

## 報 文

## 電気伝導度検出器としての水晶発振子とその分析への応用

野村 俊明<sup>®</sup>, 高田 主岳<sup>\*</sup>, 三井 利幸<sup>\*\*</sup>

(1991 年 11 月 5 日受理)

オシレーターから水晶発振子への回路を開き、その部分（電極）を液体に浸しても、水晶発振子は安定に発振し、その際の基本振動数は、電解質溶液に浸した場合には電気伝導度に、又、有機溶媒に浸したときには主に誘電率に依存して変化する。線状電極を電解質溶液に浸した場合には、電気伝導度に比例して振動数が変化し、更に電極間隔が狭くなるほど感度が増加した。従って、この水晶発振子は溶液の電気伝導度や誘電率の検出器として用いることができるので、液体クロマトグラフの電気伝導度検出器として、又、容量分析の終点検出器としての利用を試みた。

## 1 緒 言

水晶発振子は大気中で安定に発振するので、種々の測定器の振動数の基準として、又、時計や温度計などに利用されている。又、この水晶発振子の表面に物質が付着すると、その付着量に比例して振動数が変化するので<sup>1)</sup>、大気中の種々の微量成分の定量に用いられてきた<sup>2)</sup>。

液体中においても、水晶振動子の表面に物質が付着すると、大気中の場合と同様に、付着した物質の質量に比例して振動数が変化することが分かり、液体中の種々の微量成分の定量に用いられてきた<sup>3)</sup>。特に最近では、超微小質量計測法<sup>4)</sup>に用いられるようになった。しかし、この際、浸された液体の密度、粘度、電気伝導度<sup>5)</sup>、誘電率<sup>5)</sup>及び沸点<sup>6)</sup>によっても、水晶発振子の基本振動数が変化するので、溶液中の微量成分を定量しようとする際には、これらの液性を一定にするように工夫されていた。又、溶液の電気伝導度により振動数が変化することから、滴定中の電気伝導度の変化を振動数変化として測定して、容量分析を行っている<sup>7)</sup>。

水晶発振子から蒸着されている電極をはがし、水晶振動子のそれぞれの側面に別々の電解質溶液を接触させ、その溶液をオシレーターに接続した無電極型水晶発振子<sup>8)</sup>、及び、水晶振動子を同一の液体中に浸し、両側面に一定の間隔をとって置かれた電極に電圧を印加するよ

うにした電極分離型水晶発振子<sup>9)</sup>も、電極が蒸着されている普通的水晶発振子（ノーマル水晶発振子）と同様に、浸した溶液の液性によって基本振動数が変化し、水晶振動子の表面に付着した物質の質量に比例して振動数が変化する。従って、電極分離型水晶発振子を液体クロマトグラフの検出器として利用できる<sup>9)</sup>。

ノーマル水晶発振子は、溶液に浸された際に、蒸着された電極が侵されたりはく離したりして、発振なくなることがある。又、無電極型あるいは電極分離型水晶発振子においては、水晶振動子に電極が蒸着されていないので、ノーマル水晶発振子のような欠点はないが、白金線又は白金板電極を水晶振動子と同時に溶液中に浸すので、セルの複雑さは免れ得なかった。

水晶発振子の振動数 ( $F$ ) は、水晶発振子の等価回路中の直列共振回路であるキャパシタンス ( $C$ ) 及びインダクタンス ( $L$ ) との間に、式(1)の関係があることが知られている<sup>1)</sup>。

$$F = 1/\sqrt{LC} \quad (1)$$

従って、この等価回路から、水晶発振子の近傍にコンデンサーなどを導入すれば、振動数 ( $F$ ) に変化を生じることが予想された。水晶発振子からオシレーター<sup>10)</sup>に接続しているリード線の、一方又は両方を開き、それぞれを液体中に浸しても発振し、例えば、一方のみの端子を溶液中に浸した場合、水晶発振子の基本振動数は、浸された溶液の電気伝導度及び誘電率に依存して変化する。その変化の状態は、溶液中に浸した2本のリード線の形状により異なるが、電気伝導度とは一次で変化し、溶液の電気伝導度などの検出器として利用できるこ

