

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月30日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550077

研究課題名（和文）

全物質を対象に超高感度な光干渉を利用した汎用化学計測システムの開発

研究課題名（英文）

Development of Measurement System Using Highly Sensitive Interference toward General Purpose for All Solution Samples

研究代表者

吉留 俊史（YOSHIDOME TOSHIFUMI）

鹿児島大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：60253910

研究成果の概要（和文）：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。考案した干渉計兼試料セルを用いることでレーザー等による揺らぎを補正することができた。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実時間計測の可能性が示唆された。着色溶液も測定できることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：We have carried out the development of general-purpose optical interference type chemical instrument that responds to the refractive index. Toward determination of a solution concentration, high sensitivity and high accuracy, and response to sample solution with continuously and fast variable concentration, phase shift in fringe pattern was adopted as signal, a new sample cell and interferometer consisting of two glass plates placed at wedge conformation was devised, and further the sample cell was miniaturized. The use of new sample cell and interferometer successfully compensated for signal fluctuations due to a laser instability etc. This measurement system responded correctly to the concentration, the phase shift was 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 commercially available refractive index meter. The developed system quantitatively responded to the continuous and fast changes of sample concentration to follow almost in time, which showed the possibility of real-time measurement up to the rate of 0.0024%/s. Colored-Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> sample was also successfully determined. Although it is necessary to study each case, applicability for colored substance has been suggested.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野： 化学  
 科研費の分科・細目： 複合化学・分析化学  
 キーワード： 化学センサー

### 1. 研究開始当初の背景

全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、全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。屈折率測定は例えば、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<sup>1)</sup>、拡散現象や拡散係数決定に関する研究<sup>2)</sup>、温度分布の決定研究<sup>3)</sup>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<sup>4)</sup>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。

### 2. 研究の目的

我々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。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。本課題の成果報告として、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。

### 3. 研究の方法

計測システムはヘリウムネオンレーザー

(SIOS, 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), レンズ, スクリーン, カメラ (NIKON, D5100) から構成される (Fig. 1 (a)). レーザー光を凹および凸シリンダリ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

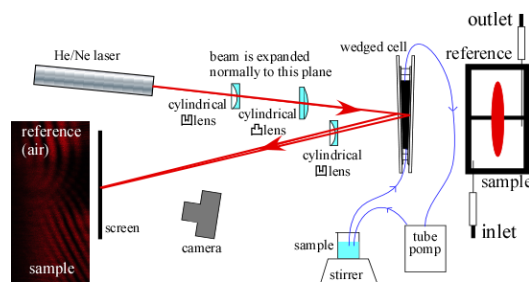


Fig. 1

た2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・1である. 長楕円形のレーザー光をセルの2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, 2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.

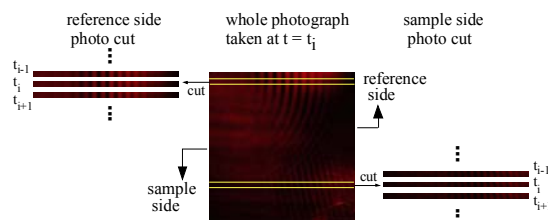


Fig. 2

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に循環させた。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。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。模擬試料としてはエタノール水溶液、酢酸ニッケル水溶液を用いた。

信号解析は次のように行った (Fig. 2)。

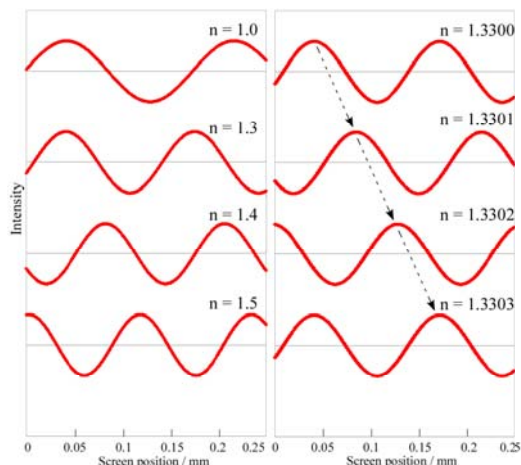


Fig. 3

ある測定での干渉縞の写真から参照側およ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およ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。各測定毎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。

#### 4. 研究成果

本計測システムでの干渉縞すなわち光強度を表す式を以下に示す：

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

ただし、 $\lambda$  はレーザーの波長 (632.8 nm),  $n_m$  および  $n_s$  はセル中の媒体 (試料または空気) およびセル外の媒体 (空気) の屈折率,  $L$  および  $L'$  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。

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なった (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およ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と、位相が規

