

水晶振動式においセンサによるアルコール度数の計測

江田善昭・松尾信幸*

工業化学部・* (有) アクティヴ

Determination of Ethanol by Using Piezoelectric Vapor Sensors

Yoshiaki EDA, Nobuyuki MATSUO*

Industrial Chemical Division

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ガスセンサを制作した。水-エタノール混合溶媒による検量線と日本酒の応答値は一致した。このセンサシステムは、醗酵プロセスにおけるアルコール度数メーターとして有望である。

1. 緒言

酒造業界において、醗酵プロセス制御のためのアルコール度数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、かつアルコール/水選択係数の高い水晶振動式アルコールセンサを開発した。

2. 実験

センサ素子としてキンセキの水晶発振子(ATカット、基準周波数6MHz)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し、蒸気圧法により計測を行った。蒸気圧は温度に依存する。測定中の温度変化を小さくするために、空調で室温20℃前後に調節した。

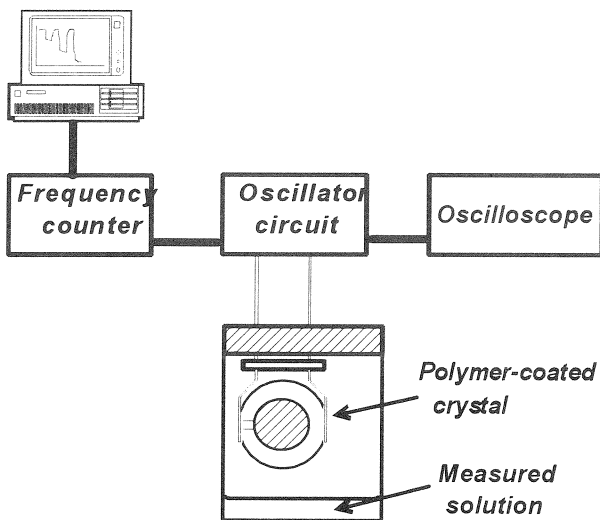


Fig.1 Experimental setup for the piezoelectric sensor system.

センサ膜材料として、従来よく使われている高分子だけでなく、低分子化合物も視野に入れて検討した。膜物質を揮発性良溶媒に溶解させた(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ドライコーティング法でセンサ素子を作成した。

3. 結果・考察

3. 1 センサ膜物質の検討

各センサのエタノールと水のそれぞれの飽和蒸気に対する応答値の比をエタノール/水選択性(E/W)とした。Table 1にそれをまとめた。

E/Wの値がもっとも高く、かつ応答の絶対値も適当な範囲内(数10 - 数100 Hz)だったオレイン酸を最適なセンサ膜材料として採用し、以下はオレイン酸膜被覆センサに限定して話を進める。

Table 1. Ethanol / water selectivity.

膜物質	E/W
エルバロイ 742 ^{*1}	9.9
ポリスチレン ^{*1}	15
卵黄レシチン	3.7
18GPA ^{*2}	2.3
オレイン酸	130
ステアリン酸	5.6
18gluITAB ^{*3}	0.77
CPC ^{*3}	11.5
Cholesteryl Nonanoate ^{*4}	4.0

*1) 汎用高分子材料

*2) 当センターで合成した両親媒性化合物(前前報参照)

*3) 塩化セチルピリジニウム、殺菌剤やリンスとして使用されているカチオン性界面活性剤。

*4) 液晶性化合物。常温では固体。

3.2 オレイン酸膜被覆センサの評価

Fig. 2に水-エタノール混合溶媒に対するセンサ応答を示す。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。

Fig. 3に検量線と実際の日本酒を計測した応答値を示す。日本酒の応答値は、検量線と一致した。

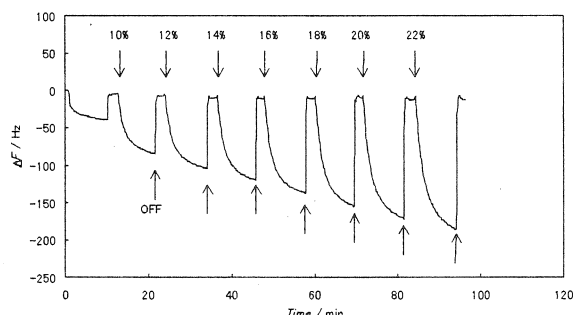


Fig.2 Frequency changes of a piezoelectric crystal coated with oleic acid ($\Delta F_M = 3.0$ kHz) responding to aqueous ethanol solutions.

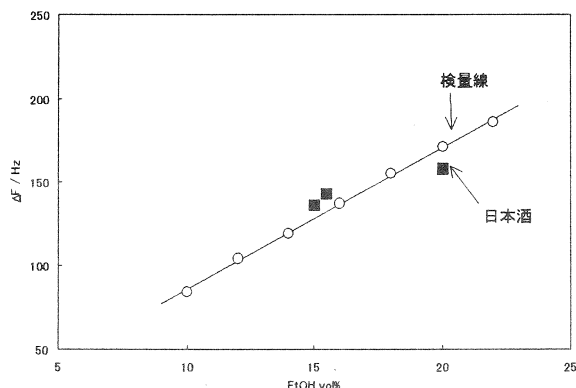


Fig.3 Sensor responses for aqueous ethanol solutions and sakes.

4. 結論

センサ膜材料として、高分子だけでなく、低分子化合物も視野に入れて検討した結果、高いアルコール/水選択性の成績を上げることが出来た。今回のスクリーニングにおいて、常温で液体の膜物質（オレイン酸）が良い成績（特に感度）を残した。この傾向は、固体膜に比べて液体膜の方がガス分子の膜への浸透が速いことが原因だと考えられる。

選択性だけでなく、感度・精度も検討材料にしなければいけないが、今回採用したオレイン酸膜は三者全て高い成績を上げた。唯一の欠点はエイジング（劣化）である。空気中の酸素による不飽和結合の酸化が原因だと考えられる。

今後、化学的安定性にも着目して膜材料を検討して、合成系で液体でかつ長期安定な膜物質を探しだし、リーズナブルな価格で操作の簡便なアルコールセンサを目指す。

5. 謝辞

本研究で使用した測定プログラム作成に多大なるご協力をいただきました当センターの小幡陸憲氏・後藤和弘氏に深く感謝します。