

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4767755号
(P4767755)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

(51) Int.Cl. F1
GO1N 21/63 (2006.01) GO1N 21/63 Z

請求項の数 2 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-140768 (P2006-140768)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(22) 出願日	平成18年5月19日(2006.5.19)	(74) 代理人	100108671 弁理士 西 義之
(65) 公開番号	特開2007-309849 (P2007-309849A)	(72) 発明者	細野 秀雄 神奈川県大和市下鶴間2786-4-212
(43) 公開日	平成19年11月29日(2007.11.29)	(72) 発明者	梶原 浩一 東京都町田市南つくし野2-17-3 リ ヴェールつくし野101
審査請求日	平成21年3月2日(2009.3.2)	(72) 発明者	平野 正浩 東京都世田谷区松原5-5-6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 試料中の酸素分子の検出及び定量方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

波長可変半導体レーザー、その出力と発振波長を一定に保つための温度制御装置、レーザー変調電源、励起光を周期的に遮断する光シャッタを備えた光源部、
溶解した酸素分子を含む試料の保持部、
酸素分子が直接励起された該試料からの発光を反射させて平行光とする反射鏡、平行光を集光する集光レンズ、光チョッパ、赤外ローパス又はバンドパスフィルタを備えた発光スペクトルを測定する分光部、
及び赤外光検出器、レーザー変調電源に接続したロックインアンプを備えた光検出部、
から構成される測定装置を用い、
該半導体レーザーの発振波長を、755nmから775nmの波長範囲で変化させながら、発光強度が最大となる発振波長を求め、
該発振波長を励起光として、光チョッパが開放されている間は励起光を遮断するように半導体レーザーを電流変調によってパルス駆動し、ON-OFFレーザー光を励起光として用い、
試料に含まれる酸素分子を励起して発光させ、
該発光を平行光として分光部の光チョッパによって変調させ、
赤外ローパス又はバンドパスフィルタを通過した酸素分子からの発光を光検出部の赤外光検出器によって検出して発光強度を測定し、酸素分子濃度 発光強度の検量線と比較し、
検量線から酸素分子濃度を求めることを特徴とする試料中の酸素分子の定量方法。

【請求項2】

10

20

波長可変半導体レーザー、その出力と発振波長を一定に保つための温度制御装置、レーザー変調電源を備えた光源部、
溶解した酸素分子を含む試料の保持部、
酸素分子が直接励起された該試料からの発光を反射させて平行光とする反射鏡を備えた発光スペクトルを測定する分光部、
及び分光器を備えた光検出部、
から構成される測定装置を用い、
該半導体レーザーの発振波長を、755nmから775nmの波長範囲で変化させながら、発光強度が最大となる発振波長を求め、
該発振波長を励起光として試料を発光させ、発光を平行光として分光部、及び光検出部に導入して発光スペクトルを測定して、「a-X(0,0)遷移」による発光線のフォノンサイドバンドである「a-X(0,1)遷移」による発光線の位置及び強度から酸素同位体の同定及び又は定量を行うことを特徴とする試料中の同位体酸素分子の検出及び定量方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素分子からの発光を利用して、試料中の酸素分子を検出及び定量する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

酸素分子は、該酸素分子の励起状態からの発光スペクトルを測定することによって定量できることが知られている。該発光を生じさせる方法には、酸素分子を間接的に励起する方法と直接励起する方法とがある。

20

【0003】

間接励起法は、試料に添加した有機色素などの光増感物質をまず励起し、そのエネルギーを酸素分子へと移動させる方法であり、酸素分子を効率良く励起できることが知られている(非特許文献1、2)。間接励起法としては、例えば、生体系や溶液系で光増感反応によって生成した一重項酸素を検出する方法(例えば、特許文献1、2)が知られている。間接励起法は、汎用のランプやレーザーを光増感物質の励起に使用できるため簡便ではあるが、光増感物質の添加が難しく、汎用性に欠ける。

30

【0004】

直接励起法では、酸素分子の光吸収線と一致する波長755~775nmの励起光が用いられる。しかし、酸素分子は光吸収線の幅が狭く、励起発光効率が低いために、励起光として強力な単色光を用いることが不可欠である。これまで、研究室レベルで、チタンサファイアレーザー、クロムLiSAFレーザー、色素レーザー、光パラメトリック発振レーザーを励起光源として使用し、低温希ガス固体(非特許文献3)、又はシリカガラス(非特許文献4)中に溶解した酸素分子の発光スペクトルと発光寿命が調べられ、酸素分子と媒質との相互作用による発光スペクトルと発光寿命の変化が測定されている。

【0005】

【特許文献1】特開平7-159325号公報

40

【特許文献2】特開平9-159604号公報

【非特許文献1】R. Schmidt et al., J. Am. Chem. Soc. 109, 6976(1987)

