

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年5月15日 (15.05.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/056458 A1

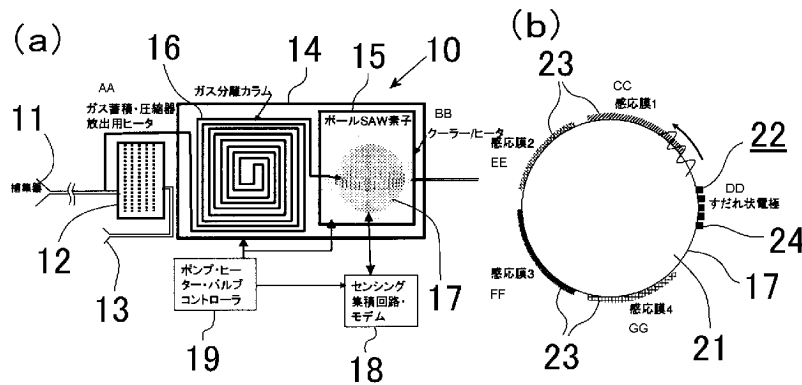
- (51) 国際特許分類:
G01N 29/024 (2006.01) G01N 30/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060599
- (22) 国際出願日: 2007年5月24日 (24.05.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2006-304650
2006年11月10日 (10.11.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP];
〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山中 一司 (YA-
MANAKA, Kazushi) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市

- 青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学
内 Miyagi (JP). 辻 俊宏 (TSUJI, Toshihiro) [JP/JP]; 〒
9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国
立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 岩田 尚也 (IWATA,
Naoya) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二
丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 須田篤, 外(SUDA, Atsushi et al.); 〒9800012
宮城県仙台市青葉区錦町一丁目2番10-605号
Miyagi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: GAS ANALYZER AND METHOD OF GAS ANALYSIS

(54) 発明の名称: ガス分析装置およびガス分析方法



- 11...TRAPPING UNIT
- AA...GAS ACCUMULATION/COMPRESSION UNIT EMISSION HEATER
- 15...BALL SAW DEVICE
- BB...COOLER/HEATER
- 16...GAS SEPARATION COLUMN
- CC...SENSITIVE FILM (1)
- 18...SENSING INTEGRATED CIRCUIT MODEM
- DD...ELECTRODE LIKE BAMBOO BLIND
- 19...PUMP/HEATER/VALVE CONTROLLER
- EE...SENSITIVE FILM (2)
- FF...SENSITIVE FILM (3)
- GG...SENSITIVE FILM (4)

(57) **Abstract:** [PROBLEMS] To provide a gas analyzer that can be miniaturized and can detect a wide variety of gases with high sensitivity, and provide a method of gas analysis therewith. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] Separation column (16) is so structured as to allow a sample gas together with a carrier gas to pass through the interior thereof. Surface acoustic device (17) comprises base material (21) with annularly continuous circular ring surface, formed of at least part of a spherical surface; surface acoustic wave generating means (22) capable of generating a surface acoustic wave propagating along the circular ring surface; and multiple reaction parts (23) disposed along the circular ring surface so as to change a given physical quantity of the surface acoustic wave in reaction to a component of the sample gas. The surface acoustic device (17) is arranged so that the sample gas having passed the separation column (16) reacts with the reaction parts (23). Measuring part (18) can measure the physical quantity of the surface acoustic wave propagating along the circular ring surface, and the component of the sample gas can be analyzed on the basis of the measured physical quantity.

[続葉有]



WO 2008/056458 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 【課題】小型化が可能で、多種類のガスを高感度で検出することができるガス分析装置およびガス分析方法を提供する。【解決手段】分離カラム16が、試料ガスをキャリアガスとともに内部を通過させるよう構成されている。弾性表面波素子17が、少なくとも球面の一部から形成されて円環状に連続した円環状表面を有する基材21と、円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波を発生可能な弾性表面波発生手段22と、試料ガスの成分に反応して弾性表面波の所定の物理量を変化させるよう、円環状表面に沿って設けられた複数の反応部23とを有している。弾性表面波素子17は、分離カラム16を通過した試料ガスが反応部23と反応するよう配置されている。計測部18が、円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波の物理量を測定可能であり、測定された物理量に基づいて、試料ガスの成分を分析可能である。

明 細 書

ガス分析装置およびガス分析方法

技術分野

[0001] 本発明は、弾性表面波素子を用いたガス分析装置およびガス分析方法に関する。

背景技術

[0002] 環境中の化学物質が人間に及ぼす影響は深刻であり、生活空間、生産現場、交通機関などでは、予測できない多くの種類の危険・有害ガスがあるため、これらを携帯可能な小型センサで迅速に測定して警報を発信するセンシング技術が求められている。このような場では、存在するガス種についての事前の情報が得られない場合が多いため、100種を超える非常に多種類の危険・有害ガスを分離して検知する必要があり、数種類の特定ガスのみを検知するガスセンサでは不十分である。また、ガスセンサは一般に複数のガスに応答するため、ガスの数だけのセンサを用意しても、多種類のガスを検知するのは困難である。このため、ガスへの応答性の異なる複数センサの応答パターンの、パターン認識または多変量解析による方法が提案されている。しかし、このパターン認識による方法でも、複数のガスが同時に到達した場合は、識別できないという問題がある。

[0003] このように、携帯型のセンサでは、複数のガスが同時に到達した場合の測定は困難だが、床上または卓上に設置して用いる分析装置では可能であり、なかでも、ガスクロマトグラフィがその代表的な装置である。ガスクロマトグラフィは、液体を被覆した粒子を充填した充填カラムや、内面に液体を塗布したキャピラリーカラムなどのカラムの内部を複数のガスが通過する場合に、ガスと液体との溶解度の相違により通過時間に差ができる現象を利用して、カラムの出口に設置した検出器でガス分子を検知するもので、多種類のガスを1個または少数のセンサで識別して測定することができる。

[0004] ガスクロマトグラフィで使用される検出器として、平面状の弾性表面波(surface acoustic wave; SAW)センサがある(例えば、特許文献1参照)。図7(a)に示すように、弾性表面波センサ50は、弾性表面波が基板51を伝搬した後、電気信号として入力端子に帰還する発振回路を構成しており、小型でアレイ化しやすい。弾性表面波センサ5

0では、ガス分子の影響による感応膜52への質量付加や弾性負荷を、発振周波数(音速)の変化として測定することが行われている。

[0005] 一方、本発明者らは、球の表面では弾性表面波が予想した以上に多数回(100回以上)周回することを見出し、その原因を解析したところ、無回折ビームを発見した(非特許文献1参照)。これは、球の弾性表面波が波動の普遍的現象としての回折、および球の幾何学的特徴による集束の2つの効果を受け、これらがつりあう結果、自然に細いコリメートビーム(平行)を形成する現象である。この結果、弾性表面波が細いビーム以外の部分の障害物、ひずみ、欠陥などの影響を受けず、したがって波面が精密に保存されて減衰が小さいため、多重周回する。さらに、無回折ビームができる条件は、ビームの幅が球の直径と弾性表面波の波長との幾何平均に等しいことであることも解明した。ここでは、回折の影響が消滅するという、物理学の常識を超えた現象が発現する。これは、Rayleighによる1885年の表面波の発見以来、100年以上経てなされた新しい基本的発見で、弾性表面波素子の感度の飛躍的な向上に役立つ。すなわち、図7(b)に示すように、この現象を用いる球状弾性表面波センサ60では、弾性表面波が多重周回により長距離伝搬するため、減衰の変化が周回数に比例して増幅され振幅変化として測定可能になっている(非特許文献1乃至3参照)。なお、楕円柱や円柱、円錐、球などの表面を弾性表面波が周回することは知られていたが(例えば、特許文献2参照)、上述のように、弾性表面波が回折の影響を受けることなく球の表面を所定の幅で帯状に周回することや、その条件等が本発明者らによりはじめて見出され、実用化されている。

[0006] 特許文献1:米国特許第5289715号公報

非特許文献1:K. Yamanaka, H. Cho, and Y. Tsukahara, "Precise velocity measurement of surface acoustic waves on a bearing ball," Appl. Phys. Lett., vol. 76, no.19, pp. 2797-2799, 2000.

非特許文献2:N. Nakaso Y. Tsukahara, S. Ishikawa and K. Yamanaka, "Diffraction-free propagation of collimated SAW around a quartz ball," Proc. IEEE Ultrason. Symp. pp. 47-50, 2002.

非特許文献3:K. Yamanaka, S. Ishikawa, N. Nakaso, N. Takeda, D-Y. Sim, T. Mi

hara, A. Mizukami, I. Satoh, S. Akao, and Y. Tsukahara, "Ultramultiple roundtrips of surface acoustic wave on sphere realizing innovation of gas sensor"s, IEEE Trans. UFFC. 53(4) 793-801 March, 2006.

