



分光分析概論（その1）

Kurata Takao

倉田 孝男*¹

Nanasato Tomomi

七里 智美*²

1. はじめに

私たちが安心・安全に暮らしていくために、社会インフラや機械のメンテナンス、環境計測、品質管理、健康診断まで、「検査計測」は重要な役割を果たしている。「検査計測」は、対象を切り出して調べる破壊検査、壊さずに測る非破壊検査、高度な機械を使う精密計測、センサを利用したモニタリング、さらに試薬などを使う化学分析、物差しや温度計などを使う物理分析、その他数多くの方法がある。これらの中で、最も古く最も基本的な方法は目が検知し、脳が判断する「目視検査」であろう。

目視検査では、光を人の目が検知して、以前に学習した情報に基づき、脳が判断する。

人の目は、検査対象に当たって反射した光の成分を赤・緑・青の3つの信号に分けて検知し、脳に伝える。脳は3つの信号の強弱から何万色もの色を認識し、それが危険なものでないか、食べられる物か、傷んでいないかなどを判断する。判断の基準は「経験によって得た情報」、「教えられた情報」、「生まれつき備わった情報」などいわば「脳内のデータベース」である。

ただし、目視検査は定性分析（数値ではなく「質」により判定する分析）しかできない。一方、光は波であり、波長ごとの光強度に分解して検出することができる。これを利用した技術が分光分析である。

目に見える光は約400～780nmの波長を持つが、目に見えない波長を含め、分光分析で特定の波長の強度を計測すれば定量分析（数値により判定する分析）が可能になる。身近なところでは、排水の濁り具合の計測や果物の糖分濃度計測などにこの手法は利用されている。

光を使えば、遠隔、非破壊での計測が可能のため、現場やオンライン計測への適用や二次元のマップへの拡張が期待できる。

さらに「目で見た情報を脳が判断する」ということに相当する後工程は、近年発達してきたAIを活用することで判断の自動化、隠れた情報の発掘、新しい分析方法の開発が期待できる。分光分析技術は、新しい技術との組み合わせで、これからも進化が期待できる分野であると考えられる。

本概論では、可能性を秘めた分光分析について、2回に分けて原理と種類、適応先などの基本を解説し、最終章で夢を語ろうと思う。

2. 光を見る

2.1 目とカメラ

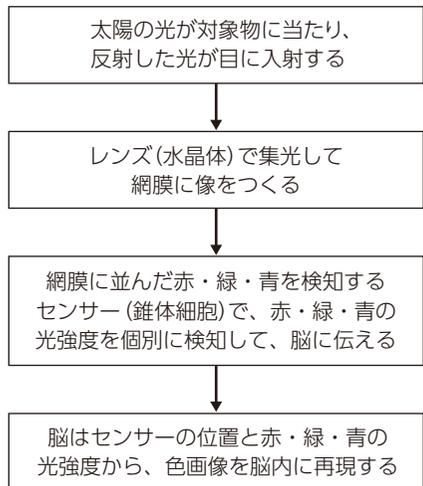
光を検知するセンサーで一番身近なものは、目である。目は遠く離れたものも観察できるし、見るだけで物は壊れない。私たちは何気なく「見て

