

赤 外 線 に よ る 測 定

大阪大学工学部 藤 田 茂

1. はじめに

赤外線自身の存在については以前より知られており大学などにおいては研究が戦前より行なわれていたが、広く実用的に多くの分野で用いられたのは、赤外線の検出器および電子工学の進歩をもたらした第2次世界大戦後のことで、現在赤外線の測定が迅速簡便高精度化している。

応用面は、1)分光しないで赤外線全体のエネルギーを利用するものと2)分光して各波長の赤外線エネルギーを利用するものとに大別できる。また別の見地からはエネルギーの空間的な分布すなわち赤外線による像を測定するものとそうでないものにも分類できる。ここでは上記に関し代表的な例について簡単に述べたい。

2. 赤外線輻射温度計

既に本誌に詳しく紹介されているので、簡単に述べる。赤外線輻射温度計の大きな長所は非接触型であるため測定対象に影響を与えることなく表面温度の遠隔測定が可能であること、応答時間がms程度に短いこと(μ S程度に短縮する可能性もある)、低温まで測定可能なことなどである。この結果迅速な温度測定を広い温度範囲で行なうことが多種多様な分野で可能であり、またプロセスコントロールにも利用されている。なお工業への応用に関しては文献1)を参照されたい。

すべての物体から輻射線が出ており、常温から750°Cまでは赤外線が主である。その全輻射エネルギーはほぼ絶対温度の4乗に比例している。従って物体から出る輻射線(赤外線または可視光線)を測定することにより物体の温度を知ることができる。また物体の温度が上るにつれその分光エネルギー分布は短波長側に移動するので、二つの波長における分光エネルギーの比から物体の温度を求めることも可能である。古くより高温物体($\sim 750^\circ\text{C}$ 以上)から出る可視光線を利用して温度を測定する光高温計が用いられて来たが、物体の温度が充分高くなると可視光線が出ないので高温物体の測定に限定されている。物体が $\sim 750^\circ\text{C}$ 以下では輻射されるエネルギーは殆んどすべて赤外域に含まれるので、このような温度域

の温度測定は赤外線の測定によらなければならない。赤外線を利用すれば 0°C 以下にも測定範囲を広げることが可能となる。

上記のように赤外線による輻射温度計は物体からの赤外線の輻射を利用するのであるから、まず輻射の法則に関して簡単に説明する。物体の単位面積当り毎秒輻射される全パワー W は Stefan-Boltzmann の法則で与えられ、

$$W = \epsilon T^4$$

である。ここに ϵ 全輻射率、 σ 常数 ($5.673 \times 10^{-12} \text{ W cm}^{-2} \text{ 度}^{-4}$) T 絶対温度($^\circ\text{K}$)。物体からの分光エネルギー分布は Planck の式で与えられる。すなわち単位表面積 (1cm^2) 当り毎秒波長 λ (cm) で波長幅 $d\lambda$ (cm) 当り輻射されるエネルギーは

$$J_\lambda d\lambda = \frac{\epsilon_1 C_1}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp(C_2/\lambda T) - 1} \quad (2)$$

ここに $C_1 = 3.749 \times 10^{12} \text{ cm}^2 \text{ Watt}$, ϵ_1 分光輻射率

$$C_2 = 1.438 \text{ cm 度}$$

式(2)は図1に示すような曲線で与えられる。ただし λ は μ で表わし、 $d\lambda = \lambda/100$ として表わしてある。温度が上

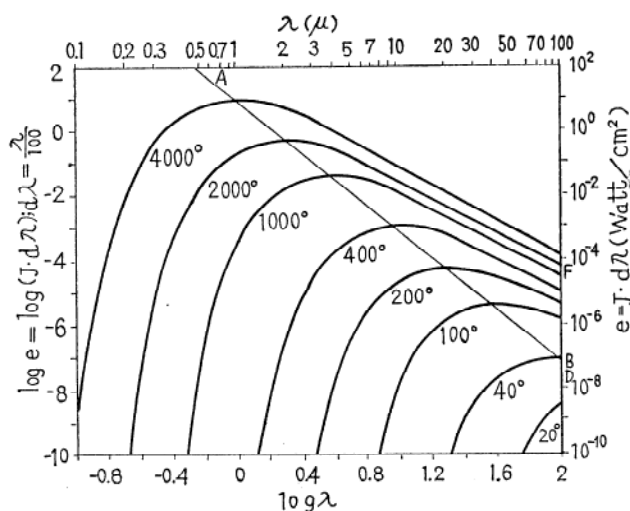


図1 黒体 (Planck の式(2)) の分光エネルギー分布、直線ABは最大エネルギーの波長を示す(Wien の変位則、式(3))

昇するにつれ短波長域の輻射線は急激に増大するが、長

表1²⁾ 検出器の最小検出可能パワー W_n^*
と長波長限 λ_c^{**}

検 出 器	W_n	λ_c
CdS 光 電 導 セ ル	$10^{-15} W$	0.8μ
S20 光 電 子 増 倍 管	10^{-15}	0.7
Si フォトダイオード	10^{-13}	1.1
Ge フォトダイオード	10^{-12}	1.8
Si 光 電 子 増 倍 管	10^{-11}	1.1
PbS 光 電 導 セ ル	10^{-10}	3.0
InSb 光電導セル(77K°)	10^{-10}	6
An-Ge " (")	10^{-10}	9
Zn-Ge " (4K°)	10^{-10}	40
熱 的 検 出 器	10^{-10}	∞

* 測定系のバンド幅 $1H_z$

** 最高感度の10%に感度が落ちる波長

波長側では温度に比例して緩やかに増加する。なお直線 AB は J_λ の最大値を与える波長 λ_m と絶対温度との間の次の関係を示している (Wien の変位則)。

$$\lambda_m T = 0.2897 \text{ cm度} \quad (3)$$

実際の測定において赤外線検出器からその温度 (T_1) に対応するパワー W_1 が出ており、被測定物 (温度 T_2) からは T_2 に対応する W_2 のパワーが検出器に入射する。従って実効的には検出器に入射するパワー ΔW は両者の差である。

すなわち

$$\Delta W = W_2 - W_1 \quad (4)$$

全輻射線を利用する場合であれば、 W_1 , W_2 は(1)で与えられ、特定の波長域をフィルターで選択する場合には(2)式の $J_\lambda d\lambda$ である。