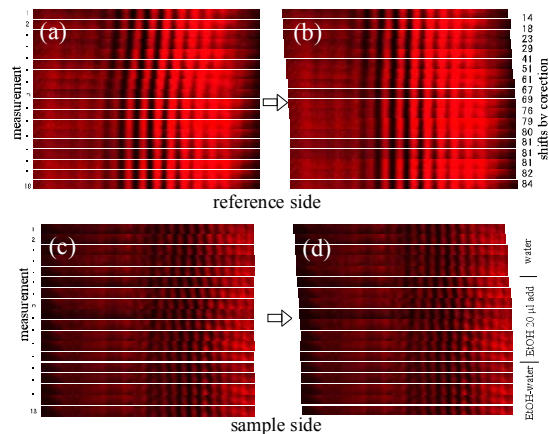


Fig. 4

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そろ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、各測定毎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

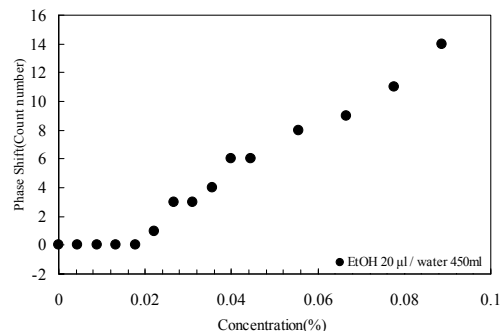


Fig. 5

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) およ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（非表示）、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。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

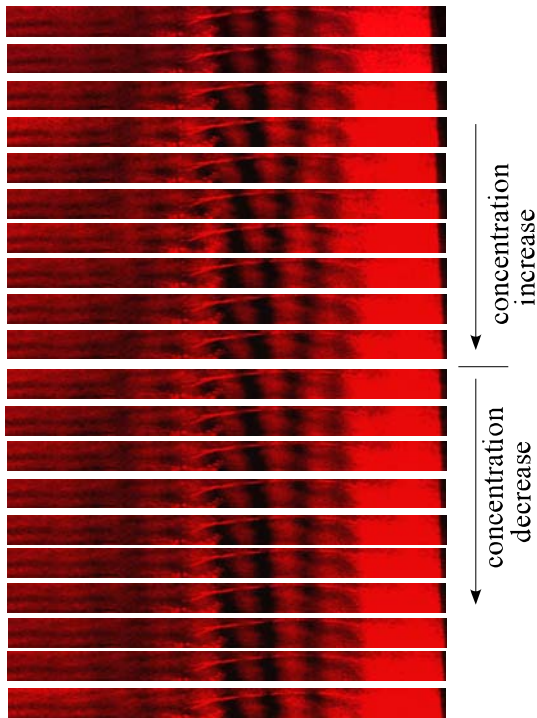


Fig. 6

RX-5000・-Bev) で測定した結果、エタノール濃度 0.01~0.08%の領域ではかすかに応答する程度であった。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。

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なった。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なったところ、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%/s 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

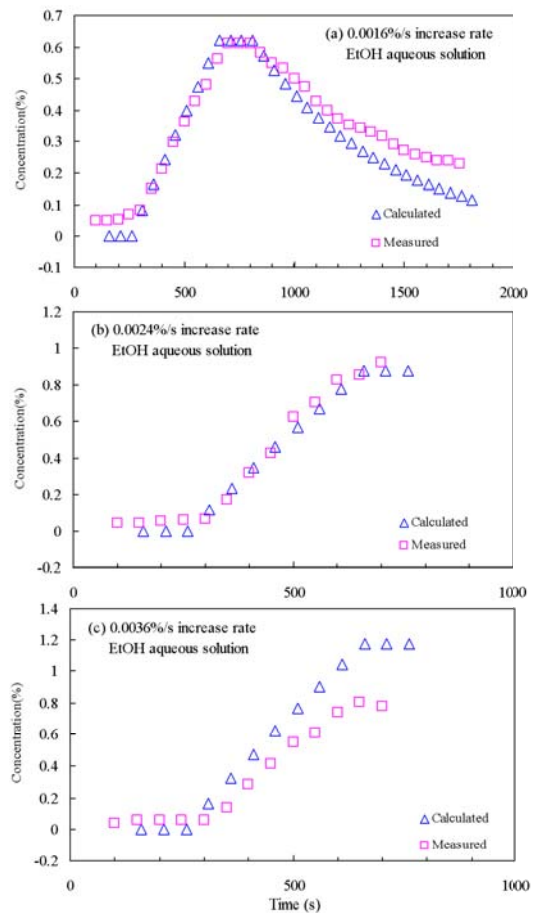


Fig. 7

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%/s (Fig. 7 (b)) ではまだ時間的に追従するものの、0.0032%/s 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%/s 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なった。位相変化(カウント数)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。