*1：研究開発センター 研究管理グループ 主幹

*2：研究開発センター 研究開発グループ 主査

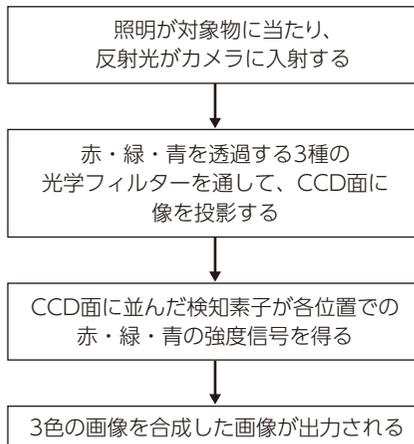
いる」が、実は極めて高度なシステムといえる。

図1 に目による画像認識の様子を示す。



このような仕組みで物が見えている。

図2 はカメラによる画像合成を示しており、仕組みは目と同じである。



このような仕組みで3色が合成されたカラー画像が出力される。そして、出力された画像を人

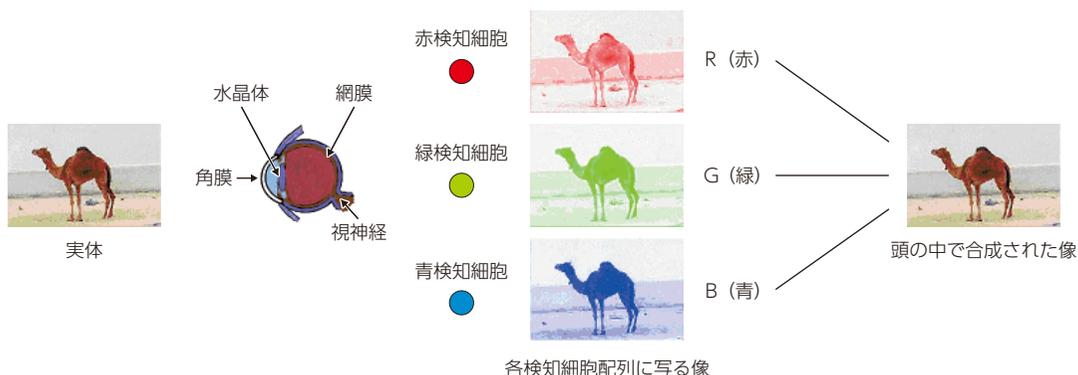


図1 目による画像認識

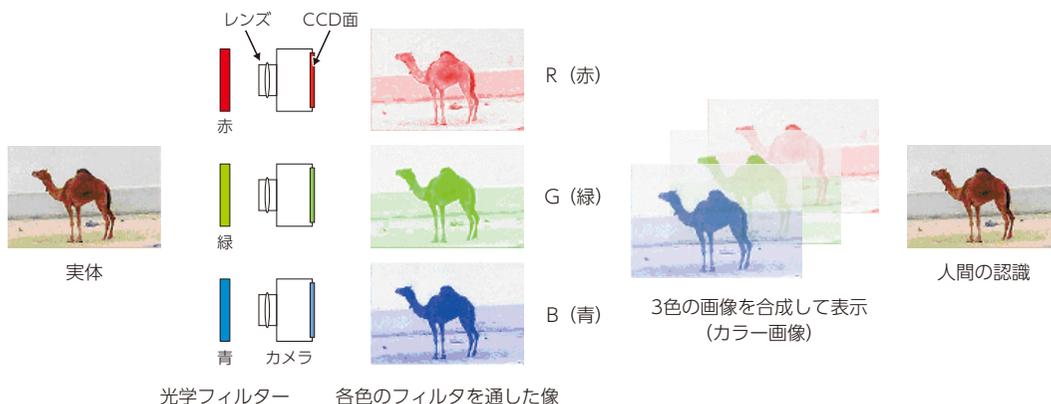


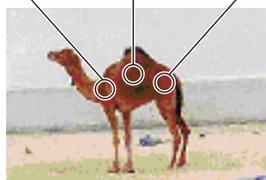
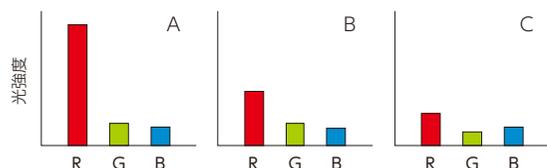
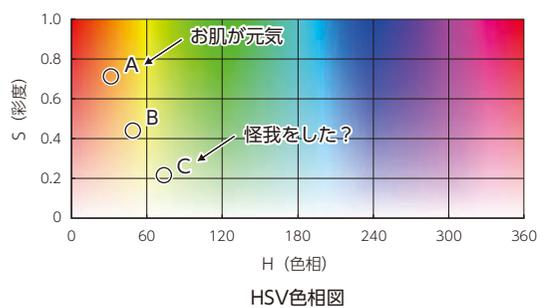
図2 カメラによる画像合成

間が見ると、実体の見た目と同じ画像が脳内で再現される。

2.2 色による分析と分光分析

目視検査から一歩進め、カラー画像を用いた (a) 色による分析と (b) 分光分析を説明する (図3)。

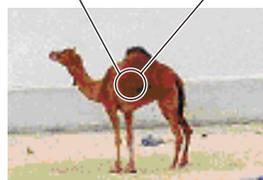
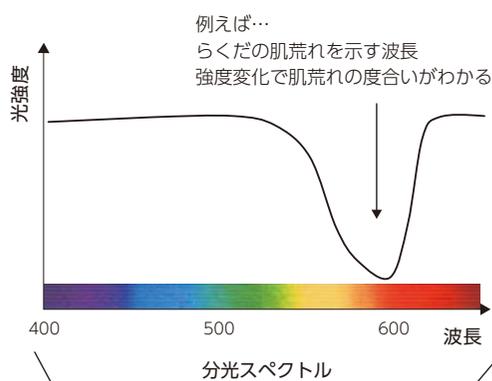
(a) は目やカメラによる色認識を模式的に表している。目やカメラは一般に二次元で画像を認識し、赤・緑・青3色の混合比をもって色を認識する。図ではラクダの胴体A・B・Cの3点を選択したとして説明する。A・B・C3点のR(赤)、G(緑)、B(青)の光強度が中段グラフのように検知されたとする。色を表現する「色空間モデル」は多数考案されているが、ここでは例として「HSV色空間」に基づくHSV色相図を示す。



(a) 色による分析

HSV色空間とは、色を色相・彩度・明度の3要素で表現する方式である。横軸H(色相)、縦軸S(彩度)の求め方は省略するが、グラフ上にA・B・C点の色がプロットでき、プロットされた位置が状態の識別に利用できる。これが色による分析である。ただしこのように画像解析により色を数値化しても、状態の識別は定性的である。

一方、(b) は分光分析を表す。分析対象点から採取された光を波長ごとに分解し、横軸が波長、縦軸が光の強度でプロットされた分光スペクトルとして表す。仮に分光スペクトル中の特定の波長が「肌荒れの尺度」であれば、その波長範囲の強度により、肌の荒れ具合を定量的に示すことができる。つまり、物質の状態などを示す色の情報を、分光で定量化すれば、より詳細な情報を得ることができる。



(b) 分光分析

図3 色による分析と分光分析

2.3 光の波長

「光は波であり、波長ごとの光強度に分解して検出するのが分光分析である」と述べた。ここで身近に体感できる分光現象は「虹」である。虹は太陽の光が水滴に当たることによって屈折し、人を中心に太陽の反対方向側に現れる「7色」の半円の像である（図4）。太陽の光はたくさん色が混ざった光であるが、水滴が色を分離するプリズムの作用をして、複数の色に分かれて橋のようになって見える。余談だが、虹の色の数が7つなのは「過去の学習」によって脳が判断するためである。文化が違えば虹の色の数も変わり、5つや4つの場合もあり⁽²⁾（表1）、日本でも「虹の色は7つ」と学習する前の江戸時代以前