特許文献2:米国特許第3815056号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] ガスクロマトグラフィは、カラムや検出器のサイズが大きく、小型化すると性能が低下するという課題があった。このため、手のひらサイズの携帯型のガスクロマトグラフィは実用化されていない。
- [0008] 特許文献1記載のように、ガスクロマトグラフィの検出器として平面状の弾性表面波センサを使用する場合、弾性表面波の伝搬距離は、素子のサイズだけでなく、回折により振幅が減少するという波動の原理的限界により制限されるため、伝搬距離の増加による高精度化には限界があるという課題があった。また、伝搬距離が短いと、ガスの影響により減衰が微小に変化しても、弾性表面波の振幅変化が小さいため、減衰を高精度に測定することができないという課題もあった。
- [0009] ガスクロマトグラフィではカラムによりガスを分離するが、天然ガスに含まれる窒素とメタンのように、分子量が小さく溶解度が低いガス群は、カラムでは容易には分離できない。このため、図7(a)に示すように、2種のガス分子が同時に弾性表面波センサ50に入射する場合には、2種分子の影響が重なって観測され、発振周波数(音速)という単一の測定量だけでは、2種分子の分圧を分離して測定することができない。これらの2種のガス分子を分離するには、溶解度が高い液体を塗った特別なカラムが必要になり、装置の大型化や複雑化を招くという課題があった。なお、この課題は、弾性表面波センサのみでなく、ガスクロマトグラフィで使用される検出器に共通の課題である。
- [0010] 本発明は、このような課題に着目してなされたもので、小型化が可能で、多種類のガスを高感度で検出することができるガス分析装置およびガス分析方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

- [0011] 上記目的を達成するために、本発明に係るガス分析装置は、分離カラムと弾性表面波素子と弾性表面波測定手段と分析手段とを有し、前記分離カラムは試料ガスをキャリアガスとともに内部を通過させるよう構成され、前記試料ガスの成分の種類に応じて異なる通過時間を有し、前記弾性表面波素子は、少なくとも球面の一部から形成されて円環状に連続した円環状表面を有する基材と、前記円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波を発生可能な弾性表面波発生手段と、前記試料ガスの1または複数種類の成分に反応して、前記弾性表面波発生手段により発生した前記円環状表面に沿って伝搬する前記弾性表面波の所定の物理量を変化させるよう、前記円環状表面に沿って設けられた1または複数の反応部とを有し、前記分離カラムを通過した前記試料ガスが前記反応部と反応するよう配置され、前記弾性表面波測定手段は前記弾性表面波発生手段により発生した前記円環状表面に沿って伝搬する前記弾性表面波の前記物理量を測定し、前記分析手段は前記弾性表面波測定手段により測定された前記物理量に基づいて、前記試料ガスの成分を分析する、ことを特徴とする。
- [0012] 本発明に係るガス分析方法は、試料ガスの成分の種類に応じて異なる通過時間を有する分離カラムの内部に、キャリアガスとともに前記試料ガスを通過させるカラム通過工程と、少なくとも球面の一部から形成されて円環状に連続した円環状表面を有する基材に、前記円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波を発生させる弾性表面波発生工程と、前記カラム通過工程により前記分離カラムを通過した前記試料ガスを、前記基材の前記円環状表面に沿って設けられ、前記試料ガスの1または複数種類の成分に反応する1または複数の反応部と反応させて、前記弾性表面波発生工程により発生した前記円環状表面に沿って伝搬する前記弾性表面波の所定の物理量を変化させる反応工程と、前記反応工程により変化した前記弾性表面波の前記物理量を測定する測定工程と、前記測定工程により測定された前記物理量に基づいて、前記試料ガスの成分を分析する分析工程とを、有することを特徴とする。
- [0013] 本発明に係るガス分析装置およびガス分析方法では、少なくとも球面の一部から形成されて円環状に連続した円環状表面を有する基材に、円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波を発生させることにより、弾性表面波を無回折ビームとして円環状表

面に沿って多重周回させることができる。分離カラムを通過した試料ガスを反応部と反応させて、弾性表面波の所定の物理量を変化させると、弾性表面波の多重周回により、その物理量の変化を増幅することができる。弾性表面波の物理量の変化が増幅されるため、物理量の変化を高精度に測定することができる。また、試料ガス中の多種類の成分がそれぞれ異なる通過時間で分離カラムから排出されるため、各成分を時間的に分離して高精度で測定することができる。このように、分離カラムと弾性表面波素子とを組み合わせることにより、高精度に測定された物理量に基づいて、試料ガスの成分を分析することができ、多種類のガスを高感度で検出することができる。

- [0014] 試料ガスの複数種類の成分が分離カラムで分離されない場合でも、速度と振幅とが互いに独立した物理量であることを利用して、弾性表面波の減衰と速度とを変化させることができる反応部を使用し、弾性表面波の減衰により決まる振幅と速度により決まる遅延時間とを測定することにより、各成分を分離することができる。このように、試料ガスの各成分を分離カラムで厳密に分離する必要がないため、分離カラムを簡素化および小型化することができる。このため、装置全体をポケットに収納可能な手のひらサイズにまで小型化することも可能である。
- [0015] 分離カラムは、試料ガスの成分の種類に応じて異なる通過時間を有するものであれば、いかなるものから成っていてもよく、例えばガスクロマトグラフィで使用されるカラムから成っていてもよい。反応部は、薄い感応膜から成っていることが好ましい。反応部は、複数の場合には、それぞれが異なる成分に反応することが好ましい。
- [0016] 本発明に係るガス分析装置で、前記試料ガスは複数種類の成分を含み、前記反応部は前記円環状表面に沿って伝搬する前記弾性表面波の減衰と速度とを変化させるよう設けられ、前記弾性表面波測定手段は、前記弾性表面波の前記減衰により決まる振幅と、前記速度により決まる遅延時間とを測定し、前記分析手段は、前記弾性表面波測定手段により測定された前記遅延時間から前記弾性表面波の速度を求め、前記弾性表面波測定手段により測定された前記振幅から前記弾性表面波の減衰を求め、前記速度と前記減衰とを含み、前記試料ガスの各成分の分圧を変数とする連立方程式を解くことにより、前記試料ガスの各成分の分圧を計算する、ことが好ましい。

- [0017] また、本発明に係るガス分析装置で、前記分析手段は、前記弾性表面波測定手段により測定された前記振幅から、前記弾性表面波の互いに異なる複数の周波数での減衰を求め、前記速度と各周波数での減衰とに基づいて前記試料ガスの各成分の分圧を計算してもよい。
- [0018] 本発明に係るガス分析方法で、前記試料ガスは複数種類の成分を含み、前記反応工程は前記試料ガスを前記反応部と反応させて前記弾性表面波の減衰と速度とを変化させ、前記測定工程は、前記反応工程により変化した前記弾性表面波の前記減衰により決まる振幅と、前記速度により決まる遅延時間とを測定し、前記分析工程は、前記測定工程により測定された前記遅延時間から前記弾性表面波の速度を求め、前記弾性表面波測定手段により測定された前記振幅から前記弾性表面波の減衰を求め、前記速度と前記減衰とを含み、前記試料ガスの各成分の分圧を変数とする連立方程式を解くことにより、前記試料ガスの各成分の分圧を計算する、ことが好ましい。
- [0019] 弾性表面波の速度と減衰とに基づいて、試料ガスの各成分の分圧を求める方法は、本発明者等によりはじめて見出されたものである。特に、これまで利用されていなかった弾性表面波の減衰を利用することにより、多種類のガスを高感度で検出することができるようになった。弾性表面波の減衰により決まる振幅と速度により決まる遅延時間とを測定する場合、振幅と速度とが互いに独立した物理量であるため、振幅から求められた減衰と、遅延時間から求められた速度とに基づいて、2種類の成分の分圧を計算することができ、2種類のガスを高感度で検出することができる。また、互いに異なる複数の周波数での減衰を求めることにより、速度と各周波数での減衰とに基づいて、多種類の成分の分圧を計算することができ、多種類のガスを高感度で検出することができる。
- [0020] ここで、本発明に係るガス分析装置およびガス分析方法における試料ガスの分析方法を、理論的に定式化する。
- まず距離 L 伝搬後の弾性表面波(SAW)の振幅を、式(1)と表わす。
- [0021] [数1]

$$V = V_0 \exp[-(\alpha_L + \alpha_A)L] \quad (1)$$

$$\alpha = \alpha_L + \alpha_A$$

α_L : 漏洩減衰定数、 α_A : 吸収および散乱減衰定数

[0022] 基材が球状であるとして、球の表面に膜が形成された場合、SAWの音速と減衰の変化は、式(2)で表わされる。ここで膜とは、感応膜がある場合はガス分子を吸収した感応膜、感応膜が無い場合はガス分子の吸着層(連続体と見なす)を表わす。また、 P はSAWのパワー密度であるため、 c_i ($i=1\sim 3$)はSAWのパワー密度に依存せず、基板の物性のみによって決まる。

[0023] [数2]

$$\frac{\Delta\gamma}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - j \frac{\Delta V}{V_0} = j\omega h \sum_{i=1}^3 c_i \left(\rho - \frac{E^{(i)}}{V_0^2} \right) \quad (2)$$

V_0 : 基板の SAW 音速、 ΔV : 音速の変化、 k_0 : 基板の SAW 波数、

$\Delta\alpha$: 減衰定数の変化、 ω : 角周波数、 h : 膜の厚さ、

$c_i = v_{i0}^2 / (4k_0 P)$ 、 $v_{i0} = j\omega u_{i0}$: 基板表面の粒子速度の各方向 ($i=1-3$) の成分、

P : SAW のパワー密度 (単位ビーム幅あたりのエネルギー流)、 ρ : 膜の密度、

$E^{(1)} = T_{13} / (2S_{13})$ 、 $E^{(2)} = T_{23} / (2S_{23})$ 、 $E^{(3)} = T_{33} / S_{33}$: 膜の弾性定数

T_{13}, S_{13} : 膜の応力およびひずみテンソル成分

[0024] 式(2)から、変化は、膜厚とSAWの周波数とに比例して増加する。式(2)の右辺第1項は質量負荷、第2項は弾性負荷を表わし、面内変位の大きい結晶面ではせん断弾性率の変化の大きい感応膜が効果的で、面外変位が支配的な結晶面では縦弾性率の大きい感応膜が効果的であることを示す。これにより、本発明に係るガス分析装置で、前記基材は異方性を有する結晶から成り、前記反応部は、前記基材の前記円環状表面のうち面内変位が大きい部分に、前記試料ガスと反応してせん断弾性率を大きく変化させる感応膜を有し、前記基材の前記円環状表面のうち面外変位が支配的な部分に、前記試料ガスと反応して縦弾性率を大きく変化させる感応膜を有していてもよい。

[0025] 分離カラムを有さない場合、基材の単一の周回路に複数の感応膜をつけても、異なる分子に対するそれらの応答が重なって観測されるため分子の識別には利用でき

ない。しかし、本発明に係るガス分析装置では、基材の単一の周回路に複数の感応膜を形成しても、分離カラムにより、個々のガスが時間的に分離して到達するため、各感応膜の応答を識別して観測することができる。これにより、多種類のガスへの感応膜を1個の球状の弾性表面波素子に形成することが意味を持ち、装置全体を小型化することができる。

[0026] 次に、本発明に係るガス分析装置およびガス分析方法の動作を具体的に示すため、式(2)において、法線方向の変位に対する弾性率(右辺の総和の第3項)のみが効くとすると、弾性負荷の効果は、式(3)となる。また、漏洩減衰定数は、近似的に、式(4)で表わされる。

