

におい物質を含んだ気体の流れが水晶振動子においセンサーに 及ぼす影響について*

中村 雅英^{*1}, 田村 オリエ^{*2}
中谷 考志^{*3}, 加藤 隆一^{*2}

Influence of Gas Flow on the Characteristics of the Quartz Odor Sensor

Masahide NAKAMURA^{*4}, Orié TAMURA,
Koushi NAKAYA and Ryuuiti KATO

^{*4} Department of Mechanical Engineering, Akita University,
1-1 Tegatagakuencho, Akita-shi, Akita, 010-8502 Japan

In this paper, we studied the influence of the gas flow on the characteristics of the quartz odor sensor experimentally. The AT cut quartz odor sensor was used to decrease the noise of temperature and the dimethyl sulfide was used as a target gas with discomfort odor. Moreover, the cholesterol film was used as the sensing film deposited on the quartz surface for the detection of the dimethyl sulfide. The experimental results are summarized as follows. 1) The flow velocity has a strong effect on the performance of the quartz odor sensor. Moreover, the increase in the gas velocity has an effect to decrease the frequency change of the quartz odor sensor within the present experimental conditions. 2) The gas velocity component parallel to the quartz surface can deform the curve of frequency change with time strongly and degrades the sensitivity of the quartz odor sensor.

Key Words: Measurement, Sensor, External Flow, Odor Sensor, Quartz Oscillator, Adsorption

1. 結 言

水晶振動子表面にある特定のにおい物質を吸着する膜(以下、感応膜と呼ぶ)を作成すると、におい物質の吸着に伴う質量増加が原因となり、水晶振動子の発振周波数が低下することは良く知られた事実である⁽¹⁾。そして、この吸着量がにおい物質の濃度によって変化することはあきらかであるため、この効果を利用すれば水晶振動子を用いてにおい濃度を計測することが可能となることは容易に予想できる。さらに、この発振周波数の低下はナノグラム程度の極めて微量の質量変化によっても生じるため⁽¹⁾、極めて低濃度のにおい計測も可能になることも十分期待できる。このような理由から、上記の効果を利用したにおい濃度の計測に関する研究は多くの研究者の興味を集め、さまざまな研究が行われてきた⁽¹⁻⁵⁾。

さて水晶振動子の発振周波数は、におい物質の吸着量ばかりではなく、多くの要因によって敏感に変化

する。そしてそのような要因の中には、力、温度、湿度等が含まれるので、水晶振動子は、力、温度、湿度等に対する高感度センサーとしても注目を集めている。さらにはこのような物理量ばかりでなく、医学または生化学的なセンサーとしても注目され、近年活発な研究が行われている⁽⁶⁾。

しかしながら、多くの要因によって発振周波数が敏感に変化するという事は、センサーとして使用する際に、十分な注意が必要であることを意味する。例えば、におい濃度を測定する際には、水晶振動子に作用する外力や水晶振動子周りの温度、及び湿度は一定に保たなくてはならない。このような設定は、実験室内での使用では特に困難なことではないが、水晶振動子センサーの使用可能な条件を広げ、より使いやすくするには、水晶振動子の発振周波数に影響を与える複数の要因が同時に作用した時の特性についても把握する必要があるものと思われる。

本研究は、におい物質を含む気体の流れが水晶振動子を用いたにおいセンサーに与える影響について実験的に研究したものである。通常、におい物質は気体の流れによって広がることが多い。そのため、流れが存在する条件下でにおい濃度を測定することは珍しいこ

* 原稿受付 2006年2月27日。

^{*1} 正員、秋田大学工学資源学部(☎010-8502 秋田市手形学園町1-1)。

^{*2} 秋田大学工学資源学部。

^{*3} 秋田大学大学院機械工学専攻。

E-mail: mnakam@ipc.akita-u.ac.jp

とではない。したがって、この研究は実用上の観点からしても極めて重要な意義があるものと思われる。またこれまでの研究は、流れが存在しない密閉空間内で実験が行われてきたため⁽¹⁻⁵⁾、流れの及ぼす影響に関してはほとんど研究されておらず、不明なことがまだ多く残されているのが現状である。