\* 信州大学理学部化学教室: 390 長野県松本市旭 3-1-1

\*\* 愛知県警察本部科学捜査研究所: 460 愛知県名古屋市中区三の丸 2-1-1

とが分かった。

溶液の電気特性を測定するために、古くから種々の方法が報告され、他方面に利用されているが、分析化学関係でも、例えば、液体クロマトグラフの検出器や種々の滴定の終点検出などに利用されている<sup>10)</sup>。本実験に用いている水晶発振器も、同様に、液体クロマトグラフの検出器や滴定の終点検出に利用できることが分かった。この方法を用いれば、検出器の小型化、すなわち、微量試料への適用や、高振動数の水晶発振器の利用による高感度化が可能であり、将来の発展が期待できる。

## 2 実験

### 2.1 試薬

すべて市販特級品（和光純薬工業）をそのまま用いた。水はオートスチル（ヤマト科学，WG 25）により精製したイオン交換水を用いた。

### 2.2 装置

AT カット，9 MHz，金電極の水晶発振子を  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  に空調した容器に入れ、一方又は両方のオシレーターへのリード線を、Fig. 1 のように開き、それぞれの端は次のセルに接続した：1) 内径 2.0 mm のテフロン管に 0.5 mm $\phi$  の白金線を中心間隔 0.8 mm で管に垂直に挿入し、エポキシ樹脂で固定した [Fig. 2(a)]; 2) ガラス製フローセルに間隔が一定で液体に接する部分が平行になるように黒鉛棒（先端部分の直径，9.0 mm $\phi$ ）を挿入した [Fig. 2(b)]。試料である液体は定流量ポンプ（東京理化器械，MP-3）により一定流量で流し，セルに入る直前で恒温水槽（大洋科学工業，C-650）からの恒温水で，液体の温度を  $25.0 \pm 0.05^\circ\text{C}$  にした。水晶発振子へのオシレーターは定電圧電源（メトロニクス，523B）に接続し，振動数は周波数計（アドバンテスト，TR5822）及び記録計（東亜電波工業，FBR-251A）により測定した。溶液の電気伝導度は電導度計（堀場，DS-8M）により測定した。電気伝導度検出器としてのセル [Fig. 2(a)] を高速液体クロマトグラフ（島津，LC9A）に接続し，クロマトグラムを得た。この際の検出用テフロンセルは，内径 1.0 mm $\phi$  のテフロン管に 0.5 mm $\phi$  の白金線を，中心間隔 0.7 mm で挿入して用いた。なお，カラムは Shim-pack CLC-ODS (25 cm) を使用し，移動相には水，流量 0.5 ml min<sup>-1</sup>，注入量は 100  $\mu\text{l}$ ，カラム温度は  $40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  を用いた。又，オシレーターはトランジスタ<sup>11)</sup>あるいは集積回路 (IC) のいずれのオシレーターに接続しているリード線を開いても発振するが，本実験ではトラン

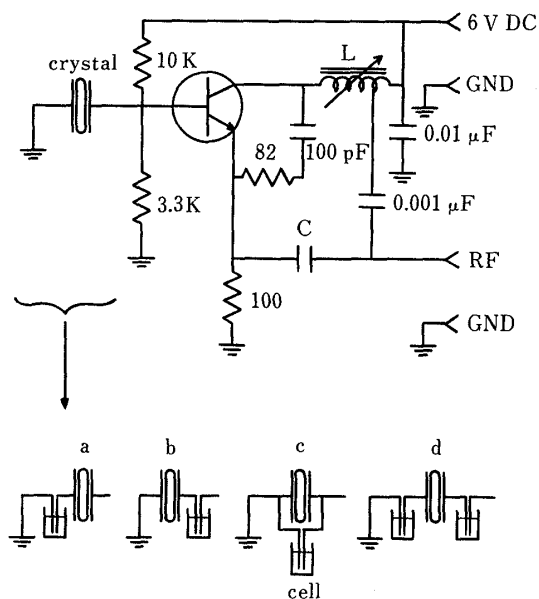


Fig. 1 Transistorized oscillator circuit

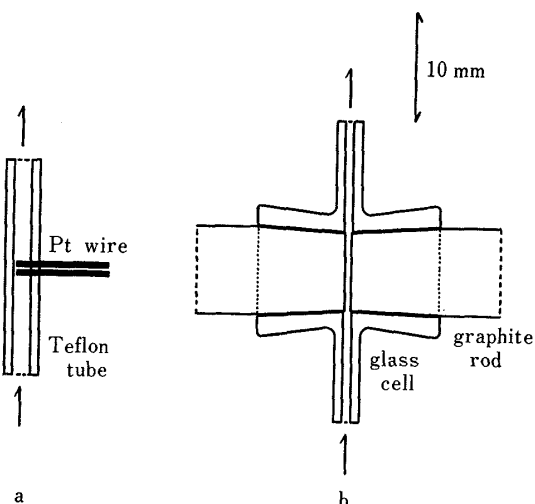


Fig. 2 Vertical section of the flow cells

a: Teflon tube flow cell for wire electrodes, b: glass flow cell for disk electrodes

