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

1．はじめに

今日、酸素濃度の測定法として、ガスクロマトグラフ、スペクトル分析、電気化学的測定法などが考えられている。これらの測定法の中で、一般的に広く利用されているのはガルバニ電池式、ジルコニア式などの電気化学的測定法である。これらの測定法はセンサ部に電極が使用されており、電解液が必要であること、温度、流速、pH などの要因の影響を受けやすいこと、さらに、測定中に酸素を消費してしまうことなどの多くの問題点を含んでいる。また、これらの手法はいずれもセンサ部の微小化と実時間で生体深部での血中酸素濃度測定が困難となっている。

本研究はこれらの問題点と困難点を解決するための手法として、特定物質が発する蛍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、2 分岐プラスチック光ファイバカプラーの一端のクラッド層を除去し、コア層に蛍光発光物質のソルベントグリーン 5 を直接ドープしたオプトロード型の微小な酸素濃度測定用センサの開発を試みた。また、発光プローブの光学的諸特性を実験的に明確にすると共に、気相中と液相中での酸素濃度の定量的な測定を試み、酸素濃度測定が可能であることを明らかにした。また、in vitro でのヒトの血液の酸素濃度測定を試み、in vivo 連続血中酸素分圧測定への応用の可能性について検討を加えた。

2．測定原理

一般に、多環芳香族や芳香族炭化水素を有する物質に光を照射すると蛍光を生ずる。この蛍光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電子が移動するために、酸素分子による定量的な消光現象が生ずる。

ここで、無酸素状態及び酸素状態での蛍光の発光強度を Io 及び I とすると、この消光現象において、酸素濃度と蛍光との消光比の関係は（1）式で示されるようなスターン・ボルマーの式で表す事が出来る。

$$Io / I = 1 + Ksv\ [q] \qquad (1)$$

ここで、 Ksv:スターン・ボルマー定数

[q] :消光分子の濃度

式（1）において、発光強度比は酸素濃度に比例して変化しており、蛍光の発光強度比(Io/I)を測定することにより酸素濃度を求めることが可能となる。

3．発光プローブの製作と特性

一般に蛍光発光現象を伴う物質として、主にルテニウム錯体、ソルベントグリーン 5、デカシクレン、ピレン、ペリレンなどの多環芳香族や芳香族炭化水素が考えられている。これらの物質の中でソルベントグリーン 5 を可視光により励起した場合、励起波長と異なる可視光の発光を生じ、かつ、発光ピーク波長と吸収ピーク波長との差が顕著であり、さらに、生体に対しても安全性が高いという特徴を持っている。従って、本実験ではソルベントグリーン 5 (Smipulast yellow FL7G 住友化学製)を使用して発光プローブを製作した。

図 1 はソルベントグリーン 5 の吸収・発光スペクトルを示す。図 2 に発光プローブの形状の概略を示す。

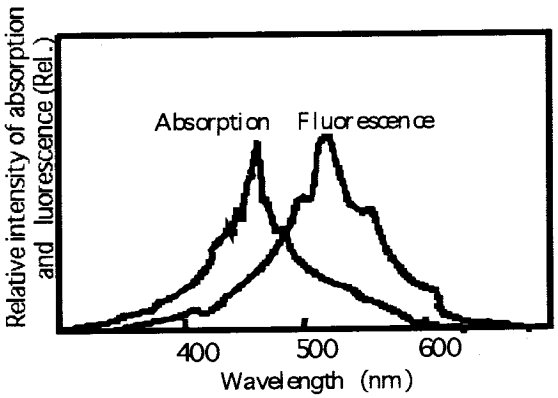

Fig.1　Absorption and fluorescence spectra of Solvent Green 5

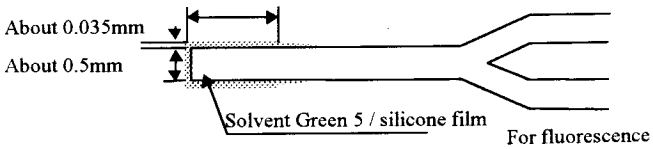

Fig. 2　Luminous probe for medical measurement.

ソルベントグリーン 5 にピーク波長 468 nm の励起光を照射するとピーク波長 514 nm の蛍光が生じており、これらのピーク波長はいずれも可視領域に存在し、両ピーク波長の差が大きい事が判明した。これは血液の吸収波長が約 415、542、579 nm であり、ソルベントグリーン 5 の吸収波長と発光波長の両者が血液の吸収波長と異なっており、血液中での使用が可能と考えられる。

