

ニオイセンサを用いた水の異常臭検出

小川茂樹^{*}、杉本岩雄^{*}、加藤 忠^{*}、中村雅之^{**}

田中宏明^{***}、白崎 亮^{***}

^{*} NTT生活環境研究所

厚木市森の里若宮3-1

^{**} NTTアドバンステクノロジー(株)

三鷹市下連雀3-35-1

^{***} 建設省土木研究所

つくば市大字旭1

概要

油類を始めとする汚染物質が突発的に河川に流出する水質事故が年々増加しており、これによる被害の拡大を防ぐためには、事故の早期発見が不可欠である。

筆者らは、水晶振動子の表面に感応膜として、プラズマ有機薄膜を形成したニオイセンサを用いて、河川等から発生する水の異常臭を連続的に測定するシステムを試作し、室内実験、およびフィールド実験により、油類の流出事故を迅速、かつ高感度に検知できることを確認した。本稿では、試作したモニタシステムの概要、高精度な温湿度制御方法、採水機構、および実験結果の一例を述べる。

キーワード

ニオイセンサ、モニタシステム、水質事故

1 はじめに

河川における油類や有機溶剤等の流出事故は、自然環境を汚染するだけでなく、生活水を供給する浄水場にとっては、極めて重大な影響を及ぼす。平成10年の一級河川における水質事故発生件数は、油類の流出を始めとして516件となっており、前年に比較して21%増加するなど、年々増加の傾向を示している。また、このうち上水道の取水停止に至った水質事故は32件となっており、前年の2.3倍と大幅に増加している。(図1参照)水質事故の早期発見は、被害の拡大を防止し、効果的な対策をとるために不可欠であるが、現状では、事故発見に多大な時間を要する場合が少なくない。このため、水質を連続的に監視し、水質事故を速やかに検出できるモニタシステムの実現が期待されている。そこで、筆者らは水晶振動子の表面にガスの吸着膜を形成したニオイセンサを用いて、河川等から発生する水の異常臭を連続的に測定するシステムを試作した。

2 ニオイセンサ

本研究で用いたニオイセンサは、図2に示すように、センサ素子として、複数個の水晶振動子

(AT-カット、直径:8.5mm、厚さ:0.1mm、共振

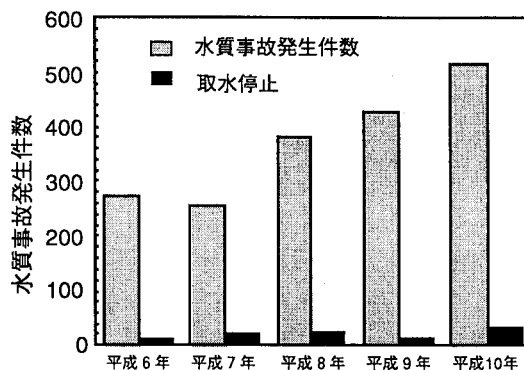


図1. 一級河川における水質事故発生件数

周波数：9 MHz) を用いている。これらの水晶振動子の両面には、感応膜として、プラズマ有機薄膜が約0.5 μmの膜厚で被覆され、また各水晶振動子は、発振回路、マルチプレクサ、および周波数カウンタが内蔵されているLSIに接続されている。

プラズマ有機薄膜⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾は、高周波スパッタリング法により作製し、原料には、ポリエチレン等を用いた。これらの特性の異なるセンサ素子を複数個配列して、ニオイセンサを構成する。

