

ロックインアンプによる微弱光分光測定

The Spectropic Measurement for Low Level Light Using Lock-in Amplifier

○今井 太一, 神田 和也

○Taichi Imai, Kazuya Kanda

鶴岡工業高等専門学校

Tsuruoka National College of Technology

キーワード: 近赤外光(near-infrared), ロックインアンプ(Lock-in Amplifier), 吸光度スペクトル(absorbance spectrum)

連絡先: 997-8511 山形県鶴岡市井岡字沢田104

Tel: (0235)25-9095 Fax: (0235)24-1840

E-mail: kanda@tsuruoka-nct.ac.jp

1. はじめに

近年, 固体, 液体, 気体, 粉体, 繊維等, 様々な状態にある試料を非破壊, 無侵襲, 無接触で分析する方法として近赤外分光法が注目されている.

近赤外分光法を用いた分析は, 食品の成分分析にも利用されている. しかし, 従来の近赤外分光法を利用した食品の成分分析装置では, 試料を薄いペースト状にして分析を行うサンプリング検査には適しているが, 全品検査を目的に, 試料に手を加えずに分析を行う検査には適していない. 試料を加工しない場合, ペースト状にした試料に比べ厚く, 内部に光が吸収され透過光も微弱なものとなり雑音に埋もれてしまうため, 透過光のみを検出することが難しくなる.

そこで, 雑音に埋もれた微弱な信号を検出することに適したロックインアンプを用いて, 測定を行い, 得られたスペクトルから試料の成分分析を行うことを目的とした.

本研究では, 測定方法として, 光源の出力光が確実に試料を通り, 信頼性の高い吸光度スペクトルを得られる利点から透過型を用いることとし, 近赤外光を対象物に照射し透過する微弱光を分光測定するためのシステムの構築を行った. 構築したシステムにおいて, 固形試料を測定し得られたスペクトルを参照データと比較し, 吸光度スペクトルを算出した. それにより得られた結果から, 構築した微弱光分光システムの評価結果を報告する.

2. 近赤外分光法

2.1 原理

近赤外分光法は, 物質の分子による近赤外光の吸収あるいは発光に基づく分光法であり, その波長域には明確な定義はないが, 本研究では一般的に言われている, 780~2500[nm]を近赤外域と定義する.

分光法により分子の吸収スペクトルの特長点が現れるのは、分子の励起によるものであり、物質に対して光を照射すると、物質を構成する分子は、 $\Delta E [J]$ の光エネルギーを吸収し、元のエネルギー準位 E_1 より高いエネルギー準位 E_2 に遷移する。この現象を分子の励起と呼び、この時に分子が吸収する光エネルギー ΔE は(1)式で与えられる¹⁾。

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (1)$$

h はプランク定数であり、 ν は光の周波数である。

分子のエネルギーバンドは分子毎に固有のものであるため、吸収される光の周波数も分子毎に固有のものであるといえる。よって、物質を構成する分子に対応した吸収が周波数あるいは波長毎にスペクトルとして現れる²⁾。

2.2 特色

近赤外分光法の特徴についてまとめると以下のことがあげられる¹⁾。

- (1) 試料を損傷することがほとんどないため、非破壊、無侵襲な分光法である
- (2) 固体、粉体、繊維、フィルム、ペースト、液体、溶液、気体など様々な状態にある試料に適用することができる
- (3) 赤外光に比べ、近赤外光では水の吸収強度がかなり弱くなるので、水溶液での研究や分析がはるかに容易に行える
- (4) 多成分の同時分析が可能である
- (5) 化学薬品を必要としないため、無公害分析であるといえる

