高感度複合光導波路のアンモニアセンサへの応用

阿布力孜 伊米提^{a,b}, 伊藤 公紀^{a,*}, 村林 眞行^a

^a横浜国立大学環境科学研究センター (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7)

^b新疆大学化学系 (830046 新疆ウイグル自治区 ウルムチ市, 中国)

A Highly Sensitive Composite Optical Waveguide Applied to the Ammonia Sensor

Abliz YIMIT,^{a,b} Kiminori ITOH,^{a,*} and Masayuki MURABAYSHI^a

^aInstitute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University (Tokiwadai, Hodogaya ku, Yokohama 240-8501, Japan)

^bDepartment of Chemistry, Xinjiang University (Urumqi 830046, China)

Received April 5, 2001 ; Accepted July 23, 2001

The detection of the ammonia gas is an important task in many technological fields such as industrial processes, clinical diagnosis and environmental monitoring. Here, we report on a composite optical waveguide (COWG) ammonia sensor, which is based on evanescent field adsorption. The highly sensitive element of this sensor is a polytungstic acid (PTA) film/ K^+ ion exchanged glass COWG, fabricated by coating the PTA film over the potassium ion exchanged glass OWG. The sensing film of indicator dye of the bromothymol blue (BTB) was coated onto the optical waveguide surface by the spin coating method. The experimental arrangement and response characteristics are reported in detail. The sensor has a short response time, highly sensitivity, and detection limit is 1 ppb.

Key Words : Composite Optical Waveguide, Bromothymol Blue Thin Film, Ammonia Sensor

1 緒 論

化学センサは、新しい計測技術として環境保全、農業、工業、医療及び食品などの分野で用いられている¹⁾。特に、光技術に基づいた化学センサは、電磁氣的ノイズに強く、精密な測定が可能で、光ファイバーとのマッチングが良い。これらに加えて光導波路では、装置のコンパクト化ができるとともに、高感度化できる可能性がある²⁾。光導波路による物質センシングとしては、光導波路表面に適当なセンシング部分を固定し、光導波路表面付近にある生化学物質とセンシング部分との相互作用によるエバネッセント波の吸収を利用するのが基本である。光導波路のセンシング部分は、化学的な信号を変換する感応層である。

最近、光導波路のバイオ・ケミカルセンサへの応用が注目され、色素を感応層とする高感度アンモニアセンサが開発された³⁻⁵⁾。例えば、R. Klein らはゾルゲル法で作製した多孔性 SiO_2 薄膜中に pH 指示薬色素を混合し、これをガラス光導波路上に感応層としてコートすることにより、1 ppm までのアンモニアを容易に検出した⁴⁾。我々の研究室では、pH 指示薬色素ブロムチモールブルー (BTB) と酢酸セルロースを混合した膜を Ag^+/K^+ イオン交換ガラス複合光導波路上にコートし、100 ppb のアンモニアが容易に検出できるシステムを開発した⁵⁾。このデバイスは、他⁶⁻⁸⁾の色素を用いたオプティカルアンモニアセンサより感度が高く、応答速度も速い。

複合光導波路では、基板と薄膜導波層との屈折率差が大きいほど、その表面感度が高くなる²⁾。本研究では、アンモニアセンサ⁵⁾を改良するために、高感度かつ安価で、作製容易なポリタングステン酸 (PTA) 膜/ K^+ イオン交換ガラス複合光導波路⁹⁾を用いた。ブロムチモールブルー (BTB) を感応層として PTA 導波層上に直接薄膜化を試み、感度が高く、1 ppb までのアンモニアを検出できた。本報では、PTA 膜/ K^+ イオン交換ガラス複合光導波路のアンモニアセンサへ応用について述べる。

2 実 験

2.1 複合光導波路の作製

金属タングステンと過酸化水素水を反応させ、過酸化ポリタングステン酸 (PPTA) を得た¹⁰⁾。乾燥した PPTA 試料 0.15 g を 1.0 cm³ 蒸留水に溶解し、スピンコーティング法により薄膜を作製した。基板には K^+ イオン交換ガラス (400℃ に設定した電気炉中で溶解した硝酸カリウム溶液中に、市販のスライドガラスを 30 分間浸漬した) を用いた。PPTA 膜は 120℃ で 90 分間加熱し (PPTA 膜中の過酸化物基が脱離しポリタングステン酸 PTA になる)、膜硬化を行った。水でエッチングすることにより、Fig. 1 に示すように、PTA 膜の両端にテーパー部分 (長さ 1~2 mm) を持つストライプ状 (幅 5~7 mm) の PTA 膜/ K^+ イオン交換ガラス複合光導波路を作製した⁹⁾。

Fig. 1 BTB dye doped PTA film/ K^+ ion exchanged glass composite optical waveguide (COWG) and schematic diagram of COWG gas sensor system.

