匂いセンシングシステム用水晶振動子ガスセンサ感応膜の 分類及び吸着特性評価の研究

論文

(正員)井手純一、(正員)中本高道、(正員)森泉豊榮
長谷川香料(株) 東京工業大学工学部

SENSING FILM CHARACTERIZATION FOR QCM ARRAY IN AN ODOR SENSING SYSTEM

Junichi Ide

Technical research center, T.Hasegawa Co.,LTD
Takamichi Nakamoto and Toyosaka Moriizumi
Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

Since odor sensing system is required in many fields, we have developed the system using QCM (Quartz Crystal Microbalance) array and neural-network pattern recognition. Moreover, the system for measuring many samples by an automatic sampling stage has been developed. In the present study, the characterization of the sensing films deposited on QCMs was performed. Responses of 37 kinds of films exposed to 14 sorts of organic vapors were studied to classify sensing films and investigate sensor response models. As a result of the research, it was found that the similarities among films were obtained using principal component analysis, and the frequency shifts could be estimated using multiple regression analysis.

キーワード：匂いセンシングシステム、水晶振動子、感応膜、脂質、多変量解析

1 まえがき

食品、飲料、化粧品及び環境計測等の分野においては匂いの品質管理や検査を主に官能により行っている。これらの分野において、官能検査を客観的に代行できる人工系システムの開発が望まれている。筆者らは、複数の水晶振動子ガスセンサとニューラルネットワークによるパターン認識を用いた匂いセンサを開発し[1]、種々の洋酒や香料の識別を行ってきた[2,3]。また、多くのサンプルを測定できる多検体システムを開発し、多数の匂い試料を効率よく測定できるようになった[4]。

匂い試料の識別において、対象臭に合わせた感応膜の選択法は重要な問題である。岡畑らは脂質2分子膜が匂い物質検出に有効であると報告しており[5]、筆者らも多くの種類のリン脂質を用いている。さらに膜材料として、ガスクロマトグラフィ(GC)の固定相やセルロース、シクロデキストリン(CD)、など種々の材料も用いている。それらの材料から判別分析により多数の膜材料の識別寄与率(一つの膜を選んだことによってデータの分離が向上する率:偏ラムダ統計量のF値)を評価し、この値が大きい順に膜材料を選択する。この

結果、識別すべき試料群ごとに最適な膜材料の組み合わせができ上がる。本報ではより効率的に膜材料を選択するために、代表的な化合物に対する応答を測定し、多数の感応膜の分類と吸着特性評価を系統的に行った。

Kingが最初に水晶振動子ガスセンサを試作して[8]以来、各種ガスセンサへの応用の研究がなされ、感応膜の分類[9,10]、センサ応答の予測の研究[11,12,13]などが行われている。しかしこれらの研究は、高分子膜などのように限られたカテゴリーの感応膜について研究例が多く、また匂い試料もガス類や低分子化合物が多く、膜材料及び対象匂い試料を包括的に研究した例はない。そこで本報では、膜材料として、リン脂質、GC固定相、セルロース、CDを用いて感応膜の分類と膜選択の方法論について検討した。

2 実験

2.1 センサ

水晶振動子の電極に感応膜を塗布すればセンサとして動作する。膜に匂い分子が吸着すると質量負荷効果

[14]によりその共振周波数が減少し、次に乾燥空気を流せば匂い分子が脱着し共振周波数がもとに戻るため、吸着による周波数変化をセンサ出力とする。本研究で使用した水晶振動子は一般的な市販品で、共振周波数10MHzのAT-cutである。

