

Guest Forum

特集寄稿

第2回 堀場雅夫賞 審査委員講演

キャピラリフローセルを用いた分光技術の進展



齊藤 光徳
Mitsunori Saito

龍谷大学
理工学部電子情報学科
教授
工学博士

分光分析に用いるフローセルを細径化すると、サンプルの少量化、応答速度の向上、長光路化による高感度化が実現する。最近、光を気体や液体中に閉じ込める特殊な光ファイバーが開発され、可視光や赤外線を効率よく伝送できるようになってきた。このようなキャピラリフローセルを用いた分光計測技術の動向を紹介する。

はじめに

ガスや液体などの流体を分光分析する場合は、閉じ込めておくセルがある。それをキャピラリにしようというのが今日の話である。20年程前にHORIBAで、赤外線用の光ファイバーの開発をやっていた。その時はアルカリハライド、金属ハライド、カルコゲナイドなどの結晶やガラス材料を用いていた。材料の中に光を通そうとすると、赤外線は材料に吸収される問題がある。東北大学に行ってから、キャピラリの中に光を通すということをやりはじめた。最初はレーザを伝送するものであったが、それを分光にも使えないかというのがきっかけである。

液体やガスを流すセルというのは、およそ10~20 mm径で金属のものが多く、それを細くして1 mm程度にしてキャピラリにすると、どんな良いことがあるかという、直径を10 mmから1 mmにするだけで、サンプル量を1/100にできる。サンプル量が少ないと高速のサンプリングができる。更に、細くなると巻くことができるので数mもの長さのものができ、吸収を大きくして高感度化できる。これらは誰でも考えることで、昔から多くの人々がチャレンジしてきたが、なかなかうまくいかない。実はキャピラリを通すと光の減衰がある。壁面に問題があるわけであるが、金属の内面を磨けばよいかというとそうでもない。これはどの辺りに問題があるためかという点も含めて話をする。

キャピラリセルを用いた液体分光計測

キャピラリを使ったセルが実用的に使われ始めたのは、ガスよりも液体の方が早く、ガラスのキャピラリの中にサンプルの水を流して測定するということが行われた。通常の光ファイバーの場合は中心部(コア)の屈折率の方が高く、周り(クラッド)の屈折率が低いので全反射してコアに閉じ込める。しかし、内部の水(屈折率1.33)と外側のガラス(屈折率1.5)では逆であるため、水とガラスの境界面では全反射せず、ガラスと空気の境界面まで行って全反射して戻るといことになり、一応伝わっていくが感度が悪い。そこで、水の代わりに有機溶媒を使うと、 C_6H_6 や CCl_4 は屈折率が1.5、 CS_2 は1.6と石英ガラスの屈折率1.45より大きいものがあるため、液体とガラスの境界面で全反射が起こる。しかしこの場合は有機溶媒に限られるため、抽出できる成分が限られる。更に有機溶媒は赤外に吸収があるため、可視光でしか使えないという問題がある。

フッ素樹脂キャピラリ

水の屈折率は1.33で、我々の周りにある材料は水より屈折率の高いものが多い。図1に示すように、この中で特異的にフッ素樹脂の屈折率は低く、これでクラッド部を作れば水で光を伝送できる。このようなキャピラリセルは既に市販されていて、20年程前に開発されたフッ素樹脂で実現したものである。このフッ素樹脂は液体状で市販され、それをコートして乾燥させると薄い膜ができる。可視域で透明で紫外線も通り、赤外線は6 μm程度の長波長まで通る大変便利なものである。テフロンチューブも作られていて、昔からあるテフロンチューブは白濁しているが、これはアモルファスのテフロンできていて透明である。これを利用すると、水を直接計測でき、いくつか分光計測した例がある。

