

ファイバオプティクスによる pH センサの開発

Development of pH sensor by using fiber-optics

○鈴木英之, 金井博幸, 石沢広明, 西松豊典, 鳥羽栄治

○H.Suzuki, H.Kanai, H.Ishizawa, T.Nishimatsu, E.Toba

信州大学大学院

Shinsyu Univ.

Abstract : This paper describes a fiber-optic pH sensor using pH indicator dye and its application to industrial examinations. In this research, a sensor chip fabricated by sol-gel process contains a pH indicator dye membrane, Fluorescein, HPTS has been employed as the luminous reagent. Sensor chip with the end of optical fiber bundle were experimentally investigated as a pH modulation sensor in visible light. Moreover, we have clarified various characteristics this pH sensor.

1. はじめに

今日, pH の測定は水を利用するあらゆる分野で行われており, 化学工業において工業廃水・生活廃水の測定, 医学分野では胃・食道内の消化液¹⁾ の測定, 上水道・農業用水・水族館の水質検査など極めて広い分野で行われています。

現在の主な pH 測定方法として, 電気的測定法と比色測定法²⁾ が考えられている。電気的測定法の主な測定法であるガラス電極測定法は正確な pH を定量的に測定することは可能であるが, 電場や周囲の環境などの影響を受けやすいという問題点を抱えている。また, 比色測定法は測定に時間が掛かり, さらに原理的には定量的な pH の測定には向かないという問題点を抱えている。

そこで, 本研究ではこれらの問題点を解決するために, 低損失・軽量・絶縁性など優れた特徴を有する光ファイバと pH の変動に伴い光強度が変化する蛍光性酸塩基指示薬とを組み合わせた pH センサ測定システムの構築を試みた。このような光ファイバを用いたセンサは, 従来の測定法に比べて化学的な安定性, 生体に対する安全性などに優れているという特徴を持っている。本研究では, 蛍光性酸塩基指示薬と光ファイバとを組み合わせた pH センサの諸特性を明確にすることにより工業・医療分野への応用の可能性について検討した。

2. 測定原理

蛍光性酸塩基指示薬は水溶液中の水素イオンと可逆的に反応し光学的変化が生じる。これは pH の変化に伴うイオン化によって, 蛍光分子の電子構造が変化するためである。従って, 蛍光性酸塩基指示薬を含有したセンサチップを溶液中に挿入すると, 水

素イオン濃度が溶液とセンサチップの内部とで平衡状態になり、その水素イオン濃度に依存してセンサチップの蛍光スペクトルが変化する。センサチップは各 pH ごとに Fig.1 に示すような固有の蛍光スペクトル特性を有している。この蛍光スペクトル特性と pH との関係性を測定することにより pH を定量的に求めることが可能となる。

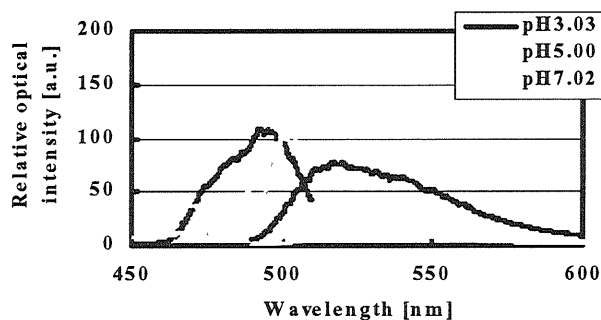


Fig.1 Relation between relative optical intensity and wavelength (Fluorescein).

3. 測定装置^{3), 4)}

光伝送路としてランダム型の光ファイババンドルを用い、その端面に pH の変化に伴って蛍光強度を変化させる蛍光性酸塩基性指示薬を石英ガラス基盤(直径 14mm、厚さ 0.5mm)上にスピコート法によりコーティングして作製したセンサチップを取り付け、pH センサ測定システムを構築している。Fig.2 に pH センサ測定システムの概要を示す。

光源としてキセノンランプを用い、この光を一定の波長のみを透過する光学フィルタを通して、特定の波長の励起光のみを伝送側の光ファイババンドルに入射させる。センサ部まで導かれた励起光は、センサチップに塗布された蛍光性酸塩基指示薬により蛍光を発する。この蛍光を受光側の光ファイババンドルに入射させる。受光側の光ファイババンドルは 2 分岐しており、蛍光のピーク波長と pH に依存していない波長を透過する光学フィルタに接続されている。この光学フィルタを透過した蛍光強度はフォトダイオードにより検出され、アンプで増幅した後、ローパスフィルタを通し、デジタルマルチメータで電圧値を測定する。なお、2 波長の蛍光強度比を求めることによりセンサの測定精度を向上させている。

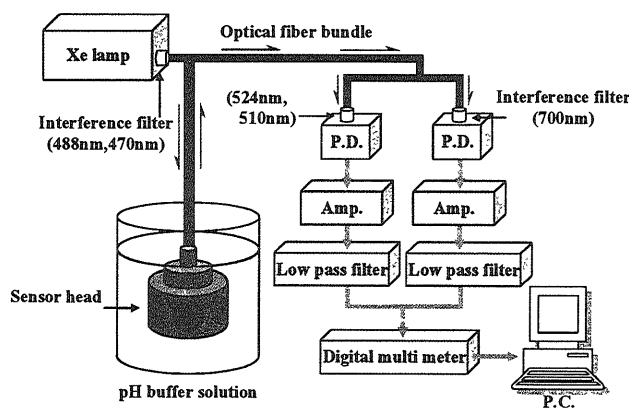


Fig.2 Arrangement of a fiber-optical pH sensor system using fluorescence.

