

水晶振動式エタノールセンサの開発

江田善昭*・豊田恭子**・大賀一也**・池田哲*・園田正樹*・秋本恭喜*
*生産技術部機能デバイスG・**大分大学工学部

Piezoelectric Ethanol Sensor

Yoshiaki EDA, Kyoko TOYODA*, and Kazuya OHGA*,
Tetsu IKEDA, Masaki SONODA, and Yasuki AKIMOTO
Functional devices Group, Production Engineering Division
*Faculty of Engineering, Oita University

要旨

高感度かつ高選択性のエタノールセンサ開発のために、選択性 (E/W) と検量線の傾き (k 値) の二つの指標により、センサ膜物質の評価を行った。最も高い E/W を示した膜物質は脂肪酸であり、最も高い k 値を示した膜物質はイオン性液体であった。選択性 (E/W) と検量線の傾き (k 値) の間に相関は見られなかった。

1. 序論

前報⁽¹⁾で述べたように、味噌・醤油等の発酵食品業界において、最終製品のアルコール濃度の簡易な計測法の確立は、緊急の課題である。

水晶振動子は、パソコンのクロックや時計のペースメーカー等として身近に利用されている電子デバイスである。水晶振動子には、電極表面に付着した物質質量に比例して振動数が低下する。この性質を利用して、水晶振動子によるおいセンサ⁽²⁾やガスセンサ⁽³⁾が活発に研究されている。本研究では水晶振動子による「エタノール濃度センサ」の開発を試みた。

「エタノール濃度センサ」に求められる条件には、下の五条件が挙げられる。①エタノールに対して高感度、②水に対して低感度、③速い応答、④適度な感度（高精度）、⑤エタノール濃度に対して線形性。

これらの五条件の中でも、我々は条件①と②に重点を置き、「エタノール/水選択性」という指標によりセンサ膜物質の評価を行った。

2. 実験

2.1. 試薬・器具

センサ素子として AT カット、基準周波数 6 MHz、HC-49/U 型的水晶振動子（キンセキ製）を用いた。Fig. 1 に図示したように、被検体のヘッドスペースにセンサ素子を浸す蒸気圧法により計測を行った。室温は、空調により夏期は 25 °C に、冬期は 20 °C に調節した。春期・秋期においては室温制御は行わなかった。

水は、水道水をアドバンテック東洋の AQUARIOUS GS-500 により脱イオン・蒸溜したものを使用した。溶媒・試薬類は和光純薬、東京化成、ナカライテスクから特級相当の試薬を購入して、そのまま使用した。センサ膜としては、水晶振動式センサの報告例がほとんどない液体膜を中心に選択した。比較のために、報告例の多い 4 種類の高分子膜も評価した。

2.2. 製膜方法

製膜方法として、ディップコーティング法 (Fig. 2 参照) を選択した。

センサ膜物質を揮発性有機溶媒（エタノール、クロロホルム、アセトン、THF）に溶解した (0.5 g / 50 mL)。溶接されている水晶振動子のカバーを除去し、溶媒でセンサ素子（水晶振動子）を洗った後、センサ素子をこの膜物質溶液に浸して引き上げた。空気中で有機溶媒は蒸発して、センサ素子表面には薄膜のみが残る。コーティング前後の振動数変化の差を「 ΔF_M 」として、膜厚の目安とした。

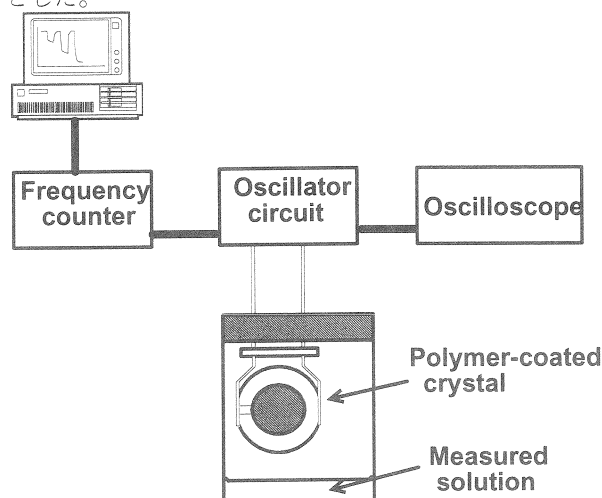


Figure 1. Experimental setup for the piezoelectric sensor system.

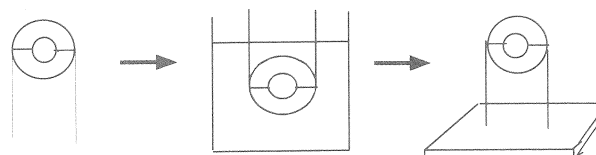


Figure 2. Dip coating method.

