

## 光ファイバを用いた塩分濃度の高精度測定

田上 周路

岡山大学大学院自然科学研究科

**概要** 食塩水などの水溶液の濃度管理技術は工業・医療・食品などの多くの分野で重要視されており、現在そのほとんどの測定にはセンサとして電気伝導度計が使用されている。電気伝導度計は感度や精度に優れるが、溶液中に電極を浸漬させる必要があるため、長期間の使用による電極成分の溶出や電極の腐食が問題となっている。一方で、光を用いて測定した屈折率から溶液濃度を計測する手法は存在するが、感度の面で課題が存在する。このため、光を用いた濃度センサの高感度化が期待されている。

本研究では、成分が溶出する心配がなく、耐腐食性に優れた光ファイバ屈折率センサを利用し、その高感度化と食塩水濃度測定への適用について検討を行った。光ファイバ屈折率センサには、構造が単純で作製が容易なマルチモード干渉構造光ファイバセンサを利用した。このセンサを高感度化するアイデアとして、センサを光ファイバループ内に導入することを考えた。ループ内のセンサを繰り返し透過する光によって出力される干渉スペクトルを急峻化することで屈折率測定の高感度化が実現できる。屈折率感度の検証には水中での温度変化を利用した測定を行った。ループの有無による感度の比較を行った結果、用いない場合と比較して約 54 倍の高感度化を示し、光強度分解能を 0.01 dB とした場合に、 $3.06 \times 10^{-7}$  (RIU) の屈折率測定感度を達成した。さらに、食塩水濃度を変化させて測定を行った結果、 $1.82 \times 10^{-4}$  wt% の濃度測定感度を示した。この感度はループを用いない場合と比較して約 45 倍の高感度化となっており、屈折率測定の場合と同様の高感度化が確認できた。今後、計測システムの安定性や検出精度の評価を実施し、従来の電気伝導度計との感度比較やセンサ部の固定方法について検討することで、溶液濃度管理への応用が期待できる。

### 1. 研究目的

溶質の水溶液濃度を測定する手法は電気伝導度計を用いることが一般的であり、安価で高速・高感度な測定を実現している。水溶液の中でも食塩水の濃度測定は工業、食品、医療といった多くの分野で必要とされており、そのセンサには高い精度や分解能が必要とされている。しかし、測定対象となる溶液の濃度や環境、洗浄課程によっては、電極の腐食による測定値の変動や、電極の溶液への溶出といった問題が生じるため、定期的なセンサの交換が必要となっている。このため、電極を用いない塩分濃度計測手法が期待されており、中でも光を用いた測定手法の実用化が注目されている。電極を用いない光学的な測定手法として、プリズムと測定対象溶液との界面における光の屈折を利用したセンサが既に販売されている。このセン

サは溶液と接する電極が存在しないため腐食する事は無いが、センサ部への光源や受光部の組み込みと精密なアライメントが必要であるため、センササイズの大型化や高いコストが懸念されている。さらに、原理上の測定感度限界が低いため、高い精度が必要とされる測定には向いていない。

光を用いた屈折率計測手法として、測定溶液を透過する光の位相変化を、干渉を利用して測定することが従来から用いられている。この光の干渉を利用した計測は、様々な液体の屈折率標準を計測する用途に用いられるほど高精度であるが、光学定盤の上に複雑に配置された光学系を用いた測定であり、現場でのその場測定は不可能である。本研究で用いる光ファイバ式のセンサは、光ファイバ内の光の干渉を利用して超高感度に屈折率を測定で

きる。測定に用いる光は光ファイバ内を伝搬し、測定対象溶液と光ファイバとの界面部分においてのみ作用するため、従来のような自由空間に配置した溶液に光を透過させる必要は無い。センサ部は石英ガラスのため耐腐食性や耐薬品製に優れ、直径も 125  $\mu\text{m}$  と極細であり細径流路への設置も容易である。また、センサ部への導光も光ファイバを用いるため、遠隔のモニタリングや電磁ノイズにも優れている。さらに、センサ部は光ファイバのみのため、問題が生じた場合でも低コストでの交換が可能である。

