新しい分光法とその応用

第8講 相 関 分 光 法

高 見 勝 己

日立製作所中央研究所 国分寺市東恋ヶ窪 1-280

(1979年1月22日受理)

New Spectroscopy and its Applications

(8) Correlation Spectroscopy

Katsumi TAKAMI

Central Research Laboratory, Hitachi Ltd.,
Higashikoigakubo, Kokubunji, Tokyo 185

(Received January 22, 1979)

1. は じ め に

相関分光法 (Correlation Spectroscopy) は、統計学などという相互相関の手法を分光装置に適用し、特定の成分を選択的に検出する方法を指し、matched filter 方式といわれることもある。

具体的には検出しようとするガスの吸収スペクトルをあらかじめ分光装置内に記憶させておき、被検ガスの中に記憶スペクトルと同じスペクトルが含まれておれば、光学的にか、あるいはエレクトロニスクの技法によって相関をとり、その相関出力から特定成分のみを定量する方法と定義しておく。

相関分光という名は与えられていないが、古くから用いられて来た非分散赤外ガス分析計 (Non-Dispersive Infra-Red gas analyzer: NDIR) は、実はこの範ちゅうに属する。

歴史的には、Bottema^{1), 2)} らが、金星大気中の水蒸気の検出に相関分光法を用いたのが最初 (1964 年) と目され、Barringer³⁾ が remote sensing を主目的として出願した特許の内容 (優先権主張 1966 年 6 月 23 日) が具体的な装置化の起源と思われる。その後 Florida 大学の

Kay⁴⁾, William⁵⁾ らが解析を含めた性能の評価を行うと共に、Barringer⁶⁾ らによって大気汚染の検出と資源開発を狙ったとした実用面での remote sensing 実測例が多数報告⁷⁾され、一応の開花期を迎えたとみてよい。しかしその後、技法に関する飛躍的な進展はなく、分光学的見地からは特に注目すべき動向は見受けられない。

次に、相関分光法を装置の面から大雑把に分類し、全体を概観してみる。

上記分類で、分散型、非分散型は純粋に装置とみることができ、干渉分光型は、装置部分と計算機処理部分とから構成され、両者は全く別場所に配置されること

もある。

本稿では特に Hardware 面に重点を置き、利用技術も含めて全体を展望してみたい。

2. 原理の概要

2.1 基本構成と動作原理

相関分光法の動作原理を説明するには、分散型を例に採るのが分り易い。干渉分光型も原理的には分散型の一変形と考えてよく、これについては単に計算機処理に係わる program の手法だけが問題になるので、本稿では特に取扱わないことにする。

Fig. 1. 分散型相関分光計の基本構成

さて、Fig. 1 は remote sensing を目的とした分散型相関分光計の基本構成を示したものである⁸⁾。入射光 (光源は太陽光など) は入射スリットを経た後、屈折板の往復運動で周期的に光路が移動して波長にして δ だけ変調される。出射スリットの位置に検出ガススペクトルに対応する相関マスク (multi-slit) を置けば、光電子増倍管 (PM) へ入る光は、 δ なる波長差を持つ2つの波長信号光となる。したがって Fig. 2 を参照して、波長軸における相関々数 $\sigma_{FG}(x)$ を求めれば、

$$\sigma_{FG}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\lambda) \cdot G(\lambda+x) d\lambda \quad (1)$$

となる。ただし、 $G(\lambda)$ は出射スリット面でのスペクトル関数、 $F(\lambda)$ はスリット関数で次式で与えられる。

$$G(\lambda) = A \Omega N_i \beta(\lambda) \exp\{-\sigma(\lambda) c L\} \cdot \exp\{-\tau(\lambda)\} \quad (2)$$

Fig. 2. ガスの吸収スペクトルとマルチスリット (相関マスク) の位置関係

ここで、 A : アパーチャー面積 (cm^2), Ω : 入射立体角 (sr), $\beta(\lambda)$: 光学フィルターの分光透過率, N_i : 入射スペクトル強度 ($\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{nm}$), $\tau(\lambda)$: 混在妨害ガスに依る等価光路長, $\sigma(\lambda)$: 検出目的ガスの吸収係数 ($\text{cm}^2/\text{molecule}$), c : 同じくその濃度 ($\text{molecule}/\text{cm}^3$), L : 光路長 (cm)

