

# UV TALK LETTER



## UV TALK LETTER 積分球

紫外可視分光光度計を用いて固体試料を測定する場合、付属装置の積分球が頻繁に使われます。今回はその積分球について解説します。

積分球は内面が球形で、内壁が硫酸バリウムなどの反射率の高い光散乱素材で作られています。取り込んだ光(測定光)を散乱させ均一にする効果があります。

積分球には測定光が照射する位置に穴(入口開口)があいており、試料を透過した測定光を取り込む場合は、入口開口の位置に試料を設置して測定を行います。検出器は測定光が直接照射されない位置(主に積分球の上部や下部)の開口部に取り付けられています。

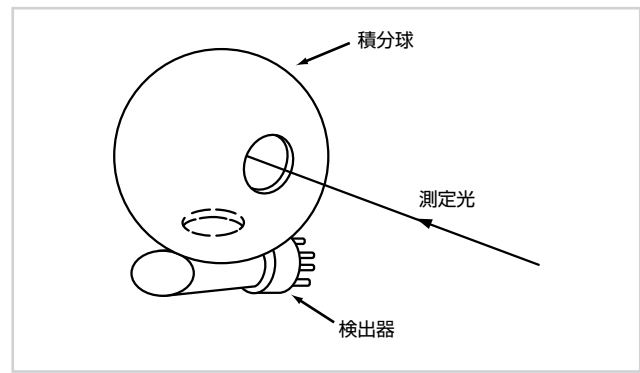


図1 積分球概要図

積分球は、主に散乱性のある試料や、レンズなどの光を屈折させる試料を測定する際に使用されます。透過した測定光を集光するようなレンズの透過率を測定する場合、通常の検出器で直接受光する方法では、図2(a)のようにベースライン補正(100%合わせ)の時には検出器の受光面に測定光が当たりますが、試料に照射された後の光は検出器の受光面からはみ出してしまい正しい測定が行えません。また、散乱性のある試料の場合は、試料に照射した後の散乱した光が検出器の受光面まで到達できません。積分球を使用して試料を測定すると、図2(b)のように、ベースライン補正時と試料測定時の双方で全ての測定光が積分球内部で拡散した後に検出器の受光面に照射されるので、正しい測定を行うことができます。

