くさび形試料セル兼干渉計を用いる位相変化を信号とする新規な化学計測器の開発－高速化とレーザー揺らぎへの耐性化

吉留 俊史

鹿児島大学大学院理工学研究科
〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40
TEL：099-285-8341

要　旨

試料セル兼干渉計を 2 つの領域に分割して、一方に空気、他方に試料を充填する仕組みに対して、領域の大きさや形に改良を施すことで再現性の向上、測定時間の短縮を実現した。連続式での試料充填法に対して液溜への注入法および液溜からの送出法を工夫することで、試料溶液濃度を一定の速さで変化させることができるようになり、実験精度や再現性が向上した。カメラレンズの種類や絞り値を検討して、低速測定とほぼ同質で、4 倍の高速測定が達成された。溶質として着色物質でも高速測定が可能であることが示された。溶媒としてメタノールやアセトニトリルなどの有機物も使用できることが分かり、HPLC への適用性が示唆された。環境変動の模擬実験として 1 m からのヒーター間欠照射下でも測定可能であることが示された。

1. 諸　言

全ての物質は固有の屈折率を持つことから、屈折率を測定することで、すべての物質を対象とする汎用の化学検出器が構築できる。例えば、HPLC の検出器として実用されているが [1)]、その感度は現在低い。屈折率を測定する方法として光の干渉があり、非常に高感度である。干渉計では一般に光強度が信号として用いられる。しかし例えば、ある溶液濃度で光強度が最大にあるとした場合、そこから濃度が増加しても減少しても光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。着色物質の場合には光強度は光吸収によっても減少するため、光強度の変化が屈折率変化によるものか着色によるものか判別できない。これらの問題点は位相変化を信号とすることで克服できる。

本研究では、すべての物質を測定対象とする、屈折率に応答して位相変化を信号とする高感度な光干渉型化学計測器の開発を行う。これまでの研究で、2 枚のガラス板をくさび形に合わせた試料セル兼干渉計を考案して、レーザーに起因する不測な信号揺らぎを自動的にキャンセルする高精度なシステムを構築し、バッチ式測定で検出限界を決定し、更に連続式での測定も可能としてきた。レーザーの揺らぎに耐性があるシステムとして、試料セル兼干渉計を 2 つの領域に分割して、一方を参照とすることで、信号からレーザー揺らぎの影響を除去するというアイデアで進めてきた [3, 4)]。これまで、結果の再現性や測定時間に問題があっ

たが、今回その原因が明らかとなり、その対策にも成功した。それを受けて、環境変動として熱にシステムをさらし、測定信号の安定性を調べた。また、連続式で測定を行うために送液ポンプを利用して試料溶液濃度を変化させる仕組みを考案して進めてきた[3, 4]。これまで、試料溶液濃度の安定性に問題があったが、今回の実験で原因が明らかとなり、その対策にも成功した。更に、高速測定を実現するため、測定器であるカメラレンズの種類や絞り値を検討した。また、着色溶液、メタノールやアセトニトリルなどの有機物溶媒の適用性を調べた。

2. 実　験

装置はレーザー、試料セル兼干渉計(以下、セル)、凸および凹レンズ、スクリーン、カメラ、ヒーターから構成される（Fig. 1)。レーザー光を凸および凹レンズで長楕円形のビームに整形した後、セルに入射させる。セルは約 2 mm の間隔でお互いに微小角傾けてくさび形に合わせた 2 枚のスライドガラスから成り、この隙間に測定物質を導入する。セルは 2 つの領域に分割されており、一方には空気を、他方には試料を導入する。今回この 2 つの領域をアレンジした（「**3. 結果と考察**」参照)。長楕円形のレーザー光をセルの 2 つの領域に同時に照射する。2 枚のスライドガラスからの 2 つの反射光は凹レンズで拡大され、スクリーン上に 2 つの領域それぞれの分が干渉縞として投影される。これをカメラで数秒間の露光（従来 8 秒）で撮影する。試料溶液を液溜に調製し、それをポンプでセルに送出した後、再び液溜に戻して循環させる。液溜の試料溶液濃度を増加させるときは、別途調製した試料用原溶液をポンプで液溜に注入する。逆に液溜の試料溶液濃度を減少させるときは、水をポンプで液溜に注入し、それと同時に液溜から同量の試料溶液をポンプで排出する。今回、試料溶液濃度を増減させるために行う、この液溜での試料溶液の調製法をアレンジした（「**3. 結果と考察**」参照)。