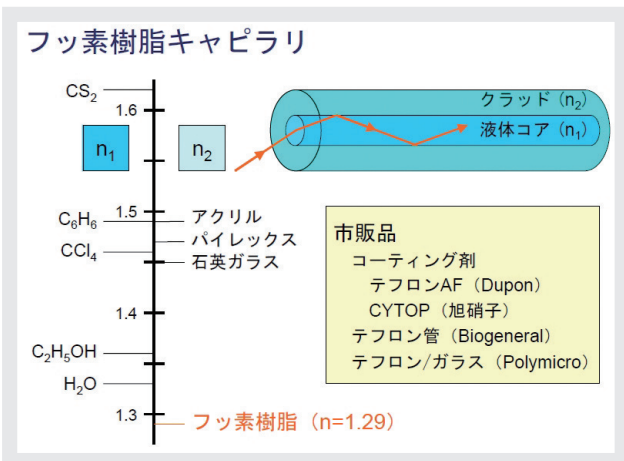


図1 フッ素樹脂キャピラリ

Feイオンの検出

4 m以上のテフロン管を用いて、水中のFeイオンが非常に高感度で測定(2 nmol/m³まで検出)できることが報告されている(図2)。

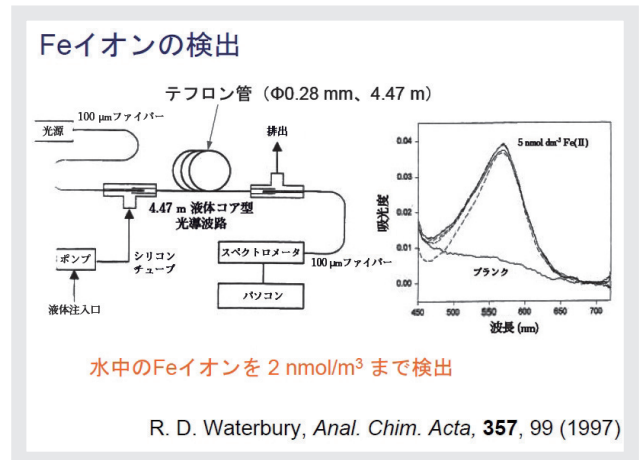


図2 Feイオンの検出

キャピラリセルを用いた赤外ガス計測

金属の反射率

ガス計測用にキャピラリセルを適用した論文が、1977年に発表されている。ガラス管の内面に金をコートした、キャピラリとしては3 mmと太いパイプで、透過率は0.5 mの長さで30%と必ずしも十分でないデータであった。金の表面で反射する際に光の一部が吸収されるが、その損失は相当大きい。細くすると反射回数が増えるため、透過率が低下する。図3に理論計算された透過率を示す。ガラス管に金をコートしたものであるため、この程度の透過率であるが、金属パイプの内面を磨くというような方法だと、表面の凹凸影響で透過率は更に低下する。

