

ピレン化学吸着膜の蛍光特性に及ぼす酸素濃度の影響

坂口 勝次* 大村 嘉一**† 難波 裕司***††

Effect of Oxygen Concentration on Fluorescent Characteristics of a Pyrene Derivative in Chemisorption Layer

Katsuji SAKAGUCHI* Yoshikazu OMURA**† Yuji NANBA***††

ABSTRACT

The fluorescent characteristics of 1-pyrenebutyric acid, PBA as a pyrene derivative with the oxygen quenching were investigated to attempt the development of an image measurement technique by using the organic dye as an optical oxygen sensor. The chemisorption technique was used to binding PBA dye on the surface of the aluminum tested plate. The porous absorptive layer was formed by the anodic oxidation treatment on the surface of the tested plate to improve the time responsibility of the fluorescence. The tested plate was installed in the sealed box in which the oxygen concentration was regulated by replacing argon gas or nitrogen gas as the dilution gas, and then the fluorescent intensity of PBA dye was measured by the CCD color camera and the image processing. The cycle testing of the oxygen quenching was carried out, and also the absorption time, the concentration of PBA dye, the dilution gas and the exciting light intensity were changed to confirm the fluorescent characteristics of PBA dye with the oxygen quenching.

キーワード：蛍光，ピレン，酸素消光，化学吸着，濃度，画像計測。

Keywords : Fluorescence, Pyrene, Oxygen quenching, Chemisorption, Concentration, Image measurement.

1. 緒言

無機系および有機系蛍光材料は，工学，医学，バイオテクノロジーなど多くの分野で利用されており，流体工学や熱工学分野では，流体の速度分布や温度分布を画像計測する有用な材料として研究されている[1]。最近では，有機系色素で調製した感温塗料（Temperature Sensitive Paint, TSP）や感圧塗料（Pressure Sensitive Paint, PSP）を利用して物体周りの温度分布や圧力分布を画像計測する光学的なセンサがあり，それぞれ有機系色素の温度消光性や酸素消光性を利用したものである[2-11]。

本研究では，酸素消光性をもつ有機系色素を利用する光学的酸素センサに着目した。すなわち，流体中の酸素濃度の空間平均値を計測する酸素センサが自動車産業界をはじめ多

くの分野で利用されているが，物体周りの酸素濃度分布を比較的簡単に瞬時に画像計測できるように応用した光学的酸素センサは，著者の知る限りでは見あたらない。

そこで，光学的酸素センサのひとつとして，酸素消光性の有機系色素を物体表面に定着させ，その蛍光特性から表面における酸素濃度分布を画像計測する方法が考えられる。

光学的酸素センサによる酸素濃度分布計測の具体的な適用例として，高温ガスタービンのタービン翼や燃焼室壁の冷却技術のひとつであるフィルム冷却やトランスピレーション冷却の壁面冷却効率分布を実験的に求める場合に，有機系色素の光学的酸素センサを利用することによって計測される冷却壁面上の酸素濃度分布から，熱-物質移動の類推性によって設計データとして重要な断熱壁条件の温度分布を求めることができる。

*機械システム工学科

**機械システム工学科

†現在 日本ホイスト(株)

††現在 JFE スチール(株)

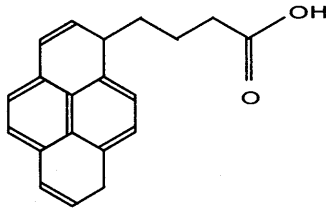


図1 ピレン酪酸 (PBA)

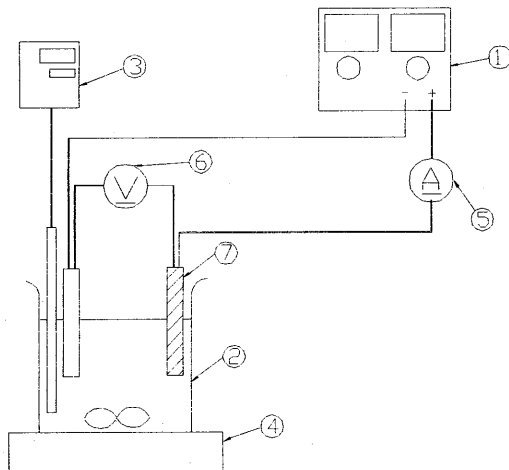
表1 光学的酸素センサ

蛍光色素	ピレン酪酸 (1-Pyrenebutyric Acid, PBA)
	化学式: C ₂₀ H ₁₆ O ₂
母材	陽極酸化アルミニウム (JIS 1050) (anodized aluminum)