3. 測定システム

3.1 システムの概要

微弱光分光測定システムの概要をFig.1に示す。

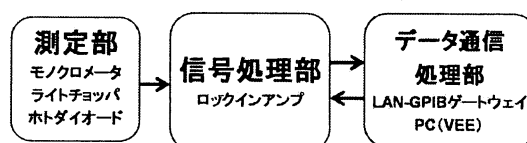


Fig. 1 Outline of System

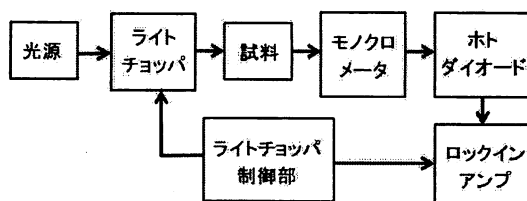


Fig. 2 Outline of Measurement Part

主に、ハロゲンランプ、モノクロメータ、ホトダイオード、ライトチョッパから成る測定部、ライトチョッパ、ホトダイオードの信号を処理するロックインアンプを要とする信号処理部、ロックインアンプのデータを通信処理するPCのデータ通信処理部で構成される。

3.2 測定部

測定部の概要をFig.2に示し、信号の流れを説明する。光源から出射した光は、集光レンズを通り、ライトチョッパでチョッピングされる。そして、光は集光レンズを通り試料に照射され、微弱な透過光をモノクロメータで波長毎の単色光として取り出し、ホトダイオードで電圧に変換する。これによって得られた電圧の測定値をロックインアンプで処理する。ロックインアンプによる信号処理は後に述べる。

3.2.1 ライトチョッパ

信号処理部で利用するロックインアンプは、測定信号と参照信号の位相と周波数が等しいとき、最大の直流値が得られる。そこで、2つの信号の周波数を等しくするためにライトチョッパ (5584A, エヌエフ回路設計ブロック社製) を利用する。

ライトチョッパは制御部とチョッパ部に分かれて

おり、制御部で設定した周波数がロックインアンプの参照信号になり、その周波数に同期したチョッパ部で光をチョッピングする。チョッピングした光は、同期した周波数で試料を透過しホットダイオードで電圧に変換される。以上のようにロックインアンプに同じ周波数の測定信号と参照信号が入力される。

3.2.2 モノクロメータ

光を波長毎に分けたものがスペクトルであり、スペクトルから一定の波長範囲で取り出された光を単色光と呼ぶ。スペクトルを得るための装置が分光器で、その中でも単色光を得ることを目的としたものがモノクロメータである。

モノクロメータには回折格子と呼ばれる、種々の波長が混ざった光を波長毎にわけることができる光学素子が利用されている。

さまざまな波長が混ざった光が回折格子に入射すると、それぞれの波長によって決まった角度に回折が起きるため、回折格子から回折する方向がわかれば、その光の波長を特定でき、任意の波長の光を取り出すことができる。

今回使用したモノクロメータ (SPG-120IR, 島津製作所社製) は凹面グレーティングと、コリメーティングミラー、フォーカシングミラーとよばれる2枚の凹面鏡から構成されている。

3.2.3 ホットダイオード

微弱光を電圧値として測定するために光電素子とプリアンプを内蔵したホットダイオードホルダ (AT-120PD, 島津製作所社製) を用いる。ただし、モノクロメータの接続具に対応したホットダイオードホルダの出力端子が、極数が6の多極丸型コネクタであるのに対し、ロックインアンプの入力端子がBNCコネクタだった。そのため、ホットダイオードホルダに内蔵されたプリアンプを取り外し、検

出部のシリコンホットダイオード (S1337-1010BQ, 浜松ホトニクス製) のみ利用した。

シリコンホットダイオードの半値幅は500~1050[nm]である。また、暗電流が最大で0.2[nA]で、端子間容量が1100[pF]で低雑音という特徴を持つため、目標である微弱光の測定には適しているものと言える。

3.3 信号処理部

微弱光分光測定を行うために、雑音に埋もれた微弱光の検出に適したロックインアンプ (多機能デジタルロックインアンプLI5640, エヌエフ回路設計ブロック社製) を利用した。ロックインアンプでは、ホットダイオードより得られた測定信号と、ライトチョッパより得られた参照信号の2つの信号の位相差を $0[^\circ]$ にし、同じ周波数を持たせ、周波数変換技術を用いて信号を処理し、交流分を除去するローパスフィルタを通過させることで、雑音に埋もれた目的の信号のみを直流分の最大値として取り出すことができる。ロックインアンプの原理については、次の章にて述べる。

