

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510110

研究課題名(和文)スマートパーティクルセンシングデバイスの開発

研究課題名(英文)Development of smart particle sensing device using a quartz crystal microbalance

研究代表者

野田 和俊(NODA, Kazutoshi)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員

研究者番号：60357746

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：大気中の浮遊粒子状物質(SPM)について水晶振動子を利用した微量天秤測定手法(QCM)を応用して、特別な付加装置を使用することなくSPMを電極表面へ付着させるリアルタイム計測手法を開発した。SPMが付着しやすい高分子膜を検討し、プラズマ重合膜などの利用が可能であることを明らかにした。また、これらの素子を活用して、有効な測定流量と測定時間の関係を明らかにした。吸着したSPMを走査型電子顕微鏡での表面観察とエネルギー分散型X線分析による組成分析で特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：A highly sensitive detecting method for suspended particulate matter using quartz crystal microbalance was newly developed. In this method, suspended particulate matter is adsorbed directly to various thin films on the quartz crystal surface to form chemical compounds, and then oscillator frequency of the quartz crystal microbalance is decreased due to the mass increase of the electrode. The new method enables the measurement of low SPM concentrations. We clarified the relation of effective measurement flow rate and measurement time. In addition, analysis by a scanning electron microscope and energy dispersive X-ray apparatus revealed the properties of SPM.

研究分野：センシングデバイス開発

キーワード：センサ パーティクル 水晶振動子 簡易計測 SPM QCM

1. 研究開始当初の背景

大気中における浮遊粒子状物質 (SPM) の健康影響に関する感心が高まっている。この中で特に $2.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子径が小さい「PM2.5」は、ぜんそく、肺気腫、肺がん等の原因として指摘されている。発生源は、自動車、焼却炉などの人工的発生の他に、自然由来の火山灰などにも含まれており、問題が複雑化している。従来の測定技術・方法では、オンサイトで測定した結果をリアルタイムに出力できないなどの課題もあり、現場環境下で高感度に利用可能なリアルタイム測定と試料サンプリングが可能な検知手法の要望が強い。そこで、水晶振動子を利用した測定手法 (Quartz Crystal microbalance: QCM) を応用し、SPM を電極表面へ付着させるために特別な付加装置を使用しないで質量増加変化を水晶振動子の発振周波数変化に変換し、オンサイトでリアルタイム測定法を新たに開発するものである。また、容易に測定素子交換が可能な特長を活かして、必要に応じて粒径分布や成分分析を可能とした測定手法も確立する。

2. 研究の目的

本提案では、ng レベルの測定を可能とする QCM 技術と、SPM を付着する構造の高分子薄膜としてプラズマ重合法を利用する。SPM を電極表面へ付着させるために特別な付加装置を使用しないで、SPM の質量変化を発振周波数変化に変換して測定する検知技術を開発する。本技術により、オンサイトかつリアルタイムに SPM 濃度の高感度測定を行うことが可能となる。本測定法は、従来のローボリウムエアースンプラーなど既存の測定機器と比較してコンパクトな測定構成で、従来手法以上の感度特性を有し、測定コストは従来手法の半分以下の低コスト化が可能である。

3. 研究の方法

本研究で検知素子として用いる水晶振動子は、その電極表面に物質が付着すると周波数が減少し、周波数の減少量と付着した物質の質量の比例関係を利用したものである。

SPM を補足・固定するために新たに高分子薄膜を作成し、特別な装置を用いずに SPM が付着したときの極微量な質量変化を周波数の減少量として測定・変換する技術を開発する。さらに、SPM が付着しやすい高分子膜の作成とその評価を行う。計測手法に関する研究では、各種試料濃度に対する水晶振動子の発振周波数変化の関係について明らかにする。試作した検知薄膜を用いた、SPM 濃度、測定流量、温度、湿度などの条件を変えながら検知特性を明らかにするための実験を実施した。

4. 研究成果

はじめに、一般的に SPM を測定する方法としては、次の二種類が主流である⁽¹⁾。

- ・質量濃度測定
- ・相対濃度測定

質量濃度測定法は、大気中の浮遊粉じんをハイボリウムエアースンプラーまたはローボリウムエアースンプラーを利用して捕集し測定する方法である。捕集用のフィルターを測定用のホルダーにセットし、エアープンプを利用して SPM を捕集する。ここで、初めに一定の測定条件⁽¹⁾でフィルターの質量をあらかじめ測定し、捕集 (SPM 吸着) 後再びフィルターの質量を測定し、その前後の質量差 (Δg) と吸引量 (気相体積) から SPM (mg/m^3 等) 濃度を導くものである。公定法で広く利用されているため、測定手順や具体的な取り扱いなどもマニュアル化されている。この方法は、正確な値を求めることが可能であるが、微量な質量変化を測定可能な天秤が必要なこと、フィルターの測定条件 (湿度条件) など取り扱いが煩雑、リアルタイムな測定が難しいなどの諸課題がある。