さて流れの影響を考える場合には、速さばかりでなく流れの向きも重要な役割を演ずることは明らかである。そのような理由から、本研究ではにおい物質を含んだ気体の流れと水晶振動子表面とのなす角を二通りに変えて実験を行った。そしてその結果をもとに、におい物質を含んだ気体の流れが水晶振動子においセンサーに及ぼす影響について考察した。

2. 実験装置及び実験方法

2.1 実験装置 今回の研究で用いた水晶振動子の幾何学的形状を図1に示す。今回の研究では、温度変動の影響を受けにくいとされる市販のATカット水晶振動子のパッケージを外したものを使用した。発振周波数は10MHzである。なお図1は模式的に示されたものであり、実際の電極厚さは水晶振動子の厚さに比べ、無視できるほど薄い。今回の研究で対象としたにおい物質は硫化ジメチルである。硫化ジメチルは特有の不快感を持つ物質であり、比較的毒性が低いため研究対象としたが、この物質は鶏糞の悪臭を引き起こす原因物質の一つであるため、実用上の観点からしても重要と思われる。さて硫化ジメチルの場合、コレステロールに良く吸着することが知られているので⁽⁴⁾、感応膜はコレステロールを用いて作成した⁽⁴⁾。すなわち、コレステロール10mgをクロロホルム10mlに溶解させ、それをマイクロシリンジで4 μ l採取し、アセトンでよく清浄した水晶振動子表面に滴下した。そして清浄な乾燥空気下で12時間乾燥させることにより、感応膜を作成した。なお感応膜は水晶振動子両面の電極上に作成した。

図2は測定部分を示している。におい物質を含んだ気体は5度という緩やかなテーパを有する矩形ディフューザーをとり、水晶振動子が設置されているテストセクションに向かう。テーパの角度は流れがはく離しないことを考慮して定めたものである⁽⁷⁾。その結果、速度はほぼ放物線状の分布となるが、水晶振動子は中心付近の速度分布が平らな部分に設置されているため、感応膜での速度分布の不均一性はほぼ3%以下に抑えられる。一様な速度分布を得るには、風洞のように流路を一度広げてから絞ることが理想的である。しかし本研究では、センサーとしての活用も考慮して

このような形状とした。すなわち、流れが存在すると濃度境界層が変化し、吸着が促進されることも考えられる。そのような結果が得られた場合には、積極的に流れを活用して、センサーとしての性能を向上させることも期待されるが、装置が大きくなり形状が複雑になることは、実用上好ましいことではない。このよう