【非特許文献2】R. D. Scurlock et al., J. Phys. Chem., 91, 4599(1987)

【非特許文献3】G. Tyczkowski et al., Chem. Phys. 215,379(1997)

【非特許文献4】L. Skuja et al., Phys. Rev. B, 58, 14296(1998)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来、研究室レベルで用いられてきた酸素分子の発光を利用した試料中の酸素分子定量技術では、励起光源として、チタンサファイアレーザー、クロムLiSAFレーザー、色素レー

50

ザー、光パラメトリック発振レーザーが用いられてきたが、これらのレーザーは、いずれも、大型の装置であり、かつ精密な多段構成の光学系を備えた波長可変レーザーであるため、振動のない環境と装置の使用温度管理が不可欠であり、また、構造上出力を大幅に増やすこと、光強度を変調させることが難しい。さらに、これらのレーザーは、高価な装置である上、装置を持ち運ぶことができない。

【0007】

さらに、具体的な例として、シリカガラスに 10^{15} cm^{-3} 超の酸素分子が含有されていると、耐レーザー性が劣化することが知られており、 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の低濃度の含有酸素分子を定量可能な装置の開発が要求されている。試料中の酸素分子は、ラマン散乱強度から定量することができるが、シリカガラスにおいては、その検出限界は、 10^{19} cm^{-3} 程度である。

10

【0008】

発光を利用した試料中の酸素分子定量は、研究室内での測定に限られており、実用評価法としては用いられていない。本発明は、上記課題を解決し、シリカガラス中の含有酸素分子量を基準として $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度の検出限度を有する実用可能な酸素分子の検出及び定量方法及び同位体酸素分子の検出及び定量方法を実現することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、酸素分子の電子状態間の遷移を直接励起し、その励起によって誘起される酸素分子からの発光を検出することによって、非接触かつ非破壊的に、直接励起法により酸素分子を検出及び定量する、小型で高感度な装置を用いた同位体酸素分子の検出方法に関する。

20

【0010】

すなわち、本発明は、(1) 波長可変半導体レーザーを励起光源とし、その出力と発振波長を一定に保つための温度制御装置、レーザー変調電源を備えた光源部、溶解した酸素分子を含む試料の保持部、酸素分子が直接励起された該試料からの発光を反射させて平行光とする反射鏡を備えた発光スペクトルを測定する分光部、及び分光器を備えた光検出部、から構成される測定装置を用いる方法、である。

この装置を用いて、該半導体レーザーの発振波長を、755nmから775nmの波長範囲で変化させながら、発光強度が最大となる発振波長を求め、該発振波長を励起光として試料を発光させ、発光を平行光として分光部、及び光検出部に導入して発光スペクトルを測定する。この方法において、レーザー変調電源と、励起光を周期的に遮断する光シャッタ、光検出時にレーザー光が光検出部に到達することを防ぐための光チョッパとをさらに備えた前記測定装置を用いて該発振波長を励起光として、光チョッパが開放されている間は励起光を遮断するように半導体レーザーを電流変調によってパルス駆動し、N-OFFレーザー光を励起光として用い、試料に含まれる酸素分子を励起して発光させ、該発光を平行光として分光部の光チョッパによって変調させ、赤外ローパス又はバンドパスフィルタを通過した酸素分子からの発光を光検出部の赤外光検出器によって検出して発光強度を測定し、酸素分子濃度 発光強度の検量線と比較し、検量線から酸素分子濃度を求める。この方法により、検出下限が、シリカガラス中の酸素分子濃度を基準にして、 $10^{15} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ である微量の酸素分子検出及び定量ができる。

30

40

【0011】

さらに、本発明は、(2) 上記(1)の測定装置を用いる方法において、該半導体レーザーの発振波長を、755nmから775nmの波長範囲で変化させながら、発光強度が最大となる発振波長を求め、該発振波長を励起光として試料を発光させ、発光を平行光として分光部、及び光検出部に導入して発光スペクトルを測定して、「a-X(0,0)遷移」による発光線のフォノンサイドバンドである「a-X(0,1)遷移」による発光線の位置及び強度から酸素同位体の同定及び又は定量を行うことを特徴とする試料中の同位体酸素分子の検出及び定量方法、である。

【0012】

50

半導体レーザーは、0 から 100 程度の間において動作温度を変化させることによって発振波長を±数nm調節できる。また、それより大きい発振波長変化は半導体の組成を制御することによって実現できるので、任意の試料中の酸素分子の光吸収線に発振波長を一致させることができる。

【0013】

さらに、半導体レーザー光の強度はレーザー変調電源によりレーザー素子に印加する電流の大きさによって変調できる。この特徴を生かし、例えば、該印加電流変調により得られたパルスレーザー光を用いて、励起レーザー光に基づくバックグラウンド雑音を完全に除くことが可能で、酸素分子の検出感度を、1桁超向上させることができる。

