科学技術最先端シリーズ 2

光音響分光法による液中超微粒子計測

日立製作所 エネルギー研究所 北森武彦[†],
東京大学工学部 澤田嗣郎

物質に光を照射すると、光のエネルギーの一部は吸収されて熱に変換され、物質自身や媒質は熱膨張する。照射する光を断続的あるいはパルス的に繰り返すと熱膨張も断続的となり、熱膨張振動が誘起され、その結果、音響波や弾性波、すなわち光音響信号が発生する。光音響分光法では、このようにして発生する光音響信号を検出し、その信号強度が物質の吸光係数に比例することなどから、分光学的あるいは分析化学的な情報を得る。

光音響分光法は、固体、液体、気体など試料形態を問わないことなどの利点から、近年様々な分野で研究開発の一手法として利用されつつある⁽¹⁾。原子力分野でも液相における超ウラン元素の分析や超微量コバルトの分析などに応用されている^{(2)~(4)}。

光音響分光法は、不透明試料の吸光測定ができる反面、透明試料に対しては 10^{-8}cm^{-1} の吸光係数まで測定できる超高感度分光法であることなど⁽⁵⁾ 様々な特長を持つ。本稿では、同分光法を用いた特徴ある分析法の一つとして、非均質系液体試料の分析、すなわち液中のサブミクロンの微粒子や $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のいわゆる超微粒子の分析や計測について紹介する。

液中微粒子の光音響分析

第1図に、円筒状の液体用光音響セルの軸方向の断面図を示す。セルに微粒子を含んだ液体試料を充填し、中心軸に沿って励起光を入射する。励起光の通過領域に存在する粒子は光を吸収して加熱され、その熱を周辺の媒質に放出する。放出された熱により周辺の媒質は熱膨張するため、励起光を断続すると冒頭で述べた光音響効果により粒子に起因する光音響信号が発

第1図 円筒状光音響分光セルの縦断面と光音響分光法の原理

生する。発生した光音響信号はセルの中央部に組み込まれた圧電素子により検出される。

光音響信号の強度は粒子が吸収した光量に比例するため、粒子の濃度に比例する。また、光音響信号の強度は励起光の出力にも比例するため、レーザーの

ような高輝度光源を用いることにより著しく高感度化することができ、pptレベルの超微量分析が可能となる。Arレーザーを光源とした実験では、 $10^3\sim 10^5$ pptレベルの BaSO_4 やTe、あるいはポリスチレンなどのサブミクロン粒子の超微量分析が報告され、従来の吸光光度計を用いた濁度計に比較して少なくとも約2桁高感度であることが実証された⁽⁶⁾⁽⁷⁾。また、光音響分光法では試料の吸光量に直接比例した信号が発生するため、光散乱の影響を受け難く、正確な定量分析が可能となる⁽⁸⁾。

励起光波長と粒径が異なる場合、光音響分光法の感度は粒径に依存せずフラットな特性となるが、粒径と励起光波長が一致すると、粒子内における光の共鳴が原因と考えられる感度の共鳴的増加が現れる⁽⁹⁾。この特徴的な感度特性を利用して高感度な免疫分析法(光音響免疫分析法)が提案されている⁽¹⁰⁾。

例えば、抗体を担持させたラテックス粒子を血清に添加すると、粒子は免疫反応により抗原を介して結合し合い、凝集体を形成する。この凝集体の大きさに光の波長を一致させ、凝集体を高感度かつ選択的に定量し、抗原の濃度を求める。光音響免疫分析法は従来の比濁法に比較して約3桁高感度であり、癌特異抗原やホルモンなどの微量免疫物質の定量およびそれらを利用した早期診断技術などへの発展が期待される⁽¹⁰⁾。

粒子が吸収した光エネルギーを熱として媒質に放出する時間は、励起光の入射に対する光音響信号の発生が遅れ、すなわち位相となる。熱の放出時間は粒子の大きさや熱物性値を反映するため、位相測定から粒径計測などが可能となる⁽¹⁰⁾。

以上から、光音響分光法は非均質系液体試料に対して様々な複合計測手法として広い分野での応用が期待される。

レーザーブレイクダウン音響法による
液中超微粒子計測

近年、半導体や生物工学など様々な分野で重要となりつつある超純水の純度が極めて高くなり、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以

[†] 現在、東京大学工学部。

下の超微粒子状不純物の計数や分析が必要となりつつある。超微粒子状不純物の濃度は ppq (10^{-15}g/ml) 以下と極めて低く、光音響分光分析法を含めた分光分析手段をもってしても濃度として定量することは困難であり、いわゆる粒子計数の範疇に入る超微量不純物である。しかし、現在最も高感度であるレーザー散乱法でも液中超微粒子の計数は困難であり、新たな計数法の開発が望まれている。そこで、光音響分光法を発展させたレーザーブレイクダウン音響法が開発された¹⁰⁾。

