

近赤外分光分析法のプロセスモニタリングへの応用(2)

Application of NIR Spectroscopy for Process Monitoring (2)

— 検量線の作成とアプリケーション例 —

— Calibration Models and Typical Applications —

横河電機株式会社 環境機器技術部 NIRアプリケーションGr 松野 玄
Gen Matsuno

NIR Application Group, Development & Engineering Dept., Environmental & Analytical Products, Yokogawa Electric Corporation.

1. はじめに

前稿 (THE CHEMICAL TIMES 2005 No.4) では、近赤外分光分析法の特長と、基本的なハードウェアについて概説した。近赤外分光分析法が、薬液やサンプルの前処理が不要な非破壊分析法であり、メンテナンス頻度が少なく長期間安定にリアルタイム連続測定が可能という、プロセスでのオンライン測定に適した分析法であることがご理解いただけたものと思う。

本稿 (第2回) では、前半で近赤外分光分析計で定量測定を行う際のキーポイントである「検量線」の考え方と具体的な作成方法について説明し、後半では近赤外分光分析法の実際のオンラインプロセスモニタリングへの適用事例を紹介する。

2. 検量線とその作成方法

近赤外分光分析法が難しいと言われる原因は、「検量線」にあると言って過言ではない。近赤外分光分析法の検量線は、「多変量解析」あるいは「ケモメトリクス」といったやや複雑な数学的手法が使用されるために敬遠されがちな部分があるが、基本的な原理は単純であり、それさえ押さえてしまえば理解は容易である。

2.1 近赤外分光分析法による定量測定

近赤外分光分析法は吸光分析法の一種であり、可視や紫外の場合と同様、定量測定においてはランベルトーベールの法則を使用する。

いま、サンプルへの入射光量を I_0 、透過光量を I とする

と、サンプルの光透過率は I/I_0 で表される。透過率の逆数の対数を吸光度と呼ぶ。すなわち、透過率が100% (無吸収) であれば吸光度は0、10%なら吸光度は1、1%なら2、ということになる。ランベルトーベールの法則とは、この吸光度 (A で表す) と測定対象成分の濃度 (C とする) が正比例する関係を表す法則で、下式で表される。

$$A = \log \frac{I_0}{I} \propto C \cdot L \quad (1)$$

ここで L は光が通過する部分のサンプル厚さであり、光路長と呼ばれる。

式 (1) は、測定対象成分の濃度 C と、近赤外光の吸光度 A が正比例することを表している。すなわち、近赤外分光分析計を用いてサンプルの吸光度を測定し、その値に適当な係数を乗じれば、測定したい成分の濃度が測定できることを示している。これは、各成分の吸収ピークの形状がシャープで、ある波数における近赤外光 (あるいは可視、紫外等でも同様) の吸光度が、測定したい特定の成分だけに依存して決まる場合 (図1) にはまったく正しい。

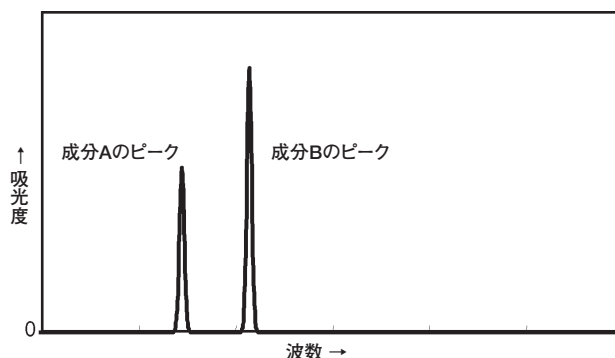


図1 特定波数での吸収が、特定の成分のみに依存する系のスペクトル模式図 (中赤外領域のスペクトルはこれに近い)

しかしながら、近赤外領域においては一般に各成分の吸収ピークは非常にブロードで、他の成分の吸収ピークと複雑に重なり合っているのが普通である(図2)。このような系でスペクトルから特定成分の濃度を計算するには単一波数の吸光度データを用いるだけでは不十分で、多数点の波数における吸光度データ(すなわちスペクトル)を用いる必要がある。また、スペクトルデータを特定成分濃度に変換するのに使われる数式のことを「検量線」とよぶ(図3)。検量線には通常、式(2)のような一次式が用いられる。

$$b_0 + \sum_{i=1}^n b_i \cdot a_i \quad \left\{ \begin{array}{l} a_i: \text{波数} i \text{ での吸光度} \\ b_i: \text{重み係数(定数)} \end{array} \right. \quad (2)$$

