

光を用いた液相中の微量成分モニタリング

安達 雅 浩^{*1}

高木 正 和^{*2}

黒川 悟^{*3}

川崎 昌 博^{*4}

【要 旨】

高感度計測手法であるキャビティリングダウン分光法（CRDS:Cavity Ring-Down Spectroscopy）を用いて液体中成分定量化のための計測構成について検討を行った。石英ファイバ中に周期的な屈折率変化を作成することで反射波長を制御することが可能なファイバブラッググレーティング（FBG）を1対作成すれば、伝送光路全てを光ファイバ化してCRDS計測構成を実現可能であり、微量サンプル中の成分の測定に最適であることを示すことができたので報告する。

1 はじめに

液相中成分分析方法として吸収分光法は、対象物を非破壊で、そのままの状態での分析可能であり、対象物固有の吸収波長と吸光量により、容易に定量化が可能なユニバーサルな手法として用いられている。ところが従来の吸収分光法では、測定対象物が微量成分または微小サンプル量になると吸光量の変化がわずかとなり、測定感度の限界から、有用性の高い検出法であるにもかかわらず、最大限に能力を発揮できない場合がある。このような課題に対し、2つのミラーで構成したキャビティ内にレーザ光を閉じ込めるCRDSを適用することで、吸収分光法の検出感度の制限となる光路長を実質的に長尺化可能であることから、測定感度の向上が期待できる。[1]しかしCRDSを液相中で実現するには、ミラーに直接液体が付着しないサ

ンプルセル等の容器が必要であり、そこにキャビティを構成するための光学調整は大変困難である。このようなことから本研究開発においては、光ファイバ同士を突き合わせた状態でわずかな隙間を空け、その隙間に測定対象物を挿入できる構成を行い[3][4] 光学調整不要な光ファイバでのシームレスな伝送光路によるCRDS構成を実現するために、光が往復するための手段として、光ファイバ中にミラーとして機能するFBGに着目し、CRDSへの最適化を図り、その性能評価を行った。

2 提案手法

提案手法を図1に示す。入力する光パルスは、測定対象物の固有吸収スペクトルに合致した波長を選択することで、受光する光の吸収量で定量化が可能であるが、測定対象物を何回も往復することで得られる減衰カーブから高感度の定量化が可能なCRDSを構成するためには、サンプル挿入部の両側にミラーを配置する必要がある。従来は光ファイバから一度光を取り出して、往復する部分を空間的に配置する必要があったが、光のロスが

*1 研究開発課 技師

*2 タツタ電線株式会社

*3 独立行政法人産業技術総合研究所

*4 京都大学工学研究科 教授

大きく、光学調整が困難であった。これに対して、本提案手法においては、光ファイバ内でミラーとして機能するFBGを用いることで、シームレスな伝送光路によるCRDS構成が実現可能である。更に本提案手法のメリットとしては、光ファイバ同士を突き合わせた部分がサンプル挿入部となるため、サンプル量の軽減が可能であるため、微小サンプル量測定が期待できる構成である。

通常FBGは光通信分野において、DWDM (Dense Wavelength Division Multiplexing : 波長分割多重) と呼ばれる通信方式に用いられる波長選択デバイスであり、幹線を通れる多くの波長からある波長だけを取り出したり、幹線に戻したりすることが可能である。また通信に悪影響を与えないように遮断率(反射率)を自由に設定することが可能で、ほぼ100%で光を遮断(反射)することもできる。これはCRDSに必要な高反射率ミラーと同じ動作であり、光ファイバCRDSのコアデバイスとして機能する。FBGを用いた光ファイバCRDSの動作モデルを図2に示す。