は3色だったそうだ⁽³⁾。実際の虹は、波長が連続で変化しているので色の種類も本来は無数である。

図5は虹スペクトルに波長目盛を加えた図である。可視光波長範囲（約400～780nm）より波長が長い領域は赤外線（IR：Infraredの略）と呼ばれ、人の目には見えない。赤外線は物質の種類や状態を調べるのに適しているため、分光分析に多く利用される。

一方、波長の短い領域の光は紫外線（UV：Ultravioletの略）、さらに短いとX線と呼ばれ、原子の状態を調べるのに適している。

図5には波長領域ごとの特徴と計測に適した対象を示す。



図4 虹の作り方⁽¹⁾

表1 各国の虹の色の数⁽²⁾

色数	構成	主な国
7色	赤・橙・黄・緑・青・藍・紫	日本、イタリア、オランダ、韓国
6色	赤・橙・黄・緑・青・紫	アメリカ、イギリス
5色	赤・橙・黄・緑・青	ドイツ、フランス、中国、メキシコ
4色	赤・黄・緑・青	ロシア、インドネシア
3色	赤・黄・紫	台湾（ブヌン族）、アフリカ（シヨナ語族）

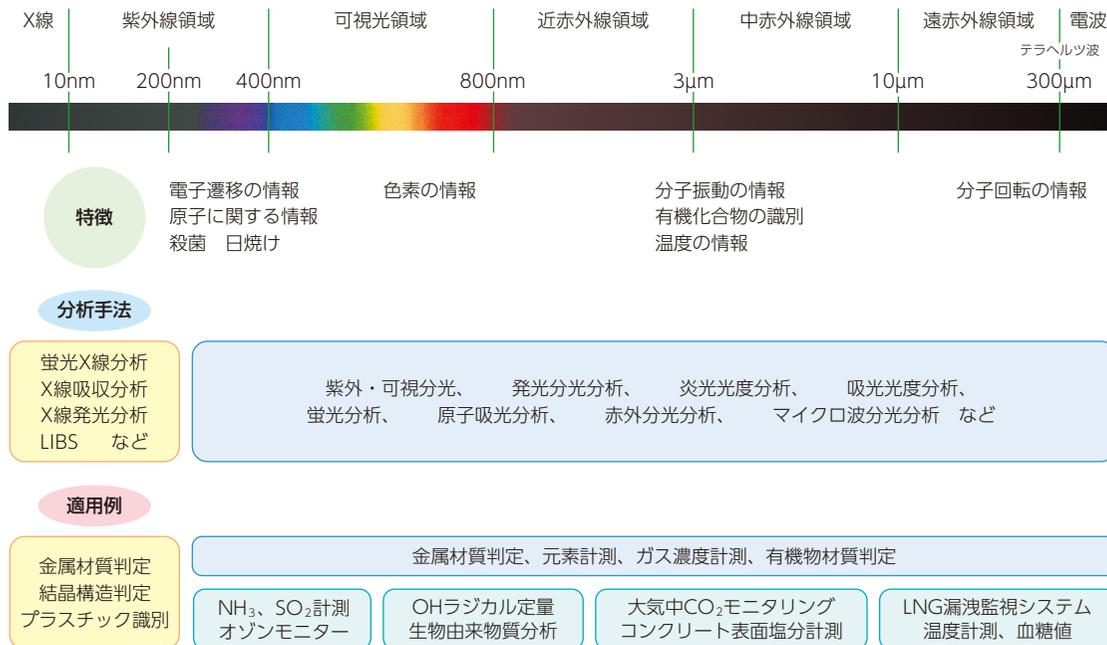


図5 波長領域とその特徴、主な計測対象

2.4 アクティブ方式とパッシブ方式

図5に示した通り、分光分析にはさまざまな種類がある。ここで、「光」を利用した分析や検査の分類である、「アクティブ方式」と「パッシブ方式」について説明する。

アクティブ方式は、光源（または励起源）を使う方法で、パッシブ方式は光源（または励起源）を

使わず、対象物自体が発する光を利用する方法である。図6は両方式のイメージを描いた絵である。左は、ライトで対象物を照らし、それを目で見ているのでアクティブ方式、右は、対象物が自ら光り、その光を目で見ているので、パッシブ方式である。

分光分析においては、目的によってアクティブ方式とパッシブ方式を使い分ける。



図6 アクティブ方式とパッシブ方式

また、光を用いる検査におけるアクティブ方式とパッシブ方式の特徴を整理し、表2に示す。

分析、検査いずれの場合も、アクティブ方式と

パッシブ方式、それぞれの向き・不向きを理解したうえで方式を選択することが重要である。

表2 アクティブ方式とパッシブ方式

方式	光源	検査に用いる場合の特徴		
		検査データ	検査画像	検査範囲
アクティブ方式	使う	表面の凹凸の影響を受ける	影ができるので、凹凸や奥行き、亀裂がわかりやすい	光が届く範囲なので、遠方や大面積は難しい
パッシブ方式	使わない (自ら発光)	表面状態に影響を受けにくい	影ができないので、凹凸がわかりにくい	大面積でも均一