赤外線輻射温度計では適当な光学系と赤外線検出器を用いて(4)の ΔW を測定するのであるが、検出器自身に雑音に伴っておりそのため測定値に誤差が生ずる。理想的な条件としてこの雑音だけが誤差に影響すると考えた場合、測定可能な温度差は、測定に利用できる ΔW による検出器の出力電圧と雑音電圧により決定される。 ΔW は被測定物の温度、表面積 A 、光学系の効率(η)検出器の長波長側の限界波長(λ_c)雑音などにより決定される。種々の検出器 (可視域も含む) の雑音電圧と等しい出力電圧を生ずるために必要な入力パワー (W_n) と限界波長を表1に示す。また測定可能な温度差 ($\Delta T^\circ K$) を全輻射量を測定する場合およびフィルターにより狭い波長域を選択して測定する場合をそれぞれ 図2, 3に示す²⁾。図2から分かるように全輻射線を利用する場合の方が限界波長より短い赤外線だけを利用する場合より精度が

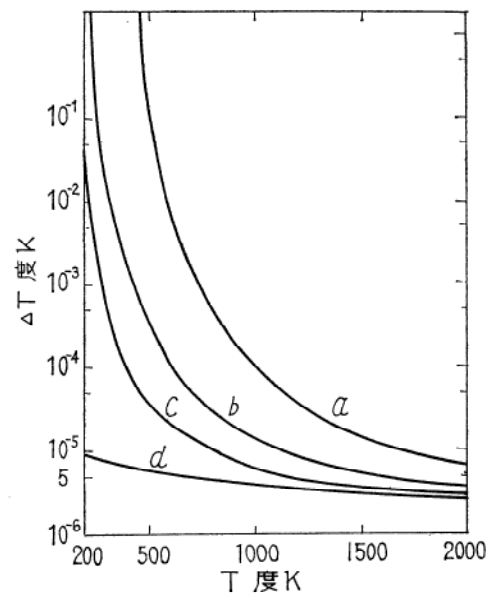


図2 全輻射線を利用する場合の測定可能な温度差と対象の温度の関係, $A\eta=10^{-4}\text{cm}^2$, $W_n=10^{-10}\text{w}$, $\Delta f=1H_z$. a: 検出器の限界波長 1.0μ , b: 1.7μ , c: 2.7μ , d: 全輻射

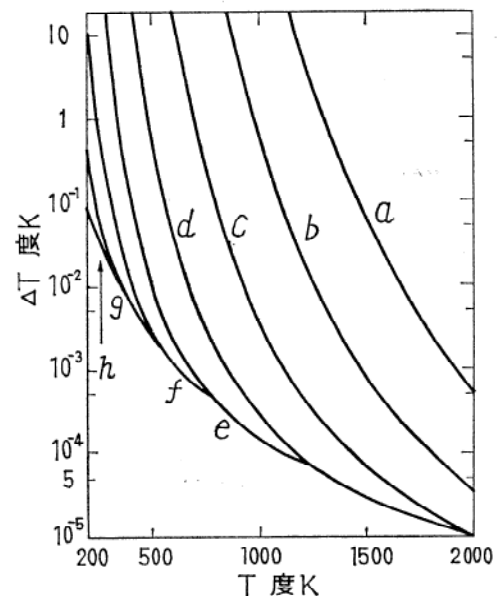


図3 フィルターにより狭い波長域を選択する場合の測定可能な温度差と対象の温度との関係. $A\eta d\lambda=10^{-10}\text{cm}^2$, $W_n=10^{-10}\text{w}$, $\Delta f=1H_z$, a: 0.45μ , b: 0.65μ , c: 1.0μ , d: 1.6μ , e: 2.5μ , f: 4.0μ , g: 6.0μ , h: 10μ

よくなり、また限界波長の長いほど有利である。またこの傾向は低温になるほど著しく表われている。図3に示されているようにフィルターで狭い波長域を選ぶ場合、これが長波長であるほど ΔT が小さくなっている。全輻射線を利用する場合理論上は雑音等価パワー $W_m=10^{-10} W$ の検出器を用いて $200K^\circ$ でも $\Delta T \sim 10^{-3}$ 度まで測定で

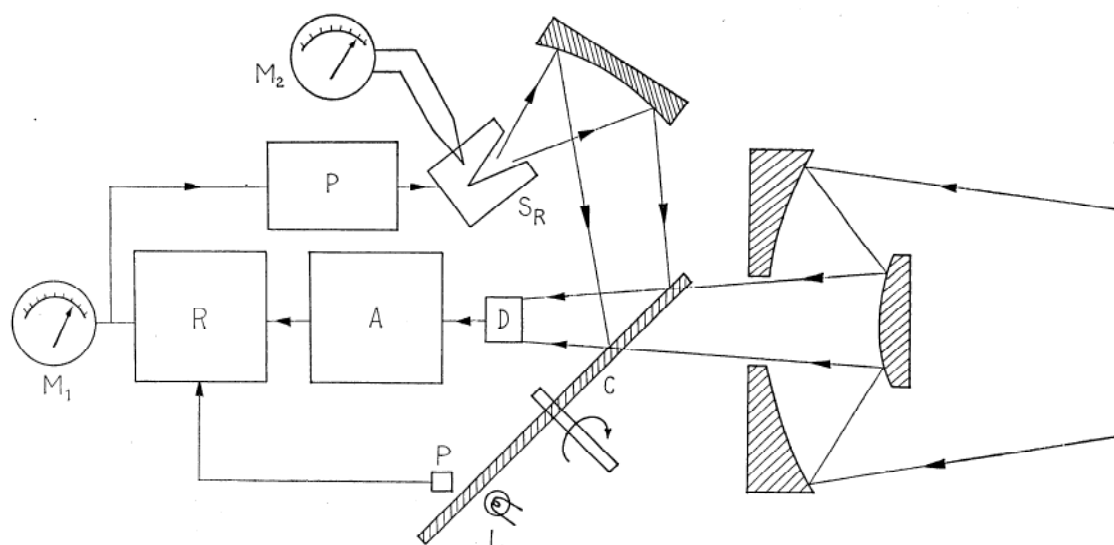


図4 零位方式の輻射温度計, D赤外線検出器, A交流増幅器, R同期整流器, M₁ 温度指示記録計, P制御用増幅器, S_R参照黒体炉, M₂ 黒体炉用温度計, Cチョッパー, L小型ランプ, Pフォトダイオード

表 2³⁾

型	R-4D	PRT-5	1T-3A	R-8T1
温度範囲 (°C)	0~4,500	-20~75	-40~60°	極低温~超高温
感 度 °C	0.1	0.2	0.2	0.02~0.4
応 答 時 間 (ms)	10,100	5	50,500	0.001~3
測 定 距 離 (cm)	60~∞	30~∞	0~∞	90~∞
視 野 角	25ミリラジアン	2°または20°	3°	1~8ミリラジアン

きることになる。しかし、実際の場合には検出器の雑音以外に種々の原因による誤差を避けることができないから、図示の値より1~2桁程度悪くなる。また急速な温度変化に追従するためには、増幅および指示系の周波数幅を広くとらねばならないからさらに雑音が増加し、精度は低下する。