一次式を用いるということは吸光度と成分濃度の線形関係を前提としていることであり、複数の波数での吸光度データを用いるために一見複雑ではあっても、その基本はランベルト・ベールの法則にあるということにほかならない。

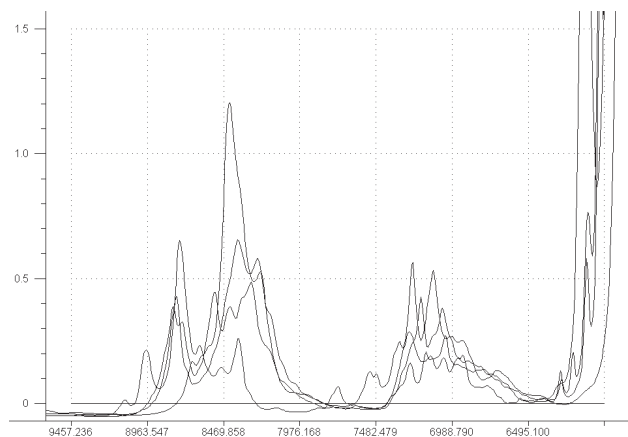


図2 典型的な近赤外スペクトルの例(各成分のスペクトルはブロードで相互に重なり合っており、特定の波数に注目するだけでは分離は困難である。)

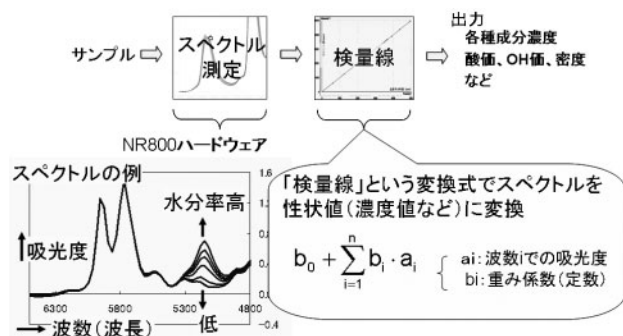


図3 近赤外分光分析法における検量線の位置づけ

2.2 検量線の作成方法

実際に近赤外分光分析法で濃度未知サンプルの定量を行うためには、アプリケーションごとに測定対象成分の検量線をあらかじめ作成しておく必要がある。検量線の作成には、多変量解析法という統計的な手法が用いられる。すなわち、測定対象成分の濃度が既知のサンプルのスペクトルを多数用意して母集団とし、母集団中のスペクトルを式(2)に当てはめたときの残差(既知の濃度値と、式(2)でスペクトルから計算した濃度値の差)が最小になるように、重み係数 b_i を決めてゆく。その決め方にはいくつかの手法があるが、部分最小二乗法(PLS法)が最もよく使われる。アルゴリズムの詳細は文献^{1, 2)}を参照いただきたい。このように化学分析に用いられる統計的手法は、ケモメトリクスと呼ばれる。

近赤外分光分析計「NR800」を例にとり、PLS法を用いて検量線を作成する具体的な手順を以下に紹介する。

- (i) 母集団サンプルの用意: 濃度が既知のサンプルを多数用意する。重量法による調合、オンラインサンプルのサンプリングと滴定による手分析等の方法で決定する。
- (ii) スペクトル測定: (i)で用意したサンプルの吸収スペクトルをマニュアルで測定する。SPECTLAND2というソフト(図4)でNR800を操作する。
- (iii) スペクトル読み込み: 検量線作成ソフトに(ii)のスペクトルを読み込む。検量線作成ソフトはケモメトリクスに特化した解析ソフトであり、前述のPLS法等の演算が容易に行えるツールである(図5)。
- (iv) スペクトル前処理、波数域とサンプルの選定: スペクトルに微分等の前処理を行い、どのスペクトルのどの波数領域を用いて検量線を作成するかを決める。検量線のよしあしはこの作業のよしあしで決まる。
- (v) 検量線の作成: PLS法の演算を行い、重み係数 b_i を決定する。実際にはワンタッチで処理が行われる。
- (vi) 検量線の評価: 作った検量線の予測誤差(残差)や相関が、許容範囲かどうか検討する。問題がある場合は(iv)に戻る。
- (vii) 検量線のダウンロード: 作った検量線をNR800にダウンロードする。
- (viii) オンライン測定: NR800のオンライン測定では、スペクトル測定と、検量線による濃度値(性状値)の計算が、NR800分析計本体の中で自動的に行われ

