

# 高精度の金蒸着ガラス棒 SPR センサーシステムの開発と 実際分析への応用

満塩 勝<sup>1)</sup>・増永 卓朗<sup>2)</sup>・吉留 俊史<sup>1)</sup>・肥後 盛秀<sup>1)</sup>

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

2) 鹿児島大学大学院理工学研究科 物質生産科学専攻

〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

Tel/Fax: 099-285-8342

## 要旨

側面に金を蒸着した石英ガラス棒をセンサーとし、光源に発光ダイオード、信号と参照光用の検出器としてフォトダイオードを用いて、光源の強度を参照信号として応答を規格化することで SPR 現象による屈折率の測定精度の向上を図り、焼酎の濃度分析による実際分析への応用を試みた。エタノール水溶液、ベンジルアルコールのメタノール溶液、2-プロパノールのエタノール溶液を用いて性能を評価した結果、全てにおいて溶媒からの屈折率差約  $5 \times 10^{-5}$  の検出限界が得られた。実際分析への応用として、焼酎にエタノールを添加してアルコール度数の異なる試料を調製して測定した結果、約 0.2 体積%の違いを識別することができた。本研究により、高い精度で屈折率(濃度)の連続測定が可能なセンサーシステムの構築についての知見を得ることができた。

## 1. 緒言

表面プラズモン共鳴(Surface Plasmon Resonance; SPR)現象とは、Kretschmann 配置と呼ばれるプリズム/金属/試料の 3 層構造において、プリズムと金属の界面へプリズム側から全反射条件で光を入射したときに発生するエバネッセント(Evanescence; EV)波と、金属/試料界面に存在する表面プラズモン(Surface Plasmon; SP)波が共鳴を起こし、試料の屈折率に対応した入射角や波長の反射光が減衰する現象である。SPR 現象を利用することで、非破壊で迅速に試料の屈折率を計測するセンサーを構築することができる<sup>1)~4)</sup>。しかし、一般的な SPR センサー装置では光を全反射させるためのプリズムや、レーザーや白色光源、および回転台や分光光度計などが必要であり、装置の小型化やコストダウンが難しい。

本研究室では、これらの問題を解決するための手法として、側面に金薄膜層を形成した石英ガラス棒を SPR センサー素子とし、光源として発光ダイオード(Light Emitting Diode; LED)、受光部としてフォトダイオード(Photodiode; PD)を用いたセンサーシステムを構築し、研究を行ってきた<sup>5)6)</sup>。本手法により極めて安価で単純な構

造のセンサーシステムを構築することに成功したが、LEDは温度変化による発光強度の変化が見られるため、長時間の測定や室温等の変化により応答に変動が見られることがあり、これを補正して測定精度の向上を図る必要がある。

そこで本研究では、金蒸着ガラス棒 SPR センサー装置の精度の向上を目的とし、光源の強度をモニターするための参照信号用の PD を追加して光源の強度の変動を補正することで応答の精度を向上させることを目的とした。

## 2. 実験

Fig. 1 にガラス棒 SPR センサー素子と、光源の LED と信号用および参照用の PD の配置図を示す。センサー素子には直径 2 mm、長さ 150 mm のガラス棒を使用した。 $6 \times 10^{-4}$  Pa 以下の真空度において 1.0 nm/s の蒸着速度で金(石福金属, >99.99%)を蒸着することによって、ガラス棒側面の中央 10 cm の半円周上に 45 nm の膜厚の金薄膜層を形成した。光源の LED は中心波長 654 nm の赤色 LED (ローム, SLA-560LT)を用い、直流安定化電源(エーディーシー, 6146)を用いて発光させた。センサーを透過した光の強度は信号測定用の PD (PD 1, 浜松ホトニクス, S2386-44K)で電流に変換し、ノイズ低減のためのコンデンサ( $0.47 \mu\text{F}$ )を並列につないだ抵抗( $10 \text{ k}\Omega$ )により電圧として検出し、コンピュータで記録した。また参照用の PD (PD 2, 浜松ホトニクス, S2386-18K)に抵抗( $800 \text{ k}\Omega$ )とコンデンサ( $0.47 \mu\text{F}$ )を接続して光源の強度を記録し、規格化した PD 2 の電圧で PD 1 の電圧を割ることで強度変動の補正を行った。