赤外線輻射温度計は上記のように $\Delta W = W_2 - W_1$ の測定によるものであるが ΔW は W_1 によっても変化する。従って測定器の温度が変動すれば指示値が変動する。それで精密な測定を行なう場合には W_1 として検出器自身の輻射を用いず、参照光源からの輻射を用いる。例えば回転反射鏡により被測定物と参照光源から交互に赤外線を検出器に入射させ、参照光源の温度を調節して、検出器出力が零になった場合の参照光源の温度から被測定物の温度を求める(図4参照)。この際参照光源の温度は例えば熱電対あるいはサーミスターによる温度計により求める。なお、この方式を少し変えて、対象物の温度に近く参照光源の温度を固定し、両者の差を拡大して測定

することも可能である。

参考までに実用化されているものの代表的例として表2に Barnes Engineering 社の赤外線輻射温度計の性能を示す。³⁾

3. 赤外線像作成装置

普通の写真と同様な方法で赤外線写真乾板と赤外線フィルターを用いる赤外線写真についてはよく知られているが、これは波長域が近赤外域(波長 1.2μ 以下)に限られている。銀セシウム光電面を利用したイメージ管による赤外線像の形成は近赤外線を利用するものでありこれについては割愛させて頂く⁴⁾。比較的低温の物体に関する測定においては赤外線は図1に示したように長い波長の赤外線が主であるから波長選択性のない熱的検出器や長波長まで感ずる光電導セルを用いなければならない。物体から輻射される赤外線による像はその物体の温度分布を表わすもので、750°C 以下の物体は眼では照明光の拡散反射光が見えるのに反して、赤外線像では高温の部

分が明るく低温の部分が暗い。従って予め赤外線像の明るさと温度との関係を校正しておけば、赤外線像から対象物の表面の温度分布を知ることができる。赤外線像の作成方法としては直接像を形成する方式と間接的に像を形成する走査方式がある。前者は反射鏡または赤外線に対して透明なレンズによる測定対象の赤外線像すなわち温度分布に対応する像を直接特殊な媒体上に形成し、温度上昇による物理的变化を利用してさらに可視像に変換するものである。後者は対象物を光学系により狭い幅の微小面積に分割して走査し、各面積エレメントに対応する赤外線検出器の出力に応じて他の光源の輝度を変調し、この光源の像を対象物の走査と同期して写真乾板上に走査させることにより、間接的に走外線像を形成するものである。走査方式は直接像方式に比し複雑化するが、空間的分解能が高く、微小な温度差まで知ることができる。

直接像方式においては赤外線乾板やイメージ管などは良く知られているが、この他近赤外域まで感度のある光伝導体 (CdSe) と電場発光体とを組合わせた光増幅器、蛍光体に対する近赤外線の quenching 作用を利用したメタスコープ、半導体 (Se) の吸収帯の位置が温度上昇により変化することを利用するサーマルイメージ管などがあるが⁵⁾、これらは割愛させて頂き、実用されているエバポログラフだけについて述べる。

A. エバポログラフ (Evaporograph)⁶⁾

薄膜上の油膜の油の蒸発速度が温度により変化することを利用して1927年に Czerny が赤外線像を作成したが、Baird-Atomic 社はこの方法を改良し実用化した。これ

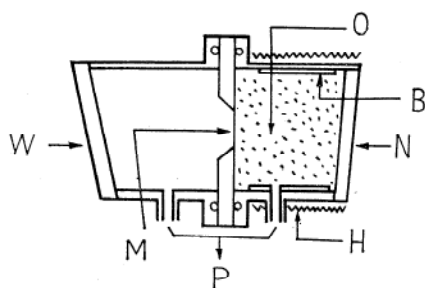


図5 サーマログラフの原理

W: NaCl の窓, M: ニトロセルローズの薄膜,

P: 排気系へ, H: ヒーター, O: 油の蒸気,

B: 油溜り, N: ネサガラス

は図5はに示すようにニトロセルローズの薄膜の片面が油の蒸気にさらされているが油の温度を調節して薄い油膜ができるようにしてある。反対側は真空中で、膜の反対側の面には Au 媒がついており赤外線の吸収が良好である。左方の赤外線に透明な NaCl の窓を通して膜上に赤外線像を結像するとその強度に応じて膜の温度が上昇し、赤外線像に対応した温度分布が生ずる。この結果裏面

の油膜の厚さに変化が生ずる。白色光で膜を照明すると反射光に干渉色が現われ、温度分布に応じて着色した像が見られる。これを写真に撮って赤外線像を得る。再び使用するには強い光源で油膜を全部蒸発させた後再び油膜をつける。写真の一部に既知の温度の物体を入れておくことにより着色像と温度との対応を求められるようにしてある。10°C の温度差があれば10~14本/mm の分解能が得られ、また6秒の露出で常温より1°C高い温度の物体の像を認めることができる。

なおこの装置は対象物の温度が80°Cより高いか低いかににより使い分ける必要がある。80°C以上の場合には膜上に吸収されるエネルギーが大きいため油の蒸発速度が凝縮速度よりも大きく、以下では逆となる。従って最初シャッターにより入射光を遮ぎって一様な油膜を形成しておき、ついで入射光を入れ対象の赤外線像をつくと蒸発による局所的な膜厚の減少が起る。80°C以下の場合には最初強い光により油膜を一度全部蒸発させておき、次いで対象物の赤外線像を膜上に結像すると、温度差による油の凝縮の差により膜上に異なる厚さの油膜が形成される。

B. 走査型赤外線カメラ (サーモグラフ)

高感度の赤外線検出器を用いた走査方式のものは構造が複雑になるが高感度高精度の赤外線像をつくることができ定量的な測定ができる。

2で述べた輻射温度計では対象の小さい部分の温度を知ることしかできないが、走査型では例えば Barnes Engineering 社の製品では水平20°×垂直10°の視野(60,000個のエレメント)に対し0.1°Cの温度差まで測定できる。

サーモグラフ⁷⁾は走査型輻射温度計、その出力で輝度に変調される光源、および同期走査記録部より構成されている。図6に示すような構造で走査光学系は例えば8インチの反射鏡の前方に45°に取りつけた平面鏡を水平方向に振動させながら垂直方向に回転するものである。この裏面に輝度変調管の光を反射する記録用反射鏡がついている。従って走査の同期は機械的に完全に行なわれ、あとで狂う恐れがない。得られる写真の濃淡像が温度分布像に対応する。黒化度から温度を知るために校正用の8段階の灰色スケールが同じ写真フィルム上に作られる。これは電気信号を輝度変調管に加えて作られるので、現像などによる誤差は除かれる。

サーモグラフはエバポログラフと異なり電氣的に測定温度範囲を拡大または縮小することや中心温度を移動したりすることが可能である。例えば氷の温度附近の測定が可能で、かくれたクレバスによる氷の表面温度の僅かな温度上昇も知ることができる。非常に精度の高い測定ができる。全走査時間は1, 3, 6分のもので製作され

