



分光分析概論（その2）

Kurata Takao

倉田 孝男^{*1}

Nanasato Tomomi

七里 智美^{*2}

1. はじめに

前号の「分光分析概論（その1）」⁽¹⁾では、光の説明に始まり、分光分析の原理や種類などの基本を解説した。今回は「分光分析概論（その2）」として、実験室で行われる分析と、現場計測への適用例を、いくつか具体例を挙げて解説する。

2. 実験室での分析

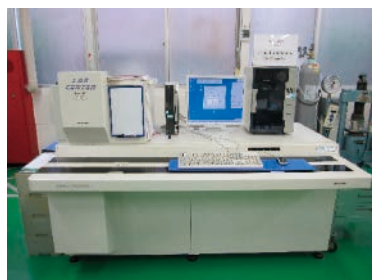
実験室における分光分析は、一般に理化学機器の分析装置を用いる。装置を設置する室内は温度および湿度が最適な状態に維持され、振動も影響しないように配慮されている。測定対象となるサンプルは、測定に最適な状態となるよう、形状の調整、不純物の除去、最適な濃度への希釈・濃縮

などの前処理を施す場合がある。また、発色を促すための試薬を添加することもある。装置の管理と最適なサンプル調整に加え、測定条件も一定となるよう厳密に制御されているため、測定の精度および再現性は高い。

表1に、実験室で使用される代表的な分光分析の一部を示す。また図1は、当社で稼働中の蛍光X線分析装置、原子吸光分析装置、誘導結合プラズマ発光分光分析装置である⁽²⁾。

ここでは、実験室で用いられる代表的な分光分析手法として、赤外分光法を紹介する。赤外分光法を用いた装置は当社実験室でも稼働しており、現場測定やオンライン分析へも広く活用されている。

実験室における赤外吸収分析は、測定サンプル



蛍光X線分析装置
島津製作所製：XRF-1800



原子吸光分析装置
島津製作所製：AA-7000



誘導結合プラズマ発光分光分析装置
島津製作所製：ICPS-8100

図1 当社所有の分光分析装置

*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

表1 分光分析を利用する各種分析法の例

		分析方法 照射光	原理	用途
10nm	X線	蛍光X線分析(XRF)	X線の照射により励起された内側電子の空位に、より外側の電子が遷移したときに発する固有X線を測定する。	固体(粉末)、溶液の定性分析 鉄鋼の定量分析
		X線		
200nm	紫外線領域	電子分光分析(XPS)	X線を原子に照射したとき放射される光電子のエネルギーを測定する。	固体表面の元素組成や、化学結合状態(酸化状態など)の分析
400nm		軟X線		
	可視光領域	誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)	高周波放電(ICP)に励起された原子の外側電子が低エネルギー状態へ遷移したときに発する光を測定する。	無機元素などの定量 (固体サンプルは液体へ前処理)
		紫外光～可視光(発光)		
800nm	近赤外線領域	吸光光度分析	光の照射により生じた分子軌道電子の励起に基づく吸収を測定する。	液体の呈色試薬との反応における無機、有機成分の定量分析 (固体サンプルは液体へ前処理)
		可視光		
3μm	中赤外線領域	原子吸光分析(AAS)	炎などで解離して生じた基底状態の原子の電子層に、同じ元素から放射された光を通すことで、光励起に基づく吸収を測定する。	金属元素などの定量 (固体サンプルは液体へ前処理)
		紫外光～可視光(吸収)		
10μm	遠赤外線領域	ラマン分光分析	レーザー光を照射し、分子振動のうち分極率の変化を起こすものに起因して入射光が受ける波長変化(ラマン散乱)を測定する。	液体、固体、気体の有機官能基の定性 高分子物質、有機物の同定 水溶液系の分析
		可視光～近赤外光		
300μm	電波 テラヘルツ波	フーリエ変換赤外分光分析(FTIR)	赤外光を照射し分子振動のうち双極子モーメントの変化を起こす振動に起因する吸収を測定する。	液体、固体、気体の有機官能基の定性 高分子物質、有機物の同定
		赤外光		

に赤外光を照射し、分子振動のうち双極子モーメントの変化を伴う振動に起因する赤外線の吸収を測定する手法である。有機化合物は赤外領域に特有の振動スペクトルを持つため、赤外吸収波数を調べることで官能基や構造の定性分析が可能となる。また、吸収強度の測定によって定量分析も行うことができる。得られる赤外吸収スペクトル(以下、スペクトル)は物質固有の特徴を示し、人間の指紋のように個々の化合物を識別することができる。スペクトルの波長および強度の情報を解析することで、物質の構造や成分を詳細に把握することができるため、類似化合物の判別や高分子物質の分析など、多岐にわたる分野で利用されてい

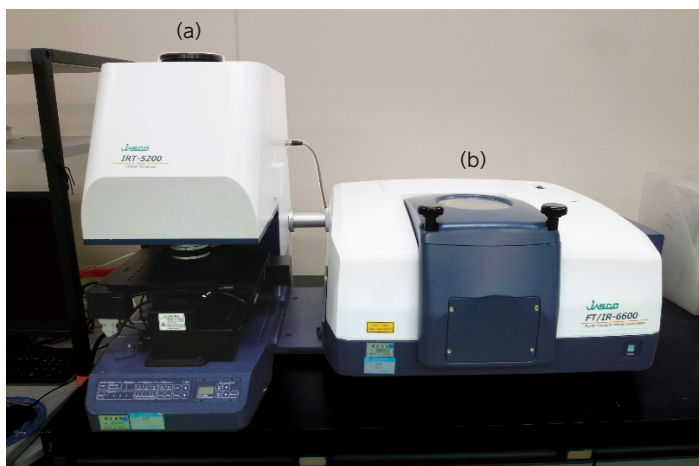
る。赤外吸収法は、特に有機物分析において代表的な機器分析法である。

図2は当社で活躍中のフーリエ変換赤外分光分析装置(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)(以下、FTIR)である。