次にニオイ検出の原理を説明する。ニオイ分子が感応膜に吸着、または脱着すると水晶振動子の質量が増減するため、それにとまって共振周波数も変化する。従って、この周波数の変化を検出することによって、ニオイ分子の吸着量を計測することができる。Sauerbreyの式⁽⁴⁾を使うと、共振周波数の減少に対する質量の増加の割合を計算することができ、本研究で用いた振動子では、1.05 ng/Hz である。本ニオイセンサでは、共振周波数の変化を0.1Hzオーダーで測定できるから、ニオイ分子の吸着量をng以下の分解能で検出できる。

$$\Delta m = -C \frac{A}{f_0^2} \Delta f \quad (\text{Sauerbrey の式})$$

Δm：吸着した分子の質量、Δf：周波数変化、fo：基準周波数、A：電極面積、C：比例定数

検出感度を高めるためには、ニオイ分子が吸着しやすい感応膜を開発することが必要である。このため、紫外光励起による高周波スパッタリング法⁽⁵⁾を用いて、特に油類に対して高感度な感応膜を開発した。これは、スパッタリングの際、フッ化カルシウム窓を通して低圧水銀灯により紫外光をプラズマ空間全体に照射し、プラズマ粒子の励起、活性化を促進できるようにするものである。この光励起効果により、感応膜を構成する有機分子中の二重結合やラジカル点などの不飽和炭素濃度が増大し、その結果、ガスの吸着特性が向上し、高感度となる。例えば、紫外光励起によるポリエチレン膜は、水分を含まない石油成分ガスに対しては、ppb レベルの感度を有する。

3 モニタシステムの構成

水質事故を早期に発見するために、河川等から発生する水の異常臭を連続的にモニタするシステムを前記ニオイセンサを用いて構成した。

図3に本モニタシステムの構成を、また表1に本モニタシステムの主な仕様を示す。液体ポンプで河川から引き込まれたサンプル水は、土砂除去用のフィルタを通過したあと、水温調節器に導かれる。サンプル水はここで蒸発しやすい温度にまで温められた後、サンプル水ケースに送られる。サンプル水ケースでは、温められたサンプル水の表面から蒸発したニオイ分子を含むサンプル空気が真空ポンプで吸い上げられ、湿度調節器に送られる。その後、恒温ブロックバスの中に形成されているセンサセル内

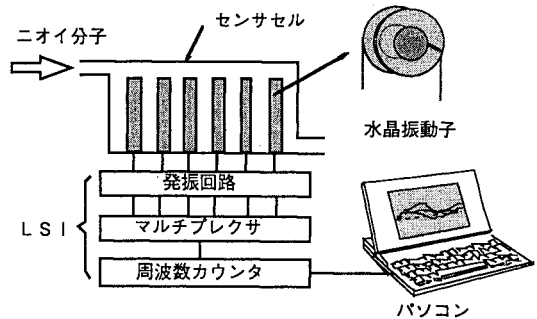


図2. ニオイセンサの構成

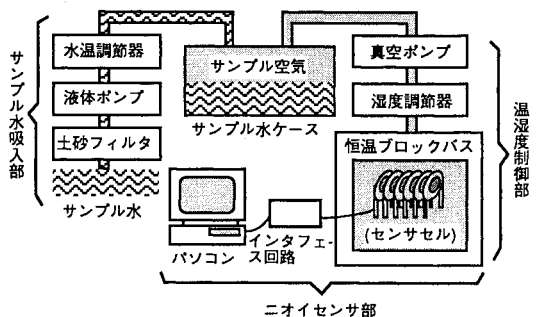


図3. モニタシステムの構成

表1. モニタシステムの主な仕様

	構成品	仕様等
サンプル水吸入部	土砂フィルタ 液体ポンプ 水温調節器	サンプル水流量：0～500cc/min 水温設定範囲：現在温度～40℃ 水温制御精度：±1℃
温湿度制御部	恒温ブロックバス 湿度調節器 真空ポンプ	温度制御精度：±0.2℃以下 湿度制御精度：±0.1%以下 サンプル空気流量：400～500cc/min
ニオイセンサ部	ニオイセンサセル インタフェース回路 パソコン	センサ素子数：7個×2ch
筐体		サイズ：W530×L670×H1250mm

に送りこまれ、ニオイの検出が行われる。それぞれのセンサ素子で測定されたデータは、パソコンに送られて保存される。これらのデータは、パソコンを公衆網に接続することによって、遠隔でモニタすることができる。また、各センサ出力の平均値が予め設定されたしきい値を越えた場合、異常臭の発生として、ポケットベル等に自動的に通報する機能を有する。

