

# 水晶振動式エタノールセンサの開発

江田善昭  
生産技術部

## Piezoelectric Ethanol Sensor

Yoshiaki EDA  
Production Engineering Division

### 要旨

エタノールセンサ開発のために、選択性 ( $E/W$ ) を指標によりセンサ膜物質の評価を行った。最も高い  $E/W$  を示したオレイン酸をエタノールセンサのセンサ膜として採用し、その可能性について検討した。その中でセンサ膜作成からの時間経過に伴い、センサの性質が変化する現象を発見した。この現象の主な原因が、時間経過に伴うセンサ膜の質量変化であることを明確にした。この課題を解決するために、①化学的に安定な金電極の水晶振動子の使用、②センサ膜であるオレイン酸 (液体) を固体化することを検討した。①電極材料が金である水晶振動子をセンサ素子として使用したが課題の進展は見られなかった。②オレイン酸ナトリウムと臭化ポリジメチルジアリルアンモニウム (PDDA) のポリイオンコンプレックスを合成したが、どの溶媒にも溶解しなかったため、センサ膜を作成できなかった。

### 1. 序論

エタノールには優れた殺菌作用がある。雑菌による腐敗を防ぐために味噌・醤油等の発酵食品には微量のエタノールが添加されている。味噌・醤油等の発酵食品業界において、最終製品のエタノール濃度の簡易な計測法の確立は、緊急の課題である。本研究のエタノールセンサのターゲットとして醤油を想定した。醤油は、雑菌による腐敗防止のために、数パーセントのエタノール添加が必要である。JAS (日本農林規格) による規制もあり、出荷される醤油のエタノール濃度については厳しい品質管理が必要である。

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。水晶振動子は通常、一定の振動数で振動しているが、表面にガス分子が吸着するとその物質に比例して振動数が低下する性質がある。1ヘルツの振動数変化はおよそ1ナノグラムの物質に相当する。この性質を利用した水晶振動子による化学センサは、ガスセンサ<sup>(1)-(4)</sup>や麻酔薬センサ<sup>(5)</sup>等の分野で活発に研究されている。

「エタノール濃度センサ」に求められる条件には、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、の五条件が挙げられる。これらの五条件の中でも、本研究では条件①と②に重点を置き、「エタノール/水選択性」 ( $E/W$ , 水の感度に対するエタノールの感度の比) という指標によりセンサ膜物質の評価を行った。

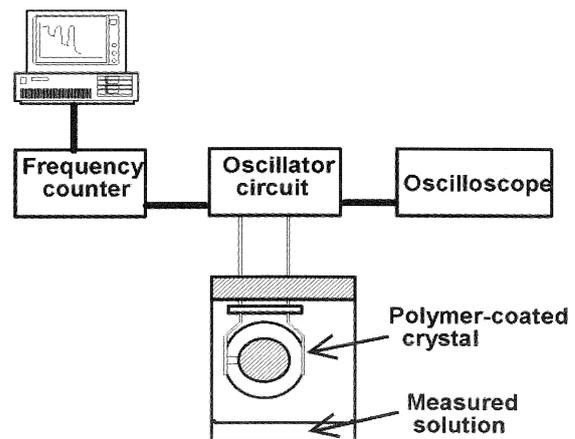


Figure 1. Experimental setup for the piezoelectric sensor system.

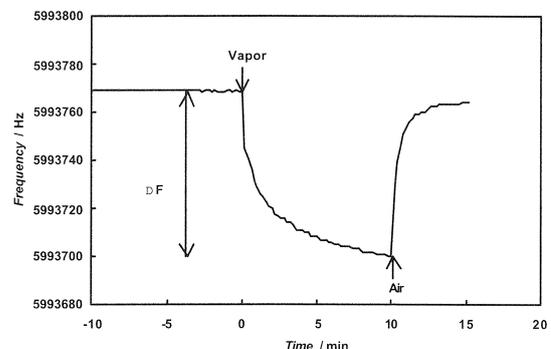


Figure 2. Typical frequency changes of a coated crystal responding to an aqueous ethanol solutions.