ている。Barnes Engineering 社の製品による赤外線写真を図7に示す。

医学方面では身体の皮膚の温度の分布の測定に利用されている。例えばがんが皮膚下にある場合、血液およびリンパ液の供給が増加し局部的に炎症を生ずる。また細胞分裂が促進されているので新陳代謝が盛んになり局部的に温度が上昇する。診断用として $2 \sim 5 \mu$ と $10 \sim 15 \mu$ の波長範囲で明瞭な温度分布を正常部分も含めて知ることが必要である。このような目的を実現するものとして例えば $20^\circ \times 10^\circ$ の視野で5ミリラジアン分解能で1秒間で写真のとれるものがある。これでは検出器はInSb 光電導セル (-80°C で使用) を用いている。⁶⁾

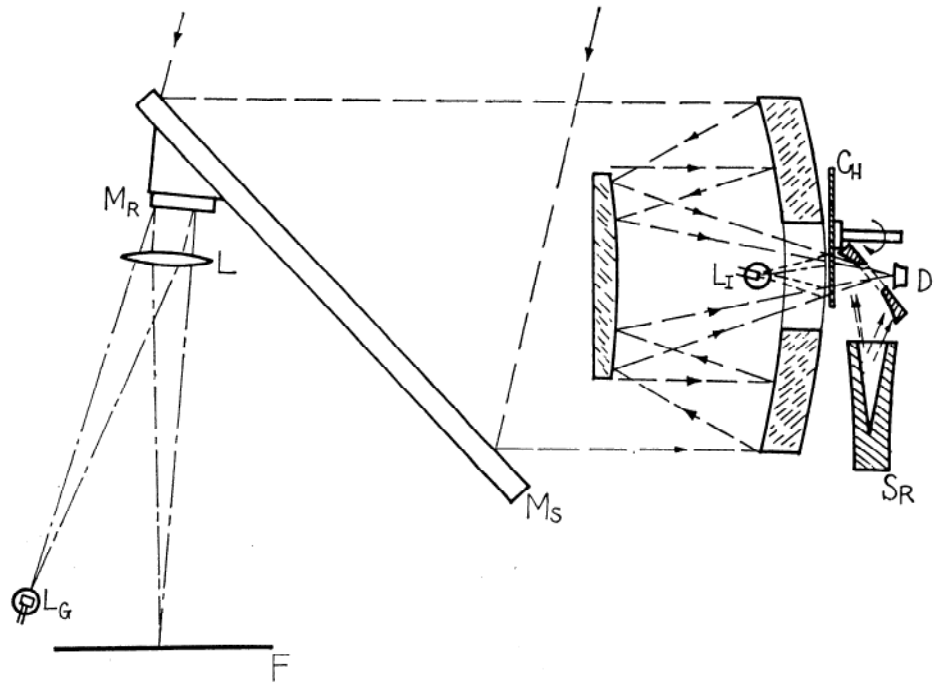
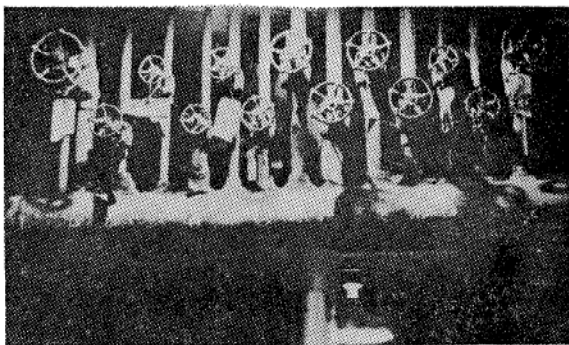
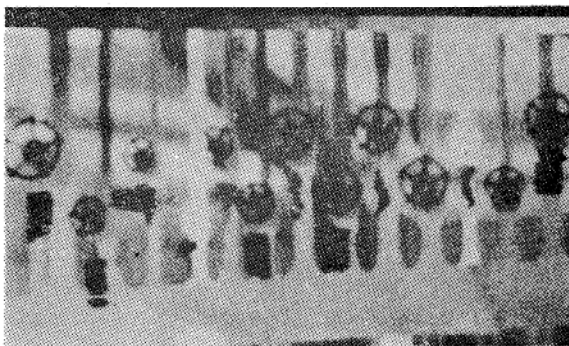


図6 走査型赤外線カメラ

M_s 走査用平面鏡, M_r 記録用平面鏡, L_g 強度変調グローランプ, L_i 白熱電球, C_h チョッパー, S_r 参照用黒体炉, D 赤外線検出器



パイプラインの写真



同様の赤外線（熱）写真

図 7

上記のサーモグラフは赤外線により温度に対応した黒化度分布の写真を作るものであるが、写真処理に時間を

要する。この欠点を除くために像の表示にTV受像器の方式を利用するものも考えられている（サーモビジョン）⁸⁾。これは時定数の短いInSb検出器（液体 N_2 温度）を用い、 $16H_z$ の振動平面鏡および400回転/秒の4角の回転プリズムによる走査光学系で16コマ/秒、1,600本/秒の走査線のビデオ信号を発する。これによりTVと同様に像ができる。温度範囲は $-25^\circ \sim 150^\circ\text{C}$ で、測温範囲は最大 100°C 最小 1°C に調節でき、後者の場合 0.1°C の変化でも明瞭に表示できる。この方式では温度分布を直視できるので医学上の診断に便利である。サーモビジョンは医学上だけでなく、工業界でも使用されている。例えば電子装置などの高温部分の早期発見による故障の防止に有効であり、テレビやラジオの組立て検査工程に用いることができる。またサーモビジョンをトラックに積んで送電線変圧器などの温度上昇の検査がスウェーデンで行なわれている。製鉄業では熔鉱炉の煉瓦の温度上昇を監視に用いられており、早期に煉瓦のひびなどの故障を発見することができる。

4. 人工衛星ミサイルに関する計測

気象衛星が夜間に地球の像を作成したり、衛星の姿勢を制御するため、あるいはミサイルの追尾ならびにその放射する輻射線の測定に赤外線が高度の電子工学と結合して用いられている。これらにつき簡単に紹介する。

A. 気象衛星における地球像作成装置

1966年5月15日に発射された気象衛星 Nimbus 2 は赤外線による地球の像を知らせることができる⁹⁾。地球の昼の部分は同衛星につつまれた可視光のビデオ系により知ることができるが、夜の部分は赤外線系によらねばならない。両者を併用することにより常時観測できることになる。赤外系は低温の PbSe 検出器にフィルターを組合わせた3.4~4.2 μ の波長範囲に感ずる走査型輻射計である。4吋f/1のカセグレン望遠鏡の前に45°の平面鏡をつけ、後者を回転して走査する。地球は約120°の回転角内を8.6ミリラジアン分解能(地球上8.6海里)で測定され、冷たい宇宙空間は $\sim 4^\circ\text{K}$ の参照温度の信号を与える。衛星の進行方向に垂直な平面内360°の走査を44.71回転/分で行なえば人工衛星の進行によって連続的な画像のビデオ信号が得られる。

