

キャビティリングダウン分光手法を用いた マイクロサンプル分析ツールの開発

安 達 雅 浩^{*1}

高 木 正 和^{*2}

黒 川 悟^{*3}

川 崎 昌 博^{*4}

[要 旨]

光路長を長尺化可能な吸光測定法であるキャビティリングダウン分光法 (CRDS) は、 $\text{abs}=0.001\text{cm}^{-1}$ 以上の測定能力を有していることから微量サンプル測定に有用である。本研究開発においてはラボ・オン・チップ等のマイクロチップ検出部への適用を目的とし、CRDS高感度化及び多波長化の検討を行った。

1 はじめに

バイオ・医療分野における製造プロセス管理や臨床検査には微量サンプルで分析可能な装置が求められており、最近ではMEMS技術により微細流路や極小ポンプ等をチップ上に加工したラボ・オン・チップ (LOC: Lab on a chip) や μTAS (Micro Total Analysis Systems) が次世代技術として注目されている。サンプルが微量化すれば、分析対象物自身の量も少なくなるため、高感度分析方法の適用が必要となる。現在は、電気伝導度の変化量により定量化可能な電極法やマーカ物質との選択的反応により蛍光を測定する発光法が主流であるが、リアルタイムかつダイレクトに測定可能な方法が見当たらない。このようなin-situ (そのまま) 測定に一般的に用いられるのが、吸収分光法であり、簡易的な測定には有用であるが、高感度測定には不向きである。吸収分光法を微量

サンプル測定に適用するには、制約となる光路長を長尺化することで高感度化を図ることができるが、そのまま適用することはできないため、FIA (Flow Injection Analysis: フローインジェクション分析法) やマルチパス等の複雑な構造や光学系が必要となる。

このような課題において、短小光路を長尺化可能なキャビティリングダウン分光法 (CRDS: Cavity Ring Down Spectroscopy) を光ファイバで構成することで、微量サンプル分析に有用であり、従来測定に制約のあった前処理やバッチ処理を簡略化できる。特にリアルタイム&ダイレクト測定に有用であり、オンラインプロセスへの応用が期待できる。

本研究開発においては、CRDSを用いた微量サンプル分析への適用するため、トレードオフの関係となる光路長の長尺化と検出感度の向上を同時に解決できる光アンプによる長光路化手法及び多波長同時分析手法の検討を行った。

* 1 産学公連携推進室 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 京都大学大学院工学研究科

2 実験方法及び結果

2-1 光アンプによる長光路化の検討

CRDSは高い反射率ミラーもしくは低結合度カプラにより、より長光路化が可能であるが、一方で受光信号が微弱化するため反射率及び結合度は受光素子の検出感度とのトレードオフとなる。このため入射光の強度の高いパルスレーザが使用されてきた。しかし光部品の反射や接続損失等の影響は除去することができないため、長光路化を制限してしまうという課題がある。このような課題に対し、光通信帯域で通常使用されるエルビウムドープファイバアンプ (EDFA : Erbium Doped Fiber Amplifier) を用いて、受光素子の制約を受けない高光強度CRD波形を取得するための検討を行った。

EDFAを用いたファイバループCRDSのブロック図を図1に示す。図1において、EDFで構成されたファイバループに入射された光パルスは、励起光により毎回増幅されるため、減衰することなくループ内を周回することができる。

