用いた pH 分布計測
Fig. 1 Experimental set-up of pH distributed sensing based on color imaging of dye-doped gel film.

CCD と計測物体の距離は約 27cm、照明は CCD と計測物体に対して約 50° の角度で行った。光ファイバ光源 (ハロゲンランプ) を使用して両側から照射し、その明るさは約 200 ~ 600lux であった。CRT 上の 400 × 400 画素が実際の計測色素膜の大きさ 40mm × 40mm に相当するように撮影した。したがって、色素膜 1mm × 1mm が 10 × 10 画素に相当する。4 × 4 画素 (分布計測) あるいは 8 × 8 画素 (検量線作成) の平均値 (R,G,B256 階層値) の 3 回計測分の平均値をカラー画像データとして格納した。上記色素ドーブゲル膜をバットに入れ、各 pH 緩衝液を含浸し 10 分間放置した後、各 pH におけるカラー画像を撮影・取得し、検量線を作成した。

分布計測の場合は、基準 pH 緩衝液を含浸し十分安定化した（色変化が完了した）ゲル膜の上に、酸性またはアルカリ性の pH 緩衝液を一滴垂らし、その色分布の時間変化を上記 CCD で撮影した。pH 緩衝液としては酢酸／酢酸ナトリウム系緩衝液 (pH3.3 ~ 6.2)、リン酸 2 水素カリウム/4 ホウ酸ナトリウム系緩衝液 (pH6.9 ~ 9.1) を使用した。

3. カラー画像と検量線を用いた pH 分布計測の測定結果

CCD で得られたカラー画像データ RGB を用いて、CIE 色度図^(3・4)の y 値で検量線を作成した。図 2 にフェノールレッド／寒天ゲル膜 pH(x) として、

$$y = 1.049 - 0.161x + 0.009x^2 \quad (1)$$

の pH 定量のための検量線を示す。

図 2 フェノールレッド／寒天ゲル膜の y 値と pH(x) 定量のための検量線

Fig.2 CIE-y vs. pH of phenol red/agar gel membrane.

Calibration curve for pH determination.

フェノールレッド／寒天ゲル膜の場合、pH5.5 ~ 8.5 の範囲で定量できることがわかる。ゲル膜中に pH5.7 の緩衝液を含浸させ、十分に安定化させた（色変化が完了した）後、膜の中心部に pH8.1 の緩衝液を一滴垂らし pH 分布を生じさせた様子を図 3 に示す。図 3 において pH 分布を生じさせるために酸あるいはアルカリを一滴滴下した中心部に pH のピーク値がある。その値は時間とともに増加した後、徐々に低下すること、またその分布領域はあまり広がらないことが分かる。

4. むすび

pH 指示色素をドープした膨潤ゲル膜のカラー画像データから、pH の検量線を作成し、その pH 分布を計測する方法と時間的変化を可視化する方法を検討した。本画像計測法は、寒天ゲルを用いた培地上的細菌、酸性雨の影響状態の分布計測等、pH 変

図 3 フェノールレッド／寒天ゲル膜中の pH 分布とその時間的変化 pH5.7 上に pH8.1 の緩衝液を一滴滴下

Fig. 3 pH distribution in phenol red/agar gel film.

A drop of pH 8.1 was placed on the film of pH 5.7.

化が早く、測定対象が数 cm オーダの比較的大い面積の pH の二次元分布とその時間変化などの計測に応用できるものと考えられる。

(平成 11 年 8 月 16 日受付, 同 11 年 9 月 20 日再受付)

文 献

- (1) M.Nakao, T.Yoshinobu and H.Iwasaki: "Scanning-laser-beam semiconductor pH-imaging sensor", Sensors and Actuators B, 20, 119-123 (1994).
- (2) 内田・張・勝部: 「デジタル LAPS システムを用いた高速化学イメージセンサの開発」, 95 春応物全大, 30p-ZT-17 (1995).
- (3) 平林雅英: 「Software Technology 15, C 言語による最新プログラム事典」, 第2巻, 技術評論社 (1992).
- (4) 八木・井上・林・中須・三谷・奥井・鈴木・金次: 「C 言語で学ぶ実践画像処理」, オーム社 (1992).