

## “燐光式”高精度 DO センサ完成へ！

# RINKO 本年 4 月デビューを目指して最終作業

アレック電子では、かねてより高速応答且つ高感度な光学式DOセンサの開発に取り組んでおりました。ついに、目標としてきた 1 秒以内の高速応答性能を有する“燐光式”DOセンサ開発が最終段階を迎えています。現在、2008 年 4 月に神戸で開催される OCEANS'08 MTS [Techno-Ocean '08] においてのデビューを目指して、製品モデル化に取り組んでいます。本紙では、その概要を紹介いたします。

### 1. 開発の経緯

溶存酸素のフィールド観測では、長年隔膜式ガルバニ電極センサが使用されてきました。最近では海外製の光学式DOセンサも用いられるようになってきました。しかし、いずれのセンサも応答速度が 20~50 秒程度と遅く、不安定さも見られるため、海洋観測ユーザーから高速応答且つ高感度なセンサ開発が期待されていました。アレック電子では、2007 年 3 月に奈良女子大学との共同研究を立ち上げ、従来から感圧塗料 (PSP = Pressure Sensitive Paint) として使用されている化学物質をベースに、光学式 DO センサとして最適な性質を有する酸素反応物質の開発に取り組んできました。我々は、応答速度が 1 秒以内、耐海水性能、長期安定性、高分解能、低価格など厳しい目標を設け、試行錯誤の末、目標に極めて近いプロトタイプ **燐光式** DO センサを開発するに至りました。この新 DO センサは、既に **RINKO** (りんこ) という愛称で呼ばれ、すでに複数の海洋観測研究者のご協力によってフィールドテストが行われています。現在までに得られた、2000~6000m 水深の外洋域でプロファイル観測を行った結果は、潜在的な能力の高さを示唆し、新たな DO センサとして大きな期待が持たれています。



図 1. RINKO I (内蔵記録モデル)。

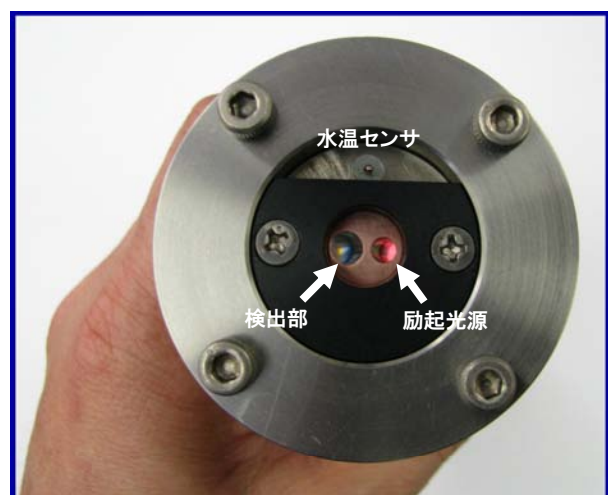


図 2. 燐光検出窓と水温センサ。

## 2. 測定原理と特徴

耐圧アクリル窓の外側には、特殊な PSP [発光 (燐光) 物質] が塗布されています。そこにセンサ内部から励起パルス光を照射すると赤色の燐光を発生し、その強度は水中の酸素分圧 (濃度) と逆相関を持ちます。したがって、無酸素環境下で燐光強度は最も強く、酸素分子の存在下で発光が阻害され、強度が低下します。この関係は燐光強度だけではなく、燐光時間 (寿命) にも見られます。**RINKO** では、この燐光時間の長短を位相差検知方式で検出しています。燐光時間の長さは、燐光強度と異なり、センサ表面の汚れなどの影響を受けないため、**RINKO** の検出方法は測定の長期安定性を与えます。また、燐光放出過程では酸素分子が消費されませんので、ガルバニ電極センサに必須である試水の攪拌などの必要がありません。

既存の光学式 DO センサは、**RINKO** 同様の測定原理に基づいています。しかし、使用されている従来型の燐光物質は外乱光に極めて弱く、劣化防止用にテフロン等の外乱光遮光層を燐光物質直上に設けているため、センサ応答時間が遅い欠点がありました。この点の改良を **RINKO** 開発の主眼とし、燐光物質、ポリマー、溶剤等それぞれの性質を精査することで、外乱光に強く、長期間安定した高速応答の PSP 開発に成功しました。図 3 から図 5 は、**RINKO** の構造原理、センサ出力及び時定数特性を示します (開発途上のデータですので、製品段階では変更される場合があります。ご了承下さい。)。アレック電子では、**RINKO** の特質を最大限に活かすため、後に詳細する 4 タイプのモデルを計画し、製品化準備を進めています。なお、これら **RINKO** モデルの発売開始に伴い当社の従来モデルである COMPACT-OPTODE 及び COMPACT-DOW は製造中止となる見込みですのでご了承願います。