## 2. 実験

### 2.1 試薬・器具

センサ素子として、HC-49/U型、ATカット、金電極、基準周波数6 MHzもしくは9 MHzの水晶振動子（多摩デバイス）を用いた。Fig. 1に図示したように、試料溶液を仕込んだ密閉容器の気相中にセンサ素子を浸す蒸気圧法により計測を行った。測定中の温度変動を抑えるため、室温は空調により夏期は25℃に、冬期は20℃に調整した。

水は、水道水をAQUARIOUS GS-500（アドバンテック東洋）により脱イオン・蒸留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非高分子膜を中心に選択した。比較のために、報告例の多い二種類の高分子膜（エルバロイ742とポリスチレン）も評価した。

### 2.2 製膜方法

センサ膜は全て、ディップコーティング法により作製した。センサ膜物質をエタノール等の揮発性溶媒に溶解した（0.5 g / 50 mL）。溶液と同じ溶媒にセンサ素子（水晶振動子）を浸して軽く洗った後、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「 $\Delta F_M$ 」として、膜厚の目安とした。

### 2.3 測定

Fig. 2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「 $\Delta F$ 」としてセンサの応答値とした。

## 3. 結果・考察

### 3.1 オレイン酸膜被覆水晶振動子の評価

Fig. 3が示すとおり、オレイン酸（不飽和脂肪酸の一種）が最も高いエタノール/水選択性を示した。この結果より、エタノールセンサのセンサ膜としてオレイン酸を採用した。

エタノール濃度の計測実験の中で、以下のような現象が起きた。

(1) センサ膜を作製して日が経つにつれて、水に対する感度が上昇する。つまり、エタノール/水選択性が低下する。(Fig. 4)

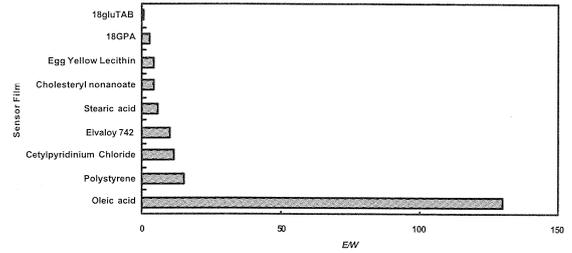


Figure 3. Ethanol/water selectivities of sensor films

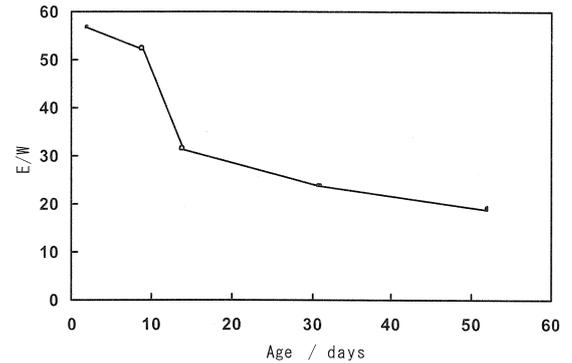


Figure 4. Decrease in the ethanol/water selectivity of the sensor according to the time.

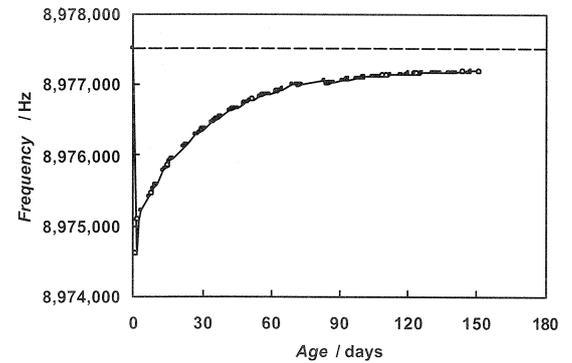


Figure 5. Increase in the resonant frequency of a crystal coated with oleic acid according to the time. A dashed line in the figure represents the resonant frequency the crystal before coating.