3.4 データ通信処理部

ロックインアンプのデータの取得方法として、Agilent Technologies社製のE5810 LAN-GPIBゲートウェイを利用する。

Agilent VEE Pro を用いてプログラミングを行い、PCからロックインアンプにコマンドを送信することで、位相のオフセットを自動化した後、PCにデータを送信するように設定し、簡単に測定値をPCに取り込めるようにした。なお、位相のオフセットとは、モノクロメータで波長を変化させる毎に位相が変化するため、ロックインアンプの出力を最大値で得るために、手動で位相差を 0° にする作業である。

4. ロックインアンプ

4.1 雑音除去

微弱な信号を検出する場合、雑音の影響が大きく関係するため、雑音を取り除く必要がある。雑音にも、広い周波数成分を含んだ白色雑音や、特定の周波数を持つ線スペクトル雑音等、様々な雑音がある。

雑音除去方法としては、バンドパスフィルタを使うことが挙げられるが、その場合、フィルタに使用している素子の変動すると中心周波数が変動してしまい、信号の振幅に影響を与えてしまうため、微弱な信号を検出するには適していない。

そこで、ロックインアンプによる周波数変換技術が利用される。周波数変換技術とは、位相検波器を利用し、雑音に埋もれた信号の中から、目的の微弱な信号を取り出せるというものであり、PSD(位相検波器)と呼ばれる乗算器により処理される³⁾。ロックインアンプにおける雑音除去の最大のメリットは、得られる信号が直流であるため、帯域制限のフィルタがローパスフィルタのみですむことである。ローパスフィルタの場合、使用している素子の変動してもフィルタの遮断周波数が変動するだけで、直流信号の値には影響しないためである。つまり、ローパスフィルタの遮断周波数はいくらでも低くすることができ、周波数帯域幅をいくらでも狭めることが可能になる。ただし、遮断周波数が低くなるほど、応答時間は長くなる³⁾。

4.2 原理

ロックインアンプの内部処理の様子をFig.3に示す。ロックインアンプには測定信号の他に参照信号が必要になる。この2つの信号に全く同じ周波数と位相を持たせ、PSDの出力が内蔵されたローパスフィルタを通過したとき、最大の直流分のみを得ることができる。

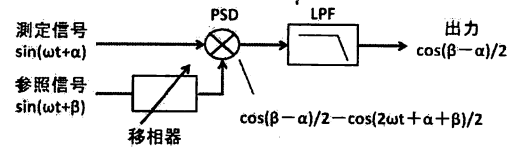


Fig. 3 Internal Processing of Lock-in Amplifier

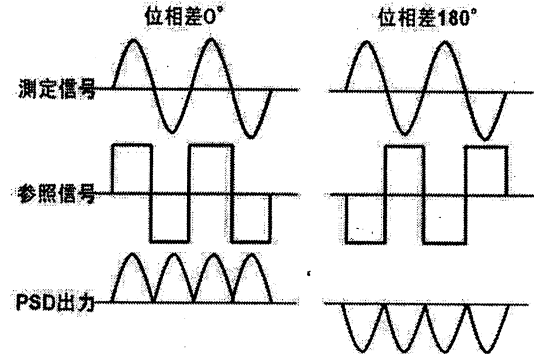


Fig. 4 Relation of PSD Output and Phase Lag

しかし、2つの信号の周波数が異なる場合だと、直流分がPSDから出力されないため、ローパスフィルタを通過させても出力が得られなくなる。このことをFig.3および(2)式を用いて説明する⁴⁾。

$$\begin{aligned} & \cos(\omega t + \alpha) \times \sin(\omega t + \beta) \\ &= \frac{\cos(\beta - \alpha) - \cos(2\omega t + \alpha + \beta)}{2} \quad (2) \end{aligned}$$

(2)式は、2つの信号に同じ周波数と異なる位相を持たせ、乗算した結果である。このとき、2つの信号の位相も同じにすると、最大の直流分と2倍の周波数の交流分が得ることができる。