3 試作及び実験構成

3 - 1 CRDSに最適なFBGの設計

光ファイバで構成したCRDS (光ファイバCRDS) に用いるためのFBGの最適化を検討した。

入射光の波長 λ_B と同じ波長に設定したFBGに、

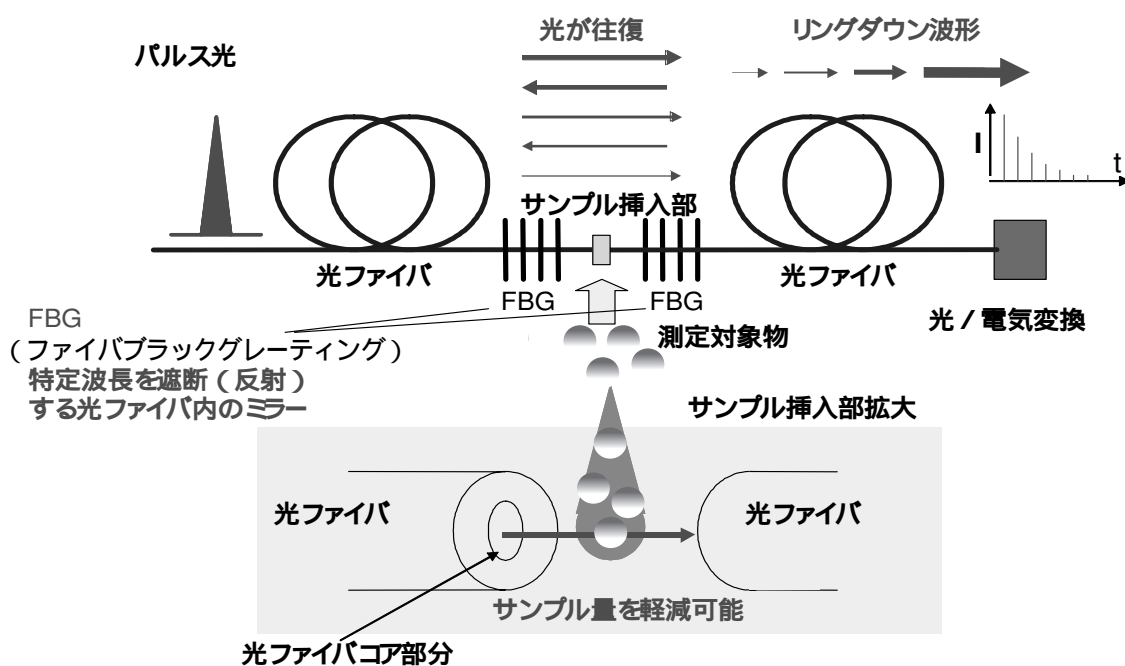


図1 提案するFBGを用いたCRDSによる微小サンプル量成分計測構成

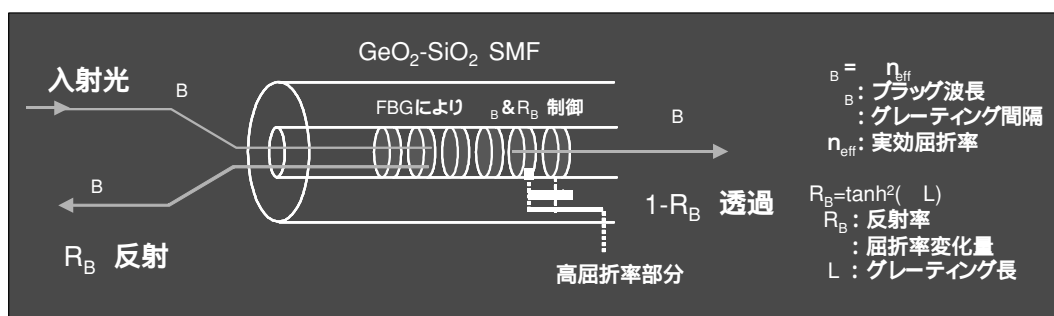


図2 FBGに遮断波長を入射したときの動作モデル

B光が入射するとFBGにより反射光 R_B と透過光 $1-R_B$ に分割される。FBGの反射率 R_B を大きくするとほとんど反射し、透過光はわずかとなる。このFBGを図1のように透過側にもう一つ配置すると、透過光はFBGが高反射率のために閉じ込められ、1対のFBG間を往復する動作となる。更に2つのFBGを透過した光は、微弱光ではあるがFBGを透過するごとに受光され、CRDSの減衰波形となることが予想できる。