4．実験方法と実験結果

図3に 2 分岐プラスチック光ファイバカプラーによる発光プローブを用いた気相中での酸素濃度測定システムの概略を示す。

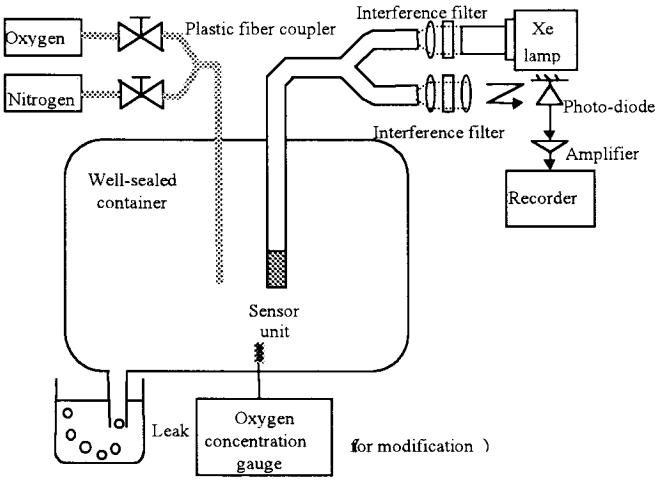

Fig. 3 Arrangement for measuring oxygen concentration in vapor by using fiber coupler.

光源として Xe ランプを使用し、この光をリキッドライトガイド、干渉フィルタ(透過波長 468 ±5 nm) を通した後、2 分岐プラスチック光ファイバカプラーに入射させ励起光とする。この励起光でカプラーの先端部分の発光物質（ソルベントグリーン 5 をドープした部分）を励起し、これにより生じた蛍光を干渉フィルタ(透過波長 514±5 nm) を通し、受光素子（フォトダイオード）で電気信号に変換する。

図4に気相中での酸素濃度と相対的発光強度 (I_0/I) との関係を示す。

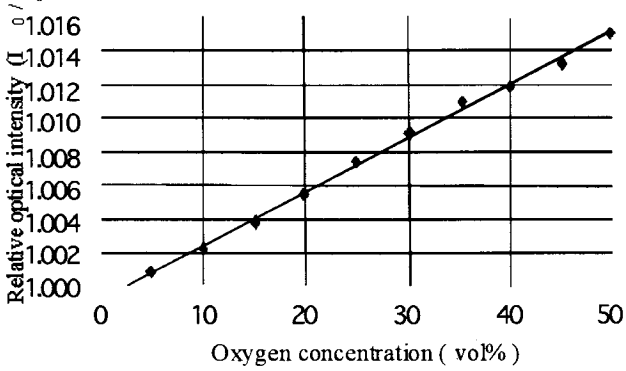

Fig.4 Relation between optical intensity and oxygen concentration in vapor.

気相及び液相の両者の酸素濃度及び溶存酸素量と発光強度との関係はヒステリシスが全く認められず、直線的比例関係が成立しており、スターン・ボルマーの式とほとんど一致している事が判明した。従って、相対的発光強度を測定することにより、同一の発光プローブで気相及び液相での酸素濃度の測定が可能である。

図5に in vitro のヒトの血液中の血中酸素分圧と発光強度との関係を示す。

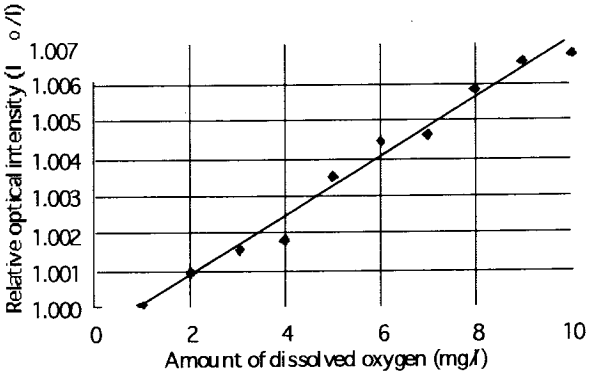

Fig.5 Relation between optical intensity and oxygen concentration in liquid.

血中酸素分圧と相対的発光強度の関係は直線的比例関係が認められ、in vivo での生体血中酸素分圧の測定が可能である事が判明した。

5．結論

本実験で得られた主な知見は次の通りである。

（1）ソルベントグリーン 5 の吸収ピーク波長は 468 nm、発光ピーク波長は 514 nm であることが判明し、これはいずれも可視領域に存在しているので生体計測に利用できることが判明した。

（2）ソルベントグリーン 5 の発光強度は酸素濃度に依存し、これらの間には直線的比例関係が成立しており、発光強度を求めることにより、酸素濃度の測定が可能である。

（3）光ファイバカプラーにより発光プローブの微小化が可能となり、同一の発光プローブで、気相と液相の酸素濃度測定ができる。

（4）本発光プローブは pH や流速変動の影響を受けずに酸素濃度の測定が可能である。ただし、温度変化に対しては補正が必要である。

（5）ヒトの血液の in vitro での酸素分圧と発光強度とは直線的比例関係が成立することが判明し、in vivo 血中酸素分圧測定への可能性を確認した。