4 温湿度制御方法

水晶振動子式ニオイセンサは、温度や湿度の変動に対して極めて敏感に反応するため、これらの変動は測定値の誤差要因となる。このため、サンプル空気の温湿度を一定に保つことが不可欠である。

本モニタシステムに適用した湿度制御方法を図4に示す。制御原理を以下に説明する。サンプル水の表面から蒸発したニオイ分子と水蒸気を含む高湿度のサンプル空気をふたつの真空ポンプA、Bで吸い上げる。真空ポンプAで吸い上げられたサンプル空気は除湿用フィルタに送られる。除湿用フィルタは二重のチューブ構造になっており、外側のチューブはテフロン、内側のチューブはイオン交換膜でできている。イオン交換膜は、大気中の水分を吸収し、膜内に多量の水分を保持できる特徴を持っている。膜の両側に相対湿度差がある場合、膜の両側に含水率の分布が発生し、水蒸気はまず、高湿度気体から膜内に溶解し、次に含水率の差を駆動力として膜内を低湿度側に移動し、最終的に低湿度気体中に放散する。したがって、高湿度のサンプル空気の内側のチューブを通過すると、水蒸気だけが外側のチューブに追い出され、除湿される。なお、外側のチューブから水蒸気をパージするた

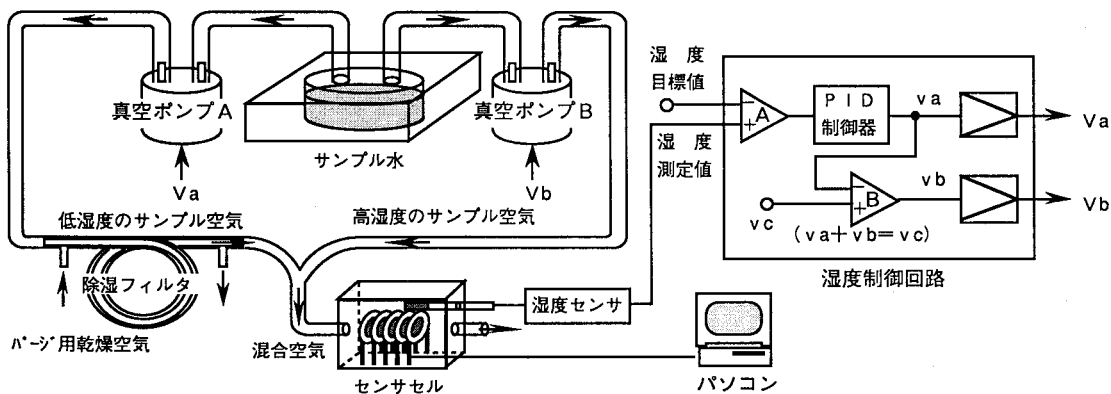


図4. 湿度制御系

めに、外部からの乾燥空気が使われる。この低湿度になったサンプル空気は、真空ポンプBで吸い上げられた高湿度のサンプル空気と混合され、センサセルに送られる。センサセル内では、湿度センサにより、混合空気の湿度が計測され、このデータが湿度制御回路に送られて、低湿度のサンプル空気と高湿度のサンプル空気の混合比を制御し、センサセル内の湿度を一定に保つ。

一方、ニオイセンサが設置されるセンサセル内の温度制御は、恒温ブロックバスを用いて行う。恒温ブロックバスは、冷却にペルチェ素子、加熱にヒータを用いており、デジタルPID制御により、アルミブロック内の温度を制御する。アルミブロック内には、熱交換用スパイラルチューブとセンサセルが形成されている。(図5参照) 図6には、温湿度制御の効果を示す。これはサンプル水表面、外気、およびセンサセル内の温湿度の変化を一日間、測定したものである。外気が変動しても、センサセル内