FTIR(フーリエ変換赤外分光法)は、赤外吸収分析の一種であり、サンプルに赤外光を照射して得られた干渉パターン(インターフェログラム)をフーリエ変換によってスペクトルに変換する手法である。この方法は、従来の分散型分光法と比べて短時間で高感度・高分解能な測定が可能であり、得られたスペクトルを用いて官能基(有機化合物分子の中で性質を特徴づける部分)の同定や



実験室における分光分析では、測定に最適な条件になるように、サンプルの前処理や装置調整が行われている。



(a) IRT-5200 赤外顕微分光光度計 (日本分光製) (b) FT/IR-6600 赤外分光光度計 (日本分光製)

図2 実験室における分光分析装置 (FTIR)

分子構造解析、定性・定量分析が行われる。FTIRは、有機化合物や高分子材料の分析、品質管理、異物判別など、さまざまな分野で重要な分析法として利用されている。

当社における測定対象は、潤滑油、グリース、ゴム、プラスチックが多い。機械の異材噛み込みや配管内の異物など、不具合の原因となる物質が、汚染されたまま持ち込まれることもある。そのため、洗浄、抽出、乾燥、粉碎、切断など、サンプル状態に応じた前処理が必要となる。

測定方法には、透過法、反射法、ATR法（全反射測定法）があり、サンプルの形状に応じて最適な方法を選択する。測定方法の原理については前号⁽¹⁾を参照されたい。代表的なサンプル調整方法として、粉末の場合はKBr錠剤法（臭化カリウムと混合し、圧縮して錠剤として分析する方法）、潤滑油など粘性のある液体は溶液法が適用される。微小な破片については、ATR法によりサンプル調整を行わずに測定できる場合もある。

化合物の同定は、FTIRで取得したスペクトルをスペクトルライブラリで検索・解析し、ピークの位置や形状から物質を特定する。必要に応じて比較対象物質を入手し、そのスペクトルと比較して判定する。この際、サンプルの含有元素情報は

重要であるため、SEM-EDS（エネルギー分散型X線分光法）や蛍光X線分析による定性・半定量分析など、ほかの分析手法を用いて含有元素を特定し、化合物同定の参考とする⁽³⁾。

実験室にはほかにも各種理化学機器の分析装置が設置されており、それらを活用して必要な情報を得ることができる。複数の分析結果を総合して判定材料とすることで、解析精度をさらに高めることができる点は、実験室分析の大きな強みである。

3. 現場計測

次に、分光分析技術の現場やオンラインでの計測への適用例をいくつか紹介する。

数ある現場計測法の中で、光を利用する分光分析が優れている点を以下に述べる。

- ① 非破壊、非接触で計測できる
- ② 光は遠方まで届くため、遠隔・広範囲の計測ができる
- ③ 光は走査（照射方向を動かすこと）が容易なので、計測したい箇所を自由に設定できる
- ④ 走査性を利用すれば、点だけでなく面の計測への展開が容易
- ⑤ 計測時間が短く、前処理が不要な場合が多い

- ⑥ 計測結果をリアルタイムで出力できる
- ⑦ 連続計測ができるため、装置の状態監視や運転制御に利用できる

一方現場計測する上で不利な点もある。

- ① 精密な光学機器を使用するため、振動や湿度などに弱い
- ② 環境変動の影響で計測条件を一定にできず、安定した結果が得られない場合がある
- ③ 環境中にはさまざまな光源があるため、周囲から妨害信号が混入しやすい

ここに挙げた問題点は、近年装置の小型化と堅牢化、ソフト面におけるデータ処理技術や解析技術の発展、コンピューターの高度化によるノイズ除去や環境条件変動補正の実現により、解決されつつある。さらに、近年の AI 技術は問題解決を大いに早め、シミュレーション技術の高度化、高速化で、分光分析の利点を生かした高度な計測を実現すると期待される。