ジスタオシレーターを用いた。

### 2.3 操作

フローセルに一定流量 (4.4 ml min<sup>-1</sup>) で水 (有機溶媒中での測定においてはエタノール) を流して，振動数を一定 ( $F_1$ ) にする。次にコックを切り換えて，種々の濃度の塩化カリウム溶液 (種々の有機溶媒) を流して振動数を一定 ( $F_2$ ) にする。再度コックを切り換えて，水

(エタノール) を流して次の実験に備える. ここで生じた振動数の変化,  $\Delta F = F_1 - F_2$ , をその液体の電気伝導度等による振動数変化とする.

### 3 結果及び考察

#### 3・1 発振回路と振動数変化

水晶発振子の発振回路の一部のリード線を開き, その部分を溶液中に挿入したときにも発振することが分かり, Fig. 1 の a, b, c 及び d に示すように, 開いた回路からのリード線を白金線などに接続し, Fig. 2(a) のように, テフロン管に挿入してフローセルを作製した. このセルに塩化カリウム溶液及び有機溶媒を流して水晶発振子の基本振動数に及ぼす影響を調べた. なお, この実験におけるフローセルは, 0.5 mm $\phi$  の白金線を, 白金線の中心間隔 1.5 mm で, 内径 1.0 mm のテフロン管に挿入したものを使用した.

Fig. 1(a) に示すように, 水晶発振子からのリード線を開いて溶液に挿入した場合, 一方の端を再びオシレーターに戻さずに接地する方法をとると, Fig. 3(a) に示すように, 水 (導電率  $0.05 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) に対する振動数の変化量は電気伝導度に比例して変化する. しかし, 電気伝導度が約  $1 \text{ mS cm}^{-1}$  以上では発振しなくなった. 一方, 溶液を出たリード線をオシレーターに戻した場合には, Fig. 3(b) に示すように, 感度は悪くなる

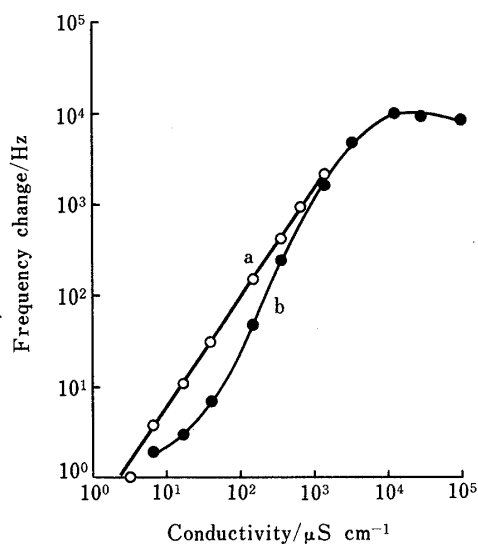
が, 高電気伝導度でも発振している. 切り開いたリード線をオシレーターに戻さず, 接地もせずに開放したときも安定に発振しているが, 電気伝導度の変化に対する振動数の変化は, 接地したときに比較して 2~3 割の感度の減少になった.

オシレーターから水晶発振子に入るリード線を開いて溶液に浸した場合 {Fig. 1(b)}, 水晶発振子からのリード線を再びオシレーターに入れたときのみ発振し, 感度は Fig. 3(a) と同じであった. しかし,  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$  よりも導電率が大きくなると発振しなくなった. 又, 水晶発振子からのリード線を開放又は接地したときは発振しなかった.

水晶発振子と並列に接続した端子を溶液に挿入した場合 {Fig. 1(c)} にも発振するが, 電気伝導度の高い部分で基本振動数がわずかに変化するのみであった.