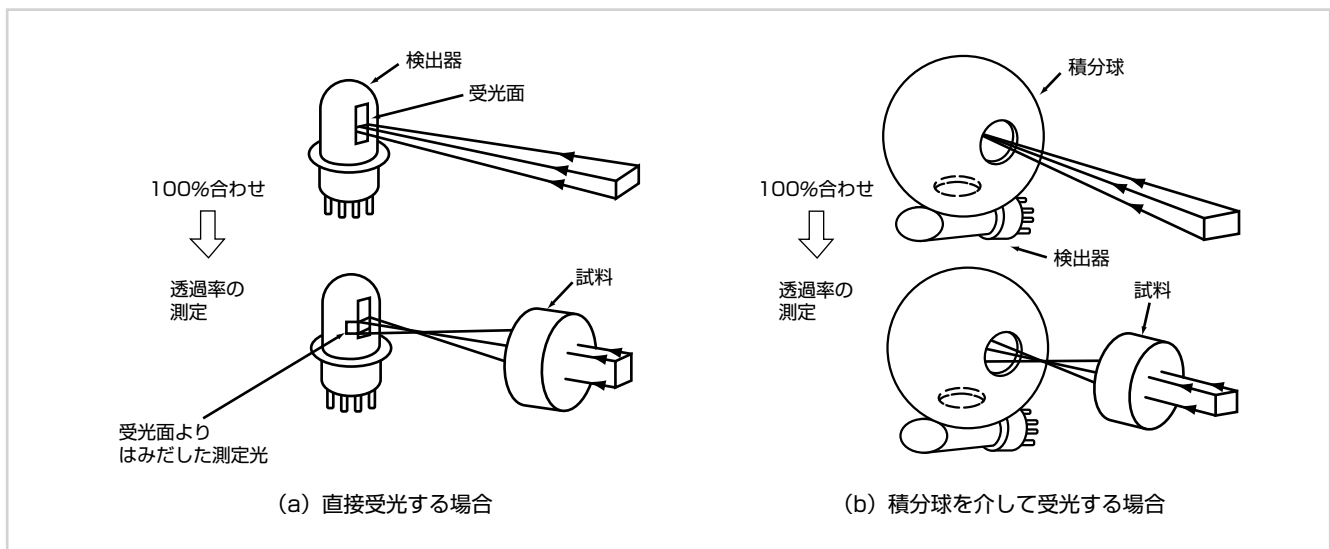


図2 直接受光と積分球測定との比較

積分球を使用した透過測定と反射測定について説明します。

## 1. 透過測定

図3のように積分球の入口開口のところに試料のない状態でベースライン補正を行います。反射側に開口がある場合は基準試料(硫酸バリウムをつめた白板など)をセットします。通常の透過測定では図4のように試料を直進した成分と散乱成分の両方が測定されます。

散乱成分のみの透過測定をしたい場合は、図5のように入口開口の反射側を開口にした状態で、試料をセットして測定を行います。

透過測定ではヘイズ(濁度)測定と呼ばれるけん濁試料の測定も可能です。図3のように反射側に基準試料をセットした状態でベースライン補正を行います。次に図6のように反射側に光トラップ(直進成分の光を吸収し検出器に導入しない筒)をセットするか、または開口にした状態で試料を入口開口にセットして測定を行います。この測定値から濁度を求めることができます。より厳密に行う場合は、光トラップまたは開口の状態での測定を行いその値を濁度0として、補正計算を行います。

分光光度計の積分球で測定した結果は、専用のヘイズメータの測定値とは、試料への測定光の照射状態や積分球の開口状態などが異なりますので、若干の差異が生じることがあります。

