

信州大学審査学位論文

回折格子分光器による分光計測

－ 分光放射計と近赤外分光計

2015 年 3 月

大倉 力

信州大学審査学位論文

回折格子分光器による分光計測
－ 分光放射計と近赤外分光計

回折格子分光器性能が
スペクトル測定波形に与える影響の研究

平成 27 年 3 月

大倉 力

目 次

第 1 章	序論	1
1.1	はじめに	1
1.2	研究の目的と成果.....	2
1.3	本論文の構成	3
1.4	分光計測の歴史と発展	4
1.5	回折格子分光器の現状と動向.....	6
第 2 章	回折格子と回折格子分光器	9
2.1	概要	9
2.2	回折格子	9
2.2.1	回折格子の構造.....	9
2.2.2	回折格子のブレイズ角.....	11
2.2.3	回折格子総溝本数の分解能に与える効果.....	12
2.3	回折格子分光器	13
2.3.1	回折格子分光器の光学系マウント.....	13
2.3.2	分光器の F 値.....	16
2.3.3	回折格子開口による回折	17
2.3.4	回折格子分光器の光学設計.....	18
2.4	分光装置と光源	20
2.4.1	分光放射照度.....	20
2.4.2	分光放射輝度.....	21
2.4.3	輝度不変の法則.....	22
2.4.4	分光器の逆分散.....	23
2.5	分光器から得られる光量（研究成果 1）	24
2.5.1	光源と入射光学系	24
2.5.2	波長走査型回折格子分光器から得られる光量.....	26

2.5.3	分光器と光検知器	27
2.5.4	リニアアレイ分光器から得られる光量.....	29
2.5.5	光源の分光放射輝度.....	31
2.6	まとめ.....	35
第3章	分光放射計.....	37
3.1	概要	37
3.2	分光放射計とは	37
3.3	分光放射計の歴史.....	37
3.3.1	黎明期	37
3.3.2	計測技術と手法の進化.....	38
3.3.3	分光放射計と計測技術の研究・開発	39
3.4	分光放射計による測色と分光器精度.....	40
3.4.1	分光放射照度と測色計算	40
3.4.2	極限分解能の色度座標への影響（研究成果 2-1）	42
3.4.3	波長ずれと色度座標について（研究成果 2-2）	48
3.4.4	機械的スリット幅の設定と極限分解能（研究成果 2-3）	53
3.4.5	分光器の性能が測色に与える影響の結論	57
3.5	分光放射計と太陽電池の評価.....	58
3.5.1	太陽電池の特性とその評価.....	58
3.5.2	太陽電池評価のための分光放射計.....	63
3.5.3	スペクトルによる太陽電池の評価.....	63
3.5.4	太陽電池評価と太陽光分光放射照度	64
3.5.5	波長分解能の影響のフーリエ変換による解析（研究成果 2-4）	68
3.5.6	分光器波長感度による誤差の影響（研究成果 2-5）	76
3.5.7	太陽電池評価と分光放射計の結論.....	80
3.6	分光放射計による評価（測色、太陽電池 以外）	81
3.6.1	光生物学的安全性の評価	81
3.6.2	光と農業・光と植物.....	83
3.7	小型分光放射計の開発（研究成果 2-6-1）	85

3.7.1	リニアアレイ検出器の雑音と対策	85
3.7.2	仕様の検討とハードウェアの決定	86
3.7.3	入射光学系	87
3.7.4	フィルタの設計	88
3.7.5	小型分光放射計のブロックダイアグラム	92
3.7.6	信号対雑音比--従来装置との比較	93
3.7.7	迷光 - 従来装置との比較	97
3.7.8	小型分光放射計による測定	99
3.8	各種分光放射計の設計・開発（研究成果 2-6-2）	102
3.8.1	大型分光放射計の開発	102
3.8.2	可搬型分光放射計の設計 <i>MSR-7000 型</i>	104
3.9	まとめ	107
第 4 章	近赤外分光計	109
4.1	概要	109
4.2	近赤外分光とその歴史	110
4.3	装置と測定精度	111
4.3.1	近赤外分光と雑音	111
4.3.2	雑音低減の方法（研究成果 3-1）	115
4.3.3	分光器性能の影響	120
4.3.4	試料光学系	124
4.4	装置の開発手順（研究成果 3-2）	128
4.4.1	ステップ 1 測定試験	128
4.4.2	ステップ 2 ハードウェア仕様策定	128
4.4.3	ステップ 3 装置の製作	128
4.5	機差とその対処法	131
4.5.1	<i>SBC</i> 法	131
4.5.2	<i>Shenk</i> の方法	132
4.5.3	<i>PDS</i> 法	133
4.6	機差の発生原因の解析（研究成果 3-3）	134

4.6.1	分光器とスペクトル波形	134
4.6.2	機差発生機構	135
4.6.3	分光器の波長感度の影響	135
4.6.4	解析結果の検証	139
4.6.5	結果と評価	142
4.7	豚肉脂質測定装置の開発（研究成果 3-4-1）	146
4.7.1	まえがき	146
4.7.2	豚肉と脂肪酸	146
4.7.3	豚肉の評価と開発装置の要求仕様	148
4.7.4	装置の設計・評価	150
4.7.5	豚肉脂質測定装置の設計製作	157
4.7.6	データ解析	160
4.7.7	豚肉脂質測定装置についての結論	161
4.8	エコフィード測定装置（研究成果 3-4-2）	162
4.9	挽肉測定装置（研究成果 3-4-3）	167
4.10	牛血液測定装置（研究成果 3-4-4）	170
4.11	木材品質オンライン評価装置（研究成果 3-4-5）	173
4.12	まとめ	177
第 5 章	結論	179
5.1	まとめ	179
5.2	将来への展望と課題	181
5.2.1	回折格子と回折格子分光器	181
5.2.2	分光放射計	182
5.2.3	近赤外分光計	182
5.2.4	分光光学と分光器	183

第 1 章

序論

第1章 序論

1.1 はじめに

本論文は、「回折格子分光器性能がスペクトル測定波形に与える影響についての研究」を分光放射計と近赤外分光計について実施した成果を示すものである。

分光計測は、波長と光強度の二次元計測であり、測定精度の解析とその把握は困難である。分光器から得られる光量、分光器の性能が測定精度に与える影響を明確に示した報告は少なく、分光装置の設計に際し、経験と勘に頼り問題を起こす場合が多い。

分光装置の設計において、分光器から得られる光量の把握は重要である。それは、光源と分光器、そしてその間をつなぐ集光光学系により決定される。

測定されたスペクトル波形は、分光器性能、つまり波長感度、波長精度、波長分解能、検出器雑音による影響を受ける。その波形をそのまま利用する場合もある（ラマン分光）が、多くは、分光器ハードウェアの特性の影響を低減するため、基準（白色板、ブランク、標準光源）スペクトルとの割り算を行う。こうして得られたスペクトルに対し、評価関数（作用関数）との内積、特定波長範囲での積分、検量線による成分算出の演算を行うが、それでも、演算結果は、分光器性能の影響を受ける。この影響の大きさを評価することにより分光器に必要な性能、分光装置の設計方針を決定できる。

分光放射計と近赤外分光計はいずれも 1970 年代以降に広く利用されるようになった。いずれの装置も、基準との割り算によりスペクトルを求めるが、得られたスペクトルから演算により算出される結果（光源の色度座標、太陽電池出力電流、成分推定値）を求めることが目的であり、分光器性能が算出結果にあたえる影響は大きい。

本論文では、回折格子分光器により得られる光量の算出方法を明確にし、更に、分光放射計と近赤外分光計について、分光器性能が装置性能に及ぼす影響を解析した。この結果に基づき、装置設計に必要なプロセスを明確にした。また、本研究に基づいて開発した装置について、その開発方法・特徴・特性を示した。

本論文の研究成果により、分光装置の目的に合わせた性能・仕様の決定が可能となり、間違いを避けた短時間での装置の製作を実現できる。この成果は、分光放射計と近赤外分光計のみならず、他の多くの分光計測装置の開発・設計・評価に応用可能であり、分光学の発展に寄与する。

1.2 研究の目的と成果

本研究では、「回折格子分光器性能がスペクトル測定波形に与える影響の研究」を実施した。近年、分光装置の応用は進化し、得られたスペクトル波形に対し、評価関数による積分演算、特定波長の積分により値を求めることが多い。分光放射計では、色度座標、演色評価数、相関色温度、スペクトル波形の合致度であり、近赤外分光計では、測定対象物の成分値（果物の糖度、食肉脂質の脂肪酸組成値など）である。これらの分光装置から得られる値、表か結果に対し、分光器性能がどのように影響をあたえるかを把握することにより、測定値の精度の把握、より高い精度の分光装置の開発が可能となる。

本研究の目的は、分光器の特性の明確化、分光器性能とそれから得られる値との関係の解析である。成果として得られた結果は以下に示すとおりである。

●研究 1 回折格子分光器

- ・研究成果 1 回折格子分光器から得られる光量推定方法の確立
(2.5 項 分光器から得られる光量 (研究成果 1))

●研究 2 分光放射計

- ・研究成果 2-1 極限分解能が測色に与える影響解析
(3.4.2 項 極限分解能の色度座標への影響 (研究成果 2-1))
- ・研究成果 2-2 波長ずれが測色に与える影響解析
(3.4.3 項 波長ずれと色度座標について (研究成果 2-2))
- ・研究成果 2-3 分光放射計におけるスリット幅の影響解析
(3.4.4 項 機械的スリット幅の設定と極限分解能 (研究成果 2-3))
- ・研究成果 2-4 太陽電池出力評価にスペクトル波形と波長分解能が与える影響解析
(3.5.5 項 波長分解能の影響のフーリエ変換による解析 (研究成果 2-4))
- ・研究成果 2-5 分光器波長感度が発生する誤差の影響解析
(3.5.6 項 分光器波長感度による誤差の影響 (研究成果 2-5))
- ・研究成果 2-6 分光放射計の設計・製作
(3.7 項 小型分光放射計の開発 (研究成果 2-6-1))
(3.8 項 各種分光放射計の設計・開発 (研究成果 2-6-2))

●研究 3 近赤外分光計

- ・研究成果 3-1 装置雑音の影響の解析とその低減方法解析

(4.3.2 項 雑音低減対策の方法 (研究成果 3-1))

- ・ 研究成果 3-2 近赤外分光装置開発手順の確立

(4.4 項 装置の開発手順 (研究成果 3-2))

- ・ 研究成果 3-3 機差の原因解析 (4.6 項 機差の発生原因の解析 (研究成果 3-3))

- ・ 研究成果 3-4 各種近赤外分光計の設計・製作

(4.7 項 豚肉脂質測定装置の開発 (研究成果 3-4-1))

(4.8 項 エコフィード測定装置 (研究成果 3-4-2))

(4.9 項 挽肉測定装置 (研究成果 3-4-3))

(4.10 項 牛血液測定装置 (研究成果 3-4-4))

(4.11 項 木材品質オンライン評価装置 (研究成果 3-4-5))

1.3 本論文の構成

「第1章 序論」においては、本論文の目的と成果を示し、分光学および分光分析の歴史を概観すると共に、分光学に占める回折格子と回折格子分光器の重要性を示すことにより本研究の意義がそこにあることを示した。

「第2章 回折格子と回折格子分光器」において、は回折格子と回折格子分光器の光学系の概念と基礎技術を示し、分光器から得られる光量の算出法を示した。

「第3章 分光放射計」においては、分光放射計の発展の歴史とその応用を示し、分光放射計の性能が照明用光源の測色、太陽電池の評価にどのような影響をあたえるかという、本研究の成果を示した。

「第4章 近赤外分光計」においては、近赤外分光の歴史と共に、その基本技術が、装置ハードウェアにあることを示した。更に、装置毎の推定値の機差の発生原因を解析した。これらの理論に基づいた、各種の近赤外分光計の開発成果を示した。

「第5章 結論」においては、本論文全体を総括し、それから帰結される将来への展望を示した。

本研究は、既往の研究と関連して実施した項目が多く、それだけを独立して説明することとは理解を困難とするため、既往成果と共に、研究成果を説明した。研究成果を既往の研究と明確に区分するため、研究成果を記述した項番にはその研究成果の番号と内容を明記し、その項の最後の部分に、研究成果のまとめを付記した。

1.4 分光計測の歴史と発展

分光計測は、科学史上、重要な役割を果たしてきた（表 1）。人類初の分光計測は、ニュートン（1642-1727）によってなされた。ニュートンは 1666 年プリズムにより太陽光の観測を行った。ニュートンはこの実験から、光は青から赤の色々な光から成り立っていることを発見し、分光（スペクトロスコピー）という概念を確立した¹⁾。

分光測定のパフォーマンスを飛躍的に向上させたのが、回折格子の登場である²⁾。18 世紀、米国のリッテンハウスにより髪の毛を利用した回折格子の原型が作られた³⁾。1814 年にフラウンホーファーは、現在利用されているものに近い構造の回折格子を製作した⁴⁾。彼は、高分解能回折格子分光器を製作し、太陽光のスペクトル中に 570 本の暗部を発見した。これは、フラウンホーファー線と呼ばれ、後に、キルヒホッフとブンゼンにより、太陽表面層の構成物質の分子・原子特有の吸収によるものであることが示され、分光学の基礎となった⁵⁾。

干渉計で有名なマイケルソンは、干渉計を利用した高精度のルーリングエンジン（回折格子の溝を刻む装置）を開発し、精度の高い回折格子の製作を可能にした。それは、更に MIT（マサチューセッツ工科大学 - Massachusetts Institute of Technology）、ボシュロム社の研究者リチャードソンにより改良され、第二次大戦後（1947）、ボシュロム社より回折格子が発売された²⁾。1970 年代に入り、ホログラフィック回折格子が Jobin Yvon 社より販売された。ホログラフィック回折格子は、その低迷光性から、当時、開発のさなかであったラマン分光器に利用された。

ボシュロム社の回折格子はその後、色々な会社を引き継がれるが、ブランドとしてリチャードソンの名前は残っている。回折格子の発売により、分光計測装置の製作技術は飛躍的に発展・普及した。分光計測装置技術の発展と、科学の進歩により様々の分光装置が開発・利用されている²⁾。

回折格子分光器の歴史において瀬谷・波岡の業績は大きい^{6) 7)}。瀬谷、波岡らは、凹面回折格子の光学マウントを研究し回折格子に関する光学技術の基礎を築いた。その成果である瀬谷・波岡マウントは真空紫外分光計にひろく使用されている。

分光学において赤外吸収分光は長い歴史を持ち、分子構造の研究に必須の分析装置として広く使用されている。東京大学の水島三一郎教授、島内武彦教授による赤外吸収、ラマン分光と分子構造についての研究⁸⁾ は分光学の歴史上、最大の成果であった。

これら先達の努力により、日本は、世界に冠たる分光装置、分光学の先進国となった。

回折格子分光器による分光計測

表 1 分光学の歴史

年	人名/社名	項 目
1626	Snell	屈折の法則
1666	Newton	プリズムによる太陽計測
1785	Rittenhouse	回折格子の発明
1800	Herschel	赤外線の見
1814	Fraunhofer	太陽光中の吸収線の見
1819	Fraunhofer	回折格子の発明
1881	Rawland	凹面回折格子分光器の発明
1889	Ebert	Ebert 型分光マウントの発明
1901	Planck	輻射の理論
1903	Coblentz	赤外吸収スペクトルの測定
1927	Raman	ラマン散乱の見
1930	Czerny Turner	Czerny-Turner 型分光マウントの発明
1947	Bausch & Lomb	回折格子の市販開始
1970	Jobin Yvon	ホログラフィック回折格子の市販開始
1970～	Karl Norris	近赤外分光法の開発

1.5 回折格子分光器の現状と動向

1947 年の回折格子の商業化から現在にいたるまで、回折格子分光器は、分光計測技術の進歩、電子・コンピュータ技術の進歩と相まって、様々な分光装置に利用されてきた。

1970 年代以降、赤外吸収分光計としてフーリエ干渉分光計⁹⁾ が利用されるようになり、近年では、その分光器としての高い効率、高波長分解能、高波長精度から、赤外吸収分光計の殆どがフーリエ干渉分光計となった。しかし、わずかなスペクトルの変化の測定が必要とされる近赤外分光、波長の短い紫外・可視分光、低迷光・高波長分解能が必要とされるラマン分光では回折格子分光器の優位性が認められており、回折格子分光器は今後も、分光学において重要な役割を果たすことは間違い無い。現在使用されている各種の分光計測装置を、表 2 に示す。表 2 において、赤外分光光度計以外は、回折格子分光器により構成されている。分光装置はその目的により分光装置の波長範囲、波長分解能が大きく異なっている。

近赤外分光法は比較的最近（1980 年代より）ひろまった手法である。近赤外分光法は、スペクトルの中にあって見逃されていた微少な情報を、電子技術、データ処理技術の進歩により雑音を低減して取り出したことによって成功した手法であることを、本研究により明確にした（4.3 項参照）。このような近赤外分光法の手法は、今後、既に完成されたと思われる分光法においても、新技術を積極的に取り入れることによって新しい情報を読み出せる可能性があることを示唆している。

今後も技術の進歩により、分光装置の新展開があると考えられるが、それを支えるために、分光器性能と測定精度の関係の解析は重要である。

回折格子分光器による分光計測

表 2 各種の回折格子分光測定装置

	分光測定 装置	目 的	測定項目	波長範囲	波長分解能
1	近赤外分 光計	統計による 成分量推定	透過 反射 散乱	650～2500 nm	7～20 nm
2	分光放射 計	発光の分光放 射照度・色度 測定	発光	200～2500 nm	1～10 nm 5 nm
3	紫外可視 分光光度 計	成分定量 定性	透過 反射	190～2000 nm	0.1～10 nm
4	ラマン分 光計	分子構造解析 定性	発光	300～1000 nm	0.001～1 nm 0.1～10 cm ⁻¹
5	赤外分光 光度計	分子構造解析 定性	透過	250～4000 cm ⁻¹ 2.5～40 μm	0.1～10 cm ⁻¹
6	円二色性 分光計	分子構造解析	偏光吸収	160～950 nm	1～10 nm
7	ICP 発光 分析	金属元素分析	発光	160～850 nm	0.005～0.1 nm
8	蛍光分光 光度計	物質分析	発光	200～700 nm	1～10 nm

第 2 章

回折格子と回折格子分光器

第2章 回折格子と回折格子分光器

2.1 概要

本章において、回折格子および回折格子分光器の動作原理と分光器から得られる光量の算出方法を示した。

2.2 項「回折格子」、2.3 項「回折格子分光器」では回折格子および回折格子分光器の動作原理を説明する。この内容は、続く、2.4 項「分光装置と光源」「2.5 分光器から得られる光量」の内容の理解を深めるため必要であり、基礎的事項についても整理して記載した。

2.2.4 項「分光装置と光源」「2.5 分光器から得られる光量」では、分光装置により得られる光量の算出方法を示した。これは、分光器設計のために重要な技術情報であるが、今までに論文・報告例は無く重用な情報である。

2.2 回折格子

2.2.1 回折格子の構造

回折格子表面（図 1）には、三角形の溝が平行に一定間隔（20 から 3600 本/mm）で刻まれている。溝表面で反射された入射光は、溝表面の反射、回折そして他の溝で回折された光との干渉効果により、波長と溝本数により決まる方向に回折される。この作用により入射光を波長毎に分けることが可能で、分光器を製作できる^{10) 11)}。

入射光が回折格子の溝に垂直な面内にある場合、回折格子表面法線に対し入射光と出射光のなす角度を α β とする（図 2）と、式 1 に示す関係となる^{10) 11)}。

$$m \cdot \lambda = d \cdot (\sin \alpha + \sin \beta) \quad \text{式 1}$$

ここで

m 整数 0 ± 1 ± 2 $\cdots \cdots \pm m$

λ 波長

d 回折格子の溝間隔 （ $d = \frac{1}{N}$ N 1mm あたり溝本数 ）

α 入射角 回折格子表面法線に対する入射光の角度

β 出射角 回折格子表面法線に対する回折光の角度 とする。

回折格子分光器による分光計測

式 1 においては通常 $m=1$ として設計を進めるが、 $m=2,3,\dots$ の場合も回折光が発生する。 m の値を回折の次数と呼んでいる。 $m=1$ の時、式 1 を満たす波長 λ_0 の光を 1 次光と呼んでいる。 $m=2,3,\dots$ の場合に、 $\frac{\lambda_0}{m}$ の波長の光も式 1 を満たし、1 次光と同じ光路を通過する。 $m=2$ の場合二次光、 $m>1$ に付いては、高次光と呼んでいる。1 次光のみを使用する場合は、カットフィルタを使用し、高次光を遮断する必要がある。

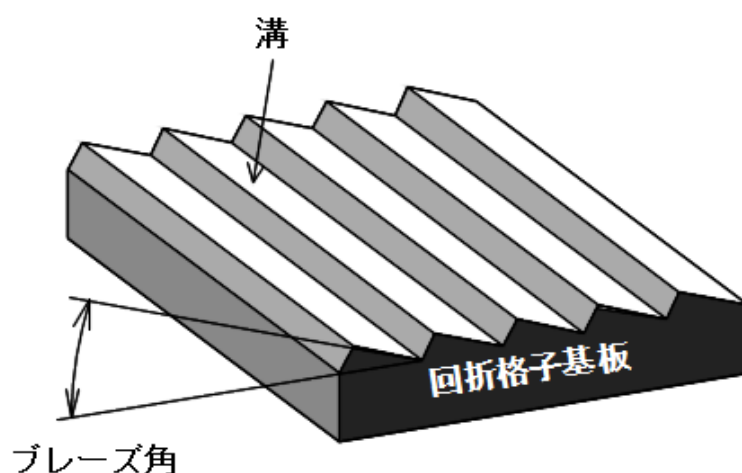


図 1 回折格子表面の形状²⁾

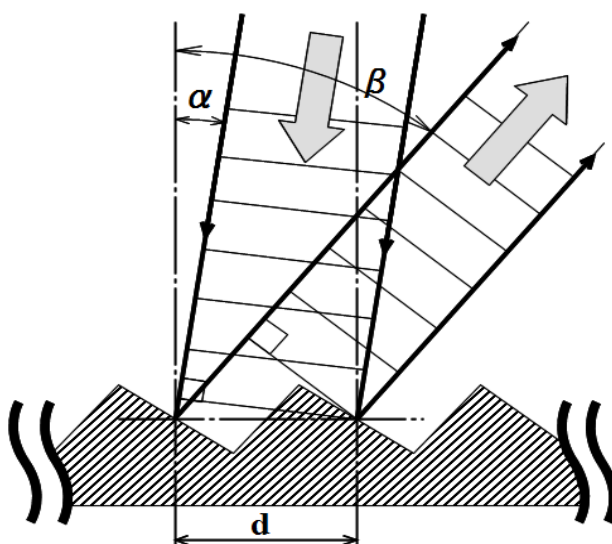


図 2 回折格子の入射角と出射角の関係²⁾

2.2.2 回折格子のブレイズ角

回折格子の波長範囲は溝の本数により決定されるが、その波長毎の反射効率は三角形の溝の反射面の角度（図1 ブレイズ角 Blaze Angle）により決定される。反射効率の高い波長はブレイズ角によりが決まり、それをブレイズ波長と呼んでいる。図3に溝本数 600 本の回折格子について、異なるブレイズ角の回折格子の反射効率を示す²⁾。ブレイズ角により特性が大きく変化することがわかる。

ブレイズ波長より短い波長で、反射効率は急激に低下するが、長波長側では、反射効率は序々に低下する。回折格子の使用波長範囲は、ブレイズ波長の 1/2 から 2 倍の範囲として設計する。しかし、実際に最も反射効率が高くなる波長は、回折格子上の軸外し角度により短波長側にシフトするので、設計時に注意が必要である。

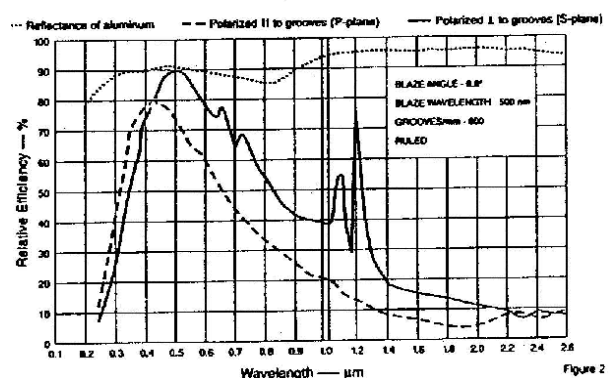
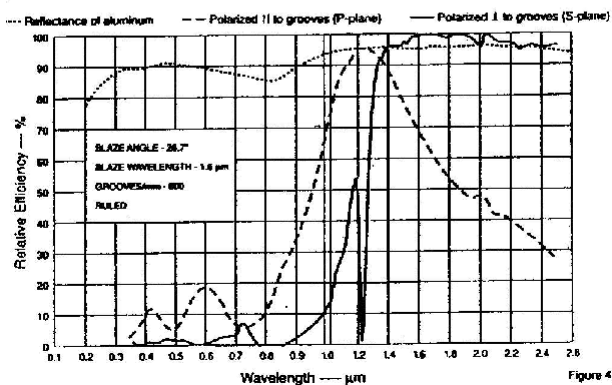
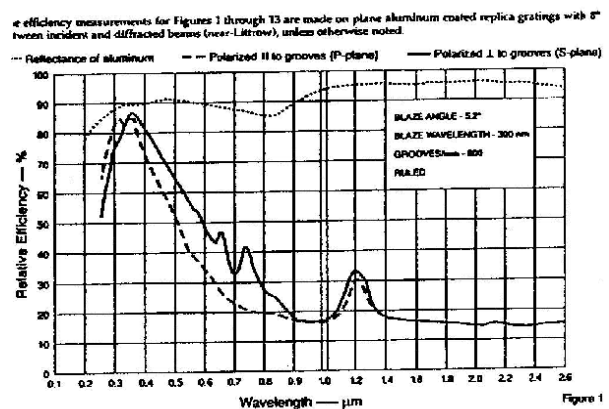
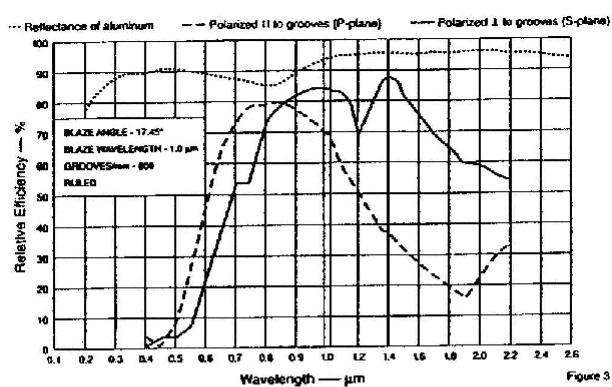


図 3 回折格子のブレイズ角と波長特性²⁾

2.2.3 回折格子総溝本数の分解能に与える効果

回折格子に光が入射すると、回折光は特定の方向に出射する。回折格子上の何本の溝がこの回折効果に寄与しているかで、回折光の出射角度の広がりが決まる。光の入射する回折格子上の溝の数が少ない場合に出射角度の広がりが大きくなり、波長分解能が低下する。極端な例として、回折格子上に溝が2本しかなかった場合に分解能が低くなることは感覚的に理解しやすい。回折に関与した溝本数が多くなると回折格子としての機能を果たす。回折格子溝本数と波長分解能の関係を式2に示す^{10) 11)}。

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{1}{N} \quad \text{式 2}$$

ここで

λ 波長 (nm)

$\Delta\lambda$ 波長分解能 (nm)

N 回折格子溝本数 (本/mm)

とする

式2により得られる波長分解能は溝本数の多い回折格子(300 本/mm 以上)を使用する可視、近赤外波長領域で問題になることはほとんど無い。例として 600 本/mm の回折格子で光の入射する幅を 20mm とした場合、波長分解能は、式2により 1000nm 近辺で

$$\Delta\lambda = 1000\text{nm} / (600 \text{ 本/mm} \times 20\text{mm}) = 0.083\text{nm}$$

の程度となり、近赤外分光ではまったく問題にならない。しかし、高い分解能を要求されるラマン分光、原子吸光の場合には問題となる。

赤外波長領域では、20 本/mm 程度の本数の少ない回折格子を使用することもあるため、波長分解能を算出する場合に光学系の収差のみではなく、溝本数による回折格子の波長分解能の値を考慮しなければならない。

2.3 回折格子分光器

2.3.1 回折格子分光器の光学系マウント

平面回折格子を使用した回折格子分光器の光学マウントにはいくつかの種類がある^{2) 10)}¹²⁾。基本的には、図 4 に示すような、回折格子にスリットと反射鏡を組み合わせた光学系により構成される。回折格子に平行光線を照射し、その表面で回折された光を出射スリット上に集光し、単色光を取り出す光学系となっている。平行光線を作る光学系には色収差の無い反射鏡による光学系を使用しなければならない。しかし狭い波長範囲を取り扱う場合には、反射鏡ではなくレンズ光学系を使用することができる。図 5 に、各種の回折格子分光器マウントを示した。特徴を次に記す。

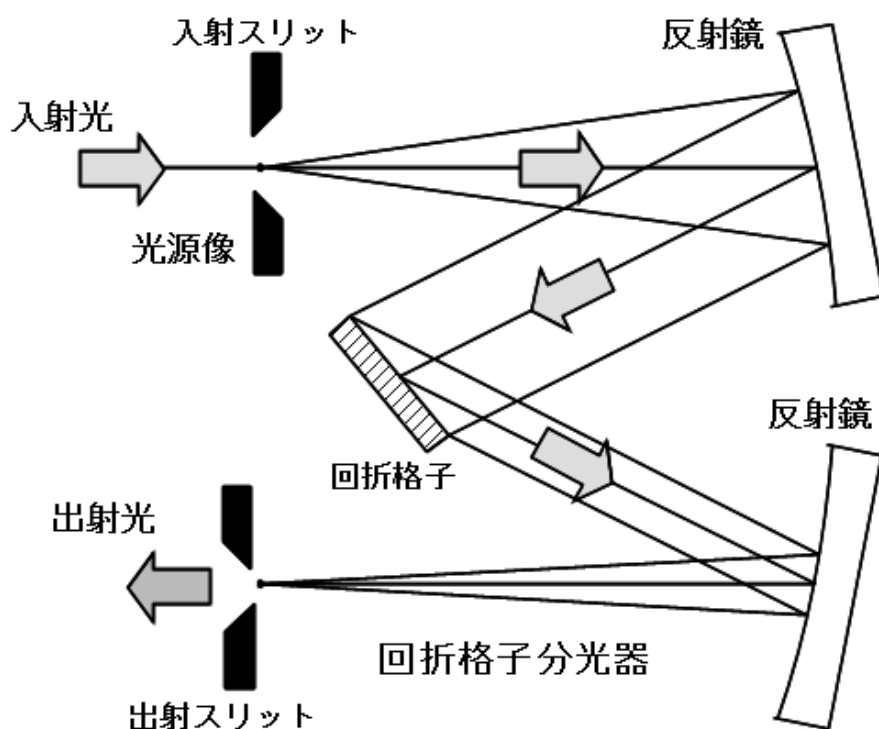


図 4 回折格子の光学配置¹²⁾

回折格子分光器による分光計測

a) エバート型 (図 5(a))

入射光を球面鏡により平行光線として回折格子に入射する。回折された光は、同じ球面鏡により出射スリット上に集光される。球面鏡上の軸外しが左右対称であり、収差を低減できる。回折格子と 1 枚の球面鏡により光学系を構成するため光学素子の数は少ないが、調整は困難である。波長分散する面内にすべての光学素子が存在するため、多重回折による迷光^{13) 14)}が発生する確率が高い。

b) ツェルニー・ターナ型 (図 5(b))

エバート型の球面鏡を二つに分けて、光学調整を容易にしたものである。軸外しは左右対称で、収差を低減できる。エバート型と同様、多重回折による迷光の問題はある^{13) 14)}が、鏡が分かれているので、回折格子上と球面鏡の距離、回折格子上の軸外し角度により迷光を低減できる¹⁵⁾。分光器の光学マウントとして最も多く利用されている。

c) ファスティエバート型 (図 5(c))

回折格子溝方向に光軸の軸外しを行っている。波長分散方向には他の光学素子がないため、リニアアレイ、写真乾板等の寸法の大きな光検知器を使用できる。同じ理由で、迷光の発生が少ない。しかし、溝の方向に軸外しをするために、入射スリット像が、出射位置で傾き、分解能が低下する。この傾きは、回折格子が回転する長波長ほど大きくなる。

d) リトロ型 (図 5(d))

鏡の数が少なくコンパクトな光学系が必要とされる場合に適したマウントであるが、収差が大きく、高分解能が望めない。入射スリットと出射スリットの位置が近く、迷光が発生しやすい。小型の赤外分光によく利用される。この光学系では収差を低減するために、放物面鏡を使用する。

e) モンクギリーソン型 (図 5(e))

1 枚の球面鏡と平面回折格子により分光光学系が構成されており、簡易な光学系である。しかし、収差が大きく、その量は波長により異なる。高い分解能は望めないが、小型・低価格装置の分光器光学系として利用される。

回折格子分光器による分光計測

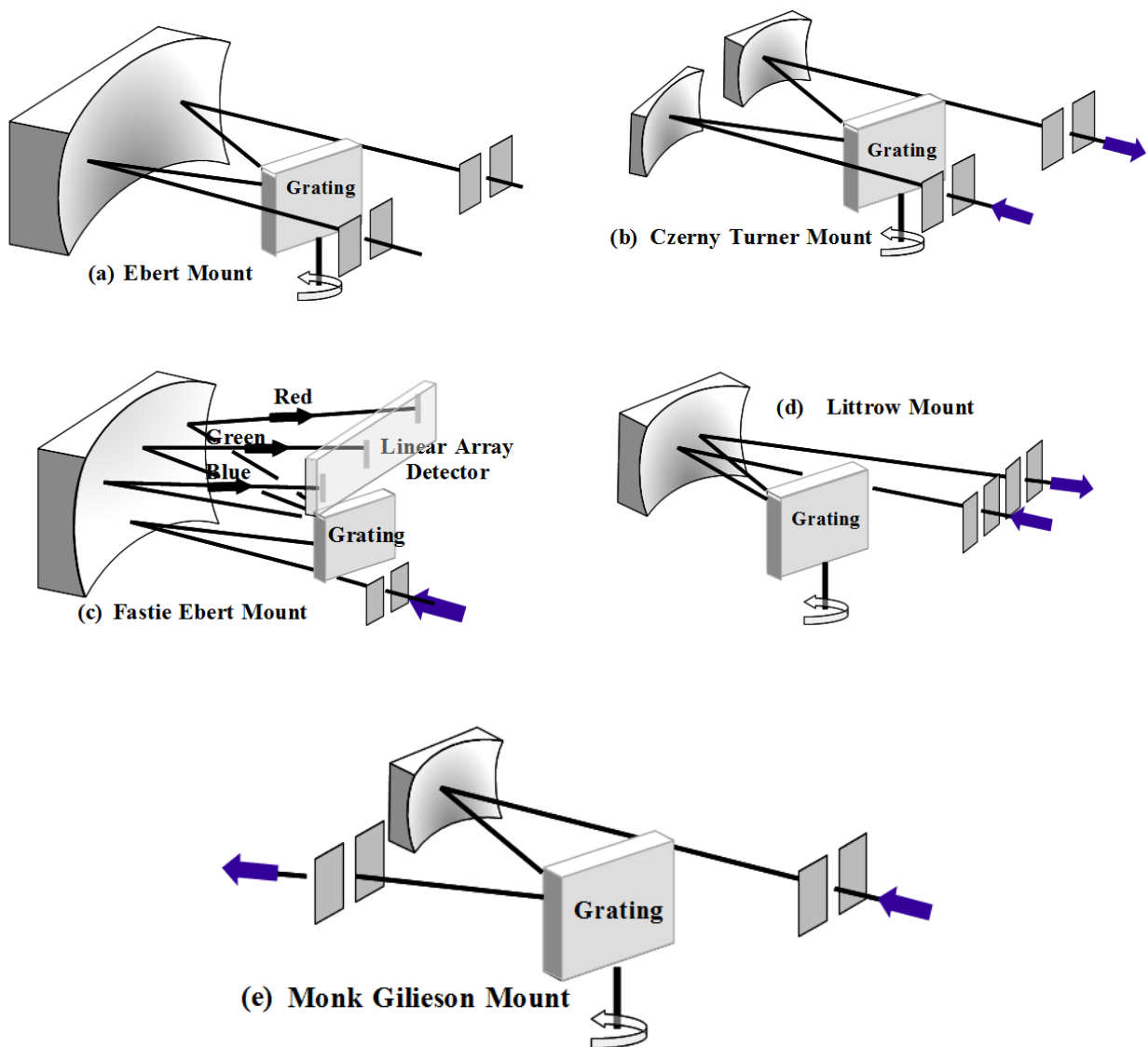


図 5 回折格子分光器の光学マウント ^{10) 12)}

2.3.3 回折格子開口による回折

回折格子分光器内部光学系において、回折格子有効面積による回折現象が発生する（図 6¹¹⁾）。回折格子有効面積が小さいと、出射スリット上の像は回折効果により広がる。拡がりの量は、回折格子有効面積と分光器の焦点距離により決められる。焦点距離を f 、回折格子有効面積を直径 D の円形と仮定すると、波長 λ での出射スリット上での回折による広がり d は円形開口による回折¹¹⁾となり、分光器の F 値と波長 λ により決まる（式 4）。

$$d = 1.22 \cdot \frac{f}{D} \cdot \lambda = 1.22 \cdot F \cdot \lambda \quad \text{式 4}$$

ここで

f	焦点距離 (mm)		
d	スリット上の広がり	D	ビーム直径
F	分光器 F 値	λ	波長

とする。

F 値 10 の分光器で $1 \mu\text{m}$ の波長の光を観測する場合、スリット上で約 $12.2 \mu\text{m}$ の広がりとなるためスリット幅を $10 \mu\text{m}$ 以下に設定することは意味がない。高い波長分解能の場合には、このスリット上の広がりが大きく影響を与える。この広がりに逆分散（2.4.4 項参照）をかけた値により分光器の波長分解能を判定できる。

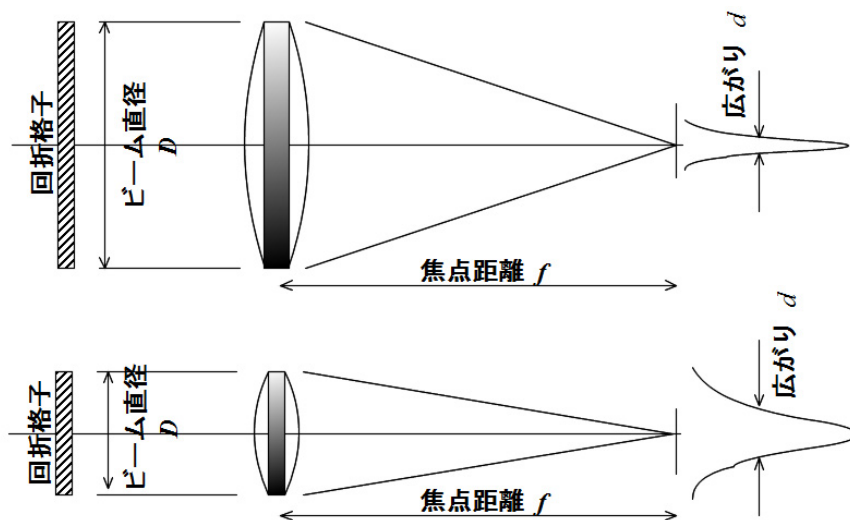


図 6 回折によるビームの拡がり¹¹⁾

2.3.4 回折格子分光器の光学設計

回折格子分光器光学系では、軸外し反射鏡光学系を使用する。レンズ設計に使用されてきた同軸光学系の計算手法は軸外しのある光学系では使用できないため、分光器の収差の解析は、当初、光路関数（光の入射点から出射点までを結ぶ光路の長さの総和）を最小にする条件を求める方法により研究されてきた^{16) 17) 18)}。これは、光が一点を出発し、何回か反射して出射点に到達した場合、光路の全長は最小値となるという原理に基づき光路を決定する方法である。この方法により分光器光学系の最適解を求めることは可能だが、幾何学的収差量を求めることはできない。そのため、大型計算機による光線追跡が必要だった。

最近ではパーソナルコンピュータ上で動作する、回折格子を含んだ光学系の光線追跡プログラムが開発され^{19) 20)}、容易に分光器の収差を解析できるようになり、光路関数による解析は過去のものとなった。しかし、出射スリット位置での焦点位置を平面とするフラットフィールド位置決定¹⁶⁾、軸外しにより発生するコマ収差のキャンセル法^{16) 21)}は光路関数でなければ導出できないものであり、光路関数による手法の重要な成果である。

回折格子分光器では球面鏡上での軸外し反射を使用するため、非点収差、コマ収差、球面収差²²⁾が発生する。これは入射スリット上の一点から入射する光が発生する収差である。単色光を分光器に入射した時の分光器の波長応答をスリット関数と定義し、この波形により分光器の収差量が示される。機械的スリット幅によるスリット波長幅のスリット関数と収差によるスリット関数の畳み込みが実際の分光器のスリット関数となる。

光学設計プログラム OPTAS¹⁹⁾を使用してツェルニー・ターナ型分光器のスポットダイアグラムを算出した結果が図7である。出射スリット位置での像のぼけがスポットダイアグラムにより表示されている。スポットダイアグラムは、入射スリットの一点より入射し、回折格子上の各点に入射し回折された光が、出射スリット位置で引き起こすぼけを示したものである。縦に長く延びているのが非点収差、左右非対称に広がっているのが、コマ収差、上下左右対称に広がっているのが球面収差である。非点収差とコマ収差は、軸外し角度が大きい程大きくなる。球面収差は、球面鏡が大きく小さい F 値の場合に大きい。

スリット高さの異なる点から入った光のスポットダイアグラムは、収差量は変わらないが、非点収差の伸びる方向が垂直ではなく、斜め方向となる（図7スリット高 2.5mm、スリット高 5mm）。これは、回折格子の分散と収差の組み合わせによる効果である。

回折格子分光器による分光計測

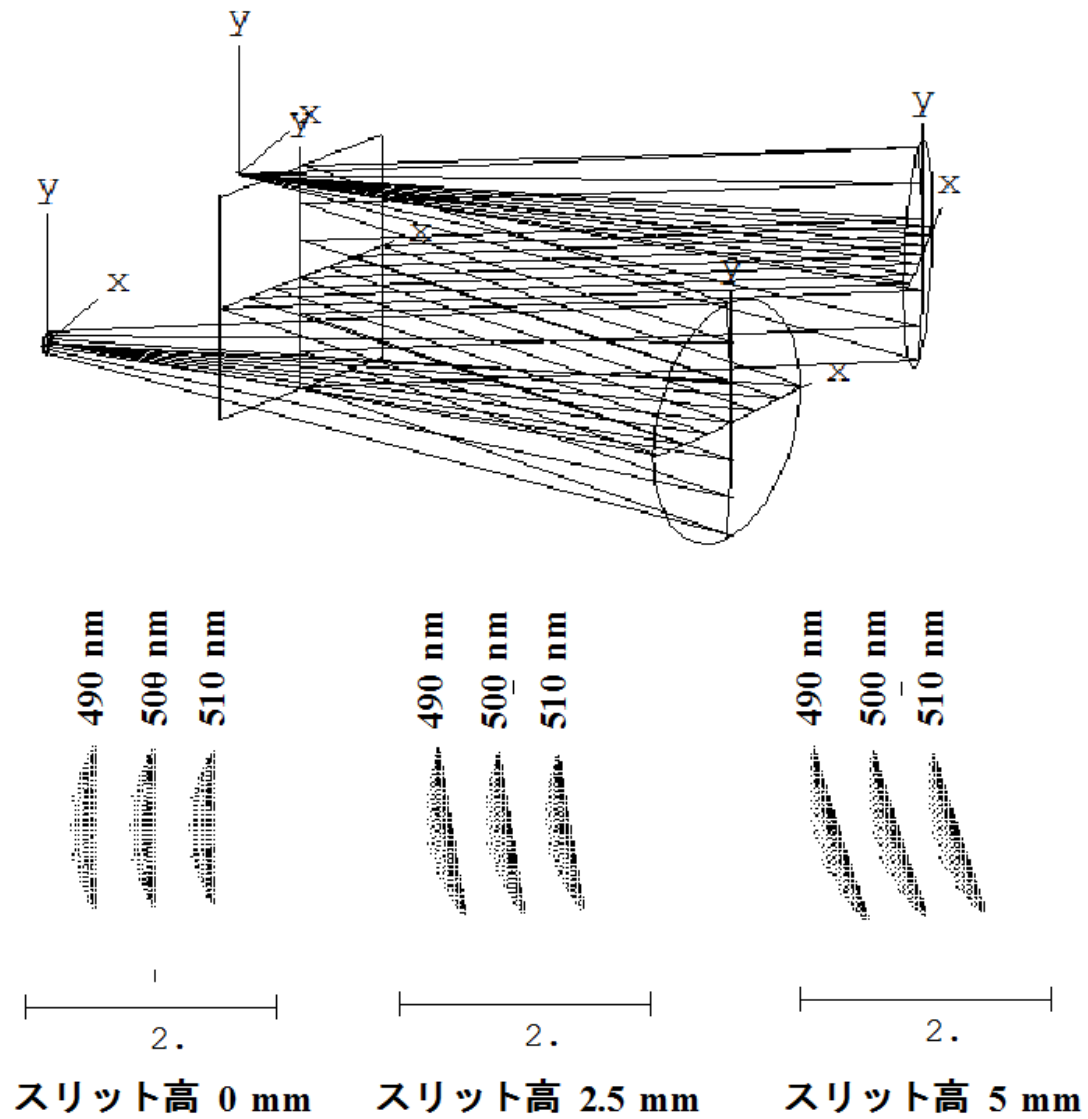


図 7 光線追跡プログラム OPTAS による回折格子分光器収差解析

2.4 分光装置と光源

光源の明るさを示す量として照度（ルクス lux）、輝度（カンデラパー平方メートル cd/m^2 ）が使用される²³⁾。分光計測の場合、光源の明るさとして分光放射照度（ $\mu\text{W/cm}^2/\text{nm}$ ）と分光放射輝度（ $\mu\text{W/cm}^2/\text{str/nm}$ ）が使用される。分光放射照度と分光放射輝度は、単位波長（1 nm）あたりの光量を示し、単位表示に / nm が含まれる。

照度、輝度は、分光放射照度または分光放射輝度と視感度特性 $V(\lambda)$ の内積により求めることができる²³⁾。

光源と分光器の見合わせにより得られる光量は光源の分光放射照度と分光放射輝度を使用して算出できる。

2.4.1 分光放射照度

分光放射照度は、図 8 に示すように、単位面積をすべての方向（ 2π ）から通過する光エネルギーの単位波長 1nm あたりの光量である。

面積を $S (\text{cm}^2)$ 、1nm あたりの光量を $E (\mu\text{W}/\text{nm})$ とすると分光放射照度は $(E/S) \mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$ となる。主として、光源により照射された部分が受ける光エネルギーを示す場合にこの値が使用される。

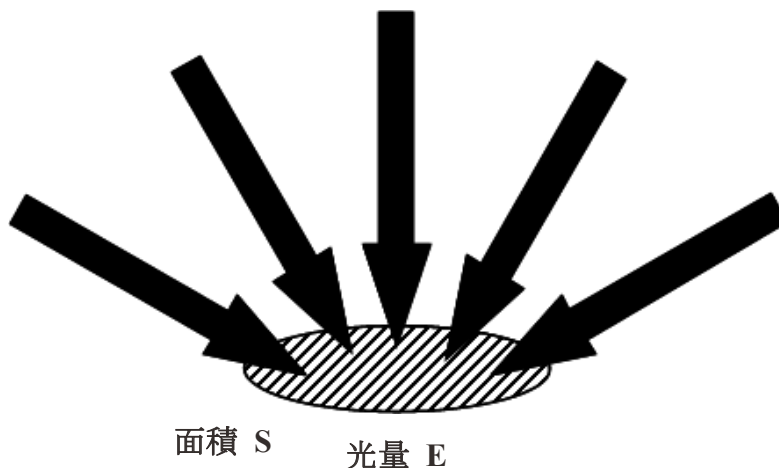


図 8 分光放射照度の定義

2.4.2 分光放射輝度

分光放射輝度は、図 9 に示すように、光源の単位面積から単位立体角に発せられる全光量エネルギーの波長幅 1 nm に含まれる光量であり、分光放射照度とは立体角の割り算だけの違いがある。分光放射輝度は光を発している面が、単位面積からある方向へ放出する単位立体角あたりの光のエネルギーであり、光源を目視した時の明るさを示す量である。

面積を S (cm^2)、立体角を Ω (str)、波長幅 1 nm あたりの光量を E ($\mu\text{W}/\text{nm}$) とすると分光放射輝度は $E / (S \cdot \Omega)$ $\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{str}/\text{nm}$ であり、分光装置の光量の算出においては、この量が重要である。

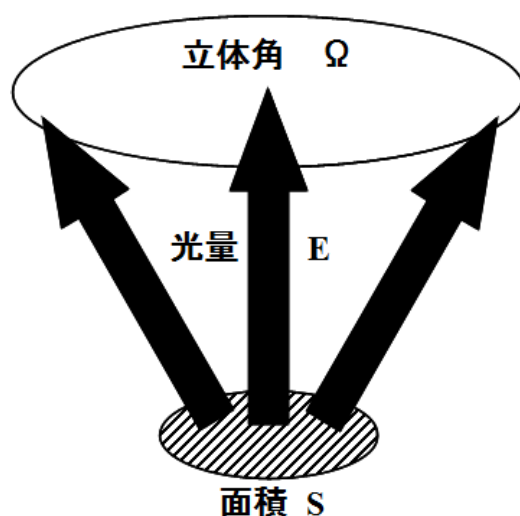


図 9 分光放射輝度の定義

2.4.3 輝度不変の法則

分光放射輝度 B_0 の光源が、倍率 K の結像光学系により、分光器の入射スリット上に結像された場合の分光放射輝度を B_1 とした場合の B_0 と B_1 の関係を調べる。

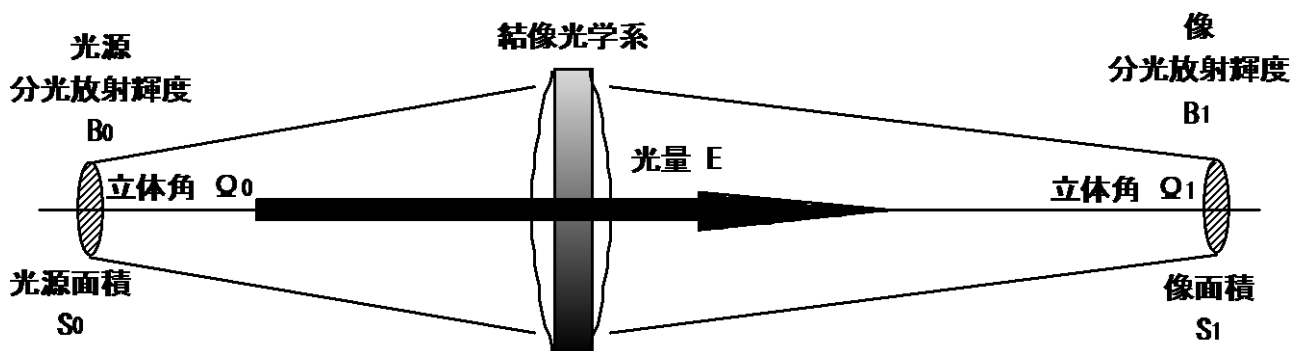


図 10 輝度と結像光学系の関係

光源面積を S_0 とすると、入射スリット上の像面積 S_1 は $S_0 \times K^2$ となる。光源の立体角を Ω_0 とすると、入射スリット上の立体角 Ω_1 は Ω_0 / K^2 となる。すると、光学系により作られる像の立体角と像面積をかけた値 $S_1 \times \Omega_1$ は $S_0 \times \Omega_0$ に等しい (式 5)。

$$S_1 \cdot \Omega_1 = (S_0 \cdot K^2) \cdot \left(\frac{\Omega_0}{K^2} \right) = S_0 \cdot \Omega_0 \quad \text{式 5}$$

ここで

S_0	光源面積	S_1	入射スリット上の像面積
Ω_0	光源の立体角	Ω_1	入射スリット上の立体角
K	光学系の倍率		

とする。

光学系損失が無い場合、結像光学系に入射、そして出射する光量はいずれも、光源輝度、像面積、立体角を乗じたものであり、等しく E となる（式 6）。

$$E = B_0 \cdot S_0 \cdot \Omega_0 = B_1 \cdot S_1 \cdot \Omega_1 \quad \text{式 6}$$

式 5 および式 6 から式 7 となり、入射スリット上の像の輝度 B_1 は B_0 と等しい。

$$B_0 = B_1 \quad \text{式 7}$$

式 7 に示すように、光源の輝度は、光学系により変化しないことがわかる。これは「**輝度不変の法則**」と呼ばれ²⁴⁾、この法則をもとに光量の計算ができる。

2.4.4 分光器の逆分散

回折格子分光器の出射スリット上では、式 1 に基づいて回折格子により分散された光が波長の順に並んでいる。分光器の逆分散とはスリット上の空間的な距離 ΔW 、と波長変化 $\Delta \lambda$ の比、つまり $\frac{\Delta \lambda}{\Delta W}$ （nm/mm スリット上の 1mm の距離がどの程度の波長変化 (nm) となるか）である。逆分散がわかれば、機械的スリット幅との掛け算により波長分解能を算出できる¹⁰⁾。こうして求めた波長分解能をスリット波長幅と呼ぶ。

式 1 において $m=1$ 、入射角 α 一定とし、出射角 β と波長 λ についての微分 ($\Delta \beta$ $\Delta \lambda$) をとると式 8 となる。

$$\Delta \lambda = d \cdot \cos \beta \cdot \Delta \beta \cdot 10^6 = \cos \beta \cdot \Delta \beta \cdot \frac{1}{N} \cdot 10^6 \quad \text{式 8}$$

ここで

β	回折格子の出射角	$\Delta \beta$	回折格子出射角変分
d	回折格子溝間隔 (mm)	N	回折格子溝本数 (L/mm)
$\Delta \lambda$	波長の変分 (nm)		

とする。

回折格子分光器による分光計測

スリット上の距離を ΔW 、分光器の焦点距離を f とすると $\Delta\beta$ は $\Delta\beta = \frac{\Delta W}{f}$ であり、これを式 8 に代入し、出射スリット上での逆分散 D_o nm/mm が得られる (式 9)。

$$D_o = \frac{\Delta\lambda}{\Delta W} = \frac{\cos \beta}{N \cdot f} \cdot 10^6 \quad \text{式 9}$$

入射スリット側の逆分散 D_i nm/mm も同様に求めることができる (式 10)。

$$D_i = \frac{\Delta\lambda}{\Delta W} = \frac{\cos \alpha}{N \cdot f} \cdot 10^6 \quad \text{式 10}$$

ここで

D_i D_o 入射、出射スリット上の逆分散 (nm / mm)
 N 溝本数 (L/mm) f 焦点距離 (mm)

とする。

D_i は、出射スリット幅を無限小にした時の入射スリット上の位置変化と波長変化の比率 (nm / mm) である。また D_o は、入射スリットを無限小とした時の出射スリット上の位置変化と波長変化の比率 (nm / mm) である。

式 9、式 10 の $\cos \beta$ および $\cos \alpha$ は概略 1 であり、概算値は式 11 となる。

$$D_i = D_o = \frac{1}{N \cdot f} \cdot 10^6 \quad \text{式 11}$$

概算の逆分散は式 11 となり、入射、出射スリットの双方に対し、同じ値となる。

2.5 分光器から得られる光量 (研究成果 1)

2.5.1 光源と入射光学系

光源を出た光は入射光学系により入射スリット上に集光され、分光器に入射する (図 11)。分光器への入射光量は、分光器入射スリット面積を通り、分光器の立体角範囲内にある光の全体となる。従って、入射スリット上の光源像の単位面積、単位立体角、単位波長当たりの光量がわかれば分光器への入射光量を算出できる。単位面積、単位立体角、単位波長当たりの光量は分光放射輝度の値と同じである。分光器は分光放射輝度を測定する光学系

回折格子分光器による分光計測

であるといってもよい。

スリット上の光源像の大きさとその立体角はそれぞれ、分光器入射スリット面積、分光器立体角よりも大きくなるように入射光学系を設計することにより、分光器を効率良く使用し、大きな光量を得ることができる。

光源像 > 入射スリット面積 ： 入射光学系立体角 > 分光器立体角

光源像を小さくしてスリット面積内におさめた方が、大きい光量得られるという考え方は間違いである。分光器は輝度に比例した光量を出力する装置なので、光源像により入射スリット全面積を満たすように設計する。もしも、光源発光が不均一な場合、その中でも輝度の高い部分を大きく拡大して光源像として分光器スリット上に結像することにより更に効率良く光を集めることができる。キセノンショートアークランプの発光は、数 mm の大きさの弧の中のほんの一部（0.5 mm またはそれ以下）の面積が高い輝度を示すので、高い倍率でアークを拡大して、入射スリットに結像して大光量を得ることができる。入射光学系は、像の大きさの他に、先に説明したように立体角についても回折格子の形状（縦横寸法）と焦点距離を考慮し、それを満たすように設計する。

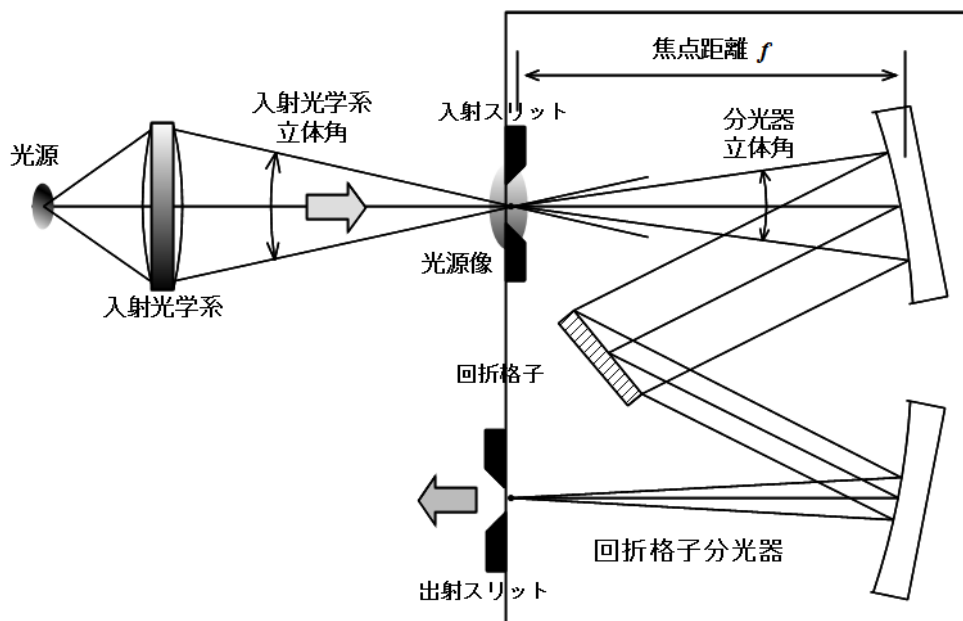


図 11 入射光学系の設計

2.5.2 波長走査型回折格子分光器から得られる光量

以後の計算では、光学系に使用されている光学素子の分光透過率、分光反射率は 100% として評価を行った。

輝度不変の法則 (2.4.3 項参照) から、分光器入射スリット上の光源像の分光放射輝度は光源の分光放射輝度 B と等しく、これは出射スリット上でも同じとなるので、分光器を通過する光量 (E μW) は、分光放射輝度 (B $\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}/\text{str}$) にスリット面積 (高 \times 幅 $H \cdot W \cdot 10^{-2}$ mm^2) と分光器の立体角 (Ω str) を乗じ、分光器の波長分解能 ($\Delta\lambda$ nm) を乗じたものとなる (式 12)。

$$E = B \cdot H \cdot W \cdot \Omega \cdot \Delta\lambda \cdot 10^{-2} \quad \text{式 12}$$

ここで

E	分光器を通過する光量	(μW)
B	分光放射輝度	($\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}/\text{str}$)
H	スリット高	(mm)
W	スリット幅	(mm)
Ω	分光器立体角	(str)
$\Delta\lambda$	分光器の波長分解能	(nm)

とする。

式 12 中の、 $\Delta\lambda$ は分光器の波長分解能であり、これは要求仕様により決められている値である。分光器出射スリット幅 W は、スリット分解能 $\Delta\lambda$ と逆分散 D_o (式 11) から決定される (式 13)。

$$W = \frac{\Delta\lambda}{D_o} = \Delta\lambda \cdot N \cdot f \cdot 10^{-6} \quad \text{式 13}$$

ここで

D_o	出射スリット上での逆分散	(nm / mm)
N	回折格子溝本数	($ / \text{mm}$)
f	分光器焦点距離	(mm)

とする。

回折格子分光器による分光計測

式 12 で得られたスリット幅 W の値を式 12 に代入すると、分光器から得られる光量である式 14 が得られる。

$$E = B \cdot H \cdot \Omega \cdot \Delta\lambda^2 \cdot N \cdot f \cdot 10^{-8} \quad \text{式 14}$$

式 14 により、分光器出射スリットから得られる光量は分解能の自乗に正比例し、分光器のスリット高 H 、立体角 Ω 、回折格子溝本数 N 、焦点距離 f に正比例することがわかる。

2.5.3 分光器と光検知器

光電子増倍管、シリコンホトダイオードのように、大きな受光面積と、大きな視野角 (Field of View - FOV) を持つ光検知器は、分光器を出射した単色光をすべて検知器上に集光し検出することが可能であり、式 14 により算出した光量値を使って検知器の出力信号を試算できる。光源の分光放射輝度 B と波長分解能 $\Delta\lambda$ は測定方法から決まるので、設計時に選択できる分光器のパラメータは、スリット高さ (H mm)、 F 値 (立体角 Ω str)、回折格子溝本数 (N mm⁻¹)、焦点距離 (f mm) である。

光検知器 PbS、MCT、InSb の近赤外～赤外波長領域 (0.7～20 μ m) の光検知器は、受光面積、FOV が小さく制限されていることが多い。これらの検知器は、分光器の場合と同様に輝度を測定することとなる。分光器の出射スリットを出た光を、検知器の受光面積 S_d 、検知器の FOV による立体角 Ω_d の範囲に入射させるように結像光学系を設計する。輝度は変化しないので得られる光強度は、式 15 となる。

$$E = B \cdot S_d \cdot \Omega_d \cdot \Delta\lambda \quad \text{式 15}$$

ここで

S_d 検知器受光面積 (cm²)

Ω_d 検知器の FOV による立体角 (str)

とする。

回折格子分光器による分光計測

光伝導（ホトコンダクティブ）型検知器においては、光が照射されていない部分の抵抗値は無限大に近く、光が照射された部分では抵抗値は 0Ω に近い値となる。

図 12 において斜線部分は検知器の受光部分であり、その左右両側を電極とする。電極間の抵抗値を考えると、図 12 左の照射条件では、光は効率よく狭い面積に集光されているが、それ以外の部分の抵抗値は無限大に近いので、検知器としての電極間の抵抗値は大きく、小さな信号となる。

図 12 右でも、電極の間には光が照射されない抵抗が高い部分があり、検知器の抵抗値は大きく、信号は小さい。

図 12 中央の照射条件では、電極間がすべて照射されるので、大きな信号強度が得られる。照射部分の上と下に照射されていない部分があるが、照射部分の抵抗が低くなるため、それは問題とならない。

光伝導型検知器への結像光学系は、スリット像が検知器上で電極間をすべて照射するように設計しなければならない。

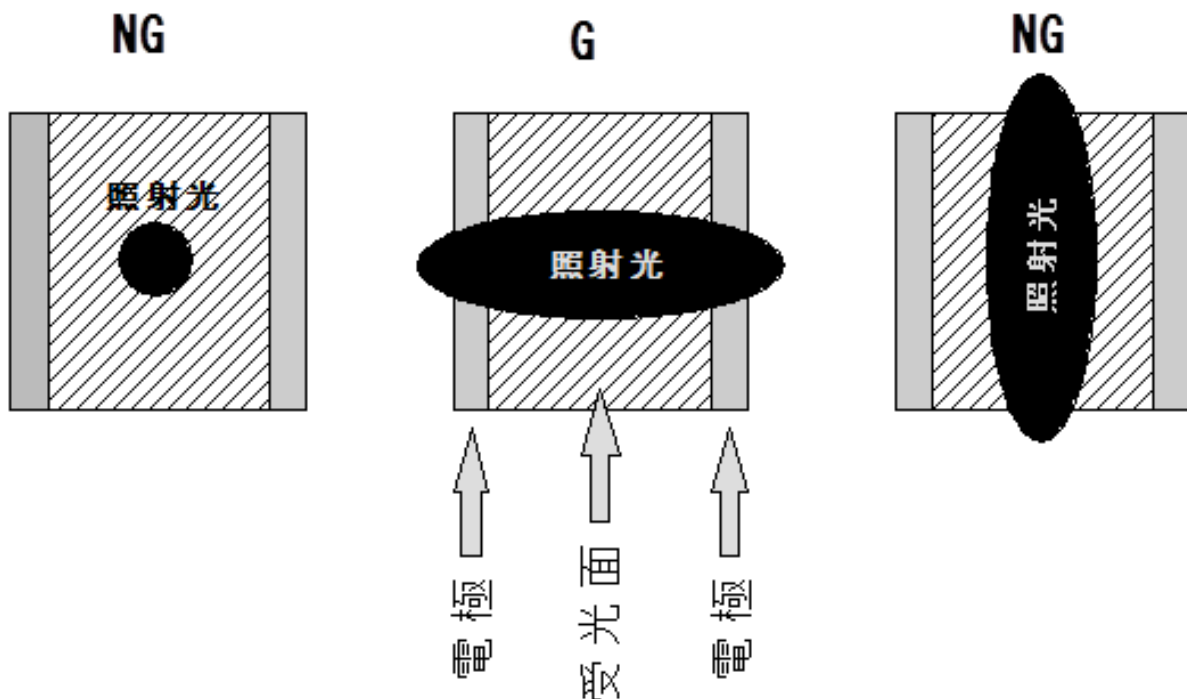


図 12 光伝導型検知器の照射条件

2.5.4 リニアアレイ分光器から得られる光量

リニアアレイ分光器の入射スリット幅 (a) は、リニアアレイの一つの素子幅 (b) 幅より大きく ($a > b$) 設定する。これは、入射スリット幅をそれ以上小さくしても分解能は向上せず、入射光量が低下するだけとなるからである。その時、 n 番目の素子への入射光量 (I_n) は式 16 により示される。

$$I_n = B \cdot \Omega \cdot S \cdot \Delta\lambda_i = B \cdot \Omega \cdot c \cdot d \cdot a \cdot D_i \quad \text{式 16}$$

ここで

I_n	一素子の信号量	D_i	入射スリット波長分散
B	光源輝度	D_i	出射スリット波長分散
Ω	光学系立体角	S	素子面積 $c \times d$
c	検知器素子幅	$\Delta\lambda_i$	入射スリット上の分解能
d	検知器素子高	W	測定波長幅 $W = D_o \times Y$
a	入射スリット幅	Y	検知器幅
b	入射スリット高 $b > d$		

とする。

リニアアレイ分光器の透過帯域特性は図 13 に示す通りで、 $a \cdot D_i > c \cdot D_o$ の場合、波長分解能は $a \cdot D_i$ となる。