COLUMN | コラム

アクティブ方式を利用して高温対象物の観察した事例を紹介する。

自ら発光するほどの高温の対象物は、照明不要のパッシブ方式でも観察可能である。しかし、パッシブ方式で得られる像は表面の凹凸がわかりにくく、亀裂や穴の検出は難しい。つまり、自ら発光している物体でも凹凸を

明瞭に観察したい場合はアクティブ方式を採用すべきである。

赤熱した物体の自発光で観察した場合と、対象物からの放射光よりも強い緑色のレーザー光を当てた場合のイメージ図を示す。当社ではこの方法を採用し、赤熱物体の凹凸の明瞭な観察を実現した⁽⁴⁾。

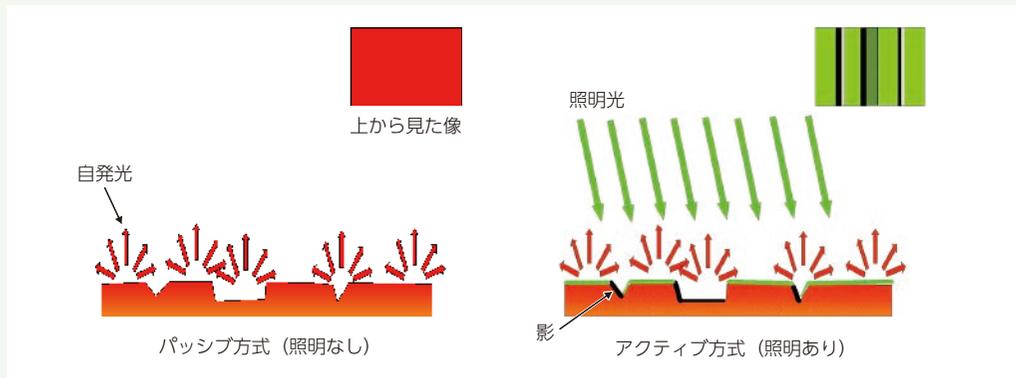


図 パッシブ方式とアクティブ方式による観察対象の見え方

3. 分光分析

図5に示した通り、分光分析にはさまざまな種類があるが、光源と検出する光によって表3に示す3種類に分類することができる。本章ではこの「吸光分析」「発光分析」「パッシブ分光分析」

について述べる。

3.1 吸光分析

全ての物質はそれぞれ特有の波長の光を吸収する。対象物に光を当て、どの波長の光がどれだけ

表3 分光分析の分類

名称	方式	光源	検出対象	分析対象
吸光分析	アクティブ	外部からの光	透過・反射・散乱した光	吸収された光の波長
発光分析	アクティブ	外部からの高エネルギーの光	与えられた光エネルギーにより新たに発生した光	発生した光の波長
パッシブ分光分析	パッシブ	熱により自ら発光	熱により自ら発した光	発生した光の波長

吸収されたかを調べれば、対象物が何か、量ほどの程度かがわかる。この方式は物質による光の吸収を利用しているので吸光分析と呼ばれる。光を当てるので、「アクティブ方式」である。

吸光分析で計測するのは透過した光または反射した光である。分析における光の流れとその特徴を図7に示す。

(a) は「透過」である。光が物体を通過し、対面から抜けて出る現象であり、光が通り抜ける物体を対象とする。物体を通過するとき物体特有の波長が吸収されることで、対象物の色情報が最も正確に把握できるため、透過計測は吸収分析で多く採用される。

(b) は「反射」である。反射には「正反射」と「拡散反射」がある。「正反射」は入射光に対し一定角度で反射する現象で、対象物が鏡面の場合に起こる

ため「鏡面反射」とも呼ばれる。表面での吸収は小さく、照射光に近い強さ・色の光が反射されるので、対象物の色の情報は少ない。(体感的には、テカテカしたものから明るい光が反射して、そのもの自体の色がわからないような状況) 一方、対象物の表面が鏡面でない場合、照明光が対象物表面にわずかに吸収され、「その物質の性質をもった光」が全方位に出射する。これが「拡散反射」である。この「その物質の性質をもった光」によって我々は対象物の色を識別できる。全方位に出射するので、どの方向からでも検知可能だが、正反射に比べて方向あたりの光強度は弱い。なお、実際には正反射と拡散反射は混合して生じる。以下、本稿では正反射・拡散反射をまとめて「反射」と表現する。

