

光ファイバによる二酸化炭素センサの開発

Development of carbon dioxide sensor by using fiber-optics

○*近藤 雄治 *金井 博幸 *石澤 広明 *西松 豊典 *鳥羽 栄治
 ○*Y.Kondo *H.Kanai *H.Ishizawa *T.Nishimatu *E.Toba

信州大学繊維学部

Shinshu University

In this report, we have presented our research on development of carbon dioxide sensor by using fiber-optics. It is based on fluorescent intensity modulation by carbon dioxide in a sensor chip coating fluorescent substance. The sensor chip is installed to the phase of optical fiber bundle. BCP has employed as fluorescence substance. We have clarified various characteristics of this sensor.

1. はじめに

現在、そして将来的にも我々が解決して行かなければならない問題の一つとして地球の温暖化現象が挙げられる。この問題の主な原因はメタン・フロン・二酸化炭素などの気体と水蒸気によって引き起こされ、その中でも二酸化炭素が一番影響を与えている。

今後の地球環境を予測する上で二酸化炭素の放出・吸収及び気流による循環を明らかにすることが不可欠である。温暖化のメカニズムを明らかにする為に優れた二酸化炭素の濃度計測が可能なりアルタイム二酸化炭素濃度センサの必要性が高まっている。

現在、主な二酸化炭素濃度測定法として非分散赤外分析法とガスクロマトグラフィ法が考えられている。非分散赤外分析法は、赤外線吸収を濃度のわかっている二酸化炭素基準ガスと比較する方法で高い精度で計測可能だが、使用環境が限定され、試料が微量な時には適さない。ガスクロマトグラフィ法は測定時の成分分離、測定試料の抽出に時間を要した、試料の刻々の成分率変化を測定することができない。

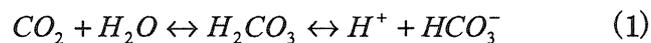
光ファイバは低損失、広帯域、無誘導、細径、軽量、絶縁性、耐環境性などの点で多数の優れた特徴を持ち、光をコアに閉じ込めた状態で伝搬させる光信号伝送路である。光ファイバセンサはこれらの特徴を巧みにセンサとして利用したものであり、測定対象の状態を光信号として取り出す光学的センサであるため電気センサでは使用が困難と思われるような環境下での計測が可能となるというような優れた性能を持っている。

そこで、本研究では光ファイバを伝送路とし蛍光発光物質に光を照射し、この蛍光強度を測定することにより二酸化炭素濃度と蛍光発光強度との関係を明らかにし、同一センサで気相中及び液相中での測定可能な二酸化炭素濃度センサを構築¹⁾を主要目的としている。実験では構築したセンサの諸特性を測定することにより、二酸化炭素センサの実用性を検討した。

2. 測定原理^{2)~4)}

蛍光発光物質として、BCP(Bromocresol purple)及び Fluorescein を用いた。

蛍光発光物質の励起スペクトルの極大波長と同波長である光を励起光として蛍光物質に照射すると一時的にエネルギーの高い励起状態となる。蛍光物質は、吸収したエネルギーを蛍光として放射するが、この蛍光発光強度がプロトンの影響を受けると考えられる。二酸化炭素と水から生成されたプロトンが、蛍光発光物質に反応して蛍光発光強度は変化する。つまりプロトンは二酸化炭素濃度に依存し、プロトンは蛍光発光強度に影響を与える為、蛍光発光強度は二酸化炭素濃度に依存することになる。従って、相対発光強度を測定することにより、二酸化炭素濃度を測定が可能となる。なお、次式の(1)は大気中の水蒸気と二酸化炭素によってプロトンが生成される反応式を示す。



3. 測定システム

Fig.1 に二酸化炭素測定システムの概略を示す。光源に主波長 470nm の LED を用い、この光出力を励起光としてファイババンドルを通し BCP 及びフルオレセインセンサチップに照射する。蛍光物質は、光を吸収した後、エネルギーを蛍光として放射する。この蛍光を光ファイババンドルで受光して干渉フィルター(550nm)で蛍光のみを拾いフォトダイオードで O/E 変換する。更に、電気信号をアンプで増幅してローパスフィルタを介してデジタルマルチメータで電圧値を測定する。この電圧値を二酸化炭素濃度に変換して測定を行う。

