ノ ー ト

新規なくさび形配置二枚ガラスセルでの光干渉における 位相変化を信号とする化学分析用計測器の開発

吉留 俊史^{®1}, Brian John SARNO¹, 藤 田 由², 大橋 卓也², 満 塩 勝¹, 肥後 盛秀¹

1 緒 言

すべての物質は固有の屈折率を持っているので、屈折率を測定することで、すべての溶液を測定対象とする汎用の化学分析用計測器の構築が期待できる。屈折率を測定する手法は例えば、液体クロマトグラフィー用の検出器として既に実用化されているが、現在その感度は低い。屈折率を測定する方法として光干渉の利用があり、非常に高感度・高精度である。その高精度性を生かして長さや厚さ計測への応用例や研究例^{1)~6)}、拡散現象や拡散係数決定に関する研究^{7)~11)}、温度分布の決定研究¹²⁾¹³⁾などがある。濃度などを測る化学センサーへの実用例はまだないが、近年研究^{14)~16)}が報告されるようになった。干渉計での測定信号としては一般に強度が用いられる。しかし、例えばある溶液濃度(屈折率)で干渉光の強度が最大にあると、そこから濃度(屈折率)が増加しても減少しても強度は減少してしまい、濃度がどちらに変化したか分からない。この問題点は位相変化を信号とすることで克服できる。またこれは着色溶液を測定する場合にもその効果が期待される。

著者らはすべての溶液を測定対象とできるように、屈折率に応答する汎用の光干渉型化学分析用計測器の開発を行っている。目指す性能として、溶液濃度(屈折率)が一意に求められること、レーザーや温度などのゆらぎをキャンセルできて高精度かつ高感度なこと、秒の時間スケールで濃度等が変化する試料をも連続測定できることである。その実現のために、干渉による位相変化を信号とし、くさび形配置二枚ガラス干渉計兼試料セルを新規に考案し、試料セルも感度を犠牲にし過ぎないように考慮しつつ小型化した。本計測システムを設計するに当たり、考案したくさび形配置二枚ガラス干渉計兼試料セルで形成される干渉縞を表す式を導出し、それを使って干渉の様子をシミュレーションして調べた¹⁷⁾。実際に試作した装置で実験して基本的な動作をシミュレーションと比較して確認した¹⁷⁾。本報

告では、考案した本計測システムの構成、現在の検出限界、濃度等が連続的に変化する場合(連続測定)の時間追従性能、着色溶液の測定の結果について述べる。

2 計測システムの構成と実験方法

計測システムはヘリウムネオンレーザー(SIOS製, SL-03), くさび形配置二枚ガラス干渉計兼試料セル(以下セル), 凹及び凸レンズ, スクリーン, カメラ(NIKON製, D5100)から構成される[Fig. 1 (a)]。レーザー光を凹及び凸シリンダカルレンズで紙面垂直方向に長楕円形に整形した後、セルに入射させる。セルは2枚のスライドガラスとラバーで工作した二つの部屋から成り、一方には空気を片方には試料を注入する。2枚のスライドガラスは間隔約2 mmで紙面内でお互にくさび状に微小角傾いている。試料側セルの容量は約14 μL である。長楕円形のレーザー光をセルの二つの部屋に同時に照射する。光は前後2枚のスライドガラスで反射して干渉し、スクリーンに投影される。干渉縞は紙面垂直方向に縦縞で、二つの部屋それぞれから形成される。一方の部屋に常に同じ参照試料(空気)を入れて、それからの信号を参照することで、レーザーや温度等の揺らぎの補正が可能となる。投影される干渉縞を将来的には小型の2次元光検出器で測定して、その干渉縞をコンピュータで同時解析する予定であるが、現在はセルからの干渉光を凹レンズで拡大してスクリーンに投影し(セルとスクリーン間隔は約1.2 m)、これをカメラで撮影して画像ソフト上で解析している。

試料溶液のセルへの供給は次のように行った。まず試料溜に試料溶液を調製し、そこからポンプでセルに送出した後、再び試料溜に戻るよう循環させた。検出限界測定などで正確な試料濃度が必要な場合、試料溜に確定した濃度の試料溶液を調製してセルに送出した(バッチ式)。連続測定実験の場合、試料溶液の濃度を増加させるときは、ストック溜に別途調製したストック溶液をポンプで試料溜に注入した[Fig. 1 (b)]。逆に試料溶液の濃度を減少させるときは、ストック溜に用意した水を試料溜に注入すると同時に試料溜から同量の試料溶液をポンプで排出した[Fig. 1 (c)]。模擬試料としてはエタノール水溶液、酢酸ニッケ

[®] E-mail: tome@apc.kagoshima-u.ac.jp

¹ 鹿児島大学大学院理工学研究科化学生命・化学工学専攻: 890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40

² 鹿児島大学工学部応用化学工学科: 890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1-21-40

Fig. 1 Schematic diagrams of the whole measurement system (a), a method to increase the concentration of the sample solution (b), and a method to decrease the concentration of the sample solution (c)

Fig. 2 Method for signal analysis. The whole picture of interference fringe from the reference room (upper) and from the sample room (lower) of the cell. A cut picture from each room is put longitudinally every measurement.