この光ファイバセンサの屈折率感度の値 (Refractive Index Unit: RIU) は  $10^{-5}$  オーダとなっており、前述のプリズムを用いたセンサと同等の感度を示している。現在、この光ファイバセンサの測定システムやセンサ構造を工夫することで高感度化する取り組みが多く実施されている。申請者らはこれまでの研究により、用いる光ファイバの種類を工夫することで  $10^{-6}$  オーダの測定感度を実証している<sup>1)</sup>。本研究では、これまでとは異なるアプローチでの屈折率感度のさらなる向上について実験的に検討を行う。高感度化を達成した後、構築したセンサ系を用いて、食塩水の濃度変化を測定し、濃度分解能について評価する。

## 2. 研究方法

光ファイバを用いたセンサは信号の送受信と測定の両方を光で行うために耐環境性や信頼性に優れ、数十キロ先での遠隔モニタリングも可能である。光ファイバセンサの中でも、我々は図 1 に示すマルチモード干渉 (Multimode Interference : MMI) 構造の光ファイバセンサを用いる。本センサ構造はクラッド層を有しないマルチモードファイバをシングルモードファイバで挟み込んだ構造となっており、マルチモードファイバ外部のエバネッセント光と、内部のモード分散を利用した同軸の光干渉計となっている。このため、特別な光ファイバの使用や光ファイバへの加工が必要ないため、市販の光ファイバを用いて比較的簡単にセンサの作製が可能である。

本センサから出力される干渉スペクトルの例を図 2 に示す。点線で囲んだ領域に特徴的な大きな干渉信号が等間隔に現れており、この大きな干渉信号の現れる波長は式 1 によって理論的に示される<sup>2)</sup>。

$$\lambda = \frac{n_{\text{mmf}} D^2}{L} m \quad (1)$$

ここで、 $\lambda$  は干渉の現れる波長、 $m$  は次数、 $L$ ,  $n_{\text{mmf}}$ ,  $D$  はそれぞれマルチモードファイバの長さ、屈折率、直径を表す。この式から  $L$  を調整して MMI 構造を作製することで、任意の波長に所望の干渉信号を設定できる。本研究では、 $L$  を 57 mm として実験を行った。また、マルチモードファイバ内を伝播する光のエバネッセント光によって、 $D$  の実効長は増加することになる。この増加分は周囲媒質の屈折率によって変化することから、媒質の屈折率変化によって敏感に  $\lambda$  が変化することが分かる。図 3 に媒質の屈折率を水 (1.33) からエタノール (1.36) に変化させた場合における光ファイバ屈折率センサの出力スペクトルを示す。

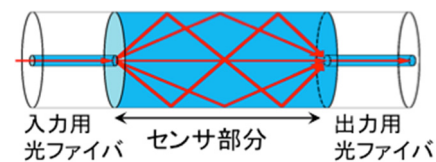


図 1. MMI 構造の光ファイバセンサ概略図

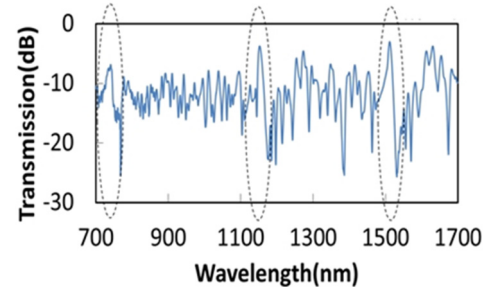


図 2. 光ファイバ屈折率センサの出力光スペクトル例

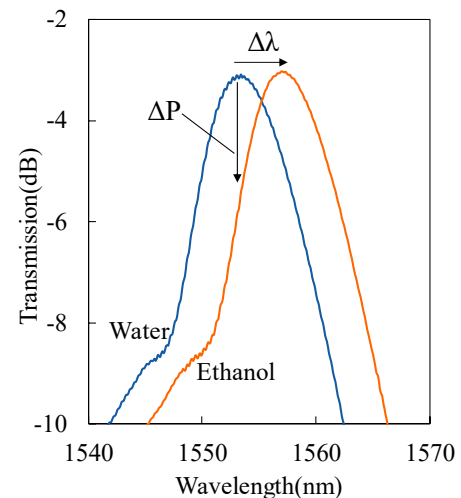


図 3. 水とエタノールを用いた際の光ファイバ屈折率センサの出力スペクトル

媒質の屈折率の増加によって干渉スペクトルが長波長方向へシフトしていることが分かる。この時の変化量として、外部媒質の屈折率によって決されるスペクトルシフト量 ( $\Delta\lambda$ )と単一波長での強度変化量 ( $\Delta P$ )がある。 $\Delta\lambda$ を増加させるには、センサ表面への機能媒質の付加やセンサ表面処理といったアプローチがある<sup>3,4)</sup>。一方で、 $\Delta P$ は干渉スペクトルの傾きに依存するため、センサシステムを工夫して急峻なスペクトルを得ることで、高感度化が可能となる。本研究では干渉によるスペクトルの急峻化に、光ファイバループを適用し、単一波長での強度変化量を増大させるセンサシステムの構築と実証を行った。