本研究開発において、試作するFBGの仕様について検討を行った。図3に示すとおり、CRDSで得られるリングダウン波形の隣り合うパルス時間間隔（リングダウン幅）は、用いる光源のパルス幅よりも小さく、光パルスの繰り返し周波数はリングダウン波形が減衰し終わる十分な時間を取ることが条件として求められる。ミラー反射率（FBG遮断率）は図3に示すそれぞれの条件で試作した。光ファイバCRDSにおいてリングダウン幅は、1対のFBG間隔（距離）で決定される。

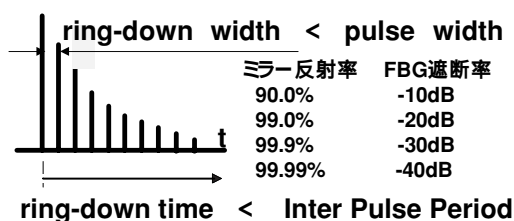


図3 試作するFBGの仕様

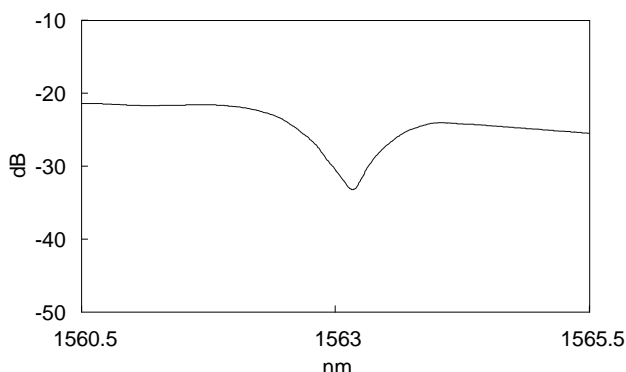


図5 反射率90% (遮断率-10dB)

今回はリングダウン幅の設計値を1 nsとして、図4においてFBG間隔は、光ファイバの屈折率 n_e から10cmに見積もることができる。

3 - 2 試作したFBGの評価

FBGの反射波長は、CRDS実験に用いる半導体レーザの発振波長1563nmに設定した。FBG評価用光源にはエルビウムドープファイバアンプ（EDFA：Erbium Doped Fiber Amplifier）の自然発生光（ASE：Amplified Spontaneous Emission）を入力し、出力光を光スペクトラムアナライザ（安藤電気製 6315B）で測定した。図5～図8に試作したFBGの波長特性を示す。

1本の光ファイバに1対のFBGを作成しているので、出力結果は1対のFBGを透過した後の光を観測することになる。このため、1対のFBGが同等の性能を有する場合、出力結果は重なり、2つのFBGを個別に評価することができなくなるため、どちらか一方のFBGに張力をか

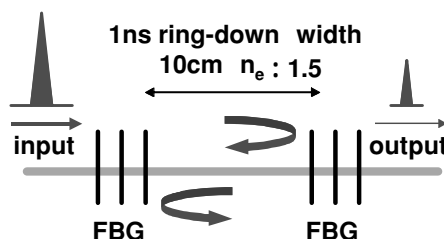


図4 CRDSのためのFBG動作モデル

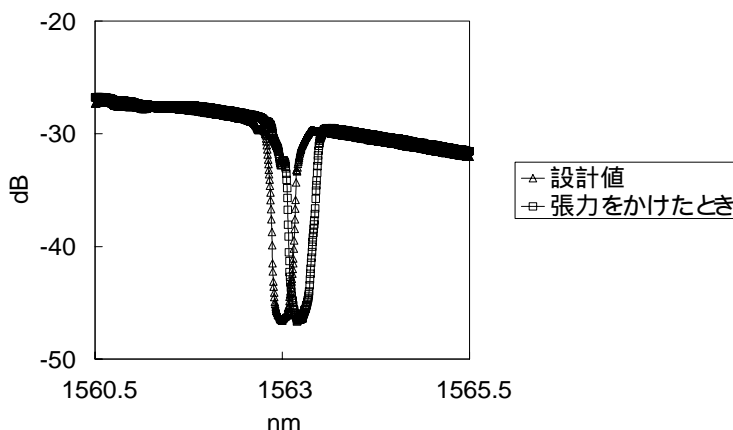


図6 反射率99% (遮断率-20dB)