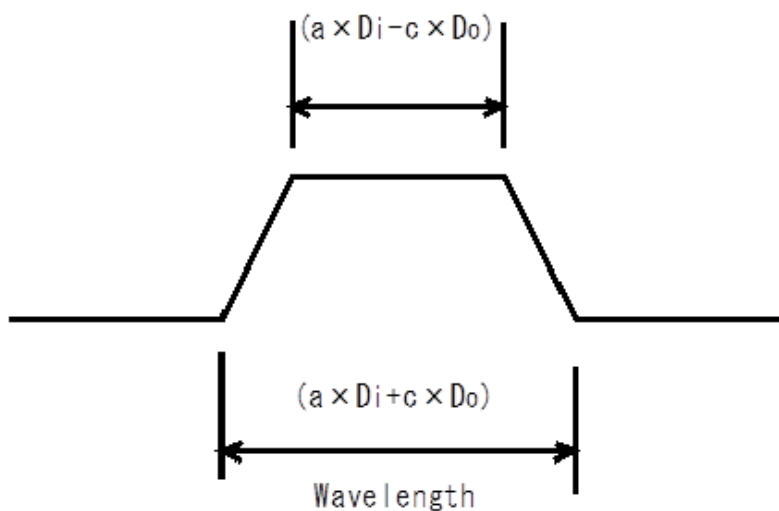


図 13 リニアアレイ分光器の波長帯域幅

回折格子分光器による分光計測

素子ピッチと素子幅が同じ場合、出射側アレイセンサー検知器のピクセルのうち、その中心波長が対応する波長分解能の半値幅の範囲にあるピクセルの信号をすべて加算すると、加算された信号の半値幅は変化せず、全体の帯域特性は三角形となる（図 14）。得られた信号はこの加算により雑音を低減することができる。

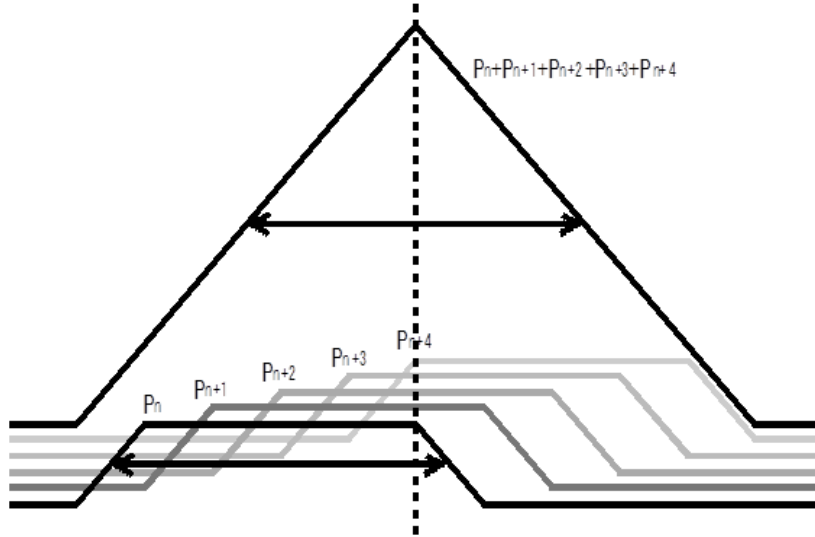


図 14 信号加算と帯域幅

加算された信号量は式 17 となる。

$$I_{\lambda} = \frac{B \cdot \Omega \cdot d \cdot \Delta \lambda_i^2}{D_o} = \frac{B \cdot \Omega \cdot d \cdot \Delta \lambda_i^2 \cdot Y}{W} \quad \text{式 17}$$

CCD アレイセンサーのビニング（リニアアレイ検知器内部でピクセル電荷を加算する操作）により素子信号を加算する場合、読み取り雑音は増加しないので、信号対雑音比の向上を期待できる。しかし、読み取り後に信号を加算する場合は、読み取りの都度発生する回路雑音も加算されるので加算回数の平方根程度の雑音低減しか期待できず、式 18 式 19 の信号加算と同程度の効果と考えられる。

$$I_{\lambda} = \frac{B \cdot \Omega \cdot d \cdot \Delta \lambda_i^{3/2} \cdot c^{1/2} \cdot S}{D_o^{1/2}} \quad \text{式 18}$$

$$I_{\lambda} = B \cdot \Omega \cdot d \cdot \Delta \lambda_i^{3/2} \cdot c^{1/2} \cdot S \cdot \left(\frac{Y}{W} \right)^{1/2} \quad \text{式 19}$$

回折格子分光器による分光計測

式 18、式 19 に基づいて、最適なりニアアレイセンサー分光器を設計できる。高い光源輝度、小さな F 値（大きな分光器の立体角 Ω ）を選択することにより、大きな信号が得られる。式 19 から、測定波長範囲がせまく、大きな半値幅（低い分解能）を選択することにより大きな信号を得られる。こうして測定波長範囲、分解能を決定する。

アレイセンサーの選択に際しては、素子面積が大きく、全素子幅が大きいアレイセンサーを選択することが信号量の点からは有利であることは式 19 からわかる。素子数はスペクトル取得に必要なものとするが、近赤外波長において成分量を推定するためには最低でも 40 素子程度が必要である。

2.5.5 光源の分光放射輝度

前項の説明により分光器から得られる光量は光源の分光放射輝度により求めることができる。計算する場合に問題となるのは、光源の分光放射輝度 B ($\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{str}/\text{nm}$) がカタログに記載されていない場合が多いことである。以下に、カタログに記載されているパラメータから、分光放射輝度を推定する方法を示す。

a) ランプカタログからの分光放射輝度の算出

相対分光分布 S_λ の他にランプから一定の距離 d (m) での分光放射照度 I_λ ($\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$)、光度 K (cd)、輝度 B (cd/m^2)、照度 L (lux) のいずれか記載されていれば、発光部寸法（縦×横 $A \times B$ ）を使って分光放射輝度を推定できる。

① 分光放射照度 I_λ から計算する方法

ランプからの距離 d (m) での分光放射照度 I_λ が既知であれば、面積 S (m^2) を通り抜ける光量は $I_\lambda \cdot S$ 、その面積が光源にたいして張る立体角は S/d^2 、発光部分の面積 $A \times B$ であり、光源の分光放射輝度 B_λ は式 20 から求められる。

$$B_\lambda = \frac{I_\lambda \times S}{\left(\frac{S}{d^2}\right) \times A \times B} = \frac{I_\lambda \times d^2}{A \times B} \quad \text{式 20}$$

ここで

B_λ	分光放射輝度	I_λ	分光放射照度
d	ランプからの距離	A, B	ランプ発光部の縦横寸法

とする。

回折格子分光器による分光計測

② 光度 K (cd) から計算する方法

$$B_{\lambda} = \frac{K \cdot S_{\lambda}}{\int_{\lambda=380}^{780} S_{\lambda} \cdot V_{\lambda} \cdot A \cdot B \cdot d\lambda} \quad \text{式 21}$$

③ 輝度 B (cd/m²) から計算する方法

$$B_{\lambda} = \frac{B \times S_{\lambda}}{\int_{\lambda=380}^{780} S_{\lambda} \cdot V_{\lambda} \cdot d\lambda} \quad \text{式 22}$$

④ 照度 L (lux) から計算する方法

$$B_{\lambda} = \frac{L \times S_{\lambda} \times d^2}{\int_{\lambda=380}^{780} S_{\lambda} \times V_{\lambda} \times A \times B \cdot d\lambda} \quad \text{式 23}$$

ここで V_{λ} は視感度特性 とする。

b) キセノンショートアークランプの場合

図 15 は、ORIEL 社のキセノンショートアークランプのカタログの一部であるが、500mm の距離での分光放射照度が記されている。発光面積がわかれば分光放射輝度を算出できる。

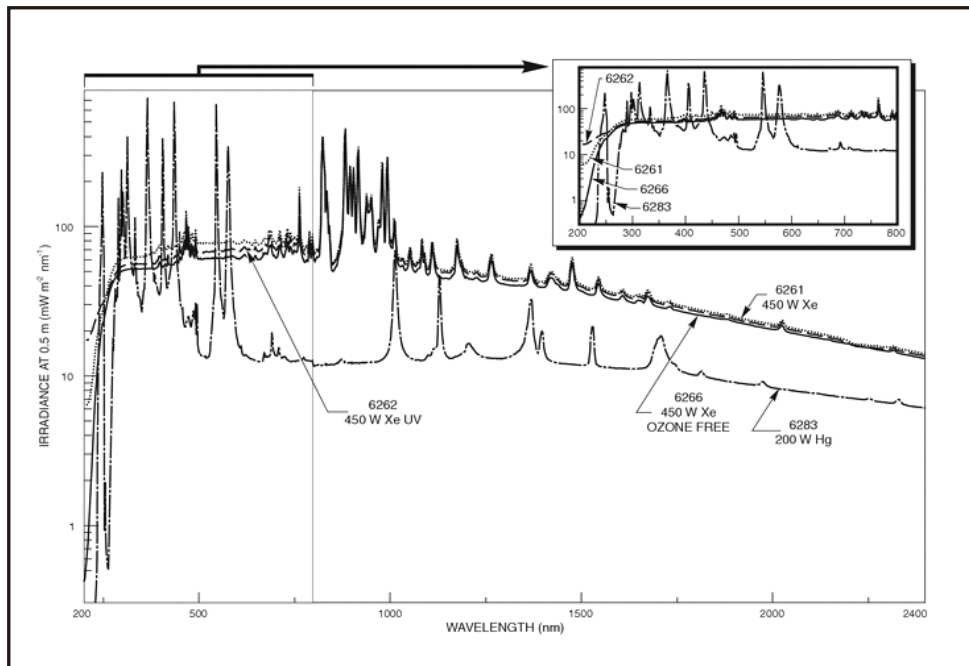


図 15 キセノンランプカタログデータ

ニューポート社カタログより

回折格子分光器による分光計測

キセノンショートアークランプの発光は、数 mm 程度のアークの中の 0.5 mm 以内の非常に小さい面積からの発光であり、分光放射輝度は高く、分光器用光源として適している。高倍率の入射光学系によりアーク内の輝度の高い小面積部分を大きな像として入射スリット上に結像して分光器に効率良く光を集光することができる。

キセノンランプは放電による発光であり、放電ガスの単位体積あたりの発光輝度はかわらない。ランプのワット数が大きい場合には発光部分のアークの大きさが大きくなるだけで、体積当たり分光放射輝度が高くなるわけではない。しかし、奥行き方向の発光が加算され輝度は増加する。しかし、この増加は概略ワット数の平方根程度である。

c) ハロゲンランプの場合

ハロゲンランプはタングステンフィラメントに電流を印加し、高温にした時の熱輻射を光源としたものである。熱輻射による光源の分光放射輝度は、フィラメント温度により決まり、その関係は、プランクの式（式 24¹⁰⁾）により表現される。

$$B_{\lambda} = \eta \times \frac{2c^2 h}{\lambda^5} \left(e^{\frac{ch}{\lambda kT}} - 1 \right)^{-1} \quad \text{式 24}$$

ここで η 放射率 c 光速 λ 波長

h プランク常数 k ボルツマン常数 T フィラメント温度 とする。

式 24 から求められる分光放射輝度を、図 16 に示す¹⁰⁾。図 16 は、放射率 η が 1 の場合である。放射率 η は物質毎に決まった値であり、温度によって異なる値となる。ハロゲンランプ、白熱電球では、フィラメントの素材としてタングステンを使用している。タングステンの放射率 η を図 17 に示す²⁵⁾。放射率の値は温度により変化し、波長によっても異なる。可視波長範囲で概略 0.4 とすれば、評価には十分である。

ハロゲンランプの分光放射輝度は、温度のみで決定される。温度は、ハロゲンランプカタログに記載されている色温度を使用できる。

ハロゲンランプと分光器を組み合わせて光を取り出す場合、色温度が重要な要素である。ハロゲンランプのワット数が大きいからといって分光放射輝度は高くはない。分光放射輝度は、色温度により決められる。ハロゲンランプのワット数は、フィラメントサイズを決定する要素である。フィラメントのサイズは、分光器の入射スリットの大きさと結像光学系の倍率から決定する。

回折格子分光器による分光計測

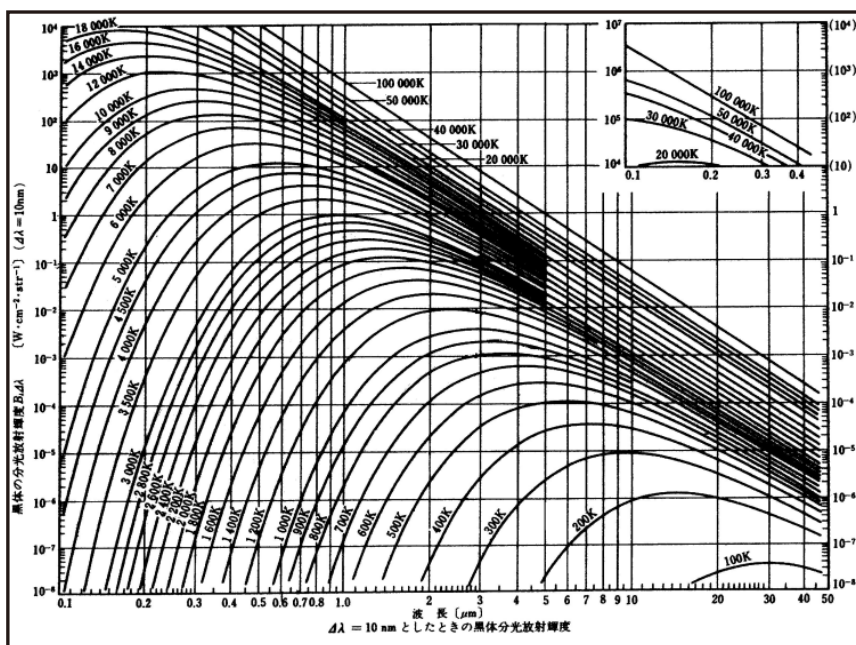


図 16 温度と輻射の関係 (プランクの公式)¹⁰⁾

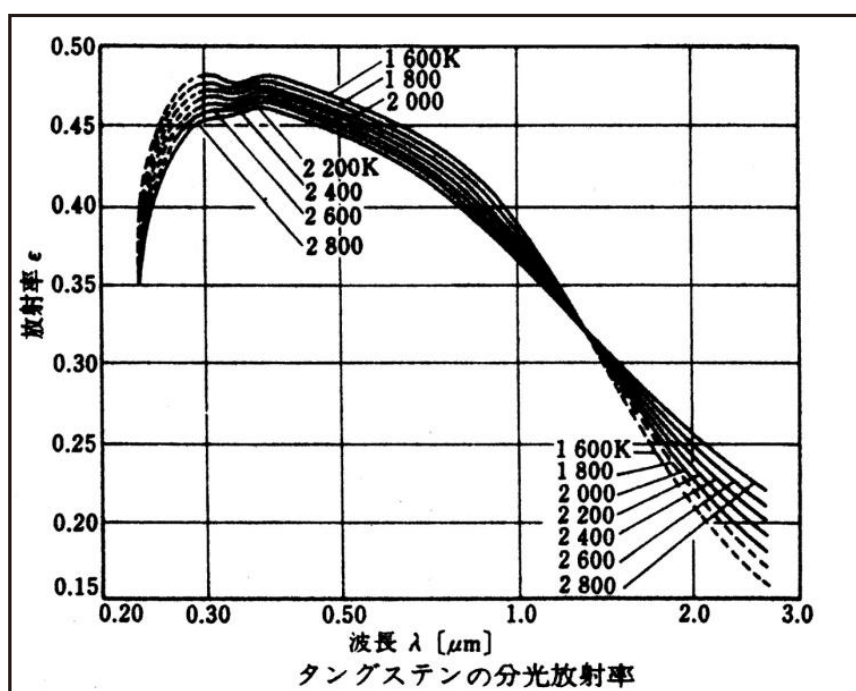


図 17 タングステンの輻射率²⁵⁾

・研究成果 1 のまとめ

光源と回折格子分光器の組合せから得られる単色光強度の算出方法と入射光学系の設計方法が明かになった。従来、この方法が明かにされていなかったため、経験と勘に基づく設計をする場合が多かった。下記 ①、② に研究成果 1 のまとめを示す。

① 入射光学系

光源と分光器の間に入射光学系は下記をみたすように設計すること

光源像＞入射スリット面積　：　入射光学系立体角＞分光器立体角

② 分光器から得られる光量・信号量

・分光器出力光量

$$E = B \cdot H \cdot \Omega \cdot \Delta\lambda^2 \cdot N \cdot f \cdot 10^{-8}$$

・単一検知器信号量

$$E = B \cdot S_d \cdot \Omega_d \cdot \Delta\lambda$$

・リニアアレイ検知器光量

$$I_\lambda = B \cdot \Omega \cdot d \cdot \Delta\lambda_i^{3/2} \cdot c^{1/2} \cdot S \cdot \left(\frac{Y}{W} \right)^{1/2}$$

2.6 まとめ

第 2 章では、まず、2.1 項 概要、2.2 項 回折格子、2.3 項 回折格子分光、2.4 項 分光装置と光源において、回折格子と回折格子分光器に関する技術を整理して示した。

そこで示された技術情報を基礎として、2.5 項 分光器から得られる光量(研究成果 1)において、分光器から得られる光量の計算方法を輝度不変の法則から導いた。分光器は輝度を取り出す光学系であり、その出力は光源の輝度に比例する。その上で、取り出す光量は、波長分解能 $\Delta\lambda^2$ 、分光器のスリット高 H 、立体角 Ω 、回折格子溝本数 N 、焦点距離 f に比例することを示した。

第 3 章

分光放射計

第3章 分光放射計

3.1 概要

第3章では分光放射計について回折格子分光器技術の立場から記述する。3.2項、3.3項では分光放射計とその歴史を記した。これは、その後の3.4項、3.5項の解析内容を理解する上に重要である。

3.4項、3.5項では、測色、太陽電池計測という二つの分光放射計の応用において、分光放射計の性能・特性が評価結果に与える影響を解析した。この解析結果は、分光放射計を使用する上で重要な内容であり、測色、太陽電池のJIS規格にも参照されている。

3.6項には分光放射計による測色・太陽電池以外の様々な応用について示した。

3.7項には、小型分光放射計の開発プロセスと分光器技術を詳細に示した。

3.8項には、これまでに開発した分光放射計の内容と特徴をその使用し、分光器の解析技術がどのように利用されたかを示した。

3.2 分光放射計とは

分光放射計とは、分光放射照度（2.1.8項）または分光放射輝度（2.1.9項参照）を測定する分光装置である。分光放射計により照明光源、屋外太陽光、物理的発光の分光放射照度または分光放射輝度を絶対量として把握・評価できる。絶対量を得るために、分光放射照度標準電球または分光放射輝度標準電球との比較測定を行う。

3.3 分光放射計の歴史

3.3.1 黎明期

様々な発光・光源の評価の必要から、1930年代後半から分光放射計の製作が進められた^{26) 27)}。日本は第二次大戦の敗戦によりエネルギー供給状態の劣悪な時代が続いた。そんな時、消費電力が低く、明るい蛍光灯は、灯火管制下で暗い夜を過ごした日本人の間で爆発的に広まった。そして、日本は世界で最も蛍光灯の利用率が高く、明るい照明を好む国となった²⁸⁾。しかし、蛍光灯の光源色は蛍光体の調合の影響を大きく受けるため、その管理には精密な分光放射計が必要となった。

日本では1950年代より分光放射計の研究が行われた^{29) 30)}。回折格子発売開始は1947年

回折格子分光器による分光計測

で、まだ一般的ではなかったため、この頃、試作された装置はプリズム分光器であった。

戦後の日本を明るくした 1964 年の東京オリンピックは戦争でうちひしがれた日本人にとって喜ばしい出来事であった。この時、オリンピック競技場の照明として登場したのが、岩崎電気のメタルハイドランプであった（図 18³¹⁾）。このランプは、連続スペクトルが無く、殆どが輝線スペクトルにより構成されており、光源色の測定の精度が問題となった。

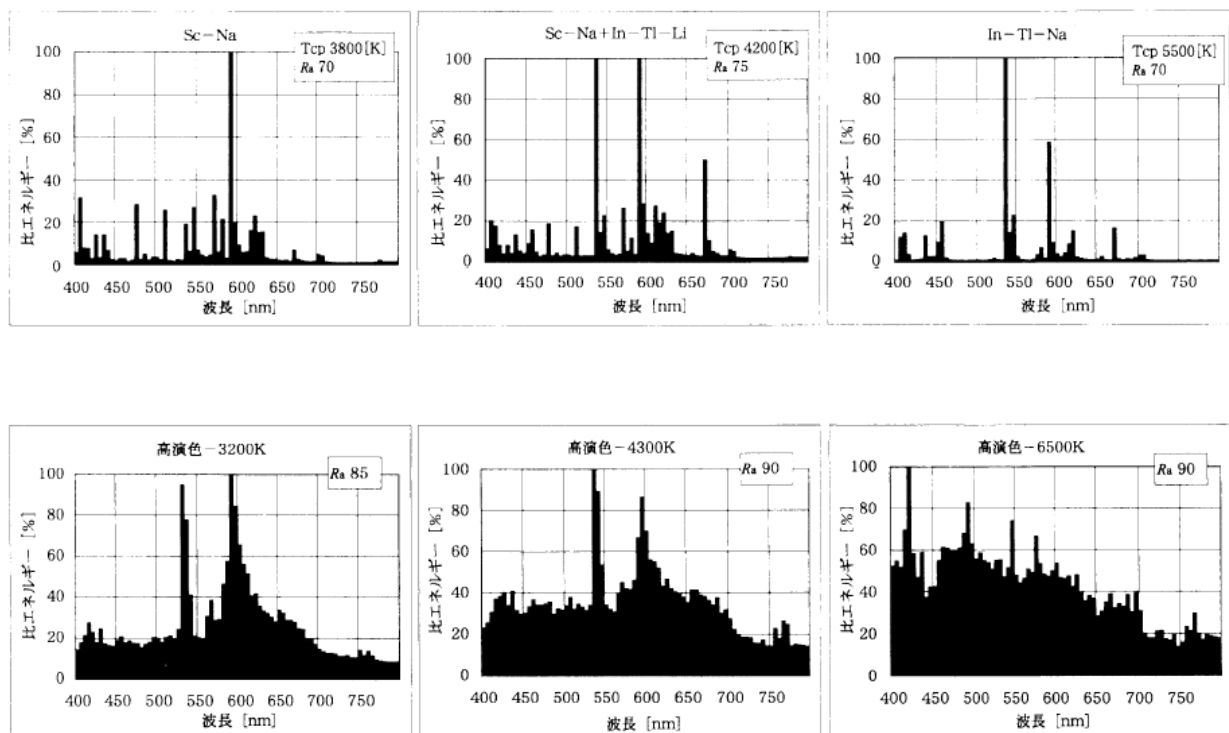


図 18 メタルハイドランプのスペクトル³¹⁾

一般照明としての蛍光灯については、照明されたものの色がきれいに見えない、つまり演色性が低いとの問題から、高演色性の三波長帯域型蛍光灯が開発され、1977 年松下電器よりパルックの商品名で販売開始された。東芝メロウルック、三菱ネオルミスーパーも続いて販売開始された。これらの高演色性蛍光灯の分光放射照度は輝線と連続スペクトルの組合せからなる複雑なスペクトル波形を持ち、演色性の算出には正確な分光放射照度の測定が必要となった。

3.3.2 計測技術と手法の進化

1950 年代から 1970 年代にかけての照明光源の進化を機運として、分光放射測定原理に立ち返り、その精度が議論された。中川・渡会による分光放射計測技術の研究^{32) 33)}の成

果はそれまでの測定に対する考え方を一変する新しいものであった。それまでは高い波長分解能による測定が正確な波形と高い精度を与えると考えられていたが、中川・渡会は、等色関数に見合った波長分解能 5 nm、測定波長間隔 5 nm で測定すれば十分な精度が得られることを示した。この原理により、色度測定精度、安定度が向上し、分光放射計が広く利用されることとなった。この理論は、CIE (Commission Internationale de l'Éclairage の略称 国際照明委員会) 技術報告書³⁴⁾にも採用され、世界的に認められるものとなった。

相前後し、電総研 (電子技術総合研究所 現在の産業技術総合研究所) において、鈴木等により分光放射照度標準電球が確立³⁵⁾³⁶⁾された。その後、世界的ラウンドロビンが3度にわたり実施され³⁷⁾³⁸⁾³⁹⁾、国際的に精度についての検証が実施され、分光放射照度標準電球は分光放射計の校正光源として広く利用されるようになった。

1970 年代以降の最大の電子技術の進展は、コンピュータ技術であった。4004 から始まり、8008、8080、Z80 と進化したマイコンチップ、更にそれを使用した個人用の小型コンピュータが計測装置に利用されるようになった。マイクロプロセッサを構成するトランジスタの数は、1960 年代 4004 では 2300 個であったが、近年では 2 億個と 10 万倍に増加し、クロック周波数は当初 1MHz 以下だったものが 3GHz と 3 千倍、データ処理のビット数も当初の 4 ビットから 64 ビットとなった⁴⁰⁾。パソコン (Personal Computer) も進化を遂げ、OS はアセンブラ、CPM、MSDOS から Windows へと進化し、個人が一昔前の超大型計算機を保有する時代となった。

3.3.3 分光放射計と計測技術の研究・開発

このように進展した各要素技術を統合し、1977 年に、初のマイコン組み込み対話型分光放射計を設計・製作した。この装置は最初、太陽電池評価用光源の評価に利用され⁴¹⁾、国内発の本格的分光放射計として知られ、太陽電池研究、国内の照明メーカーに広く利用された。その後、改善・改良を進めた結果、産総研、日本品質保証機構、電気安全環境研究所、宇宙航空研究開発機構にて太陽電池評価の日本の基準装置として使用されるようになった。

1980 年代に、初の携帯型分光放射計装置を開発した⁴²⁾。この装置は、広い波長範囲 (200 ~ 2500 nm) を簡便に短時間 (2 分 30 秒) で測定可能であり、400 台程度製作販売され、気象・農業・照明・宇宙・太陽電池の広い分野に利用されている⁴³⁾。

1980 年代からは、リニアアレイ検知器が実用化された。リニアアレイを利用した分光装置が製品化され、計測技術も確立された⁴⁴⁾。更なる小型化を目指したリニアアレイによる分光放射計も開発され測色に利用されるようになった⁴⁵⁾ が、高いダイナミックレンジと

広い波長範囲（300 ～ 1100 nm）をカバーできなかった。しかし、2006 年には、これらの問題を解決した小型分光放射計を開発した⁴⁶⁾⁴⁷⁾。これは、太陽電池研究の世界的中心である米国の研究所 NREL（National Renewable Energy Laboratory）、同じく太陽電池について世界有数のドイツの研究所 PTB（Physikalisch-Technische Bundesanstalt）において高い評価を得た。高い装置性能を認められ 2010 年東京都ベンチャー技術大賞優秀賞を獲得した⁴⁸⁾。

この間、光源色の測定、分光放射計に関する規格 JIS Z 8724 は装置の進化に合わせて 1997 年と 2013 年の二度にわたり改訂され、いずれの改訂委員会にも参加し重責を果たした。1997 年 JISZ8724 改訂委員会では、これまで正確に評価されていなかった装置精度と測定値の関係を解析し⁴⁹⁾、その成果は分光放射計の規格 JISZ8724:1997⁵⁰⁾ の技術的根拠として、また詳細内容はその規格の解説⁵⁰⁾ として採択された。その内容を 3.4 項に説明する。

3.4 分光放射計による測色と分光器精度

3.4.1 分光放射照度と測色計算

分光放射計の用途として最も多く、歴史的に古いのは、照明光源の測色である。等色関数 $\bar{x}(\lambda)$ $\bar{y}(\lambda)$ $\bar{z}(\lambda)$ （図 19）²³⁾⁵⁰⁾ と分光放射照度 $S_t^*(\lambda)$ の内積により XYZ 表色系の三刺激値 XYZ を求め、その値から色度座標 x y を算出する（式 25、式 26、式 27）²³⁾⁵⁰⁾。

$$X = k \cdot \sum_{\lambda=260}^{830} S_t^*(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad \text{式 25}$$

$$Y = k \cdot \sum_{\lambda=260}^{830} S_t^*(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad \text{式 26}$$

$$Z = k \cdot \sum_{\lambda=260}^{830} S_t^*(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \cdot \Delta\lambda \quad \text{式 27}$$

ここに

$S_t^*(\lambda)$ 試料光源の $\Delta\lambda$ 間隔の分光分布の値

\bar{x} \bar{y} \bar{z} XYZ 表色系における等色関数の値

$\Delta\lambda$ 三刺激値計算のための波長間隔（一般的に 5 nm）

k 定数 [Y の値が測光量に一致するように定める。 $S_t^*(\lambda)$ が分光分布の絶対値（たとえば、分光放射照度、単位は $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ ）である場合には、 $k = 683 \text{ lm} \cdot \text{W}^{-1}$ とする。但し、X、Z については単位を適用しない]

とする。

回折格子分光器による分光計測

式 25～27 により求められた X Y Z の値から XYZ 表色系の色度座標 x y は式 28、式 29 により求める。

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad \text{式 28}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad \text{式 29}$$

算出した色度座標 x y から、uv 色度座標、相関色温度、演色評価数を算出して照明光源の評価を実施している。これらの指数は照明光源の性能を示す値として重要である。

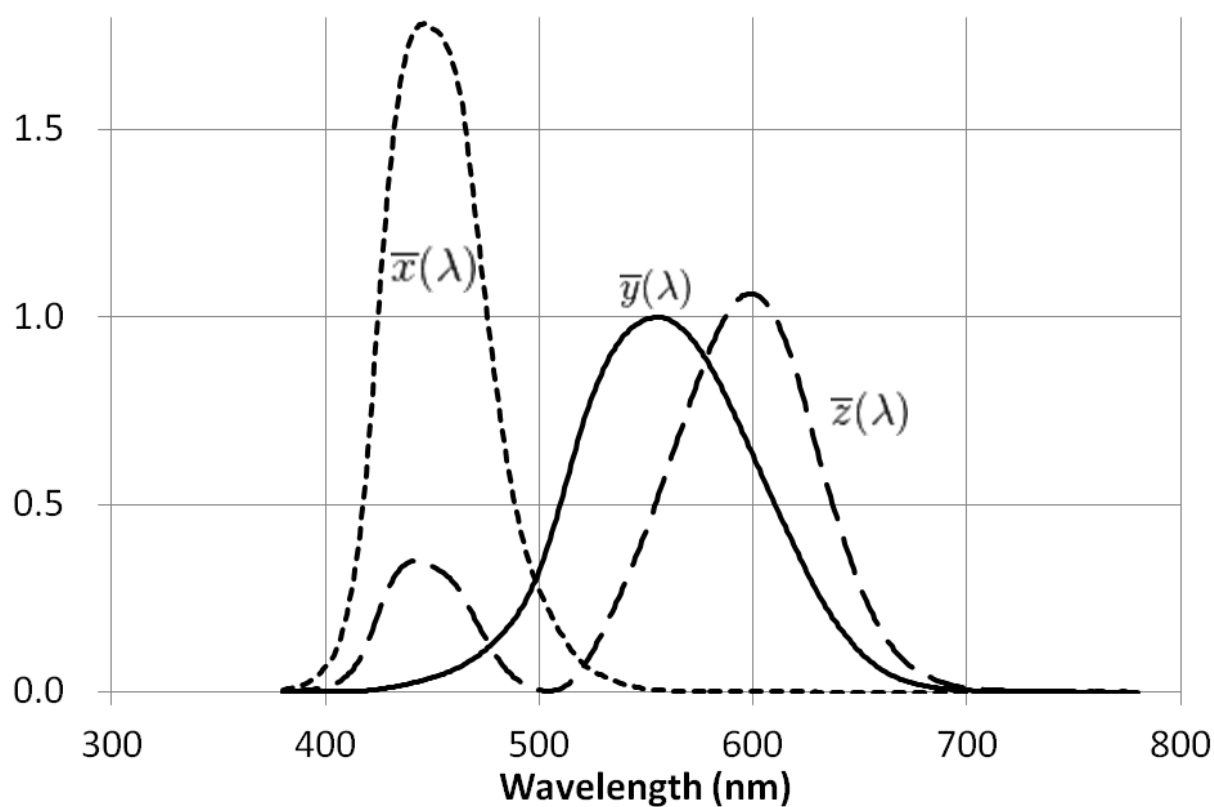


図 19 CIE 等色関数^{23) 50)}

3.4.2 極限分解能の色度座標への影響（研究成果 2-1）

回折格子分光器において機械的スリット幅と逆分散（式 10、式 11）をかけたものをスリット波長幅と呼び、それが分光器の波長分解能となる。機械的スリット幅をゼロとした場合、スリット波長幅の値は計算からゼロとなるが、実際の回折格子分光器の波長分解能はゼロとはならない。機械的スリット幅がゼロの時の回折格子分光器の波長分解能を極限分解能と呼び、分光器の実効的な波長分解能は、スリット波長幅と極限分解能の各スリット関数の畳み込み（コンボリューション）により決まる⁵¹⁾。極限分解能が発生する原因は、分光器の収差、光学素子（反射鏡・回折格子）の面精度、不十分な光学調整である。

回折格子溝本数 600 本/mm、焦点距離 250 mm の大型分光器では極限分解能は 0.1 nm 程度である。リニアアレイ検出器を使用した小型分光器、例えば回折格子溝本数 300 本/mm、焦点距離 50 mm の分光器では極限分解能は 5 nm に近い値となる。

JIS Z 8724-1997⁵⁰⁾ においてはスリット波長幅を 5 nm と設定して測定することになっている。極限分解能が大きい場合、スリット波長幅と実効的な波長分解能の値が大きくなり測定結果に誤差を与え、色度座標に影響を与えることが予測される。この極限分解能が色度座標（3.4.1 項参照）の値にあたえる影響を評価した⁴⁹⁾。

極限分解能が色度座標にあたえる影響を評価するため、まず、実測した 4 種類の照明光源の分光放射照度から、波長分解能のゼロの場合の分光放射照度波形を推定した。その波形を、スリット波長幅 5 nm、極限分解能が 0.1 nm から 10 nm の 6 段階（0.1、0.5、1、2、5、10 nm）の設定で測定した時のスペクトル波形をスリット関数との畳み込みにより算出、その波形から色度座標を求めて極限波長分解能の影響を評価した。極限分解能のスリット関数（ $e(\lambda)$ ）は、分光器の収差、光学素子の面精度、不十分な光学調整により発生するため、解析的な関数とはならないが、いずれも、波形の中心で最大値となり、一定の幅を持ち±無限大の波長ではゼロの値なる。ここでは、極限分解能のスリット関数をガウス関数と近似して取り扱った（式 30）。

$$e(x) = \exp\left(-\left(\frac{4 \cdot \ln 2}{H^2}\right) \cdot x^2\right) \quad \text{式 30}$$

ここで

x 中心波長からの変化

H 半値幅

とする。

回折格子分光器による分光計測

機械的スリット幅によるスリット関数 $M(\lambda)$ は、入射スリットと出射スリットが同じ値の場合、半値幅がスリット波長幅の三角形となる。分光器の実効的なスリット関数 $f(\lambda)$ は、極限分解能とスリット波長幅のスリット関数畳み込み（式 31）から計算できる。

$$f(\lambda) = \int_0^{\infty} M(\tau) \cdot e(\tau - \lambda) \cdot d\tau \quad \text{式 31}$$

ここで

$f(\lambda)$ 分光器の実効的なスリット関数

$M(\lambda)$ 機械的スリット幅によるスリット関数

$e(\lambda)$ 極限分解能によるスリット関数

とする。

極限分解能がゼロの場合そのスリット関数はデルタ関数であり、式 31 の $f(\lambda)$ は機械的スリット幅によるスリット関数 $M(\lambda)$ と一致し、台形または三角形となる¹⁰⁾。

極限分解能が色度座標に与える影響を調べるため、測定対象とする光源スペクトルを選択し、色々な極限分解能の場合の色度座標を算出した。照明光源としては、

- ①普通型白色蛍光ランプ FL-W
- ②三波長形蛍光ランプ FL-EX-D
- ③メタルハライドランプ MF-L-J
- ④高圧ナトリウムランプ NH-F-L

の4つを用いた。評価のために、この4つの照明光源の真の分光放射照度（波長分解能 0nm で測定した波形）を求めた。真の分光放射照度は、波長分解能、測定間隔を無限に小さな値として測定した場合のデータであるが、実際にはその測定は不可能であるため、波長分解能 1 nm、測定間隔 1 nm での測定結果から波長分解能 0.1 nm、測定間隔 0.1 nm のデータを推定し、真の分光放射照度とした。真の分光放射照度は、連続スペクトルと波長幅 0.1 nm の輝線スペクトルの合成されたものと考え、次に示す手順により推定した。

a) 連続スペクトルの推定

1 nm 間隔のデータから輝線と考えられる部分を削除し、残った 1 nm 間隔のデータに対し、ラグランジュ補間法⁵⁰⁾によりデータを算出し、連続スペクトルの分光分布とした。

b) 輝線の復元

前項で輝線として取り除いた 1 nm 間隔データを波長間隔 0.1 nm、半値幅 0.1 nm の輝線データに変換し、求めた 0.1 nm 間隔の連続スペクトルに付加した。その時、0.1 nm 輝線データのピークの高さは、その積分値が、1nm 間隔データの輝線スペクトルの積分値と一致するよう決定し、0.1 nm 輝線データの中心波長は 0.1 nm 単位で設定した。

こうして求めた分光分布を図 20 に示す。その分光分布から求めた評価の基準となる色度座標と相関色温度を表 3 に示す。

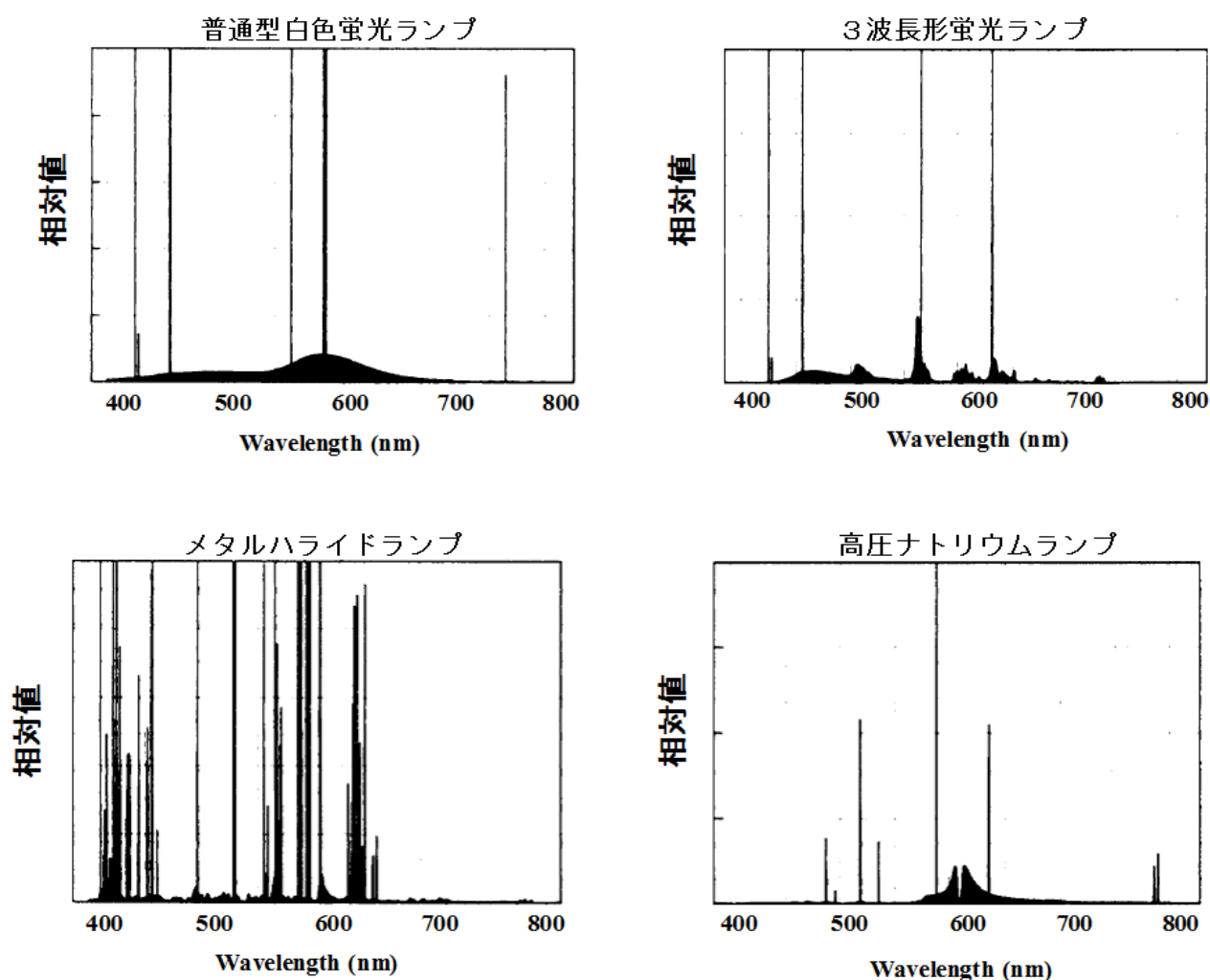


図 20 評価に使用した照明光源のスペクトル⁴⁹⁾

回折格子分光器による分光計測

表 3 評価に使用した 4 つの照明光源の色度座標と相関色温度⁴⁹⁾

ランプ種類	X	y	Tcp	Duv
普通型白色蛍光ランプ FL-W	0.3670	0.3743	4369	0.0031
3 波長形傾向ランプ FL・EX-D	0.3107	0.3255	6647	0.0024
メタルハライドランプ MF・L-J	0.3593	0.3905	4680	0.0131
高圧ナトリウムランプ NH・F・L	0.5275	0.4189	2028	0.0017

極限分解能が 0.1 nm ～ 10 nm、スリット波長幅が 5 nm の場合の実効的波長分解能を求め表 4 に示した。実効的波長分解能は、極限分解能の影響により 5 nm よりも大きな値となる。

表 4 実効的波長分解能と極限分解能の関係⁴⁹⁾

極限分解能 nm	0.1	0.5	1.0	2	5	10
実効的波長分解能 nm	5.01	5.17	5.36	5.83	7.53	11.83

表 4 に示す極限分解能の場合に得られる 4 つの照明光源のスペクトル波形を式 31 のスリット関数 $f(\lambda)$ との畳み込みにより求めた。求めたスペクトルを図 21 に、そのスペクトルから算出した色度座標と相関色温度を表 5 に示した。

4 つの照明光源について、極限分解能が 5 nm であれば実効的波長分解能は 7.53 nm であるが、色度座標の変化は 0.0003 以下であり、誤差 0.001 を保証できることが判明した。

回折格子分光器による分光計測

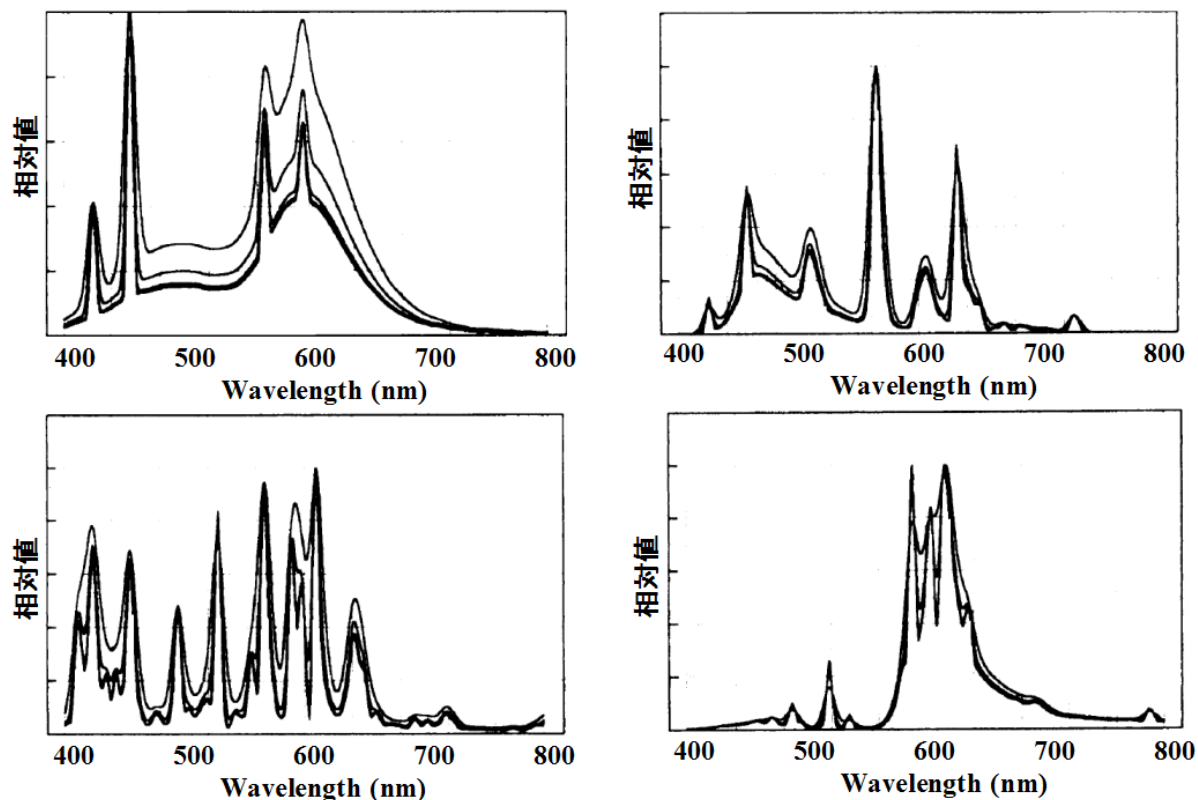


図 21 各極限分解能により測定された分光放射照度⁴⁹⁾

表 5 極限分解能の測色への影響⁴⁹⁾

極限	普通型白色		3 波長形		メタルハライド		高圧ナトリウム	
分解能	蛍光ランプ		蛍光ランプ		ランプ		ランプ	
$\Delta \lambda$	FL・W		FL・EX D		MF・L-J		NH・F・L	
Nm	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy	Δx	Δy
1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	0.0001	0.0003	0.0000	0.0003	0.0001	0.0000	-0.0002	0.0002
10	0.0002	0.0010	0.0000	0.0011	-0.0003	0.0001	-0.0008	0.0008

・研究成果 2-1 のまとめ

極限分解能の色度座標に与える影響は、今まで数値として評価されたことはなく、できるだけ高い極限分解能、つまり精度の高い大型分光器を必要とすると考えられていた。

代表的な 4 種類の照明光源の分光放射照度スペクトルモデルを作成し、そのスペクトルを使用して分光器の極限分解能と色度座標の関係を求めた。その結果、4 つの照明光源について、極限分解能が 5 nm であれば実効的波長分解能は 7.53 nm となり、色度座標の変化は 0.0003 以下であった。従って、極限分解能が 5 nm の時に、xy 色度座標の誤差は 0.001 以内であると考えられる。

極限分解能 5 nm は焦点距離 50 mm 程度の小型分光器でも実現可能であり、今後の分光放射計設計についてこの点を明確にしたことは有意義である。

3.4.3 波長ずれと色度座標について（研究成果 2-2）

分光装置の波長目盛りの値（呼び波長 λ ）と実際の中心波長である重心波長 W の値が異なると測色値に誤差を与える。この誤差の量を数値的に評価した⁴⁹⁾。評価には、前項で使
用した 4 つの照明光源を使用した。JISZ8724₋₁₉₉₇⁵⁰⁾で示される分光放射測定では、分光放
射照度は、試料光源と標準光源の測定比較（式 32）により求められる。

$$S_t(W) = \frac{R_t(W)}{R_s(W)} \cdot S_s(W) \quad \text{式 32}$$

ここで

W 波長

$S_t(W)$ 分光分布

$S_s(W)$ 標準光源の分光分布

$R_t(W)$ 試料光源による波長 λ での分光測光器の読み

$R_s(W)$ 標準光源による波長 λ での分光測光器の読み

とする。

式 32 は、分光装置の波長目盛り値 λ と重心波長 W の間に差が無い場合を想定してい
る。いま、分光装置の波長目盛り値を λ 、波長ずれを $\Delta\lambda$ とすると、実際の波長 W は
 $W = (\lambda - \Delta\lambda)$ となる。この状態で標準光源および試料光源を測定して、分光放射照度
 $A_t(\lambda)$ を求めると式 33 のとおりである。

$$A_t(\lambda) = \frac{B_t(\lambda)}{B_s(\lambda)} \cdot S_s(\lambda) \quad \text{式 33}$$

ここで

$A_t(\lambda)$ 波長ずれ $\Delta\lambda$ の時、求められた分光分布

$S_s(\lambda)$ 標準光源の分光分布

$B_t(\lambda)$ 波長ずれ標準光源の分光分布

$B_s(\lambda)$ 波長ずれ標準光源の分光分布

とする。

$B_t(\lambda)$ 、 $B_s(\lambda)$ は分光装置の応答で、実際の波長から $\Delta\lambda$ だけずれた波長での値であり、
式 34、式 35 に示される。

$$B_t(\lambda) = R_t(W) = R_t(\lambda - \Delta\lambda) \quad \text{式 34}$$

$$B_s(\lambda) = R_s(W) = R_s(\lambda - \Delta\lambda) \quad \text{式 35}$$

式 33 に式 34 式 35 を代入すると式 36 となる

$$A_t(\lambda) = \frac{R_t(\lambda - \Delta\lambda)}{R_s(\lambda - \Delta\lambda)} \cdot S_s(\lambda) \quad \text{式 36}$$

式 36 を、式 32 を使用して書き直すと、式 37 となる

$$A_t(\lambda) = S_t(\lambda - \Delta\lambda) \cdot \frac{S_s(\lambda)}{S_s(\lambda - \Delta\lambda)} \quad \text{式 37}$$

式 37 により特定の $\Delta\lambda$ を仮定して計算すると、4 つの照明光源を波長ずれのある分光装置で測定した場合の分光分布が得られる。これを次の手順で行った。

- ①試料光源分光分布、標準光源分光分布ともに 0.1 nm 間隔のデータを用意する。
- ②式 37 により波長ずれがある場合の分光分布測定値を 0.1 nm 間隔で求める。
- ③0.1 nm 間隔データに対し、半値幅 5 nm の三角形との畳み込みを行い、5 nm 間隔の分光分布を作成する。
- ④求めた分光分布から JISZ8724-1997⁵⁰⁾に従い色度座標を算出する

4 つの照明光源のスペクトルを 0.2 nm ずつ ± 1 nm の範囲で波長をずらし、色度座標をもとめ、そのずれを求めた。その結果を表 6、表 7、図 22、図 23 に示す。ランプにより波長ずれの色度座標にあたえる影響は異なるが、波長ずれが ± 0.5 nm であれば、色度座標のずれは最大 0.001 程度となる。しかし、光源によっては y 座標の値が 0.001 を超える場合も発生することが予測されるため、 ± 0.3 nm 程度が望ましいことが判明した。

表 .001 波長ずれによる色度座標の変化 ⁴⁹⁾

波長 ずれ	普通型白色蛍光ランプ				3 波長形蛍光ランプ			
	FL・W				FL・EX-D			
nm	Δx	Δy	ΔT_{cp}	Δduv	Δx	Δy	ΔT_{cp}	Δduv
-1.0	-0.0013	0.0029	55	0.0018	-0.0005	0.0005	22	0.0005
-0.8	-0.0011	0.0022	45	0.0014	-0.0004	0.0003	19	0.0004
-0.6	-0.0008	0.0017	33	0.0010	-0.0003	0.0003	14	0.0003
-0.4	-0.0005	0.0011	22	0.0007	-0.0002	0.0002	9	0.0002
-0.2	-0.0003	0.0006	11	0.0003	-0.0001	0.0001	5	0.0001
0.0	0.0000	0.0000	0	0.0000	0.0000	0.0000	0	0.0000
0.2	0.0003	-0.0006	-11	-0.0003	0.0001	-0.0001	-6	-0.0001
0.4	0.0005	-0.0011	-22	-0.0007	0.0002	-0.0002	-9	-0.0002
0.6	0.0008	-0.0016	-34	-0.0010	0.0003	-0.0002	-14	-0.0003
0.8	0.0011	-0.0021	-45	-0.0014	0.0004	-0.0003	-18	-0.0004
1.0	0.0013	-0.0027	-56	-0.0017	0.0005	-0.0004	-23	-0.0004

回折格子分光器による分光計測

表 6 波長ずれによる色度座標の変化⁴⁹⁾

波長 ずれ	メタルハライドランプ				高圧ナトリウムランプ			
	MF・L・J				NH・F・L			
nm	Δx	Δy	ΔT_{cp}	Δduv	Δx	Δy	ΔT_{cp}	Δduv
-1.0	-0.0011	0.0030	45	0.0017	-0.0035	0.0035	51	0.0009
-0.8	-0.0009	0.0023	4336	0.0014	-0.0028	0.0028	40	0.0007
-0.6	-0.0007	0.0018	27	0.0010	-0.0021	0.0021	30	0.0005
-0.4	-0.0004	0.0012	18	0.0007	-0.0014	0.0014	20	0.0003
-0.2	-0.0002	0.0006	9	0.0003	-0.0007	0.0007	10	0.0002
0.0	0.0000	0.0000	0	0.0000	0.0000	0.0000	0	0.0000
0.2	0.0002	-0.0006	-9	-0.0003	0.0007	-0.0007	-10	-0.0002
0.4	0.0004	-0.0012	-18	-0.0007	0.0014	-0.0014	-20	-0.0003
0.6	0.0006	-0.0018	-26	-0.0010	0.0020	-0.0021	-29	-0.0005
0.8	0.0008	-0.0023	-35	-0.0013	0.0027	-0.0027	-39	-0.0007
1.0	0.0010	-0.0029	-43	-0.0017	0.0034	-0.0034	-48	-0.0008

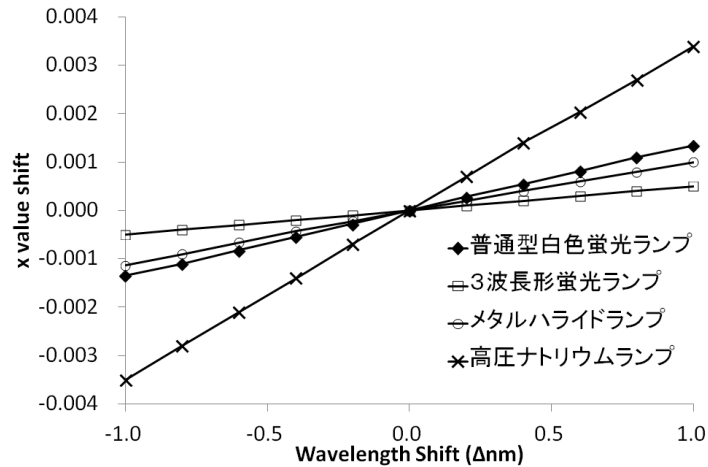


図 22 波長ずれによる色度座標 x の変化⁴⁹⁾

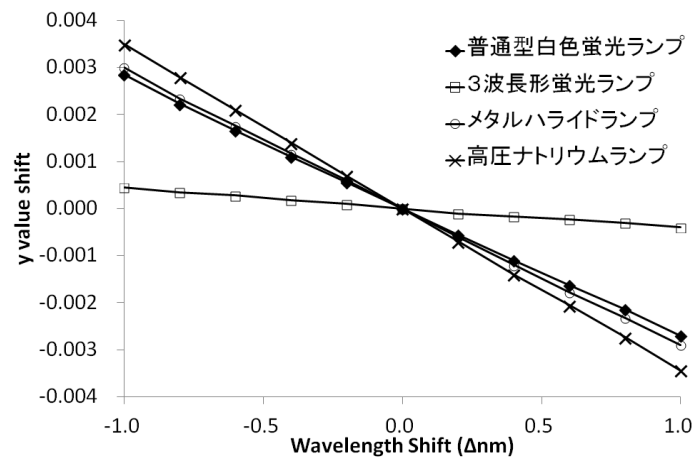


図 23 波長ずれによる色度座標 y の変化⁴⁹⁾

・研究成果 2-2 のまとめ

今まで、波長ずれが与える色度座標への影響は算出されることがなかった。作成した 4 種類の照明光源の分光放射照度スペクトルモデルを使用し、波長ずれの色度座標への影響を求めた。この結果は、JISZ8724-1997⁵⁰⁾ 規格を制定する際に重要なよりどころとなった。

波長ずれの色度座標にあたる影響はランプにより異なるが、色度座標のずれを 0.001 程度とするために、この結果に基づいて JISZ8724-1997⁵⁰⁾ においては、波長ずれの規格を $\pm 0.5 \text{ nm}$ とした。JIS Z 8724-2013 (2014 年後半開示予定) においては、色度座標の精度を高めるため、波長精度の要求は $\pm 0.3 \text{ nm}$ と修正された。

3.4.4 機械的スリット幅の設定と極限分解能（研究成果 2-3）

測色のための機械的スリット幅の設定について検討した⁴⁹⁾。測色のための分光分布測定の実施条件として、JISZ8724-1997⁵⁰⁾にはスリット波長幅と波長間隔の関係は下記のように規定されている。

①波長範囲

測定波長範囲は 380 ～ 780 nm とする

②スリット波長幅

分光測光器の機械的スリット波長幅 b は 546 nm において、5 nm とする。

③波長間隔

分光分布の測定波長間隔は、スリット波長幅と同じか、その整数分の 1 とする。

条件 ② ③ は渡会、中川により理論的に解析された結果^{32) 33)}であり、分光放射測定において、分光分布のすべての波長成分を均等に評価するために必要な条件である。JIS Z 8724-1997⁵⁰⁾では、スリット波長幅 b は式 38 のように定義されている。

$$b = \frac{w}{f \cdot \frac{d\Theta}{d\lambda}} \quad \text{式 38}$$

ここで

b	スリット波長幅	(mm)
w	機械的スリット幅	(nm)
$\frac{d\Theta}{d\lambda}$	分光測光器の分散	(nm ⁻¹)
f	分光測光器の焦点距離	(mm)

とする。

式 38 のスリット波長幅は、分光装置の実効的な波長分解能ではない。分光装置の実効的な波長分解能は、スリット波長幅と極限分解能のスリット関数の畳み込みにより得られるものであり、スリット波長幅よりも大きな値となる。そこで、機械的スリット幅を狭くすれば実効的な波長分解能を 5 nm に設定できる。こうした場合に測定が正しい結果をあたえるかどうかについて検討した。

回折格子分光器による分光計測

分光装置の波長目盛り i における分光器のスリット関数 $f_i(\lambda)$ は式 39 で表現される。

$$f_i(\lambda) = \int_0^{\infty} M_i(\tau) \cdot e(\tau - \lambda) \cdot d\tau \quad \text{式 39}$$

ここで

$f_i(\lambda)$ 波長目盛り i でのスリット関数

$M_i(\lambda)$ 波長 i で最大となるスリット波長幅のスリット関数

$e(\tau)$ 分光装置の極限分解能によるスリット関数

$\tau=0$ で最大値 $|\tau| \leq s$ で 0 とする。

上記 $f_i(\lambda)$ を 5 nm ずつずらして加算すると分光分布の各波長要素がどのような重みで評価されるかを示す $K(\lambda)$ となる (式 40)。

$$K(\lambda) = \sum_{i=380}^{780} \int_0^{\infty} M_i(\tau) \cdot e(\tau - \lambda) \cdot d\tau \quad \text{式 40}$$

式 40 を書き直して変換すると下記式 41 となる。

$$K(\lambda) = \int_0^{\infty} \left[\sum_{i=380}^{780} M_i(\tau) \right] \cdot e(\tau - \lambda) \cdot d\tau \quad \text{式 41}$$

式 41 中の $[\sum_{i=380}^{780} M_i(\tau)]$ はスリット関数による三角形の帯域を 5 nm ずつずらして加算したものであり、 $380 \leq \tau \leq 780$ の範囲においては一定の値となり、 $380 + s \leq \lambda \leq 780 - s$ の範囲では $K(\lambda)$ はすべて同じ値となる。この結果から、どのような極限分解能の値においても、式 38 により、機械的スリット幅をスリット波長幅が 5nm となる値に設定し、5nm 間隔で測定をおこなえば、各波長における分光放射量は等しく評価されることとなる。

$K(\lambda)$ の波形を 5 つのデータについて合計計算したのが図 24 であり、両端の部分を除けばすべて均等に評価されていた。

逆に極限分解能が低下した場合にそれを補うために機械的スリット幅を狭くし、実効的波長分解能を 5nm になるようにした状態での $K(\lambda)$ の波形を図 25 に示す。図 25 からは、放射の評価が一定ではないことが示された。

これから、機械的スリット幅はスリット波長幅 5 nm と設定することにより正確な測光が可能となることが判明した。

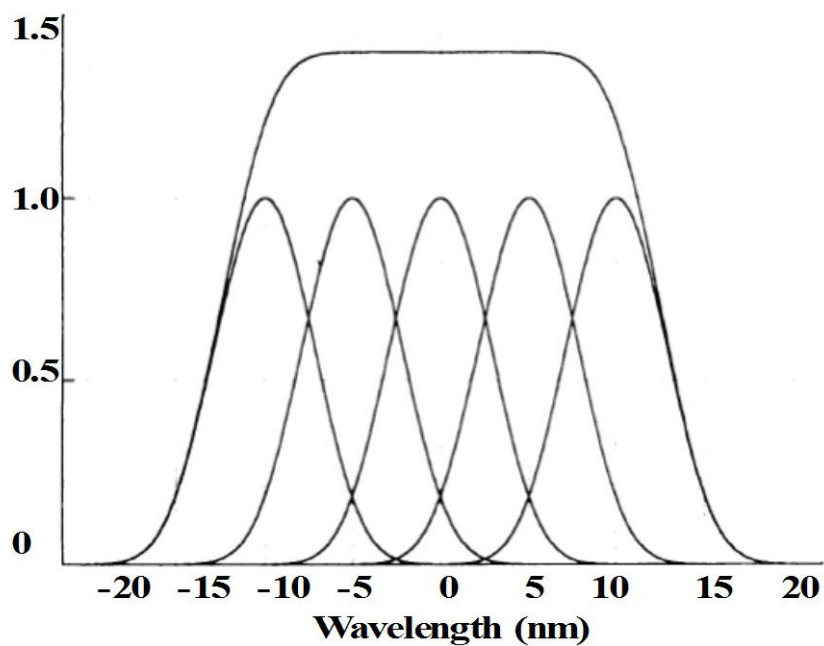


図 24 機械的スリット幅を 5nm に設定した場合⁴⁹⁾

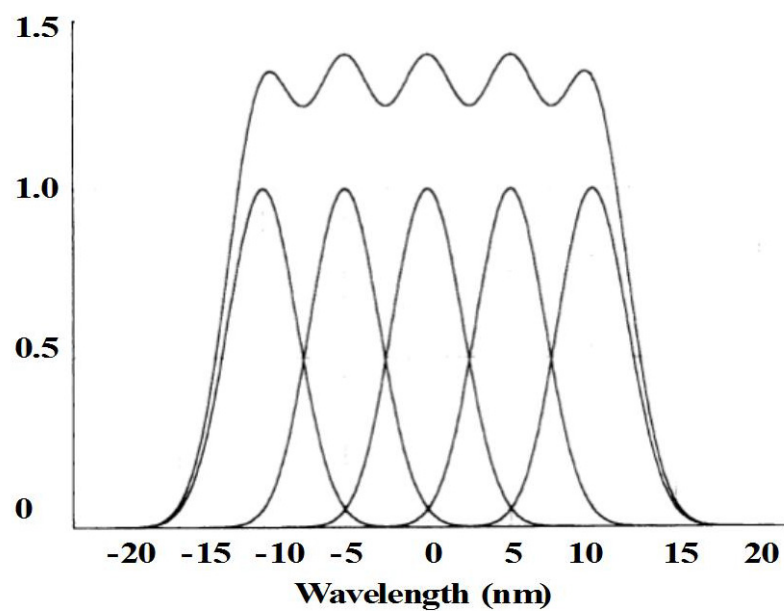


図 25 実効的波長分解能を 5nm に設定した場合⁴⁹⁾

・研究成果 2-3 のまとめ

スペクトルにおいては、すべての波長成分を均等に評価するためには、スリット波長幅と測定間隔を一定にしなければならないことが証明された。JISZ8724-1997⁵⁰⁾ではスリット波長幅を 5 nm、測定波長間隔を 5 nm と規定しているが、これまで、スリット波長幅と実効的波長分解能のいずれを 5 nm として設定すべきかが明確ではなかった。この解析により、スリット波長幅を 5 nm と設定すべきであることが明確となった。小型の極限分解能の低い分解能の場合には、実効的波長分解能とスリット波長幅の乖離は大きく、場合によっては、実効的波長分解能の 5 nm を実現できない場合もあった。そのため、実効的波長分解能ではなく、スリット波長幅を 5 nm にすればよいことを示した解析結果は分光放射計にとって大きな意義を持つ。

3.4.5 分光器の性能が測色に与える影響の結論

一般的に使用される代表的な光源に対して、分光装置の波長ずれ、極限分解能、機械的スリット幅が測色値に与える影響を評価し、従来経験的に述べられていたことを数値的に立証した。

解析の結果、下記が明確になった。

①極限分解能

分光装置の極限分解能は、5 nm 以下であれば、色度座標の測定値の変化は、 ± 0.001 以下となる。

②分光装置の波長ずれ

分光装置の波長ずれは、 ± 0.3 nm の範囲であれば、色度座標のずれは、 ± 0.001 以下となる。

③スリット幅の設定

測色のための機械的スリット幅は、実効的波長分解能ではなく、スリット波長幅が 5 nm となるように設定することにより、正しい測色が実現される。

この解析結果により、分光器に必要な性能が明確になり、従来考えられていたよりも、小型な分光器により測色の性能を実現できることがわかった。

3.5 分光放射計と太陽電池の評価

3.5.1 太陽電池の特性とその評価

太陽電池は、1993 年の系統連携の策定以来、温暖化回避、脱原発、環境保護のためのクリーンなエネルギー源として発展をつづけている。全世界の太陽電池累積導入量は、2000 年までは 1GW にも満たなかった。2012 年には 100GW を超え⁵²⁾、2030 年には 1500GW になると予測されている。太陽電池の性能は、発明（1954 年）以来、多くの研究により、進歩を遂げ、近年では集光型多接合太陽電池で 40%を超えるものが開発されるようになった（図 26⁵³⁾）。各種太陽電池の分光感度を図 27⁵⁴⁾ に示す。

一方、太陽電池は、導入が始まってから 30 年も経過しておらず、近年、製品としての未熟さが露呈し、性能・品質の評価・保証に大きな問題が発生している⁵⁵⁾。そのため、太陽電池は太陽光下での性能の評価・保証が必要とされ、世界的議論が沸騰し、国際会議（PVQA Forum）⁵⁶⁾ での検討が始まり、その一員として参加している。

太陽光の強度、スペクトルは、太陽光高度・季節・時間・気候・地域・大気条件により大きく変動し、実際の太陽光下での太陽電池の安定な評価・測定は困難である。図 28 は、快晴の日に太陽光を連続測定したものである。時間と共にスペクトル波形と強度が大きく変動している。これに雲の発生、降雨、大気の変化があると更に激しい変化が見られる。

太陽光スペクトルは、地表大気を通過する時に、大気を構成する分子、エアロゾルにより散乱、吸収、屈折され、影響をうける。太陽光が大気を通過する長さ（エアマス Air Mass -AM）は、太陽光高度により変わり、スペクトルも変化する。表 8 に示す大気の状態とエアマスに基づく太陽光スペクトルを標準太陽光とし、そのスペクトル下での評価の実施が規格^{57) 58)} により定められている。エアマスとは大気の通過距離を示すものである（図 29）。垂直入射した場合をエアマス 1（AM1）、48.2° の斜め入射で垂直入射よりも 1.5 倍長く大気を通過した場合をエアマス 1.5（AM1.5）、大気圏外宇宙でのスペクトル波形は AM0 と呼ばれている。太陽電池の評価はエアマス 1.5 下で実施することが JIS 規格 IEC 規格により決められている。

