

ローダミン色素の高分子フィルム中における蛍光強度の変化を利用した湿度検出法

大槻 莊一[®], 足立 公洋*

(1992年5月29日受理)

光学的湿度検出法を目的として、ローダミン色素を含むヒドロキシプロピルセルロース・フィルムの感湿膜としての特性を調べた。ローダミン 6G (R6G) 又はローダミン B (RB) を含むフィルムは 0% から 90% までの相対湿度の増加に対して、それぞれ 50% 又は 88% の蛍光強度の減少を示した。0% と 90% の間で相対湿度変化を繰り返すと、R6G フィルムの蛍光強度は可逆的な変化を示した。RB フィルムの蛍光強度は湿度変化のサイクルで最初は減少し、その後一定の値となった。エージング後の RB フィルムの蛍光強度は可逆的な変化を示した。蛍光強度の減少は色素の励起状態の水分子による失活が原因と考えられる。段階的な湿度変化に対する RB フィルムの 90% 応答時間は 6~15 分であり、湿度の高い領域で早い応答を示した。

1 緒 言

電気化学的なセンサーに代わって、特定の化学物質に対して蛍光又は吸収スペクトルが変化する化合物を用いた光学的な検出法が最近研究されている¹⁾²⁾。水分検出の分野では、水分の吸着による感湿体の屈折率変化³⁾、塩化コバルトの水和による色変化⁴⁾、有機色素の吸収スペクトル変化⁵⁾などが利用されている。中でも、蛍光スペクトルの変化に基づく方法は感度が高い利点があり、水分の検出においてもそれに適合した蛍光色素の探索が行われてきた^{6)~8)}。しかしながら、色素の蛍光性はわずかでも分解物が生じるとその消光作用によって阻害されるため、化学的安定性、特に耐光性の優れた色素の利用が必要である。従来、使用された色素はこの点に問題があった。

本研究ではレーザー発振用として耐光性に優れ、蛍光の経時変化が少ないことが期待できるローダミン 6G 及びローダミン B を感湿物質に選んだ。又、マトリックス高分子としてヒドロキシプロピルセルロースを用いた。光学的に湿度を検出する感湿膜として、上記色素を溶存させた高分子フィルムをガラス基板上にコートした試料を作製した。次いで、雰囲気相対湿度に対するフィルム試料の蛍光スペクトルの変化を調べ、蛍光強度の変化を利用した水分検出法を検討した。

2 実 験

ローダミン 6G (R6G, 塩酸塩, 95%) 及びローダミン B (RB, 塩基, 99%) は Aldrich 製の市販品を、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC, L 型: 粘度 8.0 cps) は日本曹達からの試供品を、そのまま用いた。重量で 3.8% の高分子と種々のモル濃度の色素を含むエタノール溶液を調製し、その 0.3 ml を 36×13 mm ガラス板上に流延乾燥し、蛍光スペクトル測定用の試料を作製した。乾燥 HPC の密度は 1.22 であり、水を吸収しても密度に大きな変化はないと考え、フィルムの膜厚はキャスト溶液の体積から計算で約 20 μm と推定した。

神栄製 SRH-1R 型湿度発生装置を用い、乾燥空気と水で飽和させた空気を一定の割合で混合することによって任意の相対湿度 (RH) を有する気流を発生させた。蛍光スペクトルの測定は日立製作所製 F-3010 形分光蛍光光度計を用いて行った。ただし、本論文で示したスペクトルは補正を行っていない。湿度発生装置からの気流は温度制御したチューブを通し、0.5~0.6 l min⁻¹ の流量で栓をかぶせた石英製 10 mm 角セル内に流通させた。試料は上記セル内に対角方向に挿入した。このセルを蛍光光度計のセルホルダーに挿入し循環水で温度制御することにより、任意の温湿度雰囲気中で蛍光スペクトルの測定を行った。セルを通った後、出口チューブから放出される空気の RH はタバイエスベック製 EDP-1060 型光学式露点計で測定し、乾燥空気と飽和空

* 工業技術院大阪工業技術試験所: 563 大阪府池田市緑丘 1-8-31

気の混合比に対応する RH の校正を行った。なお、測定は $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ で行った。