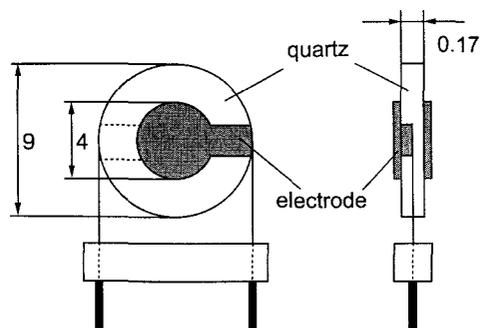


Fig.1 Illustration of the quartz oscillator

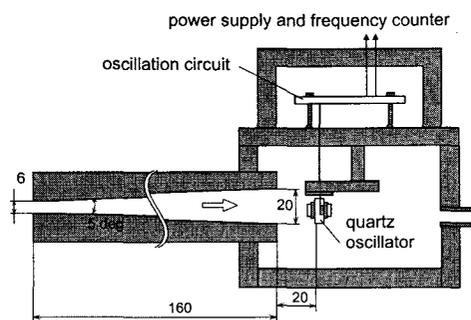


Fig.2 Schematic illustration of the measuring section

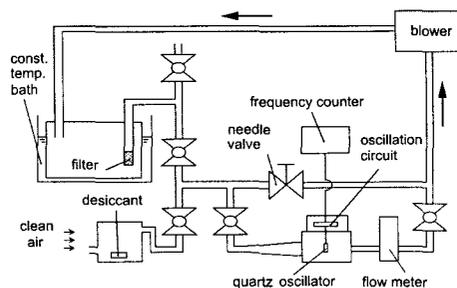


Fig.3 Schematic illustration of the experimental set-up

な理由から、図2のような単純な形状を採用することにした。なお発振回路は図2に示されるように、ノイズを防ぐために水晶振動子近傍に設置されており、温度補償機能を有する(株)三田電波社製MTX-1625が使用されている。そしてこの発振回路には、発振周波数を測定するためのユニバーサルカウンター(HP53132A)が接続されている。

実験装置全体の模式図は図3に示される。測定部には、におい物質を含んだ一定温度の気体を循環させるラインが接続されている。また、感応膜に吸着したにおい物質は、乾燥空気をあてることにより脱着することが知られているので⁽⁴⁾、外部から乾燥した清浄な空気を送り込み、におい物質を装置外部へ排出するラインも設置されている。これらの動作は、管路に設置されたバルブを操作することにより切り替えることができる。なお、測定部に並行してバイパス部も設置されており、バイパス部にあるニードルバルブを調節することにより、測定部を流れる流量は調節することができる。この測定部を流れる流量は、測定部下流にある流量計で計測する。さらにこの装置は、全体が厚さ30 mmのポリスチレンフォームで覆われており、温度変動は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以下である。

2.2 実験方法 まず実験条件について述べる。今回の実験では、気体の流量を10 l/min, 20 l/min, 30 l/minに変えて実験を行った。それぞれの流量において水晶振動子近傍の速度は2.5 m/s, 1.7 m/s, 0.83 m/sである。このとき、ディフューザー出口での断面平均速度を代表速度、ディフューザー出口での水力等価直径を代表速度とするレイノルズ数は最大でも1500となる。すなわち今回の実験条件下では、流れはほぼ層流になる。また、気体の速度と水晶振動子表面とのなす角 θ は0度または90度の二通りに変えて実験を行った。図4は、水晶振動子を上方から見たときの模式図であり、角 θ は図4

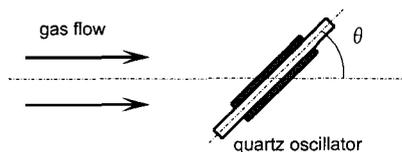


Fig.4 Schematic illustration of the geometrical relation between the gas flow and quartz oscillator

のなかで定義されている。さらににおい物質の濃度は最大45 ppmとし、気体の温度は 40°C 、湿度は飽和湿度に固定した。次に実験方法について述べる。まず測定部両端にあるバルブを閉めたことを確認した後、実験装置に所定の濃度及び湿度になるように硫化ジメチルと水分を入れ、ブローを循環させる。そして、硫化ジメチルと水分が気化したことを確認ののち、測定部両端のバルブを開けて実験を開始し、発振周波数の変化を1分ごとに測定する。実験終了後、バルブを操作することにより流路を切り替え、外部から乾燥した清浄な空気を導入する。そして水晶振動子に吸着したにおい分子と装置内におい物質を取り除く。その際、発振周波数が実験前の値に戻っていることを確認する。さらに結果の信頼性を高めるために、同じ条件下での実験を複数回行い、それらを比較・検討した。