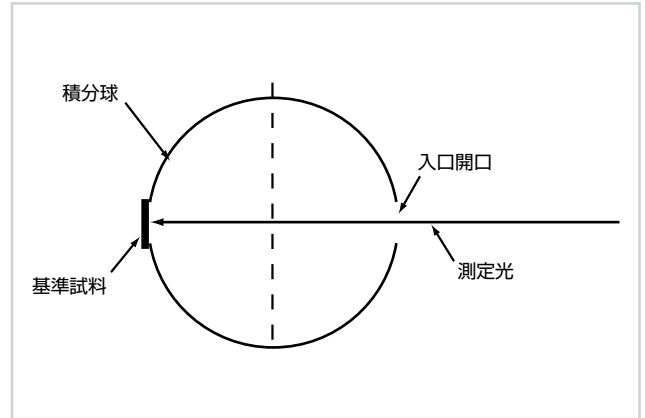


図3 ベースライン補正

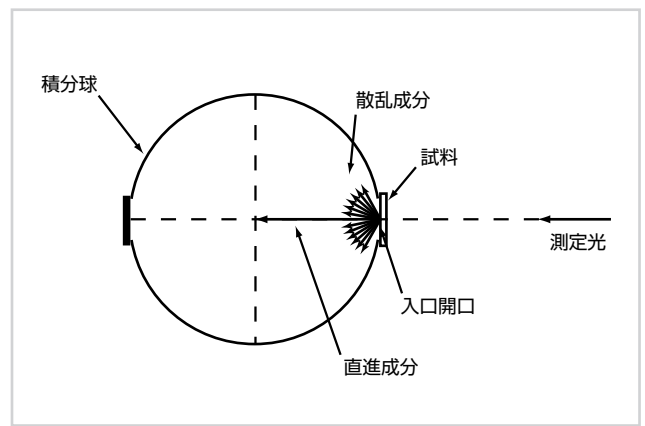


図4 透過測定概要図

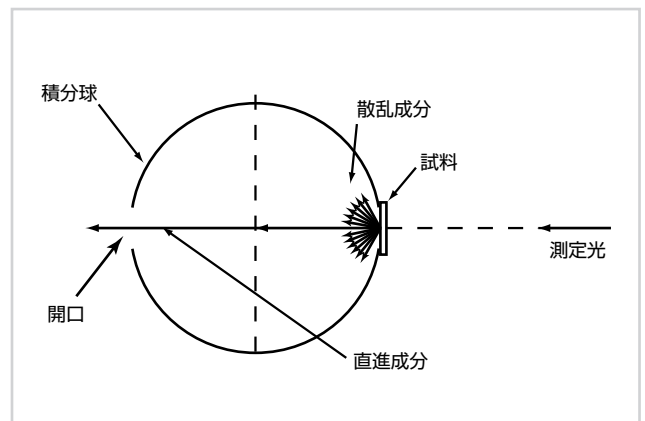


図5 散乱成分のみの透過測定

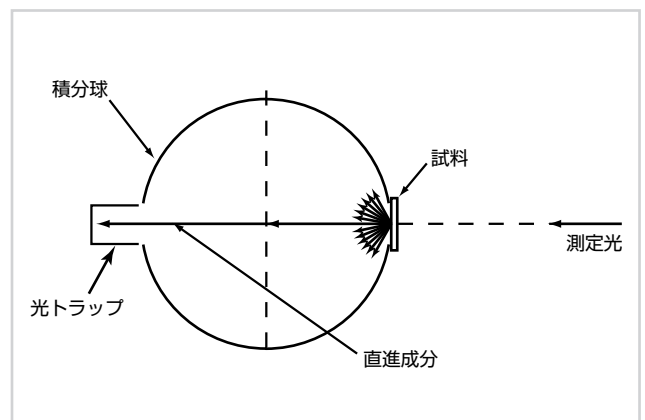


図6 ヘイズ測定概要図

## 2. 反射測定

図7のように、入口開口から入り、積分球内部を通過した測定光が照射される位置（反射位置）に基準試料（硫酸バリウムをつめた白板など）を置いてベースライン補正した後、基準試料の代わりに測定したい試料を同じ位置において測定を行います。

積分球を使用した反射測定は、基準試料に対する反射率の測定となるため、相対反射測定と呼ばれます。従って、基準試料の反射率の変化（経時変化など）が試料の測定値に影響を及ぼします。また、基準試料を変えると反射率は変わることになりますのでご注意ください。

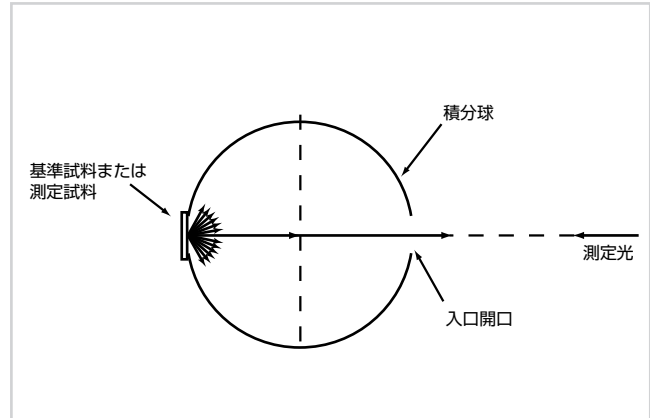


図7 反射測定概要図

反射測定には拡散反射測定と全光線反射測定があります。拡散反射測定では図8のように試料に垂直（0度）の測定光が照射されます。拡散反射成分は積分球内部に拡散しますが、正反射成分は測定光が入射した穴より積分球の外に出ます。そのため拡散反射測定では拡散成分のみを含んだものとなります。全光線反射測定では図9のように試料の法線から8度程度傾いた測定光が照射されます。全光線反射測定では拡散反射成分は拡散反射測定と同じように積分球内部に拡散し、また正反射成分も積分球の内壁に当たるので積分球内部に拡散します。そのため全光線反射測定は、正反射成分と拡散反射成分の両方を含んだものとなります。

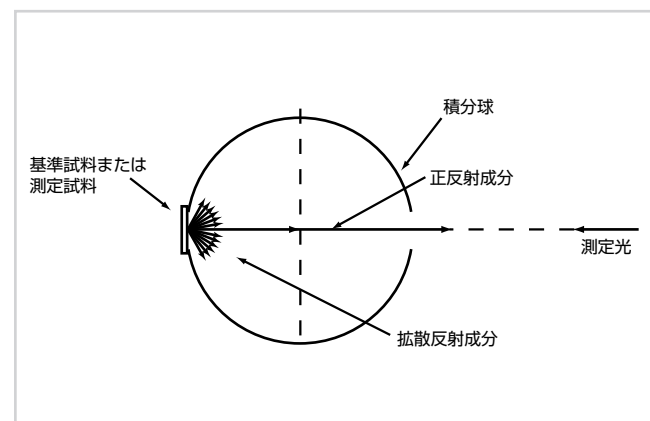


図8 拡散反射測定

積分球を使用した測定では、直接検出器で受光して測定する場合と比較して光量が1/100~1/1000程度になります。そのため直接検出器で受光する場合と同じ条件で測定するとノイズが増加します。ノイズを低減するためには光量を増やす必要があります。スリット幅を変更できる分光光度計ではスリット幅を広くすることにより対応できます。

