試料の位置・大きさがオープンパス FT-IR の 信号強度に与える影響

吉村 季織・高柳 正夫

東京農工大学農学部環境資源科学科 府中市幸町 3-5-8 (〒183-8509)

(2003年11月28日 受理)

Effects of Spatial Distribution of Target on the Open-path FT-IR Signal Intensities

Norio YOSHIMURA and Masao TAKAYANAGI

Department of Environmental and Natural Resource Science,
Faculty of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology,
3-5-8, Saiwai-cho, Fuchu, Tokyo 183-8509, Japan

(Received November 28, 2003)

Effects of (1) sizes and positions of target gas distributions, (2) diameter and divergence of IR beam used for measurements, and (3) the types of reflection mirror upon signal intensities in the open-path FT-IR measurements were examined in detail experimentally and with theoretical simulations. These factors were found to affect only a little when the target gas distribution is much larger than the IR beam diameter. On the other hand, when the target gas distribution is similar to or smaller than the IR beam size, signal intensity was found to be dependent on these factors in complicated manners. In such cases, it is highly difficult to get quantitative information of the target gas.

Keywords: Open-path FT-IR, quantitative measurements, signal intensity, beam divergence, corner-cube mirror

1. はじめに

オープンパス・フーリエ変換赤外分光法 (OPFTIR) は、大気中微量成分の観測に有力な手法である。この方法では、赤外光ビームを分光光度計の筐体から取り出して、遠方 (数 m から数百 m 離れた位置) に置いたコーナークューブミラー (再帰反射鏡) で反射させ、戻ってきた赤外光の強度を分光計の検出器で測定することにより大気中の赤外吸収スペクトルを得る。大気主成分の窒素や酸素は赤外光に対して透明だから、この方法で大気中の赤外活性な微量成分を定性的・定量的に観測することができる。

OPFTIR には、大気中微量成分の観測に通常用いられている方法と比べて以下のような長所がある。第一に、OPFTIR はリモートセンシングの一種なので、情報を得たい地点に観測装置を置いたり、その地点の大気をサンプリングしたりする必要がない。従って、測定対象に攪乱を与えることなく観測ができ、また有毒ガスの発生や地形的な理由などで人が近づくことが困難な地点の大気についての観測も可能となる。第二に、OPFTIR で得られる情報

は、光路に沿った一次元空間の情報である。通常の大気分析が一回の観測で一地点の情報しか与えないことと比べると、OPFTIR の測定結果には格段に多くの情報が含まれていることになる。この特長をさらに発展させると、ある目的領域 (例えば 100 m × 100 m の土地) の大気の OPFTIR スペクトルを縦横斜めの数多くの光路で測定し、測定結果に CT (Computed Tomography) の手法を応用することにより、大気中微量成分の二次元空間分布を得ることが可能になるものと期待される。この手法 (OPFTIR-CT) についてはすでにいくつかの試行実験に関する報告があり¹⁻⁵⁾、また我々も測定法の開発研究を行っている⁶⁾。OPFTIR の第三の長所は、大気中に存在する赤外活性な振動をもつすべての気体に関する情報を同時に得ることができる点である。既存の多くの測定装置がそれぞれ一種あるいは多くても数種の気体にしか適用できないことを考えると、この特長をもつ OPFTIR は大気中微量成分観測に関して極めて有利な方法であると言える。

ところで、我々は以前に東京農工大学府中キャンパスの農場で、一昼夜24時間にわたり往復光路長約660 m で OP-

FTIRによりメタン (CH_4), オゾン (O_3), 亜酸化窒素 (N_2O), 一酸化炭素 (CO) の濃度変化を観測し, 同時に OPFTIR の光路上の一点で既存の大気中微量成分観測法により測定した結果と比較検討した⁷⁾. その結果, OPFTIR による測定結果が, 通常分析法で測定された結果に常に (気体の種類ごとに異なる) ある定数を掛けた値となっていることが見出された. 既存の大気中微量成分観測法はそれぞれその測定結果の精度が保障されているものであるから, この差の原因を突き止めないことには OPFTIR の測定結果を定量的な観測結果として採用することは困難である.

既存観測法と OPFTIR との測定結果の差の原因として, (1) OPFTIR の検量線の精度が悪いこと, (2) 微量成分が大気中で均一に存在せず, 場所により濃淡があること, (3) OPFTIR の測定で赤外ビームの拡がり角を正しく考慮していないこと, などが考えられる. そこで, ここでは特に(2)と(3)について詳しく検討した.