る。オンライン測定時にパソコンが使用されないため、信頼性が非常に高い。

上記の手順のうち、人間の判断の入るのは(i)と(iv)であり、検量線の良否を決める重要な部分である。

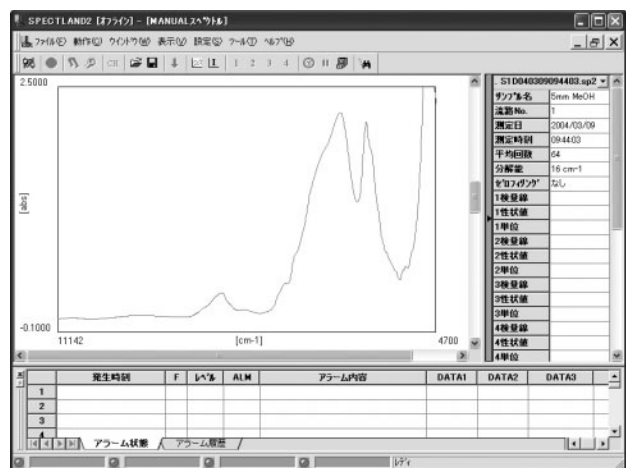


図4 測定メンテナンスソフトSPECTRLAND2によるスペクトル測定 (SPECTRLANDは横河電機(株)の登録商標です。)

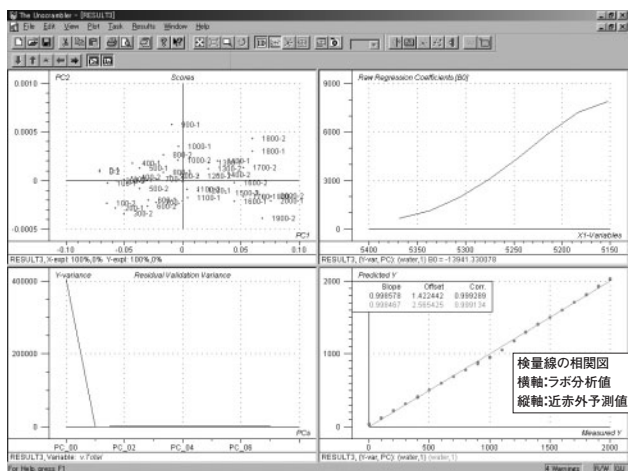


図5 検量線作成ソフトThe Unscrambler®の検量線作成画面 (The UnscramblerはCAMO社の登録商標です。)

3. 実プロセスでのアプリケーション事例

近赤外分光分析法を実際のプロセスにおけるオンラインモニタとして適用した事例を紹介する。

3.1 化学プロセスにおけるアプリケーション

(1) 溶媒回収プロセス

化学プロセスでは、反応媒体として直接反応には関与しない有機溶媒を用いることが多い。反応後の溶媒は、

回収・精製されて再利用される。その際の純度管理や、混合溶媒であればその混合比率の管理、さらに反応残のモノマーが含まれる場合はその濃度管理に近赤外分光分析計を用いた例を図6に示す。高速リアルタイム測定が可能であるため、再生後の溶媒を貯めるバッファタンクを省略することができる。

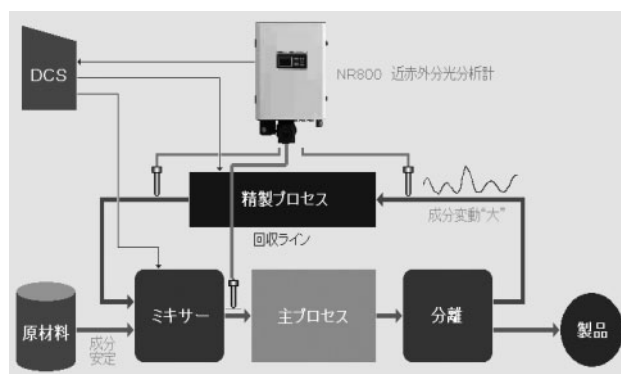


図6 溶媒回収プロセスにおける適用例
高速応答を生かし、高速な成分変動にも対応する。反応残のモノマー濃度も管理可能。

(2) バッチプロセスにおける反応モニタ

バッチプロセスにおいては、その終点管理がとりわけ重要であり、スループットに大きく影響する。近赤外分光分析計でオンライン測定を行うことにより、従来の抜き取り／手分析法で生じていたサンプリング間隔や手分析時間による遅れを解消することができ、反応時間を短縮することが可能である(図7)。対象となるバッチ反応には、エステル、ウレタン等の重合反応や、水添、加水分解、等がある。図8は、エポキシ樹脂の重合反応に伴う近赤外スペクトル変化を示した例である。