[0027] [数3]

$$\frac{\Delta\gamma}{k_0} = \frac{\Delta\alpha}{k_0} - j \frac{\Delta V}{V_0} = j\omega hc_3 \left(\rho - \frac{E' + jE''}{V_0^2} \right) = j\omega hc_3 \left(\rho - \frac{E'}{V_0^2} - j \frac{E''}{V_0^2} \right)$$

$$\therefore \frac{\Delta\alpha}{k_0} = \frac{\omega hc_3 E''}{V_0^2} \quad \text{および} \quad \frac{\Delta V}{V_0} = -\omega hc_3 \left(\rho - \frac{E'}{V_0^2} \right) \quad (3)$$

$$\alpha_L = \frac{r_c f P}{\rho_s V_s^2} \left(\frac{\gamma M}{RT} \right)^{1/2} \quad (4)$$

f : SAWの周波数、 P : ガス圧、 ρ_s : センサ基板の密度、

V_s : SAWの音速、 γ : 定圧・定積比熱比 (1原子気体 : 1.66、2原子気体 : 1.4)、

R : 気体定数 (8.314 J/(Kmol))、 T : 絶対温度、

M : 分子量 (H₂:2、He:4、N₂:28、Ar:40)

r_c : 実験値との誤差を補正する0.8-0.9程度の係数

[0028] まず、試料ガスの2種類の成分が分離されず、検出器に同時に到達する場合の分圧決定方法の一例を示す。質量負荷が支配的で、弾性負荷が無視できる場合、または感応膜が無い場合は、ガスによる減衰定数および音速の増加は、式(5)となる。質量負荷がガス分圧に比例し、 $\rho = C_1 P_1 + C_2 P_2$ と表わされると仮定すると、式(6)となる。これを整理すると、分圧 P_1 、 P_2 に関する連立方程式(7)が得られる。ここで、 a_1 、 a_2 、 b_1 、 b_2 は、基板の結晶方位、ガスの種類、温度、SAWの周波数、および感応膜の厚さ等に依存する定数で、理論的な計算または実験的な校正によって決定できる。その後、試料ガスによる音速および減衰の変化を測定することにより、式(7)の左辺が

既知となり、連立方程式(7)が確定し、これを解くことにより P_1 、 P_2 を求めることができる。

[0029] [数4]

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0} = \frac{r_c P}{\rho_0 V_0} \left(\frac{\gamma M}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{および} \quad \frac{\Delta V}{V_0} = -\omega h(c_1 + c_2 + c_3)\rho \quad (5)$$

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0} = \frac{r_c P_1}{\rho_0 V_0} \left(\frac{\gamma_1 M_1}{RT} \right)^{1/2} + \frac{r_c P_2}{\rho_0 V_0} \left(\frac{\gamma_2 M_2}{RT} \right)^{1/2} \quad \text{および}$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\omega h(c_1 + c_2 + c_3)\rho = -\omega h(c_1 + c_2 + c_3)(C_1 P_1 + C_2 P_2) \quad (6)$$

C_1, C_2 : 膜とガスに依存する比例定数

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0} = a_1 P_1 + a_2 P_2 \quad \text{および} \quad \frac{\Delta V}{V_0} = b_1 P_1 + b_2 P_2 \quad (7)$$

$$a_1 = \frac{r_c}{\rho_0 V_0} \left(\frac{\gamma_1 M_1}{RT} \right)^{1/2} \qquad a_2 = \frac{r_c}{\rho_0 V_0} \left(\frac{\gamma_2 M_2}{RT} \right)^{1/2}$$

$$b_1 = -\omega h(c_1 + c_2 + c_3)C_1 \qquad b_2 = -\omega h(c_1 + c_2 + c_3)C_2$$

[0030] さらに一般化して考察すると、試料ガスの成分の種類 $1, 2, 3 \dots i$ が異なると、感応膜によるSAW減衰機構が異なり、減衰の周波数依存性 f^{ξ_i} を表わす冪数 ξ_i ($i=1, 2, 3 \dots$)も、緩和吸収型の2から散乱減衰型の4までガス種毎に変化する場合が一般的である。そこで、基本波周波数 f と3次高調波 $3f$ における音速および減衰を測定する場合、分圧 $P_1, P_2, P_3 \dots$ に関する連立方程式(8)が得られる。一般に、 $\xi_1 \neq \xi_2 \neq \xi_3$ であるので、式(8)の各方程式は、線形独立すなわち、各方程式の係数 $a_1 f^{\xi_1}, a_2 f^{\xi_2}, a_3 f^{\xi_3}, a_1 (3f)^{\xi_1}, a_2 (3f)^{\xi_2}, a_3 (3f)^{\xi_3}$ 、および b_1, b_2, b_3 の間に比例関係はない。そこで、連立方程式(8)を解くことにより、3種のガスの分圧を決定できる。

[0031] [数5]

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0}(f) = a_1 f^{\xi_1} P_1 + a_2 f^{\xi_2} P_2 + a_3 f^{\xi_3} P_3$$

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0}(3f) = a_1 (3f)^{\xi_1} P_1 + a_2 (3f)^{\xi_2} P_2 + a_3 (3f)^{\xi_3} P_3 \quad (8)$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} = b_1 P_1 + b_2 P_2 + b_3 P_3$$

$$\frac{\Delta\alpha}{k_0}(f) : \text{周波数 } f \text{ における減衰係数}$$

[0032] 本発明に係るガス分析装置で、前記反応部は前記円環状表面に沿って伝搬する前記弾性表面波の減衰を変化させるよう設けられ、前記弾性表面波測定手段は前記弾性表面波の前記減衰により決まる振幅を測定し、前記分析手段は、前記弾性表面波測定手段により測定された前記振幅の時間変化から前記弾性表面波の漏洩減衰を求め、前記漏洩減衰に基づいて前記試料ガスの成分の分圧を計算してもよい。この場合、キャリアガスと試料ガスとの漏洩減衰の差に基づいて、試料ガスの成分の分圧を計算することができる。このため、試料ガスの成分の種類によらず、キャリアガスの選択により、感度を調節することができる。

[0033] 本発明に係るガス分析方法で、前記カラム通過工程は互いに異なるキャリアガスを使用して前記試料ガスを通過させ、前記反応工程は各キャリアガスごとに前記試料ガスを前記反応部と反応させて、前記弾性表面波の減衰を変化させ、前記測定工程は前記反応工程により変化した前記弾性表面波の前記減衰により決まる振幅を、各キャリアガスごとに測定し、前記分析工程は、前記測定工程により測定された各キャリアガスごとの前記振幅の時間変化から前記試料ガスによる漏洩減衰を求め、前記漏洩減衰に基づいて前記試料ガスの成分の分圧を計算してもよい。この場合、漏洩減衰に依存しない粘弾性減衰などの減衰の寄与を消去することができ、漏洩減衰の大きさをより正確に求めることができる。このため、試料ガスの成分の分圧を高精度に計算することができる。

[0034] 本発明に係るガス分析装置で、前記キャリアガスはヘリウムから成り、前記反応部は

水素ガスに反応して前記弾性表面波の前記物理量を変化させるよう設けられていてもよい。この場合、水素の熱伝導率とヘリウムの熱伝導率とが近いこと、一般的なガスクロマトグラフィで使用される熱伝導検出器では水素を検出することができないのに対し、本発明に係るガス分析装置によれば、水素を検出することができる。試料ガスが水素だけでなく、水蒸気などの多種類のガスを含んでいるときでも、水素および多種類のガスを高感度で検出することができる。

[0035] 複数のキャリアガスを使用する場合の漏洩減衰を決定する方法を定式化する。分圧 P_1 の試料ガスが検出器に到達した場合の減衰は、キャリアガスの一部が試料ガスに置き換わったと考え、弾性負荷の項も含めると、式(9)となる。キャリアガス1のみの場合は、式(10)となる。このため、これからの増加量は、式(11)となり、 $V_1 = V_v / S$ (V_v は流量)を考慮すると、最終的に V_1 や S に依存しない式(12)を得る。同様に、異なるキャリアガス2を用いた実験を行うと、式(13)となる。式(12)を式(13)から引くことにより、粘弾性減衰の寄与を消去して、式(14)を得る。この式(14)は、減衰測定実験から補正係数 r_c を決定するために用いることができる。次に、式(9)から粘弾性減衰の寄与を求めることができる。

なお、式(14)式の右辺は、理想気体の状態方程式から導いたが、分子間引力のある分子にはファンデルワールスの状態方程式を用いることができる。また、式(14)の右辺第2項の係数には、理論式でなく、実験的に測定した漏洩減衰の校正曲線を用いても良い。

[0036] [数6]

$$\frac{\Delta\alpha_{1S}}{k_0} = \frac{\omega hc_3 E''}{V_0^2} + \frac{P_1 - P_S}{\rho_0 V_0} r_c \left(\frac{\gamma_1 M_1}{RT} \right)^{1/2} + \frac{P_S}{\rho_0 V_0} r_c \left(\frac{\gamma_S M_S}{RT} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$\frac{\Delta\alpha_{1S}}{k_0} = \frac{P_1}{\rho_0 V_0} r_c \left(\frac{\gamma_1 M_1}{RT} \right)^{1/2} \quad (10)$$

$$\delta \frac{\Delta\alpha_{1S}}{k_0} = \frac{\omega hc_3 E''}{V_0^2} - \frac{P_S}{\rho_0 V_0} r_c \left(\frac{\gamma_1 M_1}{RT} \right)^{1/2} + \frac{P_S}{\rho_0 V_0} r_c \left(\frac{\gamma_S M_S}{RT} \right)^{1/2} = \frac{\omega hc_3 E''}{V_0^2} + \frac{r_c P_S}{\rho_0 V_0} \left[\left(\frac{\gamma_S M_S}{RT} \right)^{1/2} - \left(\frac{\gamma_1 M_1}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (11)$$

$$\delta \frac{\Delta\alpha_{1S}}{k_0} = \frac{\omega hc_3 E''}{V_0^2} + \frac{r_c P_A v_A}{V_v \Delta t_1 \rho_0 V_0} \left[\left(\frac{\gamma_S M_S}{RT} \right)^{1/2} - \left(\frac{\gamma_1 M_1}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (12)$$

$$\delta \frac{\Delta\alpha_{2S}}{k_0} = \frac{\omega hc_3 E''}{V_0^2} + \frac{r_c P_A v_A}{V_v \Delta t_2 \rho_0 V_0} \left[\left(\frac{\gamma_S M_S}{RT} \right)^{1/2} - \left(\frac{\gamma_2 M_2}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (13)$$