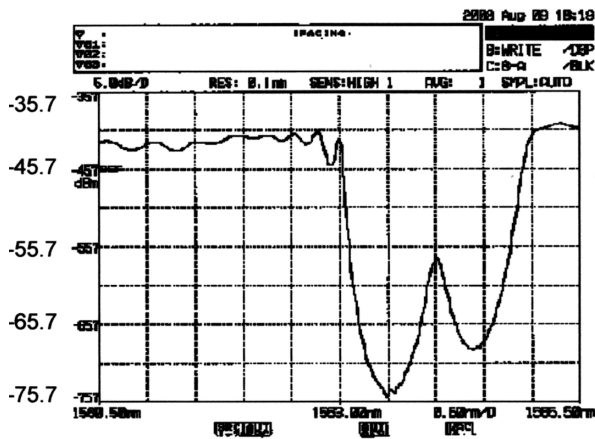


図7 反射率99.9% (遮断率-30dB)

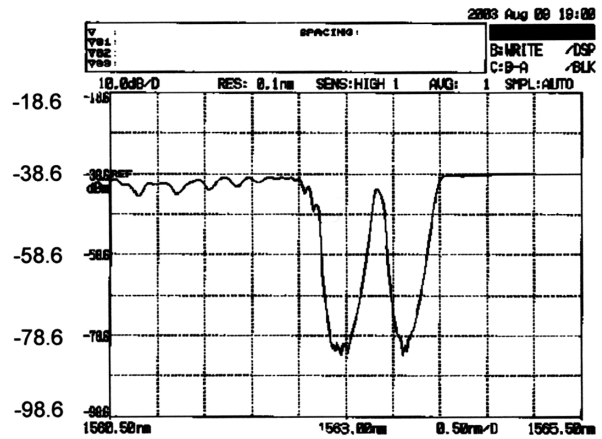


図8 反射率99.99% (遮断率-40dB)

けて反射波長をずらして測定を行った。図5においては、張力が弱かったために光スペクトラムアナライザの分解能上、反射波長を分離できなかったために重なっているように見えるが、実際には分離されており、設計どおり遮断率-10dB (反射率90%) である。CRDSの性能実験において、FBGの反射率の見積もりは後述する。図6～図8までは、一方のFBGの反射波長をずらし、設計値どおりに製作できていることを確認した。

3 - 3 CRDS実験構成

3 - 2 で試作したFBGを用いて図9に示すような構成でCRDS実験を行った。光源は半導体レーザーのゲインスイッチング動作により得られる高速光パルス [5] を用いている。発生した光パルスをEDFAにより増幅し、試作した1対のFBG (FBGキャビティ) に入力し、反対側から漏れ出る光出力を光サンプリングオシロスコープ (83480A, 83482A : HP社製) により波形を確認した。この