3. 実験結果及び考察

3.1 水晶振動子表面と気流の向きとが垂直になる場合 まず、水晶振動子表面と気流の向きとが垂直になる場合の結果について検討する。実験結果を図5から図7に示す。これらは、図4において $\theta = 90^\circ$ の場合に相当し、図5から図7の縦軸は実験開始時からの発振周波数の変化、横軸は時間を示す。また、水晶振動子近傍の気流の速度 u_0 はそれぞれ2.5 m/s, 1.7 m/s, 0.83 m/sであり、先に述べたようにすべての条件下で流れは層流である。さらに実験結果の信頼性を高めるために、同一条件下での実験を別の日に3回行い、それぞれのデータをあわせて示してある。実験結果について考察する前に、実験結果の整理方法について簡単に説明する。現象をより正しく理解するためや、結果の汎用性がより広くなるように何らかの無次元数を用いて結果を整理した方が望ましいことは言うまでもない。しかしながら、本研究に対してはそのような整理方法はまだ知られていない。従って、ここでは単純に発振周波数の変化と時間との関連を示すに留めるが、信頼のおける実験データの蓄積を待って、実験結果を整理することができる有効な無次元数に関して検討を開始する予定である。さて図5より、ほとんどの場合において発振周波数は時間と共に減少していることがわかる。これはにおい物質が水晶振動子表面に吸着し、におい物質も含め

た水晶振動子の質量が増加したことを示しており、極めて自然な結果と思われる。さらに実験結果はほぼ同じ曲線上に乗っており、実験結果の再現性はかなり良いことも認められる。図5において特に注目すべきことは、1)におい物質が存在しない時でも発振周波数が変化する理由、2)におい物質

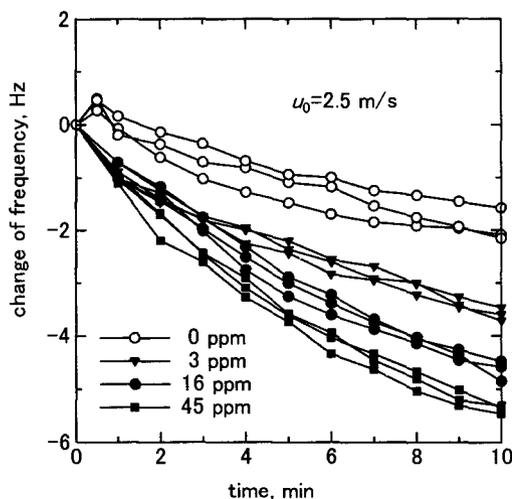


Fig.5 Change of frequency with time (The direction of gas flow is perpendicular to the surface of quartz, $u_0=2.5$ m/s)

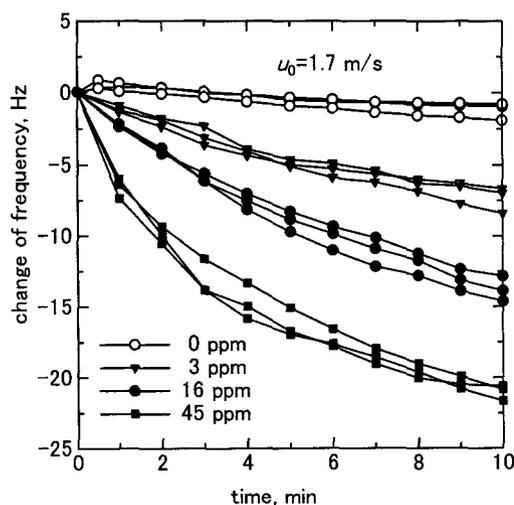


Fig.6 Change of frequency with time (The direction of gas flow is perpendicular to the surface of quartz, $u_0=1.7$ m/s)