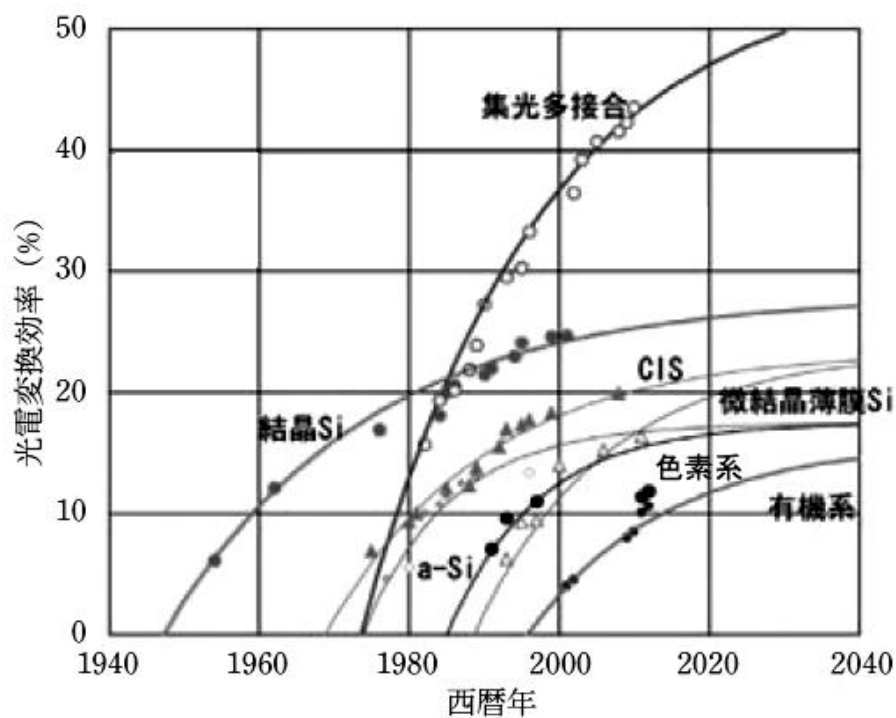


図 26 各種太陽電池の高効率化の変遷と予想曲線⁵³⁾

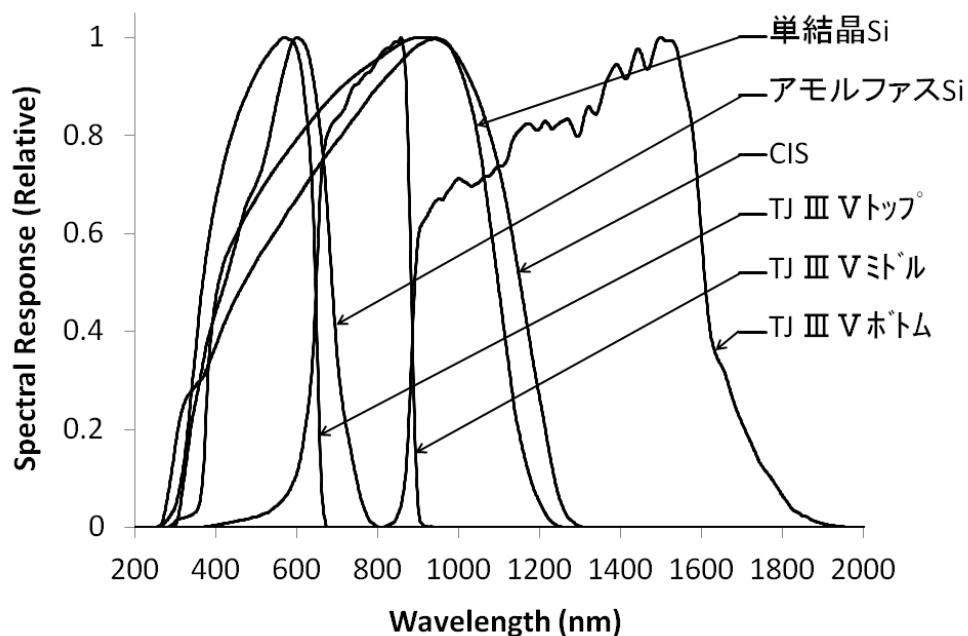


図 27 各種太陽電池の分光感度⁵⁴⁾

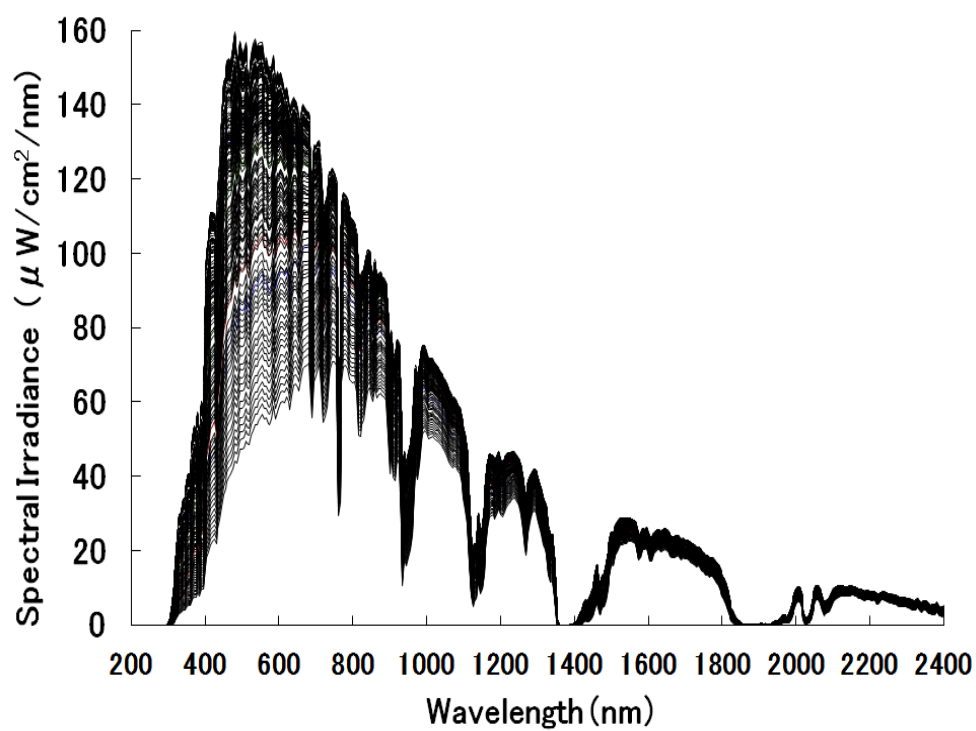


図 28 屋外太陽光分光放射照度

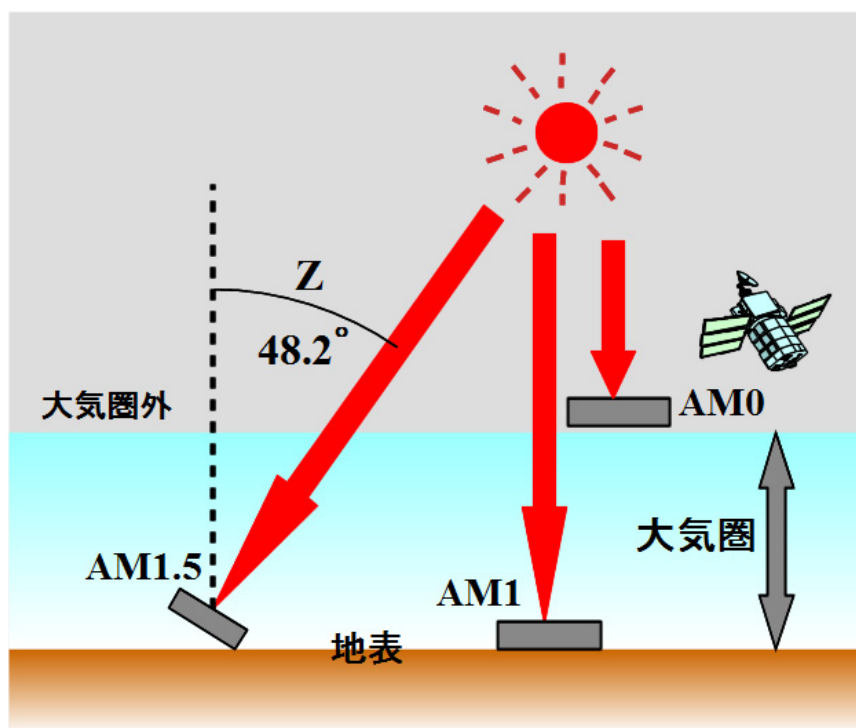


図 29 太陽光高度とエアマス

回折格子分光器による分光計測

表 7 基準太陽光条件 ^{57) 58)}

項 目	基 準
1 標準大気状態	田園地帯、エアロゾルがない場所 CO2 含有量 370ppm
2 加工水量	1.4162cm
3 気圧	1013.25hPa
4 エアマス	1.5
5 アルベド	裸地
6 測定面	水平面に対して 37°
7 大気オゾン含有量	0.3438cm
8 混濁係数	0.084 (エアロゾルの光学的厚さ @500nm)

AM1.5 の太陽光を屋外の日射で安定的に得ることは地域、時間、天候も含めると不可能であるため、ソーラシミュレータと呼ばれる AM1.5 に近似したスペクトルを持つ光源 (図 30) ^{57) 58) 59) 60) 61) 62)} の使用、または屋外評価結果の AM1.5 スペクトルへの補正計算 ^{63) 64) 65)} ⁶⁶⁾ が実施されている。これらの評価法において、分光放射照度の把握は必要不可欠であり、太陽電池評価に分光放射計は必須のものとなっている。

ソーラシミュレータのスペクトルの太陽光に対する近似度の評価は分光放射計により実施される。規格により決められた特定波長範囲内を 6 から 15 分割した波長領域の積分値により評価される (表 9) ^{59) 60) 61) 66)}。年々、太陽電池評価の精度に対する要求は高まり、分光放射計の性能に対する要求も高まっている。

太陽電池出力の評価には、太陽電池を照射する光 (太陽光またはソーラシミュレータ) の分光放射照度と太陽電池の分光感度の内積が利用される ^{67) 68) 69) 70)}。本研究において、二つのスペクトルの内積が正確な値となるために、必要なスペクトル測定条件の解析を行った。

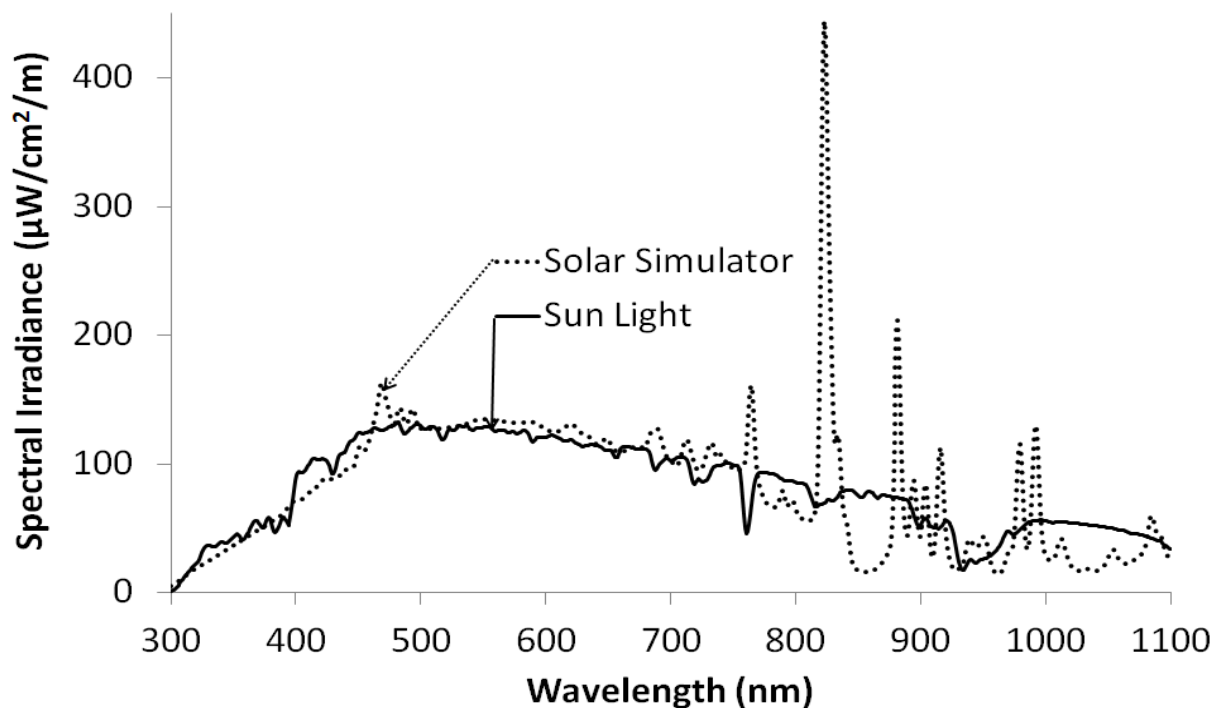


図 30 太陽光とソーラシミュレータの分光放射照度

表 8 ソーラシミュレータの近似度評価

Standard	Solar Cell Type	Wavelength (nm)	
		Start	End
IEC 60904-9 ⁶⁶⁾	General	400	1100
JIS C 8912 ⁵⁹⁾	C-Si	400	1100
JIS C 8933 ⁶⁰⁾	A-Si	350	750
JIS C 8942 ⁶¹⁾	MJ	350	1100

C-Si : Crystalline Silicon Solar Cell

A-Si : Amorphous Silicon Solar Cell

MJ : Multi Junction Solar Cell

3.5.2 太陽電池評価のための分光放射計

太陽電池評価において、照射光である太陽光またはソーラシミュレータの分光放射照度測定は重要である。太陽電池の分光感度と分光放射照度の内積が太陽電池の性能評価に利用されている^{67) 68) 69) 70)}。

太陽電池の分光感度は分光感度測定装置、太陽光またはソーラシミュレータの分光放射照度は分光放射計により測定される。分光感度と分光放射照度の測定波形は、分光器の波長分解能に影響される。精度の高い内積の値を得るための適切な波長分解能を、太陽電池分光感度特性、分光放射照度波形、分光器の分光透過特性から検討した。スペクトル波形の波長依存度を検討するため、スペクトル波形の波長に対するフーリエ変換を使用した。その結果、下記二点が明確となった⁵⁴⁾。

- ・分光感度測定装置および分光放射計の波長分解能は、分光感度波形のフーリエ展開の最高周波数の逆数でよい
- ・分光器波長特性が一定と見なされる波長幅を波長分解能とすれば、波形歪みは少ない

この解析結果は、太陽電池分光感度を作用関数に置き換えれば、農業、光傷害における分光放射照度と作用関数との内積計算に適用可能であり、今後、その分野の研究にも有効に使用できる。以下に詳細を記す。

3.5.3 スペクトルによる太陽電池の評価

太陽電池の出力評価においては、式 42 に示すように、分光感度 $S(\lambda)$ と照射光の分光放射照度 $E(\lambda)$ の内積 I を求め、この値を太陽電池出力電流算出、または太陽電池出力電流補正のために使用する^{67) 68) 69) 70)}。

$$I = \int_0^{\infty} S(\lambda) \cdot E(\lambda) \cdot d\lambda \quad \text{式 42}$$

図 27 から、太陽電池の分光感度特性は波長に対する変化は小さいことがわかる。分光感度は波長分解能 20 nm での測定が一般的である。太陽光、ソーラシミュレータの分光放射照度は複雑な波形のため、波長分解能 5 nm での測定が多い。大きく波長分解能の異なる二つのスペクトルを使用した式 42 において、正確な値を得るための条件を解析した。

3.5.4 太陽電池評価と太陽光分光放射照度

地上用太陽電池の評価には、AM1.5 の標準太陽光スペクトルが使用される⁵⁸⁾⁵⁹⁾。図 31 のスペクトルは、IEC60904-3-ed 1.0 によるスペクトルであり、2007 年まで使用されていた。このスペクトルデータの波長間隔は 5~10 nm 赤外領域で 100 nm を超えている。

その後、米国規格 ASTM G173-03⁷¹⁾ において、AM1.5 のデータが規定されると、IEC60904-3-ed 1.0 は改正され、IEC60904-3 ed 2.0⁵⁷⁾ が、2007 年 10 月 16 日に発効された(図 32)。このスペクトルは、IEC60904-3 ed1.0 に比較するとデータの波長間隔は 0.5nm 間隔と細かく、数多くの鋭い吸収を見ることができる。より詳細なスペクトルがより正しい値を得るために必要と考えられたと推測される。

宇宙では、地上用太陽電池普及以前から人工衛星の電源として太陽電池が使用されている(1958 年ヴァンガード 1 号)。人工衛星を正常に動作させるため、宇宙空間での太陽電池の正確な発電量を予測する必要性が生じた。そのために宇宙空間での太陽光スペクトルを知る必要性が生じた。

宇宙空間での太陽光スペクトルは、地球上とは異なり、大気による吸収が無く AM0 スペクトルと呼ばれ、Thekaekara⁷²⁾⁷³⁾ によりスペクトルが報告されていた。そのスペクトルは、宇宙用太陽電池規格 ISO15387⁷⁴⁾ に採用された(図 33)。著者は ISO15387 の規格作成時には制定メンバーとして貢献した。ISO15387 に採用された Thekaekara の太陽光 AM0 スペクトルも、IEC60904-3-ed 1.0 と同様、波長間隔 5 nm またはそれ以上のあいまいものであった。その後 ASTM G173-03⁷¹⁾ により波長間隔が 0.5nm の AM0 データが提案され(図 34)、宇宙用太陽電池の評価には、このスペクトルを使用することが合意されている。これに従い、宇宙用太陽電池規格 ISO15387⁷⁴⁾ は改正を目指して進んでいる。

太陽電池を評価するため、色々の波長間隔・波長分解能の太陽光スペクトルデータが利用されてきたが、時代とともに高波長分解能に移行している。米国 Kurucz は、高波長分解能の理論的太陽スペクトルを発表している(図 35)⁷⁵⁾⁷⁶⁾。図 35 では鋭い多数の吸収スペクトルが存在し、その 0.4 nm の波長範囲を拡大表示したのが図 36 である。わずか 0.4 nm の波長範囲に 10 以上の吸収ピークが観測され、波長分解能は 0.001 nm(@300 nm)である。波長分解能が高いほど太陽光スペクトルに複雑な形状が見えてくるが、太陽電池出力を評価するための式 42 において使用するスペクトルにはどの程度の波長分解能が適切なのかという点が不明確であった。本研究において、それについて解析を行った。

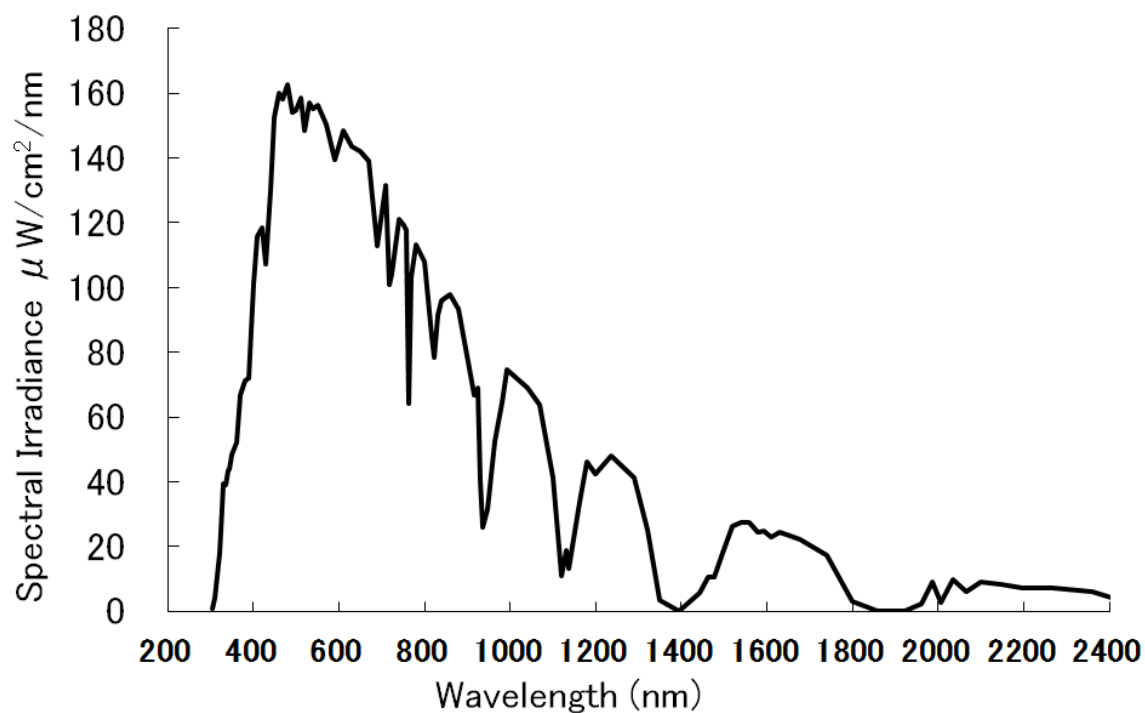


図 31 AM1.5 基準太陽光スペクトル IEC60904-3 ed1.0

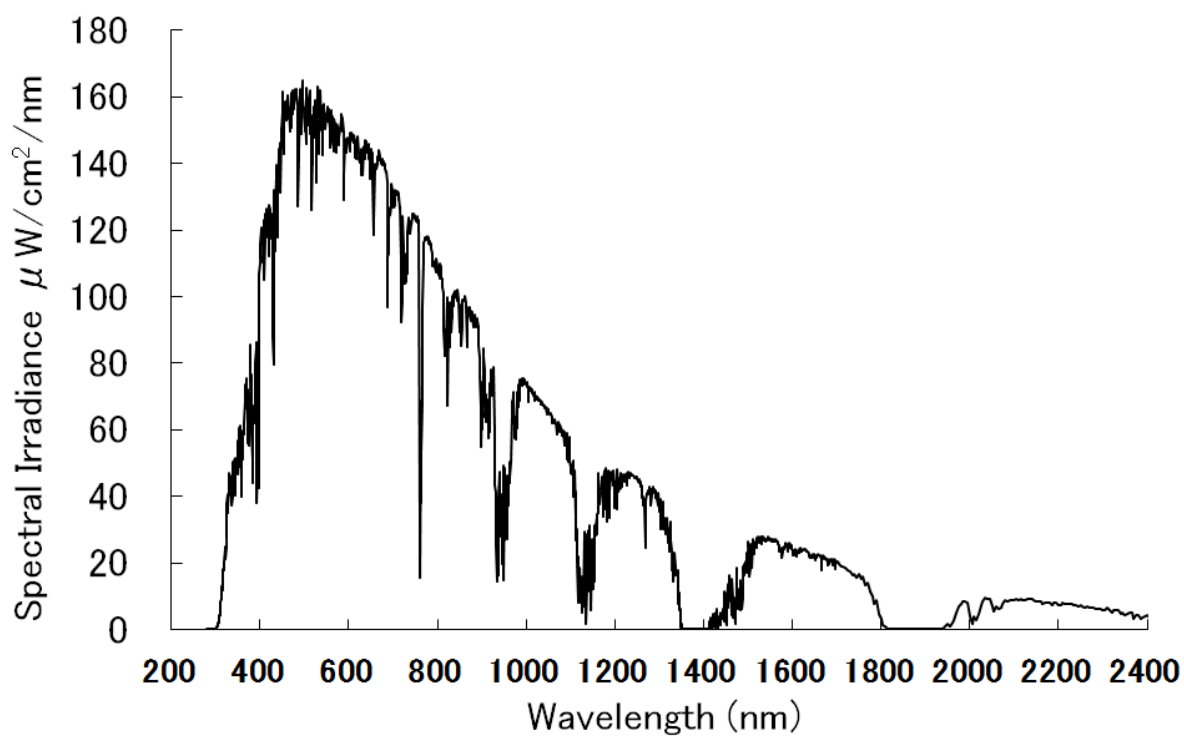


図 32 AM1.5 基準太陽光スペクトル IEC60904-3 ed2.0 ⁵⁷⁾

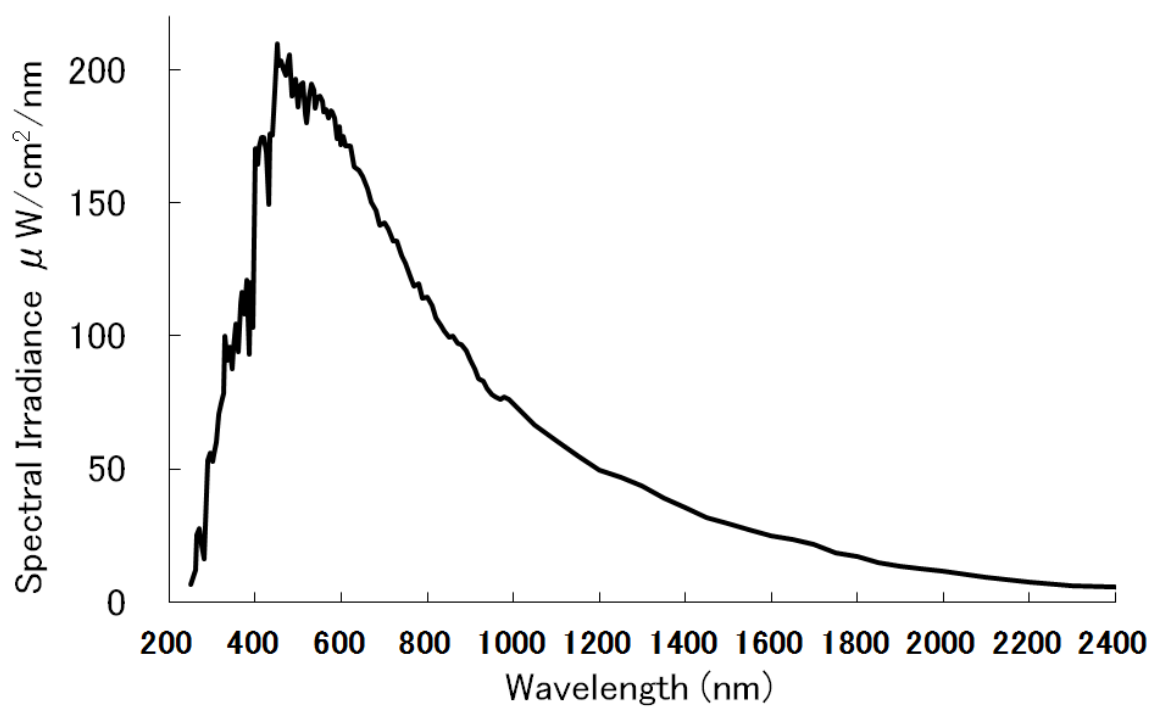


図 33 AM0 基準太陽光スペクトル ISO15387⁷⁴⁾

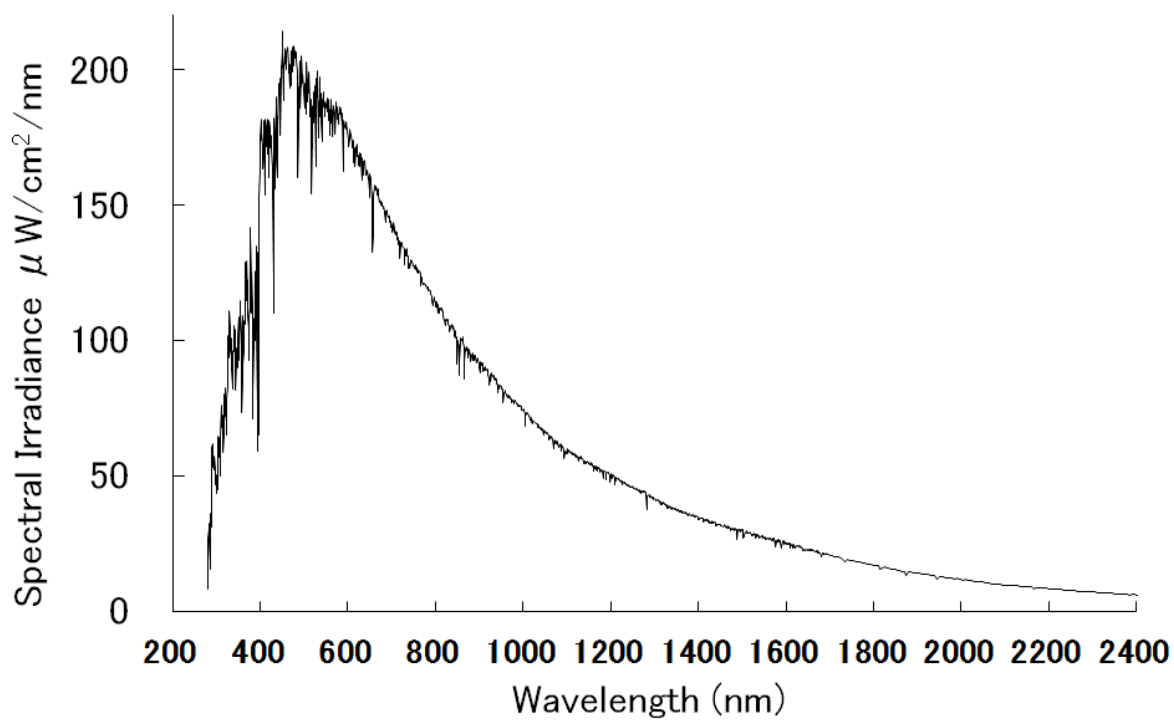


図 34 AM0 基準太陽光スペクトル ASTM G173-03⁷¹⁾

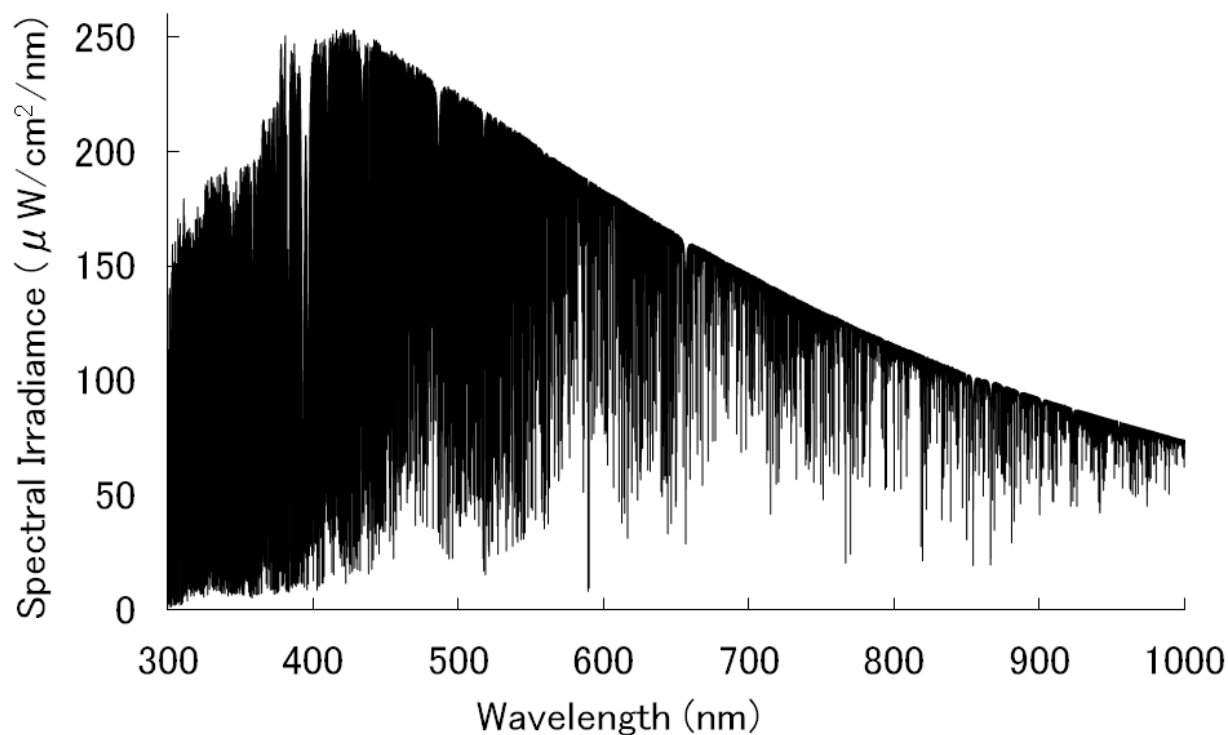


図 35 高分解能太陽光スペクトル Kurucz^{75) 76)}

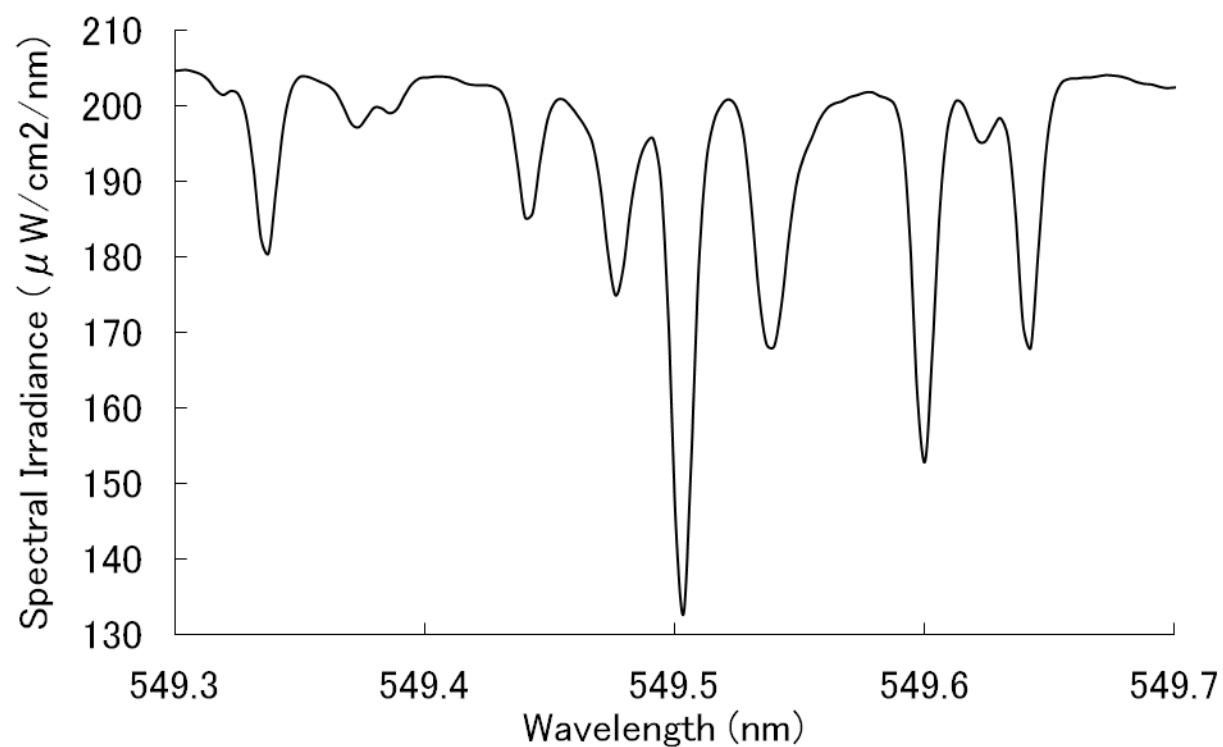


図 36 高分解能太陽光スペクトル Kurucz^{75) 76)}

真のスペクトル波形を知るためには、高分解能の測定が必要である。高い波長分解能は狭いスリット幅を意味し、信号強度は小さく信号対雑音比は低下する。低い波長分解能ではスリット幅は広く、高い信号対雑音比が得られるが、スペクトル波形の分解能は低く真のスペクトル波形との乖離は大きい。

分光感度スペクトルは太陽光の分光放射照度とは異なり、連続スペクトルであり測定のために高い波長分解能は必要ない。太陽電池分光感度測定規格⁷⁷⁾においては波長分解能を 20 nm 以下と規定している。一方、太陽光、ソーラシミュレータの真の分光放射照度の測定には、高い波長分解能を必要とする。これは、対象とするスペクトルの波長依存性によるものである。式 42 の正確な値を得るために必要な波長分解能を解析した結果⁵⁴⁾を以下に記す。

3.5.5 波長分解能の影響のフーリエ変換による解析（研究成果 2-4）

波長分解能が二つのスペクトルの内積を求める式 42 に与える影響はスペクトルのフーリエ変換を使用することにより理論的に評価できることを見いだした。以下にその方法による解析結果を示す。

分光感度 $S(\lambda)$ と分光放射照度 $E(\lambda)$ のフーリエ変換を各々 $s(f)$ $e(f)$ とする（式 43）（式 44）。変数 f は波長の逆数 $1/\lambda$ nm⁻¹ である。

$$s(f) = 2 \cdot \int_0^{+\infty} S(\lambda) \cdot \cos(2\pi f \lambda) \cdot d\lambda \quad \text{式 43}$$

$$e(f) = 2 \cdot \int_0^{+\infty} E(\lambda) \cdot \cos(2\pi f \lambda) \cdot d\lambda \quad \text{式 44}$$

ここで

$S(\lambda)$	分光感度 (A/W)	$E(\lambda)$	分光放射照度 (μW/cm ² /nm)
$s(f)$	分光感度のフーリエ変換	$e(f)$	分光放射照度のフーリエ変換
f	波長の逆数 $1/\lambda$ nm ⁻¹		

とする。

パーセバルの定理^{78) 79)}から、式 42 の二つの関数の内積は各々のフーリエ変換関数の内積と等しい。式 42 の計算に測定されたスペクトルを使用し、パーセバルの定理を適用すると式 45 が得られる。

回折格子分光器による分光計測

$$I_m = \int_0^{+\infty} S_m(\lambda) \cdot E_m(\lambda) \cdot d\lambda = \int_0^{+\infty} s_m(f) \cdot e_m(f) \cdot df \quad \text{式 45}$$

ここで

I_m 測定値により求められた内積の評価値

$S_m(\lambda)$ 測定された分光感度

$E_m(\lambda)$ 測定された分光放射照度

$s_m(f)$ 測定された分光感度のフーリエ変換

$e_m(f)$ 測定された分光放射照度のフーリエ変換 とする。

波長分解能と同じ幅の波長範囲内で、分光器の波長感度が一定とすると、分光測定により得られるスペクトル $A_m(\lambda)$ は、真のスペクトル波形と分光器のスリット関数 $\Delta(\lambda)$ の畳み込みとなる（式 46）⁸⁰⁾。

$$A_m(\lambda) = \int_{-D}^{+D} A(\lambda - a) \cdot \Delta(a) \cdot da \quad \text{式 46}$$

スリット関数 $\Delta(\lambda)$ を半値幅 D nm の三角形と仮定し、式 46 に示される $A(\lambda)$ 、 $\Delta(\lambda)$ 、 $A_m(\lambda)$ の関係を図 37 に示す。測定されたスペクトル $A_m(\lambda)$ の半値幅は、分光器のスリット関数 $\Delta(\lambda)$ の作用により、真のスペクトル波形 $A(\lambda)$ よりも広くなる。

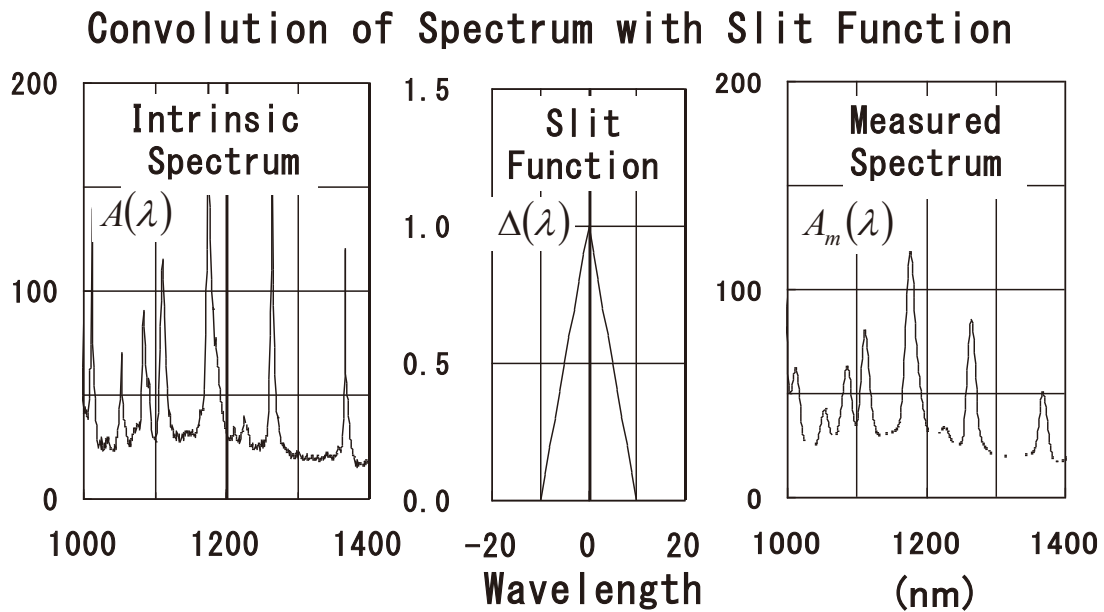


図 37 スリット関数によるスペクトルの畳み込み ⁵⁴⁾

回折格子分光器による分光計測

式 46 に示す $A(\lambda)$ 、 $\Delta(\lambda)$ 、 $A_m(\lambda)$ の波長空間での畳み込みの関係は、各々のフーリエ変換 $a(f)$ 、 $\delta(f)$ 、 $a_m(f)$ では、畳み込み定理 (convolution theorem)^{78) 79)} により式 47 となる。

$$a_m(f) = a(f) \cdot \delta(f) \quad \text{式 47}$$

式 46 の複雑な畳み込みの関係は、式 47 では簡単な二つの関数のかけ算となる。図 37 に示される畳み込みの関係は、フーリエ変換関数では図 38 に示す関係となる。フーリエ変換されたスリット関数 $\delta(f)$ (図 38 中央) は大きな f で小さな値となる。そのため、真のスペクトル $a(f)$ (図 38 左端) とスリット関数 $\delta(f)$ (図 38 中央) のかけ算となる測定スペクトルのフーリエ変換 $a_m(f)$ (図 38 右端) は、大きな f に対して小さな値となる。

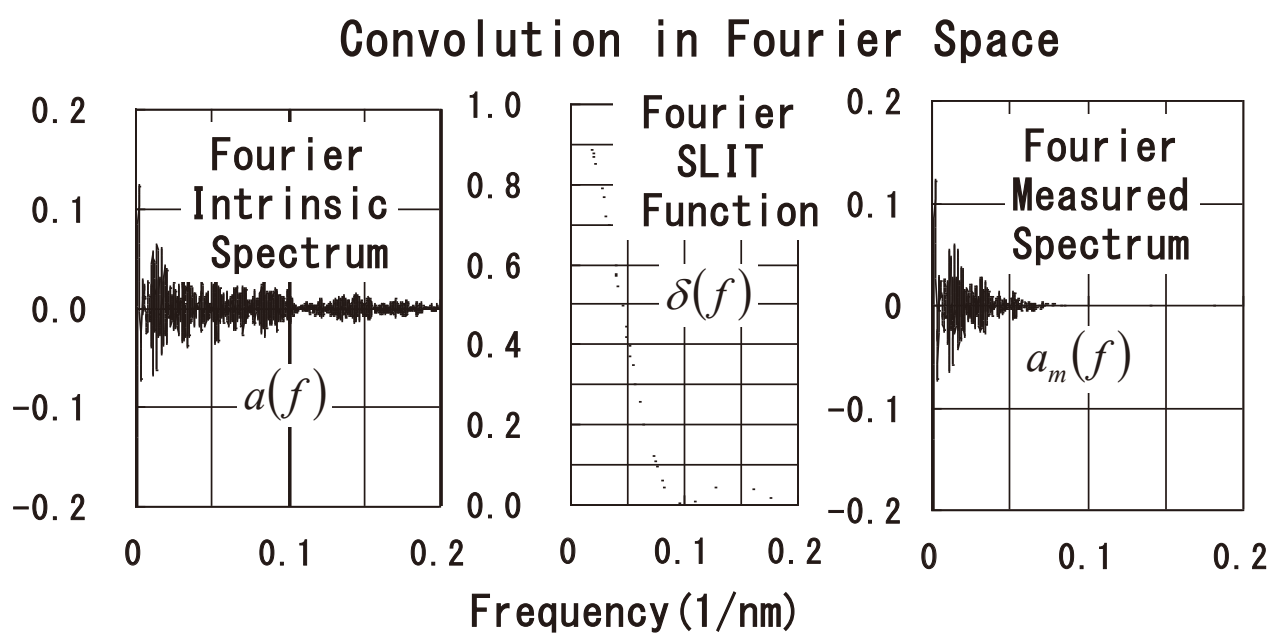


図 38 畳み込みのフーリエ変換⁵⁴⁾

回折格子分光器による分光計測

幅の異なる三角形のスリット関数 $\Delta(\lambda)$ の、フーリエ変換波形 $\delta(f)$ を図 39 に示す。第一ゼロ点はスリット関数 $\Delta(\lambda)$ の幅である波長分解能 D の逆数 $1/D$ となる。波長分解能が高いほど、フーリエ変換されたスリット関数の周波数帯域幅は広くなる。

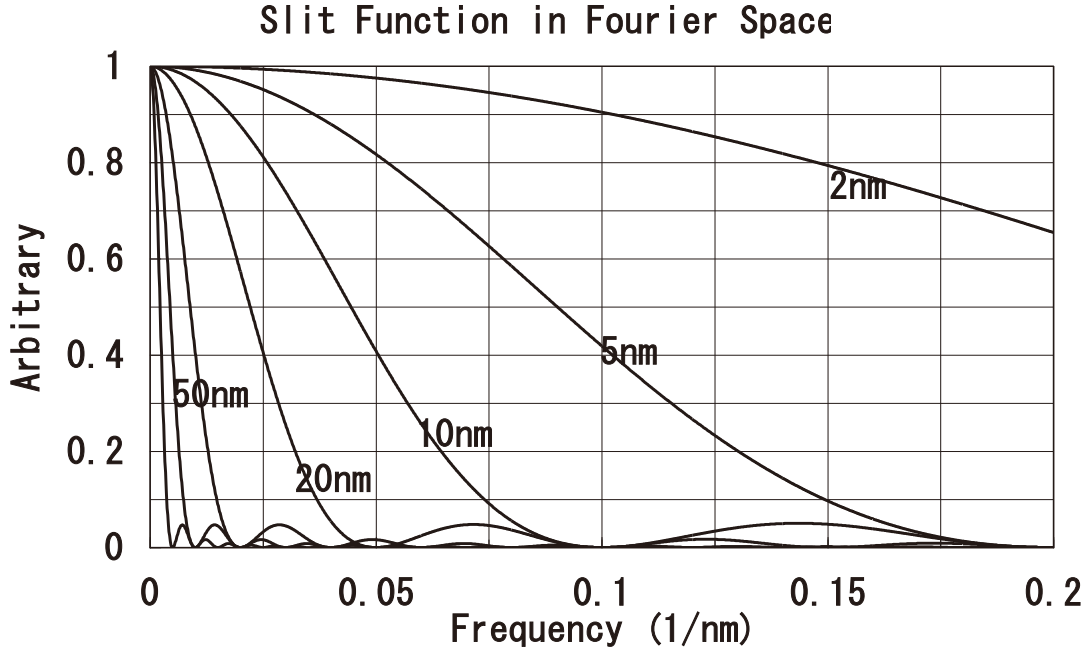


図 39 色々な幅のスリット関数のフーリエ変換⁵⁴⁾

式 42、式 43、式 44、式 45、式 46、式 47 を使用すると、スペクトルとその作用関数の内積として得られる評価値 I_m は、式 48 となる。 $\Delta s(\lambda)$ と $\Delta e(\lambda)$ は各々分光感度測定と分光放射測定の際のスリット関数であり、 $s_m(f)$ と $e_m(f)$ はそのスリット関数のフーリエ変換である。

$$I_m = \int_{-0}^{+\infty} s(f) \cdot e(f) \cdot \delta_s(f) \cdot \delta_e(f) \cdot df \quad \text{式 48}$$

真の評価値と、測定による評価値との間の偏差 Δ は式 48 と式 42 の引き算により求められ式 49 となる。

$$\Delta = I_m - I = \int_{-0}^{+\infty} s(f) \cdot e(f) \cdot (\delta_s(f) \cdot \delta_e(f) - 1) \cdot df \quad \text{式 49}$$

回折格子分光器による分光計測

式 49 において $\delta_s(f) = 1$ 、 $\delta_e(f) = 1$ （これは無限に高い波長分解能を意味する）とすると、式 50 となり、測定により得られる I_m は式 42 の真の値 I と一致する。

$$I_m = \int_{-0}^{+\infty} s(f) \cdot e(f) \cdot df = I \quad \text{式 50}$$

$\delta_s(f) = 1$ 、 $\delta_e(f) = 1$ となる条件は、波長空間でのスリット関数が、半値幅ゼロ ($D = 0$) 面積は 1 のデルタ関数となる場合であり、これは無限に高い波長分解能を示している。このような高い波長分解能で測定すれば、正確な評価値が得られる。

真の太陽光分光放射照度 $e(f)$ と考えられる高い波長分解能の太陽光スペクトル (Kurucz の理論的太陽スペクトル (図 35) ^{75) 76)} は数多くの鋭い吸収スペクトルを有している。そのフーリエ変換を図 40 に示す。これは 20 nm^{-1} 程度まで信号成分を持っている。図 31、図 33 に示す AM1.5 および AM0 スペクトルは、測定された分光放射照度 $e_m(f)$ であり、真の太陽光分光放射照度 $s(f)$ とスリット関数 $\delta_e(f)$ のかけ算となる。この測定は、波長分解能 5 nm 程度であり、そのスリット関数 $\delta_e(f)$ のフーリエ変換は 0.2 nm^{-1} 以上でゼロとなる。従って、フーリエ変換された分光放射照度 $e_m(f)$ も 0.2 nm^{-1} 以上の値はゼロとなる。

シリコン、GaAs 太陽電池の分光感度特性は波長に対する変化は緩慢であり、その測定値 $S_m(f)$ のフーリエ変換スペクトルは、 0.02 nm^{-1} 以下の範囲内にしか値が存在しないことが図 41 からわかる。このとき、分光感度測定装置の波長分解能は、 20 nm であり、そのスリット関数 $\delta_e(f)$ は 0.02 nm^{-1} よりも大きな値の 0.05 nm^{-1} が最大周波数となるはずである。しかし、分光感度特性の測定値はこれよりも低い値にしか成分は存在しない。このことから、真の太陽電池分光感度特性の周波数帯域は 0.02 nm^{-1} 以下であり、 $S(f)$ は $S_m(f)$ と同じ波形になっていると推測できる。

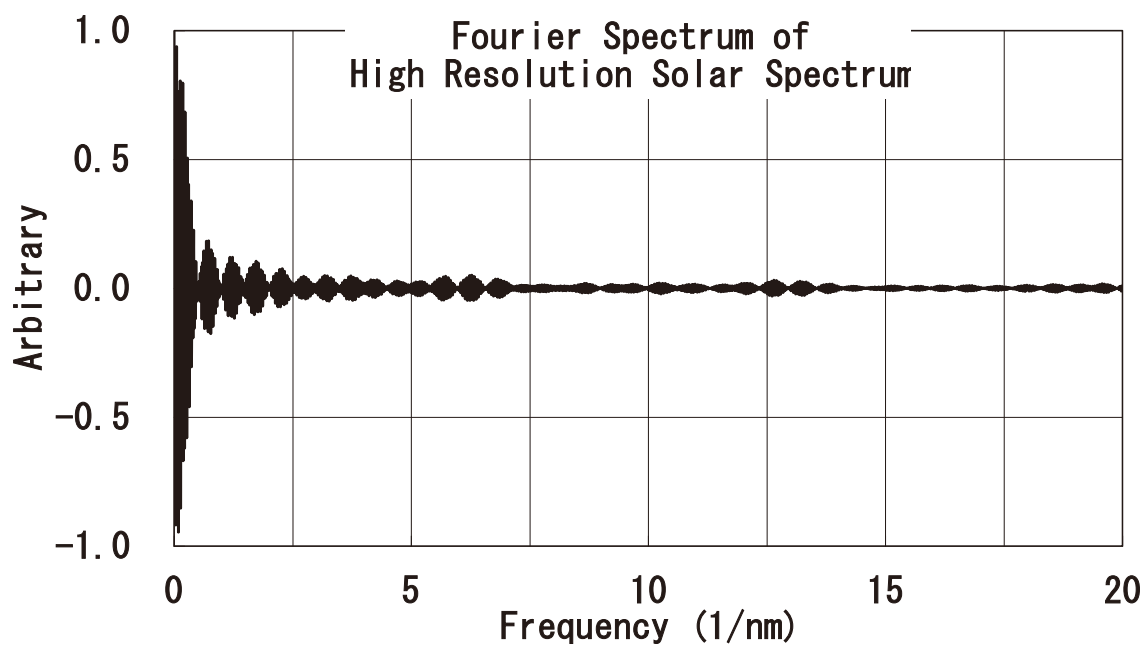


図 40 高分解能太陽光スペクトルのフーリエ変換スペクトル ⁵⁴⁾

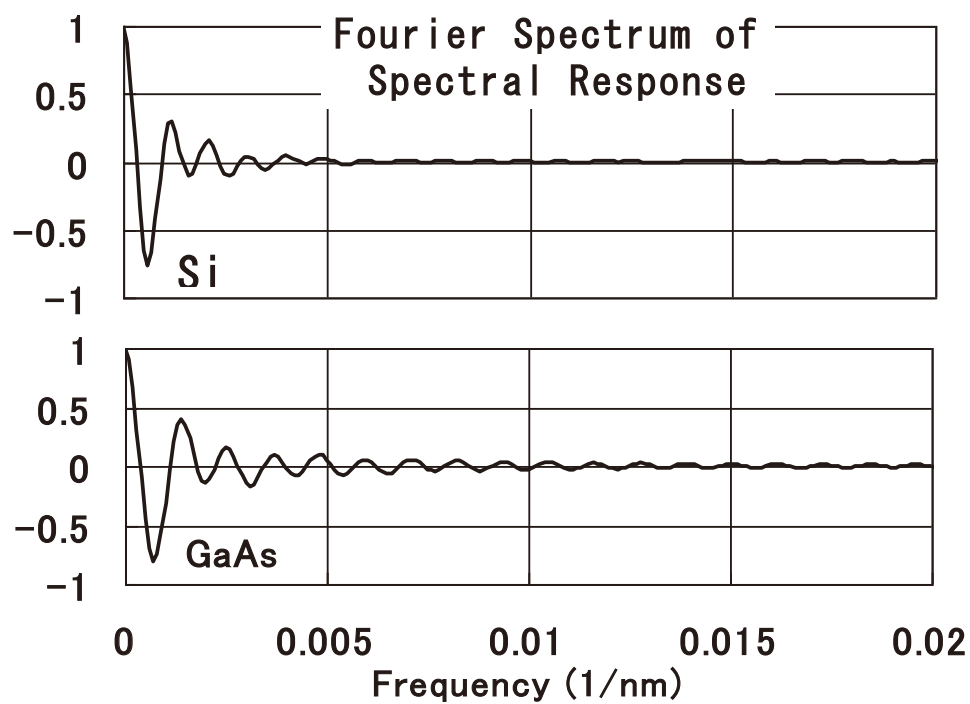


図 41 太陽電池分光感度のフーリエ変換スペクトル ⁵⁴⁾

回折格子分光器による分光計測

式 48 に従って二つの関数の内積を求める時、太陽電池分光感度のフーリエ変換の値は 0.02 nm^{-1} 以上でゼロとなっているため、その積である、 $s(f) \cdot f(f) \cdot \delta_a(f) \cdot \delta_b(f)$ は 0.02 nm^{-1} 以上の領域でその値は、ゼロとなる。これは、分光放射照度測定についても 0.02 nm^{-1} 以上の情報は必要無く、 0.02 nm^{-1} 以内の情報、つまり波長分解能 50nm の情報で正確な評価ができるということを示している。

各フーリエ変換波形の周波数帯域を図 42 にまとめて示した。

分光感度特性測定は波長分解能 20 nm 以下とすることが IEC60904-8⁷⁷⁾ に記載されている。分光放射照度の測定は、JIS Z 8724⁵⁰⁾ により 5 nm の測定が規定されている。

分光感度特性の波長分解能を 20 nm 、分光放射計の波長分解能を 5 nm として式 49 から誤差を算出すると、真値からの偏差は、 0.17% となる。これは測定精度として充分である。

太陽光を測定する分光放射計の波長分解能は 5 nm で充分であり、現在の IEC60904-1 に記載された AM1.5 データは 5 nm よりも波長間隔は狭いので問題は無い。AM0 の規格である ISO15387⁷⁴⁾ についても ASTM G173-03⁷¹⁾ に従って 0.5nm 間隔に改編される予定であり問題は無い。

・研究成果 2-4 のまとめ

太陽光発電に利用される太陽電池の効率、太陽電池分光感度 $S(\lambda)$ と太陽光分光放射照度 $E(\lambda)$ の内積の値 I により評価されている。この値を正確に求めるための測定条件特に、波長分解能をフーリエ変換により解析した。

測定により得られる太陽電池分光感度と太陽光分光放射照度の内積の値は、太陽電池分光感度測定値、太陽電池分光放射照度測定値、分光感度測定装置スリット関数、分光放射計スリット関数の 4 つの波形のフーリエ変換の内積となることが分かった。この 4 つのフーリエ変換の最高周波数のなかの最も低い周波数値までの情報があれば、正確な内積の値を得ることができる。それ以上の周波数では、積の値がゼロとなり、計算結果に影響を与えない。図 42 に、4 つの関数のフーリエ変換の周波数帯域を示す。

この結果から、分光感度測定装置の波長分解能を 20nm 、分光放射照計の波長分解能を 5nm とすることで十分正確な内積の値（誤差 0.17% ）が得られる。

この解析法は、他のスペクトルと作用関数の内積を求める場合にも利用できる。測定の波長分解能を決定する上で有用な成果である。

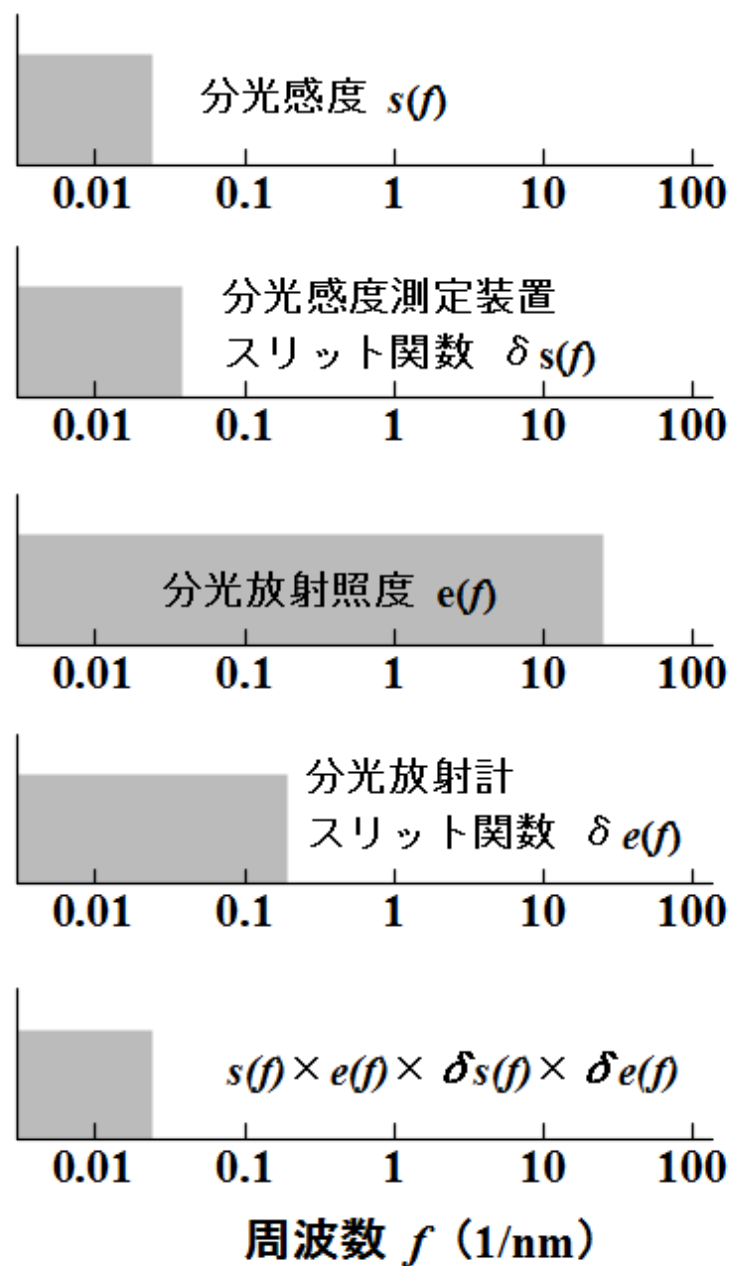


図 42 分光感度・分光放射照度・分光器スリット関数のフーリエ変換周波数帯域⁵⁴⁾

3.5.6 分光器波長感度による誤差の影響（研究成果 2-5）

これまでの解析において式 46 は常に成立すると仮定して解析を行った。しかし、スペクトルを基準測定と試料測定との二つのスペクトル測定結果の割り算から求める場合、式 46 は成立せず、求めたスペクトル測定値に誤差が生じる。この誤差は、分光器の波長感度の変化または測定対象とするスペクトルの変化の大きい領域で発生する。これについて、いままでも問題として認識されず、解析されたこともないが、分光測定に際しては常に問題となってきた。その発生原因を解析し、明確にしたので以下に示す⁵⁴⁾。

測定対象のスペクトル $F(\lambda)$ は式 51 により算出される。

$$F(\lambda) = \frac{i_s(\lambda)}{i_r(\lambda)} \cdot T(\lambda) \quad \text{式 51}$$

ここで

$F(\lambda)$ 分光感度、分光放射照度、分光透過率、分光反射率等、基準との比較測定と演算により得られるスペクトル波形

$T(\lambda)$ 基準となる白色板、基準検知器、分光放射照度標準光源の値

$i_s(\lambda)$ 試料信号強度スペクトル : $i_r(\lambda)$ 基準信号強度スペクトルとする。

分光器の波長感度を $f_r(\lambda)$ とすると、測定から得られる信号強度 $i_s(\lambda)$ 、 $i_r(\lambda)$ は式 52、式 53 により示される。

$$i_s(\lambda) = F(\lambda) \cdot f_r(\lambda) \quad \text{式 52}$$

$$i_r(\lambda) = T(\lambda) \cdot f_r(\lambda) \quad \text{式 53}$$

$i_s(\lambda)$ 、 $i_r(\lambda)$ を測定した場合は、測定値、 $i_{sm}(\lambda)$ 、 $i_{rm}(\lambda)$ はスペクトル間の演算を含まないので、スリット関数 $\Delta(\lambda)$ との畳み込み（式 46）が成立し⁸⁰⁾、式 54、式 55 となる。

$$i_{sm}(\lambda) = \int_{-D}^{+D} i_s(\lambda - a) \cdot \Delta(a) \cdot da \quad \text{式 54}$$

$$i_{rm}(\lambda) = \int_{-D}^{+D} i_r(\lambda - a) \cdot \Delta(a) \cdot da \quad \text{式 55}$$

ここで

$\Delta(\lambda)$ 分光器のスリット関数

回折格子分光器による分光計測

$i_{sm}(\lambda)$ 分光器により測定された試料信号強度スペクトル

$i_{rm}(\lambda)$ 分光器により測定された試料信号強度スペクトル

とする。

$i_{sm}(\lambda)$ 、 $i_{rm}(\lambda)$ 、 $T(\lambda)$ を使用して式 51 と同様の計算により絶対値としてスペクトル $F_m(\lambda)$ を算出できる (式 56、式 57)。

$$F_m(\lambda) = \frac{i_{sm}(\lambda)}{i_{rm}(\lambda)} \int_{-D}^{+D} T(\lambda - a) \cdot \Delta(a) \cdot da \quad \text{式 56}$$

$$F_m(\lambda) = \frac{\int_{-D}^{+D} i_s(\lambda - a) \cdot \Delta(a) \cdot da}{\int_{-D}^{+D} i_r(\lambda - a) \cdot \Delta(a) \cdot da} \cdot \int_{-D}^{+D} T(\lambda - a) \cdot \Delta(a) \cdot da \quad \text{式 57}$$

式 57 を、式 52 式 53 を使って書き換えると式 58 が得られる。

$$F_m(\lambda) = \frac{\int_{-D}^{+D} F(\lambda - a) \cdot f_r(\lambda - a) \cdot \Delta(a) \cdot da}{\int_{-D}^{+D} T(\lambda - a) \cdot f_r(\lambda - a) \cdot \Delta(a) \cdot da} \cdot \int_{-D}^{+D} T(\lambda - a) \cdot \Delta(a) \cdot da \quad \text{式 58}$$

式 58 は分光器の測定により得られる値であり、式 46 と異なる。分光器の波長感度 $f_r(\lambda)$ が波長分解能の範囲の ($\lambda - D < \lambda < \lambda + D$) において一定と考えられる場合は、式 58 を書き直すと式 46 と同じ結果となる。この内容を図 43 に図示する。605 nm を幅 10 nm の矩形のスリット関数にて測定し、605 nm を中心とする 10 nm の幅の中に異なる波長で 3 種の強度の等しいスペクトルを測定したとする。この波長範囲内で分光器の波長感度 $f_r(\lambda)$ が一定であれば、同じ値となるが、 $f_r(\lambda)$ が変化する場合、式 58 から異なる値が得られる。

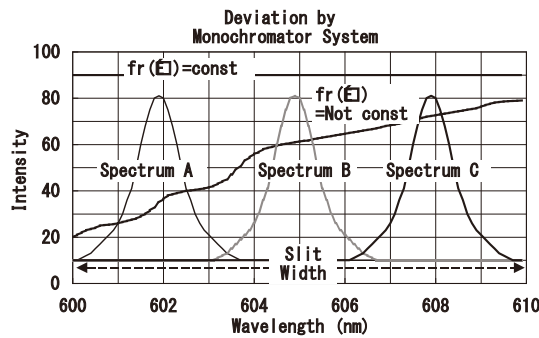


図 43 スリット幅による歪み ⁵⁴⁾

回折格子分光器による分光計測

$f_r(\lambda)$ 、 $F(\lambda)$ 、 $T(\lambda)$ の値を仮定すれば、式 58 の誤差量を計算できる。ソーラシミュレータの測定結果からこれらの値を仮定し誤差を算出した。対象とする光源スペクトルである $F(\lambda)$ は、これまでの波長分解能 5 nm での測定結果から、輝線部分を 1 nm とするよう処理し、それを真の値とした。分光器の波長感度 $f_r(\lambda)$ と、基準 $T(\lambda)$ (分光放射照度標準電球) には、輝線は存在しないのでこれまでのデータをそのまま真の値として使用した。これらデータを使用し、波長分解能 2 nm と 50 nm の場合のスペクトル誤差を式 58 により計算し、図 44 と図 45 に示した。