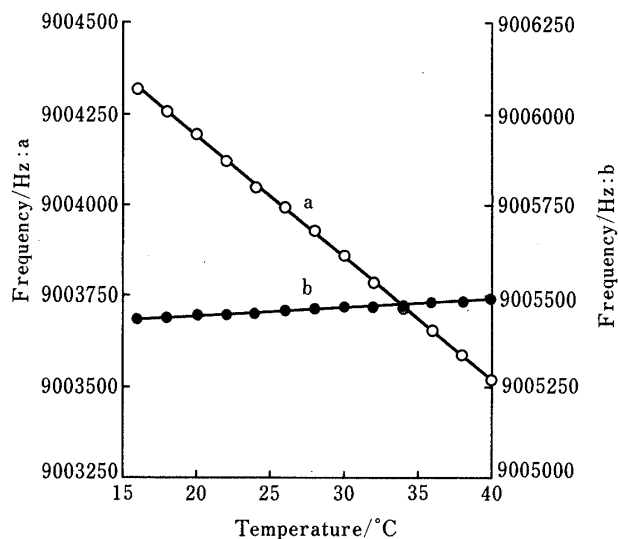
Fig. 1(d) に示すように, 水晶発振子へのリード線の両方を切断し, その切断部分の両方を液体に浸すか, どちらか一方を液体に浸し他方を浸さずにおいた場合のいずれにおいても, 多くの組み合わせにおいて発振したが, 液体の種類によっては水晶発振子の基本振動数にある程度大きな変化が認められたが, 多くの場合にはそれほど変化が認められなかった.

以上の接続方法のうち, 発振するものについて, 水及び有機溶媒を用いて誘電率 ( $\epsilon$ ,  $\text{F m}^{-1}$ ) に対する振動数



**Fig. 3** Dependence of the frequency on the conductivity

The platinum wire (0.5 mm $\phi$ ) electrode (distance between the electrodes: 1.0 mm) inserted in the Teflon tube (i.d. 1.0 mm) was connected to the earth(a) and the oscillator(b).



**Fig. 4** Dependence of the frequency on the temperature of potassium chloride (2.5 mM)(a) and water(b)

The Teflon tube (i.d. 2.0 mm) flow cell having platinum wire (0.5 mm $\phi$ ) electrodes (distance: 0.3 mm) was connected to the earth.

変化を調べたところ、Fig. 1(a) の接続方法で、誘電率  $2.01 \text{ F m}^{-1}$  のシクロヘキサンと  $78.5 \text{ F m}^{-1}$  の水との間で約 480 Hz の差が生じたのみであり、Fig. 1(d) の方法では数 Hz の差しか生じなかった。

従って、以後の実験においては、Fig. 1(a) のように接続し、更に一方の端を接地する方法で測定を行うことにした。

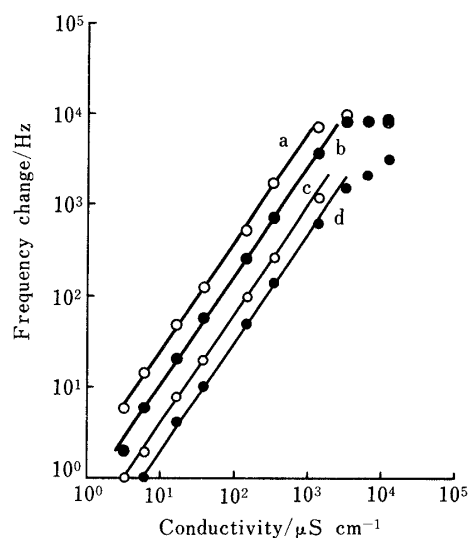
### 3・2 液温と振動数変化

内径 2.0 mm のテフロン管に 0.5 mm $\phi$  の白金線 2 本を中心間隔 0.8 mm で垂直に挿入したセルに、2.5 mM 塩化カリウム溶液を流し、その液温に対する水晶発振子の基本振動数の変化を調べた。{Fig. 4(a)} に示すように、温度の上昇とともに振動数は一次で変化した。一方、水の温度に対しては {Fig. 4(b)}、15 から 40°C までの間に約 45 Hz 変化したのみであり、温度依存性はほとんど認められなかった。このような電解質溶液の温度に対する基本振動数の変化は、電解質溶液の電気伝導度が温度によって変化するためである<sup>12)</sup>。

