

# Readout

HORIBA Technical Reports

特集

赤外線ではかる

July 1993 ■ No.7



**HORIBA**

#### ○誌名について

誌名“Readout”（リードアウト）には、「当社が創造・育成した技術を、広く世にお知らせし、多くの皆様に読み取っていただきたい」という願いが込められています。

#### ○表紙写真

撮影：松井秀雄氏(二科会写真部関西支部所属)  
一度は行ってみたい丘の向う。童話の世界を想わせる家とグリーン。

- 
- 巻頭言 堀場と赤外線応用技術 石田 耕三——3
- 特別寄稿 赤外分光技術の展望 三石 明善——5
- 特集論文 陸上生態系における大気温暖化ガスの動態を測る  
原菌 芳信・宮田 明・三笠 元——13
- HPLC分離／ピンポイント濃縮／顕微FTIRによる界面活性剤の高感度検出と同定法  
磯 節子・池田 昌彦——23
- 反射スペクトルのクラマース・クローニッヒ変換による解析  
右近 寿一郎——29
- 油分濃度計 (OCMAシリーズ) 福嶋 良助——39
- 自動車整備検査用排ガス測定器 (MEXA-324G) 小島 建之助——45
- 鼓膜体温計 (IT-500M) 松本 直之・辻岡 唯二・迫田 博文——52
- 焦電形赤外線センサ 松本 浩一・岡本 一隆——57
- ニューマチック赤外検出器 青木 潤次——64
- 赤外線ガス分析計を支える高機能赤外線多層膜干渉フィルタ 石田 正彦——72
- 特別寄稿 旋光計によるアミノ酸、ペプチドおよびタンパク質の研究 泉屋 信夫——81
- 一般論文 堀場製作所におけるソフトウェアへの取り組み 酒井 俊英——88
- 卓上形蛍光X線元素分析装置 (MESA-500) 吉良 昭道——95
- ◆施設紹介 多層膜干渉フィルタ生産用全自動真空蒸着装置 祇園 聡・壽見 芳正——104
- ◇一口メモ 血液分析用試薬の保管方法 臼井 誠次——108
- ◇知有権メモ ——109
- ◇社外技術発表リスト(1992年11月～1993年4月) ——111
- ◇バックナンバー掲載記事 ——112
-



□Foreword	HORIBA and Infrared Applied Technology Kozo Ishida——3
□Guest Forum	Outline of Infrared Spectroscopic Techniques Akiyoshi Mitsuishi——5
.....	
●Feature Articles	Measurements of the Atmospheric Greenhouse Gases Dynamics in Land Ecosystems Yoshinobu Harazono, Akira Miyata, Hajime Mikasa——13
	Determination of trace amount of non-ionic surface active reagent by HPLC with micro-FTIR using pin-point condensation technique---High sensitivity detection and HPLC separation method for polyethylene glycol alkyl ether and polyethylene glycol alkylphenyl ether-- Setsuko Iso, Masahiko Ikeda——23
	Analysis of Reflectance Spectra by Kramers-Kronig Transformation Juichiro Ukon——29
	Oil Concentration Meter(OCMA) Ryousuke Fukushima——39
	Portable Automotive Emission Analyzer for Automobile Repair and Inspection (MEXA-324G) Kennosuke Kojima——45
	Tympanic Thermometer (IT-500M) Naoyuki Matsumoto, Yuiji Tsujioka, Hirofumi Sakoda——52
	Pyroelectric Infrared Sensor Koichi Matsumoto, Kazutaka Okamoto——57
	Pneumatic Infrared Detector Junji Aoki——64
	Highly Functional Infrared Multilayer Interference Filter for Supporting Infrared Gas Analyzers Masahiko Ishida——72
.....	
□Guest Forum	Studies of Amino Acids, Peptides and Proteins by Polarimeter Nobuo Izumiya——81
.....	
●Selected Topics	HORIBA's Involvement in Software Toshihide Sakai——88
	Desktop X-ray Fluorescence Element Analyzer (MESA-500) Akimichi Kira——95
.....	
◆New Facility	Fully Automatic Vacuum Deposition Unit for Producing Multi-layer Interference Filters Satoshi Gion, Yoshitada Sumi——104
◇Short Notes	How to Store the Blood Analysis Reagent Seiji Usui——108
◇Patents——	109
◇Technical Reports List——	111
◇Articles List of Readout No.5 and 6——	112



赤外線は私たち人類の発展に必要な多くの物質との相互作用を持っていることから、化学分析の分野や工業分野において重要な役割を果たしている。

わが社における赤外線分析計の開発は1955年にさかのぼる。当時、pH計に続く事業の柱としてガス分析計の開発が検討され、ガスクロマトグラフ法か赤外線吸収法か、さらに分散方式かそれとも非分散方式にするのかという議論がなされた。結果として分析・計測の原点である、高速応答性、高い再現性、高い信頼性、そしてメンテナンス性に優れた非分散形赤外線法の採用が決定された。

その背景には、堀場社長(現会長)の『分析原理は物理的に明快であること』という考え方と、当時、重化学工業化が急速に進む中で、反応の制御用として工業用プロセス連続ガス分析計のマーケットが大きく開け始めていたということがあった。

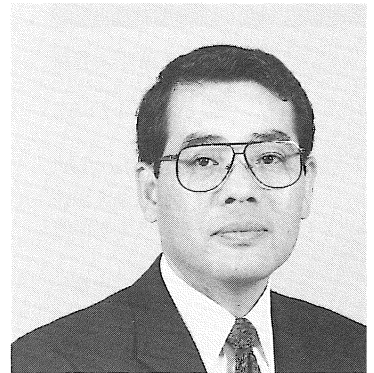
それ以後、赤外線分析計は工業用から自動車の排気ガスの計測に代表される環境用計測器として、今日もなお、当社の主力製品であると同時に今後ますますその市場が拡大していくと考える。もちろんこの間に絶えず技術的改良が加えられて、コストパフォーマンスも飛躍的によくなった。

わが社における赤外線分析技術のエポックとしては、まず、コンデンサマイクロフォンによるニューマテック検出器をベースとしたこと、そして、当初零位法であったものを1962年に直接偏位法へ切り換えたことである。この時期から、基本要素部品であるフッ化リチウムやフッ化カルシウムなどの赤外線透過窓用の結晶の製造を開始した。

使用過程車のアイドルCO規制が始まった1970年には、従来の概念を打ち破った低コストの可搬型赤外線分析計の開発に成功し、分析機器の量産時代が到来した。

自動車排ガス規制や煙道排ガス規制の強化に伴う測定レンジの高感度化の要求と相まって、干渉問題の解決を迫られることになった。これらの要求を満たすため、1973年には自社で多層膜赤外線干渉フィルタの製造を開始し、同じ頃デュアルデテクタ方式による干渉影響低減法の開発に成功し、目的成分と干渉成分の弁別比が一挙に2桁改善された。また、この時期には、さらなる高感度化への対応と安定性の要求に対し流体そのものによるクロスフローモデュレーション方式の開発に成功し、感度、安定性の飛躍的向上が図れることになった。実に感度では2桁以上、ドリフトとくにゼロドリフトを完全になくすことが可能となった。

この様な非分散形赤外線分析計の開発の流れの中で、新たな取り組みとしてフーリエ変換を用いた干渉形赤外分光分析計を開発し、汎用型への展開と平行して、自動車排ガス専用の多成分連続測定機への展開を図りつつある。一方、用途の広がりや低コスト化の市場要求に応えるため、半導体赤外線検出器や焦電赤外検出器を用いた分析計の開発を行い、前者は超高速排ガス分析計としてミリ秒単位の情報を得ることが可能となり、後者では3成分の同時測定ができる小型軽量で低コストの量産型赤外分析計を提供することが出来るまでになった。



常務取締役

石田 耕三

工学博士

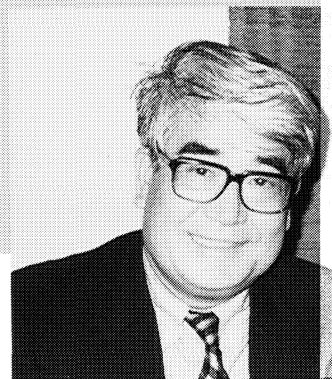
Kozo Ishida, Dr. Eng.

Managing Director

一方、わが社として分析計以外の新しい赤外線技術、製品への取り組みとして、サーモパイル赤外線検出器を用いた非接触温度計は、工業用は勿論のこと、鼓膜体温計などへの展開を通じてわが社の赤外線利用技術の製品として新たな地位を築きつつある。また、焦電検出器は、セキュリティや自動スイッチなど生活の場のセンサとしてあらゆる場面でお目にかかる時代になり、そのセンサ市場も急速に広がってきている。

オゾン層の破壊にともない降り注ぐ紫外線が生体系へ影響を与え始めているといわれている。確かに紫外線やX線など高いエネルギーの電磁波を使うことで科学技術の進歩が加速されてきたことは事実であるが、生活環境の中ではなじみにくい領域であり、取扱いにしても専門の領域からでにくいと思う。

一方、生体に優しい可視から赤外領域の電磁波を用いた分析技術や応用製品は身近なものとしてますます広がりを見せてくると考えられる。1968年に始めてわが社の赤外線分析計に出会い、70年に入社してからこの方、赤外線分析計の開発に直接間接に携わってきた小生にとって、赤外線技術のこれからのさらなる進歩を願うと同時に、世界の人々に役に立つ多くの製品が生まれであることを願ってやまない。



龍谷大学理工学部教授

三石 明善

Akiyoshi Mitsuishi, Dr. Sci.

大阪大学名誉教授  
理学博士

## &lt;略歴&gt;

1948年：京都大学理学部卒業  
 1950年：同上大学院特別研究生  
 前期終了  
 1964年：大阪大学工学部助教授  
 1968年：大阪大学工学部教授  
 1968年～69年：  
 アレクサンダーフォン  
 フンボルト財団奨学生  
 西ドイツフライブルク  
 大学留学  
 1989年：大阪大学定年退官  
 同年：龍谷大学理工学部教授

## &lt;研究分野&gt;

光物性  
 赤外及びラマン分光

## &lt;研究業績&gt;

「赤外分光と光散乱分光」  
 (実験物理学講座第6巻, 光学  
 技術, 第11章, 桑原五郎編, 共  
 立出版)  
 「赤外線工学」(共著, オーム  
 社)

## &lt;趣味&gt;

スポーツ(野球, テニス),  
 音楽鑑賞, 推理小説

## 1. はじめに

赤外線は周知のように、1800年にHerschelによって発見された。彼は分光された太陽光の強度分布を測定していて、赤外の外側の目に見えない所に置かれた水銀温度計が赤色部よりさらに高い温度上昇を示すことを見出した。Hudson<sup>1)</sup>によると、Herschelはこれをinvisible rays, thermometric spectrum, the rays that occasion heatとかdark heatとか述べていて、infraredという言葉は1880年代までの文献には出ていないとのことである。なお、これが熱線のような特殊なものでなく、可視光と同じ電磁波であることを確立したのはAmpere(1835年)である。

赤外線は①目に見えない、②光子エネルギーが小さい、③波長が長く散乱されにくい、④物体の熱放射として放射されている、⑤多くの物質に吸収され易く、その温度を上昇させるなどの特色を持っている。

光子エネルギーの小さい赤外領域(波長で0.75  $\mu\text{m}$ から1 mm位まで)には、分子の回転・振動、固体の格子振動を始めとする多様な励起があり、これらの基礎研究およびその分析・評価への応用が精力的に行なわれてきている。このための分光法、光学素子、分光装置の研究開発は目覚ましいものがある。

物体の熱放射は黒体の場合、その温度をT(K)、分光放射強度のピーク波長を $\lambda_M$  ( $\mu\text{m}$ )とすると、 $\lambda_M T = 2,898 \div 3,000 (\mu\text{mK})$ の関係がある。常温で10  $\mu\text{m}$ 、1000Kで3  $\mu\text{m}$ とそのピークは赤外域にあり、これから温度計測・リモートセンシング応用が、主として検出器を含めた検出系の進歩と共に発展し、多方面に利用されている。

目に見えず、散乱されにくい性質は、赤外光通信として利用され、第2次大戦では、ドイツでリモートセンシング技術と共に強力に研究され、実戦に供されたとのことである<sup>2)</sup>。しかし現在では、光ファイバーを用いた近赤外光通信の方が、研究開発の主力であり、中赤外域の赤外光ファイバーも各種研究されているが、ごく近距離のエネルギー輸送や温度情報伝達などに用いられ、赤外光通信にまでは至っていない。

金属以外の多くの物質が赤外線を吸収することは、赤外線による乾燥・加熱に応用される。この分野も古くから開発されていたが、本格的に注目されだしたのはFordが車輛の塗装の乾燥に大型の赤外乾燥設備を導入してからである(1935年)。当時は赤外線電球が用いられていたが、現在は、被加熱物質の赤外吸収バンドと合致した放射分光分布をもつセラミックヒーターが開発され、多方面へ実用されている。

これらの赤外線の技術の発展には、近年のコンピューターによる機器の機能・操作制御、データ処理技術の目覚ましい進歩や、半導体を始めとする種々の機能性材料の開発なども大きく寄与している。



筆者は、永年、遠赤外域の固体分光の研究に従事してきたので、ここでは紙数の関係もあり、分光分野についてだけ展望する。その他の分野について関心のある読者は文献を参照されたい<sup>3)</sup>。

## 2. 分光分野

分光測定には、光源、分光系、検出系それに試料系などが必要である。図1に、赤外域の主な光源、分光法および検出器を示してある。図の上部に全赤外域の波長区分が示してある。分光学では0.75~2.5 $\mu\text{m}$ を近赤外、25 $\mu\text{m}$ までを普通赤外または中(間)赤外、それ以上約1mmまでを遠赤外と区分していたが、1960年に50 $\mu\text{m}$ 以上を遠赤外とすることが勧告されている<sup>4)</sup>。25 $\mu\text{m}$ はKBrプリズム分光の限界で、現在でも多くのフーリエ変換分光装置は25 $\mu\text{m}$ (400 $\text{cm}^{-1}$ )までのものが多いし、ここでは区分にあまりこだわらないことにする。

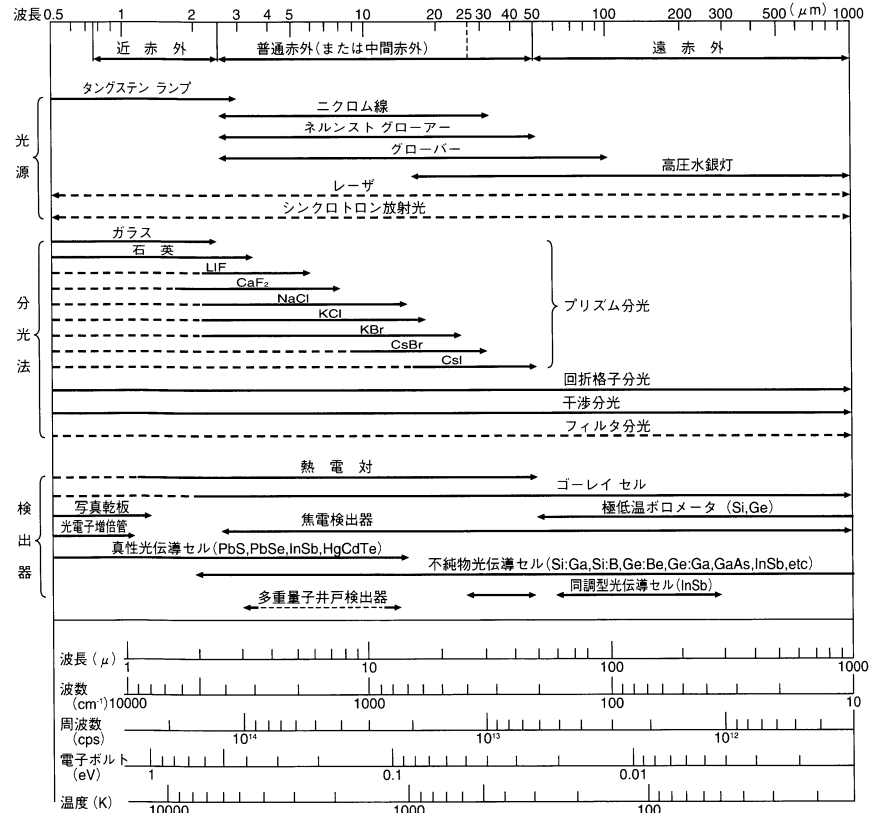


図1 赤外域の主な光学素子の使用波長域  
Frequency ranges used in main optical elements in the infrared range

## 2.1 光源

通常の赤外分光測定は、広い領域に亘っての透過(吸収)スペクトルや反射スペクトルに関するものである。そのためには、赤外全域に亘って放射強度の強い光源が必要で、従来から熱放射体が用いられている。約 $100\mu\text{m}$ 以下の赤外域にはグローバー、遠赤外域では水銀灯が依然として用いられ、新しい発展はない。波長が広い領域に亘って可変であるレーザーがあれば、理想的な分光系不要の光源になる。現在の所、ある限られた領域に対して、非線形光学効果を利用したものなど各種のものが報告されているが、実用には至っていない。ただ鉛塩系の混晶( $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ ,  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ など)から成る半導体レーザーは、約 $3\mu\text{m}$ から $30\mu\text{m}$ 位までの領域をカバーし、市販品もあり、超高分解能スペクトルなどの研究に用いられている<sup>5)</sup>。勿論、各種の離散的レーザーは高磁場と組合わされて、遠赤外ESR、サイクロトロン共鳴、磁気共鳴などの共鳴現象に重用されている。また、光励起遠赤外レーザーは、数種の気体分子を用いることにより、遠赤外全域を平均 $7\text{cm}^{-1}$ の波数間隔でカバーできるので、高純度・高輝度の光源として利用されている。

現在、精力的に研究の行われているシンクロトロン放射光や、自由電子レーザーは、赤外全域をカバーできる高輝度光源になりうるが、まだ大型で設置場所での測定が行えるだけである。

サブミリ波領域は、不十分な水銀灯のほか、後進波管(BWO)や、固体発振器とその通倍が用いられているが、優れた光源の研究の待たれる領域である。

## 2.2 検出器

検出器は、その検出原理から一般に熱型と量子型(これに整流型を加えることもある)に分類される。また、素子の構成から、単素子と多素子(1次元アレイと2次元アレイ)がある。検出器の性能指数としては、波長感度、時定数、NEP(雑音等価パワーで最小の検出パワーを示す)およびこの逆数を規格化した $D^*$ などがある。

分光測光には、殆どの場合、単素子検出器が用いられる。検出器も、1950年代の半導体を中心とする物性研究と結晶育成技術の進歩により、図1に示す高感度な量子型半導体検出器や極低温ボロメーターが導入され、現在もまだそれらの性能の改善や新しい検出器の開発が推進されている。例えば不純物半導体検出器については、初期には全域にGeを母体とするものが用いられてきたが、シリコン技術の進歩により約 $30\mu\text{m}$ 以下はSiを母体とするものに代わってきている。

市販の回折格子分光装置では依然として熱電対が用いられている。フーリエ分光装置(分光法も含めて以下FT-IRと略する)では、処理する光強度が従来の分光法に比べ比較的大きいので、感度は他の検出器に比べ低いが、数kHzまでの周波数応答を持ち、常温で使用でき、取扱いも容易で丈夫な焦電検出器が汎用されている。高感度を必要とするときは、窒素冷却のMCT( $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ )検出器が用いられる。遠赤外

では、図1の極低温ボロメーター、不純物半導体検出器が用いられる。

これらの検出器の検出限界は、背景放射光の雑音で決められる(BLIP: Background limited photodetector)。最近、赤外線天文学が急速に進展し、背景光も著しく小さい(3Kの黒体放射)宇宙空間での赤外測定が行われている。Ge:Ga(長波長限界 $120\mu\text{m}$ )やこれに加圧したもの( $205\mu\text{m}$ まで延びる)が、新しい不純物ドーピング法の開発などとも関連して強力に研究され、NEPで $10^{-15}\sim 10^{-17}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$ が、達成されている。この場合はプリアンプなどの増幅器にも特別な配慮をしなければならない。

検出器も狭帯域の感度を持ち、そのピーク波長を広い波長域に亘って変化できる波長同調型のものがあれば、原理的には分光器不要の分光ができる。図1に示してあるInSb同調型光伝導セルは、高磁場における不純物サイクロトロン共鳴を用いる狭帯域検出器であるが、従来型に較べ特別な利点はなく実用されていない。後に述べる半導体の不純物準位の光学的および熱的2段階励起による光伝導も、磁場によりある波長域に亘って同調型にでき、検出器としての可能性が指摘されている。最近、精力的に研究されている多重量子井戸構造の検出器は、井戸の幅や高さによって同調波長を可変にできるバンド型波長感度を持つ光伝導検出器であるが、まだ今後の研究に待つ所が大きい。

### 2.3 光学材料

赤外分光は、プリズムによる分光から始まり、図1に示すアルカリハライド、セシウムハライド、アルカリ土類ハライドなどの良質な大きな結晶が育成され、窓板などの光学材料にも用いられてきた。回折格子分光やFT-IRの進歩と共にプリズム分光はすたれたが、ATRプリズムや試料保持基板、窓材などに透過特性に優れ、耐湿性で整形・加工も容易な光学材料は依然として重要である<sup>6)</sup>。

結晶育成技術の進歩と共に、高純度の大きなSiやGeの結晶、CVD法による良質な大口径のZnS、ZnSe、CdTeなどの結晶が市販され、赤外光学材料として活用されている。ダイヤモンドは、SiやGeと同じ共有性結晶で2音子過程による弱い吸収しかなく屈折率も比較的low、全赤外域に透明な優れた光学材料であるが、まだ大きな結晶は育成されない。強力な赤外レーザー用の窓材としては、米国のプロジェクト研究で既に吸収係数 $10^{-5}\text{cm}^{-1}$ 程度の高純度のものが開発されている。赤外光ファイバーも銀ハライドやタリウムハライド、カルコゲナイドガラス、重金属フッ化物ガラスが研究されている。宇宙応用には、耐環境特性の優れた材料が研究されている。

### 2.4 分光装置と測定法

1950年前後から市販されて、赤外分光の普及に大きな貢献をしたプリズム分光装置は、その後回折格子分光装置によって駆逐され、さらに現在はFT-IRが全盛である。FT-IRは、周知のように、同時測光の利点(Fellgett advantage)と明るさの利点(Jacquinot



advantage)があり、さらにHe-Neレーザー干渉縞で制御されている波数精度の高い利点もある。市販のFT-IR装置と回折格子分光装置について、検出器の差なども考慮にいれた理論的比較でも、FT-IRの有利さが示されている<sup>7)</sup>。

また機器は、コンピューターで機能・操作制御され、データ処理されている。これらのため、従来、不可能か困難であった多くの測定が可能になり、赤外分光の応用分野は多方面にまたがり多彩になっている<sup>8)</sup>。

現在、大体 $4600\text{cm}^{-1}$ から $400\text{cm}^{-1}$ までの波数域を測定するマイケルソン型のFT-IRが最も多く市販されている。これらは大別して小型低価格の簡易型(波数分解 $\Delta\nu = 4\text{cm}^{-1}$ )小型低価格であるが多機能な中級器(例えば $\Delta\nu = 2, 4, 8\text{cm}^{-1}$ )、および高感度・高安定で多機能な高級器( $\Delta\nu : 0.5, 1, 2, 4, 8\text{cm}^{-1}$ )がある。これらの装置は、マイケルソン型干渉計の移動鏡をステップ走査でなく、定速走査する型で、多数回の積算も容易に行なえる。

さらに、高分解能な機種( $\Delta\nu \sim 0.002\text{cm}^{-1}$ )や、真空中で遠赤外( $>10\text{cm}^{-1}$ )まで測定可能な機種も高価であるが市販されている。また、赤外顕微分光測定を専門に行なう機種や、干渉部を共有したFT-IRとFT-Raman共用の機種も市販されている。

初期には多くの場合、定型試料に測定が限られていた。即ち、適切な面積・厚さの平行平板(透過測定)か、片面が鏡面の試料(反射測定)である。このための整形、研磨などの前処理が面倒であった。最近では、非定形試料、微小試料、薄膜・表面吸着種など各種の形態の試料が測定できる種々の附属測定部品が開発され、容易に装置に挿入できるようになっている。いろいろな極限へ向かっての測定技術の開発・改良という立場でこれらを簡単に展望する。

#### (I)より長波長へ

遠赤外域には、分子の回転スペクトルや特色ある振動モード、さらに固体の非常に多彩な励起によるスペクトルが現れる<sup>9)</sup>。FT-IR装置は、現在 $10\text{cm}^{-1}$ (1 mm)までのものが市販されている。さらに注意深く自作された針金格子偏光干渉分光装置(Martin-Puplett型)で $2\text{cm}^{-1}$ (5 mm)までのものが報告され、市販もされているようである。約 $500\mu\text{m}$ から5 mm位の間領域は、インコヒーレントな光技術とコヒーレントな電波技術の境界領域で、光源、検出器、分光法について盛んな研究が行われている<sup>10)</sup>。

#### (II)より高分解能に

スペクトルの微細な構造の解析には、分解能 $\Delta\nu(\text{cm}^{-1})$ の小さいことが望ましい。市販装置では $0.002\text{cm}^{-1}$ が得られ、分子分光で振動回転構造や回転スペクトルや電気双極子禁制遷移などの精密な測定が行われている。固体でもGaAs中のSiの局在モードの同位元素効果による置換サイトの決定など興味ある結果が得られている。

#### (III)より小さく

微結晶等微小な物体や局所分析の測定など、FT-IRに顕微鏡の導入がルーチンになっ

ている。中赤外域で $10\mu\text{m}\phi$ の空間分解能が得られて多方面に応用されている<sup>11)</sup>。

#### (IV)より早く

FT-IR装置は、既に述べた利点により、高速走査で数十回から数万回の積算が行える。これにより信号・雑音比がよくなり、例えば、LB膜のモノレイヤーから数レイヤーの表面層の透過測定が可能になっている。

#### (V)より薄い層を

薄膜・表面吸着種、界面、表面モードなどの研究が大きな関心を持たれ、FT-IRは有力な手段になっている<sup>12)</sup>。高感度反射法(reflection absorption spectroscopy : RAS)は、金属面の吸着種や薄膜を測定する手段である。75°~89°の大きな入射角で鏡面反射させると、入射面に平行な偏光成分は、入射波と反射波が定在波を形成し大きな電場が得られ、通常の透過測定との10~50倍の吸収強度が得られる。試料のついた鏡面を向い合わせて多重反射させると、この効果は増強されるが、反射するたびに強度は弱まるので、反射回数は限られる。RASは鏡面に垂直な電気双極子を持つ振動モードを検出する。また金属面の反射による効果なので、厚い膜には有効でない。

減衰全反射法(attenuated total reflection : ATR)は、高屈折率媒質内での全反射の場合、低屈折率側の媒質にしみ出るエバネッセント波による吸収を利用する方法である。この方法は内部反射分光法(internal reflection spectroscopy : IRS)ともいわれ、全反射素子(internal reflection element : IRE)としては、ZnSe、KRS-5、Si、Geなど高屈折率結晶の三角柱や半円柱の形が用いられている。試料は、全反射面に密着したり、コートして測定し、非常に多くの物質に適用できる。侵入深さは全反射角、IREの屈折率などで変えられ、RASよりは厚い膜が測定できる。全反射で、反射損失はないので細長い直方体のIREで多重反射させるとより効果的である。IREの全反射面と試料面にギャップを置いた配置をOtto配置といい、表面ポラリトンモードなどの測定に用いられる。

また金属面上の薄膜の発光スペクトルを、面の法線に対して大きな測定角で測定すると、表面に垂直な振動双極子成分を持つモードが大きな強度で測定される。

#### (VI)不定形物質を

従来、粉末試料はKBr錠剤法やNujol法で測られていたが、最近では拡散反射法(diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy : DRIFT)や光音響法(photoacoustic spectroscopy : PAS)が用いられる。DRIFTは、KCl、KBrの粉末に希釈した試料の拡散反射を測定する方法で、試料の調整が簡単である。PASは、測定試料を不活性ガス(ヘリウムやアルゴン)と共に赤外透過窓付きの小室に密閉する。断続した赤外光を照射すると、物質が赤外光を吸収し、温度が周期的に変化する。これによって生じるガスの圧力の変化を高感度マイクロフォンで測定する。この方法は、粉末のほか、ゴムや皮革や繊維などそのままの形態で測定できるので非常に簡便な方法である。

### (VII)より弱い吸収を

光ファイバーとか赤外強力レーザー(HF2.7 $\mu$ m, DF3.8 $\mu$ m, CO<sub>2</sub>5.25 $\mu$ m, CO<sub>2</sub>10.6 $\mu$ m)の窓材など、できる限り吸収の弱い物質( $\alpha \sim 10^{-5}\text{cm}^{-1}$ )が追求され、そのためのレーザーカロリメトリーなどの新しい測定法が開発された<sup>13)</sup>。

現在、ミリ波域でジアイロトロン<sup>14)</sup>の低吸収窓材開発が要請されている。

### (VII)より微量な不純物を

赤外分光でどれだけ微量な不純物を測定できるかも興味ある問題である。半導体の電子的な浅い不純物準位の測定には光熱イオン化分光法(photo-thermal ionization spectroscopy : PTIS)が有用である。これは遠赤外光でドナー(アクセプター)を基底状態から励起状態へ励起し、ついで熱的にイオン化して自由になった電子(ホール)を光伝導で測定する方法で、光励起のエネルギーの波数に光伝導のピークが出る。ゼロバックグラウンドの測定であるから高感度で、ホール効果と組合わせてGe中の $10^{10}\text{cm}^{-3}$ の浅いドナー不純物の検出・同定が行われている<sup>14)</sup>。

このほかにも、時間分解とかいろいろあり測定法もいろんな面で極限への努力や新手法の開拓が続けられている。

## 3. おわりに

予定の枚数をかなり超過したが、赤外分光は市販品の普及と相伴って、非常に多方面に応用され、またさらなる改良、開発が続けられているが、これらのすべてに言及することはできない。実際の応用例については、各メーカーがアプリケーションデータ集を発行しているし、また適当な文献を参照されたい<sup>8, 15)</sup>。

近年、レーザーラマン分光も、CCDの導入やFT-Ramanの開発などで急速な進展をとげている。赤外分光とは相補的な面も多いがよきライバルとして両者の益々の発展を願いたい。

### 参考文献

- 1) R.D.Hudson : "Infrared System Engineering" ,Wiley-Interscience(1969)
- 2) R.D.Hudson and J.W.Hudson : "The Military Applications of Remote Sensing by Infrared" Proc. IEEE,63,No.1,pp.104-128(1978)
- 3) 赤外線技術研究会編 : "赤外線工学" オーム社(1991)  
日本赤外線学会誌, 1. No.1, No.2(1991), 2. No.1, No.2(1992)  
三石明善 : "赤外線技術概論" 精密工学会誌 56,no.11, pp.1957-1960(1990)
- 4) "Transaction of the Triple Commission for Spectroscopy" ,J.Opt.Soc.Amer. 52,no.4, pp.746-747(1962)
- 5) 水谷由宏, 水谷郁夫 : "半導体レーザー分光応用" 分光研究 41,no.5, pp.339-349(1992)  
R.C.Eng,J.F.Butler,and K.J.Linden : "Tunable diode laser spectroscopy"



- Opt.Eng. 19,no.6 pp.945-960(1980)
- 6) J.A.Savage : "Infrared Optical Materials and their Antireflection Coating" Adam Hilger Ltd.(1985)
  - 7) P.R.Griffiths,H.J.Sloane, and R.W.Hannah : "Interferometers vs Monochromators: Separating the Optical and Digital Advantages" Appl.Spectr. 31,no.6 pp.485-495(1977)
  - 8) 化学方面ではAnal.Chem.64 no.12,770R-303R(1992). 一年置きに主な成果とその文献が出ている.  
坪内正造, 田中誠之, 田淵三生(編), 赤外・ラマン振動(I)基礎と最近の進歩(1983)(II)現状と将来の展望(1983)(III)ハイテク時代の基礎技術と応答(1986)南江堂, 固体についての文献は三石明善: "赤外分光と光散乱分光" (実験物理学講座第6巻 桑原五郎編 光学技術第11章 437頁-623頁(1984))
  - 9) J.R.Izatt : "Far Infrared Science and Technology" ,Proc.SPIE 666, pp.1-217(1986)  
M.N.Afsar and K.J.Button : "Millimeter-wave Dielectric Measurement of Materials"  
Pros. IEEE 73 no.1, pp.131-153 (1985)
  - 10) 阪井清美 : "遠赤外分光技術" 分光研究 42,no.1, pp.40-61(1993)
  - 11) J.E.Katon and A.J.Sommer : "IR Microspectroscopy" Anal. Chem. 64 no.19, pp.931A-940A(1992)  
R.G.Messerschmidt and M.A.Harthcock (eds) "Infrared Microspectroscopy-Theory and Applications." Marcel Dekker. Inc. (1988)
  - 12) 末高治 : "赤外および可視・近紫外領域の分光学と固体表面情報" 分光研究,  
31, no.3 pp.195-210(1982)  
S.R.Culler, H.Ishida, and,J.L.Koenig : "The Use of Infrared Method to Study Polymer Interface" Ann.Rev. Mater.Sci. 13, pp.363-386(1983)  
D.M.Back : "Fourier Transform Infrared Analysis of Thin Film" in Physics of Thin Film 15(Thin Film for Advanced Electronic Devices,eds.M.H.Francon and J.L.Vossen), pp.265-310(1991)
  - 13) A.Hordvic : "Measurement techniques for small absorption coefficient:recent advances" Appl.Opt. 16,no.11 pp.2827-2833(1977)  
三石明善 : "高出力赤外レーザー窓材の光吸収" レーザー研究 6,no.1, pp.3-15(1978)
  - 14) E.E.Haller : "Semiconductor Physics in Ultra-Pure Germanium" Festkorper Probleme 26 pp.203-229(1986),  
E.E.Haller, W.L.Hansen and F.S.Goulding : "Physics of Ultra-pure Germanium" Adv.Phys. 30, no.1 pp.93-138(1981)
  - 15) 錦田晃一, 西尾悦雄 : "チャートで見るFT-IR" 講談社サイエンティフィック(1990)  
錦田晃一, 岩本金吉 : "赤外法による材料分析" 講談社サイエンティフィック(1986)  
平石次郎編 : "フーリエ変換赤外線分光法—化学者のためのFT-IR—" 学会出版センター(1985)

---

## Outline of Infrared Spectroscopic Techniques

A brief outline is given of the recent status of infrared spectroscopic techniques.

After introducing the main properties of infrared radiation and the applications based on them, the practical light sources, detectors and optical materials are discussed. Then the present feature of the Fourier transform infrared spectrometer and its various measuring techniques are described.

## 陸上生態系における大気温暖化ガスの動態を測る

# Measurements of the Atmospheric Greenhouse Gases Dynamics in Land Ecosystems

原 菌 芳信\*・宮 田 明\*・三 笠 元

Yoshinobu Harazono, Akira Miyata, Hajime Mikasa

### 【要旨】

大気中の温暖化ガスの濃度上昇が問題になっている。陸上生態系は、水田や湿地でのメタン発生、農耕地における亜酸化窒素の放出など、大気温暖化ガスに深く関与しており、その動態把握は重要である。本論文では、水稻群落上のメタン濃度の日変化を二酸化炭素濃度と比較しつつ明らかにし、フラックスを評価した。また、人為的な発生源を含む広域的な陸上生態系におけるメタンフラックスを評価し、早春に水田と同レベルのフラックスがあることを示した。さらに、低濃度メタン測定用の非分散形赤外線分析計を開発し、これにより草地においてメタンの吸収フラックスがあることを明らかにした。

### Abstract

Recently, the increasing concentration of atmospheric greenhouse gases has become a problem. Land ecosystems are contributing considerably to atmospheric greenhouse gases through the generation of methane gas in paddy fields and swamps, and the emission of nitrous oxide in arable land, and it is now important to understand the dynamics of land ecosystems. This paper clarifies the daily changes of methane concentrations in wetland ecologies while comparing the concentration of carbon dioxide, and evaluates flux. This paper also evaluates methane flux in wide-area land ecosystems including artificial sources of generation, and shows that there is the same level of flux in early spring as that of paddy fields. Furthermore, this clarifies the fact that there is absorption flux of methane in grasslands.

### 1. はじめに

温室効果ガスである二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)、メタン(CH<sub>4</sub>)、亜酸化窒素(N<sub>2</sub>O)などの大気濃度は年々増加しており、地球規模の気候変動との関連で、吸収源(sink)や発生源(source)の特定とその強度の把握が重要になっている<sup>1, 2)</sup>。CH<sub>4</sub>やN<sub>2</sub>Oの赤外放射吸収能はCO<sub>2</sub>の約30~100倍大きい<sup>3)</sup>ため、その大気濃度が低いにもかかわらず、大気温暖化への影響が大きい<sup>3)</sup>。これらの発生源には、工鉱業生産活動に伴う人為的起源のものと、地球の生態系(Earth Ecosystem)自体の営みの過程で放出される天然起源のものがある。

\* 農業環境技術研究所

河川や湖沼を含む陸上生態系では、光合成による植物へのCO<sub>2</sub>固定と、植物や土壌微生物によるCO<sub>2</sub>放出とがあり、各種生態系毎の収支の正確な把握が求められている。また、CH<sub>4</sub>は嫌気状態の土壌微生物により有機物が分解される過程で発生し、畑地や草地などでは好気性土壌微生物により分解され、N<sub>2</sub>Oは窒素化合物が土壌微生物により無機化される過程で生じる。陸上生態系ではsinkとsourceとが混在するため、多様な生態系毎に地域の変化や季節的変動があり、これらの定量的な実態解明が強く要請されている<sup>4)</sup>。

筆者らは、陸上生態系における大気温暖化ガスの動態を観測しており、最終的には地球規模での濃度変化に対する農耕地や林地などの寄与を評価することを目標としている。以下、陸上生態系におけるCH<sub>4</sub>濃度の実態とフラックスに関する結果を示し、現在進めつつある非分散形赤外線分析計(NDIR)を用いたCH<sub>4</sub>フラックス測定について示す。

## 2. 観測装置及び観測方法

### 2.1 フラックスの微気象学的な測定方法

自然生態系で観測されるフラックスは、植物群落や裸地面などと大気との間で交換されるガス(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub>など)や水蒸気などの単位時間単位土地面積当たりの鉛直方向の輸送量である。輸送の向きにより放出または吸収となる。測定方法としては、50 l ~ 1 m<sup>3</sup>のチャンバを対象群落にかぶせて内部ガス濃度の時間変化率から求める小スケールのチャンバ法<sup>5)</sup>と、植物群落上での濃度勾配からその気層での乱流拡散輸送量を求める微気象学的方法とがある<sup>6, 7, 8)</sup>。

微気象学的方法は、植物群落上の2高度z<sub>1</sub>, z<sub>2</sub>のガス濃度S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>と、ガスの鉛直輸送に関する乱流拡散速度Dを求め、両者の積として(1)式からフラックスFを求めるもので、ある程度の空間で、より自然状態の代表値が得られる特徴がある。

$$F = -D(S_2 - S_1) \quad \dots\dots(1)$$

Dは2高度の風速u<sub>1</sub>, u<sub>2</sub>の測定から空気力学的方法(2)式で、また純放射量Rn, 地中伝熱量G, 2高度の気温θ<sub>1</sub>, θ<sub>2</sub>と比湿q<sub>1</sub>, q<sub>2</sub>の測定から熱収支法(3)式により求めることができる。なお、κはKarman定数, dは地面修正量, C<sub>p</sub>, ρは空気の定圧比熱と密度, ℓは水の気化潜熱である。

$$D = \frac{\kappa^2 (u_2 - u_1)}{[\ln\{(z_2 - d)/(z_1 - d)\}]^2} \quad \dots\dots(2)$$

$$D = \frac{Rn - G}{C_p \cdot \rho \cdot (\theta_1 - \theta_2) + \ell \cdot \rho \cdot (q_1 - q_2)} \quad \dots\dots(3)$$

水田など湛水状態では、水深や流入・流出水量に依存する水への貯熱量の評価精度が低く、熱収支法より空気力学的方法の適用が多い<sup>9)</sup>。

### 2.2 陸上生態系における大気微量ガス濃度の測定

陸上生態系における微気象学的なフラックス測定では濃度勾配の測定精度とDの評価精度が鍵となる。生態系におけるガス濃度は、風速変動や日射強度の変化に伴って著しく変化するので、平均場における時間平均濃度を把握する事が重要



となる。CO<sub>2</sub>については十分な感度の非分散形赤外線分析計(NDIR)が開発されており、従来多くの成果が上げられてきた。他の大気微量ガスについては、大気中の濃度が低く十分な精度で測定できるNDIRはなかった。このため、ガスクロマトグラフ(Gas Chromatograph, GC)が多用されてきたが、非連続測定であること、分析試料が少ないことなど、生態系での測定には問題を含んでいる。フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)による大気微量ガス濃度の測定も可能であり、著者らはCH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>Oの濃度測定に利用しているが、連続測定という観点からは、NDIRが望ましい。

なお、ガス濃度の変動(c')と、超音波風速計などにより風速の鉛直成分の変動(w)を測定することにより、渦相関法を適用したフラックス( $F = \overline{c'w}$ )の測定が可能である<sup>10)</sup>。しかし、オープンパス型の赤外線濃度変動計が開発されているのはCO<sub>2</sub>と水蒸気のみであり、これら以外の大気微量ガスについては、濃度変動を計測可能な測定器が未開発である。一方、微量ガスやフラックス強度の弱いフィールドでの観測では、顕熱や潜熱輸送に伴う密度補正の必要性が指摘されており<sup>11)</sup>、渦相関法による観測の優位性が弱まりつつある。

### 2.3 非分散形赤外線分析計の低濃度CH<sub>4</sub>測定への応用

NDIRはセル中のガス濃度をリアルタイムで検出でき、大気を連続的に吸引し、適当な時間範囲で平均化することにより、その場の平均濃度を求めることができる。今回、低濃度で濃度変動が大きい陸上生態系でのCH<sub>4</sub>濃度を測定するためのNDIRを開発した。これは、気象庁綾里観測所で用いられている低濃度測定用のNDIR<sup>12)</sup>をベースとし、フィールドでの移動測定を可能とした。本装置の外観を図1に示す。

分析部は試料ガスとCH<sub>4</sub>を含まない雰囲気(比較)ガスとの濃度差を測定する差量式のクロスモジュレーション(流体変調)方式NDIRであり、NDIRの選択性と、試料ガスの前処理による選択性を組み合わせたところに特徴がある。構成ブロック図を図2に示す。

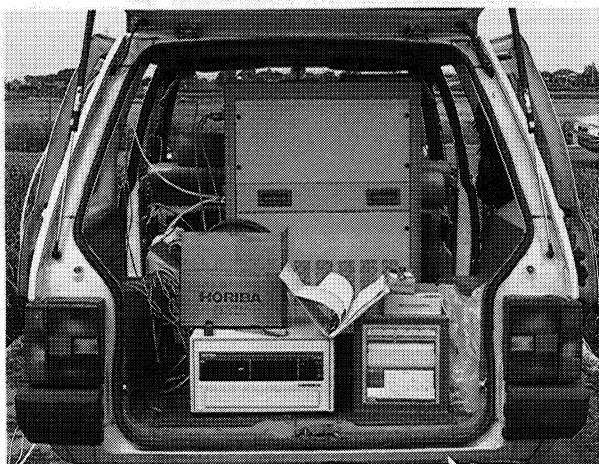


図1 水稲群落で観測中のフィールド用NDIRメタン分析計の外観  
Overview of the NDIR CH<sub>4</sub> analyzer developed for the measurements in natural ecosystem, such as paddy rice field.

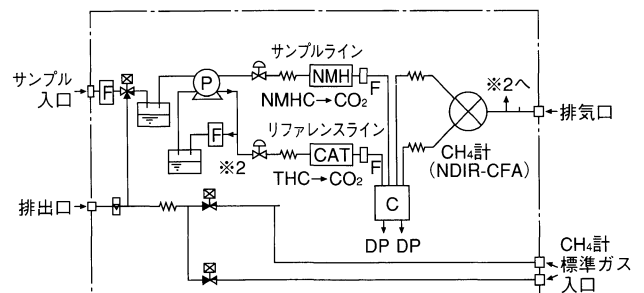


図2 NDIRメタン分析計の前処理部の構成ブロック図  
Block diagram showing the treatment part of the NDIR CH<sub>4</sub> analyzer.

試料ガスは加湿された後、CH<sub>4</sub>以外の炭化水素ガス(NMHC)を触媒(NMC)により酸化除去し、さらに電子冷却器により露点温度2.5℃に除湿されて一定流量で分析部へ導入される。分析後のガスは加湿後、全炭化水素ガス(THC)を触媒(CAT)

により酸化除去し、さらに電子冷却器で除湿されて比較ガスとして一定流量で分析部へ導入される。

NMCの酸化効率の特性を図3に示す。NMCはNMHCを完全に酸化除去させる温度条件ではCH<sub>4</sub>が10%程度損失するが、エタン(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)が50%程度除去される温度ではCH<sub>4</sub>の損失を抑えることができる。50%にまで除去されたC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の干渉については、NDIRの選択性により無視できる範囲に抑えることができる。その他の干渉成分についても、比較ガスとして試料ガスと同一温度に除湿しCH<sub>4</sub>以外のベースを試料ガスと同一としたものを用い、差量測定すること、干渉補償型NDIR方式であることなどにより、無視できる範囲に抑えることができる<sup>13)</sup>。

また、一定時間毎に2種の校正用標準ガスを導入し、ドリフトをチェックし、出力値を補正可能とした。

これにより、実験室環境下で、測定レンジ0~1/2/5/10ppm、最小検出感度10ppb以下を達成できた。なお、ここで示した最小検出感度とは、2分間隔で25回サンプリングしたデータの標準偏差( $\sigma$ )をノイズとし、その2倍の値(2 $\sigma$ )を最小検出感度とする定義に基づいた測定結果である。

本装置を用い、水田及び草地で観測を実施し、陸上生態系におけるCH<sub>4</sub>フラックス測定に関する問題点を検討した。

## 2.4 フィールド観測の概要

フィールドでの観測項目と測定器配置例を表1に、観測状況を図4に示す。

項目	測定高度(m)	装置
メタン濃度	1.8, 0.5	赤外線メタン計(堀場製作所, GA-360E)
二酸化炭素濃度	1.8, 0.5	赤外線CO <sub>2</sub> 計(富士電機, ZFU1DE2)
オゾン濃度	1.8, 0.5	紫外線吸収式オゾン計(Dasibi型) (ダイレック, 1006-AHJ)
乾球温度, 湿球温度	3.4, 0.6, 0.5	通風乾湿計(白金測温抵抗体 100 $\Omega$ )
風向	3.5	矢羽型風向計(牧野応用測器, VFO-16)
水平風速	3.4, 1.8, 1.0, 0.5, 0.2	サーミスタ風速計(本田工業, GeY-10)
全天日射量	1.2	熱電堆式日射計(EKO, MS-62)
反射日射量	1.2	熱電堆式日射計(飯尾電機, S-SR2)
正味放射量	1.2	通風式放射収支計(EKO, MF-11)
地中熱流量	-1cm	熱電堆式熱流計(EKO, MF-9)
地温	-5cm, -10cm	白金抵抗測温体 100 $\Omega$

表1 フィールドでの大気温暖化ガス濃度の測定時の微気象観測項目と測定高さ  
Observed elements and setup conditions of equipment for the measurements of atmospheric greenhouse gases dynamics in the natural ecosystem.

