

# 光を用いた液相中の微量成分モニタリング(Ⅱ)

安 達 雅 浩<sup>\*1</sup>

高 木 正 和<sup>\*2</sup>

高 橋 雅 英<sup>\*3</sup>

黒 川 悟<sup>\*4</sup>

川 崎 昌 博<sup>\*5</sup>

## [要 旨]

光路長を長尺化可能な吸収分光法であるキャビティリングダウン分光法 (CRDS) を用いた液体中成分の定量について検討を行ってきた。本報告では、角度付研磨光ファイバ用フェルールと平面研磨光ファイバフェルールを突き合わせることで、その間隙を微小サンプルホルダ光路とする導波路型CRDS用デバイスを作製し、メチレンブルー水溶液を用いて定量実験を実施し、 $5 \times 10^{-4}$ の吸光度測定能力を有することを確認した。また、光ファイバコアからのエバネッセント光を用いた屈折率差測定デバイスを試作し、その性能評価実験を実施した。

## 1 はじめに

CRDSは2枚の高反射率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ことで光路長を実質的に長尺化可能とし、ミラー間に置かれた気相・液相・固相において高感度分析が可能な吸収分光法である<sup>1)</sup>。しかし液相中でCRDSを行う場合、高反射率ミラーの傷や汚れによる反射率の低下を防ぐため、プローブ光の透過するセルに被測定物(以下サンプル)を入れて測定することが必要であり、セルとサンプルの屈折率差のため、光路調整が非常に困難である。

このような課題を解決する方法として、光ファイバ中に高反射率ミラーと同等の機能を実現するファイバブラッググレーティング (FBG) を用い

る方法<sup>2)</sup>、ループ状にした光ファイバと低結合度カプラを用いて光が周回する構成 (Fiber Loop CRDS : FLCRDS) を用いる方法が提案されており<sup>3),4)</sup>、ミラーや低結合度カプラ等の光受動部分をサンプルと非接触にすることができる。更に光ファイバ同士の突き合わせたギャップがサンプルホルダとなるため、測定に必要なサンプル量を超微量にできるというメリットもある。ところが、光がサンプルを透過するためにギャップを設けることで、光ファイバコア同士の軸ずれが発生し、光ロスが大きくなる上、光路長の再現性が乏しく安定した測定が行えない問題がある<sup>5)</sup>。一方では、光がサンプルを透過するギャップを設ける代わりに光導波路からのエバネッセント光を用いることで、光のパスが直接透過せず光ロスを軽減することができる。

このため本研究では、サンプルセルを必要とせずに、リングダウン光がサンプル内を透過するCRDS手法として、無反射角度研磨フェルールをフラット研磨フェルールと突き合わせ、両フェルー

\* 1 京都府中小企業総合センター 技師

\* 2 タツタ電線株式会社

\* 3 京都大学化学研究所 助教授

\* 4 独立行政法人産業技術総合研究所

\* 5 京都大学工学研究科 教授

ル間の微小ギャップをサンプルセルとする「APCギャップセルCRDS法」を提案する。さらに、光ファイバのクラッドを取り去りコアのみを剥き出しとし、そこから漏れるエバネッセント光を利用したCRDS手法の実験的検討もあわせて実施した。

## 2 実験方法

### 2-1 液相中成分定量化デバイスの試作及び実験構成

#### 2-1-1 これまでに提案されている光ファイバを用いたCRDSの概要

これまでに我々は、FBGを用いて光ファイバ等の導波路内にリングダウンキャビティを構成する手法、光カプラを用いて光ファイバによるリングダウンループを構成する手法を提案した。それぞれの測定概念図と図の構成によって測定したリングダウン波形を図1、2にそれぞれ示す。測定結果は、サンプルホルダのギャップをゼロとして得られた測定結果である。

図1、図2それぞれの測定結果は、両者が同等

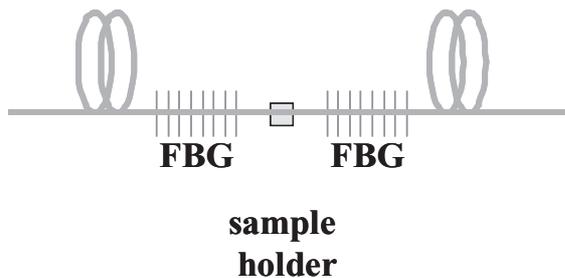
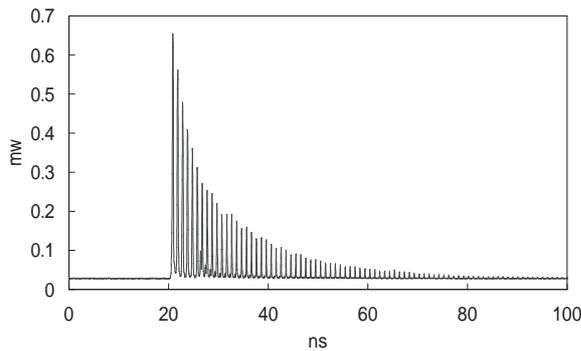