構築するセンサシステムの概念図を図4に示す。光ファイバループ内にセンサ部を組み込むことで、光源からの光は繰り返しセンサを透過する。この時、カップリングロスなどのシステムによる減衰分を光増幅器で補償する事で、干渉による減衰信号成分は強調されて出力される。その結果、スペクトルは急峻化され、高感度化が期待できる。

実験では、先ず光ファイバループの導入による干渉信号の急峻化を確認する。次に、センサの屈折率感度の実測を行う。感度の実測方法として、センサを水中に設置した状態で水の温度を変化させる。水の温度から屈折率を参照し、屈折率変化に対するセンサ出力を示す。最後に、濃度の異なる食塩水に対して測定を実施し、センサ出力の変化から濃度感度について検証する。

### 3. 研究結果と考察

#### 3.1 干渉信号の急峻化

センサ出力スペクトルを得るために、光源に波長可変光源を用い、各測定波長に対して出力強度をプロットする事でスペクトルを取得した。ループの有無による干渉信号の違いについて、図5に干渉スペクトルディップの実測結果を示す。ループなしの場合は-60 dBm以下の出力強度でスペクトルディップが確認されるが、ループを用いることで観測波長全域において光増幅器による光強度の増加が確認できる。また、ループシステムの効果によってスペクトルディップが強調された形状となり、特に矢印で示す部分において非常に急峻な領域が出現した。この波長域の単一波長光源を用いることで、スペクトルシフトによる強度変化が増大するが、測定できる屈折率のダイナミックレンジは狭くなること分かる。一方で、測定対象の屈折率

や高感度に測定したい屈折率範囲に光源波長を調整することで、広い屈折率レンジでの高感度測定に対応することも可能である。

#### 3.2 水の温度変化に対する屈折率変化測定

温度によって水の屈折率が変化することを利用して、屈折率センサの感度評価を実施した。センサを水に浸した状態で、電熱ヒータと温度調整器を用いて水温を変化させながら、先ずループなしでの測定を行なった。

測定結果の例として、水温が40°C、50°C、60°Cの時の出力スペクトルを図6に示す。温度の上昇により水の屈折率が低下し、干渉スペクトルが短波長側へシフトしている。このシフトにおいて40°Cから60°Cの変化による $\Delta\lambda$ は