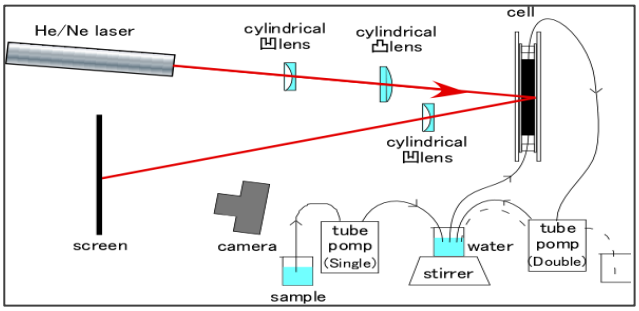


Fig. 1 センサーシステム及び周辺装置

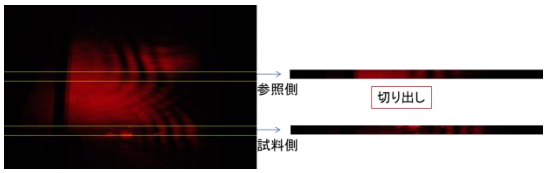


Fig. 2　干渉縞の全体像とその一部切り出し

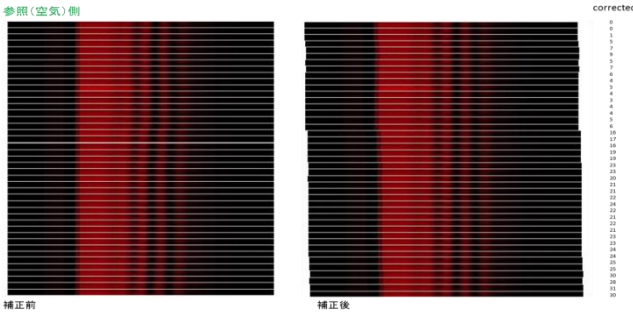


Fig. 3 参照側の干渉縞(左)とそれから求めた補正用信号(右)

環境変動の模擬実験の際には、干渉縞撮影の際に 10 秒間隔で間欠的にセルにヒーターを照射する。

3. 結果と考察

以下、「申請書」の「研究計画」に従って述べる。

① レーザーの揺らぎに耐性があるセンサーシステムを完成する

セルを 2 つの領域に分割して、一方に空気を、他方に試料を充填する。空気側の信号を参照信号とすることで、試料側の信号からレーザー揺らぎの影響を除去するというアイデアを進めてきた [3, 4]。この手法を構築した当初、測定には時間がかかり、早くしようとすると再現性が低くなるという問題があった。今回の実験で、セルの 2 つの領域が嵩高い（約 10×10 mm）ことがその原因とわかった。すなわち、領域が嵩高く、かつ四角柱であるために試料溶液の入れ替わりに時間がかかっていた。そこで 2 つの領域それぞれを小さく（φ3 mm）、かつ円柱状にした（結果は後述）。