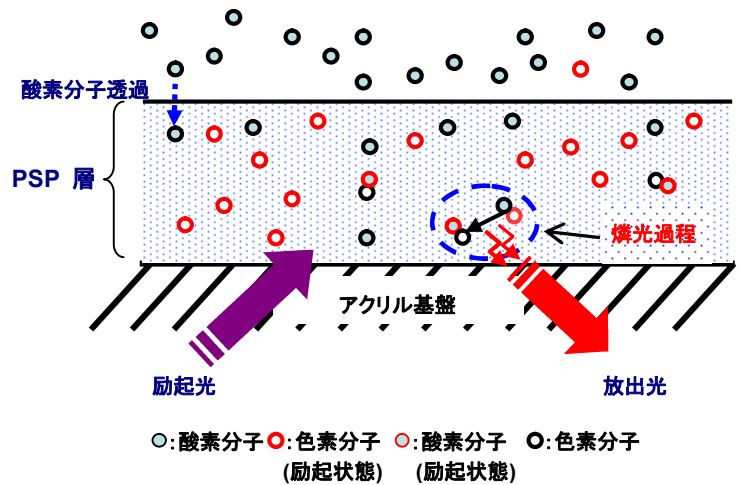


図 3. 感圧塗料 (PSP) を用いた酸素測定概念図。

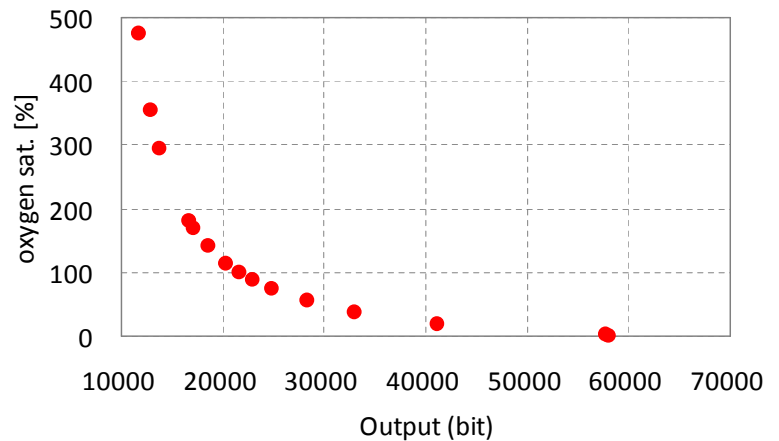


図 4. 酸素分圧(濃度)と **RINKO** 出力値 [蛍光時間(寿命)] の関係。原理通り酸素分圧 (濃度) の増加とともに蛍光時間の減少することを正確に測定できている。

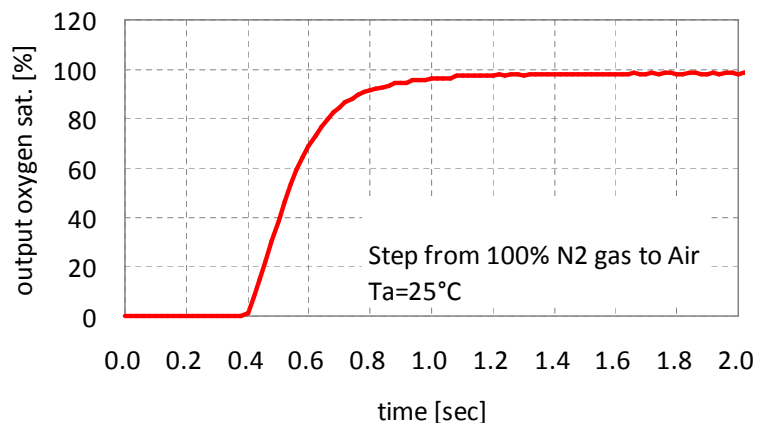


図 5. **RINKO** の応答速度。酸素分圧 0 (N<sub>2</sub> ガス 100%) から大気条件 (室温=25°C) に暴露することで測定した。90% 応答時間は 1 秒以内であることがわかる。

### 3. 発光過程 - 蛍光と燐光 -

蛍光と燐光の放出過程は、図6のように表すことができます。発光色素分子 (*RINKO*ではPSP) に対して、光（励起光）を照射すると、色素分子のエネルギー状態は基底状態 ( $S_0$ ) から励起状態へと移行します。その後、一部を分子振動等に変換する内部転換が生じ、分子の励起状態は一重項状態 ( $S_1$ ) に緩和します。この  $S_1$  状態は、無輻射遷移または輻射遷移で基底状態に緩和する過程と、項間交差を経て、電子スピンの変化し、更に内部転換が起こり、励起三重項状態 ( $T_1$ ) に緩和する過程が存在します。この中で  $S_1$  状態から輻射遷移を経て基底状態 ( $S_0$ ) に緩和される際に放出される光を「蛍光」と呼びます。一方で、三重項状態 ( $T_1$ ) に緩和された色素分子は、同様に無輻射遷移または輻射遷移で基底状態 ( $S_0$ ) に緩和されます。この時に輻射遷移で放出された光を「燐光」と呼びます。燐光は蛍光よりも低エネルギーで、且つ、発光時間が長い特徴があります。