図1 FBG型CRDS

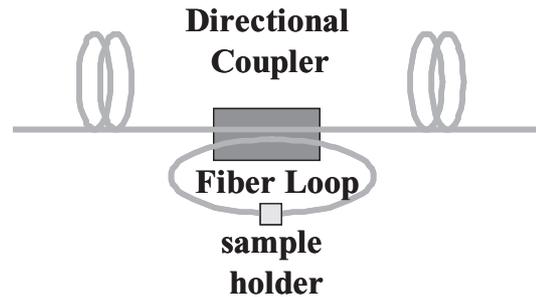
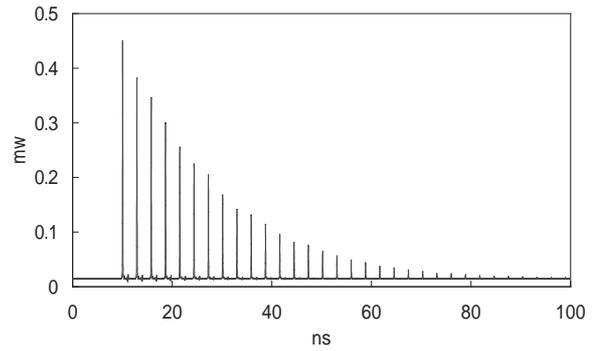


図2 光ファイバループ型CRDS

の反射率ミラーで構成されたものであるが、図2に示すリングダウン波形の減衰が速いことを示している。これは、光カプラ内のロスや不要反射の影響による減衰が原因である。FBGを用いた場合、1本の光ファイバ中に1対のFBGを配置しているため、低損失状態のまま波形観測が可能である。このことから長光路化にはFBG型が適しているが、反射波長が狭帯域であるため、使用する波長によりFBGを選択することが必要である。高反射率FBGが製作可能な光ファイバは石英のシングルモードファイバ(SMF)以外は入手困難であるため、測定対象物が制限される。このことは、FBG型と光カプラ型は用途・計測構成に応じて選択する必要があることを示している。

#### 2-1-2 光ファイバギャップサンプルホルダの検討

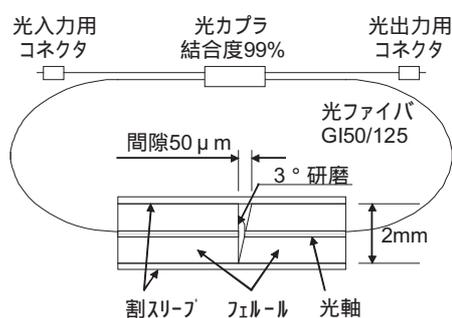
図1、図2では、リングダウンキャビティ内に被測定サンプルを導入するためのギャップを設けることを示している。コア径10  $\mu\text{m}$ のSMFを用い

た場合、伝送損失0.5dBを達成するには、 $1\ \mu\text{m}$ の軸ずれか、 $1^\circ$ の角度ずれ程度以内の超精密な調芯精度が要求される<sup>6)</sup>。SMFは光通信分野において用いられ、接続するコネクタはこの仕様を十分満たしているが、構造上光ファイバは隙間なく突き合わせることを前提としているため、ギャップを空けた途端に上記仕様を満たすことが困難となる。このため本研究では、コア径が $50\ \mu\text{m}$ のマルチモードファイバ (MMF) を用い、光ファイバ同士の軸ずれ許容範囲を緩和して光ファイバループを構成した。MMFでは、図1に示すFBGを構成することが困難なため、図2に示す光ファイバループ型を採用した。

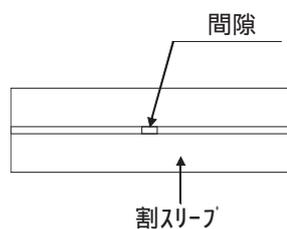
サンプルを導入するセルとなるギャップについて、ビーム伝播法 (Optiwave社製BPM\_CAD) を用いてその減衰量を計算した。計算値にはギャッ