B. 人工衛星における水平線感知器⁹⁾

水平線感知器は暖かい地球と冷たい宇宙空間の温度の不連続線を検出するもので、これを2個用いて人工衛星の姿勢を求めたり、制御したりすることができる。これは長波長の赤外線まで検出できるサーミスターを用い、フィルターにより可視光線と近赤外光線を除いてある。従って地球から反射される太陽光線には感ぜず地球自身からの輻射を検出することができる。鋭いクリッピング回路と同期整流回路を用いてあり、感知器が地球からの輻射の強度に無関係に境界線(水平線)を正確に出せるようになっている。小型軽量(2.5ポンド)で信頼度が高く全消費電力は4Wである。

空間の走査は円錐状で、地球が走査範囲内にあれば、温度の不連続性より1回の走査で地平線が2回検出される。これから簡単な計算機により感知器自身と2つの水平線でなす角の2等分線が求められ、2等分線の方角と感知器の載せられている衛星自身に固定された参照方向とを比較し、両者の差に比例する信号が発生する。2個の水平線感知器を人工衛星に適当な配置で載せると地球に対して局所的な鉛直線を確立することができ、これに対して姿勢制御が可能である。

C. ミサイルの赤外線測定装置

ミサイルは発射直後よりエンジンの作動している間は噴出する高温ガスから可視光を出しているが、エンジン停止後は太陽光の反射以外は見る事ができず、大気圏外を飛行中はミサイルの表面からの赤外線だけが観測できる。また大気圏内に再突入する際は衝撃波を発生し強い紫外線が輻射されるが、ミサイルの温度上昇に伴ない熱線(赤外線)もまた強く輻射される。従って大気圏外の軌道を光学的に精密に測定するには赤外線を用いた追

尾装置が、また再突入時のミサイルの状況を知るためには赤外線輻射計が有効である。大西洋のミサイル実験場に配置されているこれらの装置につきすこし旧聞に属するが簡単に紹介する^{10,11)}。

正確な測定をするには種々の問題を解決しなければならない。第1に目標以外からの赤外線の影響を除去せねばならない。これには測定光学系の視野をできるだけ小さくすることが望ましく、最短距離における目標の占める大きさにできるだけ近づけねばならない。また特殊の赤外光断続法により信号光を妨害光と区別する。実際に用いられた光学系の視野は1, 3および8ミリラジアン(3.4', 11', 27')である。視野がこのような狭いため高精度の自動赤外線追尾装置¹²⁾が用いられ、その動的誤差は0.1ミリラジアンである。図8¹²⁾に固体燃料による

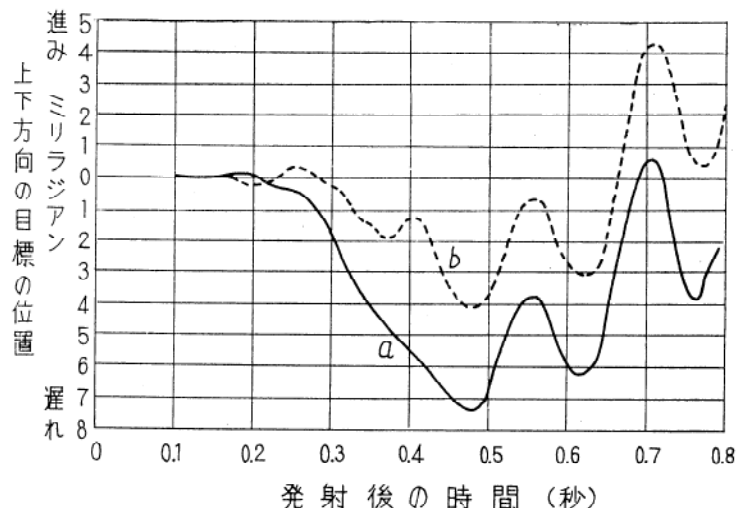


図8 赤外追尾装置の追尾曲線

a: 可視光による写真フィルム上の位置,
b: 目標の誤差信号(赤外線による)

ミサイル発射時に地上からその運動を自動追尾観測した場合の誤差を示す。発射の瞬間は地上に噴射される焰に向いているが、ミサイルが上昇すると噴射焰の熱輻射の重心に向っている。これはミサイル自身から約3ミリラジアン後方であり、図8に常に3ミリラジアンの遅れがあることが示されている。振動が現われているのは自動追尾と並列に人間が架台を操作している影響が出ているのである。

次に測定系の指示可能な範囲が非常に大きいことが要求される^{10,11,12)}。時には1ミリ秒の間に10の数乗の範囲の変化が急に起る。従って電子的に指示可能な範囲が制御されており、100,000の範囲を指示できるようになっている。

赤外線追尾装置は上記のように高精度の追尾が必要なので精的誤差は0.01ミリラジアンである。これはまた高

感度であり、雑音等価パワー密度は 10^{-14}W/cm^2 である。この装置の光学系は図9¹⁰⁾に示すように精粗2種の追尾用に2個位置され、それぞれ12吋口径 $f/3$ カセグレン望

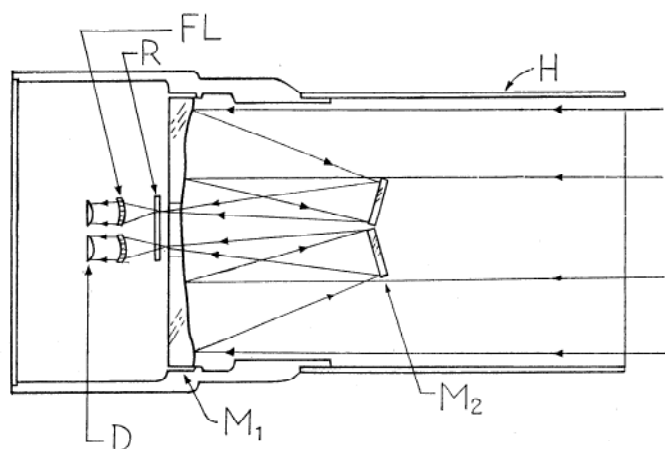


図9 赤外線追尾装置の光学系¹⁰⁾

M₁, M₂:カセグレン望遠鏡用反射鏡, H:鏡筒,
R:光束変調器, FL:フィールドレンズ,
D:検出器

遠鏡である。これにより遠距離の目標が視野制限用マスクのある焦点面に結像される。ここに光変調用チョッパーがある。このあとフィールドレンズ系があり、これが目標からの赤外線線を小型 PbS 赤外検出器上に様に集中する。PbS 赤外検出器の感度は部分的に変化するが、フィールドレンズにより入射光を検出器上に結像しているため、感度の不均一性の悪影響は除去されている。PbS 検出器はチタン酸ストロンチウムのレンズに張りつけてあり、このため高感度になっている。Si または Ge のフィルターをそれぞれ昼間または夜間用に用い、短波長光の妨害を除いてある。