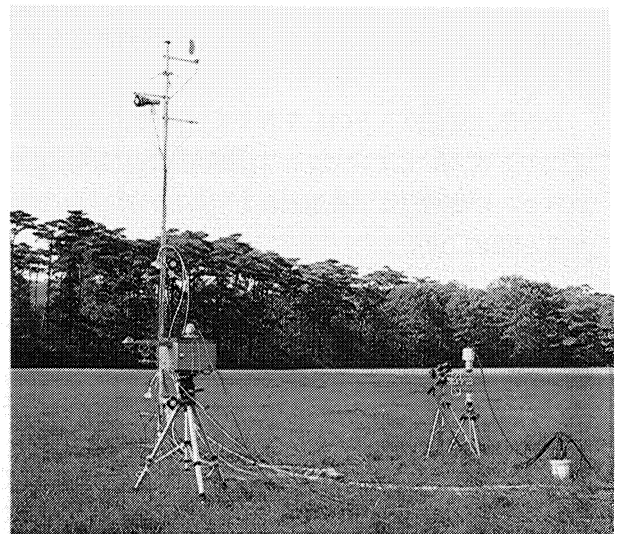


図4 牧草地における大気温暖化ガス濃度と微気象観測の様子  
Overview of greenhouse gasses measurement and micrometeorological measurements in the land ecosystem.

観測は、卓越風向に対して十分な吹走距離が得られる広い場所で実施し、高さ4 mの観測用ポールを建て、群落直上および群落上0.4~0.7mの2高度に空気の採取口を、これを含む5高度に風速計および日射計、通風乾湿計などを配置した。両高度の試料空気は、テフロン・チューブでNDIRに導入し、2分毎に電磁弁の切り替えて2高度の濃度を測定した。比較のため、同じサンプリング経路より導入した試料空気のCO<sub>2</sub>濃度とO<sub>3</sub>濃度を測定した。なお、1992年夏季までのCH<sub>4</sub>濃度測定では、空気採取口から吸引した空気を1~2時間毎に15~30分間テフロンバッグ(テドラ製)に採取し、これを実験室へ持ち帰りFTIRやGCで測定した。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 水稲群落上におけるCH<sub>4</sub>濃度およびフラックスの特徴

水稲群落上で観測したCH<sub>4</sub>濃度の日変化を図5に示す。静穏な大気が安定状態\*1の場合には、夕方から濃度が上昇し早朝に最大となり2 ppm以上の高濃度となった後、日射強度の増大に伴って日中のレベル(1.7~1.8ppm)に低下した。一方、夜間の風速が大きく大気が中立状態の場合には、夜間から早朝に顕著な濃度の増大は認められなかった。

\*1 安定状態

地面から上層へ向かって気温が高くなる順勾配の状態で、低温で密度の高い空気が下層にあるため、大気が安定となる。

CH<sub>4</sub>濃度の上昇は水田からのCH<sub>4</sub>放出を示しているが、地表付近の大気のCH<sub>4</sub>濃度には風速の影響、すなわち、大気の拡散による影響が大きいことがわかる。CO<sub>2</sub>濃度の日変化では、日中は光合成による吸収があり、夜間は呼吸による放出があるため、日変化に対して生態系が能動的であるのに対し、CH<sub>4</sub>の場合は、大局的には早朝に極大、午後に極小という日変化傾向であるが、大気安定度に依存した受動的な日変化と言える。

水稲群落直上の2高度間のCH<sub>4</sub>の濃度差の日変化を図6に示す。ここで、正の濃度差は群落から大気へのフラックスに対応する。図6では、時間的にばらつきがあるが、濃度差は日中は小さく夜間に大きくなる傾向が認められ、拡散の影響が大きい。水稲群落上での濃度勾配の最大値は225ppb/mで、生育中期に観測された。濃度分析にはGCを用い、1~2時間に10分間のサンプリングであったこと、分析試料が0.5mlと少ないことなどのため、図6に示したように濃度勾配の測定値にばらつきが生じたと考えている。

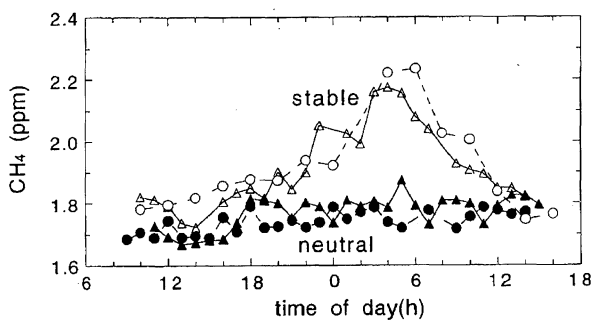


図5 水稲群落上のCH<sub>4</sub>濃度の日変化  
Daily variations of CH<sub>4</sub> concentrations over a paddy rice canopy under both stable and neutral atmospheric conditions.

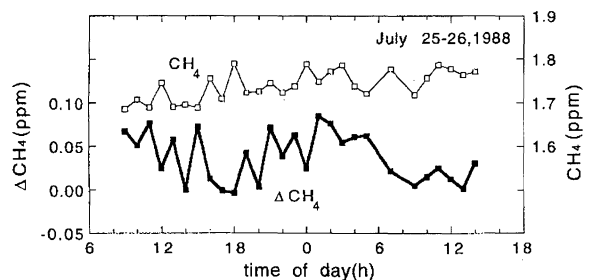


図6 水稲の生育が旺盛な時期の群落上のCH<sub>4</sub>濃度と群落直上2高度間(鉛直距離0.4m)の濃度勾配の日変化(1988年7月)  
Daily variations of CH<sub>4</sub> concentration and gradient of the concentration over paddy rice in its maximum growing stage.

水稲群落上の濃度勾配とその時刻の拡散速度を気象条件から求め、(1)式により各時刻毎のCH<sub>4</sub>フラックスを評価した。フラックスの最大値19mg/(m<sup>2</sup>h)は、水稲の生育中期に観測されたが、測定時刻毎のばらつきが大きかった。図7に昼間と夜間に区分した平均フラックスを示す。中干し後の8月中旬には、フラックスはほぼ0になり、その後湛水状態になると再びCH<sub>4</sub>フラックスが増大した。このような水稲の生育や圃場管理に伴うフラックスの季節的変化の傾向は、チャンバ法による観測結果と一致している<sup>(4)</sup>。昼間のフラックスは、中干しの8月下旬を除き、1.8~7.6mg/(m<sup>2</sup>h)の範囲である。また、夜間は大きい濃度勾配であるが拡散速度が小さいため、フラックスは昼間に比べて小さい。日積算フラックスは季節的に30~140mg/m<sup>2</sup>に変化した。水田でのCH<sub>4</sub>フラックスは土壤条件や施肥、栽培管理法によっても異なるが、この値はIPCCによる見積り<sup>(1)</sup>より低い値である。

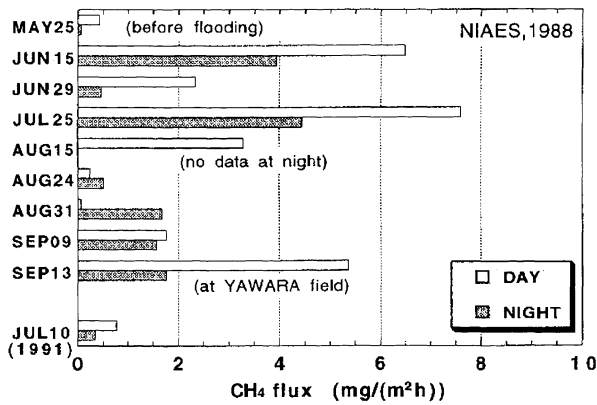


図7 水田における日中と夜間のCH<sub>4</sub>フラックスの季節変化  
Seasonal change of CH<sub>4</sub> flux over a paddy rice field.

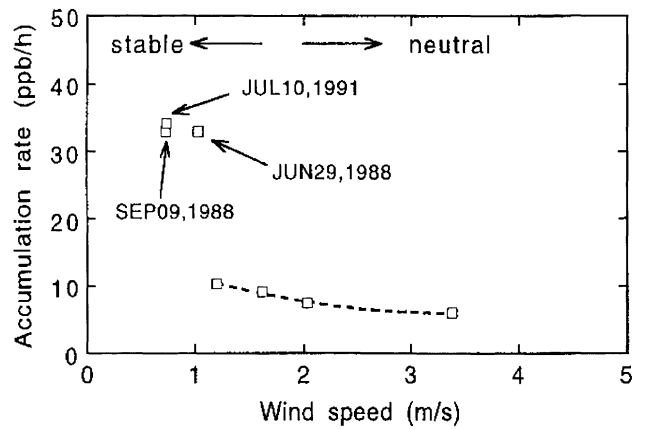


図8 陸上生態系における夜間のCH<sub>4</sub>濃度の増加率と風速との関係  
Relationship between wind velocity and accumulation rate of CH<sub>4</sub> concentration in the boundary layer of agricultural ecosystem.

### 3.2 広域的なフラックスの評価

農業環境技術研究所(農環研)の微細気象観測露場(150m×100m)のほぼ中央に設置された観測塔で、高さ25mと1.5mの2高度のCH<sub>4</sub>濃度ならびに微気象要素を測定した。周囲は畑地、水田、林地等が混在して分布しており、観測塔での観測値は半径2～4 kmの陸上生態系の平均的ガス濃度の状態を代表する。

夜間のCH<sub>4</sub>の濃度増加率と平均風速の関係を図8に示す。風速が1 m/s以下の場合には30ppb/hを越える濃度増加であるが、風速が1 m/sを越えると濃度増加率は10ppb/h以下になり、風速の増加に伴い低下している。風速が低く境界層大気が安定な静穏夜間には、安定層全体をひとつのチャンバとみなすことにより、簡単な1次元定常モデル(ボックスモデル)を用いて、広域的なCH<sub>4</sub>フラックスF<sub>0</sub>を評価できる<sup>15)</sup>。地上におけるCH<sub>4</sub>濃度の増加率をA<sub>0</sub>とし、安定層の上端(高さH)におけるフラックスが0で、安定層内の高度zにおける濃度増加率A(z)は高さとともに直線的に減少すると仮定すると、F<sub>0</sub>は次式で求められる。

$$F_0 = 0.5 A_0 (pM/RT)H \quad \dots\dots\dots(4)$$

pは気圧、MはCH<sub>4</sub>の分子量、Rは気体定数、Tは気温である。

微気象学的にフラックスが得られている水稻群落について、このモデルを適用して比較した結果を表2に示す。

Date	Nocturnal methane flux (mg/(m²h))	
	1-dimensiona model	Micrometeoro-logical method
June 29, 1988	0.55 - 2.2	0.45
Sep. 9, 1988	0.54 - 2.2	1.56
July 10, 1991	0.56 - 2.2	0.34

表2 空気力学的方法と境界層ボックスモデルにより求めた、大気が安定な静穏夜間のCH<sub>4</sub>フラックス  
Comparison of nocturnal methane fluxes evaluated in a stable calm condition by means of both the one-dimensional box model and the micrometeorological method.

安定層の高さHとして典型的な値である50～200mを用いた。両手法間の評価値には差があるが、微気象学的方法による拡散速度の評価精度は夜間低風速時に日中より低下することを考慮すると、このモデルで求められた値は妥当な範囲といえる。同様に、CO<sub>2</sub>の濃度増加率5.7ppm/hの場合に適用すると、0.26～1.0g/(m²h)のCO<sub>2</sub>フラックスが得られた。この値は微気象学的に求めたCO<sub>2</sub>フラックスとよく合致し、この時期の水稻群落の呼吸量としても妥当な値である。

大気が安定な夜間に観測塔で測定されたCH<sub>4</sub>濃度増加率から求めたフラックスは、2～3月の静穏夜間に、夏季の水田からのCH<sub>4</sub>フラックスに匹敵する値となった。周辺の農耕地土壌は乾燥状態であり植物活性も小さい時期に相当量のフラックスが観測されたことは、陸上生態系内に存在する人為起源や家畜などによる発生量が相当大きいことを示唆する。

### 3.3 フィールドにおける濃度変動とCH<sub>4</sub>の吸収フラックス

2.3節に示した非分散形赤外線CH<sub>4</sub>分析計を用いて、農環研観測露場(草地)で測定した結果を図9に示す。地上高0.3mと1.7mの2高度の試料空気を常時分析計

まで導入し、2分毎に電磁弁を切り替えることにより2高度のガスを分析した結果である。同じ試料空気をCO<sub>2</sub>分析計でも測定しており、図中にはCH<sub>4</sub>濃度とCO<sub>2</sub>濃度の経時変化と、風速、風向変化を示している。

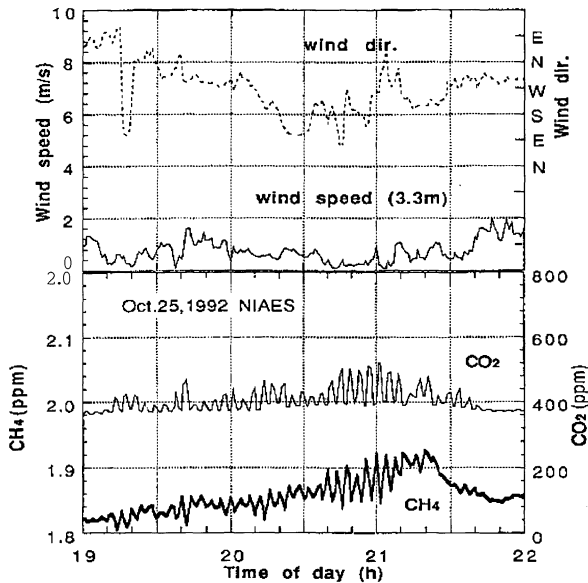


図9 日没後の草地上0.3mと1.7mのCO<sub>2</sub>濃度とCH<sub>4</sub>濃度の経時変化(地上0.3mと1.7mの試料空気を2分毎に切り替えてNDIRで分析)  
Change of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> concentrations and wind conditions over grass.  
Fluctuations of the both concentrations show the difference between the two heights (0.3m, and 1.7m above the ground surface) measured by the switching on every two minutes after sunset.

上下2高度のCH<sub>4</sub>濃度は4分周期の波動として捉えられ、風速が1 m/s以下の場合には振幅が増大し、2高度間の濃度差が拡大したことが明瞭である。日没後のため、CO<sub>2</sub>濃度は地上高0.3mのほうが1.7mより高く、植物や土壌微生物の呼吸で発生したCO<sub>2</sub>が地上から大気へ放出され、上向きのフラックスとなっている。CH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>の濃度変動を比較すると、CO<sub>2</sub>濃度が極大値の時にCH<sub>4</sub>濃度は極小値を示しており、CH<sub>4</sub>濃度変動の位相がCO<sub>2</sub>のそれとは半周期ずれている。これは、CH<sub>4</sub>の濃度勾配では、CO<sub>2</sub>とは逆に、地上1.7mのほうが地上0.3mより高いこと、すなわち、CH<sub>4</sub>フラックスは大気から地上へ向かう吸収フラックスであることを示している。草地におけるCH<sub>4</sub>の吸収フラックスは、草地の土壌中や植物に寄生する好気性微生物によりCH<sub>4</sub>が分解消失し、大気中のCH<sub>4</sub>が拡散により地表面へ輸送されていることを示す。このような、自然条件下でのCH<sub>4</sub>の吸収フラックスは、今回開発したNDIR方式の移動型CH<sub>4</sub>分析計により初めて観測された事実である。

### 3.4 CH<sub>4</sub>発生源近くの牧草地におけるCH<sub>4</sub>濃度とフラックス

牛が放牧されている牧草地(草地試験場、栃木県西那須野町)における11月上旬の測定結果を図10に示す。日中は2~3 m/sの風が吹き、境界層は弱い不安定から中立状態、16~17時に日没により安定状態となった後再び風が強まり中立となった場合である。牧草地には寒地性牧草が植えてあり、早朝にはかなりの結露が認められたが、土壌が湛水状態になることはなく、水田土壌のような嫌気性土壌微生物によるCH<sub>4</sub>発生はないと考えられる。しかし、牧草地には牛の糞尿が相当量排出されており、また糞尿の集積場所も点在することから、これらからCH<sub>4</sub>が放出されることは十分に考えられる状況である。



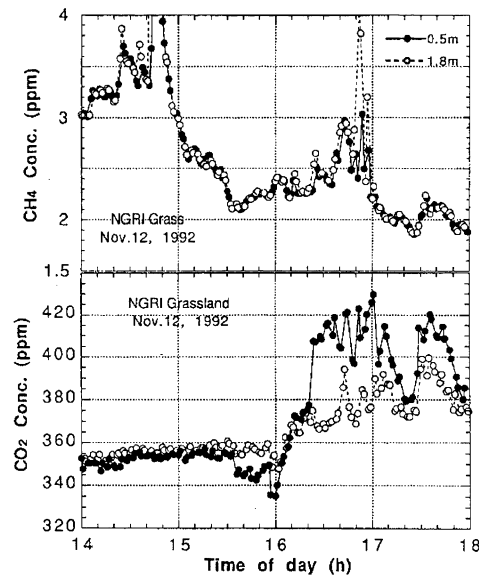


図10 周辺にCH<sub>4</sub>発生源が混在する牧草地でのCO<sub>2</sub>濃度とCH<sub>4</sub>濃度の経時変化（高さ0.5mと1.8mにおける試料空気を2分毎に切り替えてNDIRで分析）  
Dynamic responses of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> concentrations at two heights (black circle shows 0.5m, open circle is 1.8 m above the surface, respectively) measured over grass where CH<sub>4</sub> sources are distributed.

比較のためにCO<sub>2</sub>濃度の時間変化も図10に示しているが、日中は牧草によるCO<sub>2</sub>吸収のため、高さ1.8mと0.5mとの間に3～5ppmの濃度勾配が生じ、日没近くまで大きい変動は認められない。日没後は牧草と土壤微生物の呼吸により逆の濃度勾配となり、風速が変化したことから、CO<sub>2</sub>濃度も変動が大きくなった。

CH<sub>4</sub>濃度は風速が比較的高かった14～15時に3～5ppmの高濃度となり、最高8ppm以上を記録した。また、17時頃再び高風速となった時間帯にも上昇している。日中の平均濃度はつくば市での観測値より高く、時間的な変化が著しいことは、周辺の糞尿集積場所や観測地点の北約2kmにある養鶏場など、CH<sub>4</sub>の発生点源と推測される場所からの移流による影響と判断された。

高さ1.8mと0.5mとの濃度勾配では、CH<sub>4</sub>濃度が時間的に大きく変化しない場合には、大気から地表へ向かう弱い濃度勾配が観測され、下向きのフラックスであること、牧草地がCH<sub>4</sub>のsinkになっていることが確かめられた。この時の濃度勾配は大気のCH<sub>4</sub>濃度が高いほど顕著であり、牧草地のような畑地土壌の生態系では高濃度のCH<sub>4</sub>が移流してきた場合に、吸収フラックスが増大することを示唆する。一方、CH<sub>4</sub>濃度が大きいトレンドを持つ場合には(図10の15時前後)、今回の測定方法では2高度の濃度勾配を把握できない。したがって、CH<sub>4</sub>の発生源や吸収源が混在する陸上生態系での動態把握には、2高度の試料空気の濃度差を直接測定する差動型分析計(Differential Type)による観測が有効であり、測定器の開発が望まれる。

発生点源からの放出により高濃度のCH<sub>4</sub>ガスが付近一帯に停滞し高濃度となること、そのような場合の濃度勾配が大きくなることなどは、GCやFTIRを用いた従来の不連続測定では把握し難い現象であり、NDIR方式によるフィールドでの連続測定がCH<sub>4</sub>の動態に関して新たな知見をもたらすと言える。

#### 4. おわりに

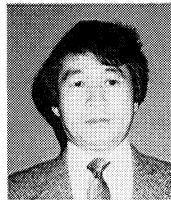
陸上生態系における大気温暖化ガスの動態は、植生状態により大きく異なり、短時間(小)スケールでは気象条件の影響が大きく複雑である。長時間(大)スケールでは、緯度や気候区分、地形、土地利用状況などによる差異と季節変化が重畳する。大気温暖化ガスの濃度上昇に関わっているのは、水田や湛水土壤からの発生や家畜の糞尿による陸上生態系のみならず、埋立地や廃棄物処理場など人為的発生、石炭石油の採掘に付随する放出など、様々である。大気温暖化ガス濃度の上昇を抑制するには、それぞれの発生源強度を正しく評価し、それぞれの寄与を明らかにすることが重要である。特に、陸上生態系では放出源と吸収源が混在することから、その把握は困難であっても重要である。これらにより、個別に効率的な抑制対策などが検討できよう。今求められているのは、より正しい実態把握であり、そのための手法と技術の開発と改善である。

筆者らは、種々の生態系における観測を継続中であるが、精度の高いフラックス評価には、フィールドで信頼度の高いデータが取れる分析計の普及が必要である。NDIRを用いた本観測研究により、CO<sub>2</sub>の場合と同程度のCH<sub>4</sub>濃度変化や濃度勾配を測定できることが実証され、種々の陸上生態系でのCH<sub>4</sub>濃度やフラックスの動態把握に有効であることが確かめられた。しかし、観測時の風速が低い場合、拡散速度を精度よく評価できず、多様な植生状態と気象条件で精度の高いフラックスを評価するには、分析計自体の分解能の向上の他、分析計の時間分解能と適合するサンプリングと解析手法を適用するなど、測定上の改善にも研究の余地が残されている。様々な気象条件下でのフラックスの定量的把握には、評価手法自体の理論的検討が必要と考えている。

#### 引用文献

- 1) Houghton, J.T., Jenkins, G.J. and Ephraums, J.J. Eds., "IPCC Scientific Assessment : Climate change", p365, Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K. (1990).
- 2) 気象庁気候問題懇談会 "温室効果気体の増加に伴う気候変化II", (1990).
- 3) 公害資源研究所地球環境特別研究室編 "地球温暖化の対策技術" オーム社, 東京, 329p (1990).
- 4) 陽捷行 "農業生態系から発生する微量ガスの温暖化への影響", 農及園, 66, 143-149 (1991).
- 5) 井上君夫・陽捷行 "草地土壤から発生する亜酸化窒素のフラックスの測定", 農業気象, 41, 145-149 (1985).
- 6) 青木正敏 "農業気象の測器と測定法: 光合成と呼吸の測定法", 日本農業気象学会関東支部編, 農業技術協会, 273-315 (1988).
- 7) 原菌芳信・山田千絵・西沢利栄 "ダイズ群落上の乱流輸送特性", 筑波大学水理実験センター報告, No.16, 13-25 (1992).
- 8) Thom, A.S., "Vegetation and the atmosphere : Momentum, mass and heat exchange of plant communities" ed by J.L.Monteith, Academic Press, London, 57-109 (1975).
- 9) Denmead, O.T. and Bradley, E.F. "The Forest-Atmosphere Interaction : Flux-gradient relationships in a forest canopy.", eds. Hutchison, B.A. and Hicks, B.B., D. Reidel Publishing, 421-442 (1985).
- 10) Ohtaki, E. "Application on an infrared carbon dioxide and humidity instrument to studies of turbulent transport", Boundary-Layer Met., 29, 85-107 (1984).
- 11) Webb, E.K., Pearman, G.I., and Leuning, R. "Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapor transfer", Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 106, 85-100 (1985).
- 12) 青木剛, "大気中メタン・一酸化炭素濃度観測システム", Readout, No.3, 85-90 (1991).
- 13) 今木隆雄・三笠元 他, "大気中のCH<sub>4</sub>濃度測定装置", 実開平4-3346号(1992).

- 14) Yagi and Minami "Effect of organic matter application on methane emission from some Japanese paddy fields", Soil Sci. Plant Nutr.,36(4),599-610(1991).
- 15) 高田久美子・村松久史 "大気中メタンの季節変化及び日変化の観測と解析", 京都大学防災研究所年報, 32(B-2), 231-247 (1989).



原 菌 芳 信  
Yoshinobu Harazono  
農業環境技術研究所  
気象特性研究室室長  
農学博士



宮 田 明  
Akira Miyata  
農業環境技術研究所  
気象特性研究室



三 笠 元  
Hajime Mikasa  
(株)堀場製作所  
製品開発部 課長

# HPLC分離／ピンポイント濃縮／顕微FTIRによる 界面活性剤の高感度検出と同定法

Determination of trace amount of non-ionic surface active reagent by  
HPLC with micro-FTIR using pin-point condensation technique  
---High sensitivity detection and HPLC separation method for polyethylene  
glycol alkyl ether and polyethylene glycol alkylphenyl ether ---

磯 節子\*・池田 昌彦

Setsuko Iso, Masahiko Ikeda

## 【要約】

ODSを分離カラム、アセトニトリルを溶離液としてポリオキシエチレングリコール(POE)系非イオン界面活性剤を分離した。POEアルキルエーテルはRI検出器で100ppm、POEアルキルフェニルエーテルはUV検出器で5ppmが限界であった。溶出液をフッ素樹脂コーティングした鏡面金属板に滴下すると、溶媒の蒸発にともない約2分後には局所に集中し、液滴の外径は滴下直後と比較し1/100程度になり濃縮される。この残渣を顕微FTIRで反射測定すると赤外スペクトルが得られる。アセトニトリル中の不純物はHPLCポンプの直後にODSカラムを設置することにより減少し、POEアルキルエーテルとPOEフェニルエーテルとの判定限界が100倍改善された。

## Abstract

POE non-ionic surfactants were separated by normal (nonreversed)-phase high-performance liquid chromatography (HPLC) using ODS column and acetonitrile as elutant. Polyethylene glycol alkyl ether (AE) and polyethylene glycol alkylphenyl ether (APE) were determined by HPLC with RI detector down to 100ppm, with UV detector down to 5ppm respectively. Pin-point condensation technique using perfluorated polymer film on SUS mirror was used to elution from HPLC. Spectra of residual polymer film on SUS mirror was measured by microscope/FTIR in the reflection mode. Impurities of acetonitrile were removed by ODS column which is located between pump and sample injection port. This method improved 100 times to ascertain the identify of AE and APE.

## 1. はじめに

近年、エレクトロニクス業界では、従来のフロン洗浄から、代替方法としてポリオキシエチレングリコール(POE)エーテル型非イオン界面活性剤の使用が進んでいる。POEエーテル型非イオン界面活性剤には、POEアルキルエーテル(AE)と、POEフェニルエーテル(APE)がある。APEは、河川や湖沼などの水中では、AEに比べ微生物によって分解されにくいことが分かっている<sup>1,2)</sup>。これらの界面活性剤は、使用後に排水として放流するときには何らかの排水処理が必要となる。この排水処理システムは、界面活性剤の種類を同定し、最適条件で処理できるように設計しなければならない。すなわち、AEあるいはAPEの判定と、それぞれの定量分析が重要となる。

\* オルガノ株式会社

ところで、現在工場排水中の非イオン界面活性剤の試験方法は、JIS K 0102に規程されているが、この方法ではテトラチオシアナコバルト(II)酸アンモニウム溶液を用いており、非イオン界面活性剤の分子中のオキシエチレン鎖(モル付加数)の違いや側鎖の種類により吸収感度が異なる<sup>3)</sup> ために、未知物質の種類によっては正しい定量分析が困難である。

高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で非イオン界面活性剤を分離し定量分析する方法がある。この方法は、まず官能基の確認のための定性分析を行い、次に定量分析を行うため煩雑である。また、ppmレベルの微量の定性分析に必要な標準物質の選択のための一般的な方法はまだ確立されていない。

構造が既知の非イオン界面活性剤の定量分析を行うときは、紫外線の吸収帯をもたないAEに対しては、水酸基を誘導体化した後、逆相HPLCで分離して紫外線検出する。一方APEは、順相HPLCで分離した後、紫外線吸収と蛍光で検出することにより、1ppmまでの定量分析が報告されている<sup>4)</sup>。

今回筆者らは、POE系非イオン界面活性剤混合物を逆相HPLCで分離し、その溶出液を筆者らが先に開発したピンポイント濃縮法<sup>5, 6)</sup> で処理・濃縮し、残渣を顕微FTIRで赤外線スペクトルを測定することにより、1ppmレベルのAEとAPEを判別する技術を開発した。

本稿では、1ppmレベルのAEまたはAPEをHPLCで定量分析をする前に必要となる標準物質の構造に関する情報を、確実かつ迅速に得る方法を検討した結果を報告する。

## 2. 方法

### 2.1 試薬

モル負荷数とHPLC溶出時間(リテンションタイム)の関係を求めるための試薬には、東京化成(株)製の特級試薬、POEラウリルエーテル(C<sub>12</sub>)、POEオレイルエーテル(C<sub>18</sub>)、POEオクチルフェニルエーテル(C<sub>8</sub>)、およびPOEノニルフェニルエーテル(C<sub>9</sub>)を使用した。またAEとAPEのリテンションタイムの検討には、同じく東京化成(株)製の特級試薬、C<sub>18</sub>とC<sub>9</sub> 0.1gを500mlの精製水に溶解し(200ppm)、実験にはこれらを適宜希釈し使用した。また溶離液は、和光純薬の高速液体クロマトグラフィー用アセトニトリルを使用した。

### 2.2 装置

液体クロマトグラフィーは東ソー社のCP-8000で、検出器はUV-8000およびRI-8000、カラムはInertsil ODS-2(4.6mmi.d.×250mm, 5m)を使用した。またプレカラムはTSK ge1 ODS-80TM(3.2mmi.d.×15mm)とし、溶離液濃縮用サンプラーはマイクロニクス(株)のピーク自動検出機能付きX-Yステージを使用した。X-Yステージの移動距離は、X軸が60mm、Y軸が60mm、停止精度は50μmで、スプリット比連続可変機構及びサンプリングノズル下降機構付きである。サンプリングプレートは50mm×50mm×3mmのステンレス板の片面を研磨し、その上にフッ素樹脂を100nmの厚さにコーティングした。FTIRは堀場製作所製の顕微専用FT-530で、カセグレン対物鏡は×25を使用した。固相抽出はWatersのSet-pak tC<sub>18</sub>を用いた。



### 2.3 フッ素系樹脂フィルムを用いたピンポイント濃縮

溶液中の有機物を赤外分光分析で同定するためには、従来から溶媒除去について数多くの方法が検討されてきた。溶媒1 $\mu$ lは、球状にすれば直径約1.2mmとなるが、鏡面研磨した金属板に滴下すると、アセトニトリルでは約3mmに広がる。滴下後溶媒の蒸発は全体的に始まるが、溶質は薄状の数 $\mu$ m~十数 $\mu$ mの無数の小さな島となり、直径3mmの環状残渣として残る。非晶質フッ素系樹脂フィルムをコーティングした鏡面金属板上に100ngのトリトン溶液を滴下すると、図1に示すように、フッ素樹脂と溶液の接触角が大きいため、滴下直後の液滴の大きさは3mm~5mmとなるが、溶媒の蒸発とともに液滴の外径は小さくなり、最終的に直径約100 $\mu$ mの半球状態に凝集・濃縮される。

従来得られる最も薄いポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製フィルムの厚さは12 $\mu$ mであり、1200 $\text{cm}^{-1}$ と1150 $\text{cm}^{-1}$ 付近にCF<sub>2</sub>対称および逆対称伸縮振動や、C-C伸縮振動による非常に強い吸収を示す。従って、このフィルム上に形成された物質の透過または反射スペクトルを測定することが困難であった。今回採用した厚さ0.1 $\mu$ mアモルファスフッ素樹脂フィルムは、フィルム自体による吸収が小さく、750 $\text{cm}^{-1}$ ~4000 $\text{cm}^{-1}$ の範囲のスペクトルを測定することが可能となった。

### 2.4 測定

液体クロマトグラフィーでは、試料100 $\mu$ lを注入し、100%のアセトニトリルを溶離液として1ml/nの速度で分離し、UV検出器の次にRI検出器を取り付けてピークを検出した。UV検出器の測定波長はAPEの最大吸収波長である280nmである。検出器からでてくる溶離液を1/10に分流し、30秒間隔でサンプリングプレートに滴下した。X-Yサンプラーは30秒ごとに6mmずつ移動させた。サンプル注入後15分間で30回のサンプリングを行った。図2にサンプリングシステムのブロック図を示す。サンプリングしたプレートをFT-530のステージに設置し、マスクサイズ10 $\mu$ m $\times$ 10 $\mu$ mに限定し、100回の積算を行って赤外線反射スペクトルを測定した。

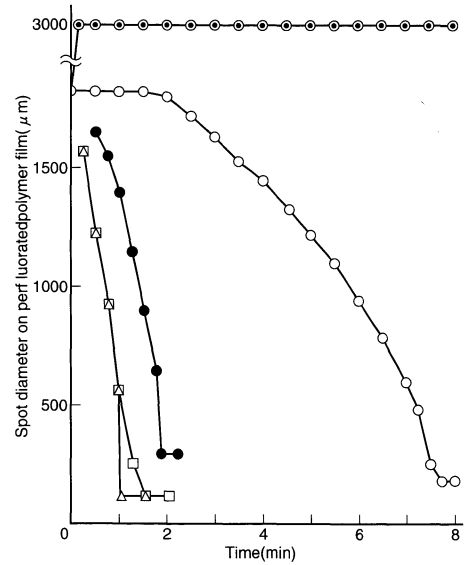


図1 25℃におけるトリトンの蒸発時間とスポットサイズの関係  
Evaporation time and spot size of triton at 25℃

1 $\mu$ m of Triton with a concentration of 0.1 $\mu$ l/mL in (○) water, (●) water at 60℃, (□) methanol, (△) acetonitrile on perfluorated polymer film and (○) water on a SUS plate.

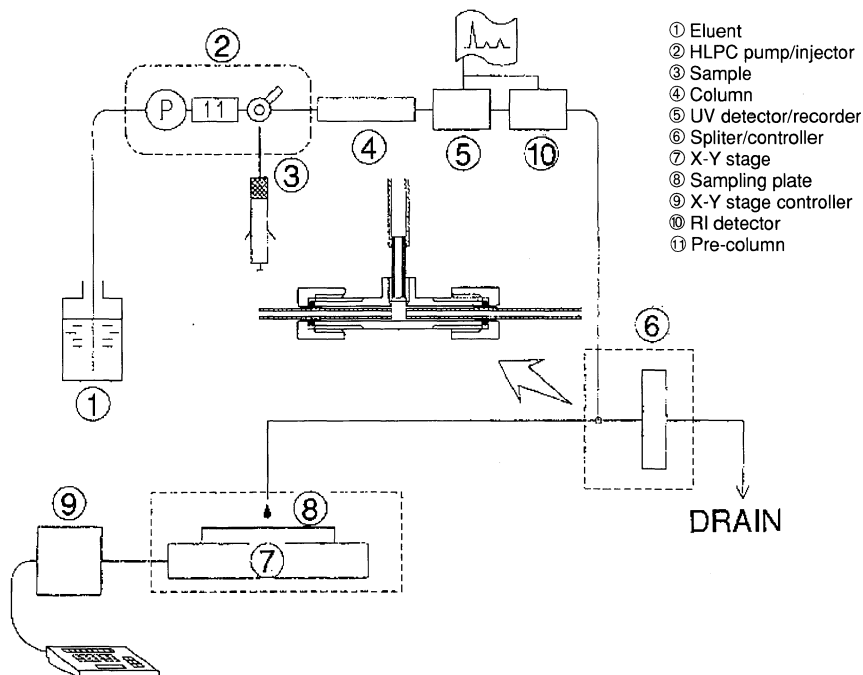


図2 HPLC/ピンポイント・サンプリングシステムのブロックダイアグラム  
Block diagram of HPLC/pin-point sampling system

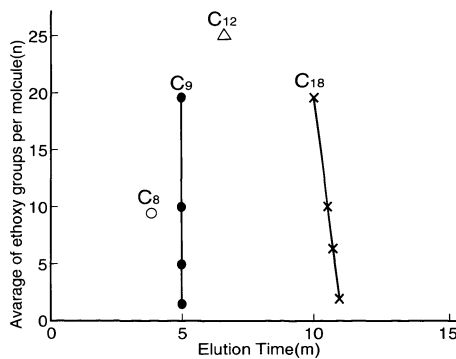


図3 アルキル鎖が異なる非イオン界面活性剤の抽出時間とエトキシ基の平均モル付加数の関係  
Relationship between elution time of several non-ionic surfactant alkyl chain and average of ethoxy groups per molecule

C<sub>8</sub>: Polyethylene glycol mono-p-octylphenyl ether  
C<sub>9</sub>: Polyethylene glycol mono-p-nonylphenyl ether  
C<sub>12</sub>: Polyethylene glycol mono-lauryl ether  
C<sub>18</sub>: Polyethylene glycol mono-oleyl ether

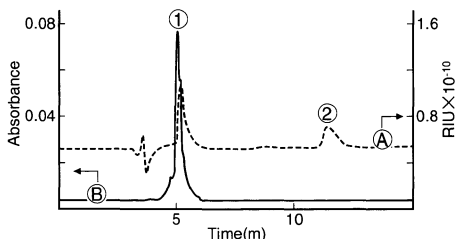


図4 ポリエチレングリコールアルキエーテル (AE) 100ppmとパラポリエチレングリコールフェニエーテル (APE) 100ppmの混合物の典型的なクロマトグラム  
Typical chromatogram of mixture of polyethylene glycol alkyl ether (AE) 100 ppm and p-polyethylene glycol alkylphenyl ether (APE) 100 ppm

(A): RI Detector, (B): UV Detector,  
①: APE, ②: AE

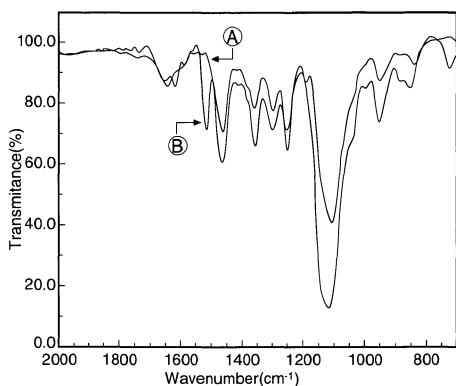


図5 AEとAPEの赤外線スペクトル  
Infrared absorption spectrum of AE and APE

(A): AE [R-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H]  
(B): APE [R-φ-O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H]

### 3. 測定結果と考察

#### 3.1 EOモル付加数とHPLC溶出時間

親油基であるアルキル鎖と親水基であるエチレンオキサイド(EO)を含むPOE系非イオン界面活性剤は、アルキル鎖とEOモル付加数の違いによって、HPLCでの保持時間が変化した(図3)。

C<sub>12</sub>とC<sub>18</sub>はいずれもAEである。C<sub>18</sub>の溶出時間は、EOモル付加数が10につき約30秒の割合で早くなった。C<sub>12</sub>については、C<sub>18</sub>と同様のEOモル付加数の異なった試料についての検討はできなかったが、C<sub>18</sub>を基準とする場合、アルキル基一個について約1分間溶出時間は早くなったことから、EOモル付加数の増加にとともにC<sub>18</sub>と同様に变化するものと推定される。

一方、C<sub>8</sub>とC<sub>9</sub>はいずれもAPEである。C<sub>9</sub>の保持時間は、EOモル付加数の違いによる差異は少なく殆ど同一であるが、AEと同様アルキル基の数とともに変化した。市販の界面活性剤の親油基には分布があるため、クロマトグラムの保持時間だけでPOE系界面活性剤の種類を決定する事が困難である。

#### 3.2 UVとRIを検出器としたクロマトグラム

図4に標準物質としてC<sub>18</sub>とC<sub>9</sub>をそれぞれ100ppmを含んだ混合物を注入して得られるクロマトグラフを示す。UV検出器では、注入約5分後にC<sub>9</sub>のピークだけが現れている。一方RI検出器では、注入約5分後にC<sub>9</sub>が、約11分後にC<sub>18</sub>による小さなピークが検出されている。RI検出器の検出限界は、ベースラインのノイズや不純物の影響が現れて、C<sub>18</sub>とC<sub>9</sub>はそれぞれ20ppmと100ppm程度となる。UV検出器の検出限界はC<sub>9</sub>で約5ppmであった。

#### 3.3 溶離液のピンポイント濃縮/FTIRによる同定

POE系界面活性剤の赤外スペクトルは、図5に示すように、APEにはベンゼン核特有の1600cm<sup>-1</sup>と1500cm<sup>-1</sup>付近に2つの吸収帯がみられ、AEと容易に判別できる。

C<sub>18</sub>とC<sub>9</sub>それぞれ1ppmの混合物をHPLCに注入し、溶離液をX-Yサンプラーでサンプリングし、ピンポイント濃縮後残渣をFT-530で測定した。注入約5分後のフラクションとC<sub>9</sub>単体の赤外スペクトルを図6に示す。また約11分後フラクションとC<sub>18</sub>単体のスペクトルの比較を図7に示す。これらのスペクトルが一致しており、5分後のフラクションがC<sub>9</sub>であり、11分後のフラクションがC<sub>18</sub>によるものであると判定できる。

1ppmのC<sub>18</sub>とC<sub>9</sub>をHPCLに注入し、そのピークトップの溶出液をピンポイント濃縮すると、最終径が約20μmの一つの球状の残渣となり、5回の再現精度はCV値で約3%であった。またC<sub>18</sub>のピンポイント濃縮残渣を10μm×10μmに視野を絞って中心部の赤外スペクトルを測定すると、1150cm<sup>-1</sup>の吸光係数は約0.8となった。しかし、一つの溶出ピークを溶出開始から終了までの間を順次サンプリングし、それらをピンポイント濃縮して赤外スペクトルを測定した。それらの吸光度プロファイルは、HPCLと比べてなめらかでなく、凹凸したものとなった。この原因は、試料が球状で濃度によって半径が異なり、顕微FTIRで測定すると、光軸上における光学的厚さが変化し、さらに光軸の中心に試料を再現性よく設置することが困難なことなどである。

### 3.4 溶離液中の不純物の影響

溶離液であるアセトニトリルに含まれる不純物は、PPMレベルの微量測定のためには大きな妨害原因となる。アセトニトリルを蒸発させた残渣つまり不純物は、テトラヒドロフランに可溶性であるため、ODSのプレカラムをポンプの直後に取り付けて除去した。1mlのアセトニトリルを直接ピンポイント濃縮したとき、ODSカラムで不純物を除去した後の残渣の赤外スペクトルを図8に示す。不純物の除去処理により、 $2800\text{cm}^{-1}$ 付近のCHに由来の影響は約1/20に低減した。

### 3.5 実際試料への応用

Sep-pak tC<sub>18</sub>を固定充填剤とした吸着カラムを、メタノール5mlと水10mlでコンディショニングを行った。このカラムに工場排水試料50mlを流し、無機イオンなどの不純物を除去したのち、100%のアセトニトリル2mlで固相抽出した。この抽出液を100 $\mu\text{l}$ だけHPLC注入したところ、UV検出器には5.04分後にピークが、またRI検出器には5.22分後の大きなピークと7.67分後に小さなピークがあるクロマトグラムが得られた。図4に示すように、AEのリテンションタイムは11.55分程度であったが、実試料のリテンションタイムは7.67分になった。この原因は、標準物質としてアルキル鎖がC<sub>18</sub>、モル負荷数10のものを用いたためである。

一方、図3ではアルキル鎖が変化するとリテンションタイムも変化することを示している。実際試料のリテンションタイムが7.67分であることから、実際試料はC<sub>18</sub>以下であることが推定できる。また、赤外スペクトルから、5.22分後のピークはAPEで、7.67分後のピークがAEと判定することができた。UV検出器とRI検出器のピーク出現時間に差異がある原因は、UV検出器とRI検出器間の空間容量によるものと考えられる。

## 4. まとめ

FTIRとHPLCを組み合わせ、HPLCの溶離液の赤外スペクトルから物質の同定を行い、HPLCの標準物質の選択のための新しい方法を検討した。本方法を、工場排水中に含まれるPOE系非イオン界面活性剤を、逆相HPLCで分離し、ピンポイント濃縮し、顕微FTIRによる赤外スペクトル分析に応用した。AEとAPEが混合している試料に対しては、最小1ppmまでの定性が可能であった。これはHPLCのUV検出器による定量限界と同等であり、HPLC分析における標準物質の選定には有効な方法である。従来から行われているHPLCの溶離液を、FTIRを用いた拡散反射法<sup>6)</sup>でStahl's色素試験溶液の分析を行った場合に比べ、30倍以上定性能力が向上した。

今後の課題は、固相抽出による前処理を行ってさらに低濃度の定性が可能とすること、定量精度向上のために、ピンポイント濃縮の最終径の一定化を図ること、さらに、HPLCで分離された近接ピークが一つの液滴としてピンポイント濃縮サンプリングされないよう分解能を維持することなどである。

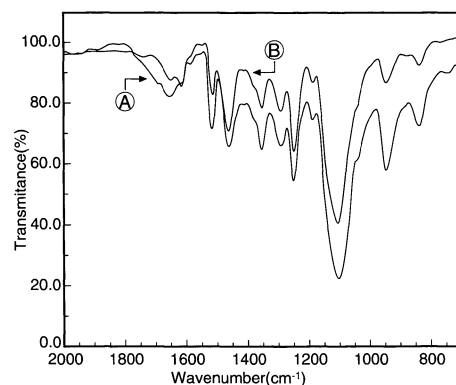


図6 基板に濃縮したAPEの赤外線スペクトル  
Infrared spectrum of 10  $\mu\text{g}$  of APE collected on substrate

- (A) : Infrared spectrum of 10  $\mu\text{g}$  of APE after elution from HPLC collected on perfluorated polymer on SUS mirror
- (B) : Reference spectrum of 10  $\mu\text{g}$  of APE

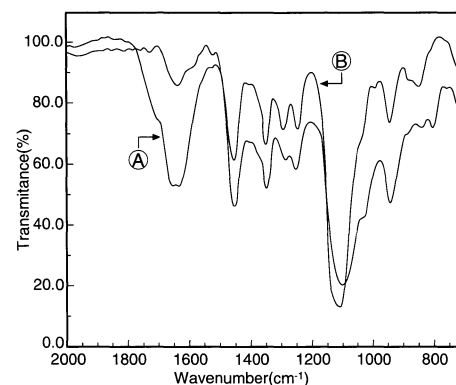


図7 異なる基板に濃縮したAEの赤外線スペクトル  
Infrared spectrum of 10  $\mu\text{g}$  of AE collected on substrate

- (A) : Infrared spectrum of 10  $\mu\text{g}$  of AE after elution from HPLC collected on perfluorated polymer on SUS mirror
- (B) : Reference spectrum of 10  $\mu\text{g}$  of AE

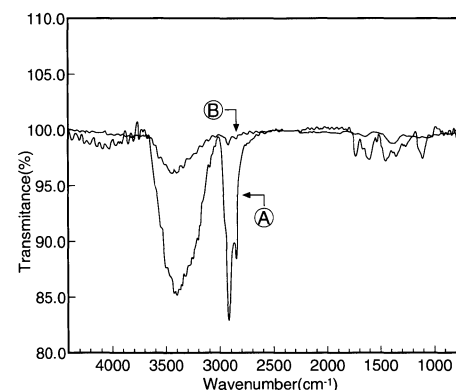


図8 アセトニトリルの残渣の赤外線スペクトル  
Infrared spectrum of residual in acetone nitrile

- (A) : Residua of HPLC grade acetone nitrile in 1ml
- (B) : Residua of acetone nitrile in 1ml eluted from ODS pre-column

参考文献

- 1) 伊藤伸一, 内藤昭治, 畠本 力: 衛生化学, 33, 416 (1987).
- 2) 伊藤伸一, 内藤昭治, 畠本 力: 衛生化学, 34, 424 (1988).
- 3) 三浦恭之, 鈴木裕子, 長谷諱真人, 康 智三: 分析化学38, T15 (1989).
- 4) M.Kudo, H.Ozawa, S.Fudano and K.Tsuji: Journal of Chromatography, 287, 337 (1984).
- 5) M.Ikeda and H.Uchihara: Applied Spectroscopy, 46, 1431(1992).
- 6) D.Kuehl and P.Griffiths: Journal of Chromatographic science, 17, 471 (1979).



磯 節子

Setsuko Iso

オルガノ株式会社  
総合研究所分析センター主任  
環境計量士



池田 昌彦

Masahiko Ikeda

(株)堀場製作所  
分析センター副部長  
理学博士, 技術士

# 反射スペクトルのクラマース・クローニツヒ変換による解析 Analysis of Reflectance Spectra by Kramers-Kronig Transformation

右近 寿一郎  
Juichiro Ukon

## 【要旨】

反射測定法によるスペクトルの歪を補正する手法に、クラマース・クローニツヒ変換がある。これを利用するときの注意すべき点には①K-K変換する範囲②ベースラインの変動がある。ここでは反射スペクトルとK-K変換の基礎的な説明をし、実際の測定スペクトルに近い計算によって求めたスペクトルから注意すべきことについて説明する。また、実際の測定例についても紹介する。

## Abstract

Kramers-Kronig transformation is a method of correcting for distortion in spectra obtained by reflection measurement methods. When using this transformation, we should pay attention to (1) the range of K-K transformation, and (2) base line fluctuations. This paper describes reflection spectra and the basics of K-K transformation, and the points to pay attention to in a spectrum obtained by the calculation to an actual measured spectrum. This paper also introduces some actual measurement examples.