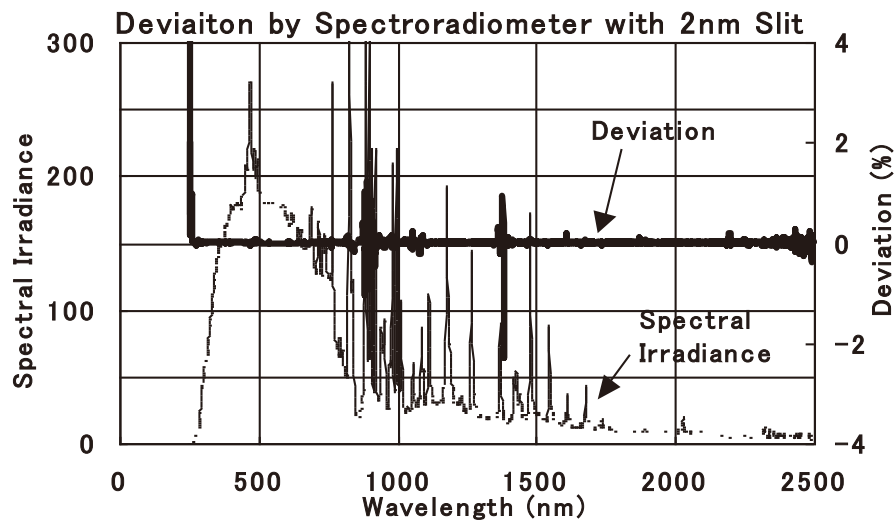


図 44 波長分解能 2 nm 測定の変り⁵⁴⁾

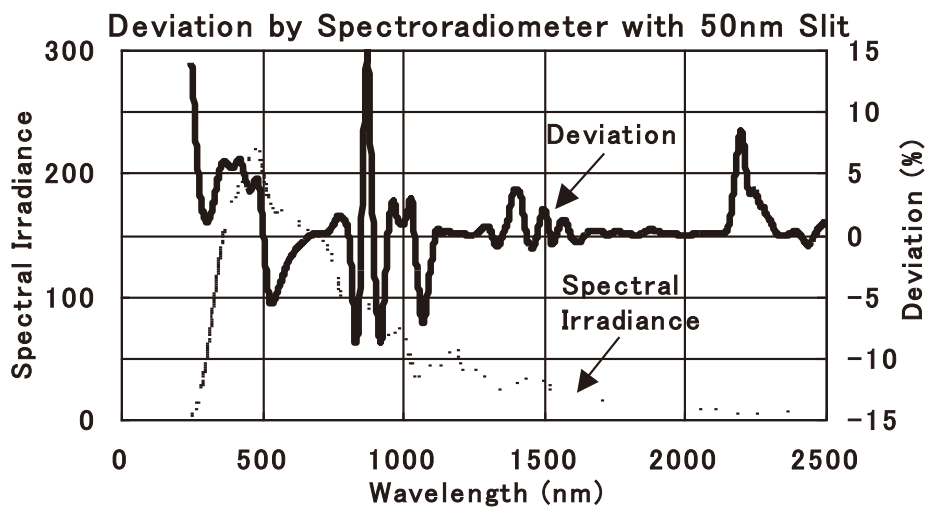


図 45 波長分解能 50 nm 測定の変り⁵⁴⁾

回折格子分光器による分光計測

波長分解能が低いと分光放射照度のひずみは大きい。図 44 図 45 の結果と太陽電池分光感度（図 27）を使用して式 58 と式 42 の違いを計算した（図 46）。分光放射計の波長分解能が 20 nm の時、誤差が 0.15 %であった。この結量は、分光器の波長感度 $f_r(\lambda)$ に依存するが、20 nm の波長分解能で十分な精度となった。経験から、波長分解能の範囲での分光器の波長感度 $f_r(\lambda)$ の変化はこの 2-3 倍になることがある。これを考えると、波長分解能 5 nm とすれば、ひずみを 0.15 %以内に抑えることができると考えられる。

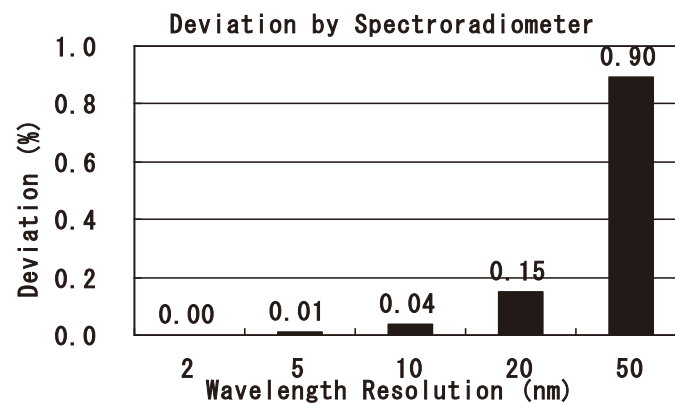


図 46 ソーラシミュレータの分光放射照度誤差と波長分解能の関係⁵⁴⁾

分光感度特性測定の場合にも波長分解能による誤差は発生する。図 47 に分光感度特性測定の際に可視紫外領域でキセノンランプ、近赤外領域でハロゲンランプを使用した場合の誤差を算出した。20 nm の波長分解能で誤差は 0.03 % であった。

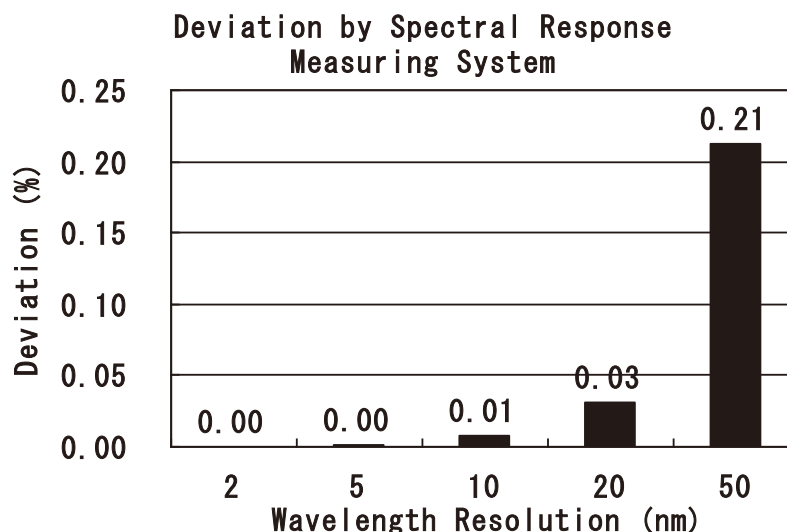


図 47 分光感度の歪みと波長分解能の関係⁵⁴⁾

・研究成果 2-5 のまとめ

分光放射計、分光感度測定装置のように、基準と比較することによりスペクトルを求める分光測定装置においては、波長分解能と同程度の波長範囲内の波長感度の変化とスペクトルの波長による変化により誤差を発生することを明かにし、その量を算出した。

この誤差は、装置特性とスペクトル波形に依存するが、波長分解能 5 nm のソーラシミュレータの一般的な分光放射計による測定で 0.15 %程度である。分光感度測定では、波長分解能 20nm で誤差は 0.03 % となる。これは、他の分光装置にも共通な内容であり、スペクトルのわずかな歪みを発生する場合には大きな問題となる。

3.5.7 太陽電池評価と分光放射計の結論

分光装置による測定によって発生するスペクトルのひずみの二つの発生原因とその量を解析した。

(1) スペクトルの波長依存性と分光器波長分解能の影響

分光放射照度と分光感度の内積の値にあたる測定対象スペクトルの波長依存性と分光装置の波長分解能の影響をフーリエ展開により解析・評価した。分光放射計の波長分解能 5 nm 分光感度測定装置の波長分解能を 20nm とした時、内積の値の誤差は、0.17 % 程度である。

(2) 分光器波長特性と波長分解能によるスペクトルの歪み

波長分解能と同じ波長幅での分光器の波長感度の変化がスペクトルに歪みを発生することを見だし、その量を解析した。分光放射計の波長分解能が 5nm の場合、0.15%であり、分光感度測定装置の波長分解能が 20 nm の場合、0.03% であった。

これらの要素の解析結果から、太陽電池の評価のためには、分光放射照度測定は、波長分解能 5 nm 、分光感度測定装置については、波長分解能 20 nm とすれば、上記結果の二乗和の平方根から、誤差は 0.23 %となり問題無いことが明かになった。

この解析結果は有用であり、日本工業規格 JIS C 8944 「多接合太陽電池分光感度特性測定方法多接合太陽電池」においても参照されている。

3.6 分光放射計による評価（測色、太陽電池 以外）

分光放射照度の測定とその結果を利用した評価は、測色・太陽電池以外でも多くの分野で利用されている。光の人体に対する傷害を示す光生物学的安全性の評価、農業における光合成、形態形成作用曲線、植物工場での照明光評価がよく知られている。

3.6.1 光生物学的安全性の評価

白熱電球、蛍光灯からの脱却をうけて LED 光源の発達はめざましく、高出力製品も広く利用されるようになった。高出力 LED 光源による健康被害を防ぐため、近年、光源が人体に与える傷害を評価する規格が EU を中心に発達し、IEC62471（IEC62471:2006 Photobiological safety of lamps and lamp systems）⁸¹⁾ および JIS C 7550（JIS C 7550:2011 ランプおよびランプシステムの光生物学的安全性）⁸²⁾ が確立された。JIS C 7550 の制定には、委員として参画した。

眼、肌の光による傷害は図 48 に示す作用関数の値を分光放射照度に乗じ、積分した値により評価される。欧州においては、光源と光源を含む製品の出荷に際し、この規格に基づいた評価が義務づけられている。日本においても数年のうちにこの規格による検査が義務化される見通しである。

太陽光中の紫外波長領域の放射の人体、特に皮膚への傷害⁸³⁾ は UVC（～280 nm） UVB（280～315 nm） UVA（315～400 nm）の 3 つの波長領域（UVC と UVB の境界波長は、280 nm とするものと 290 nm とするものがある）での分光放射照度の積分値により評価される。UVC は大気に吸収され地表に到達しないが、UVB・UVA は、日焼け・色素沈着（sun tanning）落屑・皮膚癌・角膜損傷を引き起こす^{83) 84) 85)}。

一般人工光源、自然太陽光に含まれる有害紫外放射の測定（レーザ直射放射は含まない）については JIS Z 8812:1987「有害紫外放射の測定方法」⁸⁶⁾ に規定されている。これは ACGIH(American Conference of Governmental Industrial Hygenisis) の勧告値に基づいたものであり、規格に指定された相対分光有害作用曲線を図 49 に示す。

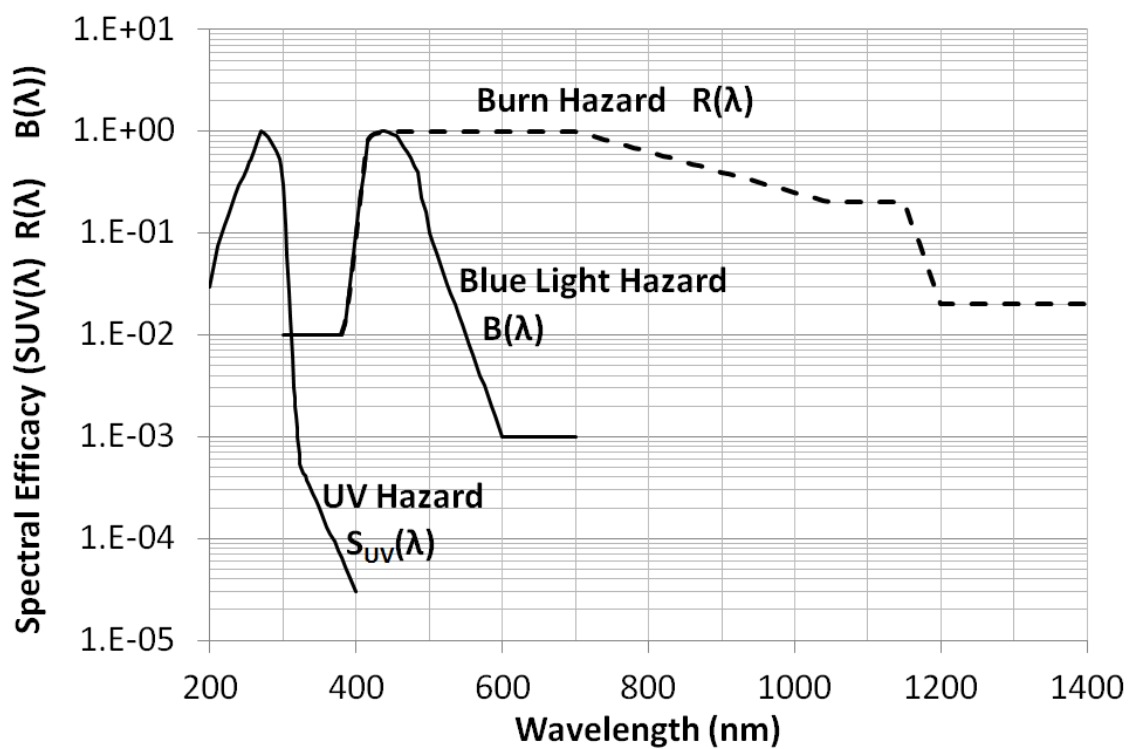


図 48 光生物学的安全性評価の作用曲線⁸¹⁾

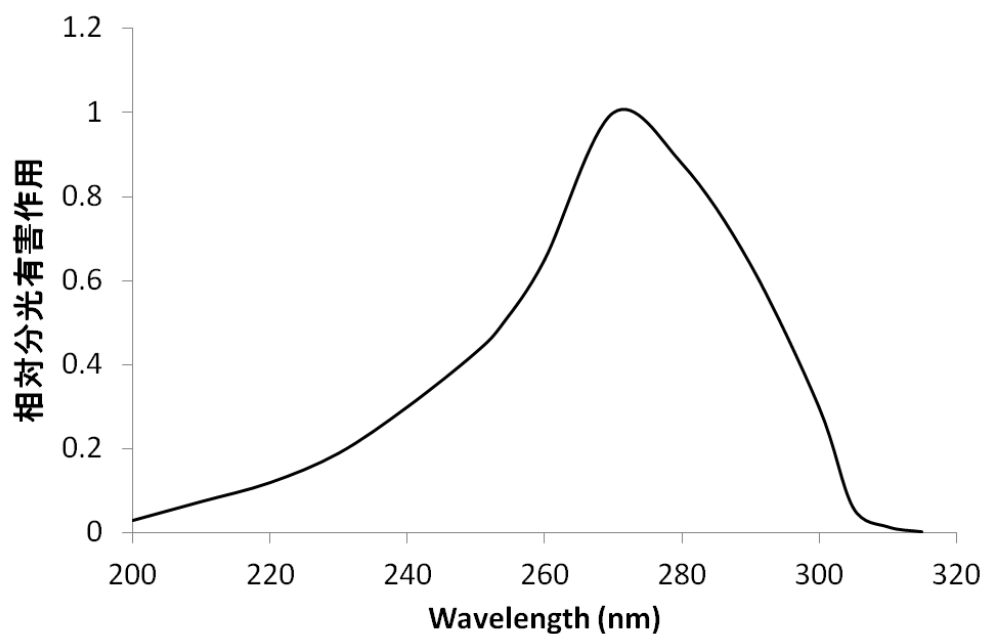


図 49 JIS Z 8812 紫外相対分光有害作用曲線⁸⁶⁾

3.6.2 光と農業・光と植物

光が引き起こす植物の光合成作用は、PPFD (Photosynthetic Photon Flux Density) というパラメータにより評価される。これは、400 ～ 700 nm の間の光光子数の積分であり、式 59 により算出される⁸⁷⁾。

$$PPFD = \frac{1}{11963} \cdot \int_{400}^{700} A \cdot \lambda \cdot d\lambda \quad \text{式 59}$$

ここで

PPFD 光合成量子束密度 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$

A 分光放射照度 $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$

λ 波長 nm

とする。

PPFD 値を測定するためには、従来、シリコンフォトダイオードとフィルタを組み合わせ、光量子計と呼ばれる装置が利用されてきた⁸⁸⁾。しかし、干渉フィルタを使用して目的とする透過波長特性を実現することは困難で、フィルタ特性の違いにより誤差が発生している。この問題は、分光放射照度を測定し、式 59 により PPFD を算出することにより回避できる。

光合成および光形態形成についての光と植物の作用曲線を図 50 に示す⁸⁹⁾。この作用曲線は植物成長への影響を（光形態形成効果）を示し、重要な指数である。この作用関数以外にも、クロロフィル、 β カロテンの光吸収（図 51）の評価も重要で、現場で簡単に分光放射照度を測定できる小型分光放射照度計が期待されている。

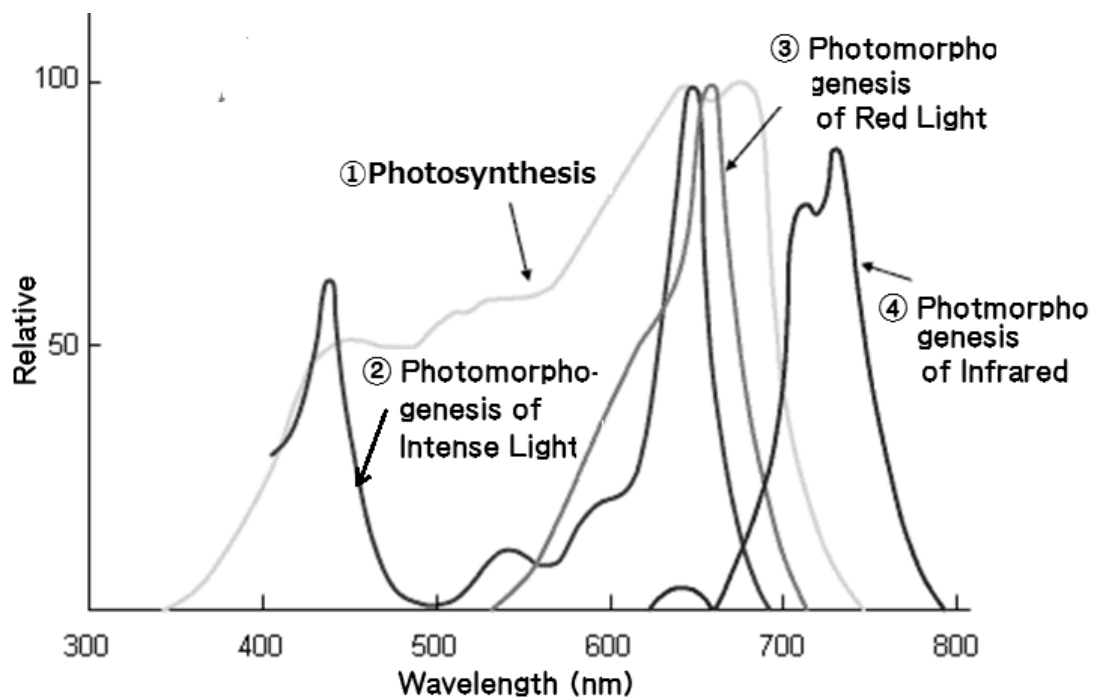


図 50 光形態形成作用曲線⁸⁹⁾

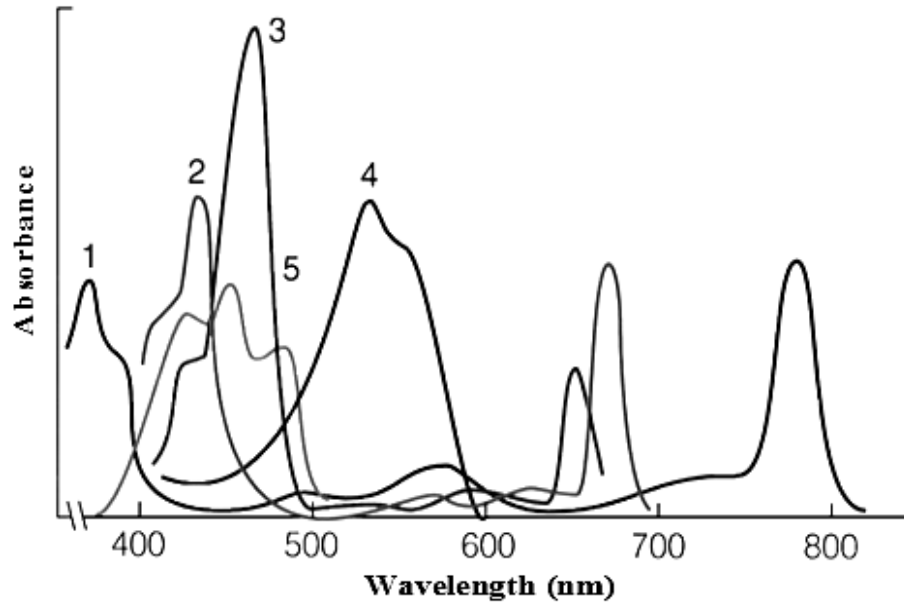


図 51 吸収曲線

1. バクテリオクロフィル a 2. クロロフィル a 3. クロロフィル b
4. フィコエリスロビル 5. β カロテン

3.7 小型分光放射計の開発（研究成果 2-6-1）

分光放射計の目的の一つとして環境での光計測は重用である。そのため装置は、小型・携帯可能であることが重要である。リニアアレイ検知器を使用した小型分光放射計開発の試みは多く見られたが⁴⁵⁾、大きなダイナミックレンジ、広い波長範囲の実現が困難であった。そのような問題に対し、事前の対策を講じ、高性能の小型分光放射計を開発した⁴⁶⁾⁴⁷⁾。以下に、その開発方法と性能評価結果を示す。

3.7.1 リニアアレイ検出器の雑音と対策

分光放射計の開発において、雑音の評価は重要である。リニアアレイ検出器の特定ピクセルの信号対雑音比（SNR – Signal to Noise Ratio）（式 60）は、ピクセル信号電流（ S ）、露光時間（ T ）、繰り返し加算回数（ N ）が大きな数である程、良好な（大きな）値となる⁹⁰⁾。

$$SNR = \frac{S \cdot T}{\sqrt{\frac{(S \cdot T + I_d \cdot T + R^2)}{N}}} \quad \text{式 60}$$

ここで

SNR	信号対雑音比	S	ピクセル信号電流
I_d	CCD 暗電流	T	露光時間
N	繰り返し加算回数	R	読み取り雑音

とする。

微弱信号を測定する蛍光分光、ラマン分光では、ピクセル信号電流 S は小さく、その量は、CCD 暗電流 I_d と同じか、それより小さい場合が多い。太陽光、照明光源を測定する分光放射照度の測定では、ピクセル信号電流 S は大きく、CCD 暗電流 I_d を無視でき、信号対雑音比は 式 61 となる。

$$SNR = \frac{S \cdot T}{\sqrt{\frac{(S \cdot T + R^2)}{N}}} \quad \text{式 61}$$

式 61 の信号対雑音比は、ピクセル信号電流と露光時間の積 $S \cdot T$ が大きく、繰り返し回数 N が大きい程、良好な値となる。信号強度 $S \cdot T$ の値は、飽和露光量⁹⁰⁾を超えること

回折格子分光器による分光計測

はできず、それが限界となる。 N の値は繰り返し加算回数であり、処理回路による制約の中でいくらでも大きな値を選択できる。しかし、測定時間は、 $N \cdot T$ となるので、あまりに大きな N では測定時間が長くなる。測定時間一定として考えると、露光時間 T が短い（小さい）ほど、大きな N 値を設定できる。

まとめると、高い信号対雑音比を得るためには、「できるだけ短い露光時間」と「短い露光時間内で飽和露光量に近い大きな入射光量」が必要である。

露光時間 T は、CCD の全ピクセルに共通したパラメータで、信号強度が最大となるピクセルが飽和露光量を超えないように設定しなければならない。入射光量は特定の波長（特定のピクセル）で最大となり、波長限界に近い紫外と近赤外部分において小さな値となり雑音対信号比が低下する。その場合、フィルタを光学系に挿入して全ピクセルの信号強度を均一にすることにより、全体として信号対雑音比を改善できる。測定対象の分光放射照度と分光器波長感度特性が明確であれば光学系に挿入するフィルタ特性を設計できる。

回折格子分光器においては、高次光（測定波長の整数分の一の波長の光 2.2.1 項参照）が共存するので、それを除去するカットフィルタを挿入する必要がある。フィルタを強度均一化と高次光除去の両方を考慮して選択し、高性能の分光器を実現できる。

分光放射計において分光放射照度を測定するために入射光学系はコサイン特性を実現しなければならない^{23) 91)}。特に、屋外で広い角度範囲から到達する光を測定する場合には、コサイン特性の実現が測定精度を左右する。測定波長範囲全域にわたるコサイン特性の実現が必要である。

3.7.2 仕様の検討とハードウェアの決定

測定対象を、屋外または室内環境での太陽光または太陽光類似の光の分光放射照度とした。装置の波長範囲は、可視光（380～780 nm）および、生物、植物に影響を与える波長範囲とし、作用関数も考慮し 300～1100 nm とした。波長分解能は、等色関数、各種作用曲線との積和により正しい値を得るため 5 nm とした^{32) 33)}。

本装置は現場測定を目的とするので、測定時間の短縮（最大数秒程度）、小型化（携帯可能）が必要で、高感度リニアアレイ検出器を搭載した小型分光光学系により装置を構成することとした。

3.7.3 入射光学系

高い反射率とコサイン特性を有する拡散板素材フロリロン（Fluorilon-99W – Avian 社製品）^{92) 93) 94)} と光ファイバを組み合わせ入射光学系を構成した。入射光学系コサイン特性と拡散板の反射率を図 52 に示す。広い波長範囲で高い反射率とコサイン特性が得られた。

300～1100 nm という広い波長範囲において迷光を避け、リニアアレイ検出器によりスペクトルを検出するため、ファスティエバートマウント（図 5-c）を採用した^{10) 12)}。このマウントでは高い波長分解能を得るのは難しいが、光回折方向と光軸の軸外しが直交するため、多重回折による迷光は発生しない。また、リニアアレイ検出器の近くには他の光学素子が無いので、広い波長範囲を容易に実現できるという利点がある。

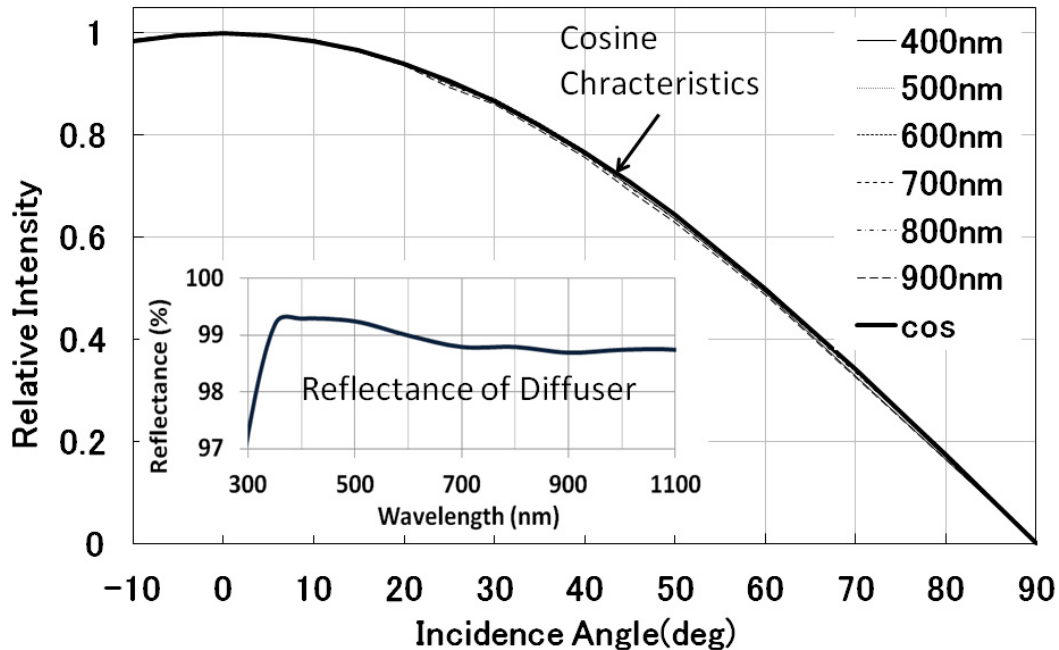


図 52 入射光学系のコサイン特性と反射率^{46) 47) 92)}

3.7.4 フィルタの設計

分光光学系に挿入するフィルタを選定するため、まず、フィルタの無い状態での太陽光信号強度を測定した（図 53）。この波形は、電氣的信号強度であり、太陽光の分光放射照度とは異なり、回折格子、反射鏡、リニアアレイ検出器の波長特性の影響を受けた波形となっている。600 nm 近辺での信号が飽和しないように露光時間を設定すると、300～400 nm、900～1100 nm の波長範囲で信号強度が低く、信号対雑音比が低下することが測定結果と式 61 により予測できる。低い信号強度は、長い露光時間により改善できるが、長い露光時間は全波長領域（全ピクセル）に対し同じ設定となるため、信号強度の高い 400 ～ 900 nm の範囲で信号強度が飽和露光量を超えてしまい測定不可能となる。400 ～ 900 nm の光をフィルタにより低減すれば、長い露光時間が設定可能となり、全波長範囲において適切な信号量となる。図 53 の 400～900 nm の信号強度が 60000 カウントを超さないようにするための透過率を計算した結果を図 54 に示す。図 54 に示す透過率特性を実現すれば、強度の均一化を実現できる。

その他に、分光器内部に発生する二次光と迷光を対策しなければならない。迷光は所定の波長以外の光であり、それがリニアアレイ検出器に入射すると迷光となる。迷光の原因の一つである多重回折^{13) 14)}は、ファスティ・エバートマウントの採用により回避されている。その他に、光学素子表面の散乱、分光器構造体の反射によって迷光が発生する。たとえフィルタ特性により光強度を均一にしても、CCD 上の一つのピクセルの分光感度は、可視領域で高く紫外および近赤外領域で低下しており、紫外領域のピクセルにわずかの可視、近赤外の光が入射しても迷光となる。従って、紫外領域のピクセルには紫外波長以外の光が入射しないようにする必要がある。

全体として強度のバランスをとることと、ピクセル毎に他の波長の光が入射しないようにすることを考えてフィルタ設計を実施しなければならない。

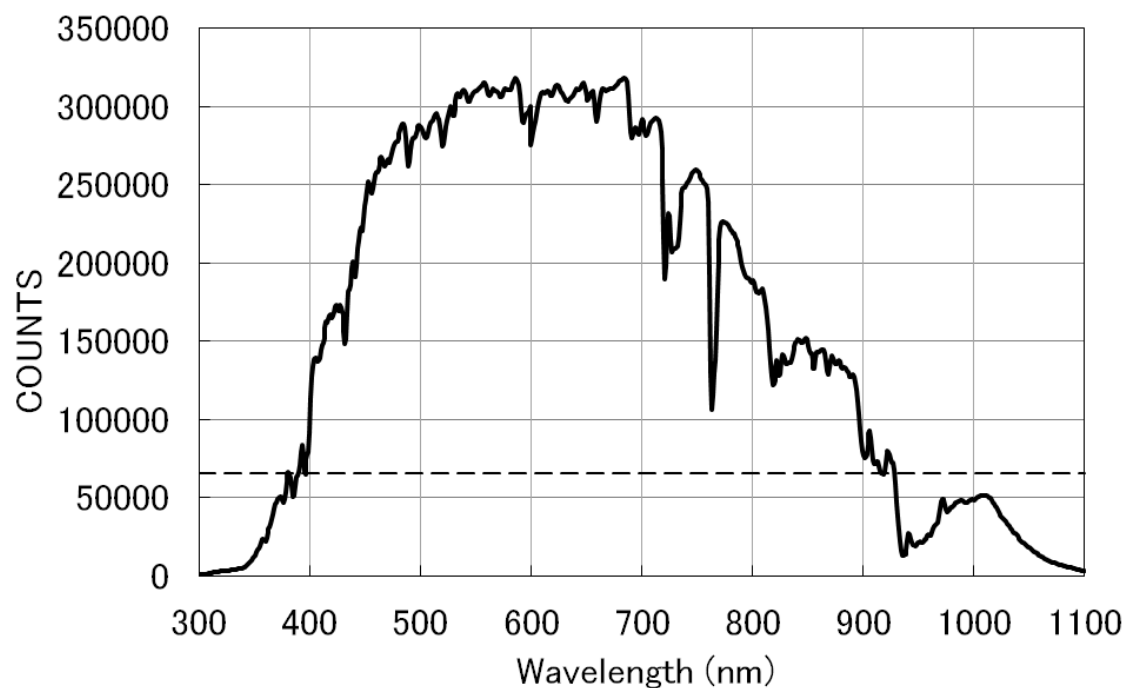


図 53 太陽光測定時の信号強度^{46) 47)}

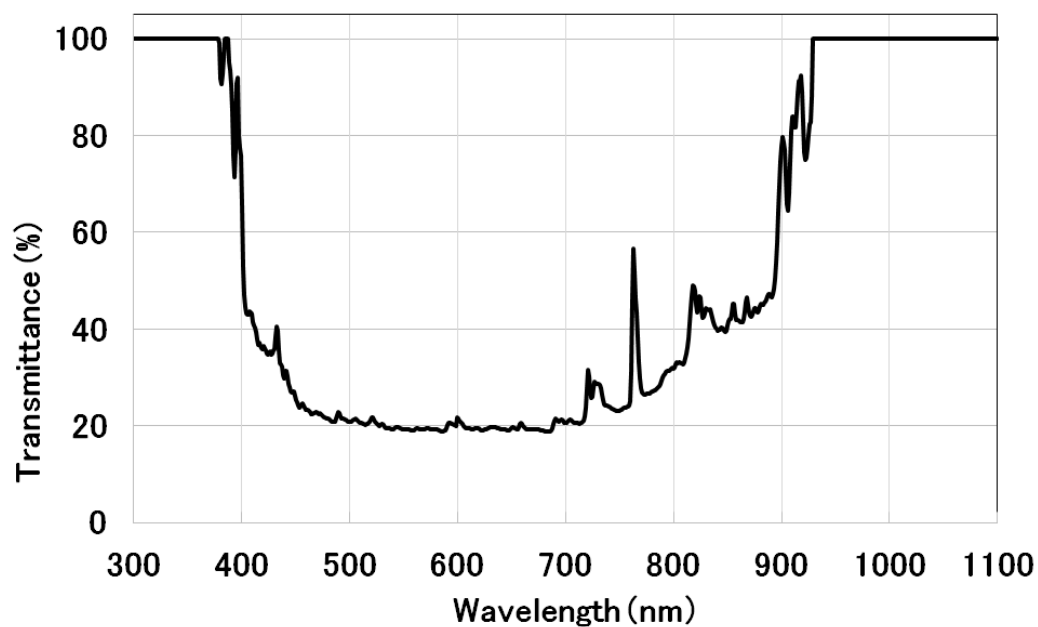


図 54 フィルタの透過特性^{46) 47)}

回折格子分光器による分光計測

入射するスペクトル全体の波長毎のバランスをとり、リニアアレイ検出器のピクセルを特定波長帯にわけてそれぞれの波長帯にフィルタを配置し、その波長帯よりも短波長そして長波長の光を遮断すれば、迷光と、二次光の遮断と強度の均一化を同時に実現できる。

これを実現するためのフィルタの配置を図 55 に示すとおりとした。

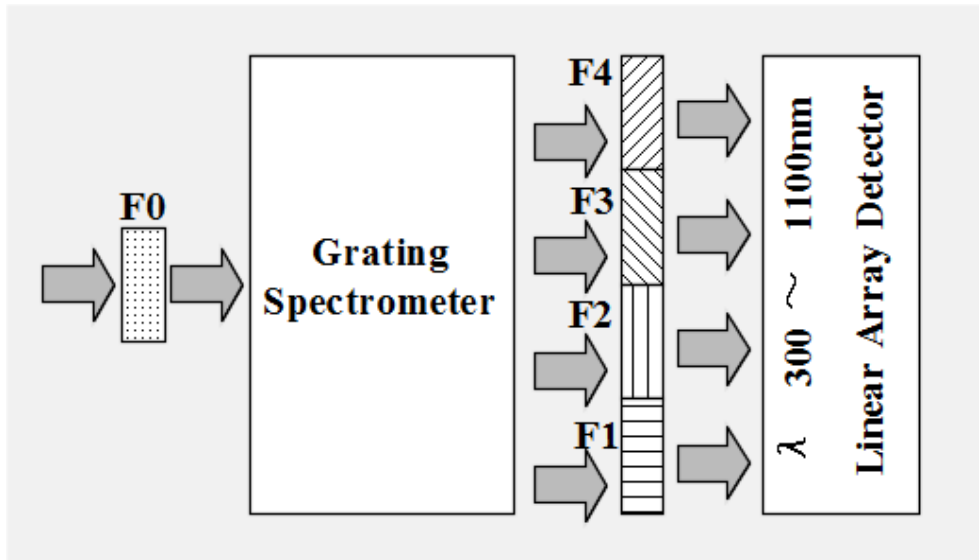


図 55 フィルタの配置 ^{46) 47)}

F0 フィルタは、分光器入射スリット部分に配置され全波長に作用する。*F1*～*F4* は光が分光された後のリニアアレイ検出器の前に配置するため、特定波長範囲に対してのみ作用する。使用した*F0*～*F4*のフィルタの波長範囲とその特性を図 56 に示す。*F0* フィルタは 400～700 nm の強度を低減し、全体の光強度のバランスをとっている。*F1* フィルタは紫外領域のみに作用し、二次光を遮断とともに、迷光となる可視波長の光を低減している。

F2 フィルタは可視短波長領域に作用し、二次光となる 300 nm 以下の光を遮断すると同時に、迷光となる近赤外波長の光を低減している。*F3* フィルタは可視光長波長領域に作用し、二次光となる 390 nm 以下を遮断すると同時に、*F0* フィルタと共に光強度の低減を行い、強度の均一化に必要な透過率を実現している。*F4* フィルタは近赤外波長領域に作用し、二次光となる 550 nm 以下を遮断し、*F0* と共に光強度の均一化に寄与している。

これらのフィルタ組合せの透過率は図 57 に示すとおりであり、強度の均一化、迷光・二次光の遮断を実現している。こうして実現されたフィルタの組合せ特性により、信号対雑音比の向上と迷光レベルの低減、二次光の遮断が期待される。

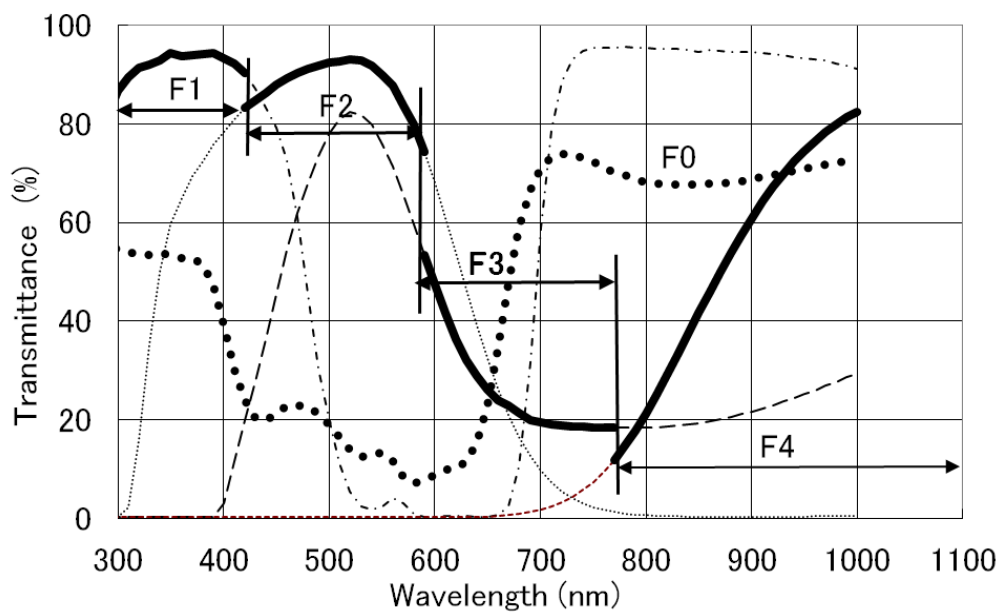


図 56 使用したフィルタの特性^{46) 47)}

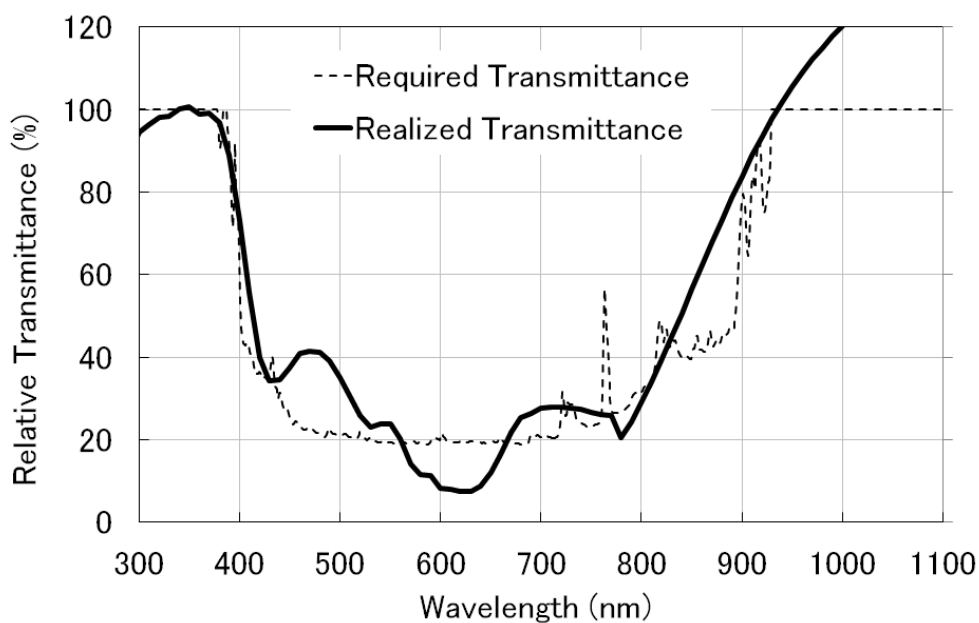


図 57 実現されたフィルタの透過率特性^{46) 47)}

3.7.5 小型分光放射計のブロックダイアグラム

製作した装置外観とブロックダイアグラムを図 58 に示す。装置本体外観は、寸法 90×110×170mm、重量 1.0Kg と小型・軽量で、片手で持つことができる。

入射光学系（反射型拡散板）と装置本体は光ファイバにより接続されており、自由な測定が可能である。分光放射計出力は、USB インターフェイス経由でコンピュータに取り込まれ、計算処理により分光放射照度が算出される。

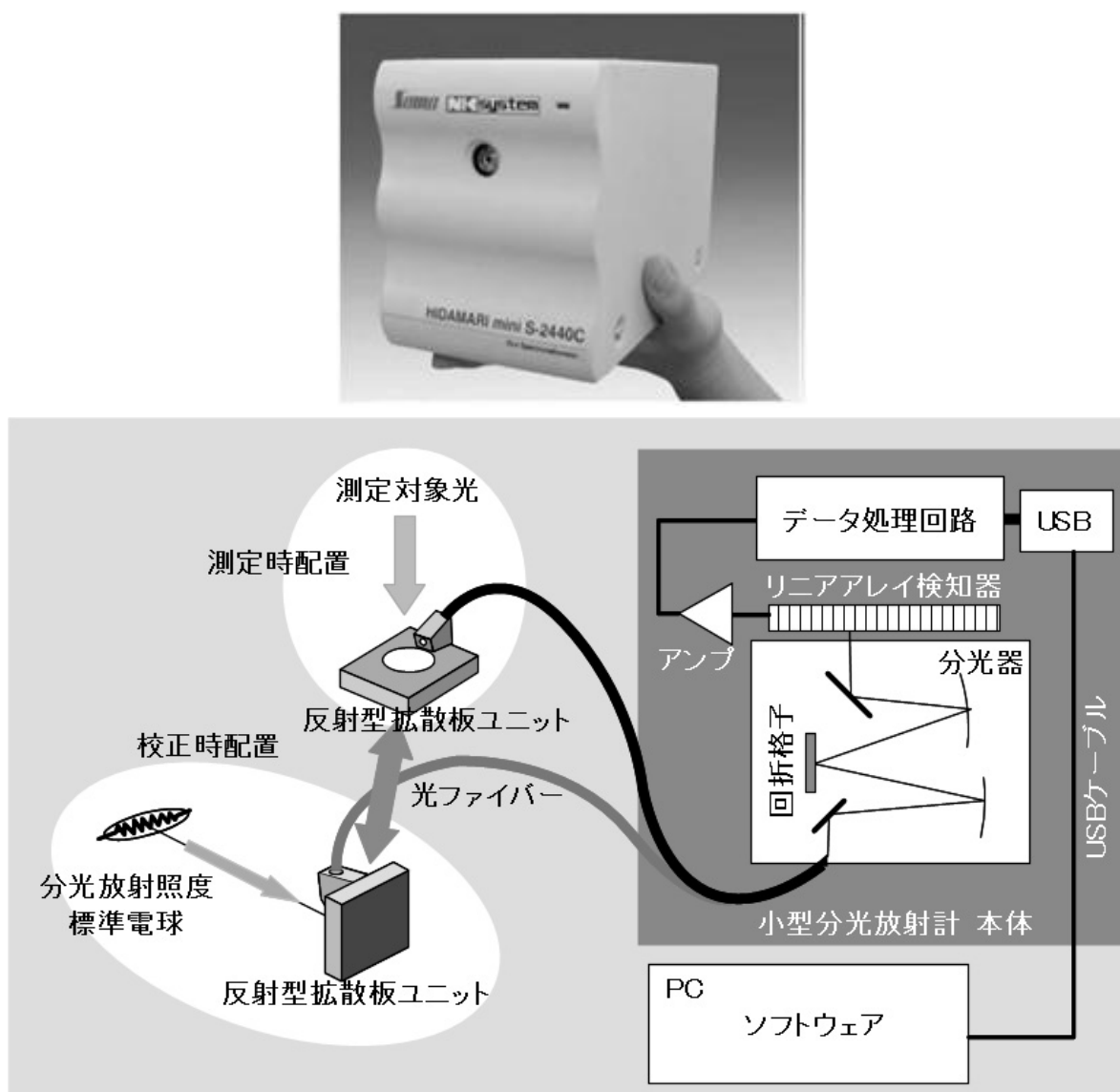


図 58 小型分光放射計のブロックダイアグラム ^{46) 47)}

上 小型分光放射計本体外観

下 小型分光放射計 全体ブロックダイアグラム

3.7.6 信号対雑音比—従来装置との比較

開発した装置と従来装置の測定性能を比較した。比較のために、安定で、太陽光に近似した強度とスペクトルを有するソーラシミュレータを測定した。従来装置の測定波長範囲は、350～1050 nm でそれ以上の範囲は信号対雑音比が低く、測定不可能であったが、開発した装置では 300～1100 nm の範囲の測定が可能となっている。従来装置の分光放射照度測定結果をグラフ上、見やすいように上にずらして重ね書き表示した（図 59）。

開発した装置は、従来装置に比し、信号対雑音比が高く、従来装置で観測できなかった 300 nm、1100 nm 近辺でも小さな信号変化を明瞭に捉えることができることがわかる。

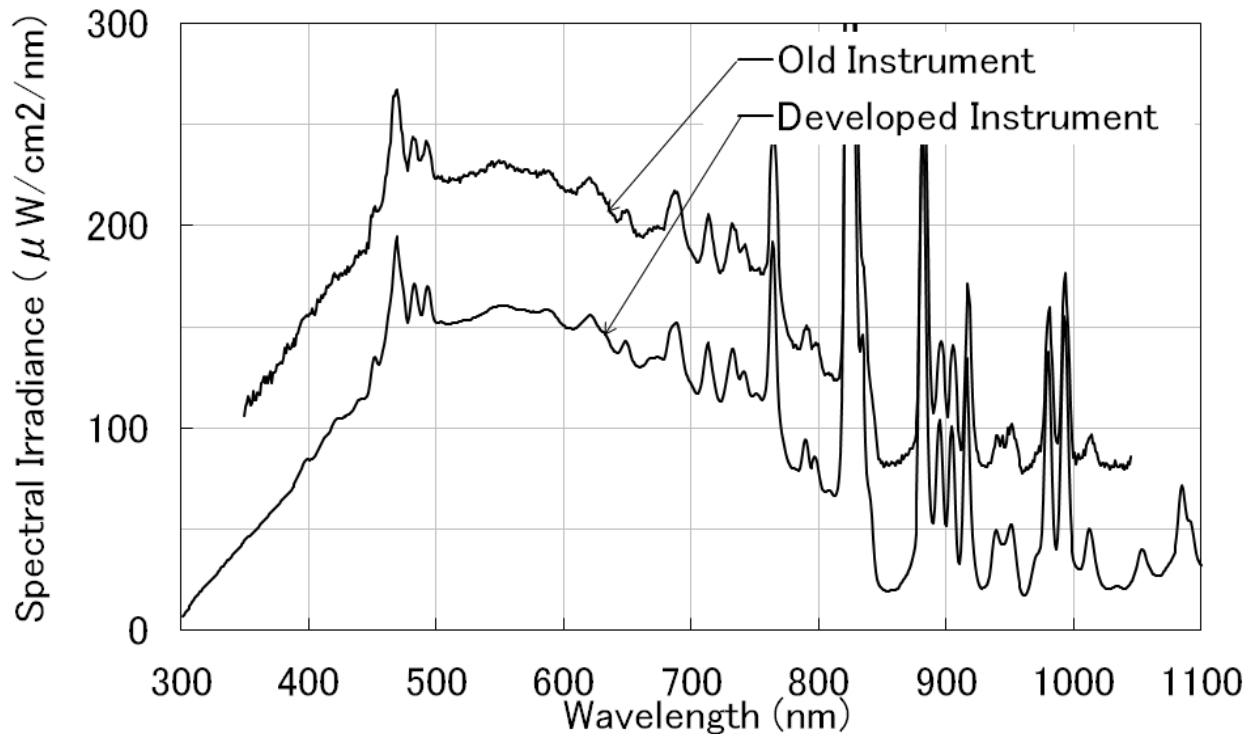


図 59 従来装置との測定比較^{46) 47)}

回折格子分光器による分光計測

300 ～ 420 nm の波長範囲を拡大して図 60 に示す。開発した装置は従来装置に比し、高い信号対雑音比となっている。迷光が存在する場合、300 nm に近い波長で測定値が上昇するが、そのような傾向も無く、正確な測定が行われていると考えられる。300 ～ 350 nm の測定が可能となったことで、太陽光中の UVB・UVA の正確な評価が可能となった。

可視波長範囲の 400～600 nm の範囲での比較を図 61 に示す。この範囲でも開発した装置は高い信号対雑音比を示し、高精度の色度座標の評価が可能であることがわかる。

図 62 に、900～1100 nm の範囲での開発した装置と従来装置の比較を示す。従来装置は、1050 nm に近づくにつれ、信号対雑音比が低下している。開発した装置では、1100 nm まで高い信号対雑音比により正確に測定されている。

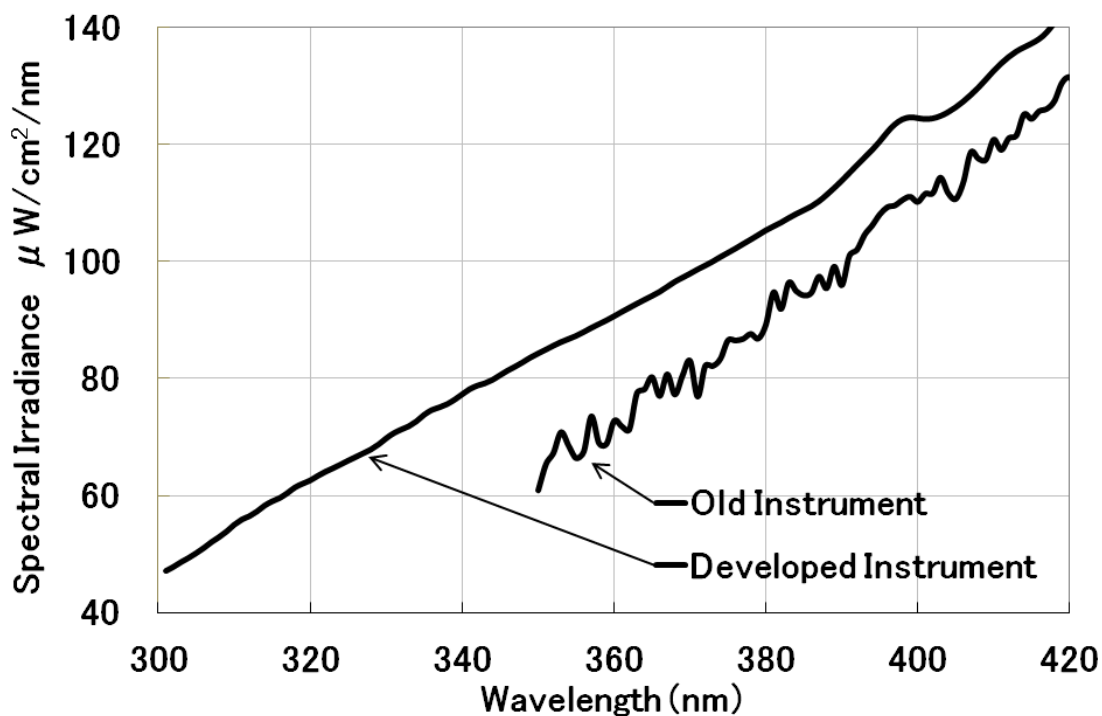


図 60 紫外波長領域測定比較^{46) 47)}

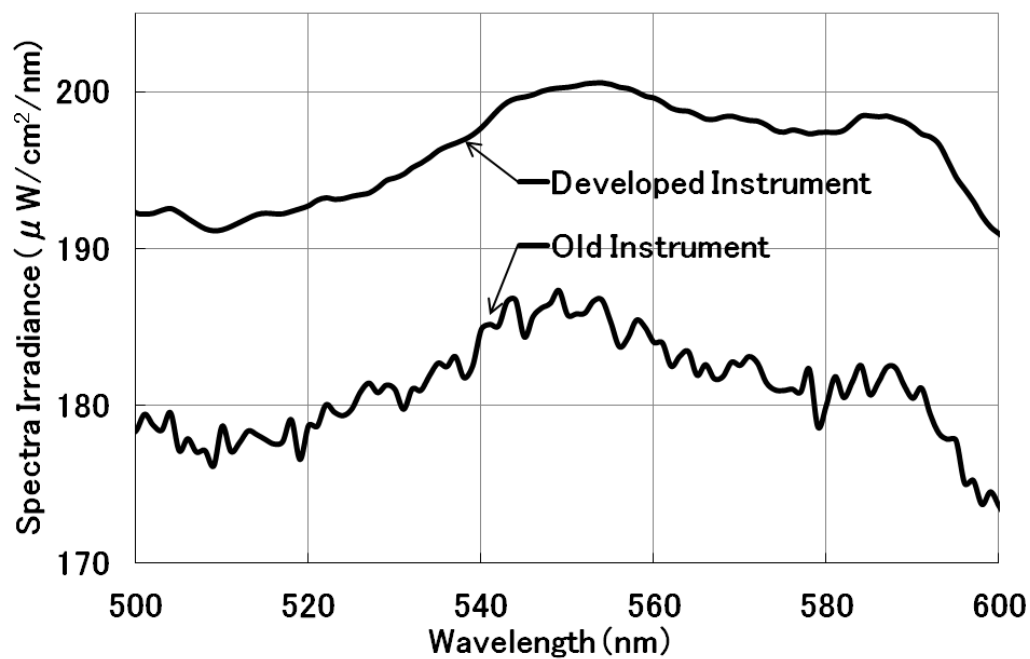


図 61 可視波長領域の測定比較^{46) 47)}

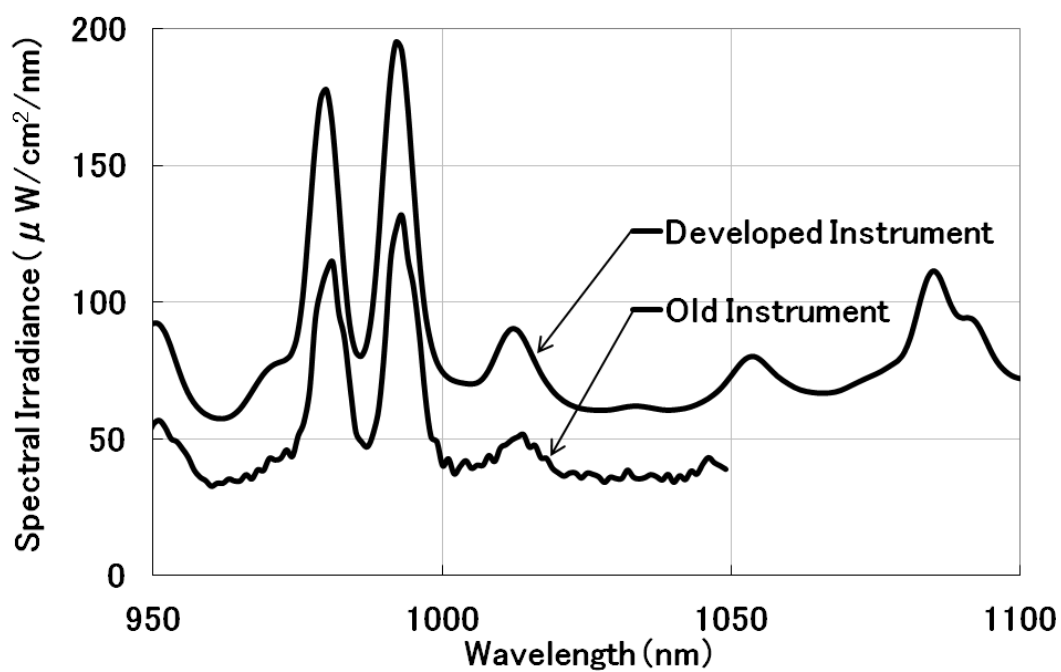


図 62 近赤外領域の測定比較^{46) 47)}

回折格子分光器による分光計測

入射光を遮断した状態で 10 回の繰り返し測定を行い、その分散を測定値のばらつきとし、従来装置との比較結果を図 63 に示した。この値は、どこまで微弱な光を測定できるかを示すものであり入力換算雑音 (NEP Noise Equivalent Power) と呼ばれる。縦軸は対数表示であり、開発装置は従来装置に比較し、入力換算雑音は 10 倍程小さい値となっている。特に測定が困難な、紫外、近赤外波長領域では、100 倍の信号対雑音比の違いがあることがわかる。

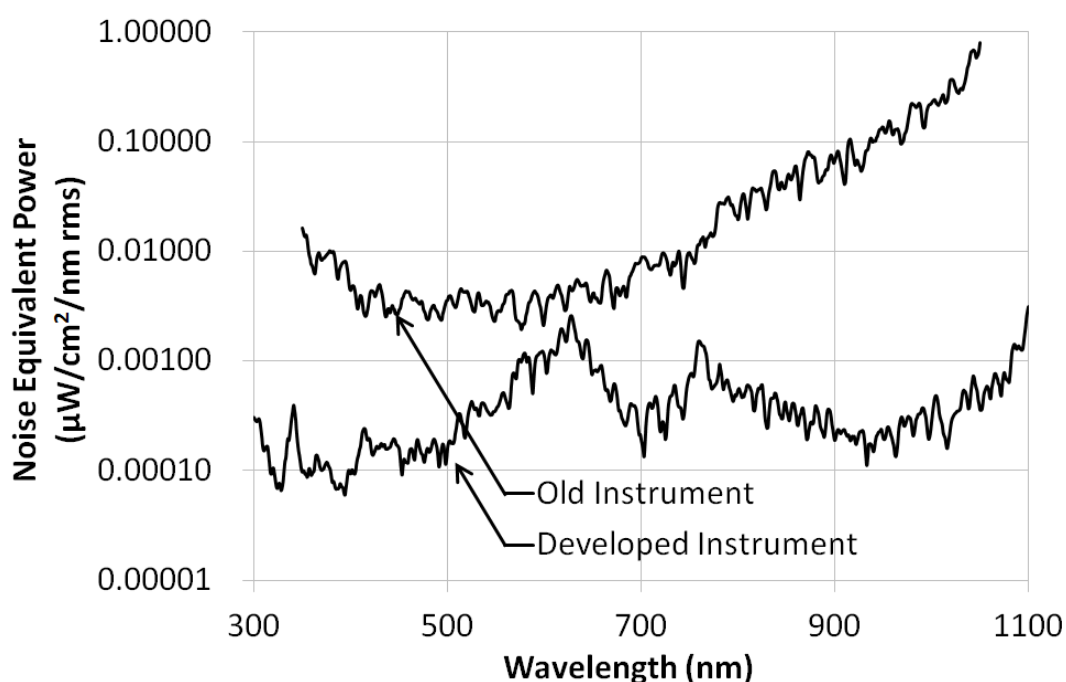


図 63 従来装置との入力換算雑音量の比較^{46) 47)}

3.7.7 迷光 - 従来装置との比較

分光放射計の迷光の試験方法は、JIS Z 8724.1997⁵⁰⁾ の箇条 4.2.3 (3) 迷光 に示されており、タングステン電球をシャープカットフィルタと組み合わせて測定するものである。

シャープカットフィルタは、遮断波長よりも短い波長では透過率はゼロとなる。シャープカットフィルタを挿入しない時と、挿入した時との光源の測定値の比を透過率とする。こうして測定された透過率は、迷光が存在する場合には、遮断波長よりも短い波長でゼロとならない。遮断波長以下の波長の透過率の値により迷光の量を確認できる。JIS Z 8724.1997⁵⁰⁾では、遮断波長以下の透過率の値が 1 % 以下であることを必要条件としている。

この方法により、従来装置と開発した装置の迷光を比較した。開発した装置は、測定目的が太陽光なので、白熱電球ではなく、ソーラシミュレータを光源としてシャープカットフィルタの測定を実施した。図 64 に測定結果を示す。これからフィルタの分光透過率を算出し図 65 に示した。

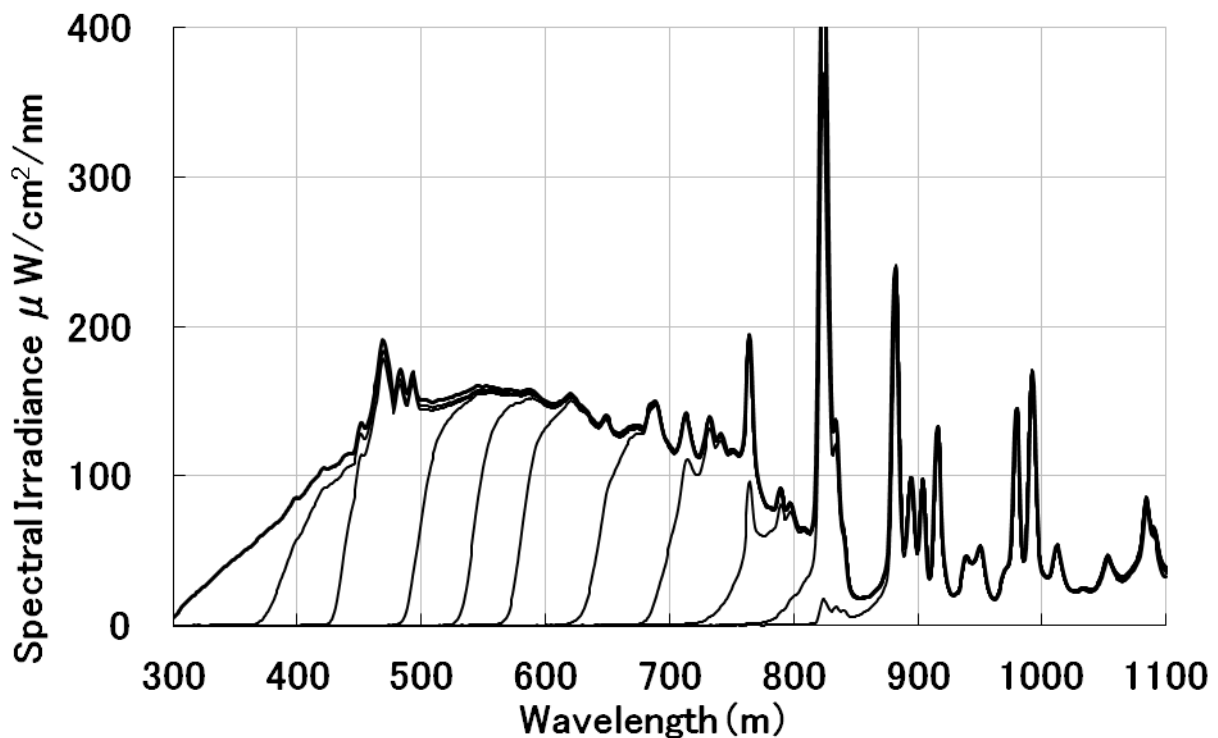


図 64 フィルタによる迷光量の測定^{46) 47)}

回折格子分光器による分光計測

図 65 のフィルタ透過率は、従来装置では、400 nm 近辺で 2 % 、350 nm では 10 % を超えており、迷光が大きいことを示す。開発装置では、300 ～ 400 nm の波長範囲で透過率は低く、300 nm でも 1 % 以下と、迷光レベルが低いことがわかる。この測定の光源として使用したソーラシミュレータは AM1.5 に近似されているため、300 nm での光強度は $6\mu\text{W}/\text{cm}^2/\text{nm}$ と低く迷光は発生しやすい。しかし、迷光は図 65 から 1 % 以下となっており 300 nm における迷光は $0.06\text{ nW}/\text{cm}^2/\text{nm}$ 程度である。このように低い迷光レベルが達成されているということは、分光器の高い迷光除去率を証明するものである。これは、装置に組み込まれたフィルタによる強度の均一化と迷光遮断処理の効果が有効に動作している結果と考えられる。

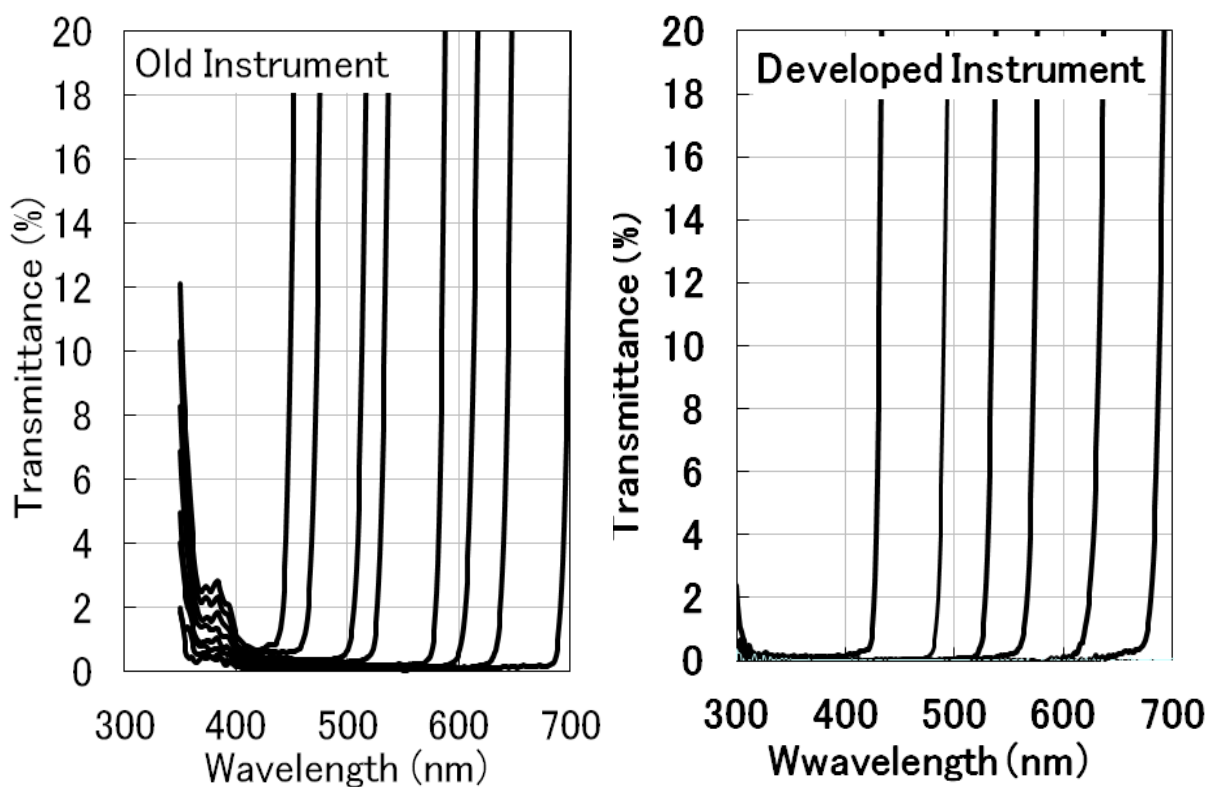


図 65 従来装置との迷光量の比較^{46) 47)}

左 従来装置 右 開発装置

3.7.8 小型分光放射計による測定

a) スペクトルの測定—測定比較

開発した装置により屋外太陽光を測定した結果を図 66 に示す。全波長範囲にわたり、良好な信号対雑音比と安定度で測定されている。

宇宙航空研究開発機構保有のソーラシミュレータ（AM0 スペクトル近似）のスペクトルを測定し、波長走査型の大型ダブル回折格子分光器（焦点距離 250 mm）の測定結果と重ね書き比較したものを図 67 に示す。二つのグラフは、一致しており、開発した装置は大型の分光器と同じ精度を持っていると考えられる。