今後の高度化への期待を踏まえ、本稿では、過去約 30 年の分光分析装置の開発例をいくつか紹介する。

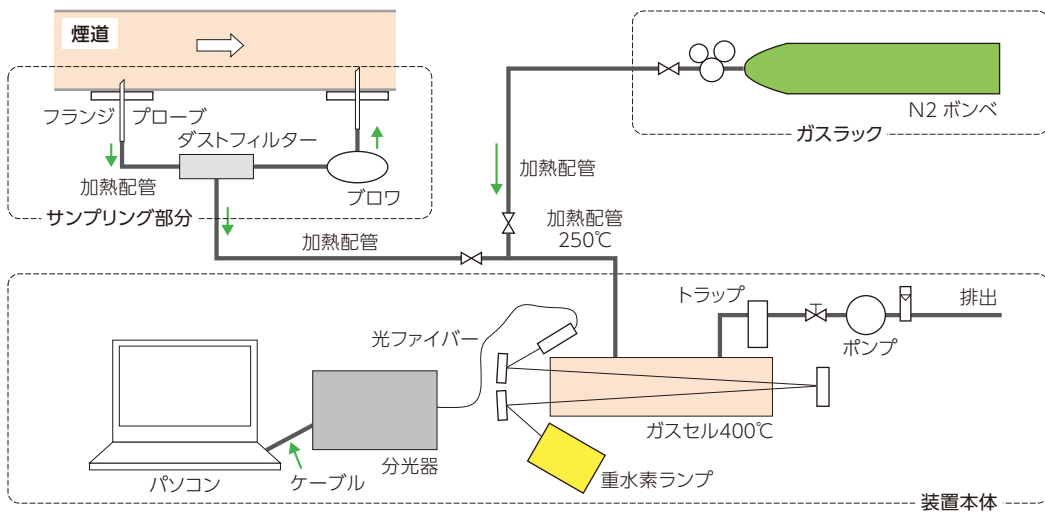


図3 SO₃分析計のシステム構成図⁽⁴⁾

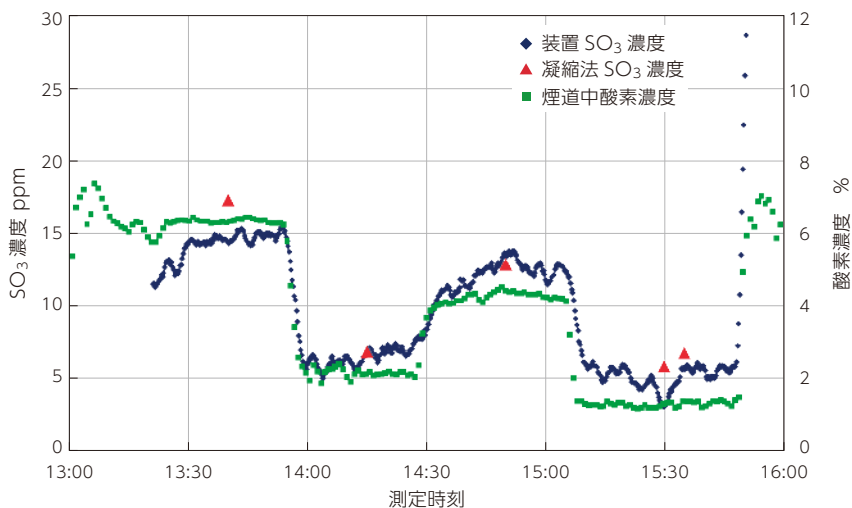


図4 SO₃の連続計測と凝縮法（手分析）の比較⁽⁴⁾

3.1 ボイラ煙道ガス濃度計測

ボイラ煙道中のガス濃度は、煙道からガスをサンプリングして実験室に持ち帰り、セルの中にガスを入れ、一定条件で計測すれば正確な結果が得られる。しかし結果が出るのは数日後となり、タイムリーに運転条件に反映できない。また、運転と異なる環境では変化する物質は、持ち帰ること自体が不可能であるため、現場計測が求められる。

図3は2000年頃に開発されたSO₃（三酸化硫黄）連続分析計のシステム構成図である⁽⁴⁾。

ガスを中和する添加ガス量の制御のために、リアルタイムの計測結果出力が求められ、かつSO₃は350℃以上でないと存在しないガスであり実験室に持ち帰ることができないため、分光計を現地に据え付けて、煙道からサンプリングしたガスを400℃に調節したガスセルに入れて計測するシステムを構築した。

図4は、高硫黄分重油焚商用ボイラで実測したSO₃濃度の連続計測結果の一例である。SO₃濃度と相関関係があるとされる酸素（O₂）濃度の変動と同じタイミングで変化していることが確認でき、リアルタイム計測が実現していることがわかった。また、凝縮法という精度の高い分析の結果（図4中に赤い三角形でプロット）と比較しても濃度がほぼ同等であり本システムが精度面でも問題がないことが確認された。

図3はガスを取り出して分光分析の手法で濃度を測定した例であるが、図5は商用ボイラの煙道中にレーザー光を通し、煙道中のガスを直接

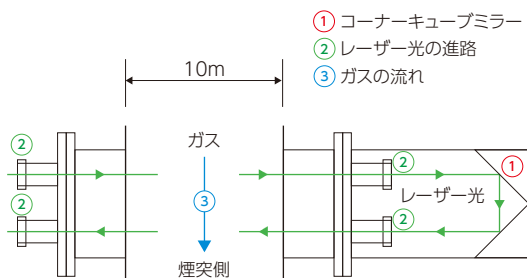


図5 煙道中の直接計測⁽⁵⁾

計測するシステムの例である⁽⁵⁾。図5に示すように、煙道の両端に光入口と出口の窓をつけて、幅10mの煙道にレーザー光を往復させガス中を透過することによる光強度の減少率からガスの濃度を求めるものである。図6は窒素酸化物（NO_x）量変化の大きいボイラのシャットダウン中に、本手法で煙道中の一酸化窒素（NO）ガスの濃度を計測した例である。上のグラフは既存計器によるNO_x濃度、下のグラフが本手法によるNOの吸収ピークの大きさの変化を示している。濃度変化の傾向が同一であり、計測が可能であることがわかった。