また、

$$F(\lambda) = \begin{cases} 1 & (\lambda_{11}, \lambda'_{11}) \text{ でのスリット透明区間} \\ 0 & \text{上記区間以外のスリット不透明区間} \end{cases}$$

$x=0$ における相関々数 $\sigma_{FG}(0)$ は、Fig. 2 から

$$\begin{aligned} \sigma_{FG}(0) &= \int_{-\infty}^{+\infty} A \Omega N_i \beta(\lambda) \exp\{-\sigma(\lambda) c L\} \cdot \exp\{-\tau(\lambda)\} \cdot F(\lambda) d\lambda \\ &= \sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{1i}}^{\lambda'_{1i}} A \Omega N_i \beta(\lambda) \exp\{-\sigma(\lambda) c L\} \cdot \exp\{-\tau(\lambda)\} d\lambda \end{aligned} \quad (3)$$

他方 $x=-\delta$ においては、

$$\begin{aligned} \sigma_{FG}(-\delta) &= \int_{-\infty}^{+\infty} A \Omega N_i \beta(\lambda-\delta) \exp\{-\sigma(\lambda-\delta) c L\} \\ &\quad \cdot \exp\{-\tau(\lambda-\delta)\} \cdot F(\lambda) d\lambda \end{aligned} \quad (4)$$

しかし、

$$\int_{-\infty}^{+\infty} F(\lambda) G(\lambda-\delta) d\lambda = \int_{-\delta}^{+\infty} F(\lambda+\delta) \cdot G(\lambda) d\lambda$$

であり、

$$F(\lambda+\delta) = \begin{cases} 1 & (\lambda_{1i}+\delta, \lambda'_{1i}+\delta) \text{ 区間} \\ 0 & \text{上記以外の区間} \end{cases}$$

また $\lambda_{2i} = \lambda_{1i} + \delta$, $\lambda'_{2i} = \lambda'_{1i} + \delta$ と定義すれば

$$\sigma_{FG}(-\delta) = \sigma_{GF}(\delta) = \sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{1i}}^{\lambda'_{2i}} A_i \Omega N_i \beta(\lambda) \cdot \exp\{-\sigma(\lambda) c L\} \cdot \exp\{-\tau(\lambda)\} d\lambda \quad (5)$$

となる。ここで A_i はスリット幅 (nm) であり $\lambda_i = \lambda'_{2i} - \lambda_{1i} = \lambda'_{1i} - \lambda_{1i}$ である。

以上の式から、 $\sigma_{FG}(0)$ は、 $x=0$ において相関マスク (multi-slit) を通過したスペクトル信号パワー $P_1(W)$ に相当し、 $\sigma_{GF}(\delta)$ は、 $x=-\delta$ において同マスクを通過したパワー $P_2(W)$ であることがわかる。

P_1, P_2 から検出目的ガス濃度 c を導出するには、光電子増倍管 (PM) の dynode feed back (後述, Fig. 5) による automatic gain control (AGC) を行ない、信号処理を施さねばならない。

まず $x=0$ 、に屈折板が位置した半周期において P_1 が入射したとき PM に出力電流 I_1 が流れたとすれば、AGC により常に I_1 が一定値に保持されるように PM の高電圧が制御される。次の半周期 $x=-\delta$ の位置において、 P_2 が入射したとき I_2 が得られたとすれば、この制御系では、 $I_1 - I_2$ なる差が現われることになり、

$$D = I_1 - I_2 = I_1 \left(1 - \frac{I_2}{I_1}\right) = I_1 \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right)$$

を得る。負荷抵抗を α とすれば、分光計の出力 R は

$$\begin{aligned} R &= \alpha I_1 \left(1 - \frac{P_2}{P_1}\right) \\ &= \alpha I_1 \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{2i}}^{\lambda'_{2i}} N_i \beta(\lambda) \exp\{-\sigma(\lambda) c L\} \cdot \exp\{-\tau(\lambda)\} d\lambda}{\sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{1i}}^{\lambda'_{1i}} N_i \beta(\lambda) \exp\{-\sigma(\lambda) c L\} \cdot \exp\{-\tau(\lambda)\} d\lambda} \right] \\ &= \alpha I_1 \left[1 - \frac{\exp(-a_2 c L) \sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{2i}}^{\lambda'_{2i}} N_i \beta(\lambda) \exp\{-\tau(\lambda)\} d\lambda}{\exp(-a_1 c L) \sum_{i=1}^n \int_{\lambda_{1i}}^{\lambda'_{1i}} N_i \beta(\lambda) \exp\{-\tau(\lambda)\} d\lambda} \right] \\ &= \alpha I_1 [1 - \exp\{-(a_2 - a_1) c L\} \cdot \phi(\xi)] \quad (6) \end{aligned}$$

