

水晶振動式においセンサによるアルコール濃度の計測

江田善昭・松尾信幸*
工業化学部・* (有) アクティブ

Determination of Ethanol by Using Piezoelectric Odor Sensors

Yoshiaki EDA, and Nobuyuki MATSUO*

Department of Chemistry

* Active Co., Ltd. 6-5-25 Nabeshima, Saga 849-0937, Japan

要旨

オレイン酸をセンサ膜とする水晶振動式においセンサを制作した。このセンサを用いて低濃度アルコール水溶液のアルコール濃度を測定した結果、アルコールセンサとして十分な感度があることを確認した。

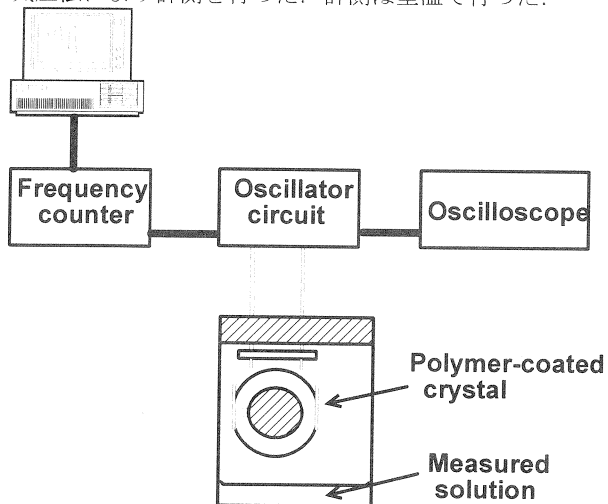
1. 緒言

醤油・味噌は最終工程において人為的にエチルアルコールを添加する。主な目的は腐敗防止、香り付けである。これらの最終製品のアルコール濃度は法的に厳しく規制されている。(高すぎるとアルコール飲料となり、低すぎると腐食する)これら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。本研究では、高感度で安価なマイクロデバイスである水晶発振子をセンサのトランスデューサとして採用し、高感度のアルコールセンサを開発した。

2. 実験

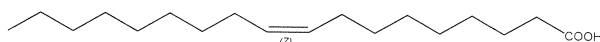
2.1 試薬・器具

センサ素子として AT カット、基準周波数 6 MHz の水晶発振子 (キンセキ製) を用いた。Scheme 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。計測は室温で行った。



Scheme 1. Experimental setup for the piezoelectric sensor system.

センサ膜材料として、オレイン酸 (Scheme 2) を使用した。膜物質をエタノールに溶解させた (0.5 g / 50 mL)。裸の水晶発振子をこの溶液に浸し引き上げて乾燥させるディップコーティング法でセンサ素子を作成した。この時の製膜前後のセンサ素子の振動数の差を「 ΔF_M 」として、センサ膜の膜厚の目安とした。



Scheme 2. Chemical structure of oleic acid.

2.2 実験方法

Fig. 1 に 3% アルコ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。これは蒸気分子がセンサ膜に吸着したためと思われる。10分後にセンサ素子を空気中に戻すと、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、空気中の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。

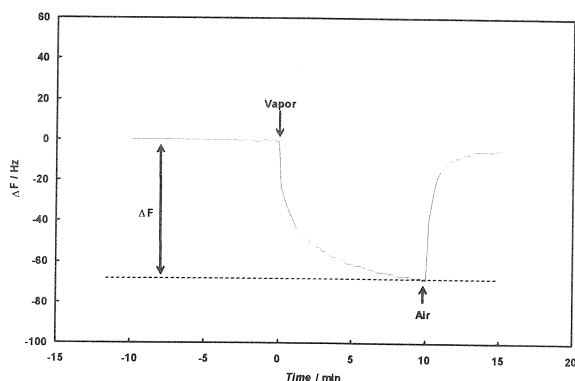


Figure 1. Typical frequency changes of a piezoelectric crystal coated with oleic acid ($\Delta F_M = 3.8$ kHz) responding to aqueous ethanol solutions

3. 結果・考察

Fig. 2 に低濃度アルコールに対するセンサの検量線を示す。アルコール濃度に対して周波数変化が直線的に大きくなった。

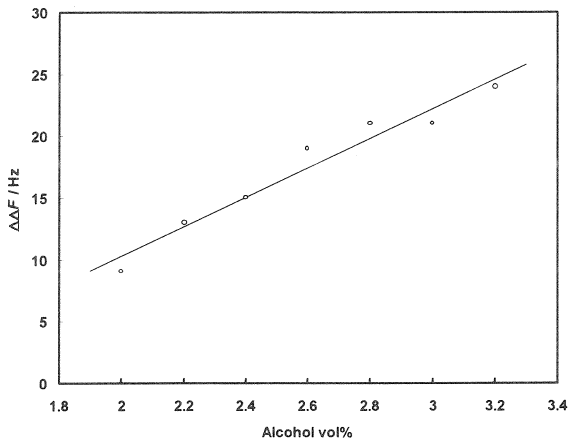


Figure 2. Sensor responses of a piezoelectric crystal coated with oleic acid ($\Delta F_M = 3.8$ kHz) against concentration of ethanol.