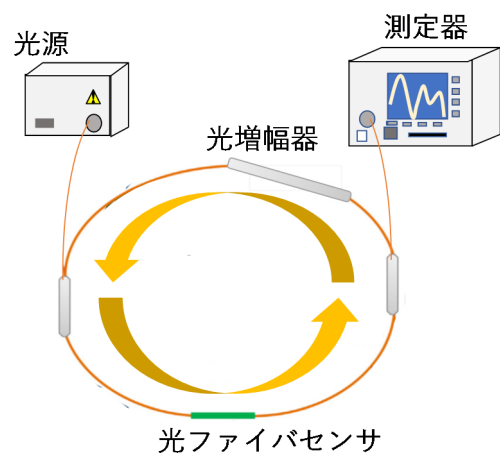


図4. センサの出力スペクトルを急峻にする光ファイバループシステムの概念図

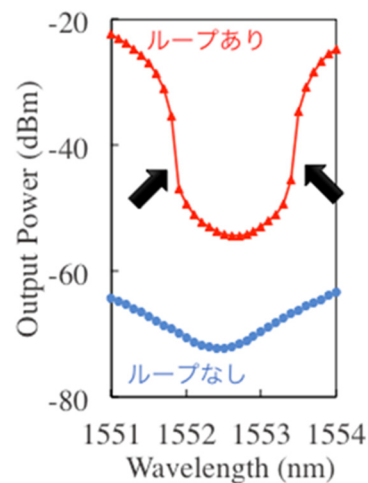


図5. 光ファイバループを導入前(青)と導入後(赤)のスペクトルピーク形状

0.3 nmとなり、図中点線で示した波長 1,553.3 nm における  $\Delta P$  は約 1.8 dB となった。

この  $\Delta P$  を 40°C のときを基準として、温度に対してプロットした測定結果を図 7 に示す。40°C から 2°C ずつ 60°C まで温度を変化させたときの出力信号強度は線形に推移しており、水の温度変化による屈折率変化を計測できていることがわかる。測定に用いた水の温度を理論式<sup>5)</sup>を用いて屈折率に変換してプロットした結果を図 8 に示す。温度から屈折率に換算しても線形な変化を示しており、この傾きから屈折率測定感度を算出する。感度の算出には光強度分解能を 0.01 dB とした場合の屈折率分解能を計算し、ループなしの場合の測定感度は  $1.74 \times 10^{-5}$  (RIU) を示した。

同様に、ループを用いた場合の温度変化に対する  $\Delta P$  を測定し、温度から屈折率に換算したグラフを図 9 (左) に示す。屈折率の変化に対して出力光強度が非線形に推移しており、図 8 にも示したループなしの場合と比較して、

ループありの方が屈折率変化に対する出力強度変化が大きく、特に点線で囲った四角の領域において高い線形性と大きな傾きを示した。この領域を図 9 (右) に拡大し、

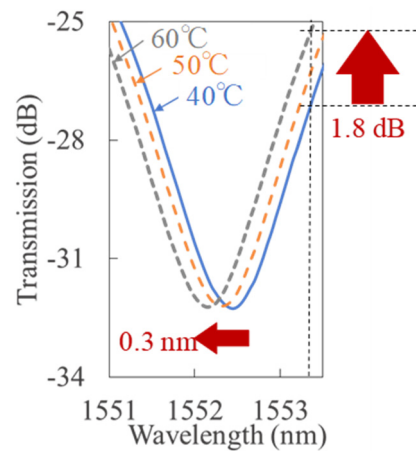


図 6. 水温を変化させた場合の光ファイバ屈折率センサの出力スペクトル(ループなし)

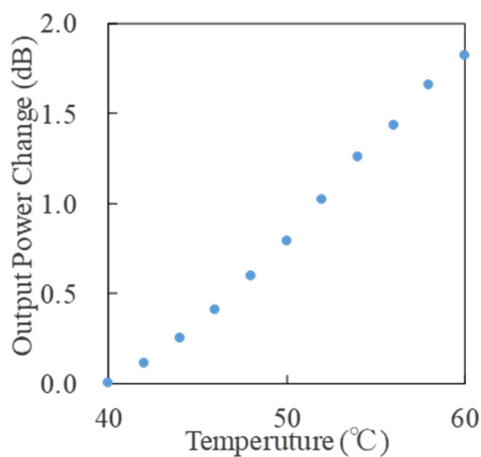


図 7. 水温変化に対する光ファイバ屈折率センサの出力強度変化(波長 1553.3 nm)

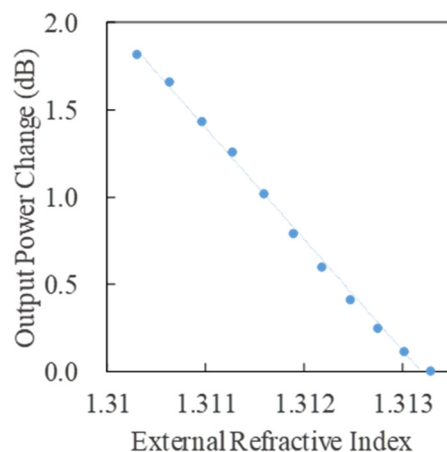


図 8. 屈折率変化に対する光ファイバ屈折率センサの出力強度変化(波長 1,553.3 nm)

