

近赤外スペクトルデータへの多変量解析プログラムの適用

我々は、コンクリート中の塩化物イオン濃度をその場測定できる装置の商品化をめざしている[1]。それは、近赤外拡散反射スペクトルを準リアルタイムで取得できる分光計測システムである。ここでは、そのシステムに搭載する多変量解析プログラムの開発結果について報告する。

既に、波長 2266 nm 付近のフリーデル氏塩に起因すると予想される吸収ピーク値と塩化物イオン濃度との間に相関があることが見出されている[2]。したがって、このスペクトルバンド付近の拡散反射スペクトルから濃度推定が行える。そのためには、成分濃度既知の複数個の参照試料のスペクトルデータセットを予め取得し、最適な多変量検量線 (calibration curve) を作成しておく必要がある。その後、濃度未知の試料のスペクトルを測定して濃度推定を行う。最も簡単には、一波長変数を吸収ピークに合わせた最小二乗法を行えばよいが、精度的に問題がある。そのため、吸収スペクトルバンド付近の複数個の波長を独立変数として重回帰分析を行うが、スペクトルデータセットの共線性に起因して推定精度の劣化を招くことが度々ある。

本研究の目的は、そのような問題が原理的に生じない部分最小二乗法(Partial Least Squares method; PLS 法)のプログラム、中でもこの種の目的には有利だとされている、従属変数を 1 個に限定した PLS1 法[3]のプログラムを開発することであった。ここでは、さらに推定精度の向上をめざして、最適な波長変数をバンド群として抽出し、一方で、推定に寄与しないデータセットを自動的に棄却するプログラムを開発した。すなわち、成分濃度推定という目的に対して、有意な情報を持たない独立変数とデータセットの両者を順次を取り除くという手法の開発である。これらの基本的な考え方は、我々の過去の報告[4],[5]を基にした。

ここで、成分濃度既知の複数個の参照試料のスペクトルデータセットと最適な波長変数をバンド群として抽出した結果を Fig.1 に示す。参照試料には、塩化物イオン濃度が異なる 6 つのコンクリート供試体を用いた。Fig.1 上段のスペクトルデータセットに本研究で作成したプログラムを用いて、既知の塩化物イオン濃度を leave-one-out 法[3]によって推定した。波長変数を抽出した Fig.1 下段左の結果から、波長 2265~2268 nm、2271~2273 nm、2279~2280 nm のバンドが塩化物イオン濃度推定に寄与していることがわかる。当然ではあるが、波長 2266 nm 付近のバンドは有意な情報として残存されている。

また、推定に寄与しないデータセットを棄却した結果を Fig.2 に示す。ここでは、

サンプル No.6 が推定に寄与しないデータセットとして棄却されている。これは、当初のスペクトルデータセットを見れば明らかである。

多変量解析手法の評価には、RMSEP (root-mean-squares error of prediction) 法 [4],[5]を用いた。すなわち、RMSEP 値が小さいほど、良好なモデルが作成でき、推定精度が高いと判断した。実際に RMSEP の値は、従来の PLS1 法では 1.196、波長変数を抽出した後、PLS1 法を行うと 0.959、さらに推定に寄与しないデータセットを棄却した後、PLS1 法を行うと 0.338 となった。通常用いられる重回帰分析では、今回のスペクトルデータセットに対しては、逆行列が発散してしまい、モデルすら作成できなかった。以上の結果から、本研究で作成したプログラムは、冒頭で述べた目的を十分満足させられるものであると思われる。

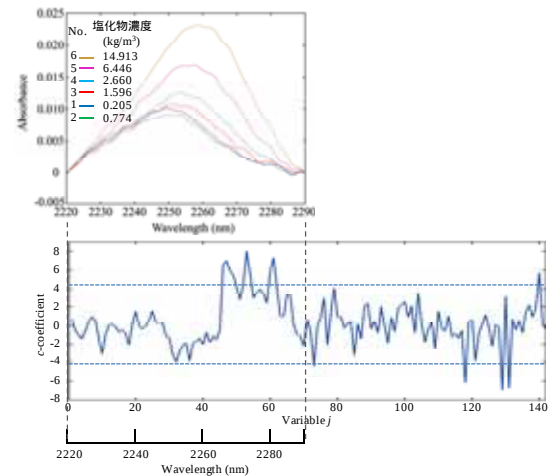


Fig.1 A series of spectral data obtained from six kinds of concrete samples (upper) and a plot of c-coefficient as a function of wavelength, which was obtained from the MUVE-PLS method [4] for experimental variables (lower; left) and artificial noise variables (lower; right).

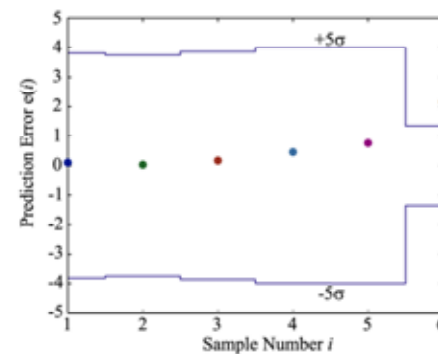


Fig.2 Application result of the MUVE-USE-PLS method [5] for the spectral data set shown in Fig.1 (upper).

- [1]コンクリート構造物塩化物イオン濃度現地測定システム, (株)フジタ建設コンサルティング, 2010.
- [2] 古川, 上田, 郡, 七澤, コンクリート工学年次論文集, 30, 843, 2008.
- [3] D. M. Haaland and E. V. Thomas, Anal. Chem., 60, 1193-1202, 1988.
- [4] J. Koshoubu, T. Iwata, and S. Minami, Appl. Spectrosc., 54, 148 2000.
- [5] J. Koshoubu, T. Iwata, and S. Minami, Anal. Sci., 17, 319, 2001.