与えられる。ここで a_1, a_2 は、検出目的ガスの $x=0$ 、 $x=-\delta$ なる波長位置における平均吸収断面積、 $\phi(\xi)$ は、被検ガスが存在しない場合の同上波長位置でのマスクを通過するスペクトル信号パワーの比を表わす。 ξ はマスク形状と位置に関連するパラメーターであり、理想条件下では $\phi(\xi) \simeq 1$ となる。

式 (6) がマルチスリット $F(\lambda)$ との間で光学的に相互相関をとって得られた検出目的ガス濃度の表示式であり、 $a_2 - a_1$ (Fig. 2 における吸収の山と谷の差) の値の大

きい波長域の選定が、感度向上に通じることを示唆している。

2.2 分散型相関分光法の特徴

一般的な利点として

- (i) 単純なマルチスリット (相関マスク) で効果的に他ガスの干渉妨害効果が低減できる。当然の結果としてガスの前処理が不要となり、非破壊分析を可能にする。
- (ii) 選択した波長域内に基準波長 (参照波長: $x=0$) を持つので、光源強度の変動、ガスセルの汚れ (あるいは光路中のダストによる散乱) などの影響が基準スペクトル信号パワー P_1 と信号パワー P_2 とに共通して現われ、結果的に相殺されて外部変動に強い。
- (iii) マルチスリットであるため信号パワーが増大し、明るい光学系が実現できる。
- (iv) 固定回折格子によって複数のガス成分の固有スペクトル域を分離することにより多成分ガスの同時自動連続測定が可能である。
- (v) remote sensing に適合するよう、簡易軽量の装置構成が容易である。

3. 装置の概要

第1章では相関分光計を装置の面から分類したが、本章ではこれらの中から特に実用性のあるもの、あるいは実績の豊富なもの、潜在能力に優れたものを紹介し、相関分光法を Hardware 面から浮き彫りにしてみたい。

3.1 多成分相関分光計^{9),10)}

相関分光法の特徴を最も効果的に利用したものの一つが多成分ガスの同時連続分析を目的とした相関分光計 (stack monitor) である。これを公害ガス NO, SO₂, NO₂ の排出源濃度検出に適用した例を紹介することにより、前章の理論を設計製作の立場から補足することにする。

3.1.1 波長選定

Fig. 3 は、NO, SO₂, NO₂、ガス分子の電子遷移に基づく周期性微細吸収スペクトルを示したものである。SO₂ については、180~220 nm と、280~310 nm の二つの波長域に吸収が現われ、前者の吸収係数が遙かに大きく高感度が期待できるが、NO の吸収波長域と重なり合うので、この領域は NO にゆずり、SO₂ の検出波長域は 280~310 nm に選ばれる。

NO は 185~230 nm に約 6 箇 (図では 3 箇) のピークが現われ、SO₂ に比較すればその数は少ない。しかも 200 nm 以短では空気中の O₂ の吸収が増大するので、検出波長域は 190~230 nm となる。

Fig. 3. NO, SO₂, NO₂ の紫外可視域における吸収スペクトル

NO₂ は 190~240 nm と 340~550 nm に吸収域を持つ。前述の相関々数から判断して、スリットの数 n は多ければ多い程他ガスの干渉妨害効果は低減されるので、検出波長域は周期性微細スペクトルの多い 400~450 nm に選ばねばならない。

以上のような観点から設定した3成分の相関マスクを Fig. 4 に示す。上段のスリット群は吸収係数の山(信号光)に、下段は谷(基準光)に対応する。

Fig. 4. 3成分同時測定用相関分光計の相関マスク (左: NO, 中: SO₂, 右: NO₂)

マスクの製法は、使用する分光器(後述)を直接用いて純粋ガスについてのスペクトルを描かせる。そしてスペクトルの山、谷に対応させてスリットを製図し、ICのマスク製法と同様の技法を用いてニッケル薄板にフォトリソエッチングによってマルチスリットを穿孔する。なお Williams²⁾ らは、水晶板上に銅を蒸着し、フォトリソエッチによってスリットを作成する技法を提案している。