水晶振動子表面の膜の質量変化は、Sauerbrey の式 (eq. 1) に従って振動数変化より計算可能である。⁽⁴⁾

$$\Delta F = \frac{-2F_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}} \Delta m = C_f \Delta m \quad (1)$$

ここで、 ΔF は振動数変化、 F_0 は水晶振動子の基本振動数

(6×10^6 Hz)、 Δm は電極表面の質量変化、 A は電極の面積 (0.238 cm^2)、 ρ_q は水晶の密度 (2.65 g cm^{-3})、 μ_q は水晶の剛性率 ($2.95 \text{ dyne cm}^{-2}$)、 C_f は定数 (0.42 Hz ng^{-1}) をそれぞれ表している。

2.3 測定

Fig. 3 にエタノール水溶液に対するセンサ応答を示す。センサ素子を蒸気中にさらすと、徐々にセンサの振動数が低下した。これは蒸気分子（エタノール分子+水分子）がセンサ膜に吸着したためである。10分後にセンサ素子を空气中に戻すと、振動数は吸着前の数値に戻った。この一連の操作において、空气中的振動数と蒸気中の振動数の差を「 ΔF 」としてセンサの応答値とした。

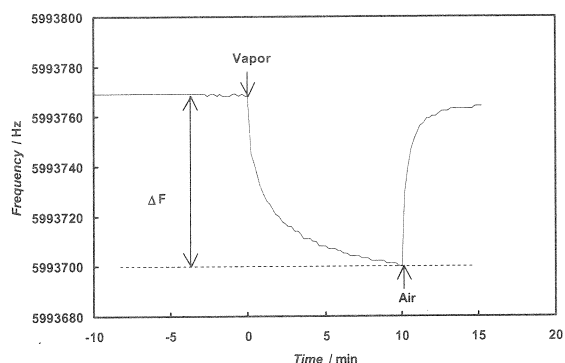


Figure 3. Typical frequency changes of a coated crystal responding to aqueous ethanol solutions.

3. 結果・考察

3.1 エタノール/水選択性 (E/W)

当センサに求められる第一の条件は、エタノール選択性が高いことである。つまり、エタノールに対して応答が高く、水に対する応答は低いことが望ましい。そこで、選択性の高い膜を探す手段として、エタノール/水選択性 (E/W) を下記のように定義した。エタノール飽和蒸気に対するセンサ応答と水の飽和蒸気に対するセンサ応答の比を E/W とした。 E/W 値が大きいほど、選択性の高い膜といえる。

$$E/W = \frac{\text{(エタノール飽和蒸気に対するセンサ応答)}}{\text{(水飽和蒸気に対するセンサ応答)}}$$

3.2 検量線の傾き (k 値)

醤油の製造現場において、エタノールセンサに求められている適用濃度範囲は、2.0–3.2% である。

上の方法で求めた種々の膜物質の選択性 (E/W) を Fig. 4 に示す。全体的に、剛直な高分子膜よりも液体の低分子膜の方が高い選択性を示した。この傾向の原因は未だ明確ではない。最も高い選択性を示したのは脂肪酸であった。

Fig. 5 に低濃度エタノールに対するセンサの検量線を示す。タテ軸の $\Delta\Delta F$ とはエタノール水溶液に対する応答と濃度ゼロ（純水）に対する応答の差である。Fig. 5 が

示すとおり、2.0–3.2% の濃度範囲において、当センサの応答は、エタノール濃度に対する直線性が良いことを確認した。

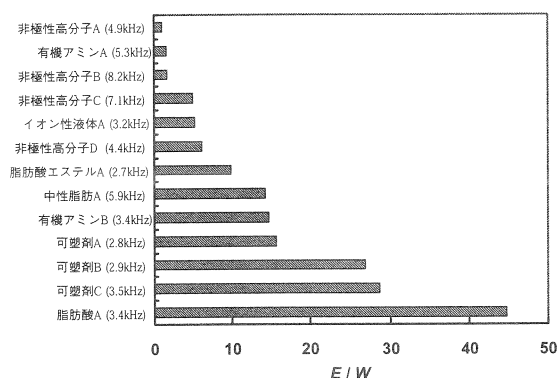


Figure 4. Ethanol/water selectivities of sensor films. Each ΔF_M value of each sensor film is described in parentheses.

