

多点光化学式酸素濃度センサーの製作と利用方法の検討

Manufacture of multiple optode fluorescent oxygen sensors and its applicability test

○大西健夫*, 箕浦聖也**, 平松研*

○Takeo Onishi*, Seiya Minoura**, Ken Hiramatsu*

1. はじめに

環境中の生物活動の指標として酸素濃度の計測は重要である。特に土壌のような不均一性の高い環境中においては、土壌の飽和度の変化に応じて酸化還元電位も大きく変化し、局所的な相違も大きい。これまでも、多様な酸素センサーが開発されてきたが、センサー自体が高価であったり、土壌中での測定に適しており多点測定が可能なセンサーはほとんど存在しない。そこで本研究では、安価に多点測定が可能な多点光化学式酸素濃度センサーの製作およびその性能評価を行い、最適な利用方法および使用環境を検討した。

2. 測定原理および材料と方法

本研究で製作をしたのは光化学式センサーである。光化学式センサーは、蛍光物質の励起エネルギーを酸素が吸収する動的消光現象に着目し、酸素濃度 Q (% O_2) と蛍光物質の蛍光比強度 I_0/I (I : 蛍光強度, I_0 : 酸素非存在時の蛍光強度) との線形関係を利用する (式(1))。

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

この比例係数 Stern-Volmer 定数 (K_{sv}) は実験的に求めることができるため、蛍光強度の変化から酸素濃度を推定することができる。そこで、この原理を利用した光化学式センサーを製作した。酸素分圧応答性の白金ポリフィリン 11.8 mg とポリスルホン 75.5 mg をクロロホルム 1 ml に溶解させ光ファイバー ($\Phi = 10$ mm) の端点に均一に塗布することで受感部を作成した。測定は、もう一方の端点に長波フィルターを介した青色光 ($\lambda = 447.5$ nm) を照射し、短波フィルターを介して一眼レフカメラで連続撮影を行うことで蛍光強度を算出する。測定装置の模式図を図 1 に示す。

製作したセンサーのキャリブレーションとして、室温 25 °C にて窒素ガスをアクリル容器に充填した後、150 ml/min で酸素ガスを流入させ酸素濃度を連続的に 90 % まで変化させ、蛍光強度を毎秒測定するとともに、市販の光化学式センサーで酸素濃度の真値を計測し、 K_{sv} を求めた。続けて、蛍光物質の温度依存性を補正するため 15~30 °C の範囲で蛍光強度の変化を定量するとともに、蛍光強度の算出間隔を変化させ、時間分解能および測定精度を評価した。最後に土壌を重点したポットを用いて試験的な計測を実施し、実際の計測可能性を検討した。

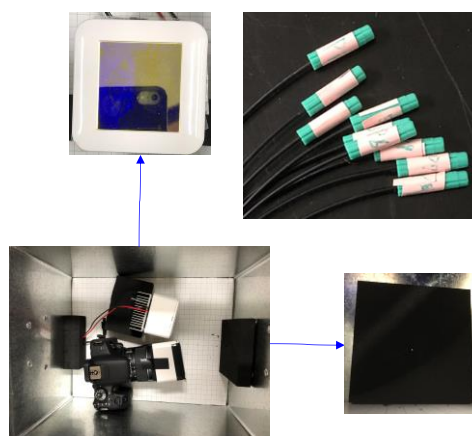


図 1 測定装置の模式図

*所属 [岐阜大学] 所属 [Faculty of Applied Biological Sciences, Gifu University]

**所属 [岐阜県庁] 所属 [Gifu Prefectural Office]

キーワード [酸素濃度, 多点計測, 酸化還元, 動的消光]

3. 結果および考察

本研究では 9 つのセンサーを製作し、そのうち 4 センサーを酸素濃度の測定に使い、残り 5 センサーは定性的測定の検討に用いた。キャリブレーションの結果を図 2 に示す。 K_{sv} は 3 センサーでおよそ同一の値が得られ平均値 0.0096 となった。なお、異なる値となったセンサーでは光の照射や染料塗布の不均一性に起因するものと考えられる。次に、温度により数%変化する酸素濃度の推定値を、温度と I_0/I との間に成立する線形関係を求めて補正した (図 3)。また、同一の酸素濃度であっても I の値は短時間で変動するため、変動を一定範囲内に収めることが可能な 10 秒を計測の時間分解能とした。時間分解能を考慮して算出した測定の相対誤差は、5~60%であり、酸素濃度が低くなるほど大きな値となった (図 4)。特に、低濃度域においては誤差が大きい。そのため、低酸素濃度 (0~30%) および高酸素濃度 (30~90%) に対して個別に K_{sv} を算出したところ、低酸素濃度域においても 14.8%にまで改善した。最後に、土壌を充填したポットを用いて一定量の水の浸透とともに酸素濃度が変化する様子を計測した結果の 1 例を図 5 に示す。