一般に吸光光度法による測定は, ランベルト・ベールの法則が成り立つ条件下で行われる. ランベルト・ベールの法則が成り立つためには, 測定に用いるビームが拡がることなく, またビーム全体が均一な試料を通過する必要がある. しかしながら, OPFTIR の測定では用いる光路長が長いので, ビームの拡がり (拡散) 角がわずかであっても, ビーム径は測定光路上で大きく拡がってしまう. 従って, 「ビームが拡がらない」という条件は満たされていない. また, 大気のような開放系での測定では, 測定対象のガスは常に流動や拡散をしており, 濃度が均一であると仮定することは困難である. すなわち OPFTIR の測定では多くの場合, 拡がり角を無視できないようなビームで不均一な試料を観測することになり, 単純にランベルト・ベールの法則を適用することができない.

有効な赤外ビームの径よりも小さな試料を計測するときには, ビームの拡がりや, 光軸と試料の中心位置とのずれが吸光度の観測値に影響を与える. どのような影響を与えるのかを実験およびシミュレーションにより検討した.

本論文では, まず上記のような状況を表現するための吸光度の理論式を構築する. 次に, 赤外ビームの径よりも小さな大きさを持つ試料について観測される吸光度を実験と理論式によるシミュレーションにより求め, 試料の大きさが吸光度にどのような影響を与えるかについて考察するとともに, 理論式の評価を行う. 最後に, OPFTIR の測定においてランベルト・ベールの法則を適用しても差し支えない条件を検討する.

2. 理 論

ビームに拡がり角があることを考慮に入れた理論式を構築する. まず, 点光源を仮定し, 光は点光源から全方位に均一球面状に放出されるとする. この球面状に放出された

Fig. 1 Divergence of IR beam from a point source.

光のうち, Fig. 1 のように x 軸を軸とした直円錐 (頂角の大きさ 2Θ) で切り出される部分を, 測定に用いるビームとする. x 座標が X で, 光軸からの角度が θ , xy 平面からの角度が ϕ で定義される座標での光のエネルギー密度 $i_{x,\theta,\phi}$ は,

$$i_{x,\theta,\phi} = \frac{E_t}{4\pi X^2} \cos^2 \theta, \quad (1)$$

と表される. ここで, E_t は光源から放出される光の全エネルギーを表す. この座標における面積素 ds は,

$$ds = \frac{x^2}{\cos^2 \theta} \sin \theta d\theta d\phi, \quad (2)$$

である. ビームの全エネルギー I_0 は,

$$\begin{aligned} I_0 &= \int i_{x,\theta,\phi} ds = \int_0^\Theta \int_0^{2\pi} \frac{E_t}{4\pi} \sin \theta d\theta d\phi \\ &= \frac{E_t}{2} (1 - \cos \Theta), \end{aligned} \quad (3)$$

となる.

ランベルト・ベールの法則に従えば, 濃度 $C(x)$ である媒質中を光が微小距離 dx 進んだとき, 光のエネルギー密度の減少 di は,

$$-di = k i C(x) dx, \quad (4)$$

となる. ここで k は比例定数である. $x=0$ で入射したエネルギー密度 i_0 の光が, $x=X$ まで進んだときの出射光のエネルギー密度 i を求めるために式(4)を積分すると,

$$i = i_0 10^{-\varepsilon \int_0^X C(x) dx}, \quad (5)$$

となる. ここに ε は吸光係数にあたり, $\varepsilon = k / \ln 10$ である. 円錐状に広がるビームを考えているので, i_0 は式(1)で与えられる. 式(5)をビーム全体に拡張して, $x=X$ でのエネルギー I を求める.

$$I = \int i ds = \frac{E_t}{4\pi} \int_0^\Theta \int_0^{2\pi} \sin \theta 10^{-\varepsilon \int_0^X C(x,\theta,\phi) dx} d\theta d\phi. \quad (6)$$

式(3)と式(6)より吸光度 A を求めると,

$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$

$$= -\log \left(\frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\Theta \sin \theta 10^{-\varepsilon_0^\lambda C(x, \theta, \phi) dx} d\theta d\phi}{2\pi(1 - \cos \Theta)} \right), \quad (7)$$

を得ることができる.

3. 実 験

OPFTIR の測定では用いる光路長が長いので, 拡がり角がわずかであってもビーム径は測定光路上で大きく拡がってしまう. 有効な赤外ビーム径よりも小さな試料を計測するときに, ビームの光軸と試料の中心位置との関係が吸光度に与える効果を考察するための実験を行った.

測定には, 日本分光㈱製のフーリエ変換型赤外分光光度計 VIR-9500 を用いた. VIR-9500 から出射された赤外光は, 赤外光外部入射ユニットによって, 装置外部へと取り出される. 赤外光外部入射ユニットの光入射口 (有効径 4 cm) から 1.5 m 離れた位置に置いた金蒸着の平面鏡もしくはコーナークューブミラーによって反射された赤外光は, 赤外光外部入射ユニットの光入射口を経由して VIR-9500 内に戻り, 液体窒素で冷却された MCT 検出器でその強度が測定される. このようにして, 光入射口から往復 3.0 m の光路を設定して測定を行った.