相対濃度測定は、光散乱や光吸収、ピエゾバランスによる方式などいくつかの測定器が市販され実用化されており、この中で光散乱を利用した測定器の利用が多い。この検知手法は、SPM に光を当てて生じる散乱光などを受光し、その光強度を測定することによって SPM 濃度を計測するものである。しかし、SPM からの散乱光を測定して相対的な濃度を求めることから、測定値の単位としては cpm (Count Per Minute) で表され、便宜上質量濃度に変換するための係数 (K 値: 質量濃度変換係数) を決める必要がある。ただし、K 値は換算値のため、SPM の種類などによっては誤差が大きくなることがある。また、サンプルそのものを捕集していないため、実際の SPM 成分や粒径分布が分からない課題もある。このため、エアースンプラーと併用されることが多い。

そこで、SPM 測定において QCM を利用する検知手法では、従来の測定法での課題を克服する必要がある。

QCM による測定原理は、水晶振動子電極表面に付着した SPM の質量変化を QCM 発振周波数変化として検知するものである。

ここで、従来の課題を解決するため、

- a) 容易に素子を交換可能とし、その素子表面に付着した SPM を、直接素子ごとエネルギー分散型 X 線分光装置 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDS) を付属した走査型電子顕微鏡 (SEM) で、SPM の組成や形状を測定
- b) 高周波数の QCM を利用することによる高感度化
- c) 固定治具付の水晶振動子を利用することによる素子交換の容易さ
- d) 検知素子表面に SPM が付着しやすい検知膜を成膜

以上の項目等について基本検知手法の確認を行った。図1に実験構成を示す。

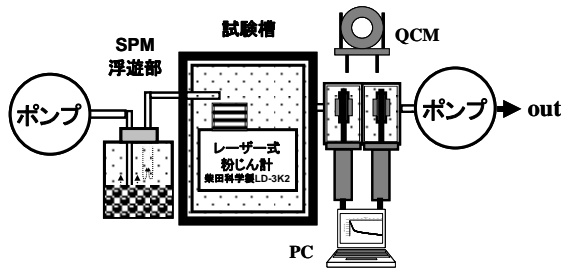


図1 実験構成

ここで、QCMによる検知手法の基本特性を確認することを第一としたため、便宜上相対濃度測定器との比較とし、ローボリウムなどの質量濃度測定器は利用していない。はじめにSPMを飛散させるための気化瓶に適量のSPM試料を入れ、小型のポンプで空気を送ると同時にSPMを浮遊させる構成とした。ここで適量浮遊したSPMを試験槽に送りこみ、この試験槽に設置したレーザー光散乱方式の粉じん計(柴田科学製LD-3K2型)で相対濃度を測定した。QCM測定は、この試験槽とガスセル内に設置した素子をパイプで接続し、吸引ポンプを使用してSPMをQCM素子表面に付着・捕集する構成とした。

今回の実験では、LD-3K2粉じん計を利用し、その設定は初期設定条件とした。使用した素子は9MHz、20MHzのATカットタイプである。SPMを検知、付着する目的でこのQCM電極表面に薄膜を成膜した。その一つは、(株)スギノマシン製ナノファーバー(0.1wt%)でセルロースを利用した。この場合の成膜方法はディップ法で、成膜量としては1000~5000ng程度である。もう一つは、PTFE (polytetrafluoroethylene) ターゲットを使いスパッタ装置(RSF-200、ULVAC Inc.、Japan)を利用したものである。成膜量は約10000~15000ng程度である。なお、いずれも形成前後での周波数変化量をSauerbrey⁽²⁾の式から成膜重量として換算した値を利用した。