### 3・3 リード線（電極）間隔と振動数変化

#### 3・3・1 白金線電極を用いた場合 {Fig. 2(a)}

内径 2.0 mm のテフロン管に 0.5 mm $\phi$  の白金線 2 本を中心間隔を変化させて垂直に挿入したフローセルを用



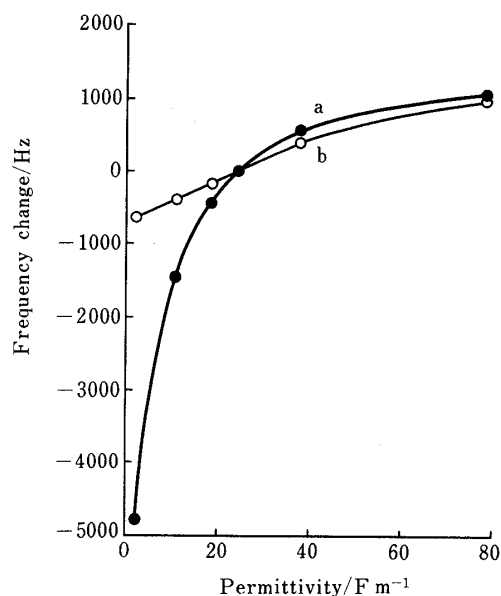
**Fig. 5** Dependence of the frequency change on the distances between the platinum wire electrodes inserted in the Teflon tube flow cell

Distances between the electrodes: a, 0.8 mm; b, 1.5 mm; c, 10 mm; d, 30 mm (other conditions as in Fig. 4)

い、種々の濃度の塩化カリウム溶液を流して、電極間隔と振動数との関係を調べた。電極間隔を狭くすればするほど、Fig. 5 に示すように、感度は上昇する。従って、感度を上げるためには、電極間距離を短くすればよいが、以後の実験においては、セル作製の都合上、電極間距離を 0.3 mm; すなわち、0.5 mm $\phi$  の白金線を用いた場合、線の中心間隔を 0.8 mm とした。なお、この電極による振動数変化を電極分離型水晶発振子<sup>9)</sup>と比較したところ、両者とも一次で変化した。しかし、本法による測定の方が感度が約 1/3 悪かった。しかし、セルの作製法を検討して、電極間距離をより狭くすれば、より高感度の検出器になると思われた。又、線電極を用いて振動数変化に対する誘電率の影響を有機溶媒を用いて測定した結果、Fig. 6(b) に示すように、3・1 の結果よりも感度が増加し、電極間隔により誘電率に対する感度も変化することが分かった。

#### 3・3・2 平面電極を用いた場合 {Fig. 2(b)}

電極間隔の異なる Fig. 2(b) のセルを作製し、種々の濃度の塩化カリウム溶液を流して電気伝導度の、又、水及び有機溶媒を流して誘電率の影響を調べた。電気伝導度に対しては、線電極よりも感度が悪く約 1/10 であり、しかも、一次で変化する範囲の上限が約  $500 \mu\text{S cm}^{-1}$  まで



**Fig. 6** Dependence of the frequency change on the permittivity

a: glass flow cell having disk electrodes (distance: 0.5 mm), b: Teflon tube (i.d. 2.0 mm) flow cell having platinum wire (0.5 mm $\phi$ ) electrodes (distance: 0.3 mm)

であった. 又, この変化の状態は電極間の距離にはそれほど影響されなかった. 一方, 誘電率に対しては, Fig. 6(a) に示すように, 大きく変化した. この変化の状態は, 電極間距離に依存し, 間隔が 0.5 mm のときが一番変化量が大きかったが, これより間隔が狭くても広くても振動数の変化量は少なくなった. 又, 溶液には, 水晶発振子より後の部分 (Fig. 2(a)) で浸し, しかも, 出てきた端子はオシレーターに戻さずに接地するほうが, 誘電率により振動数が大きく変化 (Fig. 6(b)) した. なお, 溶液に接する電極の面積は大きいほうが大きな振動数変化を得ることができた.