プの屈折率 $n_{\text{air}}=1$ 、光ファイバコアの屈折率 $n_{\text{fiber}}=1.4562$ として、コア/ギャップ比 $r_{\text{core-gap}}=1$ 、 $r_{\text{core-gap}}=0.1$ とした場合について実施したところ、セルでの減衰量が $r_{\text{core-gap}}=1$ で0.3dB程度、 $r_{\text{core-gap}}=0.1$ で3 dB程度であった。このことから、 $r_{\text{core-gap}}=1$ として、 $50\ \mu\text{m}$ コア径のMMF (GI50/125\_MMF) の場合、ギャップは $50\ \mu\text{m}$ 程度が最適である。

本実験では、サンプルホルダとなるセルのギャップ長を $50\ \mu\text{m}$ とし、リングダウンキャビティを構成した。サンプルホルダは、研磨角 $3^\circ$ の斜め研磨フェルールとフラット研磨フェルールを (ファイバ中継コネクタに用いられるガイド割りスリーブを用いて) 突き合わせ、両フェルール間の $50\ \mu\text{m}$ の微小ギャップをセルとして用い、図4に示す光カプラ型CRDSを構成した。図5に試作デバイスの写真を示す。

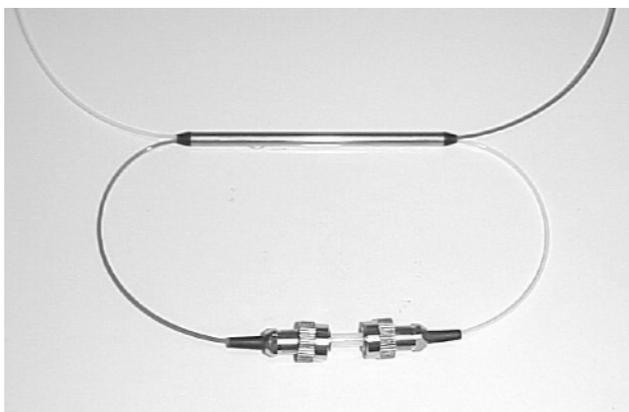


サンプルホルダ部断面図



サンプルホルダ部平面図

図4 試作した微量サンプル検出デバイス構成及びサンプルホルダ部詳細



デバイス概観



サンプルホルダ部

図5 試作した微量サンプル検出デバイス

## 2-2 屈折率差測定デバイスの試作及び 実験構成

光ファイバを用いた屈折率差測定デバイスの原理を説明する。通常光ファイバは、光波の伝播するコアとそれを取り巻くクラッドで構成され、クラッドは全反射条件を満足するようコアよりも低屈折率の材料で作成され、低ロスでの伝播を可能としている。光ファイバからクラッド層を取り去ると全反射条件が満たされず、コアからの漏れ光が生じることとなる。この漏れ光による減衰量は、被測定対象となる液体の屈折率とコアの屈折率から推定することが可能であることから、光の減衰量から被測定液体の屈折率を推定することが可能である。

このことから、本研究では、光ファイバのクラッド層を取り去り、光の伝播路であるコアを剥き出しとした「光ファイバ型屈折率差測定デバイス」を試作した。試作デバイスは、シングルモードファイバを用いて作成し、CRDS用高反射率ミラーはFBGにより作成し、図1に示したFBG型CRDS装置とした。

デバイスの作成方法を説明する。光ファイバからクラッド層を取り除くため、図6に示すとおり、トーチにより光ファイバを加熱・溶融しながら両側から引き、コアを剥き出しにするテーパファイバを作成する。作成したデバイスの両側にFBGを