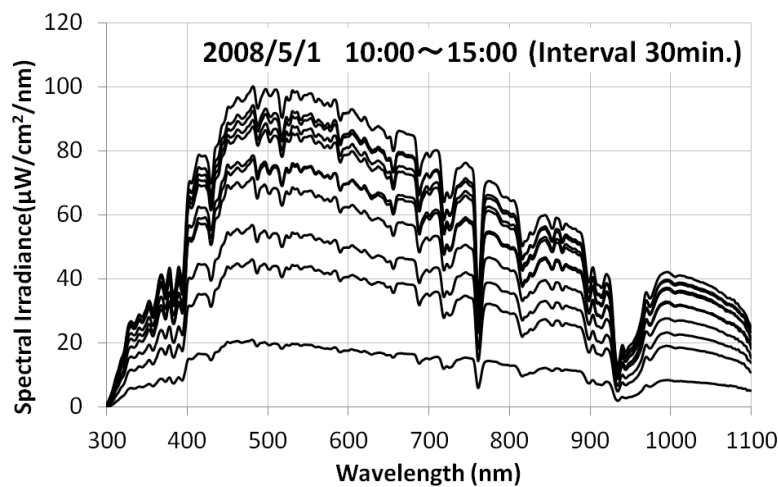


図 66 小型分光放射計による太陽光分光放射照度測定 ^{46) 47)}

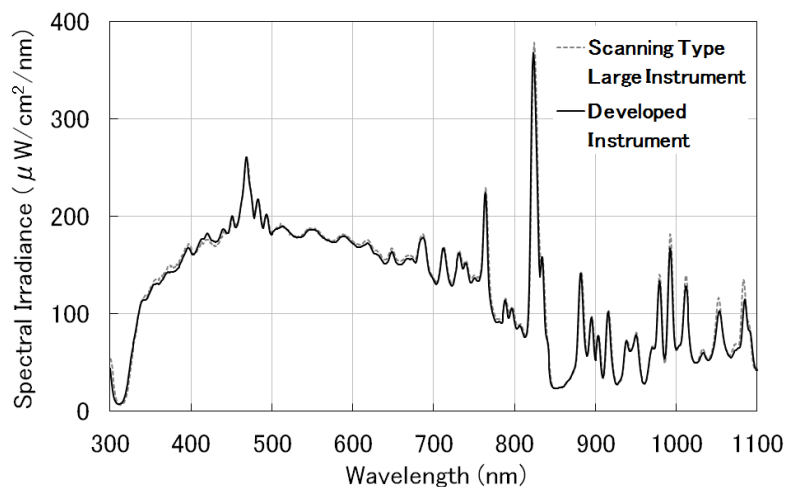


図 67 大型装置とのソーラシミュレータ測定比較 ^{46) 47)}

b) 分光放射光量子計としての測定と応用

分光放射計の測定結果から PPFD 値の算出が可能で、開発した小型分光放射計にこの計算機能を付加したものを分光放射光量子計と呼んでいる。図 68 に測定した屋外太陽光および日本医化器械製 N プランターガラス、一般網入りガラス、省エネ遮熱ガラスにより構築された温室内部での太陽光の分光放射照度、表 10 にそれをもとに算出された各種パラメータを示す。

温室用に製作された日本医化器械製の N プランターガラスは、可視域透過率が高く、他のガラスより高い PPFD 値を得られることが測定から判明した。本装置の波長範囲は 300 ～ 1100 nm となっているので赤外の IR 値（800 ～ 1100 nm の積分値）、および紫外の UV 値（300 ～ 400 nm の積分値）の評価も可能である。N プランターガラスは、IR 値、UV 値の抑制効果が高く温室用ガラスとして高い性能を有している（表 10）。

分光放射光量子計の測定結果から光合成 PPFD 値の他に、光形態形成の各種作用関数、クロロフィル、 β カロテンの吸収などの重み付け積分をした値を算出できる。これらのパラメータによる色々な評価により太陽光、温室、インキュベータ、植物工場における効率の高い植物育成が可能となる。

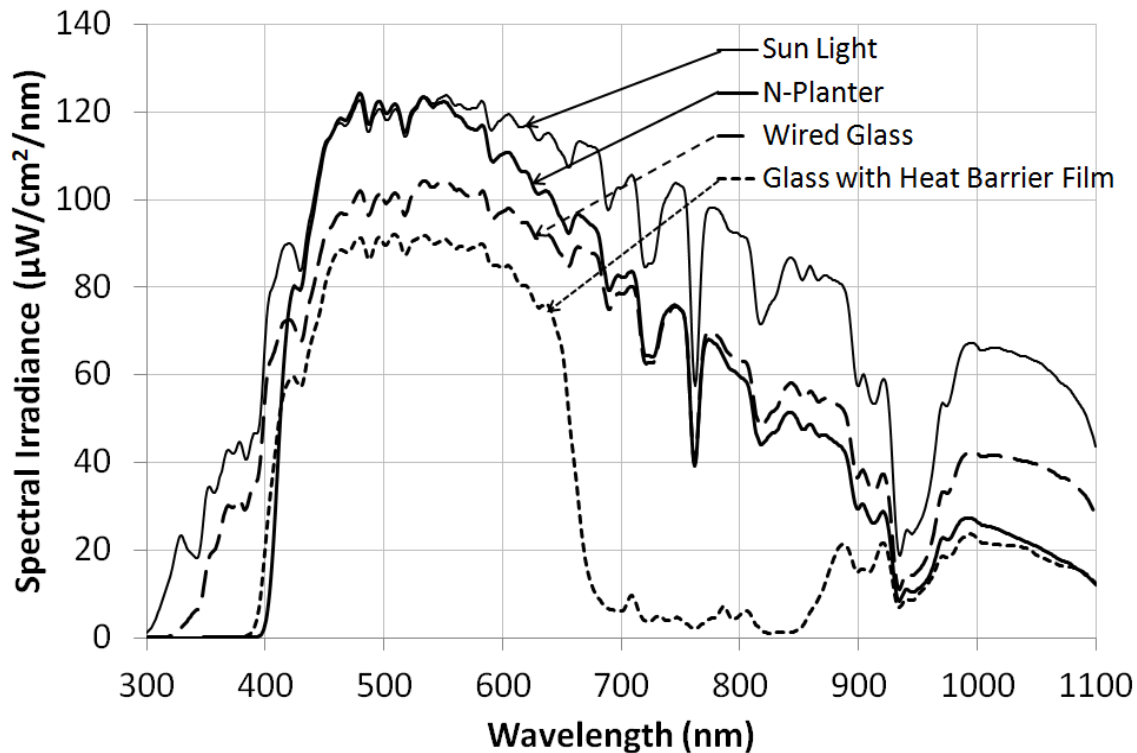


図 68 PPFD 算出のための応用測定例^{46) 47)}

回折格子分光器による分光計測

表 9 各種パラメータの算出評価結果^{46) 47)}

	PPFD	lux	UV	IR
太陽光	1559	87363	88.7	908
N プランターガラス	1433	84760	0.4	345
省エネ遮熱ガラス	953	63456	3.4	291
一般網入りガラス	1272	72785	52.0	569

・研究成果 2-6-1 のまとめ

分光放射計は光の環境評価に必要な分光放射照度を計測する装置として重要である。環境評価のためには、小型・可搬型で太陽光、太陽光に類似のスペクトルの測定が可能でなければならない。

測定対象を太陽光または太陽光近似のスペクトルと限定し、事前の信号強度測定結果に基づきフィルタを最適設計する（3.7.4 項参照）ことにより、全波長範囲（300～1100 nm）にわたり高い精度を実現した。

開発された小型分光放射計は、広い波長範囲（300～1100 nm）で安定に測定可能であり、太陽光測定以外にも各種光源の分光放射照度測定に役立つ。

ここに示した分光放射計の開発方法は、他の分光測定装置にとっても有効な方法である。開発した装置の高い性能は、広く認められ東京ベンチャー大賞特別賞を受賞した（付録 図 131）。

3.8 各種分光放射計の設計・開発（研究成果 2-6-2）

3.8.1 大型分光放射計の開発

1976 年のオイルショックに連動しサンシャイン計画が開始され、太陽電池の研究が始まった。太陽光などの太陽電池の照射光の分光放射照度測定のための分光放射計を開発し、産総研（当時 電総研）に納入した⁴¹⁾。分光放射照度標準電球とマイコン（Intel 8080）を組み込んだ日本初の対話型専用分光放射計であった。

装置のブロックダイアグラムを図 69 に示す。主分光器は回折格子ツェルニー・ターナ型分光器であり、それに連動してプリズム分光器が動作し、低い迷光レベルを実現した。測定信号処理には、VF（Voltage-Frequency）変換処理方式による AD 変換処理システムを搭載し、広いダイナミックレンジ（17bit 相当）で安定な測定を可能にした。

開発した装置は、太陽光近似光源のスペクトル測定に使用された⁴¹⁾。280 nm ～2500 nm という広い波長範囲を安定して測定する装置と技術を、今から 40 年ほど前に確立した。

このモデルは、その後、回折格子ダブルモノクロメータに改良され、産業技術総合研究所、日本品質保証機構、電気安全環境研究所、宇宙航空研究開発機構殿にて太陽電池研究、照明光源メーカでの色度座標管理測定に使用された（図 70）。宇宙航空研究開発機構殿保有の AM0 ソーラシミュレータ測定データを図 71 に示す。

更に高い精度を目指した絶対分光放射計も開発され「基準太陽電池の校正システムの根幹を担う装置」として産業技術総合研究所において使用されている（付録図 132）。

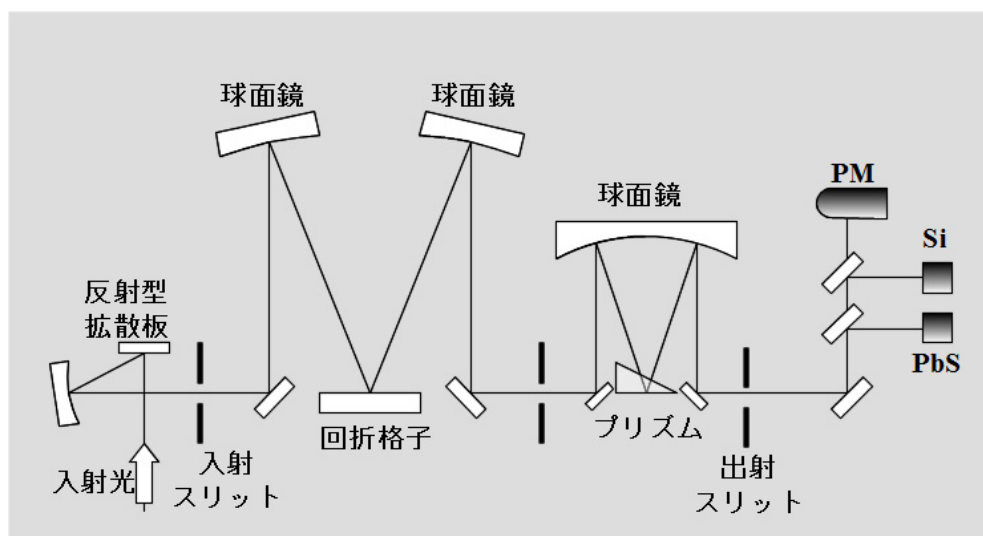


図 69 大型分光放射計 OSMO-504



図 70 OSMO504 型分光放射計 (宇宙航空研究開発機構殿保有)

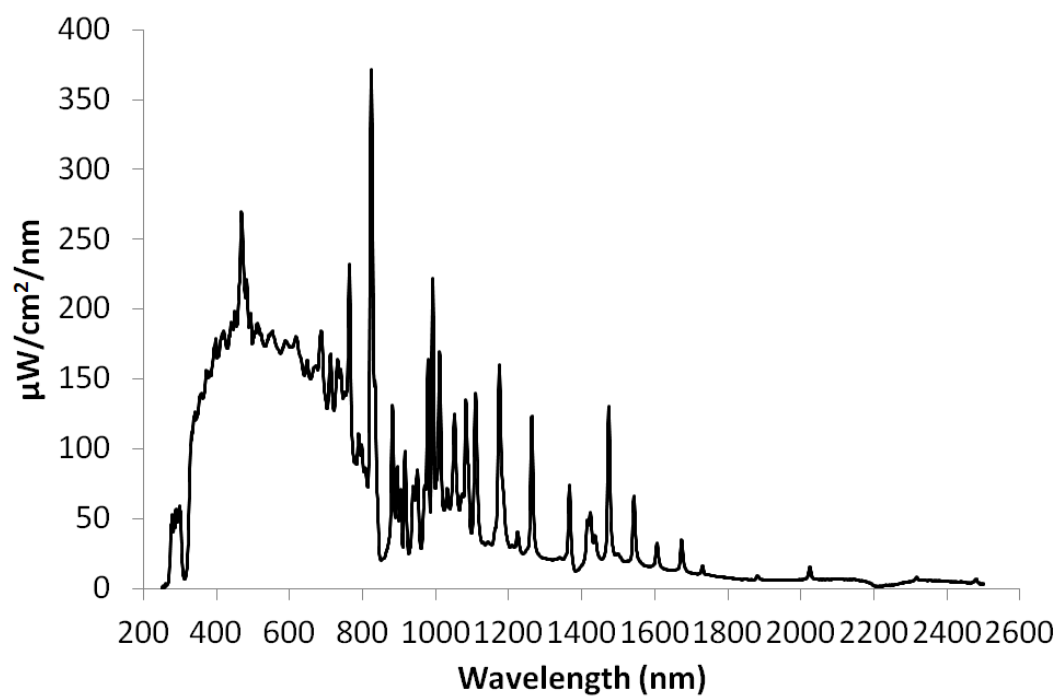


図 71 ソーラシミュレータの分光放射照度測定 (OSMO-504)

宇宙航空研究開発機構殿保有 AM0 ソーラシミュレータ

3.8.2 可搬型分光放射計の設計 MSR-7000 型

屋外環境での分光放射照度測定の実用化のため 1985 年に国内初の可搬型分光放射計 MSR-7000 を開発した。光学系、電気系を全て一つの筐体に組み込み、取手をつけた（図 72）。取手のついた分光放射計は国内初であり、重量はやや重く 15 kg であったが、筐体中に、200 nm ～ 2500 nm の波長範囲の測定機能をすべて組み込み、回折格子走査型としては短時間（2 分 30 秒）の測定を可能とした。

装置のブロックダイアグラムを図 73 に示す。小型装置であっても高性能を維持するため分光器は焦点距離 350 mm の大型回折格子シングル分光器とした。回折格子と球面鏡の間の距離と軸外し角度により迷光を回避した¹⁵⁾。検知器は、波長帯毎に 4 種類を切り替え使用した。波長帯毎に最適な検知器を選択利用する（表 11）ことにより広い波長範囲で低い入力換算雑音を実現した（図 74）。

迷光が問題になると予測された紫外波長領域では、可視波長領域に感度の低いソーラブラインド型光電子増倍管と紫外バンドパスフィルタを共用し、200 nm からの測定を可能とした⁴²⁾。この手法により紫外領域での迷光レベルを低く抑え、紫外太陽光分光放射照度の測定を可能とした（図 75）。本装置の開発当初の 1980 年代は、気象庁気象研究所の忠鉢氏らによる日本の南極昭和基地の観測データの国際発表を初めとするオゾンホールの問題が大きく取り上げられ⁹⁵⁾たため、この装置を使用した屋外での紫外波長領域測定は話題となった⁹⁶⁾。

表 10 波長範囲と検知器^{42) 43)}

波長範囲 (nm)	検知器
280～300	光電子増倍管（ソーラブラインド型）
280～800	光電子増倍管（S-20）
800～1100	シリコンフォトダイオード
1100～2500	PbS（電子冷却）

回折格子分光器による分光計測



図 72 可搬型分光放射計 MSR-7000^{42) 43)}

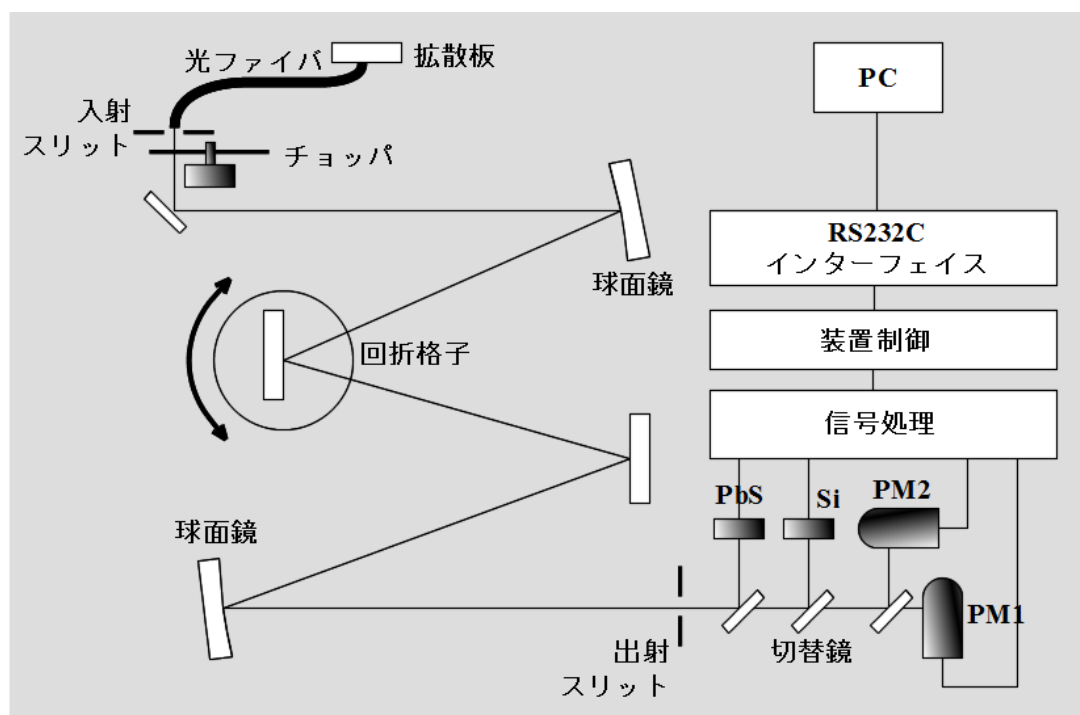


図 73 可搬型分光放射計 MSR-7000 ブロックダイアグラム^{42) 43)}

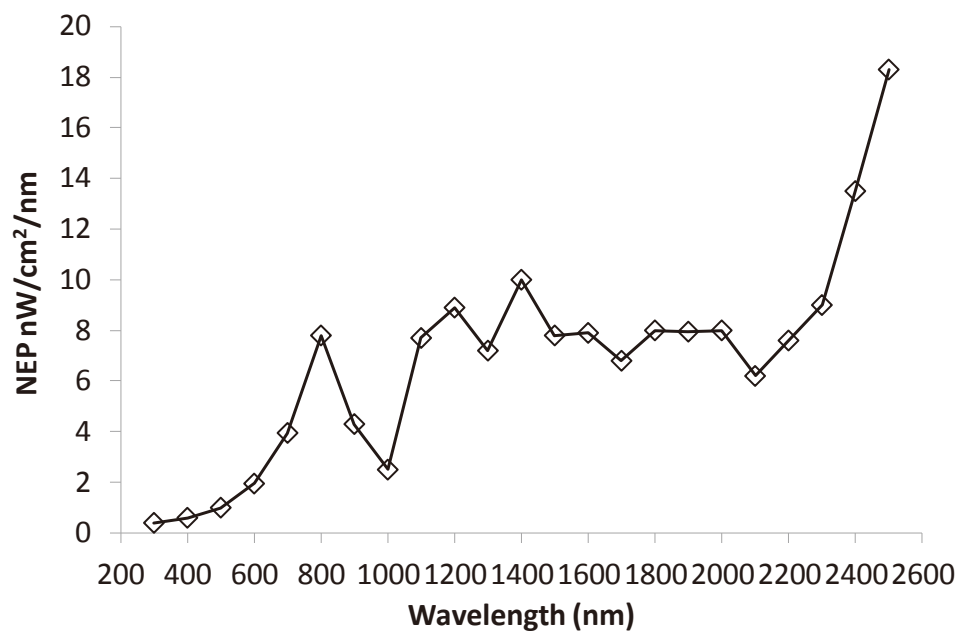


図 74 MSR-7000 入力換算雑音^{42) 43)}

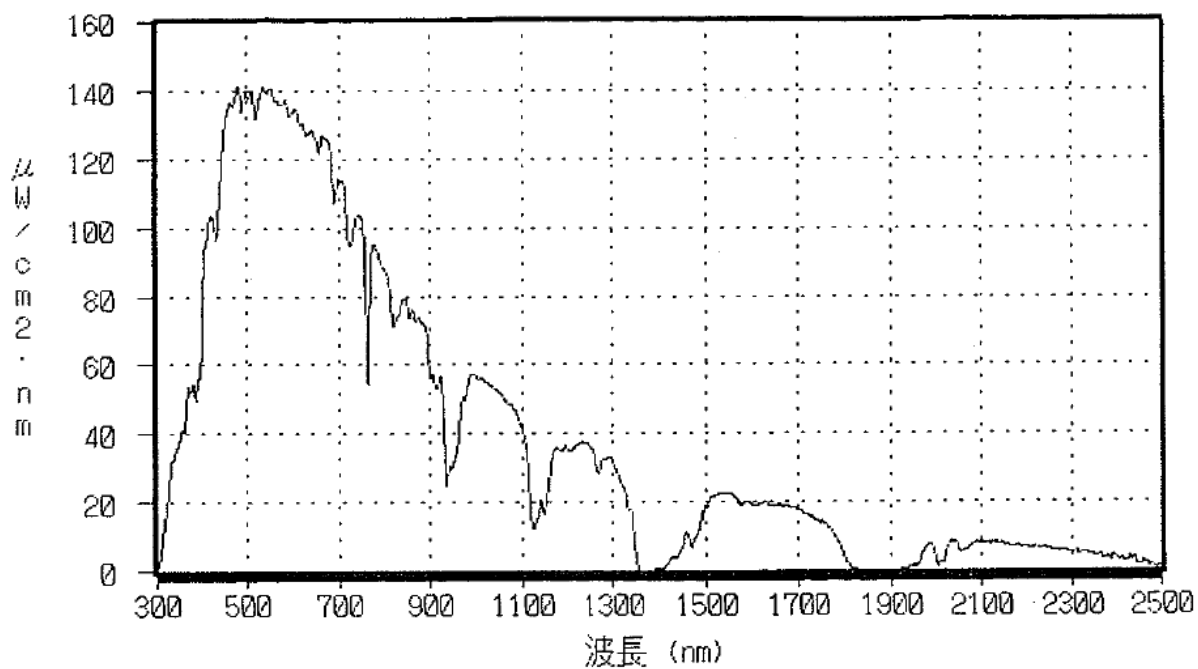


図 75 MSR-7000 による太陽光分光放射照度測定^{42) 43)}

・研究成果 2-6-2 のまとめ

下記の二種類の分光放射計を開発した。

大型分光放射計 OSMO 504

国内初のマイコン制御型本格的対話型分光放射計（1977 年開発）であり、高い性能（感度・ダイナミックレンジ・安定度）から高精度測定が必要な場面、特に、太陽電池の研究、光源の測色に利用されている。

可搬型分光放射計 MSR-7000

可搬・携帯型の分光放射計として国内初の装置であり、小型ながら、200 nm ～ 2500 nm の広い波長範囲をカバーし、主として太陽光、屋外環境での測定を中心としてひろく利用されている（1985 年開発）。

3.9 まとめ

日本の分光放射計に関する技術レベルは世界のトップクラスである。これは、戦後日本の苦しみから生まれた宝物といってもいい。しかし、分光放射計から得られたデータの利用においては、まだ詳細な検討をする余地がある。

- ・ 測色において分光放射計の極限波長分解能、波長ずれ、機械的スリット幅の設定が及ぼす影響の解析を実施した。
- ・ 太陽電池評価においては、分光放射計に必要な波長分解能を解析した。太陽電池分光感度特性と太陽光スペクトルの波長依存性をフーリエ展開により解析した。また分光装置の波長感度の影響による歪みを解析した。これらの結果から、分光放射計は 5 nm、分光感度測定装置は 20 nm の波長分解能が適していることを明かにした。
- ・ 小型分光放射計について、広い波長範囲を低迷光レベルと高いダイナミックレンジで測定可能な装置を開発した。その開発方法、装置技術について説明をした。
- ・ 各種の分光放射計について開発方法特徴を説明した。

大型分光放射計 OSMO 504

可搬型分光放射計 MSR-7000

第 4 章

近赤外分光計

第4章 近赤外分光計

4.1 概要

本章では、近赤外分光計の分光技術についての解析結果を示す。

4.2 項には近赤外分光とその歴史を、一般的に知られていない重要な側面と共に記述した。

4.3 項には、近赤外分光計において、装置の雑音の影響とその対策、分光器性能と推定精度の関係、照射集光光学系の考え方を示した。近赤外分光計を考える上に重要であり、今まで見逃されていた内容を明確にした。

4.4 項には、装置を開発する際の手順・手法を示した。近赤外分光において、装置性能が推定精度にあたえる影響は大きい。開発の際には、事前に必要な装置の性能を把握し、目標仕様を決定してから設計を開始することが必要である。装置の仕様の決定から装置製作までの手順を説明した。

4.5 項には、これまで研究・提案された機差の対策方法を示した。1 台の近赤外装置-親機で確立された検量線を他の装置-子機で使用した場合に同じ値が得られないことがあり、それを機差と呼んでいる。機差の発生は近赤外分光の発展を阻害する。ここに示すこれまでに提案された機差の対策方法は、子機において得られたスペクトルまたは推定値から更に良好な推定値を得ることを目的としたもので重要であるが、機差の原因を追求したものではない。

4.6 項には、機差の原因について解析した結果を示した。この理論的解析結果を 7 台の装置で検証した。機差の原因解析について初の報告である。近赤外分光の今後の発展のために、この結果は重要である。

4.7～4.10 項には、これまでに開発した近赤外分光装置についてその特徴と技術を示した。4.7 項では、豚肉脂質測定装置について詳細に記した。現場対応の脂肪酸組成値測定装置は他に例が無く新規性が高い。4.8～4.10 項では、エコフィード測定装置、挽肉測定装置、牛血液測定装置、木材品質オンライン評価装置についてその開発結果を示した。

4.2 近赤外分光とその歴史

ニュートンによるスペクトルの発見¹⁾以来、分光学は発展を続けてきた。赤外吸収、紫外・可視吸収、ラマン散乱は、その現象が発見された当時の技術レベルにより得られたスペクトル波形（ピーク位置、ピーク高さ）から物質情報を容易に得ることができた⁸⁾。そのため現象が発見されてから、すぐに分析の手法として応用が広まった。

しかし、近赤外分光スペクトルは、その存在が発見された当時の技術では、スペクトル波形からなんの物質情報も得ることができなかったため、長い間、近赤外吸収スペクトルには意味のある情報は含まれていないと判断されていた。

1960年代後半から1970年代にわたり、電子技術、コンピュータ技術の進歩はめざましいものがあつた。カールノリス博士はこれらの技術を駆使し、近赤外スペクトルの中の微小信号変化を、信号対雑音比の高い検出システムとデータ処理を組み合わせで取りだし、それを使用して成分の定量に成功した⁹⁷⁾。この成功以来、近赤外分光は物質の成分定量の手法として広く利用されるようになった⁹⁸⁾⁹⁹⁾。

すべての近赤外解説書には、カールノリス博士の近赤外分光の成功は電子技術、コンピュータ技術の進歩によると記述されている。しかし、近赤外分光においてこれらの技術がどのように役立ったかを紹介した例は無い。カールノリス博士は電子工学の専門家で、分光の専門家ではなかったため、従来の紫外・可視吸収、赤外分光とは異なる新しい手法で装置の雑音を低減したことについて、その手法、内容を強調することはなかった¹⁰⁰⁾。そのため、近赤外分光の装置技術の核となる重要な雑音低減技術の部分がいまだによく理解されていない。このことが装置開発者に大きな誤解を与え、近赤外分光計の製作、運用に問題をおこす場合が少なからずあつた。本論文では、カールノリス博士が見つけた近赤外分光計の基本技術の本質を明確に示すと共に、装置の開発方法、機差の原因解析そして装置の開発成果を示す。

4.3 装置と測定精度

4.3.1 近赤外分光と雑音

図 76 に近赤外分光の測定例を示す¹⁰¹⁾。これは牛挽肉の吸光度スペクトルで、吸光度が高、中、低の三つの試料のスペクトルをサンプルとして示している。このスペクトルから挽肉の 40 種類以上の脂肪酸について、組成値を推定可能である¹⁰¹⁾。このスペクトル波形を目視観測した場合、そんなに多くの情報が含まれているとは感じられない。

一方、赤外吸収スペクトルの波形は、図 77 に示すように、数多くの鋭い吸収ピークを目視で確認可能であり、各々のピークはこれまでの数多くの研究^{8) 9)}により、それぞれの分子振動によるものであるかが解析されてきた。

図 76 に示す挽肉のなだらかなスペクトル波形には目視で判別できるピークはないが、その二次微分スペクトル（図 78）を算出すると、スペクトルの微細構造の存在を確認できる。きれいな二次微分スペクトルを得るためには測定された元のスペクトル波形中の雑音が小さくしなければならない。スペクトルを二次微分すると、ほんのわずかの雑音が大きな値の変動となって表れるからである。雑音の少ないスペクトルでなければ、きれいな二次微分スペクトル波形を得ることはできない。図 78 の二次微分スペクトルでは縦軸スケールが図 76 のスペクトル波形の縦軸スケールが概略 100 倍以上に拡大されている。測定の雑音が小さければ、このようにきれいな二次微分スペクトルが取得可能であり、こうして得られた微細構造から成分定量が可能となる。

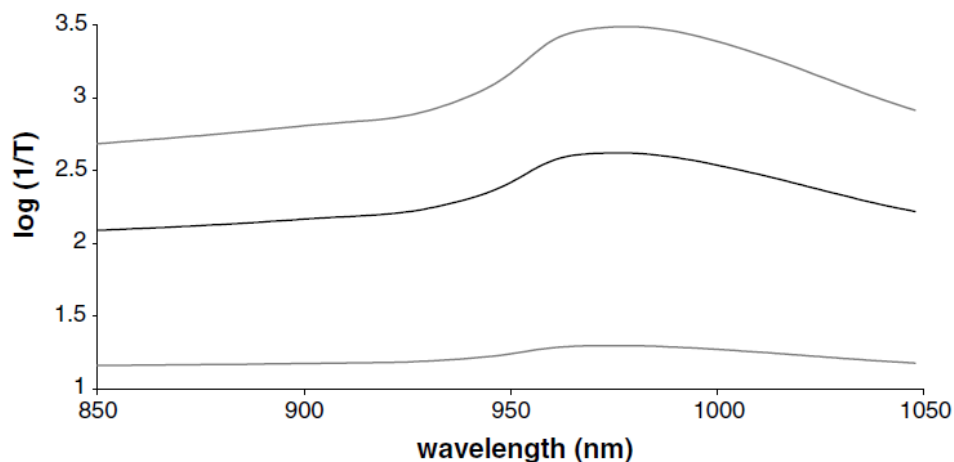


図 76 近赤外スペクトル（挽肉透過スペクトル）¹⁰¹⁾

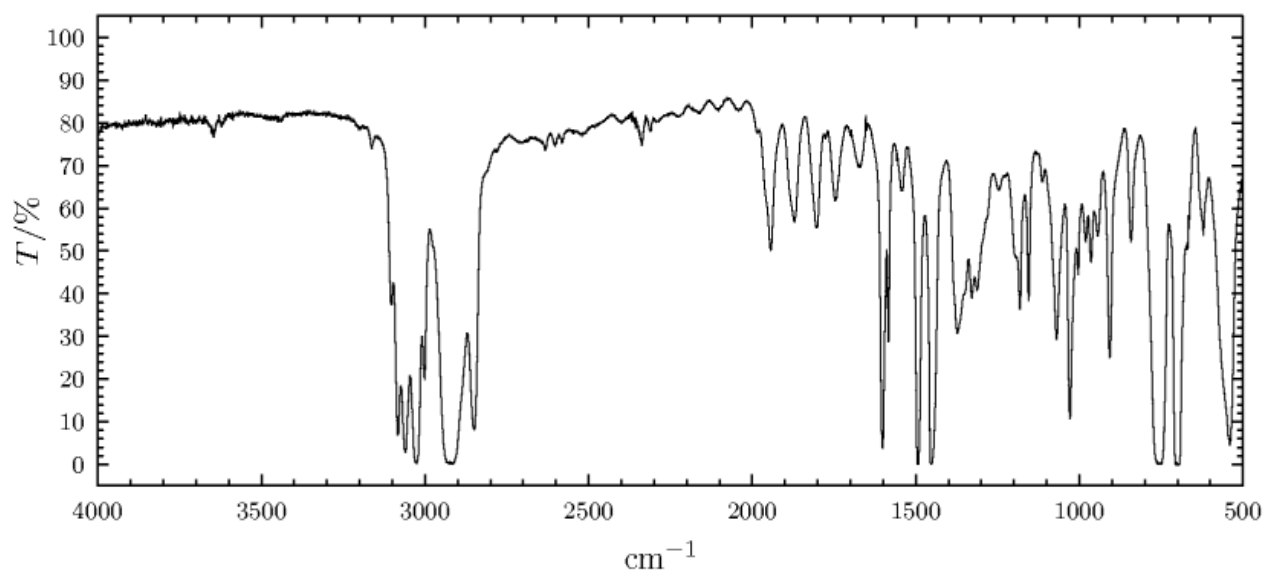


図 77 赤外吸収スペクトル (ポリスチレン)

(Wikipedia 赤外分光法より)

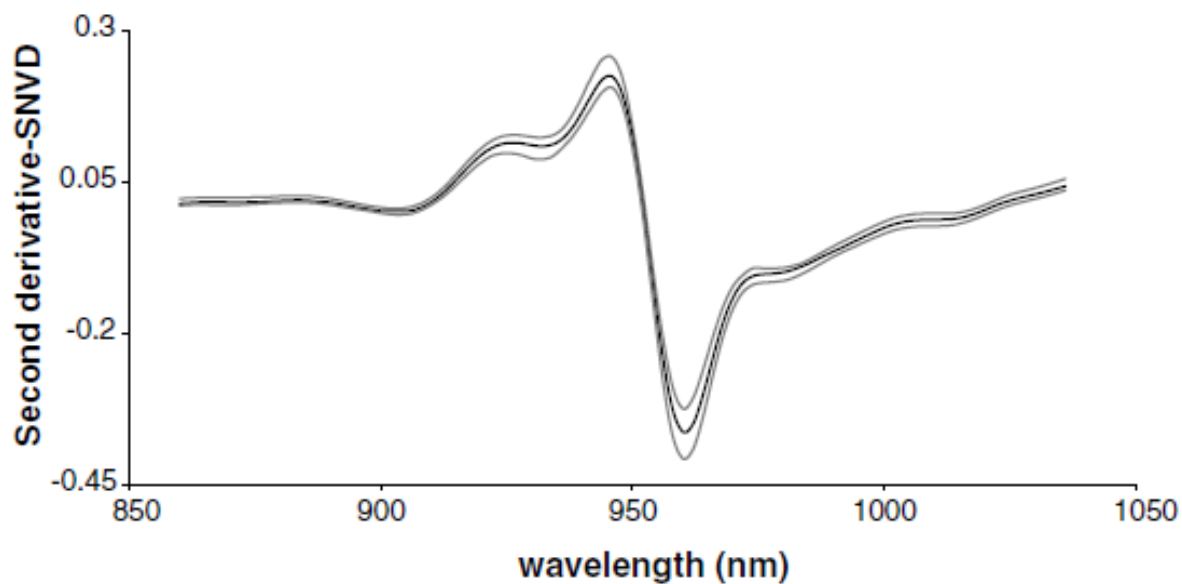


図 78 二次微分スペクトル (挽肉透過スペクトル) ¹⁰¹⁾

回折格子分光器による分光計測

このように、近赤外分光では、なんの特徴もないスペクトル波形でも雑音を低減して測定し、二次微分等により、微小変化を拡大して信号を取り出している。どの程度まで雑音を低減しなければならないかは、測定対象により大きく異なるため、雑音が推定性能に与える影響を知る必要がある。雑音の影響は次に示す方法により推定できる。

まず、複数（数十個）の試料のスペクトルを測定し、ある成分についての検量線を作成し推定性能を調べる。この複数のスペクトルに色々な振幅の雑音を数値的に加算し、再度検量線を作り、推定性能を調べることにより、雑音量と推定性能の関係がわかる。この結果から装置に許容できる雑音レベルを決定できる。推定性能は RPD により表示する。RPD とは、検量線を作成した試料グループの成分値の分散（STD）を推定誤差（SEP）で割った値（ $STD \div SEP$ ）であり、この値が大きいほど推定精度は高く、2.5 以上が望ましいとされている¹⁰²⁾。

図 79 に粳米、精米、トマトの 3 つの試料について、近赤外スペクトルによる成分量の推定性能（RPD）と雑音の関係を求めた結果を示す¹⁰³⁾。粳米の蛋白質を推定する場合（図 79A）、雑音量が 50 μabs （反射率にして約 0.01 %）でも RPD が 2.5 以下まで低下する。精米では（図 79B）400 μabs （反射率にして約 0.1 %）の雑音量でも RPD は 2.5 程度である。トマトの糖度測定の場合（図 79C）では、雑音が 5000 μabs （反射率にして約 1 %）でも測定可能である。

このように、対象とする成分により雑音の影響は大きく異なる。特定の試料を測定する専用装置を開発する場合には雑音と推定誤差（SEP）の関係の事前の把握が必要である。市販の汎用型近赤外分光計では、ユーザがなにを測定するかは事前に特定できないため、最高の信号対雑音比を持つよう設計されている。市販高精度汎用近赤外分光計では、波長範囲によっては、極限とも考えられる 12 μabs という雑音レベルが実現されており（表 12¹⁰³⁾）紫外可視分光光度計とは桁違いに高い信号対雑音比となっている¹⁰³⁾。そのため、汎用近赤外分光計は、高価な装置となる。

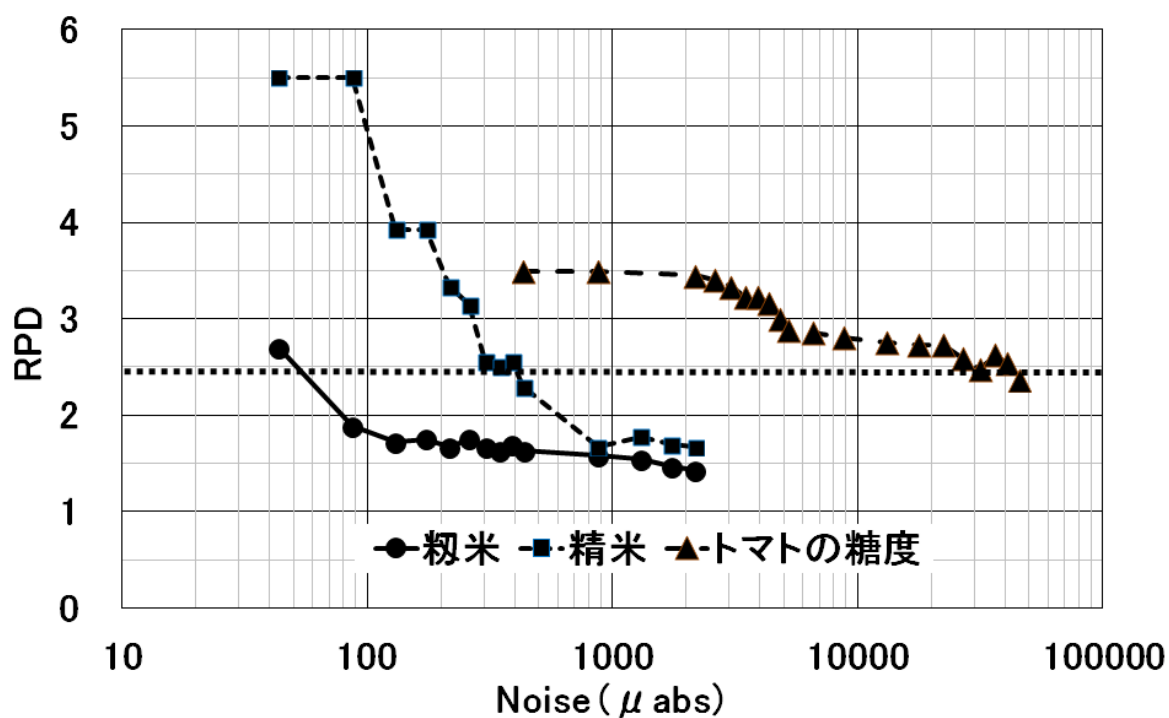


図 79 雑音と推定誤差 (A:粳米 B:精米 C:トマト)¹⁰³⁾

表 11 市販近赤外分光計の信号対雑音比¹⁰³⁾

市販近赤外 分光計 Foss 社 XDS 型	波長 (nm)	雑音 (μabs)
	400-500	100
	500-1000	15
	1000-1200	25
	1200-2100	12
	2100-2400	17
市販紫外可視 分光光度計	波長 (nm)	雑音 (μabs)
	900-2500	1000

4.3.2 雑音低減の方法（研究成果 3-1）

a) 回折格子波長走査分光器における雑音低減法

カールノリス博士は、回折格子波長走査型近赤外分光計において高い信号対雑音比のスペクトルを得る方法を開発し、近赤外分光を有効な計測手法とした。カールノリス博士は、近赤外分光法による多くの測定例を発表したが、雑音低減法についてはなにも報告しなかった。著者は、数多くの近赤外分光計の開発に携わった経験から、カールノリス博士の雑音低減法を解明した¹⁰⁴⁾。その手法について以下に説明する¹⁰⁵⁾。

信号のデジタル処理が一般的でなかった 1970 年代以前では、分光装置の雑音は、測定速度（波長走査速度）を遅くし、回路の時定数を増加して低減していた。例えば、紫外・可視分光光度計では、スペクトルを 10 分程度の時間をかけて測定している。回折格子波長走査分光器では、波長軸が時間軸となる。この時のスペクトル信号と雑音信号を図 80 に示す。低速で測定すれば、時間平均により雑音を低減可能で、データのスムージング効果を得られる。しかし、あまりに遅い測定速度では雑音が増大してしまう。測定装置の雑音は、低い周波数帯では振幅が大きくなり、雑音振幅が周波数に逆比例する場合が多く、それを $1/f$ （エフブンノイチ）雑音と呼んでいる^{104) 105) 106) 107)}。

カールノリス博士は、波長走査を高速化することにより、 $1/f$ 雑音のために大きな雑音の存在する低周波数帯を避けて（図 81）測定を実施した。100 倍の高速で測定を繰り返すと、一回の波長走査時間は 100 分の 1 となる。測定周波数は 100 倍と高くなるため雑音は低減する。しかし、測定周波数帯域が 100 倍に広くなり影響する雑音の周波数帯域も広くなりその影響は大きくなる。そのため、100 回の繰り返し加算測定により雑音を低減した。繰り返し加算の回数には制限がないので、これを大きな数にすればいくらかでも雑音を低減できる。これが、カールノリス博士が採用した雑音低減法である。この方法はアナログ回路では実現不可能で、コンピュータによるデータ処理があってはじめて実現できる方法である。実際には、それまで数分であった一回の測定時間を 1 秒程度に短縮し、これを 100 回ほど繰り返し加算平均して信号対雑音比を低減した。

低速時間平均測定（図 80）と高速繰り返し加算平均測定（図 81）で測定された吸光度波形を図 82 に示す。低速測定が高速測定に比較して雑音が大きいのは明かである。これは、 $1/f$ 雑音特性によるものである。測定装置は必ず $1/f$ 雑音となっており、すべての場合においてこの方法により高い改善効果が得られる^{104) 105) 106) 107)}。

回折格子分光器による分光計測

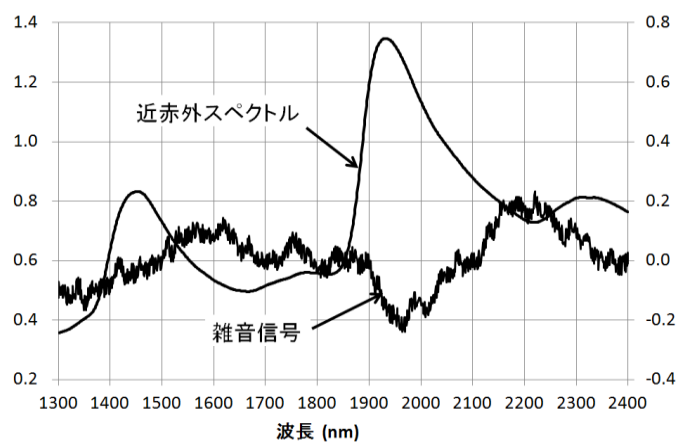


図 80 低速波長走査測定 ¹⁰⁵⁾

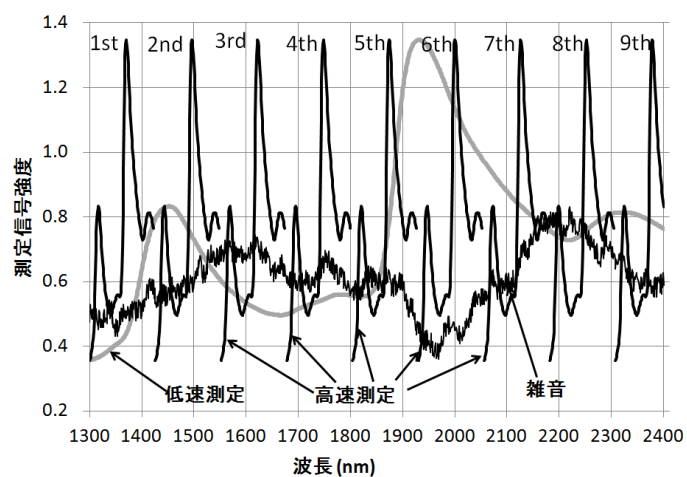


図 81 高速波長走査測定 ¹⁰⁵⁾

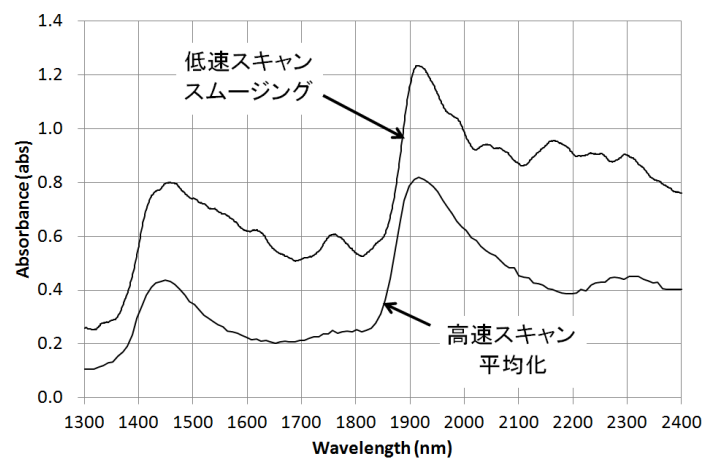


図 82 低速測定および高速繰返し測定スペクトル ¹⁰⁵⁾

c) リニアアレイ分光器の雑音低減対策法

回折格子分光器出射スリット位置にリニアアレイ検知器を配置することにより、高速でスペクトルを測定できる（図 83）。近年のリニアアレイ検知器の進歩によりこのタイプの分光装置が近赤外分光計として広く利用されるようになった。リニアアレイ分光器の雑音低減法について報告された例は無く、経験的に実施されている。以下にリニアアレイ分光器とその雑音低減対策法を示す。

分光器に使用可能なリニアアレイ検知器の分光感度特性を図 84 に示す^{90) 108)}。短波長近赤外の 700～1100nm の範囲では、シリコンリニアアレイを使用できる。長波長近赤外（1200～2500 nm）では InGaAs リニアアレイ¹⁰⁹⁾を使用できる。

リニアアレイ検知器の受光部では入射光により光電子が発生し、ピクセルと呼ばれる一つの受光素子内部に蓄積されて信号となる。一つのピクセルが蓄積できる光電子数はリニアアレイ毎の製品仕様により決まっており、飽和露光量と呼ばれ、電子数（ $10^6 e^-$ ）の単位で表示される。蓄積される光電子の数が飽和露光量を超えると測定信号は飽和してしまい測定不可能となる。

電子の数は 1 個 2 個と計数できる離散量であるため、これから発生する電気信号も離散的な値であり、それが雑音となる（図 85）。光電子数が 1 秒間平均で 10 個入射する時、電子数が 9 個の時も 11 個の時もあり、 $\pm 10\%$ 測定値がばらつくことになる。1 秒当たりの入射光電子数を $N \text{ sec}^{-1}$ とすると、そのばらつきはポアソン分布となり、 \sqrt{N} となる。これが、ショットノイズと呼ばれるもので、リニアアレイが近赤外分光で発生する雑音の主要成分となる。信号対雑音比（SNR）（信号量（ N ）と雑音（ \sqrt{N} ）の比）は式 62 となる。

$$SNR = \frac{N}{\sqrt{N}} = \sqrt{N} \quad \text{式 62}$$

信号対雑音比を大きな値とするためには大きな N の値、つまり大光量が必要であることが式 62 からわかる。扱う光量を大きくするためには、大きな飽和露光量を持つリニアアレイを選択しなければならない。市販されているリニアアレイの飽和露光量は、 $0.03 \sim 900 \times 10^6 e^-$ の範囲で製品毎に異なる（表 13^{90) 108)}）。特に飽和露光量の大きいものを Deep Well 型と呼ぶ。シリコンリニアアレイでは、NMOS 型は飽和露光量が大きいものが多く、裏面照射型 CCD の飽和露光量は小さい^{90) 108)}。

回折格子分光器による分光計測

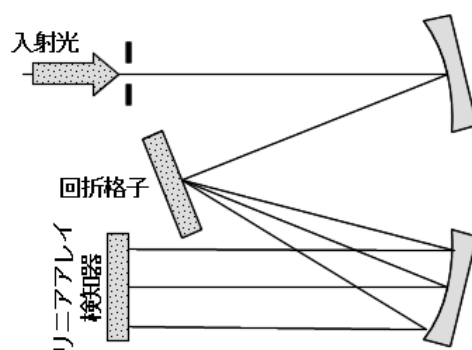


図 83 リニアアレイ分光器の光学配置 ¹⁰⁵⁾

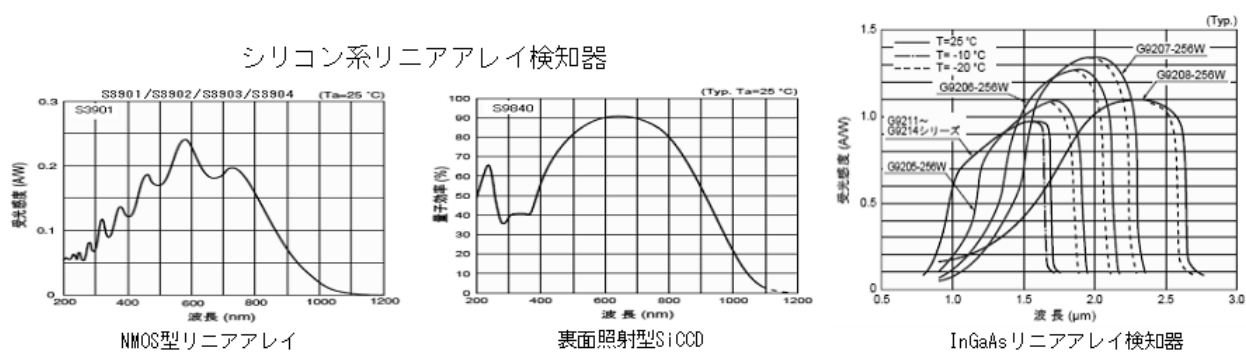


図 84 リニアアレイ検知器の分光感度特性 ^{105) 108)}

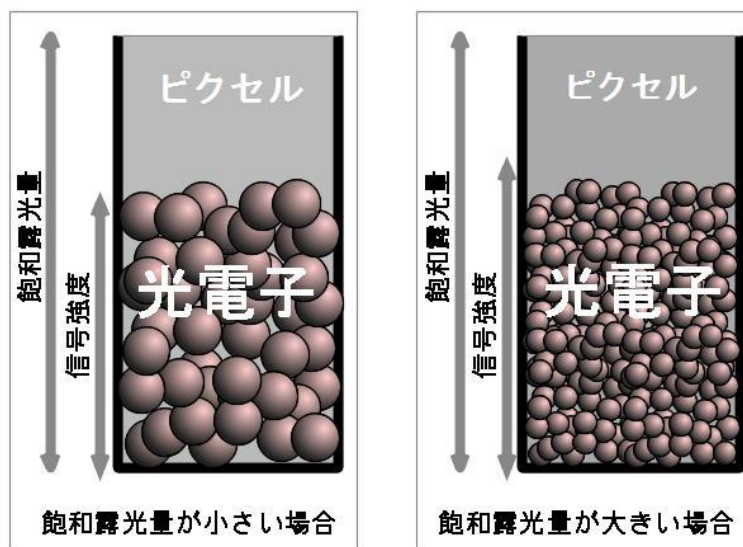


図 85 リニアアレイ検知器の飽和露光量 ¹⁰⁵⁾

回折格子分光器による分光計測

表 12 リニアアレイ光検知器の飽和露光量^{90) 108)}

リニアアレイ型式		飽和露光量 10^6e^-
シリコン リニアアレイ	CCD	0.03～0.6
	CMOS	0.08～900
	NMOS	31～312
InGaAs		30

大きな飽和露光量のリニアアレイを選択した場合、リニアアレイに入射する光量を大きくしなければ、十分な大きさの信号を取り出すことができない。リニアアレイ回折格子分光器において、検知器に入射する光量は式 17 により算出できる。式 17 により、リニアアレイ分光器の光量を増加するために、下記の 4 項目に従って光学系を設計する。

- ①リニアアレイ検知器の受光ピクセルの高さが高いものを選択する
- ②必要な波長分解能の範囲で、可能な限り入射スリットを広くする
- ③できるだけ狭い測定波長範囲で設計する
- ④リニアアレイ検知器受光部分の全幅をできるだけ長いものにする

この方針に従い回折格子分光器光学系を設計すれば大きな光量が得られる。②についてはあまりに広いスリット幅は、後述 4.6「機差の発生原因」に説明するように機差発生することになるので注意が必要である。

・研究成果 3-1 のまとめ

近赤外分光において、雑音の低減は最も重要な技術である。それがどのようにして実現されているのかを分光器の動作、雑音理論により解明し明確に示した。

回折格子波長走査分光器では、高速波長走査による平均化で、それは $1/f$ 雑音理論に基づいたものであり、この方法により従来比で 100 倍以上高い信号対雑音比を実現した。

リニアアレイ分光器においては、大飽和露光量リニアアレイ検知器の利用とそれに十分な光量を供給できる分光光学系の設計法により雑音を低減可能であることを明確に示した。

これらの考え方にに基づき、適切な性能を持った近赤外分光装置が設計可能となる。

このような方法により雑音を数十 μabs 程度まで低減してはじめて近赤外分光が可能となる。

4.3.3 分光器性能の影響

4.3.1 項では近赤外分光と雑音について、4.3.2 項では雑音低減法についての解析結果を示した。この項では、雑音以外の分光器性能が近赤外分光に及ぼす影響を示す。

a) 測定波長範囲

汎用的な近赤外分光計は、700～2500 nm の波長範囲を対象とする。測定対象を限定した専用近赤外分光計においては、装置価格を抑えるため、測定に必要な波長範囲に限定して設計する。専用近赤外分光計においては、価格以外にも、性能・現場での迅速測定の必要性、検量線作成の容易さの観点から、単一の検知器を使用することが多い。また、物性上からも、装置はシリコンホトダイオードまたはシリコンリニアアレイを使用した短波長近赤外 700～1100 nm、または、PbS、InGaAs 検知器による長波長近赤外 1200～2500 nm のいずれかに分かれる。

シリコンホトダイオードまたはシリコンリニアアレイを使用した短波長近赤外 700～1100 nm では、光検知器は安価で、高い感度と安定度を有し、微少な吸収ピークの試料を測定可能で実用的な低価格装置に適している。

1200～2500 nm の長波長近赤外で使用出来る光検知器は比較的高価で、安定度はシリコン検知器より低い。分光器の構造も複雑になる。しかし、この波長範囲には多くの吸収ピークが存在し、多くの試料を測定できる。水分はこの波長範囲に強い吸収を持つため、水溶液、水分量の多い試料は測定が困難である。

成分量について高い推定精度を与える波長範囲は、必ずしも大きな吸収ピークのある波長範囲とは一致しない。吸収は少なくとも、検知器の雑音が少ない波長が有効な場合もある。意味のある吸収と雑音のバランスが測定波長を決める要素となる。これが、スペクトル波形のわずかな変化を読み出す近赤外分光の特徴である。測定波長の決定には、市販近赤外分光計により試料を測定し、検量線を作成して評価する方法が確実である。

b) 波長分解能

波長分解能は分光器の波長を分解する能力を示す数値であり、鋭い吸収波形を観測した場合に得られる吸収波形の半値幅（ピークの 50% となる位置での吸収波形の幅）である（図 86）。波長分解能は、回折格子分光器のスリット波長幅（2.4.4 項 3.4.2 項 機械的スリット幅と逆分散の積により決まる）と極限分解能（内部の光学系の歪み、収差により決まる）の畳み込みとなる（式 31）（3.4.2 項）。測定後にスペクトルをスムージングすることによっても波長分解能は低下する。

回折格子分光器による分光計測

近赤外分光では図 77 に示すような鋭いスペクトル波形は存在せず、広いスリット幅（低い波長分解能）を選択しても波形の変化は少ない。このなだらかな波形のため波長分解能 10～20 nm が利用される。紫外・可視分光光度計の 0.1～10 nm、ラマン分光計の 0.001～1 nm（表 2）に比較すると近赤外分光計の波長分解能は低い。

光量は波長分解能の二乗に比例して増加するので、低い波長分解能では信号対雑音比が改善される（図 87）。近赤外分光では、極限まで少ない雑音でスペクトルを測定する必要があるため、光量を多くとれる低い波長分解能が有利となる。

しかし、低い波長分解能ではスペクトル測定波形に歪みを発生（図 87）¹⁰⁴⁾ し、推定精度の低下、機差の増大が起きる。この歪みの発生メカニズムの詳細は、4.6 項にて説明する。

開発する装置の波長分解能の決定についても、事前に市販近赤外分光計により試料を測定して、計算機上でスムージングによりスペクトルの波長分解能を見かけ上変更した上で検量線を作成し、その推定性能と波長分解能の関係から最適な波長分解能を決定できる。

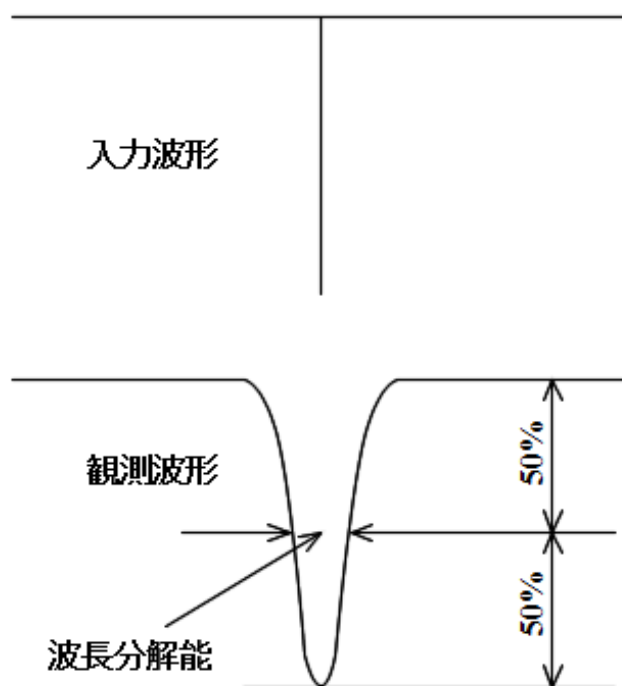


図 86 波長分解能と観測波形¹⁰⁵⁾

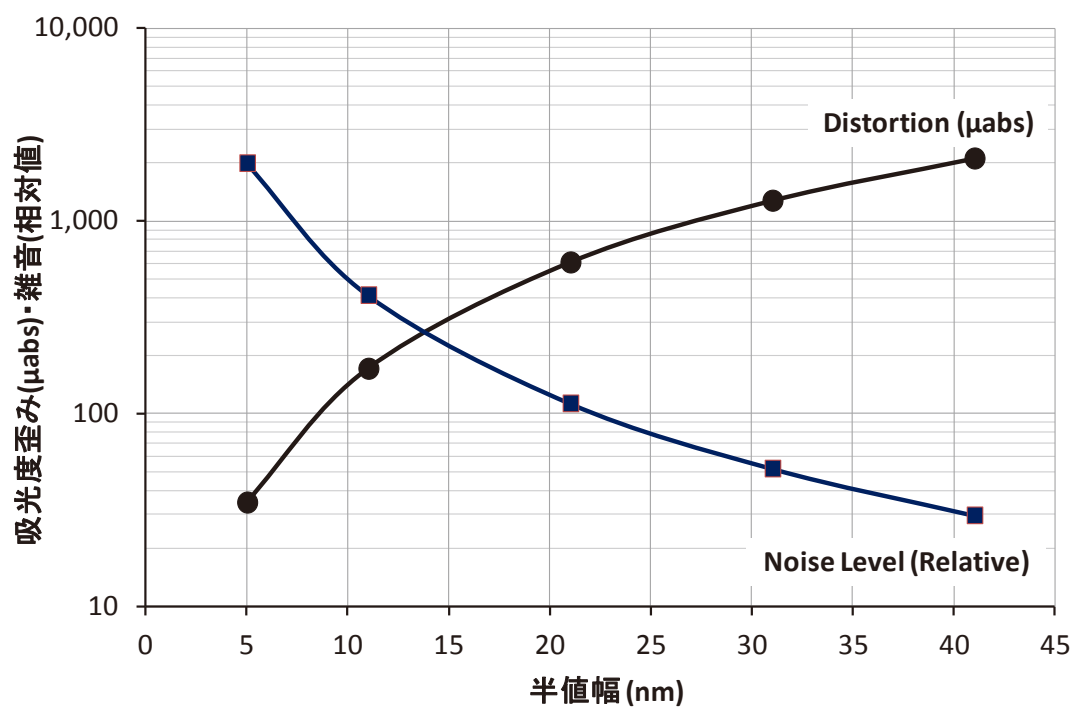


図 87 吸光度歪みと雑音¹⁰⁵⁾

c) 波長変動

装置の波長変動・波長安定度は推定精度に影響を及ぼす。測定対象とする近赤外分光スペクトルは傾斜したベースライン上にピークまたはわずかな変化が存在するため、波長変動は、大きな影響を与える。

波長走査型回折格子分光器における波長走査による測定中の波長変動は吸光度の変動となり、これが雑音に重畳し、推定性能を低下させる^{104) 105)}。一回の波長走査時の波長変動は、時には、0.01 nm 程度以内という性能が要求される場合もある。スペクトル波形と4.3.1 項で説明した方法により算出した許容雑音量から許容できる波長変化を推定できる。

装置の長期的な波長変動は、推定値の変動を引き起こす。この波長変動の許容範囲は、測定対象とする試料の光学的性質に依存する。検量線作成のために測定したスペクトルについて、波長値を人為的にずらし、最初に作成した検量線による推定値との差を求め波長変動の影響を評価できる。

フーリエ干渉分光計は、原理的に波長変動が少なく、波長の安定度が高い。回折格子分光器は光学系の安定度が直接波長変動の原因となる。そのため、波長変動が発生しないよう光学系の構造を安定化し、更に、波長変動の補正機構または波長変動補正計算を組み込むことが必要な場合もある。

d) 温度の影響と対策

近赤外分光では、スペクトルの中のほんのわずかな変化分から成分値を推定しているため、推定値は装置温度、試料温度の影響を受けやすい。

装置はできるだけ温度に対して安定に設計する。装置の性能のどこが変動して影響を与えるかを調べてその部分に対策することが正しい対処ではあるが、スペクトル変化量が 10^{-6} abs レベルと小さいため変動原因を特定するのは難しい。その場合、装置内部に温度センサーを組み込み、読み取った温度により推定値を補正する。

装置の変化ではなく、スペクトルが試料温度により変化し、推定値が変動する場合もある。この場合は、試料温度を変化させて測定し、推定値への影響を求めて試料温度の影響を評価できる。試料温度の推定値への影響が大きいときは、補正が必要となる。補正には二つの方法がある。

ひとつは、試料温度を読み取り、その試料温度により推定値を補正する方法である。もうひとつは、色々な温度で試料スペクトルを測定し、色々な温度のスペクトルを使用して検量線を作成する方法である。

4.3.4 試料光学系

試料と光の関係は、境界面での反射・透過・屈折および物質内部での透過・吸収から計算できる。測定対象が粒子状で屈折率が不均一に分布している場合、散乱、拡散が起きる。これは粒子境界面での反射・透過・屈折によるものであり、クベルカ・ムンクの理論¹¹⁰⁾、ミー散乱¹¹¹⁾がよく知られている。

散乱・拡散そのものは、測定対象の誘電率の空間的揺らぎであり、物質の成分の情報をあまり反映していない。物質内部での光の吸収は、その成分を構成する分子・原子により発生するので、その波長特性から測定対象の成分量を定量できる。散乱・拡散した光と物質内部により透過・吸収された光では角度特性が異なるため、近赤外分光では照射・集光の幾何学的配置は重要である。以下に示すような色々の配置がある^{104) 105)}。

a) 拡散反射

測定対象表面を照射し、試料上の照射部分からの反射光を観測する（図 88）。測定表面への入射角と反射角が等しい場合、試料の情報を持たない鏡面反射が多いため避けねばならない。試料面に垂直の方向からの照射、斜め方向からの観測（図 88 中央）、または、斜め方向からの照射、垂直方向からの観測（図 88 右端）が望ましい。垂直照射・斜め観測の方が試料表面上の照度が高くなり、高い光量が得られる。

光源と検出部の像が試料上で重なるような結像光学系（図 88 左端）とすることにより高い集光効率となるが、試料位置のわずかな変化がスペクトル波形、強度の変化を引き起こす。測定対象の形状が一定の、例えば、粉末を試料セルに入れて測定する場合は、この測定が有効である。外観形状が不定な果実等の固形物を測定する場合は、試料に対する結像条件を少しずらすか、平行光線を利用したほうが、推定性能が向上することがある。

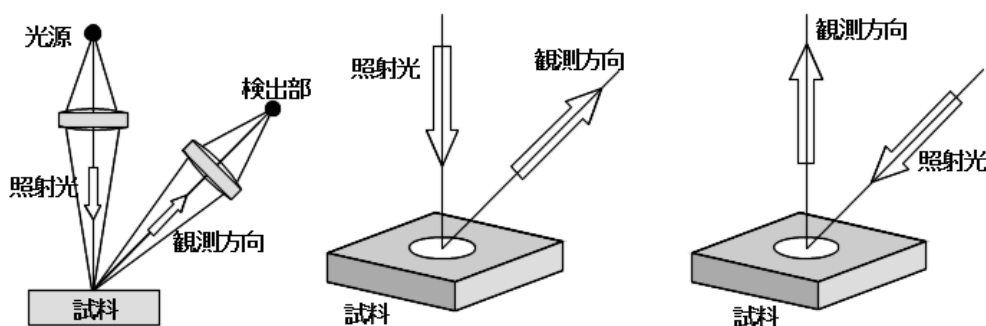


図 88 拡散反射観測光学系¹⁰⁵⁾

b) 拡散・透過（固体試料の場合）

果実のようにわずかに光が物質内部に透過する場合は、光照射部分と測定部分が重ならないようにして表面反射光を避ける（図 89）光学系が使用される。この場合、照射光のうち、内部を透過して再度表面に出てきた光を測定することになる。このような配置をインタラクタンスと呼んでいる^{104) 105)}。