## 1. はじめに

試料を前処理することなく容易に赤外スペクトル測定をする方法に、正反射測定法がある。この方法は反射率の高い金属表面に薄く塗布された膜の測定には適しているが、塊状の樹脂やガラス状の試料の測定では、吸収帯の付近で屈折率が異常分散を起こし、赤外光の位相が変化するため反射スペクトルに歪が生じる。

塊状の試料からの反射スペクトルをそのまま用いてスペクトルを解析することは難しいが、クラマース・クローニツヒ変換(K-K変換)を使うと反射スペクトルを吸収スペクトルに変換することができる。しかし、K-K変換の利用には注意すべき点がある。それらを考慮せずK-K変換をおこなうとそのスペクトルがかえって歪んでしまうことがある。

K-K変換を与える式は0～∞の波数範囲で測定することを求めるが、実際の測定されたスペクトルは限られた範囲によるものであり、そのため変換されたスペクトルに誤差が生じる。また、反射スペクトルの測定で生じるベースラインの変動によっても誤差が生じる。ここではK-K変換によって生じる誤差について、実際の測定スペクトルに近づけた計算によって求めたスペクトルから、それら注



意することについて説明する。また、実際の測定例についても紹介する。

## 2. クラマース・クローニツヒ変換と誤差

### 2.1 屈折率の異常分散と反射スペクトル<sup>1)</sup>

樹脂や結晶などの均質な誘電体に光が入射するとき、空気の屈折率を $n_1$ 、光が入射する物質の屈折率を $n_2$  とすると、入射角 $\theta_1$ と屈折角 $\theta_2$ との関係は

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad \dots\dots(1)$$

で表され、スネルの式と呼ばれる。屈折率の異なる境界面での光線の追跡に利用される。また、光が境界面に入射したときの透過率( $T_p$ : 平行偏光,  $T_s$ : 垂直偏光)と反射率( $R_p$ : 平行偏光,  $R_s$ : 垂直偏光)は、つぎのフレネルの式にしたがい偏光面ごとに計算することができる。

$$R_p = \frac{\tan^2 (\theta_1 - \theta_2)}{\tan^2 (\theta_1 + \theta_2)} \quad \dots\dots(2-1)$$

$$R_s = \frac{\sin^2 (\theta_1 - \theta_2)}{\sin^2 (\theta_1 + \theta_2)} \quad \dots\dots(2-2)$$

$$T_p = \frac{\sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2}{\sin^2 (\theta_1 + \theta_2) \cos^2 (\theta_1 - \theta_2)} \quad \dots\dots(2-3)$$

$$T_s = \frac{\sin 2\theta_1 \sin 2\theta_2}{\sin^2 (\theta_1 + \theta_2)} \quad \dots\dots(2-4)$$

屈折率は、物質による吸収のない波長領域では、光の波長が短くなるにしたがって徐々に増加していき、これを正常分散と呼ぶ。しかし、光が物質によって吸収を受ける(透明でない)とき、屈折率は図1のように吸収波長を中心に急激な変化をする。このような屈折率の変化を異常分散と呼ぶ。物質が光を吸収するとき、その波長での屈折率は次式のように複素数で表され複素屈折率となる。

$$n^* = n - ik \quad \dots\dots(3)$$

複素屈折率をもつ物質に、空気(屈折率を1とした)から垂直入射したときの反射率は

$$R = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad \dots\dots(4)$$

のようになる。赤外光の吸収がローレンツにより提案された振動子による光と物質との相互作用によるとすると、複素屈折率の $k$ (虚数部)は波長に応じて変化をする。例えば吸収帯の中心を $1000\text{cm}^{-1}$ 、半値幅を $30\text{cm}^{-1}$ 、 $k_{1000}$ を1としこれを式(4)に入れると、図2のように反射率は $1000\text{cm}^{-1}$ 付近で急激に変化し、反射測定でよくみられるスペクトルの形になる。これは光によって励起された振動子が吸収帯では摩擦力のためにエネルギーが消費され位相が遅れ、結果として反射光の位相が変化するためであると説明されている。このことから反射光の波長ごとの位相変化がわかれば、反射スペクトルから吸収スペクトルを求めることができる。このために用いるのがクラマース・クローニツヒ(K-K)変換である。

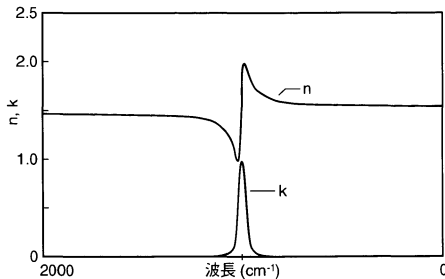


図1 複素屈折率のシミュレーション (実数部と虚数部)  
Simulation of complex refractive index (actual and imaginary)

吸収帯はローレンツの関数とし、  
中心： $1000\text{cm}^{-1}$ 、半値幅： $30\text{cm}^{-1}$ 、  
 $k_{1000}=1$

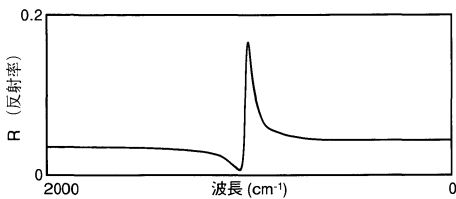


図2 反射スペクトルのシミュレーション  
Simulation of reflection spectrum

吸収帯はローレンツの関数とし、  
中心： $1000\text{cm}^{-1}$ 、半値幅： $30\text{cm}^{-1}$ 、  
 $k_{1000}=1$

## 2.2 クラマース・クローニツヒ解析<sup>2, 3)</sup>

物質の光の吸収は複素屈折率の虚数部すなわち  $k$  によるのであり、反射スペクトルから複素屈折率が求められれば、吸収スペクトルが得られる。

K-K解析は垂直入射(入射角  $\theta = 0$ )での反射スペクトルと位相変化を与える。

$$\phi(\nu_i) = \frac{2\nu_i}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln(R(\nu))^{1/2}}{(\nu)^2 - (\nu_i)^2} d\nu \quad \dots\dots(5)$$

$\phi(\nu_i)$ : 波数  $\nu_i$  での位相角変化

$R(\nu)$ : 反射スペクトル

$\ln$  は自然対数

複素屈折率の実数部  $n$  と虚数部  $k$  は、位相角  $\phi$  から

$$n = \frac{1-R}{1+R-2\sqrt{R}\cos\phi} \quad \dots\dots(6)$$

$$k = \frac{-2\sqrt{R}\sin\phi}{1+R-2\sqrt{R}\cos\phi} \quad \dots\dots(7)$$

で求めることができる。K-K解析を表す式(5)の積分範囲が  $0 \sim \infty \text{cm}^{-1}$  になっており、反射スペクトルは  $0 \sim \infty \text{cm}^{-1}$  の範囲で測定されなければならない。また積分の中で  $\nu_i = \nu$  となるところでは不定となりこのままでは解を求めることができない。このためいろいろな近似計算法<sup>3, 4)</sup>が提案されているが、最近では二重フーリエ変換法<sup>5)</sup>と呼ばれるものが最もよく利用されている。計算法の詳細については参考文献に詳しい<sup>4)</sup>。

いずれの計算法を利用するにしても、測定範囲が限られることからK-K解析する反射スペクトルの範囲設定には注意が必要である。

## 2.3 クラマース・クローニツヒ解析での留意点

### 2.3.1 K-K変換の範囲設定

K-K解析では測定範囲が  $0 \sim \infty \text{cm}^{-1}$  の反射スペクトルが必要である。しかし実際の測定では範囲が限られ、変換された吸収スペクトルに誤差が生じる。実際の測定例からこの誤差を見積もることが難しいため、計算により求めたスペクトルからそれを検討する。

複素屈折率の  $n$  と  $k$  は複素誘電率  $\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  から次のように与えられ、

$$n = \frac{1}{2} \{ (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1 \} \quad \dots\dots(8-1)$$

$$k = \frac{1}{2} \{ (\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1 \} \quad \dots\dots(8-2)$$

複素誘電率の  $\epsilon_1$  と  $i\epsilon_2$  は振動子の固有振動数  $\nu_j$  (吸収の位置)、ダンピング定数  $\gamma_j$  (吸収帯の幅) と振動強度  $S_j$  (吸収強度) から求めることができる。

$$\epsilon_i = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \left[ \frac{S_j^2 (\nu_j^2 - \nu^2)}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \gamma_j^2 \nu^2} \right] \quad \dots\dots(9-1)$$

$$\epsilon_2 = \sum_{j=1}^N \frac{S_j^2 \gamma_j \nu}{(\nu_j^2 - \nu^2)^2 + \gamma_j^2 \nu^2} \quad \dots\dots(9-2)$$

固有振動数  $\nu_j = 1000\text{cm}^{-1}$ ，振動強度  $S_j = 200$ ，ダンピング定数  $\gamma_j = 20\text{cm}^{-1}$  として  $k$  スペクトル(図3)を計算し，複素屈折率から図4の反射スペクトルが得られる．計算の範囲は  $0 \sim 10000\text{cm}^{-1}$ ，計算の間隔は  $2\text{cm}^{-1}$ ， $\epsilon_\infty$ (遠紫外域での誘電率)は2.2としてある．

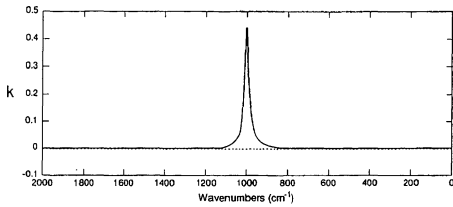


図3 スペクトルのシミュレーション  
Simulation of spectrum  
吸収中心： $1000\text{cm}^{-1}$ ，半値幅： $20\text{cm}^{-1}$ ，  
振動強度：200

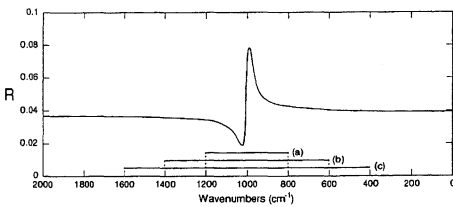


図4 計算による反射スペクトル  
Reflection spectrum obtained by calculation  
計算条件は図3と同じ，  
K-K変換範囲：(a)  $800\text{--}1200\text{cm}^{-1}$   
(b)  $600\text{--}1400\text{cm}^{-1}$   
(c)  $400\text{--}1600\text{cm}^{-1}$

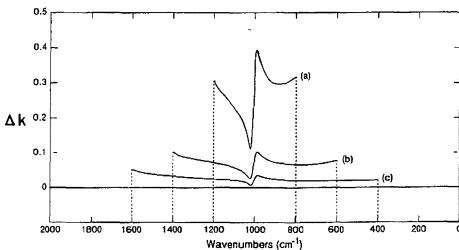


図5 K-K変換で求めた  $k$  スペクトル  
k Spectrum obtained by K-K transformation  
変動範囲が広いほど誤差( $\Delta k$ )は小さい．

計算範囲を(a)  $800\text{--}1200\text{cm}^{-1}$  (b)  $600\text{--}1400\text{cm}^{-1}$  (c)  $400\text{--}1600\text{cm}^{-1}$  として K-K 変換し，その結果と図3の  $k$  スペクトルとの誤差を図5に示す．この図から測定範囲が広いほど変換誤差は小さくなるのがわかる．実際の測定では測定範囲をできるだけ広く設定し，かつ反射スペクトルの吸収帯の裾の影響がほとんど見られないところで打ち切り変換することで K-K 変換での誤差を小さくすることができる．

K-K変換する範囲の外にも吸収スペクトルが存在することはあるが，式(9)をみると，測定範囲が吸収帯から離れるほどそれによる寄与は著しく小さくなることから，実際の測定で変換範囲の外側に吸収帯があっても上記シミュレーション結果と同様に，反射スペクトルでその影響がほとんどないと認められるところで変換範囲を設定すれば良い．

### 2.3.2 ベースライン変動の影響

正反射測定法では，絶対反射率として得られたスペクトルだけが K-K 変換によって正しく吸光度スペクトルに変換される．しかし実際の反射スペクトル測定ではリファレンスに鏡を置いて，このスペクトルを基準として試料の反射スペクトルを測定するので，鏡の反射率が低かったり汚れていたりすると正しい反射スペクトルが得られない．また鏡と試料を測定した光軸が一致していないときにも，得られた反射率は誤差を含み，反射スペクトルのベースラインがシフトしたり，傾くことがある．ここでは計算で求めた反射スペクトルにベースラインのシフトや傾きを与え，その影響を調べる．

ベースライン変動の影響を調べるためのモデルとして，ポリエチレンに近い吸収を持つ  $k$  スペクトルを作成した． $4\text{cm}^{-1}$  毎に  $0 \sim 12000\text{cm}^{-1}$  までを計算の範囲とし，吸収帯の数は6つとしてそれぞれの定数を

$$\begin{aligned} \text{固有振動数 } \nu_j &= \{ 800, 1000, 1300, 1400, 1500, 2900 \} \text{ cm}^{-1} \\ \text{振動強度 } S_j &= \{ 205, 100, 70, 100, 300, 600 \} \\ \text{ダンピング定数 } \gamma_j &= \{ 30, 30, 50, 40, 45, 50 \} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

とした．式(8)，(9)より求めた複素屈折率から，式(4)を使って反射スペクトルを計算すると，図6の(a)のようになる．ここで縦軸は反射率を常用対数で変換し  $-1$  を掛けて吸光度と同様の処理をしてある．それに対応する  $k$  スペクトルを図7の(a)に示す．

### 2.3.3 ベースの上下変動

図6の(a)のスペクトルに0.2を加えベースラインをシフトする(図6の(b)). これをK-K変換した結果を図7の(b)に示す. また同様にスペクトルから0.2を引きベースラインをシフトし(図6の(c)), これをK-K変換した結果を図7の(c)に示す.

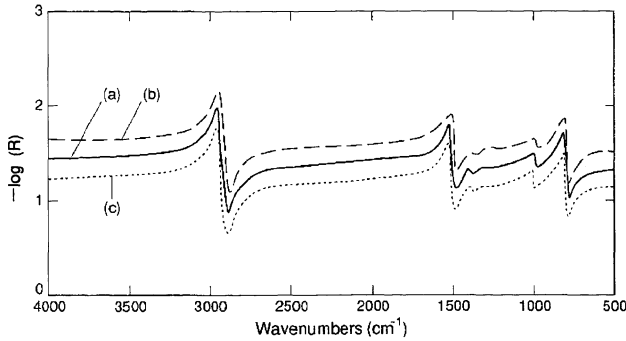


図6 ポリエチレンをモデルとした反射スペクトル  
Reflection spectrum based on a polyethylene model  
(a)計算値  
(b)全体を+0.2シフト  
(c)全体を-0.2シフト

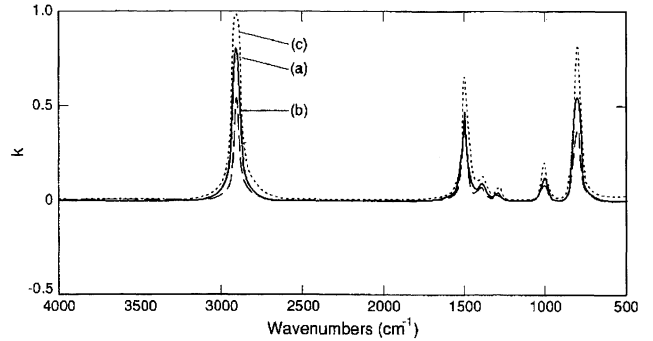


図7 K-K変換したkスペクトル  
k Spectrum obtained by K-K transformation  
(a)図6(a)を変換  
(b)図6(b)を変換  
(c)図6(c)を変換  
上へシフトするとkスペクトルは小さく見積もられ、  
下へシフトするとkスペクトルは大きく見積もられる。

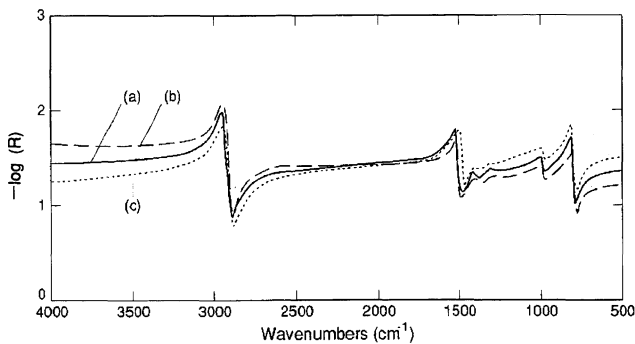


図8 ポリエチレンをモデルとした反射スペクトル  
Reflection spectrum based on a polyethylene model  
(a)計算値  
(b)2000cm<sup>-1</sup>を中心に高波数側へ0.1/1000cm<sup>-1</sup>の傾きを与える。  
(c)2000cm<sup>-1</sup>を中心に高波数側へ-0.1/1000cm<sup>-1</sup>の傾きを与える。

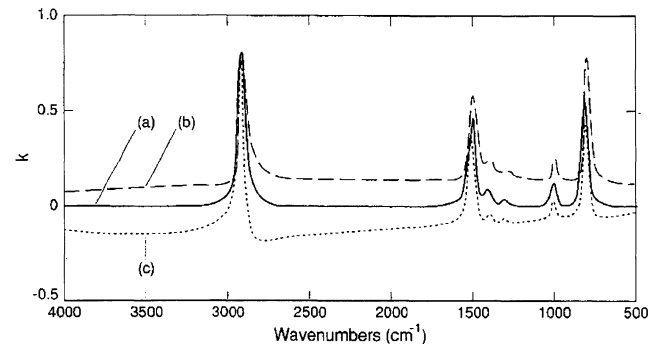


図9 図8の反射スペクトルをK-K変換して求めたkスペクトル  
k Spectrum calculated by K-K conversion of reflection spectrum of Fig.8  
(a)図8(a)と同じ  
(b)図8(b)と同じ  
(c)図8(c)と同じ  
右下がりの反射スペクトル(図8の(b))を変換すると、kスペクトルでは吸収のないところが0以下となり、スペクトルも歪む。  
右上がり場合は吸収のないところが0以上となり、スペクトルも歪む。

この結果からみて、ベースラインが測定上の問題から上下に単純にシフトすると、kスペクトルの形状には大きな歪は生じないが、ベースが下がったスペクトルをK-K変換するとピークの強度は大きくなり、逆に上がったものをK-K変換すると小さく見積もられる。このことから、反射スペクトルより、定量を目的としてkスペクトルを正しく求めるには、ベースラインのシフトが発生する要因となるリファレンス鏡の反射率を正確に求めておくことが必要となる。また再現性が重要となるときにも、リファレンスとなる鏡によるベースの変動を抑えなければならぬ。

### 2.3.4 ベースの傾き

反射スペクトルの測定で、光軸のずれまたは試料の測定部分が湾曲したままで反射スペクトルを測定することがあるが、このとき得られた反射スペクトルでは全体が傾くことがある。そこで図6の(a)の反射スペクトルにたいして傾きを加

え、これをK-K変換したときのkスペクトルをみってみる。実際の測定ではベースラインの変動はより複雑になるが、ここでは単純に直線状の傾きを与えることとした。

傾いた反射スペクトルは、図6の(a)のスペクトルに $2000\text{cm}^{-1}$ を中心に高波数側に向かって $1000\text{cm}^{-1}$ で $\pm 0.1$ の傾きを与えたもので、それぞれを図8の(b), (c)に示す。図9の(b), (c)にはこれをK-K変換した $\kappa$ スペクトルを示す。これを見ると、ベースラインの傾いた反射スペクトルを変換して求めたkスペクトルは、そのベースラインが0からずれ、また吸収帯の形状も歪んでいる。吸収強度をみると、傾いた反射スペクトルの値が傾きのない元の反射スペクトルの値より小さいところでは吸収強度が大きくなり、逆に大きくなっているところではkスペクトルの強度が小さくなっている。このことは上記のベースラインのシフトの影響の結果から容易に類推できる。

実際のK-K変換で求めた吸光度スペクトルでも吸収帯のない部分(ベースライン)が0からずれていたたり、吸収帯の形状が歪んでいることがあるが、これはこの結果からみて測定した反射スペクトルのベースラインが傾いていることによると推定できる。反射測定される試料の吸収スペクトルがわかっているなら、K-K変換したスペクトルと比較することで、吸収のないところでのベースラインの浮き上がりや吸収帯の歪から、正しく反射スペクトルが測定されているか調べることができる。

## 2.4 試料の形状での留意点

これまで説明した以外にも、試料の形態についてもいくつか注意すべきことがある。

K-K変換は、測定した反射スペクトルが試料表面からの反射光だけのスペクトルであるとしておこなわれる。そのため試料の厚さが数mm以下と薄く、表面を透過し裏面から反射した光も測定してしまうと、反射スペクトルに透過スペクトルが重なり、変換したスペクトルは歪む。これは試料が平行平板のとき顕著に起こるが、反射スペクトルに透過スペクトルが重なっているかは表面裏面間の多重反射によって生じる干渉縞があるかどうかで確認することができる<sup>6)</sup>。また、表面が荒れて光を散乱すると反射スペクトルは拡散反射に近くなる。したがって測定表面が光沢面であることが必要となる。しかし赤外光は可視光に比べて波長が長いので、測定表面を照らしてみても多少の光沢があるようなら問題なく反射測定がおこなえる<sup>6)</sup>。

## 3. 反射法によるサンプル測定

正反射測定法は固体表面による測定が一般的だが、測定原理からみて液体にたいしても適用できる。ここでは、実際の測定例について述べる。

測定は堀場製作所製の顕微専用FTIR (FT-520:図2)を利用した。分解能は $4\text{cm}^{-1}$ でおこなった。正反射測定法は汎用のFTIRでも利用できるが、顕微FTの利用には次のような利点がある。

- ① 観察光学系で試料表面に正確に焦点を合わせられる。
- ② 測定領域が小さい。
- ③ 光軸がステージに垂直に設定されている。



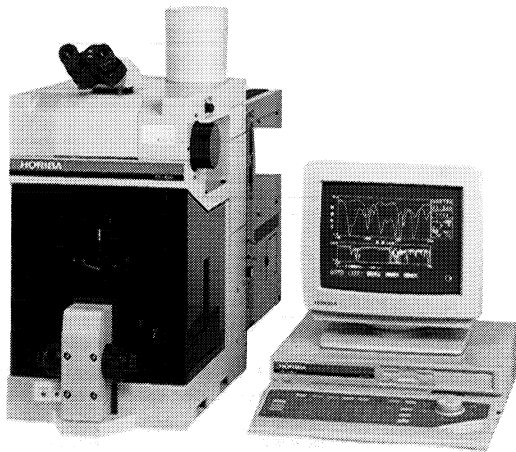


図10 顕微専用FTIR (FT-520)  
FTIR for microscope (FT-520)

正反射測定は絶対反射率の測定であるため、参照スペクトルと試料スペクトルを別々に測定するFTIRではそれぞれの測定の再現性が重要である。そのため測定面を正確に赤外光の焦点に置かなければならない。顕微FTでは可視光と赤外光の焦点が一致していることから、目視観察で測定表面に焦点を合わせるだけで赤外測定の焦点を合わせることができ、精度の高い測定ができる。

すでに述べたように、正反射測定法では平で光沢のある測定面が必要である。このような表面は測定領域が小さくなるほど容易に探し出せる。顕微FTでの測定領域は $10\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ ぐらいなので、目視で観察しながら平坦な測定面を容易に探し出すことができる。

また顕微FTではステージ面と光軸は垂直であるため、試料が平行平板であるとき特に液体試料では光軸の調整を必要としない。

このような理由から顕微FTの利用は正反射測定を容易にし、また測定を精度よくおこなうことができる。つぎに紹介する測定例はすべて顕微FTでおこなった。

### 3.1 固体試料の測定

#### 3.1.1 ポリメチルメタクリレート (PMMA)板

厚さ $3\text{mm}$ のPMMA板を試料ステージに置き表面に焦点を合わせ、反射スペクトルを測定した。金蒸着した平面鏡からの正反射スペクトルをリファレンスとした。以下の測定例でも参照スペクトルには同じ鏡を利用した。測定範囲は $5000\sim 700\text{cm}^{-1}$ とした。スキャン回数は参照スペクトルと試料スペクトルともに400回であるが、試料を測定時には増幅器のゲインを8倍高くして測定した。これは反射率が平均して約10%ぐらいになっているため、測定で得られるインターフェログラム強度が小さいことに起因するAD変換器の量子化誤差を少なくするためである。測定した反射スペクトルを図11に示す。カルボニル基の伸縮振動は吸光係数が大きいので、反射スペクトルは光位相の変化を大きく受け歪んでいる。

図12にはこれをK-K変換して求めた吸収スペクトルを示す。変換の範囲は $5000\sim 860\text{cm}^{-1}$ とした。高波数側には吸収帯がないことから $5000\text{cm}^{-1}$ とし低波数側では吸収のない $860\text{cm}^{-1}$ としたが、近傍の指紋領域に多くの吸収帯があるためその付近での誤差は避けられない。K-K変換による吸収スペクトルで、変換範囲の両端から離れたカルボニル基の伸縮振動の吸収は歪もなく鋭く現れている。また、そのピークの吸光度は3近くにあるにもかかわらず、吸収法による測定にみられる吸光度の高いところでのS/N比の劣化が現れない。これは反射スペクト

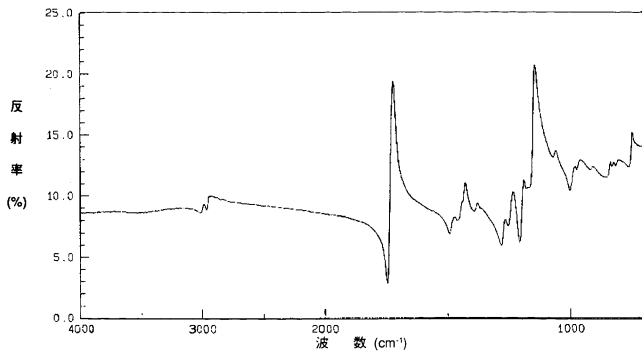


図11 ポリメチルメタクリレート板の反射スペクトル  
K-K transformation spectrum of polymethyl metacrylate plate  
分解能;  $4\text{ cm}^{-1}$ , スキャン回数; 400回  
測定範囲;  $5000\sim 700\text{ cm}^{-1}$ .  
試料の反射率が10%のため、増幅器の利得は参照側測定時の8倍。

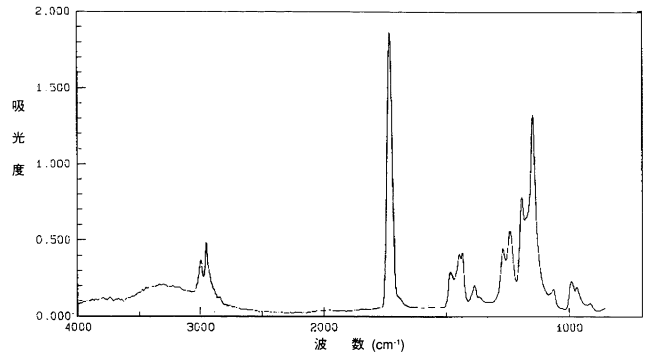


図12 ポリメチルメタクリレート板のK-K変換スペクトル  
K-K transformation spectrum of polymethylene glycol plate  
変換範囲;  $4000\sim 860\text{ cm}^{-1}$ .  
吸光度の高いところでもS/N比が劣化しにくい。

ルでこの吸収帯の値が2~20%の範囲にありノイズ成分をあまり含んでいないことによる。これもK-K変換によって得られた吸収スペクトルの特徴である。

吸収がない $2500\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸光度は0付近にあり、反射率測定が正しく測定されたことを示している。

### 3.2 液体試料の測定

#### 3.2.1 エチレングリコール

液体試料は顕微FTが水平な台に設置されていれば、カップをステージに置くだけで光軸にたいして垂直な反射面ができ、しかも平坦な光沢面であるので容易に正反射スペクトルを測定できる。

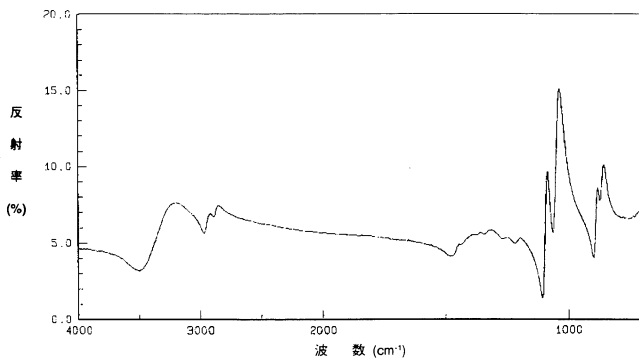


図13 エチレングリコールの反射スペクトル  
Reflection spectrum of ethylene glycol  
分解能;  $4\text{ cm}^{-1}$ , スキャン回数; 400回  
測定範囲;  $5000\sim 700\text{ cm}^{-1}$ .  
試料の反射率が5%のため、増幅器利得は参照側測定時の16倍。

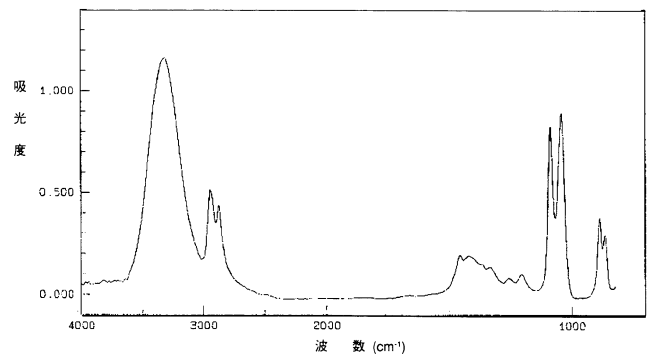


図14 エチレングリコールのK-K変換スペクトル  
K-K transformation spectrum of ethylene glycol  
変換範囲;  $4000\sim 820\text{ cm}^{-1}$ .

図13と図14にそれぞれ反射スペクトルとそれをK-K変換した吸収スペクトルを示す。測定範囲は $5000\sim 700\text{ cm}^{-1}$ とした。スキャンの回数は参照スペクトル、試料スペクトルとも400回おこなったが、試料測定では試料の反射率が5%前後と低いため増幅器のゲインを参照側より16倍高く設定した。

変換の範囲は $4000\sim 820\text{ cm}^{-1}$ とした。 $2400\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ の吸収のないところの吸光度は0付近にあり、反射率測定が正しくおこなわれていることを示している。

### 3.2.2 重油

重油の吸収スペクトル測定は液体セルの光路長を $10\mu\text{m}$ ぐらいにして測定されるが、光路長の短い液体セルは厚みの管理が難しい。エチレングリコールの例からもわかるように液体の正反射測定は取扱い易く、スペクトルの再現性もよいことからこのような試料に適している。

測定範囲は $5000\sim 700\text{cm}^{-1}$ とした。変換の範囲は低波数側でベースラインが変動しているため $4000\sim 1050\text{cm}^{-1}$ とした。スキャン回数は参照スペクトルと試料スペクトルともに400回スキャンとし、試料測定での増幅器ゲインは参照スペクトル測定より8倍高くした。反射スペクトルを図15に、変換した吸収スペクトルを図16に示す。

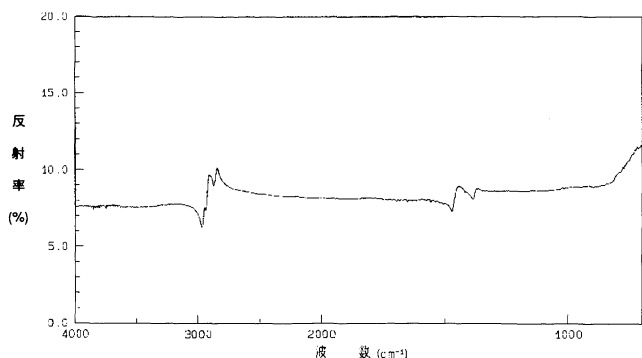


図15 重油の反射スペクトル  
Reflection spectrum of heavy oil

分解能； $4\text{cm}^{-1}$ 、スキャン回数；400回  
測定範囲； $5000\sim 700\text{cm}^{-1}$ 。  
試料測定での増幅器ゲインは8倍参照側測定より高い。

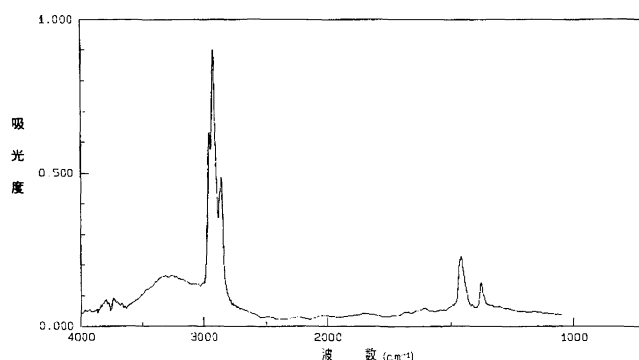


図16 重油のK-K変換スペクトル  
K-K transformation spectrum of heavy oil  
変換範囲； $4000\sim 1050\text{cm}^{-1}$ 。

## 4. まとめ

測定が容易な反射スペクトルはK-K変換を利用して吸収スペクトルとすることができ、赤外スペクトル測定の範囲を広げる有用な測定法である。しかし、むやみにこれをおこなうと必ずしも正しいスペクトルを得られるとは限らない。

K-K変換をするうえでの注意すべき点は、①K-K変換する範囲、②ベースラインの変動、の二つを挙げることができる。まず変換範囲はその両端で、近傍の吸収帯からの影響が少ないところとし、吸収帯にかかって打ち切るとは避けなければならない。つぎに、反射スペクトルにシフトや傾きの変動があるままで変換をおこなうと、得られた吸収スペクトルは歪んだり吸収帯のないところが浮き上がったりする。このため吸収スペクトルがあらかじめ測定できるなら変換して得られた吸収スペクトルと比較し、リファレンス測定と試料測定で表面が傾いたりして光軸のずれが生じていないか、また試料面が湾曲していないかなど測定上に問題がないことを確認することが重要である。

測定例としてポリメチルメタクリレート板、エチレングリコール、重油の測定を示した。液体の測定ではその液面が平坦な光沢面で光軸に垂直であることから正反射測定に適していることを示した。

赤外反射測定法は、吸収測定法でのKBr錠剤法やヌジョール法のように前処理の煩わしさや膜厚の問題が少ない簡便な測定といえる。ここで説明したような点に注意してこれを利用すれば、研究分野のみならずプロセス管理にいたるまで、今後ますます応用範囲が広がることが期待される。

#### 参考文献

- 1) ロッシ著 福田国弥, 中井祥夫, 加藤利三, “光学”, 吉岡書店 (1969)
- 2) 錦田晃一, 岩本令吉, “赤外法による材料分析”, 講談社 (1986)
- 3) 高橋博彰, 平石次郎, 石井紀彦, “正反射法”, 分光研究, Vol.25, No.3, (1976)
- 4) K.Ohta, H.Ishida, Appl.Spectrosc., Vol.42, No.6, 952 (1988)
- 5) C.W.Peterson, B.W.Knight, J.Opt.Soc.Am., Vol.63, 1283 (1973)
- 6) J.A.Reffner, W.T.Wihlborg, International Laboratory, Nov.'90/Feb.'91, 22 (1991)



右近 寿一郎

Juichiro Ukon

科学計測開発部 課長  
1980年入社  
光応用分析装置の研究開発に従事

# 油分濃度計 (OCMAシリーズ) Oil Concentration Meter (OCMA)

福嶋 良助  
Ryousuke Fukushima

## 【要旨】

生活環境の保全を目的に水質汚濁防止法が施行されているが、河川や沿岸海域における水中の油分も汚濁防止の対象の一つで、日本国内では、ノルマルヘキサン、または四塩化炭素によって抽出したのち赤外線分析法により測定する方法が油分測定法として日本工業規格(JIS)に規定されている。本稿では、当社の非分散形赤外分析方式の卓上形油分濃度計(OCMA-220)および連続モニタリング油分濃度計(OCMA-25)の概要を紹介し、油種の違い、抽出用溶媒の種類や抽出条件の影響などの実測結果を報告する。また、抽出溶媒の当社の取り組みについても言及する。

## Abstract

Methods for preventing water contamination aimed at preserving the living environment are being implemented. One target for preventing contamination is the oil content in river and coastal water. In Japan, the method of measuring oil content by infrared analysis after extraction by normal hexane or carbon tetrachloride has been stipulated by the Japan Industrial Standards (JIS) association as an oil content measurement method. This paper introduces an outline of the HORIBA non-dispersive infrared analysis type tabletop oil concentration meter (OCMA-22A) and the continuous monitoring oil concentration meter (OCMA-25), and reports measurement results such as differences in oil types, type of eluent and the influence of extraction conditions. This paper also focuses on HORIBA's involvement with eluents.

## 1. はじめに

水質汚濁指標としての油分は、ノルマルヘキサン(以後ヘキサンと言う)で抽出される物質として定義されている<sup>1)</sup>。測定はヘキサン抽出を行なった後、約80°Cでヘキサンを揮発させ、残留する物質を重量測定により求める形で実施されている。この分析方法は、主として揮散しにくい鉱物油、および動植物油脂類の定量を目的とするが、操作・処理の煩雑さなどがあり、定量範囲は5~500mgと感度が低いとされている。

一方、四塩化炭素抽出-赤外線分析法<sup>2)</sup>では、四塩化炭素で抽出を行なった後、波長3.4 μm付近の赤外線吸収量(炭化水素C-H結合の特性吸収)を測定している。

本試験方法は、試料中の炭化水素、誘導体、動植物の油脂・脂肪酸など、比較的  
低沸点物質も測定可能であり、定量限界が0.2mg以上と感度は高い。

これら2つの測定結果は、サンプルの処理方法や測定原理の違いによる若干の  
差はあるが、測定方法を明記することを前提に、ほぼ同じように利用されている。

当社では、操作が簡単で感度が高いなどの点から非分散形赤外線分析法を利用  
した卓上形油分濃度計(OCMA-220)と連続油分モニタ(OCMA-25)の2機種を開発・  
販売し、日本国内のみならず、海外でも広く利用していただいている。

## 2. 赤外線分析法による油分測定

### 2.1 抽出溶媒

赤外線分析法では、水中の油分を直接測定することはできない。これは水が広  
い波長範囲で赤外線の吸収を有し、油分が水中で均一に分散しないためである。  
そこで、あらかじめ水中の油分を溶媒で抽出し、抽出液の赤外線吸収量を測定す  
ることにより、油分濃度を求めるようにしている。

従って抽出溶媒の特性としては以下のような点が重要となる。

(1)広い温度範囲で以下の性質を有すること。

- ①流動性の液体であること(b.p. 50℃以上, f.p. -10℃以下)
- ②化学的に安定であること(水, 酸, アルカリ)
- ③水中からの油分の抽出効率が高いこと(ヘキサンと同じ程度)
- ④水との相互溶解度が低いこと

(2)3.4 μm付近に吸収がないこと

(3)抽出後容易に再生出来ること

(4)低毒性で、蒸気圧が低く揮発損失が少ないこと

ヘキサンには3.4nmに強い吸収があるため、赤外線分析法では一般的に有機ハ  
ロゲンを溶媒としている。日本では四塩化炭素が<sup>1)</sup>、米国ではフルオロカーボン  
(CFC-113)が<sup>2)</sup> 公的溶媒とされている。当社では、環境保護を考慮し約15年前  
から他のフルオロカーボン(CFC-316)\*1も併用できるようにしている。各溶媒  
の赤外吸収スペクトルを図1に示す。図に示すように、いずれの溶媒も3.4 μm  
付近には、吸収がほとんどなく、赤外法を利用する上で好都合である。

\*1 CFC-316

水中油分の抽出用溶媒としてダイキン  
工業(株)殿と当社が開発したクロロトリ  
フルオロエチレン。  
(特公 昭和56-13483)

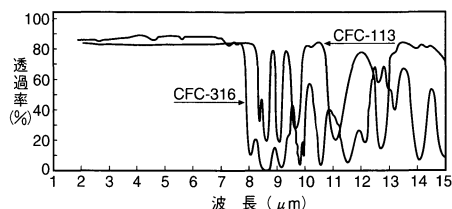


図1 各種溶媒の赤外線吸収スペクトル  
Infrared absorption spectrum various  
solvents

### 2.2 測定波長と標準液

赤外線分析法では3.4 μm付近の炭化水素の特性吸収帯を利用している。しか  
し一口に“油”と言っても、油種によって構成される炭化水素が違い、吸収特性  
も異なっている。図2にA, B, C 3種類の重油の赤外吸収スペクトルを示す。  
そこでJISでは、測定波長を『3.3~3.6 μmの3本の吸収ピークの透過パーセント  
をそれぞれ吸光度に換算し、その平均値を用いるか、又は、非分散形赤外線吸収  
装置を用いてもよい』と規定している。

一般的には操作性が容易な非分散形赤外分析計を使用する機会が多いが、いず  
れの分析方法でも油種の違いに対応するためには、測定器の濃度目盛りをするた  
めに何らかの標準液が必要となる。そこで現在JISでは、OCB標準液\*2が規定されて  
いる。

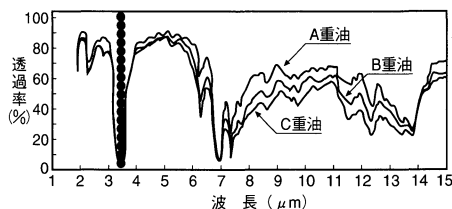


図2 各種重油の赤外線吸収スペクトル  
Infrared absorption spectrum various  
heavy oil

\*2 OCB標準液

2,2,4-トリメチルペンタン, ヘキサン, ベンゼンを  
35.7 : 37.5 : 25.0の体積比で混合した  
もの

### 3. 油分濃度計

当社では、非分散形赤外線分析計を組み込んだ油分濃度計として、卓上形油分濃度計(OCMA-220)と連続油分モニタ(OCMA-25)の2機種を生産・販売している。

#### 3.1 卓上形油分濃度計

卓上形油分濃度計(OCMA-220)を図3に示す。本体の右側の抽出器により、試料水中の油分を溶媒中に抽出するようになっている。本体には非分散形赤外線分析計が組み込まれており、抽出液を分析部に導入して油分濃度を測定する。コンパクトに設計されている。図4にサンプルのフローを示す。

測定は次のように極めて容易に行うことができる。

- ① 一定量の試料水を溶媒に注入し、さらに抽出効率を高めるため、酸を1滴添加する。
- ② “EXTRACT” スイッチを押して一定時間振盪機を動作させる。
- ③ 抽出器に取り付けられている2つのコックを切り替え、赤外線分析計に抽出液を1～2回導入し、セル内を共洗いのする。
- ④ “MEAS” スイッチを押して測定を開始する。

分析計の濃度目盛りは、純水でゼロ点を、OCB標準液でスパン点をそれぞれ校正する。さらに本器では、OCB標準液の代わりに、機械的に分析計の光路を一部遮断することによりスパン校正ができるような簡易機構を設けた。これによりスパン校正のたびに標準液を作成する煩雑を取り除いた。手軽な操作で精度の高い測定ができる点が、本分析計の最大の特長である。

#### 3.2 連続モニタリング油分濃度計

連続モニタリング油分濃度計(OCMA-25)を図5に示す。本器は全自動になっており、装置の裏面に試料水を導入できるようにしておくと、全ての測定工程を自動的・連続的にできるようにしている。抽出-分離-測定-溶媒の再生を連続的に行っているフローシートを図6に示す。

試料はツインヘッドポンプの一方で連続的に吸引され、他のポンプから少量の塩酸を添加された後、ツインヘッドポンプのもう一方のヘッドから吸引された溶媒とともに、抽出器へ送り込まれる。抽出器では、溶媒と試料水が十分に混合・



図3 卓上形油分濃度計(OCMA-220)  
Table-top oil concentration meter  
(OCMA-220)

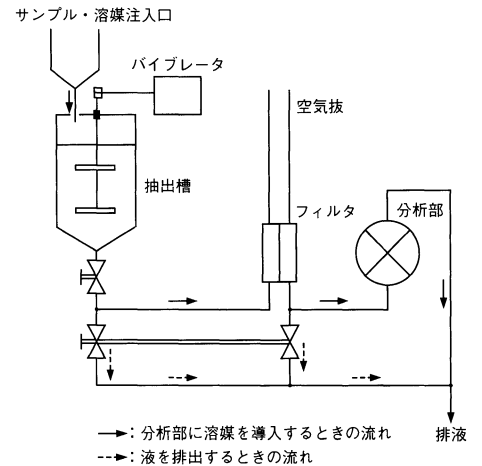


図4 OCMA-220のサンプルフロー  
Sample flow of OCMA-220

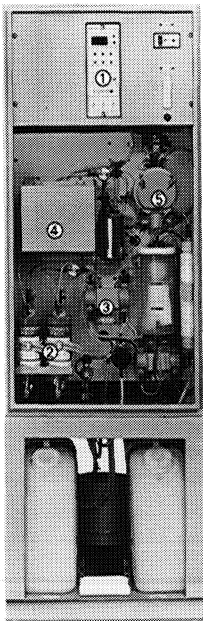


図5 連続モニタリング油分濃度計  
(OCMA-25)  
Continuous monitoring oil  
concentration meter

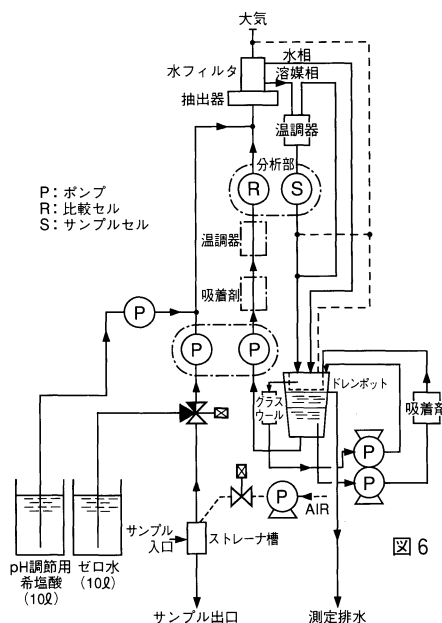


図6 OCMA-25のサンプルフロー  
Sampling flow of OCMA-25



攪拌した後、水相と溶媒相に分離され、非分散形赤外線分析計へ溶媒相が導入され、測定される。測定後、抽出油分を含んだ溶媒は、再度、ポンプで吸引され、溶媒再生器で、油分を吸着処理した後、赤外線分析計の比較セルに導入し、対照液として使用された後、再度、試料水中の抽出溶媒として利用される。また、本分析計は、自動校正機能も有しており、試料水の代わりにZERO水に切り換えて定期的に自動校正が出来るように設計されている。

#### 4. 油分濃度計の特性

以上、溶媒抽出-赤外線分析法の特長と、当社の油分濃度計の構成、動作を紹介した。次に、油種の違いによる相対感度の差や、溶媒の種類や振蕩方法など抽出条件など測定精度を左右する因子について、OCMA-220で得られたデータの一部を紹介する。

##### 4.1 各種油種の相対感度

$\text{CCl}_4$ を抽出溶媒としたときの各種油種の相対感度の測定結果を表1に示す。また、表2は抽出溶媒としてCFC-316を使用した場合の各油種の相対感度を示す。いずれの場合も、植物油は鉱物油と比較してやや低い値を示しており、それらの割合は $\text{CCl}_4$ もCFC-316もほぼ同様な傾向にある。

なお、試料はいずれも、水道水1ℓ中に各油種をそれぞれ1mgを分散させたものである。

油種	OCB	B重油	A重油	軽油	白灯油	ガソリン	大豆油	オリーブ油
相対感度	100	105	116	118	121	89	70	81

表1  $\text{CCl}_4$ で抽出したときの各油種の相対感度  
Relative concentration of various oils when extracted by  $\text{CCl}_4$

