

## 固定化 pH 指示薬による各種アミンガスの検知

高尾 雄 二\*\*・笹原 隆彦\*\*\*  
清水 康 博\*・江頭 誠\*Detection of Amine Gases by Color Changes of  
Acid-Base Indicators Supported on Inorganic Films

by

Yuji TAKAO\*\*, Takahiko SASAHARA\*\*\*, Yasuhiro SHIMIZU\*  
and Makoto EGASHIRA\*

Color-change behavior of acid-base indicators loaded on ceramic particles upon exposure to amine gases has been investigated so as to establish guidelines for fabricating optical amine gas sensors. Among several kinds of silica gel used as ceramic supports, the most excellent sensing property was achieved with the ceramic film consisting of spherical silica gel powder of 120 nm in diameter. It was revealed that existence of an adequate amount of adsorbed water on the silica gel was indispensable for the response to amine gases, and that sensitivity is then affected by relative humidity in atmosphere. It was also found that sensitivity tended to increase, and response time tended to shorten for an amine gas exhibiting a smaller  $pK_b$  value. The recovery time was not a function of the  $pK_b$  value, but shortened for an amine gas exhibiting higher vapor pressure.

## 1. 緒 言

金属酸化物半導体をセンサ材料に用いた可燃性ガスセンサは、センサ材料の電気抵抗の変化を利用して可燃性ガスを検知する<sup>1)~3)</sup>。これらのセンサは通常 300~400°Cの温度範囲で作動し、都市ガスやプロパンガス等のガス漏れ警報機のガス検出素子として利用されている。このような目的の場合には、数千 ppm~数%程度の可燃性ガスが検出できればよいので、それほど高感度化は要求されない。これに対し、特定の“におい成分”用のセンサを開発する場合には、ppb~数十 ppm 程度のガス濃度を検出できるような材料設計が要求される。いずれにせよ、金属酸化物半導体の電気抵抗の変化を利用するタイプのセンサでは、センサ素子の加熱が必要で、かつ電気的なノイズが測定

ガス感度に悪影響を及ぼす場合もある。

これに対し、色素の色の変化を利用してガスを検出できれば、電気信号処理回路を必要とせず、ノイズの少ない光ファイバーと光通信技術のメリットを生かしたガスセンサシステムの開発が可能となる。さらに、種々のガス成分に対して、それぞれ選択的または特異的に変色する複数の感応膜を用いれば、変色のパターンから正確なガス成分の同定が行える可能性もある。このような背景から、これまでに多くの研究者らによってアンモニア、 $H_2$ 、 $CO_2$  または  $NO_2$  などのガス成分に対して光学的特性が変化するセンサ材料の探索が行われてきた。しかし、色の変化を利用するガスセンサ(色変化型センサ)は、これまで実用化されていない。これは、このタイプのセンサの作動温度が多くの場合

平成7年10月27日受理

\* 材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

\*\* 長崎大学大学院海洋生産科学研究科 (Graduate School of Marine Science and Engineering)

\*\*\* 矢崎総業(株)技術開発センター (Yazaki Co., Technical Center)

室温付近であるため、被検ガスのセンサ材料への吸脱着速度が遅く、センサの応答回復速度が遅いためと考えられる。したがって、速やかな色の変化が可能な色素の探索だけでなく、それを可能にする担体材料の探索も、優れた色変化型センサの開発のための重要なアプローチとなる。

本研究では、“におい成分”である各種アミンガスを室温で迅速に検出可能な色変化型センサの材料設計指針を得るために、最適な色素とそれを固定化する担体材料を探索することを目的とした。なお、アミンガス検出用の色素には各種の pH 指示薬を用い、また、それを固定化する担体材料は粒径の異なるシリカゲル粉末を用いた。測定雰囲気中の湿度および各種アミンガスの  $pK_b$  値が、これらの感応膜の応答特性に及ぼす影響を調べた。