2.2 匂いセンサシステム

実際の匂いセンサシステムは匂い供給系、センサセル、及び情報処理部から構成されている[4]。匂い試料を瓶に密封し、温度制御した恒温水槽の中に収める。XYZステージは電磁弁と2本の注射針を持っており、位置をずらしながら多数の試料を自動的にサンプリングする。すなわち、まず電磁弁の切り替えにより、乾燥空気をセンサセルに導き、センサセルと配管の洗浄を行う。次にXYZステージを動かし、試料用瓶まで移動する。そして試料瓶中の匂い(ヘッドスペース)を注射針を経てセンサセルに導き、センサの共振周波数変化を測定する。再びステージを動かし、以上の操作をコンピュータ制御により自動的に繰り返し、多くの試料を測定することができる。乾燥空気の流量は120cm³/min、匂い試料の供給時間は30 s、恒温水槽及びセンサの温度は18°Cである。なお、匂い試料の濃度は調整せずに20ml 試料瓶中に試料4mlを封入した後、瓶上部にたまったガス(ヘッドスペースガス)を乾燥空気のフロー雰囲気下で測定した。

2.3 匂い試料

実験に用いた代表的な匂い試料をTable 1に示す。脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、エステル類、ケトン類、アルコール類、酸類、塩基類の中から、測定温度18°Cにおける蒸気圧が1から30 mmHgのものを2種選んだ。各カテゴリーにおいてそれぞれの化合物は炭素数が1個違う試料である。

Table 1 Aroma samples used in the experiment

脂肪族炭化水素類	(1)Heptane	(2)Octane
芳香族炭化水素類	(3)Benzene	(4)Toluene
エステル類esters	(5)Propyl acetate	(6)Butyl acetate
ケトン類	(7)2-Pentanone	(8)2-Hexanone
アルコール類	(9)Propanol	(10)Butanol
酸類	(11)Acetic acid	(12)Propionic acid
塩基類	(13)Pyridine	(14)2-Methylpyridine

2.4 感応膜材料

Table2に用いた感応膜材料を示す。脂質11、ステロール1、セルロース3、CD5、GC用材料17種、合計

37種の材料からなる。リン脂質はホスファチジン酸誘導体、スフィンゴシン誘導体、リゾホスホリピドからなる。GC用材料としては極性、微極性、無極性の材料を系統的に選んだ。これらの膜材料をアセトンやクロロホルム等の有機溶剤に溶解させ、キャスト法またはペインティング法により水晶振動子電極上に塗布し、センサを形成した。

2.5 データ解析

測定は各試料につき6回行ったが、1回目と2回目のデータは不安定のため取り除き4回分のデータを用いた。まず感応膜の厚さがそれぞれ異なるために、下記の膜厚補正の規格化を行った。匂いガス吸着による周波数変化を ΔF_s 、感応膜塗布に基づく周波数変化を ΔF_c とすると、 $10^3(\Delta F_s / \Delta F_c)$ を規格化センサ出力とした。

Table 2 List of sensing film materials

No	Materials	Classification
1	Phosphatidyl inositol	lipid
2	Phosphatidyl serine	lipid
3	Phosphatidyl ethanolamine	lipid
4	Phosphatidyl choline	lipid
5	Phosphatidic acid	lipid
6	Cardiolipin	lipid
7	lysophosphatidyl ethanolamine	lipid
8	lysophosphatidyl choline	lipid
9	Cerebroside	lipid
10	Sphingomyelin	lipid
11	Perfluorinated lipid	synthetic lipid
12	Cholesterol	sterol
13	Methyl cellulose	cellulose
14	Ethyl cellulose	cellulose
15	Acetyl cellulose	cellulose
16	Hexakis-(2,3,6-tri-O-Me)- α -CD	CD
17	Heptakis-(2,3,6-tri-O-Me)- β -CD	CD
18	Octakis-(2,3,6-tri-O-Me)- γ -CD	CD
19	Heptakis-(2,5-di-O-Me)- β -CD	CD
20	Heptakis-(2,5-di-O-Me-3-O-pentyl)- β -CD	CD
21	Ucon 50-HB-2000	GC(polar)
22	Ucon 75-HB-90000	GC(polar)
23	PEG 200	GC(polar)
24	PEG 4000	GC(polar)
25	PEG 20M	GC(polar)
26	FFAP (Free Fatty Acid Polyester)	GC(polar)
27	DEGS	GC(polar)
28	Tricresyl phosphate (TCP)	GC(very polar)
29	Polyphenyl Ether (5rings)	GC(very polar)
30	Silicone OV-17	GC (slightly polar)
31	Squalane	GC(nonpolar)
32	Silicone High Vacuum Grease	GC(nonpolar)
33	Apiezon L	GC(nonpolar)
34	Silicone OV-101	GC(nonpolar)
35	Silicone SF-96	GC(nonpolar)
36	(R)-BINAP	GC
37	(S)-BINAP	GC