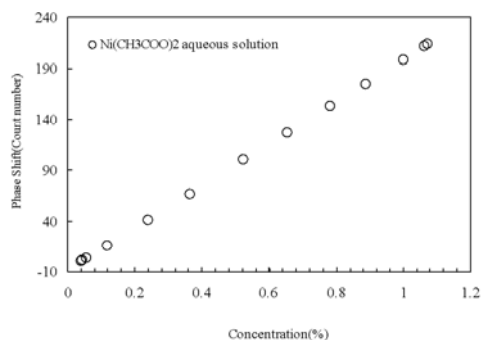


Fig. 8

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 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)で模擬実験を行なった結果、無色のエタノール水溶液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。

#### 【文献】

- 1) M. Dobosz, G. Zamiela: *Opt. Laser Technol.*, 44, 1620 (2012).
- 2) N. Rashidnia, R. Balasubramaniam: *Appl. Optics*, 41, 1337 (2002).
- 3) J. A. Qi, W. O. Wong, C. W. Leung, D. W. Yuen: *Appl. Therm. Eng.*, 28, 1806 (2008).
- 4) S. R. Kachiraju, D. A. Gregory: *Opt. Laser Technol.*, 44, 2361 (2012).

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ①吉留俊史、SARNO Brian John、藤田 由、大橋卓也、満塩 勝、肥後盛秀、「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」、分析化学、査読有、印刷中、(2013) <http://www.jsac.jp/node/47>.
- ②Janice B. Rabor, Toshifumi Yoshidome, Tatsuya Mitsushio, Keisuke Yoshida, Brian J. Sarno, and Morihide Higo,

“Luminescence Spectral Changes of Solid  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  under N, N-Dimethyl formamide and Methanol Vapors” International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 査読有, 印刷中, (2013) <http://www.sciencedomain.org/>.

③Brian John Sarno, Toshifumi Yoshidome, Youhei Ikuta, Janice B. Rabor, Yuki Tsurumura, Menchie E. Montecillo, and Morihide Higo, “Theoretical Treatment of New Particle-Size-Measurement Method Using Infrared-Attenuated Total Reflection Technique Combined with Sedimentation Phenomena and Its Application to Commercially Available Particle Samples”, Spectroscopy Letters, 査読有, 印刷中, (2013)

DOI: 10.1080/00387010.2012.732184.

④Brian John Sarno, Toshifumi Yoshidome, Youhei Ikuta, Janice B. Rabor, Yuki Tsurumura, Menchie E. Montecillo, and Morihide Higo, “Application of Infrared-Attenuated Total Reflection Technique Combined with Sedimentation Phenomena to Particle Size Measurement: Fundamental Experiments for its Applicability”, Journal of Applied Spectroscopy, 査読有, 印刷中, (2013) <http://nasb.gov.by/eng/publications/spectr/>.

⑤Yuki Tsurumura, Toshifumi Yoshidome, Janice B. Rabor, Hidetoshi Miyazaki and Morihide Higo, “Infrared Study on Crystal Formation-Growth Process and Crystal Structure of Maleimide from Gaseous Solution System Including Air or Air/MeOH Mixture as Solvent Gas”, International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 査読有, 3, 2013, 75-89, <http://www.sciencedomain.org/>.

⑥Janice B. Rabor, Toshifumi Yoshidome, Keigo Tamaki, Yuki Tsurumura, Brian J. Sarno, and Morihide Higo, “Micrometer-Range Pattern Formations of Crystal Films from Liquid Thin Films of Maleimide Methanol Solution”, International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 査読有, 2, 2012, 183 - 195, <http://www.sciencedomain.org/>.

⑦吉留俊史、藤田 由、SARNO Brian John、大橋卓也、肥後盛秀、「全物質を対象とする高感度な光干渉型化学計測計の設計と試作」、鹿児島大学工学部研究報告、査読なし、54、2012、27 - 33、<http://www.eng.kagoshima-u.ac.jp/research/index.html>.

⑧Menchie E. Montecillo, Toshifumi

Yoshidome, Toshiyuki Yamagata, Tatsuya Yamasaki, Masaru Mitsushio, Brian John Sarno, and Morihide Higo, "Concentration Determination of Individual Components in Methanol-Raffinose Mixtures Using Diffusion through Agar Membrane Attached to a Surface Plasmon Resonance Sensor", Bull. Chem. Soc. Jpn, 査読有, 83, 2010, 1531-1533, DOI: 10.1246/bcsj.20100176.