3.1.2 分光器

Fig. 5(A) は3成分相関分光計の分光器部分の基本構成を示したものである。波長域が 200~450 nm に亘るので重水素ランプとタングステンランプが併用され、混合光がガスセルの中を通過する。相関マスクの上段スリット群と下段スリット群を交互に切り換えるために、入

Fig. 5. 3成分同時測定相関分光計の基本構成

射スリット部分に上下段違いに窓を開けたマスクを設け、加振機(ボイスコイルの一種)で微動させて入射光の切換を行なう。他方回折格子は通常の分光々度計と異なり全く固定して動作させる。相関マスクは各々の検出波長域が近接している場合は一枚の基板に穿孔してよいが、これらが離れている場合は、分光器の収差、光学的調整の難易性から、個別的に分離して設け、各チャンネル毎に光学的調整を図ることが望ましい。

Fig. 5(B) は dynode feedback 方式の原理図を示したものである。相関マスクの基準スペクトル (Fig. 4 の上段) 側を入射光 P_1 が通過した半周期において、切換スイッチにより回路系は高電圧側へ入り、PM の出力電圧 (αI_1) を基準電圧と比較し、常に αI_1 が一定に保持されるように高圧発生器の電圧を制御する。たとえばガス濃度が増し、 P_1 が低下して αI_1 が低下しようとするとき、PM の高電圧が逆に増大して αI_1 を元の値に引き戻し、負帰還系が構成される。次の半周期で信号光 P_2 が入射したとき、切換スイッチは信号回路系側へ入り、信号電圧 αI_2 が得られるが、その時の PM の高電圧は、先の半周期の値に保持されており、 αI_2 は、常に αI_1 に比較された形で現われることになる。

3.1.3 相関係数

上記した分光器と相関マスクを用いて3成分の相関係数を実測すると Fig. 6 のようになる。これは Fig. 5(A) の回折格子を走査し、ガスセルに純粋ガスを封じたときの出力信号に相当する。

Fig. 6. 相関マスクと検出目的ガスとの相関係数

NO は特異な吸収波形を持つため単純な形状の相関係数が得られ、特定波長でのみ最大値をとる（基線が傾いているのは分光器系の特性の影響）。これに対して SO_2 , NO_2 では吸収の微細スペクトル形状が単純で、周期性を持つので、相関係数も振動性となり、最大値近傍でもかなり大きな値をとる。相関マスクは2つの相関係数の差が最大になる波長位置 (p-q) に設定される。

3.1.4 相関マスクスリット幅 (Δi) の選定

スリット幅の選定には (a) 共存する主要な他ガスの干渉妨害効果を最小にするように決める, (b) S/N 比を最大にするように決める, の二つの見方がある。(a) については共存他ガスの濃度, 波長域など複雑なパラメーターが絡むのでケース・バイ・ケースで選ばれる。(b) については基準光を P_1 , 信号光 P_2 とすると PM の shot 雑音は $P_2^{1/2}$ に比例するので, $S/N = (P_1 - P_2)/P_2^{1/2}$ を最大にするように選ばばよい。

微細スペクトルの波形を三角形, および正弦波と仮定し, 周期も一定で, これを 1.0 と規準化して考えると, スリット幅と S/N 比との間には Fig. 7 のような特性

Fig. 7. 相関マスクのスリット幅と S/N 比

が得られる。周期の約 $1/3$ をスリット幅として明けたとき最大の S/N 比が得られることになる。なお周期, および微細スペクトルの波形, 振幅がある程度変わっても $1/3$ から大幅に外れることはない。

3.1.5 感度の直線性

ガス濃度と信号光強度とは, 光の吸収に関する Lambert-Beer の法則に従いがい, 本来非直線の関係にあるが, 相関分光計ではガスの種類, スリット幅と数にも影響され, 単一スリットの一般の分光光度計とはかなり趣きを異にしている。Fig. 8 は前記相関マスクを用いたときの感度特性の一例で, 特に NO の非直線性が著しい。これはマスクスリットの特異性だけでなく, 光源の放射スペクトル, PM の分光感度の影響に基づくものである。