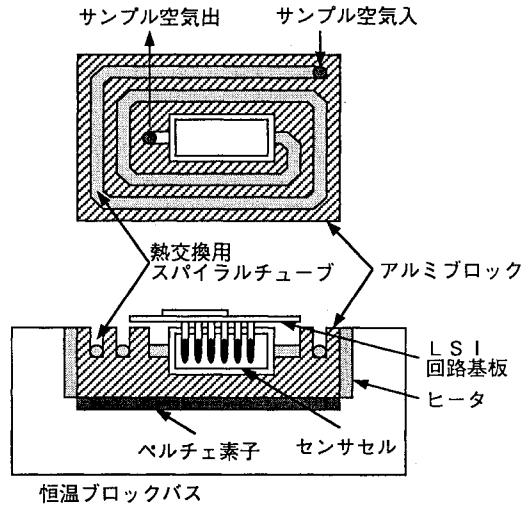
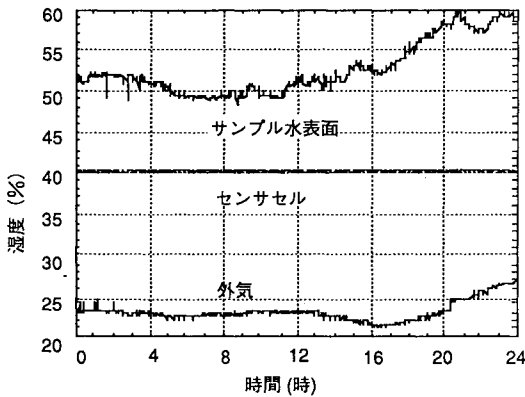
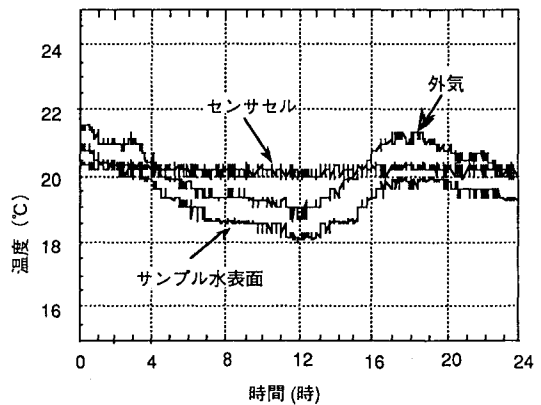


図5. 温度制御系



(a) 湿度の変動



(b) 温度の変動

図6. 温湿度制御の効果

の温湿度は常に一定に保たれていることがわかる。なお、湿度の変動幅は、 $\pm 0.1\%$ 以内、温度の変動幅は、 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 以内であった。

5 採水機構

油類は河川の表面を流れるため、採水機構としては、河川の表面の水だけを効率よく採水することが必要である。このため、一定の間隔で穴を開けたパイプ(導水管)をフロートで浮かせて、穴の位置を水面ぎりぎりに保持し、液体

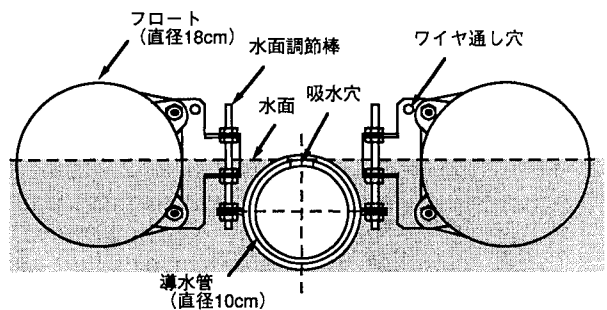


図7. 採水機構

ポンプを用いて、この穴(吸水穴)から水面付近の水を吸い取る機構を試作した。採水機構の構造を図7に示す。導水管は長さ1mのものを数本、接続して必要な長さを確保する構造とした。本機構を流れに対して直角に保持するために、ワイヤを用いて河川の兩岸に固定する。また、吸水穴を水面ぎりぎりにするために、水面調節棒でフロートの位置を調節する。フロートには、直径18cmの漁業用のものを、また、導水管には、直径10cmのポリ塩化ビニル製のパイプを用いた。