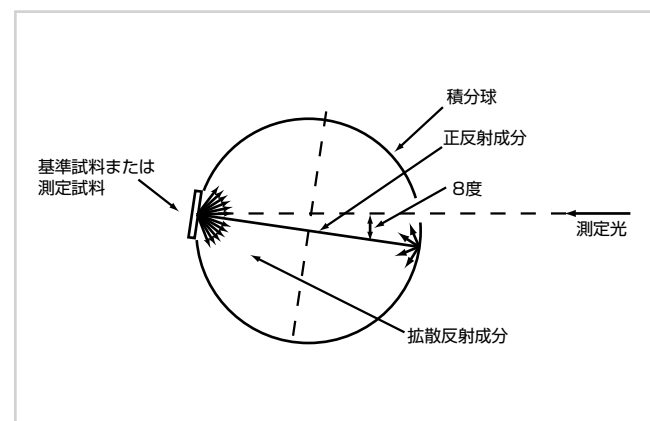


図9 全光線反射測定

分光光度計に使用される積分球は内壁の直径が60mmのものが一般的です。直径が150mmの積分球もあります。150mm径の積分球は60mm径の積分球と比較すると開口率が小さく、拡散性が高いので、試料の散乱状態の影響を受けにくくなりますが、空間が広いため検出器に入射する光量が少なくなりノイズが増加します。開口率とは積分球の内壁の穴を含めた全面積に対する穴の面積のことです。

## 3. 最後に

積分球を使用すると、検出器で直接受光する方法では正しく測定できない試料も測定できます。半透明もしくは不透明な溶液、レンズなど光の進行方向を変える試料の測定を行う場合は是非一度使用してみてください。

# 日射透過率・日射反射率測定

地球温暖化が話題になる中、より環境に負荷がかからない生活が重要視されてきています。例えば太陽電池やハイブリッドカーの開発など、様々な分野において、エネルギー利用効率を高める為の研究が進められています。建屋内の冷暖房の効率を高めるための工夫もされ、その一つとして、可視光は透過させ赤外光の透過を抑えることのできる窓ガラスや遮へいフィルム、また赤外光を反射させる屋根・屋上用塗料に関する開発が行われています。これらの性能を評価する測定方法および算定方法がJISに規定されており、JIS R3106には板ガラスに関して、JIS A5759には建築用窓ガラス用フィルムに関して、JIS K5602には塗膜に関して示されています。今回はJIS R3106に準じた板ガラス類に関する各種測定法を紹介します。

## 1. JIS R3106 板ガラスの透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法

JIS R3106には板ガラスの特性を示す指標として、可視光透過率、可視光反射率、日射透過率、日射反射率、垂直放射率などの測定方法および算定方法が規定されています。ここでいう日射とは、大気圏を透過して地上に直接到達する近紫外、可視及び近赤外の波長域300～2500nmの放射をいいます。また可視光とは、視器官を通して視覚を起すことが出来る波長380～780nmの放射をいいます。

## 2. 可視光透過率、可視光反射率

可視光透過率( $\tau_v$ )、可視光反射率( $\rho_v$ )とは、ガラス面に垂直に入射する可視光の光束について、透過光束もしくは反射光束の入射光束に対する比をいいます。

波長範囲380～780nmにおいて紫外可視分光光度計に積分球を用いた透過測定もしくは反射測定により得られる分光透過率( $\tau(\lambda)$ )、分光反射率( $\rho(\lambda)$ )から式(1)、(2)により計算されます。 $D\lambda \cdot V\lambda$ は可視光透過率と可視光反射率を算出するための重係数でJIS R3106に記載されています。

$$\tau_v = \frac{\sum_{\lambda} D\lambda \cdot V\lambda \cdot \tau(\lambda)}{\sum_{\lambda} D\lambda \cdot V\lambda} \quad (1)$$

$$\rho_v = \frac{\sum_{\lambda} D\lambda \cdot V\lambda \cdot \rho(\lambda)}{\sum_{\lambda} D\lambda \cdot V\lambda} \quad (2)$$