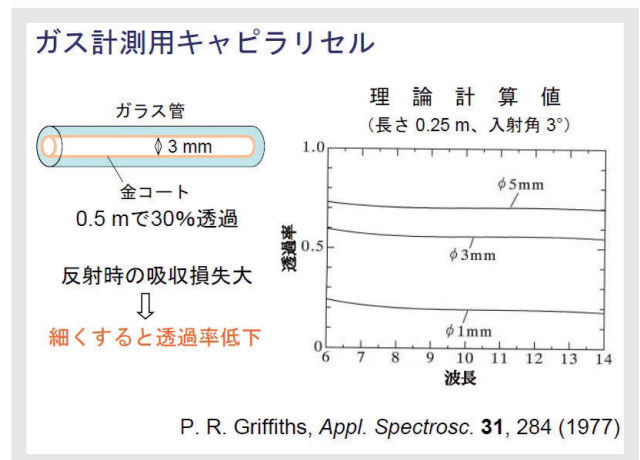


図3 ガス計測用キャピラリセル

なぜ金属の反射でこのように損失が大きいのか。金属の反射率は一見高いように思われるが、実は条件によって相当低くなる。反射率は偏光と入射角によって大きく影響されることを、ガラスと金属について図4に示す。p偏光(光の電界の振動方向が入射面に含まれる直線偏光)とs偏光(光の電界の振動方向が入射面に垂直な直線偏光)で反射率は大きく異なる。例えばガラスの場合、入射角を大きくしていくと反射率が高くなるのはs偏光の性質で、p偏光だと入射角を大きくしていくと反射率が低下し、ある所(ブリュースター角)でゼロになる。それからまた急激に反射率が高くなる。屈折率1.5なので、2つの偏光の差はこの程度であるが、屈折率が高くなるとこの差はもっと大きくなる。金属は、吸収に相当する消衰係数が屈折率以上に大きいというのが特徴で、しかも波長によって非常に大きく変わる。金属の場合、s偏光はよく反射するが、p偏光の反射率は入射角によって大きく低下する。波長が長くなって屈折率や消衰係数が大きい領域になると、反射率は更に大きく低下する。キャピラリセルの場合には、実はこの大きく反射率が低下する領域の入射角で使うため、金属のキャピラリでは原理的にうまくいかない。

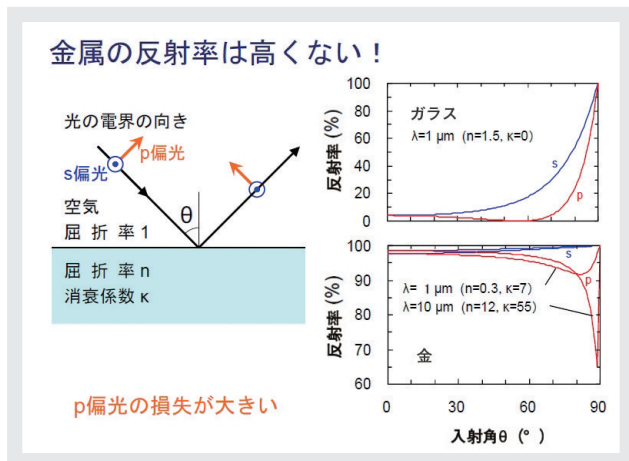


図4 ガラスと金属の反射率

全反射の利用

屈折率が空気より小さな材料があれば、光ファイバーのように全反射が利用できるため、透過率を高くすることが可能となる。それは身近な所にあつて、石英ガラスの屈折率は波長によっては、空気の屈折率1より小さくなる所がある。ガラスの屈折率は1.4~1.5程度から、赤外線領域になると下がってくる。どんな材料でもそうだが、吸収

帯の近くでは屈折率が急激に変化するという性質を持つ。石英ガラスは9 μm付近に吸収を持ち、7~9 μmの領域で屈折率が1より小さくなる。図5に、石英ガラスの赤外線領域の屈折率と消衰係数、及び石英ガラス管での減衰レベルを、波長を横軸に取って示す。