このように、光学的酸素センサを利用した物体周りの濃度分布計測法は、物質移動 (例えば、噴き出しなど) を伴う場合の熱-物質移動現象などの解明に利用できることが期待される。

また、有機系色素は、無機系色素に比べて蛍光の時間応答性および空間分解能が著しく優れていることから、有機系色素を用いた光学的酸素センサによって熱流体挙動の複雑な現象の解明に期待ができるものと考えられる。

本研究では、有機系色素の中でも比較的溫度依存性が少ないピレン誘導体の色素[2,3]に着目し、その酸素消光性について実験的に明らかにした。ここで、物体表面に色素を定着させる方法として化学吸着[4]を採用し、光学的酸素センサの時間応答性の向上をも考慮した[9-11]。



- ①直流安定化電源 ②希硫酸槽 ③デジタル温度計
- ④ホットスターラ ⑤デジタルマルチメータ (電流計)
- ⑥デジタルマルチメータ (電圧計)
- ⑦テストピース (母材)

図3 陽極酸化処理装置

2. 蛍光色素

光学的酸素センサは、蛍光色素とそれを保持するポリマなどのバインダから構成され、その蛍光特性は一般に、色素、バインダおよび溶媒の組み合わせによって変化する[1]。本研究では、色素を化学吸着によって物体表面に定着させ、バインダによる影響をなくした。

酸素消光性の有機系色素には、複素環式化合物、金属錯体、多環芳香族炭化水素などがある。蛍光の量子効率、安定性、供給面などから、白金ポルフィリン、バソフェナントロリン・ルテニウム、ピレン誘導体などがおもに使われる[2-4]。

本研究では、酸素消光性をもつ有機系色素の中で、特に多環芳香族系炭素化合物のひとつでカルボキシル基をもつピレン酪酸 (1-Pyrenebutyric Acid, PBA, 図1参照) を用いて光学的酸素センサを作製した。ここで、PBA は紫外線 340 nm 付近において強く吸収し、480 nm の付近において強く発光する[2-4]。本研究の光学的酸素センサの材料のまとめたものを表1に示す。

3. 測定原理

色素の蛍光を利用した酸素濃度の測定原理を以下に示す。

色素の蛍光強度: I と消光剤として系に加えられた酸素濃度: C との関係は、次式のようなシュテルン・フォルマーの式 (Stern - Volmer equation) で与えられる。

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{1 + KC} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 I_0 : 酸素ゼロの場合の蛍光強度、 K : 蛍光寿命や消光反応速度などに関係する定数である。式 (1) を変形すると次式のような Stern - Volmer プロットが得られる。

$$\frac{I_0}{I} - 1 = KC \quad \dots \dots \dots (2)$$

ここで、本研究では、混合気体の温度、圧力、体積はほぼ一定とする定常条件で実験を行った。

4. 陽極酸化処理による化学吸着膜の作製

4.1 化学吸着

化学吸着では、カルボキシル基 (-COOH) やスルホン基 (-SO₃H) をもつ化合物が、酸化アルミニウム、酸化チタンなどの金属酸化物表面に強く吸着する[4]。そこで、本研究では、テストピースにアルミ板を用い、その表面を陽極酸化処理して多孔性の化学吸着膜を形成することにした。

この多孔性の化学吸着膜は、カルボキシル基をもつ色素 PBA を直接吸着するので、酸素の透過性が極めて良く、バインダを用いた場合よりも蛍光の時間応答性が著しく向上することが期待できる[9-11]。

4.2 陽極酸化処理

母材である JIS 1050 アルミ板のテストピース表面に化学吸着膜を形成するための陽極酸化処理装置の概略を図3に示す。処理装置は、おもに①直流安定化電源、②希硫酸槽、③デジタル温度計、④ホットスターラ、⑤デジタルマルチメータ（電流計）、⑥デジタルマルチメータ（電圧計）および⑦テストピース（母材）で構成される。

