

ファイバオプティクスによる酸素濃度センサの開発

鳥羽 栄治 西松 豊典

信州大学 繊維学部 繊維システム工学科

1. 緒言

今日、工業・医療・環境などの分野で酸素濃度の測定は幅広い分野で必要とされている。これらの分野において、酸素濃度の測定は主に電気化学的測定法が考えられており、これらはいずれも電極を用いたものである。従って、これらの方法では温度や pH、流速の影響を受けやすいことや、測定中に酸素を消費してしまうなどといった多くの問題点を抱えている。本研究では、これらの問題点を解決し、実用的な工業・医療・環境用酸素濃度測定システムの開発を主要目的としている。

実験では多成分光ファイババンドルと発光物質 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ナフィオン膜) を組み合わせたオプトロード型の酸素濃度センサとセンシングシステムを作製し、これらの光学的諸特性を実験的に明らかにすると共に実用的なセンサとしての可能性について検討を加えた。

2. 測定原理

多環芳香族や芳香族炭化水素の物質に光を照射すると蛍光あるいは燐光を生ずることが知られている。この光エネルギーは酸素分子が存在すると電荷移動錯体を形成して酸素分子の方へ移動するために、酸素分子により定量的な消光現象が生ずる。無酸素状態及び酸素状態中での蛍光の発光強度を I_0 及び I とすると、この消光現象は酸素濃度と蛍光の消光比との間に下式に示すようなスターン・ボルマーの関係式が成立する。

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{\text{Sv}} \cdot P_{\text{O}_2}$$

K_{Sv} : スターン・ボルマー定数

P_{O_2} : 酸素分圧

上式において、発光強度比は酸素分圧に比例しており、蛍光の発光強度比 (I_0/I) を求めることにより酸素濃度の測定が可能となる。

3. 測定方法と結果

図 1 に $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ナフィオン膜の吸収及び蛍光スペクトルを示す。この吸収ピーク波長は 450-470nm、蛍光ピーク波長は 600nm であり、ストークスシフトが大きい事が判明した。この事は可視光で励起し、可視光の蛍光が生じているので生体組織を損傷させる心配がなく、生体計測用のセンサとしても利用出来る。

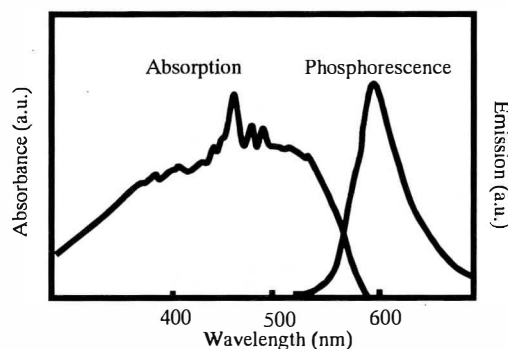


Fig.1 Absorption and phosphorescent spectra of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ absorbed in a Nafion membrane.

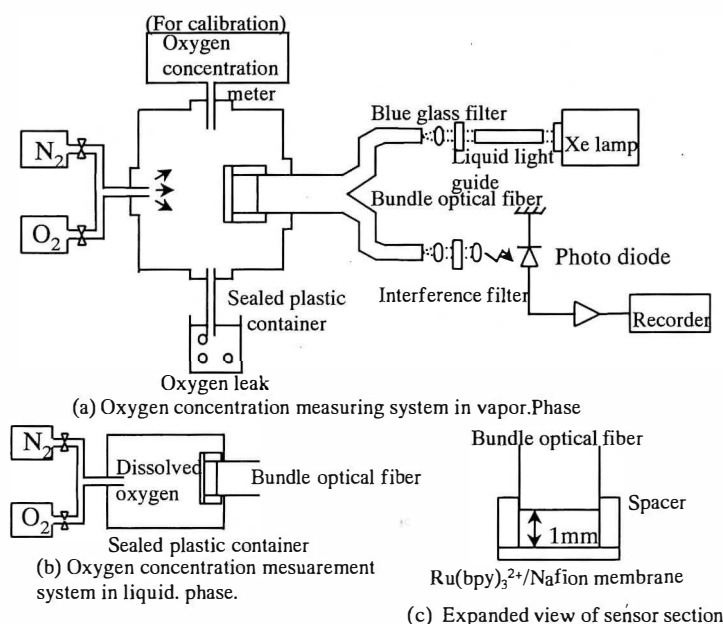


Fig.2. Arrangement for measuring oxygen concentration using fiber bundle

図2(a)、(b)に光ファイババンドルを用いた気相と液相での酸素濃度測定システムの概略を示し、図(c)にセンサ部の拡大図を示す。

光源として Xe ランプを使用し、この光出力をリキッドガイド、青色フィルタを通した後レンズで絞り、投光用光ファイババンドルに入射させる。光ファイバ出射端からの光を励起光とし、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ナフィオン膜に照射すると、この一部は散乱反射し、一部は発光膜に吸収されて赤色の蛍光を放出する。酸素濃度の変化による蛍光を受光用光ファイババンドルで拾い、干渉フィルタを通して、蛍光発光強度のみを受光素子で検出する。