【0014】

波長755~775nmの範囲で波長可変な半導体レーザーとして、InGaAsP系、InGaAlP系、又はAlGaAs系半導体レーザーが実用化している。これらの半導体レーザーは、レーザー素子の構成元素比を変化させることで、約600nmから約900nmの広い範囲で発振波長を変化させることができる。また、そのレーザー素子の最大出力は約2Wであり、酸素分子を励起するための光源として最も良く使用されている典型的なチタンサファイアレーザーの出力(約1W)より高出力である。

【0015】

さらに、レーザー素子を複数積層した出力約5Wの集積半導体レーザーが市販されており、該半導体レーザーを使用することにより酸素分子の検出感度を高感度化でき、 10^{19} cm^{-3} 未満 10^{15} cm^{-3} 超の濃度の酸素分子を含有するシリカガラス中の酸素分子検出や発光スペクトルのフォノンサイドバンドを用いて、同位体酸素分子を同定することもできる。

【発明の効果】

【0016】

本発明は、従来の励起光源に比べて、小型で、出力と発振波長の安定性に優れ、かつ光学軸を調整することなく動作する半導体レーザーを使用することで、酸素分子の検出方法の安定性、検出感度及び操作性の向上を実現した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

試料中の酸素分子は、本発明の方法により、該酸素分子の発光を検出することによって同定できる。また、該発光の強度及び寿命を測定することによって、該分子を定量できる。測定対象として、固体としては、ガラス、プラスチック、ゲル、生体試料、液体としては、無機溶媒、有機溶媒、環境水(河川水、湖水)、気体としては燃焼ガスなどが挙げられる。しかし、これらの媒体に限られるわけではない。

【0018】

図1に、酸素分子のエネルギー準位を示す。図1に基づいて、本発明の方法による発光スペクトルによる酸素分子の同定及び/又は定量の方法を説明する。酸素分子は、スピン三重項である基底準位Xの高エネルギー側に、スピン一重項である励起準位aとbを有している。

【0019】

準位X、a及びbは、さらに酸素分子の0-0伸縮振動準位($n=0, 1, 2, \dots$)及び回転準位と結合して、エネルギー差が小さいいくつかの準位を伴っている。a又はb状態に励起された酸素分子は、0-0結合を解離することなく失活し、その過程でa-X遷移、b-X遷移、b-a遷移による発光を与える。これらのうち、発光効率が最も高い遷移は、a状態を始準位とする下向き矢印1で示される、波長1270nm付近の赤外固有発光であり、より厳密には、 $a(n=0) \rightarrow X(n=0)$ 遷移(以下、「a-X(0,0)遷移」という)である。

【0020】

「a-X(0,0)遷移」による発光を励起するのに最も適した酸素分子電子状態間の遷移は、上向き矢印2で示される $b(n=0) \rightarrow X(n=0)$ 遷移(以下、「b-X(0,0)遷移」という)である。しかし、「b-X(0,0)遷移」は吸収線の幅が狭いうえ吸収係数が極めて小さいため、励起光

10

20

30

40

50

として強力な単色光を用いることが不可欠である。「b-X(0,0)遷移」に整合した発振波長を有する光源には、半導体レーザーのほかに、チタンサファイアレーザー、クロムLiSAFレーザー、色素レーザー、光パラメトリック発振レーザーがある。

【0021】

下向き矢印3で示されるa(n=0) X(n=1)遷移(以下、「a-X(0,1)遷移」という)による発光線は、「a-X(0,0)遷移」による発光線のフォノンサイドバンドであり、「a-X(0,0)遷移」による発光線より0-0伸縮振動のエネルギー()分だけ低エネルギーに位置する。は振動に關与する同位体酸素分子の質量によって異なるので、異なった酸素同位体 O^{16} , O^{17} , O^{18} からなる酸素分子では、エネルギーシフトの大きさに違いが生じる。

【0022】

したがって、「a-X(0,1)遷移」による発光線の位置及び強度から、酸素同位体の同定及び/又は定量を行うことができる。同位体酸素分子の同定及び/又は定量は、ラベル化された元素を使った、化学反応機構の解析や拡散定数の測定などに有効である。

【0023】

さらに、図2を参照して、本発明の方法を具体的に説明する。光源部1は半導体レーザー6とその電源7、半導体レーザー6の出力と発振波長を一定に保つための温度制御装置8、不要な微弱光成分を除くためのフィルタ9、必要に応じて設置される光シャッタ10、集光レンズ11からなる。