油種	OCB	B重油	軽油	イソオクタン	マシン油	大豆油	ゴマ油
相対感度	100	105	122	130	115	83	87

表2 CFC-316で抽出したときの各油種の相対感度  
Relative sensitivity of various oils when extracted by CFC-316

##### 4.2 $\text{CCl}_4$ とCFC-316抽出

###### (1)抽出溶媒の差

軽油を添加した模擬水を、 $\text{CCl}_4$ とCFC-316でそれぞれ抽出したときの測定結果を表3に示す。両者の抽出効率には殆ど差は認められない。

サンプル組成 溶媒	模擬水1容+溶媒1容	模擬水2容+溶媒1容
	$\text{CCl}_4$	8.1
CFC-316	8.2	16.7

軽油10 $\mu\text{l}$ を水塩水1ℓ中に添加後ミキサーで十分に分散し、OCMA-220の抽出器で40秒間抽出後測定

表3 軽油水の溶媒による抽出効率の違い  
Differences in extraction efficiency by a light oil water solvent

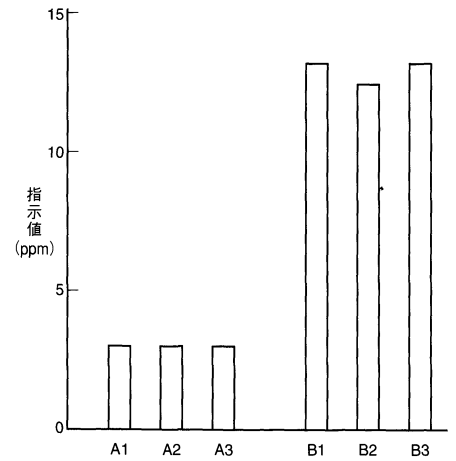
(2)抽出条件の差

図7は軽油水を $CCl_4$ 溶媒で異なる条件で抽出したときの測定結果である。また、図8は軽油水をCFC-316溶媒で抽出時間を変えたときの測定結果である。

4.3 CFC-113による抽出

CFC-113は米国や、欧州でよく使われる抽出溶媒である。図9は軽油水のCFC-113による抽出試験結果を示す。図で示されるように抽出時間が長くなると、指示値が高くなっている。これは、抽出操作中に溶媒が揮発するため高い値を示すものと判断している。

以上のような試験結果から当社のOCMA-220形が内蔵している抽出器は十分に抽出機能を有しており、また、CFC-316の水中の油分抽出能は、四塩化炭素と同等であることがわかる。なお、ここで紹介している試験では、塩酸を少量添加して抽出操作を行っているが、これはJISに記載されているようにpHを3以下にすることで、抽出効率を高めている。



(1) 試料 : A1~3; 軽油4 $\mu$ lを水道水1lに注入  
B1~3; 軽油16 $\mu$ lを水道水1lに注入  
(2) 溶媒 :  $CCl_4$   
(3) 抽出方法  
A1,B1; 市販の振とう料で10分間振とう抽出  
A2,B2; OCMA-220内蔵の抽出器で40秒間振とう後抽出  
A3,B3; OCMA-220内蔵の抽出器で5分間振とう後抽出

図7 軽油水の抽出方法とOCMA-220の指示値  
Extraction method of light oil water and instructed value at OCMA-220

5. 抽出溶媒の検討

赤外線分析方による油分測定は、操作が容易で感度が高いため広く利用されている。一方、オゾン層の保護の観点から抽出溶媒について検討が加えられている。モントリオール議定書では、成層圏のオゾン層保護のために $CCl_4$ やCFC-113などのハロン・フロン系の物質は西暦2000年までには全廃されることが決まった。

当社では、このような状況を考え、すでに約15年前から代替抽出溶媒としてCFC-316を検討・供給してきた。表4にそれらの物性を示す。

表から明らかなように、CFC-316は沸点が高く蒸気圧が低いいため、揮発量は大変低くなっている。毒性も他に比較すると格段に低く、安全性が高い溶媒である判断している。また、特定フロンの指定の範囲外の条件のもとに、さらに当社では、溶媒再生器をオプションとして用意し、最少限の量で測定できるよう努力している。

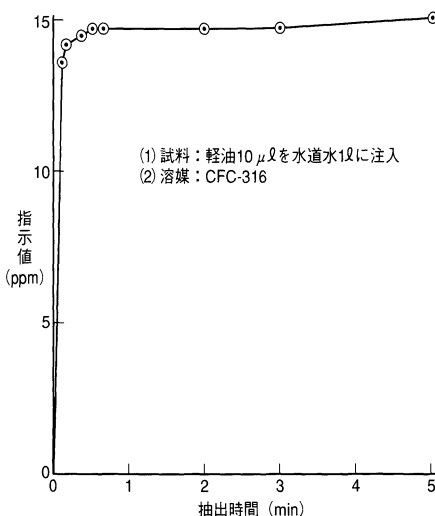


図8 軽油水の抽出時間とOCMA-220の指示値  
Extraction time of light oil water and instructed value at OCMA-220

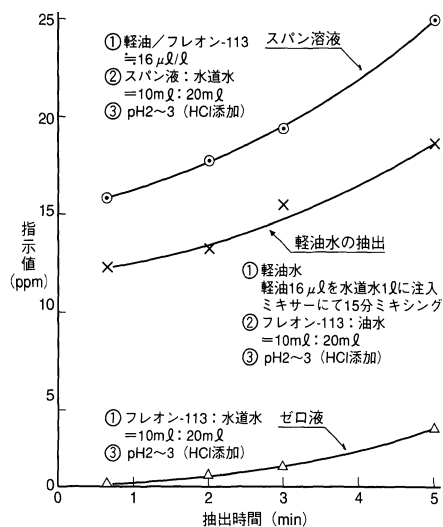


図9 OCMA-220各種油種の相対感度  
Relative sensitivity of various oils by OCMA-220

物性	溶媒		
	CFC-316	CFC-113	CCl <sub>4</sub>
沸点 (°C)	+134	+47.6	+76.7
凝固点 (°C)	-143	-35	-23
比重 (g/cc, at 25°C)	1.75	1.57	1.59
表面張力 (dynes/cm, at 25°C)	27	19	26.8
粘度 (Cst., at 25°C)	0.96	0.42	0.63
蒸気圧 (mmHg)	25°C	11.5	360
	50°C	38	800
屈折率 (nD <sup>25</sup> )	1.380	1.354	1.457
水の飽和溶解度 (ppm)	5°C	45	50
	25°C	48	110
	50°C	55	230
水への溶解度 (ppm)	25°C	4.5	170
	50°C	7.5	—
急性経口毒性 (マウス) (LD 50)	52.5g/kg	43g/kg	9.6g/kg

表 4 CFC-316, CFC-113, CCl<sub>4</sub>の物性  
Physical properties of CFC-316, CFC-113, CCl<sub>4</sub>

## 6. おわりに

以上は、赤外線技術の応用製品として油分濃度計について紹介した。今後は、分析計をより使い易いように工夫すると同時に、抽出溶媒や自動再生装置の開発など、地球にやさしい製品の開発を進めていきたい。

### 参考文献

- 1) 日本工業規格，“工場排水試験方法”，JIS K0102
- 2) 米国環境保護庁(EPA)規格，0:1 and Grease 413, 2



福嶋 良助

Ryousuke Fukushima

環境・工業計測開発部 係長  
1973年入社  
液体計測装置の研究開発に従事

# 自動車整備検査用排ガス測定器(MEXA-324G)

## Portable Automotive Emission Analyzer for Automobile Repair and Inspection (MEXA-324G)

小島 建之助  
Kennosuke Kojima

### 【要旨】

1960年代に入ると、めざましい自動車の普及とあいまって、その排気ガスの規制の必要性が提起された。以来我国では世界に先がけて、規制方法・規制基準の見直しを繰り返しながら、自動車排ガス規制の強化が行われてきた。現在わが国の排ガス規制には、道路運送車両法に基づく新車規制(モード走行)と、使用過程車規制(中古車のアイドリング)がある。後者は、自動車を使用する人が、その性能維持・安全確保のために、定期的に行う自動車検査(車検)の時点で実施される。本稿では、車検制度の紹介を含めた使用過程車排ガス規制の経緯と、車検時に使用される当社の自動車整備検査用排ガス測定器の測定原理・特性について報告する。

### Abstract

In the early 1960's, automobiles began to be used at an amazingly high rate, which led to need to regulate automotive exhaust gas. Since then, Japan has taken the lead in reviewing regulation methods and criteria, and has strengthened automotive emission regulations. Japan currently has two automotive emission regulations: new car regulation (mode travel) based on the Road Vehicle Act, and in-use vehicle regulation (idling of used car). The latter is carried out at periodic automobile inspections by the automobile user to maintain automobile performance and safety. This paper reports the history so far of in-use vehicle emission regulations including an introduction of the periodic automobile inspection system, and reports the principles of measurement and characteristics of HORIBA's automotive emission analyzers used in periodic automobile inspection.

### 1. はじめに

自動車を運転する時には、交通法規を守り、安全運転を心掛けることは当然ながら、自動車を適正な状態に維持するため、整備・点検を行って正しく管理する必要がある。

大都市圏における走行中の自動車を対象にした排気ガスの街頭検査によっても、点検・整備を行うことにより、事故や故障を未然に防ぐとともに、排気ガスの抑制・公害防止に効果のあることが明らかにされている。一方、自動車の検査・点検・整備に供される排ガス測定装置は、自動車の著しい技術の進歩や、排

ガス規制の歴史とともに高精度・高性能・多機能化が要求され発展してきた。

当社では、国内・外の自動車メーカーの研究・開発部門や製造ライン、公的な試験研究機関などにおいて使用される計測システムを含む大型の排ガス測定装置から、本稿のテーマである使用過程車の車検時に使用される可搬タイプの小型排ガス測定器まで各種の排ガス測定装置を生産・販売している。とくに小型排ガス測定器は、排ガス規制開始時から深いかかわりを持ち、いち早く開発・製品化を行い、わが国の車検場や自動車整備工場はもちろん、世界各国においても多くの皆様にご利用をいただいている。

## 2. 車検制度と継続検査の手順

わが国では全ての自動車は、国の実施する車検を受けることが義務付けられている。この検査は安全性を確保し、公害を防止するために、自動車の構造装置に関する基準に適合しているかをチェックするものである。車検の種類には、対象となる自動車の経歴により、表1に示す3種類があるが、一般に自動車を引きつづき使用する場合には継続検査を受けることになる。

検査の種類	内 容	対象件数 (1990年度)
新規検査	新たに自動車を使用するときに受ける検査 (型式指定を受けた新車は現車提示が省略される)。	6,871,263件 型式指定 5,314,542件
継続検査	自動車検査証の有効期間満了後も使用しようとするときに受ける検査(指定整備事業者において整備し、検査をしたものは、現車提示が省略される)。	17,833,833件 指定整備 11,864,892件
構造等変更 検査	自動車の長さ、高さ、幅及び最大積載量等に変更を生ずるような改造をしたとき受ける検査。	71,957件
参考) 1990年自動車保有台数		
内訳	乗用車 34,924,213台 トラック 21,321,439台 バス 245,668台 他(特殊用途, 三輪) 1,210,405台	57,701,725台

表1 車検の種類と1990年度対象件数<sup>1)</sup>  
Type of automobile periodic inspection  
and number inspected in 1990

継続検査を受ける時の手順と主な検査項目を図1に示す。

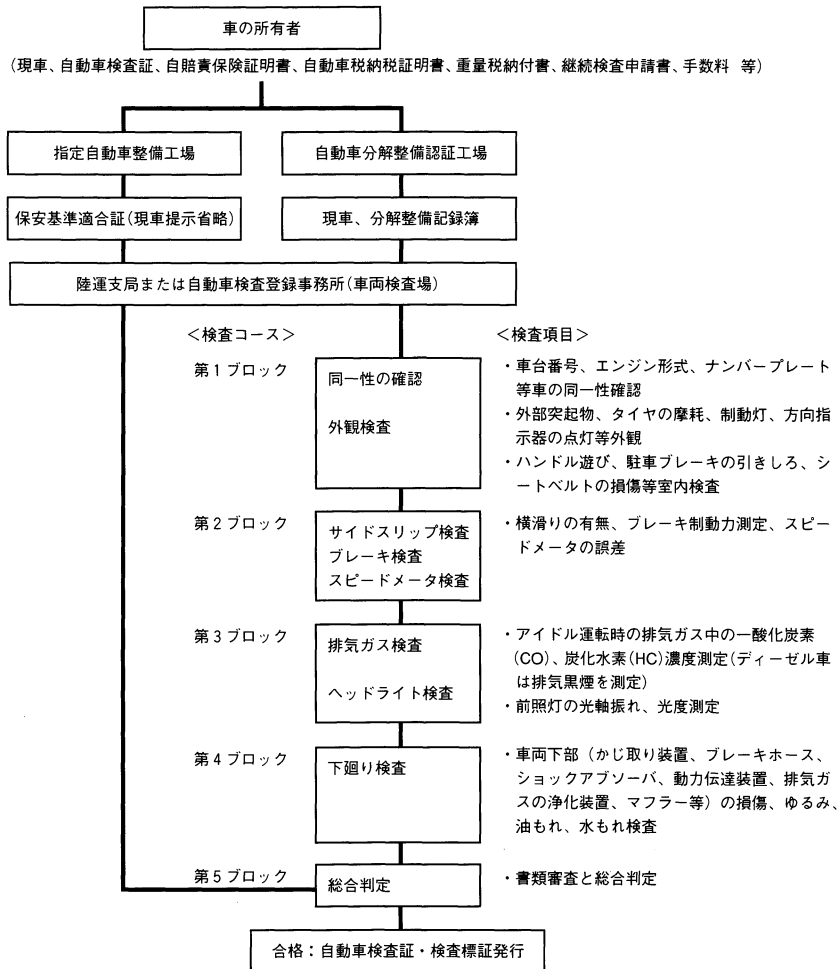


図1 継続検査の手順<sup>2)</sup>  
Procedure for continuous inspection

### 3. 使用過程車排ガス規制

わが国では、1966年に4モード走行中の排気ガスの一酸化炭素濃度を3%以下に定める新車規制が実施された。さらに1970年には、アイドリング運転中の排気ガス中の一酸化炭素(CO)濃度を、新車で4.5%以下、使用過程車で5.5%以下にすることが義務付けられた。世界に先駆けて初めて使用過程車に対する規制がスタートし、その後炭化水素(HC)、ディーゼル車の排気黒煙なども加わり強化され今日に到っている。表2に使用過程車排ガス規制の経緯を示す。

規制対象車	規制物質	試験方法	1970	1972	1973	1975
ガソリン車	一酸化炭素(CO)	アイドリング時	5.5% 4.5%(新車)	4.5%	←	←
LPG車 (2輪車を除く)	炭化水素(HC)	アイドリング時	—	—	排気ガス減少装置または点火時期調整義務づけ	4サイクル 1200ppm 特殊* 3300ppm 2サイクル 7800ppm
ディーゼル車	排気黒煙	無負荷 急加速時	—	—	—	汚染度 50%

特殊\*：特殊な構造の原動機を有するもの(ロータリーエンジン)

表2 使用過程車排ガス規制の経緯と現況<sup>3)</sup>  
History and current state of automotive emission limitations

## 4. 自動車整備検査用排ガス測定器

### 4.1 適用規格

車検時の使用過程車排ガス測定に用いられる測定器の規格は、道路運送車両法施工規則第67条に基づき「自動車整備検査用機械器具に係わる技術上の基準」として定められている。ここでは、排ガス規制物質に対応し、一酸化炭素測定器、炭化水素測定器、黒煙測定器に関する技術的な規格を定めている。各測定器は型式認定を受けることができ、その時に適用される規格には「自動車整備検査用機械器具審査基準」がある。

当社の自動車整備検査用排ガス測定器MEXA-324G(図2)はこの基準に準拠している。

### 4.2 測定原理

MEXA-324Gの測定原理は次のようになっている。

赤外線が排ガス中を通過すると、排ガスに含まれる測定対象成分に特有な波長の赤外線が吸収されるが、この吸収量を測ることによって対象成分の濃度を計測するものである。

このとき、光の吸収を扱う場合の基礎となるのがランベルト・ベアの法則(Lambert-Beer's law)といわれるもので(1)式で示される。

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\mu c l} \quad \dots\dots(1)$$

$I_0$  : 入射光の強度     $I_t$  : 出射光の強度  
 $\mu$  : 吸光係数         $l$  : 吸光層の厚さ     $c$  : サンプル濃度

従って、サンプルの濃度がCのときに測定器から得られる出力(I)は、(2)式により求められる。

$$I_t = I_0 (1 - e^{-\mu c l}) \quad \dots\dots(2)$$



図2 小型自動車排ガス分析計MEXA-324G  
Portable automotive emission analyzer  
MEXA-324G

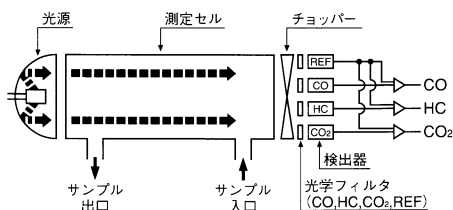


図3 MEXA-324Gの光学系  
Optical system of MEXA-324G

MEXA-324Gに採用しているシングルセル多成分計の光学系の構成を図3に示す。

光源から放射された赤外線は、測定セルを通り、チョッパーの回転により断続光となって検出部へ入射する。検出部は、CO、HC、CO<sub>2</sub>の吸収波長帯<sup>2)</sup>および吸収のない波長帯(基準波長:REF)を選択的に透過させる光学フィルタと、固体型赤外線検出器(パイロセンサ)を組み合わせ構成されている。

測定セル内に排ガスが入ると、各ガス成分に固有の波長の赤外線が吸収され、対応する検出器に入射する赤外線光量が減少する。一方、基準検出器(REF)への入射光量は、吸収のない波長を選択しているため光量は変化しない。したがってガス濃度の検出は、基準検出器の出力(R)と測定成分の検出器の出力(S)の差(R-S)として求められることになる。本分析方法は、一般に非分散形赤外線分析法(NDIR: Non Dispersive Infrared Analysis)と呼ばれている。

### 4.3 機器構成と信号処理

MEXA-324Gは、自動車の排気管からガスを採取し前処理するサンプリング系、赤外線吸収量を計測する光学ベンチ部、および電気信号の増幅・表示をする信号処理部から構成されている。図4にガスフロー図を、図5に信号処理のブロック図をそれぞれ示す。



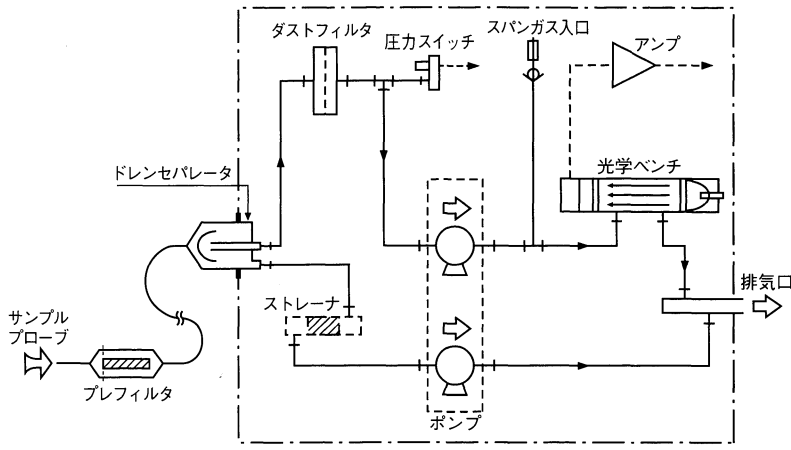
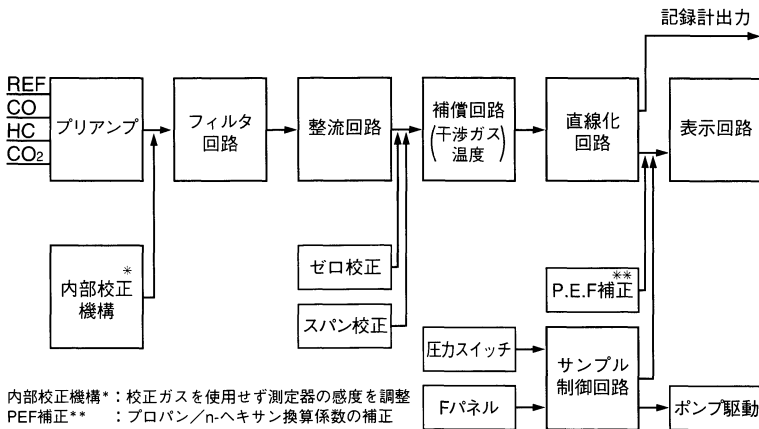


図4 MEXA-324Gのガスフロー  
Gas flow of MEXA-324G



内部校正機構\* : 校正ガスを使用せず測定器の感度を調整  
PEF補正\*\* : プロパン/n-ヘキサン換算係数の補正

図5 MEXA-324Gの信号処理ブロック図  
Signal block diagram of MEXA-324G

#### 4.4 仕様

MEXA-324Gの主な仕様と自動車整備検査用機械器具技術基準を対比させて表3に示す。

項目	技術基準	MEXA-324G	
		CO	HC
測定範囲	CO 5%以上12%以下 HC 1500ppm以上 12000ppm以下	0-10%	0-10000ppm
再現性	±2%フルスケール	±0.04%または 指示値の±2%の いずれか大きい方	±20ppmまたは 指示値の±2%の いずれか大きい方
精度	±3%フルスケール	±0.06%または 指示値の±3%の いずれか大きい方	±30ppmまたは 指示値の±3%の いずれか大きい方
3時間のドリフト	同上	同上	同上
応答速度 ( $T_{90}$ )	10秒以下	10秒以下	
暖機時間	30分以下	10分	
表示最小目盛り	CO 0.1%以下 HC 1%フルスケール以下	0.01%	10ppm
消費電力	取扱いおよび移動が 容易なもの	約50W	
外形寸法		260(W)×360(D)×160(H)	
重量		約5kg	
運輸省型式 認定番号		INS CO・HC-9	

表3 自動車排ガス測定器に関する技術基準とMEXA-324Gの主な仕様  
Technical standards relating to automotive emission analyzers and  
main specifications of MEXA-324G

#### 4.5 特長

MEXA-324Gのおもな特長は次の諸点である。

##### (1)小型化と短い暖機時間

固体型検出器を採用したことにより信頼性の向上と共に光学系が小型化され、測定器の電源投入から測定可能になるまでの時間(暖機時間)は10分と非常に短い。

##### (2)希釈チェック機能と高いガス選択性

一本の測定セルで3成分(CO, HC, CO<sub>2</sub>)の同時測定が可能となり、CO<sub>2</sub>濃度を測定する事により、自動車のマフラーからサンプリング状態を監視できる希釈チェック機能を持っている。また、共存ガスによる干渉影響に対し補正を行ない、高いガス選択性を得ている。

##### (3)高い測定精度

MEXA-324Gの測定精度は、指示値に対して誤差±3%以内を保証している(ただし2%CO以下の範囲では±0.06%CO以内)。これはフルスケールに対して保証する場合に比べ、とくに低い濃度領域でも一定の測定精度が得られる特長がある。

図6にCO計における測定濃度と指示誤差の関係を示す。

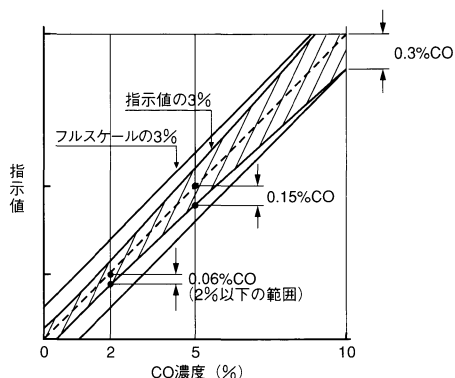


図6 CO計の測定濃度と指示誤差  
Measurement concentration and readout error of CO analyzers

##### (4)プロパン/ヘキサン換算係数の自動補正

自動車排ガスには未燃燃料や不完全燃焼によって生成される各種の炭化水素が含まれている。HC濃度を測定する場合は、JIS D 1030<sup>1)</sup>ではノルマルヘキサン当量に換算して表示するように規定している。NDIRガス分析計では、取扱・安定性の点からプロパンガスを感度校正用にするが、分析計ごとに固有のプロパン/ヘキサン換算係数(Propane/Hexan Equivalency Factor: PEF)を持っているため、プロパンガス濃度に小数点以下3桁のPEF値を乗じると言う煩わしい演算が必要となる。MEXA-324Gでは、測定器毎に固有のPEF値を記憶させており、スパン校正時には自動的にPEF値を0.500に補正するようにし、煩わしい演算を不要とした。

##### (5)内部校正機構による高い安定性

ガスセルの汚れや光学系の劣化による感度変化があった場合に、スパンガスによる感度校正の代わりに、信号処理部の測定ラインに模擬信号を発生させて、内部校正を行い感度補正をしている。この方法により、光源電圧の25%の変化にも十分に感度補正をしていることを図7に示す。

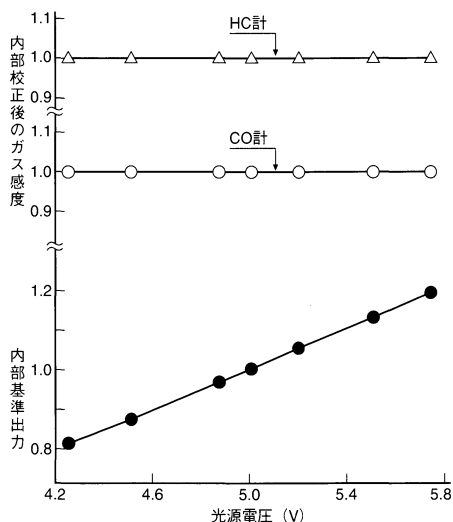


図7 内部校正機能によるガス感度の補正効果  
Effectiveness of compensating gas sensitivity by internal calibration function

##### (6)大型デジタル表示

測定結果の表示はデジタル方式を採用し、とくに整備工場での直射日光下でもはっきり見える液晶タイプとし、字高18mmの大型8セグメント表示とした。

##### (7)シンボルマークによる警報表示

測定器の異常や操作ミスを知らせるために、図8に示すシンボルマークを点滅して表示するようにした。これにより、一目で警報の内容を把握し、操作者が対応し易くした。

##### (8)ワンタッチ入力

フロントパネルのスイッチ類はワンタッチ入力が可能なキーシート方式とし操作性を向上させた。

シンボルマーク	警告内容
	指示値が急激に上昇または下降している事を示し、読み取り中止のサイン
	フィルタの目詰まりや流路内目詰まりにより応答速度が規格を外れる流量低下を警告
	測定範囲を超えた時に表示
	測定モード中にサンプルが希釈されている時に表示 (プローブを十分挿入するよう警告)
	バージモード中にサンプルガスを吸引している時に表示 (プローブを抜き取るよう警告)

図8 MEXA-324Gの警告表示  
Alarm displays of MEXA-324G

## 5. おわりに

自動車排ガス規制は世界的にますます厳しくなっている。排ガス測定器は、複雑になっていくエンジンの診断・調整を行うために、多機能化、高性能化、高精度化、軽量・コンパクト化はもちろん、世界中のニーズに合わせて測定濃度範囲の拡大化、操作性や保守性の向上、省エネルギー化やランニングコストの低減などが一層必要となっている。

一方、測定器の技術基準は、現在、米国(BAR'90)、日本、EC圏(PTB, TÜV, SIM, NMI, スイス他)など各国毎に規定されているが、今後は、1991年に国際会議に於いて承認されたOIML(R99)規格が、世界共通の規格として整合されて行くことが予想される。

今後とも皆様のご指導をおおき、より高性能で使いやすい排ガス測定器の開発・販売を通じて、地球にやさしい環境づくりに少しでも貢献できることを願っている。

### 参考文献

- 1) 日産自動車株式会社編“自動車産業ハンドブック(1992/1993)”，紀伊国屋書店(1992)(抜粋引用)。
- 2) 関東運輸局東京陸運支局“自動車検査場案内”(1985,4)(抜粋引用)。
- 3) 岩田雄作“車検の秘訣”，鉄道日本社発行(1979,5)。
- 4) JIS D 1030-1976“自動車排気ガス中の一酸化炭素，二酸化炭素及び炭化水素濃度の連続測定方法”。



小島 建之助

Kennosuke Kojima

自動車計測開発部 係長  
1975年入社  
排ガス分析装置の研究開発に従事

## 鼓膜体温計 (IT-500M)

### Tympanic Thermometer (IT-500M)

松本 直之・辻岡 唯二・迫田 博文  
Naoyuki Matsumoto, Yuuji Tsujioka, Hirofumi Sakoda

#### 【要旨】

従来の約1/100の時間で、簡単に体温を測定できる鼓膜体温計 IT-500M を株式会社ニッショー殿と共同で開発した。本機は病院や診療所などの医療現場での体温測定をより簡単にする目的で開発、製品化した。本機は、鼓膜及びその周辺の温度を非接触で測定するものであり、鼓膜を傷つけることなく、約2秒で体温を測定できる。また本機は従来の電子体温計と同レベルの測定精度(再現性)  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  を実現している。本稿では鼓膜温による体温測定の利点および本機の概要と測定原理について説明するとともに、本機の測定精度の実測結果および臨床データについて報告する。

#### Abstract

HORIBA has recently developed the tympanic thermometer IT-500M capable of simply measuring body temperature in about 1/100th the time of conventional thermometers jointly with Nissho Corp. The IT-500M was developed and commercialized for the purpose of simplifying the measurement of body temperature at the site of treatment such as in hospitals and clinics. The IT-500M measures the temperature of the ear drum and its periphery in a non-contact manner, and can measure the body temperature in about 2 seconds without any damage to the eardrum. Also, it achieves a measurement accuracy (reproducibility) of  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ , the same level as that of conventional electronic thermometers. This paper describes the advantages of measuring body temperature by the temperature of the eardrum, an outline of the eardrum thermometer, and principles of measurement, and reports the results of measuring its accuracy and clinical data.

#### 1. はじめに

体温は健康状態の重要なバロメータであり、病院や診療所はもとより一般家庭においても体温測定は日常的に行われている。

体温測定の方法としては、腋下、舌下、直腸温をはかるのが一般的である。しかし腋下、舌下温は外気温の影響を受けやすく、体内温度の指標とするには不適当な場合がある。そして温度計を挿入するときに測定部位の体温が一時的に低下し、もとの温度にもどるまでは5分間以上が必要となる。これらのために腋下、舌下温を正確にはかるのには時間がかかってしまうことになる。一方、直腸温は内臓の温度をよく反映しており、安定した測定結果が得られるが、被験者

が脱衣する必要があり容易に測定できるものではない。この為現状では、外来・入院患者の体温測定は、一般に成人では腋下で、乳児では直腸で測定している。そこで、より簡便に、短時間でかつ正確に体温をはかる手段の開発が永年望まれていた。

当社はこれまで汎用の放射温度計を開発 製品化してきたが、体温の測定にこれらの技術を応用することを検討してきた。放射温度計は接触式の温度測定方法にくらべて短時間で、かつ測定対象に熱的・物理的な影響を与えずに測定できるという長所がある。しかし体温測定に用いるには、放射温度計自体の精度と人体のどの部分で測ればよいのかという点が問題となっていた

今回、内頸動脈に近く、そのため脳温によく一致するとされている鼓膜温に着目して、鼓膜付近の温度を非接触で測定する鼓膜体温計IT-500Mを株式会社ニッショー殿と共同で開発した。



図1 鼓膜体温計 IT-500M の外観  
External appearance of tympanic thermometer IT-500M

## 2. IT-500M の構成

### 2.1 IT-500M の構造

本機の外観および構成を図1、図2に示す。

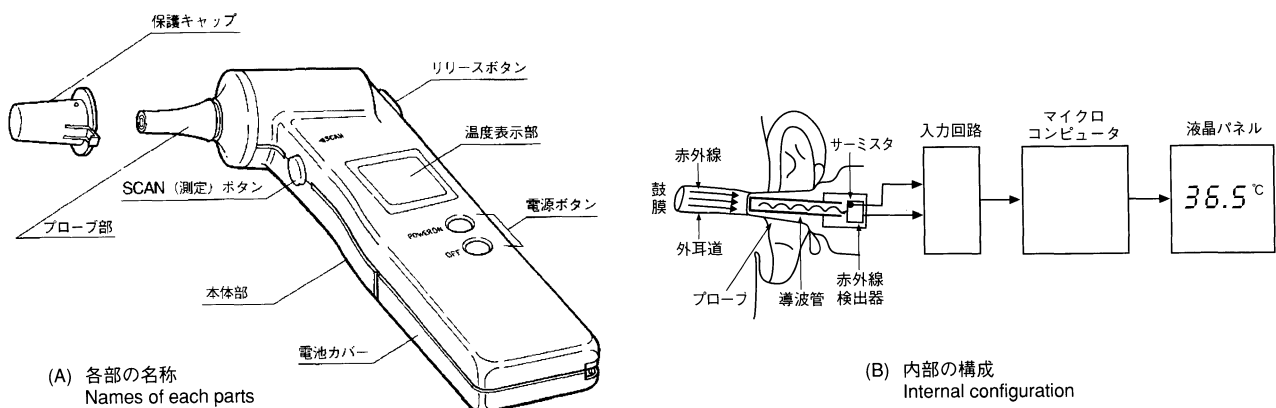


図2 IT-500Mの構成  
Configuration of IT-500M

本機は鼓膜およびその周囲から放射され赤外線を探測部の先端でとらえて体温に換算、表示する。測定の際、本機のプローブ部を被測定者の外耳道に挿入することになる。この時おきるプローブ部先端のよごれの防止および患者間の相互感染の防止のため、プローブ部にプローブカバーをとりつけて測定するように設計している。また鼓膜等を傷つけないようにするため、プローブ部は外耳道の奥までは入らない構造にしてある。

本機は片手で持って使用できるように、コンパクトなボディに光学系、検出器、回路などをおさめている。また単三乾電池2本で長時間使用できるように設計されている。

### 2.2 IT-500M の使用方法

本機の使用方法を図3に示す。プローブカバーを取り付け、被測定者の外耳道にプローブ部を軽く挿入し SCAN(測定)ボタンを押す。約2秒で測定が完了し、ブザー音とともに測定結果が表示される。

繰り返し測定するときは、プローブカバーを交換、あるいは消毒する。

プローブカバーは赤外線を透過する材質でできているが、汚れたり傷がついた

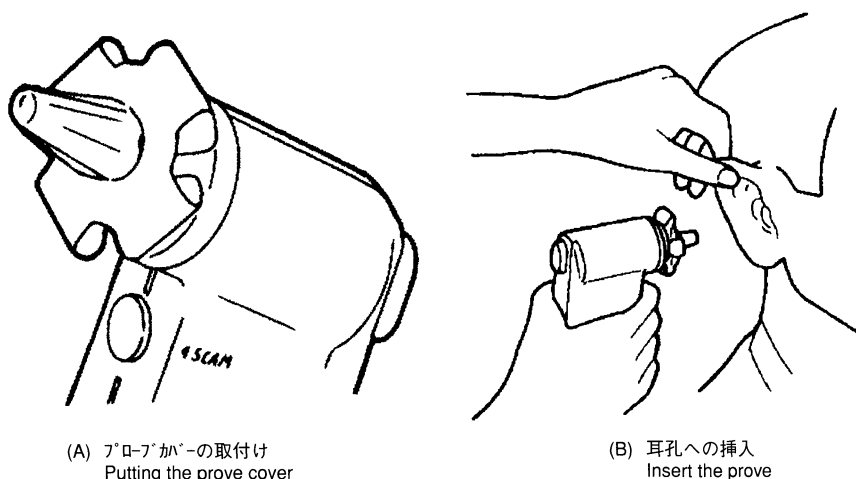


図3 IT-500Mの使用  
Method of use of IT-500M

りすると透過率が低下して所定の測定精度が維持できなくなる。また患者間での相互感染の恐れもあるので、プローブカバーは使用ごとに交換あるいは消毒する必要がある。

### 2.3 測定時のポイント

本機は前述のようにプローブ部を耳孔に挿入し、測定ボタンを押すだけで誰にでも簡単に使える体温計である。しかし、より正確に安定した測定を行うためには、次の点に注意する必要がある。

- a プローブおよびプローブカバーにゴミ、汚れなどの異物がついていると正確な測定ができない。
- b プローブカバーを取り付けたときに、先端にたるみ、汚れ等があると正確な測定ができない。
- c プローブを耳孔に挿入する場合、プローブを鼓膜の方に確実に向けることにより正確な測定結果が得られる。この時、耳介を後方上向きに軽くひっぱると鼓膜までがほぼ一直線になり、挿入しやすくなる。

なお、同じ被測定者を繰り返し測定して得られた結果の再現性が悪いときは、プローブ部の挿入方向、深さが一定していない場合が多い。そのようなときは上記のcに留意して測定してみる必要がある。

### 2.4 IT-500Mの仕様

本機的主要仕様を表1に示す。

測定範囲	32~42℃
測定制度	±0.1℃ 但測定範囲37.0~39.0℃、周囲温度23℃、相対湿度55%の場合 ±0.2℃以内 周囲温度18~28℃、相対湿度45-85%の場合
動作周囲温度範囲	15~35℃
電源	3.0V単3乾電池2本
消費電力	100mVA
電池寿命	約140g(乾電池含む)
外形寸法	161 x 90 x 32 (mm)

表1 IT-500Mの仕様  
Specifications of IT-500M

現在、非接触で体温を測定する体温計の測定精度についての規格が制定されていないため、電子体温計のJIS規格(JIS T 1140)に準拠した本機は予測式ではなく実測式であるが、測定部位から放射される赤外線で温度測定しているため、測定時間が約2秒と非常に早い。

### 3 測定原理

#### 3.1 赤外線による温度測定

すべての物体は電磁波を放射している。この電磁波の波長と強度はその物体の温度に依存する。物体の温度が室温付近であれば、放射される電磁波は赤外線領域になる。温度が高くなれば放射される赤外線の強度も大きくなる。したがって測定対象物から放射される赤外線の量を赤外線検出器で測定して演算をすれば、測定対象物の温度を求めることができる。図4に測定系を簡略化したモデルを示す。対象物の温度を $T_x$ 、放射率を $\epsilon$ 、対象物の周囲の温度を $T_r$ 、検出器の温度を $T_s$ とする。対象物が検出器の視野よりも大きく、また光学系の絞りなどの視野外の部分の温度が検出器の温度 $T_s$ に等しい場合、検出器への入射赤外線量 $I$ は

$$I = \epsilon \cdot f(T_x) + (1-\epsilon) \cdot f(T_r) - f(T_s) \quad \dots\dots(1)$$

となる。ここで $f(T)$ はレンズ、検出器の分光特性などによって決まる関数である。放射率は物体の材質と表面状態によってさまじり、すべての物体の放射率は0から1.0の間の値になる。同じ温度であれば放射率が高いほど単位面積あたりから放射される電磁波は強くなる。ゴム、紙、水、人の皮膚などの放射率は1.0に近い値である。一方、金属の光沢面、空気などは0に近い値になる。

IT-500Mは赤外線検出器にサーモパイルを使用している。サーモパイルは入射赤外線量に比例した直流電圧を出力する。

対象物の温度 $T_x$ は、周囲温度 $T_r$ と検出器の温度 $T_s$ が同じ場合、赤外線検出器の感度を $g$ 、出力を $V$ とすると

$$T_x = f^{-1} \left( \frac{V}{\epsilon \cdot g} + f(T_s) \right) \quad \dots\dots(2)$$

で求められる。

#### 3.2 汎用の放射温度計との違い

体温計では $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度が要求される。一般に市販されている放射温度計では、これほどの精度を有するものはない。放射温度計は(2)式によって、赤外線検出器の出力と検出器の温度から測定対象の温度を算出している。このため温度センサの出力から直接、測定対象の温度が求められる接触式の温度計よりも誤差発生要因が多くなる。したがって放射温度計では、接触式の電子体温計と同等以上の精度を実現するためには、それ以上の精度で検出器自体の温度を正確に測定する必要がある。IT-500Mでは、このような面での精度の向上をはかった結果、 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ の精度を実現できた。

### 4 性能

一般に普及している接触式の電子体温計の規格および試験方法はJIS規格(JIS T 1140)に定められている。一方、IT-500Mのような非接触の体温計の規格は現在のところ

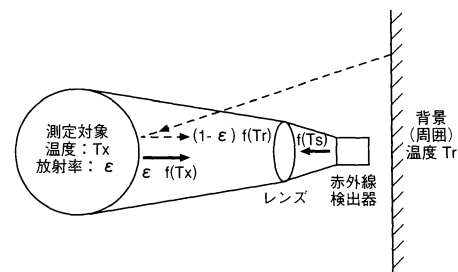


図4 放射温度計の測定原理  
Principle of measurement of radiation type thermometers



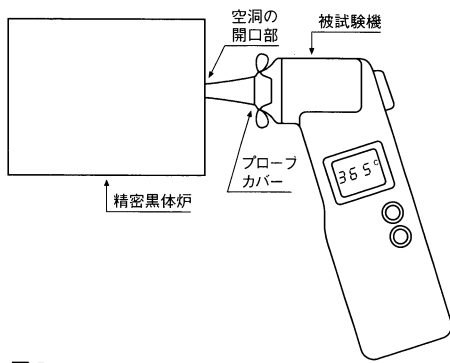


図5 IT-500Mの精度試験方法  
Method of inspecting accuracy of IT-500M

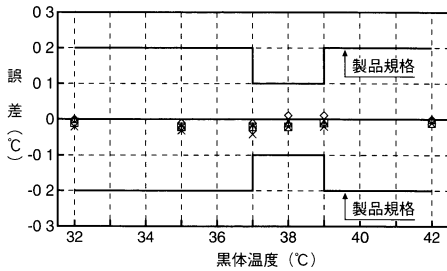


図6 測定精度試験結果  
Results of measurement accuracy test

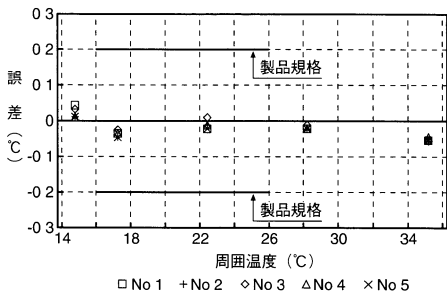


図7 周囲温度影響試験結果  
Results of peripheral temperature influence test

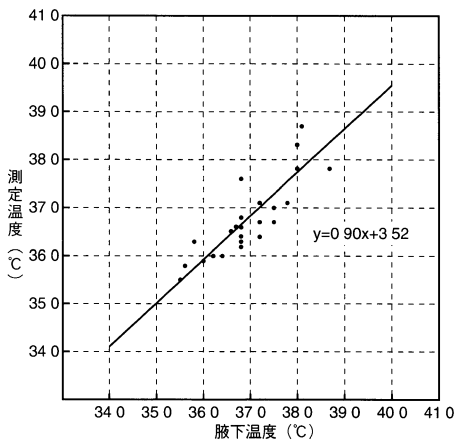


図8 腋下温度と鼓膜温度との比較  
Comparison of arm pit temperature and tympanic temperature

ろ制定されていない JIS 規格では、電子体温計の精度の試験方法は、被試験機を恒温水槽に入れ、水槽の温度との比較で行う。しかし放射温度計の場合は恒温水槽には入れられないため、恒温水槽のかわりに精密黒体炉を使用し、この黒体炉の表示温度との比較で精度試験を行っている。図5に試験方法を示す。精密黒体炉は、高精度で温度コントロールされており、放射率が1.0に近い値になるようにつくられた空洞と開口部をもつ。

図6,7にIT-500Mの当社での測定データを示す。図6は周囲温度を23℃に保ち、黒体炉温度を32℃, 37℃, 39℃, 42℃の各温度に設定した時の黒体炉の温度と指示値の差をプロットしたものである。グラフの太線は電子体温計のJIS規格をもとに定めた製品仕様での許容誤差である

このグラフより全測定温度範囲にわたって、十分に規格を満足していることがわかる

図7は黒体炉を38℃に保ち、周囲温度を15~35℃に変化させた時の黒体炉温度と指示値の差をグラフ化したものである。グラフの太線はIT-500M製品仕様として設定した許容誤差である。このグラフにより周囲温度の影響もほとんど受けなことがわかる。

## 5 臨床テスト結果

IT-500Mで行った臨床テストの結果を図8に示す。

図8は、滋賀医科大学第一外科で行った成人26名の水銀体温計による腋下温測定結果とIT-500Mの測定結果をプロットしたものである

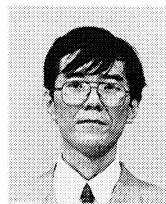
IT-500Mによる鼓膜温測定は、従来の測定方法に対して良好な相関を得られることがわかる。

## 6 おわりに

今回開発した鼓膜体温計IT-500Mを使えば早く、簡単に、かつ正確に体温を測定できる。本機により、病院や診療所などの医療現場での体温測定作業が改善されることを期待している。また、一般家庭においても、特に乳幼児のいる家庭において、鼓膜体温計のメリットは大きい。今後はこれらの方面にも普及を図っていきたい。皆様方からのご教示を願っている

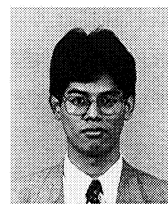
### 参考文献

野崎洋文他, “体温モニターとしての鼓膜温”, 臨床麻酔, Vol.2, No.2(1978)



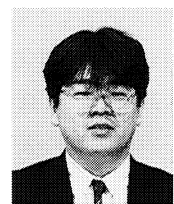
松本 直之  
Naoyuki Matsumoto

科学計測開発部 主任  
1980年入社  
赤外線検出器、放射温度計の開発に従事



辻岡 唯二  
Yuiji Tsujioka

科学計測開発部 主任  
1986年入社  
放射温度計の開発設計に従事



迫田 博文  
Hirofumi Sakoda

営業推進部 主任  
1987年入社  
放射温度計の製品企画から販売に従事

# 焦電形赤外線センサ

## Pyroelectric Infrared Sensor

松本 浩一・岡本 一隆  
Koichi Matsumoto, Kazutaka Okamoto

### 【要旨】

快適で安全な生活空間を提供する各種センシングデバイスへの要求は、信頼性はもとより高感度、高機能、高速応答など多岐にわたっている。当社では、多年にわたり培ってきた単結晶育成、真空蒸着などの赤外線技術を駆使し、焦電効果を利用した赤外線センサを開発、人体検知用として販売するとともに、非分散形赤外線ガス分析計をはじめ各種の計測機器に搭載し、種々な分野で御使用いただいている。

本稿では、機能材料としてチタン酸ジルコン酸鉛(Lead Zirconate Titanates : PZT)系強誘電体セラミックスを使用した焦電形赤外線センサの原理や構造を述べ、当社の高感度化・高機能化への取り組みの一端を紹介する。

### Abstract

Many requirements are placed on the various sensing devices used for providing comfortable and safe living spaces: reliability, high sensitivity, high functionality, and high response. HORIBA has applied extensive know-how in infrared technologies such as single-crystal growth and deposition in developing a pyroelectric infrared sensor, and is marketing this for detecting the human body. It also incorporated in various measuring devices such as non-dispersion type infrared gas analyzers, and is being used in various fields. This paper describes the principles of operation and construction of pyroelectric infrared sensors using Lead Zirconate Titanates, PZT type ferroelectric ceramics as their functional material, and introduces HORIBA's involvement in improving the grade and functions of pyroelectric infrared sensors.