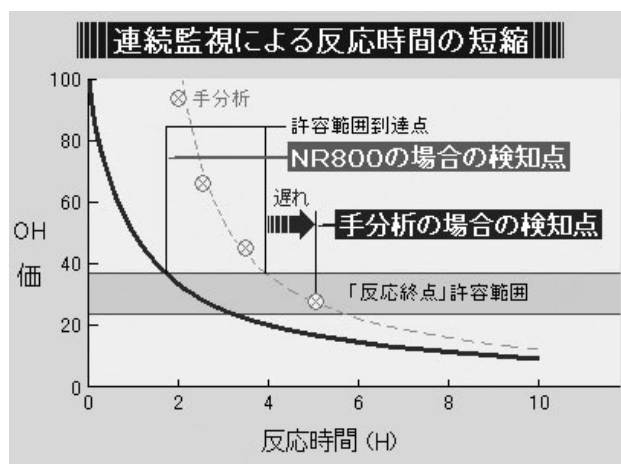


図7 バッチプロセスにおける反応モニタリング

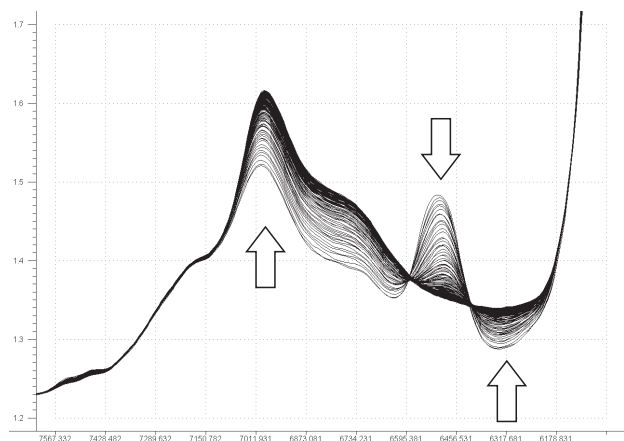


図8 エポキシ樹脂の重合反応のモニタリング例
反応の進行(矢印方向)にともない、中央の硬化剤ピークが減少していくの
がわかる。

(3) 微量水分モニタ

近赤外分光分析は吸光分析法であることから感度的な制約があり、微量成分の測定には向かない場合が多いが、水は 5200cm^{-1} に非常に大きなOH基の吸収を持つことから、例外的にppmオーダのモニタリングが可能である。手分析法でのサンプリング時の吸湿による誤差が本質的に発生しないのみならず、一過性、短時間のプロセス異常(プロセスへの水分の混入は意外と発生しやすい)の検出ができるのも、オンライン連続モニタリングの利点である。

(4) フィルム製造プロセス

前述のように水分は非常に強い吸収を持つため、フィルムのように厚さが薄いサンプルでも測定が可能である。図9は、フィルム製造プロセスにおいて、処理液の濃度とフィルム中の水分率を、1台の近赤外分光分析計で測定した例である。

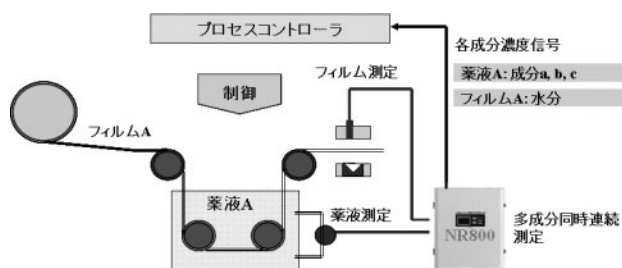


図9 フィルム製造プロセスにおける適用例
薬液成分だけでなく、フィルム自体の成分濃度の測定も可能。

3.2 液晶・半導体プロセスにおけるアプリケーション

液晶・半導体などの製造プロセスでは、図10のようにさまざまな薬液が使用され、そのすべてが近赤外分光分析計による濃度管理の対象となりうる。化学プロセスとの大きな違いは、薬液の多くが酸等の水溶液であることである。水分子は非常に極性が強く、その水素結合/会合状態が温度によって大きく影響を受けると言われる¹⁾。