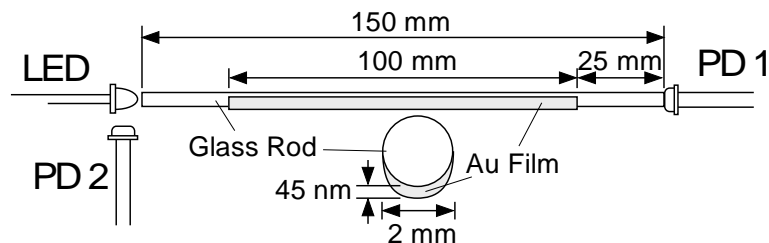


Fig. 1 Schematic representation of the Au-deposited SPR glass rod sensor, a light emitting diode, and photodiode (PD) detectors for a signal and a reference. The sensor elements are the Au-deposited SPR glass rods with a diameter of 2 mm, a deposition length of 100 mm, and film thicknesses of 45 nm. Signals were corrected with normalized light intensities from the reference.

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 センサーシステムの性能の評価

LEDは温度によって発光強度が変動するため、これを光源とする場合は長時間の測定においてこの変動を考慮する必要がある。Fig. 2に本センサーシステムを用いて測定したエタノール水溶液の測定結果を示す。SignalとReferenceはそれぞれ信号用のPD1と参照用のPD2の応答であり、Correctedは信号光を参照光で補正したものである。比較をしやすいするために、これらの結果は0分の透過光強度にて規格化している。補正を行わない応答では、透過光強度は60分で約0.4%変動した。これに対し、参照による補正後では約0.1%まで減少させることができた。この結果から信号強度の安定性が良く、従来よりも低濃度の試料溶液に対しても繰り返し測定が可能なセンサー装置に改良されたことが分かった。

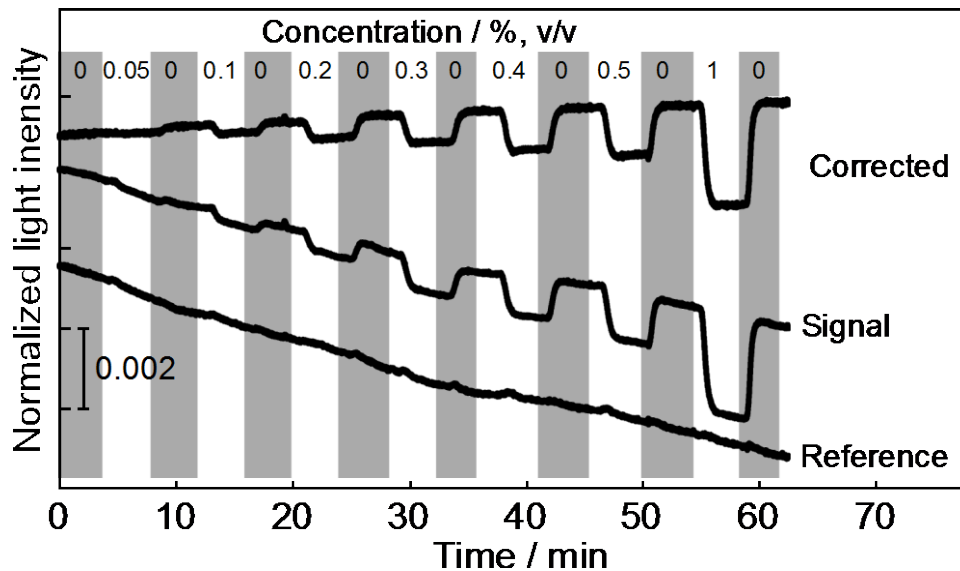


Fig. 2 Typical responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor for measurements of various aqueous ethanol solutions. The concentrations (% , v/v) of the solutions are shown in the figure.

試料溶液を導入後約0.3分で透過光信号が減少し始めた。これは試料瓶からセンサーセルまでの試料導入チューブの長さや流速に依存するものであり、流速を上げるかチューブを短くすることでさらに短縮することが可能である。セル内の試料は1分程度で全て入れ替わり、応答が安定した。センサー性能の評価の指標として、試料のエタノール水溶液導入前後の応答が安定しているときの透過光強度の30秒間の平均の差をシグナルS、それらの30秒間の透過光強度の標準偏差の平均の2倍をノイズNと定義し、SをNで割ることでSN比を算出した。その結果SN比は0.1% , v/vにおいて3.9となり、ノイズの約4倍の信号を得られていることから、この濃度を検出限界とした。この時の溶媒と試料の屈折率の差は $4.8 \times 10^{-5}$ であることが分かった。追試と

してベンジルアルコールのメタノール溶液と 2-プロパノールのエタノール溶液に対する検出限界の測定を行ったところ、それぞれ 3.2 と 7.6 の SN 比において屈折率の変化量が  $4.5 \times 10^{-5}$  と  $5.2 \times 10^{-5}$  となったことから、本センサーの検出限界は約  $5 \times 10^{-5}$  の屈折率変化に対応することが分かった。