赤外線放射計¹⁰⁾はミサイルからの赤外線を3個の波長域に分割して測定記録する。赤外線検出器として低温の PbS 検出器 (2.8μ まで) 1個とレンズにつけられたサーミスターボロメーター2個が用いられている。後者の波長感度は長波長側をフィルターにより 6μ までと 15μ までに制限されている。各検出器の等価雑音パワー密度は 10^{-14}W/cm^2 またはこれ以下である。望遠鏡は口径8吋 $f/3$ のカセグレン型であり、視野は1, 3または8ミリラジアンにできる。この放射計では目標外からの赤外線を除去した値が記録されるようになっている¹³⁾。

5. 赤外分光

赤外分光器が始めて工業界で用いられた1936~1937年頃ではそれが現在ほど広く活用されることは予想されていなかった。然し第二次大戦中石油工業と合成ゴム工業

で非常に有用であることが分ってから、赤外分光器が専門メーカーの手で製作され市販されるようになった。これでは測定試料を挿入してボタンを押すだけで赤外スペクトルが自動記録されるので使用者にとり非常に便利になり、広い分野の工業面および研究面で用いられるようになっている。

赤外スペクトルの応用は最近非常に多種多様となっているが、初期の興味あると思われる例はペニシリンの分析であろう。ペニシリンは古くなると効力が次第に失われるが、有効成分が赤外域に特定波長の吸収を有するので、この吸収測定から有効成分の残存量を知ることができることが1949年にCoyらにより報告されている¹⁴⁾。また殺虫剤のBHCは異性体が多いが、有効なのは γ 異性体だけである。従って製品中の γ 異性体の量を決定する必要がある、これも赤外スペクトルを測定することにより0.1%以下の誤差で決定することができる¹⁵⁾。

赤外分光装置は種々の型式のものが製作されている。その構成要素の一例を図10に示す。これは複光束型(光

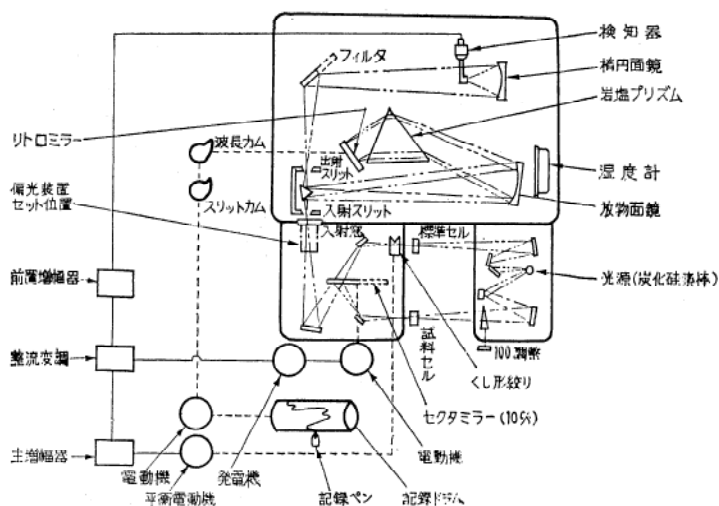


図10 複光束型赤外プリズム分光光度計

学的零位法)の分光光度計で、自動的に波長(または波数)対透過度(または光学的密度)が測定され自記される。

光源は普通 SiC の棒かネルンストグローワーで電流を流して加熱し、その温度輻射を利用する。この輻射が二分割され一方の光束が試料を通り他方は減光器および参照試料を通る。両光束はチョッパーにより交互にモノクロメーターに入る。モノクロメーターで設定波長の光だけが選択され、赤外線検出器に入る。モノクロメーターは簡単なものではプリズムを用いるが、必要に応じて分散度の高い回折格子を用い、時にはダブルモノクロメーター型式にする。試料を通った光と参照光の強度に差があれば検出器に交流電圧が発生し、その位相は両者の

大小関係により変転する。従ってこれを増幅した後同期整流を行えば出力は大小関係により正または負となる。この出力によりサーボモーターを回転し、両光束の差が零になるように減光器を参照光束中に出し入れする。この減光器の位置から両光束の比(透過度)が指示または記録される。上記の強度比の測定記録はモノクロメーターの波長走査に伴って行なわれる。このようにして得られる分光透過度曲線は普通アナログ量として求められるが、測定結果の処理を電子計算機で行なうため、デジタル量として求めるものもある。また使用に便利ように光学密度(透過度の逆数の対数)を直接指示するものや、低透過度の場合指示範囲を拡大するものも市販されている。

赤外分光器が可視域のものとは異なる点は 1) 検出器が広い波長域に感じなければならないため普通熱的検出器が用いられ、これは表 1 に示したように可視域または近赤外域用の検出器に比して感度が著しく低い。2) 光源として熱輻射を利用するのが普通であり、上記のものは可視域用のタングステン電球より低温であり、図 1 に示すように、長波長側では著しくエネルギーが小さくなっている。3) 赤外域で透明な光学材料はガラスに比して種類が少ない。普通反射光学系が必要である。また赤外域で透明な材料では吸湿性の大きいものが多いので湿度に対する対策が必要である。4) 上記 1) 2) の理由からできるだけ大きな光束の利用できる光学系が必要であり、また一般に可視域よりも分解能が低くまた測定精度も劣る。5) 波長範囲が可視域に比して非常に広い。

一般に分子の振動あるいは回転に対応するスペクトルは赤外域に現われるものが多い。この振動数は原子の質量、化学結合力の大きさ、原子間距離などの幾何的構成により決定されている。赤外線が試料に入射すると分子はその分子固有の振動数の赤外線をいろいろな割合で吸収する。この吸収スペクトルは分子固有のものである。また複雑な分子は種々の原子団より構成されているが、原子団は固有の赤外スペクトルを有しており、固有の振動数は同一分子内の他の原子団の存在により影響を受けるが、あまり大きな変化がない場合がある。比較的簡単な分子の振動スペクトルは理論的に計算することも可能であり、例えば立体異性体で赤外スペクトルが相当異なることが理論的に予想できる場合がある。

これらのことを種々な面で利用することができる。例えば、有機分子の定性分析に純化学的方法では長時間を要するが、赤外スペクトルが分子固有である点を利用すると、原子あるいはイオンの発光あるいは吸収スペクトルを利用して行われている無機物の分光分析と同様に、有機物の分析が可能である。予め純粋の物質の赤外スペクトルを多数求めておけば、未知の分子の赤外スペクトルを測定し(数分で測定可能)、これと合致する既知の赤外スペクトルを探せば定性分析が可能である。従って多くの分子の赤外スペクトル曲線がカードあるいは本として市販されている。また数種の分子が混合している試料の場合、まず数種の適当な波長における光学的密度を混合物の赤外スペクトルより求める。混合物の各波長に