### 3・4 振動数変化に影響する溶媒の物理的特性値

線及び面電極を用いた水晶発振子の振動数変化と各溶媒の物理的特性値との関係を, 重回帰分析を用いて検討した. Table 1 に示すように, 6 種類の溶媒間での, 各物理的特性値と振動数変化との間の重相関係数は, 線電極では比誘電率 ( $\epsilon$ ) が最も強く, 次いで表面張力 ( $\gamma$ ,  $\text{N m}^{-1}$ ) であった. 面電極では振動数変化と強い重相関係を示す物理的特性値はなく, 最も強い重相関係を示す双極子モーメント ( $\omega$ ,  $\text{C m}$ ) でも 0.816 であった. このことから, 線電極については, 各溶媒による振動数変化の違いは, 比誘電率, 分子量 ( $M$ ,  $\text{g mol}^{-1}$ ), 蒸気圧 ( $P$ ,  $\text{Pa}$ ) 及び表面張力の影響が大きいものと考えら

れる.

既に述べたように, 振動数変化に対して, 比誘電率が他の物理的特性値と比較して強く影響しているが, ただ 1 種類の物理的特性値あるいは個々の物理的特性値が, それぞれ独立したものとして, 振動数変化に影響を与えているのではなく, 互いに影響しあっているものと考えられるので, Table 1 で検討したすべての物理的特性値を用いて, 複数の物理的特性値相互間の関係から, 振動数変化を検討した. その結果, 線電極については, 溶媒の各物理的特性値と振動数変化 ( $\Delta F$ ,  $\text{Hz}$ ) との間の関係は, 式(2)で表すことができる.

$$\Delta F = -8.49\epsilon - 0.52M + 0.04P + 0.01\gamma + 75.31 \quad (2)$$

このときの重相関係数が 0.998 であることから, これらの物理的特性値が溶媒の振動数変化をほぼ決めているものと考えられる.

面電極については, Table 1 に示したように, 線電極における比誘電率のような, 溶媒と振動数変化との間に強い相関関係のある物理的特性値はなく, 既に述べたように, 双極子モーメントがやや大きい程度である. そこで, 線電極の場合と同様に, Table 1 で検討したすべての物理的特性値を用いて, 物理的特性値相互間の関係から振動数変化を検討した. その結果, 溶媒の各物理的特性値と振動数変化との間の関係は, 式(3)で表すことができる.

$$\Delta F = -17.33\omega - 3.87\epsilon + 2.24P - 2.18\eta + 0.19\text{mp} + 559.61 \quad (3)$$

ここで,  $\eta$  及び  $\text{mp}$  はそれぞれ粘度 ( $\text{J s}^{-1}$ ) 及び融点 ( $^{\circ}\text{C}$ ) である. このときの重相関係数は 1.000 となり, これらの物理的特性値が溶媒の振動数変化を決めているものと考えられる.

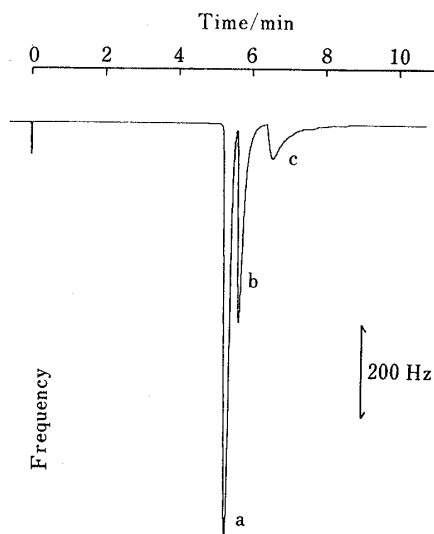
更に, 正準相関分析から, 線電極及び面電極における溶媒の各物理的特性値と振動数との関係は, 線電極においては, 比誘電率が重相関係数 0.998 に対して大きく寄与しているが, 面電極においては, 粘度, 蒸気圧, 比誘電率, 双極子モーメント及び融点の各物理的特性値が, 重相関係数 1.000 に対して, すべて同程度に寄与している.

以上の結果から, 各溶媒による振動数変化は, 推定どおり, 各溶媒の個々の物理的特性値が 1 対 1 で対応しているのではなく, それぞれが互いに影響を及ぼしあって決定されているものと推定される.