まず光路内に試料を置かない状態で測定を行い, これをバックグラウンドとした. 次に光路上に, 拡がった赤外ビームよりも十分に大きなポリエチレンフィルム [20 cm × 20 cm × 10 μm (高さ × 幅 × 厚さ, 以下同じ)] を光軸とフィルム面が直交するように挿入して, 赤外吸光スペクトルを測定した. 得られたスペクトルのうち, (i)2850, (ii)1460 および (iii)720 cm⁻¹ 付近の 3 本のバンド (それぞれポリエチレンの CH₂ symmetric stretching, CH₂ bending, CH₂ rocking に対応) をガウス関数でフィッティングし, その高さをそれぞれのバンドのピーク強度 (吸光度) とした.

次に, 幅の狭いポリエチレンフィルム (20 cm × 1 cm × 10 μm) を用いた測定を行った. この場合にも, ポリエチレンフィルムはその面と光軸が直交するように設置した. 赤外光の有効最大ビーム径は 4 cm であるから, このフィルムは縦方向 (20 cm) についてはビームに対して十分大きい, 横方向 (1 cm) は有効径よりも小さく, ビームの中にフィルムを透過する部分としない部分が存在することになる. そこでまず, フィルム中心 (横方向の端から 0.5 cm) と光軸を一致させた場合の吸光度測定を行った. 次に, フィルム中心と光軸を横方向に 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 および 2.5 cm ずらしたそれぞれの場合について吸光度を測定した. このような測定を, 試料を光入射口から 40,

80 および 120 cm の 3 つの異なる距離に置いた場合のそれぞれについて行った. すべての測定において, 分光計の積算回数は 16 回, 分解能は 4 cm⁻¹ とした.

4. シミュレーション

フィルムの吸光実験に対応するシミュレーションを, 式(7)を用いて行った. 現実の測定系では, 光源から出た赤外光は光入射口から出射されたあと, 反射鏡との間にある試料を透過し, さらに反射鏡で反射されて光入射口に戻る途中にもう一度試料を透過する. 戻ってきた赤外ビームは, 赤外光外部入射ユニットで, 有効径 4 cm の部分のみ切り取られる. ここまでの光路を Fig. 2 では実線で示してある. さらに切り取られた赤外光は集光され検出面へと導かれる.

シミュレーションでは点光源 (見かけの光源) を仮定しているので, 有限の大きさを持った実際の光源よりも後方に見かけの光源があると仮定した方が妥当である. アパーチャ径 A が 7.1 mm, コリメーターの焦点距離 f が 120 mm, コリメーター上のビームの有効径 D が 40 mm であることを考慮して, コリメーターからの距離 L でのビーム径が $D + (A/f) \times L$ で表されることから, このビーム径がゼロになる点 ($L = -68$ mm) に仮想的な点光源があるとした. 見かけの光源は光出射口から 168 cm の距離, すなわち実際の光源よりも 32 cm 後方にあることになる [Fig. 2 点線部 (左側)].

また, 反射鏡での反射を正確にシミュレーションしようとする複雑になるので, 測定に用いる赤外ビームは光源から検出面まで直進すると扱うことで単純化した. すなわち, Fig. 2 中に点線 (右側) で示したように反射光を反射鏡に対して折り返し, その仮想的な光路上にも試料が置いてあるものとした. このように, 赤外ビームが光源から検出面まで直進するとして扱った場合, 反射鏡通過後の赤外ビームと試料との位置関係について注意が必要である. 平面反射鏡を用いた場合 [Fig. 2(a)] には, 反射鏡通過後の仮想的な赤外ビーム上の仮想的な試料の位置は, 鏡面に対して実在の試料の位置と対称の関係になる. 一方, コー

Fig. 2 Simplified optical system with virtual images used for simulations. (a) When a corner-cube mirror is used; (b) when a flat mirror is used.

ナーキューブミラーを用いた場合 [Fig. 2(b)] には、赤外ビームは3枚の鏡の交点に対して点対称の関係になるように反射されるから、仮想的な試料はミラーの中心に対して点対称の位置にあることになる。

赤外光のビーム径に比べて十分に大きなフィルムについてのシミュレーションでは、フィルムの大きさを $\infty \text{ cm} \times 6 \text{ cm} \times 10 \mu\text{m}$ として行った。赤外光のビーム径よりも小さな幅 1.0 cm のフィルムについてのシミュレーションは、フィルムの大きさが $\infty \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm} \times 10 \mu\text{m}$ であるとして行った。実験と同様に、光入射口からの距離が40, 80, 120 cm のそれぞれの位置に、光軸とフィルム中心が一致する状態および0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 cm ずらした状態でフィルムを置いた場合についてのシミュレーションを行った。コーナーキューブミラー、平面反射鏡を用いたときのそれぞれについて計算を行うために、前述した虚像の位置にもフィルムを配置して計算を行った。