さらにレーザー光の波長を変えることにより、二酸化硫黄（SO₂）、一酸化炭素（CO）、アンモニアガス（NH₃）を計測可能なことも確認している。

分光分析を用いたボイラ煙道中のガス分析は、現在はあまり行われていないが、この技術はさまざまな排ガス分析への展開が進められている。

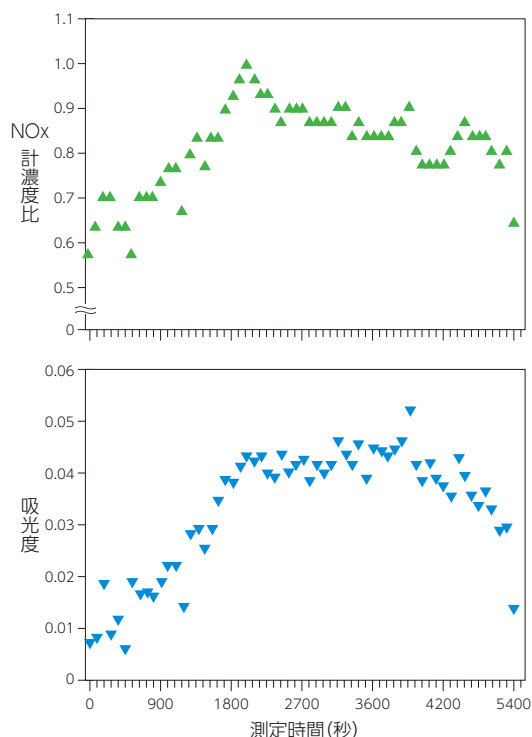


図6 煙道中のNOガスの吸収ピークの変化⁽⁵⁾

3.2 プラスチック識別

ガス分析以外のオンライン計測の例として、図7に1998年に開発したプラスチック選別装置の例を示す⁽⁶⁾。現在もプラスチックボトルの選別は近赤外線領域の分光技術を用いるものが主流であるが、この装置は日本での先駆けとして、当時開発されたばかりの近赤外線領域の二次元アレイ分光器を使用した。

図は、コンベア上に流れるプラスチックボトルの識別の様子を模式的に示したものである。この装置は、データ処理に主成分分析法（特徴となる指標を2～3個選び、縦横軸にプロットして分析

する方法）を使い、マハラノビス距離（データのばらつきや関係性を考慮した統計学上の距離）を用いた判別分析でプラスチックの種別を識別した。

化学データを数学や統計の手法で解析し、意味ある情報を取り出すことを「ケモメトリックス」と称し、当時は新しい考え方であったが、現在は広く発展・応用されており、現代のAIによる解析技術にもつながっている。