## 2. 実験方法

各種 pH 指示薬のエタノール溶液 ( $1.57 \times 10^{-2} M$ ) と、ポリビニルアルコールの水溶液 (3.3wt%) を重量比 3 : 2 で混合し試料溶液とした。この試料溶液 0.3ml に担体としてシリカゲル 0.1g を添加しペースト状にした。これをアルミナ基板 (14×14mm) に膜厚が一定になるように (塗布重量 0.02g) 塗布し、乾燥させて感応膜を作製した。シリカゲルには、市販の中粒シリカゲル (キシダ化学) を磨砕したシリカゲル粉末 (100mesh) と、シリカコロイド溶液 (触媒化成：カタロイド S) から分離した均一粒径 (120~550nm) の球状シリカゲル粉末を用いた。白色光源としてハロゲンランプを用い、被検ガス導入前後の感応膜からの反射光強度の変化をマルチチャンネルフォトディテクター (大塚電子：MCPD-1000) を用いて 300~1100nm の波長範囲で測定した。被検ガスには空気希釈のプロピルアミン、アンモニアまたはピリジンを用いた。応答特性測定中の被検ガスの総流量は 100cc/min に制御し、感応膜およびガス流通系は 30°C に保持した。雰囲気中の相対湿度は特に断らない限り 80%RH に調節した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 感応膜のプロピルアミンガス応答特性に及ぼすシリカゲルの種類の影響

担体として用いたシリカゲル粉末はいずれも白色であった。そのため、中性域で無色の pH 指示薬を用いて作製した感応膜は白色を呈し、中性域で有色の指示薬を用いた場合にはその色を呈していた。Fig. 1(a) に、粒径 120nm の球状シリカゲル粉末にフェノールフタレインを担持した感応膜 (以後、PhPh/S-120 感応膜と

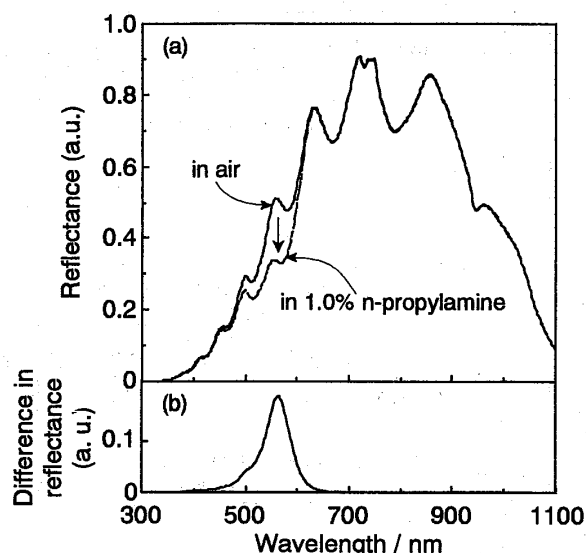


Fig. 1 (a) Reflection spectra and (b) their difference in reflectance of the film consisting of spherical silica gel particles (120nm in diameter) loaded with phenolphthalein in air and in 1.0% n-propylamine (30°C, 80% RH).

略記する)の空气中および1.0%プロピルアミンガス中の反射光スペクトルを示す。空气中での反射光スペクトルは可視光領域(約400~800nm)を含む400~1000nmの広い範囲に反射光強度を持つスペクトルを示した。このスペクトルは白色光源として用いたハロゲンランプの発光スペクトルとほぼ同じ形であり、肉眼ではこの膜は白色に見えた。空气中でのスペクトルと比べて、被検ガス中では500~600nm付近の反射光強度が低下した。これは、フェノールフタレインが  $pH=7.8\sim 10.0$  で無色からピンクに変色することに対応している。すなわち、空气中では感応膜中の吸着水は中性で、感応膜は球状シリカゲルの白色を示し、全ての波長の光を反射する。一方、吸着水中へプロピルアミンが溶解すると  $pH$  が増加し、500~600nmの青~黄色の光を吸収して感応膜が淡いピンクに着色するため、この波長範囲の反射光強度が低下した。Fig. 1 (b)は、被検ガス中での反射光スペクトルから空气中での反射光スペクトルを差し引いた差スペクトルである。図より差スペクトルは563nmに鋭いピークを持つことがわかる。この結果から、フェノールフタレイン指示薬を用いる場合には、最も大きく反射光強度が低下する563nmの強度変化を測定すれば、プロピルアミンガスを高感度に検出できることがわかった。