## 3. 日射透過率、日射反射率

日射透過率( $\tau_e$ )、日射反射率( $\rho_e$ )とは、ガラス面に垂直に入射する日射の放射束について、透過放射束もしくは反射放射束の入射放射束に対する比をいいます。

波長範囲300～2500nmにおいて紫外可視近赤外分光光度計に積分球を用いた透過測定もしくは反射測定により得られる分光透過率( $\tau(\lambda)$ )、分光反射率( $\rho(\lambda)$ )から式(3)、(4)により計算されます。 $E\lambda \cdot \Delta\lambda$ は日射の標準スペクトル分布を示す重係数でJIS R3106に記載されています。

$$\tau_e = \frac{\sum_{\lambda} E\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \tau(\lambda)}{\sum_{\lambda} E\lambda \cdot \Delta\lambda} \quad (3)$$

$$\rho_e = \frac{\sum_{\lambda} E\lambda \cdot \Delta\lambda \cdot \rho(\lambda)}{\sum_{\lambda} E\lambda \cdot \Delta\lambda} \quad (4)$$

## 4. 垂直放射率 (IR測定)

垂直放射率( $\varepsilon_n$ )は、赤外分光光度計に正反射測定用付属品を用いた正反射測定により、2000～400 $\text{cm}^{-1}$ の赤外領域での分光反射率( $\rho_n(\lambda)$ )を測定し、指定された30波長の反射率を用いて式(5)より反射率 $\rho_n$ を計算後、式(6)より算出されます。

$$\rho_n = \frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} \rho_n(\lambda_i) \quad (5)$$

$$\varepsilon_n = 1 - \rho_n \quad (6)$$

分光反射率( $\rho_n(\lambda)$ )の測定は、常温の熱放射の波長域5～50 $\mu\text{m}$ (波数2000～200 $\text{cm}^{-1}$ )のうち、少なくとも5～25 $\mu\text{m}$ (波数2000～400 $\text{cm}^{-1}$ )の範囲を分解能4 $\text{cm}^{-1}$ 以下で行ないます。検定済み表面鏡がない場合はJIS R3106に記載されている標準反射率の値を用います。なお、測定波長が50 $\mu\text{m}$ (200 $\text{cm}^{-1}$ )に達しない場合は、測定した上限波長での分光反射率の値をそれ以上の波長における値として用います。

## 5. 実測例

市販の板ガラス4種類に対し可視光透過率、可視光反射率、日射透過率、日射反射率および垂直放射率を求めました。各種測定条件をTable 1にまとめます。Fig. 1にガラス試料を積分球に設置した図を示します。また、紫外可視近赤外領域の透過スペクトルと反射スペクトル(標準試料の絶対反射率で補正)、赤外領域の反射スペクトルをそれぞれFig. 2、Fig. 3、Fig. 4に示します。測定した試料は透明ガラス1種類と遮光性ガラス3種類です(緑:透明ガラス、黒:遮光ガラス1、赤:遮光ガラス2、青:遮光ガラス3)。Fig. 2、Fig. 3、Fig. 4より、今回測定した試料は紫外可視近赤外領域では透過率、反射率ともに大きな違いを示していますが、赤外領域の反射率はほぼ同様であることがわかります。

Table 2に算出した各試料の可視光透過率、可視光反射率、日射透過率、日射反射率および垂直放射率を示します。可視光透過率、可視光反射率、日射透過率と日射反射率の計算はFig. 5に示す日射透過率測定ソフトウェアを用いると、簡単に測定結果が得られます。垂直放射率の計算は市販の表計算ソフトウェアを用いて行いました。