[学会発表] (計 23 件)

①吉留俊史、藤田 由、SARNO Brian John、肥後盛秀、「光干渉を利用する汎用の化学検出系の開発一位相変化を信号とするシステムの基本性能」、2012年 日本化学会西日本大会(2P-021, 講演要旨集 p. 265)、2012年 11月 11日、佐賀大学本庄キャンパス。

②吉留俊史、Sarno Brian John、藤田由、肥後盛秀、「光干渉を利用する汎用の化学検出計の開発一位相変化を信号とする装置の試作」、日本分析化学会第 61 年会 (P2009, 講演要旨集 p. 235)、2012年 09月 20日、金沢大学角間キャンパス (金沢市)。

③Sarno Brian John、吉留俊史、生田洋平、鶴村勇貴、肥後盛秀、"Development of Particle Size Measurement Method Using IR-ATR and Sedimentation Phenomenon: Theoretical Treatment and it's Application", 日本分析化学会第 61 年会 (D2010, 講演要旨集 p. 82)、2012年 09月 20日、金沢大学角間キャンパス (金沢市)。

④Sarno Brian John、吉留俊史、生田洋平、鶴村勇貴、肥後盛秀、"Development of Particle Size Measurement Method Using IR-ATR and Sedimentation Phenomena- Influence of Particle Mobility and Aggregation", 第 72 回分析化学討論会 (Y1012, 講演要旨集 p. 128)、2012年 05月 19日、鹿児島大学郡元キャンパス (鹿児島)。

⑤吉留俊史、「分散液中の粒子沈降と特異環境下での有機結晶膜の析出に観る自己組織化—分析化学における厄介な存在から物理化学的魅惑の存在へ」、第 28 回九州コロイドコロキウム (招待講演IV)、2011年 8月 27日、霧島ハイツ (鹿児島県霧島市)。

⑥Sarno Brian Jhon, 吉留俊史, 生田洋平, 肥後盛秀,"Development of particle size measurement method using IR-ATR and sedimentation phenomena - Application to disperse system with binary sizes", 日本分析化学会第 60 年会(G2011, 講演要旨集 p. 153)、2011年 9月 15日、名古屋大学東山キャンパス (名古屋市)。

⑦吉留俊史, Sarno Brian Jhon, 藤田 由, 肥後盛秀、「光干渉を利用する汎用の化学検出計の開発—干渉縞計数法と分離分析法の融合の試み」、日本分析化学会第 60 年会

(P3103, 講演要旨集 p. 318)、2011年 9月 16日、名古屋大学東山キャンパス (名古屋市)。

⑧吉留俊史、ラポール ジャニス、満塩達也、肥後盛秀、「種々の条件で調製された塩化ユロビウム結晶膜の水およびメタノール配位過程での光学特性の変化」、第 29 回 固体・表面光化学討論会 (216, 講演要旨集 p. 73)、2010年 11月 26日、九州大学 伊都キャンパス (福岡市)。

⑨吉留俊史、Sarno Brian John、肥後盛秀、「汎用の化学検出計を目指した種々の干渉計の設計と試作」、日本分析化学会第 59 年会 (P3009, 講演要旨集 p. 279)、2010年 9月 17日、東北大学仙台北キャンパス (仙台市)。

⑩Sarno Brian John、吉留俊史、森 翔一、生田洋平、肥後盛秀、"Comparison between Theory and Experiment in Development of New Method to Measure Particle Size Using Infrared Attenuated-Total-Reflection Technique", 日本分析化学会第 59 年会 (J1009, 講演要旨集 p. 187)、2010年 9月 15日、東北大学川内北キャンパス (仙台市)。

⑪Montecillo Menchie E.、吉留俊史、上西園佳佑、肥後盛秀、"Determination of the Concentration of Components in a Mixture Using an SPR Sensor with Agar Membrane", 日本分析化学会第 59 年会 (J1018, 講演要旨集 p. 190)、2010年 9月 15日、東北大学川内北キャンパス (仙台市)。

⑫生田洋平、吉留俊史、Sarno Brian John、肥後盛秀、「赤外 ATR 法と粒子の沈降現象を利用した微粒子径計測法の開発」、日本分析化学会第 59 年会 (J1008, 講演要旨集 p. 187)、2010年 9月 15日、東北大学川内北キャンパス (仙台市)。

[図書] (計 1 件)

吉留俊史、肥後盛秀、他 (分担)、「IR 分析」、株式会社技術情報協会、印刷中。(2013)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉留 俊史 (YOSHIDOME TOSHIFUMI)  
鹿児島大学・大学院理工学研究科・  
准教授  
研究者番号：60253910

### (2) 研究分担者

肥後 盛秀 (HIGO MORIHIDE)  
鹿児島大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：10128077