2.5.1 匂い試料の分類

個々の匂い試料は37種類の感応膜で測定されたので、測定結果はそれぞれ37次元の情報を持っている。そこで多変量解析法の一手法である主成分分析(Principal Component Analysis 以下PCAと略す)[15]により37次元から2次元パターンへ次元圧縮を行い、匂い試料の違いを調べた。なお前述の規格化後、感応膜kに対する匂い試料iのセンサ出力を X_{ik} とすると $X_{ik} / \sum_{j=1}^{37} X_{ij}$

のデータ変換を行った後、PCAにより次元圧縮を行った。

2.5.2 感応膜材料の分類

感応膜の特性は14の匂い試料を用いて測定されたため、結果はそれぞれ14次元の情報を持っている。そこでPCAにより14次元から2次元パターンへ次元圧縮を行い、膜の特性の違いを表示した。なおセンサ規格化出力を X_{ik} とすると $X_{ik}/\sum_{i=1}^{14} X_{ij}$ のデータ変換を行った後、解析を行った。

2.5.3 周波数応答の予測

測定結果を重回帰分析し、周波数応答の予測式を求めた。回帰分析では、ある変数Y(目的変数)とそれに影響すると考えられる変数X(説明変数)の間の関係式を求めるが、本研究では周波数応答を目的変数に、匂い試料の物性パラメータを説明変数とした。

3 結果

3.1 匂い試料の分類

匂い試料の違いをPCAにより37次元から2次元へ情報圧縮した結果をFig.1に示す。この散布図は元の75%の情報を投影しており、14試料の変動係数の平均が2.9%であり同じ試料のデータは近くに散布していた。そして同一官能基の試料は炭素数が異なっても近くに分布していることもわかる。第一主成分軸の正の側に脂肪族炭化水素類が、そして負の側に酸類、アルコール類が、中心部にエステル類、カルボニル類が分布している。従って、第一主成分軸には極性の違いが寄与することが示唆された。

Fig.1 Scattering diagram of 14 typical aroma samples by PCA

3.2 感応膜材料の分類

感応膜特性の違いを示すPCA散布図をFig.2に示す。GC固定相材料のうち極性のあるものは第1主成分の正の側に、無極性材料は負の側に分布していた。そして多くの脂質類とCDはそれらの中間に分布していた。さらに、リン脂質類とCD類は第3主成分座標の違いで寄与することが示唆された。すなわち37種類の感応膜は極性GC類、無極性GC類、CD類そしてリン脂質類の4グループに大きく分けられることが示唆された。GC類の膜はMcReynolds定数等を参考にして、極性が連続的に変わるように選んだが、リン脂質類と重複するものはなく、リン脂質類はGC類とは異なる性質をもっていることがわかる。

Fig.2 Scattering diagram of 37 sensing film materials by PCA

The numbers mean those of the film materials listed in Table 2.

3.3 周波数応答の予測

Table 3 List of aromatic sample parameters											
1:	molecular weight	2:	boiling point								
3:	index of refraction	4:	dielectric constant								
5:	dipole moment	6:	coefficient of viscosity								
7:	heat of combustion	8:	heat of vaporization								
9:	solubility parameter	10:	Kovat's index(PEG 20M)								
11:	Kovat's index(OV-101)	12:	parameter10/parameter1								

重回帰分析における誤差分散の推定値の自由度には $n-p-1>0$ (n : 試料数 p : パラメータの数) という条件があるので、 $n=14$ より回帰式に用いられるパラメータの数は最大12となる。PCAは、総合特性値 Z_1 、 Z_2 などのスコアを用いて、試料の分類を行うのがそもそもの目的である[16]。そこで入手した20以上の物性パラメータをPCAにより分類し、Table 3に示す12個を選択した。