|         | 可視光                                |   | 日射   |   | 垂直放射率  |
|---------|------------------------------------|---|--|---|--|
|         | 透過率                                | 反射率   | 透過率  | 反射率   |  |
| 使用機種    | 紫外可視近赤外分光光度計UV-3600<br>積分球ISR-3100 |   |  |   | フーリエ変換赤外分光光度計<br>IRAffinity-1<br>SRM-8000<br>(正反射測定付属装置) |
| 測定波長範囲  | 380~780nm                          |   | 300~2500nm                                       |   | 5~25 μm  |
| 分解      | 10nm以下                             |   | 300nm未満は5nm以下<br>380~780nmは10nm以下<br>780~は50nm以下 |   | 4 cm <sup>-1</sup> 以下                                    |
| 入射光条件   | 法線方向から<br>平行に近い光線束を入射              | 15°を超えない角度で<br>射出スリットから出る<br>平行に近い光線束を入射                      | 法線方向から<br>平行に近い光線束を入射                            | 15°を超えない角度で<br>射出スリットから出る<br>平行に近い光線束を入射                      | 15°を超えない<br>角度で照射  |
| 比較用標準試料 | 空気層とし、<br>その分光透過率を<br>1とする         | 絶対反射率測定法によって<br>反射率を定めた鏡面反射体<br>またはそれとの比較によって<br>反射率を定めた鏡面反射体 | 空気層とし、<br>その分光透過率を<br>1とする                       | 絶対反射率測定法によって<br>反射率を定めた鏡面反射体<br>またはそれとの比較によって<br>反射率を定めた鏡面反射体 | 絶対反射率検定済み<br>アルミニウム表面鏡<br>(フロート板ガラスに<br>アルミニウムを真空蒸着)     |

Table1 測定条件

| 試料名    | 可視光   |       | 日射    |       | 垂直放射率 |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
|        | 透過率   | 反射率   | 透過率   | 反射率   |       |
| 透明ガラス  | 91.25 | 4.41  | 89.52 | 5.08  | 87.39 |
| 遮光ガラス1 | 63.13 | 17.09 | 63.01 | 11.90 | 87.35 |
| 遮光ガラス2 | 53.79 | 13.88 | 37.86 | 8.57  | 87.44 |
| 遮光ガラス3 | 34.82 | 8.07  | 40.28 | 6.96  | 87.45 |

Table2 実試料の計算結果

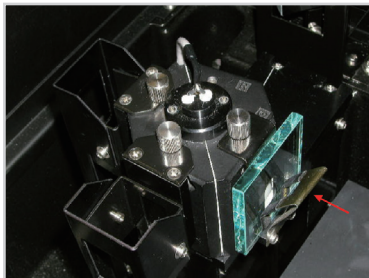


Fig.1 試料を積分球に設置した様子(透過測定時)

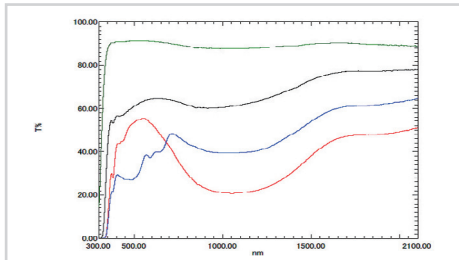


Fig.2 紫外可視近赤外領域の透過スペクトル

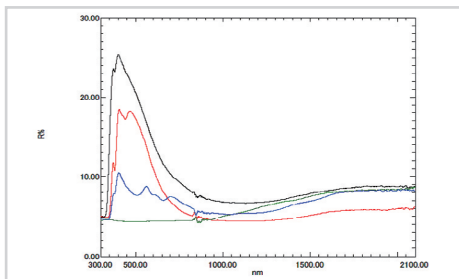


Fig.3 紫外可視近赤外領域の反射スペクトル

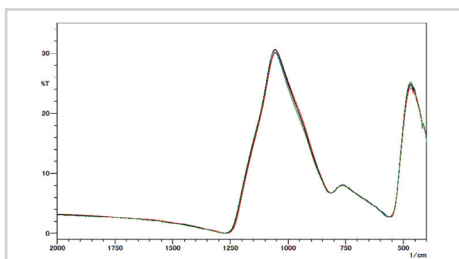


Fig.4 赤外領域の反射スペクトル



Fig.5 日射透過率ソフトウェア

## 6.最後に

日射測定関連のJISは板ガラスに関するJIS R3106以外に、建築用窓ガラス用フィルムに関するJIS A5759、塗膜に関するJIS K5602があります。今回はJIS R3106に関する解説を行いました。その他二種に関しては次号で説明いたします。JISによる計算は市販の表計算ソフトウェアで行うことも出来ますが、専用のソフトウェアを使用することにより、簡便に計算結果を得ることが出来ます。近年の需要に対応すべく、Fig.5に示すような『日射透過率ソフトウェア』も用意していますので、是非ご利用下さい。