製作したセンサーは現時点では市販センサーに比して精度は劣るものの、土壌中の水移動にともなう酸素濃度計測などには適用できるものと考えられる。また、センサー数が多いほど費用削減効果が見込まれる (例えば 100 センサーで 1/100 程度) と試算されるため多点計測に適しているものと考えられる。

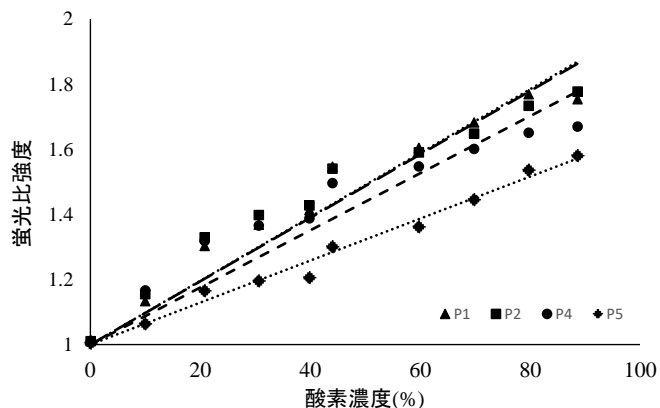


図 2 センサーのキャリブレーション結果

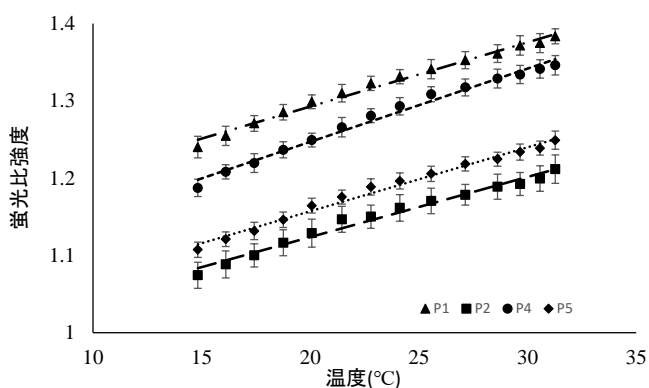


図 3 センサーの温度依存性

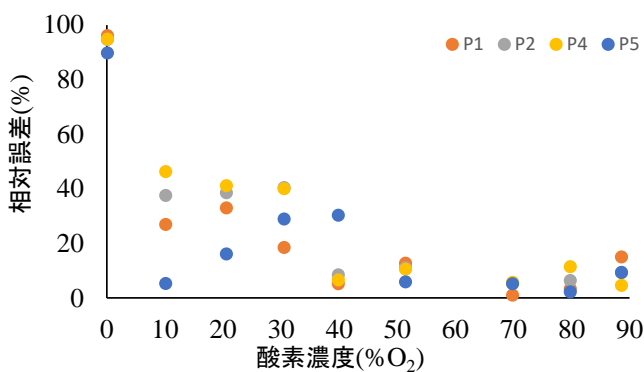


図 4 センサーの性能評価結果

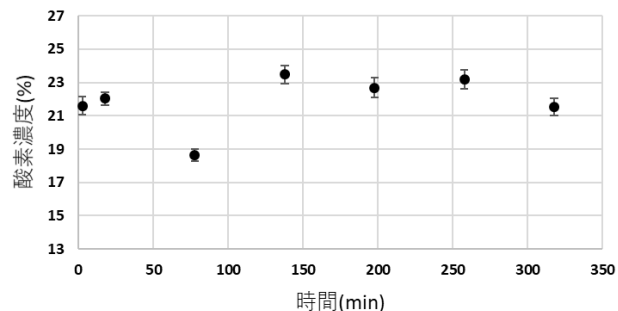


図 5 ポットを用いた測定結果の例