これらのフィルム実験のシミュレーションでは、フィルムの吸光度を、実際のフィルムの3本のバンドの吸光度に従い、それぞれ $\epsilon cl = 0.72, 0.35, 0.19$ とした (5.1節参照)。

次に、試料の大きさが吸光度の測定値に与える影響を考察するためのシミュレーションを行った。試料は赤外光に対して不活性な円柱形の容器に入っているものとして、(1) 容器の径、および(2)容器の中心とビームとの位置関係のそれぞれを変化させたシミュレーションを行った。容器中の試料濃度 C は、容器の中心位置 (x_0, y_0) と容器の半径 R 及び中心からの距離 $r (r \leq R)$ における濃度 $C(r)$ によって与えられ、 z 方向 (縦方向) には依存しないものとした。シミュレーションには、次の濃度分布関数 $C(r)$ を用いた。

$$C(r) = \begin{cases} a \cos^2\left(\frac{r}{2R}\pi\right), & (r \leq R) \\ 0, & (r > R) \end{cases} \quad (8)$$

ここで、 a は規格化定数である。ビーム径を持たない完全な線状の赤外ビーム (理想赤外ビームと呼ぶ) が分布の中心を通るときの片道の吸光度が1となるように a を決定した。 R の値として、0.5, 1, 2, 4, 10, 15, 20 cm の7種類を用いた。

5. 結果と考察

5.1 信号強度の試料位置依存性の測定

5.1.1 光軸とフィルムの位置関係による吸光度の変化

Fig. 3 に、幅の広いフィルムを用い、赤外ビーム全体がフィルムを透過する条件で測定した赤外吸収スペクトルを示す。2950 cm^{-1} に、非常に強いバンド (ポリエチレンの CH_2 asymmetric stretching によるもの) が観測されている。このバンドについては、吸収が強すぎて強度を正確に見積もることが難しいので、以下の議論からは含めない

Fig. 3 IR absorption spectrum of polyethylene whose width is large enough to cover the infrared beam used for the measurement.

こととした。その他の主要な3本のバンド [(i)2850, (ii)1460および(iii)720 cm^{-1} 付近のバンド。観測された吸光度はそれぞれ、0.72, 0.35, 0.19] について、以下の幅の狭いフィルムについての実験を行った。これらの吸光度の値は、Fig. 3 のスペクトルでベースライン補正を行ったあとバンドをガウス関数でフィッティングし、赤外光が2回試料のフィルムを透過していることを考慮して求めたものである。

幅 1.0 cm のポリエチレンフィルムの赤外光吸収強度が、フィルムを置く位置によりどのように変化するかについての測定結果を、Fig. 4 および Fig. 5 のそれぞれ左側に示す。Fig. 4 はコーナーキューブミラーを用いた場合の結果、Fig. 5 は平面鏡を用いた場合の結果である。横軸は、光軸とフィルムの中心との距離である。また、i, ii, iii はそれぞれ Fig. 3 のスペクトルに観測されている3本のバンドについての結果に対応する。(a)~(c) はそれぞれ試料のフィルムを分光計の光入射口から40, 80, 120 cm の位置に置いたときの結果を示したものである。

Fig. 4 および Fig. 5 では、 1.0 cm 幅のフィルムで観測される吸光度の結果が、十分に大きなフィルムについての観測結果 (Fig. 3) に比べると小さな値となることが見出された。これは、前者の測定において赤外ビームの全体が試料を透過するわけではなく、吸収を受けない部分があることの結果である。

次に Fig. 4 の結果から、コーナーキューブミラーを用いた場合には、フィルムの中心を光軸と一致させたときではなくて、それらを0.5 cm ずらしたときに最も強い吸収が観測されることが見出された。この現象は、試料のフィルムを分光計から遠い位置に置いたときほど、また吸収強度が大きなバンドほど顕著に観測された。一方、平面鏡を用いた場合 (Fig. 5) には、光軸とフィルム中心を一致さ

Fig. 4 Dependence of observed and simulated absorbance for polyethylene film with 1 cm width on the distance between the optical axis and the center of the film. Corner-cube mirror is used for the reflection.

Fig. 5 Dependence of observed and simulated absorbance for polyethylene film with 1 cm width on the distance between the optical axis and the center of the film. Flat mirror is used for the reflection.