これらの日射透過率・日射反射率に関しては、下記の島津アプリケーションニュースもご参照下さい。

島津アプリケーションニュースNo.A396

『板ガラスの日射透過率測定』

島津アプリケーションニュースNo.A404

『JIS R3106に沿った板ガラスの測定』

島津アプリケーションニュースNo.A412

『JIS A5759に沿った建築窓ガラス用フィルムの測定』

分析計測事業部 応用技術部 京都アプリケーション開発センター  
橋本 紅良

Q

## 相対反射と絶対反射の違いは何でしょうか？

A

相対反射（測定）とは、ある物質を基準にしたときの相対的な反射率を求める反射測定を意味します。

相対反射測定では試料の反射率は、反射基準の反射率を100%とした反射率となります。このため、同一試料を測定した場合でも、反射基準を変えれば得られる反射率は異なります。反射基準としては、アルミ蒸着ミラーや硫酸バリウムなどを用いるのが一般的です。相対反射においては、同一の試料であっても、装置Aで測定した値と別の装置Bで測定した値が同一とは限りません。それぞれの装置で異なる反射基準を使用しているからです。

一方、絶対反射（測定）とは、試料の絶対的な反射率を求める反射測定を意味します。現実には存在しませんが光を100%反射する理想的な反射物質を基準にした場合の反射率が絶対反射率となります。絶対反射付属装置ではベースライン補正時と試料測定時の光路を工夫することで、あたかも理想的な反射基準を使用したかのごとく試料の絶対的な反射率を測定できるようになっています。

絶対反射測定においては、同一の試料であれば、装置Aで測定した反射率と別の装置Bで測定した反射率は測定誤差の範囲内で一致します。

図1にガラス基板上の反射防止膜を鏡面反射測定装置（入射角5°/相対鏡面反射測定）で測定した反射率と絶対反射測定装置（入射角5°/絶対鏡面反射測定）で測定した反射率を示します。このように反射率は絶対反射測定より反射基準を用いる相対反射測定の方が高くなります。

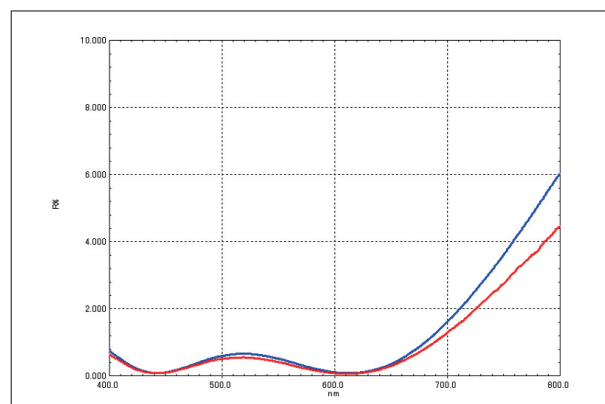


図1 反射防止膜の相対反射率（—青線）と絶対反射率（—赤線）の比較

# セミナーのご案内

はじめてUVなどの分析機器を使われる方、使っているが、もう一度基礎的な事を確認しながらさらに上手に使いこなしていきたい方を対象に、下記のようなセミナーをおこなっており、ご好評をいただいております。詳細はWebでご覧いただけます。

## 紫外可視分光光度計の基礎と上手な使い方

京都 2010年6月1日  
東京 2010年6月11日

## ガスクロマトグラフの基礎と上手な使い方

京都 2010年6月2日  
東京 2010年6月8日

## 液体クロマトグラフの基礎と上手な使い方

京都 2010年6月3日  
東京 2010年6月9日

## 機器分析に用いる超純水・メンブランフィルターの基礎と上手な使い方

京都 2010年6月4日  
東京 2010年6月10日

なお、セミナーのお申込は下記Webからおこなえます。(いずれも1日終日の有料セミナーです。)

主催:株式会社 島津総合科学研究所

<http://www.shimadzu.co.jp/ssr/>