Fig. 8. 相関分光計の直線性

3.1.6 相互干渉妨害効果

相関分光計では干渉妨害効果が少ないといっても, 他

ガスの濃度が極端に大きいときはその影響は無視することができない。しかも干渉の仕方は、個々のガス特有^{9),10)}なもので、実験的に確認する外ない。

NO, SO₂, NO₂ の 3 成分同志の相互干渉妨害効果については、独得な現象があり、検出波長域を 3.1.1 に示した値に選んだとき、相互間の干渉がなくなり、NO₂→NO, NO₂→SO₂, SO₂→NO のように一方向だけの干渉(非可逆的干渉)しか現われない。これを出力電気信号の量として相対値を示せば Fig. 9(A) のようになる。これは Fig. 3 から明らかなように、NO の検出波長域(200~230 nm)には NO₂ と SO₂ の両方のスペクトルが重畳し、また SO₂ (280~310 nm)には NO₂ のスペクトルがそれぞれ重畳するのに反して、SO₂, NO₂ の検出波長域には NO の吸収がなく、SO₂ のそれには NO₂ の吸収がないという理由による。

さて、上記のように干渉が非可逆的($\bar{X} \rightarrow Y \rightarrow \bar{Z}$)である場合は、Fig. 9(B) に示されるように、各チャンネルに

Fig. 9. NO, SO₂, NO₂ ガスの相互干渉妨害効果と、電気的補正回路

加・減算器(差動増幅器)と関数発生器(折線近似)とからなる簡単な補正回路を挿入することにより、純粋に電気的に補正が行なわれる。このためスクラバーなどの化学的な前処理が不要となり、測定誤差の主な発生源の一つが除去されたことになる。なお、干渉が $\bar{X} \rightarrow Y \rightarrow \bar{Z}$ のように可逆的であるか、 $\bar{X} \rightarrow Y \rightarrow \bar{Z}$ のように循環的であるときは最早上記のような簡単な補正はできない。

次に NO チャンネルにのみ現われる一種の妨害効果として、長光路セル(1 m 以上)で、しかも SO₂ 濃度が 1000 ppm 以上のとき現われる光量低下がある。この現象は、NO の検出波長域での SO₂ の吸収係数が NO のそれより約 1 桁以上も大きく、SO₂ 濃度が異常に高いとき、NO を検出するに必要な光量が吸収を受けて減衰してしまうために起る。通常の干渉妨害効果が、スペクトルの重畳の面から孤生するのに対して、長光路セルの光量低下は、光源ランプの光量不足に起因するものとして留意しておかねばならない。

3.1.7 クロスチェック

ガス分析計では、検量線を求めるときは、標準ガスを用いる。また標準ガスは化学分析法によって検定する。しかし化学分析法も各種の誤差が伴ない、必ずしも精度の高いものではない。このような分析計の精度の確認を行うには、測定原理の異なる各種の分析計で、同一標準ガスを測定してみるのが最も現実的な方法である。Fig. 10 は、NO_x に対する信頼性ある化学分析法として、フェノール・ジ・スルホン酸法(PDS法)を基準に選び、相関分光法、化学発光法(異なる4社)、定電位電量法(クーロメトリー)および定電位電解法(異なる2社)のクロスチェックを行った結果である。45°の検量線に確実に乗る分析計が無いのは、PDS法の精度(±10%位)に限界があることは勿論のこと、ガスサンプリング系に混入する誤差要因が極めて多いことを示唆している。なお、相関分光計は、600 ppm 以下で比較的 PDS法の測定値に近い。参考までに供試相関分光計の性能を示すと、1 m ガスセルを用いたとき、電気信号に現われた記録紙上の雑音尖頭値は NO: 1.3 ppm, SO₂: 1.0 ppm, NO: 1.6 ppm(積分時間10秒)に相当した。なお、フルスパンは NO, SO₂ は 100, 500 ppm, SO₂ は 500, 1000 ppm であった。

3.2 remote sensing 型相関分光計

相関分光計の特徴を効果的に発揮したものの他の一つが remote sensing 型の分光計である。装置の概要は、前述した内容と基本的には類似であるので、ここでは、remote sensing に特有の構成、利用技術に絞って紹介する。

Fig. 10. 相関分光計のクロスチェック

3.2.1 装置

Fig. 11 は、気球、人工衛星、航空機等に搭載するための相関分光計¹⁴⁾であり、Fig. 12 は Barringer Research 社の製品で、 SO_2 、 NO_2 の遠隔測定を目的とした相関分光計である。前者は、太陽光が地表面で反射され、大気層の公害ガスで反射光が吸収を受けるのを人工衛星から検出してガス濃度の定量を行うものであり、相関マスク (matched filter) は、種々のものに交換できるよう準備されている。そして相関をとるのにマスクを微動させず、回折格子を微動させて波長の変調を行わせると共に入射スリットをマルチスリットとし、S/N 比の向上を図っている。NASA の試作品であり、市販の域には達していない模様である。