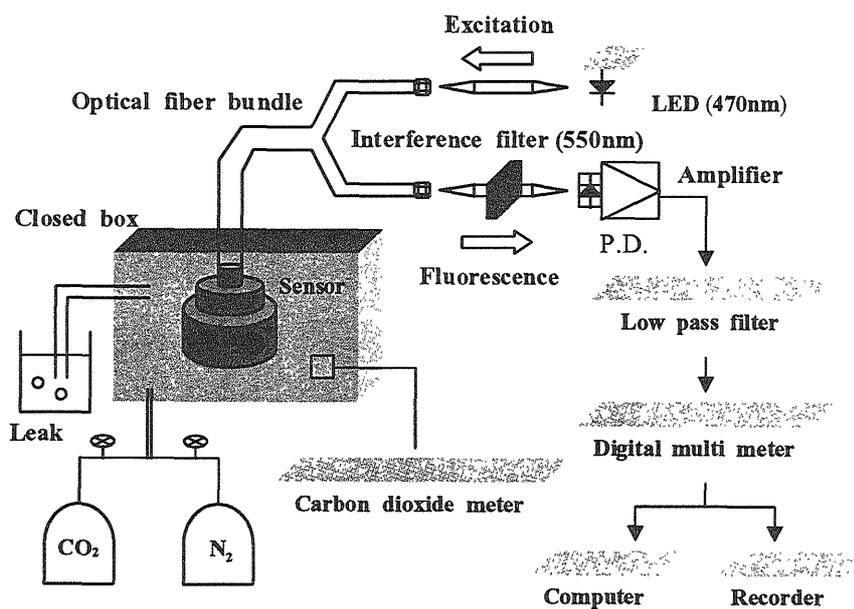


Fig.1 Arrangement of measuring carbon dioxide concentration by using fiber-optics.

4. 実験結果及び考察

4.1 本研究では、蛍光発光物質である BCP を石英ガラス基盤上に薄膜のコーティングを行い BCP センサチップを作製する。Fig.2 に BCP の励起・蛍光スペクトルを示す。

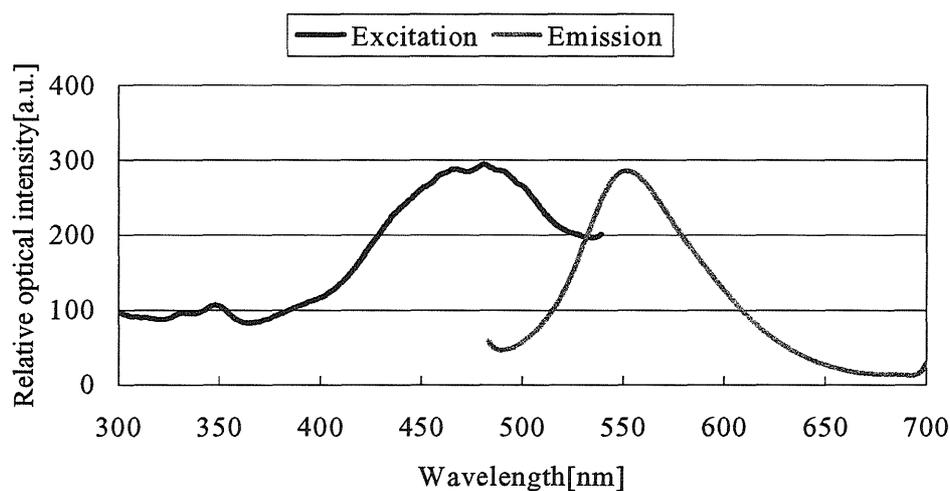


Fig.2 Excitation and emission spectra of BCP.

