

# 有機高分子検知膜を用いた水晶振動子式高感度油臭センサーの開発

上山智嗣\*、土方健司\*\*、廣辻淳二\*

\*三菱電機(株)先端技術総合研究所  
尼崎市塚口本町 8-1-1

\*\*三菱電機(株)電力・産業システム事業所  
神戸市兵庫区和田崎町 1-2-3

## 概要

河川での油の流出による突発汚染事故が多数報告されており、浄水場では活性炭投入などの対応に多くのコストが必要となっている。また、河川等の水環境への影響も懸念されている。そこで、新規に開発した有機高分子を感応膜とする水晶振動子式センサーを用いた油臭監視装置を作製した。この装置を用いると、臭気閾値レベルのガソリン、灯油、軽油、A重油に対しては約5分以内に検出可能であった。脱着曲線曲線の形状を解析することによって濃度などの測定条件に依存せず、ガソリン、灯油、軽油を識別できることがわかった。また、工業用水ベースの模擬汚染水によるフィールド試験では140日間以上センサーの交換を行なうことなく安定な応答を得ることができた。

## キーワード

化学センサー、においセンサー、浄水場、油汚染、突発汚染

### 1 はじめに

近年、河川において油の流出による突発汚染事故が多数報告されており、浄水場では活性炭投入などの対応に多くのコストが必要となっている。また、水環境への影響も懸念されている。そのため、油事故を迅速、簡便かつ連続に検知できる監視装置の開発が望まれている。油の連続監視装置の性能には、高感度(人の持つ臭気いき値レベルの濃度の検出)、高速(5分以内の警報)、高い選択性(原水中の揮発成分に影響を受けない)、優れたメンテナンス性が求められる。さらには、汚染源究明の意味から油種識別が望まれている。そこでこれまでに、水晶振動子マイクロバランス(QCM)方式による油臭監視センサーが報告されている<sup>1,2)</sup>。QCM方式は、油臭成分の水晶振動子上の感応膜への吸着による重量変化を水晶振動子の共振振動数の変化として検知するものであり、揮発性油の検知に関しては油膜検知方式に比較して高感度かつ安定である。そこで我々は、より高機能なセンサー開発を目指し、油に対する応答性能(応答速度、応答量)が非常に優れた有機高分子を感応膜としたQCM方式のセンサーを開発し、臭気強度2TONのガソリン、灯油、軽油、重油試料に対する応答評価を行った。また、油を検出後、その脱着特性に着目することにより油種識別が可能であることを見だし、その基本検証を行なった。さらにこの油臭センサーを搭載した油臭連続監視装置を試作し性能評価を行なった。

### 2 実験

#### 2-1 センサーの製作およびセンサー評価装置

水晶振動子は、ATカット基準振動数9MHzのものを用いた。合成高分子各種をトルエンに溶解し、水晶振動子上にキャスト法で膜を成膜し化学センサーを作製した。成膜による振動数変化は約20kHzであった。センサーの模式図を図1に示す。

ドデカン蒸気を用いたセンサー評価装置を図2に示す。イオン交換水によって加湿された室内空気を、ドデカンを含むガラスびんに通し、所定の濃度になるように加湿空気と混合した。これをベルチェ素子により調湿した後、センサー部に送った。センサー部はベルチェ素子により、除湿部より数度高い温度で一定に保った。センサー室の温度、湿度、気温、センサーの振動数変化をパソコンで解析した。

#### 2-2 各種油に対する応答評価および油種識別方法

各種油に対する応答評価および油種識別は以下のようにして行なった。装置の模式図を図3に示す。各種油をイオン交換水に所定の濃度の10倍に溶解した原溶液およびイオン交換水をそれぞれ10mL/min、90mL/min

