

酸素センサの動作原理

動作原理

オーシャンオプティクス社の光学式ファイバ酸素センサは、酸素分圧を測定するため、ソルゲル中に発生する化学化合物の蛍光を用います。光ファイバに青色のパルス LED 光(波長~475 nm)を入射します。光ファイバはその青色の光をプローブに伝送します。プローブの先端は疎水性のゾルゲル物質の薄い層から成ります。センサ製剤は sol-gel 基盤に閉じ込められ、事実上固定されて、水から保護されています。LED からの光はプローブ先端で製剤錯体を励起します。励起された錯体は、波長~600 nm でエネルギーを放射し、蛍光発光します。励起された錯体が酸素分子に出会うと、その時余分なエネルギーは蛍光信号を消光します。消光度は、酸素濃度のレベルあるいはフィルム中の酸素分圧に相互に関連します。それはサンプル中の酸素と動的均衡にあります。エネルギーは測定され、分光計への光ファイバによって運ばれます。

蛍光消光(クエンチング)

三電子結合分子としての酸素は、効率的に特定のルミノホア(自己発光体、発光団)の蛍光と燐光を消光することができます。この効果(1939年、Kautsky に解説された)は、「DFQ: 動的蛍光消光」と呼ばれています。その励起した状態中のフルオロフォア(脂質膜と相互作用する蛍光標識試薬)による酸素分子の衝突は、エネルギーの非放射性移動につながります。

校正

サンプルの酸素濃度を正確な測定値にするため、酸素センサシステムに予め校正措置を行わなければなりません。次に示す2つの主要なファクタが、システムの校正手順に影響を及ぼします。

1.最初に、サンプルで温度変化を補償するのかどうか決めます。温度に変動がないサンプルで動作するならば、温度を補償する必要はありません。温度は、蛍光減衰時間、蛍光強度、フルオロフォア(蛍光標識試薬)による酸素分子の衝突の頻度と酸素の拡散係数に影響を及ぼします。サンプルは、最適の結果を残すために常温(±3°C)に維持されなければなりません。

2.次に、校正手順のために使用したいアルゴリズムを選択します。2次多項式のアルゴリズムでは既知の酸素濃度の少なくとも3つの基準(スタンダード)を必要とする一方で、線形(Stern-Volmer)アルゴリズムは既知の酸素濃度の少なくとも2つの基準を必要とします。

校正曲線は、未知のサンプルのために濃度値を計算するために、顧客の基準とアルゴリズムから発生します。特に広範囲の酸素濃度で動かすとき、第2次多項式のアルゴリズムは酸素測定の間、より良いカーブフィットを、つまりより正確なデータを提供します。

線形 (STERN-VOLMER) アルゴリズム

光学式酸素センサの出力(電圧または蛍光強度)は、「Stern-Volmer」アルゴリズムとして表されます。「Stern-Volmer」アルゴリズムは、既知の酸素濃度の少なくとも2つの標準を必要とします。1番目の基準は酸素濃度を0%にしなければなりません。そして、2番目の基準はアプリケーションで動作範囲において最大濃度にしなければなりません。蛍光強度は、定量的に蛍光が酸素分圧に関連される次の「Stern-Volmer」方程式として表されます。

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k p_{O_2}$$

I_0 : 消光剤ない場合の(酸素圧ゼロ)蛍光強度

I : 消光剤ある場合の(酸素圧 p) 蛍光強度

k : Stern-Volmer 定数 (=消光定数 x 発光寿命)

既知の媒体では、一定の総圧力と温度、酸素分圧は酸素モル分数と比例しています。

「Stern-Volmer」定数(k)は、主にセンサ製剤の化学組成に依存しています。プローブは時間経過においても優れた安定性を示しました、そして、これは主に測定システムの他の部分から独立していなければなりません。しかし、

「Stern-Volmer」定数(k)はプローブ間で変化し、それは温度に依存します。全ての測定は校正実験あるいは使う温度測定装置のように同じ温度で行う必要があります。