3.3 レーザー光による広域計測

光は非接触で遠方まで届くので、遠隔計測が期待される。しかし一般の照明は、光源から360°に射出されて広がり、距離が大きくなるほど距離

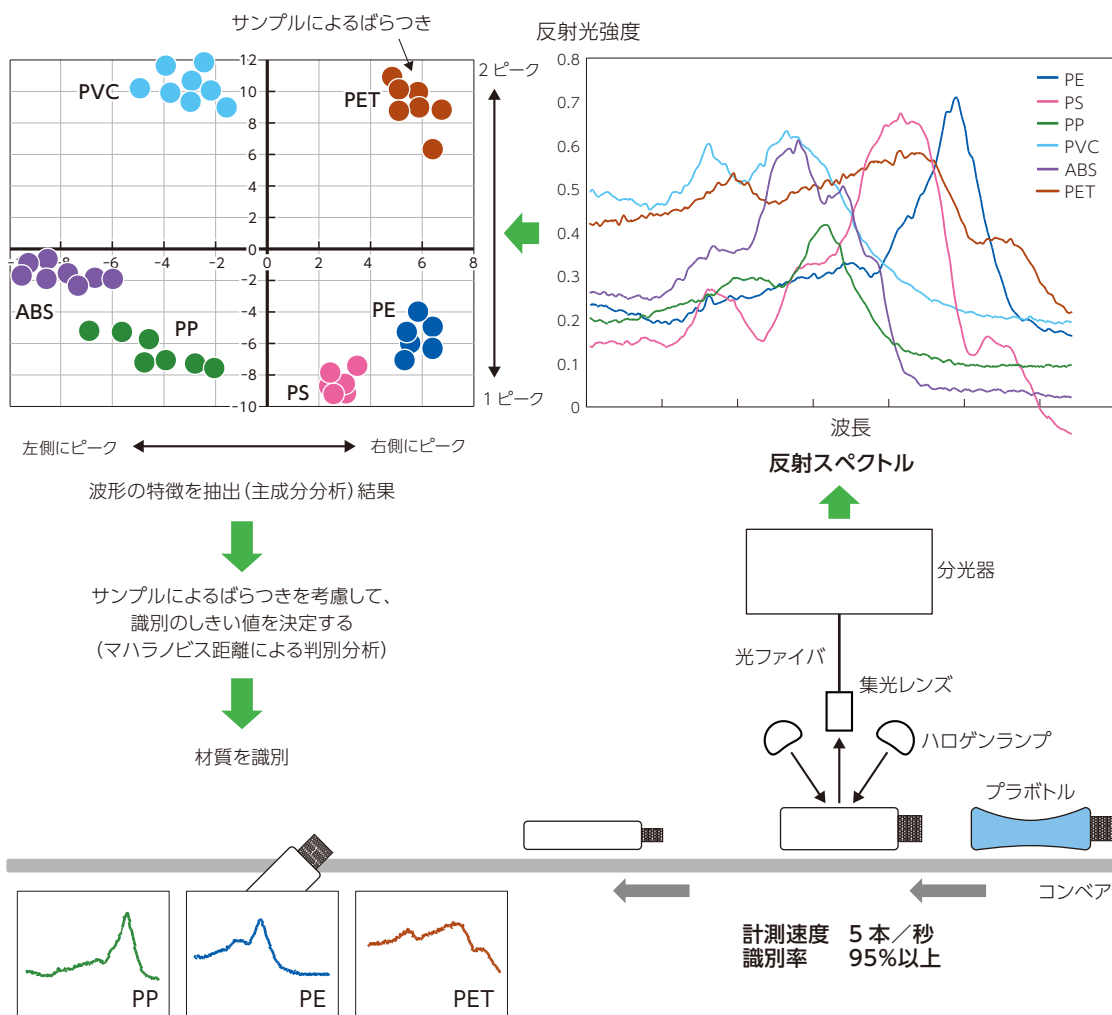


図7 廃プラスチックボトル選別装置⁽⁶⁾

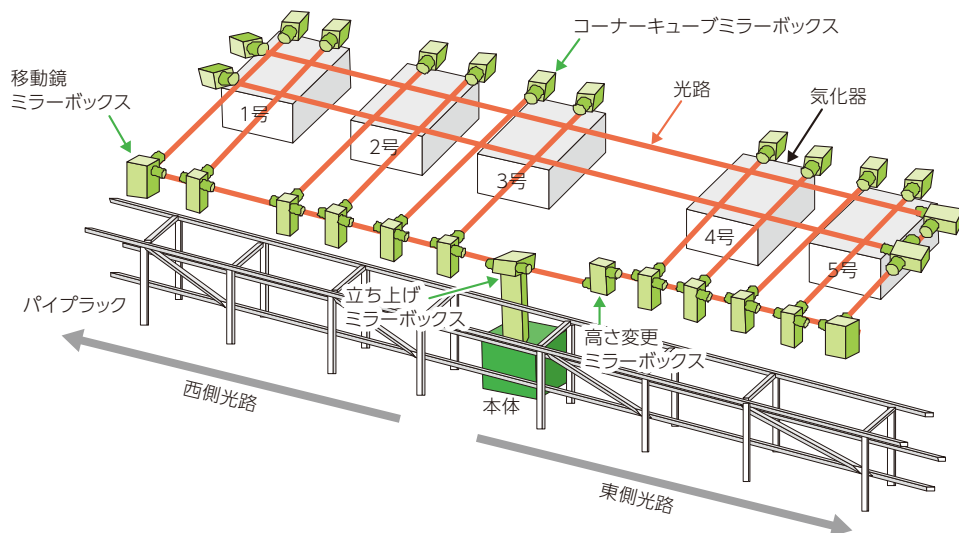


図8 LNG 漏洩監視システム 光路配置図 (7)

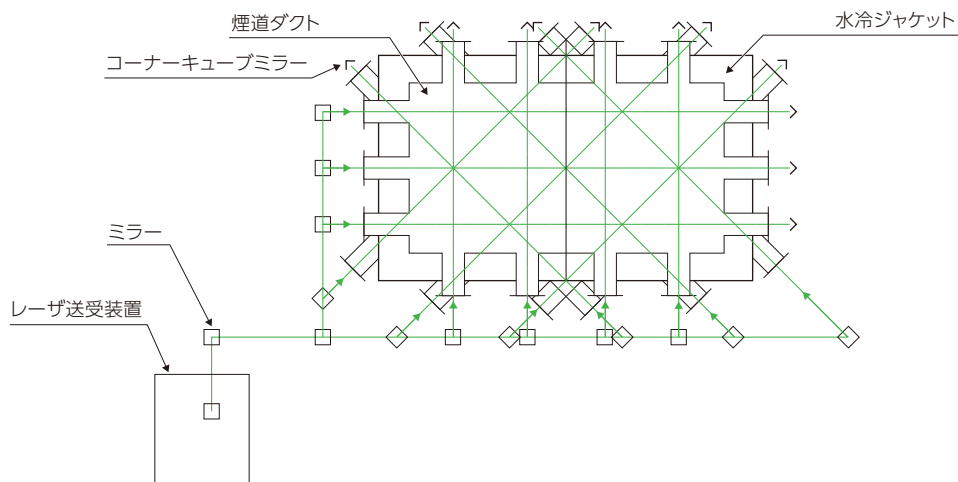


図9 ボイラ煙道断面の光路配置図

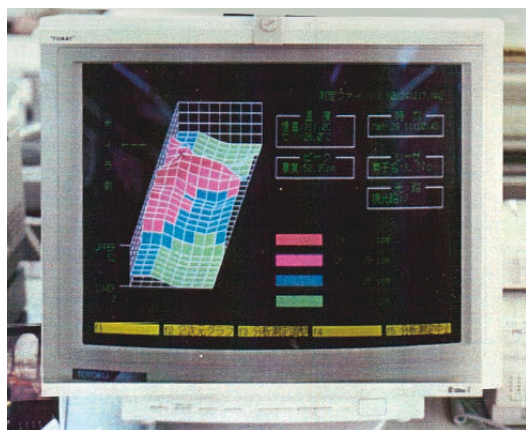


図10 煙道内の濃度分布出力結果例

の2乗に反比例して強度が下がる。そのため、遠距離では光の強度が不足し計測は困難となる。一方、レーザー光は、ほとんど広がらずに光源から一方向に進み、距離による強度低下もごくわずかである。そのため、遠隔・広域の分光分析にはレーザー光が適しており、さまざまな装置が開発されてきた。