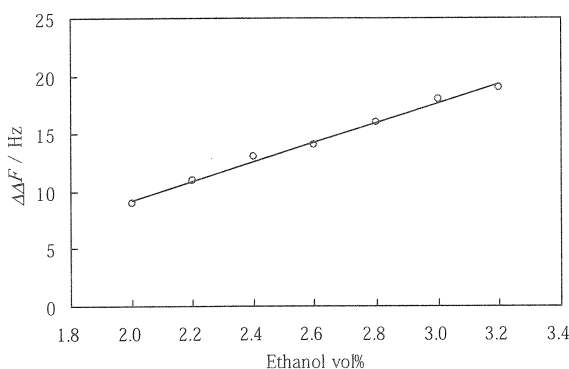


Figure 5. Sensor responses of a coated piezoelectric crystal against concentration of ethanol.

上で述べた測定手順に従うと、試料溶液（もしくは標準溶液）一個の測定に15分（吸着10分、脱着5分）を要する。Fig. 5 の検量線には標準8個の測定を要する。つまり、検量線のために2時間を要する。

測定時間短縮のために、「二点検量」により k 値を求めた。2.0% と 3.2% の二つの標準溶液の測定値（二点）を結んだ直線（検量線）の傾きを k と定義した。（Fig. 6）

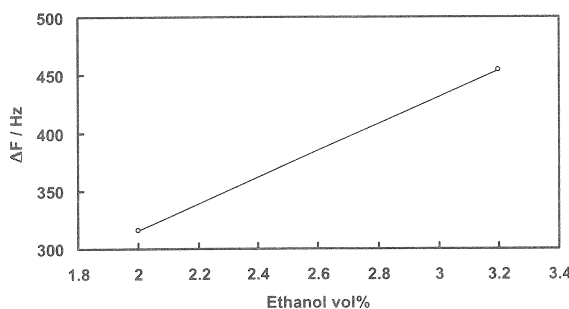


Figure 6. Calibration line obtained from two data.

Fig. 7 が示すように、最も高い k 値を示したのは、最も高いエタノール/水選択性 (E/W) を示した脂肪酸で

はなくイオン性液体であった。

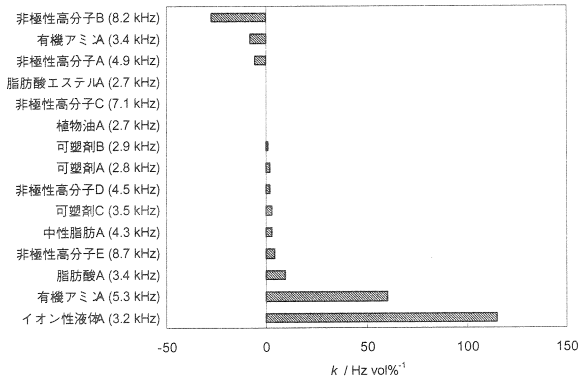


Figure 7. The k values of sensor films. Each ΔF_M value of each sensor film is described in parentheses.

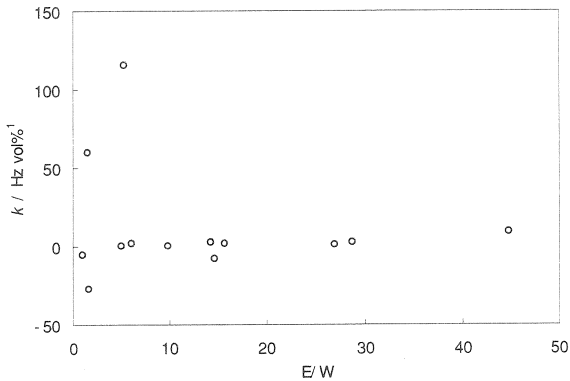


Figure 8. Correlation between the values of k and E/W .

Fig. 8 が示すように、エタノール/水選択性 (E/W) と k 値の間には、相関が見られなかった。

4. 結論

センサ膜物質の評価を、選択性 (E/W) と検量線の傾き (k 値) の二つの観点から行った。選択性 (E/W) について最も高い選択性 (E/W) を示した膜は脂肪酸であった。一方、検量線の傾き (k 値) について最も高い成績を残した膜はイオン性液体であった。選択性 (E/W) と検量線の傾き (k 値) の関係も調べたが、相関は見られなかった。 k 値の熱力学的な意味については、現在検討中である。

研究室用の発振回路を制作・調整していただき、多くのアドバイスをいただいた有限会社アクティブ (佐賀市) の松尾信幸氏に深く感謝します。

参考文献

- (1) 江田善昭・松尾信幸、「水晶振動式においセンサによるアルコール濃度の計測」、大分県産業科学技術センター研究報告、p.49 (2001)
- (2) For example, Y. Okahata, G. En-na, and H. Ebato, *Anal. Chem.*, **62**, 1431 (1990).
- (3) For example, Y. Eda, N. Takisawa, and K. Shirahama,

“Amphiphilic Gas Sensors (Based on Polymer-Coated Piezoelectric Crystals)”, In *The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Application*, CRC Press, Boca Raton, 223 (1996).

(4) G. A. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).