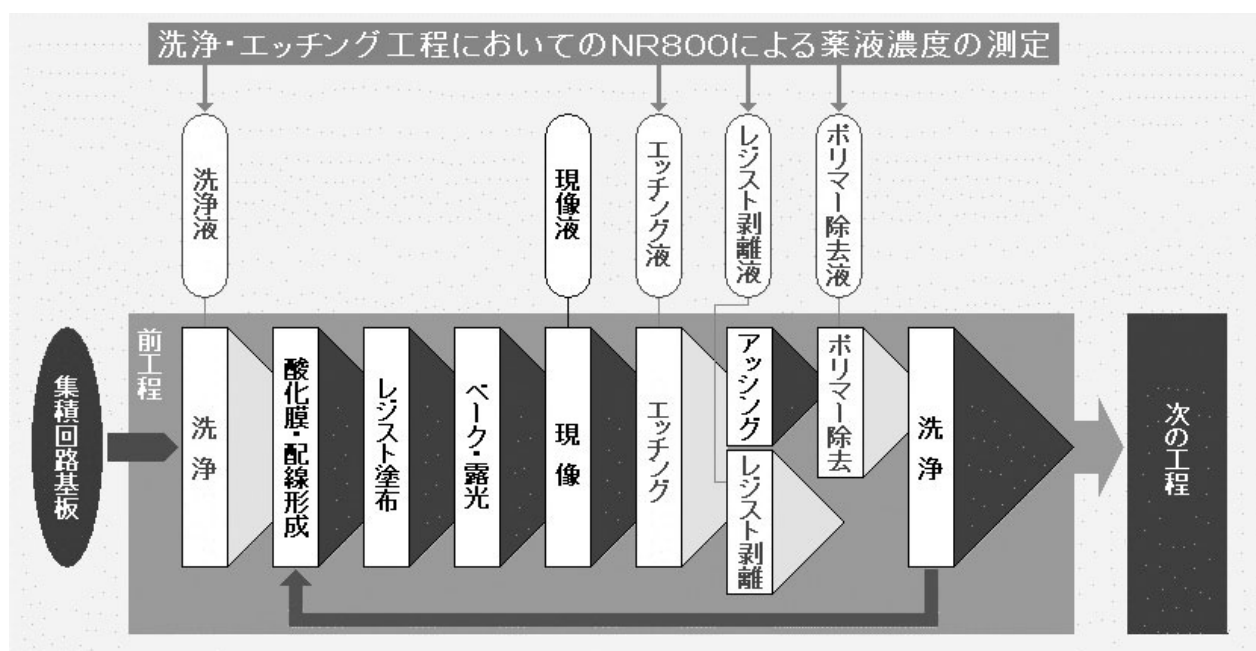


図10 液晶・半導体プロセスでの薬液濃度管理

図11は酸系の洗浄液のスペクトル例であるが、その濃度によるスペクトル変化に比較して、温度による変化がかなり大きいことがわかる。従って、ある特定の温度でのスペクトルを母集団として検量線を作成すると、近赤外出力は図11左下のように温度の影響を大きく受ける。これに対し、あらかじめ温度を変化させて測定したスペクトルを母集団として検量線を作成することにより、図11右下のように温度の影響を非常に小さくすることができる。これを温度補償検量線と呼ぶ。水溶液の場合には、温度補償検量線の採用がほとんど必須である。