4. 実験結果

Fig.1 より Fluorescein の励起波長は 488nm であり, 蛍光のピーク波長は 524nm であり, さらに, HPTS の励起波長は 470nm であり, 蛍光のピーク波長は 510nm であることが判明した.

Fluorescein 及び HPTS センサチップの pH と蛍光強度の関係を測定した結果を Fig.3, Fig.4 に示す.

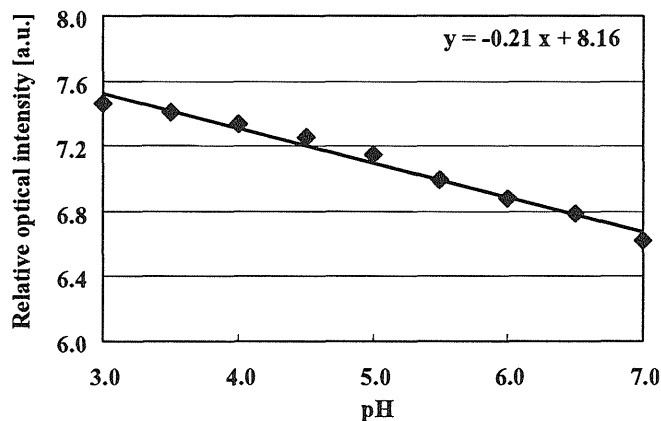


Fig.3 Relation between relative optical intensity and pH (Fluorescein).

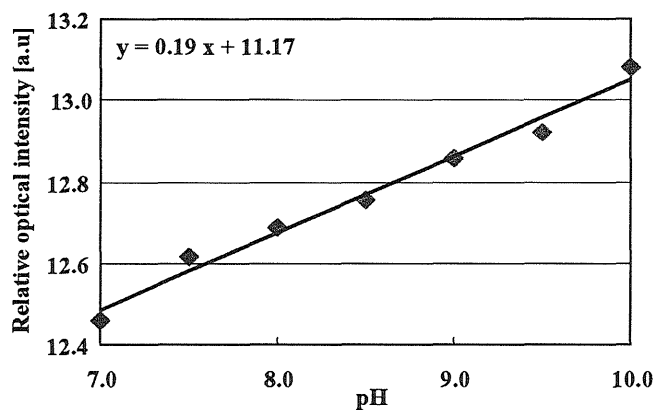


Fig.4 Relation between relative optical intensity and pH (HPTS).

これらの測定結果より, Fluorescein センサチップでは pH3.00~pH7.00 の範囲で, HPTS センサチップでは pH7.00~pH10.00 の範囲で pH と蛍光強度の間に直線的比例関係が成立していることが判明した.

本 pH センサシステムの測定感度・測定精度・応答速度などの諸特性を Table 1 に示す.

Table 1 Characteristics of a fiber-optic sensor system

Sensor chip	Sensitivity	Accuracy	Response time
Fluorescein	0.21 [pH ⁻¹]	±0.18 [pH]	35 [sec.]
HPTS	0.19[pH ⁻¹]	±0.27 [pH]	52 [sec.]

Fluorescein センサチップの方が HPTS センサチップより，測定感度・測定精度・応答速度ともに優れていることが判明した。また，これら2つのセンサチップを併用することにより，pH の測定範囲を拡大することが可能であると考えられる。

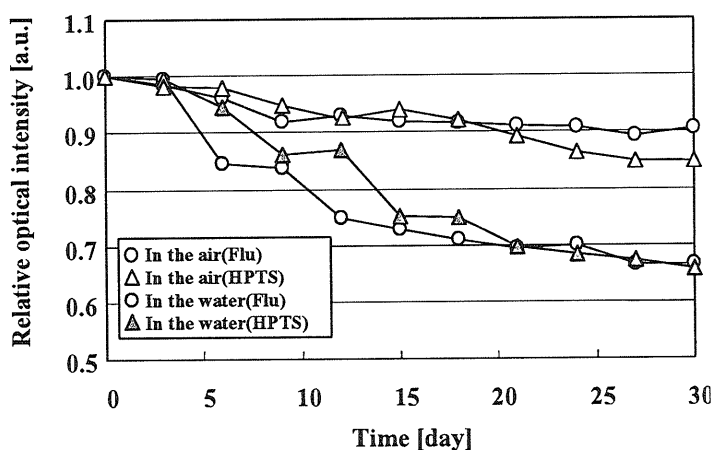


Fig.5 Durability of sensor chip

Fig.5 は，センサチップの耐久性について検討した結果を示す。1ヶ月間空気中で放置した機能性膜は約10~15%蛍光強度が減少し，水中に放置した機能性膜は約35%蛍光強度比が減少することが判明した。蛍光強度比が減少した原因として，機能性膜の水中での剥離，センサヘッドに機能性膜を取り付ける際の物理的な損傷などが考えられる。

5. まとめ

- Fluorescein センサチップは pH3.00~pH7.00 の範囲で，HPTS 機能性膜は pH7.00 ~pH10.00 の範囲で pH と蛍光強度比の間に直線的比例関係が成立し，この範囲で pH の定量的測定が可能であることが判明した。
- 機能性膜は空気中で保管する場合 約20日間，水中で連続的に使用する場合 約7日間使用可能であることが判明した。

6. 参考文献

- 1) F.Baldini, P.Benchi : In vivo optical-fiber pH sensor for gastro-oesophageal measurements, Sensor and Actuators B Vol.29, No.1/3, pp164-169(1995)
- 2) 森村正直, 山崎弘明 : センサ工学, 朝倉書房, pp295-297(1982)
- 3) 北村友宏, 鳥羽栄治 他 : ファイバオプティクスによる pH センサの開発 SICE 予稿集(2001)
- 4) 鈴木英之, 鳥羽栄治 他 : ファイバオプティクスによる pH センサの開発 第49回応用物理学会予稿集 (2002)