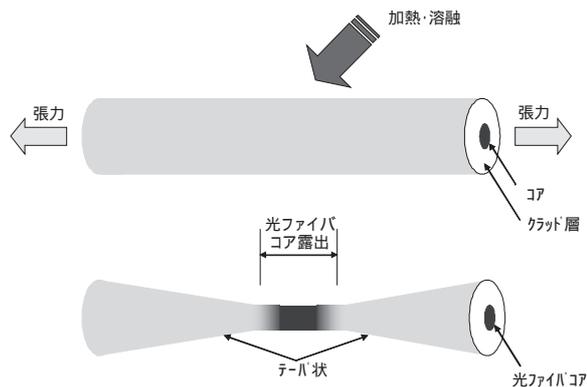


図6 テーパファイバ作成方法

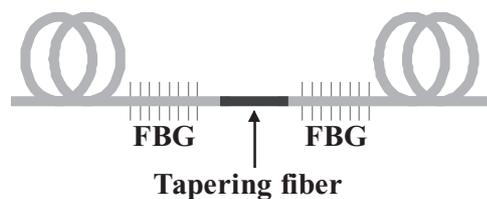
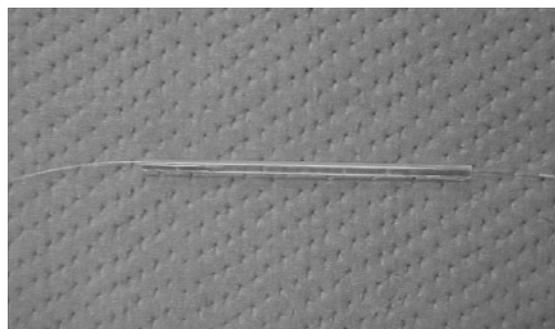
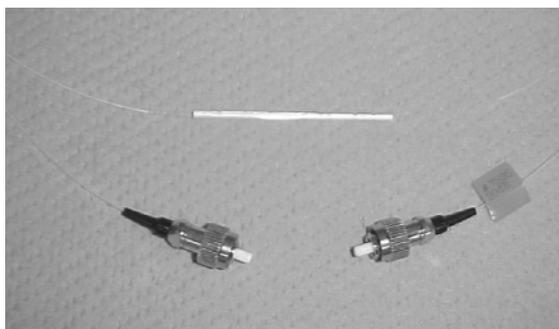


図7 CRDS屈折率差測定デバイス

作成し、テーパ部分には保護用U字ガラスベンチを接着した。試作したCRDS屈折率差測定デバイスを図7に示し、その概観を図8に示す。

当該デバイスは、光ファイバを用いていることから、2次元導波路の場合のように、上面のみの減衰量でなく、光ファイバ外周全ての利用が可能となり、感度の向上が期待できること、光ファイバそのものをデバイスとして用いることでサンプルホルダを接続する場合の光の損失についての考慮が不要となり、リングダウンタイムの長時間化が可能であることから、より低屈折率差の検出が期待できる。



テーパファイバ部分

図8 試作したデバイスの概観

### 3 結果及び考察

#### 3-1 液相中成分定量化デバイス

2-1で試作したデバイスを用いて、微量サンプル中の成分定量化について検討を行った。今回用いたサンプルは、水中に溶解した成分分析の可能性を示すため、メチレンブルー（MB）水溶液を使用した。このサンプルは青色を呈することから、半導体レーザー（LD）は安価な赤色光域で構成可能であり、MBをモデル化することにより他の可視光領域の吸収波長にも応用できる。CRDSに用

いる光パルスはゲインスイッチングにより発生させた<sup>7)</sup>。本実験構成を図9に示す。またMB水溶液濃度を $5\ \mu\text{g/ml}$ 、 $1\ \mu\text{g/ml}$ 、 $0.1\ \mu\text{g/ml}$ としたときの実験結果を図10に示す。また図10より光強度が $1/e^2$ となるリングダウン時間（ $\tau$ ）を求めた結果を表1に示す。

試作デバイスを用いた実験結果は、MB水溶液濃度 $0.1\ \mu\text{g/ml}$ の場合、光路長 $1\ \text{cm}$ での吸光度 $A = 0.106$ であった。今回の実験では $50\ \mu\text{m}$ の光路長で測定感度を有することから、吸光度 $A = 5 \times 10^{-4} /$