照射光と観測方向の角度と試料面上での距離により測定されるスペクトル波形は変わり推定性能は影響を受ける^{103) 105)}。事前に色々な装置を作って検量線を試作して光学系を決定することは難しいので、一つの試料について、照射光と観測光を色々な角度と距離に設定しスペクトルを測定し、その波形に有効なピークが強く観測されることを確認して判断する。鏡面反射光が混入すると図 113 に示すように、全体として吸光度が低くなり（反射光強度が強くなり）、ピークも低くなる。高いピークを観測できる光学系により推定性能を向上できる。

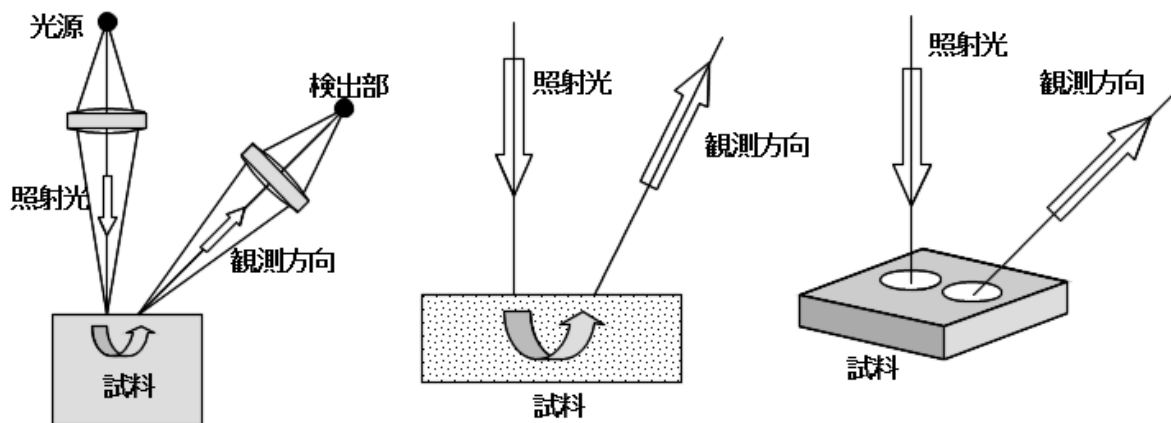


図 89 拡散・透過（インタラクタンス）測定¹⁰⁵⁾

c) 鏡面反射

鏡面反射を測定する場合、試料表面に平行光を照射し、反射光のうち鏡面反射の角度が成立する平行光を取り込んで測定する（図 90）。正確な角度関係を維持しないと不安定な測定となるので注意が必要である。金属、半導体表面の鏡面反射を測定する場合、この光学系が使用される。鏡面反射は近赤外分光で利用されることは無い。

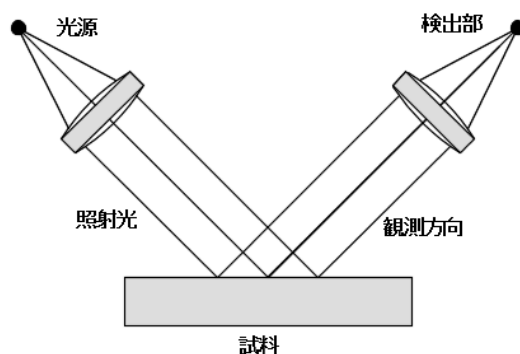


図 90 鏡面反射観測光学系¹⁰⁵⁾

d) 透過

鏡面反射の場合と同様、平行光を照射し、同じ光軸状の透過平行光を取り込んで測定する（図 91）。ガラス窓のような散乱の無い透明な物質および均一媒質の透明溶液を測定する場合に、この光学系を使用する。完全に平行光線として測定することにより散乱光を除去して媒質の吸収のみを検出できる。近赤外分光での透明水溶液の測定に利用される。

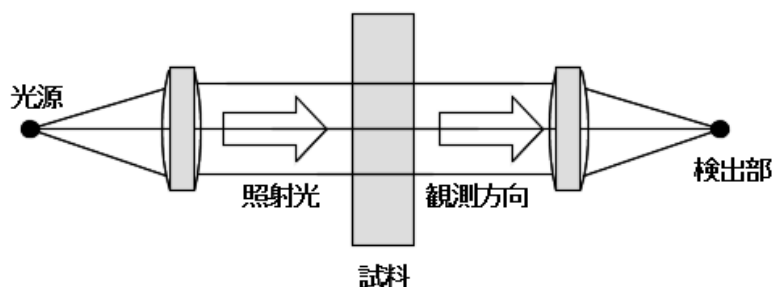


図 91 透過測定光学系¹⁰⁵⁾

e) 拡散・透過（液体）

懸濁液の測定には、透過光、反射光、散乱光が存在し、直進する透過光以外の光も測定しなければならない(図 92)。このような測定を透過と反射の合成語として "Transflectance" と呼ぶ¹¹²⁾。液中の試料の粒子径により、散乱光の角度分布は影響を受ける。照射・観測光学系は平行光学系でなく、試料に対してある程度の立体角を持つように構成する。複数の光源で色々な方向から照射して観測することが有効な場合もある。粒子による散乱は、粒子径が光の波長と同程度からその 10 倍程度の範囲では、ミー散乱¹¹¹⁾により散乱強度と角度分布が求められる。成分分析のための近赤外分光では、どの方向から測定するかは、測定対象の特性に依存するので、実際の測定により最適な観測方向を見つけ出すことが必要である。

牛乳（生乳）の測定においては、脂肪球が $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲で分布しており、大きな散乱強度角度特性が存在し、測定角度によりスペクトルが変わる¹⁰⁵⁾。

いくつかの方向で測定し、そのスペクトルを組み合わせることで検量線を作成する¹¹³⁾か、推定精度が高くなるように、色々な角度の光を取り込めるように試料周辺に反射拡散素材を配置する¹¹⁴⁾といった工夫が必要である。

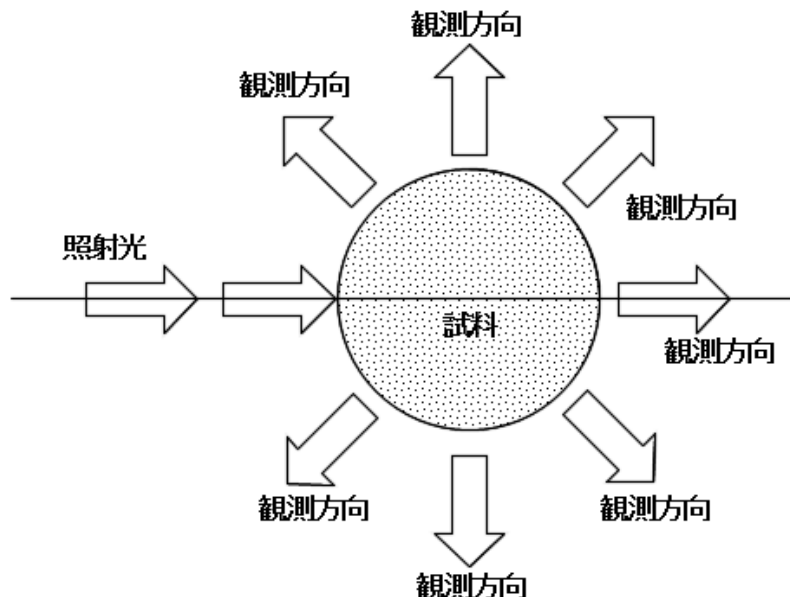


図 92 拡散・透過測定光学系¹⁰⁵⁾

4.4 装置の開発手順（研究成果 3-2）

測定対象を限定した専用近赤外分光計を開発する場合、事前に、装置に必要な性能を求めておく必要がある^{103) 104) 105)}。特に装置雑音は、推定性能に影響を及ぼすため事前把握が重要である。装置に必要な性能を事前検討しないで開発を進めると、良好な検量線が得られるまで、装置の改良と検量線作成を繰り返すこととなる。この繰り返しには費用と時間が必要であり、装置開発にとって大きな負担となる。

このような問題を避け、最短・最適な設計をする開発手法を図 93 に示す。開発はステップ 1 (測定試験)、ステップ 2 (仕様策定)、ステップ 3 (装置の製作)の三段階から成る^{103) 104) 105)}。

4.4.1 ステップ 1 測定試験

広い範囲に成分値が分布した試料を最低でも数十個収集し、市販近赤外分光計によりスペクトルを測定する。測定した近赤外スペクトルと化学分析による成分値から検量線を作成する。必要な推定性能が得られない場合、試料光学系、波長範囲を変更し、測定を繰り返す。特定波長範囲で十分な性能の検量線が得られたら、ステップ 2 に進む。

4.4.2 ステップ 2 ハードウェア仕様策定

ステップ 1 で測定したスペクトルに対し、色々な振幅の雑音を計算機上で重畳し、検量線を求め、その推定性能から雑音と検量線の性能（相関係数、SEP、RPD）の関係がわかる。この結果から、許容できる雑音レベルを決定する。

雑音以外の波長分解能、波長安定度等の項目についても、雑音評価の場合と同様にスペクトルを計算機上で処理してシミュレーションデータを作成し、検量線性能との関係を調べ、装置のハードウェア仕様を決定する。

照射集光光学系については、試験的に光学系を作成しスペクトル測定試験を実施して決定する（4.3.4 項参照）。近赤外分光の目的は定量であり、そのために最もよいスペクトル波形を得られる光学系が必要で、正確な反射率・透過率波形の測定とは一致しない。

4.4.3 ステップ 3 装置の製作

決定された装置ハードウェア仕様に基づいて、装置を設計製作し、その装置が必要な推定性能を持っていることを確認する。事前の検討が正しければ、十分な推定性能を持った装置が完成する。

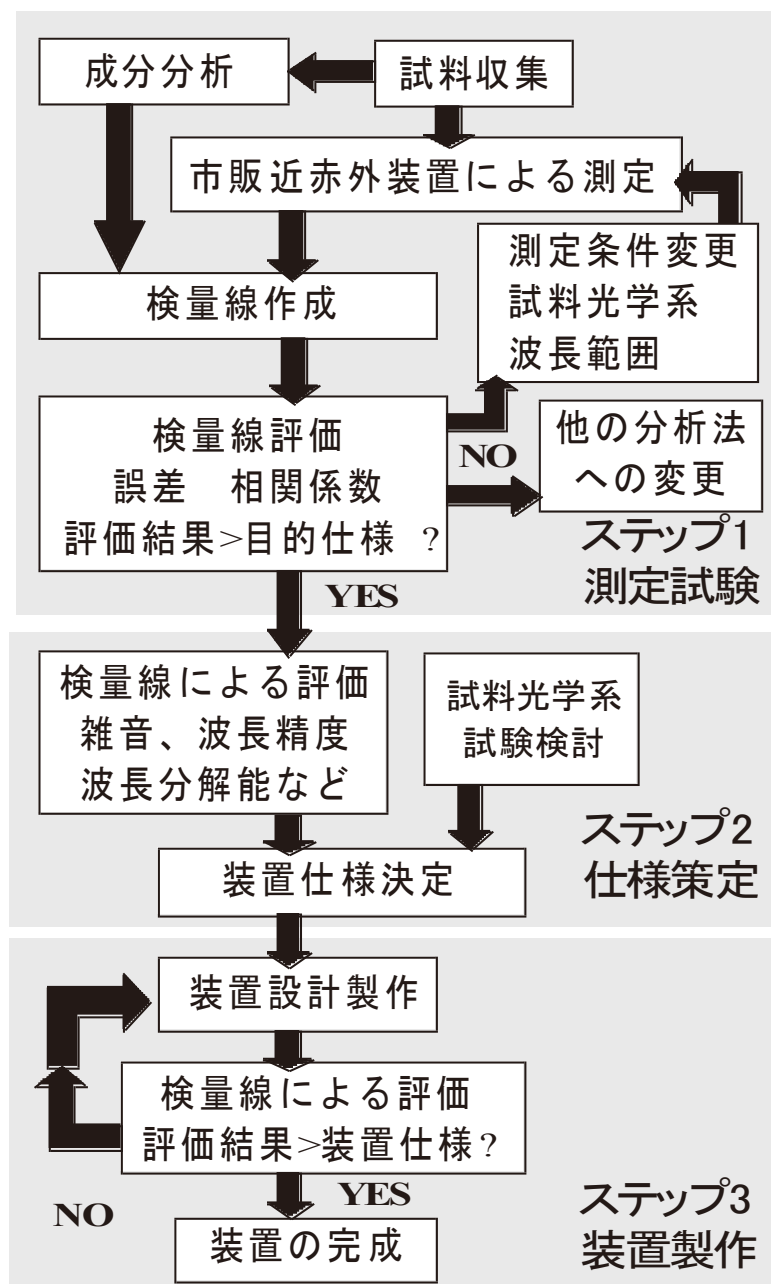


図 93 装置仕様の決定手順¹⁰³⁾

・研究成果 3-2 のまとめ

測定対象を限定した近赤外分光装置を開発する手順を示した。近赤外分光では測定対象の光学特性により必要とされる信号対雑音比などの分光器性能と照射集光光学系は大きく異なる。

開発に際し、重要な点は必要とされる信号対雑音比を事前に把握することであり、これは、市販の高精度近赤外分光装置による事前測定と検量線の作成により実施する。この事前測定により得られたスペクトルにシミュレーションとして雑音、波長変動、その他装置の変動要素を加え、検量線を作成することにより、装置性能の影響を推定できる。

照射集光光学系については、事前に必要と思われる光学系を試作し測定されたスペクトルの波形により決定する。

上記の結果から、装置に必要な性能・仕様が決定され、これに基づいて、装置を設計・製作することにより最適な近赤外分光装置を開発できる。

本研究により開発した近赤外分光装置（4.7 項 4.8 項 4.9 項 4.10 項 4.11 項参照）は、研究成果 3-2 に示す手法を使用したものであり、この開発手法の有用性は、実際の装置開発によって立証された。

4.5 機差とその対処法

検量線の作成には、数百・数千にのぼる検量線作成用サンプルの収集、スペクトル測定、サンプルの成分値の分析が必要で、試料価格、分析費用、解析工数は多額な費用となる。

検量線を作成した装置（親機）以外の装置（子機）で同じ検量線使用した場合、推定値に差異が発生し、これを機差と呼んでいる。機差が存在する場合、装置毎に検量線を作成することになるが、数多くの装置を生産・販売するためには、それは大きな問題となる。機差を解消し、すべての装置において一つの検量線を使用して同じ推定値を得るために色々な対処法が利用されている^{115) 116)}。その中でよく利用されている3つの方法を示す。

4.5.1 SBC 法

SBC 法（Slope and Bias Correction method）¹¹⁷⁾とは、推定値のずれを二つの係数（勾配とバイアス）により補正するもので（図 94）、機差が小さい場合に適用できる。30 個程度の検量線移設試験用試料を親機と子機により測定し、どちらの装置にも同じ検量線を適用し、得られた推定値の関係について回帰分析を実施して、子機の推定値に勾配とバイアスを用いて補正する（式 63）。

$$A_K = \text{Slope} \cdot \sum K_{\lambda_i} \cdot I_{\lambda_i} + \text{Bias} \quad \text{式 63}$$

ここで
 A_K 成分値 K_{λ_i} 検量線 I_{λ_i} 試料吸光度 とする。

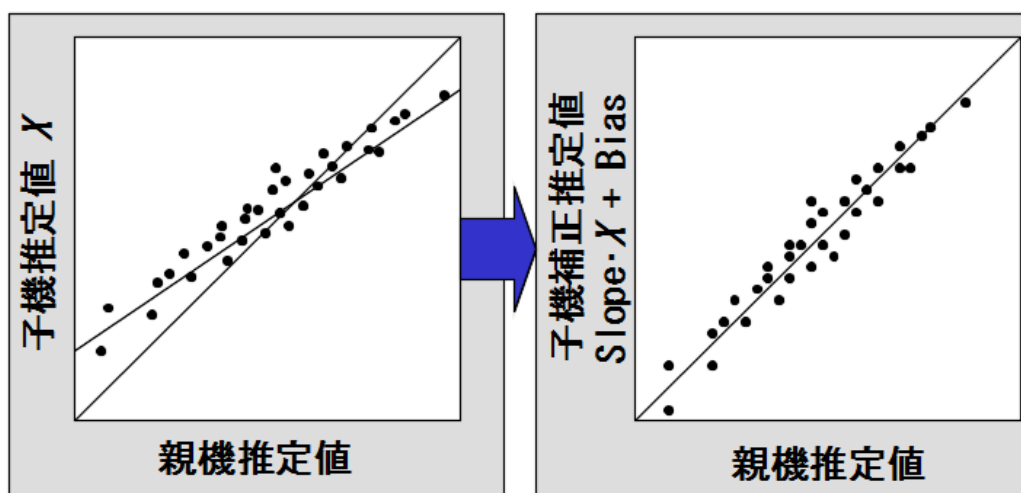


図 94 SBC 法による機差補正

4.5.2 Shenk の方法

Shenk 等の発案による方法で、米国特許となっている¹¹⁸⁾。米国特許権の存続期間は 20 年で、特許申請は 1991 年であるため、現状（2015 年）では期限を過ぎており、自由に利用できる。

Shenk の方法の手順を図 95 に示す。親機と子機により機差補正のための試料 30 個程度を測定する。この時、試料の成分値の分析を実施する必要は無い。この試料は、測定対象とする試料のグループの吸光度の特徴を代表するものが望ましい。

親機の波長 λ_i の吸光度値の相関の高い吸光度値を持つ子機の波長 λ_j を統計により求め、これを全波長について実施する。求められた λ_i と λ_j の関係から子機の波長を補正する。次に波長補正された子機の吸光度と親機の吸光度の関係（スロープとオフセット）を、機差補正試料の測定による吸光度値を使用して求める。これらのすべての補正を総合した変換マトリックスを求めて、スペクトル波形の補正を行う。こうしてスペクトル波形の補正を行えば、同一の検量線を使用できる。

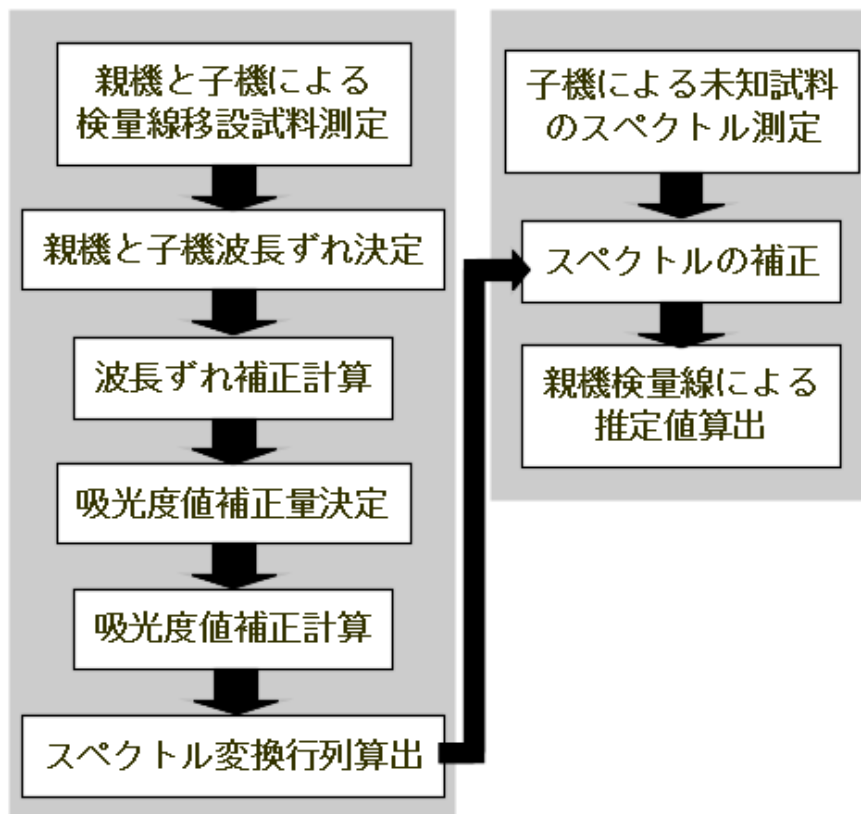


図 95 Shenk の方法による機差補正¹¹⁸⁾

4.5.3 PDS 法

Shenk の方法とほぼ同様だが、波長変動および波形の違いを、多変量解析により同時に補正している¹¹⁹⁾ (図 96)。

K 個 (30 個前後) の機差補正用試料を測定し、親機の特定期波長 (λ_i) の吸光度値 ($A_{\lambda_i}^K$) を子機の ($\lambda_{i-X} \sim \lambda_{i+X}$) の範囲の複数の吸光度値 ($C_{\lambda_{i+n}}^K$) に係数 ($\beta_n^{\lambda_i}$) をかけ、加算し、推定するもので、その係数 ($\beta_n^{\lambda_i}$) は MLR、PCA、PLS 等の統計により求める。この係数により子機のスペクトルを補正すれば、親機の検量線を使用できる。

機差は波長分解能により発生するスペクトル歪みが原因で、波長変化と吸光度変化が独立に発生するものではない (4.6 項参照) が、PDS 法による補正はこの機差発生の原因に適した方法であり、shenk の方法よりすぐれている。

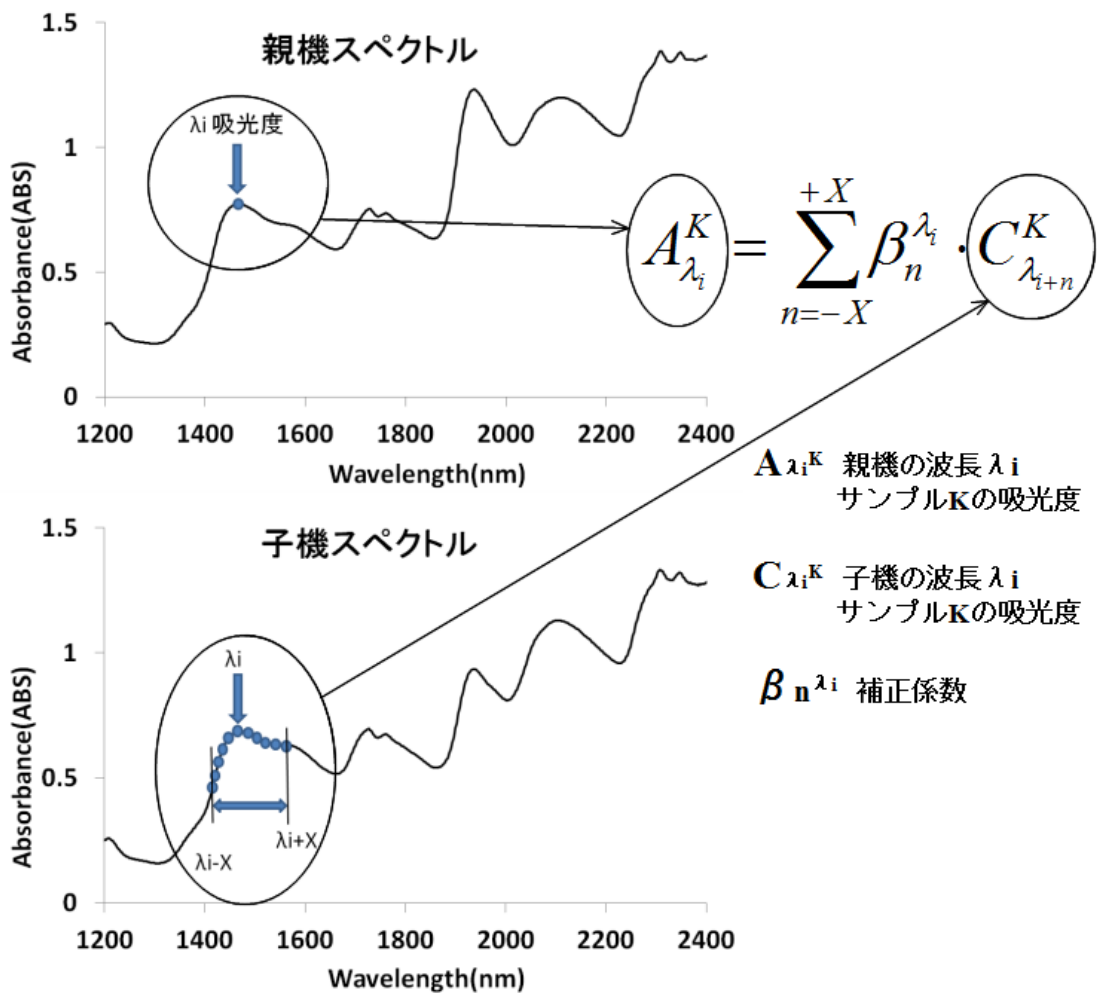


図 96 PDS による機差補正¹⁰⁵⁾

4.6 機差の発生原因の解析（研究成果 3-3）

機差の対処方法については 4.5 項 に示すように数多くの提案が発表されている。しかし、機差の発生原因について、これまで解析・報告された例は無い。機差は、装置から得られるスペクトル波形が装置毎に違うことから発生していることは明白である。分光器の波長は波長基準により校正され、分光器の波長感度の違いは、白色板により校正されているので、どの装置からも同じスペクトルが得られるはずである。得られたスペクトルは目視ではほぼ同じ波形となっているように見える。しかし、近赤外では、スペクトルのほんのわずかな変化を元に成分量を計算しているため、装置間のほんのわずかなスペクトル波形の違いが機差の原因となっている。このようなわずかなスペクトル波形の違いがなぜ発生するのかを解析するのは困難で今まで解析されることはなかった。このスペクトルの違いの発生原因を追求しないまま、4.5 項に示すスペクトル波形の操作を実施することは本質を見失う可能性がある。機差補正の対処を行う前に、機差の根源であるスペクトル波形の違いの発生原因を追求すべきと考え、解析を行い原因を解明した¹²⁰⁾。以下に詳細を示す。

4.6.1 分光器とスペクトル波形

スペクトル波形と分光器の波長分解能の関係は、古くから研究されており⁵¹⁾⁸⁰⁾、赤外吸収においては、この研究成果に基づいて、物質固有のスペクトルと測定されるスペクトル波形の関係が詳細に研究された¹²¹⁾。これらのスペクトル波形の解析においては分光器の波長感度の影響が考慮されておらず、信号強度と反射率スペクトルが混同されていた。赤外吸収スペクトル、ラマンスペクトルは、鋭く高いピークを持つため、波長感度に起因するスペクトル波形の微少変化は問題とならず、それを解析する必要も無かった。

本研究においては、波長分解能程度の波長範囲内での分光器の波長感度の変化が異なる装置により測定されたスペクトル波形の違いの原因であり、それは分光器の波長感度の波長依存性が大きく、波長分解能が低い程その違いは大きいことが判明した。

分光器の波長感度 $H(\lambda)$ は、波長 λ における分光器の効率であり、本論文では、これを仮想的反射率 100 %の試料を測定した場合の信号強度とした。この値は近赤外分光計に使用されている光源、回折格子・反射鏡・レンズの分光反射率・分光透過率、検知器の分光感度により決まる。特に、回折格子の分光反射率、検知器の分光感度は波長に対し大きく変化し（図 3、図 84）²⁾⁹⁰⁾¹⁰⁸⁾ 装置間の波長感度の違いの主要原因となっている。

この解析結果は、7 台の分光計により検証した。7 台の装置は同じ光学デザインだが、

使用するリニアアレイ検知器の分光感度の違い⁹⁰⁾により分光器の波長感度は大きく異なり、推定値に大きな違いが発生していた。7 台の分光器の波長感度の違いと機差の関係は解析結果と一致した。

発生した機差を計算により補正する方法は未解決であるが、発生原因が明確になったため、将来的には機差を低減または回避する方法も明らかにできると考えている。

4.6.2 機差発生機構

近赤外分光計により求められる、反射率スペクトル $R(\lambda)$ は、試料と白色板から反射された光の信号強度スペクトルの波長毎の比率である¹⁰⁴⁾。

$$R(\lambda) = \frac{x(\lambda)}{w(\lambda)} \cdot W(\lambda) \quad \text{式 64}$$

ここで

λ 波長

$R(\lambda)$ 測定された試料反射率スペクトル

$x(\lambda)$ 測定された試料信号強度スペクトル

$w(\lambda)$ 測定された白色板信号強度スペクトル

$W(\lambda)$ 白色板の反射率スペクトル

とする。

使用する白色板の反射率 $W(\lambda)$ は 100 %に近い高い反射率を有している^{92) 93) 94)}。測定される信号強度スペクトルに対する分光器の波長感度の影響は式 64 に示すように試料信号強度を白色板信号強度で割ることにより補正されと考えられている。しかし、本解析により式 64 の関係が厳密には成立していないことを見いだした。

4.6.3 分光器の波長感度の影響

a) これまでの解析

これまでの解析^{51) 80) 121)}では、分光器により測定された信号強度スペクトル波形を式 64 に代入して求められる反射スペクトル $R(\lambda)$ は真の反射率スペクトル $X(\lambda)$ と分光器のスリット関数 $\Delta(a)$ との畳み込み(式 65)と一致するとされていた。スリット関数 $\Delta(a)$ の波形は入射スリットと出射スリットにより決まり、三角形または台形となる^{10) 51) 80) 121)}。

$$R(\lambda_0) = \frac{\int_{-D}^{+D} X(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da}{\int_{-D}^{+D} \Delta(a) \cdot da} \quad \text{式 65}$$

ここで

λ_0 分光器の波長

$X(\lambda_0)$ 反射率スペクトル

a λ_0 からの波長シフト

$\Delta(a)$ 分光器のスリット関数

D 積分範囲、 $\Delta(a)$ がゼロで無い範囲 とする。

式 65 はスリット関数 $\Delta(a)$ の分光器で測定した時に得られる反射率スペクトルを示す式として広く知られている^{80) 121)}。式 65 においては分光器の波長感度 $H(\lambda)$ の影響は無視され、同じスリット関数 $\Delta(a)$ を持つ分光器からは、同じ反射率スペクトル $R(\lambda)$ が得られることを示している。実際には、同じスリット関数 $\Delta(a)$ でも、異なる分光計で測定した反射率スペクトル $R(\lambda)$ はわずかに異なっており、それは、分光器の波長感度 $H(\lambda)$ の影響によるものである。

b) 分光器波長感度の影響

分光器の波長感度 $H(\lambda)$ を考慮すると、測定された試料と白色板の信号強度スペクトル $x(\lambda)$ $w(\lambda)$ は、式 66、式 67 となる。信号強度スペクトル波形にスムージングを実施した場合、スリット関数 $\Delta(a)$ は分光器のスリット関数とスムージング窓の畳み込みとなる。

$$x(\lambda_0) = \frac{\int_{-D}^{+D} X(\lambda_0 - a) \cdot H(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da}{\int_{-D}^{+D} \Delta(a) \cdot da} \quad \text{式 66}$$

$$w(\lambda_0) = \frac{\int_{-D}^{+D} W(\lambda_0 - a) \cdot H(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da}{\int_{-D}^{+D} \Delta(a) \cdot da} \quad \text{式 67}$$

ここで

$x(\lambda)$ 試料の信号強度スペクトル

$w(\lambda)$ 白色板の信号強度スペクトル

$H(\lambda)$ 分光器の波長感度 とする。

回折格子分光器による分光計測

式 64、式 66、式 67 から反射率スペクトルは式 68 となる。

$$R(\lambda_0) = \frac{x(\lambda_0)}{w(\lambda_0)} \cdot W(\lambda_0) = \frac{\int_{-D}^{+D} X(\lambda_0 - a) \cdot H(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da}{\int_{-D}^{+D} W(\lambda_0 - a) \cdot H(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da} \cdot W(\lambda_0) \quad \text{式 68}$$

近赤外分光計に使用される白色板は高い反射率 $W(\lambda)$ を持ち、積分範囲の中では一定の値（つまり $W(\lambda_0 - a) = W(\lambda_0)$ ）と考えることが可能で、式 68 は式 69 となる。

$$R(\lambda_0) = \frac{\int_{-D}^{+D} X(\lambda_0 - a) \cdot H(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da}{\int_{-D}^{+D} H(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da} \quad \text{式 69}$$

式 69 が測定により得られる反射率スペクトルであり、分光器の波長感度 $H(\lambda)$ が測定により得られる反射率スペクトル波形へ影響を与えていることがわかる。

c) 波長感度の影響を無視できる場合

分光器の波長感度 $H(\lambda)$ が積分範囲内で一定（ $H(\lambda_0 - a) = H(\lambda_0) = H$ ）の場合、式 69 は式 70 のようになり式 65 と同じ結果になる

$$R(\lambda_0) = \frac{\int_{-D}^{+D} X(\lambda_0 - a) \cdot H(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da}{\int_{-D}^{+D} H(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da} = \frac{\int_{-D}^{+D} X(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da}{\int_{-D}^{+D} \Delta(a) \cdot da} \quad \text{式 70}$$

試料スペクトル $X(\lambda)$ が積分範囲内で一定（ $X(\lambda_0 - a) = X(\lambda_0)$ ）の場合。式 69 は式 71 となり、測定結果は真の反射率と等しくなる。

$$R(\lambda_0) = \frac{\int_{-D}^{+D} X(\lambda_0 - a) \cdot H(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da}{\int_{-D}^{+D} H(\lambda_0 - a) \cdot \Delta(a) \cdot da} = X(\lambda_0) \quad \text{式 71}$$

上記の二つの場合は、波長分解能の幅で、分光器の波長感度または試料の反射率の変化が小さい場合に機差が小さくなることを示している。この二つの場合は、波長分解能が高く、積分範囲となる D の値が小さい場合に置きやすい。紫外・可視分光、赤外分光では高い波長分解能を使用するため、式 70 または式 71 が適用され、機差の影響は少ない。近赤外分光の場合、スペクトル波形の半値幅が大きく、雑音回避のために低い波長分解能を使用するため、スペクトル波形の違いが発生し、機差の原因となる。

回折格子分光器による分光計測

d) 図による説明

図 97 により分光器の波長感度の影響を説明する。分光器のスリット関数を矩形とする。信号強度は、波長分解能の範囲の積分値となる。真の反射率スペクトル波形を図 97 の一番上に示す。分光器 A B C は異なる波長感度を持ち、白色板の反射率は 100 % とする。白色板測定信号 A_r B_r C_r は分光器の波長感度の積分値となり、その 3 つの値は等しい ($A_r = B_r = C_r$) と仮定する。試料の信号強度 A_s 、 B_s 、 C_s は、真のスペクトル波形と分光器の波長感度の積の波形の面積となる。3 つの分光器による測定された反射率の値 R_A R_B R_C は一番下に示されている。反射率の値は、 A_s/A_r 、 B_s/B_r 、 C_s/C_r となる。図 97 において、積分範囲である波長分解能の中で分光器の波長感度が異なるため、($A_s < B_s < C_s$) となることは明かである。従って、同じ反射率を測定しても、その結果である反射率の値は異なったもの ($R_A < R_B < R_C$) となり、それは、分光器の波長感度の違いにより発生している。

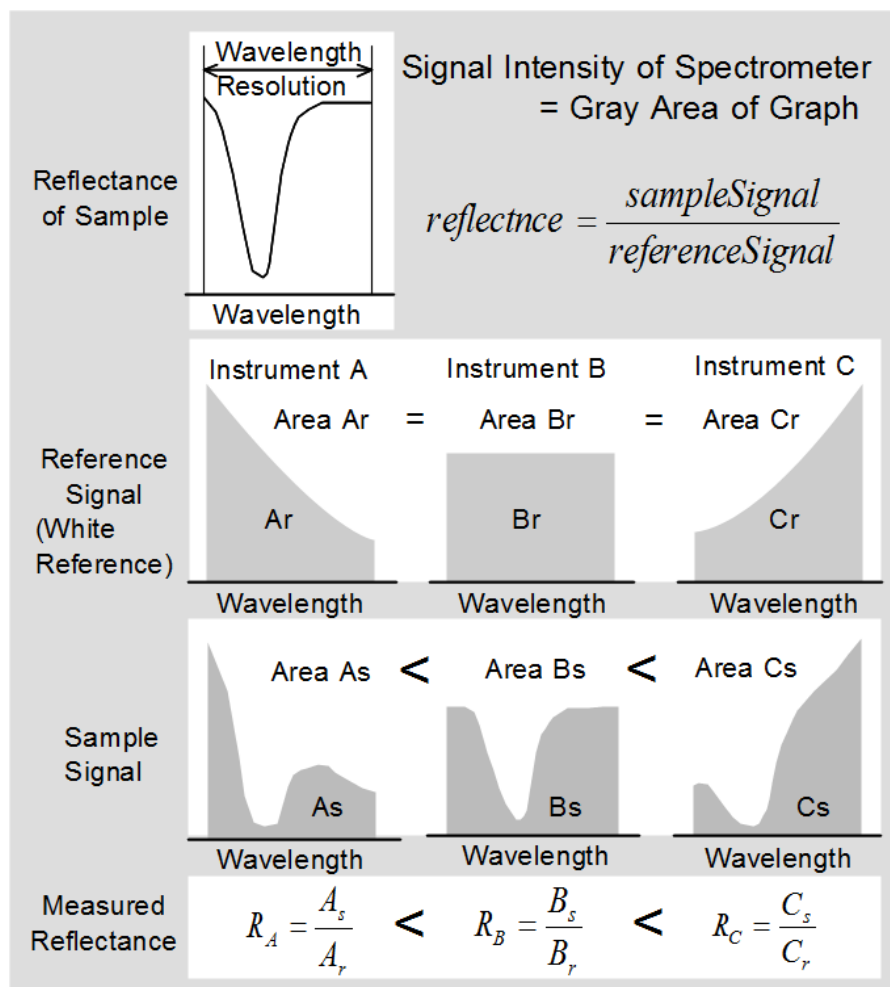


図 97 機差発生メカニズムの説明¹²⁰⁾

e) 解析の結果

これまでの解析結果に基づけば、次に示す条件の場合に、スペクトルの歪みの発生が小さく、機差も小さい。

- ① 試料の反射率スペクトルの波長に対する変化が小さい
- ② 分光器の波長感度の波長に対する変化が小さい
- ③ 分光器の波長分解能が高い

① は試料特性によるものである。② は波長に対して平坦な光学特性を持った光学部品を使用することにより実現できる。①、② における波長に対する変化は、波長分解能の範囲内で考えればよい。波長分解能が高ければ評価の範囲は狭くなるので、同じ波長依存性でも、影響は小さい。それが ③ である。高い波長分解能の場合には狭いスリット幅を使用するため、光量が低下し、雑音の影響が大きくなり近赤外分光計としての性能が低下する。この波長分解能の値は、測定直後のスムージングを含んだものを考える。

以上の解析は、測定から反射率の算出までの間の計算プロセスであり、反射率を算出した後に実施するデータスムージングはひずみに影響を与えない。測定した信号強度波形にスムージングを実施し、その後反射率を算出する場合には、波長分解能が低下し、機差を増加させることになる。計算プロセスには注意する必要がある。

4.6.4 解析結果の検証

a) 検証に使用した分光計

牛肉脂質のオレイン酸脂肪酸組成値を測定する 7 台の分光計¹⁰³⁾¹²²⁾により解析結果を検証した 7 台の分光計の設計は同じだが、分光器の波長感度は、検知器の分光感度特性により異なっている。26 個の牛肉脂質を検証用試料として使用した。牛肉脂質のオレイン酸組成値は牛肉品質の重要な指数であり、ガスクロマトグラフィーで測定されるが、複雑な前処理と 3 時間程度の長い測定時間が必要である。近赤外による推定は簡便・迅速で有効な測定方法であり、そのためにこの装置は開発された。オレイン酸の検量線は、833 個の牛脂肪試料により確立しており¹²²⁾、その推定性能は、オレイン酸脂肪酸組成値が 43～65 % の範囲の時に、相関係数 R 0.83、誤差 RMSEC 1.91 %であった。

7 台のうちの 1 台の分光計 (S01) を基準 (親機) として、他の 6 台の分光計 (子機 H01、H02、H03 および N01、N02、N03) との推定値の比較を行った。

7 台の分光計はリニアアレイを使用し、波長範囲 700～1050 nm、波長分解能 7 nm であった。リニアアレイは、浜松ホトニクス製の 512 素子の CMOS 型であった¹⁰⁸⁾。リニアア

回折格子分光器による分光計測

レイは同じ型式だが、分光感度の波長変化の激しい Type1 と波長変化の少ない Type2 の両方を使用した。その分光感度を図 98 に示す。Type1 の分光感度は、波長に対する周期的変化が大きく、その周期と位相はリニアアレイ毎に異なっていた。それはリニアアレイ内部の薄膜構造の干渉によるものである。Type2 はリニアアレイ内部の構造を改善し周期的変化を低減したもので、周期的変化を持たず、製品毎の患部のばらつきは少ない。検証に使用した 7 台の分光計のうち Type1 は子機 H01、H02、H03 に使用し、Type2 は子機 N01、N01、N02 と親機 S01 に使用した（表 14）。

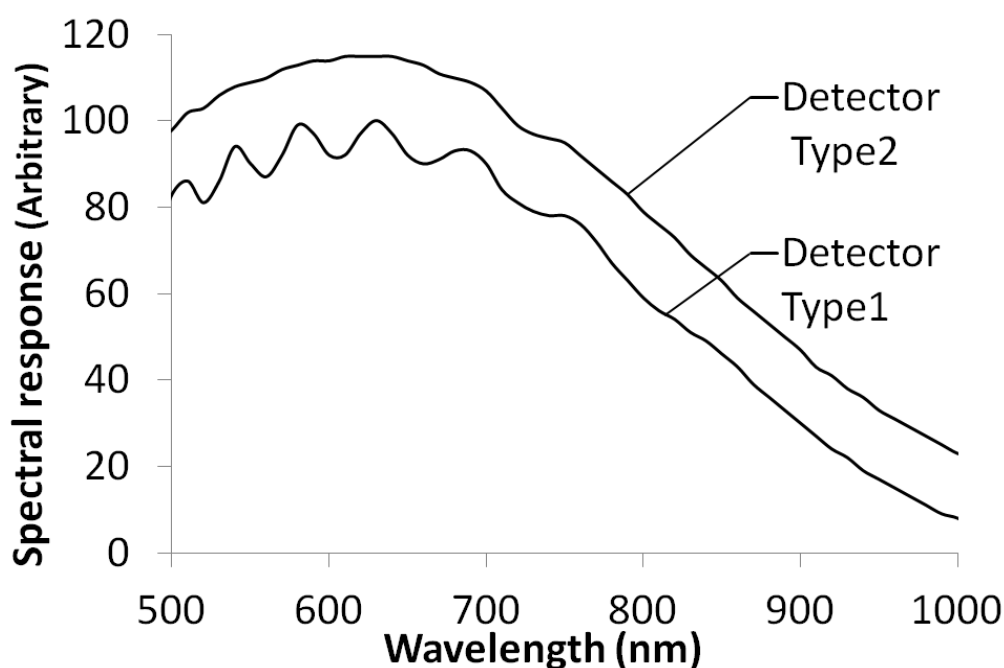


図 98 リニアアレイ検知器の分光感度 ¹²⁰⁾

表 13 検証に使用した 7 台の分光器の特性 ¹²⁰⁾

Spectrometer	Name	Detector	Hardware Configuration
H01 H02 H03	子機	type1	Wavelength 700-1050nm
N01 N02 N03	子機	type2	Resolution 7nm
S01	親機	type2	Pixel 512

b) 波長分解能と評価方法

分光器の波長分解能が高い場合（7 nm）と低い場合（14 nm）について比較評価した。評価は下記①と②の二つの方法により実施した

① 実測データ - 測定した試料と白色板の信号強度を式 64 に代入、スペクトルを算出

試料と白色板の測定信号強度を式 64 に代入し、波長分解能 7 nm と 14 nm の場合についてスペクトルを算出した。白色板の反射率は 100 % ($W(\lambda) = 1$) とした。

7 nm の評価では、分光計の波長分解能が 7 nm なので、測定値をそのまま使用した。

14 nm の評価では、測定データに 12 nm 幅のスミージング演算をした。分光器波長分解能 7 nm の測定データに 12 nm のスミージングをすると波長分解能 14 nm となる。

得られた 7 nm と 14 nm の信号強度スペクトルを式 64 に代入して反射率スペクトルを算出した。得られた、14 nm データには 7 nm 幅、7 nm データには、14 nm 幅のスミージングを施すと、得られた反射率スペクトルの波長分解能はいずれも 16.3 nm となった。これを吸光度に変換しサビツキーゴレイの式¹²³⁾により二次微分処理を施し、検量線を適用してオレイン酸の脂肪酸組成値の推定値を算出した。この計算を 26 個の脂質試料、7 大の装置について計算し、推定値の平均を求めた。6 台の分光計（子機 N01、N02、N03、H01、H02、H03）の推定値の平均を基準装置（親機 S01）と比較した。

② 解析データ - 試料と分光器波長感度の真のスペクトル波形を式 69 に代入

試料の反射率スペクトルと分光器の波長感度の真のスペクトル波形算出と、波長分解能評価については下記のように算出した。

- (1) 測定した 182 スペクトル（26 試料×7 台）の平均を真のスペクトルとする
- (2) 測定された白色板信号強度を分光器の波長感度とする
- (3) 7nm と 14nm の波長分解能のスリット関数は三角形とする。

こうして得られた試料スペクトルと波長感度を 式 69 に代入し、得られた反射率スペクトルを ①実測データ の場合と同様に、スミージング、二次微分、検量線による推定値の算出を行い、装置間の差を評価した。

4.6.5 結果と評価

7 台の分光計（H01、H02、H03、N01、N02、N03、S01）の波長感度とサンプルの反射率スペクトル（吸光度）を図 99 に、グラフが重ならないように上下にずらし表示した。

Type1 のリニアアレイを使用した H01、H02、H03 の三台の分光計の波長感度は装置毎に大きく異なっていた。Type2 のリニアアレイを使用した S01、N01、N02、N03 の 4 台の分光計の波長感度の違いは大きくなかった。

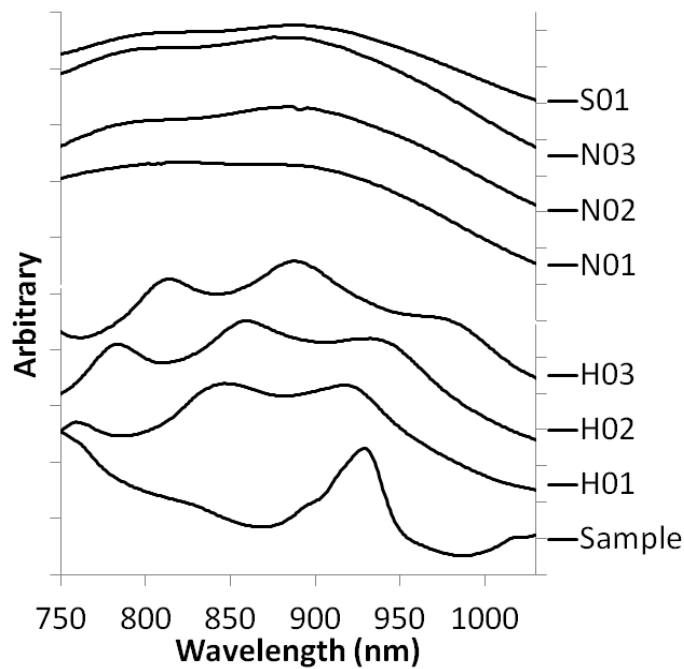


図 99 7 台の分光器の波長感度特性と牛肉脂質反射スペクトル ¹²⁰⁾

式 64 - 実測データと 式 69 - 解析データの二次微分スペクトル波形の基準装置（S01）に対する差を図 100 に示した。二次微分スペクトルの差は脂肪の吸収がある 928 nm で大きく、それ以外の波長で小さく、4.6.3 c) 項の ①（試料の反射率の波長に対する変化が小さければ差異は小さい）と一致した。

分光器の波長感度の変化の小さい N01、N02、N03 で差異は小さく、分光器の波長感度の変化の大きい H01、H02、H03 で差異が大きく、これは、4.6.3 c) 項の ②（分光器の波長感度の波長依存性が小さい場合には差異が小さい）と一致した。

高波長分解能（7 nm）データは低波長分解能（14 nm）データに比較し差異が小さく、これは、4.6.3c) 項の ③（高い波長分解能で差異は小さい）と一致した。

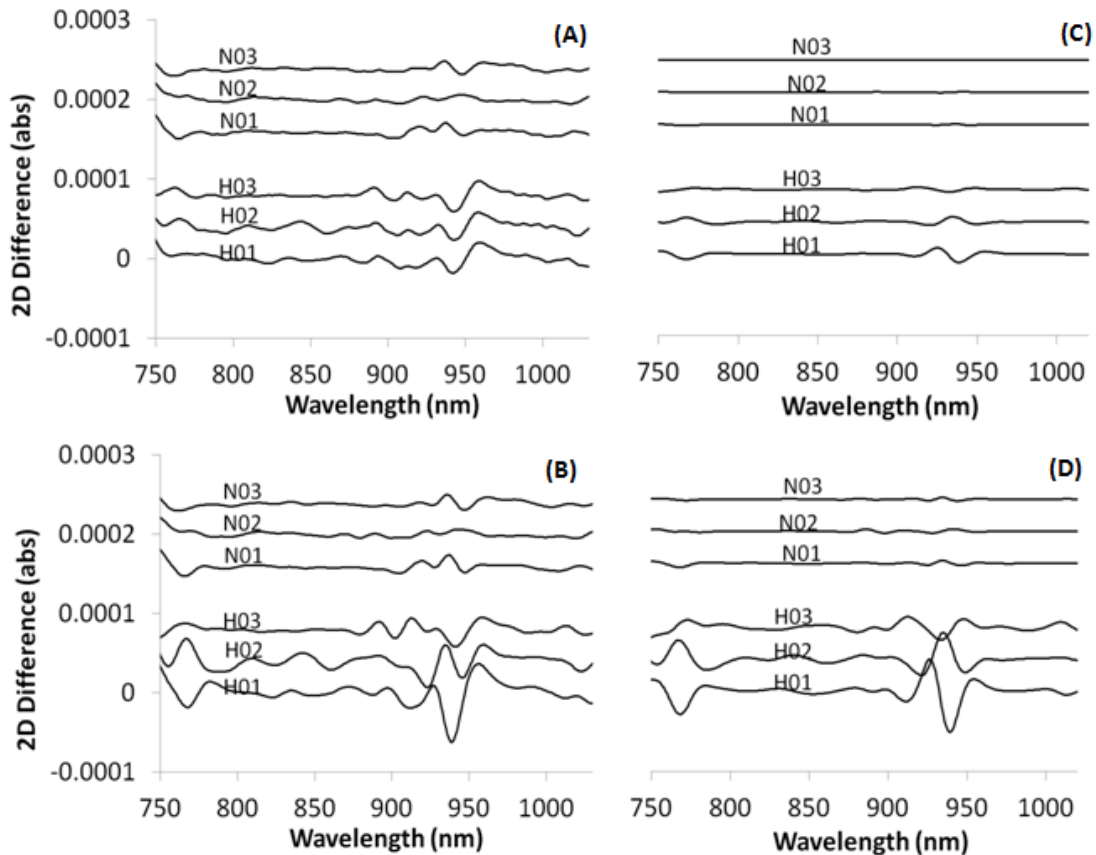


図 100 検証に使用した 7 台の分光器の二次微分スペクトルの違い¹²⁰⁾

- (A) 実測データ 高波長分解能 (7 nm) (C) 解析データ 高波長分解能 (7 nm)
 (B) 実測データ 低波長分解能 (14 nm) (D) 解析データ 低波長分解能 (14 nm)

式 64 により測定されたスペクトルから求めた結果である(A)と(B)の差異の傾向は、解析から求めた式 69 により求めた結果の(C)と(D)の差異の傾向に一致した。これから、解析は正しかったと考えられる。式 64 による(A)(B)の結果は式 69 の計算による(C)(D)の結果よりも差異が大きい。これは、実際の装置間の波長精度、入射光学系の違いによるものと考えられる。二次微分波形の違いにより考察した結果をまとめると

- (1) 差異は試料のスペクトルの波長依存性の大きい 928 nm で大きい
- (2) 分光器の波長感度の波長依存性が大きいと、スペクトルの差異は大きい
- (3) 波長分解能が低いとスペクトルの差異が大きい

これらの結果は、4.6.3(c)項の(a) (b) (c) に一致し、解析は正しかったことが証明された。

回折格子分光器による分光計測

得られた二次微分のスペクトルに、オレイン酸脂肪酸組成値検量線を適用し、6 台の分光計の低波長分解能と高波長分解能の推定値の親機に対する差異を示した（図 101）。

低波長分解能の解析結果では、分光器の波長感度の違いが大きく、二次微分スペクトルの差の大きい H01、H02、H03（図 101 の(B) (D)）で推定値の差異が大きかった。検量線の誤差 RMSEC は 1.9 %であるが、10 %近い測定誤差の発生が見られた。

高波長分解能の解析結果では、分光器の波長感度の差異が小さく、二次微分の差異が小さい（図 102 (A) (C) 中の N01、N02、N03）で、推定値の差異は小さかった。しかし、実際の装置においては、高波長分解能を選択すると装置の雑音特性が低下し、測定誤差が増加することを忘れてはならない。（オレイン酸組成値を求める場合には、吸光度の雑音は $50 \mu \text{ abs}$ 以下でなければならない¹⁰³⁾。）

機差についての配慮も必要であり、波長分解能と雑音低減のバランスを取って装置を設計することが重要である。

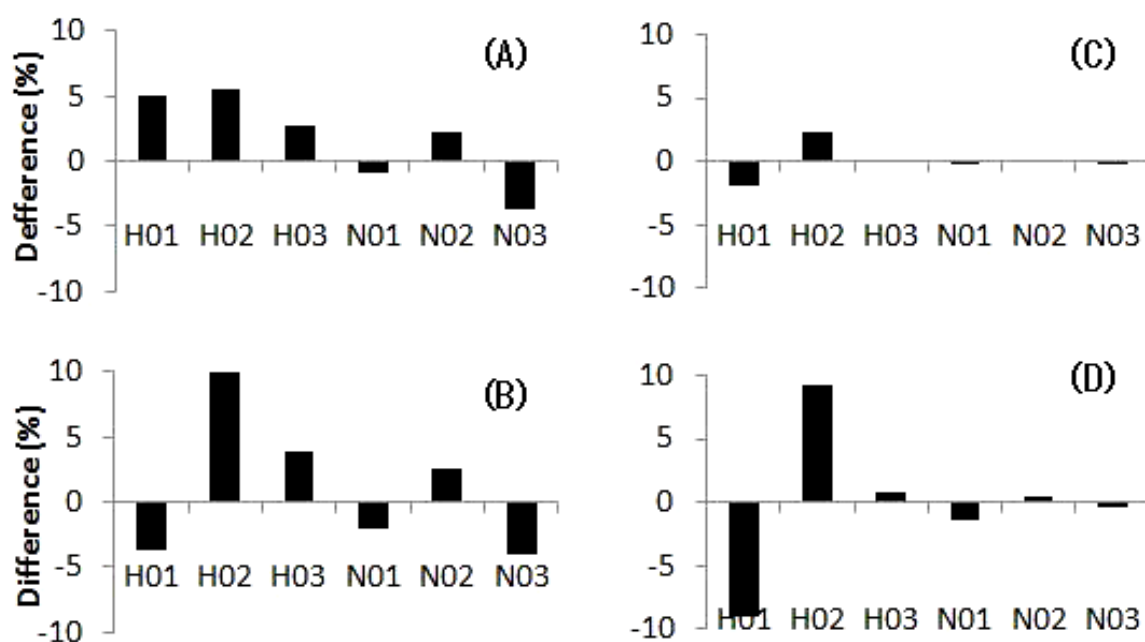


図 101 検証に使用した 7 台の分光器の推定値の違い¹²⁰⁾

- (A) 実測 高波長分解能 (7 nm) (C) 解析 高波長分解能 (7 nm)
(B) 実測 低波長分解能 (14 nm) (D) 解析 低波長分解能 (14 nm)

・研究成果 3-3 のまとめ

近赤外分光装置の発展を阻害している大きな問題の一つは、機差である。機差が発生する場合、装置毎に検量線を作成しなければならない。この検量線の作成には多大な時間と費用がかかるため、機差を解決するために多くの手法が開発されてきた。これらの研究は、機差に対する処理であり、機差を低減するものではない。本研究において、はじめて機差の発生原因を追及し解明した。この解析結果を 26 個の試料と確立された検量線、7 台の分光計を使用して検証した。

その結果、理論的解析のとおり、反射率スペクトルと分光器の波長感度が波長分解能範囲内で変化が大きい場合に機差の発生は大きく、高い波長分解能と平坦な分光器の波長感度を選択することにより機差を回避できることが判明した。

もうひとつ重要なことは、反射率の演算（式 64）を実施する前の信号強度に対して、スムージングを実施すると、低い波長分解能で測定したのと同じ結果となり機差が大きくなるという現象であり、これは、反射率スペクトル算出の後にスムージングを実施することにより回避できる。

将来的には、この解析結果を利用し、分光器の波長感度とその装置から測定されたスペクトル波形から、スペクトル波形のひずみを補正して機差を回避する方法が見いだされることを期待している。この補正による機差低減と、現在使用されている 4.5.3 項 PDS 法による機差補正法を組み合わせ使用することが、機差の問題解決の最善策と考える。

4.7 豚肉脂質測定装置の開発（研究成果 3-4-1）

4.7.1 まえがき

豚肉脂質の脂肪酸組成値は、豚肉品質評価の重要な要素で¹²⁴⁾、近赤外分光も含む各種光学的測定方法が研究されている^{125) 126) 127)}。しかし、現場で簡便に測定できる装置は、開発されていない。携帯型豚肉脂質評価装置の開発に成功したので¹⁰³⁾、以下に記す。

4.7.2 豚肉と脂肪酸

豚肉の脂肪は、トリアシルグリセロール（以下 TG と呼ぶ）が主成分である。TG はグリセロールと 3 つの脂肪酸がエステル結合したもので、脂肪酸は炭素連鎖の長さ（m）と二重結合の数（n）により分類される（Cm:n と表記）。飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸があり、飽和脂肪酸は二重結合を持たないが、不飽和脂肪酸は二重結合を持ち、その数が 1 個の一価不飽和脂肪酸と 2 個以上の多価不飽和脂肪酸がある。脂肪酸の種類と特徴を表 15 に示す。

全脂肪中の各脂肪酸の比率を脂肪酸組成値と呼び % の単位で表示される。脂肪はその脂肪酸組成値により物性が変化し、肉質、食味に影響を与える。飽和脂肪酸が多いと融点が高く、特に多価不飽和脂肪酸が多いと融点が低くなる。飽和脂肪酸の多い脂肪は、融点が高く、硬い脂肪になり、食した場合にロウを食べているような不快な印象を与える。不飽和脂肪酸の多い脂肪は軟らかくなるが、軟らかすぎると、酸化しやすく、におい（酸化臭）が発生しやすくなる。しかし、オレイン酸を始めとする一価不飽和脂肪酸の多い脂肪は、適度な滑らかさと、良好な風味を与え、おいしい豚肉になる^{124) 128)}。脂肪の質は、豚肉としての外観や、ハムソーセージ等、加工品製造時の品質に大きな影響を与え、産業上、重要である。

図 102 に豚肉のオレイン酸と飽和脂肪酸の脂肪酸組成値 (%) の分布を示す。ばらつきは大きく、測定により分別が必要であることは明かである。

表 14 脂肪酸の種類と特徴¹⁰³⁾

分類	炭素二重 結合数	脂肪酸の特徴	主要な脂肪酸	
飽和脂肪酸	0	酸化に安定	パルミチン酸	C16:0
		硬い脂肪をつくる	ステアリン酸	C18:0
一価不飽和脂肪酸	1	食味・健康によい	パルミトレイン酸	C16:1
		酸化、軟化しやすい	オレイン酸	C18:1
多価不飽和脂肪酸	2 以上	酸化しやすく	リノール酸	C18:2
		軟脂を作る	リノレイン酸	C18:3

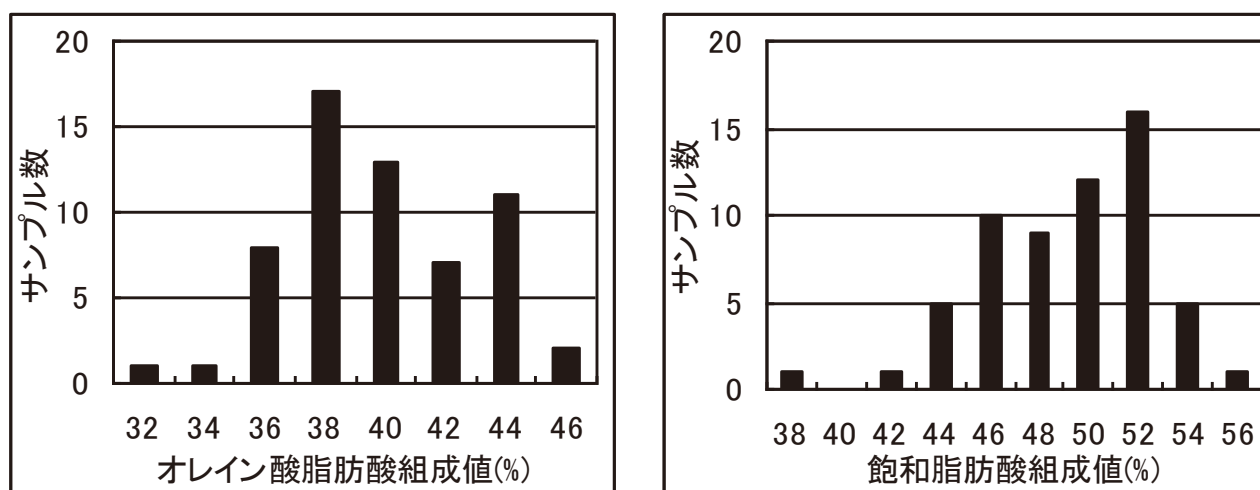


図 102 豚肉脂質脂肪酸組成の分布¹⁰³⁾

4.7.3 豚肉の評価と開発装置の要求仕様

豚肉は、日本食肉格付協会が決めた取引規格により、その所属の格付員により、枝肉の状態（半丸重量、脂肪厚さ、外観 4 項目、肉質 4 項目（表 16））について各 5 段階（極上、上、中、並、等外）に格付して出荷される¹²⁹⁾。検査は寸法・重量・目視・触診による。

豚肉の食味は、赤身中に混在する脂肪（筋内脂肪）の量とともに、脂肪酸組成に大きく影響をうける。脂肪酸組成は目視判定が不可能で、ガスクロマトグラフィーにより測定される。この測定は、複雑な前処理と長い測定時間が必要で、市場に流通する豚肉を測定することはない。しかし、図 102 に示されるように、豚肉の脂肪酸組成値は、大きくばらついており¹²⁹⁾、市場に流通する豚肉の脂肪酸組成を測定することは、大きな意味がある。

このような要求に応えるには、非破壊、短時間測定が可能な近赤外分光法による脂肪酸組成測定装置が有効であると考えられる。しかし、豚肉可食部の光学的測定は、赤身と脂肪が混在し、脂肪含量（赤身中の脂肪量）そのものが変化するため、脂肪酸組成値の測定は困難になることが予測された。

枝肉全体の平均的な脂肪酸組成値は、腎臓周辺脂肪の脂肪酸組成値と相関が高いので^{130) 131) 132)}、腎臓周辺脂肪を測定することにより、枝肉全体の脂肪酸組成を推定できる。腎臓周辺脂肪は脂質により構成され比較的均質であるため、光学的測定により高い精度を得られると予測できた。

そのため、本開発では、腎臓周辺脂肪の脂肪酸組成値を測定する装置を開発するものとした。本装置は現場測定が要求されるため、測定時間を 5 秒以内、測定誤差については豚肉脂質を 3～5 段階に分類可能な、脂肪酸組成値の推定誤差 3 % を目標とした

回折格子分光器による分光計測

表 15 豚枝肉取引規格（日本食肉格付協会）¹²⁹⁾

等 級	極 上	上	中	並	等 外
重量及び背脂肪の厚さの範囲（半丸）	皮はぎ 35Kg 以上 39Kg 以下、湯はぎ 38Kg 以上 42Kg 以下（背脂肪の厚さの区分別記2による。）	皮はぎ 32.5Kg 以上 40Kg 以下、湯はぎ 35.5Kg 以上 43Kg 以下（同左）	皮はぎ 30Kg 以上 42.5Kg 以下、湯はぎ 33Kg 以上 45.5Kg 以下（同左）	皮はぎ 30Kg 未満 42.5Kg 未満、湯はぎ 33Kg 未満 45.5Kg 未満（同左）	
外 観	均称	長さ、広さが適当で厚く、もも、ロース、ばら、かたの各部分がよく充実して、釣合の特に良いもの	長さ、広さが適当で厚く、もも、ロース、ばら、かたの各部分が充実して、釣合の良いもの	長さ、広さ、厚さ、全体の形、各部の釣合において、いずれにも優れたところがなく、また大きな欠点のないもの	全体の形、各部の釣合ともに欠点の多いもの
	肉つき	厚く、なめらかで肉づきが特に良く、枝肉に対する赤肉の割合が背脂肪と骨よりも多いもの	厚く、なめらかで肉づきが良く、枝肉に対する赤肉の割合が、おおよそ背脂肪と骨よりも多いもの	特に優れたところもなく、赤肉の発達も普通で、大きな欠点のないもの	薄く、付着状態が悪く、赤肉の割合が劣っているもの
	脂肪の付着	背脂肪及び背脂の付着が適度のもの	背脂肪及び背脂の付着が適度のもの	背脂肪及び背脂の付着に大きな欠点のないもの	背脂肪及び背脂の付着に欠点の認められるもの
	仕上げ	放血が十分で、疾病などによる損傷がなく、取扱の不適による汚染、損傷などの欠点のないもの	放血が十分で、疾病などによる損傷がなく、取扱の不適による汚染、損傷などの欠点のほとんどないもの	放血普通で、疾病などによる損傷が少なく、取扱の不適による汚染、損傷などの大きな欠点のないもの	放血がやや不十分で、多少の損傷があり、取扱の不適による汚染などの欠点の認められるもの
肉 質	肉の締まり及びきめ	締まりは特に良く、きめが細かいもの	締まりは良く、きめが細かいもの	締まり、きめともに大きな欠点のないもの	締まり、きめともに欠点のあるもの
	肉の色 沢	肉色は、淡灰紅色で、鮮明であり、光沢の良いもの	肉色は、淡灰紅色で又はそれに近く、鮮明で光沢の良いもの	肉色、光沢ともに特に大きな欠点のないもの	肉色は、かなり濃いか又は過度に淡く、光沢の良くないもの
	脂肪の色沢と質	色白く、光沢があり、締まり、粘りともに特に良いもの	色白く、光沢があり、締まり、粘りともに良いもの	色沢普通のもので、締まり、粘りともに大きな欠点のないもの	やや異色があり、光沢も不十分で、締まり粘りともに十分でないもの
	脂肪の沈着	適度のもの	適度のもの	普通のもの	過少か又は過多のもの
					(1) 以上の等級のいずれにも該当しないもの (2) 外観又は肉質の特に悪いもの (3) 黄豚又は背脂質の特に悪いもの (4) 牡臭その他異臭のあるもの (5) 衛生検査による割除部多いもの (6) 著しく汚染されているもの