## 1. はじめに

赤外線センサは、19世紀初頭に赤外線が発見されて以来一般には軍事用として注目されてきたが、急速なエレクトロニクスの発達により、他のセンシングデバイスと同様私達の身近なものとなりつつある。とりわけ熱型赤外線センサの出現がこれに大きく寄与している。

赤外線センサは、大きく分けて半導体材料の光電効果\*1を利用した「量子型」と、素子に吸収された赤外線による熱変化を利用した「熱型」に分類される。焦電形は熱型に属し、室温で動作し、波長依存性をもたないこと、安価なことを特長とする。また熱型ではあるが高感度で、応答速度が速い点で優れている。

\*1 光電効果

物質が光を吸収して自由電子を生じ、電気伝導度が変化したり起電力が現れたりする現象をいう。

赤外線センサの具体的な用途としては、赤外線センサの視野を人が横切ると人体から放射される赤外線を検知する侵入者警報器や自動ドア、自動照明スイッチなどがある。また燃焼物から発する赤外線のゆらぎを検知して炎センサともなる。さらに、ランベルト・ベールの法則を用いたガス濃度計や放射温度計など応用分野は広い。

## 2. 焦電形赤外線センサの動作原理

センサの心臓部である焦電素子には、強誘電体\*2の特長を生かして信号を取り出す方向に自発分極\*3を持つようあらかじめ分極処理を施しておく(図1)。ところで自発分極の値は素子温度の関数となっており、自発分極によって生じる素子の表面電荷は、素子温度に変化がなければ図2(A)に示すように周囲の浮遊電荷によって中和されている。この素子に入射する赤外線量が増加すると、そのエネルギーは熱に変換されて素子の温度を上昇させ、自発分極の値が変化する。その結果、素子表面には過渡的に不要な浮遊電荷が残り、図2(B)に示すように素子と並列に接続した負荷抵抗には電荷の流れが観測される。このように赤外線の変化に追従して生じる電流を焦電電流、この現象を焦電効果という。

- \*2 強誘電体  
自発分極が、周囲の電場によってその方向を反転する事ができる結晶を示す。
- \*3 自発分極  
電場をかけなくても自然に電荷の分布が存在している状態をいう。

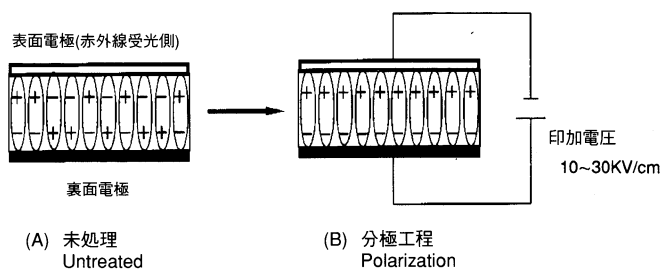


図1 分極処理  
Polarization processing

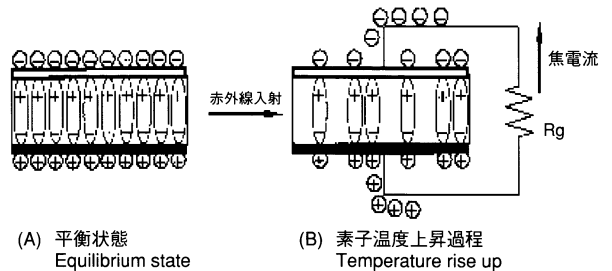


図2 動作原理  
Principle of operation

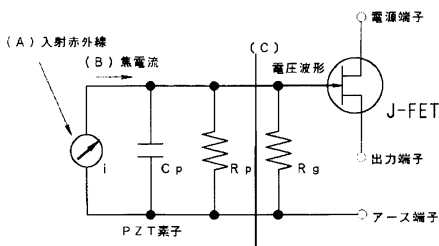
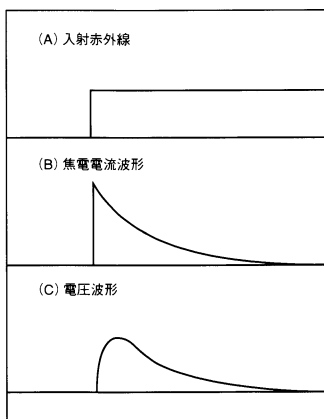


図3 センサ内部等価回路  
Equivalent circuit

焦電形赤外線センサは、焦電電流により負荷抵抗両端に生じた電圧で入射赤外線量を検出するのだが、焦電素子のインピーダンスが $10^{12}\Omega$ と高いため外乱影響を受け易い。そこで焦電素子を金属パッケージに封入し、同時にインピーダンス変換用のJ-FETも組込んでいる。センサ内部の等価回路を図3に示す。図中の $R_p$ は焦電素子自身の抵抗を、 $R_g$ は並列に接続した負荷抵抗( $10^9\sim 10^{11}\Omega$ )を示す。図3のように構成されたセンサに、ステップ状の赤外線が入射した場合の入射赤外線、焦電電流波形、電圧波形の関係を図4に示す。この時の出力電圧のピーク値( $V_p$ )は(1)式で、ピークに到達するまでの時間( $T_p$ )は(2)式でそれぞれ与えられる。



$$V_p \propto K \cdot \tau_c \cdot \theta^{1/(1-\theta)} \quad \dots\dots(1)$$

$$T_p = \tau_c \cdot \ln \theta / (\theta - 1) \quad \dots\dots(2)$$

図4 等価回路点における波形  
Waveform at equivalent circuit point

ここで、Kは焦電材料固有の値で性能指数と呼ばれ、焦電係数を $\alpha$ 、比誘電率を $\epsilon$ 、体積密度を $d$ 、質量比熱を $c$ とすれば(3)式で表される。

$$K = \alpha / (\epsilon \cdot d \cdot C) \quad \dots\dots\dots(3)$$

また $\theta$ はセンサの電気時定数と熱時定数の比( $\tau_e/\tau_t$ )を示す。ここで注目すべき点は出力の大小は性能指数と時定数の両パラメータに関連するものの、波形は時定数によってのみ決定されることである。また、計測を目的としたような一定の角周波数で変調した場合の電圧感度 $R_v$ は、出力電圧 $V_0$ と入射赤外線エネルギー $I_0$ の実効値の比、(4)式で定義される。

$$\begin{aligned} R_v &= V_0 / I_0 \\ &= \eta \cdot \alpha \cdot A \cdot R \cdot \omega \cdot G^{-1} \quad \dots\dots\dots(4) \\ &\quad \cdot (1 + \omega^2 \cdot \tau_e)^{-1/2} \cdot (1 + \omega^2 \cdot \tau_t)^{-1/2} \end{aligned}$$

なお $\eta$ は素子受光面での放射率、Aは素子受光部電極面積、Rはセンサ等価回路での合成抵抗、 $\omega$ は変調角周波数、Gは熱伝導率である。

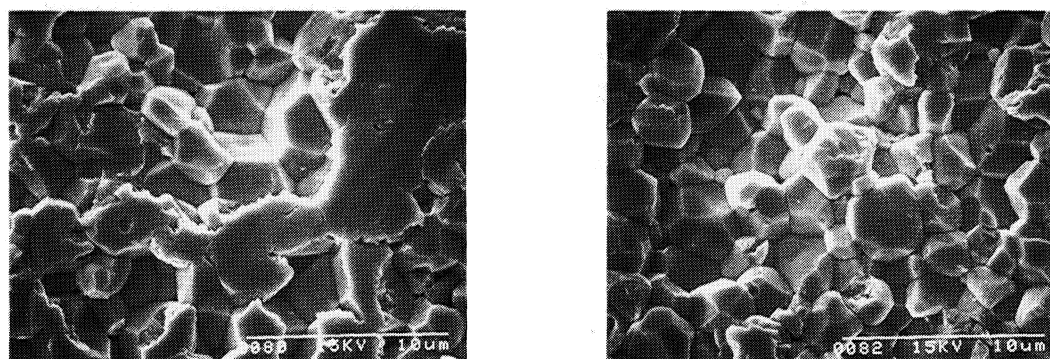
以下、センサ主要部品の特徴と高感度化の要因について紹介する。

## 2.1 焦電材料の選定と増感処理

焦電材料は形態から大きくセラミックス、単結晶、高分子の3つに分けられ、それぞれ代表的なものにチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、タンタル酸リチウム(LiTaO<sub>3</sub>)、ポリ弗化ビニリデン(PVDF)がある。当社ではPZTを使用しているがこれは焦電係数、性能指数が高いだけでなく、とくに加工性を重視しているためである。なお、PZTとはPb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub>の頭文字を用いた総称であるが、焦電係数、静電容量、キュリー点\*4等の特性を向上させるために種々の元素を固溶\*5させた組成としている。

通常セラミックスの場合、ある大きさの母材から所望の素子小片に切断するのだが、図5(A)に示すように切断後の素子表面結晶粒は押しつぶされており、分極処理の効果を減少させている。この不具合な部分(以下加工変質部と呼ぶ)をしかるべき手段にて除去した後の状態を図5(B)に示す。加工変質部はなくなり、PZTセラミックス本来の結晶粒が見られるようになっている。また、この除去処理は焦電効果を効率よく活用するだけでなく、素子表面での赤外線の放射率向上にも大きな役割を果たしている。

- \*4 キュリー点  
強誘電体が常誘電相へ転移する温度をいう。
- \*5 固溶体  
複数の結晶が均一な固相を成している混合物をいう。



(A) 加工後  
After slicing

(B) 加工変質部除去後  
After removal of area deteriorated by slicing

図5 PZT素子表面のSEM像  
SEM image of PZT device

図6にこの加工変質部除去前後の赤外線領域の透過率ならびに反射率を示す。透過率、反射率ともに低減され、素子部分における赤外線が効果的に吸収されていることがわかる。この処理によるセンサの感度増加は著しく、実表面積の増加による実効放射率の向上が主要因と判断している。

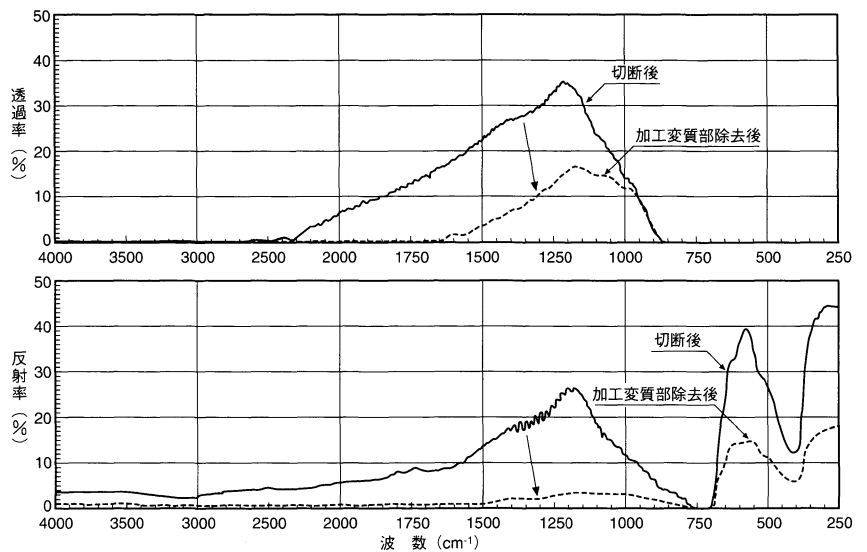


図6 PZT素子の赤外線透過率と反射率  
Infrared transmittance and reflectance of PZT device

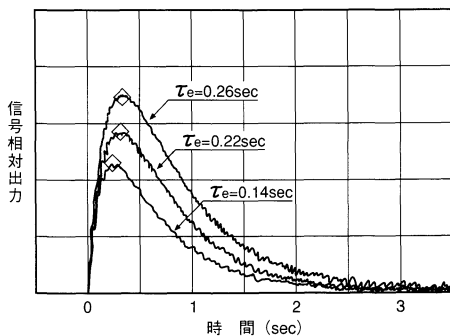


図7 電気時定数による応答波形の変化  
Change in response waveform by electrical time constant

## 2.2 電気時定数及び熱時定数の設定

既述のとおり、信号出力の波形や周波数特性は、電気および熱の2種類の時定数によってのみ決定される。電気時定数はセンサに内蔵する負荷抵抗の値で制御している。電気時定数を変化させた場合にセンサから出力される実際の波形を図7に、式(1)、(2)を用いた計算結果との相関を図8に示す。また人体検知の場合には、検知エリアの大きさと人の移動速度(0.3~3.0m/sec)に加え、検知器設置環境の熱的揺らぎを考慮して0.1~0.2Hzに最大感度を有するよう設定している(図9)。また、熱時定数は、素子周辺への熱伝導と熱輻射を極力抑制するよう、主に素子形状とその支持方法により制御している。

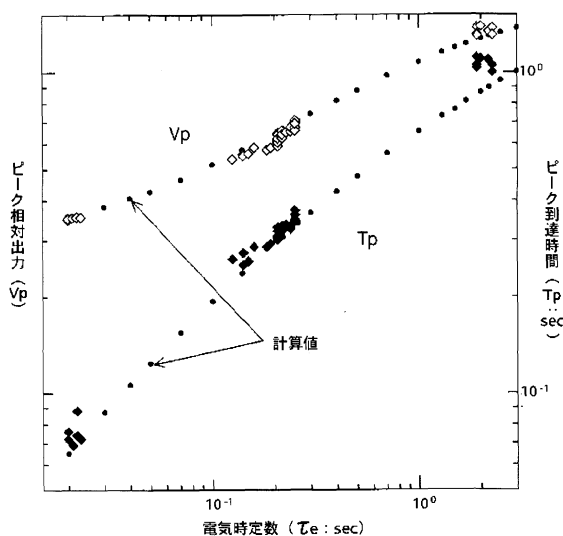


図8  $\tau_e$ と $V_p, T_p$ との相関  
Correlation between  $\tau_e$  and  $V_p, T_p$

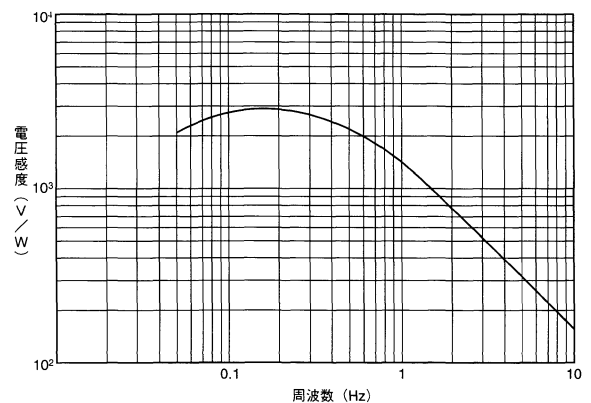


図9 電圧感度の周波数特性  
Frequency characteristics of voltage responsivity

### 2.3 光学フィルタの選定

物体から放射される赤外線の特徴は、プランクの法則など\*6,7,8により知ることができ、例えば人体から放射される赤外線の場合には、10 $\mu$ m付近にピークをもつ連続的なスペクトルを示すことから、太陽光や照明器具のような短い波長の光を遮断する窓材(6 $\mu$ mカットオンフィルタ)を選定する(図10)。当社では、検出対象とする物体の温度情報と、光学フィルタの透過スペクトルからセンサに入射する赤外線エネルギー量を演算処理し、個々の用途に最も適した透過特性の光学フィルタを設計・生産している。

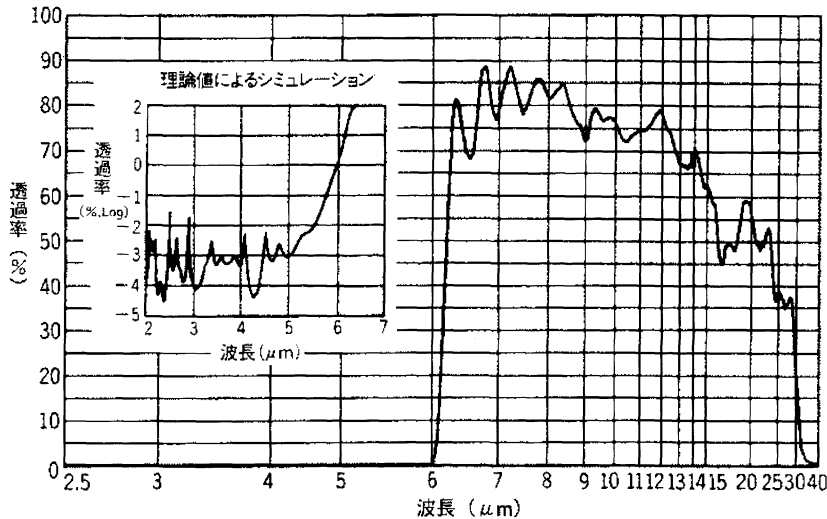


図10 6 $\mu$ mカットオンフィルタの分光特性  
Spectral characteristics of 6 $\mu$ m cut-on filter

### 3. センサの構造

人体検知用センサの構造を図11に、外形寸法の一例を図12に示す。気密封止と電磁シールドのためTO-5金属パッケージに収納されている。金属パッケージに開口部を設けそこに光学フィルタを具備し、赤外線透過窓とする。この光学フィルタの基材は半導体材料のシリコン(Si)であるが、樹脂接着ではこの部分でシールド効果が減衰する。当社ではRFスパッタリングで金属パッケージとフィルタ基材間に金属薄膜を形成し、十分な導通を確保している。

PZT素子上には2組の受光部を形成し、分極処理の方向が相反するように接続し、信号出力させている。これにより光学系を介して入射する赤外線には2組の受光部がそれぞれ機能するが、同相で影響を及ぼすセンサ周辺の温度変化や機械的な衝撃などの外乱には出力しない。

負荷抵抗は、アルミナ基板上に厚膜印刷法を用いて焼成されており、J-FETは同基板下面に表面実装されている。

### 4. センサ機能への新たな提案

水や空気同様、赤外線もごく身近に存在する人に優しい波であり、今後も活用されていくであろう。しかしセンササイドからすれば、検出対象周辺には不要な赤外線が多く存在しているのだから、常に選択性を意識しておく必要がある。

これまでにも可視光影響の低減(図13：特許出願中)や指向性の改良(図14：実用新案権取得済)について提言してきたが<sup>1)</sup>、ここでも更に新たな方策を提案したい。

#### \*6 プランクの法則

温度T(K)の黒体から放射される単位面積、単位波長当たりのエネルギー量W $\lambda$ (W $\cdot$ cm $^{-2}$  $\cdot$ cm $^{-1}$ )を示す。

$$W\lambda = C_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot [\exp(C_2/\lambda \cdot T - 1)]^{-1}$$

$$C_1: 3.74 \times 10^{-12} (\text{W} \cdot \text{cm}^2)$$

$$C_2: 1.438 (\text{cm} \cdot \text{K})$$

#### \*7 ステファン・ボルツマンの法則

温度T(K)の黒体から半球内へ放射される全エネルギー量W(W $\cdot$ cm $^{-2}$ )を示す。

$$W = \sigma \cdot T^4, \quad \sigma: 5.673 \times 10^{-12} (\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-4})$$

#### \*8 ウィーンの変位則

ある温度での放射エネルギーのピーク波長 $\lambda_T$ ( $\mu$ m)を示す。

$$\lambda_T = B/T, \quad B: 2898 (\mu\text{m} \cdot \text{K})$$

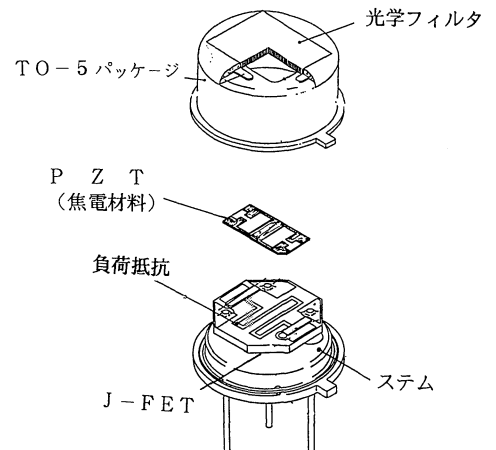


図11 パイロエレクトリック検出器：IPシリーズの内部構造  
Internal structure of pyroelectric infrared sensor IP series

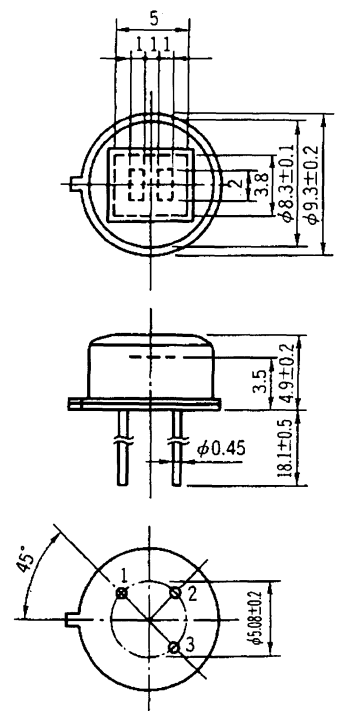


図12 IP-240外形寸法  
External dimensions of IP-240

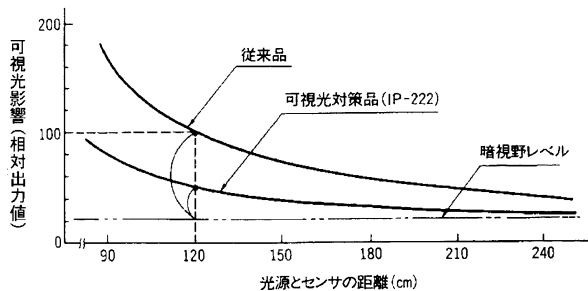
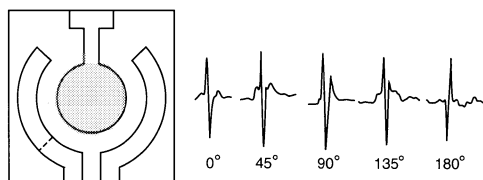
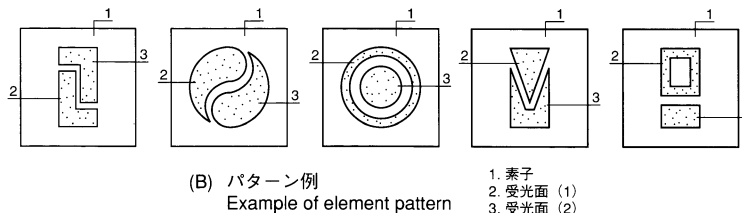


図13 可視光対策の効果  
Effectiveness of visible light countermeasure



(A) 信号出力例  
Example of signal output



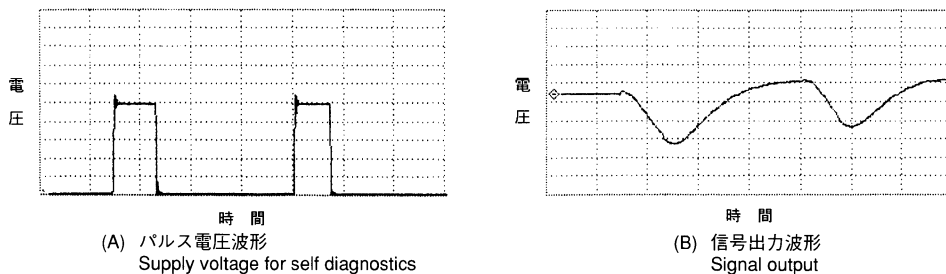
(B) パターン例  
Example of element pattern

1. 素子  
2. 受光面 (1)  
3. 受光面 (2)

図14 指向性を改良したパターン  
Pattern after modifying directivity

#### 4.1 自己判定機能

侵入者警報や火災検知等のセキュリティ分野では、不慮の事態への迅速な対処と情報化社会の高度な保安システムへの対応が必須となる。ここに提案するのは、検知システムの機能を遠隔操作で確認できるいわば「自己判定機能」に適応したセンサである(特許出願中)。この種の検知器は、定期的に人体や模擬的な炎を用いて動作確認を行うのだが、これには多大な工数を要する。本提案のセンサでは通信回線を利用し、遠隔操作によってこの定期点検の簡略化を意図している。その構成は焦電素子上に薄膜抵抗(発熱体)を形成し、この抵抗に通信回路から模擬入力に相当するパルス電圧を加え、動作確認するものである。図15に人の動きを想定したパルス電圧とその信号波形を示す。



(A) パルス電圧波形  
Supply voltage for self diagnostics

(B) 信号出力波形  
Signal output

図15 自己判定機能による信号出力波形  
Signal output waveform by self diagnostics function

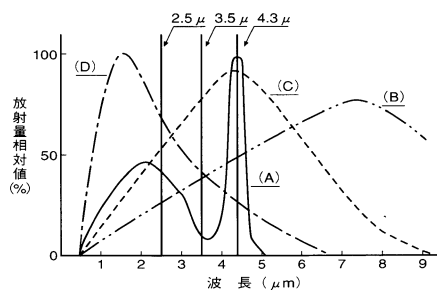


図16 3点計測による炎検知方式  
Flame detection method by 3-point measurement

(A) 炎のスペクトル  
(B) 100°Cの黒体放射  
(C) 400°Cの黒体放射  
(D) 1800°Cの黒体放射

#### 4.2 的確な炎検知のためのスペクトル処理

炎の多くは固形のすすを含んでおり、2~2.5 μm付近にピークをもつ赤外線を放射する。同時に多量に発生するCO<sub>2</sub>ガスからも4.3 μmにCO<sub>2</sub>固有のスペクトルが観測される。これを特定波長領域での温度上昇やCO<sub>2</sub>の4.3 μmに限定した計測では、例えば太陽光や高温物体との区別は難しい。そこで図16のようにすすとCO<sub>2</sub>ガスのスペクトルに加え炎独特の谷間の波長を計測する、確度の高い炎検知を提案したい(特許権取得済)。平成3年5月には消防法施行規則の改正により、赤外線輻射を用いた炎検知器が認可された。この分野での応用製品開発においても光学フィルタを含めた赤外線センサの活躍が期待される。

## 5. おわりに

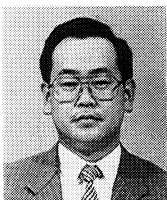
センサの新たな応用製品展開として、小型かつ廉価な計測器分野への期待が大きく、センサの基本特性を生かすには周辺部品のラインアップが必須の条件と成りつつある。今後、この分野へも独自の提案を繰り広げたい。

本稿では焦電形赤外線センサに重点をおいて解説してきたが、計測機器への応用例は本号掲載の各報を、「人の動き」を検知する赤外モジュールに関しては文献<sup>1)</sup>を参照願いたい。

最後に、焦電形赤外線センサの応用分野がより一層開拓されることを期待すると共に、本稿が製品企画の一助となれば幸いである。

### 参考文献

- 1) 操谷俊之, 高田秀次:Readout, No 4, P.83-90(1992)



松本 浩一

Koichi Matsumoto

開発センター 課長  
1978年入社  
赤外線検出器の研究開発  
に従事



岡本 一隆

Kazutaka Okamoto

開発センター 主任  
1986年入社  
赤外線検出器の研究開発  
に従事



## ニューマチック赤外検出器

### Pneumatic Infrared Detector

青木 潤次  
Junji Aoki

---

#### 【要旨】

ニューマチック検出器は当社において長い歴史を持つ赤外線検出器である。また他の赤外線検出器にはない多くの利点を有していることから、赤外線ガス分析計の広い分野でなくてはならない重要な検出器となっている。本稿では、ニューマチック検出器の動作原理、基本特性、応用例について述べる。

#### Abstract

HORIBA has a long technical history with pneumatic infrared detectors. Having many features not to be found in other type infrared detectors, this pneumatic infrared detector is applied in a wide variety of laboratory and industrial fields. This paper describes the principle of operation, basic characteristics, and application examples of the pneumatic infrared detector.

---

#### 1. はじめに

当社における赤外線技術との関わりは、1958年に医学用赤外線ガス分析計GA-1形の販売を開始したことに始まる。1964年から1971年にかけては、現在、当社の主力製品である自動車排ガス測定装置を、続いて大気汚染監視装置、煙道排ガス分析装置など、つぎつぎと赤外線吸収を利用した非分散形赤外線分析計(Non Dispersive Infrared Analyzer: NDIR)を世に送り出してきた。NDIRは、簡単な構造・堅牢性・高い選択性・連続分析が可能などの優れた性能により、ガス分析計の代表として広く用いられている。

これらNDIRの持つ高度な分析能力は、高感度、高選択性を有するニューマチック検出器が重要な役割を担っており、ニューマチック検出器およびその応用技術の進歩に伴い、赤外線分析技術が発展してきたとも言える。ここ数十年来、固体型赤外線検出器を用いた分析計の実用化もあるが、ニューマチック検出器の特長を生かした高性能分析計の需要はますます増大してきている。

## 2. 検出器の分類

赤外線検出器は検出原理から大別すると熱型と量子型に分類され、それぞれ表1のような特性がある

種類	機構	名称	有効波長域	時定数	温度影響
熱型	抵抗型	サーミスタ ボロメータ	全赤外域	10 <sup>1</sup> ~10 <sup>4</sup> 秒	室温での 使用可
	熱電体型	サーモバイル			
	ニューマチック型	コンデンサマイ クロホン			
		コーレイセル			
焦電型	焦電素子				
量子型	光導電型	PbS	0.7~3.8 μm	10 <sup>6</sup> 秒以下	高感度化 には冷却 が必要
		PbSe	0.8~6.6 μm		
		HgCdTe	5~16 μm		
	光導電型	InAs	0.6~3.2 μm		
InSb		0.6~5.6 μm			
光電磁型	InSb	2~7 μm			

表1 赤外線検出器の分類と特性  
Classifications and characteristics of infrared detector

### 2.1 熱型

この型の検出器は赤外線の熱的効果を利用するもので、検出素子の温度上昇によって生じる物理的性質(電気抵抗, 熱起電力, 熱膨張, 焦電効果など)の変化を赤外線量の変化としてとらえる。このため感度は一般的に波長依存性がない。検出器の時定数は検出素子の熱容量および熱伝導により定まり、ミリ秒(ms)程度である。ニューマチック検出器は熱型に属し、封入ガスの圧力変化による膜の変位を電気容量変化として捉える、コンデンサマイクロホン型が多い

### 2.2 量子型

量子型センサは、赤外線を光量子としてとらえるため、感度が高く、応答速度も速い。ただし、検出素子に用いる半導体の禁制帯幅(バンドギャップ)に近い波長の赤外線には感度が高いが、それ以外の波長に対する感度は低く、波長依存性を有している

量子型は、バンドギャップにより長波長側の検出限界(遮断波長)が決まり、両者の間には(1)式の関係がある。

$$\lambda_c = \frac{1.24}{E_g} \quad \dots \dots \quad (1)$$

$\lambda_c$ : 遮断波長 (μm),  $E_g$ : バンドギャップ (eV)

## 3. ニューマチック検出器の構造と動作原理

当社のニューマチック検出器はNDIRに組み込むことを前提としており、ここではNDIR用検出器の観点から基本構造と動作原理を述べる

### 3.1 基本構造

NDIRに用いられているコンデンサマイクロホン型ニューマチック検出器の基

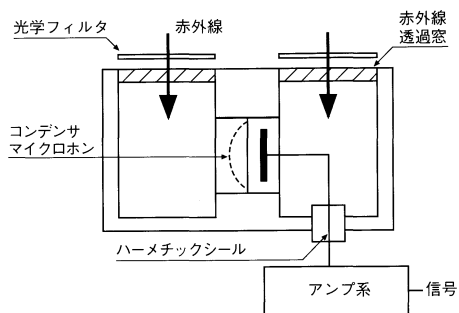


図1 コンデンサマイクロホン型ニューマチック検出器の構造(複光路形)  
Structure of capacitor microphone-type pneumatic detector (complex light path type)

本構造を図1に示す。NDIRの吸収セルの構造には、大別すると複光路と単光路の2種類があるが、基本的にニューマチック検出器は2つの圧力室から構成されている。圧力室の中には、赤外活性な測定成分と同種のガスがある分圧で封入されている。一方、両圧力室内の間にはコンデンサマイクロホンを設けてあるが、その一部分に両室間のガスがゆっくりと通過(スローリーク)できる構造をとっているため、周囲温度変化などの外乱による検出器内の圧力バランスへの悪影響を抑えることができる。

検出器の赤外線透過窓には光学結晶(BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, LiFなど)が用いられ、測定波長域の赤外線を効率よく透過させるとともに、測定に不要な長波長域での赤外線をカットする働きをする。さらに検出器前部の赤外線光路上には、吸収波長が重なり合う成分による干渉影響を低減するため、透過波長帯域を制限する光学フィルタ(多層膜干渉フィルタ)を入れることが多い。

### 3.2 動作原理

#### (1)NDIRの測定原理

一般に赤外活性なガス分子は、赤外線の照射を受けると、その分子固有の振動数と同じ振動数の赤外線を吸収する。NDIRはこの吸収エネルギーを測定することにより定量分析を行うものである。

赤外線吸収の程度は、それぞれの成分ガス濃度に応じて変化する。この関係は(2)式のランベルト・ベールの法則により表される。

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu c l) \quad \dots\dots(2)$$

$I_0$  : 入射光強度,  $c$  : ガス濃度,  $\mu$  : ガス固有の吸収係数  
 $I$  : 透過光強度,  $l$  : ガス層の長さ

$I_0$ ,  $\mu$ ,  $l$ は測定ガス種や装置により決定される定数であるため、透過光強度 $I$ を測定すればセル中で吸収された赤外線の量すなわちガスの濃度がわかることになる。

#### (2)検出器の動作原理

図2にNDIRガス分析計の構成と動作原理を示す。

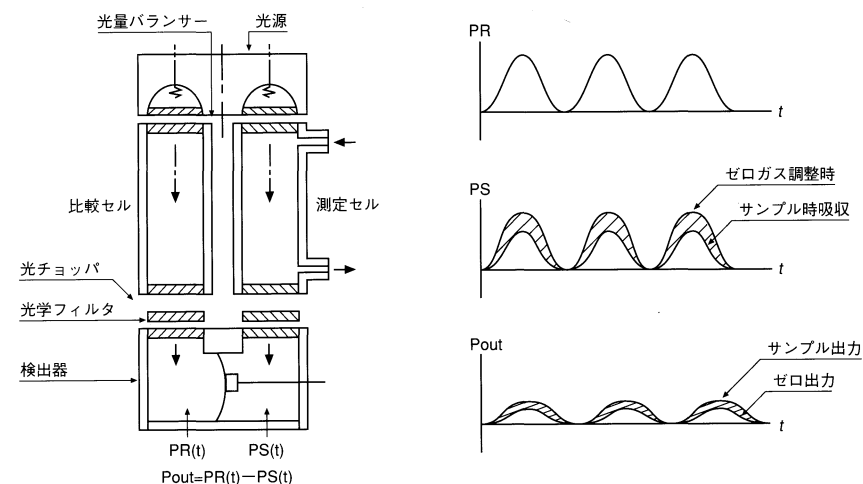


図2 NDIRガス分析計の動作原理図  
Principle of operation of NDIR gas analyzer

光源からでた赤外線は測定セルおよび比較セルを通る。測定セル内の測定成分ガスの濃度が変化すると、それに対応した吸収量の変化が起こり、赤外線の検出器に到達するエネルギー量が変化する。一方比較セルでは、赤外線を吸収しないガスが封入されているため、常に一定のエネルギーが検出器に送り込まれる。この結果、検出器に入射する2つの赤外線量に差を生じる。この二つの赤外線を回転する光チョップにより断続すると、検出器内の封入ガスが赤外線を吸収することにより膨張し、二つの室を隔てているコンデンサマイクロホンの可動極を振動させ、交流電気信号として取り出すことができる。

ニューマチック検出器が他の赤外線検出器と異なるところは、検出器内に測定成分ガスを適当な分圧で封入している点にある。封入ガスが固有の赤外線を吸収するため、検出器そのものに高い選択性を持たせることができる。この特性が、NDIRが幅広い分野で使われる最大の要因となっている。

#### 4. ニューマチック検出器の基本特性

##### 4.1 感度の周波数特性

ニューマチック検出器の動作過程は、前章で述べたように、受光室の封入ガスが断続的に照射された赤外線により温度上昇する過程と、温度上昇による熱膨張にともなう圧力変化によりコンデンサマイクロホン可動極が振動する二つの過程よりなる。

##### (1) 封入ガスの赤外線吸収による温度上昇過程

封入ガスの温度上昇過程を図3に示す。封入ガスの熱容量をH、等価熱伝導率をG、光チョップが開いている間に入射する赤外線強度をLとし、ガス温度の上昇を $\Delta T$ とすると、検出器の系外へは $G \cdot \Delta T$ の熱が失われることになる。この時生じる検出器の熱的変化の動的な過程は(3)式および(4)式で表される。また図4はニューマチック検出器の温度上昇の周波数特性を示す。赤外線吸収による温度上昇特性は、封入ガスの熱容量Hと等価熱伝導率Gの比により定まる。周波数との関係では、 $\omega = G/H$ より低域では一定となり、高域側では低下していくことがわかる。

$$\eta L = H \cdot \frac{d\Delta T}{dt} + G \cdot \Delta T \quad \dots \dots (3)$$

ここで  $\frac{d}{dt} \rightarrow j\omega$  とすると

$$\left| \frac{\Delta T}{L} \right| = \frac{\eta}{G(1 + (\omega H/G)^2)^{1/2}} \quad \dots \dots (4)$$

##### (2) コンデンサマイクロホンの周波数特性

図5に受光室の圧力変化を示す。赤外線吸収により受光室内の封入ガスは、温度が $\Delta T$ 上昇すると、圧力は $\Delta P$ 上昇する。このとき封入ガスは、二つの受光室間の圧力差に応じて、両室間のリーク孔(リーク抵抗 $R_L$ )を通して流量 $Q$ でリークする。いま、 $n$ を封入ガスの分子数、 $R$ をガス定数とすると、気体の状態方程式よりこの時生じる圧力変化の動的過程は(5)式、(6)式で表される

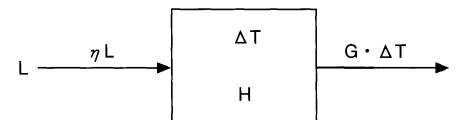


図3 封入ガスの温度上昇過程  
Temperature rise process of filler gas

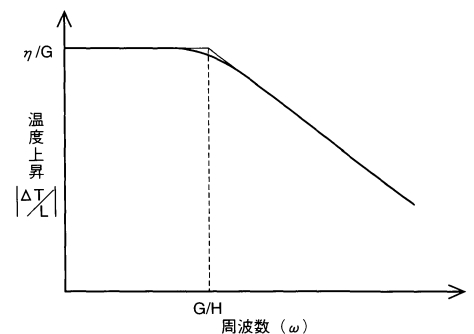


図4 封入ガスの温度上昇の周波数特性  
Frequency characteristics of temperature rise of filler gas

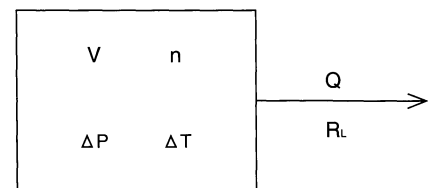


図5 受光室内の圧力変化  
Pressure changes in photodetection chamber

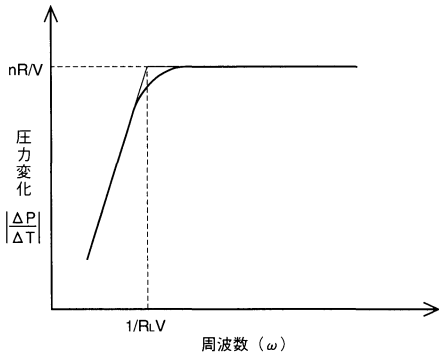


図6 コンデンサマイクロホンの周波数特性  
Frequency characteristics of condenser microphone

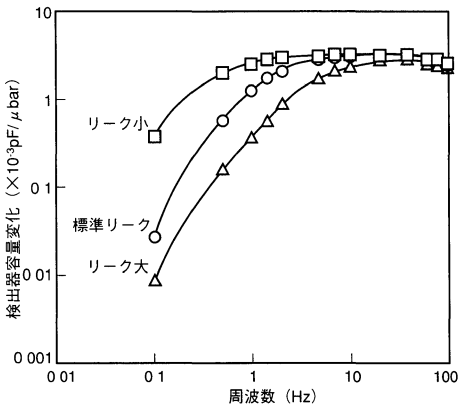


図7 リーク抵抗がコンデンサマイクロホンの周波数特性におよぼす影響  
Influence of leak resistance on frequency characteristics of condenser microphone

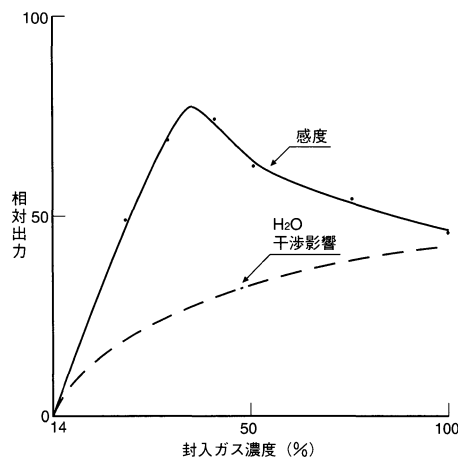


図9 封入ガスの濃度が検出感度と水分干渉に及ぼす影響  
Influence of filler gas concentration on detector sensitivity and water interference

$$nR \cdot \Delta T = \Delta P \cdot V + \int Q dt \quad \dots\dots(5)$$

ここで  $\int dt \rightarrow \frac{1}{j\omega}$  とすると

$$\left| \frac{\Delta P}{\Delta T} \right| = \frac{1}{(1 + (1/\omega R_L V)^2)^{1/2}} \cdot \frac{nR}{V} \quad \dots\dots(6)$$

図6にコンデンサマイクロホンの周波数特性を示す。

図6に示すように、リーク抵抗 $R_L$ と受光室容積 $V$ によりコンデンサマイクロホンの周波数特性は、高周波数域では一定の出力となり、低周波数域ではリークのために出力が低下することがわかる。

当社の、コンデンサマイクロホンの周波数特性の一例を図7に示す。なおこの測定は、容積一定の圧力室にコンデンサマイクロホンを取り付けて、その圧力室にピストン駆動により圧力変化を生じさせマイクロホンの出力を測定することにより行った。このとき、マイクロホンのリーク抵抗をパラメータとして測定した。この図からも圧力室の容積が一定の時には、コンデンサマイクロホンの低周波数領域の応答性はリーク抵抗により決まることがわかる。

### (3)ニューマチック検出器の周波数特性

当社のニューマチック検出器の周波数特性の一例を図8に示す。

本検出器の周波数特性は、コンデンサマイクロホンの特性と、赤外線吸収の特性を重ね合わせたものとなっている。低周波数領域側ではコンデンサマイクロホンのリーク特性のための出力低下が、高域側では赤外吸収特性からの出力低下がみられる。このように、ニューマチック検出器の周波数特性は、封入ガスの熱容量、等価熱伝導率、および受光室の容積とリーク抵抗などにより決定される。

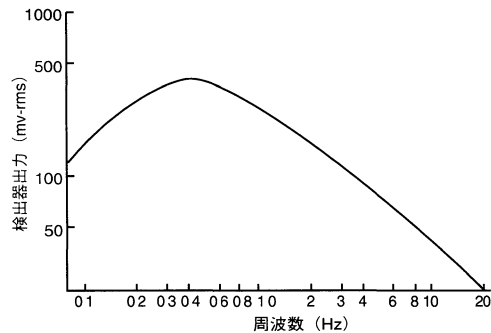


図8 ニューマチック検出器の周波数特性  
Frequency characteristics of pneumatic detector

### 4.2 封入ガス濃度と検出感度

ニューマチック検出器の検出感度は、封入ガス中の赤外線吸収特性、熱伝導率、粘性などによって決まる。とくに封入ガスの濃度は重要であり、検出感度のみならず干渉影響をも左右する場合がある。図9に、封入ガス濃度と検出感度および水分干渉の関係を示す。

### 4.3 干渉影響

NDIRでは、試料ガス中に目的成分の赤外吸収スペクトルと重なりあう吸収スペクトルをもつ成分に対しては、干渉影響が現れる場合がある。ニューマチック

検出器を用いていても、干渉ガス成分の濃度によっては、測定精度への影響が無視できなくなることがある。このような場合、次に示す方法により干渉影響を取り除いている。

- (1)多層膜干渉フィルタの使用 : 目的成分と干渉成分の吸収スペクトルが重ならない波長領域を多層膜干渉フィルタで選択する。
- (2)ガスフィルタの併用 : 干渉成分ガスを封入したガスフィルタを測定光路中に入れ、干渉成分の吸収スペクトルに相当する波長領域だけを選択的に取り除く。

## 5. 応用例

当社では、ニューマチック検出器の構造や使用方法の開発・改良をつ常に行い、NDIRによる分析のより一層の高精度化に努めている。以下にいくつかの例を示す。

### 5.1 補償用検出器による干渉および外乱影響の低減

この方式は図10に示すように2個の検出器を同一光学系に直列に並べて配置する。測定用検出器(MAIN)と補償用検出器(COMP)とから構成され、MAIN側では測定成分(A)と干渉成分(B)の合成信号(A+B)を取り出す。一方、COMP側では(B)を取り出す。これらの信号を増幅し、MAINとCOMPの差を減算器により演算し、目的の測定成分(A)のみの出力を取り出す。

この結果、干渉成分の影響を受けずにきわめて高精度な測定値が得られる。またこの方法によると、振動など外乱影響を取り除くことも可能となり、測定の安定化を一層図ることができる。

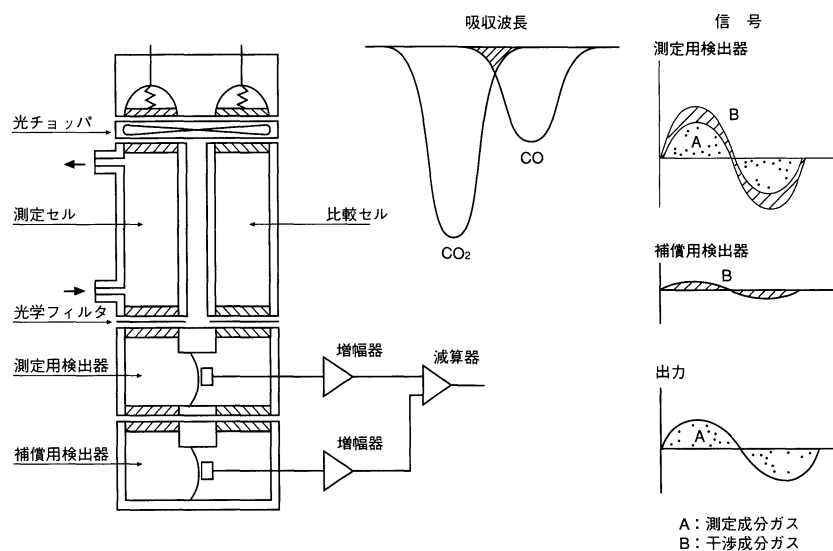


図10 補償形検出器を使ったNDIRガス分析計の動作原理  
Principle of operation of NDIR gas analyzer using compensation type detector

### 5.2 クロスモジュレーション方式

クロスモジュレーション方式の原理を図11に示す。

流体変調方式(サンプルセルに比較ガスと試料ガスを交互に流す)を用いたクロスモジュレーション方式をNDIRに適用することにより、ゼロ点の経時変化がなく(ゼロドリフトフリー)、機械チョップ方式では必要であった光学調整も不要となった。また複光路形において、2本のセルに交互に試料ガスと基準ガスを流すこ

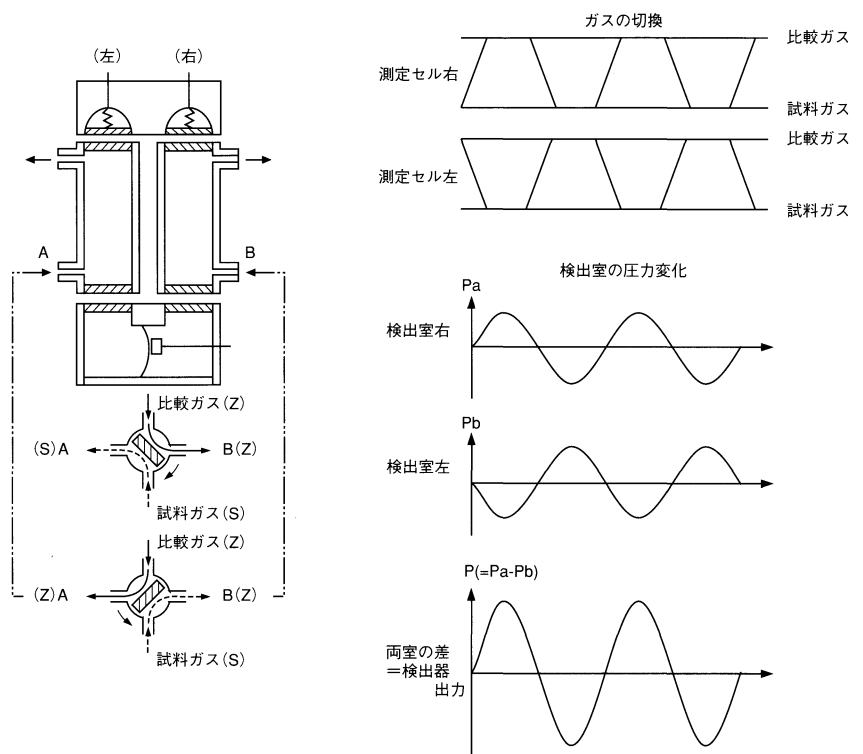


図11 クロスモジュレーション方式のNDIRガス分析計の動作原理  
Principle of operation of cross modulation-type NDIR gas analyzer

とで、機械チョッパ方式に比べると約2倍の感度が得られるようになった。さらに比較ガスの工夫により干渉影響をキャンセルすることもでき、測定精度を飛躍的に向上させることができる利点も有している。

### 5.3 複合検出器

図12に複合検出器の原理図を示す。

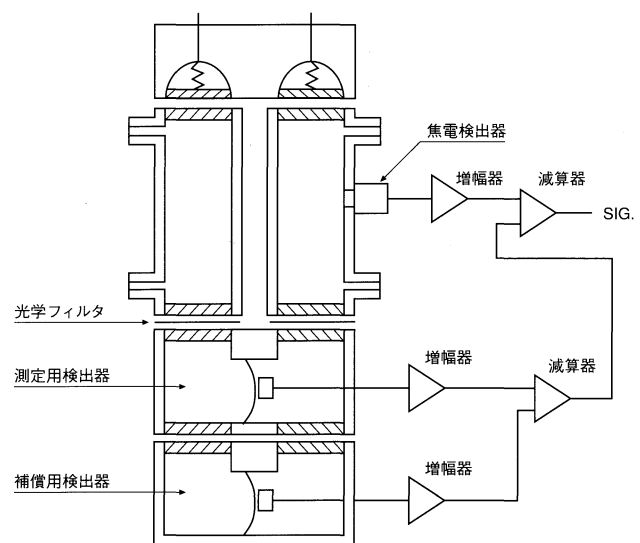


図12 複合検出器を使ったNDIRガス分析計の動作原理  
Principle of operation of NDIR gas analyzer using composite detector

煙道排ガス測定など、高濃度のCO<sub>2</sub>ガス(最大25%程度)中にある微量のNO(通常10ppm以下)を測定するような場合には、補償用検出器だけではCO<sub>2</sub>の干渉影響を完全には取り除くことは困難である。このように測定対象のガス濃度に対して、干渉ガス濃度が2500倍と極端に高い場合の対応として、従来の補償用検出器の使

用に加え、同光学系内に干渉成分であるCO<sub>2</sub>濃度のみを測定する焦電検出器を設ける。この焦電検出器の出力を用いて、補償用検出器付ニューマチック検出器との減算を行い、高濃度の干渉ガス中の微量測定成分濃度を安定して測定できるようになった<sup>2)</sup>。図13には、従来の補償用検出器と焦電検出器の付いた複合検出器を用いた干渉影響のデータを示す。

## 6. おわりに

当社において赤外線分析技術は40年近い歴史を有するが、現在でもその重要性は決して変わっていない。これは、赤外線吸収法の原理的な優位性と、この原理をいかに使いこなせる周辺技術の追求があってこそ、可能であったといえる。このような環境の中で、ニューマチック検出器を始めとする様々な赤外線技術を生み育てている。今後も赤外線吸収法の利点を生し、地球環境問題の解決に貢献できることを願っている。

### 参考文献

- 1) 今木隆雄, “定点観測用CO<sub>2</sub>濃度観測システム”, Readout, No. 1, p. 33-39 (1990)
- 2) 佐竹司, 他 “ガス分析計”, 日本国特許公告 平成5年29060



青木 潤次  
Junji Aoki

生産技術部 係長  
1978年入社  
NDIRガス分析計の研究開発に従事

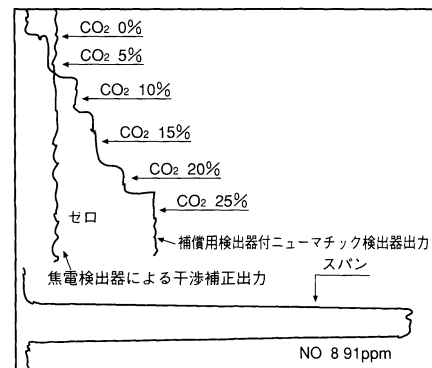


図13 NOガス分析計におけるCO<sub>2</sub>ガス干渉影響  
Influence of CO<sub>2</sub> gas interference in NO gas analyzer



# 赤外線ガス分析計を支える高機能赤外線多層膜干渉フィルタ

## Highly Functional Infrared Multilayer Interference Filter for Supporting Infrared Gas Analyzers

石田 正彦  
Masahiko Ishida

---

### 【要旨】

永年にわたる当社の赤外線ガス分析計を支えてきたキーコンポーネントに、赤外線多層膜干渉フィルタがある。この高機能赤外線多層膜干渉フィルタの温度特性を始めとした基礎的なパラメータを詳細に報告するとともに、このキーコンポーネントが当社の赤外線ガス分析計の高性能をいかに支えているかを述べる。これにより先に筆者が既報 (Readout, 1, p 47 (1990)) で、提唱したMDIR (Moderate Dispersive Infrared Analyzer) の詳細な例証の一つとしたい。

### Abstract

Infrared multilayer interference filters are a key component that have supported HORIBA's infrared gas analyzers for many years. This paper reports in detail the temperature characteristics and other basic parameters of these highly functional infrared multilayer interference filters, and describes how this key component supports the high performance of HORIBA's infrared gas analyzers. Accordingly, we would like to refer to a report already issued by the author (Readout, 1, p 47 (1990)) by way of a detailed illustration of the proposed MDIR (Moderate Dispersive Infrared Analyzer).