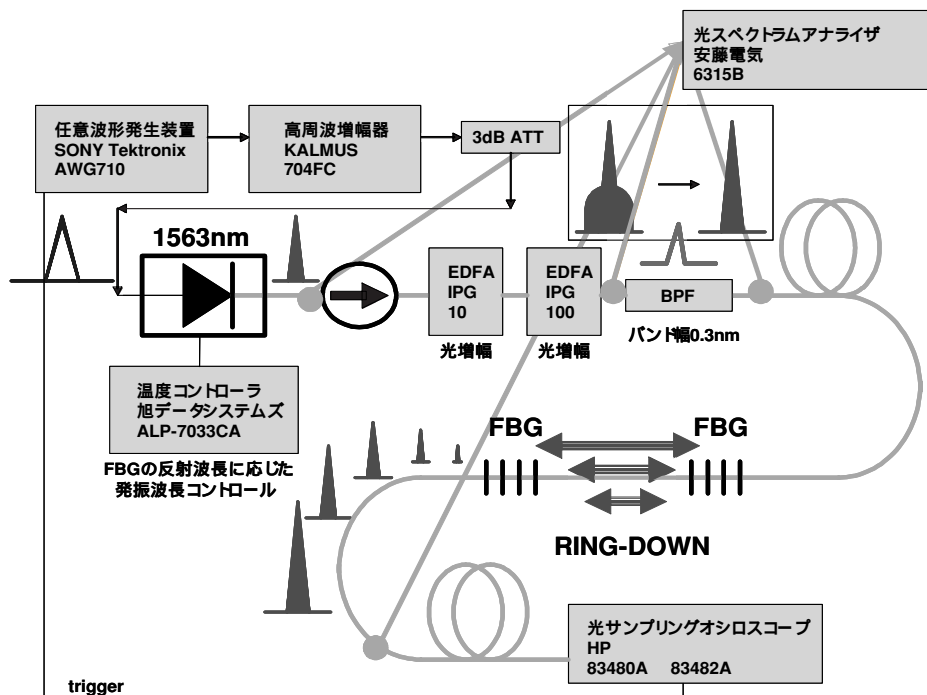


図9 光ファイバCRDS測定構成

ときバンドパスフィルター（BPF：Band Pass Filter）は、EDFAにより発生するASEを抑制するために用いている。また試作したFBGの反射波長は、設計どおり1563nm付近に中心反射波長を有しているが、厳密には中心波長がずれているため、温度コントローラ（ALP-7033CA：旭データシステムズ社製）により半導体レーザの発振波長をFBGの反射波長に応じてコントロールする必要がある。FBGは図5～図8の反射率についてそれぞれ評価した。

4 実験結果

反射率90%のFBGのリングダウン波形を図10に示す。リングダウン幅は設計どおり1ns間隔で、リングダウン時間は約55nsである。本来定量化信号処理する場合は、光強度が $1/e^2$ となる時間をリングダウン時間として規定するが、本実験においてはFBGを用いた場合の性能評価を目的とするため、今回は視認できる限りの光パルスの有無により規定することとする。取得したリングダウン波形を自然対数に換算することで1次式として表され、その傾きにより本実験における反射率の算出が可能である。FBG反射率90%と99%のときの理論値と今回用いたFBGの実験値との比較結果を図11に示す。図11において実験で得ら

れたリングダウン波形を自然対数換算した数値を実測として表しており、エクセルのグラフ機能におけるフィッティング処理により線形（実測）直線に近似し、反射率を逆算すると約91%のミラーとして機能していることがわかった。また90%と99%反射率による傾きを明確に分離できていることから、これらの反射率に相当する測定対象物の濃度定量化が可能な測定レンジを有することがわかった。

同様に反射率99%、99.9%のFBGのリングダウン波形及び反射率の算出結果を図12～図15に示す。反射率99%のFBGにおいては、フィッティング処理により近似した直線により計算した結果、反射率は96%程度であった。また反射率99.9%のFBGにおいては、99.6%程度であった。また図8で示した反射率99.99%のFBGでは、反射率が大きくFBGキャビティから光パルスが極微量しか洩れることができず、本構成での感度の限界を超えているためリングダウン波形を観測することができなかった。

このような実験結果から、図1におけるサンプル挿入部の測定対象物を定量化可能であることを示すことができた。本構成による定量化実験を行うためには、光通信ファイバの性能試験に用いるベアファイバ接続機（MA9014A：アンリツ社