【0024】

半導体レーザー6は、チタンサファイアレーザー、クロムLiSAFレーザー、色素レーザー、光パラメトリック発振レーザーと違い、内部に光学軸の調整箇所をもたない。そのため、半導体レーザー以外のこれらのレーザーで必要な、光学軸の調整による発振条件の最適化、及び光学軸の設定を維持するために不可欠であるレーザー設置区画全体にわたる厳密な使用温度管理は必要ない。また、半導体レーザーを用いた光源部の占有スペース及び総重量は、他のレーザーの占有スペース及び総重量に比べて1/10以下に縮小できる。

【0025】

試料保持部2に設置され、励起された試料12からの発光は、目的に応じて異なった構成をもった分光部及び光検出部へと導かれる。図2(A)に、スペクトル測定のための分光部3及び光検出部4の一例を示す。試料12からの発光は、FT-Raman分光器14内に設置された、金や誘電体多層膜などをコートして赤外域での反射率を高めた反射鏡13によって反射され、平行光としてFT-Raman分光器14の光検出部に導入され、分光器14内のマイケルソン干渉計型分光器と光検出器を経て電気信号に変換される。得られた電気信号を信号処理部5のパーソナルコンピュータ15によって演算することでスペクトルが得られる。

【0026】

図2(B)に、発光寿命測定のための光検出部の一例を示す。光シャッタ10によって励起光を周期的に遮断し、そのときの酸素分子の「a-X(0,0)」遷移による発光強度の変化を測定する。試料12からの発光は、分光部3を構成する反射鏡13によって反射され、必要に応じて集光レンズ16で集光された後、光チョップ17によって変調される。さらに、シリコン板及び/又は誘電体多層膜フィルタなどの赤外ローパス又はバンドパスフィルタ18によって、励起レーザー光や照明光などの外乱光を遮断する。赤外ローパス又はバンドパスフィルタ18を通過した酸素分子からの発光は、光検出部4を構成するフォトダイオード、光電子増倍管などの赤外光検出器19によって電気信号に変換され、電源7に接続したロックインアンプ20によって光チョップ17に同期した信号のみを増幅した後、信号処理部5を構成するオシロスコープ又はパーソナルコンピュータ21によって記録される。

【0027】

試料中の酸素分子の定量には、濃度が既知の参照試料を用いる。参照試料中の酸素分子濃度をCr、酸素分子の発光強度をIr、発光の量子効率をrとすると、濃度が未知の試料における同様の変数Cs、Is、s、との間に次の関係式が成立する。

10

20

30

40

50

【0028】

$$Cs = (Is / Ir)(r / s) Cr \quad (1)$$

は、発光寿命、 $a-X(0,0)$ 遷移の輻射遷移速度 k_r 及び比輻射遷移速度 k_{nr} と次の関係がある。

【0029】

$$=k_r/(k_r + k_{nr}) = k_r \quad \text{但し} \quad = 1/(k_r + k_{nr}) \quad (2)$$

k_r は k_{nr} に比べて酸素分子を溶解した試料による変化が小さく、同種の試料ではほぼ一定とみなすことができる。よって、次の関係が得られる。

【0030】

$$Cs = (Is / Ir)(r / s) Cr \quad (3)$$

Is 、 Ir 、 s 、 r を実測し、式(3)に代入することで酸素分子の定量を行う。

[参考例1]

【0031】

<酸素分子の発光スペクトルの測定>

図2(A)に示す構成の酸素分子検出装置を用い、試料中の酸素分子の発光スペクトルの測定を行った。検出装置は以下のように構成した。

【0032】

(1) 光源部；半導体レーザー (Sacher社製 BAL-760-100-1,0) / 温度制御装置 (オムロン社製温度コントローラ E5CN-RT) / ペルチェ素子 (10W: デンセイ・ラムダ社製ペルチェ冷却素子用電源 (5V, 2A) HK10A5) / レーザー電源 (THORLABS社 LDC340) / フィルタ (光工房社製干渉フィルタ: 755~775nmにて反射率95%以上、800nm~1800nmにて透過率95%以上 反射型フィルタとして使用)

(2) 試料保持部、分光部、及び光検出部；FT-Raman分光器 (Nicolet社製 Model 960)

(3) 信号処理部；パーソナルコンピュータ

【0033】

試料として下記の試料1及び2を用いた。

試料1：シリカガラス試料 (10mm x 10mm x 1mm、表裏両面を光学研磨)

試料2：溶液 ($C_{18}F_8$) 試料 (外径4mmの薄肉ガラス管に保持)

【0034】

試料1 (酸素分子を含んだシリカガラス) は、酸素プラズマ中でシラン化合物を酸化することによって製造した。試料1中の酸素分子濃度は、濃度が既知である空気中の酸素分子とラマン強度を比較する方法 (L. Skuja et al., J. Appl. Phys. 83, 6106(1998))、又は昇温脱離法によって試料からの酸素分子放出量を求める方法 (K. Kajihara et al., J. Appl. Phys., 98, 013527(2005)) によって、別途定量した。別途定量した酸素分子の濃度は $8 \times 10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。