次に、フェノールフタレインの担体に磨砕状および球状シリカゲル粉末を用いた感応膜のプロピルアミンに対する応答特性を調べた。Fig. 2に、雰囲気中への

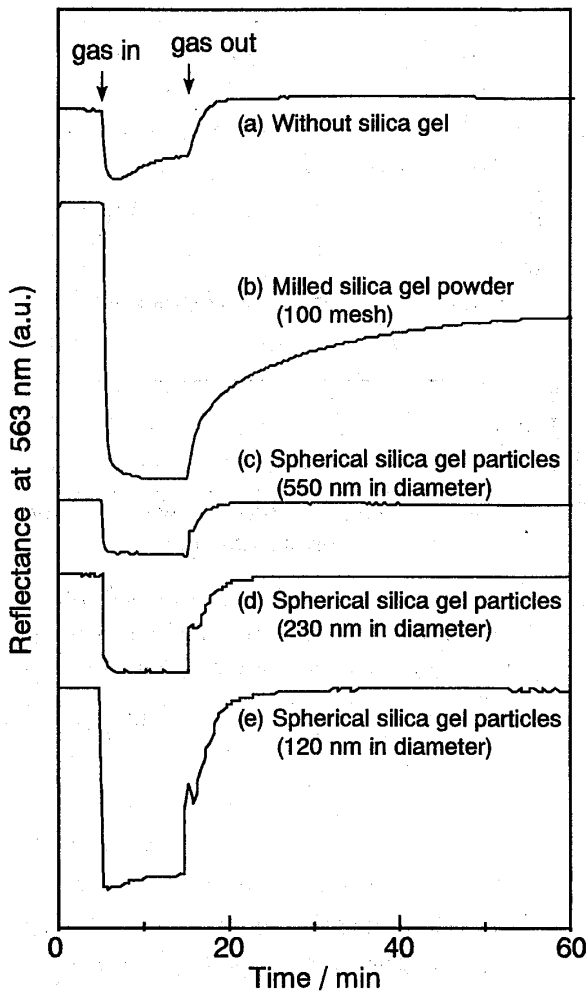


Fig. 2 Response behavior to 1.0% n-propylamine of the films consisting of different kinds of silica gel loaded with the same amount of phenolphthalein (30°C, 80% RH).

1.0%プロピルアミンガスの導入と除去に伴うこれら感応膜からの563nmの反射光強度の時間変化を示す。全ての感応膜からの反射光強度は被検ガスの導入と除去に伴い可逆的に変化した。なお、比較のために、シリカゲル無添加の膜、すなわちpH指示薬をポリビニルアルコールのみでアルミナ基板に固定化した感応膜についての測定結果も図中(a)に示した。このシリカゲル無添加の膜では、磨砕状シリカゲルや120または230nmの球状シリカゲルを担体に用いた感応膜よりも小さな反射光強度変化、すなわち低い感度しか得られなかった。本研究ではポリビニルアルコールはシリカゲル粒子の脱落を防止するためのバインダーとして用いた。ちなみに、定岡ら<sup>4),5)</sup>は、カルサインやメチルセルロースなどの高分子を様々な色素の固定化膜とした感応膜がアンモニアガスに可逆的に応答することを報告している。用いた高分子の種類や実験条件などが