$\frac{\omega hc_3 E''}{V_0^2}$: 粘弾性減衰の寄与

$$\delta \frac{\Delta\alpha_{2S}}{k_0} - \delta \frac{\Delta\alpha_{1S}}{k_0} = \frac{r_c P_A v_A}{V_v \Delta t_2 \rho_0 V_0} \left[\left(\frac{\gamma_S M_S}{RT} \right)^{1/2} - \left(\frac{\gamma_2 M_2}{RT} \right)^{1/2} \right] - \frac{r_c P_A v_A}{V_v \Delta t_1 \rho_0 V_0} \left[\left(\frac{\gamma_S M_S}{RT} \right)^{1/2} - \left(\frac{\gamma_1 M_1}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (14)$$

[0037] 次に、試料が混合ガスから成り、分離カラムで分離される場合の、混合ガス成分分率を漏洩減衰から決定する測定法を定式化する。例として、体積分率cの水素が窒素ガスに含まれる場合を考える。キャリアガスの圧力を P_1 とすると、窒素ガス検出時における窒素およびキャリアガスの分圧は、式(15)となる。また、水素ガス検出時における水素およびキャリアガスの分圧は、式(16)となる。 $V_1 = V_v / S$ (V_v は流量)を考慮すると、式(17)となり、 V_1 や S に依存しない。

[0038] [数7]

$$P_{N_2} = P_1 \frac{l_1}{l} (1-c) \quad P_{CaN_2} = P_1 \left[\left(1 - \frac{l_1}{l} \right) (1-c) + c \right] \quad (15)$$

$$P_{H_2} = P_1 \frac{l_1}{l} c \quad P_{CaH_2} = P_1 \left[\left(1 - \frac{l_1}{l} \right) c + (1-c) \right] \quad (16)$$

l_1 : カラム注入直後の試料ガスの長さ、 l : 流出直前の試料ガスの長さ

$l_1 = \frac{v_A P_A}{S P_1}$ (S : カラムの断面積、 v_A : 大気圧における試料ガスの体積) 、

$l = V_l \Delta t$ (V_l : キャリアガスの線速度、 Δt : ガスの継続時間)

$$\frac{l_1}{l} = \frac{v_A P_A}{S P_1 V_l \Delta t} = \frac{v_A P_A}{P_1 V_l \Delta t} \quad (17)$$

[0039] キャリアガスだけが検出器に到達した場合のSAWの減衰は、式(18)となる。窒素ガスが到達した場合の減衰が、窒素とキャリアガスとによる漏洩減衰の和とすると、式(19)となり、キャリアガスのみの場合より、式(20)だけ大きい。ここで、式(21)を考慮すると、式(22)となる。

[0040] [数8]

$$\frac{\Delta \alpha_{Ar}}{k_0} = \frac{r_c P_1}{\rho_0 V_0} \left(\frac{\gamma_{Ca} M_{Ca}}{RT} \right)^{1/2} \quad (18)$$

$$\frac{\Delta \alpha_{N_2}}{k_0} = \frac{r_c P_{CaN_2}}{\rho_0 V_0} \left(\frac{\gamma_{Ca} M_{Ca}}{RT} \right)^{1/2} + \frac{r_c P_{N_2}}{\rho_0 V_0} \left(\frac{\gamma_{N_2} M_{N_2}}{RT} \right)^{1/2} \quad (19)$$

$$\delta \frac{\Delta \alpha_{N_2}}{k_0} = \frac{P_{CaN_2} - P_1}{\rho_0 V_0} r_c \left(\frac{\gamma_{Ca} M_{Ca}}{RT} \right)^{1/2} + \frac{P_{N_2}}{\rho_0 V_0} r_c \left(\frac{\gamma_{N_2} M_{N_2}}{RT} \right)^{1/2} \quad (20)$$

$$P_{CaN_2} - P_1 = -P_{N_2} = -P_1 \frac{l_1}{l} (1-c) = -\frac{v_A P_A}{V_l \Delta t} (1-c) \quad (21)$$

$$\delta \frac{\Delta \alpha_{N_2}}{k_0} = \frac{v_A P_A}{V_l \Delta t \rho_0 V_0 RT} (1-c) \left[(\gamma_{N_2} M_{N_2})^{1/2} - (\gamma_{Ca} M_{Ca})^{1/2} \right] \quad (22)$$

[0041] 式(22)により、水素ガス分率 c を求めることができる。この方法は、1~100%のオーダーのガス分率の測定に有効で、ガスの種類を問わず、キャリアガスの選択により感度を調整できるという利点を持っている。キャリアガスの圧力 P_1 やカラムの断面積 S

に依存しない点も測定に有利である。

[0042] 水素ガスが検出器に到達した場合は、感応膜に対する漏洩以外の減衰も寄与するため、式(23)となり、キャリアガスのみの場合より、式(24)だけ大きい。E”は水素に敏感なため、式(24)は、分率1%以下の低濃度水素の測定に有効である。

[0043] [数9]

$$\frac{\Delta\alpha_{H_2}}{k_0} = \frac{\omega hcE''}{V_0^2} + \frac{r_c P_{CaH_2}}{\rho_0 V_0} \left(\frac{\gamma_{Ca} M_{Ca}}{RT} \right)^{1/2} + \frac{r_c P_{H_2}}{\rho_0 V_0} \left(\frac{\gamma_{H_2} M_{H_2}}{RT} \right)^{1/2} \quad (23)$$

$$\delta \frac{\Delta\alpha_{H_2}}{k_0} = \frac{\omega hcE''}{V_0^2} + \frac{P_{CaH_2} - P_1}{\rho_0 V_0} r_c \left(\frac{\gamma_{Ca} M_{Ca}}{RT} \right)^{1/2} + \frac{P_{H_2}}{\rho_0 V_0} r_c \left(\frac{\gamma_{H_2} M_{H_2}}{RT} \right)^{1/2} \quad (24)$$

[0044] なお、この測定理論では、SAWの漏洩減衰の近似理論を使用しているが、他の連続体理論を用いてもよく、実験的な校正曲線を用いても良い。また、試料として水素ガスを例にしているが、本発明に係るガス分析装置およびガス分析方法は、水素ガスに限らず一般のガスおよび流体に適用できる。弾性表面波素子の一部または全体を液体に浸すことにより、バイオや医療分野で有用な液体の分析に用いることもできる。

発明の効果

[0045] 本発明によれば、小型化が可能で、多種類のガスを高感度で検出することができるガス分析装置およびガス分析方法を提供することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0046] 以下、図面に基づき、本発明の実施の形態について説明する。

図1乃至図6は、本発明の実施の形態のガス分析装置およびガス分析方法を示している。

図1および図2に示すように、ガス分析装置10は、捕集器11と圧縮器12とキャリアガス供給部13とケーシング14と素子収納部15と分離カラム16と弾性表面波素子17と計測部18とコントローラ19とを有している。

[0047] 図1(a)に示すように、捕集器11は、試料ガスを吸入して集めるよう構成されている。圧縮器12は、捕集器11に接続され、捕集器11で吸入された試料ガスを圧縮して

内部に蓄積可能になっている。圧縮器12は、内部に蓄積された試料ガスを加熱可能なヒータを有している。キャリアガス供給部13は、圧縮器12に接続され、ポンプにより圧縮器12の内部にキャリアガスを供給可能になっている。素子収納部15は、ケーシング14の内部に設けられている。

[0048] 分離カラム16は、微細加工により作製された、ガスクロマトグラフィで使用されるカラムから成っている。分離カラム16は、ケーシング14の内部に収納され、一端がケーシング14の外部で圧縮器12に接続され、他端が素子収納部15に接続されている。分離カラム16は、試料ガスをキャリアガスとともに内部を通過させるよう構成され、内部を通過する試料ガスの成分の種類に応じて異なる通過時間を有している。

[0049] 図1に示すように、弾性表面波素子17は、基材21と弾性表面波発生手段22と複数の反応部23とを有し、素子収納部15の内部に収納されている。基材21は、異方性を有する圧電結晶球から成っている。これにより、基材21は、球面の一部から形成されて円環状に連続した円環状表面を有している。図1(b)に示すように、弾性表面波発生手段22は、基材21の表面に設けられたすだれ状電極24を有している。弾性表面波発生手段22は、すだれ状電極24に電圧を加えて、圧電効果により基材21の円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波を発生可能になっている。なお、すだれ状電極24は、円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波を受けて、圧電効果により弾性表面波の波形に対応する電圧を出力可能になっている。

[0050] 各反応部23は、1または複数種類のガス成分に反応する、互いに異なる種類の薄い感応膜から成っている。各反応部23は、弾性表面波発生手段22により発生する弾性表面波が伝搬する円環状表面の経路に沿って設けられている。各反応部23は、試料ガスの成分に反応して、円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波の減衰と速度とを変化させるようになっている。こうして、弾性表面波素子17は、分離カラム16を通過して素子収納部15に供給された試料ガスが、反応部23と反応するよう構成されている。

[0051] 図2に示すように、計測部18は、レーザー25とオシロスコープ26とコンピュータ27とを有している。レーザー25は、弾性表面波発生手段22のすだれ状電極24に接続され、円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波の波形を、すだれ状電極24を

介して取得可能になっている。オシロスコープ26は、レシーバー25に接続され、レシーバー25が取得した弾性表面波の波形を取り込み可能になっている。コンピュータ27は、オシロスコープ26に接続され、オシロスコープ26に取り込まれた弾性表面波の波形を受信して、弾性表面波の減衰により決まる振幅と、弾性表面波の速度により決まる遅延時間とを測定し、振幅から弾性表面波の減衰を求め、遅延時間から弾性表面波の速度を求め、減衰と速度とに基づいて試料ガスの成分を分析可能になっている。このように、計測部18は、弾性表面波測定手段および分析手段を成している。

[0052] 図1(a)に示すように、コントローラ19は、キャリアガス供給部13のポンプやバルブ、圧縮器12のヒータ、ケーシング14の内部の温度、および素子収納部15の内部の温度等を制御可能になっている。