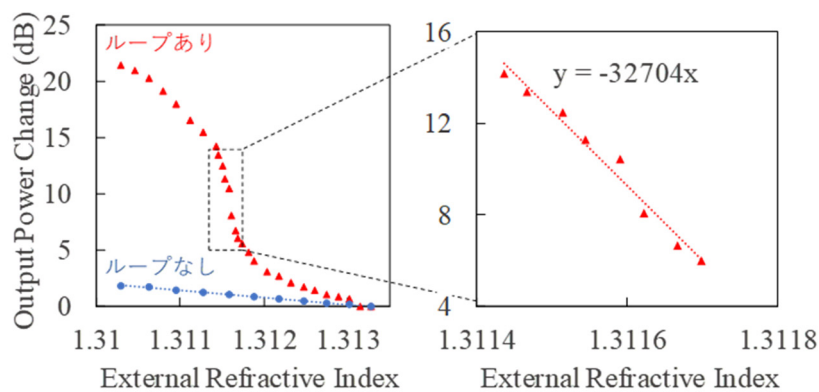


図 9. 水温を変化させた場合の光ファイバ屈折率センサのループの有無による出力強度変化

近似直線を引くことで同様に屈折率測定感度を算出すると、 $3.06 \times 10^7$  (RIU)を示した。この値から、ループなしの場合と比較して約 54 倍の高感度化を達成できた<sup>6)</sup>。

### 3.3 食塩水の濃度測定

最後に、塩化ナトリウムの重量パーセント濃度を 0%から 1.5%まで、0.1%間隔で変化させた水溶液を用意し、温度を一定に保った状態においてセンサの濃度感度評価を実施した。図 10 に濃度変化が 0.3 %間隔でのループなしの場合におけるセンサ出力スペクトルを示す。塩化ナトリウムの濃度の上昇により屈折率も上昇するため、スペクトルディップ波長の長波長側へのシフトが観測できる。図中点線で示した波長 1,553.0 nm においてシフトにともなう強度変化  $\Delta P$  が確認でき、それぞれの濃度における強度変化として図 11 にプロットした。また、ループありの場合も波長 1,553.0 nm において同様に測定を行い、強度変化を図 11 にプロットした。

ループなしの場合は図 8 と同様に濃度(屈折率)変化に対して線形な出力強度変化を示している。ループありの場合も図 9 と同様に濃度(屈折率)に対して非線形な出力を示しており、濃度が 0.5~0.6 wt%付近で傾きが大きくなっている。これまでと同様に、この領域において線形近似することで傾きの値を算出し、光強度分解能を 0.01 dB と

した場合の濃度測定感度を算出した。その結果、ループなしの場合で  $8.24 \times 10^{-3}$  wt%，ループありの場合で  $1.82 \times 10^{-4}$  wt%の濃度測定感度を示した。これらの感度の値から、ループの使用による高感度化は約 45 倍となっており、屈折率測定感度を算出した際の高感度化に近い値となった。

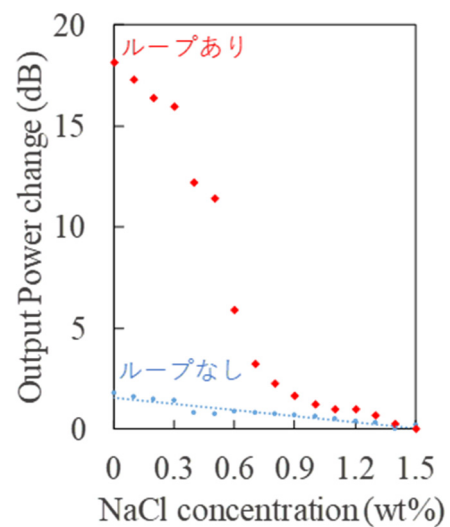


図 11. 塩化ナトリウム濃度変化に対する光ファイバセンサのループの有無による出力強度変化

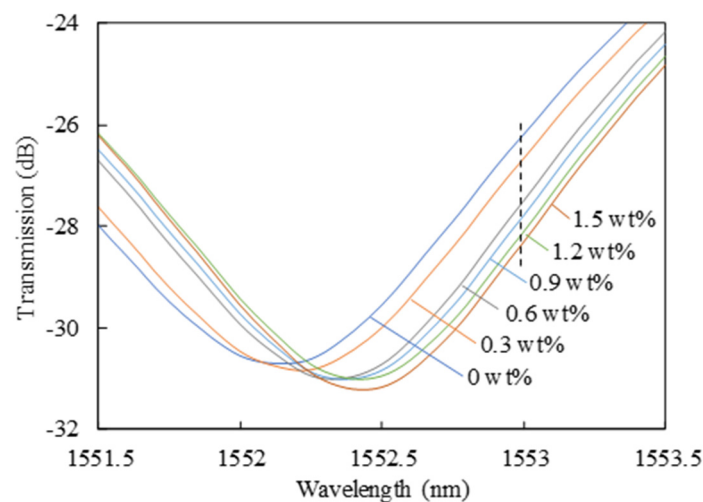


図 10. 塩化ナトリウム濃度変化に対する光ファイバセンサの出力スペクトル(ループなし)