光ファイババンドルは単ファイバの直径が $50\mu\text{m}$ 、開口数 (NA) が 0.56 の多成分ガラス光ファイバを約 700 本を使用し、投光用ファイバと受光用ファイバとがランダムになるように配列し、これを束ねて外径を 2mm にバンドル化している。また、投光部と受光部の光ファイババンドルの面積比は 1:1 とし、それぞれの直径を 1mm にバンドル化している。

本実験ではランダム型光ファイバの受光特性を考慮して発光プローブの光出力の S/N 比を向上させるために、光ファイバ出射端と $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ナフィオン膜とを完全に密着せず、1mm の間隔を離して一体化固定している。

発光プローブはプラスチック製の密閉容器内に挿入しており、容器内の酸素濃度は酸素ガス及び窒素ガスを混合して、任意の酸素濃度 (0-100vol%) に調整出来るようになっている。なお、気相の酸素濃度校正用としてガルバニ電極式酸素濃度計、液相の溶存酸素濃度校正用として、ウィンクラー変法による比色式測定計を使用した。

図3に気相と液相中での代表的な酸素濃度と相対的発光強度との関係を示す。気相と液相の両者とも酸素濃度と相対的発光強度との間には直線的比例関係が成立している。従って、スタン・ボルマーの式と実測値とが一致しており酸素濃度を測定することが可能である。

本センサの測定感度は気相で $0.0041\text{mV}/\text{vol}\%$ 、液相で $0.0024\text{mV}/\text{mg/l}$ である。さらに、本センサの 90% 応答は気相で 35s、液相で 50s であり、この値は従来の電極式センサとほとんど同じ値であった。

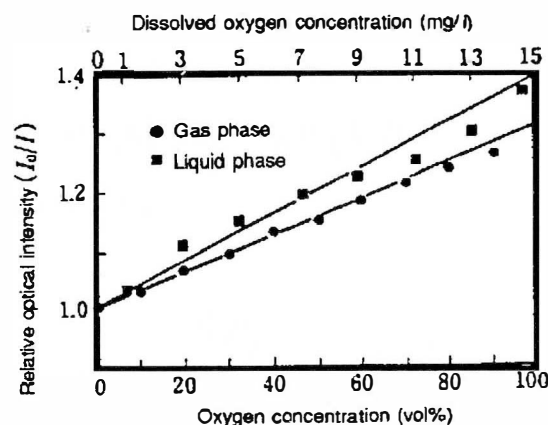


Fig.3 Relationship between optical intensity and oxygen concentration

4. 結論

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ナフィオン膜に可視光を照射することによって生ずる蛍光が酸素分子により定量的に消光するという現象に着目し、光ファイババンドルと $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ナフィオン膜とを組み合わせたオプトロード型酸素センサを製作し、この諸特性について明らかにした。さらに、本発光プローブを使用した気相と液相での酸素濃度測定を実験的に試み、これらの諸特性を検討した。また、臨床検査への応用として *in vitro* での血液の酸素濃度測定を試み、臨床検査への有効性を確かめた。本研究により得られた主な知見をまとめると次のようになる。

- (1) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ナフィオン膜は可視光 (450~470(nm)) で励起すると可視光の蛍光 (600(nm)) を放出することが判明し、生体計測に応用出来る。
- (2) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ナフィオン膜の蛍光強度の強度比と酸素濃度は直線的比例関係が成立しており、蛍光強度の強度比を求めることにより酸素濃度の測定が可能である。
- (3) 本センサは流速及びpHによる影響を受けずに酸素濃度の測定が可能であり、温度変化に対しては補正を要する。
- (4) センサデバイスの小型化が可能であり、同一のセンサで気相及び液相の酸素濃度測定が可能である。
- (5) *in vitro* で $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /ナフィオン膜の蛍光が血中酸素により消光することが確認でき、本センサを光ファイバカテーテル方式にすることにより *in vivo* で血中酸素濃度測定が期待できる。