4.7.4 装置の設計・評価

装置の開発は、4.4 項「装置の開発手順」に従って実施した。

a) 波長範囲

開発する装置の波長範囲は、市販近赤外分光計により測定を行い、検量線を作成し、その推定性能から決定した。図 103 に豚肉脂質（60 点）を市販の汎用近赤外分光計で測定した反射スペクトル（400 nm～2500 nm）を示す。この試料の脂肪酸組成値をガスクロマトグラフィーにより測定し、検量線を色々な波長範囲で作成した。検量線の推定性能を表 17 に示す。この解析には、PLS を使用した¹³³⁾。精度の高い波長範囲は、多くの吸収スペクトルのある 1100 nm～2500 nm と考え易いが、実際は 700 nm～1000 nm となった。統計解析により高い精度を与える波長範囲は、必ずしも大きな吸収のある波長範囲とは一致しない。わずかなスペクトル変動でも、その波長領域で雑音が低い場合にその領域での推定性能が高くなる。しかし、選択した波長範囲を推定性能のみに頼って決定すると、検量線製作に使用した試料以外の試料を測定した時に精度が低下してしまう場合がある。検量線の波長範囲に試料物性と関連する波長が選択された場合に、Robust な検量線を期待できる。あまりに測定対象の物性とかけ離れた波長範囲が選択された場合には、試料の変更または、試料の追加測定を検討する。ここでは、表 17 の結果と、脂肪酸中の C-H 結合由来の吸収が 928 nm にある¹³⁴⁾ことから、波長範囲を 700 ～ 1000 nm とした。

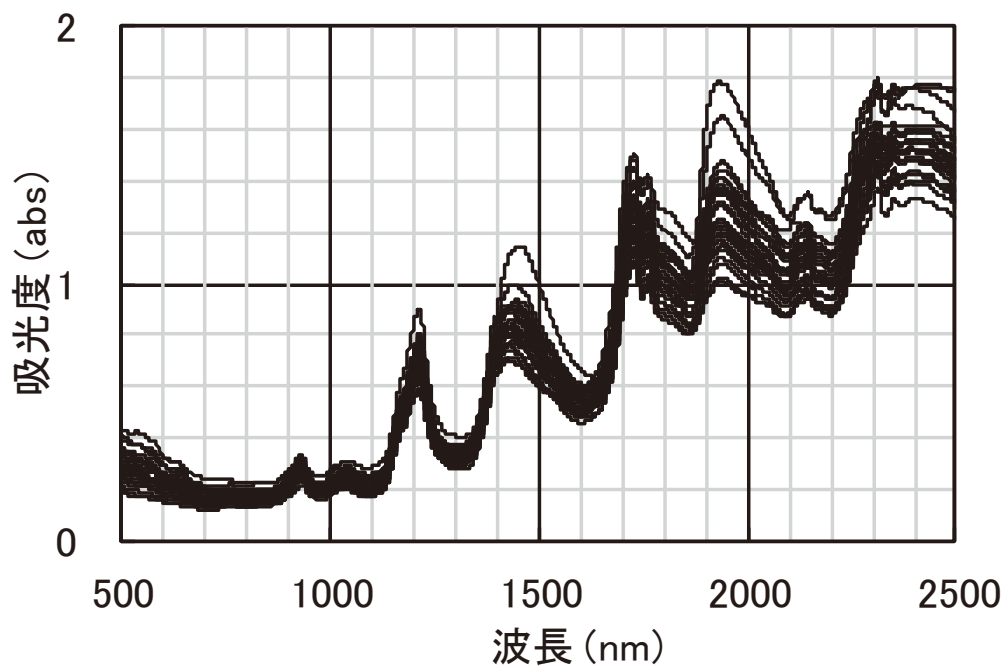


図 103 市販近赤外分光計により測定した豚肉脂質スペクトル¹⁰³⁾

表 16 波長範囲と推定性能¹⁰³⁾

開始波長 (nm)	終了波長 (nm)	相関係数	脂肪酸組成値 SEP (%)
1200	2500	0.73	3.0
1600	2500	0.79	2.7
1800	2200	0.77	2.6
1200	2200	0.76	2.9
1200	2000	0.77	2.9
1200	1800	0.76	2.8
600	1000	0.79	2.6
600	1100	0.60	2.7
700	1000	0.86	2.2

b) 雑音の影響の評価

雑音相当の信号波形の数値を市販近赤外分光装置により測定したデータに重畳し、その時の推定性能から、装置に許容できる雑音レベルを求めた。豚肉脂質測定スペクトルについて評価した結果を図 104 に示す。

図 104 から、雑音が 50 μabs を超えると、脂肪酸組成値の推定誤差が 3 %を超えることがわかる。脂肪酸組成値の判別として誤差 3 %が目標であり、この結果から、装置雑音の要求仕様を 50 μabs 以下とした。

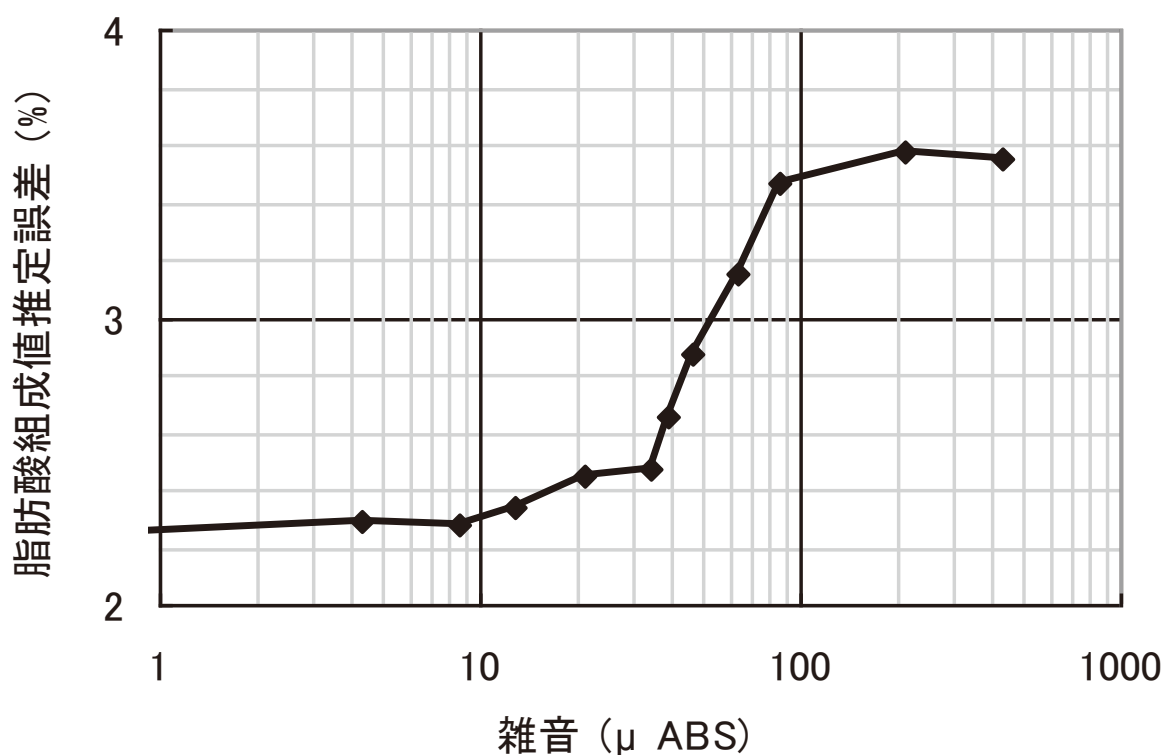


図 104 雑音の推定誤差への影響¹⁰³⁾

c) 波長安定度の影響の評価

装置の波長安定度は推定精度に影響を及ぼすため、測定データを使用して必要な波長安定度を算出し、仕様を決定した。リニアアレイ回折格子分光器の波長変動は、波長値全体が一定量だけシフトする形で発生する。検量線を作成したスペクトルデータの波長値を人為的にずらし、最初に作成した検量線による推定値を求めて、波長変動の影響を評価する。こうして、波長変動の影響を求めた結果を図 105 に示す。波長が 3 nm 程度ずれると、脂肪酸組成値推定誤差が 3 %を超えるため、波長誤差は、3 nm 以下であることが必要であることがわかる。波長誤差 0.5 nm 以内であれば、誤差は無視できるので、これを要求仕様とした。

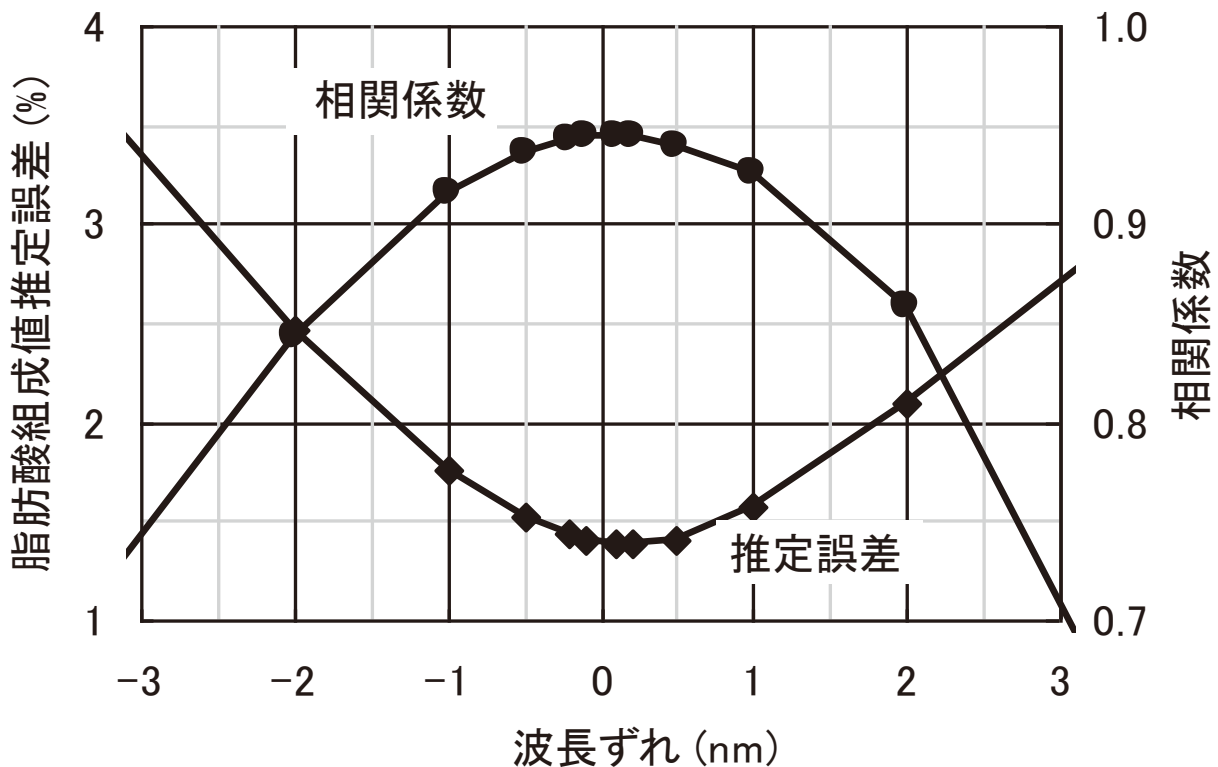


図 105 波長変動の影響¹⁰³⁾

d) 波長分解能

分光器の設計において、波長分解能は重要な要素である。分光器の波長分解能を低くすると装置雑音を低減できるが、スペクトル波形が歪み、推定精度が低下する。また機差を低減するためには高い波長分解能がのぞましい（4.6 項参照）。市販近赤外分光装置で測定したデータについてスムージングにより波長分解能を等価的に変化させて、その時の推定性能の変化を求め、波長分解能についての要求仕様を決定した。図 106 はその評価結果である。

波長分解能を低くすると性能が低下する。推定誤差 3 %とするためには、50 nm 程度の波長分解能となる。この方法では、吸光度に対してスムージングをかけているため、先に解析した式 69 に示される歪みは含まれない。それも考慮にいれ、波長分解能 10 nm 程度を装置仕様とした。

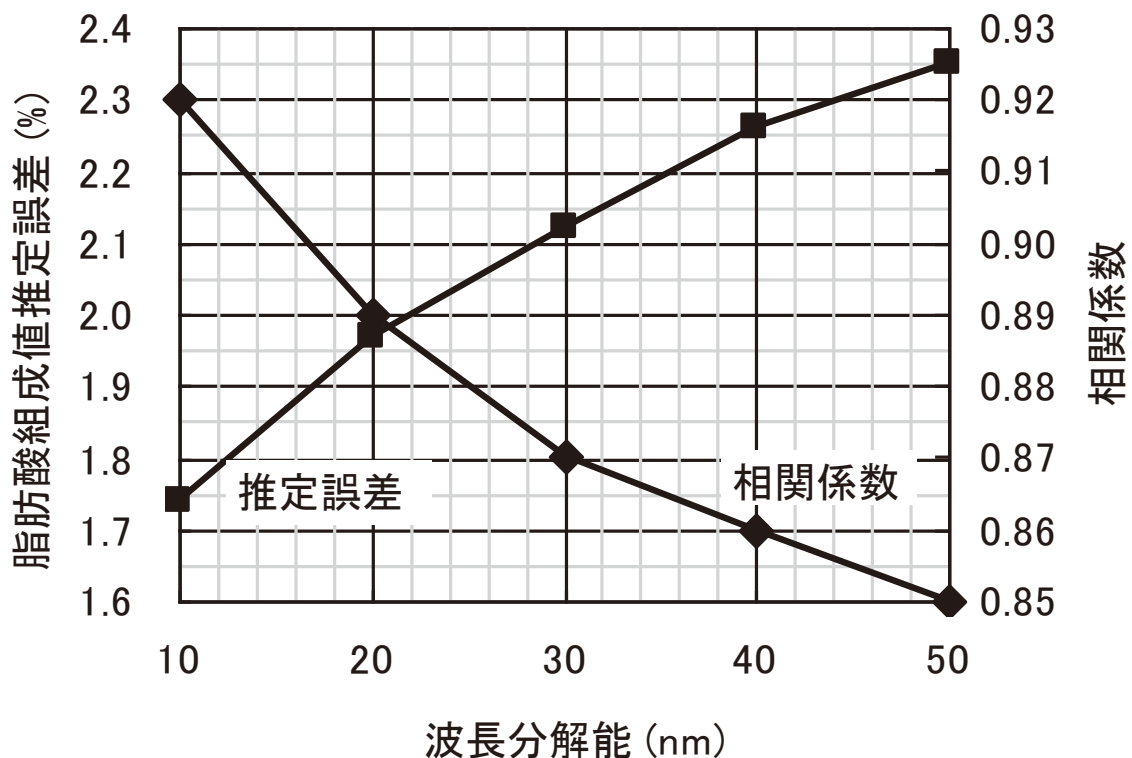


図 106 波長分解能と推定性能の関係¹⁰³⁾

e) 直線性

入射光量に対するリニアアレイと増幅回路の直線性はスペクトル波形を歪ませ、統計解析結果に影響を及ぼす。リニアアレイの直線性測定は、露光時間と信号強度の関係から推定できる。リニアアレイの各ピクセルで発生する光電子数は入射光量と露光時間に正確に正比例するので、入射光量が一定の場合、リニアアレイの直線性が問題なければ、測定値は露光時間に正比例する。露光時間とリニアアレイ出力信号の直線性を調べることでリニアアレイ直線性を評価できる。

測定済みデータの測定値を非直線性が発生したとして、数値的に歪みを加え、誤差と相関係数を求めた。この結果から、許容できる直線性を求めた（図 107）。図 107 から、直線性による影響は少なく、10 %程度の直線性でも問題ないことが判明した。豚肉脂質の測定は反射率測定であり、光量の変動範囲は小さく直線性の影響は少ない。透過率測定の場合には、試料の大きさが大きく変動し、信号強度が大きく変わるので、直線性による誤差が大きく影響すると考えられる。本装置に使用した検知器の直線性は、7 %程度であった。

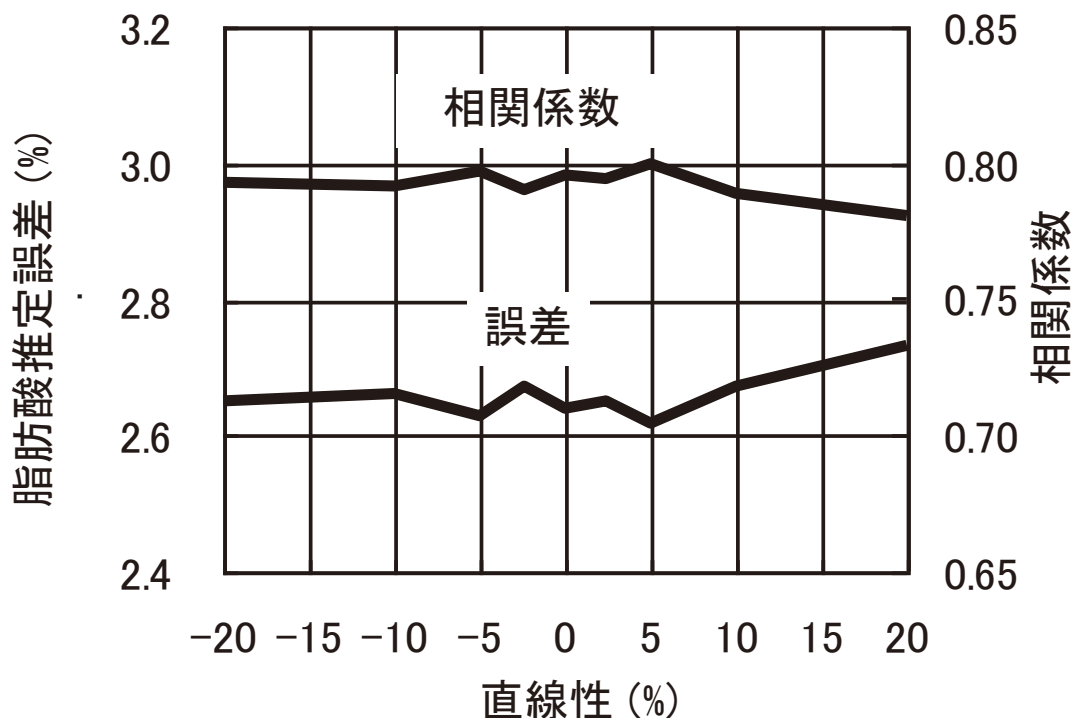


図 107 直線性と推定性能の関係¹⁰³⁾

f) 温度の影響

豚肉試料を 25 °C の試料温度で測定し作成した検量線を使用して、同じ試料を 0 °C とし て測定すると、飽和脂肪酸組成の推定値が図 108(a)に示すように変化し、推定精度が低下した。全試料について 0 °C、10 °C、25 °C の 3 つの温度でスペクトルを測定し、この全温度データを使用して検量線を作成した。こうして作成された検量線により、温度による変動を避けることができた (図 108(b))。この結果から、本装置では、装置を簡略化するために、温度計を組み込まず、0 °C、10 °C、25 °C の温度データにより検量線を作成し、温度補正を行うこととした。本装置の測定対象とする豚肉枝肉の実際の温度は、貯蔵時で 0 ~5 °C、競り市場で 10 °C 前後、と畜後間もない段階で 20 °C 前後であるので、この範囲の温度補正で対応できる。

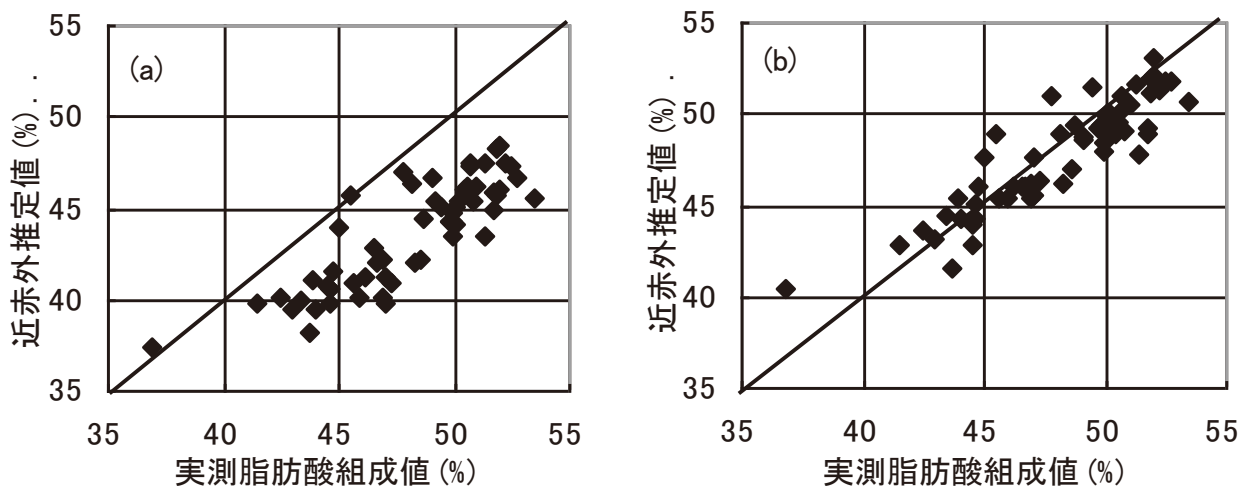


図 108 推定性能の温度変化¹⁰³⁾

(a) 25°C の検量線で 0°C 試料測定 (b) 0°C 10°C 25°C の検量線による 0°C 試料測定

4.7.5 豚肉脂質測定装置の設計製作

これまでの検討結果から装置仕様を表 18 のように決定した。この仕様に基づき装置の設計、製作を進めることにより、所定の性能を持った近赤外分光計を完成させることが期待される。

設計・製作した装置のブロックダイアグラムを図 109、装置外観を図 110 示す。プローブ先端に 5 個の小型ランプを、測定光学系光軸を中心とする同心円状に組み込み試料を照射した。試料からの反射光は、光ファイバを通して分光器に導入された。

分光器はファストエバート型回折格子分光器（図 5(c)）を採用した。リニアアレイ出力は、AD 変換され、USB インターフェイスを介して小型コンピュータにより読み取られる。読み取られたデータはコンピュータにより処理し、脂肪酸組成値を表示した。装置全体は肩に掛けて使用可能で、小型携帯可能である（図 110）。現場での測定に対応できるよう、単三乾電池（6 本）を内蔵し、連続 2 時間の測定を可能とした。

本開発においては、高い信号対雑音比を実現するため、飽和露光量の大きい CMOS 型リニアアレイと 5 個の照射ランプを使用して適切な光量を得た。開発した装置の信号対雑音比を図 111 に示す。測定時間 5 秒で 50 μ abs 程度の信号対雑音比を実現した。

表 17 装置仕様¹⁰³⁾

項目	仕様
波長範囲	700 nm～1000 nm
波長分解能	10 nm 程度
波長安定度	0.5 nm 以内
雑音	50 μ abs 以下
直線性	10 %以内

回折格子分光器による分光計測

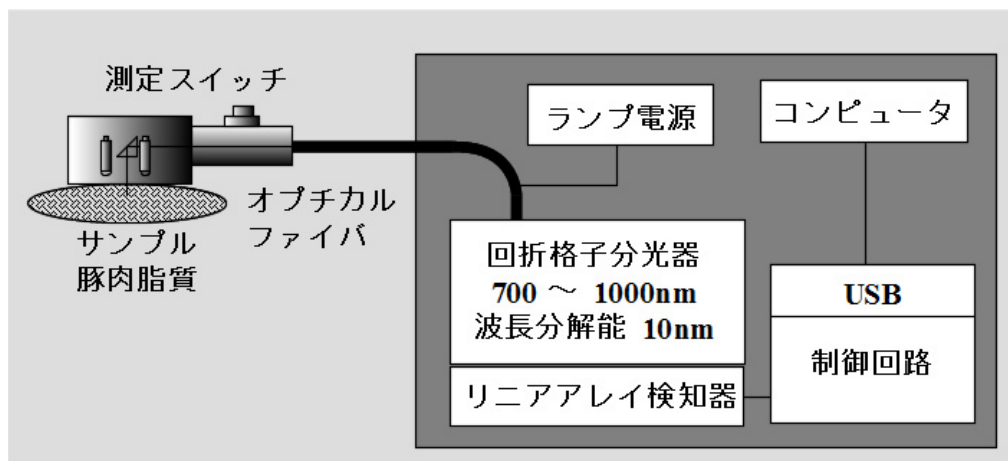


図 109 開発する装置のブロックダイアグラム ¹⁰³⁾



図 110 開発装置外観 ¹⁰³⁾

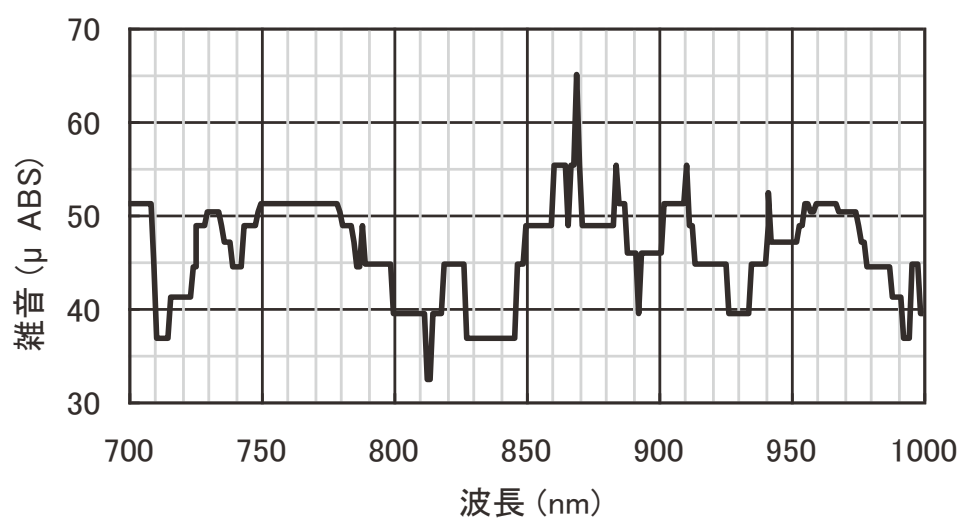


図 111 測定装置の雑音 ¹⁰³⁾

回折格子分光器による分光計測

測定プローブ光学系は、照射ランプと光ファイバ光軸を平行にした場合（図 112 左端）、吸光度は低く、強い信号が得られたが、豚肉脂質の脂肪による吸収のピークが低かった（図 113 プローブ B）。ランプと光ファイバの角度を $30\sim 25^\circ$ とし、光照射部分と測定部分の距離を 7mm としたインタラクタンス測定光学系（図 112 右端）に変更して 928 nm の脂肪による吸収を明確にとらえることができた（図 113 プローブ A）（特許公開 2009-115669 食肉脂肪酸含有量測定装置）。こうして測定された豚肉脂質のスペクトルを図 114 に示す。

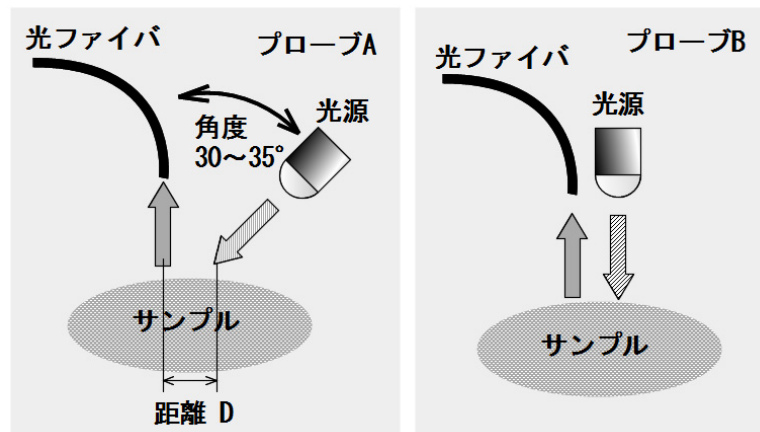


図 112 プローブ光学系¹⁰³⁾

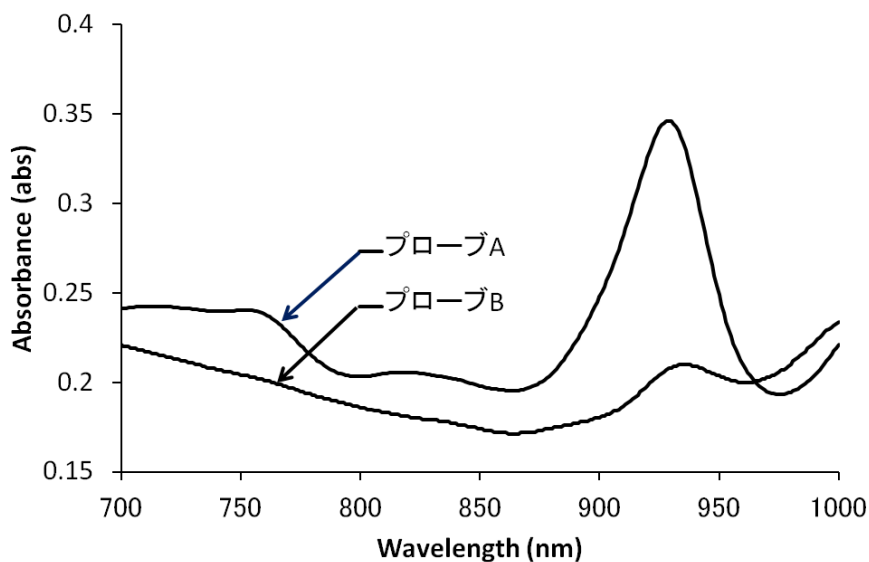


図 113 プローブ光学系とスペクトル波形¹⁰³⁾

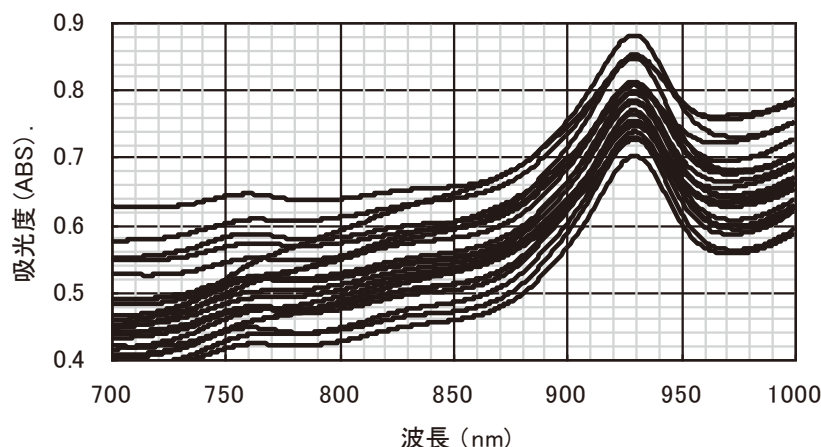


図 114 開発装置により測定された豚肉脂質反射スペクトル¹⁰³⁾

4.7.6 データ解析

脂肪酸組成値をガスクロマトグラフィーにより測定した豚肉脂質サンプル 60 点について、本装置により近赤外スペクトルを測定し、得られたスペクトル（図 114）について、PLS¹³³⁾により、検量線を作成した。検量線作成時のスペクトルには、前処理としてサビツキーゴレイ¹²³⁾による二次微分を施し、PLS 解析におけるファクター数は、4 - 6 となった。

表 19 に豚肉の主要な脂肪酸組成についての推定性能を示す。測定対象である飽和脂肪酸とオレイン酸について目的とする脂肪酸組成値の推定誤差 3 %以内を実現する性能を示し、豚肉評価の現場において実用できる性能となった。

オレイン酸と飽和脂肪酸についての散布図を図 115 に示す。

表 18 開発した装置の推定性能¹⁰³⁾

豚肉の主要脂肪酸	試料状態		測定結果	
	平均 %	分散 %	R	誤差 %
飽和脂肪酸	48.20	3.52	0.93	1.22
一価不飽和脂肪酸	40.46	3.20	0.77	1.98
多価不飽和脂肪酸	11.34	3.20	0.88	1.44
オレイン酸	38.64	3.04	0.82	1.65

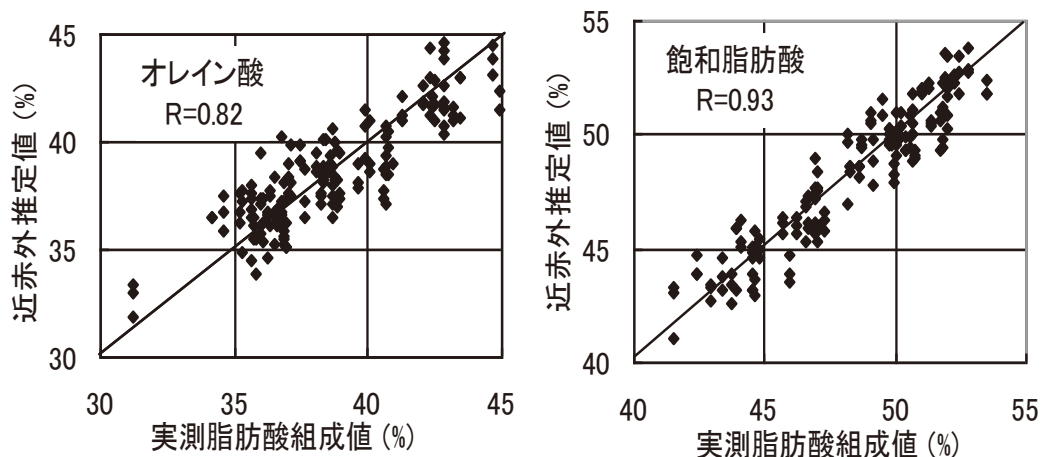


図 115 オレイン酸、飽和脂肪酸の散布図¹⁰³⁾

4.7.7 豚肉脂質測定装置についての結論

近赤外分光器の開発においては、測定対象に合わせた装置性能、仕様の決定が必要である。豚肉脂質の脂肪酸組成測定について必要な装置性能（波長範囲 700 nm～1000 nm、信号対雑音比 50 μ abs）を決定し、それに従い装置開発を行った。結果として、目標通りの近赤外分光による測定性能（測定時間 5 秒、誤差 3 % 以内）を実現した。このような開発方法(4.4 項参照)により、効率の高い近赤外分光計の開発が可能であることも検証された。

開発された近赤外豚肉脂質測定は、短時間、非破壊、現場測定が可能であり、今後、市場に流通する豚肉品質測定に有効に利用することができる。

・研究成果 3-4-1 のまとめ

豚肉脂質の脂肪酸組成値は、豚肉品質を決定する重要なパラメータであるが、市場にでる豚肉について測定されることはなかった。近赤外分光測定による現場測定可能な装置を研究成果 3-2 装置開発の手順（4.4 項）に基づいて開発した。市販高精度分光装置により事前測定を行い、その結果に基づいて装置に必要な性能を決定した。更に、高い精度の得られる照射・集光光学系を開発した。開発された装置は、現場で利用できる性能を持った装置となった。

4.8 エコフィード測定装置（研究成果 3-4-2）

食品残渣を使用した飼料をエコフィードと呼ぶ¹³⁵⁾。食品リサイクル法により、食品産業からの食品残さの飼料化仕向けの増大が期待される中、近年、とうもろこしのバイオエタノール仕向けの増大により、配合飼料価格が高騰した。畜産経営体では、生産コスト低減の手段としてエコフィードの利用の関心が高まっている^{136) 137)}が、その栄養成分（飼料においては一般成分と呼ばれる。以後一般成分と表示する）の変動がおおきいことが導入を妨げている。エコフィードの一般成分の測定の要求は高い。一般成分の分析法は、飼料分析基準¹³⁸⁾に決められており、前処理、定量分析の手間、費用が高く実施は困難である。近赤外分光法により、現場で簡便にエコフィードの一般成分を測定できる装置が期待されていた。我々は配合飼料供給安定機構の委託事業として装置開発を進め（2008～2009 年）、近赤外分光による低価格、高性能のエコフィード一般分析装置開発に成功した¹³⁵⁾。装置外観を図 116 に、装置ブロックダイアグラムを図 117 に示す。

本論文 4.3.2 a) 項（回折格子波長走査分光器における雑音低減法）に示す方法により装置を設計した。本装置は、1200 nm ～ 2500 nm の広い波長範囲を短時間（約 1 秒）で測定し、繰り返し加算平均することにより雑音を低減した。回折格子により広い波長範囲を測定する場合、高次回折光カットフィルタの切り替えが必要となる（2.2.1 項参照）。この切り替えには、測定の中断と切り替え前後の不安定性が伴う。この開発において、回転干渉フィルタによる方法を発案（特許取得 特許公開 2011-169642 走査型回折格子分光器）し、それを採用した。この方法により、フィルタ切り替え時の問題を解決し、高速・安定測定が可能となった。これは、高次回折光カットフィルタとして干渉フィルタを使用し、それを回折格子と同期して回転し、その時に発生する遮断波長の変化を利用したものである。図 118 に干渉フィルタの回転特性を示す。図 117 に示すように高次回折光カットフィルタを回折格子と機械的に連結して回転し、測定波長と同期して遮断波長が変化し高次光を遮断するように設計した。この方法により、測定を停止することなく、切り替え前後の異常の発生もなく、広い波長範囲を円滑・高速に測定可能となった。

回折格子分光器による分光計測



図 116 エコフィード一般成分測定装置¹³⁵⁾

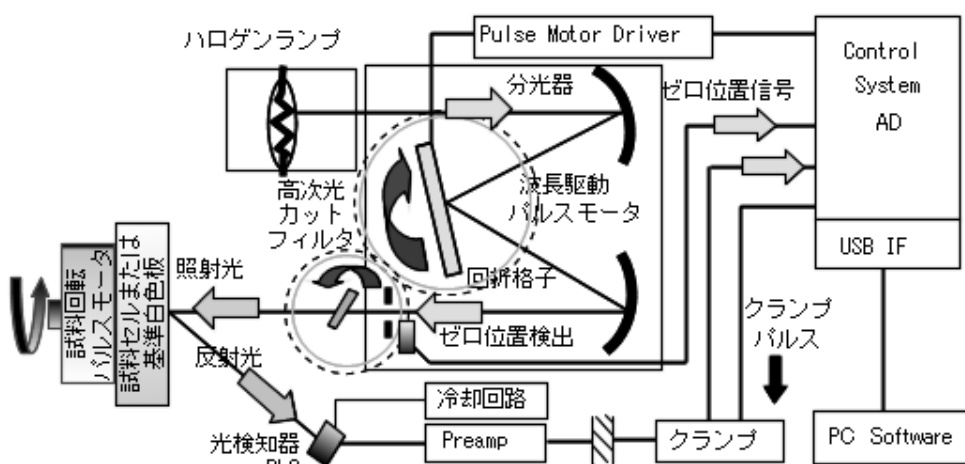


図 117 エコフィード一般成分測定装置ブロックダイアグラム¹³⁵⁾

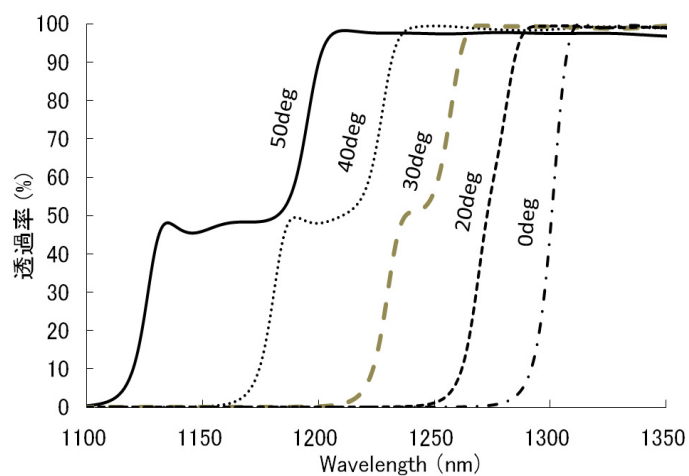


図 118 回転干渉フィルタの回転特性¹³⁵⁾

回折格子分光器による分光計測

一般成分の化学分析値と開発した装置による推定性能を市販高精度近赤外分光計と比較して表 20 に、散布図を図 119 に示した。表 20 において、二重下線は開発した装置の性能が同じ、または上回っている項目である。それ以外の項目も測定の誤差範囲内で一致しており、開発した装置は、市販高精度近赤外分光計と同程度の性能となった。

粗繊維、灰分については、市販高精度でも十分な精度は得られなかったため、これらの項目については、近赤外分光による測定は困難だと考えられる。水分については、分析を行った後の試料保存期間が長期（約 1 年）にわたったため、水分量に変化して推定精度が低下したと考えられる。飼料として重要な成分である粗脂肪、粗蛋白質、可溶無窒素物の RPD は 2.5 以上であり、実用可能な性能である。この開発結果に基づいて、装置の生産・販売が開始された（(株)相馬光学 2014 年 6 月より）。

表 19 エコフィード一般成分測定性能¹³⁵⁾

成分	水分	粗脂肪	粗蛋白	可溶 無窒素物	粗繊維	粗灰分
相関係数	<u>0.91</u>	<u>0.94</u>	<u>0.95</u>	<u>0.92</u>	0.86	0.69
<i>R</i>	0.91	0.94	0.94	0.92	0.87	0.70
推定誤差	<u>0.97</u>	1.49	<u>2.60</u>	5.99	2.35	2.39
<i>SEC</i>	1.10	1.47	2.67	5.91	2.14	2.21
推定性能	<u>2.46</u>	3.32	<u>3.03</u>	2.54	1.94	1.36
<i>RPD</i>	2.16	3.36	2.91	2.58	1.99	1.39

上段イタリック斜体-開発装置の性能

下段 数字 市販高精度近赤外装置の性能

X.XX 数字下斜線 市販高精度近赤外装置と同じまたは良好な性能を示す

回折格子分光器による分光計測

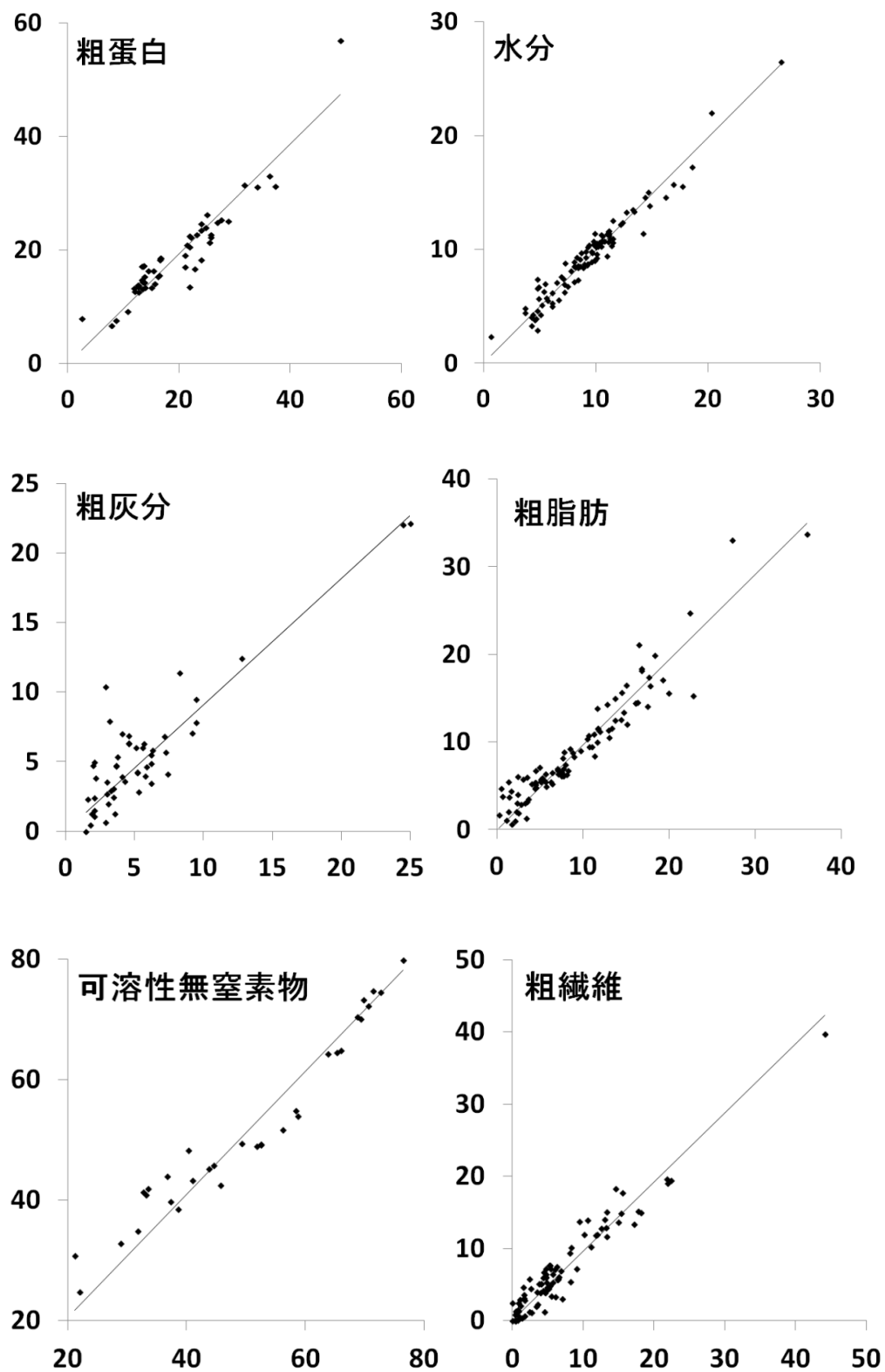


図 119 開発装置によるエコフィード一般成分測定性能¹³⁵⁾

・研究成果 3-4-2 のまとめ

食品残渣、産業廃棄物を原料とした飼料であるエコフィードは、日本の飼料自給率の低下、環境問題に対するひとつの回答であり、重要である。しかし、その栄養成分（一般成分）の明確化が困難なため、エコフィードは畜産家にあまり利用されなかった。近赤外分光装置による簡易栄養成分測定が可能となれば、エコフィード利用が促進される。これを目指して装置開発を実施した。

全国のエコフィード業者からのエコフィードを収集し、それを市販高精度近赤外分光装置により測定し、その結果から装置に必要な仕様を決定した。その仕様に基づいて、1200～2500 nm の波長範囲の近赤外分光装置を開発した。

開発した装置の性能は、市販高精度近赤外分光装置と同等であり、その製品価格は市販装置の数分の一となった。今後のエコフィードの普及に役立つ装置となることが期待される。

4.9 挽肉測定装置（研究成果 3-4-3）

豚挽肉中の水分（MC – Moisture Contents）と脂肪含量（TFC – Total Fat Contents）を推定するための低価格近赤外分光計を開発した¹³⁹⁾。

日本国内ではミートホープによる牛挽肉への羊、鶏肉混入事件（2007）、ヨーロッパでは牛肉への馬肉混入事件（2013）が発生した。食肉の偽装について、その発生を防ぎ、品質に対する信頼を取り戻すために現場で簡便に検査する装置の要求が高まっている。牛肉、豚肉、鶏肉はそれぞれ異なる脂肪酸組成を有している¹⁴⁰⁾。挽肉の脂肪酸組成を測定すれば、挽肉に含まれる肉種を推定できる可能性がある。そのために、まず、豚挽肉中の水分と脂肪含量を簡便に測定する装置の開発を行った。

開発した装置のブロックダイアグラムを図 120 に示す。測定波長範囲は 700 nm ～ 1050 nm、波長分解能は 10 nm であった。この装置については二種類の照射光学系を用意し、それぞれ SOMA-A および SOMA-B と名付けた。その光学系を図 121 に示す。SOMA-A は試料表面から 60 度、SOMA-B は試料に垂直に光を照射した。いずれも観測は、試料表面に垂直方向から行った。この二つの光学系と市販高精度近赤外分光計 NIRS6500 により、挽肉を測定した。市販高精度近赤外分光計 NIRS6500 は、波長範囲 400～1100 nm、測定波長間隔 2 nm で、50 回測定の加算平均で、測定時間は約 1 分間であった。この 3 つの装置による測定結果について比較を行った。

と畜後 5 日間経過した 20 の豚枝肉の 4 つの部位（もも、腰、背、すね）から、計 80 サンプルを採取し、挽肉とし、ジップロック冷凍保存用ビニール袋に入れ測定した。

推定性能を表 21 に示す。SOMA-A が高い性能を示した。SOMA-A 測定時の水分と脂肪含量の散布図を図 122 に示す。SOMA-A の推定性能は、市販高精度近赤外分光計とほぼ同じであった。SOMA-A は市販高精度近赤外分光計に比較すると 1 / 5 以下の低価格で販売できる。今後、測定項目の増加、測定精度の検討を継続し実用化の予定である。

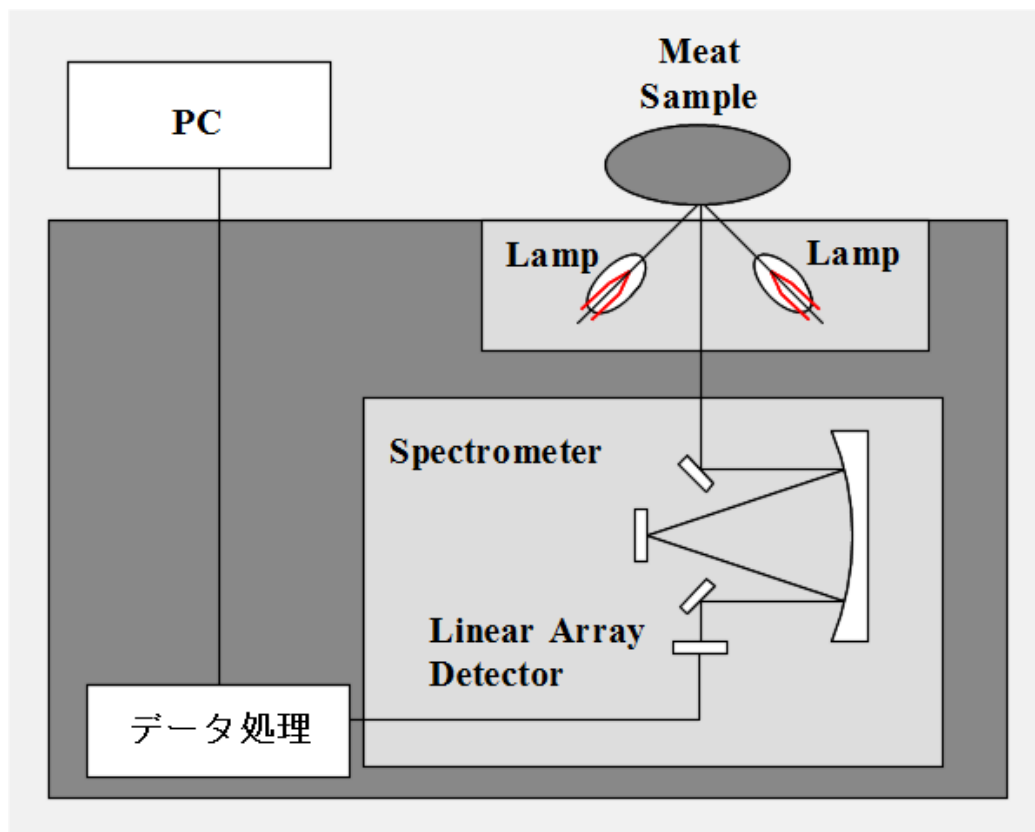


図 120 挽肉測定装置のブロックダイアグラム ¹³⁹⁾

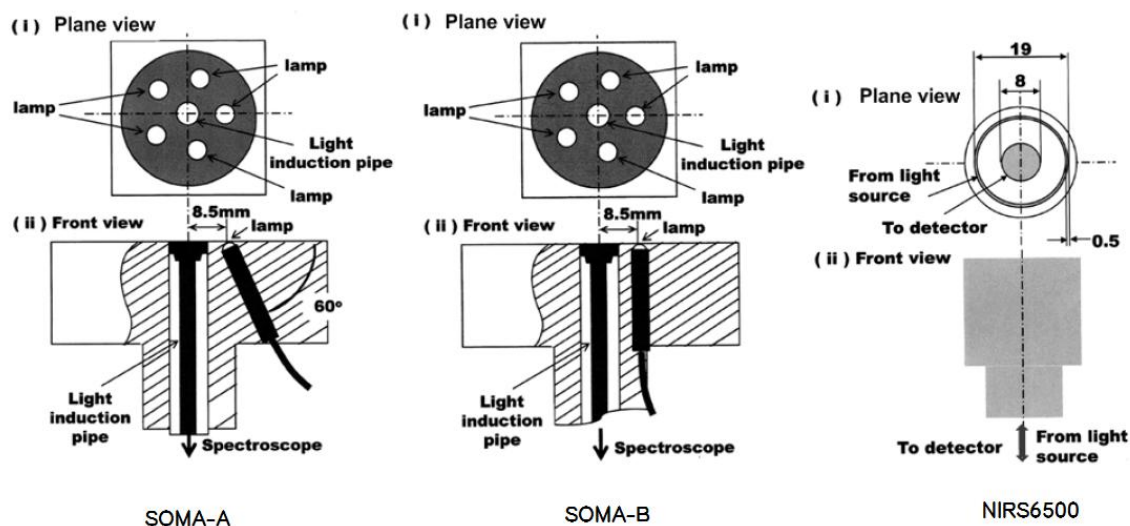


図 121 挽肉測定要照射光学系 ¹³⁹⁾

表 20 挽肉中の水分と脂肪含量推定性能¹³⁹⁾

装置	水分 MC (%W/W)					脂肪含量 (%W/W 乾燥重)				
	<i>F</i>	<i>R</i> ² <i>c</i>	<i>SEC</i>	<i>SECV</i>	<i>RPD</i>	<i>F</i>	<i>R</i> ² <i>c</i>	<i>SEC</i>	<i>SECV</i>	<i>RPD</i>
SOMA-A	3	0.94	2.0	2.4	3.8	3	0.94	2.2	2.5	4.3
SOMA-B	3	0.93	2.3	2.6	3.5	3	0.93	2.4	2.8	3.9
NIRS6500	5	0.96	1.8	2.1	4.4	2	0.93	2.4	2.4	4.5

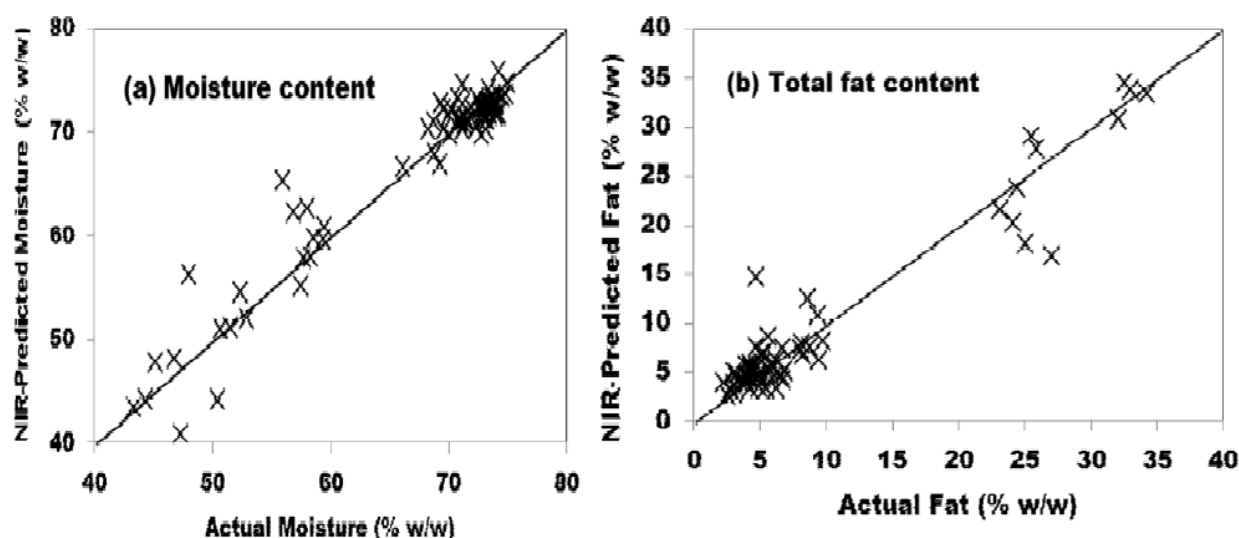


図 122 挽肉測定装置（SOMA-A 光学系）測定による散布図¹³⁹⁾

・研究成果 3-4-3 のまとめ

牛挽肉への他肉種の混入が問題となり、それを容易に検出するための挽肉成分測定装置を開発する必要が生じた。全製品の測定が必要となるため、簡易・迅速に測定可能である近赤外分光による測定手法を採用した。

700～1050 nm 波長範囲の小型近赤外分光装置を開発し、水分と脂肪含量の測定が可能であることを実証した。今後、性能を向上し、脂肪を構成する脂肪酸から肉種の判定を目指している。

4.10 牛血液測定装置（研究成果 3-4-4）

牛の放牧による育成において、小型ピロプラズマ病などの特有の疾病がおきる¹⁴¹⁾ことから、定期的な衛生検査が実施されている。ピロプラズマに罹患すると貧血を発症し、死の危険性がある¹⁴²⁾。公共牧場の放牧衛生検査では、採血してヘマトクリットを測定し、その値の低下により診断している。しかし、従来のヘマトクリット値の診断方法では結果が出るまでに時間を要することから、速やかな処置・治療につながらない場合が多かった。採血後、時間が経過すると、放牧の場合、その牛を見つけ出し、隔離するのに大変な手間がかかる。近赤外分光により 1 分以内の測定が可能となれば、採血後、直ちにヘマトクリット値の診断が可能となる。近赤外分光はヘモグロビンの定量に有効である¹⁴³⁾ことから、ヘマトクリット値の測定も近赤外分光により可能と考え、採血管内の血液スペクトルをそのまま近赤外分光計により計測し、検査現場で採血後、迅速にヘマトクリット値を測定できるシステムの開発を進めた¹⁴⁴⁾。

装置のブロックダイアグラムを図 123 に示す。採血管をハロゲンランプにより照射し、反射・散乱された光のスペクトルを分光器により測定する。分光器はリニアアレイ方式であり、装置の仕様は、測定波長範囲 700～1050 nm、波長分解能 7 nm、測定波長間隔 1 nm、測定時間は 4 秒であった。装置外観と測定に使用するテフロン製反射基準棒と採血管を図 124 に示す。測定に必要な血液量は 2 mL で、912 検体を採取し、測定・検討した。

近赤外分光による推定値とヘマトクリット実測値の間に直線性が成り立たない(図 125)ため、低いヘマトクリット値で誤差が大きくなることが観測された。ヘマトクリット値を一旦式 73 により変換し、その変換した値で検量線を作成し、得られた値をこの変換式の逆計算により、元の値に戻すことにより、この値のずれを避けることができた。

$$Y' = -75.11 + 30.91 \cdot \ln Y \quad \text{式 72}$$

変換の結果、推定性能も改善された(図 125)。

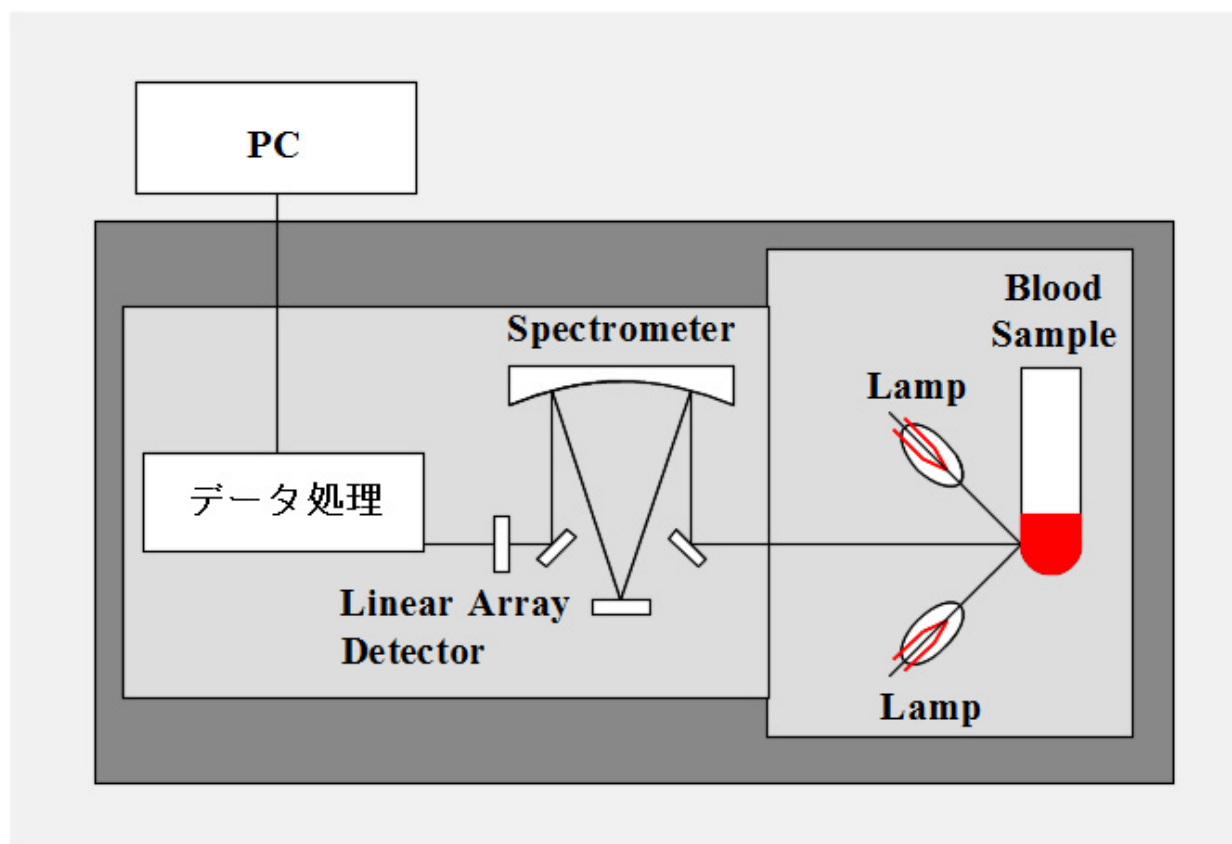


図 123 牛血液測定装置ブロックダイアグラム¹⁴⁴⁾



図 124 近赤外分光による牛血液測定装置と採血管¹⁴⁴⁾

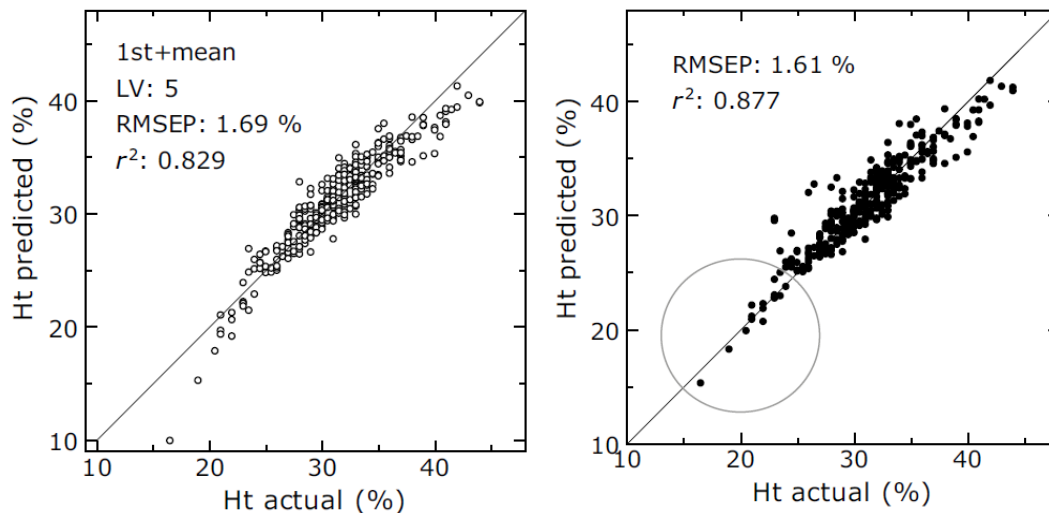


図 125 ヘマトクリット実測値と近赤外推定値の散布図¹⁴⁴⁾

左 ヘマトクリット値をそのまま使用 右 ヘマトクリット値を式 73 に変換して計算

・研究成果 3-4-4 のまとめ

近赤外分光により、採血した牛の血液のヘマトクリット値を迅速に測定し貧血の判定ができれば、牛ピロプラズマ罹患を迅速に判定可能で、牧場での作業を大幅に効率化することができる。

700～1050 nm の近赤外分光装置により、牛より採血した血液のヘマトクリット値を誤差 (RMSEP) 1.61 % にて推定可能となった。貧血の判定はヘマトクリット値 25 %を境界線として実施している。精度はまだ不足しているが、偽陰性 0.38 偽陽性 0 の性能であった。事前のスクリーニング判定としては充分利用可能で、この方法により貧血の可能性のある牛について、隔離し、ヘマトクリット値を実測することにより迅速な対応が可能となる。2014 年 9 月現在、更なる性能の改善を進めており、誤差の低減、機差解消を進めている。

4.11 木材品質オンライン評価装置（研究成果 3-4-5）

120 m / min の速度でコンベヤーにより移動している挽き材の水分 (MC-Moisture Content) と強度 (MOE-Modulus of Elasticity) の近赤外分光による非破壊高速測定装置を開発した¹⁴⁵⁾。

建築用木材には強度が重要な要素である。木材の異方性により強度 MOE は大きく異なり、挽き材の製品毎の非破壊検査が必要である。強度 MOE の測定は、三点屈曲法による強度試験が一般的であるが、製造現場で製品毎に適用することは難しい。非破壊測定法として振動法¹⁴⁶⁾、電気抵抗法¹⁴⁷⁾ が実用化されている。しかし、これは連続オンライン測定には利用できない。フーリエ干渉近赤外装置 (FTNIR) による測定^{148) 149)} では、強度 MOE の標準誤差 1.48 GPa の測定精度が実現されているが、測定速度は、10 m / min であり速度が遅く実用化には困難であった。

我々は、測定を高速化するため、InGaAs リニアアレイ検知器を使用した回折格子分光計を開発した。装置のブロックダイアグラムを図 126、装置外観と照射光学系を図 127 に示す。コンベヤーベルト上を 120 m / min の高速で移動しているヒノキ挽き材を、測定光軸を中心とした同心円状の 6 個のハロゲンランプにより照射し、40 mm ϕ の照射部分からの反射光を測定した。この装置により 872 nm から 1718 nm の波長範囲を 5 msec の露光時間、50 μ abs の信号対雑音比で測定可能であった。

図 128 に測定した反射率スペクトルの二次微分と測定した全スペクトルの標準偏差を示す。1350 nm ～1500 nm の間で大きな値となるが、これは、水分 MC の違いによるものと考えられる。このスペクトルを使用した時の推定性能を表 22 に散布図を図 129 に示す。推定精度 (RMSECV) は、水分 MC 0.62 %、強度 MOE 0.84 GPa、RPD は、水分 MC 5.44 強度 MOE 2.40 での推定が可能で、実用には十分な性能であった。これまでのいくつかの報告では強度 MOE の精度 (RMSECV) が 1-3 GPa であった^{148) 149) 150) 151) 152)} ことに比較すると本開発では高い精度が実現できた。