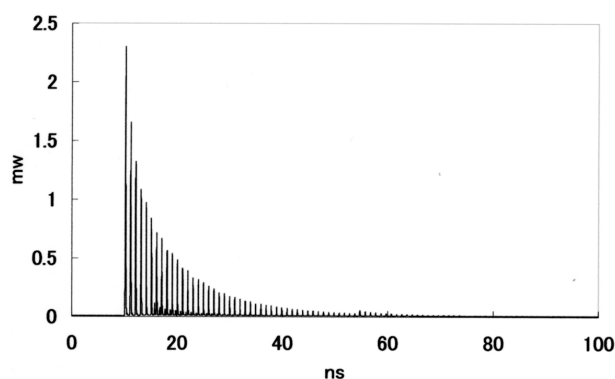


図10 反射率90%リングダウン波形

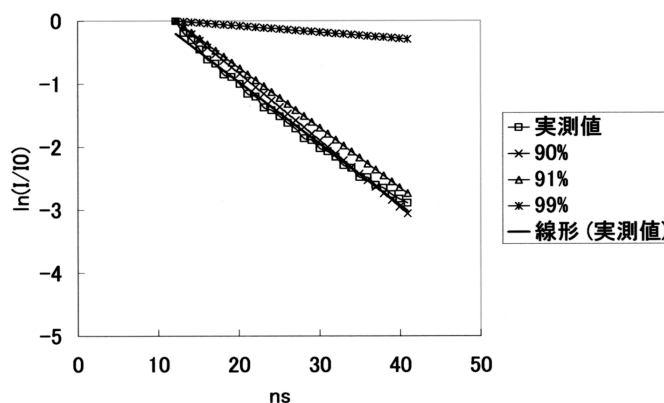


図11 反射率算出結果

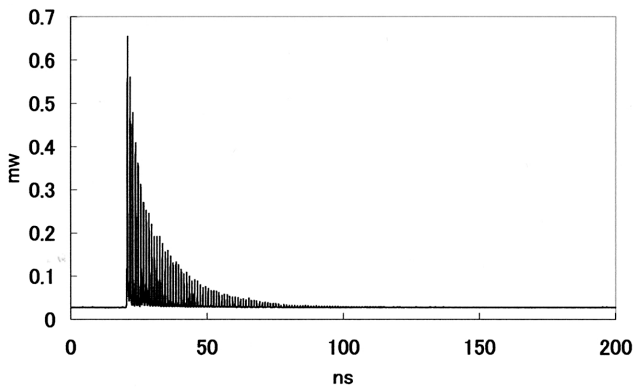


図12 反射率99%リングダウン波形

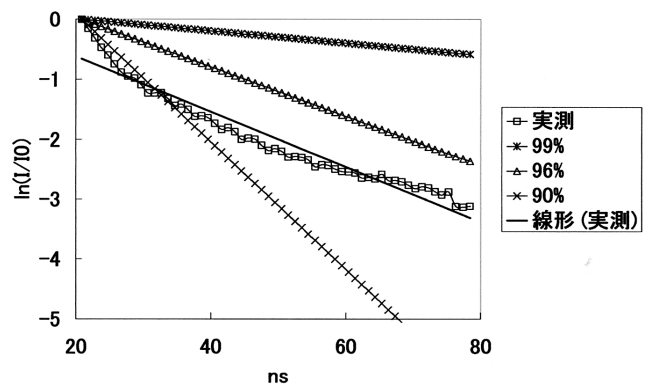


図13 反射率算出結果

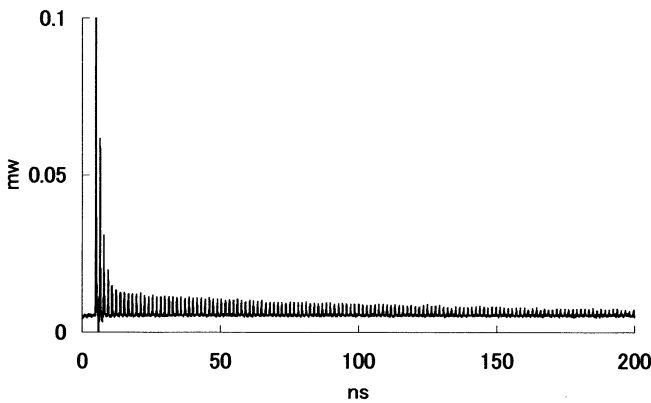


図14 反射率99.9%リングダウン波形

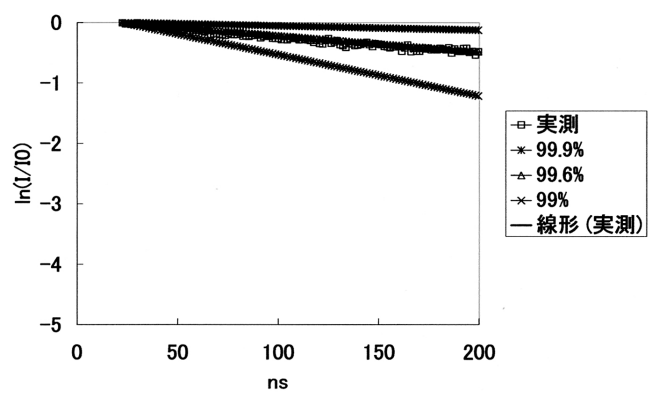


図15 反射率算出結果

製)を用いることで、光ファイバを高精度に突き合わせ、光のロスを最小限に抑えるためのツールとして活用することが可能である。図16、図17に測定対象物挿入イメージを示す。図17においてシングルモードファイバ(SMF: Single Mode Fiber)クラッド径125 μm に対して、サンプルホルダーとなるギャップは半分の50 μm 程度であると視認できることから、測定に必要となるサンプル

容量は約4 pl程度に見積もることができる。

5 まとめ

本研究開発において、高感度計測可能な吸収分光法であるCRDSを光ファイバ内でミラーとして機能するFBGを用いた構成を実現し、FBGの反射率の違いによる測定対象物濃度の測定レンジの見積もりを行い、反射率90%~99.9%での吸収量