Table 1 Multiple correlation coefficient between the physical properties of organic solvents and the frequency of the piezoelectric quartz crystal connected to the Teflon tube (i.d. 2.0 mm) flow cell having platinum wire (0.5 mm $\phi$ ) electrodes (distance: 0.2 mm), or the glass flow cell having graphite disk electrodes (distance: 0.5 mm) immersed in the organic solvents

| Physical property | Multiple correlation coefficient |                |
|-------------------|----------------------------------|----------------|
|                   | Wire electrode                   | Disk electrode |
| Molecular weight  | 0.8872                           | 0.6649         |
| Vapor pressure    | 0.8840                           | 0.7563         |
| Surface tension   | 0.8915                           | 0.5758         |
| Permittivity      | 0.9825                           | 0.7465         |
| Melting point     | 0.7493                           | 0.7110         |
| Dipole moment     | 0.4471                           | 0.8161         |
| Density           | 0.1815                           | 0.2723         |
| Viscosity         | 0.7647                           | 0.6398         |

Organic solvents: cyclohexane, diethyl ether, 1,2-dichloroethane, 2-butanone, acetone and ethylene glycol



**Fig. 7** Chromatogram of carboxylates obtained using the Teflon tube (i.d. 1.0 mm) flow cell having platinum wire (0.5 mm $\phi$ ) electrodes (distance: 0.2 mm)

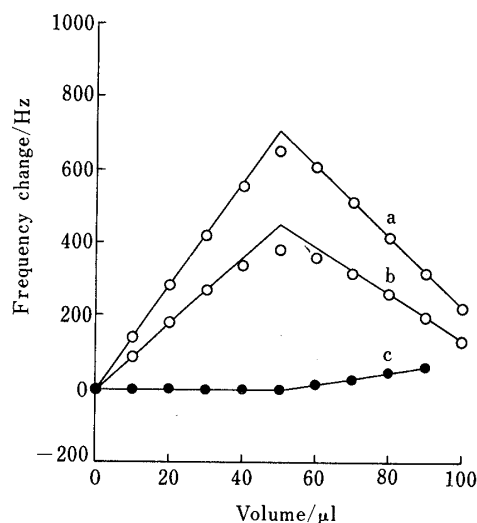
a: sodium formate, b: sodium acetate, c: sodium propionate; Concentration of carboxylate: 100 ppm; Injection volume: 100  $\mu$ l; Mobile phase: water, Column: Shim pack CLC-ODS, Temperature: 40.0  $\pm$  0.1 $^{\circ}$ C

## 4 応 用

### 4.1 液体クロマトグラフ検出器としての応用

線電極を電解質溶液に浸した場合に、水晶発振子の振動数はその溶液の電気伝導度のみに依存して変化する。

又、この線電極は電極間距離が短いほど高感度になるので、液体クロマトグラフの微小な検出器として有望である。そこで、内径 1.0 mm $\phi$  のテフロン管に、0.5 mm $\phi$  の白金線を中心間隔が 0.7 mm になるように挿入したフローセルを作製し、このセルを検出器としてクロマトグラムを求めた。試料にはカルボン酸塩を、移動相に水を用いた結果、Fig. 7 に示すように、それぞれのカルボン酸塩が感度よく分離できた。従って、液体クロマトグラフにおいて、カラムによって分離された物質の電気伝導度が移動相の電気伝導度と異なるような場合には、線電極を検出部とする水晶発振子を検出器として用いることができる。又、この検出器は、既に報告した電極分離型水晶発振子を用いた検出器（この検出器は溶液の密度、粘度、電気伝導度、誘電率、沸点などによって振動数が変化する）<sup>9)</sup>と同程度の検出感度を持っていることが分かった。



**Fig. 8** Titration graph using piezoelectric quartz crystal detector

Two platinum wires {0.5 mm $\phi$ , 10 mm(a and b) and 2 mm length(c)} having 0.2 mm distance were immersed in the solutions. a and b: acid-base titration, titration of 0.5 mM hydrochloric acid (10 ml) with 0.1 M sodium hydroxide solution. c: precipitation titration, titration of 0.5 mM sodium chloride (10 ml) with 0.1 M silver nitrate solution

### 4.2 容量分析の終点検出器としての応用

従来より、滴定における終点検出の手段として種々の方法が用いられているが、水晶発振子を用いる方法<sup>7)</sup>として、水晶発振子を直接滴定溶液中に浸し、滴定中の液性、特に電気伝導度、の変化を振動数変化として検出し、終点を決定している。この方法は、水晶発振子を直接溶液中に浸すので、水晶発振子が損傷を受けること、滴定条件を厳密に一定にしなければ、振動数が変化することなど、多くの欠点がある。本法は 2 本のリード線を滴定溶液に浸すのみでよいので、これらの欠点を除くことができると予想された。