せたときに最も強い吸収が観測され、両者をずらすにしがって吸収が弱くなることが観測された。

コーナーキューブミラー、平面鏡両者に共通する現象として、光軸とフィルム中心が一致している場合、フィルムが光入射口から離れるにつれて吸光度が小さくなる傾向が見られた。これは、光入射口に近い場所では、往路においてビーム形が小さいためにフィルムを通過するビームの量が相対的に多いためである。

反射鏡の種類により観測結果が異なる原因について考察する。赤外光は、分光計から反射鏡までの往路と、反射鏡から分光計に戻る復路の二回試料を透過する。試料フィルムの中心が光軸と一致していない場合、平面鏡を用いると一回目の吸収と二回目の吸収が赤外ビームのほぼ同じ部分で起きるのに対して、コーナーキューブミラーを用いると反射時にビームの空間分布が点対称的に裏返るために、一回目の吸収と二回目の吸収が赤外ビームの異なる部分で起きる。このことは、Fig. 2 の虚像部分（点線の部分）の試料位置が、平面鏡を用いた場合とコーナーキューブミラーを用いた場合で異なることに対応する。

5.1.2 2次元平面波による考察

赤外ビームに対する復路の試料位置が往路と同じ場合と異なる場合で、合計の吸収強度が異なることをもう少し定量的に考える。簡単のために、空間を平面（2次元）に制限し、幅 4 cm の平行ビーム（拡がり角がゼロのビーム）を用いた吸収強度の見積もりについて述べる。光軸とフィルム中心が一致している場合 [Fig. 6(a)] には往路と復路で赤外ビームの同じ部分で吸収が起き、それ以外の部分では吸収は起きない。始めの赤外光の強さを I_0 とすると、最終的な赤外光の強さ I は、赤外ビームのフィルムを

Fig. 6 A simplified model explaining the difference between the absorbances obtained with the systems containing a corner-cube mirror [(a) and (c)] and a flat mirror [(a) and (b)].

通過した部分と通過していない部分の強度の和で、

$$I = \frac{1}{4} I_0 (3 + 10^{-2\epsilon cl}) \quad (9)$$

となる。ここで、 ϵ , c , l はそれぞれフィルムのモル吸光係数、濃度と厚さである。

次にフィルムの中心を光軸から0.5 cm ずらした場合について考える。平面鏡で反射した場合 [Fig. 6(b)] には、Fig. 6(a) の場合と同様に吸収は赤外ビームの同じ位置に対して起きる。従って、最終的な赤外光の強さは、式(9)で与えられる。一方、コーナーキューブミラーで反射した場合 [Fig. 6(c)] には、往路と復路で吸収は赤外ビームの異なる位置に対して起きる。従って最終的な赤外強度は、

$$I = \frac{1}{2} I_0 (1 + 10^{-\epsilon cl}) \quad (10)$$

で表される。これらの式を用いて、 $\epsilon cl = 1.0$ と 0.1 のときの吸光度を計算した。平面鏡で反射した場合には、(光軸とフィルム中心の位置関係に関わらず) $\epsilon cl = 1.0$ と 0.1 のときの吸光度がそれぞれ 0.12 , 0.042 と計算される。一方、コーナーキューブミラーを用いて光軸とフィルム中心を 0.5 cm ずらした場合には、 $\epsilon cl = 1.0$ と 0.1 のそれぞれについて吸光度が 0.26 , 0.047 と計算された。このようにして、コーナーキューブミラーを用いた場合には、光軸とフィルム中心をずらした場合のほうが両者を一致させたときよりも大きな吸光度を観測することがありえることが、単純化したモデル計算により明らかになった。ちなみに、フィルムの幅が十分大きく赤外ビームの全体がフィルムを透過する場合には、観測される吸光度は平面鏡、コーナーキューブミラーを用いたいずれの場合についても、 $\epsilon cl = 1.0$ と 0.1 のそれぞれについて 2.0 と 0.2 となる。平面鏡とコーナーキューブミラーで異なる結果が得られるのは、試料の幅がビーム幅よりも狭いときに限られる。

Fig. 5 の実測結果は、平面鏡を用いた場合にもフィルム中心を光軸からずらしたときに吸光度の観測値が減少することを示している。Fig. 6 のモデルでは、平面鏡とコーナーキューブミラーで異なる結果が得られることを説明することは可能であるが、平面鏡を用いた場合にフィルムを光軸からずらした時に吸光度が変化することを説明することはできない。これは、Fig. 6 のモデルが、平面空間内 (2次元) に議論を制限していることに原因がある。2次元空間を進行する平行なビームの波面は、進行方向に直交する直線になるから、ビームのどの位置が試料を透過しても吸収される光量は一定である。しかしながら、3次元空間を進行する平行ビームの波面は、進行方向に垂直な円形の平面と近似することができ、ビームが均一だと考えると、以下のような議論が可能である。今回のように、縦方