3 結果と考察

3.1 ローダミン 6G フィルムの特性

RH を 0% から 90% に増加させたとき、R6G を含む HPC フィルムの蛍光スペクトルの変化を Fig. 1 に

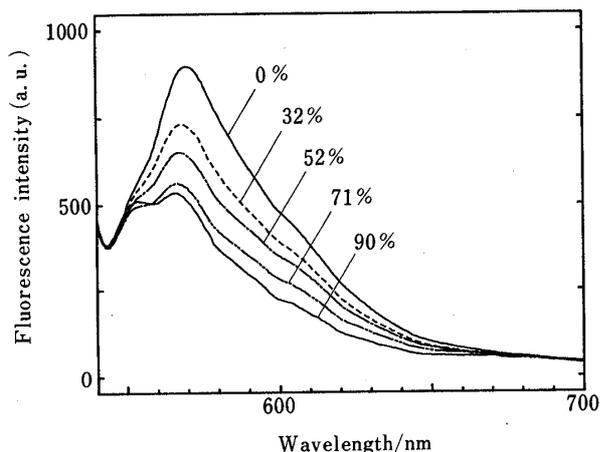


Fig. 1 Humidity dependence of fluorescence spectra of a R6G-HPC film

R6G: $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ polymer; Film thickness: 20 μm ; λ_{ex} : 515 nm; The excitation and emission slits: 5 nm

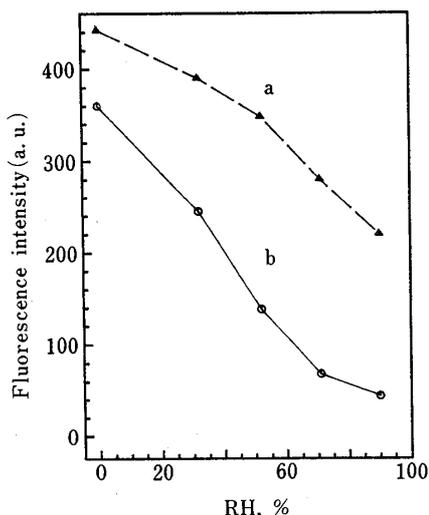


Fig. 2 The relation of RH and the fluorescence intensity at 600 nm of HPC films doped with Rhodamine dyes, (a) R6G and (b) RB

The conditions for measurement and film preparation are the same as those given in the captions in Figs. 1 and 3.

示す。0% RH から 71% RH の間では、570 nm 付近のピークが青色シフトすると共に、550~700 nm の範囲で蛍光強度はほぼ一様に減少する。ただし、570 nm 付近のピークの肩として現れる 552 nm のピークの強度は、RH の増加とともに相対的に大きくなるのが認められる。RH と 600 nm における蛍光強度との関係を Fig. 2 (a) に示す。0 から 90% RH の範囲で蛍光強度は全体で 50% の変化を示し、高湿度で傾きが急になっている。

次に、新たに作製した試料を用いて、RH を 0~90~0~90~0% と変化させることによって生じる蛍光強度の変化を調べた。その結果、蛍光強度は 370~202~394~206~390 と変化し、この変化が可逆的であることが分かった。

本研究の結果とは逆に、Nafion フィルム中では R6G の蛍光強度は RH と共に大きくなることが報告されている⁷⁾。このフィルムでは、RH と共に吸収スペクトルも又変化し、励起波長 (514.5 nm) における吸光度が大きくなることが示された。Nafion 中では、RH が高くなると共に蛍光寿命の短い R6G のダイマーの割合が増加することが見いだされたが⁸⁾、上記の蛍光強度変化の主な原因は吸光度変化であると結論された。一方、HPC フィルム中の R6G の吸光係数は RH によってほとんど変わらなかった⁹⁾。このように、HPC フィルム中の R6G の蛍光強度の湿度依存性は、基本的挙動及び機構の両方において Nafion フィルム中のそれと全く異なると言える。シリカゲル TLC 上に担持したペリレン誘導体の蛍光強度は RH と共に減少し、水分子による励起状態の失活がその原因と考えられた¹⁰⁾。本研究のフィルムの場合もこれと同様の機構によるものと考えられる。

3.2 ローダミン B フィルムの特性

次に、RH を 0% から 90% に増加させたとき、RB を含む HPC フィルムの蛍光スペクトルの変化を Fig. 3 に示す。測定を実施した 0% RH から 90% RH の範囲で、577 nm にピークを有するスペクトルの蛍光強度が、550~670 nm の範囲で一様に減少し、R6G の場合の様なピークの波長シフトは認められない。Fig. 2(b) に RH と 600 nm における蛍光強度との関係を示す。0% RH から 90% RH の範囲で蛍光強度は全体で 88% が変化する。その特性は単調減少であり、特に 0 から 71% RH の間でほぼ直線的であり、71% RH 以上でやや感度が小さくなる。