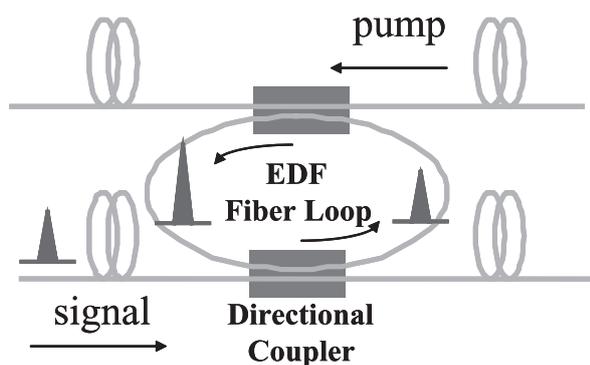


図1 EDFAファイバループCRDS

また図1において50:50のカプラを用いた場合のCRDS波形を図2に示す。

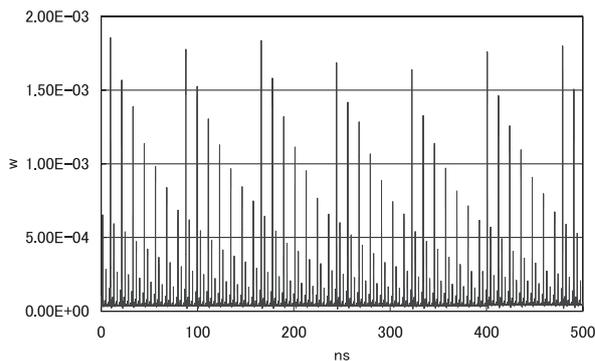


図2 50:50結合度カプラを用いたときのCRDS波形

従来のファイバループによるCRDSであれば、長光路化のためには低結合度カプラが必須であったが、EDFを光ファイバループに用いることで、高結合度カプラが使用可能となり、高光強度のCRDSを実現できる。比較として、EDFを使用しない場合の50:50カプラによるCRDS波形を図3に、99:1カプラによるCRDSを図4に示す。

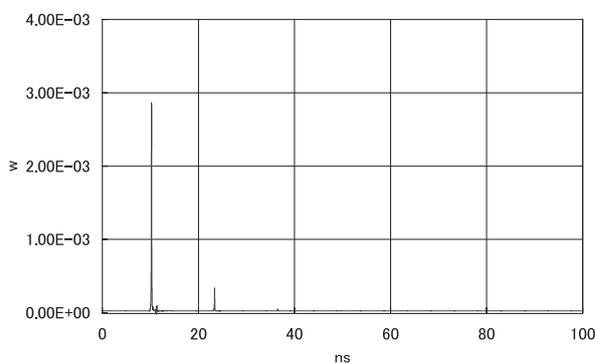


図3 50:50カプラ (EDFAなし)

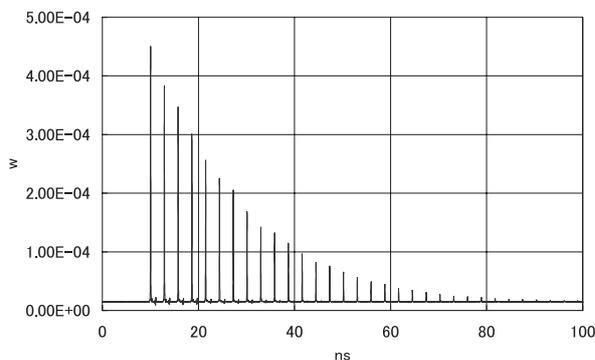


図4 99:1カプラ (入射時EDFA増幅)

図3において、光強度は図2と同等であるが、光パルスは3回程度しか周回していない。また図4において、良好なCRDS波形が得られているが、低結合度のため入射時にEDFAにより光パルスを増幅しなければならないうえ、得られた信号強度は図2の1/10程度になる。

このようにファイバループ中にEDFAを挿入することにより、カプラ結合度に依存しないCRDS構成が可能となり、容易に長光路化を図ることができる。また、低出力パルス光が使用可能となり、計測の安全性の向上・計測器破壊のための保護機能を軽減できることが可能となる。

2-2 多波長同時計測型CRDS手法の検討

CRDSはレーザー吸収分光法であることから、あらかじめ計測対象物の吸収波長に合わせたレーザーを用いた単一成分定量化に有用な方法である。特に吸収スペクトルの線幅の細いガスを計測対象物とする場合は、その威力を発揮することが知られている。ところが液相中においては、成分の吸収スペクトルが広がるため、干渉物質との相互作用が生じる恐れがあり、複数波長で計測の方が信頼性が向上する。光通信分野においてはWDM (Wavelength Division Multiplexing) と呼ばれる波長多重化伝送技術が規格化されており、多波長を多重化・分離するデバイスが製品化されている。このようなデバイスを用いてCRDS構成への適用を行い、多波長同時計測型CRDS手法の検討を行った。図5に2波長で構成したCRDS計測ブロック図を示す。

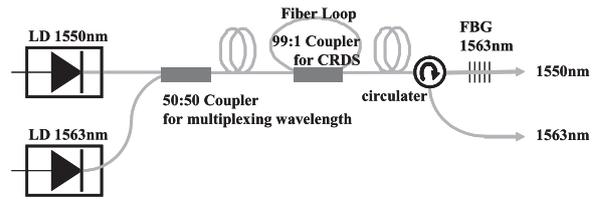


図5 2波長同時計測型CRDS構成

1550nmと1563nmの半導体レーザーを同時にパルス発振し、50:50カプラにより2波長を合波してファイバループに入射し、2波長が含まれた状態でのCRDS波形を図6に、スペクトラムアナライザで測定した波形を図7に示す。これらの波形により、異なる波長の2つの光パルスが同時に伝送していることが確認できる。