の濃度と発振周波数の変化との関係、と思われるので、次にこれらの原因について考察する。まず前者から考察しよう。先に述べたように、コレステロールは硫化ジメチルを吸着しやすいという性質があるが、単一の物質のみ吸着し、他の成分はまったく吸着しないという物質は現実には存在しない。そのため今回の実験では、水晶振動子表面には水分や二酸化炭素、さらには微細なほこりも吸着または脱着を繰り返しており、いわゆる競争吸着の状態にあるものと思われる。このため、水晶振動子表面にはにおい物質以外のものが吸着または脱着し、その結果としてにおい物質が存在しない時でも発振周波数が変化したものと思われる。なお時間が0.5 min のとき発振周波数が増加したのは、気体が速度を持っているために脱着の効果が相対的に強まったことが原因と思われるが、におい物質が存在する時にはこのような傾向はほとんど見られなかった。そのため、におい物質が存在する時には、0.5 min における発振周波数の変化は測定しなかった。次に後者の原因について考察する。この原因を明らかにするにはやはり吸着に関する考察が必要になる。一般に固体表面での気体の吸着において、吸着量はその気体の濃度(圧力)に依存すると考えることは極めて自然である。そのため、気体の吸着量と濃度(圧力)との関連は古くから良く研究されてきた。そしてそ

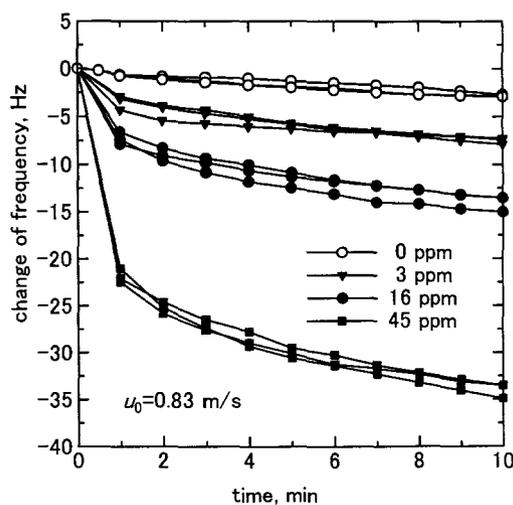


Fig.7 Change of frequency with time (The direction of gas flow is perpendicular to the surface of quartz, $u_0=0.83$ m/s)

の結果は BDDT の分類として広く知られている⁽⁸⁾。その結果を見ると、吸着量は一般に濃度(圧力)に比例するとは限らず、濃度の増加につれて吸着量が飽和する傾向になることは珍しくないことがわかる。ここでもう少し詳細に検討してみよう。今回の実験では、乾燥空気のなかにセンサーを置くとおい物質が簡単に脱着する。すなわち、感応膜とおい物質の結合はあまり強くなく、いわゆる物理吸着の状態にあるものと思われる⁽⁸⁾。そのような場合、吸着量は Langmuir の式⁽⁸⁾または BET の式⁽⁸⁾が良く用いられる。どちらの式も濃度(圧力)の増加とともに吸着量は飽和する傾向を示し、先の実験結果と定性的に一致することがわかる。ただし、これらの式の中に含まれる定数の値が不明であるため、定量的な議論は現段階では不可能である。さらにこれらの式は、吸着が平衡状態に達しているとの仮定の元で導かれたものなので、今回の実験結果の解析にそのまま適用できる保証はない。以上の理由から、これ以上の議論はここではできず、今後の課題とする。なお、この結果に関連して、Weber-Fechner の法則⁽⁹⁾に触れる。一般に外部からの刺激と生体の応答とは比例せず、刺激の強さの対数と応答とが比例することは古くから良く知られており、Weber-Fechner の法則と呼ばれている。図 5 の結果において、におい物質の濃度変化と発振周波数の変化とがこの法則にかなり近い傾向を示すことから、図 5 の結果は Weber-Fechner の法則と定性的に矛盾しない事がわかる。ここで生体のにおい検出メカニズムについて考えてみよう。生体のにおい検出メカニズムはかなり解明されており、その基礎となるものは嗅細胞の受容体に吸着したにおい物質が膜電位に影響を及ぼすこととされている⁽⁵⁾。この説明からわかるように、生体のにおい検出メカニズムも水晶振動子によるにおい検出メカニズムも、どちらもにおい物質の吸着が基本となっており、両者には共通点の多いことが予想される⁽⁵⁾。そしてここで示した図 5 の結果もまた、それを裏付けているように思われる。