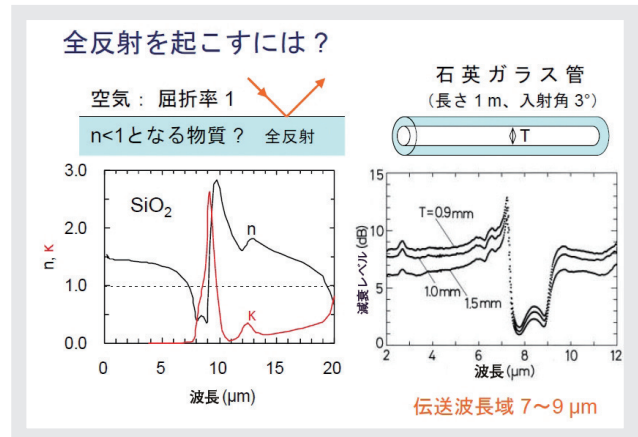


図5 石英ガラスの屈折率と消衰係数、及び石英ガラス管の減衰レベル

東北大学時代に、ガラスメーカーに協力していただいて、石英ガラスにTaやNaを入れたり、GeをベースとしたガラスにNbやKを入れるなど、いろいろなガラス素材を100種類ほど作って調べたことがある。その結果、ガラスのプラスイオンに占めるSiの割合によって屈折率が低くなる領域が決まるというような法則性が見つかった。Siの割合を減らしていく(添加物の量を増やしていく)と、屈折率の低い領域が長波長側にシフトしていく。Geの場合は、10 μm以上の所に屈折率の低い領域があるが、これも添加物の量を増やしていくと長波長側にシフトしていく。この様子を図6に示す。必要な波長に応じてガラス成分を変えてやれば、いろいろな波長が通せる。また、サファイアは波長9~17 μmで屈折率が1より小さいため、サファイアで中空ファイバーを作ると、9~17 μmと非常に広い波長域で伝送することができる。耐薬品性、耐熱性にも優れているが、高価なため実用的に使われるというところまではいっていない。

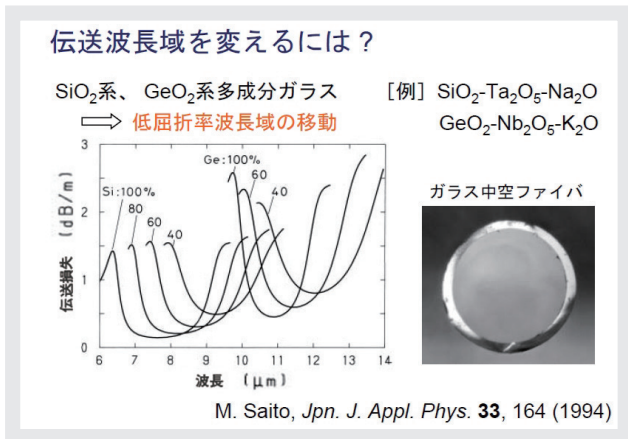


図6 ガラス組成と伝送波長

干渉による反射率向上

金属の表面に、光の波長程度の厚さで誘電体の薄膜を付けると、干渉により反射率が向上する。

例えば、Agの表面にZnS薄膜を付けると、透過率を高くできる。図7に、厚さ5 μmと0.6 μmのZnS薄膜を付けた時の透過率をAgのみの場合と比較して示す。この方法の良い点は、厚さを変えて透過する波長域を変えられることである。5 μmの場合には周期的に透過率の高い所と低い所が出ているが、0.6 μmの厚さにすれば相当広い領域で透過率を高くできる。キャピラリの製造方法から、メッキできる金属に、ZnS, Ge, AgI, フッ素樹脂などの誘電体薄膜を付けることになる。

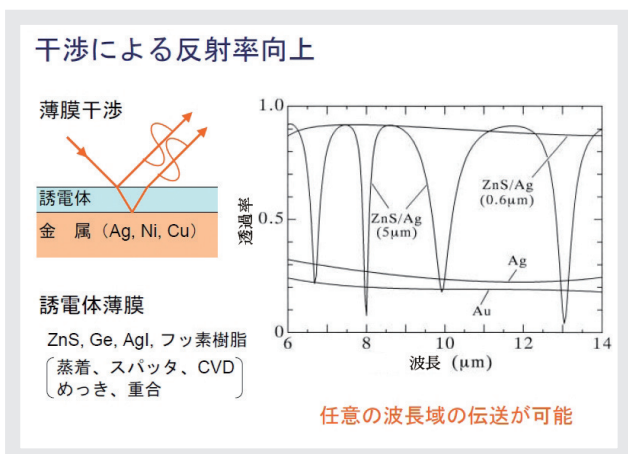


図7 干渉による反射率向上

キャピラリの内面にどのようにして薄膜を付けるか。東北大学で開発された方法は、最初にアルミニウムやポリイミドなどで芯になるパイプを作り、その外側にZnSをスパッタで付けて、それからAgを付ける。その上に機械的

な補強のためNiを電解メッキなどで付け、最後に芯部分を薬品で溶解するという方法である。Niの内側にAgがあり、その表面にZnS薄膜が付いた誘電体コート中空金属ファイバーがこのようにして作られた。