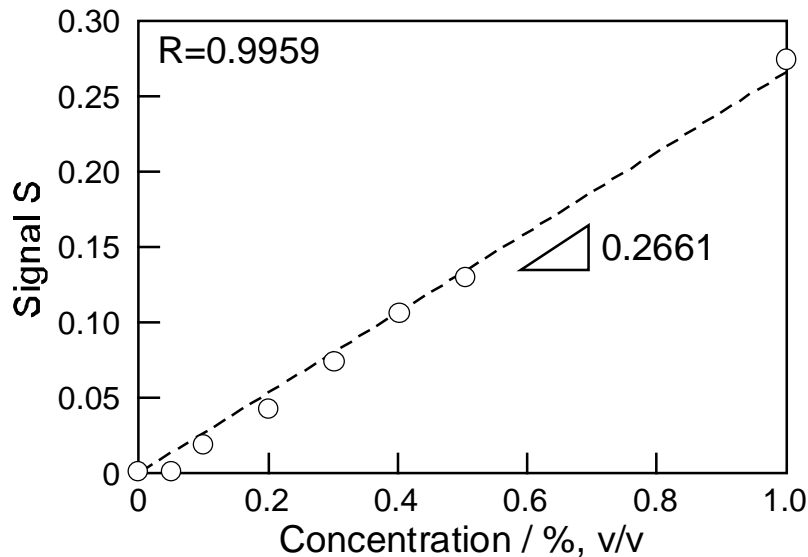


Fig. 3 Response for various concentrations (% v/v) of aqueous ethanol solutions obtained by the Au-deposited SPR glass rod sensor. A slope and a correlation coefficient of the calibration curve are also shown.

Fig. 3 に各濃度のエタノール水溶液に対する応答のプロットを示す。各プロットに対するノイズは、平均 0.005 と極めて小さいため記載していない。この図において、0.1% v/v から濃度に比例して直線的な応答を示していることが明らかになり、濃度に対して約 0.27 の傾きで、相関係数が 0.9959 と極めて直線性が高い検量線が得られた。Fig. 2 の結果と合わせて、本センサーは屈折率変化が約  $0.5 \times 10^{-5}$ 、エタノール水溶液で 0.1% v/v の検出限界を持ち、濃度に対する直線性が高い応答が得られることが明らかになった。また、参照光による光源強度の補正を行うことで、光源由来の系統誤差を排除でき、測定装置の精度の向上を行うことが出来た。

### 3. 2 実際分析への応用

本センサー装置の応用例の一つとして、焼酎のエタノール濃度の測定を試みた。始めに装置の分解能を確認するために、公称 25 度の焼酎にエタノールを添加して度数を変化させ、わずかなエタノール度数の違いを検出できるかの確認を行った。Fig. 4 にその実験の結果を示す。焼酎に含まれるエタノール濃度は、アッベ屈折計を用いて 24 ~ 26% v/v エタノール水溶液の屈折率-濃度直線を作成し、その後試料の屈折率を測定して濃度へと換算した。実験に使用した焼酎のエタノール濃度は 24.77% v/v であり、

これに加えて 24.94%, v/v および 25.17%, v/v のエタノール濃度に調製したものを試料とした。図中にはこれらの試料の屈折率と 24.77%, v/v(焼酎)を基準とした場合の SN 比も示している。