次に気体の速度を下げた場合の結果(図 6)について考察する。この図から、気体の速度を下げると発振周波数の変化が大きくなり、濃度依存性もより顕著になることがわかる。センサーとして用いる場合、濃度依存性が顕著な方が望ましいことは明らかであるため、センサーとして用いるならば気体の速度はあまり早くないほうが望ましいことがわかる。

気体の速度をさらに下げた場合の結果は図 7 に示されている。図 7 において最も特徴的なものは、におい物質の濃度が 45 ppm のときの結果である。すなわち、

におい物質の濃度が 45 ppm のときには気体の速度を下げると発振周波数の変化は極めて大きくなることが図 6 及び図 7 から認められる。これに反してにおい物質の濃度が 45 ppm 以下のときには、図 6 及び図 7 の条件下では気体の速度は発振周波数の変化に余り強い影響を与えないのである。このような結果が得られた原因を探るため、もう一度吸着に関する BDDT の分類⁽⁸⁾を見てみよう。一般に、吸着量とおい物質の濃度(圧力)とは比例するわけではないことはすでに述べたとおりであるが、BDDT の分類を見てみると、ある濃度から吸着量が急激に増加することもありうるということがわかる⁽⁸⁾。よって図 7 の結果は、気流の速度が 0.83 m/s 程度になると吸着の特性が BDDTIV 型などの濃度によって急激に変化する種類⁽⁸⁾に移ることを示している。このように気体の速度は吸着に強い影響をもち、同じ物質でも吸着の特性を別の種類に変化させる機能を持つことが示唆されたが、この点について詳細に研究された例は著者の調べた範囲内ではほとんど存在しない。したがって結論を出すにはまだ不十分で、さらなる検討が必要になるものと思われるが、気体の速度が与える影響について考察した本研究は、研究の第 1 歩として極めて重要な意義があるものと思われる。

3.2 水晶振動子表面と気流の向きとが平行になる場合 次に気流の角度が及ぼす影響を調べるために、気流の向きが水晶振動子表面と平行になる場合について考察する。実験結果を図 8 から図 10 に示す。これらは、図 4 において $\theta = 0^\circ$ の場合に相当し、縦軸は実験開始時からの発振周波数の変化、横軸は時間である。また、水晶振動子近傍の気流の速度 u_0 は先と同

じく、それぞれの図において 2.5 m/s, 1.7 m/s, 0.83 m/s である。結論から先に言えば、この場合には発振周波数の変化は小さなものになり、濃度が 0 ppm の場合と 45 ppm の場合との間においてのみ、はっきりとした相違が認められたので、ここでは濃度が 0 ppm のときの結果と 45 ppm のときの結果のみを示した。さてこれらの結果から、主流の向きが水晶振動子表面と平行になると、得られる結果は大きく変わることがわかる。すなわち、1) 発振周波数の変化は途中から増加に転じていること、2) この傾向はにおい物質が存在する場合において特に顕著になること、3) 発振周波数の変化は図 5 から 7 の場合に比べて小さなものになること、4) 気流の速度の及ぼす影響はこの範囲内では余り顕著でないこと、等がわかる。しかし、さら

に注目すべきことは、発振周波数の変化がにおい物質が存在する場合の方が小さくなることである。これらの結果は、気流の向きが水晶振動子表面と平行になるときは、気流はにおいセンサーに悪影響を及ぼすことを示している。したがって、水晶振動子をおいセンサーとして用いる時には、このような流れが存在しないように十分注意することが必要になることがわかる。このことは、実用上の観点から、極めて重要な意味を持つものと思われる。