向には充分長い幅が狭いフィルムを測定する場合には、ビームとフィルムの水平方向の位置関係によって、フィルムを透過する光量が変化する。ビーム径 4 cm、フィルムの幅 1 cm のとき、ビームの中心がフィルム中心を通る場合にはビーム全体の約 31% の光がフィルムを通るのに対して、 0.5 cm, 1.5 cm ずらした位置では、それぞれ約 30% , 20% と透過する光の割合が減少する。すなわち、ビーム中心がフィルム中心からずれるに従い、フィルムを透過する光の相対的な量が減少し、その結果として吸光度の減少が観測される。

Fig. 6 のモデルを用いた計算の結果から、もうひとつ重要な性質が予測される。1つのフィルムの2つの異なる吸収バンドの強度を考える。それらのバンドにおいて、 $\epsilon cl = 1.0$ と 0.1 であるとする。もしフィルムが十分に大きくて赤外ビームがすべてこのフィルムを透過する場合には、それらの吸収バンドの相対強度は $10:1$ と観測される。しかしながら、フィルムの幅が 1 cm で、赤外ビームの一部分のみがフィルムを透過する場合には、観測される相対強度は約 $5:1$ となる。すなわち、バンド間の相対強度が正しく観測されないことになる。

以上の結果から、赤外ビームの径の範囲内に濃度勾配を持つ試料を対象とした観測を行うと、試料とビームとの位置関係によって吸光度が複雑に変化することがわかった。このことは、測定対象の ϵcl と観測される吸光度の間の線形関係が成り立たないことを意味している。すなわち、ビームの径内に試料の濃度勾配があると、バンド間の相対強度とそれらのバンドの ϵ の間の線形関係が必ずしも成立しない。同様に一本のバンドについても、観測される信号強度と濃度 c の間の線形関係が成立しない。このような状況ではランベルト・ベールの法則を適用することができないので、観測されたスペクトルを定量分析に用いることが困難となる。

5.2 信号強度の試料位置依存性のシミュレーション

幅の狭いフィルムの実験を式(7)によりシミュレーションした結果を、Fig. 4 および Fig. 5 の右列に示した。コーナーキューブミラーを用いた場合、平面鏡を用いた場合のいずれについても、シミュレーションは実測された信号強度のフィルム位置依存性を良く再現している。式(7)では点光源から拡がってゆくビームを仮定して計算を行っているので、コーナーキューブミラーを用いた場合に、光軸とフィルム中心のずれが 5 mm になったとき、吸収が最大になることだけでなく、Fig. 6 のような簡単なモデルでは再現することができなかった平面鏡を用いた場合の変化も再現されている。また、光軸とフィルム中心が一致している場合、光入射口からフィルムが離れるにつれて吸光度が小さくなることが再現された。さらに、コーナーキューブミラーを用いた場合では、光軸とフィルム中心が一致しているときと 5 mm ずらしたときの差が、光入射口

Table I Change of relative absorbances of three bands of a polyethylene film. Actual relative intensities are 3.8:1.8:1.0 (i:ii:iii)

(a) When a corner-cube mirror is used:

distance ^a /cm	observed			calculated		
	i	ii	iii	i	ii	iii
0.0	2.5	1.6	1.0	2.2	1.5	1.0
0.5	3.4	1.8	1.0	3.3	1.8	1.0
1.0	2.4	1.6	1.0	2.7	1.7	1.0
1.5	1.7	1.7	1.0	2.4	1.6	1.0

(b) When a flat mirror is used:

distance ^a /cm	observed			calculated		
	i	ii	iii	i	ii	iii
0.0	2.4	1.6	1.0	2.2	1.5	1.0
0.5	2.0	1.5	1.0	2.0	1.5	1.0
1.0	1.8	1.4	1.0	2.0	1.5	1.0
1.5	1.5	1.6	1.0	2.3	1.6	1.0

^a distance between the optic axis and the center of the film

からフィルムが遠ざかるにつれて大きくなってゆく様子も再現されていた。

Table I に、シミュレーションにより求めたバンド間の相対強度の計算値と実測値との比較をフィルムが光入射口から80 cm にある場合に関して示した（他の距離の場合も同様の傾向が見られたので、示さなかった）。シミュレーションにより求めた光軸とフィルム中心のずれに伴う吸光度の変化は、実測結果を良く再現している。試料フィルムの大きさが十分に大きいときには3.8 : 1.8 : 1.0（iii のバンドの強度で規格化した場合）である。ところが、幅の狭いフィルムについて観測される相対強度は、実測値もシミュレーション値もこの比率よりも小さくなる。さらに Table I の結果は、光軸とフィルム中心をずらすことによってもバンド間の相対強度が変化することを示している。