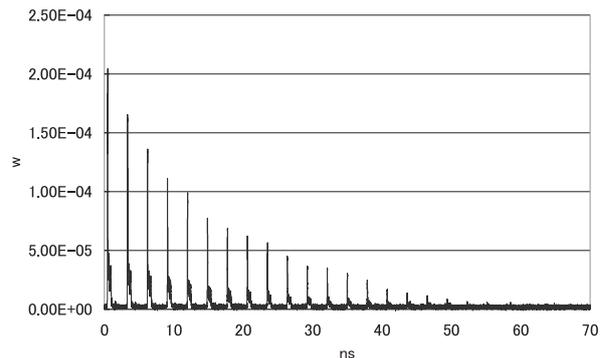


図6 2波長が含まれたCRDS波形

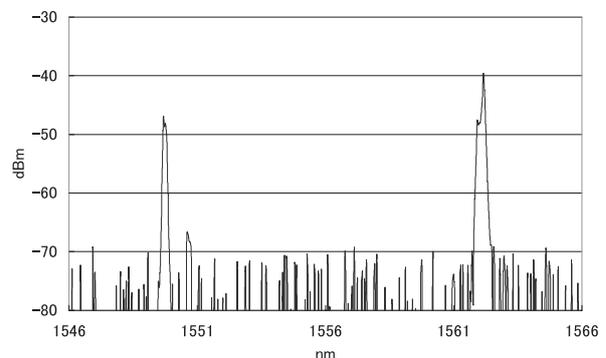


図7 スペクトラム波形

図5において、それぞれの波長を分離する機構として、FBG (Fiber Brag Grating : ファイバブ ラッググレーティング) とサーキュレータを用い て構成している。FBGは1563nmを中心波長とし、 20dBの反射率を有しており、この波長の光を選択 的に反射させることが可能である。サーキュレー タは3つのポートを有するデバイスで、順方向と 逆方向で伝送する方向を可変である。このような デバイスの組み合わせにより、図5における後段 で、多重化された光パルスを分離する機能を果た すことが可能である。図8に1550nmのCRDS波形 と図9に有するスペクトラムを示す。図10、図11 には分離された1563nmのCRDS波形と有するスペ クトラムを示す