ル水溶液を用いた。

信号解析は次のように行った (Fig. 2)。ある測定での干渉縞の写真から参照側及び試料側の一部分を画像ソフトウェア上で切り出して、その測定での干渉縞信号として

用いる。それぞれの測定で同様にして得た干渉縞信号を参照側及び試料側それぞれ画像ソフトウェア上で縦に並べる。各測定の全体写真から一部分を切り出すときは同じ位置から切り出す。レーザー等の揺らぎのために参照側の干

Fig. 3 Simulations of interference fringes formed on a screen upon changing the refractive index of the sample solution

渉縞が左右にずれている場合、このずれを補正する。各測定ごとのこの補正分を試料側の干渉縞信号に施すと、残ったズレが試料濃度（屈折率）を反映する位相のズレに対応する。現在、画像ソフトウェア上でのズレ（カウント数）を位相のズレとして信号に用いている。

3 結果と考察

本計測システムでの干渉縞すなわち光強度を表す式¹⁷⁾を以下に示す。

$$\cos\left\{\left(\frac{L}{\lambda/n_m} - \frac{L'}{\lambda/n_a}\right) \times 2\pi\right\}$$

ただし、 λ はレーザーの波長（632.8 nm）、 n_m 及び n_a はセル中の媒体（試料または空気）及びセル外の媒体（空気）の屈折率、 L 及び L' は干渉の計算に想定している二光線のお互いに余分な光路長である¹⁷⁾。

形成される干渉縞のシミュレーションをこの式を用いて行った（Fig. 3）。試料の屈折率を変えたときのある空間領域に生成する干渉縞の様子である。左の図が試料の屈折率を大きく変化させたときの様子、右の図が小さく変化させたときの様子である。いずれの場合も屈折率によって縞の様子が変化するが、大きく変化させたときは波数及び位相がともに大きく変化してしまい、屈折率変化の情報を得ることは不可能である。しかし、屈折率を小さく変化させる

Fig. 4 Method for corrections of the fluctuation of the interference fringe due to laser instability etc

Cut pictures from the reference side are put longitudinally as such (a), and are corrected so that the interference fringes may be lined up vertically (b). Cut pictures from the sample side are put longitudinally as such (c), and are corrected referring to the correction results in the reference side (d).

と、位相が規則的にズレており、それから屈折率変化の様子を知ることができそうである。これは、本計測システムでは試料の屈折率（濃度等）が大きく変化してしまわないうちにこまめに計測し続ける必要があることを示している。

まず、信号の濃度依存性と検出限界の測定を行った。試料としてはエタノール水溶液を用いた。Fig. 4 (a) は各測定での参照側の切り出し写真をそのまま縦に並べた例であり、いずれでも同じ空気を測定しているにもかかわらず、レーザー等の揺らぎにより、干渉縞が既にずれている。縞が縦一直線にそろるように補正したものが (b) である。試料側の切り出し写真をそのまま並べたものが (c) で、各測定ごとに参照側の補正分を施した後の結果が (d) である。(d) に見られるズレが各試料濃度（屈折率）を反映する位相のズレに対応する。ここでは画像ソフトウェア上でのズレを位相のズレとして信号に用いている。補正後の Fig. 4 (d) を補正前の (c) と比較すると、水のみ（上 5 回分）及び同濃度のエタノール水溶液（下 5 回分）では、縞は縦に一直線に並び全く変動しておらず空気をを用いた補正が成功したことが分かる。このように測定試料と同時に常に同じ空気を参照として測定することで、レーザー等による信号の揺らぎをキャンセルすることができた。エタノール水溶液の濃度が大きくなると縞模様が左方向にずれていく様子が見られ、本計測システムが濃度に応答していることが示された。画像ソフトウェア上でのズレ（カウント数）が

Fig. 5 Calibration curve of the phase shift against the calculated concentration in concentration regions of 0–0.3 % (a) and 0–0.1 % (b)

Table 1 Refractive indices of ethanol solutions measured using a commercially available refractive index meter (ATAGO RX-5000 α -Bev)