6 油類に対するセンサ応答

油類に対するセンサ応答の一例として、図8に灯油とガソリンをサンプル水に混入した時のセンサ応答を示す。混入した灯油とガソリンの濃度はそれぞれについて、500ppmと100ppmの2種類である。このとき、サンプル水の表面から蒸発したニオイ分子の濃度は、それぞれの混入物質の濃度に対してオクタン校正で、100ppmと20ppm程度である。センサ素子に使用した感應膜は、以下の4種類を用いた。

- A ... 紫外光励起によるエチレン・酢酸ビニル共重合体膜
- B ... 紫外光励起によるポリエチレン膜
- C ... ポリエチレン膜
- D ... ポリプロピレン膜

いずれの場合も、AとBの感應膜の出力レベルが高くなっているが、灯油とガソリンのセンサ応答を比較すると、AとBのレベルが入れ替わっているなど、センサ応答に明らかな違いが見られる。従って、動的なセンサ応答のパターン認識⁽⁵⁾を利用すれば、混入物質の識別も可能と思われる。詳細な検討は、今後の課題とする。

7 フィールド実験

本システムを用いて、油の流出事故を検出できるかをどうかを検証するため、実験用環流水

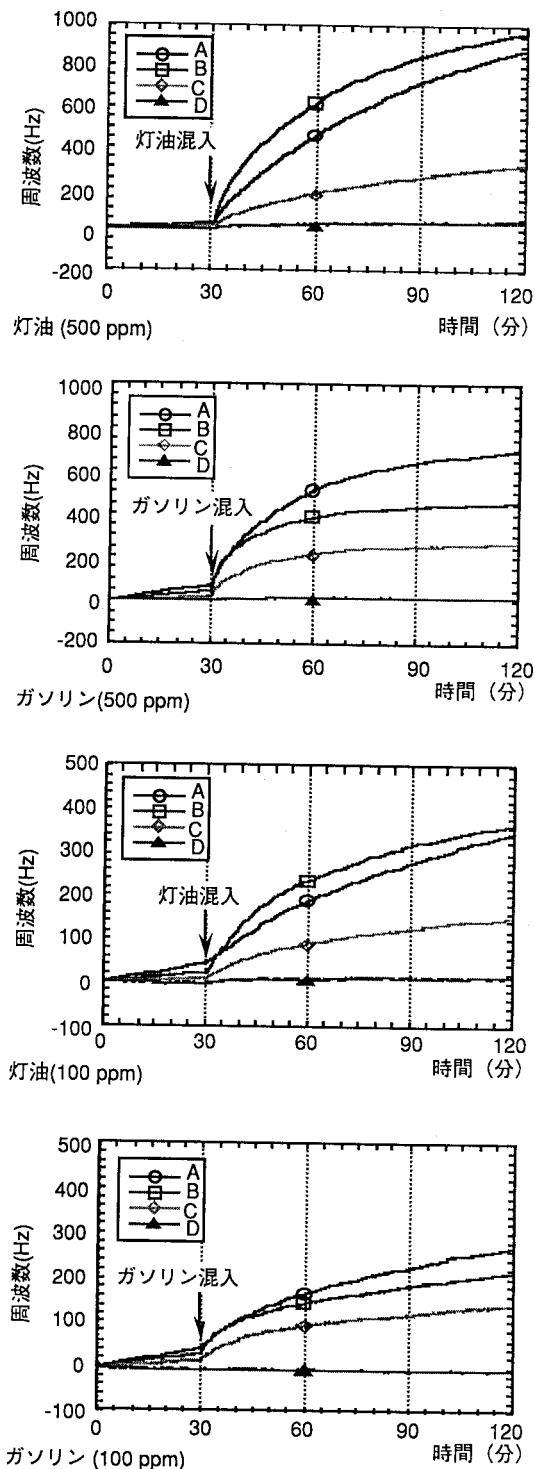


図8. 油類に対するセンサ応答

路に前記採水機構を浮かべ、灯油を流して、それを本システムに引き込んで検出するというフィールド実験を実施した。具体的には、幅1.5mの環流水路の上流から、灯油約300ccを流速50cm/分で流し、採水機構で引き込んだサンプル水を大きな容器に入れ、油分を表面に溜めてから、モニタシステムに引き込んだ。図9にセンサ応答を示すが、灯油の検出が確認できる。なお、使用した感応膜は、6項で述べたものと同じである。図10に試作したモニタシステムの外観を示す。