Fig. 3 に同センサのヒステリシス特性を示す。昇濃度シリーズの後に測定した降濃度シリーズの方が高い応答値を示した。

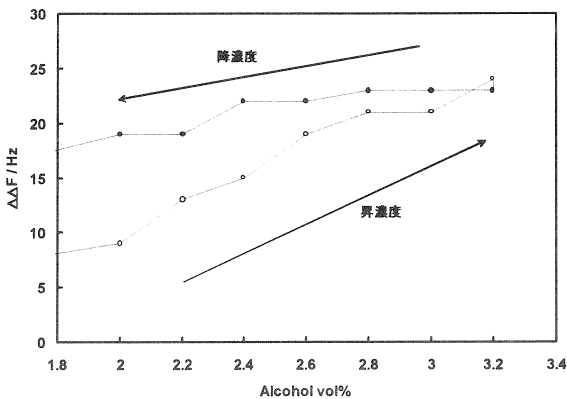


Figure 3. Hysteresis curve of the sensor response of a piezoelectric crystal coated with oleic acid ($\Delta F_M = 3.8$ kHz) against ethanol concentration.

Fig.4 に同じアルコール溶液を連続測定したときのセンサ応答値を示す。全体的に回数を重ねるごとにセンサ応答が若干上昇する傾向がみられた。この傾向は Fig. 3 のヒステリシス特性とも一致する。

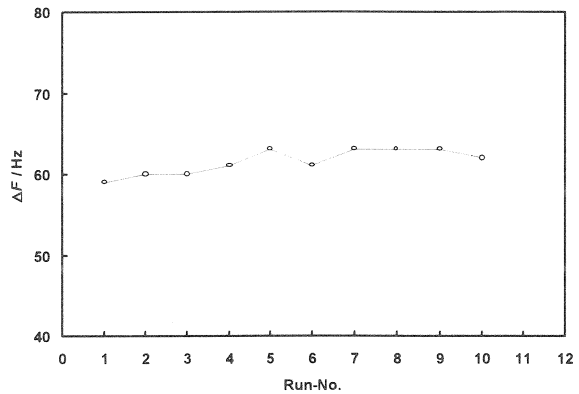


Figure 4. Reproducibility of the response of a piezoelectric crystal coated with oleic acid ($\Delta F_M = 3.8$ kHz) for aqueous ethanol solution of 3 %.

3.2 オレイン酸膜被覆センサの物理化学的評価

Fig. 5 に有機系飽和蒸気に対するセンサ応答値を示す。既報⁽¹⁾によると、溶解パラメータ (δ) - ΔF プロットは火山型の曲線を描く。その頂点は、センサ膜物質自身の δ 値と一致する。オレイン酸の δ 値が不明であるが、Fig. 5 の傾向は既報⁽¹⁾と一致している。Fig. 5 中の波線は、酢酸 (δ 値は不明) に対する応答値を示す。酢酸は、醤油のアルコール測定において、水の次に深刻だと予想される干渉物質である。エタノールのおよそ 57 % の感度しかないので、醤油中の酢酸濃度を考慮すると現実の測定では影響は小さいと考えられる。

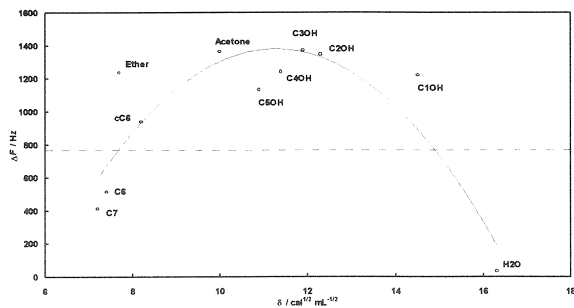


Figure 5. Relationship between solubility parameters (δ) of organic vapors and the frequency responses (ΔF) of the crystal coated with oleic acid ($\Delta F_M = 4.0$ kHz).

4. まとめ

醤油を対象とするアルコールセンサとして、当水晶振動式においてセンサは十分の感度があることを確認した。

同時に実用化のためには克服しなければならないヒステリシス特性 (履歴依存性) も観察された。今後このヒステリシス特性を調査し原因を突き止める必要がある。

参考文献

- (1) Y. Eda, N. Takisawa, and K. Shirahama, *Sens. Mater.*, 7, 405 (1995).