温度を補償するならば、「Stern-Volmer」値と温度の関係は次に定義されます：

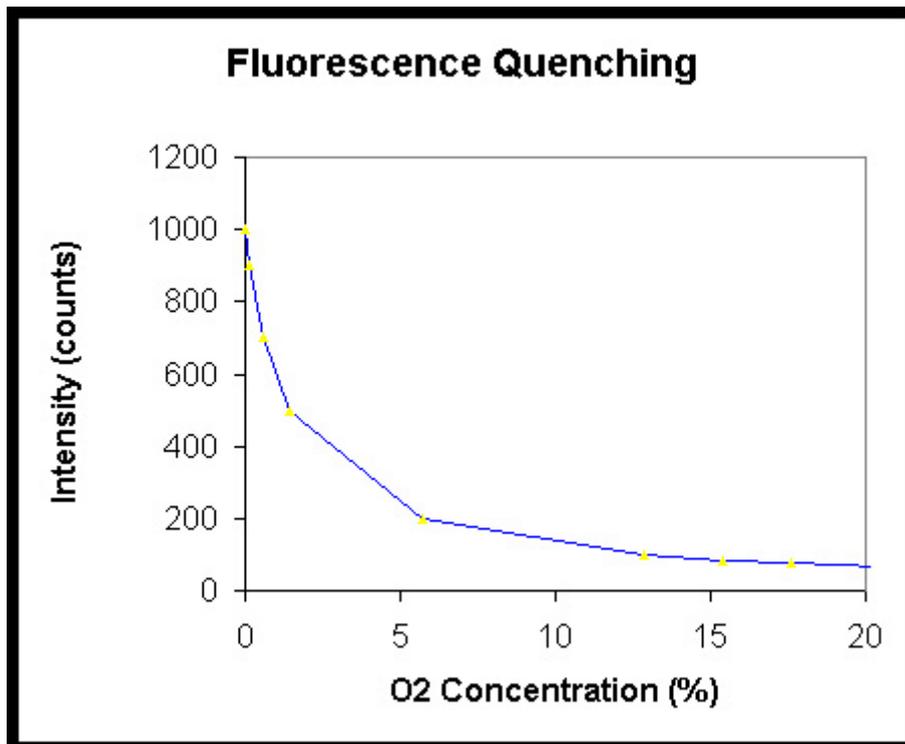
$$I_0 = a_0 + b_0 * T + c_0 * T^2$$

$$k = a + b * T + c * T^2$$

酸素圧力 $0(I_0)$ の蛍光強度は、光学セットアップの詳細に依存します：LED 出力、光ファイバ、ファイバ結合のためのプローブにおける光損失とサンプルからの後方散乱。実験のセットアップ毎に酸素圧力 $0(I_0)$ での蛍光強度を測定することが重要です。

センサが低酸素レベルで最も高感度であることは、方程式から明らかです。光度測定のスナ比は、信号強度の平方根にほぼ比例します。「Stern-Volmer」関係からの偏差は主としてより高い酸素濃度レベルで起こります。校正するとき、2次多項式アルゴリズムを使用すると、これらの偏差は修正されます。

媒体の後方散乱はプローブの収集効率を上げ、観測される蛍光を増やします。高度に散乱している物質にとって関心の媒体で校正手順を行うことが重要です。光学的に明らかな流体とガスにとっては不必要です。



2次多項式アルゴリズム

2次多項式アルゴリズムは、既知の酸素濃度の少なくとも3つの基準を必要とします。1番目の基準は0%の酸素濃度に行わなければなりません、そして、最後の基準はアプリケーションにおいて濃度範囲のハイエンドで濃度にする必要があります。線形(Stern-Volmer)アルゴリズムが最低2つの既知の基準濃度を必要とする一方で2次多項式アルゴリズムは少なくとも3つの既知の濃度基準を必要とするので、そのアルゴリズムはより正確なデータを提供するために考慮されます。2次多項式アルゴリズムは、以下に定義されます:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_1 * [O] + K_2 * [O]^2$$

I_0 : 消光剤ない場合の(酸素圧ゼロ)蛍光強度

I : 消光剤ある場合の(酸素圧 p) 蛍光強度

K_1 : 1次 Stern-Volmer 定数(=消光定数 x 発光寿命)

K_2 : 2次 Stern-Volmer 定数(=消光定数 x 発光寿命)