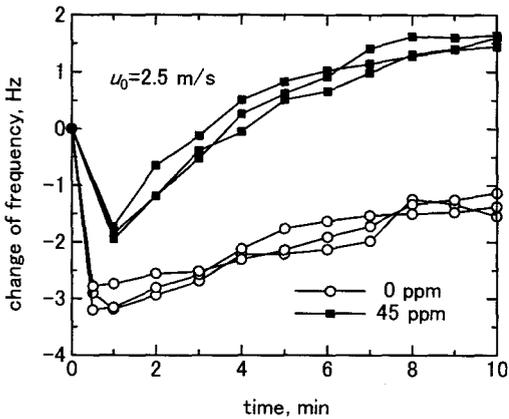


Fig.8 Change of frequency with time (The direction of gas flow is parallel to the surface of quartz, $u_0=2.5\text{m/s}$)

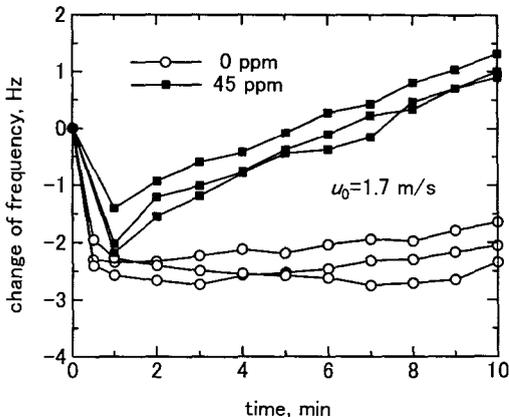


Fig.9 Change of frequency with time (The direction of gas flow is parallel to the surface of quartz, $u_0=1.7\text{m/s}$)

このような結果は、著者が調べた範囲内では報告された例はない。従って、この原因を簡単に説明することは困難と思われるが、この結果が得られた原因に対し考察したことについて述べることにする。まず考えられる要因は、流れによって生じるせん断応力の影響である。先に述べたように、水晶振動子の発振周波数は外部から作用した力によっても影響される。実験開始直後、急激に発振周波数が変化していることはこのことによって説明される。なお図 8 から 10 の結果は、実験開始直後の発振周波数の急激な低下は気流速度的減少とともに小さくなることを示しているが、これは気流速度的低下が流れによって生じるせん断応力を低下させることによって説明されるものであり、上の議論と矛盾するものではない。しかしながら、せん断応力だけでは、におい物質が発振周波数に与える影響を説明することは出来ない。その理由は、今回の実験におい物質がきわめて希薄であるという条件下で行われているため、粘性係数などの気体の物性値はにおい物質の影響をほとんど受けず、その結果として、におい物質の存在が流れ場に及ぼす影響もほとんど無視できるものと考えられるからである。したがって、におい物質が存在しても存在しなくても水晶振動子に作用するせん断応力の値は同一になるので、これだけではにおい物質が存在したことによって生じる発振周波数の変化は説明できないことになる。そこで次に、におい物質以外の物質が吸着に及ぼす影響について考えてみよう。すでに述べたことであるが、一種類の

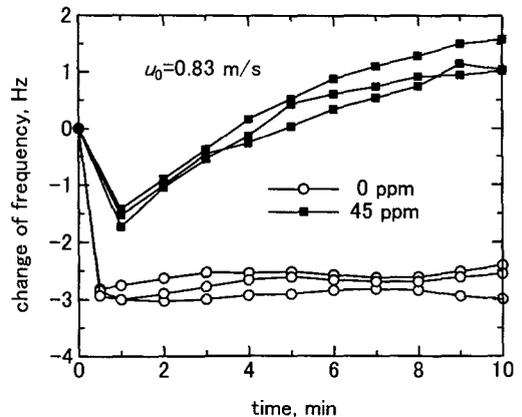


Fig.10 Change of frequency with time (The direction of gas flow is parallel to the surface of quartz, $u_0=0.83\text{m/s}$)