[0053] 本発明の実施の形態のガス分析方法は、ガス分析装置10により、以下のようして実施される。

まず、捕集器11で集められた試料ガスを圧縮器12の内部に蓄積する。キャリアガスを圧縮器12の内部に供給し、ヒータで圧縮器12の内部の試料ガスを急加熱して、試料ガスをキャリアガスとともに分離カラム16に導入し、分離カラム16の内部を通過させる。次に、弾性表面波発生手段22により、基材21の円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波を発生させる。これにより、弾性表面波を無回折ビームとして基材21の円環状表面に沿って多重周回させることができる。

[0054] 分離カラム16を通過した試料ガスが、素子収納部15の内部に供給され、ガス成分の種類に応じて、弾性表面波素子17の基材21に設けられた各反応部23と反応する。これにより、基材21の円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波の減衰と速度とが変化し、減衰により決まる振幅および速度により決まる遅延時間も変化する。弾性表面波の多重周回により、その振幅および遅延時間の変化が増幅される。計測部18により、弾性表面波の振幅と遅延時間とを測定し、その振幅と遅延時間とに基づいて試料ガスの成分を分析する。

[0055] 弾性表面波の振幅および遅延時間の変化が増幅されるため、その減衰および速度の変化を高精度に測定することができる。また、試料ガス中の多種類の成分がそれぞれ異なる通過時間で分離カラム16から排出されるため、各成分を時間的に分離

して高精度で測定することができる。このように、高精度に測定された減衰および速度の変化に基づいて、試料ガスの成分を分析することができ、多種類のガスを高感度で検出することができる。

- [0056] 試料ガスの複数種類の成分が分離カラム16で分離されない場合でも、速度と減衰とが互いに独立した物理量であるため、各成分を分離することができる。このように、試料ガスの各成分を分離カラム16で厳密に分離する必要がないため、分離カラム16を簡素化および小型化することができる。このため、装置全体をポケットに収納可能な手のひらサイズにまで小型化することも可能である。
- [0057] 試料ガスが2種類のガス成分を含む場合、弾性表面波の遅延時間から求められる速度と、弾性表面波の振幅から求められる減衰とを使用して、式(7)の2変数の連立方程式を解くことにより、2種類のガスの分圧を計算することができ、2種類のガスを高感度で検出することができる。また、試料ガスが3種類以上のガス成分を含む場合、減衰の周波数依存性がガス成分毎に異なるため、式(8)のような多変数の連立方程式を導くことができる。弾性表面波の振幅から互いに異なる複数の周波数での減衰を求め、各周波数での減衰と速度とを利用して、多変数の連立方程式を解くことにより、多種類の成分の分圧を計算することができ、多種類のガスを高感度で検出することができる。
- [0058] なお、ガス分析装置10で、反応部23は、基材21の円環状表面のうち面内変位が大きい部分に、試料ガスと反応してせん断弾性率を大きく変化させる感応膜を有し、基材21の円環状表面のうち面外変位が支配的な部分に、試料ガスと反応して縦弾性率を大きく変化させる感応膜を有していてもよい。この場合、式(2)から、各反応部23の反応が効果的となり、ガスの分析感度をさらに高めることができる。
- [0059] また、ガス分析装置10で、計測部18は、弾性表面波の振幅の時間変化から弾性表面波の漏洩減衰を求め、その漏洩減衰に基づいて試料ガスの成分の分圧を計算可能であってもよい。この場合、キャリアガスと試料ガスとの漏洩減衰の差に基づいて、試料ガスの成分の分圧を計算することができる。このため、試料ガスの成分の種類によらず、キャリアガスの選択により、感度を調節することができる。
- [0060] さらに、本発明の実施の形態のガス分析方法およびガス分析装置10は、互いに異

なるキャリアガスを使用して試料ガスを通させ、計測部18が各キャリアガスごとに弾性表面波の振幅を測定し、各キャリアガスごとの振幅の時間変化から試料ガスによる漏洩減衰を求め、その漏洩減衰の差に基づいて試料ガスの成分の分圧を計算してもよい。この場合、漏洩減衰に依存しない粘弾性減衰などの減衰の寄与を消去することができ、漏洩減衰の大きさをより正確に求めることができる。このため、試料ガスの成分の分圧を高精度に計算することができる。

[0061] 図3に示すように、ガス分析装置10は、液相が異なり、異なるガス成分を分離可能な複数の分離カラム16を並列に有し、それぞれ異なるガス成分に反応する反応部23を有し、各分離カラム16に対して直列に接続された複数の弾性表面波素子17を有していてもよい。図3に示す具体的な一例では、分離カラム16が3つで、各分離カラム16に3つの弾性表面波素子17が接続されており、1つの分離カラム16と1つの弾性表面波素子17とで、10種類のガス成分を検知可能であり、全体で90種類のガス成分を検知可能になっている。このようにアレイ化することにより、多くの種類のガス成分を分析することができる。また、分離カラム16は3cm×3cm程度であり、弾性表面波素子17の基材21は1mm程度の大きさであることから、アレイ化しても手のひらサイズに小型化することができる。

[0062] また、弾性表面波素子17は流体抵抗が小さく、加熱を必要としないため、弾性表面波素子17を透過させた後に試料ガスをバックフラッシュして分離カラム16に逆流させてもよく、弾性表面波素子17の後に第2の分離カラム16を設けてもよい。これにより、分離カラム16によるガス成分の分離精度を高めることができ、ガス成分の分析精度を向上させることができる。

[0063] 次に、本発明の実施の形態のガス分析装置10およびガス分析方法を利用して、多種類のガスを分析した例を示す。キャリアガスとしてヘリウム、もしくはアルゴンを使用する。基材21は、直径10mmのランガサイト球から成り、反応部23は、水素ガス、水およびアルコールなどに応答することが知られているPdNi合金薄膜から成る。反応部23は、三方向から20nm蒸着して、基材21に取り付けられている。弾性表面波の周波数は、34MHzで、68周後に測定部により測定を行う。なお、図2に示すように、ガス注入装置30により分離カラムに試料ガスを注入し、ガス分析装置10によるガス検知の

確認のため、弾性表面波素子17の直後に差動型の熱伝導検出器(thermal conductivity detector; TCD)31を設置してガスを測定している。

[0064] [水-エタノール混合溶液の測定]

1:1で混合された水-エタノール混合ガスに対する遅延時間および振幅の応答を、図4に示す。図4(a)および(b)の上段に示すように、ガス分析装置10により、最初に水蒸気(Water)、2番目にエタノール蒸気(Ethanol)による応答が観測された。図4(a)および(b)の下段に示すように、TCD31においても、ガス分析装置10と同じ時刻に応答が観測された。なお、弾性表面波素子17からTCD31に流れる時間は1s以下であり、図4では、この時間は無視できる。

[0065] 図4(b)に示すように、ガス分析装置10の振幅応答は、ガス分圧の増加および減少に対する応答の時定数がTCD31とほぼ同様であり、リアルタイムの応答が得られたことがわかる。これに対して、図4(a)に示すように、ガス分析装置10の遅延時間応答の時定数は、振幅応答の時定数より長く、分圧増加に対する時定数が分圧減少に対する時定数より長かった。これは、PdNi合金薄膜に水分子やエタノール分子が吸着し、解離や拡散などの化学過程を経て弾性率が変化することを示唆しており、ガス分子の識別に有用な情報を提供している。このように、ガス分圧が時間的に変化した場合の速度および減衰の時間変化を解析することによって、ガス分子が感応膜に吸着、分解、拡散して吸蔵される過程と、分圧が低下して放出される過程の時定数を推定し、その時定数からガス分子と物質との相互作用を分類して、ガス分子を識別できる可能性がある。

[0066] 一般に、振幅応答と遅延時間応答との時定数の違いは、それぞれの応答が起きるメカニズムが異なることを示唆しており、2つの独立な測定量が得られることを意味する。これを利用すると、2種のガス分子が同時に弾性表面波素子17に入射しても、音速と減衰とは異なる機構に支配されるので、ガスの分圧と音速および減衰との関係が異なり、分圧が未知の2種分子の混合ガスに対して2つの独立な測定量が得られる。この結果、2種のガスの分圧を2つの変数とする連立方程式が得られ、これを解くことによって2種のガスの分圧を決定することができる。

[0067] [多種アルコールの測定]

メタノール (Methanol)、エタノール (Ethanol)、1-プロパノール (i-Propanol)、2-プロパノール (n-Propanol) 混合ガスに対する振幅応答を、図5に示す。これらの各ガスは等量で、わずかに水 (Water) が混入している。図5に示すように、TCD31で測定されたそれぞれのガス成分のピークの大きさ、継続時間に対応するガス分析装置10の振幅応答が見られた。この結果、PdNi合金薄膜を有する弾性表面波素子17を、多種類のアルコールガスに対する検出器として使用できることが示された。

[0068] [水素-窒素混合ガスの測定]

3%水素-窒素混合ガスに対する応答を、図6に示す。図6(a)に示すキャリアガスがアルゴンの場合でも、図6(b)に示すキャリアガスがヘリウムの場合でも、水素 (H_2) による振幅応答が見られた。これは、PdNi合金薄膜に水素分子が吸蔵されることによる応答である。また、弾性表面波は気体雰囲気中に漏洩しており、気体の分子量によってその度合いが規定されるため、図6(a)および(b)の上段に示すように、キャリアガスと分子量の異なる窒素 (N_2) も検出されている。また、図6(b)に示すように、キャリアガスがヘリウムの場合、水素の熱伝導率とヘリウムの熱伝導率とが近いため、TCD31では水素への応答が検知されなかったが、ガス分析装置10では検知することができた。これは、水素に敏感な感応膜を、弾性表面波素子17の周回路に製膜したことによる利点である。

[0069] 以下に、漏洩の大きさから窒素を定量的に評価することを検討する。

窒素ガスがガス分析装置10に到達した場合の漏洩減衰を、窒素とキャリアガスとによる漏洩減衰の和と仮定すると、式(22)から、キャリアガスのみの場合より窒素ガス到達時の減衰 $\Delta \alpha_{N_2}$ は、式(25)だけ大きくなる。なお、補正係数は $r = 1$ とおいた。また、窒素検出時の n 周目における振幅の時間変化は、式(26)となる。