Fig.3より、ロックインアンプにはローパスフィルタが内蔵されているため、PSDの出力を通過させると交流成分は除去され、直流分だけ出力する。

また、Fig.4で示すように、2つの信号の位相差によってPSDの出力は変化し、位相差が0°の場合には正弦波の出力は全て正の値になるが、位相差が180°の場合では出力は全て負の値になる。さらにローパスフィルタにPSD出力を通過させると、位相差0°では正の直流分、位相差90°では出力が0、

位相差180°では負の直流分を出力する。

このように周波数変換には位相の調整が欠かせないため、ロックインアンプには、参照信号の経路に移相器があり、それにより位相調整を行うことができる。

以上のことから、ロックインアンプでは2つの等しい周波数と位相を持つ信号からであれば、雑音を除去した目的の信号の直流分のみが取り出せるということが分かる。

5. 実験

5.1 装置

前述の微弱光分光測定システムを用いて実験を行った。試料には、成分がほぼ均一に分布しており、参照データと同じ条件である、厚さが約13[mm]の固形チーズと厚さが約10[mm]のハムを用いた。

また、近赤外域は780[nm]からと定義したが、モノクロメータの波長範囲が700[nm]からだったため、測定波長域はホトダイオードの波長範囲も考慮して700~1100[nm]とした。

なお、島津製作所のデモ用測定システムによるデータを参照データとする。

5.2 方法

Dark(暗環境)スペクトル、Reference(光源)スペクトル、Signal(試料)スペクトルの取得を行い、測定したスペクトルより(3)式より透過率T[%]を算出し、(4)式より吸光度Aを算出する。

$$T = \frac{S - D}{R - D} \times 100 \quad (3)$$

なお、D:Dark, R:Reference, S:Signalとする。

$$A = \log \frac{100}{T} \quad (4)$$

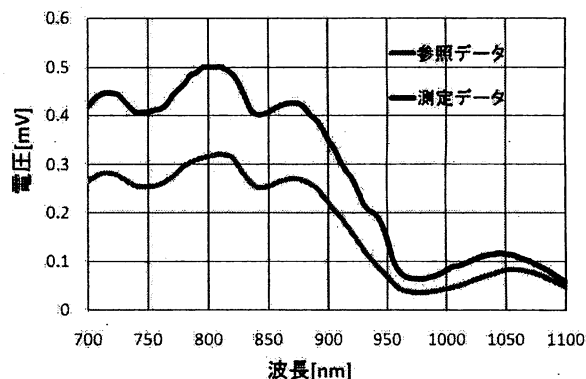


Fig. 5 Signal Spectrum of Solid Cheese

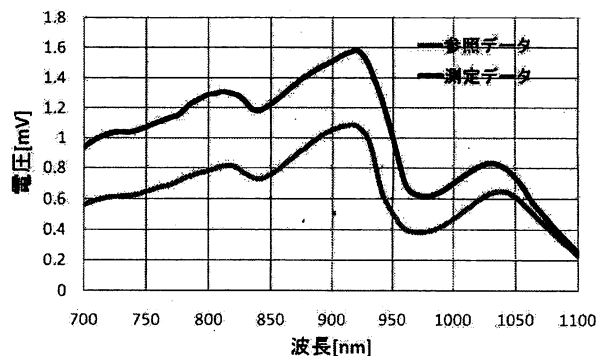


Fig. 6 Signal Spectrum of Ham

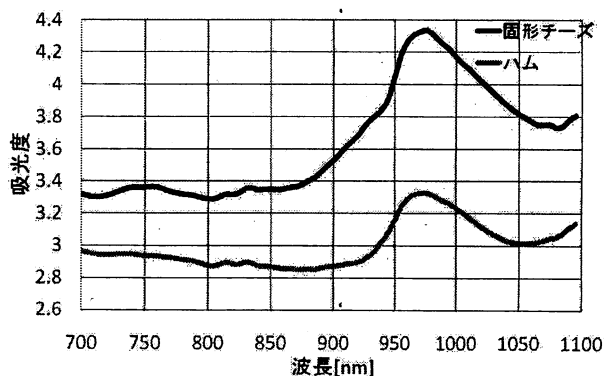


Fig. 7 Absorbance Spectrum

5.3 結果

Fig.5, Fig.6に固形チーズとハムの測定データと参照データのSignal(試料)スペクトルの比較を示す。また、Fig.7に測定データより算出した吸光度スペクトルの比較を示す。