陽極酸化処理の手順は、文献 [11] を参考にした。幅 3 cm、厚さ 2 mm のアルミ板のテストピース⑦の表面をエタノールで洗浄した後、脱脂のため 0.5 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液に浸し、水洗して乾燥させた。その後、テストピースを陽極に、同じアルミ板を陰極に接続して、電解液である 1 mol/l の希硫酸槽②に浸して直流安定化電源①で通電した。このとき、電解液の温度を一定に保つためホットスターラ④で攪拌した。通電後、水洗して乾燥させたテストピースを 3% リン酸水溶液に浸すことにより、酸化皮膜表面の不要な水和物を除去した。陽極酸化処理条件を表2に示す。

テストピースの陽極酸化処理した化学吸着膜の形成を確認するために、走査型電子顕微鏡でその表面を観察した。図4に陽極酸化処理表面の電子顕微鏡画像を示す。画像は鮮明ではないが、テストピース表面に多孔性の化学吸着膜が形成されていることが確認できる。

4.3 色素の吸着処理

所定の濃度で色素PBAを溶かしたジクロロメタン溶液に、テストピース表面に形成された化学吸着膜を所定の時間浸し、色素PBAを化学吸着させたあと十分に乾燥させた。

5. 蛍光強度測定の実験装置および方法

本研究で用いた蛍光強度測定装置の概略を図5に示す。実験装置は、おもにテストピースを収納し内部のガスを置換できる透明アクリル樹脂製の①密閉容器、②紫外線照射装置（株モリテックス製、MVU-202U）、③ CCD カラーカメラ（ソニー（株）製、DXC-151A）、④画像処理用パーソナルコンピュータ（Pentium III, 550 MHz）、⑤希釈ガスボンベ、⑥ダイクロイックミラー（駿河精機（株）、S06-RG）、⑦シャープカットフィルタ（シグマ光機（株）、SCF-50F-44Y）で構成される。実験中は、外来光を遮断するために装置全体を暗幕で覆った。

5.1 蛍光強度測定

図6に蛍光強度測定装置における光学経路図を示す。テストピース①の表面に $30 \times 40 \text{ mm}^2$ の範囲に色素を化学吸着させ、蛍光領域とした。色素 PBA への励起光は、紫外線照射装置の水銀キセノンランプを光源として石英ファイバを経て、ダイクロイックミラー②に角度 45° で反射させ、吸着面の法線軸に対して直角にテストピースの色素吸着面に照射した。石英ファイバ先端には、熱カットフィルタ（2枚）および紫外線透過フィルタ（1枚、透過中心波長 340 nm で透過率 76%、バンド幅 $\pm 75 \text{ nm}$ ）を装着して、光源の可視光青

表2 陽極酸化処理条件

0.5 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液浴時間	4 [min]
1 mol/l 希硫酸（電解液）槽通電時間	45 [min]
1 mol/l 希硫酸（電解液）槽温浴温度	30 [°C]
通電電圧	15 ~ 19 [V]
電流密度	250 ~ 500 [A/m ²]
3% リン酸水溶液浴時間	20 [min]

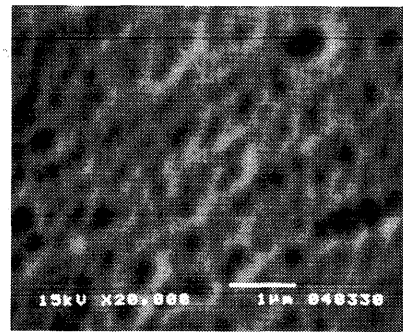
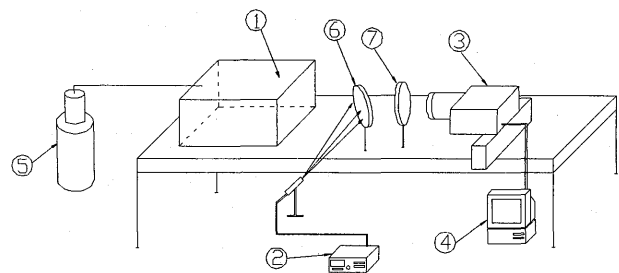
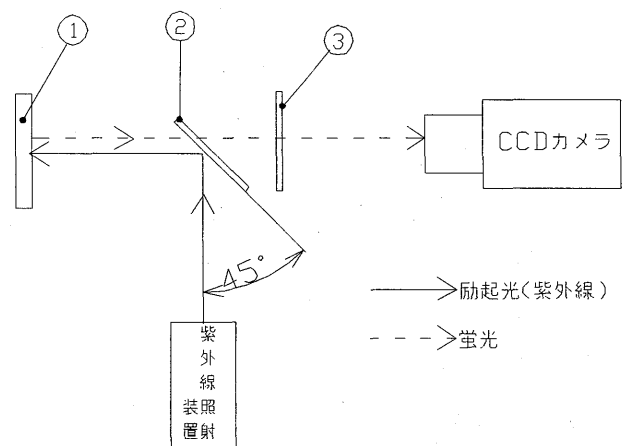