[0070] [数10]

$$\delta \frac{\Delta \alpha_{N_2}}{k_0} = \frac{v_A P_A}{V_v \Delta t \rho_0 V_0 \sqrt{RT}} (1 - c) \left[\sqrt{\gamma_{N_2} M_{N_2}} - \left(\sqrt{\gamma_C M_C} \right) \right] \quad (25)$$

v_A : 大気圧における試料ガスの体積、 P_A : 大気圧、 V_v : ガス流量、
 Δt : ガス継続時間、 c : 混合ガスにおける水素濃度、
 γ_{N_2}, γ_C : 窒素、キャリアガスの比熱比、 M_{N_2}, M_C : それぞれの分子量

$$\Delta V/V = \exp(-\delta \Delta \alpha_{N_2} nL) - 1 \quad (26)$$

L : 球の周囲長

[0071] キャリアガス(Carrier gas)がアルゴン(Ar)の場合およびヘリウム(He)の場合の、式(25)および式(26)による漏洩減衰および振幅の時間変化の計算結果(1周(1 turn)および68周(68 turns)後)と、実験値(exp.;68周後)とを、表1に示す。表1に示すように、弾性表面波が球面上を多重周回することにより、1周では測定不可能な振幅変化が測定可能になることがわかる。

[0072] [表1]

Carrier gas	$\Delta \alpha$ [1/m]	$\Delta V/V$ 1turn	$\Delta V/V$ 68turns	$\Delta V/V$ exp.
Ar	-0.0133	4×10^{-4}	0.029	0.019
He	0.0183	-6×10^{-4}	-0.038	-0.026

[0073] 表1に示すように、計算結果と実験値とを比較すると、両方のキャリアガスにおいて、漏洩減衰による振幅変化はほぼ一致し、式(25)および式(26)が漏洩減衰の定量評価に有効であることが確認された。誤差は、補正係数を1と置いたことや、ガスの流路の不完全性などによると推定されるが、校正により補正係数を導入すれば、弾性表面波の漏洩損失によりガスの定量解析が行える可能性がある。

[0074] さらに、複数の周波数を発生するすだれ状電極24による減衰の周波数依存性データを蓄積し、データベースを作成することで、従来のガスクロマトグラフィーでは重なり合っており分析できなかった複数のガスも識別することができ、定量解析できる可

能性もある。

[0075] なお、漏洩減衰の理論として近似理論を用いる理論を開示したが、連続体理論を用いるような拡張も容易である。同様に、感応膜の効果として質量負荷と弾性負荷とを扱う理論を開示したが、電気伝導の変化などを扱うような拡張も容易である。また、水素ガスによる弾性負荷の原因として、内部摩擦の影響を挙げたが、電気伝導の変化の影響も取り扱うことができる。

[0076] また、ガス検知の例として、水素、窒素、水蒸気、アルコールの検知を開示したが、ガスの種類はこれに限ることなく、これまで豊富な知識が集積されている感応膜を用いれば、揮発性有機化合物として石油関連化合物、アルデヒド類、オゾン前駆体の炭化水素、オゾン層破壊物であるフロン類、難揮発性有機化合物として多環芳香族炭化水素、PCB、ダイオキシン、フタル酸エステルなど、セキュリティ分野で重要な揮発性の高い麻薬(マリファナ、コカイン)、揮発性の低い爆発物(Semtex、C4)、自動車排ガスでは、石油関連化合物のほか、NO_x、SO_xなどの無機ガスなど、安全と安心に関わる危険・有害ガスを網羅的に検知することができる。

[0077] 本発明によれば、手のひらサイズの携帯型のガス分析装置を提供することができる。携帯型のガス分析装置の用途・応用分野としては、大気中のVOC(揮発性有機化合物)の分析を中心とした環境分野が主たるものとなる。代表的なものとしては、塗装工場・ABS樹脂工場・石油精製プラント工場などの現場分析、土壌汚染調査(土壌ガス)の現場分析、各種工場内の作業環境測定、地下都市ガス配管からのガス漏れ検出、火災時の発生ガスの分析などがある。また、個人ユースでは、空港などのセキュリティチェック、化学物質過敏症の原因物質探索、環境情報データベース形成などの環境分野での応用が考えられる。また、本発明に係るガス分析装置が普及すると、環境情報の時間空間データベース構築・販売が可能となるため、行政への環境対策立案サービスも可能になり、社会貢献の大きな新規産業が生まれると考えられる。

図面の簡単な説明

[0078] [図1]本発明の実施の形態のガス分析装置の(a)全体を示す構成図、(b)弾性表面波素子を示す断面図である。

[図2]図1に示すガス分析装置の使用状態を示す構成図である。

[図3]図1に示すガス分析装置の分離カラムおよび弾性表面波素子をアレイ化した変形例を示す構成図である。

[図4]水-エタノール混合ガスに対する(a)図1に示すガス分析装置(上段)および熱伝導検出器(TCD;下段)の遅延時間の応答を示すグラフ、(b)図1に示すガス分析装置(上段)および熱伝導検出器(TCD;下段)の振幅の応答を示すグラフである。

[図5]多種類のアルコール混合ガスに対する(a)図1に示すガス分析装置(上段)および熱伝導検出器(TCD;下段)の振幅の応答を示すグラフである。

[図6]3%水素-窒素混合ガスに対する、図1に示すガス分析装置(上段)および熱伝導検出器(TCD;下段)の振幅の応答を示す(a)キャリアガスにアルゴンを使用した場合のグラフ、(b)キャリアガスにヘリウムを使用した場合のグラフである。

[図7]従来技術の(a)平面状の弾性表面波センサを示す斜視図、(b)球状弾性表面波センサを示す斜視図である。

符号の説明

- [0079]
- 10 ガス分析装置
 - 11 捕集器
 - 12 圧縮器
 - 13 キャリアガス供給部
 - 14 ケーシング
 - 15 素子収納部
 - 16 分離カラム
 - 17 弾性表面波素子
 - 18 計測部
 - 19 コントローラ
 - 21 基材
 - 22 弾性表面波発生手段
 - 23 反応部
 - 24 すだれ状電極

請求の範囲

- [1] 分離カラムと弾性表面波素子と弾性表面波測定手段と分析手段とを有し、
前記分離カラムは試料ガスをキャリアガスとともに内部を通過させるよう構成され、
前記試料ガスの成分の種類に応じて異なる通過時間を有し、
前記弾性表面波素子は、少なくとも球面の一部から形成されて円環状に連続した
円環状表面を有する基材と、前記円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波を発生
可能な弾性表面波発生手段と、前記試料ガスの1または複数種類の成分に反応して
、前記弾性表面波発生手段により発生した前記円環状表面に沿って伝搬する前記
弾性表面波の所定の物理量を変化させるよう、前記円環状表面に沿って設けられた
1または複数の反応部とを有し、前記分離カラムを通過した前記試料ガスが前記反
応部と反応するよう配置され、
前記弾性表面波測定手段は前記弾性表面波発生手段により発生した前記円環状
表面に沿って伝搬する前記弾性表面波の前記物理量を測定し、
前記分析手段は前記弾性表面波測定手段により測定された前記物理量に基づい
て、前記試料ガスの成分を分析する、
ことを特徴とするガス分析装置。
- [2] 前記試料ガスは複数種類の成分を含み、
前記反応部は前記円環状表面に沿って伝搬する前記弾性表面波の減衰と速度と
を変化させるよう設けられ、
前記弾性表面波測定手段は、前記弾性表面波の前記減衰により決まる振幅と、前
記速度により決まる遅延時間とを測定し、
前記分析手段は、前記弾性表面波測定手段により測定された前記遅延時間から
前記弾性表面波の速度を求め、前記弾性表面波測定手段により測定された前記振
幅から前記弾性表面波の減衰を求め、前記速度と前記減衰とを含み、前記試料ガス
の各成分の分圧を変数とする連立方程式を解くことにより、前記試料ガスの各成分の
分圧を計算する、
ことを特徴とする請求項1記載のガス分析装置。
- [3] 前記分析手段は、前記弾性表面波測定手段により測定された前記振幅から、前記

弾性表面波の互いに異なる複数の周波数での減衰を求め、前記速度と各周波数での減衰とに基づいて前記試料ガスの各成分の分圧を計算する、ことを特徴とする請求項2記載のガス分析装置。

- [4] 前記反応部は前記円環状表面に沿って伝搬する前記弾性表面波の減衰を変化させるよう設けられ、

前記弾性表面波測定手段は前記弾性表面波の前記減衰により決まる振幅を測定し、

前記分析手段は、前記弾性表面波測定手段により測定された前記振幅の時間変化から前記弾性表面波の漏洩減衰を求め、前記漏洩減衰に基づいて前記試料ガスの成分の分圧を計算する、

ことを特徴とする請求項1記載のガス分析装置。

- [5] 前記基材は異方性を有する結晶から成り、

前記反応部は、前記基材の前記円環状表面のうち面内変位が大きい部分に、前記試料ガスと反応してせん断弾性率を大きく変化させる感応膜を有し、前記基材の前記円環状表面のうち面外変位が支配的な部分に、前記試料ガスと反応して縦弾性率を大きく変化させる感応膜を有する、

ことを特徴とする請求項1、2、3または4記載のガス分析装置。

- [6] 前記キャリアガスはヘリウムから成り、

前記反応部は水素ガスに反応して前記弾性表面波の前記物理量を変化させるよう設けられている、

ことを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載のガス分析装置。

- [7] 試料ガスの成分の種類に応じて異なる通過時間を有する分離カラムの内部に、キャリアガスとともに前記試料ガスを通過させるカラム通過工程と、

少なくとも球面の一部から形成されて円環状に連続した円環状表面を有する基材に、前記円環状表面に沿って伝搬する弾性表面波を発生させる弾性表面波発生工程と、

前記カラム通過工程により前記分離カラムを通過した前記試料ガスを、前記基材の前記円環状表面に沿って設けられ、前記試料ガスの1または複数種類の成分に反応

する1または複数の反応部と反応させて、前記弾性表面波発生工程により発生した前記円環状表面に沿って伝搬する前記弾性表面波の所定の物理量を変化させる反応工程と、

前記反応工程により変化した前記弾性表面波の前記物理量を測定する測定工程と、

前記測定工程により測定された前記物理量に基づいて、前記試料ガスの成分を分析する分析工程とを、

有することを特徴とするガス分析方法。

[8] 前記試料ガスは複数種類の成分を含み、

前記反応工程は前記試料ガスを前記反応部と反応させて前記弾性表面波の減衰と速度とを変化させ、

前記測定工程は、前記反応工程により変化した前記弾性表面波の前記減衰により決まる振幅と、前記速度により決まる遅延時間とを測定し、

前記分析工程は、前記測定工程により測定された前記遅延時間から前記弾性表面波の速度を求め、前記弾性表面波測定手段により測定された前記振幅から前記弾性表面波の減衰を求め、前記速度と前記減衰とを含み、前記試料ガスの各成分の分圧を変数とする連立方程式を解くことにより、前記試料ガスの各成分の分圧を計算する、