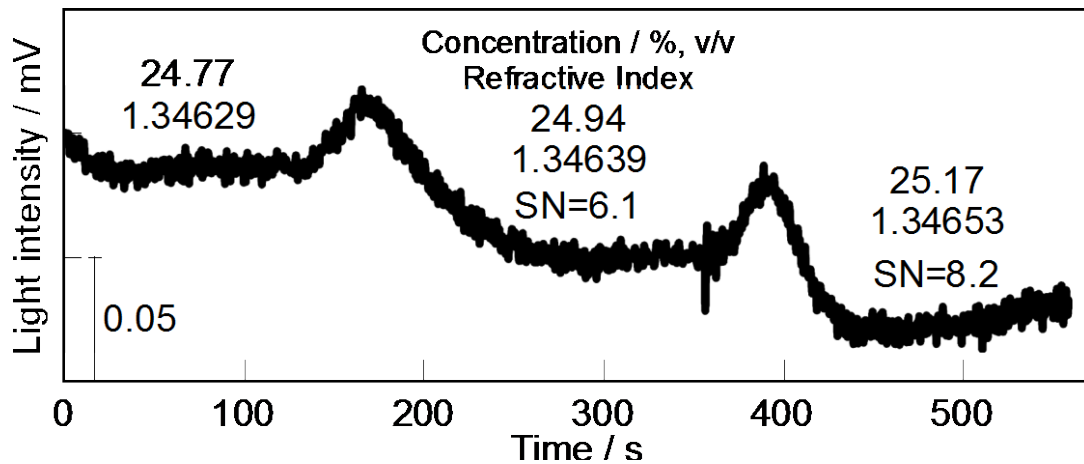


Fig. 4 Responses of the Au-deposited SPR glass rod sensor to ethanol added shochu. The ethanol concentrations (% , v/v), refractive indices, and the SN ratio of the shochu are shown in the figure.

180 秒と 400 秒付近に見られる山は、ポンプを一時停止して試料を交換した際の圧力変動などに起因するものと考えられる。この図において、本センサーの検出限界の 2 倍の屈折率差  $1.0 \times 10^{-4}$  である 24.94%, v/v の濃度を SN 比 6.1 で検出出来ていることから、約 0.2%, v/v を識別できることが分かった。

#### 4. 結論

本研究において、参照信号による応答信号の補正を行うことで光源の強度変化に起因する応答の変動を押さえ、ガラス棒 SPR センサーの応答の安定化による精度の向上を行うことができた。これによりセンサー装置の SN 比が向上し、小さな応答の変化と繰り返し測定に適したセンサー装置を実現することができた。この改良されたセンサー装置の性能評価のために各種のアルコール溶液を用いて検出限界の測定を行い、約  $5 \times 10^{-5}$  の屈折率変化を検出できることが分かった。実用的な応用として、異なるエタノール濃度の焼酎に対する識別を行った結果、約 0.2%, v/v の濃度である検出限界の約 2 倍の  $1 \times 10^{-4}$  の屈折率変化を実時間で迅速に識別できることが分かり、実際分析にも十分に対応できる性能を持ったセンサーであることが証明できた。本ガラス棒 SPR センサー装置は溶液系における品質管理モニタリングへの応用が期待できる。

## 5. 論文投稿

本研究内容を含めた研究成果は技術論文として「分析化学」に投稿し、2016年3月17日に受理されました。

技術論文「金蒸着ガラス棒 SPR センサー装置の高性能化と性能評価」,  
増永 卓朗, 満塩 勝, 吉留 俊史, 肥後 盛秀, *分析化学*, Accepted.

## 6. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、研究助成をしていただきました公益財団法人サンケイ科学振興財団に深甚なる謝意を表します。

## 引用文献

- 1) J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, *Sens. Actuators B*, **54**, 3 (1999).
- 2) J. Homola, *Anal. Bioanal. Chem.*, **377**, 528 (2003).
- 3) X. Liu, D. Song, Q. Zhang, Y. Tian, L. Ding, and H. Zhang, *Trends Anal. Chem.*, **24**, 887 (2005).
- 4) A. K. Sharma, R. Jha, and B. D. Gupta, *IEEE Sens. J.*, **7**, 1118 (2007).
- 5) M. Mitsushio and M. Higo, *Opt. Commun.*, **285**, 3714 (2012).
- 6) M. Mitsushio, T. Masunaga, and M. Higo, *Plasmonics*, **9**, 451 (2014).

# Development of a High-precision Gold-deposited Surface Plasmon Resonance-based glass rod sensor and application to a practical analysis

Masaru Mitsushio<sup>1)</sup>, Takuro Masunaga<sup>2)</sup>, Toshifumi Yoshidome, Morihide Higo

1) Department of Chemistry, Biotechnology, and Chemical Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, 1-21-40, Korimoto, Kagoshima, 890-0065

2) Department of Material Science and Production Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, 1-21-40, Korimoto, Kagoshima, 890-0065

Tel/Fax 099-285-8342

## Abstract

The development of the Au-deposited SPR-based glass rod sensor system which has a high precision is investigated. The sensor system consists of a LED with a wavelength of 654 nm as the light source and a photo diode (PD) as the detector and the reference. A high precision and a stable baseline were obtained using the signal corrected by the reference. Detection limits for an aqueous ethanol solution, a methanol solution of benzyl alcohol, and an ethanol solution of 2-propanol were obtained the refractive index change of  $5 \times 10^{-5}$ . A difference of about 0.2%, v/v (about  $1 \times 10^{-4}$  refractive index change) of ethanol concentrations in shochu was detectable. The present study contributes to a progress in a development of a new SPR sensing technology.