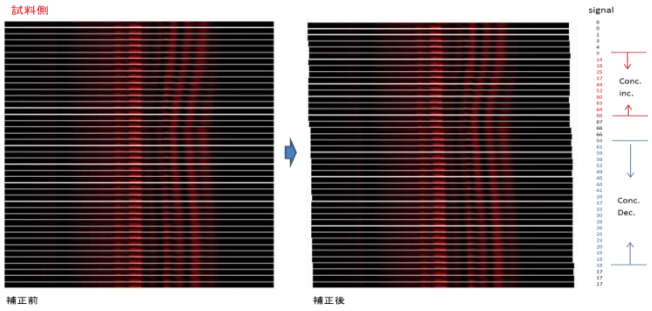


Fig. 4　補正前後での試料側の位相変化の様子

② 連続式での測定を完成する

セルへの試料充填は下記の理由によりこれまで主にバッチ式で行ってきた。下記“③” の高速測定の実現およびその評価のために、連続式での試料充填を完成させる必要がある。このために送液ポンプを利用する仕組みを進めてきた（詳細は「**2. 実験**」参照）[3, 4]。この手法を構築した当初、試料溶液の濃度が揺らぎ、一定の速さで増減させることが困難であった。今回の実験で、液溜での混合過程に原因があることがわかった。すなわち、スターラーで攪拌すると液溜内では層流になることが示唆され、そのために十分混合されないと考察した。そこで、液溜への注入法および液溜からの送出法を検討し、注入口・送出口の位置を最適化した。

レーザー揺らぎへの耐性や連続式測定法それぞれを改良して完成させた新しいシステムで実験を行った。試料と同時に空気を参照として測定することで、レーザーに起因する信号の揺らぎをキャンセルすることができる。今回、セルの 2 つの領域を円柱状で小さく（φ3 mm）すると、再現性が向上し、測定時間も短縮された。また、液溜への注入法および液溜からの送出法を工夫することで、試料溶液濃度を一定の速さで変化させることができるようになり、実験精度や再現性が更に向上した。Fig. 2 はある濃度下で撮影した写真である。上側の縞が参照側での干渉によるものであり、下側の縞が試料側での干渉によるものである。完成した連続式での試料充填法（上記）で試料濃度を連続的に変えて得られた一連の撮影写真それぞれから一部を切り出し、それを参照側および試料側毎に並べる。参照側はレーザーの揺らぎや温度などのみに応答して干渉縞がずれるので、それを補正として用いる（Fig. 3）。試料側の各切り出し写真に参照側を補正として反映させ、レーザーの揺らぎを補正する（Fig. 4）。この時の試料側の干渉縞のずれが濃度変化のみが引き起こす屈折率変化による位相変化であり、求めるものである。

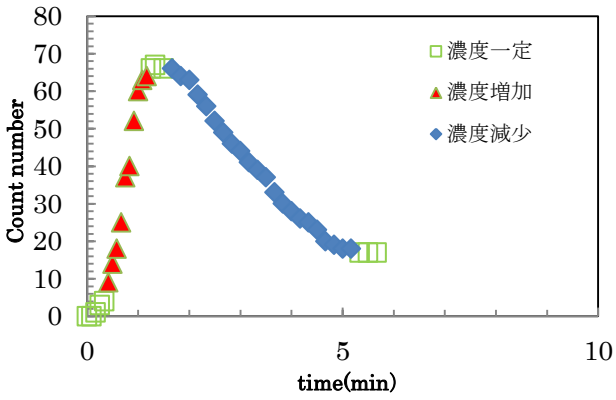


Fig. 5　濃度増加および減少に伴う高速測定

文献[2]に従い、検出限界を正しく求めると6.2×10^{-3}%と決定された。

③ 高速測定を実現する

“②”の仕組みで連続式の試料充填が可能となったので測定の高速化を目指した。高速化の目安として、実際の HPLC での測定時間を踏まえ[1]、2 秒の撮影時間を目標とした。撮影に時間がかかるのは信号光が弱いためであり、これを克服するためには光検出器の感度を上げて、撮影時間を短くすればよい。現在光検出器としては一眼レフカメラを利用しているため、レンズの種類や絞り値を検討した。