もう一つはAgI/Agコート中空ガラスファイバーで、最初にガラスのキャピラリを用意し、その中にAgの溶液を流して、いわゆる銀鏡反応でAgをメッキする。その中にヨウ素(I)を含む溶液を流して、AgとIが反応して表面にAgIの層ができる。流量や温度を制御するとAgIの膜厚を揃えることができる。イスラエルのグループが出したアイデアを基にして既に製品化されていて、Polymicro社から、17万円/m程度の価格で販売されている。

キャピラリセルを用いた測定 CO₂レーザによるC₂H₄ガス検知

キャピラリセルを用いた赤外ガス計測は10数年前から始まり、いろいろなガスが測定されている。CO₂レーザの波長(10.6 μm)を導波できるGeO₂ガラス管を用い、その波長に吸収のあるC₂H₂を測定するというものが最初で、レーザの使用がポイントとなっている。通常の光源を用いて細い所に光を入れると光量が稼げないために、第一歩としてレーザを使うのはやむを得なかった。

分光器によるスペクトル測定

同じ頃に私は分光器によるスペクトル測定を行った。測定系を図8に示すが、キャピラリセルをプローブとして使えるように反射型のもも作っている。シリコニットの光源と、当時はまだFTIRの分光器が普及していなかったため回折格子の分光器を使い、スペクトル測定を行った。

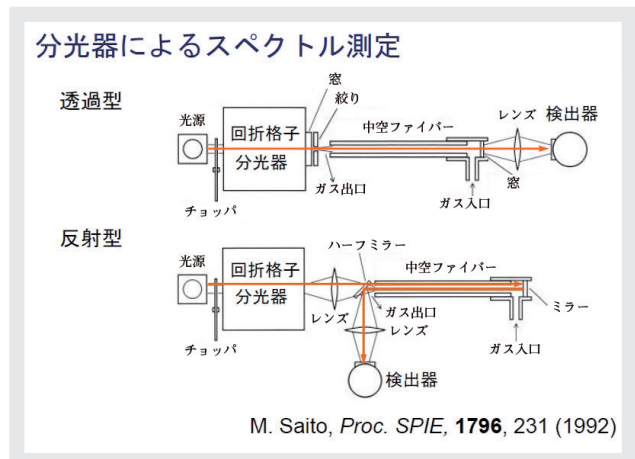


図8 分光器によるスペクトル測定

Guest Forum 特集寄稿 キャピラリーフローセルを用いた分光技術の進展

耐久性試験も行っており、ZnS/Ag中空ファイバーはNO₂やSO₂を流すと劣化する(図9)。このため、先ほど紹介したSiO₂やGeO₂をベースとする中空ファイバー作りが進んだ。

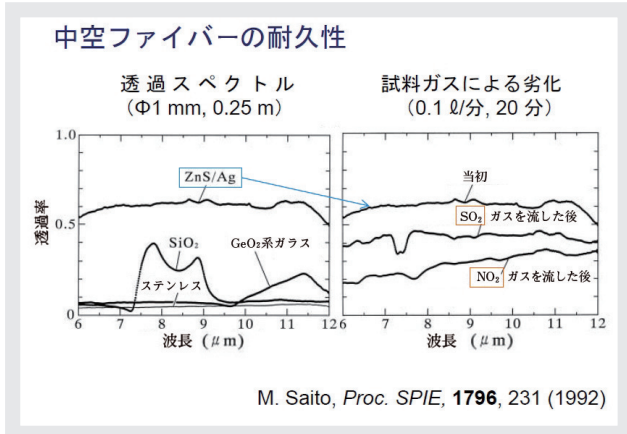


図9 中空ファイバーの耐久性

化学反応を利用した有害ガスの検知

単にキャピラリーセルというだけでなく、機能性を持たせたものを紹介する(図10)。ガラス管の内面にAgを付け、基本的にはAgの表面で光を反射しているのでAgの導波管であるが、Agの表面に更に単分子膜を付けて反応性を持たせている。シックハウスの原因となるガスが単分子膜に吸着すると赤外線の吸収量に変化することを利用して測定する。