---

### 1. はじめに

当社の赤外線ガス分析計は、ユーザの皆様にご愛用いただき始めてから30年以上が経過した。その間に各種の要素技術を開発してきた。赤外線多層膜干渉フィルタ(以下干渉フィルタという)の設計・開発・製作技術もその一つである。現在では、赤外線ガス分析計の仕様に応じて各種仕様の干渉フィルタを開発し、かつ、分析計の性能を維持するために干渉フィルタの規格を厳しく管理維持している。

なお、干渉フィルタの概論およびそれが使用されている赤外線ガス分析計の原理などについては筆者の既報<sup>1)</sup>を参照されたい。以下具体例に即して説明する。

## 2. 干渉フィルタの温度特性

干渉フィルタは通常室温での使用を想定して設計し製作している。したがって、使用温度が変動する場合には、干渉フィルタの特性がどのように変化するかを予め把握しておく必要がある。

### 2.1 温度変化に伴う分光スペクトルの変化

干渉フィルタの温度が変化するとその分光スペクトルも変化する。そしてその変化は干渉フィルタに使用する蒸着材料・膜の構成などに依存する。

#### 2.1.1 バンドパスフィルタの場合

図1にヒドロカーボン測定用のバンドパスフィルタ(Band Pass Filter : BPF)の温度特性を示す。

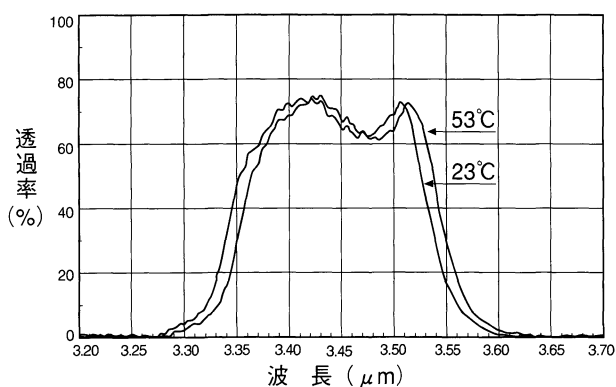


図1 バンドパスフィルタの温度特性  
Temperature characteristics of band pass filter

この図が示すように、一般に干渉フィルタは、温度が上昇するとその分光スペクトルは長波長側へシフトする。ただし、この程度の温度変化では分光スペクトルはほぼ相似形と考えてよく、赤外線ガス分析計で使うときには中心波長がいくらか長波長側へシフトしたかを考慮すれば良い。もちろんフィルタの使用温度がより高温(例えば100℃)になる場合にはそのスペクトル形状の変化をも考慮する必要があるが、通常は相似形として処理して差し支えない。BPFの分光スペクトルの変化はとくに分析計の各種の性能に影響を及ぼす。たとえば、濃度校正曲線の曲がりや干渉ガスに対する特性などに影響する。

#### 2.1.2 ロングウェーブパスフィルタの場合

ロングウェーブパスフィルタ(Long Wave Pass Filter : LWPF)も温度が上昇すると、その分光スペクトルは長波長側へシフトする(図2)。この図では、室温での分光スペクトルは省略(このスケールでは53℃のスペクトルと重なり見にくくなるため)しているが、室温から53℃への変化は、図1の場合と同様に、透過波長が長波長側へシフトするだけで分光スペクトルの形状そのものは相似形と考えて良い。分析計ではLWPFは、BPFのように分光特性的に厳しい条件下で使用する場合は少なく、通常の使用温度(室温～60℃)では比較的手軽に使用できる。しかし、放射温度計のように透過帯全ての波長域を使用するような場合には、その温度変化による使用波長域全体の分光特性変化(立ち上がり波長及び透過率)をも考慮する必要がある。

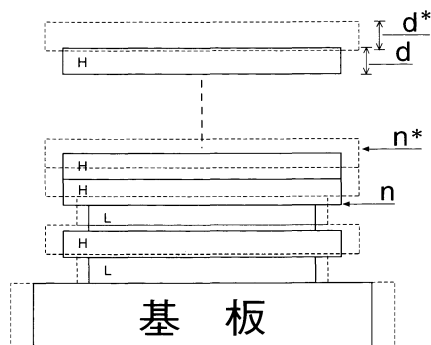


図3 干渉フィルタ温度変化の概念図  
Schematic of interference filter temperature change

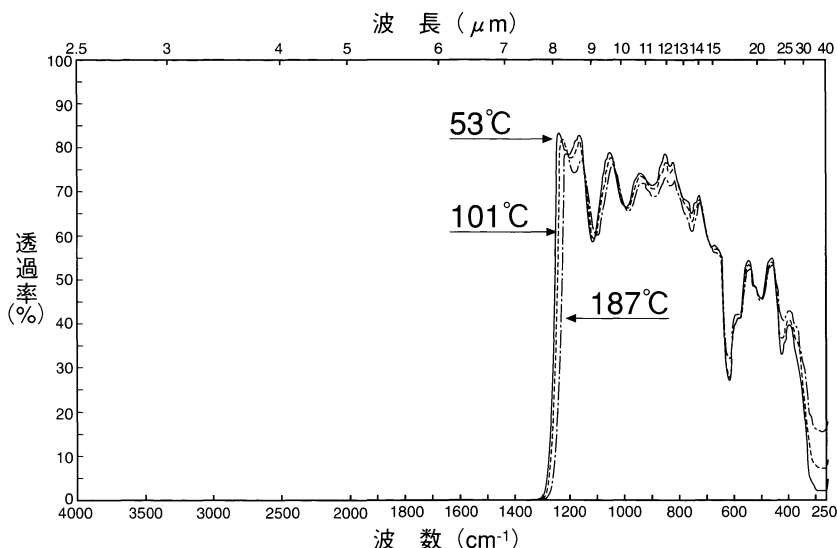


図2 ロングウェーブパスフィルタの温度特性  
Temperature characteristics of long wave pass filter

## 2.2 干渉フィルタの温度特性メカニズムと実測データ

当社で使用している干渉フィルタのほとんどは、温度が上昇すると分光スペクトルは長波長側にシフトする。干渉フィルタが温度変化する概念図を図3に示す。ここでは、物理膜厚  $d$  と屈折率  $n$  の2つの変化を表わしている。温度上昇とともに  $d$  が大きく ( $d^*$  に) なり、かつ  $n$  の値も大きく ( $n^*$  に) なる。すなわち、 $n$  と  $d$  との積である光学膜厚  $nd$  の変化が分光スペクトルが変化することによる原因である。そして、熱膨張による  $d$  の変化よりも  $n$  の温度特性による変化の方が数倍以上大きい。

BPFでは、設計波長 ( $\lambda_0$ ) の2倍の光学膜厚を持つ層をキャビティ層と呼び、この層がBPFの特性の多くを決定する。したがってキャビティ層が、どのような蒸着材料で構成されているかということが、温度特性を考慮する上でも重要となる。通常、干渉フィルタは高屈折率材料の1/4波長層(Hで表す)と低屈折率材料の1/4波長層(Lで表す)とより成る交互多層膜で構成される。したがって、BPFは大きく分けるとHHキャビティ型とLLキャビティ型に分けることができる。赤外域では蒸着材料として、H層としてはゲルマニウム(Ge)が、L層としては一酸化珪素(SiO)や硫化亜鉛(ZnS)が多用されている。したがって、干渉フィルタは材料的にはGe-SiO型とGe-ZnS型とに分けることができる。この内、BPFで多用されているGe-SiO型の干渉フィルタにおける、両タイプの実測温度特性データの一例を図4に示す。HHキャビティ型の方が、LLキャビティ型よりも温度変化によるシフト量が約3倍大きい。次に、両面併せて約120層程度の膜構成より成るGe-ZnS型LWPFの実測温度特性データを、図5に示す。この干渉フィルタは、BPFのHHキャビティ型と同程度の温度特性を示している。

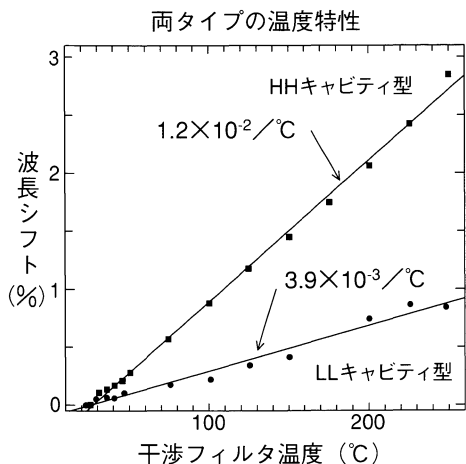


図4 バンドパスフィルタの実測温度特性  
Measured temperature characteristics of band pass filter

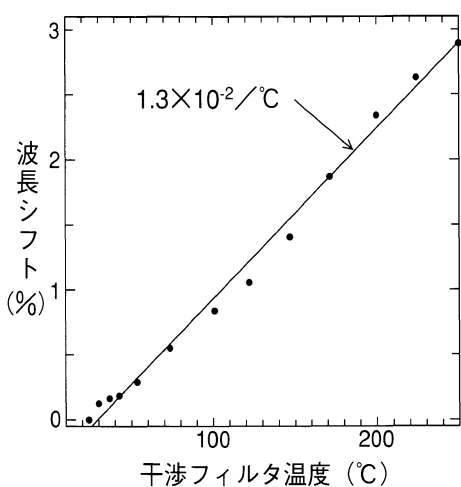


図5 ロングウェーブパスフィルタの実測温度特性  
Measured temperature characteristics of long wave pass filter

## 2.3 干渉フィルタの温度特性が分析計の性能に及ぼす影響度の評価

次に、干渉フィルタの温度特性が、どの程度分析計の性能に影響するかを見積もってみる。今、分析計のベンチが温調されていないとして、周囲温度が20°Cから50°Cに変化したとする。すると、それにつれて干渉フィルタの温度も同様に变化する。使用されていた干渉フィルタが、図4のHHキャビティ型(1例として中心波長が2268 $\text{cm}^{-1}$ のものを用いる)だとすると、その分光スペクトルの長波長側へのシフト量は、

$$= 2268\text{cm}^{-1} \times 1.2 \times 10^{-4} / \text{°C} \times 30\text{°C} \approx 8\text{cm}^{-1}$$

すなわち、 $2268\text{cm}^{-1}$ が $2260\text{cm}^{-1}$ にシフトすることになる。

この変化がガス分析計の濃度校正曲線の曲がりに及ぼす影響を図6に示す。

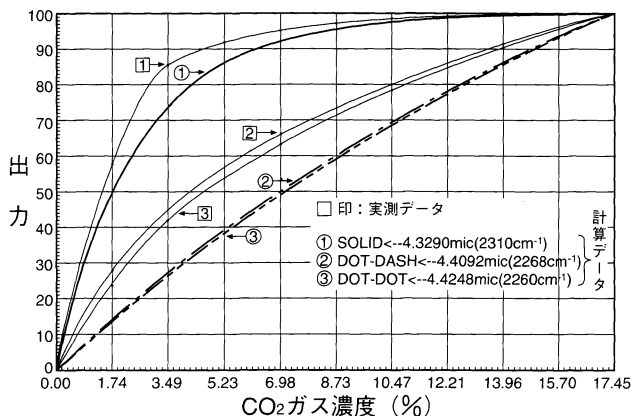


図6 3種類の中心波長の干渉フィルタを用いたCO<sub>2</sub>濃度校正曲線の  
実測値と計算値  
Measured and calculated values of CO<sub>2</sub> calibration curve  
using 3 interference filters of central wavelength

実測データが計算値に比べて曲がりがきついのは、実測データでは光がセル管内壁の反射等により干渉フィルタに対して斜めに入射しているために、実際の干渉フィルタの垂直入射分光特性よりも、短波長めに作用しているためと考えられる。前記 $8\text{cm}^{-1}$ のシフトは、曲がりがおよそ図6の②から③へとリニア側に変化することに相当する。したがって、この程度の変化が分析計の仕様上許される場合には温調は要らないが、そうでなければ温調を考慮する必要がある。ここでは、濃度校正曲線の曲がりのみ考慮したが、前記シフトは干渉ガス特性や分析計の感度ドリフトなどにも影響するので、それに対する考慮も必要になる。

以上は、温度変化に伴う波長シフトの観点からの議論であるが、たとえば温度が一定でも、透過中心波長が一定以上ばらついていたのでは、分析計としての仕様を満たさないことになる。分析計の仕様に応じてそれぞれの中心波長に厳しい規格を決めている。この規格の厳しさのイメージをつかんで頂くために、使用している薄膜材料であるゲルマニウムの実際に蒸着しようとする一層の物理膜厚の大きさと比較してみる。例えば、中心波長が $2300\text{cm}^{-1}(=4.3\mu\text{m}=4300\text{nm})$ で規格幅が $10\text{cm}^{-1}$ であるとする。規格幅は透過中心波長に対し約0.43%に相当する。中心波長と設計波長との関係は、 $4.3\mu\text{m}=4\text{nd}$ になる。屈折率 $n$ を4.2とすると、蒸着すべき一層の物理膜厚 $d$ は $256\text{nm}$ となりその0.43%は $1.1\text{nm}$ になる。ゲルマニウム単結晶の格子定数が $0.57\text{nm}$ であるから $1.1\text{nm}$ は約2原子層に相当する。いいかえれば、光学薄膜一層当たりゲルマニウム2原子層が制御目標であるといえる。さらに通常の干渉フィルタが数十層以上の交互多層膜より構成されていることを考え合わせれば、いかに高精度な部品であるかを例示できたものと思われる。このように分散形分光器の精度にも匹敵するような高品位のキーコンポーネントを駆使することにより、当社の分析計の高性能が支えられている。この点を筆者はMDIR化への傾向の1つとして捉えている。

### 3. 干渉フィルタの斜め入射効果

斜め入射による干渉フィルタの分光スペクトル変化は、既報<sup>1)</sup>にも述べた通り短波長側にシフトする。入射角度が大きいほどシフト量も大きい。以下にその検証を行う。温度特性の場合と同様に、HHキャビティ型BPFとLLキャビティ型BPFとに分けて説明する。図7(A)にHHキャビティ型の計算データを、図7(B)にHHキャビティ型の実測データを示す。図8(A)にLLキャビティ型の計算データを、図8(B)にLLキャビティ型の実測データを示す。図7～図8の斜め入射は、いずれも平行光が斜め入射したときの現象である。それぞれ対比してみると有益である。両タイプとも、入射角度が約30°程度までは、スペクトル形状はほぼ相似形と考えて良い(但し、図8(B)において30°入射スペクトルにおいて、垂直入射においては目立っていた透過帯のリップルが、かえって小さくなっている)。より高角度の斜め入射になると、中心波長のシフトばかりでなく、そのスペクトル形状の変化も考慮しなければならないことがわかる(形状が大きく崩れだし、透過率の落ち込みも大きくなる)。

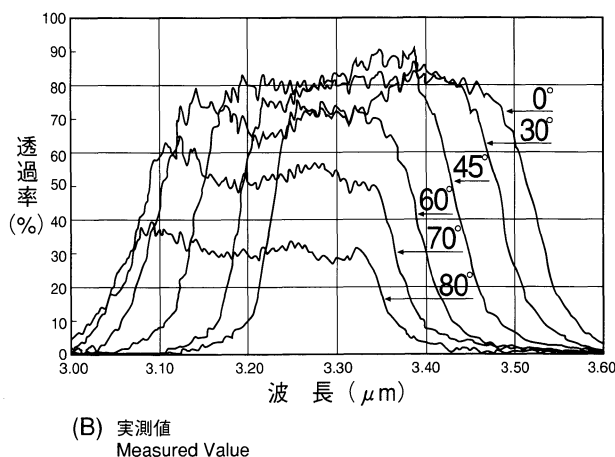
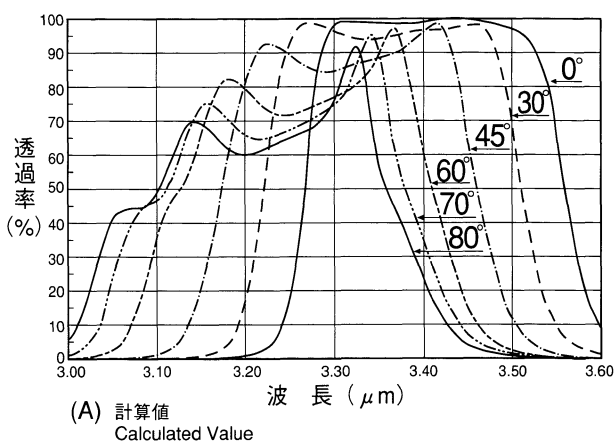


図7 HHキャビティ型BPFの斜め入射によるスペクトル変化  
Spectral changes by inclined incidence of HH cavity-type BPF

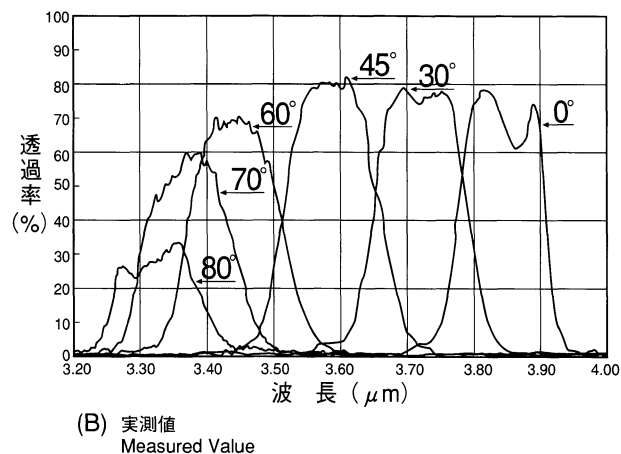
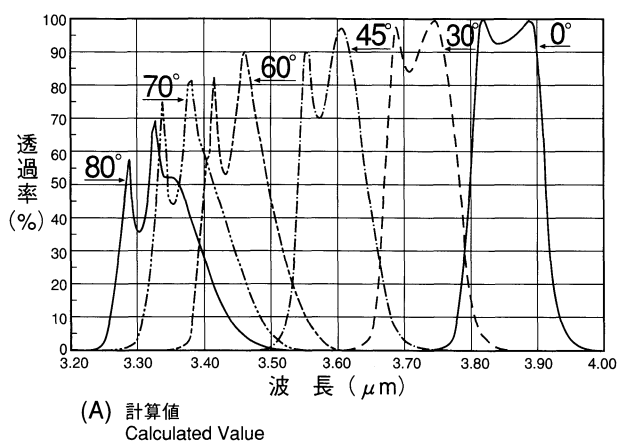


図8 LLキャビティ型BPFの斜め入射によるスペクトル変化  
Spectral changes by inclined incidence of LL cavity-type BPF

シフトの度合いは、HHキャビティ型よりもLLキャビティ型の方が大きい。これは、温度特性と逆の傾向である。それは、計算データおよび実測データの両方とも同じ傾向になっている。これらの結果を中心波長のシフト率としてまとめたものが図9である。温度特性による実測シフト量は、HHキャビティ型がLLキャビティ型の約3倍であったが、角度効果によるシフト量は、実測でLLキャビティ型がHHキャビティ型の約2.5倍であり、計算では同じく約3倍となっている。角度

効果については、入射角度とシフト量との間には直線的な関係はないが、各入射角度におけるキャビティ間の波長シフト率はほぼ一定している。これは温度効果と角度効果は、キャビティ間でおおよそ相補的な変化をすると考えられる。そして2.3と同様の手法で、角度効果が分析計の性能に及ぼす影響度を推定することもできる。

#### 4. 干渉フィルタの他の基礎的パラメータの確認

##### 4.1 干渉フィルタのアテネーションレベルの誤差解析

干渉フィルタにとって、透過帯と同様に重要な特性として、アテネーションレベル(遮断特性)がある。アテネーションレベルには、光を一定レベル以上通さないという意味と一定レベル以上の光を通してオプティカルバランサー<sup>11)</sup>(AS検出器用)の役目をするという2通りの意味がある。したがって、そのレベルが設計した通りに実現できているかは、大変重要な意味を持つ。その確認の1つの手段として、ランダム関数を用いた膜厚誤差解析を用いることができる。図10にGe-ZnS型でおおよそ70層のLWPFの膜厚誤差解析のシミュレーション結果を示す。ここで誤差の程度として、光学膜厚でGe層を±0.5%、ZnS層を±1.5%として見積もった。この膜厚誤差は実際の膜厚誤差の2～3倍となっており、十分に安定な膜構成であることが確認できた。

##### 4.2 薄膜の表面分析

X線光電子分光分析(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis: ESCA)により、干渉フィルタに使用されている薄膜の極表面を調べてみた。使用した装置はアルバック・ファイ社製のModel 5400である。測定時の真空度は $10^{-8}$  Pa( $10^{-10}$  Torr)台であり、スパッタ中は $10^{-6}$  Pa( $10^{-8}$  Torr)台であった。調査に供した干渉フィルタはGe-SiO型である。図11にESCAでスパッタした干渉フィルタの外観を示す。干渉フィルタの大きさは、6.5mm角である。図中、円形の部分(5mmφ)がSiO層がアルゴンスパッタにより取り除かれてGe層が露出している所である。それ以外の部分はSiO層である。

図12に、アルゴンイオン銃を用いて行った極表面の深さ方向分析の結果を示す。ここで興味深いのは、SiOの最上表面がSiO<sub>2</sub>に変化している点である。SiOは半導体産業の勃興期にパッシベーション膜として使用されていたぐらい安定な材料であるが、それでも空気と接触する最上表面はより安定なSiO<sub>2</sub>になっていることがわかる。ところでスパッタレートはSiO<sub>2</sub>換算で約0.4nm/minであったからSiO→SiO<sub>2</sub>への変化層はおおよそ1nm(この層は赤外域の分光特性には、全く影響しない)と見積もることができる。ただし、この変化層は急峻ではなく穏やかな変化層であるといえる。このときのスパッタ加速電圧は1KVと極力膜の破壊性を抑えるように工夫した。したがって、このデータは膜の深さ方向の様子を、比較的忠実に再現しているといえる。スパッタ開始後約3分以降のデータは、SiO膜のストイキオメトリ(原子組成比)がSi:O = 1:1であることからSiO膜として理想的な状態が実現できていることがわかった。

つぎに、同じようにしてSiO膜をアルゴンスパッタで掘り抜いて、次のGe層に到達した表面のワイドスキャン結果を図13に示す。このワイドスキャンは、水素以外の全ての元素を検出でき、もし鉄などの不純物が含まれていたとしたら確実にチェックできるようになっている。図13でわかるように、Ge以外の元素は検出されておらず、Ge層も理想的な薄膜が形成されていることがわかる。

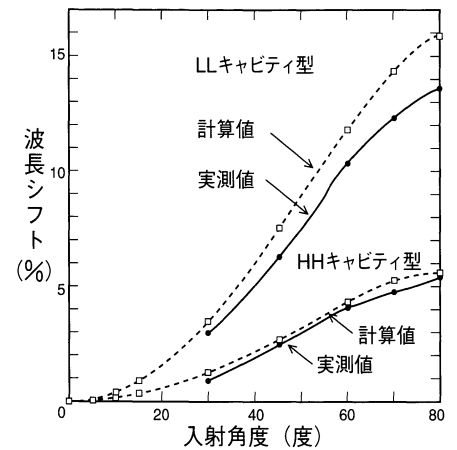


図9 バンドパスフィルタの斜め入射効果  
Effect of inclined incidence of band pass filter

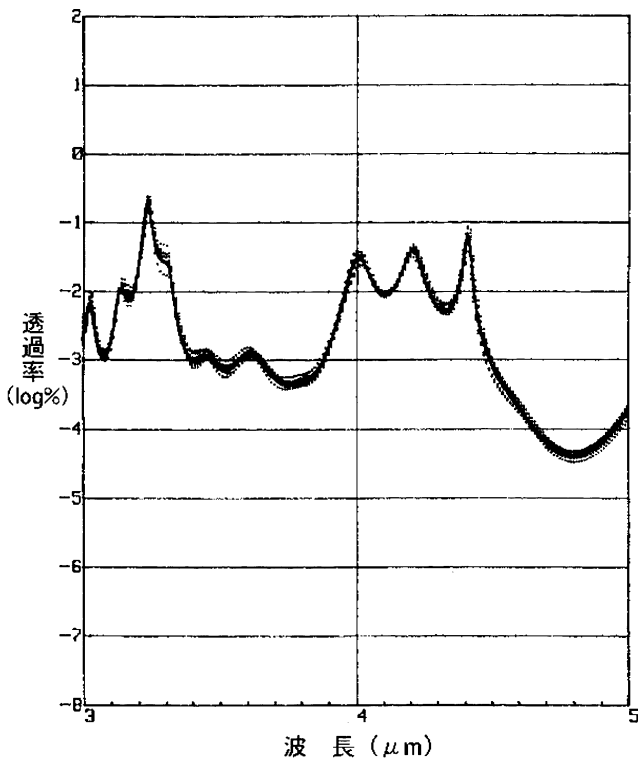


図10 LWPFのアテネーションレベルの誤差解析  
Analysis of error in attenuation level

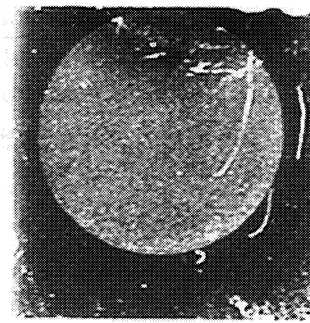


図11 ESCAでスパッタした干渉フィルタの外観  
External view of interference filter sputtered by ESCA

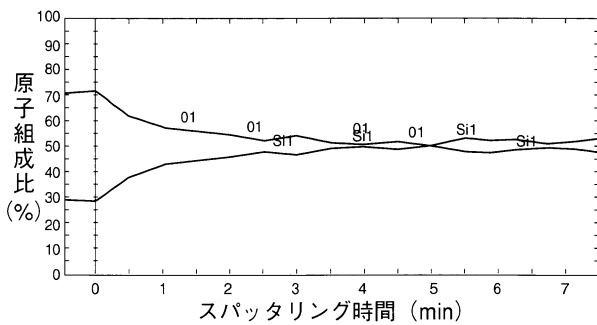


図12 ESCAによるSiO<sub>2</sub>層の深さ方向分析  
Analysis of depth direction of SiO<sub>2</sub> layer by ESCA

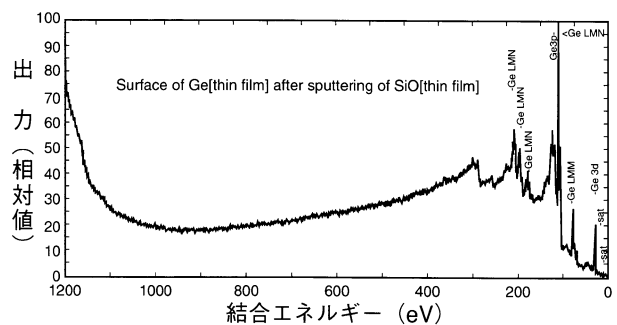


図13 ESCAによるGe層の表面分析  
Analysis of Ge layer surface by ESCA

## 5. それぞれのガス吸収スペクトルに対応した各種干渉フィルタ

以上のような基礎的なパラメータを押さえた上で、実際の分析計に搭載する干渉フィルタは、測定対象であるガスの種類や濃度、試料ガス中に混在する干渉ガスの影響、さらに分析計の構成などにあわせていろいろな種類のものを製作している。図14は、自動車の排ガス分析用として、最もよく用いられる3種類のガス(HC・CO<sub>2</sub>・CO)の吸収スペクトルとそれに対応する各々2タイプの干渉フィルタを示している。図15にはCOガス吸収スペクトルと4つの機種種のCOガス分析計に適用している干渉フィルタを示した<sup>2)</sup>。これらはそれぞれの分析計にマッチングするように、透過帯のみでなくそのアテネーションレベルをも考慮して開発したものである。

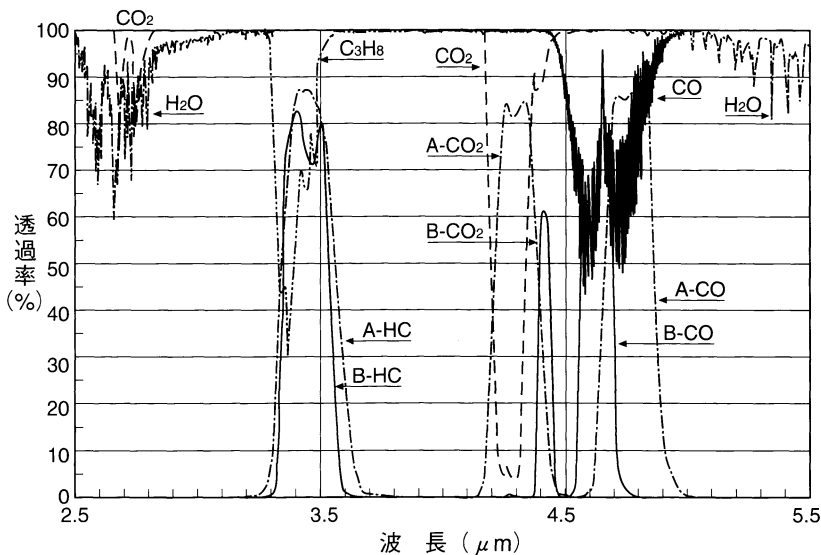


図14 各ガス吸収スペクトルと各々2タイプの干渉フィルタ  
Absorption spectra of each gas and 2 types of interference filter for each

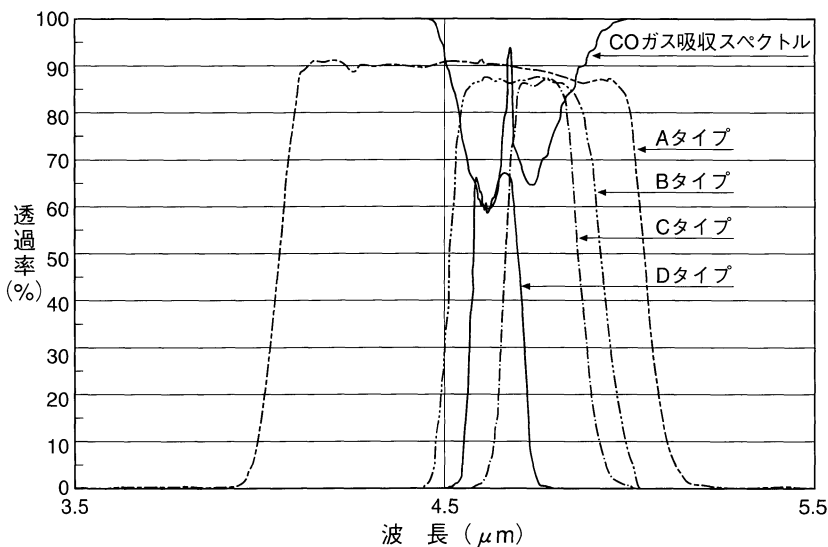


図15 COガス吸収スペクトルと4タイプのCO分析計用干渉フィルタ  
Absorption spectra of CO gas and 4 types of CO analysis interference filter

## 6. おわりに

ガス分析の分野にも、FT-IRやガスクロマトグラフィー、マススペクトロメトリーなどそれぞれに特長ある技術が採用されつつある。これらは、それぞれ永年にわたる研究開発によってはじめて成し得た幅広い波及効果を伴ったすばらしい技術である。以前、FT-IRがセンセーショナルな話題にされだした頃、もう非分散の分析計は要らないのではないかという議論が活発になされた時期があった。筆者は、必ず生き残ると確信していたのであるが、実際それ以降の技術動向を見てみると、赤外線吸収を用いたガス分析技術はNDIR (Non Dispersive Infrared Analyzer)から、MDIRへとグレードアップしてますます発展しているとの感が強い。これを一言で言えば、ユーザの皆様からコストパフォーマンスのよい連続分析計を提供しているとの好評を頂いていることにつきると思われる。今後とも当社の分析計を安心してお使い頂けるよう高品位のキーコンポーネントの研究開発に邁進して行きたい。



参考文献

- 1) 石田正彦 “赤外線ガス分析計と赤外線多層膜干渉フィルタ” Readout, 1, p47 (1990).
- 2) 特開平2-116737号



石田 正彦  
Masahiko Ishida

開発センター 課長  
1975年入社  
光学機能部品及び薄膜多層化  
技術の研究開発に従事

## 旋光計によるアミノ酸、ペプチドおよびタンパク質の研究

## Studies of Amino Acids, Peptides and Proteins by Polarimeter



九州産業大学教授

泉屋 信夫

Nobuo Izumiya, Dr.Sci.

理学博士

九州大学名誉教授

&lt;略歴&gt;

1944年 九州帝国大学理学部  
卒業  
1945年 海軍技術中尉  
1946年 同大学医学部助手  
1956年 九州大学理学部助教授  
1962年 同大学理学部教授  
1985年 同大学名誉教授  
久留米工業大学教養部  
教授  
1989年 九州産業大学工学部  
教授

&lt;主要職, 授賞&gt;

日本生化学会常務理事(1978)  
日本化学会理事(1980)  
日本化学会賞(1983)

&lt;主な著書&gt;

ペプチド合成の基礎と実験  
(丸善)  
生物化学序説(化学同人)

## 1. はじめに

私はちょうど40年前の1953年にJ P Greenstein研(米国NIH)に留学した。彼の光学分割(酵素利用)によるタンパク性アミノ酸の合成研究は、当時世界一に活発なものであった。彼はこれらL-アミノ酸を栄養化学(必須アミノ酸の正確な必要量決定)やオリゴペプチド合成の材料としていた。さっそく私に与えられたテーマはDL-tLeu(図1)の光学分割であった。このtLeu(非タンパク性アミノ酸)には不斉炭素(C\*)が1つあるので、L-tLeuとD-tLeuの光学対称体が存在することになる。当時この2種類は誰も合成していなかった。ただKnoop(1923)はDL-tLeuをイヌに食べさせ、その尿より光学活性tLeu( $[\alpha]_D^{20} - 10$ (水))を分離し、それは不消化物なのでD-tLeuと推定していた。私はAc-DL-tLeu(Ac,アセチル)にアシラーゼを反応させ、L-tLeu( $[\alpha]_D^{20} - 9.5$ (c2,水))とAc-D-tLeuを分別した。このAc-D-tLeuを熱HClで脱Ac化して、D-tLeu( $[\alpha]_D^{20} + 9.5$ )を結晶化した。この結果はKnoopの推定をくつがえすものであり、決め手となったのは旋光計による $[\alpha]_D^{20}$ である<sup>1)</sup>。

昭和20年代の留学生は米国の豊富さに圧倒されたわけであるが、私にとっても次の二つは驚くべきことであった。一つはGreensteinよりLとDのtLeuを100g程度合成せよ、と言われたことだった。当時、日本のアミノ酸合成量は0.1~1gを合成(低研究費のため)しては、せつせと論文を書いていた。第二は旋光計の大型のことであった。日米とも原理は同一の直視式(半影式)で、暗室での実験が必要であった。私が九大で使用した試料管(セル)は長さ10cm, 直径3mm程度であったが、米国のは管長40cm, 直径1cmのセルで正確な $[\alpha]_D^{20}$ 測定が可能であった。

直視式旋光計は光学的測定装置としては最も早く完成し(1800年初め)、有機化学の発展に重要な役割を演じてきた。近年では物理的測定として赤外分光光度計やNMR装置などが活躍しているが、旋光計は依然として他の方法では得られないユニークな結果を与える。以下には、アミノ酸に重点をおいて旋光計の有用性を説明する。

## 2. 比旋光度と分子旋光度

光学活性物質を含む溶液をセルにつめて平面偏光を通過させると、その偏光面は回転するが、その値を $\alpha$ (旋光度)とする。この $\alpha$ はセル長( $l$ )と溶質の濃度( $c$ )に正比例するので、比例定数はその物質にとって一定となり、これを比旋光度と称する。

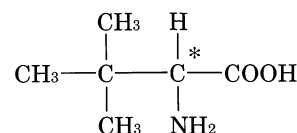


図1 tertロイシン  
tertLeucin (tLeu)

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \times c} \times 100 \quad \dots\dots(1)$$

$$[\alpha]_D^{20} = \alpha \times \frac{100 \text{ g}}{c \text{ g}} \quad \dots\dots(2)$$

$$[M]_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^t \times \frac{MW}{100} \quad \dots\dots(3)$$

$$[M]_D^{20} = \alpha \times \frac{10 \text{ M}}{z \text{ M}} \quad \dots\dots(4)$$

(1)式は比旋光度の定義であり  $t$  は温度(°C),  $\lambda$  は単色光の波長,  $l$  はセル長(10cmのとき  $l$  とする),  $c$  は溶液100ml中の溶質のg数である。(2)式は測定に便利なものであり,  $D$  はNaの単色D線,  $\lambda$  は10cmである。(3)式は分子旋光度の定義であり,  $MW$  は分子量である。(4)式(泉屋の式)において試料は  $zM$  として作製され,  $l$  は10cmである。 $[\alpha]_D$ あるいは $[M]_D$ の数値には,  $c$ と溶媒の種類(これは絶対に必要)を括弧内に記述する。

実験に際して, 観測する眼の位置から見て, 平面偏光が時計方向にまわるとき右旋性((+)-,  $d-$ とも言う), 反時計のときは左旋性((-)-,  $l-$ )となる。アミノ酸のように, 同種族であるが分子量の異なる化合物の旋光性を比較・議論するには, 分子旋光度が便利である。他の方向からの分子旋光度の有用性を, 実例について説明しよう。L-リシンには純粋物質として3種類のL-Lys, L-Lys·HClおよびL-Lys·2HClが存在するが, それらの $[\alpha]_D^{20}$  (5M HCl)は+25.9, +20.7および+17.3である。しかし $[M]_D^{20}$  (5M HCl)はいずれも同一の+37.8となり, 取り扱いが簡単となる。ただし, 光学活性物質の構造式が不明(したがって分子量も不明)のときは,  $[\alpha]_D$ を測定せざるを得ない。この $[M]_D^{20}$ 測定に便利なものとして, 私は数年前に(4)式を導入したが, 最近では日米の研究室で採用されつつある。この式からわかるように,  $[M]_D^{20}$ とは理論の上で試料管(長さ10cm, 容積100ml)に溶質の10M溶液をつめたときの $\alpha$ であり, これは1個の不斉分子と偏光との干渉値の総和( $6 \times 10^{23}$ 倍)となる。

装置として長い間(1800~1965頃), 直視式旋光計が使われてきた。私の昔の論文(日化誌, 1951)に, L-メチオニンの $[\alpha]_D^{20}$ +23.4(5M HCl)の記述がある。渡米してGreensteinと雑談中, 彼はこの論文を読んでいたらしくどうして10°Cで実験したか, の質問を受けた。これに対し, 冬期の測定で暖房も無く, 眼が暗闇に慣れるまで30分間ふるえていたことを話した。やがて1965年頃よりは, ずいぶん便利になった。それは光電式旋光計の開発であり, 暗室より解放されることになった。精度は直視式の0.01°にくらべて, 1けた上の0.001°に上昇したのもありがたかった。現在良く使われているのは米国ではPerkin-Elmerの旋光計, 日本では堀場の旋光計SEPA-200型であろう。最近では改良型(SEPA-300)が開発された。この旋光計の原理などについて, わかりやすい解説がある<sup>2)</sup>。

### 3. アミノ酸の研究

この地球上には何千~何万種という、異なる分子構造の天然アミノ酸が存在する。それらのうち結晶として単離され、構造の決定したものは千種以上に及んでいるが、タンパク性アミノ酸(L-リシンなど21種)は特別に重要である<sup>31</sup>。これらタンパク性アミノ酸は分子状(例、尿中)あるいはペプチド・タンパク質の構成ユニットとして存在する(図7を参照)。その大きな特徴として $\alpha$ -炭素は不斉であるが、21種分子は全て同一のL型という立体構造(図2)をとることである(Rを側鎖という)。

これらアミノ酸の旋光性については1800年代より多くの研究があるが、Lutzの法則(1930)が特に有名である。これは「タンパク性L-アミノ酸や他の非タンパク性L- $\alpha$ -アミノ酸も、酸性溶液の $[\alpha]_D$ は水溶液のそれよりもプラスに移動する」というものである。その理由は、図3のように分子のイオン状況が水溶液中と酸性中では違うためである。

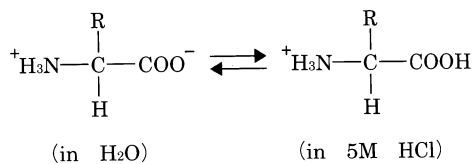


図3 水と酸性溶液中のアミノ酸分子のイオンの構造  
Ionic structures of amino acid molecule in aqueous and acidic solution

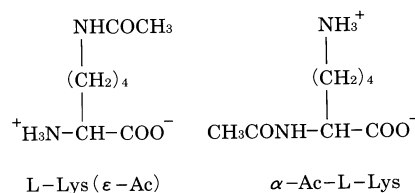


図4 アセチル-L-リシンの異性体  
Isomers of acetyl-L-lysine

私らは最近、新しい方法(銅塩法)でL-Lys( $\epsilon$ -Ac)(図4)など多くのL-Lys( $\epsilon$ -acyl)を高収率で合成し、 $[\text{M}]_D^{20}$ を測定した<sup>11</sup>。acylとしてはAc以外に、プロパノイル、ベンゾイルなど7~8種のL-リシン誘導体を合成した。例として、表1にL-Lys( $\epsilon$ -Ac)について試料溶液の作り方や、 $[\text{M}]_D^{20}$ 測定の実際を示す。表1の $[\text{M}]_D^{20}$ (水~HCl)をグラフにすると図5のようになり、Lutzの法則にしたがうことがわかる。D-Lys( $\epsilon$ -Ac)の $[\text{M}]_D^{20}$ カーブは、L体と対称になった。ところが、 $\alpha$ -Ac-L-Lys(図4)の $[\text{M}]_D^{20}$ カーブは、意外な形となり(図5)、むしろD-アミノ酸に類似である。ここに、Lutzの法則に例外が生じたことになる。その理由を考えあぐねたが、最近にいたり分子の立体構造(図6)より合理的に説明できるようになった。すなわち、 $\alpha$ -Ac-L-Lys分子は両性イオンとして(D)(あるいは(C))であるが、これはD-アミノ酸(B)と立体的に類似だからである。

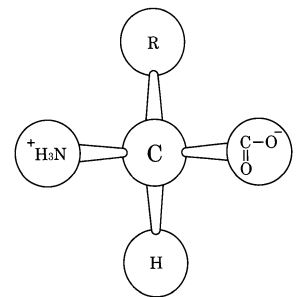


図2 L-アミノ酸の立体構造  
Conformation of L-amino acid

a)			b)	c)
HClの当量	1M HClのml	5M HClのml	$\alpha$ (測定旋光度)	$[M]_D^{20}$
0	0	0	+0.026	+5.2
1	0.25	0	+0.159	+31.8
2	0.5	0	+0.189	+37.8
3	0.75	0	+0.190	+38.0
5	1.25	0	+0.191	+38.2
100	0	5	+0.202	+40.4

- a) 例, HCl当量が1の場合の溶液の調製法 L-Lys( $\epsilon$ -Ac)の47.1mg(0.25mmol)を5ml定容フラスコに入れ, 1M HClの0.25mlを加え, 水で5mlにする 試料について0.05Mとなる  
b) ミクロセル(長さ10cm, 2ml)に試料溶液を加え測定  
c) (4)式により計算

表1 L-Lys( $\epsilon$ -Ac)の $[M]_D^{20}$ 測定の実験表  
Experimental sheet of  $[M]_D^{20}$  determination of L-Lys ( $\epsilon$ -Ac)

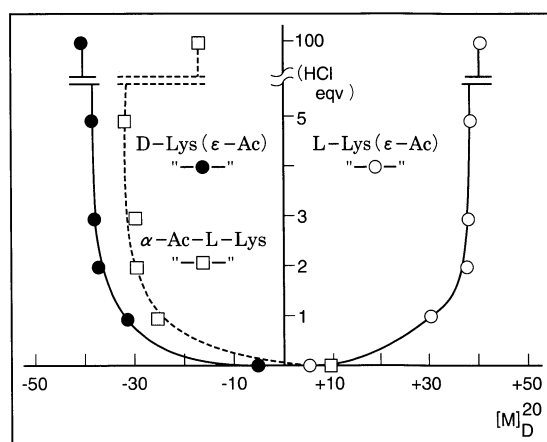


図5 アセチル-リシン異性体の分子旋光度曲線  
Curves of molecular rotations of acetyl-lysine isomers

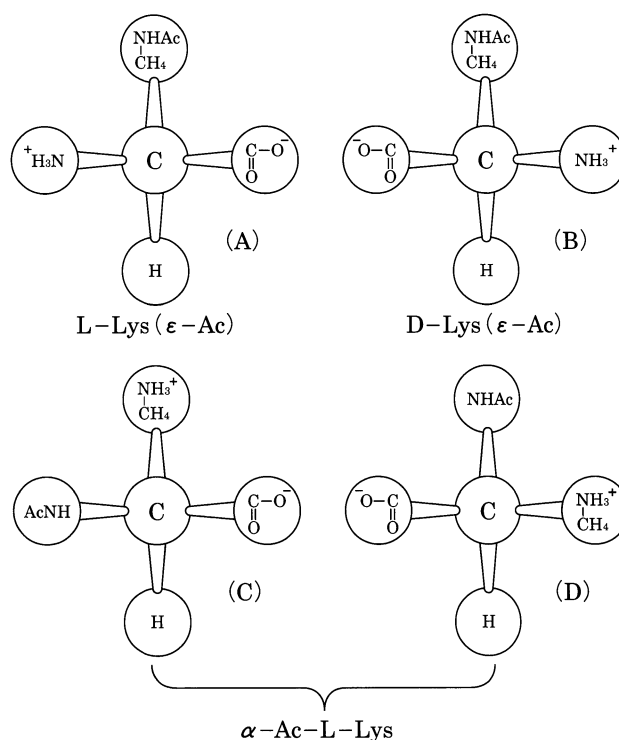


図6 アセチル-リシン異性体の分子の立体構造  
Conformations of molecules of acetyl-lysine isomers

最近はこの立体構造(図6)の考察より  $\alpha$ -acyl-L-Arg,  $\alpha$ -acyl-L-His, L-isoAsn および甘味アスパルテーム(H-L-Asp-L-Phe-OMeで, L-isoAsnと立体構造が類似)の $[M]_D^{20}$ を測定したところ, 予想したようにD-アミノ酸型のカーブを与えた. このように思いがけなく新分野の展開した理由は, 使いやすい光電式旋光計の提供のおかげである.