図8にLNG（液化天然ガス）を用いた火力発電所のLNG漏洩監視システムの一例を示す⁽⁶⁾⁽⁷⁾。このシステムは、LNG気化器（-162℃の液化天然ガスを常温で気体の天然ガスにする設備）

近傍の漏洩を監視するものである。LNGの主成分であるメタンの吸収波長にチューニングした非常に弱い赤外線レーザー光をLNGの監視エリアに飛ばし、対向側に設置したミラーに反射させて戻ってきた光を受光する。この発光／受光を格子状に光路配置することで、監視エリア内の漏洩を網羅的に検知するとともに、漏洩の概略位置が特定できるシステムである。ここで、レーザー光の出力を微弱とするのは、長期モニタリングを想定し、その安定性と安全性を考慮しているためである。

ここで紹介したのはLNGでの実証例であるが、レーザー光の波長を変えれば、さまざまなガス検知への適用が可能である。例えば、カーボンフリー燃料として今後利用が進むと思われるアンモニア（NH₃）に対しても、その吸収に波長を合わせれば、NH₃漏洩検知システムとなる。

また、3.1項で述べたボイラ煙道の計測に対しても、断面に図9のように光路を配置して、煙道中のNO、COなどの濃度分布の計測も試みられており、実証試験炉での試験では、図10のような出力が得られた。このように、図8に示すLNG気化器近辺のような屋外の広い範囲での監視のみならず、煙道中のような流れを有する閉鎖空間内の計測にも適用できる。

3.4 レーザー光による広域計測 ー高強度レーザー光による散乱光利用ー

3.3項の二つの例は、レーザー光が弱いため、ミラーを用いて反射光を「戻り光」として用いた。しかしレーザーパワーを上げると、固体面に当たった散乱光を戻り光として利用することができ、ミラーが不要となる。計測場所が固定された常時監視ではなく、計測エリアを任意に変更したい場合にはこの手法が有効である。

高強度レーザー光を用いた例として、CO₂モニタリングシステムを挙げる図11に示す⁽⁸⁾。図11のようにレーザー光を走査させ、土壌からの散乱光を「戻り光」として受光することで、土壌から発生するCO₂濃度マップを作成することができる。

さらに強いレーザー光を使えば、図12に示すように、大気中の散乱物質の反射（散乱）を使った光路中のガス濃度計測も可能となる。この方式では散乱させるための固体は必要がないため、例えば海上のガス検知にも利用できる。図13は、海中からのメタンガスリークを監視するため考案された、海上広域モニタリングシステム⁽⁹⁾の例である。このシステムでは、レーザー光を周回させ、360°方向の濃度マップを作成することができる。

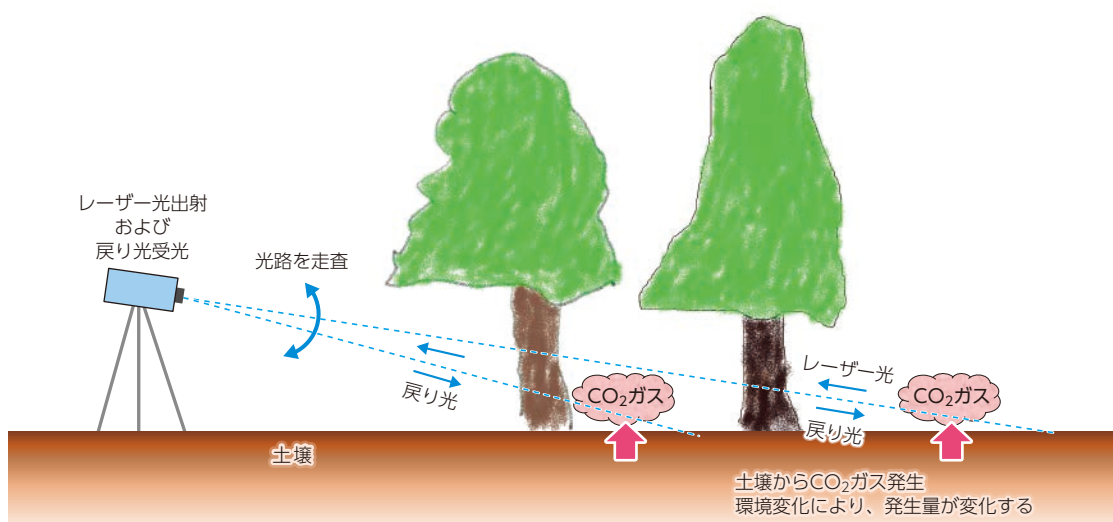


図11 CO₂モニタリングシステム

ここまで説明したレーザー光を用いた計測は、光の吸収を利用した「吸光分析」であるが、蛍光や LIBS などの「発光分析」を利用する方法もある。(吸光分析と発光分析の違いについては前号⁽¹⁾で解説。)

吸光分析は薄く広がったガスなどの計測に向いているのに対し、着目物質の発光現象を利用する発光分析は、特定の高濃度部分を検知するのに向いている。発光分析を利用した事例としては、