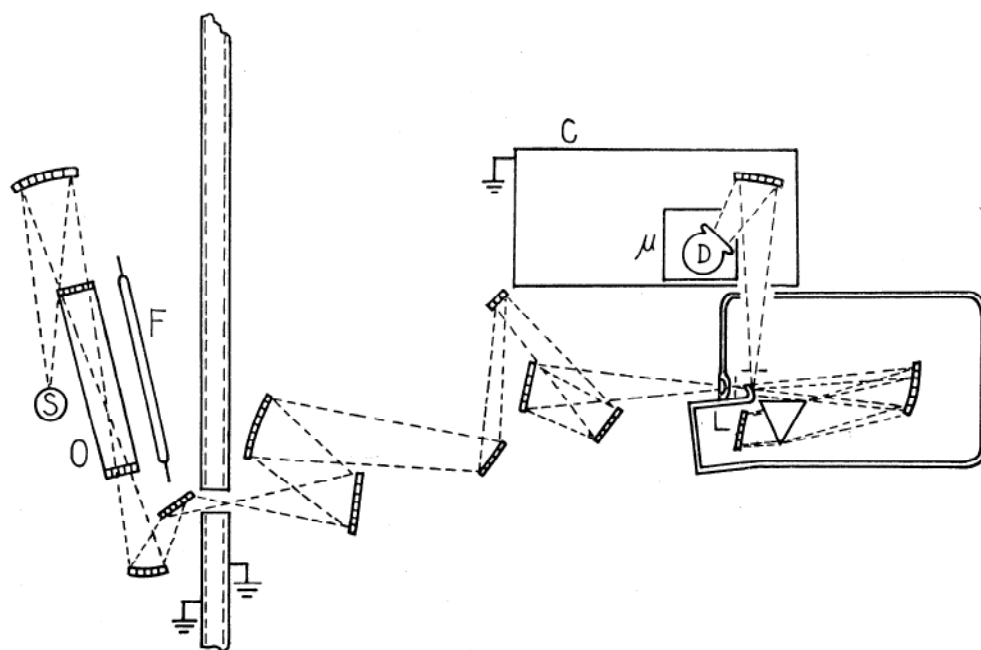


図11 フラッシュフォトリシスの光学系および分光器

S:光源, O:試料セル F:フラッシュランプ, L:回転リトロース鏡, D:赤外線検出器およびクライオスタット, C:銅スクリーンによる遮蔽, μ :碰気遮蔽

おける光学的密度は構成分子の光学的密度の和で与えられるから (Beer の法則が成立する場合), 各構成分子の光学的密度が求められる。光学的密度は構成分子の濃度と光路長 (試料セルの厚さ (既知)) および分子固有の吸収係数 (既知) の積で与えられるから, スペクトルの測定結果を連立一次方程式に代入し, これを解くことにより構成分子の濃度を知ること, すなわち定量分析が可能である。このための簡単な専用のアナログ計算機も製作されている。Beer の法則が成立しない場合は (構成分子間に相互作用があったり, 分光器の分解能が不足し単色光と見做せない場合など種々の原因による) 普通数種の既知濃度の標準試料のスペクトルより検量線を作成しておき, これを利用して定量分析を行なう。10~12種の構成分子の定量分析が一つの赤外スペクトルから可能であるから有機物の分析が著しく簡便化し然も短時間に可能である。

原子団が特定範囲の振動数の赤外スペクトルを有することから, 分子式だけが分っているような新しい有機物質においてどのような形の原子団が存在するかをその赤外スペクトルにより推定することができ, 分子の構造式を決定するのに非常に有効である場合がある。特に立体異性体のように化学的方法では困難が多い場合に有力な手段となる。赤外スペクトルの実測値と理論値を比較検討することにより分子の幾何学的な形状 (原子間距離, 結合力の大きさ, ボンド間の角度), 水素原子の結合状態その他化学的結合に関する詳細な知見を得ることができ。

最近短時間内にスペクトルを測定する所謂時間分解分光測光¹⁹⁾の技術が進歩したため従来は化学反応の始めと終りの物質を知るだけであったが反応過程の生成物 (特に遊離基) を知ることができ, 化学反応を詳細に検討することが可能となりつつある。

Herr Pimental¹⁷⁾ の試作したフラッシュフォトリシス (flash photolysis) 用の時間分解赤外分光器につき簡単に紹介する。これは市販のプリズム分光器を改造したもので, 図11に構造を示す。高速波長掃引するためリトロー鏡を 10,000 rpm で回転するとともに, 赤外線検出器を高速応答の Zn をドーパした Ge 光伝導セルに換えている。フラッシュランプ F と試料セル O は別室に入れ, また検出器を銅のスクリーンで遮蔽しランプによる電氣的雑音の妨害を避けている。

リトロー鏡は両面研磨された金属製で小さな直流直巻モータで上記速度で回転され $10\text{cm}^{-1}/\mu\text{S}$ の掃引速度で 3 ミリ秒毎に繰返しスペクトルがオシロスコープ上に得られる。フラッシュランプは圧力 30mm, 長さ 40cm の Xe ランプで約 $30\mu\text{S}$ で 1500 ジュールのエネルギーが放

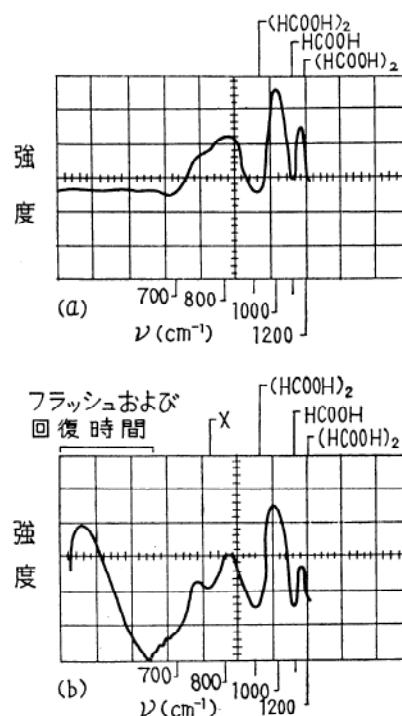


図12 塩素と蟻酸のフラッシュフォトリシス
NaCl プリズム使用高速掃引分光器による。
蟻酸 18mm, 塩素 25mm, 窒素 700mm。
(a) フォトリシス前。(b) フォトリシス直後。
X = ClCOOH