次に吸光分析の原理と、各方式の適用例について説明する。

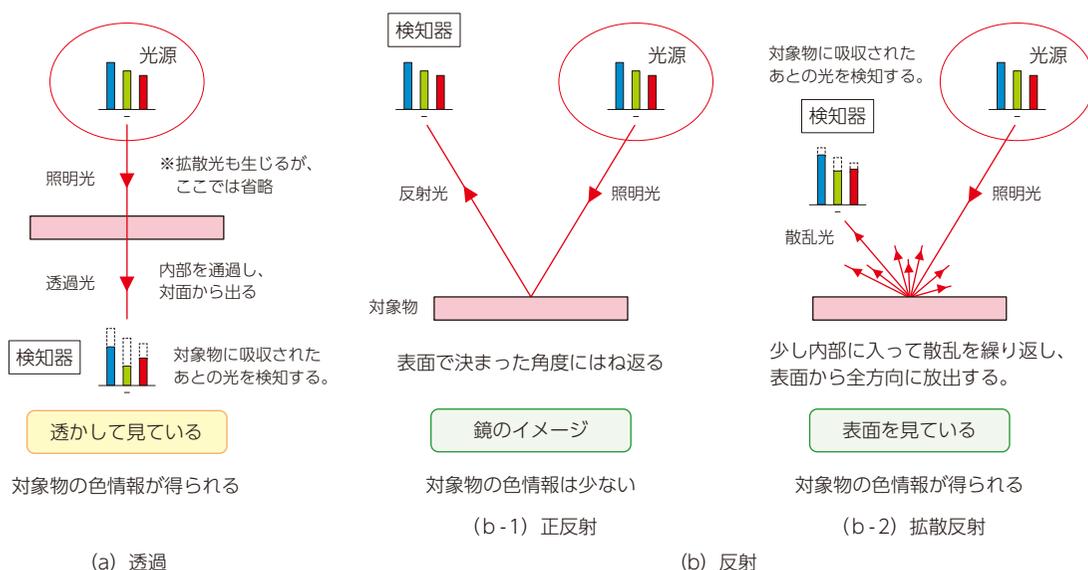


図7 透過と反射

3.1.1 透過方式

まず、透過方式を例にとり吸光分析の基本原則を説明する。分析対象は固体・液体・気体いずれでも考え方は同じであるが、ここでは気体を想定する。

図8は吸光分析の原理である⁽⁵⁾。(a)は、気体分子に光が入射し、吸収されたあとに、透過光が出射している模式図である。このときの透過光スペクトルのグラフは(b)のようになる。ここで、 I_0 (黒線)は対象のガスがなかった場合の光強度、 I (赤線)は対象ガスが存在した場合の光強度を表している。対象ガスが存在すると、そのガスに特有の波長が吸収され、その波長部分の強度が低くなる。着目している波長において、吸収の度合いを示す吸光度 A は(1)式のように I_0 と I 、二つの信号の比を用いて定義される。

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad \dots (1)$$

吸光度を縦軸にすると、(c)のように、吸収の大きい波長が逆にピークの形で示される。

一方、吸光分析の基礎である「ランベルト・ベールの法則」で、吸光度 A と「濃度 $C \times$ 距離 L 」が吸光係数 α と比例関係になることが示されている。この法則を(2)式に示す。

$$A = \alpha \times C \times L \quad \dots (2)$$

A : 吸光度 α : 吸光係数
 C : ガス濃度 L : 距離

この法則に従えば、対象物質特有の波長における吸光度 A を計測することで、その濃度 C を求めることができる。なお、吸光係数 α は、あらかじめ対象物質の複数の濃度で吸光度を計測しておき、検量線すなわち濃度と吸光度の関係のグラフを作ることで求められる。

なお、前述の通り、吸収波長は物質に固有であるので、対象物質ごとに着目する波長を選ぶが、実際の分析においては対象外物質が混在すること

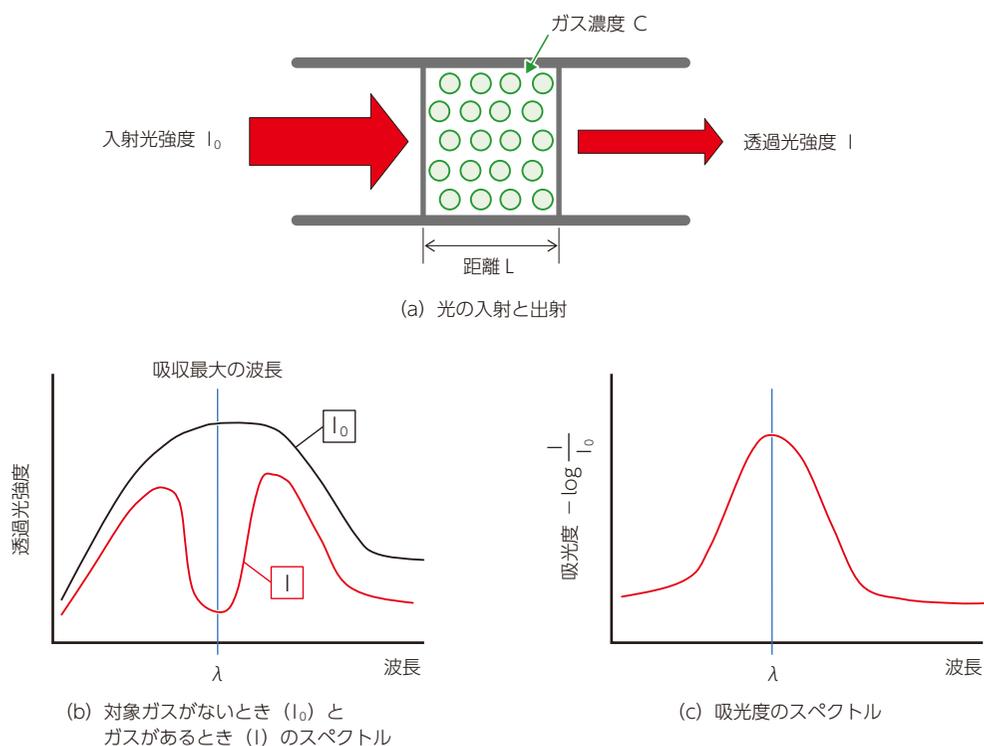


図8 吸光分析の基本原則図

も多く、吸収波長が重なる場合もある。その場合も、混在する物質が既知であれば、統計的手法である数学的処理で対象外物質の情報を除去できる⁽⁶⁾。

透過方式は、原理に最も忠実であり、光の通り過ぎた距離（光路長）も決められるので、ラボ計測で多く採用されている。

3.1.2 反射方式

反射方式は、反射光を分光して吸光度を求めるものであり、濃度の算出などは透過方式と同じである。反射方式は特に光が透過しない対象物に対して採用される。固体そのものや、固体表面に付着した物質を、切り取ることなく、そのまま計測できるという点が大きなメリットであり、現場計測やオンライン計測に適用しやすい。