検出器には、2 本のリード線としての 0.5 mm $\phi$  の白金線を 0.2 mm の間隔で平行に置き、先端部の 2.0 mm を露出させて、残りは樹脂で被覆したものを用いた。この検出器を約 10 ml の試料溶液中に浸し、マイクロピペットで滴定溶液を滴下して、滴下ごとに振動数を測定して、滴定曲線を作成した。Fig. 8 に示すように、例えば、中和滴定や沈殿滴定などのように、滴定中に溶液の電気伝導度が変化する低濃度の滴定の検出器として、線電極をもつ水晶発振子を用いることができる。又、この検出器の場合には、溶液に接する検出部が長いほうが、滴定終点をより正確に求めることができた。更に、本法

はかき混ぜ速度などの滴定条件に左右されずに再現性がよく滴定することができた。

以上を要約すると, 水晶発振子の発振回路の一部を溶液に浸すことにより, 水晶発振子の基本振動数が変化するので, この性質を利用して電気伝導度又は誘電率の検出器として利用できることが分かった。この検出器は水晶発振子を直接溶液に浸さないで, 今までの水晶発振子を直接溶液に浸して振動数を測定する方法よりも, より安定に発振する。

従って, 高周波数の水晶発振子の使用が可能になり, 感度の増加が期待できる。又, 電極間隔, 面積などを改良することによっても, 感度の増加が期待できる。特に, 溶液に接する電極端子は, サブミリあるいは更に微小な構造を取り得るので, 測定容器の微小化すなわち微量溶液での実験が可能になる。なお, 本報では, 電極を液体中に浸し, その際の発振挙動を検討し報告したが, この電極が大気中にあっても発振するので, このことについては後日報告したい。

(1991 年 11 月, 日本分析化学会)  
第 40 年会において一部発表)

## 文 献

- 1) G. Sauerbrey: *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959).
- 2) J. J. McCallum: *Analyst* (London), **114**, 1173 (1989).
- 3) T. Nomura, M. Watanabe, T. S. West: *Anal. Chim. Acta*, **175**, 107 (1985).
- 4) 直井勝彦: 化学と工業, **45**, 218 (1992).
- 5) 野村俊明, 田中文人: 分析化学, **39**, 773 (1990).
- 6) T. Nomura, T. Mitsui: unpublished results.
- 7) S-Z. Yao, Z. H. Mo, L-H. Nie: *Anal. Chim. Acta*, **229**, 205 (1990).
- 8) T. Nomura, F. Tanaka, T. Yamada, H. Itoh: *Anal. Chim. Acta*, **243**, 273 (1991).
- 9) T. Nomura, T. Yanagihara, T. Mitsui: *Anal. Chim. Acta*, **248**, 329 (1991).
- 10) 藤嶋 昭, 相沢益男, 井上 徹: “電気化学測定法, 上”, (1989), (技報堂出版).
- 11) T. Nomura, M. Okuhara: *Anal. Chim. Acta*, **142**, 281 (1982).
- 12) 日本化学会編: 化学便覧基礎編, 改訂 2 版”, p. 1180 (1975), (丸善).



**Use of a piezoelectric quartz crystal as a conductivity detector and its analytical application.** Toshiaki NOMURA, Kazutake TAKADA\* and Toshiyuki MITSUI\*\*  
(\*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University, 3-1-1, Asahi, Matsumoto-shi, Nagano 390; \*\*Criminal Science Laboratory, Aichi Prefecture, 2-1-1, Sannomaru, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi 460)

When one of the leading wires from an oscillator to a piezoelectric quartz crystal was cut off and then the cut parts (electrodes) were immersed in a solution, the crystal oscillated and the frequency of the crystal having the electrodes immersed in the electrolyte solution shifted with the conductivity and that in organic solvents shifted mainly with the permittivity. The frequency changes of the crystal having wire electrodes immersed in the electrolyte solutions were proportional to the conductivities and increased with decreasing distance of the electrodes. The crystal, therefore, could be used to the conductivity or permittivity detector. The crystal having the wire electrodes was used for the detectors of liquid chromatograph and titrations.

(Received November 5, 1991)

## Keyword phrases

frequency change; piezoelectric quartz crystal detector for conductivity; liquid chromatography; titration; permittivity.