#### 4. まとめ

本研究では、MMI 構造光ファイバセンサを用いた食塩水濃度の高感度測定を目指し、光ファイバループへのセンサの導入による高感度化を実証した。水の温度変化による屈折率測定感度は、光ファイバループへの導入により、約 54 倍の高感度化を示し、光強度分解能を 0.01 dB とした場合に、 $3.06 \times 10^{-7}$ (RIU)の屈折率測定感度を達成した。さらに、食塩水濃度を変化させて測定を行った結果、 $1.82 \times 10^{-4}$  wt%の濃度測定感度を示した。この感度はループを用いない場合と比較して約 45 倍の高感度化となっており、屈折率測定の場合と同様の高感度化が確認できた。

MMI 構造光ファイバセンサを高感度化するには、シフト量を増加させる方法と、スペクトルを急峻化させる方法の 2 つがあり、本研究では後者のアプローチについてアイデアの実証を行った。今後、これまで検証してきた前者のアプローチを組み合わせることで、さらなる高感度化が期待できる。

また、本研究で実証した高感度化のアプローチを用いることで、センサ表面への機能性物質の塗布による測定ターゲット分子の選択検出において、検出感度の向上が実現できる。

本研究で示した測定感度はセンサの有する理想的な環境での感度を示しており、実際の測定においては、用いるデバイスや環境によるノイズや変動成分の混入が予想される。さらに、今回の研究で示したように温度によっても出力が変動するため、高精度な測定には、温度測定による校正やセンサ部分の温度均一化が必要となる。よって、実測定環境に対応できるロバストなセンサシステムの構築による高感度計測システムの実現が今後の課題である。

#### 5. 文献

- [1] H. Fukano, T. Aiga, and S. Taue, "High-sensitivity fiber-optic refractive index sensor based on multimode interference using small-core single-mode fiber for biosensing," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 53, 04EL08 (2014).
  - [2] S. Taue, Y. Matsumoto, H. Fukano, and K. Tsuruta, "Experimental Analysis of Optical Fiber Multimode Interference Structure and its Application to Refractive Index Measurement," *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 51, 04DG14(4pages), 2012.
  - [3] S. Taue, H. Daitoh, and H. Fukano, "Sensitivity enhancement of fiber-optic refractive index sensor based on multimode interference with gold nanoparticles," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 54, 04DL07, 2015.
  - [4] H. Fukano, Y. Kushida, and S. Taue, "Sensitivity improvement of optical-fiber temperature sensor with solid cladding material based on multimode interference," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 54, 032502(5pages), 2015.
  - [5] A.H. Harvey, J.S. Gallagher, and J.M.H.L. Sengers, "Revised Formulation for the Refractive Index of Water and Steam as a Function of Wavelength, Temperature and Density," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 27, p. 761-774 (1998).
- M. Naora, S. Taue, and H. Fukano, "Ultrasensitive fiber-optic refractive index sensor based on multimode interference with fiber-loop configuration," *Jpn. J. Appl. Phys.*, accepted.



## Highly Sensitive Fiber-Optic Refractive Index Sensor for Measuring the Salinity of Water

Shuji Taue

Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

### Summary

High sensitivity refractive index (RI) sensor based on fiber-optic multi-mode interference (MMI) is realized by utilizing fiber loop structure. The MMI sensor detects RI variation as the output spectral-shift. The shift amount to achieve higher sensitivity. The output intensity at a fixed wavelength varies with tracing the spectral shape. The way to achieve higher sensitivity is enhancing the shift amount or sharpness of the output spectrum. In this research, to sharpen the spectrum, the MMI optical fiber sensor was incorporated into a fiber-loop. The RI sensitivity of the sensor system was evaluated by measuring water with changing its temperature. As a result, the sharpness of the spectrum was increased by using the fiber-loop to realize 54 times higher sensitivity than that without fiber-loop. Finally, we measured salinity of water and achieved sensitivity of  $1.82 \times 10^{-4}$  wt%. This sensor system realizes easy and sensitive detection of salinity without any corrosion or degradation in sensor region.