5.4 考察

Fig.5とFig.6より、測定したデータと参照データのスペクトルを比較すると、ほぼ同じピーク値を持つため、今回構築した測定システムが確からしいことを確認した。また、島津製作所の測定装置の出力のゲインが最大で53.9[dB]であったが、今回の実験で使用したロックインアンプのゲインは54[dB]に設定した。

また、固形チーズの厚さ別の吸光度スペクトルをFig.8に示す。固形チーズの厚さが20[mm]の場合において、ゲインを74[dB]に設定することで、Fig.8のような吸光度が得られた。Fig.8においてより正確なスペクトルを得るためにはより大きな時定数に設定する必要があるが、応答時間が遅くなることを考慮しなければならない。

Fig.7より、吸光度のピークは固形チーズとハムのどちらも970[nm]付近に現れ、乳製品の脂肪の吸光度スペクトルと一致した。Table1の100[g]中の成分表より、ハムの方が脂肪分が少なく、固形チーズの厚さが13[mm]であったのに対し、ハムの厚さは10[mm]であったため、固形チーズの方が吸光度は大きくなったと考えられる。

たんぱく質においては、吸光度のピークが現れる波長が1100[nm]よりも大きいため、今回使用したホトダイオードでは測定ができなかった。

6. おわりに

ロックインアンプ、ハロゲンランプ、ライトチョップ、モノクロメータ、ホトダイオードによって構築された微弱分光測定システムにおいて、試料のスペクトル測定を行い、参照データと同様のスペクトルを示す測定結果を得た。また、吸光度スペクトルを算出することで脂肪分の特定が可能であるとえられる。

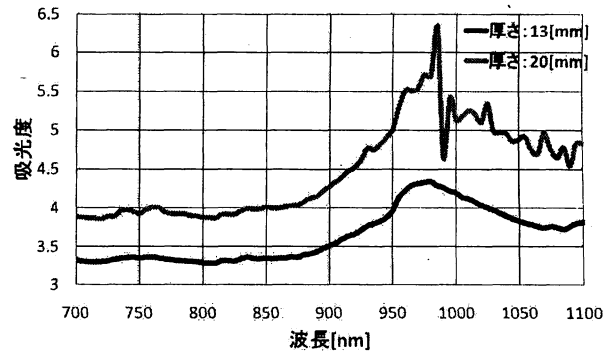


Fig. 8 Absorbance Spectrum of Solid Cheese

Table 1 100[g] in the Ingredient List

	水分[g]	脂肪[g]	たんぱく質[g]	炭水化物[g]	灰分[g]
チーズ	45.0	26.0	22.7	1.3	5.0
ハム	65.0	13.9	16.5	1.3	3.3

今後の課題は、さらに厚い試料など様々な試料で測定を行い、スペクトルを得て解析を行うことと、吸光度スペクトルより2次微分スペクトルを算出し参考スペクトルと比較することである。また、波長範囲が1100[nm]以上のホトダイオードを用いて、1100[nm]より高い波長域でのスペクトルの測定、解析が今後の課題だ。

参考文献

- 1) 尾崎 幸洋・河田 聡 編:近赤外分光法, 日本分光学会 測定法シリーズ(1996)
- 2) 近藤 みゆき:近赤外分光法による食品の化学的分析, 名古屋文理大学紀要 第7号 (2007)
- 3) LI5640 取扱説明書, エヌエフ回路設計ブロック
- 4) 遠坂 俊昭:計測のためのフィルタ回路設計, CQ出版 (1998)