図4 陽極酸化処理表面（電子顕微鏡写真）



- ①密閉容器、②紫外線照射装置、③CCD カラーカメラ
- ④画像処理用パーソナルコンピュータ
- ⑤希釈ガスボンベ、⑥ダイクロイックミラー
- ⑦シャープカットフィルタ

図5 蛍光強度測定装置



- ①テストピース（色素吸着面）
- ②ダイクロイックミラー、③シャープカットフィルタ

図6 光学経路図

色領域から長波長領域までをほぼ完全にカットし、集光レンズを用いることによって励起光を集光させた。色素の励起による蛍光は、ダイクロイックミラーおよび 440 nm 以下の波長の光を遮断するシャープカットフィルタ③を透過して CCD カラーカメラに入射し、蛍光画像として撮影される。

励起光（紫外線）の強度測定は、テストピースの位置において、紫外線測定器（㈱トプコン製、本体 UVR-2、受光器 UD-36、測定精度 $\pm 1 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ ）を用いて測定した。

蛍光画像は、画像処理用パーソナルコンピュータに内蔵した画像入力ボード（㈱フォトロン製、FDM-PCI、620×480 画素、8 bit RGB）を用いて取り込んだ。ここで、蛍光画像の空間分解能は、1 画素あたり $0.13 \times 0.16 \text{ mm}^2$ である。

また、蛍光画像は、連続的に 113 枚取り込まれ、加算平均してノイズ除去処理を行った。加算平均後の画像データは Red, Green, Blue の各成分に分けられ、色素 PBA のおもな蛍光波長領域である Blue の成分を抽出し、テストピース蛍光面のうち 50×50 画素の蛍光強度を平均し、その酸素濃度における蛍光強度とした。ここで、本研究では蛍光強度の基準酸素濃度を 0 vol% とした。

5.2 酸素濃度の測定

実験では、テストピース化学吸着膜の色素の蛍光を撮像する蛍光強度測定と同時に、密閉容器内部の酸素濃度を計測した。

密閉容器内の酸素濃度は、テストピース付近に設置した酸素モニタ（泰栄電器㈱製、OM-25MS01）を用いて測定して校正濃度とした。ここで、酸素モニタの測定精度は $\pm 0.5 \text{ vol} \%$ である。また、密閉容器内の酸素濃度の調節は、希釈ガス（アルゴンガスまたは窒素ガス）を容器内のガスと置換することによって行った。密閉容器内部の酸素濃度を均一にするため、ファンを設置して容器内の気体を常に攪拌した。

5.3 実験条件

色素 PBA の蛍光強度測定実験は、表 3 に示すような条件で行った。

表 3 蛍光強度測定の実験条件

酸素濃度	0~21 vol%
PBA 濃度	0.1, 0.2, 0.5, 1.0 wt%
色素吸着時間	30, 60, 180, 300, 600 sec
励起光強度	$50 \mu\text{W}/\text{cm}^2 \pm 10 \%$
希釈ガス	窒素ガス, アルゴンガス

6. 実験結果および考察

6.1 酸素濃度依存性

色素 PBA の蛍光強度における酸素濃度依存性を Stern-Volmer プロットで図 7 に示す。酸素濃度変化のサイクル試験により、酸素濃度による相対強度のヒステリシスがほとんど

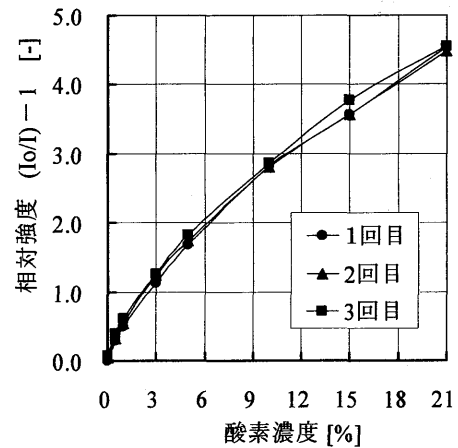


図 7 PBA の蛍光強度における酸素濃度依存性 (PBA 0.2 wt%, 吸着時間 180 sec, アルゴンガス希釈)