これに対して Fig. 12 の装置は、気球、人工衛星、航空機ばかりでなく、自動車にも搭載して、公害ガスの広域分布、大気中の垂直分布を測定するために利用され、多くの報告がなされている^{7), 12), 13)}。装置面での特徴は remote sensing 用として、狭解度 cassegrain 鏡 (3 m rad) を適用し、Fig. 13(A) に示すような人工光源 (X。ランプ) を用いて距離間隔 L (10~1000 m) 程度の間に含まれる SO_2 、 NO_2 ガスの累積濃度 (単位 ppm-m) を

Fig. 11. remote sensing 用相関分光計の基本構成

検出できる点が興味深い。1000 m の距離間では、 SO_2 では 2 ppb、 NO_2 では 1 ppb の雑音等価濃度 (分解能) が得られるとの報告がある^{14), 15)}。

他方 Fig. 13(B) に示すように、太陽光の大気圏における Rayleigh 散乱光を光源とし、地表面から大気層の垂直累積ガス濃度を測定するために広角 cassegrain 鏡

Fig. 12. Barringer 社製相関分光計の基本構成

Fig. 13. 相関分光計による広域ガス濃度分布測定
(A) 人工光源による水平遠距離間ガス濃度測定
(B) 太陽光散乱を光源とする垂直方向ガス濃度測定

(1°)も併用される。これは角度分解能を犠牲にして、光源強度の増大を図り、S/N 比の向上を狙ったもので、狭角度と広角度鏡はターレット式に切換えられる。

スパン調整は別に用意した人工光源からの光を入射させ、校正用ガスセル(零ガス、およびスパンガス射入)を PM の前面に出し入れして行う。

このように天空や遠距離の人工光源を利用する長光路 remote sensing においては、途中光路のダストや他ガスによる著しい減衰を伴うが、相関分光では基準波長と信号波長との吸収量の比較測定を行うので、この種の減衰は両波長に共通に現われ、その影響は少ない。

また remote sensing 用相関分光計の興味ある応用の一つは、装置を自動車に搭載して、Fig. 13(B)に示すように特定地区を閉ループ状に廻り、垂直方向の濃度を測ってその地区での公害ガス発生量の推定ができることにある。これは風の流入と、流出を考慮して閉ループ内の公害ガス発生量を推定するもので、Chicago¹³⁾, Sanfransisco⁵⁾などの市街地の SO₂, NO₂ 濃度が、時間経過を

Fig. 14. 川崎市街の垂直方向の SO₂ 累積濃度分布

追って詳細に測定されている。

我国においては、昭和46年3月30日川崎市内で実測された例¹⁶⁾に注目すべきものがあり、Fig. 14にこれを示す。太い実線に沿って描いた灰色部分の、実線に対して垂直成分が SO₂ 濃度 (ppm-m) を示す。また大島三原山よりの火山ガス中の SO₂ の総量の測定を行ない、地球物理学への応用に新しい道を拓いている。

3.3 非分散型相関分光計

CO₂, CO, HCl, NH₃, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ など2種以上の元素から成るガスは赤外領域に吸収が現われるので、相関分光計というよりは非分散型 (NDIR) 赤外ガス分析計と称される場合が多い。しかし既述のようにこれは明らかに相関分光法の範ちゅうに入る。

この装置においては、検出目的ガスそのものの純粋ガスを相関マスクの代りに用い、被検ガス吸収との相関をとる。基本構成を示せば Fig. 15(A)(B) のようになる¹⁷⁾。前者を一般に正フィルター型、後者を負フィルター型という。正フィルター型で動作原理を説明すると S₁, S₂ の2光源からの赤外光は交互に参照セル (吸収のない N₂ ガス封入) と試料セルを通過し、高純粋ガス (検出目的ガス) を封入したガスフィルター室へ入る。ここはコンデンサーマイクロロンの薄膜 (ダイアフラム) で隔離された2つの部屋から成る。参照セルを通った光は吸収を受けず、そのままガスフィルターへ入り、他方試料セルを通った光は、被検ガス濃度に対応した赤外吸収を受け、光エネルギーが減衰した状態でガスフィルターへ入る。したがってガスフィルター内の2つの部屋における赤外吸収量に差が生じ、熱膨張に基づく圧力差となって静電容量に変化を与える。この値がそのままガス濃度に対応した電気信号となって測定される。なお、この方式は、2