温度を補償することに決めたならば、2次多項式アルゴリズムと温度間の関連が次の通り定義されます:

$$I_0 = a_0 + b_0 * T + c_0 * T^2$$

$$K_1 = a_1 + b_1 * T + c_1 * T^2$$

$$K_2 = a_2 + b_2 * T + c_2 * T^2$$

ヘンリーの法則

ガスでシステムを調整し、それからその逆である液体でプローブを使うことも可能です。理論的に、センサプローブは、酸素分圧を検出します。濃度に対する分圧を変えるため、ヘンリーの法則が使えます。温度が一定の場合、液体に溶けるガスの重量は、ガスによって液体にかけられた圧力に比例します。したがって、液体にかかるガス圧力は、液体中でのガスの濃度と比例しています。絶対圧が分っている場合は、濃度(モル%)が計算できます。

酸素モル分率=酸素分圧/絶対圧

センサが酸素分圧を感知するので、ガス環境の応答はガスと平衡にある液体の環境と類似します。したがって、ヘンリーの法則を利用するならば、気体でセンサを調整してから液体サンプルでもシステムを使用することは可能です。

しかしながら、ヘンリーの法則は水に対して非常に可溶性ある気体に適用されません。以下の情報は、異なる温度で水の中における酸素の可溶性を例示します。

$$\ln(X) = a + b/T^* + c \ln(T^*)$$

Temperature range: 0° C - 75° C

X = mole fraction

T* = T/100 in Kelvin

a -66.7354

b 87.4755

c 24.4526

T (C)	T* (T/100K)	水中の酸素モル分率 (1 気圧 pO2)	重量分数(比)[ppm] 1 気圧 pO2(ピュア O2)	重量分数(比)[ppm] 0.209476 気圧 pO2(大気)
5	2.7815	3.46024E-05	61.46203583	12.87482142
10	2.8315	3.06991E-05	54.52891411	11.42249881
15	2.8815	2.75552E-05	48.94460474	10.25272002
20	2.9315	2.50049E-05	44.41468119	9.303809756
25	2.9815	2.29245E-05	40.71933198	8.529722785
30	3.0315	2.12205E-05	37.69265242	7.895706058
35	3.0815	1.98218E-05	35.20817214	7.375267068
40	3.1315	1.86735E-05	33.16861329	6.948028438

散乱媒体

センサ製剤からの蛍光放出は、四方八方に広がります。明らかな媒体では、プローブの受光角度の範囲内でファイバに向かって伝播されるそれらの放出だけが検出されます。プローブ先端が反射面の近くで固定されるか、散乱の高い媒体に浸されるならば、蛍光信号は増加します。この増加は「酸素の圧力での蛍光の強度」と「酸素圧力ゼロでの蛍光の強度」の両方において比例するでしょうが、「Stern-Volmer」定数に影響しないでしょう。このため、サンプル中の酸素が0圧で蛍光強度を測定する必要があります。さらに、高散乱媒体で酸素を測定するならば、そのときに顧客が校正手順に使う基準は、最も正確な結果を得るためにサンプルと同じメディアにする必要があります。

参考文献

- Wang, W.; Reimers, C.E.; Wainright, S.C.; Shahriari, M.R.; Morris, M.J. Applying Fiber-Optic Sensors for Monitoring Dissolved Oxygen. *Sea Technology*, March 1999, Vol. 40, No. 3, pp. 69-74.
- Shahriari, M.R.; Murtaugh, M.T.; Kwon, H.C. Ormosil Thin Films for Chemical Sensing Platforms. *Chemical, Biochemical and Environmental Fiber Sensors IX*, 1997, SPIE, Vol. 3105, pp. 40-51.
- Krihak, M.; Shahriari, M.R. A Highly Sensitive, All Solid State Fiber Optic Oxygen Sensor Based on the Sol-gel Coating Technique. *Electronic Letters*, 1996, Vol. 32, No. 3
- Krihak, M.; Murtaugh, M.T.; Shahriari, M.R. Fiber Optic Oxygen Sensors Based on the Sol-Gel Coating Technique. *Chemical, Biochemical and Environmental Fiber Sensors VIII*, 1996, SPIE, Vol. 2836.
- Allen, C.B.; Schneider, B.K.; White, C.J. Limitations to oxygen diffusion in invitro cell exposure systems in hyperoxia and hypoxia. *American Journal of Physiology Lung Cell Molecular Physiology*, 281: L1021-L1027, 2001.