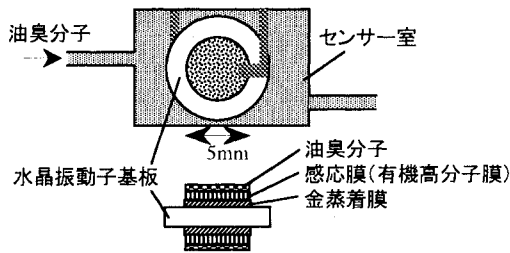


図1 水晶振動子式油臭センサーの模式図

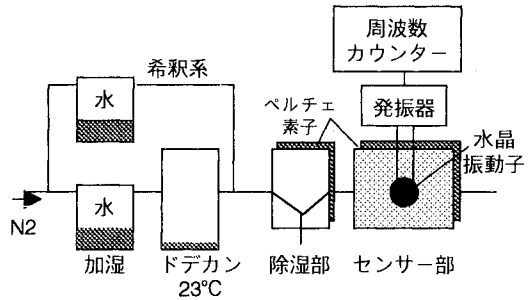


図2 ドデカンによる感応膜評価実験装置

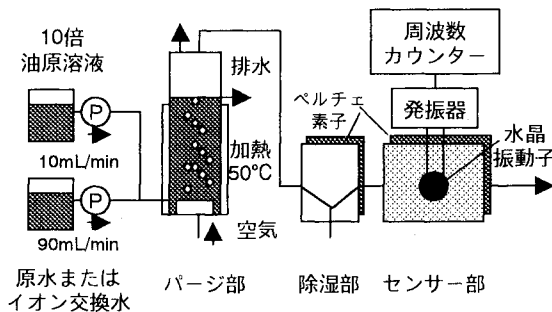


図3 模擬汚染水によるセンサー評価実験装置

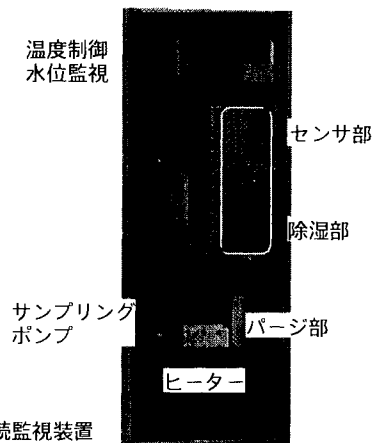


図4 連続監視装置

の流速で送り、両者を混合することにより、所定の濃度の各油汚染試料を得た。この混合後の試料は、100mL/minの流速で50°Cに加熱しながらパージ部に送り、浄化空気ではバブリングした。試料水中の揮発成分を含んだパージガスを2-1節と同様にして測定・解析した。油汚染試料の送水時間は15分または3分とし、その後、試料をイオン交換水のものに切り替えることにより、脱着応答曲線を得た。実験装置の模式図を図3に示す。なお、10倍濃厚試料は、3Lのガラスびんにイオン交換水を入れ、各種油の必要量をマイクロシリンジで注入し、激しく振とうすることにより得た。なお、ガソリンの場合には、ガソリンを80°Cで暖めながら窒素でバブリングすることにより高揮発性成分を強制的に揮発させ、体積で1/3にしたものを用いた。

2-3 フィールド試験

フィールド試験機は図3の実験装置と同様な構成である。空気はフィルターで浄化した。装置の写真を図4に示す。模擬河川水として工業用水または所定の濃度に調製した各種油溶解試料(工業用水ベース)を用いた。なお、工業用水は大阪市内の神崎川(淀川分岐河川)の河川水を凝集沈殿処理したもので、河川水と類似の成分と考えられる。

3 結果と考察

3-1 ドデカンによるセンサー評価

各種高分子膜を感応膜としたセンサーのドデカンに対する応答を評価した。評価した高分子のうちA、B、C、Dの4種類の応答曲線を図5に示す。いずれも炭化水素のみからなる高分子である。また、図6には、定常状態に達する時間とそのときの応答量の関係を示す。図5から、炭化水素の種類によって応答量は大きく異なることが分かる。また、図6より、応答時間すなわち応答速度はほぼ同一でも、応答量が異なることが分かる。この結果、Aを感応膜としたセンサーが最も応答量が大きく、かつ応答速度も速いことがわかり以後の実験に用いた。

3-2 各種油試料に対する応答

Aを感応膜としたセンサーの各種油汚染試料に対する応答を評価した。臭気強度は、油の種類や揮発の程度により大きく異なる。例えば、ガソリンの場合には揮発性が非常に高いため、漏出事故から浄水場等までの間