反射方式の一例として、コンクリート表面の塩分濃度をその場で計測する装置の模式図を図9に示す⁽⁷⁾。装置内部に備えたハロゲンランプで計測面（コンクリート面）に光を照射し、対象面からの反射光を検知部（この装置では光ファイバーの先端）で捉え、分光器（図では省略）で分光して、塩に対応するスペクトルの吸光度を計測するものである。

このような装置を用いれば、インフラ構造物などに対しても現地で簡単に計測でき、広範囲のマップ化も実現できる。

3.1.3 半透過（散乱）方式

最後に「半透過（散乱）方式」を紹介する。ある程度内部まで光が侵入できる物質を対象とし、内部での光の散乱現象を利用して、反射・透過を生じながら手前に戻って来た光を計測するものである。対象物を破壊することなく内部情報を取得できるというメリットがあり、**図10**のような構成でメロンの糖度を計測する装置などが実用化されている。

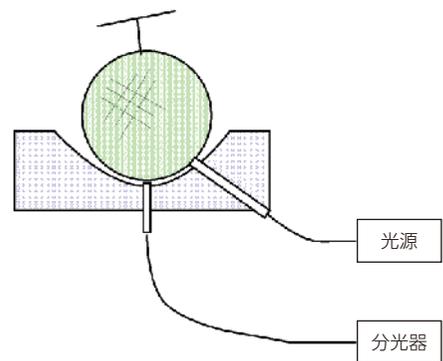


図10 半透過（散乱）方式の例⁽⁵⁾

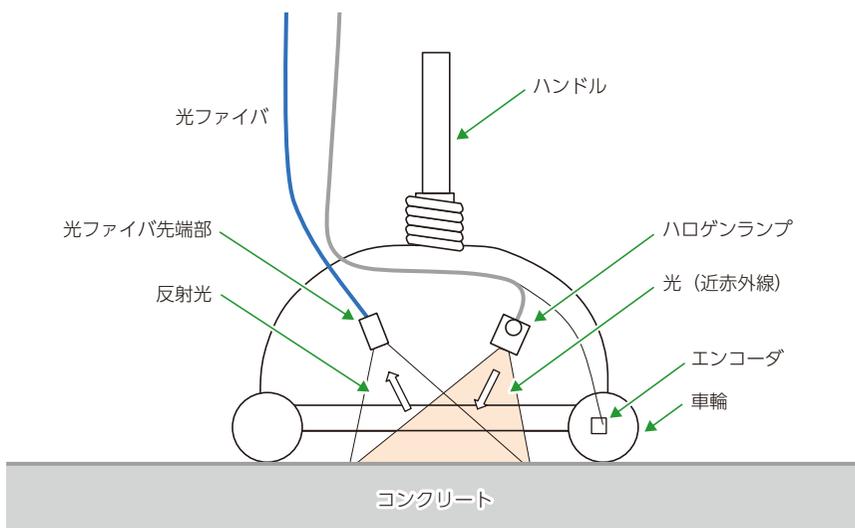


図9 コンクリート表面塩分計測装置の構成図

物体内部での光の散乱を実験室的に再現した様子を図 11 に示す。フラスコに懸濁液を入れ、側面からスポット光を照射すると、内部で散乱し、フラスコ内部全体が明るくなっている。図では照射の対面にも光は抜けているが、懸濁液が濃く、反対側に抜けない場合も、散乱した光は側面からは出射するため、出射する位置に検知プローブを設置すれば内部の物質が計測できる。

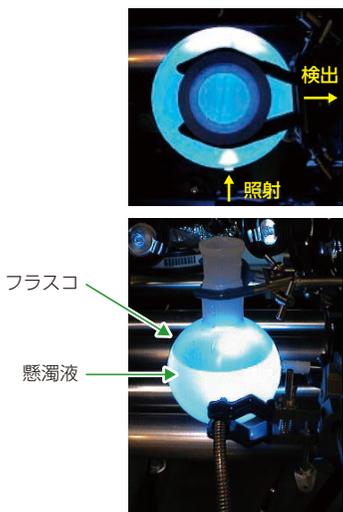


図 11 半透明物質の光の内部透過

3.2 発光分析

発光分析とは、エネルギーの高い光を当て、そのエネルギーを受けた対象物の原子・分子内の挙動により、当てた光とは異なる波長の光が発せられる現象を利用した分析である。

発光現象を利用するものであるが、励起源を使用するため「アクティブ方式」に分類される。

発光分析の一種である「蛍光分析」を例に解説する。

図 12 に分子内の電子の状態を模式的に示す。物体に光を当てると吸収され、その光エネルギーにより電子が「励起状態」（高いエネルギー状態）になるが、安定な基底状態に戻るときにエネルギーを光の形で放出する。この現象が「蛍光現象」であり、放出された光が「蛍光」である。蛍光の波長は物質に固有であるため、蛍光の波長から物質を特定できる。

前項の吸収は「減少量」をとらえるのに対し、発光は「発生量」をとらえるものである。対象物が微量な場合、信号も小さいため、減少量より発生量をとらえる方が容易かつ正確である。そのため微量分析には発光分析が有効である。