【0035】

試料2 (酸素分子を含んだ C_8F_{18} 溶液) は、 C_8F_{18} 溶液を大気中に長時間放置し、酸素分子を飽和濃度 ($3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 溶解させることによって作製した。

【0036】

半導体レーザーの発振波長を、755nmから775nmの波長範囲で変化させながら、酸素分子の発光強度を測定し、発光強度が最大となる発振波長を求めた。該波長は765nmであり、シリカガラス中の酸素分子の「 $b-X(0,0)$ 遷移」に一致した。発光励起に有効な試料位置での励起光強度は約600mWであった。

【0037】

図3に、試料1及び試料2について得られた酸素分子の発光スペクトルを示す。発光スペクトルの形状から酸素分子と同定することができた。また、図6に示す酸素分子濃度 発光強度の検量線と比較し、発光スペクトル強度から、シリカ中の酸素分子を、 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と定量することができた。

【0038】

さらに、試料1 (シリカガラス) と試料2 (C_8F_{18} 溶液) とでは酸素分子の発光スペクトル

10

20

30

40

50

ルは、ほぼ相似形であるが、ピーク位置が、 30 cm^{-1} 程度異なっている。この相違は、酸素分子と周囲の溶媒との相互作用の差によるものである。逆に言えば、この差から、酸素分子の溶存状態の違いに関する情報を得ることができる。酸素分子の溶存状態の違いを、発光寿命の差からも知ることができる。また、発振波長が固定した励起光源を用いた場合、汎用性のある酸素分子検出方法を実現することができないことが分かる。

【0039】

以上により、本発明の方法によって、固体及び/又は液体に溶解した酸素分子を検出及び定量することができた。また、発光スペクトルの形状から酸素分子の溶存状態の評価が可能であることが示唆された。

[参考例2]

【0040】

<酸素分子の発光寿命の測定>

図2(B)の構成の酸素分子検出装置によって酸素分子の発光寿命の測定を行った。測定装置は以下のように構成した。

【0041】

(1)光源部；半導体レーザー（Sacher社製 BAL-760-100-1,0 最大出力1500mW）/温度制御装置（オムロン社製温度コントローラE5CN-RT）/ペルチェ素子（10W：デンセイ・ラムダ社製ペルチェ冷却素子用電源（5V,2A）HK10A5）/レーザー電源（THORLABS社 LDC340）/光シャッタ（MELLES GRIOT社製041ES211）/フィルタ（光工房社製干渉フィルタ 755~775nmにて反射率95%以上、800nm~1800nmにて透過率95%以上 反射型フィルタとして使用）/レンズ（焦点距離100mm）

(2)試料保持部；シグマ光機社製微動ステージ

(3)分光部；反射鏡（ラリクス社製金コート楕円鏡、回転楕円体を長軸を含む平面で2分割した後、長軸に垂直な平面で切断した形状のもの、長軸半径115mm、短軸半径57mm、長軸方向の長さ50mm）/レンズ（なし）/光チョッパ（NEW FOCUS社製3501）/フィルタ（光工房社製干渉フィルタ 755~775nm反射率95%以上、800nm~1800nm透過率95%以上透過型フィルタとして使用、単結晶シリコン板 厚さ約1mm）

(4)光検出部；光検出器（浜松ホトニクス社製InGaAsフォトダイオードG8605-23）/ロックインアンプ（セイコーEG&G社製7265）

(5)信号処理部；ソニーテクトロニクス社製TDS640A

【0042】

試料として下記の試料3を用いた。

試料3：シリカガラス試料（10mm×10mm×1mm、表裏両面を光学研磨）

【0043】

試料3（酸素分子を含んだシリカガラス）は、酸素プラズマ中でシラン化合物を酸化することによって製造した。参考例1に記載した手法と同じ手法によって求めた酸素分子の濃度は約 $8 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$ であった。

【0044】

半導体レーザー6の発振波長は765nmを用いた。参考例1に記載した手法により、発光は酸素分子の「a-X(0,0)遷移」によるものであることを確認した。試料位置での励起光強度は約600mWであった。光シャッタ10によって励起光を周期的に遮断し、そのときの酸素分子の「a-X(0,0)」遷移による発光強度の変化を測定した。図4(A)に、発光強度の時間変化を、図4(B)に、励起光遮断後の発光減衰の片対数プロットを示す。本発明の酸素分子検出方法によって、酸素分子の発光寿命が測定できることが確認できた。

【実施例1】

【0045】

<微量酸素分子の定量>

試料として下記の試料4を用いた。

試料4：シリカガラス試料（10mm×10mm×1mm、表裏両面を光学研磨）

【0046】

10

20

30

40

50

試料4(酸素分子を含んだシリカガラス)は、約 2.2×10^{18} 個/cm²の高速中性子線の照射によってガラス網目の一部を切断して酸素分子を生成させることによって製造した。