Fig. 15. 非分散相関分光計の基本構成

(A) フィルター型 (Luft 型)

(B) remote sensing 用非分散型相関分光計 (負フィルター型)

個のフィルターガスの各々の吸収量の差を検知するため負フィルター型と対比する都合上、特に正フィルター型と呼ばれる。

Fig. 15(B) は、remote sensing 用に設計された負フィルター型 NDIR を例示したもので、動作原理は正フィルター型とほぼ同じである。この方式では、1 個のフィルターガスを用いて、被検定ガスで吸収しなかった残余部分をすべて吸収させてしまい、被検定ガス吸収量 (参照フィルター通過光量) との差を検知するので、正フィルターと対比して負フィルター型と名付けられている。

特に他ガスの干渉妨害効果を低減した NDIR として Fig. 16 に示すような Luft 型を挙げることができる¹⁷⁾。これはガスフィルターと圧力差検出器とを兼用せず、直列に配置する。この配置において、前段ガス部屋はスペクトルの中心部分の放射光を吸収し、後段の部屋はスペクトルの両翼側の放射光を吸収する。まず連続スペクトルの入射光を用いて受光器のガス圧力を調整し、二つの吸収量が等しくなるようにする。次にもし被測定連続ス

Fig. 16. Luft 型非分散相関分光計

ベクトル放射光中に、相関の強い吸収線が現われた場合は、吸収差、すなわち圧力差が受光器中に生じ、出力信号となる。

これに対して入射光中に相関のとれないスペクトルを含む場合は、吸収は受光器の各部屋でほぼ同じように起り、検知されない。

以上 NDIR は簡易で堅牢、安価といった面に工業的利用価値がある反面、高感度分析は望むことができない。またフィルターガスに劣化の著しいものは選べないので検出ガスの種類にも自から限界はある。

3.4 干渉型相関分光計

干渉分光は、強い光源と、感度のよい検出器の得にくい赤外領域で効果を発揮することは周知である。ちなみに干渉分光器の throughput は、通常分光器の約2桁大きく、S/N 比の向上に有効である。

典型的な Michelson 干渉計に例をとると、移動鏡と固定鏡との間の光路差を Δ とすれば、光検出器の出力信号、インターフェログラム $D(\Delta)$ は次式で与えられる。

$$D(\delta) = \int_0^{\nu_M} B(\nu)(1 + \cos 2\pi\nu\Delta) d\nu \quad (7)$$

ただし、 $B(\nu)$: 入射光のスペクトル強度、 ν : 波数。

このインターフェログラムより、入射光 $B(\nu)$ を分析するには、計算機を利用し Fourier 逆変換を施して

$$B(\nu) = \int_0^{x_{\max}} D(\Delta) \cos(2\pi\nu\Delta) d\Delta \quad (8)$$

を得る。ただし定数項は省く。

干渉型相関分光計では、検出目的ガスの $B(\nu)_R$ が既に分つているので、 $D(\Delta)_R$ なるインターフェログラムを実験的に求め、これを記憶装置内に記憶しておく。これが相関マスクに相当する。そして実際の被検ガスからのインターフェログラム $D(\Delta)$ を求め、電子回路相関器で $D(\Delta)_R$ と $D(\Delta)$ との相関係数を算出し、その大小からガス濃度の定量を行なう。

試作機ではあるが実際の装置の基本構成は Fig. 17 のようになる¹⁸⁾。光源は、太陽光、人工光源いずれでもよく、通常の Michelson 干渉計が基本となる。可動鏡によって特定の最適光路差を設定し、光路差 Δ の変動は補償板の回転によって行なう。補償板は、ビームスプリッターと同一材料(溶融石英 6 mm)、同一厚さのものをを用い、磁気ドラムに直結して回転する。これにより、磁気ドラムに関連したバックラッシュの障害が除去される。磁気ドラムには1個、あるいは数個の記録、読取りヘッドが取り付けられ、多チャンネルとすることができる。測定に当つては、検出目的ガスをガスセルに封じ、補償板を回転させて検出器からの出力 $D(\Delta)_R$ を磁気ヘッド