2.2 センシング膜の作製

Fig.1に示すように、PTA導波層上にBTBを薄膜化して固定した。BTBを薄膜化するには、BTBのエタノール溶液 (1×10^{-3} mol/dm³) を用い、スピコーティング法 (2000 rpm) によって行なった。

BTB薄膜 (酸性型) と水酸化ナトリウムを加えたエタノール溶液 (塩基性型) の吸収スペクトルは、分光光度計 (Hitachi, 220A型) を用いて測定した。BTB及びPTA膜の厚さはエリプソメトリー (日本分光社製 M-220型) を用いて (632.8 nm) 測定した。

2.3 測定

Fig.1に示すように、プリズム結合法を用い、波長 632.8 nm の He-Ne レーザ光を PTA 膜/ K^+ イオン交換ガラス複合光導波路に導入した。光導波路とプリズムの密着には、屈折率 1.74 のヨウ化メチレンを使用した。感応層とする BTB 膜とアンモニアを十分接触させるために、 $2 \times 1 \times 1$ cm³ のセルを用いた。窒素をキャリアガスとして 50 cm³/min の流速でフローセルに入れた。

アンモニアガスは、純窒素ガスで置換した 1000 cm³ の標準真空瓶中で一定量のアンモニア水 (28%) を気化させることによって得た。濃度はアンモニア検知管 (ガステック社製) を用いて再確認した後、純窒素ガスで置換した 100 及び 1000 cm³ の数個の標準真空瓶で順々に希釈し、低濃度のアンモニアを用意した。この他に、注射器ガス希釈法^{11,12)} も用いた。検知管で濃度を確認したアンモニアをガラス注射器 (体積 50 cm³) 中に 5 cm³ 吸い込んだ後、体積 50 cm³ になるまで純窒素ガスを吸い込んだ。30~60 秒たつと混合ガスはガラス注射器中に均一に拡散し、アンモニアの濃度が 10 倍に薄まる。上記の方法を用いて 10 ppm~1 ppb 濃度のアンモニアを準備し、Fig.1 に示すフローセルに 30 cm³ ずつ注入して測定を行なった。

3 結果と考察

3.1 BTB 膜と複合光導波路

BTB は、酸性型 (pH=6.0) で黄色、塩基性型 (pH=7.6) で青色を示す。酸性型の BTB 膜 (a) と水酸化ナトリウムを加えた塩基性 (薄膜化はできない) エタノール溶液 (b)

Fig. 2 The absorbance spectrum of bromothymol blue in (a) acidic state thin film and in (b) basic state solution.

との吸収スペクトルを Fig.2 に示す。塩基性型 BTB の最大吸収波長は 624 nm で、酸性型はこの付近で光吸収を示さない。(BTB 膜にアンモニアをさらした後、膜からアンモニア分子の脱離が速くて、その吸収スペクトルは得られなかった。)

PTA 膜/ K^+ イオン交換ガラス複合光導波路にモニター光 (632.8 nm) を導入すると、導波光は、PTA 膜の両端に設けたテーパ部分によって、 K^+ イオン交換導波層と薄膜導波層との間で遷移する。導波層中を伝わる光は、その表面に波長の程度だけしみ出して (エバネッセント波) いる²⁾ので、アンモニアが存在すると、BTB 膜は黄色から青色に変わり、波長 630 nm 付近の光を強く吸収する。従って、BTB は波長 632.8 nm の He-Ne レーザ光を光源とする光導波路に基づいたアンモニアセンサのセンシング部分には最適な材料であると思われる。

3.2 センサの応答と感度

このセンサの応答結果を Fig.3 に示す。フローセルに窒素ガスを流すと、導出光強度は一定であった。アンモニアを注入すると導出光強度が急に減少した。BTB とアンモニアの反応は可逆的であるため、感応層 (BTB) からアンモニア

Fig. 3 The results of ammonia gas testing. The concentration of ammonia gas is: (1) 10 ppm, (2) 1 ppm, (3) 100 ppb, (4) 10 ppb, (5) 1 ppb. Arrows show the injected ammonia gas into the flow cell.

分子の脱離に従って、導出光強度はすぐ元のラインまで戻り、可逆的に応答した。また、導出光強度の変化はアンモニアの濃度に依存し、1 ppb までのアンモニアを検出できた。

標準真空瓶及び注射器で希釈したアンモニアを用いて、別々に行なった実験では、光導波路での応答には大きな差異が見られなかった。この二つの方法とも極めて低濃度の気体を得るには簡単で、信頼性の高い方法¹¹⁾であると思われる。

