

ファイバオプティクスによる酸素濃度センサの開発

Measuring oxygen concentration by using fiber optics

○ 岡本拓也* 相沢宏明* 金井博幸* 石澤広明* 西松豊典* 鳥羽栄治*

Takuya Okamoto, Hiroaki Aizawa, Hiroyuki Kanai, Hiroaki Isizawa, Toyonori Nishimatsu, Eiji Toba

信州大学

Shinshu university

This paper describes a fiber optic oxygen sensor using phosphorescence. Since the quenching ratio of phosphorescence is proportional to oxygen partial pressure by the Stern Volmer's formula, the oxygen concentration is possible to estimate from measured emission intensity. ¹⁾

Combining an optical fiber bundle with a luminescent material: Tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II)chloride/Silicone membrane, The method of measurement have superior characteristics that don't consume oxygen and restriction of measuring environment is few.

1. 研究目的・背景

酸素は我々、生命体にとって非常に重要な化学物質の一つであり、その濃度を把握することは非常に重要である。

今日、主な酸素濃度測定方法として、電解質溶液中に2種類の金属を浸漬し両電極間に一定電圧をかけると溶存酸素量に応じた電流が流れる事を利用したガルバニ電池式やポーラログラフ式等が考えられている。しかし、これら測定法は酸素濃度測定の際に酸素を消費することや、装置の小型化が困難であり、さらに、腐食性ガスを発生する場所や電気雑音下では測定できないという制約がある等、多くの問題点を抱えている。

そこで、本研究では物質に光を照射すると物質が蛍光もしくは燐光を発生する。これらの光が酸素分子により定量的に消光されるという現象に着目し、光ファイババンドル先端に発光素子のセンサチップ (Tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II)chloride/シリコン膜) を固定することにより発光プローブを製作した。さらに、試作した発光プローブの諸特性を明確にし、実用的な酸素濃度センサとしての検討を加えた。

2. 測定原理²⁾

一般に多環芳香族を有する物質に光を照射すると蛍光または燐光を発する。無酸素状態での発光強度を I_0 、任意の酸素濃度での発光強度を I とすると、酸素濃度と相対的発光強度(I_0/I)の間には(1)式のようなスターン・ボルマーの関係式が成立する。

$$I_0/I = 1 + K_{sv} [q] \quad \text{—————} \quad (1)$$

K_{sv} : Stern-Volmer constant

$[q]$: Oxygen concentration

I_0 : Optical intensity in anoxic state

I : Optical intensity in arbitrary oxygen concentration

従って、相対的発光強度(I_0/I)を測定することにより、酸素濃度 $[q]$ を算出することが可能となる。

3. 測定システム

Fig. 1 に本研究における酸素濃度測定システムの概要を示す。

光源である青色発光 LED (ピーク波長約 470nm) から照射された光はダイクロイックミラーを透過し、光ファイババンドルに入射され、光ファイババンドルを介してセンサチップに光を導く。センサチップは励起光を吸収することにより燐光を発する。この燐光は酸素分子により定量的に消光される。また、燐光は励起光より長波長側に移行(約 575nm) しており、この光は再び光ファイババンドルを介してダイクロイックミラーに達した際、ほぼ反射される。

更に、この光を干渉フィルタに通し、フォトダイオードで O/E 変換し、アンプリファイヤーで増幅し、パソコンに取り込む。なお、本実験では酸素濃度測定の校正用としてポーラログラフ式酸素濃度計を使用した。また、LED の光を干渉フィルタに通して O/E 変換し、パソコンに取り込むことにより LED の発光強度を測定した。