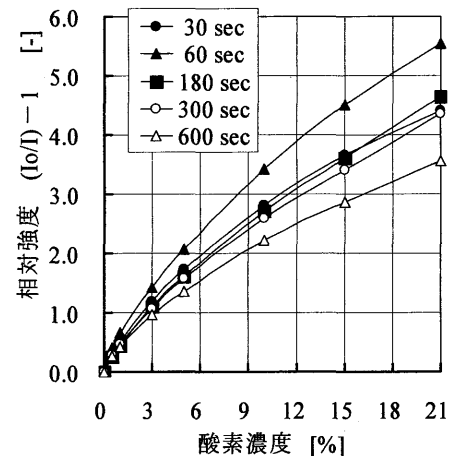


図 8 色素吸着時間による影響 (PBA 0.2 wt%, 窒素ガス希釈)

見られないことが確認できる。

また、色素 PBA は全体的に蛍光強度の酸素濃度による変化（感度）は大きいことがわかる。

6.2 色素吸着時間による影響

色素 PBA の吸着時間 30 sec 間の吸着を繰り返して積算 600 sec までの吸着時間による蛍光強度の変化を調べた。色素吸着時間による影響を Stern-Volmer プロットで図 8 に示す。図より吸着時間 60 sec の場合が最も酸素濃度感度が高く良好であるが、吸着時間 600 sec の場合では酸素濃度感度が最も低くなり、吸着時間 30, 180, 300 sec の場合では酸素濃度による相対蛍光強度の変化の相違はほとんどないことがわかる。また、吸着時間 60 sec の場合と吸着時間 180 sec の場合を比較すると、吸着時間 60 sec の方が酸素濃度感度は高いが、蛍光強度の実測値では吸着時間 180 sec の方が高くなった。一方、吸着時間 30 sec の場合では蛍光強度の実測値が実験条件の中で最低になった。このことから、画像計測

誤差を小さくするためには蛍光強度の実測値が高い方が望ましく、本研究では吸着時間 180 sec の場合を標準的な吸着時間とした。

6.3 PBA 濃度による影響

蛍光強度の酸素濃度依存性に及ぼす PBA 濃度による影響を Stern - Volmer プロットで図9に示す。図より、PBA 濃度 1.0 wt % の場合に酸素濃度感度が低下しているが、それ以下の濃度では酸素濃度による相対蛍光強度の変化の相違はほとんど見られないことがわかる。

6.4 希釈ガスによる影響

蛍光強度の酸素濃度依存性に及ぼす希釈ガスによる影響を調べた。その結果として Stern - Volmer プロットで図10に示す。図より、希釈ガスとしてアルゴンガスおよび窒素ガスを使った場合、蛍光強度の酸素濃度による相対蛍光強度の変化の相違はないことが確認できた。

6.5 励起光(紫外線)強度による影響

基準酸素濃度 0 vol % の場合の色素 PBA の相対蛍光強度 I_0/I_f の励起光(紫外線)強度による変化を図11に示す。ここで、 I_0 は励起光強度 $150 \mu W/cm^2$ の場合の色素 PBA の蛍光強度である。色素 PBA の相対蛍光強度は励起光(紫外線)の増加とともに増大することがわかる。

7. 結言

蛍光色素 PBA (多環芳香族系炭素化合物) を陽極酸化処理したアルミ板表面の多孔性皮膜に化学吸着させ、酸素濃度の変化による蛍光特性を調査するために、蛍光強度のヒステリシス、蛍光強度に及ぼす吸着時間、PBA 濃度、希釈ガスおよび励起光強度による影響について実験的研究を行い、以下の結果が得られた。

- (1) 酸素濃度のサイクル試験において蛍光強度のヒステリシスはなく安定する。
- (2) 色素吸着時間において、色素吸着時間が 180, 300 sec の場合は酸素濃度による相対蛍光強度の変化の相違はほとんどなく、蛍光強度の実測値も高い。
- (3) 色素 PBA 濃度が 1.0 wt % の場合は酸素濃度感度が低下し、それ以下の濃度では酸素濃度による相対蛍光強度の変化の相違はほとんどない。
- (4) 希釈ガスとしてアルゴンガスおよび窒素ガスを使った場合、酸素濃度による相対蛍光強度の変化の相違はない。
- (5) 基準酸素濃度 0 vol % の色素 PBA の相対蛍光強度は、励起光(紫外線)の増加とともに蛍光強度が増大する。