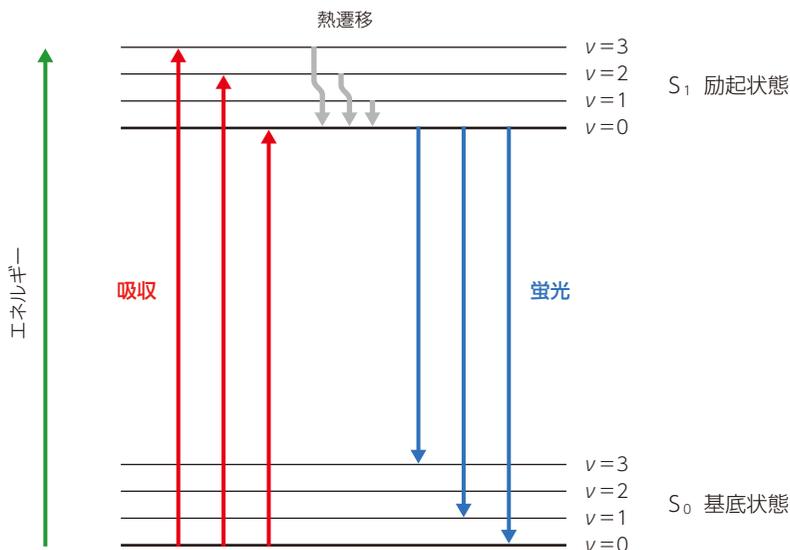


図 12 蛍光の原理図

OH ラジカルの定量分析にこの方法を用いた応用例⁽⁸⁾を紹介する。

2-ヒドロキシテレフタル酸 (HTA) 水溶液は波長が 317nm の UV 光を当てると 425nm 付近がピークとなる蛍光を発するが、テレフタル酸 (TA) 水溶液は反応しない。一方、OH ラジカルがあると TA から HTA が生成される。これを利用し、TA を指示薬 (状態を検出できるようにするために加える薬品) として添加すれば、HTA の生成有無で OH ラジカルの有無が確認でき、さらに量を求めることができる。

図 13 は「分光蛍光光度計」という分析装置のセルである。(a) は OH ラジカルがなく TA 水溶液のみ、(b) は OH ラジカルが存在し一部の TA が HTA に変化している水溶液である。これらの溶液に波長 317nm の UV 光を照射すると、(b) のみ発光していることがわかる。このように波長 425nm 付近の蛍光の有無で OH ラジカルの有無を、また蛍光の強度から、OH ラジカル濃度が求められる。

発光分析には、ほかに、蛍光分析とは励起状態の異なる「燐光分析」、励起にレーザーを用いる LIBS (LASER Induced Breakdown Spectroscopy

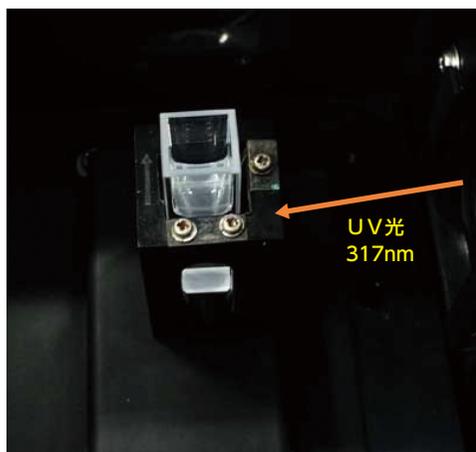
レーザー誘起ブレイクダウン分光) などがある。

3.3 パッシブ分光分析

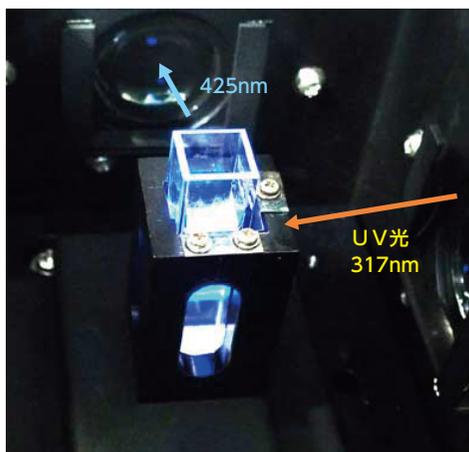
石炭が高温になると赤く光るように、物質は高温になると光を発する。これを熱放射光と呼ぶ。この熱放射光の波長は物質に固有であるため、その波長に着目するのがパッシブ分光分析である。

考え方は 3.1 の吸光分析と同様であり、基準となる物質のスペクトルと対象とする物質のスペクトルとの比から (1) 式、(2) 式を用いて濃度を求めるものである。図 14 に吸光分析との比較を示す。吸光分析における基準は、対象物質が存在しない状態でのスペクトルであるが、熱放射光の分析では「黒体」のスペクトルを基準とする。ここで黒体とは、「全ての波長にわたって光を全く反射しないが、加熱されると理想的な最大量の放射光を出射する物体」である。ただし、厳密には自然界に黒体は存在しないため、工業的にはそれに近い物質を用いる。

パッシブ方式なので照明不要であり、遠距離、大面積の計測に向いている。また、もともと体温を持っている生体内の計測への応用なども期待されている。



TA水溶液のみ
(蛍光なし)



OHラジカル含有
(HTAによる蛍光を確認)

図 13 蛍光の例

さらに近年、常温状態での微弱な熱放射の分光スペクトルが計測できるパッシブ方式の技術が開発された⁽⁹⁾。橋梁などのインフラ構造物では、遠方から大面積を計測するというニーズがあるが、外部から光を当てるアクティブ方式では、対象面に対して十分な光量を均一に与えることが困難であった。これに対し、パッシブ方式では、全面からムラなく放射する光を利用するので、遠方・大面積も問題なく計測ができるようになることが期待されている。