【0047】

図2(B)の構成によって、酸素分子濃度が小さい試料4での酸素分子の定量を行った。このように酸素分子濃度が小さい試料では、a-X(0,0)発光の強度(信号光)が非常に弱くなる。一方、連続発振レーザーを用いた測定では、赤外ローパス又はバンドパスフィルタ18では遮断し切れずに赤外光検出器19まで到達した微弱な励起レーザー光及び/又は励起レーザー光を吸収した赤外ローパス及び/又はバンドパス光フィルタ18からの微弱な赤外発光が雑音光として存在し、信号光は、雑音光の中に埋もれてしまい、正確な定量が不可能になる。

10

【0048】

図5の線(A)は、連続発振励起レーザー光が発光に重畳して検出された場合の結果を示す。半導体レーザー6の発振波長は765nm、試料位置での励起光強度は約600mWであった。雑音光のためデータが大きく変形していることが分かる。図5の線(B)は、妨害光が光検出器に到達しないようにするため、光チョッパ17が開放されている間は励起光を遮断するように半導体レーザー6を電流変調した、ON-OFFレーザー光を励起光として用いた場合の結果を示す。レーザーのON-OFF時間比を1:1としたため、試料位置での励起光強度の時間平均は約300mWであった。発光強度の時間変化は図4(A)に示す発光強度の時間変化と相似しており、信号光である発光のみが検出されていることが分かる。

【0049】

20

半導体レーザーをパルス駆動すると、同じピーク電流値で連続駆動した場合に比べて単位時間当たりの消費電力と発熱が減少する。そのため、ピーク電流値を連続駆動の定格値よりも大きい値で動作させることができる。図5の線(C)は、半導体レーザー6を、試料位置での励起光強度の時間平均が約550mWとなるようにパルス駆動した場合の結果を示す。記録された発光強度が図5の線(B)のほぼ2倍となっていることが分かる。本手法により得られた発光強度と、図6の検量線から求めた酸素分子濃度は、 2×10^{15} cm⁻³であった。

【0050】

以上から、酸素分子濃度の小さい試料を測定対象とする場合には電流変調手法が有効であり、該手法を用いることにより、シリカガラス中の 2×10^{15} cm⁻³の酸素分子の定量ができることが示された。すなわち、本方法における検出下限は、シリカガラス中の濃度を基準にして、酸素分子 $10^{15} \sim 10^{16}$ cm⁻³程度を実現できることが実証された。

30

【0051】

本発明の検出装置は、シリカガラス中の酸素分子の測定に限られるものではない。他の媒体を用いた場合、酸素分子は、溶解した媒体によって発光寿命が異なり、酸素分子の定量は、(3)式と発光寿命により補正されるので、発光寿命の長い媒体中では、検出感度が良くなり、発光寿命の短い媒体中では、検出感度は低下する。

【0052】

本発明の検出方法を用いて、酸素分子濃度を定量するためには、酸素分子含有量が既知の参照試料が必要である。例えば、シリカガラス中の酸素分子濃度を測定するための参照試料は、シリカガラスへの酸素分子の溶解度が熱処理時の酸素圧に比例することに基づき、シリカガラスを異なる酸素圧下で長時間熱処理することで得ることができる。

40

【0053】

こうした試料(参照試料)に含まれる酸素分子の発光強度から検量線を作成する(K. Kajihara et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 112, 559(2004)、K. Kajihara et al., J. Appl. Phys., 98, 013527(2005))。具体的には、参照試料として、約0.8~3.2気圧の間のいくつかの酸素圧で900、120時間熱処理したシリカガラスを用いることができる。

【0054】

該参照試料に含まれる酸素分子と濃度が既知である空気中の酸素分子のラマン強度を測定し、その強度を比較する方法(L. Skuja et al., J. Appl. Phys. 83, 6106(1998))、又

50

は昇温脱離法によって参照試料からの酸素分子放出量を求める方法 (K. Kajihara et al., J. Appl. Phys., 98, 013527(2005)) によって、参照試料中の酸素分子定量する。

【0055】

参照試料に含まれる酸素分子の発光強度は前述の参考例 1と同様の方法で求めることができる。同じ濃度の酸素分子を含有する試料の発光強度でも、発光寿命によって変化するので、発光寿命による補正をすることが必要である。シリカガラスに含まれる酸素分子では、発光寿命 s と r はほぼ等しく、ともに約 $0.9s^{-1}$ であるので、酸素分子濃度の比 C_s/C_r は、前記の式 (3) に示すように、発光強度の比 I_s/I_r に一致する。図 6 に、作成した発光強度-酸素分子濃度の検量線を示す。