異なるため定岡らの結果と一概に比較はできないが、Fig. 2の結果より、少なくとも我々の実験条件下では高分子膜単独よりもシリカゲル粉末を担体に用いた場合に高い感度が得られることがわかった。また、Fig. 2の結果から、感度は磨砕状シリカゲルを用いた場合に最も大きく、球状シリカゲルを用いた場合には粒子径が小さくなるほど感度は大きくなった。相対湿度80%の雰囲気中で数時間放置した各種シリカゲル中の吸着水量を乾燥空気流通下での熱重量変化から求めたところ、磨砕状シリカゲル粉末が19wt%、直径550nmと120nmの球状シリカゲルがそれぞれ0.35wt%と0.97wt%の吸着水を含んでいたことがわかった。この結果から、多量の吸着水を含む担体を用いた感応膜ほど高い感度を示すことがわかった。本実験では、白色光源からの光を膜に照射し反射する光を測定した。この入射光の進入深さはシリカゲルの種類に依らずあまり変わらないと考えられる。したがって、563nmの波長の光を吸収するのはフェノールフタレインの溶け込んだ吸着水であるため、単位体積当たり吸着水を多く含む膜ほどより多くの光を吸収し、高い感度を示したと考えられる。このような結果も参考にすると、Fig. 2(a)で示した高分子膜のみで作製した感応膜の感度が低かったのは、膜中の吸着水量が少なかったためと考えられる。

次に、ガスの導入と除去に伴う反射光強度の応答および回復速度に着目すると、90%応答時間は全ての感応膜で1min以内であった。これより、いずれのシリカゲル粉末を用いても吸着水へのプロピルアミンガスの溶解は比較的速やかに起こり、吸着水のpHはフェノールフタレインの変色域であるpH=7.8~10.0まで1min以内に達することがわかった。一方、90%回復時間は磨砕状シリカゲル粉末では約55minと著しく長かったが、球状シリカ粒子を用いた膜ではいずれも比較的短かった(3~6min)。磨砕状シリカゲルと比較して球状シリカゲルは吸着水量が少ないために、球状シリカゲルではガス導入時に溶解するプロピルアミンガス量が相対的に少ない。このため、被検ガスをカットした時に、吸着水中に溶解していたプロピルアミンがガスとして放出され、吸着水のpHが元の値まで回復する時間が短いと考えられる。以上の結果から、pH指示薬を用いた感応膜でプロピルアミンガスを検出するためには、適当量の吸着水を保持する担体の選択が重要であることがわかった。また、感度と回復時間の観点から、フェノールフタレインの担体として直径120nmの球状シリカゲル粒子が最も適していることがわかった。このため、以後の検討では、直径120nm

の球状シリカゲル粒子(S-120)を担体に用いることとした。

### 3. 2 感応膜のプロピルアミンガス応答特性に及ぼすガス濃度と雰囲気湿度の影響

S-120 にフェノールフタレインを担持した PhPh/S-120 感応膜の応答特性をプロピルアミンガス濃度を変化させて測定した結果を Fig. 3 に示す。測定した 0.125~2.0% の濃度範囲で、被検ガスの導入と除去に伴い反射光強度はすべて可逆的に変化した。ただし、1.0% 以下の濃度ではガス濃度の増加とともに吸収強度の変化量も増加する傾向を示したが、2.0% では逆に低下した。また、図からも明らかなように、0.5% 以上のプロピルアミンガスを導入すると、反射光強度が一