なお、密閉容器の酸素濃度は酸素ガス及び窒素ガスをパージすることにより変化させ、密閉空間の耐圧を考えガスをリークしている。

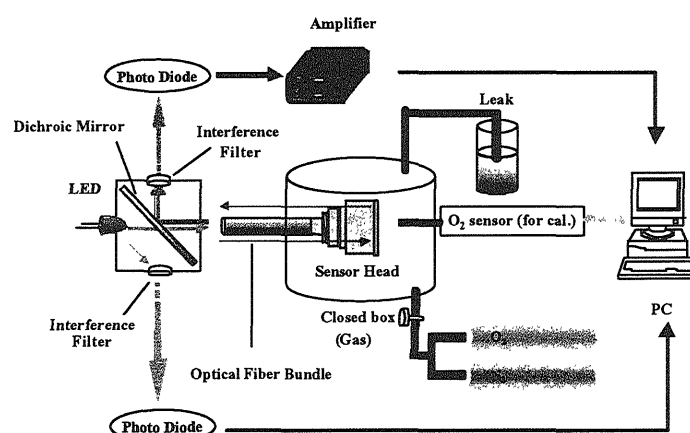


Fig.1 Arrangement for measuring oxygen concentration

4. 実験結果及び考察

本研究では、発光物質としてフェナントロリン(II)Ruthenium 錯体を使用している。この物質を N,N デメチルホルムアミドに溶解させ、シリコーンを加えることにより燐光発光溶液を作製する。この溶液をガラス基板上にスピンコート法により成膜することによりセンサチップを作製する。このセンサチップの吸光発光特性の測定はに蛍光分光光度計 (RF-5300PC: 島津製作所製) を使用した。フェナントロリン(II)Ruthenium 錯体を用いた場合の吸光発光特性を Fig.2 に示す。

ただし、縦軸は相対的発光強度、横軸は波長を示す。

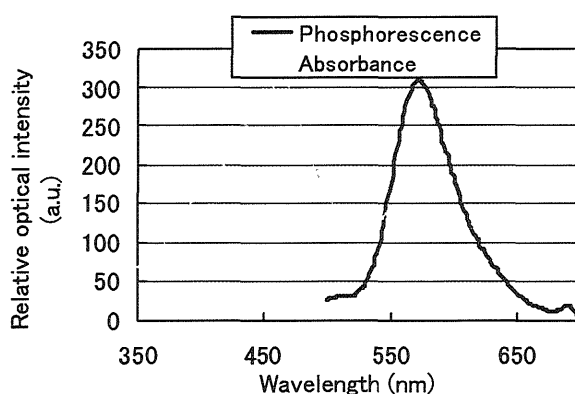


Fig.2 Absorption and phosphorescence spectrum of Tris(1,10-phenanthroline)ruthenium(II)chloride sensor chip

Fig.2 よりセンサチップの吸収ピークは波長約 465nm であり、発光ピークは波長約 575nm であることが分かった。これらの間のストークスシフトは約 110nm と比較的大きく、ピークネスも鋭い。さらに、可視光で励起すると可視域の光を発することも判明した。本研究で用いる青色 LED の主波長は約 470nm であり吸収ピークに近いことから、励起光に適していると考えられる。

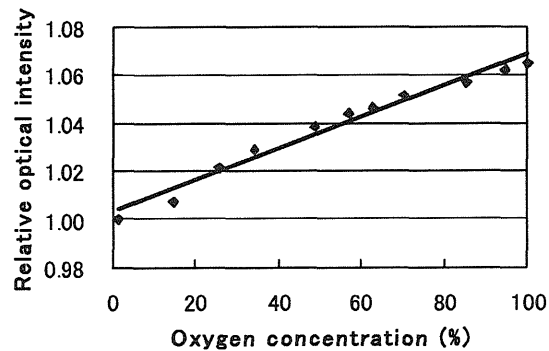


Fig.3 Relation between oxygen concentration and optical intensity

Table 1 Result of measurement for various characteristics

Accuracy (%)	Sensitivity (% ⁻¹)	Time constant(sec)	Settling time (sec.)
±4.3	0.0021	0.4	0.6

Fig.3 に発光プローブとしてフェナントロリン Ruthenium 錯体を用いた場合の酸素濃度と相対的発光強度との関係を示す。

Fig.3 より相対的発光強度と酸素濃度との間には直線的比例関係が見られ、Stern-Volmer の理論式とほぼ一致していることが判明した。よって、これらのことにより酸素濃度の測定が可能であることが判明した。

Table1 はステップ入力を加えた場合の出力応答を示す。Table1 より時定数、整定時間ともに 1 秒未満と応答速度が速く、市販の酸素濃度センサの応答速度が約 15 秒前後であることを考えると非常に優れている。

しかし、測定精度に関しては市販の酸素濃度センサの測定精度が約±0.5%であり、やや劣っている。この原因として燐光がフォトダイオードに達するまでに光の拡散や、損失などによって受光量が低下してしまうことや、校正用のセンサ自体が測定雰囲気左右され易いことなどが挙げられる。今後更に S/N 比を向上させるためにセンサチップの改良や測定システムの改良を検討する予定である。

参考文献

- 1) 鳥羽栄治,市川政宏ほか:「ファイバオプティクスによる酸素濃度センサの開発」
電気学会論文誌 E,Vol.119-E,No.1,pp27 (1999)
- 2) 外山浩司:「ファイバオプティクスによる酸素濃度センサの開発」
修士学位論文,pp20 (2003)