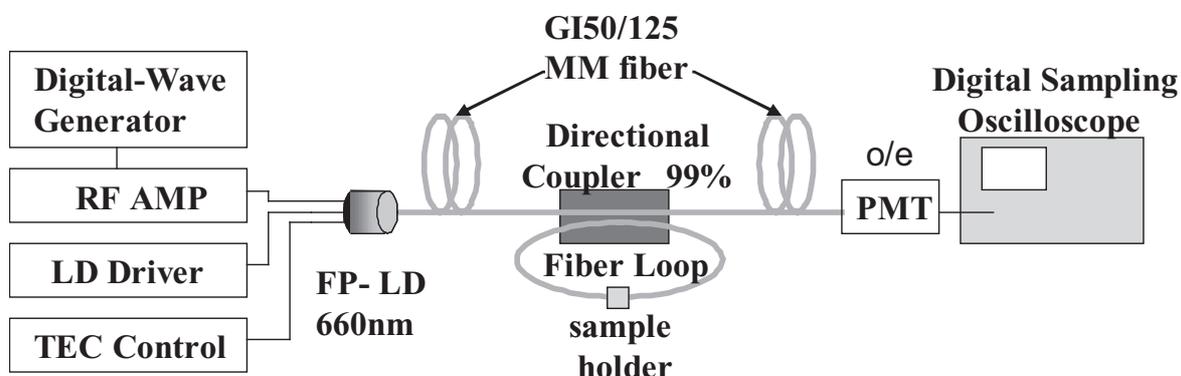


図9 MB水溶液CRDS定量化実験構成

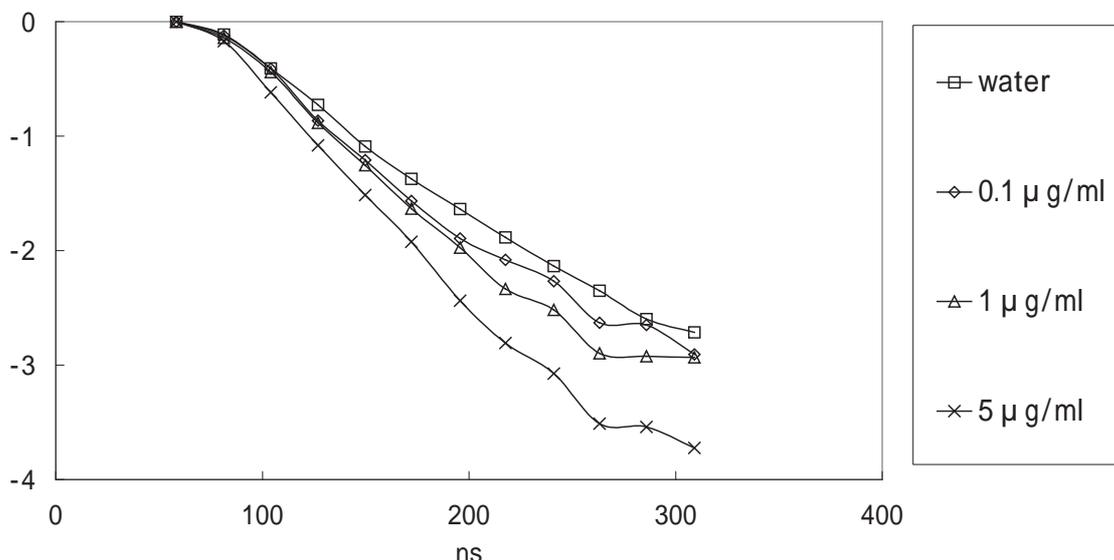


図10 CRDSによるMB水溶液濃度測定実験結果

表1 リングダウン時間（ $\tau$ ）

|             | water  | $0.1\ \mu\text{g/ml}$ | $1\ \mu\text{g/ml}$ | $5\ \mu\text{g/ml}$ |
|-------------|--------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| $\tau$ (ns) | 233.77 | 220.63                | 209.94              | 181.24              |

cmの測定能力があると言える。モル濃度に換算すると300nMとなる。従来の一般的な吸光度計の吸光度測定能力は $A=1 \times 10^{-3}$ 程度なので、同等以上の測定感度を有することを示すことができた。

### 3-2 屈折率差測定デバイス

2-2で試作した光ファイバ型屈折率差測定デバイスを用いたCRDSの実験結果を図11に示す。実験結果は、屈折率差 $n_{\text{diff}}=3 \times 10^{-2}$ の測定が可能であることを示している。ショ糖濃度に換算して約20%の屈折率差に相当することから、今後ショ糖濃度との相関実験を行う予定である。今回の実験では、得られたリングダウン波形から推定して、パルスの往復回数20回以下である。これは、試作デバイスの剥き出しコアのテーパファイバ部分での損失が考えられる。より小さな屈折率差を測定可能とするため、テーパファイバ部分の低損失化が今後の課題である。