物質のみ吸着または脱着するような感応膜は現実には存在しない。ここで用いたコレステロールは硫化ジブチルを吸着しやすいという特性があるが、水分や炭酸ガス等の他の物質を完全に吸着または脱着しないとは考えられない。従って、ここで用いたにおい物質の存在が他の物質の吸着や脱着に影響を与え、吸着した物質の総和質量に強い影響を与えている可能性は十分考えられる。特にこの場合には、流れの向きから考えて、水晶振動子表面に生じるせん断応力が脱着を促進する作用を有することは容易に予想される。したがって、あらかじめ吸着していた水分などが流れによって脱着したこと、さらににおい物質の存在がそのような脱着を促進したこと、等もこの結果に強い影響を与えているものと考えられる。しかしながら、この問題をさらに考察することは吸着や脱着に関する基礎データの不足等の理由から、現段階では不可能と思われる。したがって、これ以上の考察は今後の課題としたい。

本研究で示した結果が得られた原因については不明なことがまだ多く残されている。今後、このような結果が得られた原因についてさらに検討することが必要である。また、先に述べたように、水晶振動子の用途はにおいセンサーに限ることなく、様々な分野での活用が期待される。そのため、水晶振動子のさらなる活用についても積極的に検討することも重要であり、そのような場合でも本研究結果は重要な役割を演ずるものと思われる。

4. 結 言

水晶振動子を用いたにおい計測において、におい物質を含んだ気体の流れが発振周波数の変化に及ぼす影響を実験的に研究した。通常、におい物質は気体の流れによって広まるので、この研究は実用上の観点からしても重要な意義がある。得られた結果を要約すると以下ようになる。

- 1) 気体の流れは発振周波数の変化に強い影響を及ぼす。そして今回の実験範囲内では、流速が 2.5 m/s と最も速い場合において発振周波数の変化は最も小さくなる。
- 2) 速度の大きさばかりでなく、向きも発振周波数の変化に重要な影響をもたらす。そして流れの向きが水晶振動子表面と平行になると、発振周波数の変化は小さくなり、センサーとしては望ましくない特性になる。

これらの結果が得られた原因についてはまだ不明なことが多く残されているが、これらの結果は水晶振動子においセンサーとして使用する上で極めて重要なデータを与えているものと考えられる。今後更なる研究を行い、このような結果が得られた原因について究明することが必要と思われる。

本研究を行うにあたり、吸着について御教示していただいた秋田大学工学資源学部小沢泉太郎教授、発振回路について教えていただいた元秋田大学技官吉田泰夫氏、さらに実験に協力していただいた船木幸司氏、村上敏章氏を初めとする多くの元秋田大学学生に感謝いたします。

文 献

- (1) Kurioka, Y. and Tonoike, M., *Applied Odor Engineering*, (1997), pp. 150-158, Asakura Syoten (in Japanese).
- (2) Munoz, S., Nakamoto, T. and Moriizumi, T., *Trans. IEICE*, E85-C, (2002), pp. 1291-1297.
- (3) Okahata, Y., Shimizu, O. and Ebato, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63-11, (1990), pp. 3082-3088.
- (4) Uchiyama, H. and Jyumonji, M., *Bull. of Information System Lab. Hachinohe Institute of Tech.*, (1997), pp. 29-36 (in Japanese).
- (5) Kurioka, Y. and Tonoike, M., *Applied Odor Engineering*, (1997), pp. 200-215, Asakura Syoten (in Japanese).
- (6) Kurosawa, S., Aizawa, H. and Yoshimoto, M., *IEEE Trans. UFFC*, 47, (2000), pp. 1256-1258.
- (7) *JSME Handbook for Mechanical Engineers*, A5 *Fluid Mechanics*, (1988), p. A5-77, Japan Society of Mechanical Engineers (in Japanese).
- (8) Tikazawa, M. and Tajima, K., *Surface Chemistry*, (2001), pp. 107-134, Maruzen (in Japanese).
- (9) for example, Hiwatashi, K., *Engineering of Information Processing in the Living Organism*, (1973), p. 51, Corona (in Japanese).