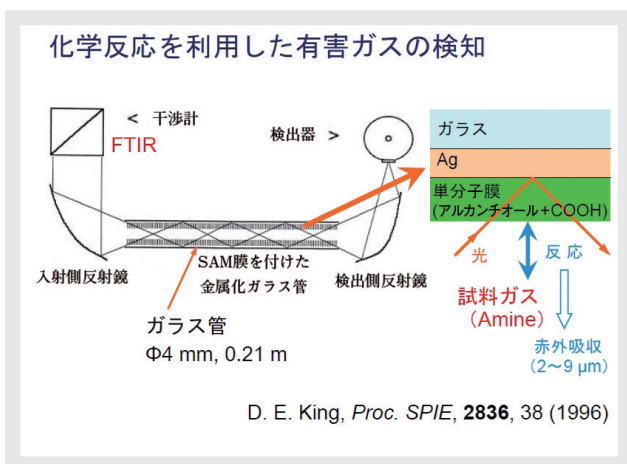


図10 化学反応を利用した有害ガスの検知

量子カスケード(QC)レーザや半導体レーザの利用

最近になって赤外線の光源の開発が進み、量子カスケード(QC)レーザや光通信に使われている1.5~1.6 μmの近赤外の半導体レーザと中空ファイバーを組み合わせたものが報告されている。近赤外は赤外と比べて吸収量が小さく長光路にならざるを得ないが、キャピラリーセルといえども数mと長くなるとガスの置換に時間がかかるため、キャピラリーセルにガスの流入口を複数個設けてガスの置換を早くするなどの工夫がなされている。

中空ファイバーを用いる時の注意

中空ファイバーを用いる時の注意点を図11にまとめる。普通の光ファイバーではないということを認識しておくことが重要で、屈折率が1以下になるから全反射だと言ったが、屈折率が1より小さくなる近傍には必ず吸収があるため、完全な全反射でなく吸収が伴う。そのため、入射角やコア径の影響が非常に大きい。入射角が大きくなると、p偏光の反射損失が増え、反射回数も増える。そのため、入射角が大きくなると2重に透過率を低下させる。径を細くしたり曲げると反射回数が増えるため、透過率が低下する。

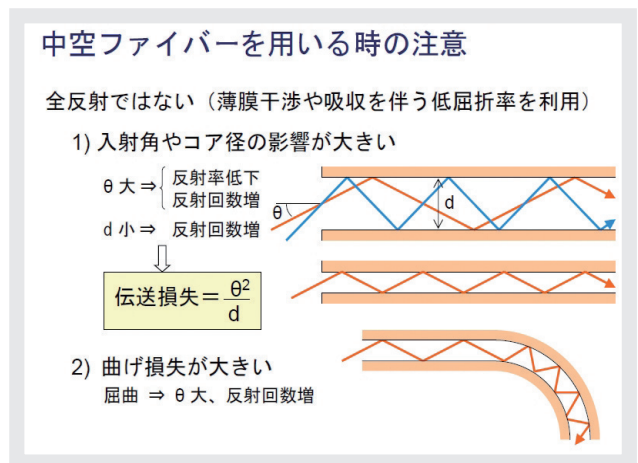


図11 中空ファイバーを用いる時の注意

高速スペクトル測定

現在、キャピラリーフローセルの高速サンプリング性(通常の流量で1 ms以下)を生かす分光システムを開発している。赤外分光器の応答時間は遅く、単一波長の測定で

は問題ないが、スペクトル測定の場合には、キャピラリフローセルの高速性を生かせない。紫外、可視、近赤外の領域では、回折格子とCCDを組み合わせ、測定時間が1 ms程度のものが市販されている。ところが、通常のCCDはSiで作られているため波長1 μmが限界で、最近出てきたInGaAsのものでも2.5 μm以下であり、これより長い波長の赤外線領域は測れない。そこで、長波長の赤外線が測れるPtSiのCCDを使い、高速化にチャレンジしている。このCCDは1画面を測定するのに17 msかかるため、ガルバノミラーを使ってビームをスキャンし、17 msを256 chで割った時間(0.1 ms以下)で測定することを目指している。この実験中の画像を図12に示す。まだスキャン幅は狭いが、横方向がスペクトル情報で、上から下の縦方向が時間変化である。CO₂ガスを流して、中央の4.3 μm付近に吸収が現れている画像である。