次に、新たに作製した試料を用いて、RH を

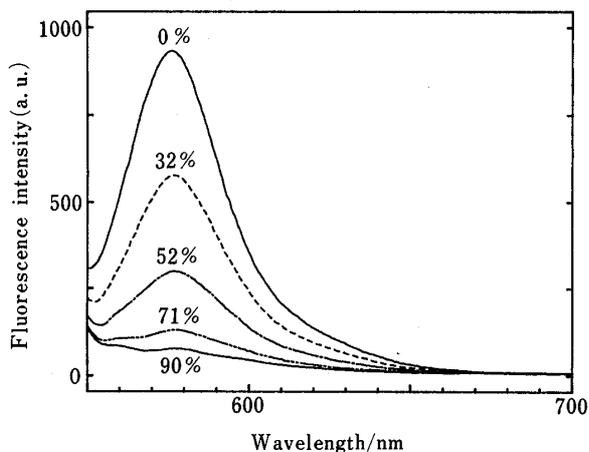


Fig. 3 Humidity dependence of fluorescence spectra of a RB-HPC film

RB: $6.6 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ polymer; Film thickness: 20 μm ; λ_{ex} : 540 nm; The excitation and emission slits: 3 nm

0~90~0~90~0% と変化させることによって生じる蛍光強度の変化を調べた。その結果、蛍光強度は 347~59~260~50~218 と変化し、作製当初の RB-HPC フィルムは加湿・減湿のサイクルを繰り返すことにより、特に低湿度における蛍光強度が減少することが分かった。更に、日をおいて加湿・減湿のサイクルを繰り返すことにより、蛍光強度の減少幅は小さくなり、蛍光強度はほぼ一定の値になった。従って、RB-HPC フィルムは加湿・減湿によるエージングが必要であり、エージング後の蛍光強度は可逆的な RH 変化を示すことが分かった。

HPC フィルム中での RB の吸光係数は、RH の増加と共に大きくなる⁹⁾。例えば、RB の吸光係数 ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) は、蛍光スペクトルの測定に用いた 540 nm の励起波長で 7000 (0% RH) 及び 30500 (90% RH) となる。溶液中においても、水素供与性の大きな溶媒ほど RB の吸光係数が大きくなることを見いだされており、RB のラクトン型と平衡にある両性イオン型の割合の増加によることが示されている¹¹⁾。

前面観測の場合、蛍光の再吸収を無視すれば、蛍光強度 F は量子収率 ϕ 、励起波長における吸光係数 ϵ 、色素濃度 c 、及び試料の厚さ l に依存し、

$$F \propto \phi \{1 - \exp(-\epsilon cl)\}$$

の関係にある。前述の蛍光強度 F の変化から、量子収率 ϕ は RH の増加につれて小さくなると考えられる。

一方、吸光係数 ϵ は量子収率 ϕ とは逆に RH と共に大きくなる。この吸光係数 ϵ の変化の影響を調べるため、上述の測定に用いた RB フィルムの 1/4 の濃度 ($1.64 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$) の RB を含有する試料を用いて、蛍光スペクトルの湿度依存性の測定を行った。その結果、湿度を 0% RH から増加させると蛍光強度 F はいったん大きくなり、32% RH 前後で最大となった後、更に湿度を増加させるとそれ以降は単調に減少した。実験した範囲の RB 濃度の変化による量子収率 ϕ 及び吸光係数 ϵ の変化はわずかと考えられるので、上記の結果は色素濃度 c の減少 (1/4) によるものとみなされる。すなわち、32% RH 以下の低湿度では、上式において $\epsilon cl \ll 1$ となり、吸光係数 ϵ の増加と共に吸収される励起光の割合が増加し、その結果、蛍光強度 F は大きくなる。しかし、ある程度以上吸光係数 ϵ が増加すると $\epsilon cl \gg 1$ となり、励起光のほとんどがフィルムに吸収されるので、32% RH 以上の湿度では吸光係数 ϵ が増加しても、その影響は蛍光強度 F には現れず、量子収率 ϕ の影響が支配的となったと考えられる。一方、先に測定した $6.6 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ の RB を含む試料の場合は、色素濃度 c が高いので、吸光係数 ϵ が小さくなる低湿度でも $\epsilon cl \gg 1$ となり、蛍光強度 F は RH に対して単調減少の特性を示したと考えられる。

又、RH の増加と共に蛍光の量子収率が減少する原因は R6G の場合と同様にフィルムに吸収された水分子による励起状態の失活と考えられる。

前述のように、蛍光強度の変化の割合は、0 から

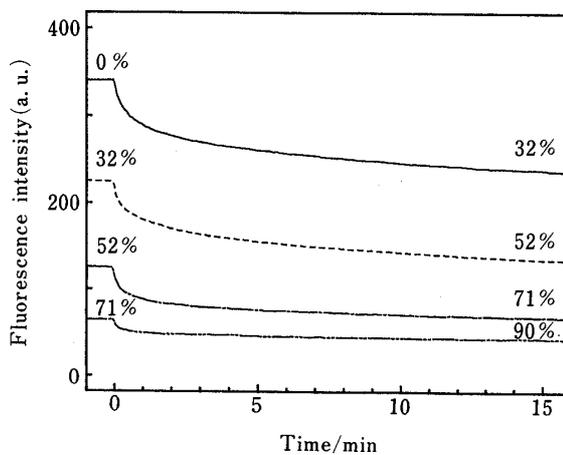


Fig. 4 Response curves of the fluorescence intensity at 600 nm of a RB-HPC film

The conditions for measurement and film preparation are the same as those given in the caption in Fig. 3.