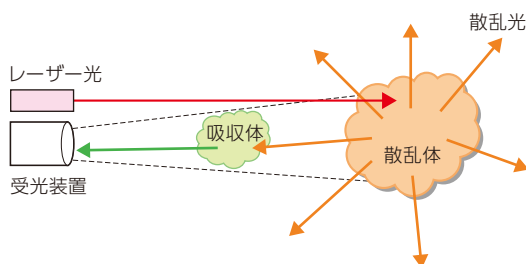


図 12 大気中の散乱体に反射させるレーザーレーダーの原理⁽⁹⁾

エアロゾルの計測⁽¹⁰⁾ やセシウムを検出⁽¹¹⁾ などがあるが、詳細は割愛する。

3.5 ハイパースペクトルカメラ

分光分析結果を「面」で表す場合、点を並べてマップ化する方法がある。これを、カメラで写真を撮影するようなさらに細かい分割で、かつ一度に計測ができる分光器として開発されたのがハイパースペクトルカメラ (HPC: Hyper Spectral Camera) である。ハイパースペクトルカメラでは、図 14 に示すように、1 画素ごとに十数から数千種の波長情報を取得する。そのため、保存されるデータは、画素の位置である「縦」「横」に加え、3次元目の「波長」の情報をもち、その配列は「キューブ」と呼ばれる形式で保存される。このデータを用いれば、一画素ごとに、分光スペクトルの解析、例えば、色、対象物質の濃度計算などができるので、ディスプレイ上に高精度なマップとして表示できる。

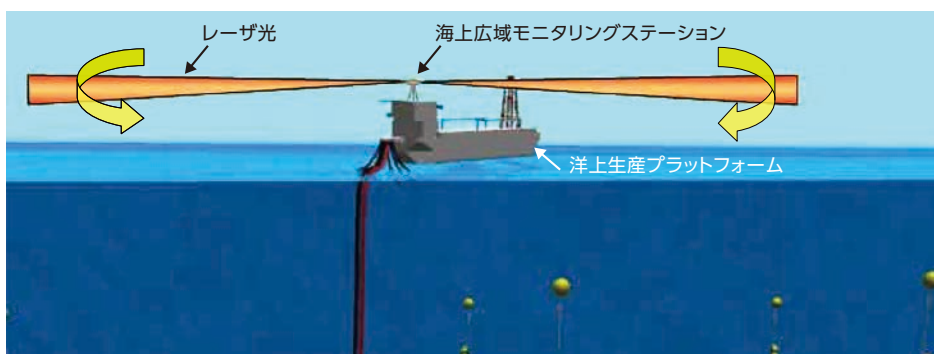


図 13 海上広域モニタリングシステム⁽⁹⁾

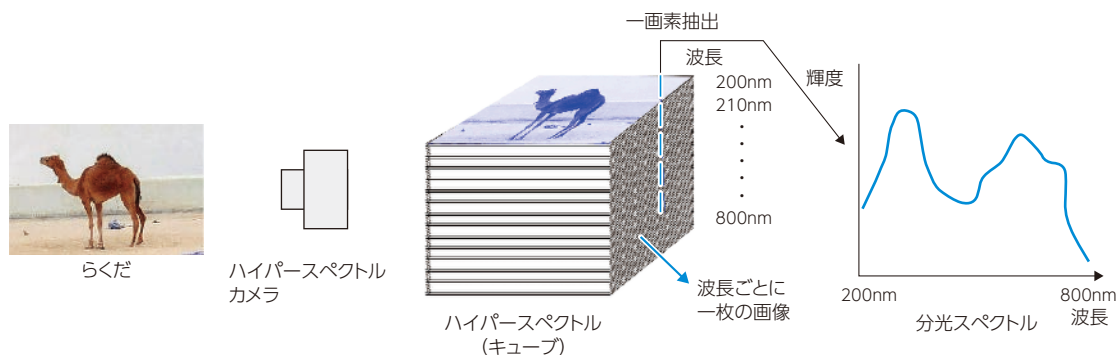


図 14 ハイパースペクトルカメラの説明図

ハイパースペクトルカメラは開発段階であり、価格も高額なため、現在は限定された分野での研究にとどまるが、分光分析を利用するさまざまな計測において、結果の精度向上や詳細化などが実現できるため、装置の小型化や低価格化が待たれる。

最後に、ハイパースペクトルだからこそ実現した『異物検知』を紹介する。

人の目や通常のカメラでは色と形で物体を識別するが、色で見分けがつかない場合には識別が困難である。目には同じに見える色でも、分光スペクトルは異なっている場合も多く、ハイパースペクトルカメラでは識別できる可能性がある。一例として、図 15 は迷彩服を着て草陰に隠れた人物を抽出したハイパースペクトルの出力である⁽¹²⁾。迷彩服を着た人物は、目視では周りの草木と見分けがつかないが、自然の緑と迷彩服のスペクトルは若干異なっているため、分光スペクトルで識別できる。

4. 分光分析結果の解析

4.1 スペクトルの解析と AI 技術

分光分析は、光を分光して得られた分光スペクトルから、対象物の種類を識別（定性分析）し、量や濃度を求める（定量分析）。これは、対象物によってスペクトルの形が変わること、また、量

によってスペクトルの大きさが変わることを利用している。

つまり、例えば材質 A を識別したい場合、スペクトルがどのような形であったら材質 A であるかを事前に記憶し、これと比較することで定性分析を行い、材質 A にある固有な吸収波長の吸収の度合いから定量分析を行う。