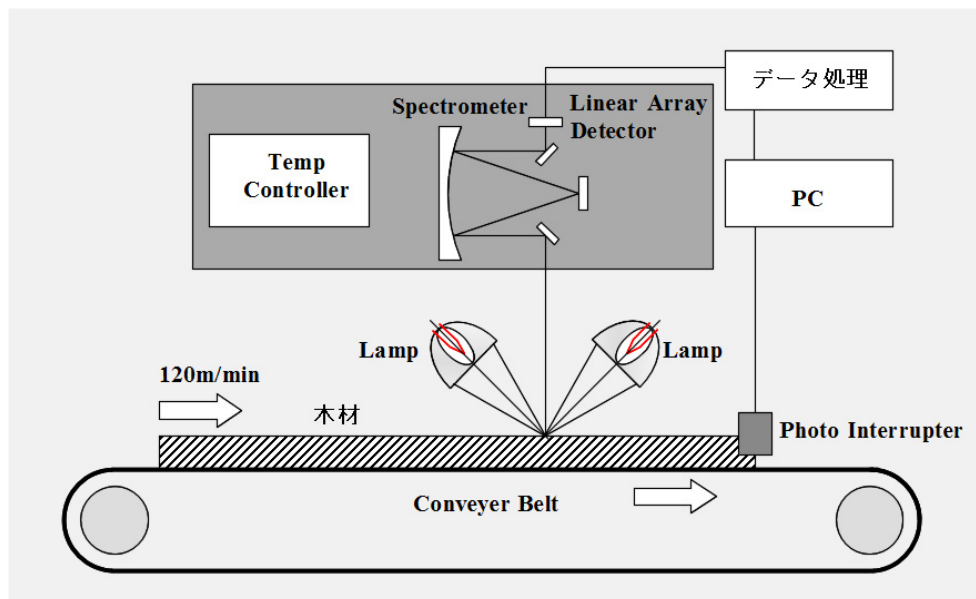


図 126 木材品質オンライン評価装置ブロックダイアグラム¹⁴⁵⁾

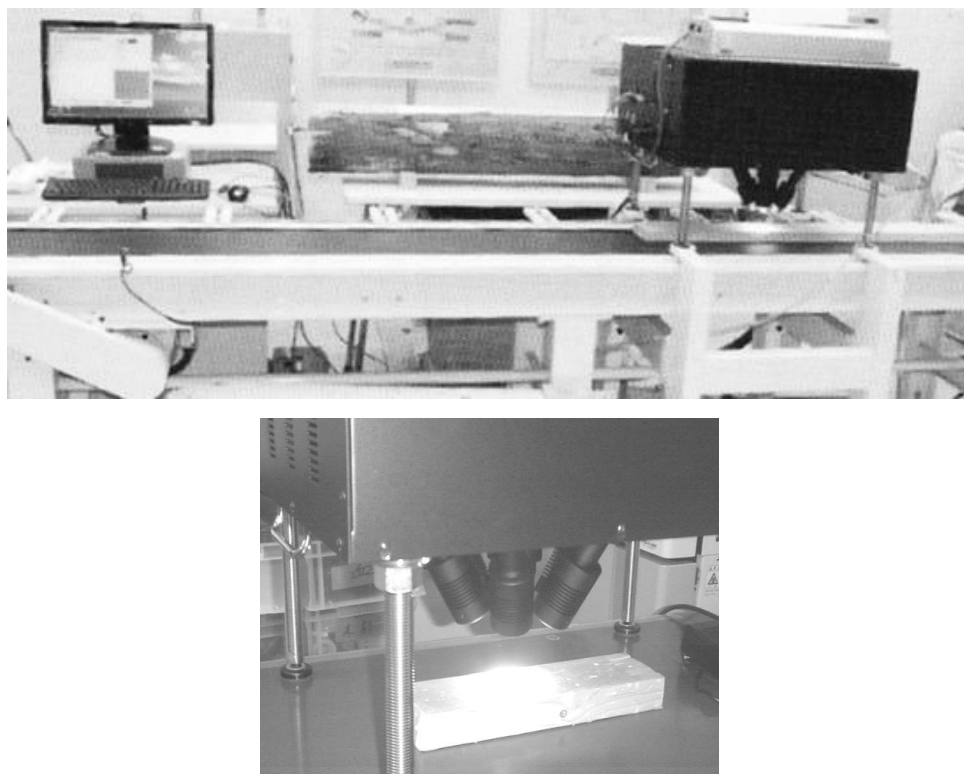


図 127 木材品質オンライン評価装置 - 外観¹⁴⁵⁾

上 装置全景

下 分光計および照射部

WOODMIC 2012 Vol.30.11 pp20 飯田工業株式会社紹介記事より

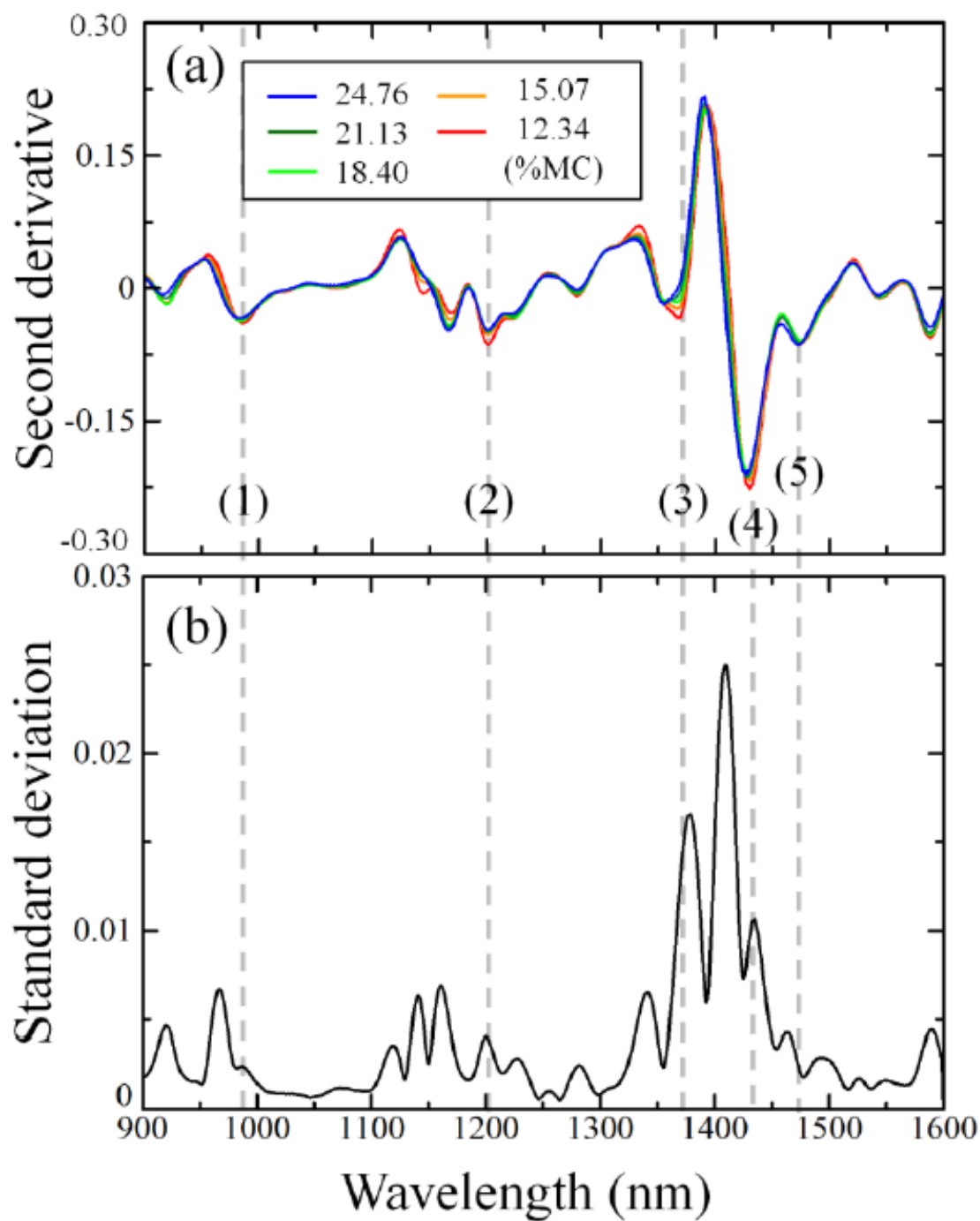


図 128 挽き材近赤外反射スペクトル¹⁴⁵⁾

(a) SNV 処理後の二次微分スペクトル上 (b) 全スペクトルの標準偏差

(1) 987nm OH 伸縮 3 次高調波 (2) 1200nm CH 伸縮 2 次高調波 (3) 1370nm CH 伸縮・偏角 基本波 (4) 1431 nm OH 伸縮 基本波 (5) 1470 nm 伸縮 基本波

回折格子分光器による分光計測

表 21 ヒノキ挽き材の水分・強度推定性能¹⁴⁵⁾

測定項目	分析実測値					推定性能				
	N	最大	最小	平均	偏差	R ² cal	R ² val	RMSEC	RMSECV	RPD
MC(%)	153	12.34	24.99	16.94	3.39	0.97	0.97	0.56	0.62	5.44
MOE(GPa)	153	7.10	15.00	10.84	2.02	0.86	0.82	0.76	0.84	2.40

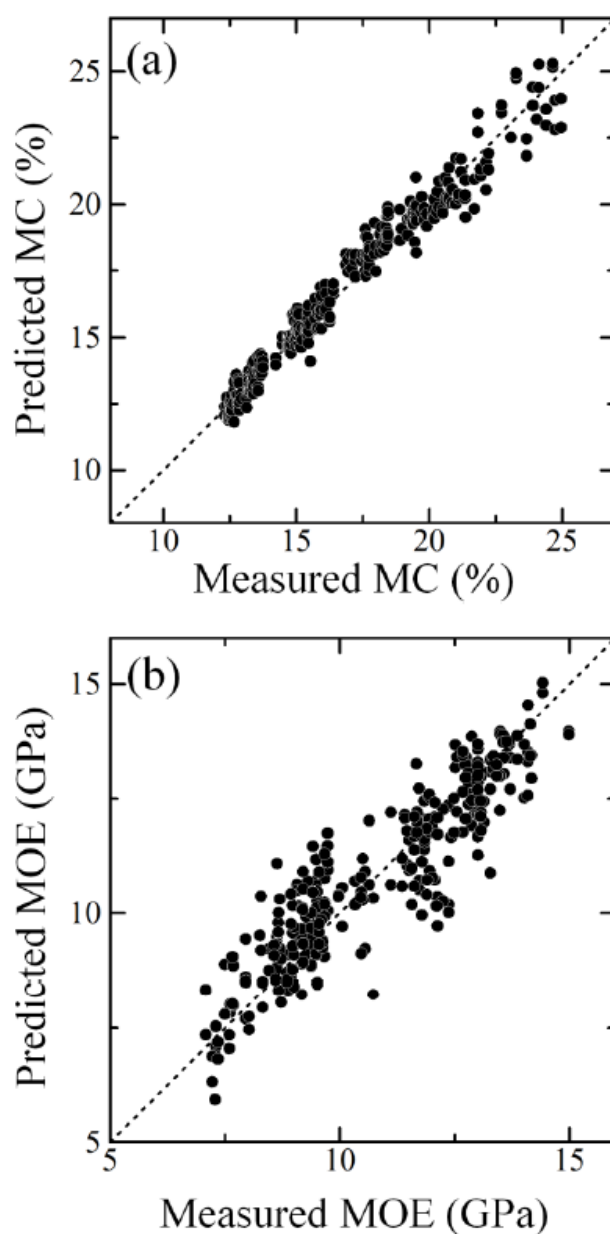


図 129 近赤外による水分と強度の推定性能¹⁴⁵⁾

・研究成果 3-4-6 のまとめ

木材の強度の測定は重要であるが、これまでオンラインでベルト上を高速走行する木材の強度を測定する装置は実現されていない。近赤外分光による木材強度のオンライン高速測定装置を開発した。

事前の市販高精度近赤外分光装置による測定により、測定波長範囲は、900～1600 nm で十分測定できることを確認した。更に、高速測定を実現するため、InGaAs リニアアレイ分光器を開発した。この装置により、誤差は 0.84 GPa、RPD は、2.40 であり実用化できる値となった。

これまでの類似の研究では、誤差が 1～3 GPa であったことに比較すると高い精度が実現できた。

4.12 まとめ

近赤外分光では、市販近赤外分光計を使用して特定の試料を測定し検量線を作成した報告・論文は非常に多い。しかし、装置性能と推定精度の関係を詳細に解析した報告・論文は少ない。近赤外分光法を支えているのは、物質の物理の研究だけではなく、装置技術が占める部分が多い。装置技術によって、得られる情報の質は大きく影響を受ける。装置性能と推定性能の関係の把握は重要であり、雑音の処理と近赤外分光法は密接な関係にある。

第4章では、近赤外分光と装置性能の関係を明らかにし、発生する問題に対しどのように対処するかという技術的手法について詳細に解析した。

機差の解決は今後の近赤外分光の発展には最も重要な技術であるが、今まで、測定結果についての対処しかとられていなかった。本論文の第4章において初めて、機差の原因が解明された。この結果により、今後、装置の設計方法、機差対策手法が改善され、機差の解消が可能となることが期待される。

また、ここに示した近赤外分光技術に基づいて装置の開発の手順を構築した。その手順にのっとり、いくつかの装置を開発し、開発した装置の技術・性能について、4.7 項では豚肉脂質測定装置について、4.8～4.10 項でエコフィード測定装置、挽肉測定装置、牛血液測定装置、木材品質オンライン評価装置について詳細に開発結果を示した。

第 5 章

結論

第5章 結論

5.1 まとめ

回折格子分光器性能がスペクトル測定波形に与える影響の研究の成果を示した。回折格子分光器性能としては効率（波長感度）、波長精度、波長分解能があげられ、それを組み込んだ分光装置では測定波長間隔、測定速度、データ処理方法（スムージング）、がある。これらの要素が、スペクトル波形及びそれから誘導される最終的な数値に与える影響を評価し、その結果から必要な分光器性能を求めた。分光装置としては、分光放射計と近赤外分光計を対象として研究を実施した。

分光装置毎に、回折格子分光器に要求される性能は大きく異なり、それは装置の目的に依存する。分光放射計には近赤外分光計のような高い信号対雑音比は必要ないが、近赤外分光計は、分光放射計のように高い波長分解能は必要無い。装置目的に応じた分光器性能の評価と把握は重要であり、それを解明した。

この成果により分光装置に必要な性能の明確化、開発する装置に必要な性能・仕様の事前評価が可能となった。ここに示した回折格子分光器の解析結果、解析方法が、今後、他の分光法にも利用され、新しい進展を生むことを期待する。

以下に研究成果を示す。

- 回折格子分光器により得られる光量の算出方法を明確にし、光源と分光器を結ぶ光学系の設計を示した。
- 分光放射計については、回折格子分光器の性能（波長分解能、波長ずれ、測定波長間隔）が測定結果（色度座標、太陽電池出力電流推定値）に与える影響を解析し、その成果に基づき開発した分光放射計とその性能を示した。
- 近赤外分光計については、雑音があたえる影響とその低減手法を明確に示し、近赤外分光計の開発手法の確立、機差の原因解明を行い、これらの成果に基づき開発された装置の性能を示した。

本論文の各章においては、以下の内容を記述した。

第1章「序論」においては、分光学の歴史を記し、科学におけるその重要性、必要性を示した。分光学において主要な役割を果たしている回折格子分光器について、その現状と動向を示した。回折格子分光器の特性の解析は、分光計測装置の開発・設計には必須であ

り、それが本研究の目的であることを記した。

第2章「回折格子と回折格子分光器」においては、2.4項および2.5項の分光器の性能を事前評価するための計算方法が中心であるが、これを理解するために2.2項と2.3項にて回折格子と分光器の詳細の説明を行った。光源と分光器を組み合わせた場合に得られる光量の算出方法を明確に示した。

第3章「分光放射計」に、発光の分光放射照度を測定する装置であり、分光放射計とそれに関する技術を示した。

3.2項、3.3項では分光放射計とその歴史について示した。

3.4項では測色に利用されている分光装置の性能が測定精度にあたえる影響を解析した。その成果は、日本工業規格 JIS Z 8724「色の測定方法 - 光源色」に採用された。

3.5項では太陽電池評価において、分光放射計に要求される測定条件を解析した。これまでむやみに高い、または低い波長分解能の太陽光分光放射照度データを利用していたが、本研究では適切な波長分解能をフーリエ変換により解析した。スペクトル波形の波長変化をフーリエ変換により数値的評価をした点で新規性が高く、有用な解析である。この解析結果は、日本工業規格 JIS C 8944「多接合太陽電池分光感度特性測定方法」に採用された。

3.6項から3.8項では、色々な分光放射計について開発手法と成果を示した。

第4章「近赤外分光計」では近赤外分光計とそれにまつわる技術の解析、さらに開発した装置と関連する技術を示した。

4.2項、4.3項においては、近赤外分光の歴史と装置ハードウェア、4.4項は装置の開発手順を示した。

4.5項、ではこれまで報告された機差とその対策法を示した。

4.5項では機差の発生原因について解析した。これは、今まで研究されなかった内容であり、内容は難解であるが、今後の近赤外分光の機差の対策にとって重要である。

4.7項から4.11項には、装置の開発とそれに関連する技術を示した。

装置性能と近赤外分光の推定精度の関連を詳細に示した報告は少なく、装置開発において問題が発生した例は多い。特に測定対象を限定した近赤外分光装置については、装置に必要な性能を調査しないまま装置製作を行い、性能が得られないなどのトラブルが続発している。この研究成果が、今後の近赤外分光の発展の一助になることを期待している。

5.2 将来への展望と課題

5.2.1 回折格子と回折格子分光器

フーリエ変換、干渉フィルタなどの分光法も進歩を続けているが、分光素子としての回折格子は重要で、回折格子分光器は今後も使用され続けるであろう。

小型化と低価格化を実現するため、MEMS による回折格子分光器¹⁵³⁾が開発され、角砂糖程度の大きさの分光器が試作されている（図 130）。

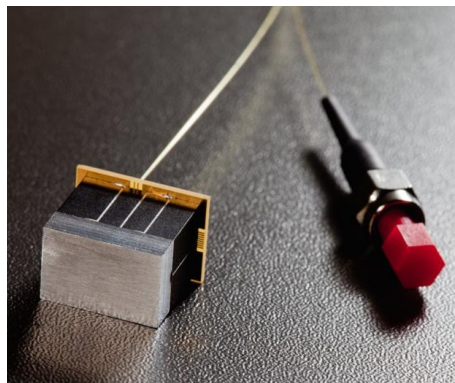


図 130 MEMS による超小型波長走査回折格子分光器

高波長分解能のために、焦点距離が 1m を超えるような超大型回折格子分光器が必要となる場合もある。分光学の多様性により、今後色々な要求に応える必要があり、回折格子分光装置については色々な発展があると想定される。

本研究で実施したすべての解析手法は、一般的な回折格子分光光学系を念頭において実施した結果であり、回折格子分光器の寸法形状によらず適用できる。上記の MEMS による小型装置、1m を超えるような大型装置のいずれにおいても、分光器から得られる光量の算出、分解能、波長精度、波長感度の影響の算出に有効であり、この研究成果に基づいて回折格子分光装置の開発を進めることができる。本研究に基づく分光器についての事前の解析技術が広く知られ、利用されることを期待する。

5.2.2 分光放射計

本研究により分光放射計が発生する誤差についての解析が実施された。分光放射計は、スペクトルを絶対量として把握する装置として利用されている。しかし、他の電圧、電流、長さの測定とは異なり、絶対値としての精度は低い。分光放射計での測定は、分光放射照度標準電球との比較測定を行うのみで絶対値を直接測定しているわけではない。標準電球は温度による熱輻射を基準として値付けを行っており、未だに国家間の標準電球のラウンドロビンを実施せざるを得ず、精度は概略 1 % 程度と低い。また、分光放射計自身の測定精度も概略 1 % で高いとはいえない。

太陽電池性能を評価する際に分光放射計が利用されている。太陽電池効率は毎年進化を遂げており、1 % よりも高い精度での測定が要求されている。そのためには、分光放射計による測定精度は、0.5 % もしくは更に高い精度が必要となる。このような高精度の測定を実現するために、精度の解析と新しい分光的手法の研究が今後必要である。

5.2.3 近赤外分光計

近赤外分光は、スペクトル波形のわずかな変化から情報を電子技術、データ処理技術により取り出すことにより成功につながった。この手法は非破壊、迅速測定が可能であり、色々な応用が研究されており、市販近赤外分光計により検量線を作成する研究が中心となっており、装置ハードウェア、装置性能についての最近の研究例は少ない。

カールノリスが従来の装置ハードウェアを大幅に改善し近赤外分光を切り開いたことを考えると、近赤外分光の装置ハードウェアの研究にもっと重点をおくべきではないかと考える。その場合に、本研究により解明した分光装置の光量の算出、雑音の低減方法、機差発生原因解析などの解析手法が必要となる。

先に示した MEMS による分光器を近赤外分光に利用すれば、電卓サイズの分光器で成分測定が簡単に可能となるかもしれない。小型化だけではなく、アダマール分光、干渉分光、LED を光源とした分光も測定対象によっては、驚異的な低価格、超小型、高性能を実現できる可能性がある。このような、新しい装置ハードウェアと測定技術を開発する場合に、本研究に示した分光スペクトル、分光技術の解析手法が有効となる。

5.2.4 分光学と分光器

絶対量としての光量の把握はできなくても、光の波長毎の物理応答の違いから、その物理現象そのもの、または、それに係わる物質の性質を知ることができる。分光学と呼ばれるこの分野では波長応答により情報を取り出している場合が多い。

新しい物理現象、手法が確認され、分光装置を開発する場合において、分光装置と物理との関連を適確に装置に反映させるために、分光装置のハードウェアについての追求と理解は重要である。

これまでの分光手法において、スペクトル波形にはっきりと情報が表れる赤外、ラマン分光、紫外・可視吸収は古くから利用されてきた。遅れて近赤外が利用されるようになったのは、スペクトル波形にのっている情報がほんの小さなもので当初それに気がつかなかったためである。

既に発見・利用されている赤外、ラマン分光、紫外・可視吸収、そしてそれ以外の数多くの分光装置、分光法においても隠された情報が山ほどあることは間違いない。近赤外分光の場合、信号対雑音比の向上が成功のかぎとなったが、分光装置にはそのほかにも、波長分解能、測定波長間隔、検出感度、偏光、波長範囲など、数多くの要素が存在する。これらの特性は極限まで研究しつくされただろうか。

物質に関する物理の研究のみではなく、分光装置の精度、計測技術の追求がこれまでの分光手法と相まって新しい物理、新しい情報を見つけ出す余地は大きい。そのためにも、本論文に示す、分光器のハードウェアとその特性のあくなき追求は、必要である。

付 録



図 131 東京ベンチャー大賞特別賞受賞

開発した小型分光放射計は、2010年東京都ベンチャー技術大賞優秀賞を受賞
石原慎太郎東京都知事 より 表彰状授与

絶対分光放射計

計測時間 1/10 に短縮

相馬光学 産総研と共同開発

【立川】相馬光学（東京都日の出町、浦信夫社長、042・597・3256）は、産業技術総合研究所（産総研）太陽光発電研究センターの指導で、基準太陽電池の校正システムに使用される絶対分光放射計（写真）を開発した。光の波長にあった分光システムを複数持たせ、同時駆動することで計測時間を最大で10分の1に短縮した。測定波長範囲も広域化して

いる。各種光源の光源色や光生物学的安全性を評価する機器などにも応用できる。

同装置は人工光源を使って分光放射計測し、絶対分光を測定するもの。光源から出た光を太陽電池に当て、通った光をそれぞれの波長ごとに測定する分光システムを5個同時駆動させる。従来約20分必要だった測定時間を2～5分に短縮した。測定時間短縮により光源の能力を維持、データの安定性や再現性を実現した。

測定波長範囲は250

から近赤外までカバーする。波長分解能は1ナノメートルで、産総研が供給を予定している「基準太陽電池の校正システム」の根幹を担う装置」（猪狩真一産総研研究員）になったという。日本の独自技術である太陽光と人工光源の差異を補正する方法

の、信頼性を向上する。装置は産総研が新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）からの受託研究として、相馬光学と共同で開発した。相馬光学は同装置の大学や研究機関への販売を目指し、汎用型を製品化する。



平成18年1月18日
日刊工業新聞

図 132 絶対分光放射計 新聞記事

平成 18 年 1 月 18 日付け 日刊工業新聞

目 次

図 1 回折格子表面の形状 ²⁾	10
図 2 回折格子の入射角と出射角の関係 ²⁾	10
図 3 回折格子のブレイズ角と波長特性 ²⁾	11
図 4 回折格子の光学配置 ¹²⁾	13
図 5 回折格子分光器の光学マウント ^{10) 12)}	15
図 6 回折によるビームの拡がり ¹¹⁾	17
図 7 光線追跡プログラム OPTAS による回折格子分光器収差解析	19
図 8 分光放射照度の定義	20
図 9 分光放射輝度の定義	21
図 10 輝度と結像光学系の関係	22
図 11 入射光学系の設計	25
図 12 光伝導型検知器の照射条件	28
図 13 リニアアレイ分光器の波長帯域幅	29
図 14 信号加算と帯域幅	30
図 15 キセノンランプカタログデータ	32
図 16 温度と輻射の関係 (プランクの公式) ¹⁰⁾	34
図 17 タングステンの輻射率 ²⁵⁾	34
図 18 メタルハライドランプのスペクトル ³¹⁾	38
図 19 CIE 等色関数 ^{23) 50)}	41
図 20 評価に使用した照明光源のスペクトル ⁴⁹⁾	44
図 21 各極限分解能により測定された分光放射照度 ⁴⁹⁾	46
図 22 波長ずれによる色度座標 x の変化 ⁴⁹⁾	52
図 23 波長ずれによる色度座標 y の変化 ⁴⁹⁾	52
図 24 機械的スリット幅を 5nm に設定した場合 ⁴⁹⁾	55
図 25 実効的波長分解能を 5nm に設定した場合 ⁴⁹⁾	55
図 26 各種太陽電池の高効率化の変遷と予想曲線 ⁵³⁾	59
図 27 各種太陽電池の分光感度 ⁵⁴⁾	59

回折格子分光器による分光計測

図 28 屋外太陽光分光放射照度.....	60
図 29 太陽光高度とエアマス.....	60
図 30 太陽光とソーラシミュレータの分光放射照度.....	62
図 31 AM1.5 基準太陽光スペクトル IEC60904-3 ed1.0.....	65
図 32 AM1.5 基準太陽光スペクトル IEC60904-3 ed2.0 ⁵⁷⁾	65
図 33 AM0 基準太陽光スペクトル ISO15387 ⁷⁴⁾	66
図 34 AM0 基準太陽光スペクトル ASTM G173-03 ⁷¹⁾	66
図 35 高分解能太陽光スペクトル Kurucz ^{75) 76)}	67
図 36 高分解能太陽光スペクトル Kurucz ^{75) 76)}	67
図 37 スリット関数によるスペクトルの畳み込み ⁵⁴⁾	69
図 38 畳み込みのフーリエ変換 ⁵⁴⁾	70
図 39 色々な幅のスリット関数のフーリエ変換 ⁵⁴⁾	71
図 40 高分解能太陽光スペクトルのフーリエ変換スペクトル ⁵⁴⁾	73
図 41 太陽電池分光感度のフーリエ変換スペクトル ⁵⁴⁾	73
図 42 分光感度・分光放射照度・分光器スリット関数のフーリエ変換周波数帯域 ⁵⁴⁾	75
図 43 スリット幅による歪み ⁵⁴⁾	77
図 44 波長分解能 2 nm 測定の歪み ⁵⁴⁾	78
図 45 波長分解能 50 nm 測定の歪み ⁵⁴⁾	78
図 46 ソーラシミュレータの分光放射照度誤差と波長分解能の関係 ⁵⁴⁾	79
図 47 分光感度の歪みと波長分解能の関係 ⁵⁴⁾	79
図 48 光生物学的安全性評価の作用曲線 ⁸¹⁾	82
図 49 JIS Z 8812 紫外相対分光有害作用曲線 ⁸⁶⁾	82
図 50 光形態形成作用曲線 ⁸⁹⁾	84
図 51 吸収曲線.....	84
図 52 入射光学系のコサイン特性と反射率 ^{46) 47) 92)}	87
図 53 太陽光測定時の信号強度 ^{46) 47)}	89
図 54 フィルタの透過特性 ^{46) 47)}	89
図 55 フィルタの配置 ^{46) 47)}	90
図 56 使用したフィルタの特性 ^{46) 47)}	91
図 57 実現されたフィルタの透過率特性 ^{46) 47)}	91

回折格子分光器による分光計測

図 58 小型分光放射計のブロックダイアグラム ^{46) 47)}	92
図 59 従来装置との測定比較 ^{46) 47)}	93
図 60 紫外波長領域測定比較 ^{46) 47)}	94
図 61 可視波長領域の測定比較 ^{46) 47)}	95
図 62 近赤外領域の測定比較 ^{46) 47)}	95
図 63 従来装置との入力換算雑音量の比較 ^{46) 47)}	96
図 64 フィルタによる迷光量の測定 ^{46) 47)}	97
図 65 従来装置との迷光量の比較 ^{46) 47)}	98
図 66 小型分光放射計による太陽光分光放射照度測定 ^{46) 47)}	99
図 67 大型装置とのソーラシミュレータ測定比較 ^{46) 47)}	99
図 68 PPFD 算出のための応用測定例 ^{46) 47)}	100
図 69 大型分光放射計 OSMO-504	102
図 70 OSMO504 型分光放射計 (宇宙航空研究開発機構蔵保有)	103
図 71 ソーラシミュレータの分光放射照度測定 (OSMO-504)	103
図 72 可搬型分光放射計 MSR-7000 ^{42) 43)}	105
図 73 可搬型分光放射計 MSR-7000 ブロックダイアグラム ^{42) 43)}	105
図 74 MSR-7000 入力換算雑音 ^{42) 43)}	106
図 75 MSR-7000 による太陽光分光放射照度測定 ^{42) 43)}	106
図 76 近赤外スペクトル (挽肉透過スペクトル) ¹⁰¹⁾	111
図 77 赤外吸収スペクトル (ポリスチレン)	112
図 78 二次微分スペクトル (挽肉透過スペクトル) ¹⁰¹⁾	112
図 79 雑音と推定誤差 (A: 粳米 B: 精米 C: トマト) ¹⁰³⁾	114
図 80 低速波長走査測定 ¹⁰⁵⁾	116
図 81 高速波長走査測定 ¹⁰⁵⁾	116
図 82 低速測定および高速繰返し測定スペクトル ¹⁰⁵⁾	116
図 83 リニアアレイ分光器の光学配置 ¹⁰⁵⁾	118
図 84 リニアアレイ検知器の分光感度特性 ^{105) 108)}	118
図 85 リニアアレイ検知器の飽和露光量 ¹⁰⁵⁾	118
図 86 波長分解能と観測波形 ¹⁰⁵⁾	122
図 87 吸光度歪みと雑音 ¹⁰⁵⁾	122

回折格子分光器による分光計測

図 88 拡散反射観測光学系 ¹⁰⁵⁾	124
図 89 拡散・透過（インタラクタンス）測定 ¹⁰⁵⁾	125
図 90 鏡面反射観測光学系 ¹⁰⁵⁾	126
図 91 透過測定光学系 ¹⁰⁵⁾	126
図 92 拡散・透過測定光学系 ¹⁰⁵⁾	127
図 93 装置仕様の決定手順 ¹⁰³⁾	129
図 94 SBC 法による機差補正	131
図 95 Shenk の方法による機差補正 ¹¹⁸⁾	132
図 96 PDS による機差補正 ¹⁰⁵⁾	133
図 97 機差発生メカニズムの説明 ¹²⁰⁾	138
図 98 リニアアレイ検知器の分光感度 ¹²⁰⁾	140
図 99 7 台の分光器の波長感度特性と牛肉脂質反射スペクトル ¹²⁰⁾	142
図 100 検証に使用した 7 台の分光器の二次微分スペクトルの違い ¹²⁰⁾	143
図 101 検証に使用した 7 台の分光器の推定値の違い ¹²⁰⁾	144
図 102 豚肉脂質脂肪酸組成の分布 ¹⁰³⁾	147
図 103 市販近赤外分光計により測定した豚肉脂質スペクトル ¹⁰³⁾	151
図 104 雑音の推定誤差への影響 ¹⁰³⁾	152
図 105 波長変動の影響 ¹⁰³⁾	153
図 106 波長分解能と推定性能の関係 ¹⁰³⁾	154
図 107 直線性と推定性能の関係 ¹⁰³⁾	155
図 108 推定性能の温度変化 ¹⁰³⁾	156
図 109 開発する装置のブロックダイアグラム ¹⁰³⁾	158
図 110 開発装置外観 ¹⁰³⁾	158
図 111 測定装置の雑音 ¹⁰³⁾	158
図 112 プローブ光学系 ¹⁰³⁾	159
図 113 プローブ光学系とスペクトル波形 ¹⁰³⁾	159
図 114 開発装置により測定された豚肉脂質反射スペクトル ¹⁰³⁾	160
図 115 オレイン酸、飽和脂肪酸の散布図 ¹⁰³⁾	161
図 116 エコフィード一般成分測定装置 ¹³⁵⁾	163
図 117 エコフィード一般成分測定装置ブロックダイアグラム ¹³⁵⁾	163

回折格子分光器による分光計測

図 118 回転干渉フィルタの回転特性 ¹³⁵⁾	163
図 119 開発装置によるエコフィード一般成分測定性能 ¹³⁵⁾	165
図 120 挽肉測定装置のブロックダイアグラム ¹³⁹⁾	168
図 121 挽肉測定要照射光学系 ¹³⁹⁾	168
図 122 挽肉測定装置 (SOMA-A 光学系) 測定による散布図 ¹³⁹⁾	169
図 123 牛血液測定装置ブロックダイアグラム ¹⁴⁴⁾	171
図 124 近赤外分光による牛血液測定装置と採血管 ¹⁴⁴⁾	171
図 125 ヘマトクリット実測値と近赤外推定値の散布図 ¹⁴⁴⁾	172
図 126 木材品質オンライン評価装置ブロックダイアグラム ¹⁴⁵⁾	174
図 127 木材品質オンライン評価装置 - 外観 ¹⁴⁵⁾	174
図 128 挽き材近赤外反射スペクトル ¹⁴⁵⁾	175
図 129 近赤外による水分と強度の推定性能 ¹⁴⁵⁾	176
図 130 MEMS による超小型波長走査回折格子分光器	181
図 131 東京ベンチャー大賞特別賞受賞	184
図 132 絶対分光放射計 新聞記事	185

表 目 次

表 1 分光学の歴史.....	5
表 2 各種の回折格子分光測定装置.....	7
表 3 評価に使用した 4 つの照明光源の色度座標と相関色温度 ⁴⁹⁾	45
表 4 実効的波長分解能と極限分解能の関係 ⁴⁹⁾	45
表 5 極限分解能の測色への影響 ⁴⁹⁾	46
表 6 波長ずれによる色度座標の変化 ⁴⁹⁾	51
表 7 基準太陽光条件 ^{57) 58)}	61
表 8 ソーラシミュレータの近似度評価.....	62
表 9 各種パラメータの算出評価結果 ^{46) 47)}	101
表 10 波長範囲と検知器 ^{42) 43)}	104
表 11 市販近赤外分光計の信号対雑音比 ¹⁰³⁾	114
表 12 リニアアレイ光検知器の飽和露光量 ^{90) 108)}	119
表 13 検証に使用した 7 台の分光器の特性 ¹²⁰⁾	140
表 14 脂肪酸の種類と特徴 ¹⁰³⁾	147
表 15 豚枝肉取引規格（日本食肉格付協会） ¹²⁹⁾	149
表 16 波長範囲と推定性能 ¹⁰³⁾	151
表 17 装置仕様 ¹⁰³⁾	157
表 18 開発した装置の推定性能 ¹⁰³⁾	160
表 19 エコフィード一般成分測定性能 ¹³⁵⁾	164
表 20 挽肉中の水分と脂肪含量推定性能 ¹³⁹⁾	169
表 21 ヒノキ挽き材の水分・強度推定性能 ¹⁴⁵⁾	176

参考文献

- (1) 島尾永康, ニュートン, 岩波書店, 1994
- (2) C. Palmer, "Diffraction Grating Handbook – seven edition," Newport Corporation, 2014
- (3) D. Rittenhause, "Explanation of an optical Deception," Trans. Amer. Phil. Soc. vol. 2, pp.37-42, 1786
- (4) J. Fraunhofer, "Kurtzer Breicht von den Resultaten neuerer Versuche uber der Seseetze des lichtet, und die Theoriederselbem." Ann. D. Phys. vol. 74, pp. 337-378, 1823
- (5) G. Kirchhoff, "'Ueber die Fraunhofer'schen Linien," Monthly report of the Royal Prussian Academy of Sciences in Berlin, pp.662-665, 1859
- (6) H. Noda, T. Namioka and M. Seya, "Geometric theory of the grating," J.O.S.A., vol.64, no.8, pp.1031-1036, 1974
- (7) T. Namioka, "Theory of Concave Grating III Seya-Namioka Monochromator," J.O.S.A., vol. 49 no.10, pp.951-959, 1959
- (8) 水島三一郎, 島内武彦, 赤外線吸収とラマン効果, 共立全書, 1958
- (9) 平石次郎, フーリエ変換赤外分光法-化学者のための FT-IR (日本分光学会測定法シリーズ 10), 学会出版センター, 1985
- (10) 工藤恵栄, 分光の基礎と応用, オーム社, 1985
- (11) 石黒浩三, 光学 (基礎物理学選書 23), 裳華房, 1982
- (12) 岩橋賢治, "平面回折格子分光器の設計と結像特性," 光学, vol.7 no.5, pp.201-206, 1978
- (13) J. K. Pribram and C.M. Penchina, "Stray Light in Czerny-Turner and Ebert Spectrometers," Applied Optics, vol.7, no.10, pp.2005-2014, 1968
- (14) J.J. Mitteldorf and D.O. Landon, "Multiply Diffracted Light in the Czerny-Turner Spectrometer," Applied Optics, vol.7, no.8, pp.1431-1435, 1968
- (15) M.V.V.K. Murty, "Cary Principle in Monochromator Design," Applied Optics, vol.12, no.9, pp.2018-2020, 1973
- (16) 工藤恵栄, "平面回折格子単色計の光学的性質," 応用物理, vol.34, no.1, pp.32-44, 1965
- (17) K. Kudo, "Optical Properties of Plane-Grating Monochromator," J.O.S.A., vol.55, no.2, pp.150-161, 1965
- (18) 増谷浩二, 三宅和夫, "ツェルニー・ターナ配置分光器の収差," 応用物理, vol.39, no.6, pp.535-540, 1970
- (19) 異儀田幸成, "光学設計支援ソフト 2 OPTAS 光学設計評価プログラム," 光アライアンス, vol.6, no.11, pp.50-52, 1995

- (20) 長嶺忠稔, “日本の光学業界を支える光学系設計ソフト ZEMAX--光学設計・評価ソフトウェア ZEMAX の特徴(製品特集 光学系設計ソフト活用術),” 光アライアンス, vol. 20, no.2, pp.48-50, 2009
- (21) C.D. Allemand, “Coma Correction in Czerny-Turner Spectrographs,” J.O.S.A., vol.58, no.2, pp.159-160, 1968
- (22) 久保田広, 光学, 岩波書店, 2012
- (23) 照明学会編, 光の計測マニュアル, 日本理工出版会, 1990
- (24) 黒田和男, 光学 第9章, [http://qopt.iis.u-tokyo.ac.jp/optics/9radiometryU_A4.pdf#search='%E8%BC%9D%E5%BA%A6+%E4%B8%8D%E5%A4%89'\(URL\)](http://qopt.iis.u-tokyo.ac.jp/optics/9radiometryU_A4.pdf#search='%E8%BC%9D%E5%BA%A6+%E4%B8%8D%E5%A4%89'(URL))[accessed Oct.14.2014]
- (25) 久保田広, 浮田祐吉, 會田軍太夫, 光学技術ハンドブック増補版, 朝倉書店, 1984
- (26) V.K. Zworykin, “An Automatic Recording Spectroradiometer for Cathodoluminescent Materials,” J. O. S. A., vol.29, pp.84-91, 1939
- (27) R. Stair, “Photoelectric Spectroradiometry and its application to the measurement of Fluorescent lamps,” Journal of Research of the National Bureau of Standard, vol.46, no.6, pp.437-445, 1951
- (28) 乾正雄, ろうそくと蛍光灯, 祥伝社, 2006
- (29) 東堯, 芋谷暁史郎, “自記分光輻射兼光度計,” 応用物理, vol.21, no.7, pp.266-269, 1952
- (30) 山田雅美, 三橋広二, 赤木邦之, “分光放射計とその応用,” 照明学会誌, vol.38, no.9, pp.367-378, 1954
- (31) 佐々木俊一, “最新の HID ランプの開発動向,” 照明学会誌, Vol.86 no.1, pp.16-19, 2002
- (32) 中川靖夫, “線スペクトルを含む放射源の分光放射測定と評価,” 照明学会誌, vol.61, no.7, pp.388-395, 1977
- (33) 渡会吉昭, “分光放射測定の一般化に関する基礎的原理,” 照明学会誌, vol.61, no.7, pp.376-387, 1977
- (34) CIE, 技術報告書 CIE 063 光源の分光放射測定 (The spectroradiometric measurement of light Sources) , 1984
- (35) 鈴木守, “放射と光の標準,” 応用物理, vol.41, no.9, pp.1011-1012, 1972
- (36) 鈴木守, 長坂武彦, 羽生光宏, 山村恭平, 西堀稔, “新しい分光放射照度標準用しゅう素電球,” 照明学会誌, vol.57, no.8, pp.528-535, 1973
- (37) M. Suzuki and N. Ooba, “An international intercomparison of spectral irradiance scales,” Metrologia, vol.12, no.3, 1976
- (38) L.H. Walker, R.D. Saunders, J.K. Jackson, and K.D. Mielenz, “Results of a CCPR Intercomparison of Spectral Irradiance Measurements by National Laboratories,” Journal of

- Research of the National Institute of Standards and Technology, vol.96, no.6, pp.647-668, 1991
- (39) E.R. Woolliams, N.P. Fox, M.G. Cox, P.M. Harris, and N.J. Harrison, “Final report on CCPR K1-a: Spectral irradiance from 250 nm to 2500 nm,” Metrologia, vol.43, Technical Supplement 09003, pp. S98-S104, 2006
- (40) 佐野正博, Intel 社が開発したマイクロプロセッサの技術的スペックの歴史的変遷, http://www.sanosemi.com/history_of_Intel_CPU_techsspecs-mini.htm(URL)[Oct. 09 2014 accessed]
- (41) 黒川浩助, 比留間常吉, 堀米孝, “太陽熱吸収材料の評価のための高照度形ソーラシミュレータの開発,” 電子技術総合研究所彙報 / 電子技術総合研究所 編, vol.43, no.1/2, pp.62-76, 1979
- (42) 大倉力, 長谷川幸夫, 秋山昇, “多目的分光放射 MSR-7000,” 光アライアンス, vol.5, no.7, pp.49-53, 1994
- (43) 村岡秀雄, “多目的分光放射計「MSR-7000」の特徴と応用技術,” 塗装技術, vol.51, no.11, pp.89-94, 2012
- (44) 大久保和明, “マルチチャネル分光測定装置,” National Technical Report, vol.38, no.6, pp.635-642, 1992
- (45) 大倉力, 渡邊雅仁, 杉山春夫, “リアルタイム分光放射計 HSR8100 シリーズ(/N、/D、/H)について,” 光アライアンス, vol.11, no.10, pp.35-39, 2000
- (46) 大倉力, 石井郁久, 原田京一, 雉鼻一郎, “分光放射光量子計による計測と応用,” 第 47 回照明学会全国大会計測・標準分科会・光放射応用分科会光放射の生物産業分野などへの応用と基礎計測技術シンポジウム, 2014/9/4
- (47) 大倉力, 北條敦至, 松本祐介, “小型分光放射計の開発とその応用,” 自動制御学会発表, 2014/11/11
- (48) 2010 年度東京都ベンチャー技術大賞 優秀賞
<http://www.sangyo-rodo.metro.tokyo.jp/shoko/sogyo/venture/2000-2012winners.pdf#search='%E6%9D%B1%E4%BA%AC%E9%83%BD+%E3%83%99%E3%83%B3%E3%83%81%E3%83%A3%E3%83%BC%E7%89%B9%E5%88%A5%E8%B3%9E+2010+%E7%9B%B8%E9%A6%AC%E5%85%89%E5%AD%A6'>(URL)[accessed Oct.09, 2014]
- (49) 大倉力, 杉山春夫, 市川浩, 中川靖夫, 大久保和明, “分光装置の性能が光源色測定に与える影響の評価,” 照明学会誌, vol.81, no.5, pp.399-406, 1997
- (50) 日本工業規格 JIS Z 8724-1977, 色の測定方法—光源色
- (51) S. Broderson, “Slit-Width Effects,” J.O.S.A., vol.44, no.1, pp.22-25, 1954
- (52) 環境エネルギー政策研究所, “自然エネルギー白書 2014 グラフ集第一章 図 1.5, <http://search.yahoo.co.jp/search?fr=slv1-tbtop&p=%E5%A4%AA%E9%99%BD%E9%9B%B%E6%B1%A0%E3%80%80%E4%B8%96%E7%95%8C%E3%80%80%E5%B0%8E%E5%>

- 85%A5%E9%87%8F%E3%80%80%E6%8E%A8%E7%A7%BB&ei=UTF-8(URL)[accessed Oct.13.2014],2014
- (53) 山口真史, “超高効率を目指す次世代太陽電池,” 応用物理, vol.82, no.3, pp.264-267, 2013
- (54) T. Okura and M. Imaizumi, ”Spectral Measuring Condition for Solar Cell,” The 3rd WCPEC in Osaka Japan 2003, 1P-D3-35, pp.283-286, 2003
- (55) 加藤和彦, PVResQ, <https://staff.aist.go.jp/kazuhiko.kato/8URL>)[accessed Oct. 10 2014]
- (56) International PV Quality Assurance Task Force, [http://www.nrel.gov/ce/ipvmqa_task_force/\(URL\)](http://www.nrel.gov/ce/ipvmqa_task_force/(URL))[accessed Oct. 13.20014]
- (57) IEC 規格 IEC 60904-3 ed2.0 Photovoltaic devices - Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data, 2008-04-09
- (58) 日本工業規格 JIS C 8904-3, 2011 太陽電池デバイス-第 3 部: 基準太陽光の分光放射照度分布による太陽電池測定原則
- (59) 日本工業規格 JIS C 8912 1998, 結晶系太陽電池測定用ソーラシミュレータ
- (60) 日本工業規格 JIS C 8933 1995, アモルファス太陽電池測定用ソーラシミュレータ
- (61) 日本工業規格 JIS C 8942 2009, 多接合太陽電池測定用ソーラシミュレータ
- (62) (株)ワコム電創 ホームページ [http://www.wacom-ele.co.jp/\(URL\)](http://www.wacom-ele.co.jp/(URL))[accessed Oct. 13.2014]
- (63) 日本工業規格 JIS C 8919, 結晶系太陽電池セル・モジュール屋外出力測定方法
- (64) 日本工業規格 JIS C 8940, アモルファス太陽電池セル・モジュール屋外出力測定方法
- (65) 日本工業規格 JIS C 8946, 多接合太陽電池セル・モジュール屋外出力測定方法
- (66) IEC 規格 IEC 60904-9 ed2.0 (2007-10), Solar simulator performance requirements
- (67) 日本工業規格 JIS C 8911, 一次基準太陽電池セル
- (68) 菱川善博, “太陽電池性能の評価技術～Ⅱ. 電流電圧特性,” 太陽エネルギー, vol.32, no.6, pp.27-32, 2006
- (69) IEC 規格 IEC 60904-7 ed3.0 Photovoltaic devices - Part 7: Computation of the spectral mismatch correction for measurements of photovoltaic devices 2008-11-26
- (70) 日本工業規格 JIS C 8904-7_01, 太陽電池デバイス-第 7 部: 太陽電池測定でのスペクトルミスマッチ補正の計算方法
- (71) American Society for Testing and Materials (ASTM) ASTM G173 - 03 Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 37° Tilted Surface, 2012
- (72) M.P. Thekaekara, Solar irradiance, total and spectral, Solar energy engineering. (A78-27852 10-44) Academic Press, Inc., New York, pp. 37-59, 1977
- (73) A.J. Drummond and M.P. Thekaekara, "The Extraterrestrial Solar Spectrum," Eds. Institute of Environmental Sciences, Mount Prospect Illinois, pp. 71-133, 1973

- (74) ISO 規格 ISO 15387:2005, Space systems -- Single-junction solar cells -- Measurements and calibration procedures
- (75) P.L. Smith, C. Heise, J.R. Esmond, and R.L. Kurucz, Atomic spectral line database from CD-ROM 23 of R. L. Kurucz, <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>(URL)[accessed Oct. 14.2014]
- (76) R.L. Kurucz, “The solar spectrum: atlases and line identifications. In Laboratory and Astronomical High Resolution Spectra,” Astron. Soc. of the Pacific Conf. Series 81, (eds. A.J. Sauval, R. Blomme, and N. Grevesse), pp.17-31, 1995.
- (77) IEC 規格 IEC 60904-8 ed. 3.0, Photovoltaic devices - Part 8: Measurement of spectral responsivity of a photovoltaic (PV) device 2014-05-08
- (78) フーリエ変換の公式 <http://www.crl.nitech.ac.jp/~ida/education/etc/FT/FT.pdf#search='%E7%95%B3%E3%81%BF%E8%BE%BC%E3%81%BF+%E3%83%95%E3%83%BC%E3%83%AA%E3%82%A8%E5%A4%89%E6%8F%9B'>(URL)[accessed Oct. 10.2014]
- (79) G.B. Arfken and H.J. Weber, Mathematical Methods for Physicists Seventh Edition: A Comprehensive Guide, Academic Press, 2012
- (80) D.A. Ramsey, “Intensities and Shapes of Infrared Absorption Bands of Substances in the Liquid Phase,” J. Am.Chem. Soc., vol.74, pp.72-80, 1952
- (81) IEC 規格 IEC 62471 ed1.0 (2006-07), Photobiological safety of lamps and lamp systems
- (82) 日本工業規格 JIS C 7550 2011, ランプ及びランプシステムの光生物学的安全性
- (83) 市橋正光, “太陽光と皮膚,” 皮膚, vol.27, no.5, pp.951- 968, 1985
- (84) 大中忠勝, “紫外線とその健康影響,” The Annals of physiological anthropology, vol.12, no.1, pp.1-10, 1993
- (85) 環境省環境保健部環境安全課, 紫外線健康保健マニュアル 2008 年 6 月, http://www.env.go.jp/chemi/uv/uv_pdf/full.pdf#search='UVa+UVb+UVc++JIS%E8%A6%8F%E6%A0%BC'(URL)[accessed Oct.10.2014]
- (86) 日本工業規格 JIS Z 8812-1987, 有害紫外放射の測定方法
- (87) 洞口公俊, 村上克介, 山中泰彦, 大久保和明, “分光放射計の植物栽培光放射環境測定への適用,” 生物環境調節, vol.34, no.3, pp.191-199, 1996
- (88) メイワフォーシス(株) ホームページ, <http://www.meiwafoosis.com/>(URL)[accessed Oct.10. 2014]
- (89) 文部科学省 ホームページ, 第 2 章 - 豊かなくらしに寄与する光, http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/toushin/attach/1333537.htm(URL)[accessed Oct. 14. 2014]
- (90) 浜松ホトニクス, 技術資料 FFT-CCD エリアイメージセンサーの使い方, SD-25, 2003

- (91) 猪狩真一, “光劣化のストレス指標としての放射の測定について,” マテリアルライフ学会誌, vol.17, no.4, pp.132-139, 2005
- (92) Avian 社 (国内総代理店 (株) 相馬光学), ホームページ, [http://www.aviantechologies.com/products/standards/reflect.php#fluorilon\(URL\)](http://www.aviantechologies.com/products/standards/reflect.php#fluorilon(URL))[accessed Oct. 15 2014]
- (93) A. Springsteen, “Standards for Reflectance Measurements Part I,” Spectroscopy, vol.15, no.5, pp.21-25, 2000
- (94) A. Springsteen, “Standards for Reflectance Measurements Part II,” Spectroscopy, vol.15, no.6, pp.22-25, 2000
- (95) 岩坂泰信, オゾンホール —南極から眺めた地球の大気環境—, 裳華房, 1990
- (96) 国民生活相談センター, “UV ケアというけれど効果はまちまち.” たしかな目, vol.56, pp.36-41, 1990
- (97) I. Ben-Gera and K.H. Norris, “Direct Spectrophotometric Determination of Fat and Moisture in Meat Products,” J.Food Sci., vol.33, no.1, pp.64-67, 1968
- (98) P. Hindle, “Historical Development,” Handbook of NIR Analysis Third Edition : Ed. by D. Burns and E. Ciurczak, CRC Press, U.S.A, pp.3-6, 2007
- (99) M. Blanco and I. Villarroya, “NIR spectroscopy: a rapid-response analytical tool trends in analytical chemistry,” Trends in Analytical Chemistry, vol.21, no.4, pp.240-250, 2002
- (100) C.A. Watson, “Near Infrared Reflectance Spectrophotometric Analysis of Agricultural Products,” Analytical Chemistry, vol.49, no.9, pp.835-840, 1977
- (101) V. Sierra, N. Aldai, P. Castro, K. Osoro, A. Coto-Montes, and M. Olivan, “Prediction of the fatty acid composition of beef by near infrared transmittance spectroscopy,” Meat Sci., vol.78, pp.248–255, 2008
- (102) K.A. Sudduth and J.W. Hummel, “Near-infrared spectrophotometry for soil property sensing,” Proceedings of SPIE Conference on Optics in Agriculture and Forestry, Albuquerque, America, pp.14-25, 1993
- (103) 大倉力, 朴善姫, 西岡輝美, 入江正和, “近赤外分光法による豚肉脂質評価装置の開発,” 照明学会誌, vol.93, no.8A, pp.492-500, 2009
- (104) 大倉力, 服部秀三, “近赤外分光計測の装置技術,” 分光研究, vol.53, no.2, pp.109-115, 2004
- (105) 大倉力, “近赤外分光法による飲料分析技術,” ソフトドリンク技術資料, vol.2, pp.185-203, 2014
- (106) 南茂夫, 河田聡, 科学計測のためのデータ処理入門, CQ 出版社, 2002
- (107) 平山宏之, 森村正直, 小林彬, 雑音処理, 計測自動制御学会, 1988
- (108) 浜 松 ホ ト ニ ク ス 製 品 カ タ ロ グ
[http://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/category/3100/index.html\(URL\)](http://www.hamamatsu.com/jp/ja/product/category/3100/index.html(URL))[accessed Oct. 14.2014]

- (109) 浜松ホトニクス, InGaAs リニアイメージセンサ技術資料, http://www.hamamatsu.com/resources/pdf/ssd/InGaAs_linear_techinfo.pdf(URL)[accessed Oct. 14.2014]
- (110) P. Kubelka, "New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I," J.O.S.A., vol. 38, no. 5, pp. 448-448, 1948
- (111) H. C. Hulst, Light Scattering by Small Particles, Dover Publications, 1981
- (112) L.R. Kington and T.M. Jones, "Application for NIR Analysis of Beverages," Handbook of NIR Analysis Third Edition : Ed. by D. Burns and E. Ciurczak, CRC Press, FL33487,U.S.A, pp457-463, 2007
- (113) A.V. Kalinin, V.N. Krashennnikov, and V.M. Krivtsun, "Short-wave near infrared spectrometry of back scattering and transmission of light by milk for multi-component analysis," J. of NIRS., vol.21, pp.35-41, 2013
- (114) 川崎正隆, 川村周三, 中村浩喜, 夏賀元康, "近赤外分光法による搾乳時乳質の眷属測定 (第一報)," 農業機械学会誌, vol.71, no.2, pp.39-45, 2009
- (115) E. Bouveresse and B. Campbell, "Transfer of Multivariate Calibration Models Based on Near-Infrared Spectroscopy," Handbook of NIR Analysis Third Edition : Ed. by D. Burns and E. Ciurczak, CRC Press, FL33487,U.S.A, pp.231-243, 2007
- (116) M. Forina, G. Drava, C. Armanino, R. Boggia, S. Lanteri, R. Leardi, P. Corti, P. Conti, R. Giangiacomo, C. Galliena, R. Bigoni, I. Quartari, C. Serra, D. Ferri, O. Leoni, and L. Lazzeri, "Transfer of calibration function in NIR spectroscopy" Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol.27, no.2, pp.189-203, 1995
- (117) B.G. Osborne and T.J. Fearn, "Collaborative evaluation of universal calibrations for the measurement of protein and moisture in flour by near infrared reflectance," International Journal of Food Science & Technology, vol.18, pp.453-460, 1983
- (118) J.S. Shenk and M.O. Westerhaus, U.S. Patent No.4866644, Sept. 12. 1991
- (119) E. Bouveresse and D.L. Massart, "Improvement of the piecewise direct standardization procedure for the transfer of NIR spectra for multivariate calibration," Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, vol.32, pp.201-213, 1996
- (120) T. Okura, S. Piao, and S. Kawano, "Difference of Predicted Values by Near-infrared Spectrometers caused by Wavelength Resolution," Journal of Light & Visual Environment, to be published in Oct. 2014
- (121) K.S. Seshadri and R.N. Jones, "The shapes and intensities of infrared absorption bands-A review," Spectrochimica Acta, vol.10, pp.1013-1085, 1963
- (122) T. Okura and S. Piao, "Evaluation of Wagyu Fatty Acid Composition by Near infrared Spectroscopy," Proceedings of the 4th Asian NIR Symposium, pp.251-252, 2014
- (123) A. Savitzky and M.J.E. Golay, "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Square Procedures," Analytical Chemistry, vol.36, no.8, pp.1627-1639, 1964

- (124) 入江正和, “おいしい豚肉の条件,” ピッグジャーナル, vol.8, pp.82-93, 2005
- (125) C.E. Byrne, G. Downey, D.J. Troy, and D.J. Buckley, “Non-destructive Prediction of Selected Quality Attributes of Beef by Near-infrared Reflectance Spectroscopy Between 750 and 1098 nm,” Meat Science, vol.49, no. 4, pp.399 – 409, 1998
- (126) A. Ripoché and A.S. Guillard, “Determination of fatty acid composition of pork fat by Fourier transform infrared spectroscopy,” Meat Science vol.58 pp.299-304, 2001
- (127) I.G. Martin, C.G. Perez, J.H. Mendez, and N.A. Garcia, “Determination of fatty acids in the subcutaneous fat of Iberian breed swine by near infrared spectroscopy (NIRS) with a fibre-optic probe,” Meat Science, vol.65, pp.713-719, 2003
- (128) J.D. Wood, R.I. Richardson, G.R. Nute, A.V. Fisher, M.M. Campo, E. Kasapidou, P.R. Sheard, and M. Enser, “Effects of fatty acids on meat quality: a review,” Meat Science, vol.66, pp.21-32, 2003
- (129) 日本食肉格付協会, 豚枝肉取引規格, <http://www.jmga.or.jp/>(URL[accessed Oct. 18 2014])
- (130) T. Nishioka and M. Irie, “Fluctuation and criteria of porcine fat firmness,” Animal Science, vol.82, no.6, pp.929-935, 2006
- (131) 入江正和, 藤谷泰裕, “豚の脂肪組織と筋内脂肪の理化学的性状に及ぼす大豆油添加と添加時期の影響,” 日本養豚学会誌, vol.26(4), pp.255-260, 1989
- (132) 大武由之, “豚肉脂質および蓄積部位の異なる脂肪組織の脂質の性質上の差異,” 日本畜産学会報, vol.54, no.3, pp.165-171, 1983
- (133) 相島鉄郎, ケモメトリックス新しい分析化学, 丸善, 東京, 1992
- (134) B.G. Osborne and P.H. Hindle, Practical NIR spectroscopy with applications in food and beverage analysis 2nd. Ed., Longman Scientific & Technical, Essex, 1993
- (135) 朴善姫, 大倉力, 入江正和, 米持千里, 甘利雅弘 “エコフィード栄養成分測定用近赤外分光計の開発,” 農業食料工学会誌, vol.76, no.6, pp.524-532, 2014
- (136) K. Sugiura, S. Yamatani, M. Watahara, and T. Onodera, “Ecofeed, animal feed produced from recycled food waste,” Veterinaria Italiana, vol.45, no.3, pp.397-404, 2009
- (137) 入江正和, “エコフィードの将来,” 関西畜産学会報, vol.170, pp.1-11, 2013
- (138) 農林水産省安全技術センター, 飼料分析基準 (平成 20 年 4 月 1 日・19 消安第 14729 号 農林水産省消費・安全局長通知), http://www.famic.go.jp/ffis/feed/bunseki/bunsekikijun/01_01_04_inorg.pdf#page=5(URL)[accessed Sep.6, 2013], 2008
- (139) S. Saranwong, S. Kawano, A. Ikehata, G. Noguchi, S. Park, K. Sashida, T. Okura, and R. Haff : Development of a Low-cost NIR Instrument for Minced Meat Analysis: Spectrophotometer and Sample Presentation, American Journal of Agricultural Science and Technology vol.1 No.2 2013, pp61-68
- (140) 野口剛, S. Saranwong, 大倉力, 河野澄夫, “牛肉, 豚肉, 鶏肉および混合挽肉の化学

- 成分識別,” 農業施設, vol.43, no.3, pp.83-88, 2012
- (141) T. Minami, T. Fujiwara, K. Furuya, and T. Ishihara, “Clinico-hematologic and serological comparison of Japanese and Russian strains of *Theileria sergenti*,” *Natl. Inst. Animal Health Q*, vol.20, no.2, pp.44-52, 1980
- (142) 八木 行雄, 古内 進, 高橋 秀之, “*Theileria sergenti* 寄生牛赤血球の解糖系酵素活性および中間代謝産物濃度,” *日本獣医学雑誌*, vol. 50, no. 2, pp.425-431, 1988
- (143) A. Ikehata, K. Sashida, S. Park, T. Okura and Y. Terada, “Feasibility of near-infrared spectroscopy determination of hemoglobin-related blood levels of cattle: An in vitro study,” *NIR news*, vol.23, no.6, pp.13-14, 2012
- (144) A. Ikehata, X. Luo, K. Sashida, S. Park, T. Okura, and Y. Terada: Feasibility of rapid in vitro estimation of haematocrit in cattle by using short wavelength near infrared spectroscopy, *J. of Near Infrared Spectroscopy*, vol.22, pp.11-17, 2014
- (145) H. Kobori, T. Inagaki, T. Fujimoto, T. Okura, and S. Tsuchikawa: Fast online NIR technique to predict MOE and moisture content of sawn lumber, *Holzforschung*, vol.0, Issue 0, ISSN (Online) 1437-434X, ISSN (Print) 0018-3830, DOI: 10.1515/hf-2014-0021, August 2014
- (146) H. Yoshihara, “Off-axis Young’s modulus and off-axis shear modulus of wood measured by flexural vibration tests,” *Holzforschung*, vol.66, pp.207-213, 2012
- (147) N. Lundgren, O. Hagman, and J. Johansson, “Predicting moisture content and density distribution of Scots pine by microwave scanning of sawn timber II: Evaluation of models generated on a pixel level,” *J.Wood Sci.*, vol.51, pp.39-43, 2006
- (148) T. Fujimoto, Y. Kurata, K. Matsumoto, and S. Tsuchikawa, “Feasibility of near-infrared spectroscopy for on-line grading of sawn lumber,” *Appl. Spectrosc.*, vol.64, no.1, pp.92-99, 2010
- (149) T. Fujimoto, Y. Kurata, K. Matsumoto, and S. Tsuchikawa, “Feasibility of near-infrared spectroscopy for on-line multiple trait assessment of sawn lumber,” *J. Wood Sci.*, vol.56, pp.452-459, 2010
- (150) W. Gindl and A. Teischinger, “The relationship between near infrared spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties,” *J. of NIRS*, vol.9, pp.255-261, 2001
- (151) A. Thumm and R. Meder, “Stiffness prediction of radiant pine clear wood test pieces using near infrared spectroscopy,” *J. of NIRS*, vol. 9, pp.117-122, 2001
- (152) R. Meder, A. Thumm, and D. Marston, “Sawmill trial of at-line prediction of recovered lumber stiffness by NIR spectroscopy of *Pinus radiata* cants,” *J. of NIRS*, vol.11, pp.137-143, 2003
- (153) M. Kraft, A. Kenda, A. Frank, W. Scherf, A. Heberer, T. Sandner, H. Schenk, and F. Zimmer, “Single-detector micro-electro-mechanical scanning grating spectrometer,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 386, pp.1259-1266, 2006

本研究に関する論文リスト

レフェリー制のある学術雑誌

- (1) 大倉力、杉山春男、市川浩、大久保和明、中川靖雄：分光装置の性能が光源色測定に与える影響，照明学会誌 第 82 巻 5 号,pp.399-406 （1997 年?月発行）
- (2) 大倉力、朴善姫、西岡輝美、入江正和：近赤外分光法による豚肉脂質評価装置の開発，照明学会誌 第 93 巻 8A 号,pp.492-500 （2009 年?月発行）
- (3) Tsutomu Okura, Shanji Piao, and Sumio Kawano: Difference of Predicted Values by Near-infrared Spectrometers caused by Wavelength Resolution, Journal of Light & Visual Environment to be published end of Mar. 2015. (Advanced published Date November 18,2014, doi:IEIJ140000537)
- (4) S. Saranwong, S. Kawano, A. Ikehata, G. Noguchi, S. Park, K. Sashida, T. Okura, and R. Haff : Development of a Low-cost NIR Instrument for Minced Meat Analysis: Spectrophotometer and Sample Presentation, American Journal of Agricultural Science and Technology vol.1 No.2 2013, pp61-68
- (5) A. Ikehata, X. Luo, K. Sashida, S. Park, T. Okura, and Y. Terada: Feasibility of rapid in vitro estimation of haematocrit in cattle by using short wavelength near infrared spectroscopy, J. of Near Infrared Spectroscopy, vol22, pp11-17, 2014
- (6) H. Kabori, T. Inagaki, T. Fujimoto, T. Okura, and S. Tsuchikawa: Fast online NIR technique to predict MOE and moisture content of sawn lumber, Holzforschung, Vol.0, Issue 0, ISSN (Online) 1437-434X, ISSN (Print) 0018-3830, DOI: 10.1515/hf-2014-0021, August 2014

レフェリー制のある国際会議発表論文

- (1) T. Okura and M. Imaizumi : Spectral Measuring Condition for Solar Cell, The 3rd WCPEC in Osaka Japan 2003, 1P-D3-35, pp.283-286, 2003

本論文に関する特許リスト

(特許権が成立しているもの)

(1) 特許公開 2002-122539

出願日 2000 年 10 月 17 日 存続期間満了日 平成 32 年 10 月 17 日

名称 食品の非破壊成分測定装置

出願人 (株)マキ製作所

発明者 大倉力

(2) 特許公開 2009-115669

出願日 2007 年 11 月 7 日 存続期間満了日 平成 39 年 11 月 7 日

名称 食肉脂肪酸含有量測定装置

出願人 (株)相馬光学 宮崎大学

発明者 大倉力、朴善姫、入江正和、西岡輝美

(3) 特許公開 2011-169642

出願日 2010 年 2 月 16 日 存続期間満了日 平成 42 年 2 月 16 日

名称 走査型回折格子分光器

出願人 (株)相馬光学

発明者 大倉力

謝 辞

私が、分光装置の研究・設計にたずさわりましてから 45 年の歳月が経過いたしました。これまで夢とっておりました学位論文につきまして、後押し、ご指導、更に審査の労をとって頂きました信州大学学術研究院（繊維学系）石澤広明教授に心より感謝致します。

本論文につきまして、審査とご助言を頂きました信州大学学術研究院（工学系）斉藤保典教授、信州大学学術研究院（工学系）橋本昌己准教授、信州大学学術研究院（工学系）小林一樹准教授、三重大学生物資源学研究科橋本篤教授に厚く御礼申し上げます。

大学時代から今日までの 50 年にわたる長い間、光の基礎から分光の応用までの私の知識の源泉となる部分をすべてたたき込んで頂きました恩師名古屋大学服部秀三名誉教授に絶大なる感謝の意を表します。

分光放射計につきまして、その基礎から、応用まで、深い知識を、高いレベルでご指導頂きました埼玉大学中川靖夫名誉教授に心より感謝致します。

研究の進め方、論文の書き方につきまして指導頂きました鹿児島大学河野澄夫教授、成蹊大学小島将揮教授に感謝致します。研究、ディスカッションと色々な機会を与えて頂き、ご指導頂きました名古屋大学農学研究科土川寛教授に心より感謝致します。

私の近赤外研究の重要な部分、特にその考え方を実際に装置作り、測定、計算、評価などを通して具体的に実現して頂きました株式会社相馬光学の社員の方々に心より感謝致します。今日まで、日常の会社業務と研究の両立のわがままを暖かく認めて頂きました、株式会社相馬光学 浦信夫会長、浦明子社長には絶大なる感謝の意を表します。

最後に、長い間、私のわがままをいつも影ながら支えてくれた 妻 京子に心より最大の感謝の意を表します。長い間御苦勞様でした。本当にありがとう。

平成 27 年 3 月 大倉 力