Fig.3 Plot of the predicted versus measured normalized frequency shift for 14 odor samples on sensing film materials.
(a)Material 23:PEG 200, (b)Material 31:Squalane

ここで、solubility parameter(9)は、Hildebrandにより展開された正則溶液の理論から導かれたもので、溶解度を示すパラメータである[17]。また、Kovat's index(10),(11)は、直鎖アルカンの溶出位置を基準として表すGCにおける化合物溶出時間の指標値である[18]。そして、(12)はKovat's index(10)を分子量(1)で割ったもので、同じ分子量の異性体では異なる値を与えることから分子の形状を示す指標値と思われる。さらに各膜について周波数予測に役立つ変数の選択を行った。その基準としては、AIC(赤池の情報量基準)が最小になるようにStepwise methodでパラメータの選択を行った。そしてモデルの良さの基準として、決定係数 R^2 を尺度とした[19]。

例としてPEG200とSQUALANEについて述べる。

これらはFig.2のPCA散布図において第一主成分軸の両端に分布することから、性質の全く異なる膜である。PEG200においてはパラメータ(8)、(10)、(12)が選択され、そのモデル決定係数 R^2 は0.948であった。一方、SQUALANEにおいてはパラメータ(5)、(6)、(7)、(9)が選択され、決定係数 R^2 は0.980であった。両膜における14種の匂い化合物に対する実測値と回帰式からの予測値の関係を、Fig.3(a),(b)にそれぞれ示す。各におい試料について、両者がほぼ一致していることがわかる。

次に37種類の膜について共通の物性パラメータを用いた回帰式の作成について検討した。係数の値が大きい、選択頻度が大きい、各膜において少なくとも1つは選択されるというその条件のもとでパラメータを選び回帰式を作成した。その結果、(3)屈折率、(4)誘電率、(5)双極子モーメント、(6)粘性率、(10)Kovat's index、(12)パラメータ10/パラメータ1の以上6パラメータが選択された。

なお感応膜 j の周波数応答を Z_j 、ある化合物の物性 i のパラメータを P_i 、膜 j における物性パラメータ i の係数を X_{ji} とすると、回帰式は $Z_j = X_{j1}P_1 + \dots$ で表される。

Table 4 List of regression coefficients of material parameters

No	X_3	X_4	X_5	X_6	X_{10}	X_{12}
1	775.62	-10.221	37.11	-14.40	-0.171	17.94
2	191.17	-9.541	21.02	-15.37	-0.226	18.75
3	52.56	-6.721	2.68	-22.41	-0.120	16.01
4	359.73	-6.553	23.96	-35.15	-0.009	0.31
5	350.82	-11.872	20.99	-18.24	-0.269	23.79
6	1382.77	-5.829	54.197	10.82	0.004	6.76
7	-69.43	-2.310	5.02	-6.19	-0.036	5.47
8	-842.22	-14.437	30.07	-32.12	-0.074	41.31
9	-19.40	-1.098	-0.80	-7.07	-0.012	2.24
10	-460.98	-11.084	33.95	-18.62	-0.219	27.86
11	-113.89	-1.549	-18.70	-28.49	0.085	1.15
12	125.35	-0.956	-1.64	-5.42	-0.028	1.72
13	653.70	-22.937	148.82	18.34	-0.670	41.96
14	131.52	-7.822	21.07	-17.15	-0.179	6.00
15	729.99	-15.659	146.50	21.16	-0.495	26.59
16	285.91	-5.314	23.55	-4.05	-0.103	11.22
17	1234.26	-26.088	145.25	35.13	-0.771	41.75
18	1596.07	-26.608	145.15	9.32	-0.667	46.78
19	916.53	-13.960	63.97	-6.86	-0.400	27.47
20	681.02	-16.893	63.33	10.00	-0.493	20.00
21	781.88	-22.353	143.57	35.94	-0.436	33.31
22	859.30	-17.152	100.74	1.09	-0.331	36.30
23	658.88	-10.126	63.048	20.29	-0.115	38.79
24	85.42	-11.531	65.68	11.12	-0.325	23.86
25	150.62	-14.917	81.79	6.26	-0.499	33.69
26	143.76	-4.345	24.52	-0.44	-0.122	10.14
27	846.71	-14.110	94.84	-5.08	-0.357	32.83
28	1278.16	-15.181	133.56	15.26	-0.404	7.89
29	102.36	0.698	-38.34	-28.93	0.047	-4.08
30	793.99	-8.396	52.29	-17.53	-0.231	4.38
31	272.38	3.457	-134.84	-85.91	0.062	-5.95
32	376.46	-8.988	32.89	1.23	-0.309	8.35
33	272.38	3.457	-134.84	-85.91	0.065	-5.95
34	125.84	-2.782	12.54	-4.29	-0.052	0.69
35	431.86	-11.246	21.64	-21.02	-0.360	11.58
36	640.06	-2.962	-4.11	-16.09	-0.123	6.72
37	432.25	-1.214	-4.94	-7.34	-0.079	3.94