しかしながら、シミュレーションと実測を詳細に比較すると、一致していない部分がいくつか見出された。例えば、Fig. 4(c)で光軸とフィルム中心が0.5 cm ずれたときに観測されているバンド i についての非常に強い吸収が、シミュレーションでは再現できていない。また平面鏡を用いた場合について、光軸とフィルム中心のずれを大きくしていったときの吸光度減少の様子が、実測ではガウス関数的な減少となっているのに対して、シミュレーションでは指数関数的な減少傾向となっている [Fig. 5(a)]。このような実験とシミュレーションの結果の相違は、光源の形やビーム内光強度の偏り、フィルムによる赤外光の反射、散乱、屈折の影響、反射鏡の反射率等の観測結果に影響を与える可能性があるさまざまな要因を今回のシミュレーションで考慮していないことに原因があると考えられる。

式(7)では実験を完全に記述できないので、この式を用

Fig. 7 Simulated dependence of absorbance for target distribution expressed by Eq. (7) with various radii on the distance between the optic axis and the center of the distribution. (a) Corner-cube mirror and (b) flat mirror are used for the reflection.

いて厳密な解析をすることは難しい。しかし、傾向を正しく再現することは可能であり、濃度勾配を持つ試料を OP-FTIR により測定する際に、試料の大きさが観測結果に与える効果の傾向を考察するためには充分活用できると考えられる。

5.3 信号強度の試料の大きさ依存性のシミュレーション

Fig. 7 に、式(8)で与えられる種々の大きさ ($R=0.5\sim 4$ cm) の試料分布が光路上（光入射口から80 cm の距離）にある場合についてのシミュレーション結果を示した。Fig. 7(a)と Fig. 7(b)はそれぞれコーナーキューブミラーおよび平面鏡を用いた場合についての計算結果である。横軸は、光軸と試料分布中心の距離を試料分布の半径 R で割った値（規格化されたずれの大きさ）を表している。すなわち、横軸 1 の点が光軸と試料分布中心のずれが R の場合に対応する。

理想的 (Ideal) と示された曲線は、太さを持たない赤

外ビームを用いて測定した場合についての計算結果である。この場合には、横軸 1 の点で赤外ビームが試料を透過しなくなるので、信号強度はゼロとなる。

実際の赤外ビームには太さと拡がりがあるので、それらを考慮に入れたシミュレーションは理想的 (Ideal) な曲線とは異なったものとなる。試料分布の半径が小さいとき (例えば $R=0.5$ cm や 1 cm) には、理想的 (Ideal) な吸収に比べて吸光度が小さくなり、かつ光軸と試料分布中心の距離の変化に伴って吸光度が複雑に変化することが見出された。半径が大きくなるにつれて、複雑な変化が目立たなくなり、理想的な振る舞いに近づくことがわかった。しかしながら、測定に用いるビームに有限の径があるために、分布半径を超えた場所 (横軸 1 以上の部分) でも吸収が観測される。

今回示した光入射口から 80 cm 以外の場合においても、試料分布の径が 4 cm 以上になると光入射口から試料の距離による変化が見られなくなった。このとき、いずれの場合も吸光度はほぼ 1.8 となっていた。しかしながら、この吸光度は理想的な赤外光を用いた場合の吸光度の 2.0 とは一致していない。すなわち、本研究の目的であるランベルト・ベールの法則を適用できる条件は、試料分布の径が 4 cm 以上で議論する必要があることを示している。この条件では、もはや光入射口と試料分布の距離には依存しないので、80 cm の場合を代表とした。

Table II に、それぞれの R における吸光度の絶対誤差の平均 (MAE = mean of absolute error) を示した。MAE は、理想的な赤外ビームを用いたときと有限の径と拡がりを持つビームを用いたときに得られる吸光度の差の絶対値を、光軸と試料分布中心の距離を変化させて平均した値である。試料分布の径が増加するに従い、MAE が小さくなるが見出された。コーナーキューブミラーを用いた場合には $R \geq 10$ cm で、平面ミラーを使った場合には

$R \geq 15$ cm で MAE が理想的な赤外光が分布中心を通ったときの吸光度 2 に比べて百分の一以下となり、誤差が無視できるほど小さくなったと言える。また、試料分布の径が小さい場合は平面鏡を用いたほうがコーナーキューブミラーを用いた場合よりも誤差が小さいが、試料分布の径がビーム径よりも大きくなると、コーナーキューブを用いた方が明らかに誤差が小さくなることも見出された。これは、コーナーキューブミラーを用いた場合には反射によりビームの位置が反転して、ビーム全体で試料の情報を得ているためだと考えられる。

観測された吸光度が理想的な吸光度と完全に一致するためには、試料分布の径が無限大になる必要がある。しかし現実には、今回の測定条件では半径が 15 cm 以上の試料分布について十分な精度を持った測定ができることがわかった。一般に OPFTIR の測定を行う際には、それぞれの装置や測定系で十分な精度を得るために必要な条件を検討しなくてはならない。