ことを特徴とする請求項7記載のガス分析方法。

[9] 前記カラム通過工程は互いに異なるキャリアガスを使用して前記試料ガスを通過させ、

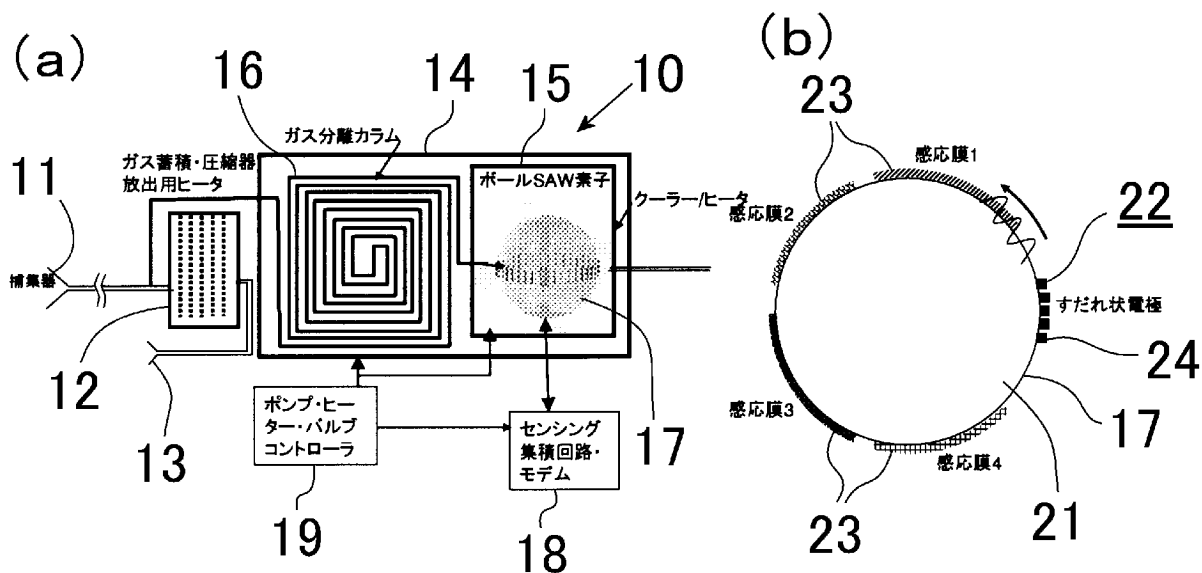
前記反応工程は各キャリアガスごとに前記試料ガスを前記反応部と反応させて、前記弾性表面波の減衰を変化させ、

前記測定工程は前記反応工程により変化した前記弾性表面波の前記減衰により決まる振幅を、各キャリアガスごとに測定し、

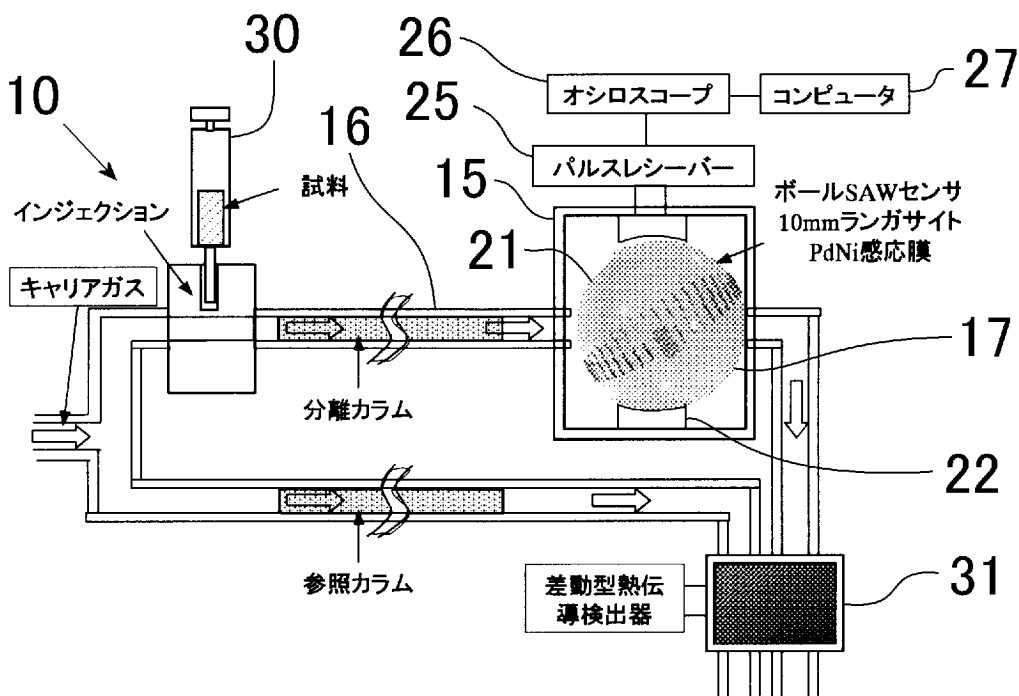
前記分析工程は、前記測定工程により測定された各キャリアガスごとの前記振幅の時間変化から前記試料ガスによる漏洩減衰を求め、前記漏洩減衰に基づいて前記試料ガスの成分の分圧を計算する、

ことを特徴とする請求項7記載のガス分析方法。

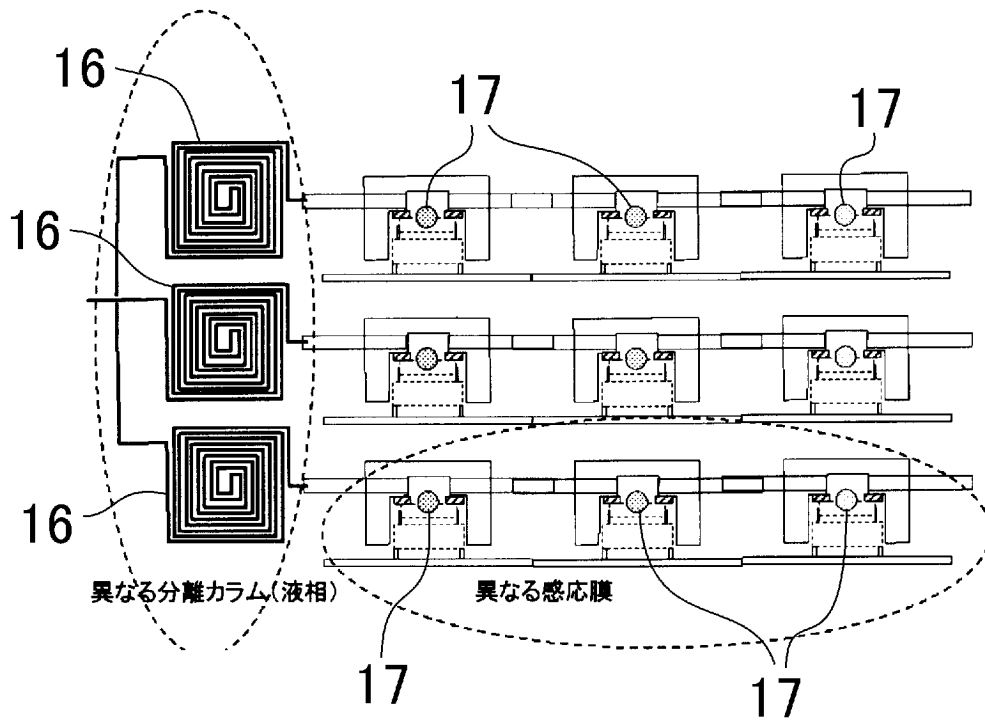
[図1]



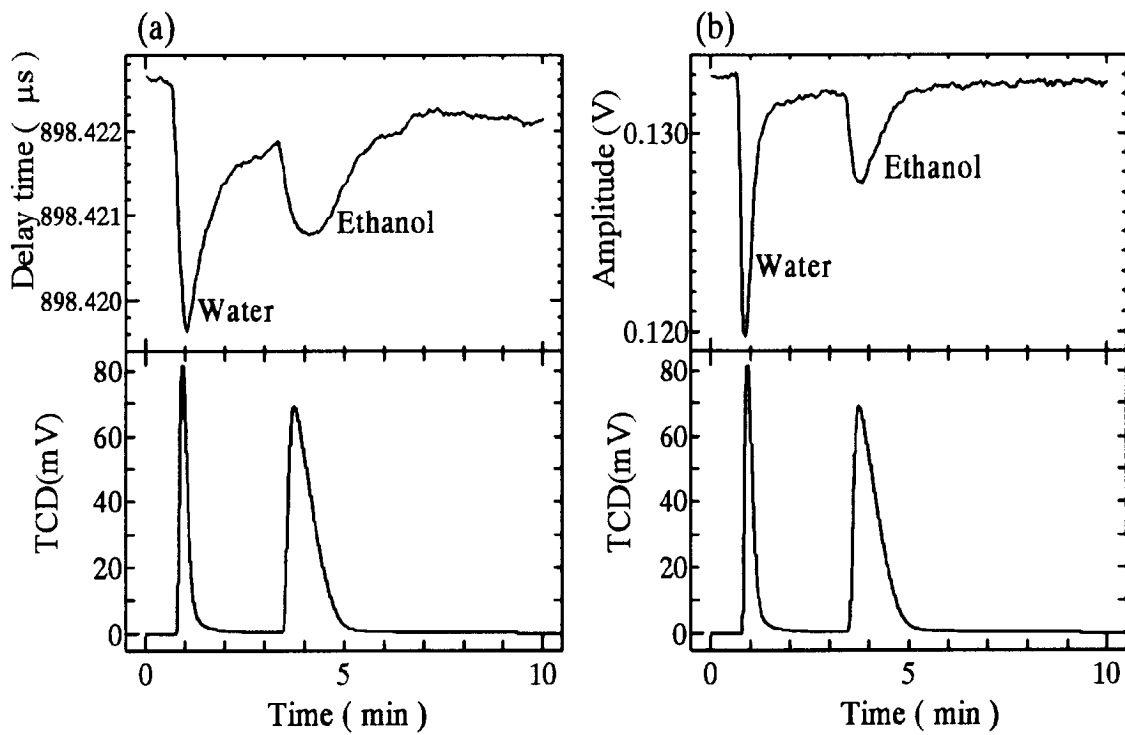
[図2]