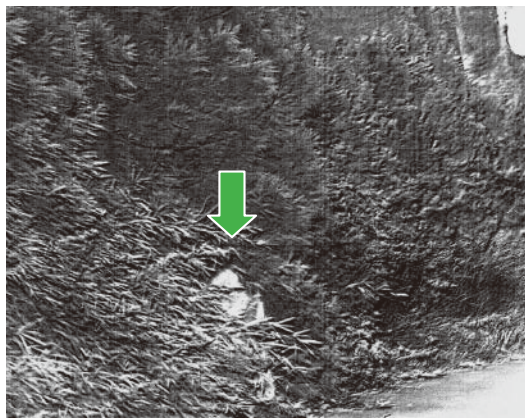
しかし、妨害物質、すなわち同じエリアに存在するほかの物質も同じ波長に吸収があると、着目物質に対して正確な判断ができなくなる。そこで、固有の吸収波長にだけ着目するのではなく、スペクトルの全域の形から、識別する手法が考えられた。対象物と妨害物質との混合をさまざまに変えて計測し、蓄積した結果をデータベースとして保有、計測スペクトルとデータベースを比較することでモデル式を作り、対象物の有無や濃度などを解析してきた。妨害物質の除去が困難である現場計測では、特にこの解析技術が必要である。

ただし、環境が大きく変わると、その都度環境に応じたデータベースが必要になる。またデータベースは装置ごとに固有のものとなり、装置を更新すると一からデータベースを構築し直す必要がある。データベース作成は大きな労力・コストがかかるので、過去に作成したデータベースを補正して利用する方法の開発が待たれる。

なお、実際に計測して蓄積したデータを「学習



一般的なカメラ



ハイパースペクトルカメラ

図 15 ハイパースペクトルカメラによる草陰に隠れた人物⁽¹²⁾

データ」、データと実測の比較のモデル式は「学習モデル」となるため、AI 技術との親和性が高い。今後 AI 技術を利用することで、スペクトル解析技術が飛躍的に向上するものと期待する。

4.2 スペクトルの解析とシミュレーション

一方、理論式と実験式などから現象を推測するシミュレーション技術の進展も著しい。

例えば、図 9 に示す LNG 漏洩監視システムで計測できるのは、各光路中のガス量、あるいは光路配置面の濃度分布までであるが、本来知りたいのは、漏洩位置と漏洩量である。そこで、分光分析結果をもとに、不明点をシミュレーションで補完すれば、漏洩位置・漏洩量をより正確に推定するシステムを構築できる。近年はコンピュータの性能が向上し、複雑なシミュレーションをより高速に実行できるため、分光技術を利用したリアルタイム監視が幅広く普及していくものと考ええる。

5. さいごに

2 回にわたって分光分析について記述した。(その 1) では、分光分析の原理について、「見る」という視点から分光分析の方式とその種類について解説した。(その 2) では、実験室と現場計測について実際の活用例を紹介した。

分光分析は「検査・計測」に欠かせない技術である。これまで、ノイズの多い現場計測を可能にするため、さまざまな解析技術が考案されてきた。一方、データベースを使ったモデル化の技術、シミュレーションを使った推測の技術が近年では急速に発展している。これらの技術と分光分析の技

術を組み合わせることで、より「安心・安全」で便利な社会が築かれることを夢見ている。

参考文献

- (1) 倉田孝男、七里智美：分光分析概論（その 1）、IIC REVIEW、No.73、2025/04、pp.3-15
- (2) 田中誠之、飯田芳男：機器分析（三訂版）裳華房
- (3) 泉美治、小川雅彌、加藤俊二、塩川二郎、芝哲夫監修：機器分析のてびき 1・3（第 2 版）化学同人社
- (4) 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、pp.52-57
- (5) 雑賀幹人、小松原彰、三谷茂樹、矢嶋史朗、近藤武一、居橋 渉：波長可変半導体レーザーを利用した煙道内ガス分析装置、第 16 回レーザーセンシングシンポジウム予稿集、1993/06、pp.173-174
- (6) 倉田孝男：分光分析の現場計測への応用、IIC REVIEW、No.34、2005/05、pp.39-44
- (7) 草葉義夫、剣持庸一、倉田孝男、矢島史郎、近藤武一、山口文彦、森眞二、和栗利春、雑賀幹人、三谷茂樹：レーザーを用いた LNG 漏洩監視システムの開発、石川島播磨技報、第 32 巻、第 6 号、1992/11、pp.467-472
- (8) 伊澤 淳、倉田 孝男、馬場 隼也、間野 正美、犬伏 和之：広帯域赤外 OPO を用いた実森林内での CO₂ 濃度変動の検知能力、レーザー学会学術講演会第 37 回年次大会講演予稿集、2017/1
- (9) 澤田信一、田中浩一郎、倉田孝男：メタンハイドレード資源開発の研究—環境モニタリング技術、月刊海洋特集号、2008/03
- (10) 伊澤淳、横澤剛、倉田孝男、松永易、染川智弘、眞子直弘、久世宏明：フェムト秒レーザーによる多光子吸収過程を用いた生物由来エアロゾルの遠隔検知、第 31 回レーザーセンシングシンポジウム予稿集 2013/09、pp.86-87
- (11) 藤井隆、伊澤淳、倉田孝男、横澤剛、江藤修三：フェムト秒レーザーを用いたレーザー誘起ブレイクダウン分光によるセシウムエアロゾルの遠隔検知、第 33 回レーザーセンシングシンポジウム予稿集 2015/09、pp.46-47
- (12) 株式会社 IHI、倉田孝男、伊澤淳、三代周：探索方法及び探索システム、特許第 6834560 号（2021/2/8 登録）2021/2/24



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



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