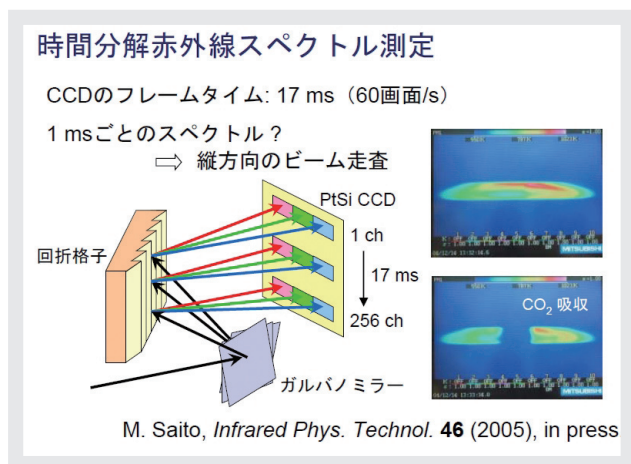


図12 時間分解赤外線スペクトル測定

フォトニック結晶(PC)ファイバー

光の波長より小さな微細構造を持つフォトニック結晶が最近脚光を浴びている。フォトニック結晶ファイバーは、ガラス管を束ねて線引きすることで作ることができ、図13に示すように、屈折率導波型とバンドギャップ型の2つのタイプがあり、いろいろな形のものが提案されている。屈折率導波型は、ガラス(コア部)の周りに作られた孔部の空気がクラッドとなって、全反射を生じさせる。0.37 dB/kmと通信用の光ファイバー(0.2 dB/km)に近い低損失のものもできている。バンドギャップ型は、中心の空気コアの中を光が通る。空気コアの周りが周期構造を持ち、干渉により反射率を向上させて光損失を防いで

いる。これらは、人工的にファイバー特性を変えることができるので、非常に注目されている。

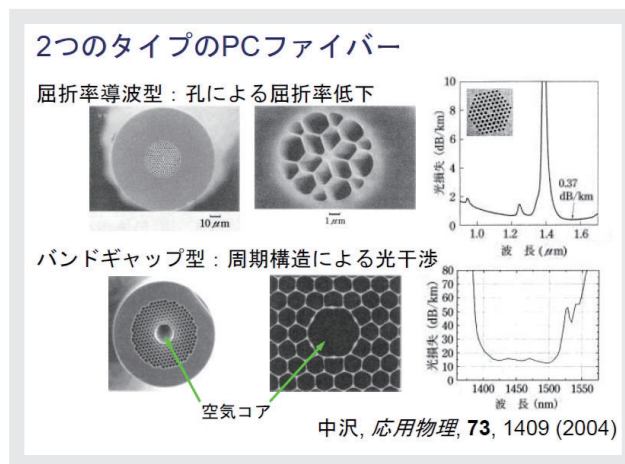


図13 2つのタイプのPCファイバー

代わりに

キャピラリフローセルは、サンプルを節約できて高速応答で高感度であり、液体計測やガス分析などに有効である。最後に紹介したフォトニック結晶ファイバーは、非常におもしろいものがこれから出てくる可能性があり、今後の課題として注目される。空気をコアとするもので赤外の領域でも通せるものが出てくる可能性がある。また、キャピラリフローセルを周辺機器と組み合わせることで、例えば、光源、フィルタ、センサの技術をうまく利用して組み合わせることによって、おもしろいことができると考えている。

<堀場雅夫賞審査委員講演会(2005年6月9日)より抜粋>