Table 4に37膜について、回帰式の係数を示す。全ての感応膜決定係数 R^2 の平均は0.94であった。係数の大きさと膜の種類の関係について検討した。双極子モーメント X_5 については、極性を有するGC膜(No21から27)において正で大きな係数ものが多く、粘性率 X_6 については無極性GC膜及びリン脂質膜において負のものが多かった。またKovat's index X_{10} については、極性のあるGC膜において係数が負の大きなものが多く、 X_{12} については、極性のあるGC膜の方が無極性GC膜より大きな値をとる傾向があり、係数の大きさと膜の種類の間に相関がみられた。

最後に回帰式に用いなかった試料に対する応答予測の可能性について調べた。匂い試料としてエタノールを用いエタノールの物性パラメータを37膜の回帰式に代入した。その結果、37種類の感応膜の中で最も周波数応答の大きいものは23,21,22の感応膜で、規格化応答値は279.8 152.1, 151.0であった。実際にこれらの膜を用いてエタノールを測定した結果、実測値は276.9、173.9、173.3であり、回帰式から周波数応答値が予測できることが示唆された。

4 結論

匂いセンサシステム用の感応膜を系統的に調べた。匂い試料の分類において匂い試料のPCA散布図は匂い試料の極性と相関があると考えられた。

感応膜の分類をPCAで行い、多くの感応膜の性質の類似性を得ることができた。またPCA散布図において第1主成分軸に着目すると、極性のあるGC液相が正の側に、極性のないGC液相が負、リン脂質とCDが中央に分布していた。リン脂質とCDは第3主成分軸で分割され、37感応膜は大きく4つに分類された。そしてリン脂質は極性のあるGC液相と極性のないGC液相の中間に分布し、GCの極性とは異なる特性を有することがわかった。

周波数応答の予測において、匂い試料の物性値パラメータを説明変数とした重回帰分析により、数個のパラメータを用いた回帰式から予測の可能性が示唆された。さらにすべての膜に共通なパラメータで応答予測を試みた結果、6個のパラメータで応答予測が可能であることが示された。

(平成7年10月16日受付、平成8年4月11日再受付)