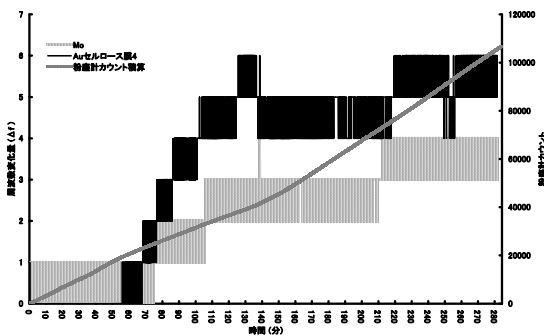
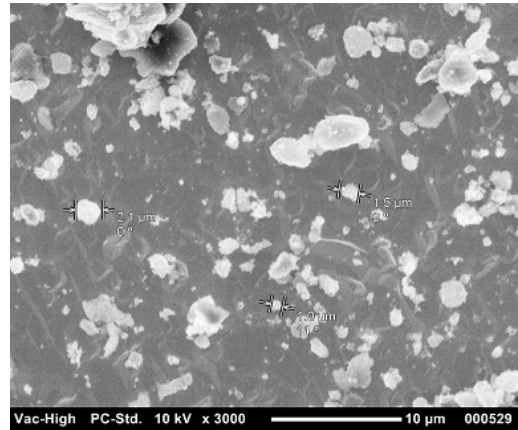
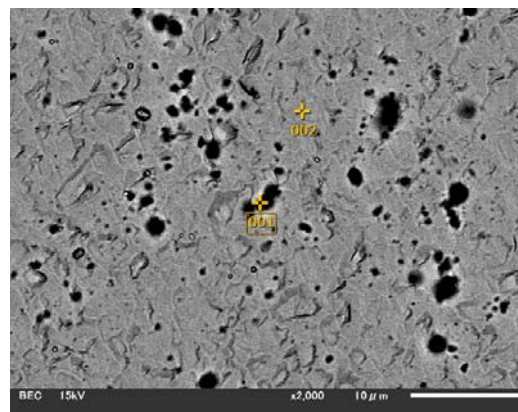


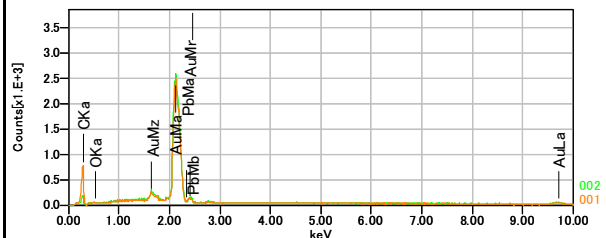
図2 SPMに対する周波数変化の一例



(a) 素子表面に付着したSPMの一例



(b) 組成分析対象SPMの一例



	C	O	S	Au	Pb
001	26.57	0.93		67.20	5.31
002	8.21		1.27	90.53	
平均	17.39	0.93	1.27	78.86	5.31
標準偏差	6.49	0.00	0.00	8.25	0.00

(c) 組成対象SPMの分析結果の一例

図3 SPM粒子形状と組成の結果の一例

今回使用したSPM試料は、隧道粉じん(多環芳香族炭化水素類。電気集じん機の水洗時の沈殿槽からの採取)で、直径4.7μm以下が約10%、19μmまでのものが約50%、54μmまでのものが90%という比率のものである。実験条件は、室温域(約25℃)で特に制御していない湿度状態で行った(試験内容によって一部条件を変更)。また、QCM測定部は基本的には吸引量250~500ml/minで実験した。

初めに未成膜素子（金電極、9MHz）を用いた SPM 検知特性を調査した結果、この状態でも数 Hz 程度の周波数変化であることが示された。つまり、物理吸着によって SPM の吸着現象を QCM によって測定可能であることが示された。次に、検討したセルローズ膜、テフロン膜を利用した検知特性について調査した。その結果の一例を図2に示す。これから、強制的な静電作用によって捕集しなくても SPM を付着、捕集することが可能であることが示された。また、相対濃度計としての光散乱式粉じん計との相関も示された。ここでの実験では、9MHz 素子を利用した。この場合、Sauerbrey⁽²⁾ の式から、ナノグラム単位の測定は可能であり、水晶振動子表面に付着すれば僅かな量も測定可能である。さらに、この変化現象は基本発振周波数の二乗に比例するため、20MHz 素子など基本発振周波数の高い素子を活用することによって、容易に高感度可能であることが分かった。

次に、測定対象とした SPM について、実際に QCM 素子表面状に付着した SPM を観察、分析可能かどうか調査した。ここでは、SPM の粒子形状とその組成分析を行った。実際に測定に利用した QCM 素子を測定器から取り外し、SEM での表面観察と EDS による組成分析（日本電子製 JSM-6010LA）を行った。その結果の一例を図3に示す。特別な加工を行うことなく、測定に利用した SPM が付着した QCM 素子を直接観察することが可能であることを明らかにした。また、付着した各 SPM の直径測定なども容易に可能であり、観察エリア内の SPM の分布状態を直接測定できることも分かった。また、その中の SPM の組成分析も可能であることが分かった。この例では、サンプルのベースが金であるため、金の値が突出しているものの、今回試験で利用した SPM の主成分である炭素などのピーク値が示された。これから、このような手法で粒径と組成を短時間で測定し、分析結果が得られることが分かった。今回の得られた結果は、主に分析装置の基本スペックに依存するものの、このように SPM が付着した QCM 素子を直接分析装置にセットして分析できるメリットは大きいことが分かった。