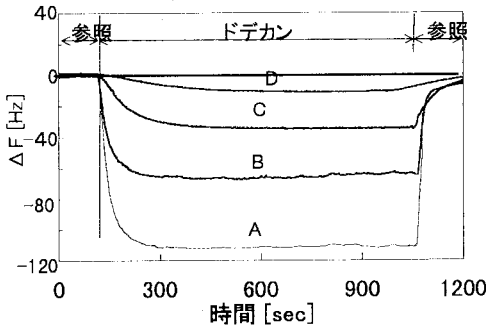


図5 ドデカン3ppmに対する各種センサの応答

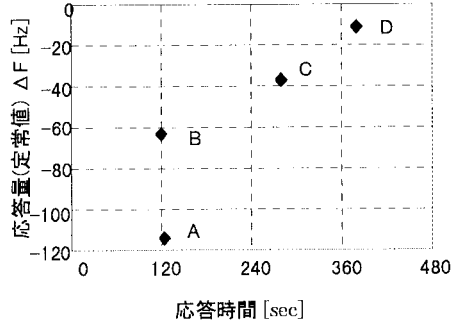


図6 各種感応膜における応答量と応答時間の比較

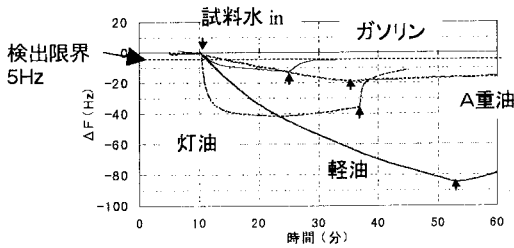


図7 各種油汚染試料に対する応答曲線  
ガソリンは部分揮発。ガソリン、灯油、軽油は30ppbC、A重油は15ppbC。上向き↑はイオン交換水導入。

表1 臭気強度2TONに対する濃度範囲、実験に用いた試料濃度と5Hz応答までの時間

油種	濃度 (ppbC)**		応答時間*** (分)
	範囲	実験試料	
ガソリン*	30~100	30	1.6
灯油	10~30	30	0.1
軽油	10~30	30	1.3
A重油	10~25	15	5

\*1/3揮発残 \*\*全有機炭素換算 \*\*\*5Hz応答

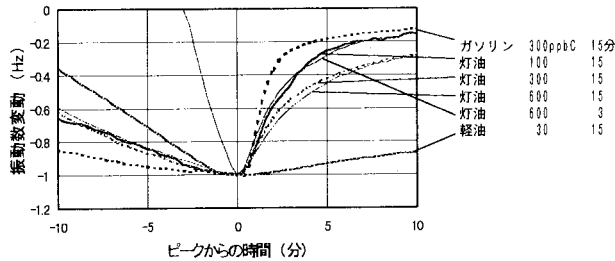


図8 各種条件による応答曲線の比較  
(最大応答を1としてノーマライズ)

に大部分の油成分が揮発してしまい、比較的揮発性の低い成分のみが残っていると考えられる。よって、ガソリンの場合には、2-2 で述べたように強制揮発したものを用いた。目標臭気強度 2TON に対する各種油の水溶液濃度および実験に用いた濃度を表 1 に示す。なお、2TON に対する濃度は、油のメーカ、溶解条件、判定条件等により変動することが知られているため、幅を持っている。

図 7 に応答曲線を示す。センサー温度は 25℃である。応答量・応答速度は、油の揮発性、感応膜との親和性、除湿部での吸着性などの関数であり複雑である。本実験で用いた油では、ガソリン、灯油、軽油、A重油の順で揮発性が低くなる。本実験の条件では、応答量、応答速度が最も大きかったのはそれぞれ軽油、灯油であった。また、ノイズレベルを考慮し、5Hz の変動を検出限界とした場合のそれぞれの油種に対する検出時間（応答を開始してからの時間）を表 1 にあわせて示す。いずれの油種に対しても、5 分以内の検出が可能である。

### 3-3 脱着応答による油種識別基礎評価

油汚染事故は突発的に起こり、そのため発生源を突き止めることは難しいが、油種が分かれば予測がたえられる。しかしながら、油臭は希薄であるため人の嗅覚では油種判断が難しい。そこで、油臭物質のセンサーへの吸着特性を利用した油種識別法を検討した。吸着時の応答曲線は、油臭物質の感応膜への吸着特性と油臭物質濃度に依存する。汚染事故時の水中油濃度は常に変動するために、吸着時の応答曲線を解析しても油種識別は難しい。ところが、脱着時には河川水中の油濃度に依存しないため、これを解析することにより油種識別