レンズをズームレンズに替え、撮影時間を 8 秒から 2 秒にするために、カメラの絞りを 6.3 から 4.0 に変更した。これにより、光量を減らさずに、低速撮影の時とほぼ同じ S/N 比で信号が得られた。ただしこれと引き換えにピントがぼけやすくなるので、注意して撮影した。また、試料溶液濃度を高速で増減させると、濃度増加時にチューブ内壁に吸着した試料が濃度減少時に脱離して、意図したように濃度が減少しなかったため、濃度減少に移る前にチューブを 10 分間洗浄するようにした。これらにより、濃度を安定的に増加させたり減少させたりできるようになり、一連の実験が可能となった。その位相変化(Count nunber)を測定時間に対してプロットしたのが Fig. 5 である。以前より 4 倍の高速測定が達成された。

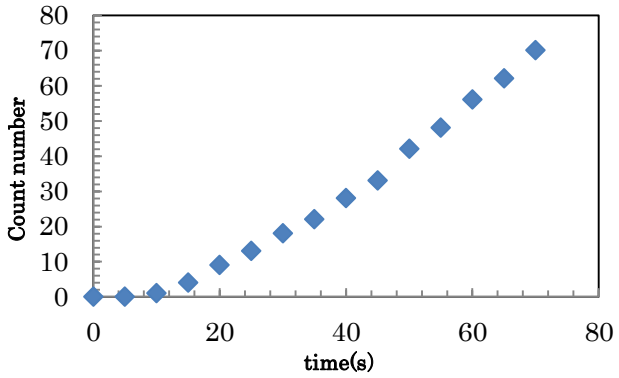


Fig. 6　酢酸ニッケルの高速測定

溶質の他の例として、酢酸ニッケルの適用性を調べた。連続式で高速測定を行なった結果、濃度に応答した信号が得られ、より一般的な着色物質でも高速測定が行えることが示された(Fig. 6)。

さらに、水以外の溶媒として、メタノールの適用性を検討した。メタノールを溶媒、グルコース 10%水溶液を試料用原溶液として、同様に測定を行った。揮発性であるメタノールの参照側領域への影響は無視できないものの、信号を得ることができ、溶媒が有機物でも測定可能であることが示された。(Fig. 7)

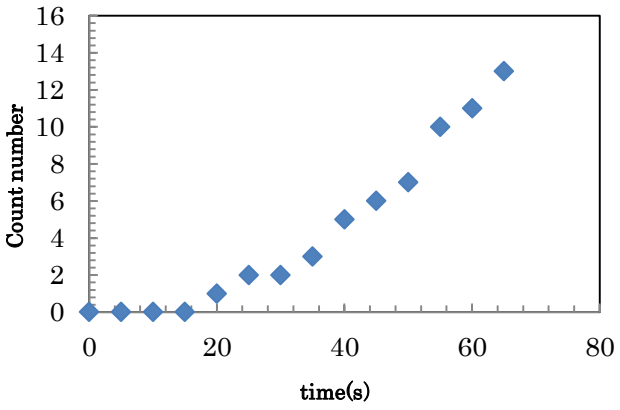


Fig. 7 メタノール溶媒での高速測定

また、ヒーターを使って環境が変動した場合の模擬実験を行った。環境変動時（セルーヒーター間隔 1 m）のときの位相変化を濃度に対してプロットしたものが Fig. 8 (b)である。ヒーター照射がない場合(a)と比較して、間欠的にヒーター照射した場合、グラフにはバラつきが見られたが、測定可能であることが示された。現在セルーヒーター間隔がこれ以上狭くなるとその影響が大きくなりキャンセルできない。今後の課題と考える。

4. 結　言

試料セル兼干渉計を 2 つの領域に分割して、一方に空気を、他方に試料を充填する。空気側の信号を参照信号とすることで、試料側の信号からレーザー揺らぎの影響を除去するというアイデアを進めてきた。これまで、測定に時間がかかり、早くしようとすると再現性が低くなるという問題があった。今回、セルの２つの領域が嵩高いことが原因であるとわかり、小さくすることで再現性が向上し、測定時間も短縮された。