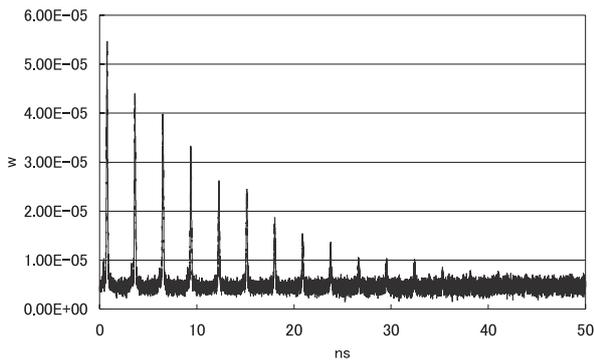


図8 分離された1550nmCRDS波形

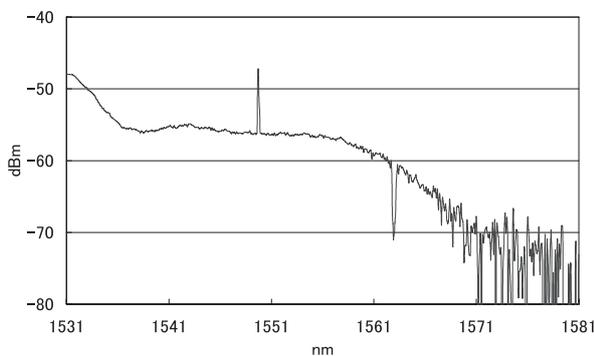


図9 分離された1550nm光スペクトラム

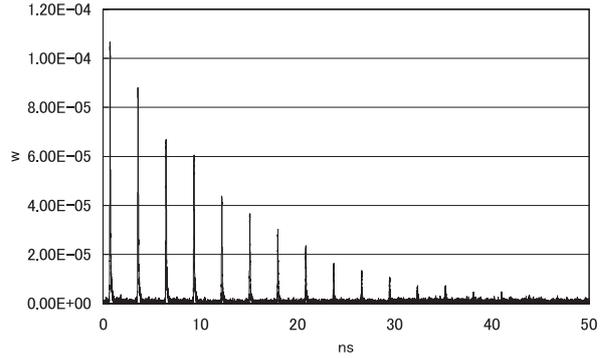


図10 分離された1563nmCRDS波形

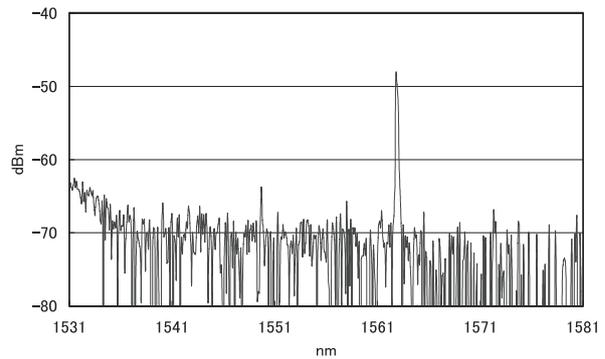


図11 分離された1563nm光スペクトラム

図8、図10は、それぞれの波長において分離し たCRDS波形を取得できたことを示している。光 強度に差があるのは、2つの半導体レーザの高周 波ゲインスイッチング発振レベルに差があるため で、半導体レーザに入力する高周波レベルをシビ アに合わせることで解決できると考えられる。ま た図9において1550nmの光は透過し、FBGによる 反射波長では遮断されている。その反面、図11に おいては1563nmの光が透過しており、1550nmの 光はほぼ遮断されており、多重化された光を分離 できていることが確認できた。

3 考察

2-1 図2において、CRDS波形が時間的に重 なった波形となっている。これは光パルスの繰り 返し周波数とファイバループ長が最適化できてい

ないため、現有する実験設備上からの制限となっている。今回の実験結果から、ファイバループを周回する度にゲインを得た光パルスが、減衰量を軽減された波形として取得されることの原理確認ができたと言える。EDFAによる高光強度化と長光路化により、低速高感度受光素子での光電変換及び波形取得が可能であり、システムの低価格化が期待できる。

2-2において2波長同時CRDSのための合波／分波機能を付加し、定性分析への可能性を示すことができた。図12に示すように光通信分野で用いられている多重／分離可能なデバイスに置き換えることで、従来の白色ランプを光源とした吸光度計測を高感度化することが可能であると考えられる。

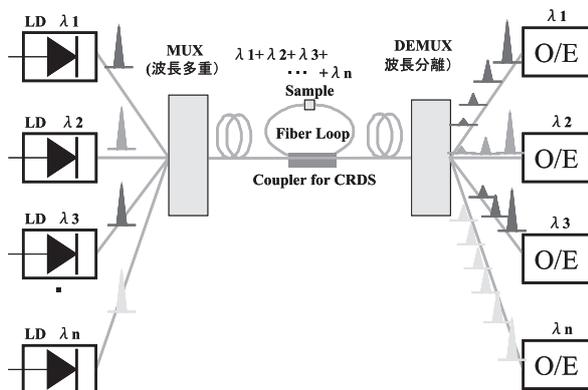


図12 波長多重／分離CRDS手法

4 まとめ

本研究開発においては、CRDSを微量サンプル計測に適用するために必要な要素技術として、光路長尺化と微弱光計測のトレードオフとなっている課題と単一成分定量化に制限されている課題について解決方法を示すことができた。特に光通信分野に用いられている光デバイスは、CRDSとの相性が非常に良いことから、計測分野への新しい

アプリケーションとしての利用増加が予想される。使用帯域の近赤外光は、従来から吸収分光には大いに利用されている領域であり、計測の高感度化が可能なCRDSとの組み合わせにより、医用・工業・研究分野での活用が期待できる。

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] Zhaoguo Tong,Richard D.Oleschuk,and Hans-Peter Loock, "Fiber-Loop ring-down spectroscopy," JOURNAL OF CHE-MICAL PHYSICS.VOL117,23(2002.12)
- [3] 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回応用物理学会講演会, 29a-YR-10(2003.3)
- [4] 齋藤 富士郎, "超高速光デバイス," 共立出版株式会社(1998)