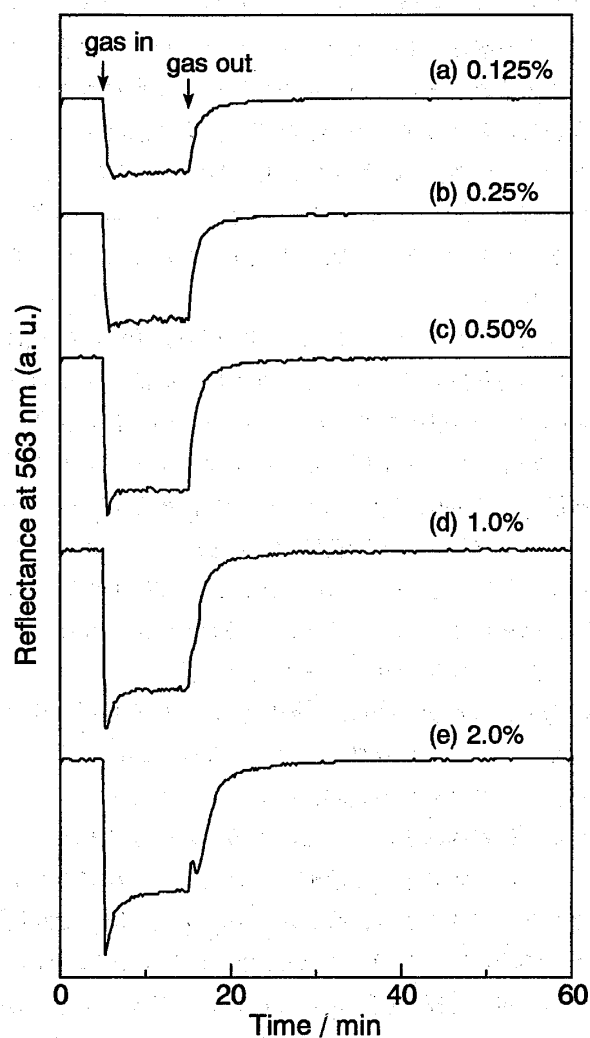


Fig. 3 Response behavior to different concentration of n-propylamine of the films consisting of spherical silica gel particles (120nm in diameter) loaded with phenolphthalein (30°C, 80% RH).

旦極小値を示した後に増加し、その後定常値に達するという挙動が観察された。この挙動は高濃度のガスを導入するほど大きくなる傾向を示した。これは、気相中のプロピルアミン濃度が高いと感応膜中の吸着水にプロピルアミンが多量に溶解し、吸着水の pH がフェノールフタレインの消色反応を引き起こす程度まで増加したためと考えられる (Fig. 4 参照)。

以上の測定では、雰囲気相の相対湿度を 80% 一定に保った。しかし、得られた結果から、感応膜中の吸着水量が吸収強度の変化に著しい影響を及ぼすことが明らかになった。そこで、測定雰囲気相の相対湿度を変化させ PhPh/S-120 感応膜の応答特性を測定した。また、フェノールフタレイン無添加の感応膜についても同様の測定を行った。これらの結果から、pH 指示薬無添加感応膜の反射光強度を  $I_0$ 、pH 指示薬添加感応膜の反射光強度を  $I_g$  とし、吸収強度  $\log(I_0/I_g)$  の大きさを pH 指示薬添加感応膜の特性を評価した。各種の相対湿度雰囲気下で測定した PhPh/S-120 感応膜の 563nm の吸収強度のプロピルアミン濃度依存性を Fig. 5 に示す。プロピルアミン濃度が約 1.0% 以下で

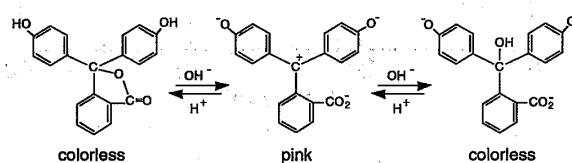


Fig. 4 Structural and color changes of phenolphthalein by pH changes.

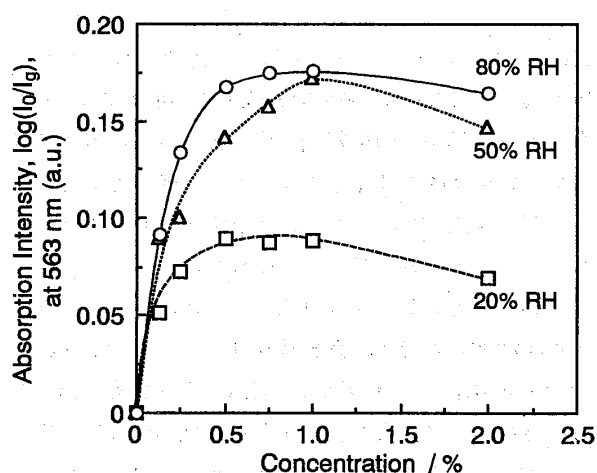


Fig. 5 Dependence of absorption intensity at 563nm of the film consisting of spherical silica gel particles (120nm in diameter) loaded with phenolphthalein on n-propylamine concentration at several humid environments (30°C).