別が可能となる。そこで、油種、濃度、油臭試料送水時間を変えたときの、吸脱着曲線を解析し、油種識別の可能性を評価した。図8にガソリン、灯油、軽油に対するの応答曲線をノーマライズ（最大応答量を1）して示す。図8より、ノーマライズ後の曲線の形状を比較すると、様々な条件で測定したにもかかわらず、灯油に対してほぼ一定の脱着曲線を示し、ガソリン、軽油と識別できることが分かった。

### 3-4 フィールド試験

フィールド試験として、工業用水に油を添加した模擬汚染水を用いた連続評価試験を行なった。8時間毎（または24時間毎）に30ppbCの軽油試料（1度のみ15ppbCのA重油）を15分間パージ部に送水したときの応答を記録した。油臭試料は300ppbCの濃厚試料を7～10日毎に調製し、次の新たな調製までの期間は同一濃厚試料を希釈した。140日間センサーの交換やチューブの清掃等を行なわなかった。センサー温度は28℃とした。図9に82日目の3度の測定時の応答曲線を示す。この条件では、軽油の脱着は8時間では完了しないが、新たな油臭検知を行なうには十分脱着していることが分かる。なお、センサー温度を上昇させることにより脱着を促進させることも可能である。図10に油原溶液調製直後の15分間応答量の変化を示す。140日間ほぼ一定の応答を示した。応答量は60Hz～120Hzの間で変動しているが、この理由はセンサーや検知装置の異常ではなく、工業用水配管工事時の有機溶媒の混入、送水ポンプの送水量の変動、原水温度が変動したために起こる試料びんからの軽油の揮発量の変動、測定間隔の変更、などが原因と考えられる。▲で示すA重油への応答（51日目）は、濃度が軽油の場合の1/2であるために低くなっているが、検知には十分な応答量を示した。

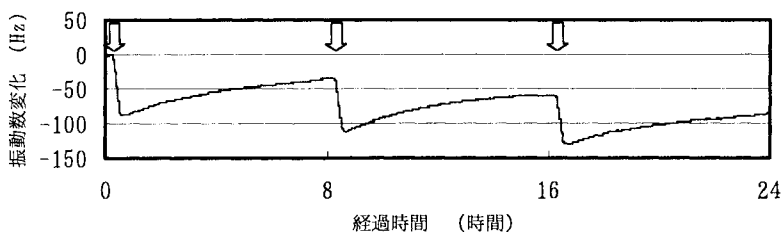


図9 連続試験中軽油に対する応答曲線（82日目）。下向き矢印は油原溶液送水開始時間を示す。

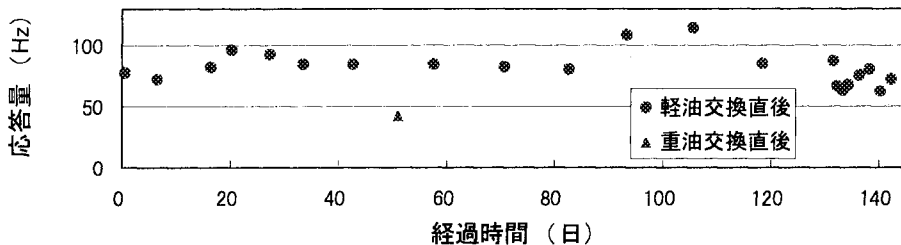


図10 140日間連続試験における軽油30ppbC、A重油15ppbCに対する応答変化。期間中センサー交換無し。

### 4.まとめ

有機高分子を検知膜とした水晶振動子式センサーを搭載した油臭連続監視装置により、河川水中に含まれる臭気閾値レベルの油を迅速、かつ高感度に検出することができた。また、油臭識別の可能性についても示した。

- 1)臭気閾値レベルのガソリン、灯油、軽油、A重油に対しては約5分以内以内に検出可能であった。
- 2)脱着曲線を評価したところ、測定条件に依存せず、ガソリン、灯油、軽油を識別できた。
- 3)工業用水ベースの模擬汚染水によるフィールド試験では140日間以上センサーの交換が不要であった。

### 参考文献

- 1) 杉本岩雄ほか：J. Env. Chem., 8, 831 (1998)
- 2) 占部修司ほか：電気学会産業応用部門全国大会講演論文集[III]、p.S149 (1998)
- 3) 上山智嗣ほか：電気学会産業応用部門全国大会講演論文集[III]、p.S92 (1999)