

弾性表面波デバイスを用いた悪臭計測用匂い濃縮素子の研究

Study of odor preconcentrator for bad-smell measurement using a SAW device

2021019



研究代表者

東京工業大学 精密工学研究所

教授

中 本 高 道

[研究の目的]

人間と機械の調和を促進する上で、感性情報は重要であり、なかでも嗅覚は情緒面に大きな影響を与える。しかし、視覚や聴覚と異なり嗅覚はまだ機械の中にはあまり取り込まれていない。匂いセンサに関しては多数の報告があるが、実用化していく上で感度や湿度依存性の問題を解決していくことが重要である。本研究では新しい濃縮法を提案し、匂いセンサにおける感度向上と湿度依存性の解消を目的とする。これらの問題が解決できれば、匂いセンサの実用性が大幅に向上する。

匂いの濃縮には従来から熱濃縮管が用いられてきた。濃縮管では濃縮材により匂いを吸着させて、蓄積した匂いを加熱脱着させ濃度を高める事によりセンサに匂いを供給する。従来の濃縮管では濃縮材間の空気のギャップにより熱伝達が阻害されるため、匂いの脱着に時間がかかるという問題があった。また、ヒーターを均一に巻きつけるのが難しく同一素子作製が困難であった。そのため、濃縮が速く、素子間のばらつきが少ない濃縮素子が望まれる。そこで、本研究では新しい原理の濃縮素子の研究を行った。

さらに本研究では悪臭の計測も行った。人間は悪臭を実際に嗅ぎたくないのも、悪臭計測をセンサが行うことは意味がある。しかし、悪臭は低濃度でも人が感じるために濃縮により感度を向上させる必要がある。

[研究の内容、成果]

1. 気相中の匂い濃縮

本研究では気相中のセンサで計測する濃縮素子と液相中のセンサで計測する方法の両方の濃縮素子を検討した。図1に気相中のセンサで計測する方法を示す。SAW (Surface Acoustic Wave) デバイスを冷却し、その表面に匂いを凝結させて蓄積する。蓄積した匂い物質を acoustic streaming 現象で霧化してそばに別のガスセンサを設置して検出すると、凝結した匂い物質が瞬間的に霧化するので、匂いの濃縮を行うことができる。ガスセンサとしては、QCM (Quartz Crystal Microbalance) センサ (20 MHz, AT-CUT) を用いる。

濃縮素子の写真を図2に示す。同図(a)に示のようにガスは Inlet から導入して outlet から排出する。そして、同図(b)に示すように SAW デバイスが底面に設置され SAW デバイスの下には冷却用にペルチェ素子を設置している。

SAW デバイス用圧電基板は LiNbO_3 128°回転 Y 板 X 伝搬である。また、SAW デバイス

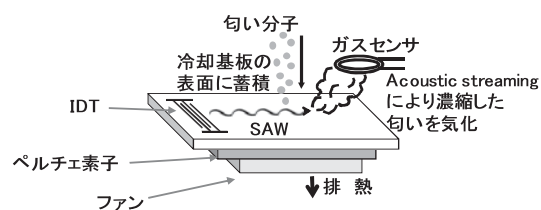


図1 気相中での匂い濃縮

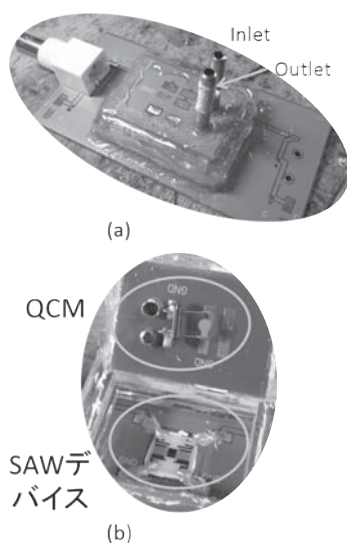


図2 気相検出用濃縮素子の写真
(a) 全体図, (b) 濃縮素子の内部

の共振周波数は 60 MHz である。IDT 対数は 10 対で外側には 100 本の反射器を配置した。実験では片側のみを駆動した。また、ペルチェ素子の冷却温度は -5°C ～ -20°C である。

実験では、乾燥空気とサンプルガスの二個のサンプリングバッグを用い、片方には乾燥空気もう片方には対象臭を入れて、電磁弁で切り替え、匂い濃縮素子へ送る。匂い濃縮素子はペルチェ素子と SAW デバイス、ファンから成り、ペルチェ素子の上に SAW デバイスを置き、密閉している。匂い分子はペルチェ素子により冷却され、ペルチェ素子上の SAW デバイス上に凝縮される。凝縮された匂いは SAW デバイスによって霧化され、常に一定の流量 (200 ml/min) でエアポンプによって吸引される。ガスの濃度は QCM (20 MHz, AT-CUT, 感応膜: Siponate DS-10) で発振周波数の変化として FPGA に実装した周波数カウンタを通して記録され、パソコンに転送される。