は、全ての相対湿度雰囲気下で、プロピルアミン濃度の増加とともに吸収強度は増加した。また、高湿度雰囲気下ほど同じプロピルアミン濃度に対する吸収強度が増加した。これは、相対湿度の増加によって、感応膜中の吸着水量が増加することに対応している。ただし、吸収強度はプロピルアミン濃度0.5~1.0%の範囲で飽和する傾向を示し、2.0%では逆に低下した。これは、プロピルアミンの濃度が高すぎると、前述した消色反応が起こるためと考えられる。本研究の結果と同様に、定岡ら<sup>4)~6)</sup>も感応膜の吸収強度の変化は雰囲気の相対湿度に少なからず影響されると報告しており、これがこの方式のガスセンサの今後の検討課題であると思われる。ただし、Fig. 5の結果から、雰囲気の相対湿度を50%RHに制御すれば、1.0%までのガス濃度の変化に対して吸収強度の変化が比較的大きいため、吸収強度の変化から1.0%以下のプロピルアミンガス濃度を比較的求めやすいことがわかった。そこで以下の実験では、雰囲気の相対湿度を50%RHとした。

### 3. 3 各種 pH 指示薬を用いた感応膜の各種被検ガスに対する応答特性

各種の pH 指示薬を S-120 に担持した感応膜の各種被検ガス中での吸収強度の変化を 30°C, 50%RH 雰囲気中で測定した。フェノールフタレインを固定化した PhPh/S-120 感応膜の 563nm での吸収強度の変化量は、被検ガスの種類により異なり、ピリジン ( $pK_b = 8.64$ ) < アンモニア ( $pK_b = 4.70$ ) < プロピルアミン ( $pK_b = 3.42$ ) の順に増加した (Fig. 6(a))。また、pH 指示薬としてテトラヨードスルホフタレインを用いた場合 (Fig. 6(b)) には、600nm での吸収強度はピリジン < アンモニア < プロピルアミンの順に大きく増加し、逆に 460nm での吸収強度はこの順に低下した。pH 指示薬によってこのような変化が現れる波長の値は異なったが、ほぼ同様の現象が測定した 19 種の pH 指示薬全てについて観察された。これは、同じモル数の被検ガスが感応膜の吸着水に溶解しても、 $pK_b$  値の小さな被検ガスほど解離する塩基のイオン濃度が高いために、吸着水の pH がより大きく上昇するためと考えられる。したがって、 $pK_b$  値の小さな被検ガスほど、より高感度に検出できると考えられる。ただし、同じ感応膜では、吸収強度の変化は被検ガスの種類に依らず同一波長で観察されるため、被検ガス種の識別は困難であった。

Fig. 7 にはクレゾールレッド指示薬を粒径 120nm の球状シリカゲル粉末に担持した感応膜の 604nm で測定した各種被検ガスに対する応答曲線を示した。な

お、雰囲気の相対湿度は 50%RH とした。前述したように  $pK_b$  値の小さいガスに対してより大きな応答を示した。また、90% 応答時間はピリジン、アンモニアおよびプロピルアミンに対してそれぞれ 60sec, 9.7sec および 2.7sec と  $pK_b$  値の小さいガスほど短くなることがわかった。これは、ガス導入直後の被検ガスがまだ極少量しか吸着水に溶解していない応答の初期でも、 $pK_b$  値が小さいガスであれば指示薬の変色域まで吸