【実施例 2】

【0056】

< 酸素同位体の同定 >

図 2 (A) の構成によって (参考例 1と同様) 酸素同位体の同定を行った。比較のために、試料 1 のスペクトルを測定した。その結果を図 7 (A) に示す。「a-X(0,0)遷移」及び「a-X(0,1)遷移」による発光を確認できた。

【0057】

試料として下記の試料 5 を用いた。

試料 5 : シリカガラス試料 (10 mm × 10 mm × 1 mm、表裏両面を光学研磨)

【0058】

試料 5 (酸素分子を含んだシリカガラス) は、同位体酸素分子 $^{18}O_2$ 中で熱処理することによって製造した。熱処理は 500 °C にて、純 $^{18}O_2$ 中で 120 時間行った。

【0059】

試料 5 の発光スペクトルを 参考例 1 に示した方法により測定した。半導体レーザー 6 の発振波長は 765 nm、試料位置での励起光強度は約 1200 mW であった。発光スペクトルにおいて、「a-X(0,0)遷移」は、試料 1 のそれと同じ位置に見られた。

【0060】

図 7 (B) に、試料 5 の「a-X(0,1)遷移」による発光のスペクトル ($^{18}O_2$ ----) を示す。比較のために、試料 1 の発光スペクトル ($^{16}O_2$ -) を示してある。2 つの発光ピークは、異なる波数に見られ、そのシフト量は、酸素分子の換算質量の違いから計算される値と一致した。すなわち、発光主線 (「a-X(0,1)遷移」) には、同位体酸素分子による違いが見られないが、そのフォノンサイドバンドのエネルギー位置から、同位体酸素分子を識別することができた。以上から、本発明の検出方法によって酸素分子同位体の識別が可能であることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明は、試料中の酸素分子を直接光励起し、そのとき生じる発光を検出することによって、酸素分子を同定及び/又は定量する方法である。この方法は、非破壊かつ非接触検出方法であるため、固体試料及び光増感物質を含まない試料に溶解した酸素分子を検出することができるという、これまでの酸素分子の検出装置及び方法にはない特徴を有している。また、同時に、酸素分子の溶存状態を、発光波長、発光スペクトル、及び発光寿命の変化によって調べることができる利点も有する。さらに、本発明は、酸素同位体の同定及び/又は定量を行うことができるため、ラベル化された元素を使った、化学反応機構の解析や反応速度定数の測定などにも有効である。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図 1】本発明の方法による発光スペクトルによる酸素分子の定量の方法を示す模式図。

【図 2】本発明の方法の具体的構成例を示す模式図である。

【図 3】参考例 1において、試料 1 (シリカガラス) と試料 2 (C_8F_{18} 溶液) 中の酸素分子の発光スペクトルを示すグラフである。

【図 4】参考例 2において、試料 3 (シリカガラス) 中の酸素分子の発光強度の時間変化

10

20

30

40

50

(A) と励起光遮断後の発光減衰の片対数プロット (B) を示すグラフである。

【図5】実施例1において、試料3 (シリカガラス) 中の酸素分子の発光強度の、励起レーザー光が発光に重畳して検出された場合の結果(A)、妨害光が光検出器に到達しないようにするため、光チョッパが開放されている間は励起光を遮断するように半導体レーザーを電流変調によってパルス駆動した場合の結果(B)、半導体レーザーを、試料位置での励起光強度の時間平均が約550mWとなるようにパルス駆動した場合の結果(C)、を示すグラフである。

【図6】酸素分子濃度が既知のシリカガラスを用いて作成した発光強度-酸素分子濃度の検量線である。

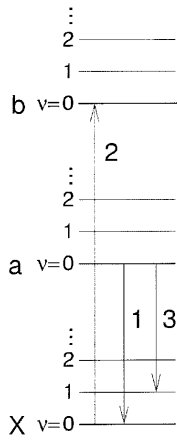
【図7】実施例2において、「a-X(0,0)遷移」、「a-X(0,1)遷移」による試料1 (シリカガラス) の発光スペクトル(A)と同位体酸素分子を含浸した試料5 (シリカガラス) の「a-X(0,1)遷移」による発光スペクトル (B) を示すグラフである。

【符号の説明】

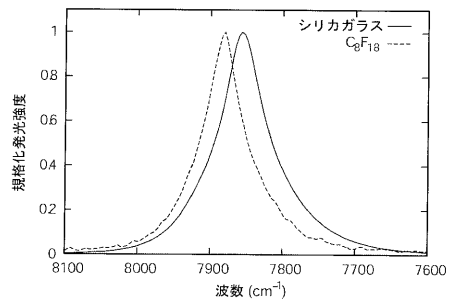
【0063】

- | | | |
|----|----------------------|----|
| 1 | 光源部 | |
| 2 | 試料保持部 | |
| 3 | 分光部 | |
| 4 | 光検出部 | |
| 5 | 信号処理部 | |
| 6 | 半導体レーザー | 20 |
| 7 | レーザー電源 | |
| 8 | 温度制御装置 | |
| 9 | フィルタ | |
| 10 | 光シャッタ | |
| 11 | 集光レンズ | |
| 12 | 試料 | |
| 13 | 反射鏡 | |
| 14 | FT-Raman分光器 | |
| 15 | パーソナルコンピュータ | |
| 16 | 集光レンズ | 30 |
| 17 | 光チョッパ | |
| 18 | 赤外ローパス又はバンドパスフィルタ | |
| 19 | 赤外光検出器 | |
| 20 | ロックインアンプ | |
| 21 | オシロスコープ又はパーソナルコンピュータ | |