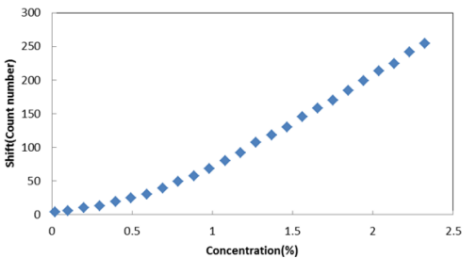


Fig. 8 (a) 環境変動　なし

高速測定実現に向けて、連続式での試料充填法として送液ポンプを利用する仕組みを考案して進めてきたが、これまで試料溶液の濃度を一定の速さで増減させることが困難であった。今回、液溜での混合過程に原因があることがわかり、液溜への注入法および液溜からの送出法を工夫することで、試料溶液濃度を一定の速さで変化させることができるようになり、実験の精度や再現性が向上した。

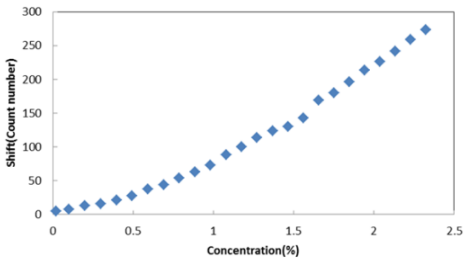


Fig. 8 (b) 環境変動　セルーヒーター間隔 1 m

改良したシステムで、カメラレンズの種類や絞り値を検討して高速化を試みたところ、低速測定とほぼ同質で、4 倍の高速測定が達成できた。また、溶質として着色物質を使用した場合でも高速測定が可能であることが示された。さらに、溶媒として HPLC などで汎用的に使われるメタノールやアセトニトリルなどの有機物の適用性を調べ、使用できることが分かり、HPLC への適用が示唆された。

環境変動の模擬実験で、セルーヒーター間隔 1 m では影響は無視できないもの、測定可能であることが示された。更に過酷な環境変動にも耐性のあるシステムの構築が今後の課題と考える。

5. 謝　辞

本研究を遂行するに当たり研究助成をしていただいた公益財団法人サンケイ科学振興財団に厚く御礼申し上げます。

引用文献

1）M. Castellari, et al., *J. Chromatogr. Sci.*, **39**, 235(2001)
2）上本道久，*ぶんせき*，**5**，216(2010).
3）吉留俊史 等，*Bunseki Kagaku*, **62**(10), 931(2013).
4）吉留俊史，*鹿児島科学研究所研究報告*, No. 20, 23(2010).

Development of new chemical sensor systems using phase shifts as signal on wedge-shaped sample cell / interferrometer

－Speeding up and resistance to laser fluctuations

Toshifumi YOSHIDOME

Department of Chemistry, Biotechnology, and Chemical Engineering,
Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University
1-21-40, Korimoto, Kagoshima 890-0065, JAPAN
tel/fax: +81-99-285-8341

The wedge-shaped sample cell / interferometer is divided into two regions, one is filled with air, and the other, with the sample. By improving both its size and shape of the regions, the reproducibility is improved and the measurement time is shortened. By devising the injection method to the liquid reservoir and the delivery method from the liquid reservoir to the continuous sample filling method, the sample solution concentration can be changed at a constant speed, and the experimental reproducibility and experimental accuracy can be improved. By examining the type of camera lens and aperture value, 4 times faster measurement was achieved with almost the same quality as lower-speed measurement. It was shown that high-speed measurement is possible even with colored substances of solutes. It was found that organic substances such as methanol and acetonitrile could be used as the solvent, suggesting the applicability to HPLC. As a simulated experiment of environmental change, it was shown that it can be measured even under intermittent heater irradiation from 1 m.