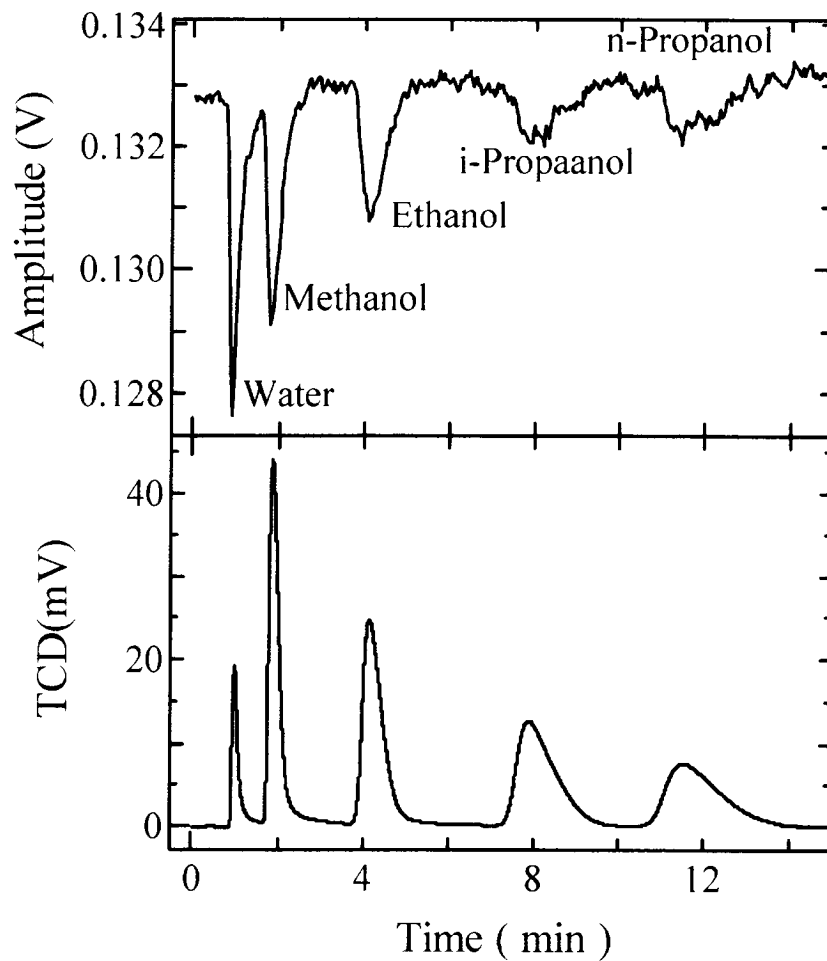
[図3]



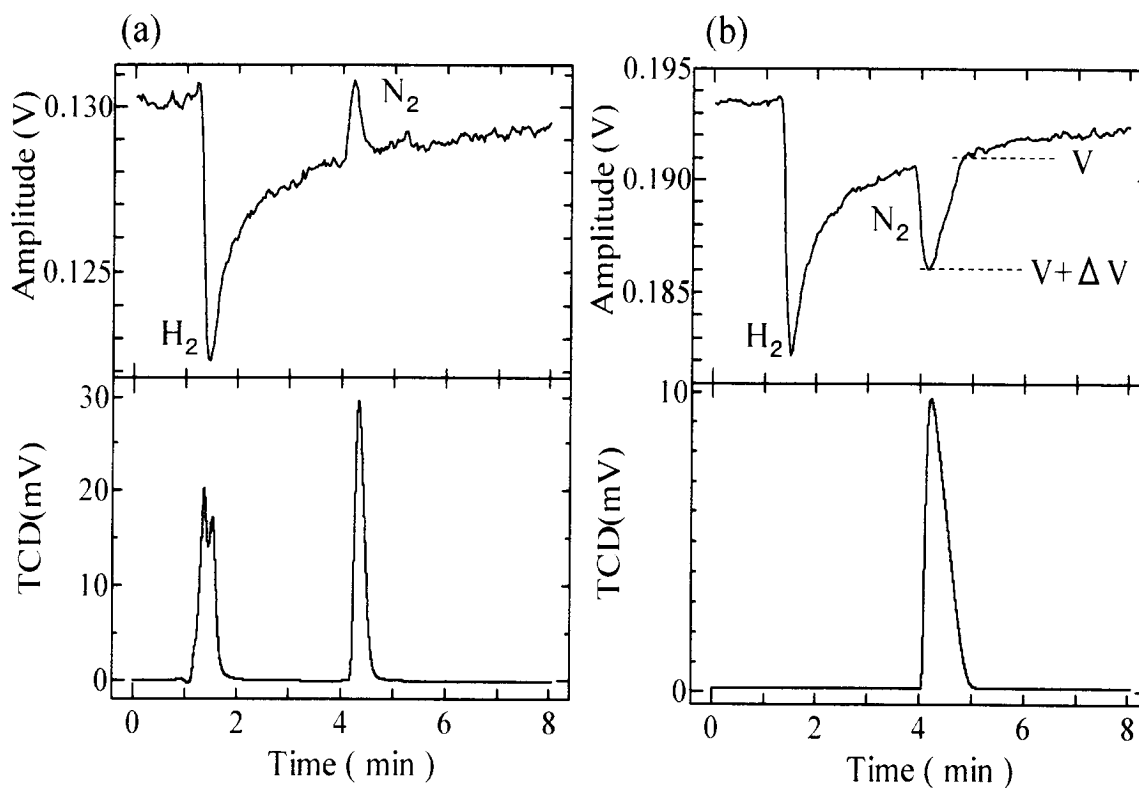
[図4]



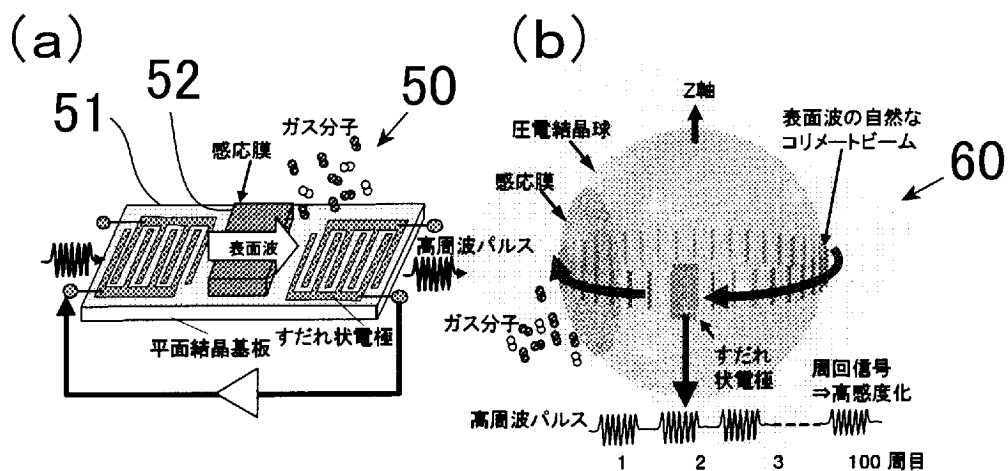
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N29/024(2006.01) i G01N30/62(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N29/00-29/52, G01N5/00-5/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 5289715 A (Amerasia Technology Inc.), 01 March, 1994 (01.03.94), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 5-8 3, 4, 9
Y A	WO 2004/086028 A1 (Kazushi YAMANAKA), 07 October, 2004 (07.10.04), Full text; all drawings (Family: none)	1, 2, 5-8 3, 4, 9
Y	JP 2004-514138 A (LATTICE INTELLECTUAL PROPERTY LTD.), 13 May, 2004 (13.05.04), Full text; all drawings & WO 02/40992 A1 & US 2004-261497 A1 & EP 1337844 A	2, 8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 August, 2007 (15.08.07)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2007 (28.08.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/060599

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-233069 A (Babcock-Hitachi Kabushiki Kaisha), 19 August, 2004 (19.08.04), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2005-291955 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 20 October, 2005 (20.10.05), Full text; all drawings & WO 2005/95947 A1	1-9
A	JP 2006-71482 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 16 March, 2006 (16.03.06), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 8-68781 A (Ricoh Co., Ltd.), 12 March, 1996 (12.03.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 5-172795 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-9
P,X	Naoya IWATA et al., "Gas Chromatography o Mochiita Ball SAW Sensor no Tashurui Gas eno Oto Kaiseki", Symposium on Ultrasonic Electronics Ronbunshu, Vol.27, 16 November, 2006 (16.11.06), pages 367 to 368	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N29/024(2006.01)i, G01N30/62(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N29/00-29/52, G01N5/00-5/04		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US 5289715 A (Amerasia Technology Inc.) 1994.03.01, 全文、全図 (ファミリーなし)	1,2,5-8 3,4,9
Y A	WO 2004/086028 A1 (山中一司) 2004.10.07, 全文、全図 (ファミリーなし)	1,2,5-8 3,4,9
Y	JP 2004-514138 A (ラティス インテレクチュアル プロパティーズ リミテッド) 2004.05.13, 全文、全図 & WO 02/40992 A1 & US 2004-261497 A1 & EP 1337844 A	2,8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.08.2007	国際調査報告の発送日 28.08.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 田中 洋介 電話番号 03-3581-1101 内線 3292	2W 3009

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-233069 A (バブコック日立株式会社) 2004.08.19, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2005-291955 A (凸版印刷株式会社) 2005.10.20, 全文、全図 & WO 2005/95947 A1	1-9
A	JP 2006-71482 A (凸版印刷株式会社) 2006.03.16, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-68781 A (株式会社リコー) 1996.03.12, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 5-172795 A (三洋電機株式会社) 1993.07.09, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-9
P, X	岩田尚也 他, ガスクロを用いたボール SAW センサの他種類ガスへの応答解 析, 超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム論文集, Vol. 27, 2006.11.16, pp. 367-368	1