Concentration of EtOH/%	Refractive index by commercial meter
0.013	1.33235
0.026	1.33236
0.039	1.33236
0.052	1.33237
0.065	1.33237
0.078	1.33238

位相変化に対応するので、計算で求めた濃度 (%) に対してこれをプロットした (Fig. 5). 0.3 % までの高濃度領域、0.1 % までの低濃度領域いずれにおいても位相変化は濃度に対してほぼ比例した。これより定量分析の可能性が示唆され、低濃度領域の結果から現在のシステムでの検出限界を 0.022 % と決定した。Table 1 に今回の模擬実験に用いたエタノール水溶液を市販の屈折率計 (ATAGO 製 RX-5000 α -Bev) で測定した結果を示すが、0.01–0.08 % の領域ではかすかに応答している。これより本計測システムの感度はこの市販の屈折率計と遜色ないことが示された。

Fig. 6 Changes of the interference fringes upon continuously changing the sample concentration

次に試料濃度を時間的に連続的に変化させて測定する連続測定の模擬実験を行った。水 5 mL に 10 % エタノール水溶液を連続的に注入して試料濃度を時間的に連続して増加させ、ある濃度から逆に濃度を減少させた (Fig. 6). このようにして、連続的に試料濃度を増減させて測定を行ったところ、バッチ式測定と同様に、濃度が大きくなると縞模様は左方向にずれ、濃度が小さくなると右方向にずれる様子が見られた。これより本計測システムが連続的な濃度増減に定性的に応答することが示された。

連続して濃度増減させたときの測定ごとの位相のズレを検量線 (Fig. 5) を用いて濃度 (%) に変換し、時間 (s) に対してプロットした。濃度を $0.0016 \text{ \% s}^{-1}$ で増加させた場合について Fig. 7 (a) に □ で示す。計算で求めた濃度も時間に対してプロットした [Fig. 7 (a), △]. 濃度が減少する際には時間的追従は十分でないものの、濃度が増加する際には良く追従しており、最高濃度も計算と一致した。このように連続式での濃度増減に定量的に応答しており、また時間的にもほぼ追従した。位相変化から求めた濃度は、実際の濃度と同様な曲線を描いており、位相変化から濃度を連続的に求められることが分かった。濃度増加速度が $0.0024 \text{ \% s}^{-1}$ [Fig. 7 (b)] ではまだ時間的に追従するものの、 $0.0032 \text{ \% s}^{-1}$ まで大きくすると [Fig. 7 (c)], 時間的にも遅れ、最高濃度も計算値より低くなった。これより、現在のシステムでは $0.0024 \text{ \% s}^{-1}$ の速度まで実時間計測できることが示唆された。

位相変化を信号とすることで、着色溶液も測定可能になると期待される。着色溶液として酢酸ニッケル (緑色) を使用して、連続式で模擬実験を行った。位相変化 (カウ

Fig. 7 Concentrations obtained from continuous measurements using calibration curve (Fig. 5) and calculated concentrations against time in cases of concentration increase rates of 0.0016 % s⁻¹ (a), 0.0024 % s⁻¹ (b), and 0.0036 % s⁻¹ (c)

ト数) を計算で求めた濃度 (%) に対してプロットした (Fig. 8). 無色のエタノール水溶液の場合と同様に, ほぼ直線的な関係が得られ, 着色溶液でも測定が行えることが示唆された. しかし光吸収がある場合はその波長領域で屈折率に変化が起こるので, 本システムが着色溶液の測定に常に有効であるとは限らない. その一般性については更に検討する必要がある.

4 結 言

屈折率に応答する汎用の光干渉型化学分析用計測器の開発を行った. 溶液濃度が一意に求められること, 高精度かつ高感度なこと, 連続測定できることを目指して, 干渉による位相変化を信号とし, くさび形配置二枚ガラス干渉計兼試料セルを新規に考案し, 試料セルも小型化した.

くさび形配置二枚ガラス干渉計兼試料セルを用いる補正

Fig. 8 Phase shifts on measurements of the Ni(CH₃COO)₂ sample solution against calculated concentrations

が成功し, レーザー等による揺らぎをキャンセルすることができた. 本計測システムが濃度に正しく応答することが示され, 位相変化はエタノール水溶液 0 ~ 0.3 % の領域で濃度に対してほぼ比例し, 検出限界を 0.022 % と決定した. これは市販の屈折率計と遜色ないことが示された. 連続的な濃度増減に定性的・定量的に正しく応答することが示され, 時間的にもほぼ追従して 0.0024 % s⁻¹ の速度まで実時間計測できることが示唆された. 酢酸ニッケル (緑色) で模擬実験を行った結果, エタノール水溶液 (無色) の場合と同様な関係が得られ, 着色溶液も測定できることが示唆された. しかしこれは更に検討する必要がある.