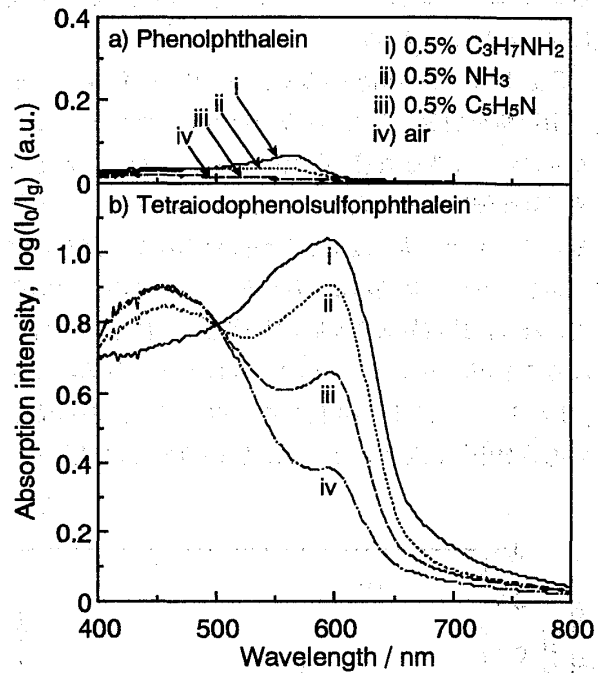


Fig. 6 Absorption spectra of the films consisting of spherical silica gel particles (120nm in diameter) loaded with different acid-base indicators at several atmospheres (30°C, 50% RH).

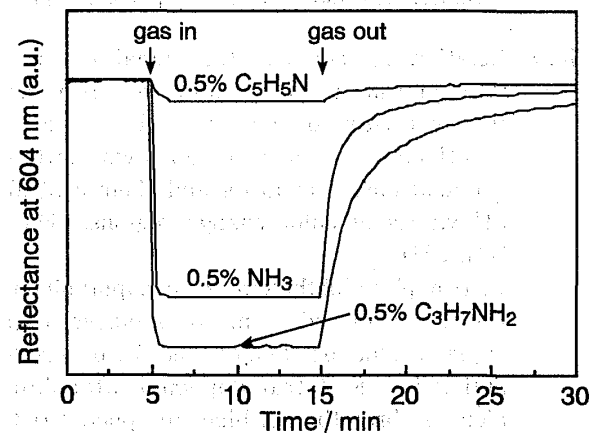


Fig. 7 Response behavior to several amine gases of the films consisting of spherical silica gel particles (120nm in diameter) loaded with cresol red (30°C, 50% RH).

着水の pH が速やかに上昇するためと考えられる。一方、90%回復時間は  $pK_b$  値には依存せず、ピリジン、アンモニアおよびプロピルアミンに対してそれぞれ 23min, 6.5min および 13min となった。なお、30°Cにおける各被検ガスの蒸気圧はそれぞれ 27.14mmHg, 8561.3mmHg および 380.5mmHg である。したがって、蒸気圧が高いガスほど90%回復時間が短くなることがわかった。これは、被検ガスから空気に雰囲気切り替えた際に、蒸気圧が高いガスほど速やかに吸着水から放出されるため、吸着水の pH が速やかに中性に戻るためと考えられる。

Fig. 8 には各種指示薬の変色域の中心 pH 値と、その指示薬を固定化した感応膜の0.5%プロピルアミンガスに対する吸収強度の関係を示した。なお、各指示薬で吸収強度が最も大きい波長でのデータを示しているため、各指示薬で測定した波長は異なる。図から明らかのように、変色域が pH=7~9 の範囲の指示薬を用いれば、比較的大きな吸収強度を示す感応膜が得られることがわかった。これは、被検ガスの溶解により pH が 1~2 程度しか変化しない場合でも、指示薬の変色域が中性に近ければ、感応膜の色の変化が大きい