#### 4. ペプチドとタンパク質の研究

ホルモンペプチドやタンパク質は、タンパク性アミノ酸が逐次結合した化合物である(図7)。旋光計によるペプチドの研究はいくつかあるが、ここには著者らのグラミシジンS(GS)について説明しよう。GSは*B brevis*菌により生合成される抗生ペプチドで、病原性グラム陽性菌を殺菌する。構造は環状デカペプチドで(図8)、天然結晶GS·2HCl·8H<sub>2</sub>Oは[M]<sub>D</sub><sup>20</sup> -3680(EtOH)を示す。

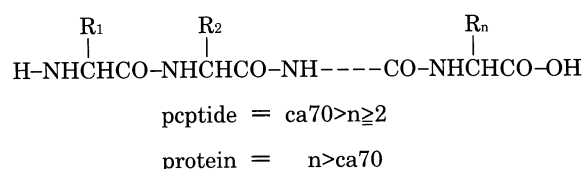


図7 ペプチドおよびタンパク質の定義  
Definition of peptide and protein

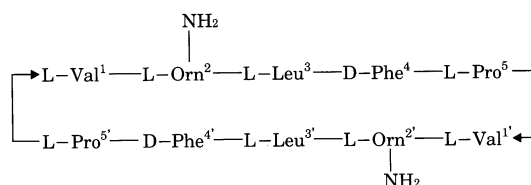


図8 グラミシジンS  
Gramicidin S (GS)

GS分子の構成アミノ酸を、他のアミノ酸で置換した合成同族体をアナログというが、私らはすでに100種近くを合成している<sup>5)</sup>。それらアナログのうち、5,5'位L-ProをGlyに置換した[Gly<sup>5,5'</sup>]GS·2HCl·6H<sub>2</sub>OはGS同様の抗菌性を示したが、それは[M]<sub>D</sub><sup>20</sup> -3229(EtOH)のように大きい。他方、[Gly<sup>1,1'</sup>]GS·2HCl·5H<sub>2</sub>Oは不活性で、[M]<sub>D</sub><sup>20</sup> -1196(EtOH)と低かった。このような傾向(活性アナログの[M]<sub>D</sub>はGSに近く、不活性物は低い値)は合成アナログに共通した事実であり、かくして[M]<sub>D</sub>はGSの構造と機能相関の解釈に有用なデータを与えている。

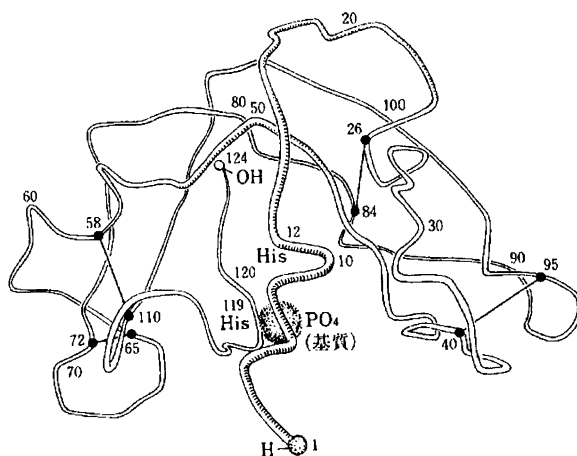


図9 リボヌクレアーゼAの三次構造  
Tertiary structure of ribonuclease A (RNase A)

タンパク質の $[\alpha]_D$  は多くの単行本に実験値がのっている。例えばタンパク質化学2巻(共立出版,1979)には、タカジアスターゼA(Tase A)など約20種について $[\alpha]_D$  のリストがある。ほとんどのタンパク質の $[\alpha]_D$  は $-10 \sim -80$ (水系溶媒)のように、左旋性である。いくらか踏みこんだ実験に、例えばTase Aは $[\alpha]_D -20$ (水)であるが酸性(pH2)にすると $[\alpha]_D$  は $-90$ に変化し、このタンパク質の空間構造を追跡できる。しかし一般的にタンパク質の旋光性は構成L-アミノ酸の不斉炭素以外に、ペプチド鎖の部分的空間構造( $\alpha$ -ヘリックスなど)も不斉要因となるので、解釈はL-アミノ酸の場合よりも複雑である。最近、矢島名誉教授と藤井教授(京大薬)はペプチド化学・タンパク質化学の分野で大研究を完成した<sup>6)</sup>。これはRNaseA(アミノ酸数nは124)(図9<sup>3)</sup>)を化学合成したことであり、世界で初めてのアミノ酸数100以上のタンパク合成に成功した。合成物の結晶形、酵素活性さらに $[\alpha]_D^{20} -69.7$ (0.1M KCl)は、天然物と一致した。この化学合成により構造も確定したので(MWは13700)、分子旋光度は $[M]_D^{20} -9550$ (0.1M KCl)となる。

## 5. おわりに

以上、旋光計を利用する研究に関して抽象的紹介よりも、むしろ具体的説明を心がけた。この小論文を手がかりとされて、生化学・有機化学の方々が気軽に旋光計を使用されることをおすすめする。他方、医薬品、食品分野などで旋光計をお使いの方々に対し、この小論文が分子旋光度の導入などに、いささかの参考になれば幸いである。

### 参考文献

- 1) Izumiya,N and Greenstein,J P , J Biol Chem ,205,221-230(1953)
- 2) 澤田喜行,Readout,No 5,81-84(1992)
- 3) 泉屋信夫, 野田耕作, 下東康幸, “生物化学序説”, pp182,化学同人, 京都 (1987)
- 4) 赤木有, 添嶋康廣, 泉屋信夫, 九産大工学部研究報告,29,119-124(1992)
- 5) Izumiya,N ,Kato,T ,Aoyagi,H ,Waki,M and Kondo,M , “Synthetic Aspects of Biologically Active Cyclic Peptides -Gramicidin S and Tyrocidines-”, pp 166,J Wiley & Sons,New York(1979)
- 6) Yajima,H and Fujii,N , J Am Chem Soc ,103,5867-5871(1981)

---

## **Studies of Amino Acids, Peptides and Proteins by Polarimeter**

This paper discusses the present state of studies of amino acids, peptides and proteins by the use of high-sensitive polarimeter. In the field of amino acids, molecular rotations by  $\epsilon$ -acetyl-L-lysine and  $\alpha$ -acetyl-L-lysine are introduced, and unexpected rotation by  $\alpha$ -acetyl-L-lysine is explained from the standpoint of conformations of the acetyl-L(or D)-lysine molecules. In the field of peptides, molecular rotations of gramicidin S and its synthetic derivatives are discussed. As a protein, chemical synthesis of ribonuclease A is introduced and it is noted that specific rotations of the synthetic enzyme and natural one are identical.



# 堀場製作所におけるソフトウェアへの取り組み

## HORIBA's Involvement in Software

酒井 俊英  
Toshihide Sakai

### 【要旨】

マイクロコンピュータは、当社の殆どの製品に使われており、今やなくてはならない存在となっている。本稿では、目ざましいコンピュータ関連技術の革新が進む中で、計測機器メーカーである当社がこれらの動きをどう捉えているか、また、今後の課題について述べる。

### Abstract

Microcomputers are used at HORIBA for almost all of our products, and have come to be absolutely vital in their development. This paper describes how HORIBA as a manufacturer of measuring equipment is grasping with current trends as computer-related technology is advancing at an amazing pace, and also describes future themes.

## 1. はじめに

1971年頃、電卓の低価格化の流れの中で4ビットのマイクロコンピュータが発表された。'73頃に8ビットのものができ、それまでの機械式制御や、アナログ式制御、布線論理回路などの代替として普及がはじまった。その後改良が加えられ使い易くなったマイクロコンピュータが出現した。

70年代中ごろからおもに産業用制御機器などに使われはじめたが、当社のマイクロコンピュータ(以後マイコンという)の導入は'74年であった。80年代に入ると新製品には必ずマイコンを組み込むようになり、応用製品の種類も増えていった。技術の進歩は速く、8ビットから16、32ビットになり、ソフトウェア(以後ソフトという)の規模や組織も拡大した。規模の大型化に伴いソフトのプロジェクト・マネージメントの重要性が認識されるようになった。一方、同じころ、いわゆるパーソナル・コンピュータ(以後パソコンという)が出現し、当社も'82年頃からは積極的に導入し、製品への応用が始まったのが'85年頃である。

最近ワークステーションやパソコンが急激に高性能化・低価格化しており、機種を選択やソフトの環境の選択は、計測機器の製品企画段階でますます重要になってきている。

## 2. コンピュータ技術部とソフトウェア

### 2.1 コンピュータ技術部の組織

コンピュータ技術部は、当社の製品の共通基盤技術としてのコンピュータ・ハードウェア(以後ハードという)の研究開発と、大半の製品用ソフトの開発を担当している。とくにソフトの開発は、様々な開発資源を一元的に運用することにより、技術情報やノウハウの共有化・共通化し、開発期間、人員、費用など開発資源の効率的な運営を目指している。計測機器のアプリケーション・ソフトウェアは、個々の製品の分野の知識がないと良いソフトが作れない。これは一般のコンピュータのアプリケーション開発で言われていることと全く同様である。

従ってコンピュータ技術部内の組織は、当社の製品別の責任体制に基づく専従化組織に準じた縦割りの組織になっている。製品の分野別の知識、ノウハウは各専従化の中に属するようにしている。一方、ソフト開発の統制は、部内を横断する様々な活動を通じて行っている。

### 2.2 ソフト開発業務のプロセス

当社ではソフト開発の作業工程を表1のように定義し、工程管理を行い品質の確保を図っている。

作業工程	作業項目
要求分析 (要求調査)	(1) 市場調査 (2) 要求調査 (3) 技術調査
システム分析 (要求定義)	(1) 設計目標の設定 ① 機能概要 ② 性能 ③ 信頼性 ④ 制約条件 ⑤ 規模見積り ⑥ 組織計画 ⑦ 大日程計画
システム設計	(1) システム構成の決定 (2) ハード/ソフトの機能分割 (3) 操作仕様設計 (4) 開発環境の決定 ① 開発マシン ② 開発言語, ツール
プログラム設計	(1) モジュール分割 (2) モジュール機能設計 (3) データ設計 (4) モジュールインターフェイス設計 (5) モジュール論理設計
プログラム作成	(1) コーディング (2) コンパイル (3) リンク
テスト	(1) 机上テスト (2) 単体テスト (3) 結合テスト (4) システムテスト (5) 改良
まとめ	(1) プログラム登録 (2) 図面, 指示書の作成 (3) 取扱説明書の作成
インストール	(1) 社内説明会 ① 品質保証部 ② 製造部 ③ サービス部 ④ 営業部 (2) 現地据え付け・調整 (3) ユーザ説明会
クレーム処理	(1) クレーム対応 (2) 出荷後のバグ対策

表1 ソフト開発管理手順  
Software development control procedure

### 3. 計測機器のソフトウェア技術

当社の製品用ソフト技術と言っても、世間一般のそれと基本的に大きな差異があるわけではないが、時代の趨勢としてパソコンやワークステーションを中心に据えたシステムを考えなければならなくなっている。ひと昔前は、いかにして独自性や特色を出すかという事を中心に計測機器メーカーのコンピュータ技術者は考えていたが、今やそんな時代ではなくなっている。これはハードに比べてソフトの負荷が段々と大きくなり、メーカーが独自のハードやオペレーティング・システム(以後OSという)や言語(コンパイラ)などを持つと、必ず改良のための組織が必要になるからである。

一方、今日のコンピュータ技術は圧倒的な内容と速度で進んで行く。個々の計測機器メーカーが、それら全てに対応していくことは現実的でなく、世界的に共通なハード・ソフトの基盤の上に立つて考えていくことが重要である。しかしながら計測制御機器には、事務計算処理や科学技術計算が主体のパソコンやワークステーション(以後WSという)だけでは対応できない領域がある。

ソフトの設計を始める場合に最初に考えなければならないことは、そのソフトを適用する製品の性格である。計測機器には必ず何らかのセンサがあり、そこから目的とする物理化学量を電気信号として読みとる。一方センサは、周囲の物理的・化学的な環境条件と微妙なバランスの上に成り立っており、最適条件で測定するためには周囲の状態を考慮しなければならない。

また測定の前処理のためには、速い応答、再現性の良い時間制御系が必要になる。さらに他の機器やシステムと通信をすることも必要であり、ランダムな通信要求にすばやく反応しなければならない。そこで、計測機器の特徴や性格を考慮して、同時並行処理が可能なソフトの構造、つまり同時並行処理が可能になるようにリアルタイムモニタもしくはリアルタイムOSを使用してシステムの構築をしなければならない。主には当社製のコンピュータシステムで、また市販のパソコンを使用した一部システムにも、このようなリアルタイムモニタを使用しているものがある。図1にリアルタイム・マルチタスクのタスク構成図の例を示す。

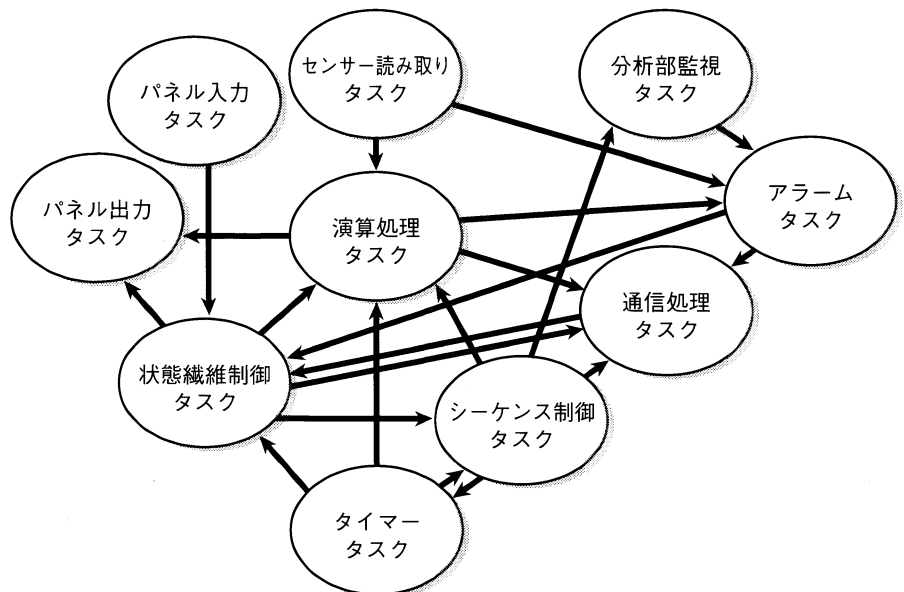


図1 リアルタイムマルチタスクのタスク構成例  
Example configuration of tasks in real-time multi-tasking

## 4. ソフトウェア技術の今後の方向性

### 4.1 ハードとOSの動向

近年、IBM社のパソコン(IBM/PC-AT)とその互換機が、DOS/Vシステムで日本語が使えるようになった。今後、日本電気社のパソコン(NEC/PC-9801)が高い市場占有率を保っている日本市場でも、低価格のPC-AT互換機が参入し変化が起きそうな状況である。世界市場を対象としている当社にとっても、世界共通のハード・ソフトが使える事は大いに価値がある。

ソフトの基盤として、OSではMS-DOSとUNIX-OSが世界的な標準になったと考えられる。さらにユーザ・インタフェースは、グラフィカル・ユーザ・インタフェース(GUI)が世界的に共通の概念となり、DOSのMS-Windows、UNIXのX-WINDOW、Motifなどは標準と言える。これらのことはハードが異なっても、同じOSやGUIを使っていれば、ソフトは同じものが動作可能であり、ソフトの品質の一つである移植性が良いということにもなる。

当社では、1992年にアメリカの市場向けに、MS-Windowsを適用した粒度分布測定装置を開発、販売を開始した。Windowsは、米国など海外では広く使われており、今後は国内でも理科学機器を中心に普及していくと考えている。

### 4.2 標準的OSとリアルタイム性

計測制御機器の分野では、リアルタイム処理、つまり何かの事象が発生した場合に直ちに反応する必要がある。しかも反応時間の精度にも非常に重要である。

ところで、標準的なUNIX-OSにはクリティカルなリアルタイム処理機能はない。一方、ソフト開発およびソフト走行環境としては、WSの標準的なOSとしてUNIXは認知されており、開発する側にも使う側にも多大な利点がある。このような共通なOSである利点を持ちながら、なおかつリアルタイム性のあるシステムを構築することは、なかなか容易なことではなかった。

この課題の解決策としては、今日まで図2に示すようないろいろな方法が考えられている。

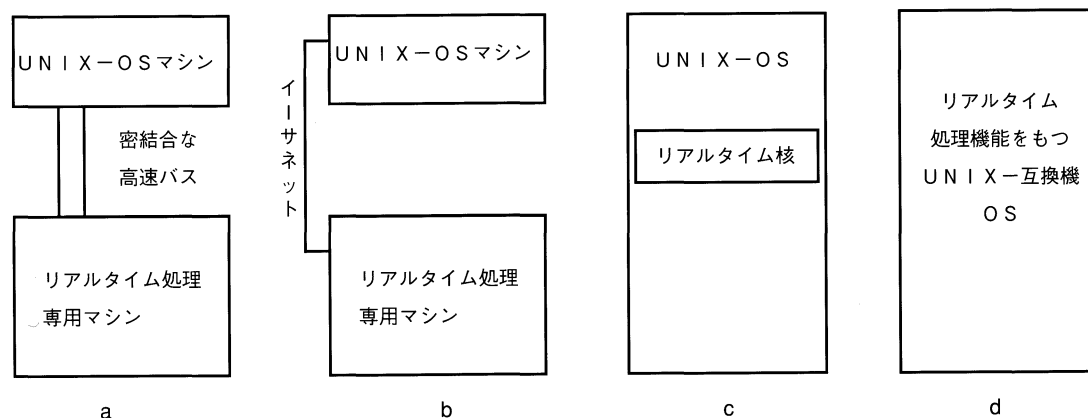


図2 リアルタイム処理システムの構築  
Building of real-time processing system

### (1)OSとリアルタイムの分離

aとbの方式はいずれも2つのコンピュータシステムを使用する。上位のUNIXシステムは、下位のシステムの設定と結果の収集、あるいはオペレータインターフェースを提供する。一方下位のマイクロコンピュータシステムはリアルタイム処理を実現する。

長所は、上位システムが下位とは独立にハードの変更やOSのバージョンアップができるため、最新のハードやOSが使用できる点である。上位側は標準的なUNIXであるからソフトの生産性は良い。一方欠点は、上位と下位それぞれの技術知識が必要で、開発要員も2系列の者が同時に必要となる点である。また、たった1件の変更でも両方のソフトに影響し、コスト高になってしまう点も欠点といえよう。

### (2)リアルタイム核の埋め込み

cの方式は標準的なUNIX-OSにリアルタイム処理の機能を持つソフト(リアルタイム核)を埋め込む方法である。

長所はUNIXの流通ソフトが使えることである。aと同様に技術的、組織的にUNIXの1系統に絞れることなど、アプリケーションプログラムの保守性は良い。一方、UNIX-OSの更新はリアルタイム機能の核プログラムがあるため、標準UNIXと同時期に行うことは難しく、OS周辺の技術の恒常的な支援を必要とする欠点がある。

### (3)クリーン・ルーム方式

dの方式は、cの方式と似ているが、初めからリアルタイム機能の実現を目的に開発されたもので、POSIX1003準拠のUNIXと互換可能なOSである。いわゆるクリーン・ルーム方式で作られており、著作権上の問題もない。

この方式は、前の三つ方式の短所を補い、UNIXの技術をベースにしてアプリケーション開発が可能である。今後は当社もこの方向に進みたいと考えている。

## 4.3 今後のソフト開発環境

当社は、1988年に通産省の外郭団体である情報処理事業振興協会(IPA)のシグマプロジェクトの指定モニタとして参加し、ソフト開発環境の統合化を試行した。これは当社がUNIX-OSのアプリケーション開発を始めるさいには大変貴重な経験となった。

ソフト開発設備(ハード・ソフトのツール類)の効率的な運用や、知識と経験の豊富な技術者の生産性を考えると、アプリケーションソフトから見たOSやGUIとのインターフェイスは統一されることが望ましい。最近米国のWSのベンダーが、UNIXのアプリケーション・プログラム・インターフェースの統一に向けて動き出したという<sup>1)</sup>。このような動きが、他のOSやGUIの領域にも波及することを期待している。

## 4.4 システム・インテグレーションへの展開

コンピュータ関連業務が点から線、面へ、さらには建物全体といった空間的広がりを持つに従って、それらを統合するためのネットワーク化が進みつつある。オフィスオートメーション(OA)と同様に、実験室や研究室でもコンピュータシステムのネットワーク化が必要となっている。とくに自動車計測関連の分野では、実験室単位のシステム化から、さらに複数の実験室をネットワーク化して実験データ、スケジュール、パラメータなどをデータベース化し、計測の自動化を進めるシステム・インテグレーションが求められており、当社の次世代のビジネスとして始まりつつある。

## 5. ソフト開発環境と海外交流

### 5.1 ソフト開発の作業環境

1989年に当社は研究開発棟(通称アクティブゾーン21)を建設した。この時、一つの階全体をソフト開発専用のフロアとした。当時、どのようにして能率の良いソフト開発の作業環境にするかを考えた。文献<sup>1)</sup>に“プログラミングの生産性の良否は作業環境が大きな要因である”とあり、当社でも以前からこう有りたいと考えていたソフト開発の作業環境を構築した(図3)。



図3 ソフト開発の作業環境  
Software development room

ソフト開発室をパーティションを使って区切り、開発担当者ごとに独立した作業空間を設け、椅子に座れば視界が周りから遮断されて自分の業務に集中できるようにした。この中にはパソコンがあり、ローカル・ネットワーク(LAN)で全て接続されており、サーバーを介して電子メールが行き交うようにした。当時まだ目新しかったツイストペア・イーサネット(10BASE-T)でネットワークを結び、さらにパーソナル空間を持つ作業環境は、社内・外から注目をあびた。とくに、ソフト技術者達のモラルが一段と高揚し、生産性・品質が著しく向上した。

### 5.2 海外子会社との技術交流

当社の製品が世界市場へ拡大するのに伴い、自動車計測分野を中心に、米国、ドイツ、イギリスなどの当社の海外子会社におけるコンピュータシステムの開発も拡大している。これにともない、ソフト開発のための資源の共有化と無駄な二重投資を避けるため、ホリバグループ各社間で人事・技術面で積極的に交流を図っている。

例えば、当社の若手ソフト技術者を米国に1年間研修生として派遣し、先端のソフト技術を体験させている。逆に、米国のソフト技術者を日本に1～2年受け入れて、共同開発などを行っている。さらに年に数回各国の技術者が一堂に会し情報交換を行っている。ここでは、各計測機器間の通信プロトコル、技術の解説、プログラミングの規約の協議など、様々な討議を通じて情報の共有化に努めている。

## 6. まとめ

日頃“使い易いソフトをタイムリーに提供する”という理念を基本にして技術の向上, 能力の向上に努めている。

“脳神経の電流を捉えてコンピュータが人の概念を理解し, 自動的に概念を記述し, 処理手順を考えて自動的にプログラミングする”といった空想の世界を夢みている。しかし現実には, 人間が文字や言葉や絵によって概念を理解し, 処理手順の記述を言葉にし, プログラムに変換し, それを動かして初めの概念との違いを確かめつつ修正して。当分はこの状況が続くであろう。

今最も大切な点は, 創ろうとしているシステムがどれだけスマートに整理されており, それをどれだけ明確に表現できるかであろう。今後は, CASEツールやオブジェクト指向などの技術を修得し, ソフト技術の問題改善とレベルアップに努力をしていきたい。

### 参考文献

- 1) “ピープルウェア”, Tom DeMarco & Timothy Lister著  
日立ソフトウェア・エンジニアリング生産性研究会訳 日経BP社



酒井 俊秀

Toshihide Sakai

コンピュータ技術部 部長  
1979年入社  
マイクロコンピュータ応用製品の  
開発に従事

# 卓上形蛍光 X 線元素分析装置 (MESA-500)

## Desktop X-ray Fluorescence Element Analyzer (MESA-500)

吉良 昭道  
Akimichi Kira

### 【要旨】

固体、粉体、液体などあらゆる形態の試料に含まれる元素の量を、非破壊でも標準試料を用いることなく、きわめて容易にかつ高精度で分析することができるエネルギー分散形蛍光 X 線分析装置 MESA-500 を開発した。本装置は、永年培ってきたハード・ソフト技術を駆使して、誰れでも簡単に、X 線スペクトル、自動定性、スタンダードレス定量などの高精度分析情報を入手することを可能にした、極めてコンパクトな卓上形蛍光 X 線元素分析装置である。本稿では、測定されたスペクトルデータから蛍光 X 線の強度を算出するスペクトル処理方法、基礎パラメータ法によるマトリックスの補正方法など、どのようにして高精度の定量分析を実現したかについて報告する。

### Abstract

HORIBA has developed the MESA-500 energy dispersive X-ray fluorescence analyzer. This analyzer is capable of extremely easily and accurately analyzing the amount of elements contained in all types of samples (solids, powders, liquids, etc.) in a non-destructive manner and without the need to use standard samples. The MESA-500 is in an extremely compact design, and enables even anybody to easily obtain highly accurate analysis information such as X-ray spectra, automatic qualitative analysis, standard-less quantitative analysis, etc. This paper describes how highly-accurate quantitative analysis has been achieved by methods such as spectrum processing whereby the intensity of fluorescent X-rays is calculated from measured spectrum data, and matrix compensation using fundamental parameter method.

### 1. はじめに

従来、蛍光 X 線分析装置を使って高い精度の定量分析を行うためには、共存元素の影響を少なくするためにガラスビード法\*1のような希釈処理をしなければならず、測定強度が低下するという欠点があった。とくに半導体検出器を使ったエネルギー分散形蛍光 X 線分析装置は、小型で高速の元素分析ができるなど多くの長所がある反面、散乱 X 線を含む広いエネルギー範囲の X 線を同時に検出するため、測定できる蛍光 X 線の強度に限界があり、波長分散形蛍光 X 線分析装置に比べ、定量精度がやや劣る欠点があった。ところが最近、基礎パラメータ法による共存元素影響の補正により、試料の前処理が不要で、小さな励起 X 線源でも十

\*1 ガラスビード法  
粉末試料をホウ酸リチウムなどで加熱融解して均一なガラスにする試料の前処理方法



分な測定強度を得られるエネルギー分散形の優れた特長が活かせるようになった。

当社ではX線管、検出器、高圧電源、高速パルス処理回路、信号回復の演算処理など各要素技術を徹底的に開発・改良し、小型で誰もが手軽に扱え、しかも定量精度の高いエネルギー分散形蛍光X線分析装置MESA-500(図1)を開発した。

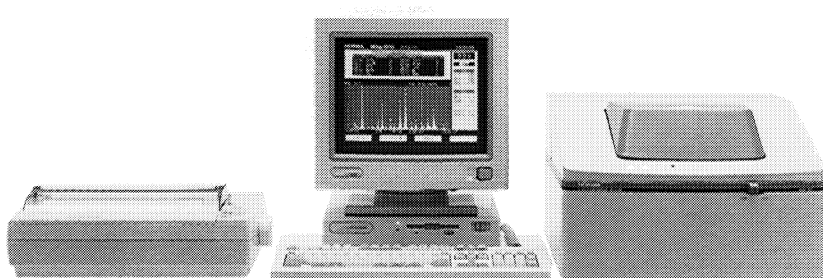


図1 エネルギー分散形蛍光X線分析装置 MESA-500  
Energy dispersive X-ray fluorescence analyzer MESA-500

## 2. エネルギー分散形蛍光X線分析装置

エネルギー分散形蛍光X線分析装置は、検出器自体でX線エネルギーを分離できるため、分光結晶とゴニオメータを用いる波長分散形の蛍光X線分析装置に比べ、試料と検出器の間を極めて短くし、検出立体角を大きくすることができる。このため小さな励起源で十分なX線強度が得られ、装置全体を小型化できる長所がある。また試料表面の凹凸や、励起源－試料－検出器の間隔が多少変わっても、測定スペクトル上のピーク位置や強度にほとんど影響しない。したがって、試料の研磨や粉碎などの複雑な前処理は不要となる。さらに図2に示すように、MESA-500の分析部はゴニオメータのような可動部分がないため、非常に単純・堅牢で故障しにくい構造となっている。これらのさまざまな特長により、エネルギー分散形蛍光X線分析装置は、近年、研究室ばかりでなく品質管理やプロセス制御など幅広い分野に急速に普及している。

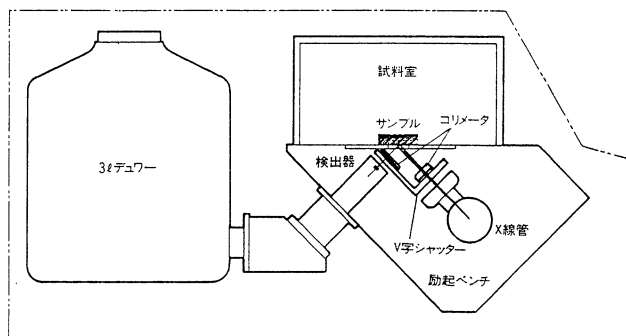


図2 MESA-500の分析部断面図  
Cross-section of MESA-500 analyzer

## 3. MESA-500の特長

「だれもが、いつでも、容易に取扱うことができる高精度な元素分析装置」を命題に開発したMESA-500にはさまざまな特長がある。

- ① NaからUまですべての元素をワンタッチで定量
- ② 固体、液体、粉体試料をそのままの形で前処理なしに測定
- ③ 各種の保護機構による人にも装置にもやさしい安全操作(X線発生時の自動停止、真空モニターと連動したシャッター、真空解除のスローリークなど)
- ④ 試料に応じて真空度、X線管の電圧・電流などを自動的に最適条件に設定
- ⑤ 標準試料が不要
- ⑥ 分析時のみ液体窒素を供給すればよい

図3にMESA-500のシステム構成を、表1に主な仕様を示す。

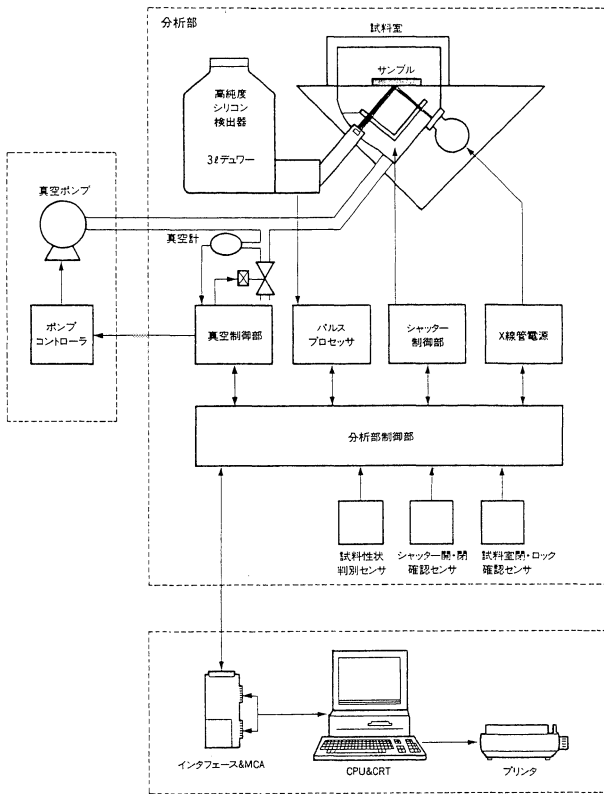


図3 MESA-500のシステム構成  
System configuration of MESA-500

試料形状	最大径 φ150mm~φ125mm (試料厚により変化) 最大厚 75mm
試料室雰囲気	大気、真空
照射面積	φ5mm
X線管ターゲット	Rh (ロジウム)
X線管電圧	①15kV ②50kV
X線管電流	1~500 μA (15kV) 1~240 μA (50kV)
検出器	高純度シリコン検出器XEROPHY
デューワ容量	3リットル
液体窒素消費量	1リットル/日 以下
定性分析	自動定性およびマニュアル
定量分析	(1) 基礎パラメータ法 ①スタンダードレス ②一点校正 (2) 検量線法
測定条件設定	(1) 電圧: 15kV, 50kV 全自動2段切り換え (マニュアル可能) (2) 電流: 自動調整 (マニュアル可能)
プログラム機能	操作手順の記憶により任意の自動操作可能
コンピュータ	IBM-PC/AT互換機 32ビット、40メガバイトハードディスク、 3.5インチフロッピーディスクドライブ OS: DOS/V
プリンタ	インパクトドットマトリックス式プリンタ、 黒色印字
外部出力	RS-232C
周囲温度	10~35℃
周囲湿度	20~80% (相対湿度)
電源	AC100, 120, 220, 240V±10%, 50/60Hz, 1kVA (ユーティリティとしてアース付コンセント が2個必要です)
外形寸法	分析部 450 (W) x 600 (D) x 295 (H) mm ポンプ 265 (W) x 350 (D) x 305 (H) mm
重量	分析部 約55kg ポンプ 約13kg

表1 MESA-500の仕様  
MESA-500 specifications

以下に、MESA-500の特長を生み出している要素技術について詳しく述べる。

#### 4. 超高純度シリコン検出器

MESA-500には超高純度シリコン検出器を用いている。従来、シリコン半導体検出器には、高純度のシリコン単結晶にリチウムをドーピングして不純物を補償したものを用いていた。近年、当社では、補償の必要がない超高純度のシリコン単結晶を使用した半導体検出器XEROPHYを開発・製品化した<sup>1)</sup>。本検出器の特長は、使う時だけ液体窒素で冷却すればよく、保管時には冷却しておく必要がない点で、エネルギー分散形X線検出器がフィールドでより広く使われるようになった原動力の一つである。

## 5. 自動定性分析

従来の蛍光X線分析装置では、測定スペクトルのピーク位置と、あらかじめ分析装置に記憶させておいた元素ごとの蛍光X線エネルギー位置とを照合し、試料中の元素を判断してきた。ところが、結晶試料の場合に生じる回折ピーク、X線管ターゲット材料の特性X線の散乱ピーク、他の元素の蛍光X線などが目的元素の蛍光X線のピークと重なり、元素の決定が困難な場合も少なくない。このような場合には、ピークの半値幅や強度比率などX線エネルギー位置以外にも考慮する必要がある、装置および試料に対する分析者の知識に依存する割合が高いものであった。

MESA-500では、誰もが簡単に定性分析できるようにするため、次のように自動的に元素を判断し表示するようにした。

- ① NaからUのすべての元素に対して、その蛍光X線エネルギー位置と測定スペクトルのピーク位置との一致度を、単なるON/OFFではなく、0から100までの数値(M)として算出する。
- ② Mは、測定ピークの大きさ、測定ピーク位置と蛍光X線エネルギー位置との差、および蛍光X線の強度比率による重みを考慮して演算する。
- ③  $M \geq a$  で確実に存在すると判断できる元素を(○)、 $a > M \geq b$  で存在が微妙な元素を(?)と表示。なお、aとbの値は各元素ごとに経験的に設定。

このような独特の判断操作の自動化によって、だれでも一定の正確度で定性分析ができるようになった。

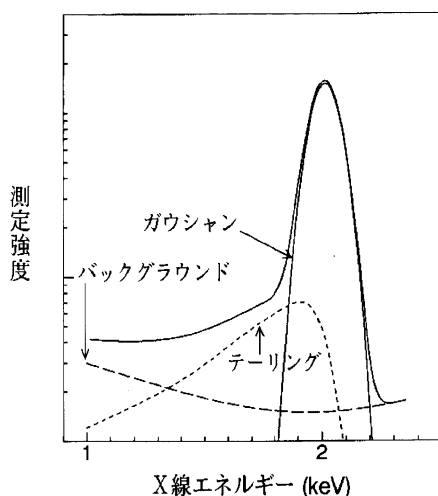


図4 シリコン検出器のエネルギー応答関数  
Energy response function of a silicon detector

ガウシアン :  $\exp\{-(E-E_p)^2/(2\sigma^2)\}$   
 バックグラウンド :  $a_0 + a_1 \cdot E + a_2 E^2$   
 テーリング :  $\exp\{(E-E_p)/(B\sigma)\} [1 - \text{erf}\{(E-E_p)/(\sigma\sqrt{2}) + 1/(B\sqrt{2})\}]$

\*2 遷移確率1%以上の蛍光X線  
 (K $\alpha_1$ , K $\alpha_2$ , K $\beta_1$ , K $\beta_3$ , K $\beta_5$ ,  
 K $\beta_2$ , L $\alpha_1$ , L $\alpha_2$ , L $\gamma_1$ , L $\gamma_2$ , L $\gamma_3$ ,  
 L $\beta_6$ , L $\beta_{15}$ , L $\beta_7$ , L $\beta_5$ , L $\beta_1$ , L $\gamma_1$ ,  
 L $\gamma_5$ , L $\gamma_8$ , L $\beta_3$ , L $\beta_4$ , L $\gamma_2$ , L $\gamma_3$ ,  
 M $\alpha_1$ , M $\alpha_2$ , M $\xi_1$ , M $\xi_2$ , M $\beta$ , M $M_4$ -  
 02, M $M_3$ -N1, M $M_3$ -N4, M $\gamma$ , M $M_3$ -01,  
 M $M_4$ -02, M $M_3$ -04.5, M $M_2$ -N4, M $M_1$ -N2,  
 M $M_1$ -N3)

## 6. スペクトル処理

エネルギー分散形の蛍光X線分析装置のエネルギー分解能は、重なりあった測定ピークを分離するには必ずしも十分なものではないときがある。このような場合は蛍光X線のピークの重なりやバックグラウンドを分離するスペクトル処理が非常に重要となる。

蛍光X線だけを分離抽出し測定精度を向上させるためには、物理定数(蛍光X線のピーク位置、蛍光X線の発生確率、吸収端位置など)、装置定数(検出器のエネルギー分解能、X線管電圧、X線管ターゲット材料など)、および波形情報(バックグラウンドとピークの関数形などをあらかじめ設定して使用することが必要となる。

### 6.1 波形情報

シリコン検出器のエネルギー応答関数として、図4に示すように、ピークはガウシアンおよびテーリング<sup>2)</sup>の式で、バックグラウンドは2次式で近似させた。ピークには、ASTM Data Series DS 46<sup>3)</sup>に記載の蛍光X線の内、遷移確率1%以上のもの\*2をすべて考慮した。

### 6.2 スペクトル処理の手順

最初に、検出器に入射したX線の一部が、そのエネルギーより1.74keV(シリコンの蛍光X線エネルギー)低いエネルギーのX線として計測されるエスケープピークに対し、スペクトル上での減算と加算により補正を行う。エスケープ処理を行ったスペクトルに対して、蛍光X線のピークの重なりやバックグラウンドを分離して、蛍光X線の正味の強度を抽出する。このピーク分離は以下に述べる2段階で行う。

### 6.2.1 ピーク分離の初期値算出

最初に、ピーク分離の初期値を算出する。一つの元素に対して、 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 、 $K\beta_1$ などのピーク強度比率を固定した波形を作成しておく。測定スペクトルを、いくつかの元素の波形とバックグラウンドの合成として、最もよく一致するように線形の最小2乗法により各元素の比率を求め、初期値とする。

### 6.2.2 非負拘束非線形最小2乗法によるピーク分離

次に、この初期値を使い、定量計算に必要なピークに絞って、ピーク分離を行う。図5のPtとAuを含む試料の測定スペクトル例では、Pt $L\alpha_1$ 、 $L\alpha_2$ 、 $L\eta$ とAu $L\alpha_1$ 、 $L\alpha_2$ に絞り込む。フィッティング範囲も狭くする。初期値算出の場合には、一つの元素のピーク間の強度比率は遷移確率で固定していたが、ここでは非負の制約付きの変数にする。最小2乗法は非線形となり、Marquardt法<sup>4)</sup>による繰り返しの収束計算で解を求めている。それぞれの蛍光X線強度が求められた後、 $L\alpha_1$ と $L\alpha_2$ は合わせて $L\alpha$ 強度とし、また $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ は合わせて $K\alpha$ 強度として、定量計算に使う。

## 7. 基礎パラメータ法

基礎パラメータ法(Fundamental Parameter Method:FPM)によるマトリックス補正は、スペクトル処理により算出した測定強度とシミュレーション強度とが一致するように試料組成を求める計算である。シミュレーション強度は、X線管と試料との距離や試料に照射されるX線の角度などの装置定数、蛍光X線の発生する確率などの物理定数、測定試料の組成などから、共存元素による吸収効果と2次励起効果を計算して求める。

この計算は、最終的に求めるべき試料の組成が必要であることから、初期値の仮定から始めて、順次収束させていく繰り返し演算となる。計算に必要な物理定数は、1次X線<sup>5) 6)</sup>、質量吸収係数<sup>7)</sup>、蛍光X線エネルギー<sup>3)</sup>、遷移確率<sup>6) 8)</sup>、蛍光収率<sup>8)</sup>、ジャンプファクター<sup>8)</sup>などである。収束演算の方法は、N.Brollが1986年に提案した基礎係数法<sup>9)</sup>を採用した。図6にFPMの計算フローを、計算式を(1)式に示す。

$$C_i = R_i \times (1 + \alpha_{ij} \times C_j + \alpha_{ik} \times C_k + \dots) \quad \dots\dots(1)$$

$$R_i = \frac{P_i + \sum_j S_{ij}}{P_{i,1}}$$

$$\alpha_{ij} = \frac{qE_i C_i \int_{\lambda_{abs,i}}^{\lambda_0} \left\{ \frac{\mu_{i,\lambda} I_{\lambda}}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda}} \left( \frac{\mu_{j,\lambda} + A\mu_{j,\lambda}}{\mu_{i,\lambda} + A\mu_{i,\lambda}} - 1 \right) \right\} d\lambda}{P_i}$$

$$- \frac{S_{ij}/C_j}{P_i} \times \frac{qE_i C_i \int_{\lambda_{abs,i}}^{\lambda_0} \frac{\mu_{i,\lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\mu_{i,\lambda} + A\mu_{i,\lambda}}}{P_i + \sum_j S_{ij}}$$

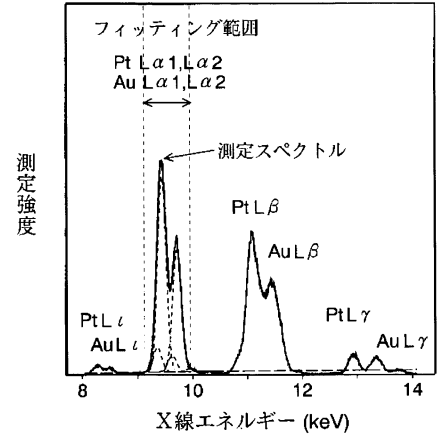


図5 非負拘束非線形最小2乗法によるピーク分離の例  
Example of deconvolution by negative restriction/non linear least square fitting