4. おわりに

今回は目や色の話に始まり、分光分析の概論を述べた。

次号では実験室で行われる分析と現場計測について具体的に解説する。

参考文献

- (1) <https://weathernews.jp/s/topics/202008/120105/>
虹の作り方 ウェザーニュース
- (2) https://heart-c.co.jp/column/240318_02/
「虹は7色?文化・国によって違う色の数」
株式会社 シェルメール
- (3) <https://otakinen-museum.note.jp/n/ne0db594fe01d>
浮世絵の虹は7色かどうか数えてみた
太田記念美術館
- (4) 株式会社 IHI 検査計測、日本製鐵株式会社、倉田孝男、海老名信一、村上公英、新田法生：高温炉壁撮像装置、特許第 5007115 号 (2012/06/01 登録)、2012/8/22

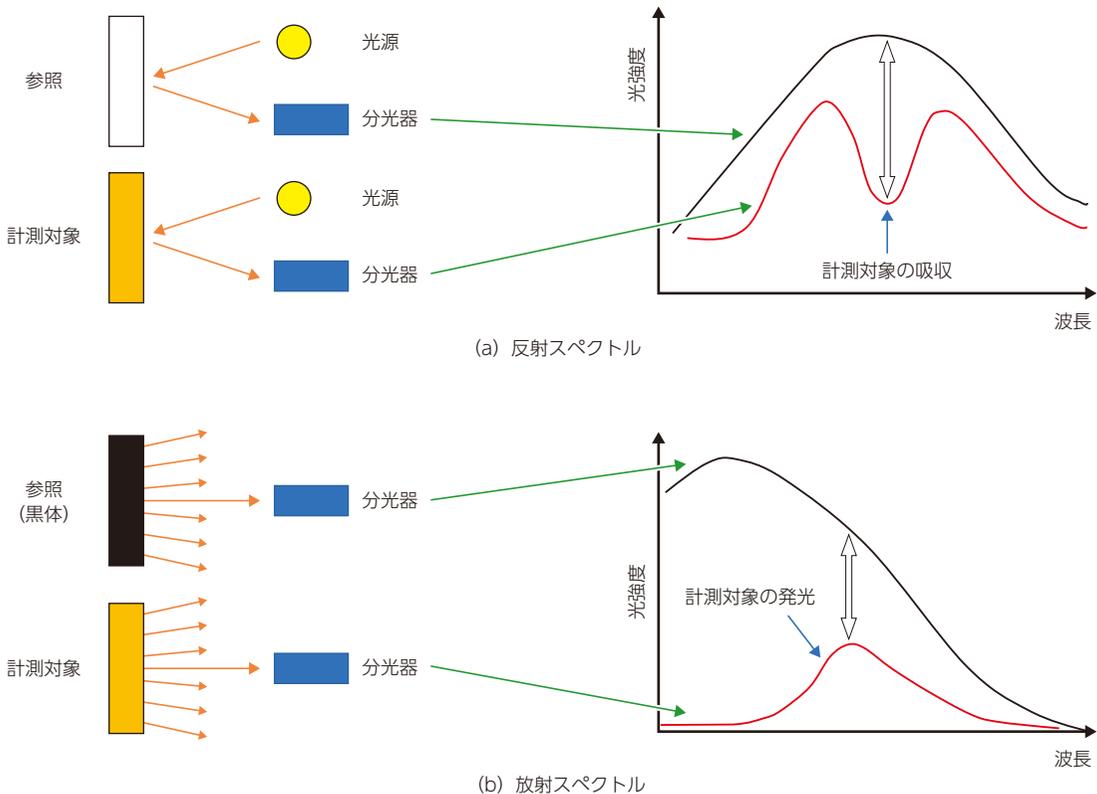


図 14 反射スペクトルと放射スペクトル

- (5) 倉田孝男：
分光分析の現場計測への応用、
IIC REVIEW、No.34、2005/05、pp39-44
- (6) 倉田孝男、伊澤淳、草間滋、鈴木孝平：
SO3 連続分析計の開発、石川島播磨技報、
Vol.43、No.2、2003/3、pp52-57
- (7) 倉田孝男、戸田勝哉：
分光分析法による実橋梁の診断システムの開発、
IIC REVIEW、No.46、2011/10、pp28-33
- (8) 株式会社 IHI、倉田孝男、高橋克巳、坂本和之：
OH ラジカル検出プローブ、OH ラジカル
測定装置、および、OH ラジカル測定方法、
特許第 6816816 号 (2020/12/28 登録)、
2021/1/20
- (9) Ichiro Ishimaru, Natsumi Kawashima,
Satsuki Hosono: Built-in hyperspectral
camera for smartphone in visible, near-
infrared and middle-infrared lights region
(first report): trial products of beans-size
Fourier-spectroscopic lineimager and
feasibility experimental results of middle-
infrared spectroscopic imaging, Proc. SPIE
9855, Next-Generation Spectroscopic
Technologies IX, 985504 (12 May 2016);
doi: 10.1117/12.2223353



研究開発センター 研究管理グループ
主幹

倉田 孝男

TEL 045-791-3522

FAX 045-791-3547



研究開発センター 研究開発グループ
主査

七里 智美

TEL 045-791-3522

FAX 045-791-3547