最後に、有限の径を持つが拡がり角を持たない平行な赤外ビームを用いた場合に得られる結果について述べる。有限の径をもった平行光は、式 (7) で光源が無限遠にある特殊な場合だと考えることができる。Fig. 6 から容易に考察されるように、吸光度の誤差はビームが広がるために起きるものではなく、ビームに有限の径があるために起きるものである。従って、より平行に近いビームを用いている屋外観測用の OPFTIR 装置を用いて測定を行う場合でも、赤外ビームの径や試料の濃度勾配などを十分に検討して測定結果の精度を見積もる必要がある。

6. 結 論

光路長 1.5 m (往復 3.0 m)、検出器への光入射口での赤外光ビーム径が 4 cm の実験系を作成して、ビーム径よりも幅の狭い試料 (幅 1 cm) について、信号強度の位置依存性の測定を行った。拡がり角をもった有限の大きさの赤外ビームと、コーナーキューブミラーによるビームの反転に起因する複雑な挙動が観測された。その原因を考察した。

拡がり角をもった有限の大きさの赤外ビームを用いたときに観測される吸光度を計算するための式 (7) を導出した。この式により、ビーム径よりも小さな試料を測定するときに吸光度が示す挙動を、定性的に予測することができるようになった。

信号強度が試料の大きさにどのように依存するかをシミュレーションにより検討した。測定に用いた条件では、試料分布の大きさが半径 15 cm 以上になれば、赤外ビームの拡がり角や大きさの影響はほとんどなくなり、ビーム径を持たない理想的な赤外光を用いた結果とほぼ等しい結果を得ることができることが明らかになった。

以上の結果から、OPFTIR の測定において定量的に信

Table II Mean of absolute errors (MAE) of calculated changes of absorbances for the measurements with IR beams with finite diameters and divergences against those with the ideal IR beams without diameter and divergence

R /cm	MAE	
	CCB ^a	FM ^b
0.5	0.26	0.24
1.0	0.30	0.29
2.0	0.19	0.25
4.0	0.070	0.12
10.0	0.014	0.028
15.0	0.0066	0.013
20.0	0.0038	0.0078

^a When a corner-cube mirror is used.

^b When a flat-mirror is used.

頼できるデータを得るためには、①試料分布がビーム径に比べて十分に大きな条件で測定を行う（十分に大きな分布の試料に対して測定を行う、あるいは測定に用いる赤外光ビームの径を小さくする）か、②式(7)により観測された結果を解析する必要がある。後者については、上記で考慮した以外にもいくつかの条件を式に取り込むことが必要だと考えられ、現実にはかなりの困難を伴うものと予想される。

今回の研究では、比較的光路長が短くてビーム径があまり大きくないオープンパス測定を想定して、反射鏡として平面鏡あるいは1個のコーナーキューブミラーを用いる場合について考察した。一般的なオープンパスの測定では、より大きなビーム径の赤外光を用い、多数のコーナーキューブミラーを縦横に並べたアレイを反射鏡として用いることが多い。コーナーキューブミラーアレイを用いた測定では、反射光のパターンが極めて複雑になるので、ビーム径よりも小さな分布を持つ試料の測定結果は、今回示したものよりもさらに複雑な挙動を示すことが予想される。

赤外光の拡がりと対象試料の位置や大きさが、OPFTIRと既存測定法との測定結果に差をもたらしうるのは今回の結果から明らかになった。しかしながら、前述したような既存法との間に定数倍の関係があることを説明すること

はできない。今後、検量線の精度などを十分に考慮してゆく必要がある。

本研究を進めるにあたって、日本分光株式会社の名越利之、赤尾賢一、脇本範雄、曾我順顕の各氏に種々の助言をいただいた。この場を借りて謝意を表する。

参考文献

- 1) A. C. Drescher, A. J. Gadgil, P. N. Prince, and W. W. Nazaroff: *Atmospheric Environment* **30**, 929 (1996).
- 2) A. R. Piper, L. A. Todd, and K. Mottus: *Field Analytical Chemistry and Technology* **3**, 69 (1999).
- 3) A. Samanta and L. A. Todd: *Atmospheric Environment* **34**, 699 (2000).
- 4) R. A. Hashmonay, M. G. Yost, and C.-F. Wu: *Atmospheric Environment* **33**, 267 (1999).
- 5) C.-F. Wu, M. G. Yost, R. A. Hashmonay, and D. Y. Park: *Atmospheric Environment* **33**, 4079 (1999).
- 6) 吉村季織, 高柳正夫, 福山祐介, 山田 晃, 中静 真, 堀尾正勲, 赤尾賢一, 名越利之: 日本分光学会平成15年度春季講演会講演要旨集 (2003), p. 70.
- 7) 中田宗隆, 工藤 聡, 高柳正夫, 青木正敏, 福山 力, 内山政弘, 中川秀樹: 日本化学会第76回春季年会講演予稿集 I (1999), p. 578.