Fig. 17. 干渉分光型相関分光計の基本構成

を通してドラムに記憶する。多成分計とするときは、各々の検出目的ガスについて、インターフェログラムを記憶させればよい。そして、被検ガスからの検出器出力信号と、磁気ドラムからの参照信号との間で電子的に相関を取れば、これが濃度信号となる。太陽光を光源としたとき、2~3 ppm—m の感度を得たと報じているが¹⁹⁾、理論的に推定される到達感度は 10 cm の光路長で ppb のオーダーが期待できる。

この種の干渉分光法は、計算機および software 技法の発展に伴ない、新しい飛躍が期待されたが、少なくとも文献上では、新しく発表された形跡がない。

4. お わ り に

各種の相関分光計について概要を紹介したが最後にその特徴をまとめると次のようになる。remote sensing 用では光路長を大きく採ることにより ppb オーダーのガス濃度検出が可能、多成分計では、干渉妨害効果を簡単に除去でき、3種類、あるいはそれ以上のガスの同時連続測定が可能、非分散計では感度は前2者に劣るが、工業的使用に適する、干渉分光型では、多成分測定、高感度という特長がある反面、実用化の際堅牢性に問題がある、などを挙げることができる。

次に今後どのような方面に適用の可能性があるかを予想してみると、スペクトルの吸収を求める分野よりも、放射光のスペクトル(発光スペクトル)を選択抽出して検出する分野に威力を発揮するものと思われる。たとえば、炎光発光、プラズマ発光などがそれである。理由は、相関分光法が、多くの雑音光の中から、特定波長のみ、しかも微弱光の検出に適するからに外ならない。したがって、適用の妙を得れば Laser Raman スペクトルの検出、微弱な蛍光放出の検出に潜在能力を持つとみることでもある。

文 献

- 1) M. Bottema, W. Plummer and J. Strong: *Astrophys. J.* **139**, 1021 (1964).
- 2) M. Bottema, W. Plummer and J. Strong: *Annales D'Astrophysique* **28**, 225 (1965).
- 3) 特公昭43-19359号公報(優先権主張1966年3月23日)
- 4) R.B. Kay: *Applied Optics* **6**, 776 (1967).
- 5) D.T. Williams, et al.: *Applied Optics* **7**, 607 (1968).
鈴木: 応用物理 **40**, 771 (1971).
- 6) A.R. Barringer: *Chemical Analysis by Remote Sensing, 23rd Ann. ISA Instrum. Automation Conf.* (Oct. 1968).
- 7) A.R. Barringer, et al.: *Experimental Results in the Remote Sensing of Gass from High Altitudes*, N72-29299, NTIS (1972).
- 8) G.S. Newcomb and M.M. Millan: *IEEE GE-8*, 149 (1970).
- 9) 高見, 金子, 真保: 応用物理 **43**, 345 (1974).
- 10) 真保, 金子, 高見: 第19回応用物理学会, 28p-c6 (1973).
- 11) C.B. Ludwig, et al.: *Study of Air Pollutant Detection by Remote Sensors*, NASA CR-1380.
- 12) A.R. Barringer, et al.: *The Problems and Potential in Monitoring Pollution from Satellites*, AIAA *Earth Resource Observation and Information Systems* (March 2-4, 1970. Annapolis, Maryland).
- 13) Barringer Research Limited: *Absorption Spectrometer Balloon Flight and Iodine Investigations*, N72-25343, NTIS.
- 14) A.J. Moffat, et al.: *Atmospheric Environment* **5**, 511 (1971).
- 15) A.F. Jepsen: *Correlation Spectroscopy and its Applications to Remote Sensing of Ambient Air Quality*, 1971 Wescon Technical paper, session 32 (Aug. 1971).
- 16) 大喜多: *Jasco Report* **8**, 98 (1971).
- 17) J.N. Pitts, et al.: *Advances in Environmental Sciences and Technology*, vol. 2 (John Wiley & Sons, 1971). 日本化学会訳編: 環境科学と技術の進歩, 2 (丸善, 1974) p. 178-188.
- 18) A.R. Barringer and J.D. McNeill: *Advances in Correlation Techniques Applied to Spectroscopy*, National Analysis Instrumentation Division Symposium of I. S. A. (New Orleans, Louisiana, May 5-7, 1969).
- 19) J.H. Davies: *Anal. Chem.* **42**, 101A (1970).