

# 解説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 88 [6], 175-180 (2015)

## 一小特集 表面を利用したセンサー技術—

### 呼気中アンモニアの即時検知を目指した 水晶振動子ガスセンサシステムの開発

李 丞祐\*†・萩本侑祐\*\*・若松俊一\*\*\*

\*北九州市立大学大学院国際環境工学研究科 福岡県北九州市若松区ひびきの1-1 (〒808-0135)

\*\* (一社) 日本海事検定協会 愛媛県今治市風早町1-2-7 (〒794-0017)

\*\*\*日本電波工業(株)千歳テクニカルセンター 北海道千歳市柏台南1-3-1 (〒066-0009)

† Corresponding Author, E-mail: leesw@kitakyu-u.ac.jp

(2015年3月4日受付, 2015年4月3日受理)

#### 要 旨

シリカナノ粒子 (SiO<sub>2</sub>) とポリアリルアミン塩酸塩 (PAH) で構成された多孔性薄膜を担持した水晶振動子 (QCM) アンモニアガスセンサの開発を試みた。SiO<sub>2</sub>とPAHの静電的相互作用によって自己組織化された薄膜は、湿度に高い感度を示した。また、薄膜 (5層または10層) 中にポリアクリル酸 (PAA) を導入することで、アンモニアガスに高感度で選択性に優れた検知膜が実現できた。PAA導入ありなしの二種類のQCMセンサを用いることで、湿度とアンモニアガスの同時定量分析が可能であった。センサ表面でのアンモニアの吸着機構をフーリエ変換赤外線分光 (FTIR) 測定から明らかにした。最後に、呼気中のアンモニア検知可能性を確認するために行った模擬臨床試験から、約3 ppmの病理学的レベルのアンモニアが呼気から検知可能であることがわかった。

キーワード：水晶振動子, シリカナノ粒子, ポリアクリル酸, 呼気アンモニア

#### 1. 緒 言

近年、疾患に関連する呼気中の揮発性有機物質 (以下、VOC) が多数報告されており、呼気や皮膚からのVOC検知による疾患の早期発見や予防への期待が高まっている<sup>1-3)</sup>。呼気を用いた病気診断は長い歴史をもつ<sup>4)</sup>。最近では、犬による病理学の知見も報告されており、皮膚ガン<sup>5)</sup>、膀胱ガン<sup>6)</sup>、肺ガンや乳ガン<sup>7)</sup>に関する研究がなされている。呼気分析の歴史は古く、1970年代にPaulingらのガスクロマトグラフィ (GC) による呼気分析の最初の研究において200種以上の物質の存在が報告された<sup>8)</sup>。これらの混合物は $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}\sim\text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$  (ppb ~ ppt) の濃度範囲で存在し、その中のいくつかの物質は特定の病気と高い相関を示すことが最近の研究において少しずつ解明されている<sup>9,10)</sup>。現在、呼気分析は細菌の繁殖やピロリ菌の感染などの限られた検査に応用されており、特定の疾患の診断に用いられている例は少ない。これはVOCが幅広い範囲に存在することや水分子を含む呼気成分を構成するマトリックスの複雑性から正確なVOCの分析が困難であったためである。正確な情報を得るために分析精度を向上させる必要がある。

アンモニア (NH<sub>3</sub>) は、化学産業において最も広く使われて

いる窒素源となる化合物であり、重要な疾患マーカーでもある。人体においてアンモニアは、おもにタンパク質の分解によって腸管や腎臓から血液中に代謝され、肝臓で尿素に変わって尿に排出される<sup>11)</sup>。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>は難脂溶性だが、NH<sub>3</sub>は脂溶性であり、細胞膜を通過して細胞障害毒性を発揮する。アンモニアから尿素への体内の尿素回路を担う肝臓などの器官に異常が生じると血液中のアンモニア濃度が増加し、肺胞でのガス交換を通じて呼気中のアンモニア濃度が増加する。生理的に正常な人間の呼気中には約1 ppm以下のアンモニアが含まれる。したがって、病状の酷い場合 (アンモニア濃度が人間の知覚限界である55 ppmを上回る場合)<sup>12)</sup>を除いて、身体から放出されるアンモニアを人間の嗅覚を使って検知することはできない。

現在、アンモニア検知にさまざまな方法が用いられているが、ベンチトップシステムの多くの場合、感度が不十分でまだ実用的なレベルに達していない。ポリアクリル酸 (polyacrylic acid, PAA) は、カルボキシル基の繰り返し構造を有する高分子であり、アンモニアの検知に最も広く使われているレセプターである<sup>13)</sup>。PAAは水分やアンモニアに高い反応性を示し、それらとの反応によってその化学的・電気化学的性質が大きく変化する。PAAを適当なトランスデューサと組み合わせることで、湿度やアンモニアに選択的に応答する化学センサを作り出すことができる<sup>14)</sup>。

本研究では、上記の知見をもとに、PAAをアンモニアの検知素子とする水晶振動子 (Quartz Crystal Microbalance, QCM) ガスセンサの設計を試みた。大量の水分を含む (高湿度の) 呼気中のアンモニアを検知するために、二つの電極に同じ構造の検知膜を製膜し、その一つの電極にPAAを導入した2電極センサシ



〔氏名〕 李 丞祐  
〔現職〕 北九州市立大学大学院国際環境工学研究科 教授  
〔趣味〕 週末に剣道  
〔経歴〕 1999年九州大学大学院工学研究科博士後期課程修了。2000年北九州市立大学国際環境工学部講師。2006年准教授。2013年より現職。博士 (工学)。専門：ナノ材料、界面化学、センサ。