90% RH の範囲で R6G フィルムが 50%, RB フィルムが 88% であり, RB フィルムのほうが湿度検出の感度が高いと言える。そこで, 応答時間の測定は RB フィルムについてのみ行った。Fig. 4 は RH を 0% から 90% の範囲で段階的に増加させたときの 600 nm における蛍光強度の時間変化を示す。RH の増加に対し蛍光強度は急激に減少した後, 平衡値に達するという応答を示した。蛍光強度の時間変化から求めた 90% 応答時間は 14 分 (0→32% RH), 15 分 (32→52% RH), 11 分 (52→71% RH), 及び 6 分 (71→90% RH) となり, HPC フィルムの吸湿速度が低 RH で大きく高 RH で小さい⁹⁾のに反して, 蛍光強度の応答時間は吸湿と逆の結果になった。フィルムの吸湿は高分子の構造変化を伴うため, 吸湿量の多い高湿度ほど吸湿速度は小さくなるが, フィルム中の水の拡散速度は高湿度ほど大きくなる¹²⁾ことが知られている。色素の励起状態が水によって失活される速度は両者の拡散速度に依存するため, 上記の結果になったと考えられる。

最後に, 蛍光強度の湿度依存性や応答速度に対する膜厚や色素濃度の影響を更に詳細に検討し, その最適化を行うことが今後の課題であると言える。

本研究をまとめるに当たり, 有益な助言を頂いた当所機

能応用化学部の脇田慎一博士に感謝します。

文 献

- 1) W. R. Seitz: *Anal. Chem.*, **56**, 16A (1984).
- 2) W. E. Morf, K. Seiler, B. Lehmann, Ch. Behringer, K. Hartman, W. Simon: *Pure Appl. Chem.*, **61**, 1613 (1989).
- 3) F. Mitschke: *Opt. Lett.*, **14**, 967 (1989).
- 4) F. Boltinghouse, K. Abel: *Anal. Chem.*, **61**, 1863 (1989).
- 5) K. Wang, K. Seiler, J. P. Haug, B. Lehmann, S. West, K. Hartman, W. Simon: *Anal. Chem.*, **63**, 970 (1991).
- 6) S. Muto, A. Fukasawa, M. Kamimura, F. Shimura, H. Ito: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L1065 (1989).
- 7) C. Zhu, F. Bright, W. A. Wyatt, G. M. Hieftje: *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 567 (1989).
- 8) K. S. Litwiler, P. M. Kluczynski, F. V. Bright: *Anal. Chem.*, **63**, 797 (1991).
- 9) 大槻莊一, 足立公洋, 未発表データ。
- 10) H. E. Posch, O. S. Wolfbeis: *Sensors Actuators*, **15**, 77 (1988).
- 11) D. A. Hinckley, P. G. Seybold: *Spectrochim. Acta*, **44A**, 1053 (1988).
- 12) 中山秀夫: “高分子と水分”, 高分子学会・高分子と水に関する委員会編, p. 242 (1972), (幸書房)。



Optical humidity detection technique by the fluorescence intensity measurements of Rhodamine dyes entrapped in a polymer film. Soichi OTSUKI and Kimihiro ADACHI (Government Industrial Research Institute, Osaka, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda-shi, Osaka 563)

A film composed of a Rhodamine dye and a hydroxypropylcellulose matrix was investigated for the optical humidity measurement. The film containing Rhodamine 6G (R6G) or Rhodamine B (RB) showed a total decrease of the fluorescence which was 50% and 88%, respectively, with increasing relative humidity. The fluorescence intensity of the R6G-based film showed a reversible response for the repeated RH changes between 0 and 90%, while that of the RB-based film decreased at first and came to be approximately constant during the above repetition of RH change, and after which the latter also showed a reversible response for the RH change between 0 and 90%. It is thought that the decrease in the fluorescence intensity is attributed to the quenching effect of water for both films. The 90% response time of the RB-based film is 6 and 14 min for stepwise humidity changes of 71 to 90% RH and 0 to 32% RH, respectively.

(Received May 29, 1992)

Keyword phrases

optical humidity detection; Rhodamine dyes; hydroxypropylcellulose film; fluorescence quenching.