謝 辞

本研究は, 科学研究費補助金 (課題番号: 基盤研究 C 22550077, 平成 22 - 24 年度) の補助により行われたものです.

文 献

- 1) M. Dobosz, O. Iwasinska-Kowalska : *Opt. Laser Technol.*, **42**, 141 (2010).
- 2) O. Iwasinska-Kowalska, M. Dobosz : *Opt. Laser Technol.*, **42**, 149 (2010).
- 3) H. M. Shabana : *Polym. Test.*, **23**, 695 (2004).
- 4) K. Ishikawa, H. Yamano, K. Kagawa, K. Asada, K. Iwata, M. Ueda : *Opt. Laser Eng.*, **41**, 19 (2004).
- 5) M. Dobosz, G. Zamiela : *Opt. Laser Technol.*, **44**, 1620 (2012).
- 6) Y. Han, N. Shikazono, N. Kasagi : *Int. J. Multiphas. Flow*, **37**, 36 (2011).
- 7) Vani K. Chhaniwal, Arun Anand, C. S. Narayanamurthy : *Opt. Laser Eng.*, **42**, 9 (2004).
- 8) N. Rashidnia, R. Balasubramaniam, J. Kuang, P. Petitjeans, T. Maxworthy : *Int. J. Thermophys.*, **22**, 547 (2001).
- 9) A. Anand, V. K. Chhaniwal, S. Mukherjee, C. S. Narayanamurthy : *Opt. Laser Technol.*, **34**, 45 (2001).
- 10) N. Rashidnia, R. Balasubramaniam : *Appl. Optics*, **41**, 1337 (2002).

- 11) T. Storen, A. Simonsen, O. J. Lokberg, T. Lindmo : *Opt. Lett.*, **28**, 1215 (2003).
- 12) S. Tsao, P. Peng : *Microwave Opt. Technol. Lett.*, **30**, 321 (2001).
- 13) J. A. Qi, W. O. Wong, C. W. Leung, D. W. Yuen : *Appl. Therm. Eng.*, **28**, 1806 (2008).
- 14) S. R. Kachiraju, D. A. Gregory : *Opt. Laser Technol.*, **44**, 2361 (2012).
- 15) H. You, J. Fang, F. Chen, C. Zhu, X. Song, B. Ding : *Chem. Phys. Lett.*, **465**, 131 (2008).
- 16) T. Schubert, N. Haase, H. Kuck, R. Gottfried-Gottfried : *Sensor. Actuator. A*, **60**, 108 (1997).
- 17) 吉留俊史, 藤田 由, SARNO Brian John, 大橋卓也, 肥後盛秀 : 鹿児島大学工学部研究報告, **54**, 27 (2012).

Development of Chemical Sensor Responding to Phase Shift of Interference Using Novel Cell Consisting of Two Glass Plates Placed at Wedge Conformation

Toshifumi YOSHIDOME^{®1}, Brian John SARNO¹, Yuki FUJITA²,
Takuya OHASHI², Masaru MITSUSHIO¹ and Morihide HIGO¹

[®] E-mail : tome@apc.kagoshima-u.ac.jp

¹ Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, 1-21-40, Korimoto Kagoshima-shi, Kagoshima 890-0065

² Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Kagoshima University, 1-21-40, Korimoto Kagoshima-shi, Kagoshima 890-0065

(Received March 27, 2013; Accepted April 22, 2013)

We carried out the development of a general-purpose optical interference-type chemical instrument that responds to the refractive index. Toward the determination of a unique solution concentration, high sensitivity and high accuracy, as well as response to a sample solution with a continuously and fast-changing concentration, the phase of interference fringe was adopted as signal. A new sample cell and interferometer consisting of two pieces of glasses placed in a wedge conformation was devised; further, the sample cell was miniaturized. The use of the new sample cell and interferometer consisting of two pieces of glasses placed in a wedge conformation successfully compensated for any signal fluctuations due to a laser instability etc. This measurement system correctly responded to the concentration. The phase change is roughly proportional to the concentration in the region from 0 to 0.3 % aqueous solution of ethanol, and detection limit was determined to be 0.022 %. This was comparable to that of a commercially available refractive index meter. The system responded quantitatively correctly to continuous and fast changes of the sample concentration to follow almost in time, which showed the possibility of real-time measurements up to a rate of 0.0024 % s⁻¹. Measurements of Ni(CH₃COO)₂ were successfully carried out. Although it is necessary to study each case, the applicability for a coloring substance has been suggested.

Keywords: interference; sensor; chemical analysis; phase.