## 4 まとめ

光ファイバを用いたCRDSデバイスとして、a) 光ファイバギャップサンプルホルダデバイス、b) 光ファイバ型屈折率差測定デバイスの2種を試作した。a)のデバイスを用いた、メチレンブルーの定量実験を行い、 $A=5 \times 10^{-4}$ の吸光度測定能力が確認できた。また、b)のデバイスを用いた実験では、屈折率定量化のための詳細実験まで至らなかったが、水とエタノールの比較実験により、 $n_{\text{diff}}=3 \times 10^{-2}$ の屈折率差の測定が可能であることを確認した。液相中微量成分計測のコアとなるパーツについて今後更なる性能向上が必要であるが、新しい分析ツールとしての有用性について示すことができた。微量サンプル中の成分分析は、サンプルそのものが貴重である等、試薬の省資源化を図る目的に関しては明らかな利点であり、更に、工業用プラント等での有害な薬品製造モニタリングや多くの精製・合成過程を経るラインにおいても微量サンプル測定の有用性は大きいことから、適用分野への焦点合わせも今後の課題である。

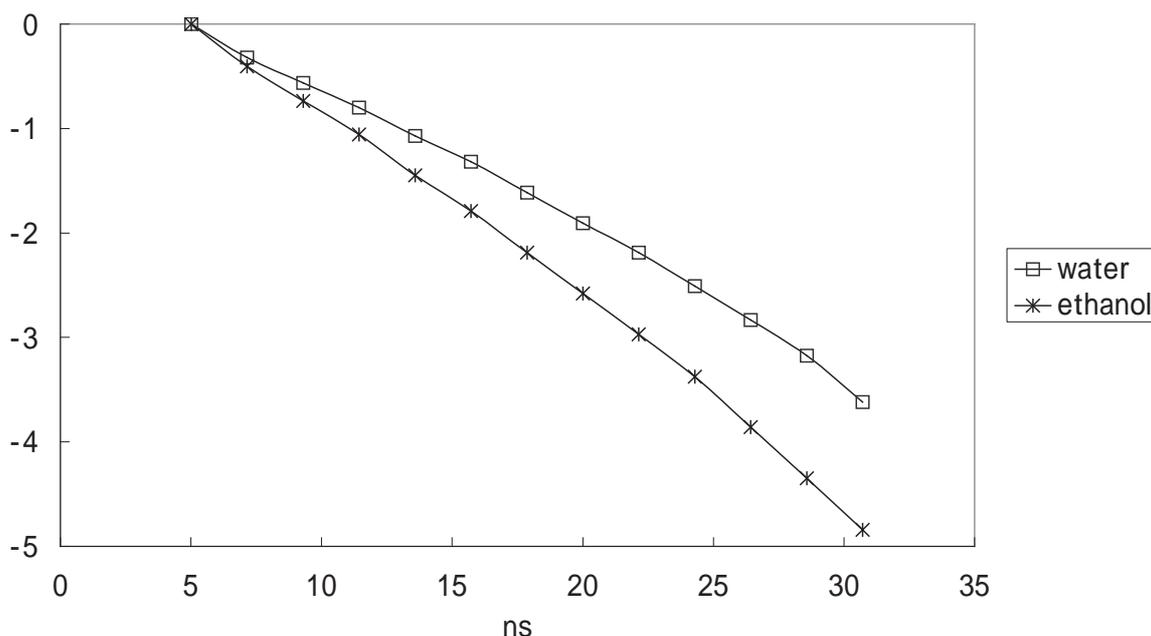


図11 CRDS屈折率差測定デバイス測定結果

## 参考文献

- 1) A.O'keefe and D.Deacon, "Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources", Rev.Sci.Instruments,59,2544(1988)
- 2) 安達雅浩, 高木正和, 黒川 悟, 川崎昌博, "ファイバブラッググレーティングを用いたキャビティリングダウン分光手法への応用", 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, "Fiber-loop ring-down spectroscopy", J.Chem.Physics,117,23 (2002.12)
- 4) 安達雅浩, 黒川 悟, 川崎昌博, 森本朗裕, "光ファイバループによるリングダウン分光の可能性", 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) Zhaoguo Tong,Michael Jakubinek,Alexander Wright,Alison Gillies,and Hans-Peter Loock, "Fiber-loop ring-down spectroscopy:A sensitive absorption technique for small liquid samples", Rev.Sci.Instruments,74,4818(2003.11)
- 6) 坂生 清ほか: "光デバイス精密加工ハンドブック," オプトロニクス社(1998)
- 7) 安達雅浩,黒川 悟ほか, "近赤外光パルスを用いた分光分析に関する可能性について", 京都府中小企業総合センター技報,31,15(2003)