*RINKO*で使用しているPSPの発光色素分子は、一重項状態からの光放射（蛍光）はほとんどなく大部分が燐光放射とみなされています。また、三重項状態の色素分子は、酸素分子によって励起エネルギーを奪われ、消光するという特徴も持ちます。したがって、*RINKO*のPSPは酸素分圧（濃度）に依存して蛍光強度が変動します。また、同様に、燐光時間も酸素分圧に依存して変化します。燐光時間は、酸素分圧が0の時、最も長く、酸素分圧と燐光時間の関係はStern-Volmerの関係式で表現できることが知られています。

[参考文献: 佐々木 陽一、石谷 治 [編], 金属錯体の光化学, 三共出版(東京), (2007)]

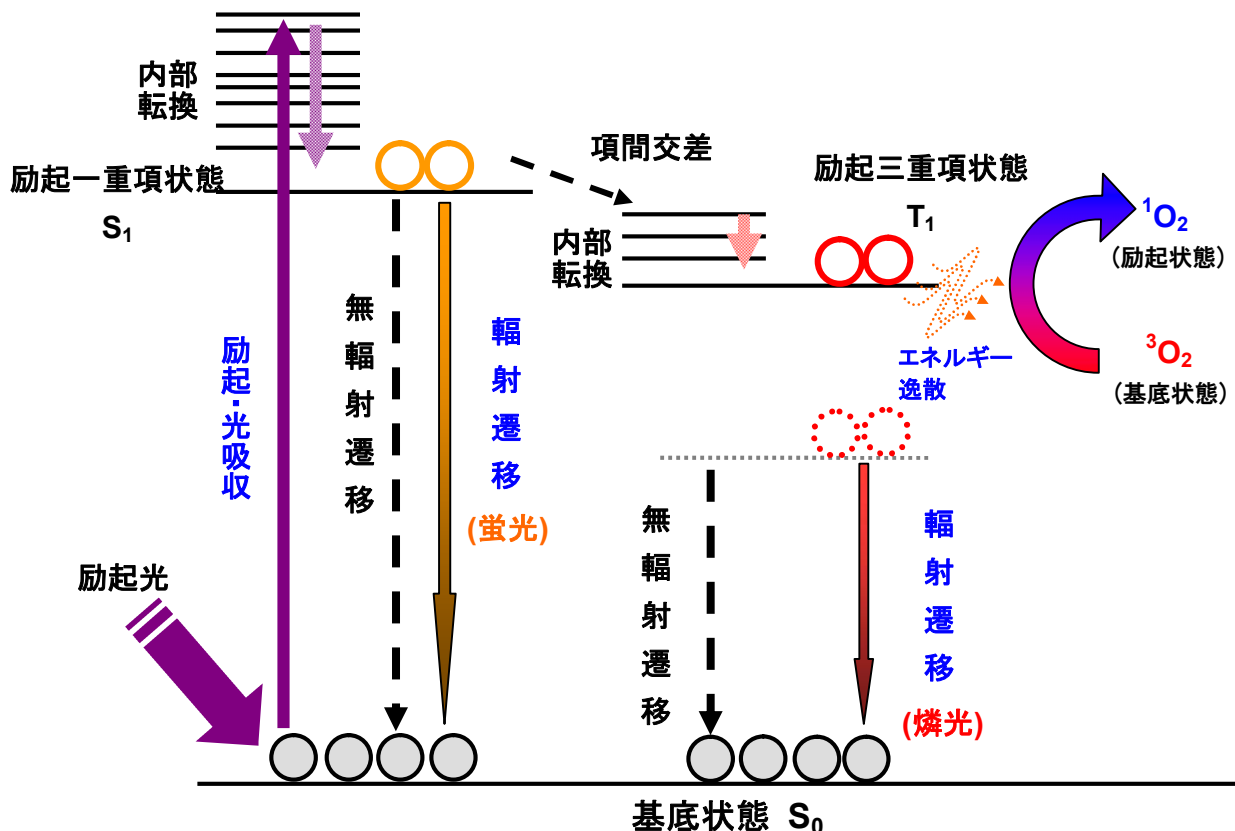


図6. 発光過程 (Perrin-Jablonski ダイアグラム) およびPSPの消光現象の概念図。  
 発光物質は励起光を吸収し(光吸収)、励起された後、輻射遷移で蛍光と燐光が放出される。蛍光と燐光はルミネセンス(発光)と総称されるが、励起状態が一重項と三重項で異なる。PSPでは発光現象の大部分が燐光で占められる。三重項状態のPSP色素分子に、酸素分子が近づくと励起エネルギーを奪われるため、酸素分圧に依存してPSPの燐光は消光される。同様に、蛍光時間(寿命)も減少する。