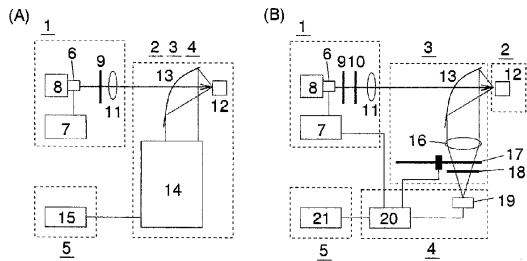
【図1】



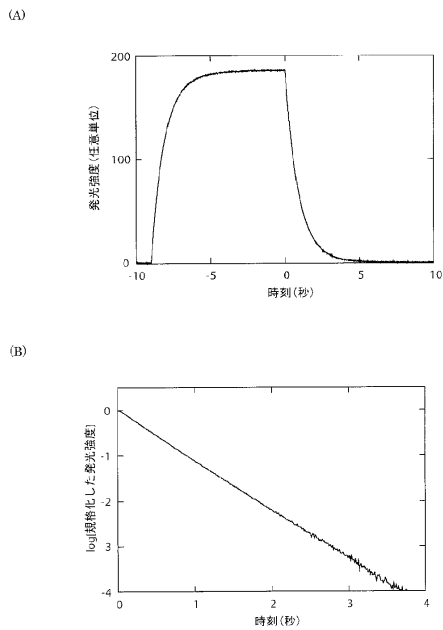
【図3】



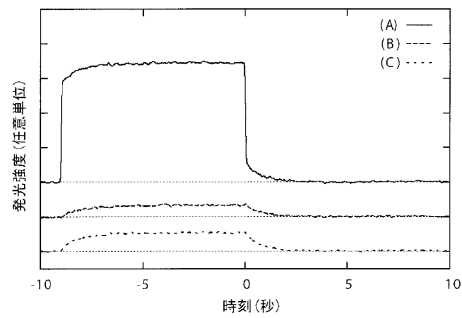
【図2】



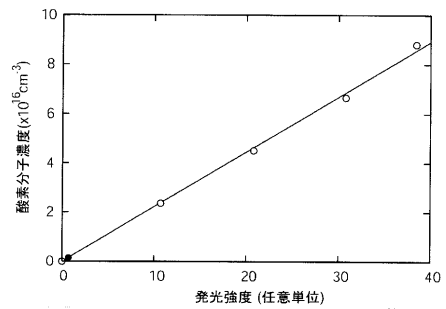
【図4】



【図5】

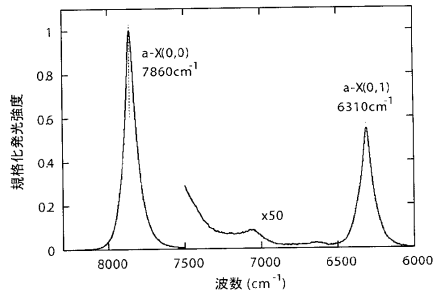


【図6】

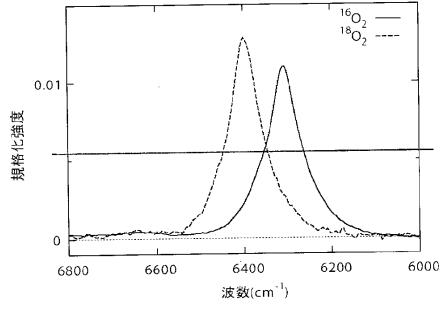


【 図 7 】

(A)



(B)



フロントページの続き

- (72)発明者 上岡 隼人
茨城県つくば市天王台1-1-1 国立大学法人筑波大学大学院内
- (72)発明者 三浦 泰祐
神奈川県平塚市万田1200 ギガフォトン株式会社内

審査官 廣田 健介

- (56)参考文献 特開平07-159325(JP,A)
特開平05-060681(JP,A)
特開2005-091346(JP,A)
特開平10-132740(JP,A)
特開2001-004542(JP,A)
梶原 他5名, SiO₂ガラス中の格子間酸素分子の発光減衰, ガラスおよびフォトニクス材料討論
会講演要旨集, 2004年11月, 12-13

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 21/62-21/74
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)