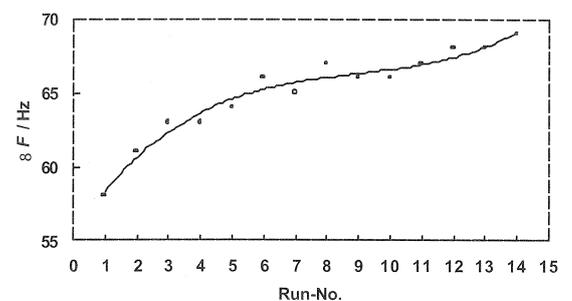


Figure 6. Variation of the  $\Delta F$  value when the same aqueous ethanol solution was measured by means of the ethanol sensor under the same condition.

(2) センサ膜を作製して日が経つにつれて、振動数が上昇する。(Fig. 5)

(3) 同じ条件で同じ試料を複数回連続測定すると、回を重ねるにつれてセンサ応答が大きくなっていく。(Fig. 6)

(1)～(3)の課題は現在その解決法について検討中である。Fig. 4-6は、外気温が低下する秋から冬にかけてのデータであり、(1)と(2)が温度起因性の可能性もあった。一方、外気温が上昇する春から夏にかけてのデータもFig. 4と全く同じ傾向が観察されており、(1)と(2)は気温変化以外の要素(重力もしくは蒸発による膜質量変化)に起因することが明らかである。センサ膜物質であるオレイン酸が室温で液体であるため、時間経過に従って重力によりセンサ膜の膜厚が薄くなった可能性がある。すなわち、センサ膜を化学修飾により固体化すれば上記の課題を解決出来ると考えられる。

### 3.2 オレイン酸の固体化

オレイン酸の固体化の方法として、ポリイオンコンプレックス法を検討した。ポリイオンコンプレックス法とは、オレイン酸等の水溶性の界面活性剤をフィルム化する有効な方法である。荷電を持つ(イオン性の)界面活性剤と反対荷電を持つイオン性高分子を水相中で1:1比で混合すると界面活性イオンと高分子イオンが静電的に結合し非水溶性の複合体(ポリイオンコンプレックス)を形成する。ポリイオンコンプレックスは高分子の一種であり、通常、固体で有機溶媒に可溶であるので、当エタノールセンサのセンサ膜に適していると考えた。

陰イオン性のオレイン酸ナトリウムと陽イオン性の臭化ポリジメチルジアリルアンモニウム(PDDA)の水溶液を等モル比で混合した。生成した白い不溶物(ポリイオンコンプレックス)をろ取・乾燥して褐色の固体を得た。この固体はどの溶媒にも溶解しなかった。

## 4. 結論

本研究において、オレイン酸膜被覆水晶振動子のエタノールセンサとしての可能性を示した。選択性の高いセンサを作ることが出来た。優れた性質の反面、課題1～3の現象が実用化の前に立ちはだかっている。現在、これらの課題を解決すべく、センサ膜であるオレイン酸(液体)を固体化することを検討中である。その一環としてオレイン酸ナトリウムと臭化ポリジメチルジアリルアンモニウム(PDDA)のポリイオンコンプレックスを合成したが、生成過程で架橋反応が起きたのか、溶媒に溶解しなかったため、センサ膜を作成できなかった。

## 参考文献

- (1) Y. Eda, N. Takisawa, and K. Shirahama, *Langmuir*, 13, 2432 (1997).
- (2) Y. Eda, N. Takisawa, and K. Shirahama, *Langmuir*, 12, 325 (1996).
- (3) 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) Y. Eda, N. Takisawa, and K. Shirahama, *Sens. Mater.*, 7, 405 (1995).
- (5) Y. Eda, N. Takisawa, and K. Shirahama, *Prog. Anesth. Mech.*, 1, 27 (1993).