## 4. 製品モデル計画

### **RINKO I** (内蔵記録モデル)

アレック電子の代表機種である COMPACT シリーズの、あるいは次世代データロガーである INFINITY シリーズに組み込んだモデルです。係留観測により、長期間の時系列 DO データが得られます。7000m 耐圧の深海用モデル (チタン製) と 200m 耐圧の沿岸陸水用モデル (樹脂製) の 2 機種に分化します。

### **RINKO II** (デジタル出力、直読モデル)

DO、水温、深度の 3 要素を組み込んだデジタルセンサユニットから 50m ケーブルでポータブル型ディスプレイに接続し、直読すると同時にデータのデジタル記憶が可能なモデルです。陸水域の観測や海洋養殖現場等の水質観測に便利なモデルとなります。自動観測ブイなどへの組み込みも可能です。

### **RINKO III** (アナログ出力モデル:表 1)

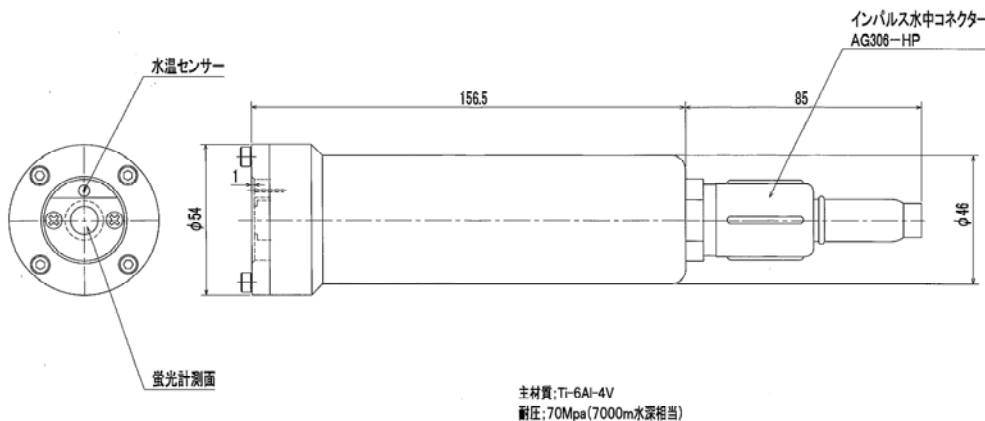
主に、深海多筒採水器の CTD システムへの組み込みをテーマにしたモデルです。DC12V の電源供給を受け、DO、水温のデータが 0~5V のアナログ信号で出力されます。レスポンスタイムが 1 秒以内ですので、採水システムの運転に制限を与えることなく、連続した高精度なプロフィールデータが得られます。

### **RINKO IV** (OEM モデル)

アレック電子では、国産高精度 DO センサを幅広い分野で活用して頂くことを願っています。そのため、水密ゾンデを含まないセンサのみの OEM 供給を計画しています。産業分野や医療分野の計測機器メーカーあるいは各種研究所の要望に合わせた製品を準備いたします。

表 1. **RINKO III** の仕様。

項目	DO	温度
測定原理	燐光時間 (寿命)	サーミスタ
レンジ	0 ~200%	-5 ~ 40 °C
精度	< ± 2%	± 0.05 °C
分解能	0.4%	0.01 °C
応答速度	≤ 1 秒	
出力	アナログ電圧 (0 ~ 5V)	
ゾンデ素材	Ti-6Al-4V	
耐圧性能	70 MPa (7000m)	
サイズ	長さ: 157mm (センサのみ), 直径: 54mmφ	
重量	空中: 1000g, 水中: 600g	
電源	DC 12V	
消費電力	50mA	
水中コネクタ	AG306-HP (Impulse Enterprise, Inc.)	



アレック電子株式会社

神戸本社 : 〒651-2242 神戸市西区井吹台東町 7 丁目 2 番 3 号

☎(078)997-8686 Fax(078)997-8609

東京営業所: 〒180-0006 東京都武蔵野市中町 1 丁目 20 番 9 号・上内ビル 3F

☎(0422)56-2181 Fax(0422)56-2182

URL: <http://www.alec-electronics.co.jp>

e-mail: [info@alec-electronics.co.jp](mailto:info@alec-electronics.co.jp) (e-mail 配信希望の方はこちら)

販売代理店