参考文献

[1] (社)日本機械学会編：熱流体の新しい計測法，養賢堂，pp.52-70, pp.236-257, (1998).
 [2] T. Liu, J. P. Sullivan: Pressure and Temperature Sensitive Paints, Springer, (2005).
 [3] 浅井圭介：感圧塗料技術の現状と展開，可視化情報，21，

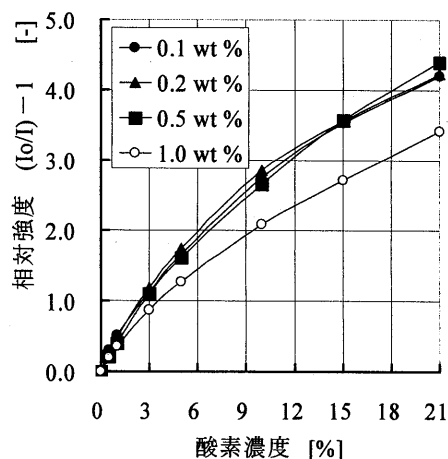


図9 PBA 濃度による影響 (吸着時間 180 sec, アルゴンガス希釈)

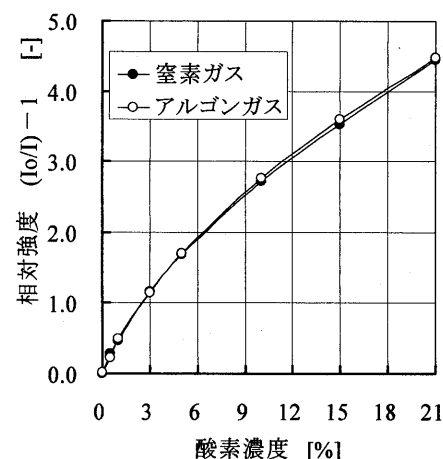


図10 希釈ガスによる影響 (PBA 0.2 wt%, 吸着時間 180 sec)

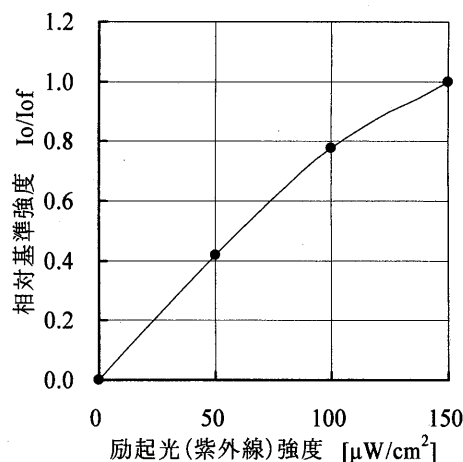


図11 励起光(紫外線)強度による影響 (PBA 0.2 wt%, 吸着時間 180 sec, 窒素ガス希釈)

- pp.203-208, (2001).
- [4] 天尾豊：感圧塗料の測定原理 - 機能性酸素分子センサーの調製と特性 -, 可視化情報, **21**, pp.209-215, (2001).
 - [5] 坂口勝次, 南山龍緒：感温蛍光塗料を用いた壁面温度計測, 福山大学工学部紀要, **24**, pp.95-100, (2000).
 - [6] 坂口勝次：PVB 基材の Eu(TTA)₃ 蛍光体を用いた感温塗料の温度依存性, 福山大学工学部紀要, **25**, pp.91-96, (2001).
 - [7] 坂口勝次：感温塗料の温度依存性に及ぼす諸因子の影響, (社)日本機械学会 2001 年度熱工学講演会講演論文集, pp.523-524, (2001).
 - [8] 坂口勝次：蛍光分子センサを用いた温度計測, 平成 14 年度計測自動制御学会中国支部福山地区グループ研究会資料, pp.28-32, (2003).
 - [9] 中北和之, 亀田正治：感圧塗料による短時間現象の画像計測, 可視化情報, **21**, pp.222-227, (2001).
 - [10] 坂村芳孝, 鈴木立之, 松本尚之, 半田太郎：感圧塗料による時間分解圧力計測, 可視化情報, **21**, pp.228-233, (2001).
 - [11] 江上泰広, 飯島由美, 浅井圭介：低温風洞のための感圧塗料の開発, 可視化情報, **21**, pp.234-239, (2001).