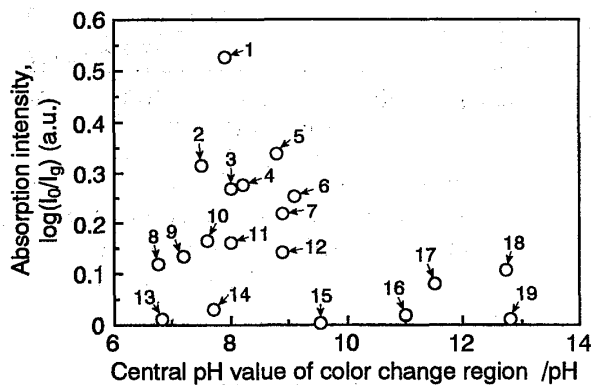


Fig. 8 Relationship between the signal (absorption) intensity to 0.5% n-propylamine of the films consisting of spherical silica gel particles (120nm in diameter) loaded with different acid-base indicators and their central pH values of color change regions. (30°C, 50% RH).

1;  $\alpha$ -naphtholphthalein, 2; p-naphtholbenzein, 3; cresol red, 4; m-cresol purple, 5; p-xylenol blue, 6; thymol blue, 7; o-cresolphthalein, 8; tetraiodophenolsulfonphthalein, 9; bromthymol blue, 10; phenol red, 11; curcumin, 12; phenolphthalein, 13; cyanine, 14; p-nitrophenol, 15; thymolphthalein, 16; alizarin yellow GG, 17; alizarin yellow R, 18; 1,3,5-trinitrobenzene, 19; indigocarmine.

ためと考えられる。

#### 4. 結 論

アミンガスを高感度に検出できかつ反射光強度が比較的速く回復する感応膜を得るためには、膜中に適量の吸着水を保持できる担体の選択が重要であることがわかった。また、感応膜の吸収強度の変化量、すなわち感度は被検ガスの  $pK_b$  値および雰囲気相対湿度に依存した。被検ガスを導入した時の応答速度は被検ガスの  $pK_b$  値に、また、被検ガスの導入を止めた時の回復速度は被検ガスの蒸気圧にそれぞれ依存することがわかった。ただし、測定に用いた感応膜では、高濃度のアミンガスの検出や被検ガスの識別は困難であった。また、変色域が pH=7~9 の範囲の pH 指示薬を用いれば、比較的大きな吸収強度を示す感応膜が得られることがわかった。

#### 謝 辞

本研究は文部省科学研究費補助金奨励研究(A)(No. 06750852)の助成により行われました。ここに深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and M. Nagatani, "A new detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films", *Anal. Chem.*, 34, 1502 (1962).
- 2) F.-J. Schmitte and G. Wiegleb, Conductivity Behaviour of Thick-Film Tin Dioxide Gas Sensors, *Sensors and Actuators B*, 4, 473-477 (1991).
- 3) M. Egashira, Y. Shimizu and Y. Takao, "Semiconductor Trimethylamine Sensors to Detect Fish Freshness", *Chemical Sensor Technology Vol. 5*, Kodansha Ltd., Tokyo (1994) pp. 237-254.
- 4) Y. Sadaoka, Y. Sakai and Y. Murata, "Optical Humidity and Ammonia Gas Sensor Using Calcein-Based Films", *Sensors and Actuators B*, 13-14, 420-423 (1993).
- 5) Y. Sadaoka, N. Rodriguez and Y. Sakai, "Optical Sensor for Ammonia Gas in Ambient Using Bromocresol Green-Ethylcellulose Composite Films with Additives", *Chemical Sensors*, 11 (A), 89-92 (1995).
- 6) Y. Sadaoka, Y. Sakai, X. Wang, "Optical Prop-

erties of Methyl Calcein-Doped Polymer Thin Films and it's Application to Optical Sensor for Quantification of Atmospheric Humidity”, *Chemical Sensors*, 9 (A), 53-56 (1993).