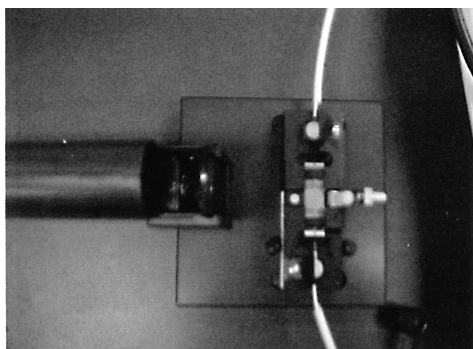


図16 光ファイバ間サンプル挿入部

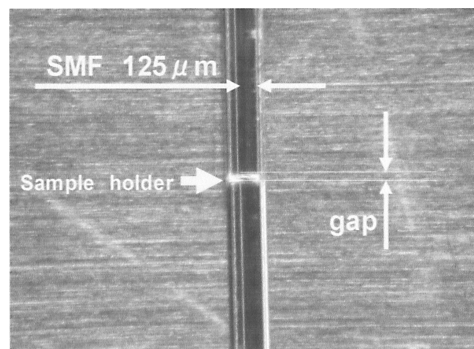


図17 挿入部拡大

の変化を測定可能であることを見出した。また光通信分野で活用されているツールを化学分析用途への適用を図り、微量サンプルでのCRDS測定構成を実現した。今後実際のサンプルを挿入し、濃度定量化のための要素技術の開発を目指す。

本報告は、第64回応用物理学関係連合講演会で発表した。[2]

参考文献

- [1] A.O'keefe and D.Deacon, Rev.Sci. Instruments, 59, 2544(1988)
- [2] 安達 雅浩, 高木 正和, 黒川 悟, 川崎 昌博, 第64回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、28p-ZA-17 (2004. 3)
- [3] Zhaoguo Tong, Richard D.Oleschuk, and Hans-Peter Loock, J.Chem.Physics, 117, 23 (2002.12)
- [4] 安達 雅浩, 黒川 悟, 川崎 昌博, 森本朗 裕, 第63回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, 29a-YR-10 (2003. 3)
- [5] 齋藤 富士郎, “超高速光デバイス,” 共立出版株式会社 (1998)