参考文献

- [1] T.Nakamoto and T.Moriizumi, "Odor sensor using quartz-resonator array and neural-network pattern recognition" Proc.IEEE Ultrasonics Symp., Chicago, IL, U.S.A., 613-616 (1988)
- [2] T.Nakamoto, A.Fukuda and T.Moriizumi, "Identification capability of odour sensor using quartz-resonator array and neural-network pattern recognition" Sensors and Actuators B, 1 473-476 (1990)
- [3] T.Nakamoto, A.Fukuda, T.Moriizumi and Y.Asakura, "Improvement of identification capability in an odour-sensing system" Sensors and Actuators B, 3 221-226 (1991)
- [4] J.Ide, T.Nakamoto and T.Moriizumi, "Development of Odor Sensing System Using an Auto-Sampling Stage" Technical Digest of The 4th Int.Meet. on Chemical Sensors, 414-417 (1992)
- [5] Y.Okahata, H.Ebato and K.Taguchi, "Specific adsorption of bitter substances on lipid bilayer-coated piezoelectric crystals" J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1363 (1987)
- [6] T.Nakamoto, S.Sasaki, A.Fukuda and T.Moriizumi, "Selection Method of Sensing Membranes in Odor-Sensing System" Sensors and Materials, 4, 2 111-119 (1992)
- [7] T.Nakamoto, A.Fukuda, T.Moriizumi and Y.Asakura, "Improvement of identification capability in an odour-sensing system" Sensors and Actuators B, 3 221 (1991)
- [8] W.H.King, "Piezoelectric sorption detector" Anal.Chem., 36 1735 (1964)
- [9] W.P.Carey, K.R.Beebe, B.R.Kowalski, D.L.Illman and T.Hirschfield, "Selection of adsorbates for chemical sensor arrays by pattern recognition" Anal.Chem., 58 3077-3084 (1986)
- [10] S.L. Rose-Pehrsson, J.W.Grate, D.S.Ballantine, Jr. and P.C.Jurs, "Detection of hazardous vapors including mixtures using pattern recognition analysis of responses from surface acous-

tic wave devices", Anal.Chem., **60** 2801-2811 (1988)

- [11] 岡畑、"人工脂質膜における分子認識", 膜, **16**(1), 26-33 (1991)

- [12] S.Kurosawa and N.Kamo, "Characteristics of Sorption of Various Gases to Plasma-Polymerized Copper Phthalocyanine", Langmuir, **8** 254-256 (1992)

- [13] 中本、福田、森泉、"水晶振動子ガスセンサの出力予測法", 通信学会論文誌 J74-C-II 450-457(1991)

- [14] G.Sauerbrey, "Verwendung von schwingquaren zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung" Z. Phys., **155** 206-222. (1959)

- [15] W.R.Dillon and M.Goldstein "MULTIVARIATE ANALYSIS METHODS AND APPLICATIONS" John Wiley and Sons, Inc.(New York)(1984)

- [16] 奥野、久米、芳賀、古澤、"多変量解析法" 日科技連 204(1985)

- [17] 岩波理化学辞典, 岩波書店

- [18] E.Kovats, "Gas Chromatographic Characterization of Organic Substances in the Retention Index System" Adv.Chromatogr., **1** 229 (1965)

- [19] 田中、垂水、脇本、"パソコン統計解析ハンドブック" 共立出版 (1992)

井手純一 (正員)

1952年4月14日生れ。1977年3月九州大学農学研究科(食糧化学工学専攻)修了。同年4月長谷川香料(株)入社し、現在同社主任研究員。この間食品香気成分分析の研究に従事。現在の研究テーマは、官能検査の代行を目的とする匂いセンシングシステムの開発。電気学会、応用物理学会、日本農芸化学会会員。

中本高道 (正員)

1959年8月21日生れ。1982年3月東京工業大学工学部電気電子工学科卒業。1984年3月同大学院修士課程修了。同年日立製作所(株)入社、同社武蔵工場にてLSI自動設計に従事。1987年東京工業大学工学部電気電子助手。1993年2月東京工業大学工学部電気電子工学科助教授となり現在に至る。化学センサ、音響デバイス、

ニューラルネットワーク等の研究に従事。電気学会、応用物理学会、電子情報通信学会、計測自動制御学会等会員。

森泉豊榮 (正員)

1941年2月19日生れ。1964年3月東京工業大学理工学部電子工学科卒業。1969年3月同大学院博士課程修了。工学博士。同年助手。1973年2月助教授。1978年9月～1979年8月カーネギーメロン大客員助教授。1985年4月東京工業大学理工学交際交流センター教授。1988年10月東京工業大学工学部電気電子工学科教授となり現在に至る。この間化合物半導体、SAW、有機半導体、バイオセンサ、LB膜などの研究に従事。現在の研究テーマはバイオエレクトロニクス(においセンサ、ニューロ素子、分子素子)。電気学会、電子情報通信学会、IEEE、応用物理学会、音響学会、ME学会、生物物理学会会員。