粒径が小さく、かつ僅かな量の SPM の質量濃度測定を行う場合、サンプル量を多くするために、吸引流量と測定時間を長くするのが一般的である。ただし、従来の機器はフィルターに付着させる構造から吸引抵抗が大きくなり、小型のポンプでは連続的に大容量の吸引は難しい課題がある。それと比較して、QCM の場合は、付着量はフィルターと比較して少ないものの、吸引抵抗はあまり大きくならないため、小型のポンプでも連続吸引が可能である。そこで、連続吸引量と測定時間の関係について調査した。その結果の一例を図4に、測定構成の一例を図5に示す。この

ような構成で長時間の連続吸引が可能であり、その時の吸着量を QCM によって測定可能であることが示された。

以上の結果を活用し、小型の連続測定ローガーを利用した個人曝露測定について検討を行った。その構成を図6に、測定結果の一例を図7に示す。これから、本手法による個人曝露測定の可能性が示された。

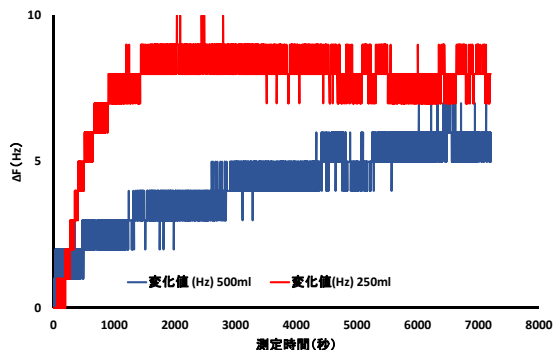


図4 連続吸引量と測定時間の関係の一例



図5 実験構成の一例



図6 個人曝露測定構成の一例

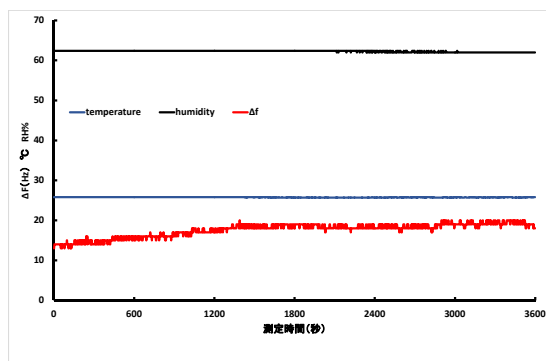


図7 個人曝露測定結果の一例

まとめとして、検知膜を利用した水晶振動子による SPM 測定手法の基本検知特性を明らかにした。SPM 吸着量と周波数変化量、相対濃度変化の間には相関関係が示され、本手法の有効性が分かった。また、測定に使用した素子を直接既存の分析装置などで測定、分析することによって、粒子形状や組成を示すことも可能である。これらの結果を活用して、個人曝露測定などの応用も可能であることが示された。

<引用文献>

- ①日本工業規格、JIS Z 8813「浮遊粉じん濃度測定方法通則」
 - ②G. Z. Sauerbrey、Z. Phys.、155、195年、206
- *本報告書内の文章、図表の一部は、電気学会ケミカルセンサ研究会（水晶振動子を利用したスマートパーティクルセンサ、2013/10/11）で発表したものを使用しており、著作については電気学会の許諾を受けております。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 件）

〔学会発表〕（計 3件）

- ① 水晶振動子を利用したリアルタイムパーティクルセンサの開発（Ⅱ）、資源・素材学会 2014（熊本）（2014/09/15）
- ② 水晶振動子を利用したスマートパーティクルセンサ、電気学会ケミカルセンサ研究会（金沢）（2013/10/11）
- ③ 水晶振動子を利用したリアルタイムパーティクルセンサの開発、資源・素材学会 2013（札幌）（2013/09/03）

〔図書〕（計 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況（計 件）

名称：
発明者：
権利者：

種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野田 和俊 (NODA, Kazutoshi)
独立行政法人産業技術総合研究所
・主任研究員
研究者番号：60357746

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

岩森 暁 (IWAMORI, Satoru)
学校法人東海大学工学部機械工学科・教授

覚間 誠一 (KAKUMA, Seiichi)
国立大学法人北海道大学大学院工学研究
院・助教