8 あとがき

以上述べたように、水晶振動子式ニオイセンサを用いて、水の臭気を連続的にモニタするシステムを試作した。本システムでは、特に環境条件の変化に対応できるように、センサセル内に高精度な温湿度制御を施した。室内実験とフィールド実験の結果、本システムが油類の検出には極めて有効であることがわかった。

今後は油以外の各種悪臭に対するデータを蓄積するとともに、ニオイの種類の判別の検討を進めたい。

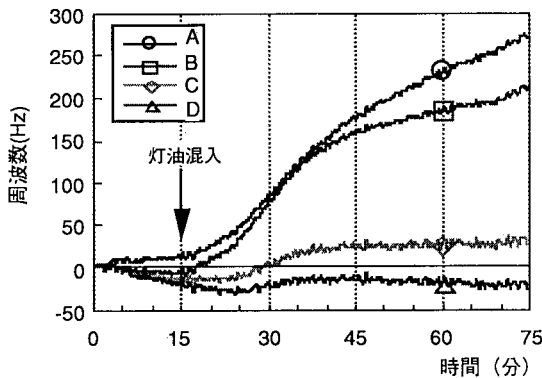


図9. フィールド実験におけるセンサ応答

(参考文献)

- (1) I. Sugimoto, M. Nakamura, and H. Kuwano: "Sensitive, selective chemical-sensing layers produced by plasma organic film technology", *Sensors & Actuators B*, Vol. 37, pp. 163-168, 1996
- (2) I. Sugimoto, M. Nakamura, and H. Kuwano: "Chemical-sensing structure, direction, and quantification of plasma-organic films with α -amino acids", *Sensors & Actuators B*, Vols. 35-36, pp. 342-347, 1996
- (3) 杉本、小川、中村、瀬山、加藤: "水晶振動式センサによるppbレベルの石油留分ガスの検出" *環境化学*, Vol.8, No.4, pp. 931-840, 1998
- (4) 瀬尾: "水晶振動微量天秤法(QCM)" *表面技術*, Vol.45, No.10, pp.1003 - 1008, 1994
- (5) M. Nakamura, I. Sugimoto, and H. Kuwano: "Pattern Recognition of Dynamic Chemical-Sensor Responses by Using LVQ Algorithm", *SMC'97*, 3036 - 3041, 1997

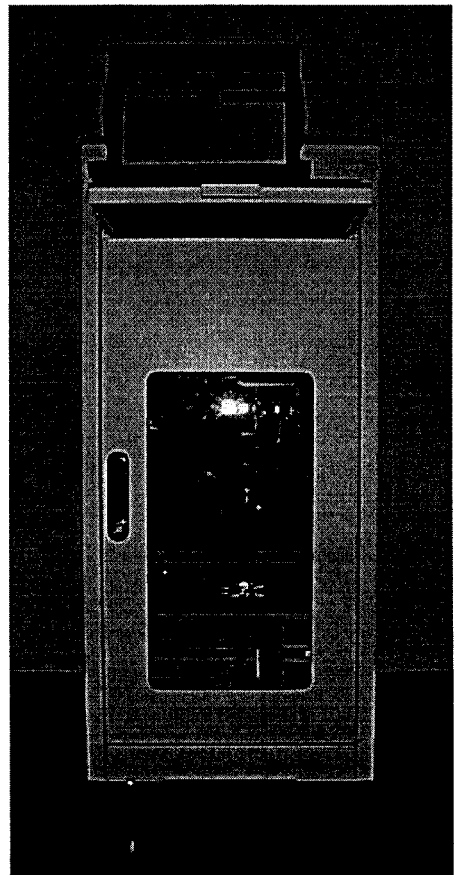


図10. モニタシステムの外観