第2図に、レーザーブレイクダウン音響法の原理を示す。

第2図 レーザーブレイクダウン音響法の原理

パルスレーザー光をレンズで収光し、焦点付近の円柱状の光収束領域(ビームウェスト)における光出力密度を 10^{10}W/cm^2 程度と著しく高めると、粒子は光により加熱されるだけでなくブレイクダウンに至りプラズマ化する。粒子のプラズマ化に伴う爆発的な体積膨張とプラズマによる著しい吸光により、強力な音響波が発生する。粒子のブレイクダウンしきい値、すなわちブレイクダウンに必要な最小の光出力密度は液体や気体のしきい値よりも低いため、粒子がビームウェストに存在する場合のみブレイクダウンが起るように光出力密度を設定することができる。したがって、ブレイクダウン音響信号を検出することにより、粒子を1つずつ計数することができる。

粒径 $0.085 \mu\text{m}$ のポリスチレン超微粒子を超純水に添加してブレイクダウン音響信号を計数したところ、計数値は添加した粒子の数密度に比例し、液中超微粒子を1つずつ計数できることを実証した¹⁰⁾。さらに、粒径 $0.038 \mu\text{m}$ 、数密度 10^3個/ml レベルの超希薄なポリス

チレン超微粒子をインラインで計数できることも実証した¹¹⁾。また、ブレイクダウン音響信号の波高値、すなわち強度は粒径に比例する傾向を示し、本法による粒径分布計測の可能性も見出した¹¹⁾。さらに、ブレイクダウンにより生成するプラズマ発光を分光することにより、粒子成分のブレイクダウンプラズマ発光分析の可能性も報告され¹²⁾、今後、レーザーブレイクダウン音響分光法は液中超微粒子計測の極めて有力な手段となることが期待される。

おわりに

以上のように、レーザー励起音響分光法は液中の微粒子、超微粒子に対して多彩な情報を得る複合計測手段として様々な分野での応用が考えられる。原子力分野においても冷却水中のクラッドの計測などへの応用の可能性がある。今後レーザー励起音響分光法による新たな研究開発分野の開拓が期待される。

(1989年 3月31日 受理)

— 参考文献 —

- (1) 澤田嗣郎(編): "光音響分光法とその応用—PAS", (1982), 学会出版センタ。
- (2) STUMPE, R., KIM, J.I., SCHREPP, W., WALTHER, H.: *Appl. Phys.*, B34, 203 (1984).
- (3) KLENZE, R., STUMPE, R., KIM, J.I.: *Opt. Sci.*, 58, 139 (1988).
- (4) KITAMORI, T., SUZUKI, K., SAWADA, T., GOHSHI, Y., MOTOJIMA, K.: *Anal. Chem.*, 58, 2275 (1986).
- (5) KITAMORI, T., FUJII, M., SAWADA, T., GOHSHI, Y.: *J. Spectrosc. Soc. Jpn.*, 34, 359 (1985).
- (6) ODA, S., SAWADA, T., MORIGUCHI, T., KAMADA, H.: *Anal. Chem.*, 52, 650 (1980).
- (7) NOMURA, N., ODA, S., SAWADA, T.: *J. Photoacoust.*, 1, 128 (1982).
- (8) KITAMORI, T., SUZUKI, K., SAWADA, T., GOHSHI, Y.: *Anal. Chem.*, 59, 2519 (1987).
- (9) KITAMORI, T., FUJII, M., SAWADA, T., GOHSHI, Y.: *J. Appl. Phys.*, 58, 1456 (1985).
- (10) KITAMORI, T., YOKOSE, K., SUZUKI, K., SAWADA, T., GOHSHI, Y.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, L983, (1988).
- (11) 北森武彦, 横瀬賢次, 鈴木一道, 澤田嗣郎, 合志陽一: 昭62分光学会講演要旨集, 64 (1987).
- (12) 北森武彦, 松井哲也, 横瀬賢次, 坂上正治, 澤田嗣郎, 合志陽一: 昭63分光学会秋期講演要旨集, 50 (1988).

「科学技術最先端シリーズ」は、他分野にも波及効果を持つ原子力関連の最先端技術を紹介するシリーズです。

第2回の光音響分光による超微粒子計測に続き、レプトン応用計測、超流動、イオンビーム照射による材料表面改質技術、リングサイクロトロンによるGa-61とGe-63の生成と検出、セラミックス製高真空ポンプの開発、……と連載の予定であります。一般会員からのご希望・ご提案も歓迎します。