1-ブタノール 1,000 ppm の濃縮結果を図 3 に示す。匂いを計測開始から 60 秒後に濃縮素子に送り、測定開始後 180 秒から冷却を開始した。冷却は 120 秒間行われ、冷却停止後ただちに匂いサンプルを乾燥空気に戻して霧化を開始した。図 2 で示したのはセンサが SAW デバイ

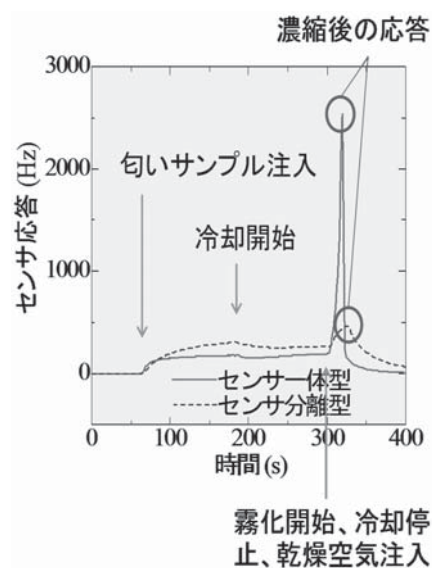


図3 1-butanol (1,000 ppm) の濃縮実験

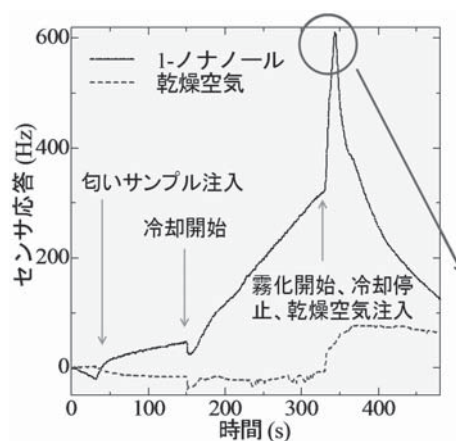


図4 1-ノナノール (3 ppm) 濃縮実験

スと同じハウジングにあるが、図 3 では比較のために両者が分離したタイプの測定も行った。その結果、分離型に比較して一体型の方が大きなセンサ応答が得られた。

次に、低揮発性香気成分である 1-ノナノールを濃縮した結果を図 4 に示す。この時はペルチェ素子を 3 枚用いている。冷却性能が向上したため、低濃度の匂いサンプルを用いて濃縮実験を行った。本実験で用いた匂いサンプルは 1-ノナノールである。匂いサンプルは 200 μl の 1-ブタノールに 20 μl の 1-ノナノールを入れ、その混合溶液を 10 μl サンプリングバックの中に入れ気化させた。1-ノナノール濃度は約

3 ppm である。乾燥空気では明確なピークは得られないが、1-ノナノールでは濃縮後にピークが得られていることが分かり、3 ppm の1-ノナノールに対する濃縮性能を確認した。冷却開始からセンサ応答が増加していく現象が見られたが、これは QCM センサに匂いサンプルが凝縮しているためであると考えられる。

2. 液相中での匂い濃縮

図5に液相中で濃縮した匂いを検出する原理を示す。SAW デバイスに供給する電力を下げると SAW デバイス上に凝結した匂いは霧化せずに SAW デバイス上を移動する。そこで、プールの中に QCM センサ (9 MHz, AT-CUT) を浸しておけば液相センサで匂いを検出することができる。このようにすると、湿度の影響なしで濃縮した匂いを検出することができるようになる。

液相 QCM センサでは、寄生素子の影響を取り除くために片面のみ液体に接するようにする。そして、ネットワークアナライザにより水晶振動子のアドミタンスを測定し動アドミタンス法によりコンダクタンス最大の周波数を追尾することにより共振周波数測定が可能になる。しかし、液体粘性の影響で水晶振動子の共振抵抗は大幅に増加して Q 値が低下し、共振周波数が安定しない。

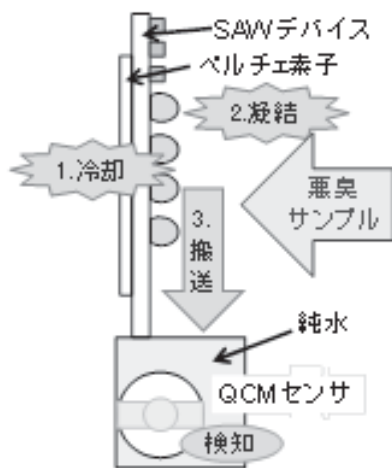


図5 液相中で匂いを濃縮する原理

そこで、ネットワークアナライザで測定された周波数に対するコンダクタンスの波形データを PC で読み、その波形の自己相関を取ることによって雑音を除いた波形を得、元の波形との相互相関を取ることによって共振周波数変化を測定する方法を考案した。