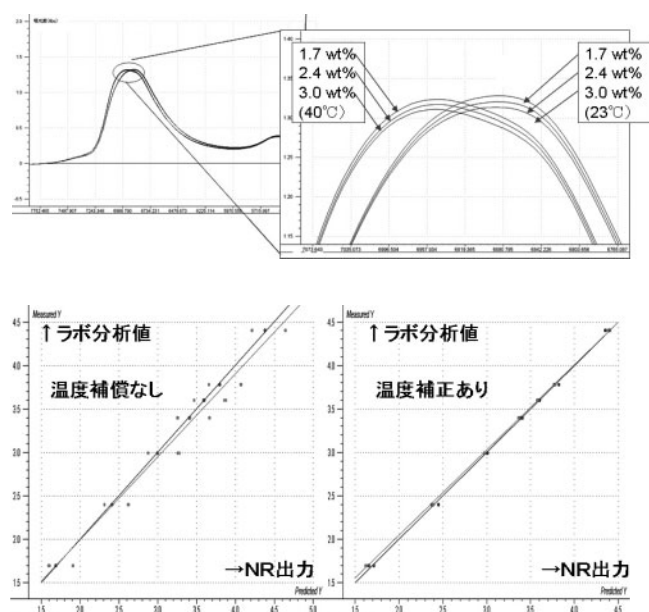


図11 洗浄液の濃度管理例
「温度補償検量線」を用いることにより、出力へのサンプル温度の影響をキャンセルできる。

図12、13は、3成分系の混酸の濃度管理を行う例である。各成分の濃度をオンライン測定して必要成分を補充することにより、処理枚数で管理する場合に比較して大幅に薬液の延命をはかることができる。一部の薬液についてはフィルタータイプの比較的簡便な濃度計（専用機）も市販されているが、薬液の組成変更に対応することができない。近年、プロセスの微細化、使用材料の多様化により、使用する薬液の組成は非常に多様化し、頻繁に変更される傾向があるが、近赤外分光分析計であれば、その変化に対して検量線の変更により柔軟に対応することができる。また、光ファイバによるリモート測定により、測定セルを洗浄機等の内部に設置することができ、危険な薬液を装置外部に取り出す必要がないのも大きな利点である。

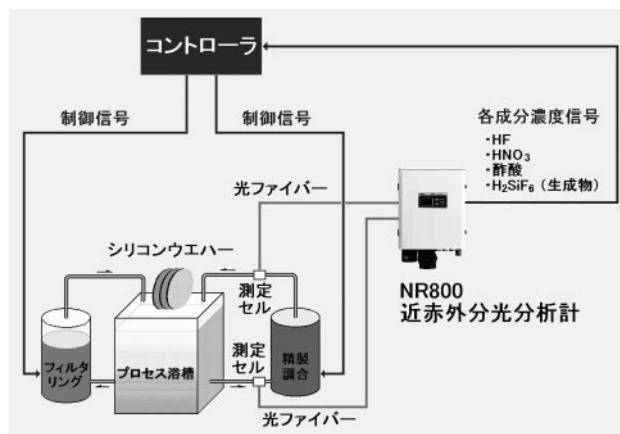


図12 エッチング液の濃度管理システム例

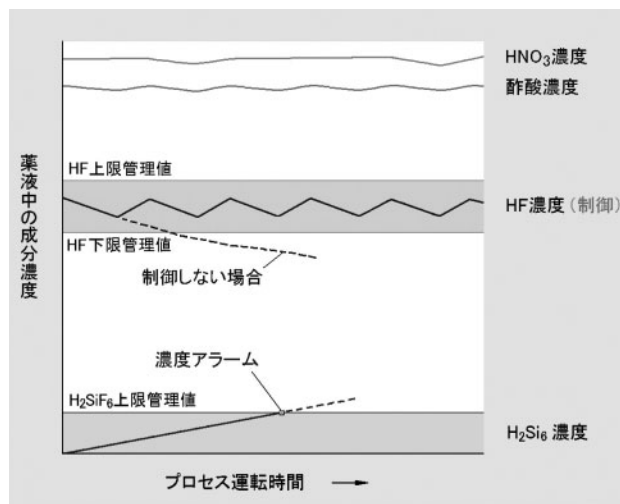


図13 エッチング液の濃度管理例

4. まとめ

2回の連載を通じて、近赤外分光分析法の特色、ハードウェアの概要、近赤外分光分析法のキーである検量線、およびオンライン実プロセスへの応用事例について紹介した。本稿が、近赤外分光分析法を少しでも身近に感じていただく一助となり、新たなアプリケーションへの普及のきっかけとなれば幸いである。

参考文献

- 1) 尾崎幸洋, 河田聡 編: 近赤外分光法, 15-16, 79-80, 1996, 学会出版センター
- 2) 尾崎幸洋, 宇田明史, 赤井俊雄: 化学者のための多変量解析—ケモメトリックス入門, 2002, 講談社