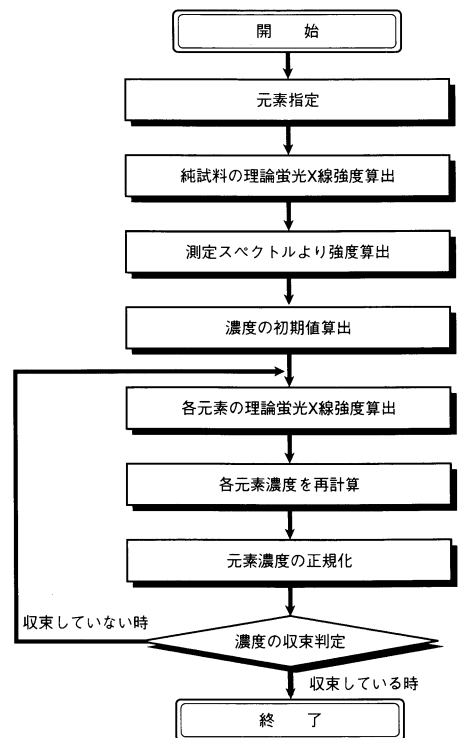


図6 FPMの計算フロー  
Flow of calculation of FPM

$$P_i = q E_i C_i \int_{\lambda_{abs, i}}^{\lambda_0} \frac{\mu_{i, \lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\mu_{s, \lambda} + A \mu_{s, \lambda_i}}$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} q E_i C_i \int_{\lambda_{abs, j}}^{\lambda_0} E_j C_j \mu_{i, \lambda_j} L \frac{\mu_{j, \lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\mu_{s, \lambda} + A \mu_{s, \lambda_i}}$$

$$L = \frac{\ln\left(1 + \frac{\mu_{s, \lambda} / \sin \psi_1}{\mu_{s, \lambda_j}}\right)}{\mu_{s, \lambda} / \sin \psi_1} + \frac{\ln\left(1 + \frac{\mu_{s, \lambda_i} / \sin \psi_2}{\mu_{s, \lambda_j}}\right)}{\mu_{s, \lambda_i} / \sin \psi_2}$$

$$A = \frac{\sin \psi_1}{\sin \psi_2}$$

$$q = A \times \frac{d\Omega}{4\pi}$$

$$\mu_{s, \lambda} = \sum_i C_i \mu_{i, \lambda} \quad \mu_{s, \lambda_i} = \sum_i C_i \mu_{i, \lambda_i}$$

- $R_i$  …純試料を基準とした元素  $i$  の蛍光 X 線  $\lambda_i$  の強度比
- $\alpha_{ij}$  …共存元素影響係数
- $C_i$  …  $i$  元素の質量分率
- $P_{i, 1}$  …純試料の場合の元素  $i$  の蛍光 X 線  $\lambda_i$  の強度
- $P_i$  …元素  $i$  の蛍光 X 線  $\lambda_i$  の 1 次励起蛍光 X 線強度
- $S_{ij}$  …元素  $j$  の蛍光 X 線  $\lambda_j$  による  $\lambda_i$  の 2 次励起蛍光 X 線強度
- $\psi_1, \psi_2$  … 1 次 X 線入射角度, 蛍光 X 線検出角度
- $E_i$  …励起ファクター(各蛍光 X 線  $\lambda_i$  に固有の値)
- $\mu_{s, \lambda}$  … 1 次 X 線  $\lambda$  に対する試料  $S$  の質量吸収係数
- $\mu_{s, \lambda_i}$  … 蛍光 X 線  $\lambda_i$  に対する試料  $S$  の質量吸収係数
- $\mu_{i, \lambda}$  … 1 次 X 線  $\lambda$  に対する元素  $i$  の質量吸収係数
- $I_{\lambda}$  … 1 次 X 線強度
- $\lambda_0$  … 1 次 X 線の最も高いエネルギー
- $\lambda_{abs, i}$  … 元素  $i$  の蛍光 X 線  $\lambda_i$  に対応する吸収端エネルギー

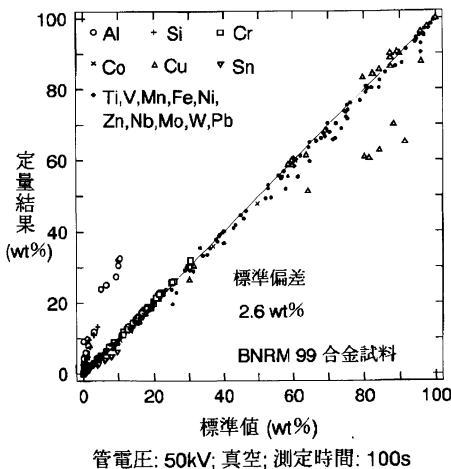


図7 BNRM合金99のスタンダードレス定量：  
1次X線線質補正前  
Standard-less quantity analysis of  
BNRM99 alloy: before correcting primary  
X-ray

## 8. 1次X線の線質の補正

X線管から出射される1次X線は、連続X線と特性X線からなり、それらのエネルギー分布によって各元素の励起効率が大きく異なる。このため、シミュレーション計算に使用する1次X線の線質と、実際の装置から発生するそれとの一致が重要となる。

最初に、Pellaらが提案したもの<sup>5)</sup>に、NBSのFrame C<sup>6)</sup>に基づいて特性X線の種類を増やした1次X線を使った。BNRM合金99試料のスペクトルに対して、この1次X線を使った基礎パラメータ法による、感度合わせなどの校正を一切せずに行ったスタンダードレス定量結果を図7に示す。この図には900点近いデータが記載されているが、Al, Cu, Snなどに誤差が目立つ。とくに、AlやSnなどの原子番号の離れた元素が比較的多く共存している銅合金の誤差が大きい。

この原因として1次X線の線質以外に装置定数と物理定数の誤差も考えられるが、これらをすべて1次X線の線質補正のみで補償できるかどうかを試みた。つまり、蛍光X線のシミュレーション強度が実際の測定強度と一致するように、1次X線を補正した。

この補正後の1次X線を使ったスタンダードレス定量結果を図8に示す。Al, Cu, Snなどの誤差が少なくなり、標準偏差は0.39wt%と定量精度が大幅に向上した。

### 9. 複数条件FPM

MESA-500では、さらに精度を向上させるため、一つの試料をX線管の管電圧を変えて測定し、得られた複数データから、より正確な定量結果を出すように工夫している。この方法は、元素の検出感度とその原子番号と励起X線エネルギーにより大きく異なることから、軽元素と重元素が共存するような試料では、1つの管電圧だけではどちらかが不十分な測定になることを回避した巧妙な手法である。

例えばAlのような軽元素と、Cuのような比較的原子番号の大きな元素が共存している試料の場合、Alの精度を上げるために管電圧を低くすればCuの精度が下がり、反対にCuの精度を上げるために管電圧を高くするとAlの精度が下がる。そのため、すべての元素の定量結果を情報とする基礎パラメータ法による定量計算では、どうしても全体の精度低下を招いていた。

そこで、複数の管電圧による測定データから互いの共存元素影響を計算する複数条件FPM(図9)を開発し、定量精度を向上させた<sup>9)</sup>。

以下に、この手法によって定量精度が向上することを計算とデータで示す。

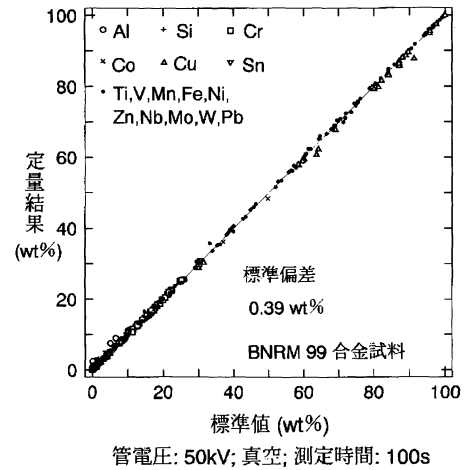


図8 BNRM合金99のスタンダードレス定量：1次X線線質補正後  
Standard-less correcting of BNRM99 alloy: after correcting primary X-ray

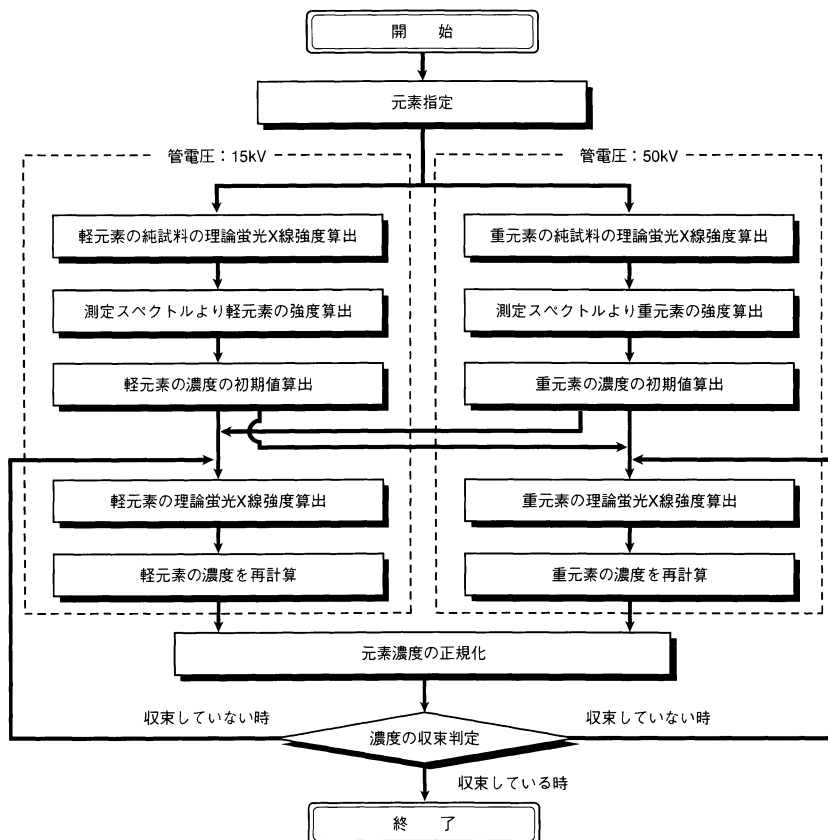


図9 管電圧自動切換によるFPMの計算フロー  
Flow of calculation of FPM by automatic switching of tube voltage

### 9.1 管電圧と検出下限の関係

図10は水溶液試料を、管電圧15kVと50kVで測定したときの検出下限の計算値を示している。それぞれの管電圧で適切な計数率となるように、管電流を調整しており、管電圧15kVの管電流は50kVの約20倍である。原子番号が20番までの元素の場合は、管電圧15kVの方が50kVよりも1桁程度検出下限が良く、逆に30番以降の元素は50kVの方が1桁から2桁検出下限が良い。

図11は、銅合金試料の場合の検出下限の計算値である。同様にそれぞれの管電圧で適切な計数率となるように、管電流を調整している。管電圧15kVと50kVとでは管電流は10倍程度異なる。50kVの場合のAlの検出下限は1.3wt%、15kVの場合の検出下限は0.2wt%と約6倍の差がある。

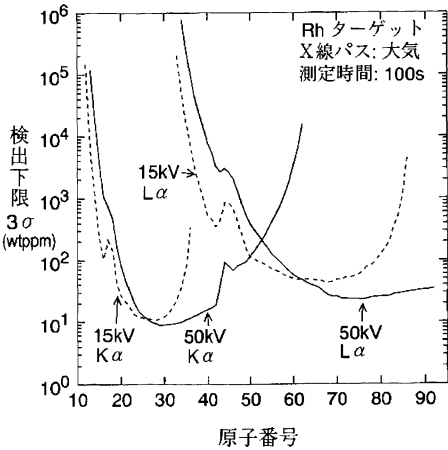
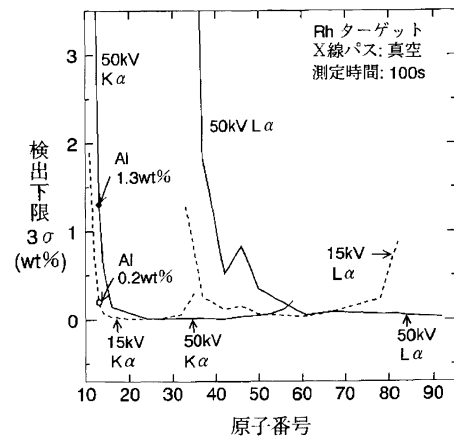


図10 水溶液試料の検出下限(計算値)  
Lower detection limit of water-soluble sample (calculated value)  
15/50kV:管電流で同じDT%に調整



他の蛍光X線、回折等のピークと重ならない場合の計算

図11 合金試料の検出下限(計算値)  
Lower detection limit of alloy sample (calculated value)  
15/50kV:管電流で同じDT%に調整

### 9.2 管電圧とスタンダードレス定量精度

MBH社のチタン合金14試料を、スタンダードレスで定量した結果を図12に示す。AlとSnが共に比較的高濃度で含まれているため、複数条件FPMの効果がよく現れる試料である。管電圧15kV、50kV、自動の3通りで各100秒測定した。ただし、管電圧自動の場合は、50kVで50秒後15kVで50秒測定の複数条件FPMである。

標準偏差は、15kVが1.0wt%、50kVが0.43wt%、管電圧自動が0.26wt%と定量精度が良くなることが示されている。

図13にBNRM合金99試料を管電圧自動でスタンダードレス定量した結果を示す。軽元素のAlを含む試料が少ない試料系であるにもかかわらず、標準偏差は0.35wt%と精度が向上している。

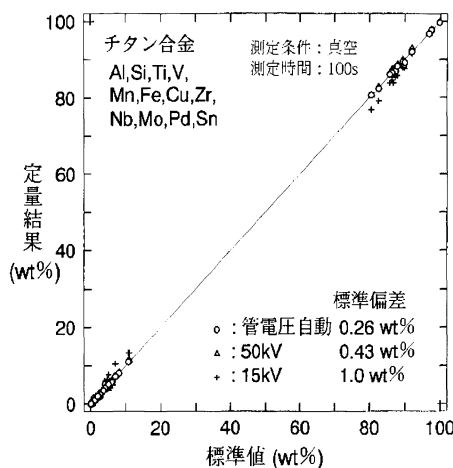


図12 MBH社のチタン合金(101P)のスタンダードレス定量結果(1次X線質補正後)  
Standard-less determination of MBH Analytical Ltd, titanium alloy (101P): after correcting primary X-ray

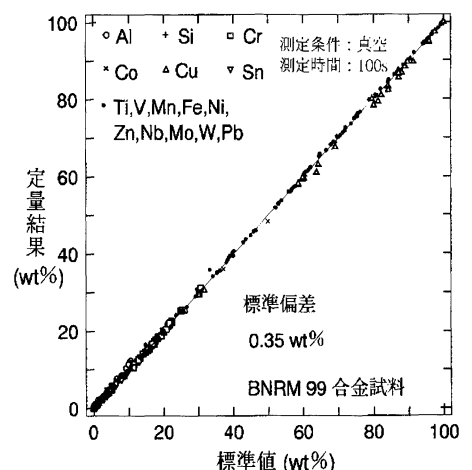


図13 BNR合金99のスタンダードレス定量結果(管電圧自動切換)  
Standard-less determination of BNR alloy (99): automatically switched of X-ray tube

## 10. まとめ

MESA-500で実行している定量演算の内容を具体的に説明し、複数条件のFPMにより定量精度が向上することを示した。これは演算だけの問題ではなく、管電圧の安定性、試料と管電圧により500倍まで変化する管電流の比率の正確さ、パルス処理のデッドタイム補正の正確さなどのハード技術の進歩があつて初めて実現したものである。蛍光X線の測定強度は共存元素の濃度を含む多くのパラメータによって影響を受けるが、パソコンのメモリー容量と処理スピードの向上によって、それらすべてを演算処理できるようになり、操作の簡単化と高精度化が実現した。励起源、光学系、検出器などのハード技術は、着実に進歩している。演算処理の高度化とあいまって、簡単、小型、高精度をキーワードに、蛍光X線分析装置は今後ますます身近なものになっていくものと考ええる。

### 参考文献

- 1) 新井重俊 “超高純度シリコンX線検出器(ゼロフィー)” Readout-HORIBA Technical Reports-, No.2, p.49-56(1991).
- 2) M. Krumrey, E. Tegeler and G. Ulm “Complete characterization of a Si(Li) detector in the photon energy range 0.9-5keV” Rev. Sci. Instrum. 60 (7), July p.2287 (1989).
- 3) G.G. Johnson, Jr., and E.W. White “X-RAY EMISSION WAVELENGTHS AND KEV TABLES FOR NONDIFFRACTIVE ANALYSIS” ASTM Data Series DS 46 (1970)
- 4) 栗屋隆 “データ解析：アナログとデジタル” 学会出版センター (1985) p.130-135.
- 5) P.A. Pella, Liangyuan Feng and J.A. Small “An Analytical Algorithm for Calculation of Spectral Distributions of X-Ray Tubes for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis” X-RAY SPECTROMETRY, VOL. 14, NO.3, p.125 (1985).
- 6) R.L. Myklebust, C.E. Fiori and K.F.J. Heinrich “Frame C: A Compact Procedure for Quantitative Energy-Dispersive Electron Probe X-ray Analysis” National Bureau of Standards Technical Note 1106, 111 pages (Sept. 1979).
- 7) Tran Phuc Thinh, Jean Leroux “New Basic Empirical Expression for Computing Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients” X-RAY SPECTROMETRY, VOL.8, NO.2, p.85 (1979).
- 8) N. Broll “Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Theory and Practice of the Fundamental Coefficient Method” X-RAY SPECTROMETRY, VOL.15, P.271-285 (1986).
- 9) A. Kira, Y. Okada, M. Pohl, “A New Development in Energy Dispersive X-ray Fluorescence” PITTCON '93 (USA).



吉良 昭道

Akimichi Kira

製品開発部 係長  
1974年入社  
X線分析装置の開発企画に従事



# 多層膜干渉フィルタ生産用全自動真空蒸着装置

## Fully Automatic Vacuum Deposition Unit for Producing Multi-layer Interference Filters

祇園 聡・壽見 芳正

Satoshi Gion, Yoshitada Sumi

### 【要旨】

1992年4月、当社は多層膜干渉フィルタ生産用全自動真空蒸着装置を新たに導入した。この新型蒸着装置は当社の約30年間にわたる蒸着技術のノウハウを結集したものである。本装置の最大の特長は、多層膜蒸着工程を完全自動化したことで、これにより当社の多層膜干渉フィルタの生産効率は大幅に向上した。また、膜厚モニタをはじめとする周辺制御機器の機能を向上させ、高品質のフィルタを安定して供給することが可能となった。本稿では、蒸着装置の自動化をはかる上での留意点ならびに本蒸着装置の主な機能を紹介し、あわせて多層膜干渉フィルタの実例を示す。

### Abstract

In April 1994, HORIBA installed a new fully automatic vacuum deposition unit for producing multi-layer interference filters. This new type vacuum deposition unit pooled together over 30 years of know-how in deposition technology. The biggest feature of this unit is that the process of multi-layer deposition is fully automated, and this has considerably improved the efficiency of producing multi-layer interference filters at HORIBA. Also, the functions of peripheral equipment

such as film thickness monitors have been improved, which has enabled the stable supply of high-quality filters. This paper introduces the points to bear in mind when automating deposition units and the main functions of deposition unit, and shows actual examples of multi-layer interference filters.

### 1. はじめに

当社の多層膜干渉フィルタは、自動車排気ガスや工場の煙導排出ガスの成分分析用として広く使われている各種の非分散形赤外線ガス分析計の性能を左右する重要部品の一つである。当社の多層膜干渉フィルタは、1960年代に研究開発に着手して以来、およそ30年の実績がある。ところで当社では、近年の業容拡大に対応するため、生産設備の拡大、生産効率の向上、さらにより働き易い作業環境をめざして、工場部門の大幅な拡充・整備を行っている。全自動真空蒸着装置はこの整備計画の一環として導入された。図1に多層膜干渉フィルタ生産用全自動真空蒸着装置を示す。

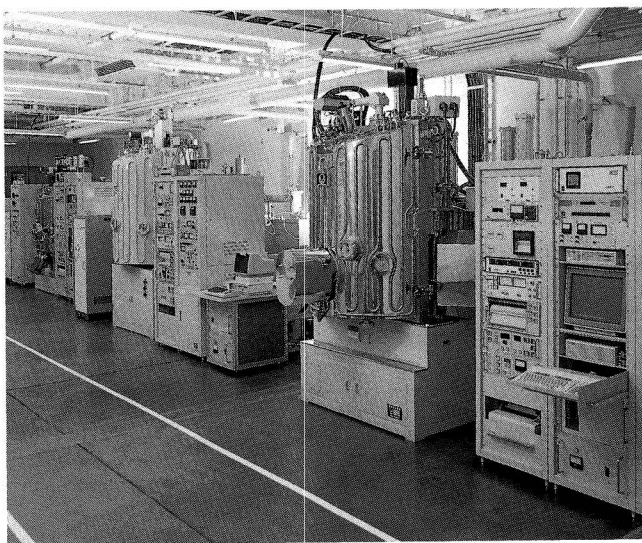


図1 多層膜干渉フィルタ生産用全自動真空蒸着装置  
Fully automatic vacuum deposition unit for producing multi-layer interference filters

## 2. 生産工程と自動化

多層膜干渉フィルタの生産は、①材料準備、②真空排気、③真空蒸着、④製品検査の四つの工程によって順次おこなわれる。多層膜干渉フィルタを安価かつ安定に生産するためにはいずれの工程の自動化も重要だが、とくに多くの人手と高い経験が必要な真空蒸着工程の自動化導入は、難しいが得られる効果は著しい。

自動真空蒸着装置では、目的とするスペクトルに相当する膜構成、蒸発源温度(蒸発速度)、膜厚、さらには真空度などの各種の蒸着条件をあらかじめコンピュータに設定しておき、光学式膜厚計や真空度計などの計測機器から得られる信号と比較しながら、リアルタイムに制御や補正を行うようになっている。図2に真空蒸着装置の概要<sup>1)</sup>を、また図3に真空蒸着工程のフローを示す。

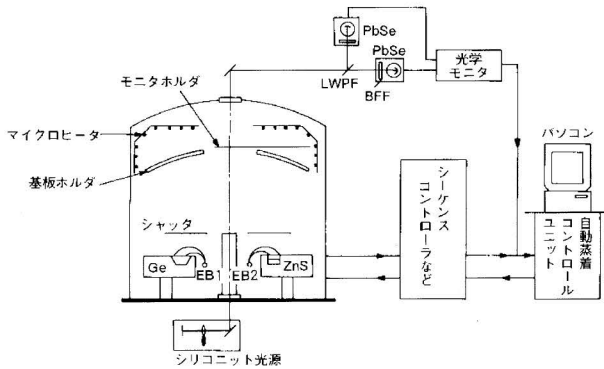


図2 真空蒸着装置の概要<sup>1)</sup>  
Overview of vacuum deposition unit

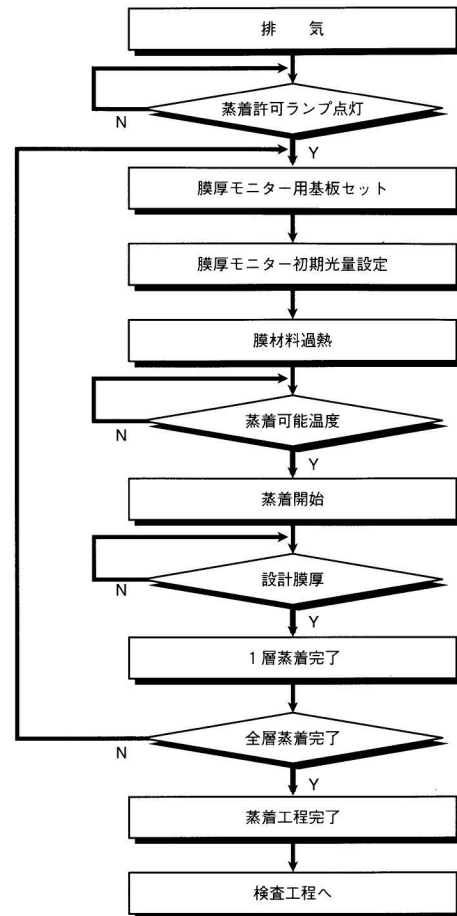


図3 真空蒸着工程のフロー  
Flow of vacuum

## 3. 蒸着膜の特性と自動化の留意点

高品位で安定な多層膜干渉フィルタを製作するためには、各層の膜厚や屈折率などを正確かつ再現性よく制御しなければならない。ところで真空蒸着によって形成した薄膜の物性は、基板温度、蒸着速度、真空度など蒸着条件によって大きく左右される。したがって、真空蒸着装置の自動化にあたっては、これらの蒸着条件を最適な状態に設定・制御できるよう注意が必要となる。以下に、自動化するときの主な留意点を列記する。

### (1) 基板温度

蒸着基板の温度は蒸着膜の屈折率や膜強度など膜物性ばかりでなく、膜の形成速度にも大きく影響を及ぼす。したがって、基板温度は蒸着開始時点はもちろん蒸着途中も厳密に制御しなければならない。そこで、蒸着の自動化は、基板加熱用ヒータと同時に、電子銃や抵抗加熱蒸発源などチャンバー内全ての熱源の構造や熱流を考慮

して設計・制御しなければならない。

### (2) 蒸着速度

真空蒸着法によって薄膜を形成すると、基板温度や基板状態はもちろん、蒸着速度によっても膜の特性は大きく左右される。蒸発源の加熱開始から蒸着完了まで、とくに蒸着開始直後の膜形成速度は重要で、高い精度の検出・制御が必要となる。ところで単色光干渉式の膜厚モニターは、単位膜厚変化に対する光量変化の割合( $\Delta T/\Delta d$ )が非線形になるため、とくに安定性が必要となる。

### (3) 真空度

真空度は、蒸発した分子が基板に到達するまでに残留ガスとの衝突回数を規定するもので、形成される蒸着膜の特性を左右する重要な因子の一つである。その影響度は衝突する残留ガスの種類によって異なり、とくに水分の影響は著しい。したがって真空蒸着では、残留ガス全体の真空度(全圧)だけでなく、個別の、とくに水分の残留量(分圧)を低下させることが重要となる。

一方、厚さ数 $\mu\text{m}$ 、数十層以上の多層膜で構成される赤外線多層膜干渉フィルタは、真空蒸着開始から完了までの全工程を一回の排気サイクルの中で行うことが望ましい。このため蒸発材料が大量に必要となり、蒸着の自動化にあたっては確実・安定に作動する蒸発材料補給機構の工夫も課題の一つとなる。

#### 4. 全自動蒸着装置の特長

このたび導入した全自動蒸着装置は、前章で述べた留意点に基づいて設計した。表1におもな仕様を示す。以下に主な特長を述べる。

##### (1)排気系とチャンバ内壁加熱

主排気系は、油回転ポンプ・クライオポンプを採用した。これにより排気時間が大幅に短縮され、とくに干渉フィルタの特性に影響を及ぼしやすい水分の排気速度は従来の約2.3倍となった。さらに、チャンバ内壁にはシーズヒータを設けて水分の排気速度の促進をはかった。これにより残留水分による蒸着膜の屈折率変動が解消できた。

##### (2)蒸着基板の遊星回転

赤外線ガス分析計に使う多層膜干渉フィルタは、膜厚換算で $\pm 0.2\%$ と非常に厳しく規定されている。大量の蒸着基板にこのような高い精度で蒸着するために、自転しながら公転できる、いわゆる遊星回転機構を採用した。

##### (3)蒸着材料補給機構

厚さ $\mu\text{m}$ オーダーの膜を数十層以上連続して蒸着するためには、蒸発源へ材料を再現性よく安定に補給しなければならない。とくに $\text{SiO}_2$ など顆粒状の原料を補給するときには注意が必要となる。本蒸着装置では、振動形のフィーダの構造と制御方法を調整することによってこれを解決した。

##### (4)膜厚モニタ

精度の高い膜厚制御を行うためには、高感度で安定な膜厚モニタが必要となる。本装置の膜厚モニタは、二波長補償方式を採用するとともに、検出器の温度調節にフィードバック方式を取り入れ、装置の稼働開始後約1時間で出力安定度 $0.2\%/h$ の高い安定化がはかれた。

##### (5)その他の附属モニタ

さらに本蒸着装置には、蒸着基板の温度監視用として赤外線放射温度計(当社製プロセス用放射温度計IT-240)、残留ガス測定用質量分析計などを附属モニタとして取り付けた。これにより、基板温度の直接監視により薄膜の均一化・品質向上など、新しい干渉フィルタの開発やトラブル解析にも素早く対応できるようにした。

排気系 <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 各ポンプの排気速度</li> <li>・ 到達圧力</li> <li>・ 排気時間</li> </ul>	油回転ポンプ 排気速度 300l/min メカニカルブースターポンプ 排気速度 600m <sup>3</sup> /hour クライオポンプ 排気速度 31000l/sec (H <sub>2</sub> O) 6.7×10 <sup>-5</sup> Pa台 (5×10 <sup>-7</sup> Torr) 1.3×10 <sup>-3</sup> Pa (1×10 <sup>-5</sup> Torr)まで30分
チャンバー <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 内径</li> <li>・ 全高</li> <li>・ 基板回転機構</li> <li>・ 基板加熱用ヒータ</li> <li>・ 基板温度センサ</li> <li>・ 蒸着源</li> <li>・ 蒸着方法</li> <li>・ 膜厚モニタ</li> </ul>	φ1100mm 1500mm (有効高さ1436mm), SUS304 φ950mmの公転リングに遊星子8個搭載 マイクロシースヒータ (最高250℃) 放射温度計 HORIBA IT-230 抵抗加熱用固定電極 6kW 2対 1式 電子銃 (270度偏向) 最大出力10kW 2式 蒸着コンピュータシステムによる自動制御方式 2波長補償式単色光膜厚モニタ

表1 全自動真空蒸着装置の主な仕様  
Main specifications of fully automatic vacuum deposition unit

## 5. 一酸化炭素ガス分析用バンドパスフィルタ

図4は本蒸着装置で製作した一酸化炭素ガス分析用バンドパスフィルタの赤外線スペクトルを示す。透過率は約90%と良好で、また中心波数は目標値 $2108\text{cm}^{-1}$ に対して $2106\text{cm}^{-1}$ とほぼ設計どおりの値を示した。

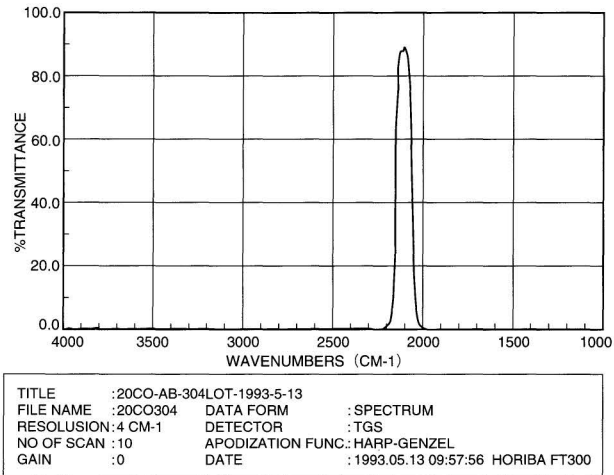


図4 CO用バンドパスフィルタの分光スペクトル  
Spectrum of CO band-pass filter

## 6. おわりに

全自動蒸着装置の導入により、多層膜干渉フィルタを大量に生産する体制は大幅に整備された。今後は、さらに生産実績を積み重ね、より高性能なフィルタを安定に供給できるように、蒸着技術の研鑽に励んでいきたい。

### 参考文献

- 1) 石田正彦, “赤外線ガス分析計と赤外線多層膜干渉フィルタ”, READOUT, No.1, p47-56, (1990).



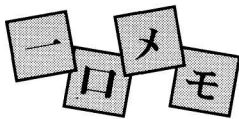
祇園 聡  
Satoshi Gion

開発センター  
1991年入社  
多層膜干渉フィルタの  
開発・設計に従事



壽見 芳正  
Yoshitada Sumi

自動車計測製造部  
1992年入社  
多層膜干渉フィルタの  
生産に従事



# 血液分析用試薬の保管方法

## How to Store the Blood Analysis Reagent

臼井 誠次  
Seiji Usui

### ●血液分析装置と試薬の保管

当社の血液用分析装置には、NaやKなど各種イオンを測る電解質分析装置SERAシリーズ、白血球など血球成分を計数する血球計数装置LCシリーズなどがある。

これらの分析装置に使う試薬は次のようなものがある。

- ① 分析装置の目盛り校正用標準液
- ② 血液サンプルの希釈液
- ③ 配管やセンサなどの洗浄液
- ④ 分析装置の精度管理用コントロール血液

これらの試薬は、保管条件によっては変質することがある。このため、試薬ごとに指定された保管条件を遵守することが分析精度を保つ上で必須となる。

### ●試薬の保管方法

#### (1)イオン電極校正用標準液

電解質分析装置のセンサは、pH電極と同じ原理のイオン電極である。従ってpH電極と同様、NaやKなどのイオン電極も校正用の標準液が必要となる。本試薬の主成分は、塩化ナトリウムなどの塩類である。

血液中のイオン濃度の変化は微小なため、測定値の正確さが要求される<sup>1)</sup>。正確さを左右する要因の一つが、本試薬中の塩化ナトリウムイオン濃度である。

この試薬の保管条件は、暗所、室温と規定されている。試薬のパッケージに用いられているプラスチック容器はわずかではあるが水蒸気を透過するので、高温下での長時間保管は溶液の濃縮につながる。使用開始までの保管は、室内の温度が上昇しない場所がよい。もちろん、凍結は、容器の破壊を防ぐためにも避けなければならない。この試薬の有効期間は製造後1.5年で、ラベルに期限が記載されている。

#### (2)血球計数用希釈液

血液中の血球数は、赤血球で1 $\mu$ lあたり400万個と非常に多数存在し、そのままでは血球計数装置で測定することができない。このため血球が壊れないように、あらかじめ適当な塩類を加え浸透圧を調整した水溶液を用いて、血液サンプルを希釈してから測定する。

希釈液の保管条件は、暗所、室温と規定されている。とくに、凍結の恐れのあるところでの保存は避けるべきである。1個あたりの容量が20 $\mu$ lと大きく、一度凍結すると完全に解凍するのは並大抵ではない。解凍が不完全だと測定精度が低下するばかりでなく、測定ができなくなることもある。この試薬の有効期間は製造後1年で、ラベルに期限が記載されている。

#### (3)血球計数用コントロール血液

コントロール血液は、血球計数装置の精度管理に使用されるもので、長期間にわたり安定な状態を保持するように血球に特殊処理が施されている。

保管温度は、2～8 $^{\circ}$ Cと厳密に規定されている。とくに特殊処理を施し安定化を図ってはいるが、一般に血球は温度変化に弱く、凍結すれば血球は壊れる。また、室温で保管していても、血球数に変化をきたす。

この試薬の有効期間は、未開栓2～8 $^{\circ}$ C保管の場合は製造後6ヶ月、または開栓後2～8 $^{\circ}$ C保管の場合は21日となっており、何れか短い期間と規定されている。

### ●試薬の開封

今回は主に血液分析用試薬の使用開始前の保管条件について述べたが、使用開始後は中断せずに使い切ることがもう一つのポイントである。パッケージの形状にもよるが、開封後は試薬の残量が少なくなると濃縮が加速されたり、空気と接触により雑菌が入る可能性が高くなる。総じて、血液分析用試薬は、抗菌剤を含有しているものの、雑菌繁殖には適した組成のものが多くあるので注意が必要である。

### 参考文献

- 1) 金井泉 “臨床検査法提要 改訂第29版” 金原出版(1983) P.550



臼井 誠次  
Seiji Usui  
製品開発部 係長  
1975年入社  
医学用分析計の企画に従事

## 果汁酸度計

【登録番号】 実用新案登録第1845651号

【考案者】 青海隆, 岩本恵和

### 【分野・目的】

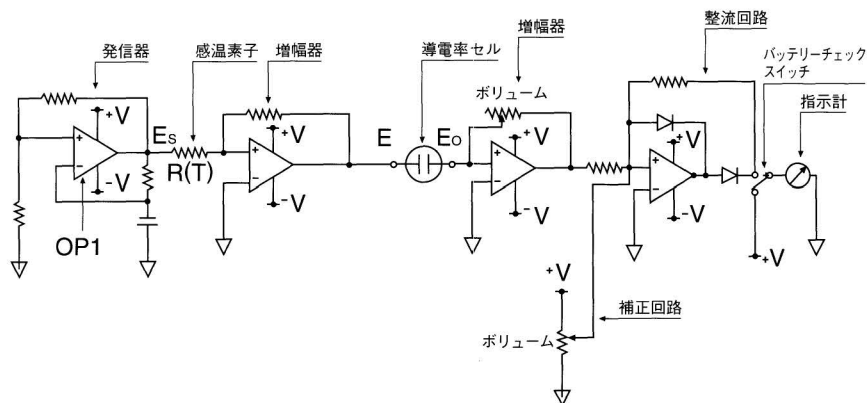
本考案は、みかん、グレープフルーツ等の柑橘類をはじめとする果汁の酸度を、希釈した果汁溶液の導電率から測定する果汁酸度計に関し、温度による影響や、希釈水の導電率の影響のない果汁酸度計を提供することを目的とする。

### 【概要】

発振器と、希釈水によりほぼ150倍に希釈された果汁溶液の液温によって抵抗値を変化する感温素子と、前記果汁溶液の導電率を測定するための導電率セルと、果汁溶液の導電率から果汁を希釈するのに使用した希釈水の導電率を減算し希釈水の影響を補正する補正回路と、整流回路と、 $y=0.01912x-0.6684$  {ここで、 $x$ は希釈水によってほぼ150倍に希釈された果汁溶液の25℃における導電率( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )を表し、また、 $y$ は果汁のクエン酸換算酸度(wt%)を表す}に基づいて酸度目盛が目盛られている果汁酸度指示計とを備え、前記導電率セルより得る果汁溶液の導電率信号を前記補正回路にて補正し、この補正された導電率信号を前記整流回路で整流し、前記果汁酸度指示計にて酸度指示するように構成してなる果汁酸度計。

### 【効果】

$y=0.01912x-0.6684$ なる式に基づいて酸度目盛が記されている果汁酸度指示計によって酸度指示するように構成しているので、測定レンジの値が低くならず、検量目盛の直線性が良好に維持され、その結果、希釈水の補正を確実に行うことができ、果汁の酸度測定を、希釈水の導電率の影響や果汁溶液の液温による変動の影響を受けることなく、高精度で行えるようになった。



## ガス分析装置におけるサンプリング装置

【登録番号】 実用新案登録第1892809号

【考案者】 古賀富士夫

### 【分野・目的】

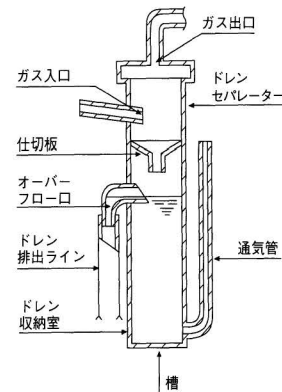
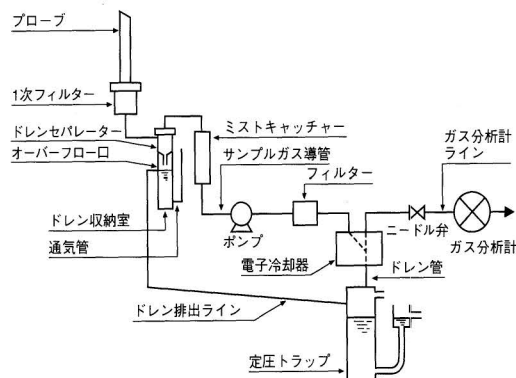
本考案は、ガス分析装置におけるサンプリング装置に関し、その目的は、サンプリング用プローブや一次フィルターへのダスト付着等による吸引ポンプ前段の負荷変動に対する安全機能、詰まり、吸引ポンプ前段の負荷上昇によりドレンセパレーター内の圧力が低下した際、ドレン排出ラインにあるドレンがガス分析計ラインに流れ込むことを防止する機能を発揮させるための構造が簡単で信頼性の高いサンプリング装置を提供することにある。

### 【概要】

1個の槽を漏斗状の仕切板で上下に区画し、上方の区画室をドレンセパレーターとし、このドレンセパレーターに、ガス入口と、ガス出口とを設ける一方、下方の区画室をドレン収納室とし、このドレン収納室に、オーバーフロー口を設けると共に、一端が前記オーバーフロー口よりも上方において大気中に開口し、他端がドレン中に開口した通気管を設け、さらに、前記オーバーフロー口と定圧トラップとの間をドレン排出ラインによって接続したことを特徴とするガス分析装置におけるサンプリング装置。

### 【効果】

本考案によれば、吸引ポンプ前段の負荷上昇により、ドレンセパレーター内の圧力が低下しても、ドレンセパレーター内の圧力が一定値まで低下したとき、通気管から大気が吸引されて、ドレンセパレーター内を大気に開放するため、ドレン収納室のドレンがドレンセパレーター内に吸い上げられてガス分析計ラインに流れ込むといった不都合を防止できる。また、1個の槽を上下に区画し、ドレンセパレーターとドレン収納室を設けているので構造が簡単で、この種のサンプリング装置をよりコンパクトに構成することができる。





# 社外技術発表リスト

## ▶ 口頭発表

1992年11月～1993年4月

標 題	氏 名	発 表 機 関 (場 所)	時 期
FTIRの自動化対応機能の紹介と、高感度分析テクニックの実際と応用例について	中田 靖	'92分析機器展 (幕張メッセ)	1992年10月14日
卓上型元素(定量, 定性)分析装置「蛍光X線分析」の簡易操作性と自動化について	吉良 昭道	第24回全日本科学機器展 (晴海貿易センターホール)	1992年11月16日
FTIRの自動化対応機能の紹介と、高感度分析テクニックの実際と応用例について	中田 靖	第24回全日本科学機器展 (晴海貿易センターホール)	1992年11月17日
Concentration Analyzer for Sulfur Compounds in Town Gas with Odorant	1) K.Nukui H.Mikasa T.Imaki N.Kada	1992 International Gas Research Conference (Orlando, USA)	1992年11月19日
溶液系を対象とするセンシングの基礎, 応用と特許	青海 隆	第22回電気化学講習会 (なにわ会館)	1992年11月26日
燃焼ガス中の多成分連続測定	足立 正之 井上 香	日本機械学会関西支部講習会 (同志社大学)	1992年12月25日
電気化学センサーと特許	青海 隆	電気化学協会関西支部H5年総会 (堀場製作所本社)	1993年1月28日
A New Development in Energy Dispersive X-ray Fluorescence	A.Kira Y.Okada 2) M.Pohl	The 1993 Pittsburgh Conference (Atlanta, USA)	1993年3月8日
ガス軟窒化炉NH <sub>3</sub> 計	吉賀 富士夫	'93サーモテック展 日本工業炉協会併設講演会 (晴海展示会場)	1993年4月15日
金属中極微量酸素分析装置の応用例と問題点	伴 弘一	鉄鋼/非鉄金属主催ワークショップ (東北大学)	1993年4月22日

注 1)東京ガス 2)HORIBA Instrum. Inc.

## ▶ 文書発表

標 題	氏 名	発 表 書 誌 名	
モミ苗の生長に対する人工酸性雨の影響	1) 伊豆田 猛 1) 大谷 知子 横山 政昭 1) 堀江 勝年 1) 戸塚 續	大気汚染学会誌	28,1,29-38,1993
FITR法による自動車排ガス測定	井上 香 山岸 豊 足立 正之	自動車技術	47,3,22-27,1993
各種燃料車の排ガス特性について	足立 正之	日本機械学会平成4年度公害の防止に関する調査報告書	123-135,1993.3月
ピンポイント濃縮/顕微FTIRをHPLCの検出器とした微量非イオン系界面活性剤の同定法—POEアルキルエーテルとPOEアルキルフェニルエーテルの高感度検出法—	2) 磯 節子 2) 中村 忠 内原 博 池田 昌彦	環境化学	3,2,231-237,1993
蛍光X線分析技術の最新動向	吉良 昭道	日経マイクロデバイス	3 (No. 93), 106—110, 1993
排出ガス規制とその計測	大浦 政弘	自動車技術	47,3,4-6, 1993
Multiplicity and Lattice Relaxation of DX Center in AlGaAs:Si Studied by Electron Emission Spectra under Pressure	3) K. Takarabe 3) H. Ashizawa 3) S. Minomura 4) H. Kato 4) Y. Watanabe K. Matsuda	Japanese Journal of Applied Physics	32, Suppl.32-1, 255-257, 1993
環境大気自動計測器の現状	山田 毅	産業公害	29,1,69-74, 1993

注 1)東京農工大学 2)オルガノ株式会社 3)岡山理科大学 4)関西学院大学



Readout No. 5 特集●元素をはかる

- 巻頭言 自由主義経済の行方 堀場雅夫
- 特別寄稿 化学分析の微視化  
—ナノ時代に向かって— 池田重良  
元素分析の過去と将来  
—鉄鋼業の場合— 佐伯正夫

---

- 特集論文 X線マイクロアナリシスから見た惑星構成物質の形成史  
北村雅夫・村瀬潤・大堀謙一  
鉄鋼中極微量炭素の定量分析 田中清之・伴 弘一  
元素分析関連製品の現状と技術課題 細川好則  
蛍光X線硫黄分析計 SLFA-1800 岡田義明  
エネルギー分散形軽元素X線検出器 新井重俊・河村隆文  
固体中水素分析装置 EMGA-521/621 林 守伸  
酸素・窒素・水素分析装置の自動化ニーズに向けて 平野影弘

---

- 特別寄稿 分光分析の発達と元素の発見 清水 榮

---

- 一般論文 高速・高感度旋光計 SEPA-300 澤田喜行
- ◆開発夜話 酸性雨分取器「レインゴランド」誕生記  
出会い—試行錯誤—失敗—笑い, そして願い 永井 博
- ◇一口メモ 飽和水酸化カルシウムpH標準液について 武市伸二
- 施設紹介 多品種少量に 대응するホリバのプリント基板生産ライン 中根正見
- ◇知有権メモ
- ◇社外技術発表ダイジェスト
- ◇社外技術発表リスト (1991年11月～1992年4月)
- ◇バックナンバー掲載記事

Readout No. 6 創立40周年記念号 特集●自動車をはかる

- 巻頭言 トータルな計測を目指して 堀場 厚
- 創立40周年記念座談会  
—自動車排出ガスと計測技術の今後—  
斎藤 孟・松本 清・中島泰夫  
大浦政弘・石田耕三
- 特別寄稿 低エミッションエンジンの展望 池上 詢

---

- 特集寄稿 メタノールエンジン最近の動向 堀 政彦  
水素ロータリエンジンの開発 寺本隆文  
日本における天然ガス自動車の開発状況 中川二三雄  
電気自動車の開発 北村晏一

---

- 特集論文 フーリエ変換赤外分光法を用いた自動車排出ガス分析  
加地浩成・山岸 豊  
自動車計測関連製品の現状と課題 上坂博二  
Current Status of Automobile Analysis in the USA R. Neal Harvey  
低濃度測定用自動車排出ガス分析装置 武田賢二  
シャシダイナモメータ上における自動運転装置 野口進治・河原林成行  
トランジェント運転に対応する自動エンジン計測システム  
三輪清和・木村信治  
蒸散ガス測定設備SHEDシステム 大橋秀樹  
48インチシングルローラ・シャシダイナモメータ  
毛野克彦・宮川久志

---

- 特別寄稿 先端技術と土着技術 飯田賢一
- 創立40周年記念総説  
—堀場製作所40年間の製品と技術— 大志万継影
- 創立40周年記念放談会  
—中堅ホリバリアンたちが語る技術・製品開発—  
青山剛士・足立正之・井内 穰・内原 博・  
北村裕之・斎藤壽一・真鍋清隆・森 健

---

- 施設紹介 ホリバ分析センター 小倉淑子
- ◇一口メモ 半導体中の不純物を容量過渡法で測定する 小島裕子
- ◇知有権メモ
- ◇社外技術発表ダイジェスト
- ◇社外技術発表リスト (1992年5月～1992年10月)
- ◇バックナンバー掲載記事

※バックナンバーに関しては当社 Readout 事務局(075)313-8121へお問い合わせ下さい。各論文の別刷りを用意しております。

## Readout 編集委員会

委員長：石田 耕三  
副委員長：青海 隆  
事務局：伊藤 省二

### ●お問い合わせ先

株式会社 堀場製作所 知的所有権部  
電話 (075)313-8121 Fax (075)321-5648

---

# Readout

HORIBA Technical Reports

## No.7

1993年7月30日発行

編集・発行人 石田 耕三

発行所 株式会社 堀場製作所

〒601 京都市南区吉祥院宮の東町2番地

電話 (075)313-8121

印刷・製本 阿部写真印刷株式会社・大阪営業所

〒550 大阪市西区靱本町1-18-8 電話 (06)446-5177

**HORIBA**