電され, 1回のフラッシュで $300\mu\text{mol}$ の光子が $5000\sim 2000\text{\AA}$ の波長域に発生する。上記の赤外線検出器は応答時間が $0.01\mu\text{S}$ 程度で, 充分な速さである。感度のある波長域は $2\sim 40\mu$ であり, このように広い領域で感ずるため冷却が必要で, 水素の三重点 (15°K) に冷却されている。

分解能は CaF_2 プリズム波数 1300cm^{-1} で約 20cm^{-1} である。図12に得られたスペクトルの一例を示す。表示されているスペクトルは $200\mu\text{S}$ で a, b がそれぞれフラッシュフォトリシス前と後を示す。X で示したように ClCOOH が存在することがはっきりと分かる。

6. 赤外ガス分析器⁸⁾

赤外分光器は構造が複雑であり頑丈でないためプラントの製造工程の測定や制御部品として用いることはできない。この場合は定量分析すべき対象は一定している場合が多く, もっと頑丈簡単で信頼度が高く, 高感度高精度の分析装置が要求される。また維持費が安いこと, 分析結果が直接指示され制御にも直接応用し易いことが望まれる。これらの要求を満たすものとして非分散型の赤外ガス分析器がある。これは正フィルター型と負フィルター型とに分類できる。

負フィルター型では等しい赤外線光束が共通の試料セルを通過する (図13)。一方の光束(1)がフィルターセル

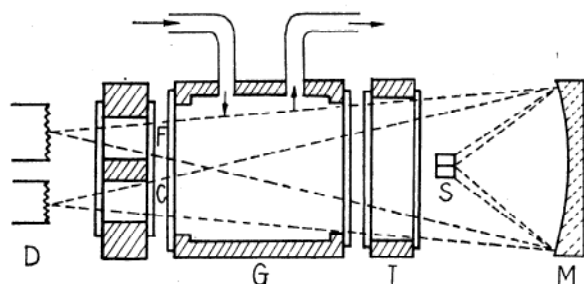


図13 D;熱的検出器, F;フィルターセル, C;補償セル, G;試料セル, I;干渉セル, S;赤外光源, M;反射鏡

を通り, 他方(2)は補償セルを通る。両光束はそれぞれ検出器に入射し, この2個の検出器がブリッジ回路の一部を構成する。例えば混合ガス中の成分ガスAを定量分析するためには, 高濃度のガスAをフィルターセルに入れる。するとこの方の光束はAの赤外の吸収バンドの総和に対応する量の吸収を受ける。補償セルには赤外に吸収のないガス(例えば N_2)を入れる。両光束が良くバランスするように即ち同じ光路になるよう補償セルが用いられる。分析する混合ガスは試料セルに入れる。もしフィルターセルのガスAの濃度が充分であれば試料セル中のAの濃度がどうであっても光束(1)の強度は変化しない筈である。光束(2)ではAによる吸収が起る。一方混合ガス中の他の成分による吸収は両光束に共通の値である。結局両光束の強度の差が成分Aの濃度に比例し, 従って検出器出力の差からAの量を指示することができる。測定ガスが他のガスのスペクトルと重ならない限り干渉を起さないが, 例えば CO と CH_4 では 2.4μ 付近で一部分重なっている。すると CO の分析値に CH_4 の量が影響する。このような場合干渉セルに CH_4 を高濃度で入れ, 試料セル中の CH_4 の吸収が問題にならぬようにする。

正フィルター型では, 赤外線は負型と同様に2等分されるが, 光束(1)は試料セルを通り, 光束(2)は N_2 のような赤外域に吸収のないガスを入れたセルを通る。両光束は検出セルに入るが, これは薄い膜で二つの部分に分割されており, それぞれに光束(1)(2)が入る。このセルには成分Aが両方の部分に入れられている。これは当然成分Aの吸収バンドだけを吸収し。他の赤外線は吸収しない,

もし両部分の赤外線吸収量に差があれば温度差が生じ, これに伴って圧力差が生じ, 薄膜が変位する。変位量は例えば薄膜をコンデンサーの一極としておけば電氣的に測定できる。試料セルに成分Aがあればここを通る光束(1)のAに吸収される赤外線が弱められているから, 検出セルに達する量も減少し, 薄膜が変位する。この変位量から成分Aの量を知ることができる。

基本的に正負両型の差は次のようである。負フィルター型では熱的検出器が用いられ, 光源の赤外線スペクトル中大部分が検出器に入射しており, 試料セル中の分析ガスの吸収による部分が両検出器の出力の差として現われる。正フィルター型では検出セルにおけるガスにより吸収される赤外線だけが検出セルで変化を生ずる。両者の S/N を比較すると前者の方が悪い。然し後者の方は薄膜の変化を利用しているので, 高濃度の場合濃度と指示値の直線性が悪くなる。負フィルター型でも多くの成分の混合ガスであれば, 光源のスペクトル中検出器に達する量はかなり減少する。

赤外ガス分析器は非常に高感度で赤外分光器によるスペクトルに差が認められない場合でも充分精度良く測定できるので化学工業のプラントでは実用性が高い。

参考文献

- 1) 南茂夫: 生産と技術 17, No.2, 2(1965); Proc. IRE 1959年9月号は赤外線の基礎と応用の特集号である。
- 2) D.R. Lovejoy: J. Opt. Soc. Am. 52, 1387 (1962).
- 3) Barnes Engineering Co. のカタログ
- 4) 吉永編「ミリ波と赤外線」オーム社 (1962) 原島治第11章。
- 5) W. K. Weihe: Proc. IRE. 47, 1953 (1959).
- 6) P. J. Ovrebo, R. R. Sawyer, R. H. Ostergren, R. W. Powell and E.L. Woodcock, Proc. IRE. 47, 1629(1959).
- 7) R. W. Astheimer and E.W. Wormser: J. Opt. Soc. Am. 49, 179, 184 (1959).
- 8) Skole, Electronics, July 26, 1965, p.93.
- 9) J.C. Moody and O. Weinstein: Electronics, Aug. 22, 1966, p.121.
- 10) S.S. Ballard and D.C. Marquis: Proc. Conf. on Optical Instruments and Techniques, London 1961. Chapman and Hall, London 1962, p.241.
- 11) S.S. Ballard and W.L. Wolfe: Appl. Opt. 5, 547 (1962).
- 12) D. W. Fisher, R. F. Leftwich and H.W. Yates: Appl. Opt. 5, 507 (1966).
- 13) H. H. Nielsen, R. A. Oetjen: Physical Methods in Chemical Analysis, vol.1. p. 327 (1960) Acad. Press, N.Y.
- 14) N.H. Coy, C.W. Sabo and B.T. Keeler: Anal. Chem. 21, 669 (1949)
- 15) L.W. Daasch: Anal. Chem. 19, 779 (1947).
- 16) 南茂夫: 応用物理 36, 676 (1967).
- 17) K.C. Herrand G.C. Pimental: Appl. Opt. 4, 25 (1965).