本センサの感度は、 Ag^+/K^+ イオン交換ガラス複合光導波路に基いたアンモニアセンサ⁵⁾より 100 倍も高い。これは、用いた PTA 膜/ K^+ イオン交換ガラス複合光導波路の表面感度が高い⁹⁾のと、BTB を直接導波層上に薄膜化したためであると思われる。また、作製した BTB 膜表面にアンモニア蒸気を吹きかけると、膜全体が青色に着色し、すぐ元の色に戻ることは肉眼でも観察できた。これは、BTB 膜の表面だけでなく膜内部でも着色反応が起こり、光を吸収することを示唆している。これに従って、エバネッセント波の吸収が大きくなり、センサの感度が高くなったと思われる。また、その感度は、PTA 導波層（厚さが 70 nm）上に固定した BTB 膜の厚さに敏感であり、その最適化が重要である。BTB 膜の厚さは 35 nm より厚く（38.1 nm, 45.6 nm, 57.0 nm）すると、導波光の散乱損失が大きくなるので、導波層と BTB 層での光の減衰が大きくなり、導波光を導出できなかった。BTB 膜の厚さが 20~30 nm のとき、作製したデバイスはアンモニアに対して比較的高い感度を示した。この厚さは、本デバイスの感応層として、最適厚さであると思われる。この光導波路は、室温で 3 週間以上放置しても、感度の低下は見られなかった。

3.3 再現性と選択性

光導波路での吸光度は、 $\text{Abs} = \log(I_{\text{N}_2}/I_{\text{NH}_3})$ 式によって求めた。式中 I_{N_2} は、フローセルに純窒素ガスを流すときの導出光強度で、 I_{NH_3} は、アンモニアを注入した後、導出光強度が減少した最低点の強度である。アンモニア濃度と光導波路での吸光度の関係を Fig. 4 に示す。アンモニア濃度が 10 ppm~1 ppb の範囲では、光導波路での吸光度とアンモニア濃度の関係は直線であった。同じ光導波路を用いて繰り返し行った測定では、プリズム結合法を用いたため、吸光度の再現性に少しばらつきがあった。プリズム結合法の代わりに回折格子結合法を用いれば、センサの定量的再現性が高くなると思われる。

本デバイスは指示薬色素膜の pH 変化を用いたので、アンモニア以外、他の塩基性ガスにも応答する。これを解決するためには、選択性膜を検討し改良する必要がある。酸性型の BTB は波長 630 nm 付近の光を吸収しないため、フローセルに強い酸性ガス（塩酸蒸気）を注入したとき、導出光強度は変化しなかった。従って、 CO_2 と NO_x など酸性ガスに対しても応答しないと思われる。

3.4 湿度

試料として用いたアンモニアは、アンモニア水を気化させることによって得られたので、含まれた水蒸気は少なくともアンモニア濃度の 2.5 倍である。アンモニアと指示薬の反応式⁴⁾を考えると、試料中の水蒸気はアンモニアと BTB との反応には十分であると思われる。BTB 膜は水に弱いので、フローセルの湿度を高くすると BTB 膜が劣化し、センサの感度が低下してしまう。BTB 膜表面に保護膜を作製できれば、湿度に対する安定性が高くなると思われる。

Fig. 4 Relation between the absorbance of BTB-PTA film/ K^+ ion exchanged glass COWG and the concentration of ammonia gas. The experiment results of using same device and method (●) 1st, (■) 2nd, (▲) 3rd.

4 結論

我々は、BTB が溶液法で薄膜化できることを発見し、これを感度が高い PTA 膜/ K^+ イオン交換ガラス複合光導波路の感応層として、高感度アンモニアセンサを構築した。BTB 膜の厚さを最適化し、1 ppb 濃度のアンモニアを検出できた。

このシステムは高感度、低コストと容易に作製できる点では優れているが、センサとして実用化するためには、応答の定量的再現性と BTB 膜の湿度に対する安定性などを改良する必要がある。

文 献

- 1) N. Yamazoe, *Electrochemistry*, **68**, 1020 (2000), (in Japanese).
- 2) 伊藤紀, 機能材料, **14**, 15 (1994); 化学工業, **44**, 859 (1993).
- 3) J. F. Guillian, H. Wohltjen, and N. L. Jarvis, *Opt. Lett.*, **8**, 54 (1983).
- 4) R. Klein and E. Voges, "Proceedings of the Symposium on Chemical Sensor," ed by M. Butler, A. Ricco and N. Yamazoe, The Electrochem. Soc. Proc., (1993), Vol. 93-7, p.89.
- 5) X-M. Chen, K. Itoh, M. Murabayashi, and C. Igarashi, *Chem. Lett.*, 1996, 103.
- 6) S. Muto, A. Ando, T. Ochiai, H. Ito, H. Sawada, A. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.*, **28**, 125 (1989).
- 7) Q. Zhou, D. Kritz, L. Bonnell, and George H. Sigel, Jr., *Applied Optics*, **28**, 2022 (1989).
- 8) C. Malins, T. M. Butler, and B. D. MacCraith, *Thin Solid Films*, **368**, 105 (2000).
- 9) A. Yimit, K. Itoh, Z. M. Qi, and M. Murabayashi, *Electrochemistry*, **69**, 182 (2001), (in Japanese).
- 10) K. Itoh, T. Okamoto, S. Wakita, H. Niikura, and M. Murabayashi, *Appl. Organometal. Chem.*, **5**, 295 (1991).
- 11) L. M. Webber and G. G. Guibault, *Anal. Chem.*, **48**, 2244 (1976).
- 12) J. Hlavay and G. G. Guibault, *Anal. Chem.*, **50**, 1044 (1978).