液相で QCM を静置した場合の共振周波数変化をネットワークアナライザ（アンリツ：MS4630B）の内部機能による動アドミタンス法と提案手法により5分間計測し、その安定性の違いを調べた。水相で QCM を静置した場合に得られた共振周波数変化を図6に示す。同図より、単にコンダクタンス最大の点から共振周波数を求める従来法よりも、提案手法のほうが安定して共振周波数を測定できることがわかった。

次に濃度の異なるグリセロール水溶液を用意し、その粘度変化に対する QCM 応答を2分間

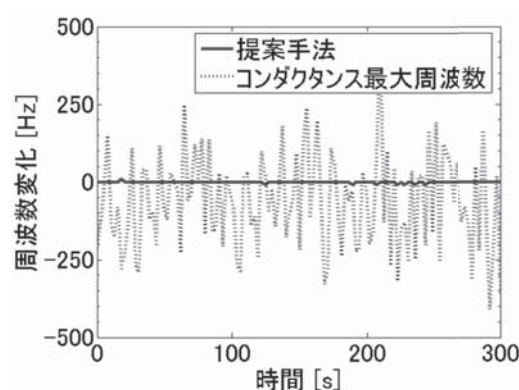


図6 提案手法と従来手法の共振周波数測定結果の比較

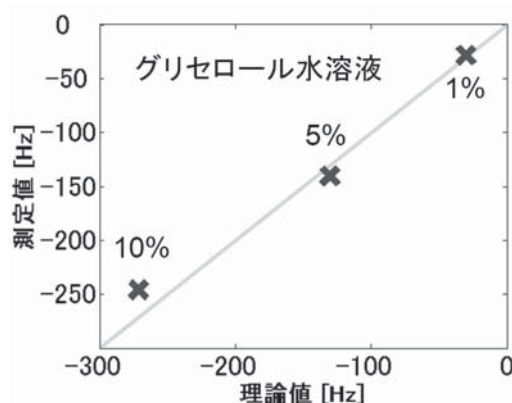


図7 濃度の異なるグリセロール水溶液に対する共振周波数の理論値と実験値の比較

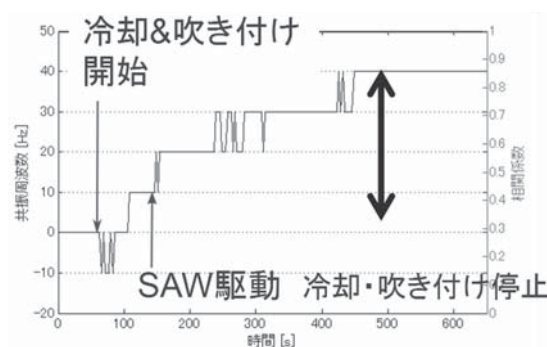


図8 トリエチルアミン濃縮実験のセンサ応答

測定し、その平均値を実験値とし純水に対する応答からの周波数変化を求め、理論値と実験値を比較した。濃度の異なるグリセロール水溶液に対する提案手法で得た応答と25℃のグリセロール水溶液の濃度と密度の文献値から求めた周波数変化の理論値を図7に示す。理論値と実験値は一致し提案した手法により正しく共振周波数変化が計測可能なことがわかった。

次に液相で匂いを検出する装置を構成した。図5の原理の基づき共振周波数は提案手法によりネットワークアナライザで測定する。そして、悪臭物質の1種であるトリエチルアミンの検出を行った。濃縮実験のセンサ応答を図8に示す。センサとしては金ナノ粒子リポポリマ複合膜を塗布したQCMを用いた。冷却によるサンプルの凝結及びSAWによる水中への搬送が

観測され、SAWデバイス駆動後にQCMの共振周波数変化が発生して、悪臭の濃縮、検出を実験で原理的に確認することができた。

[今後の研究方向, 課題]

現在は、実験でその動作原理を検証した段階である。今後、装置の安定性を高めて容易に測定できるようにして、低濃度の悪臭物質の検出を行いたい。また、生物の嗅覚受容体は液相で動作するので、嗅覚受容体センサに大気中の匂いを取り込む方法としても実験を行う予定である。

[成果の発表, 論文等]

1. 横式, 中本, 弾性表面波デバイスを用いた匂い濃縮素子による低揮発性香気成分の濃縮, 電気学会全国大会, 2013, 3-143.
2. 井沼, 中本, 液相QCMセンサの共振周波数測定法の改善, 電気学会全国大会, 2013, 3-146.
3. 横式, 中本, 弾性表面波デバイスを用いた匂い濃縮素子の研究, 電気学会論文誌E, 132 (2012) 269-274.
4. Y. Yokoshiki and T. Nakamoto, Study of Odor Pre-concentrator Using SAW Device, Proc. International Meeting on Chemical Sensors 2012, 477-480.