Fig.2 より BCP の励起・蛍光スペクトルの最大波長は 470nm 及び 553nm であることが判明した。また、センサチップの作製工程においては、ゾルゲル溶液に対する BCP 濃度 0.4% の溶液を 4 回コーティング回数した後、加熱処理(60℃、8 時間)を施したセンサチップが蛍光発光強度最大となることが判明した。従って、上記に示すセンサチップの作製方法により S/N 比が良好、尚且つ感度の良いセンサチップの製作が可能となることが明らかになった。

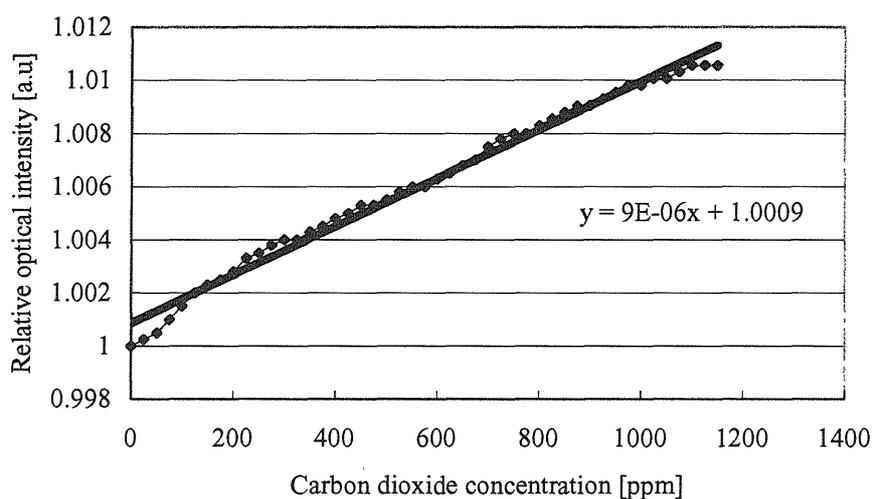


Fig.3 Calibration curve for carbon dioxide concentration by means of fiber-optics sensor system.

Fig.3 に、BCP センサチップの二酸化炭素濃度と相対発光強度との関係を示す。BCP センサチップは、0～1100ppm の範囲において二酸化炭素濃度と相対発光強度の間にほぼ直線的な比例関係が見られた。よって相対発光強度を測定することにより気体中の二酸化炭素濃度を測定することが可能である。またこの範囲内においてヒステリシスは見られなかった。本センサの諸特性は、測定精度±19ppm、測定感度 $9 \times 10^{-6} \text{ppm}^{-1}$ 、応答速度は、95%応答 2.8 秒であった。

さらに、S/N 比向上のセンサチップ作製のため新たな蛍光発光物質 Fluorescein を PES によって薄膜コーティングしたセンサチップの検討を行った。PES は、耐熱性、耐水溶性、耐薬品性などの点で優れた特徴を有しているため、これを用いた耐久性の優れたセンサチップの作製を試みたが好ましい結果は得られなかった。

5. 結言

- 1) BCP センサチップは、ゾルーゲル溶液に対する BCP 濃度 0.4%の溶液を 4 回コーティング回数した後、加熱処理(60℃、8 時間)の場合、S/N 比及び感度の優れたセンサチップの最適な作製条件である。
- 2) ゾルーゲル法による BCP センサチップでは、二酸化炭素濃度 0～1100ppm の範囲で測定可能である。
- 3) BCP センサチップは、95%応答 2.8 秒という応答性の良いセンサである。

6. 参考文献

- 1) 神谷善政：「ファイバオプティクスによる二酸化炭素センサの開発」、第 40 回 SICE 学術講演会予稿集、(2001)
- 2) 近藤雄治：「光ファイバによる二酸化炭素センサの開発」、第 49 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、(2002)
- 3) 西川泰治、平木敬三：「蛍光・燐光分析」、共立出版、p36-42、(1991)
- 4) 渡辺光夫：「蛍光分析」、廣川書店、p26-281、(1970)