

近赤外分光法を用いたシステム作りのノウハウ

鹿児島大学農学部 教授 河野澄夫



はじめに

近赤外分光法で実用に耐え得るシステムを作るには測定精度が従来の化学分析法のそれとほぼ同じ程度、あるいはそれに近い値であることが要求される。また、近赤外分光法を用いた日常的分析においては、如何にして測定精度の管理を行うかが重要な課題である。

ここでは、近赤外分光法を日常的分析に用いるためのシステム作り及びその精度管理に関するいくつかの知見について、サトウキビ搾汁液糖度測定装置の例を参考に挙げながら述べる。

試料のサンプリング

近赤外分光法を日常的分析に用いるためには、汎用検量モデルを作成することが不可欠であり、そのためには未来の試料を代表する標本を集める必要がある。知識としては分かっているにもかかわらず実際に行う場合は忘れがちなことである。偶然入手した試料を用いて検量モデルを作成する場合、試料によっては測定誤差が発生する。

サトウキビ搾汁液糖度測定システムの構築の際は、沖縄県及び鹿児島県の両県の数力所から収穫期の前期・中期・後期に渡ってサンプルが集められた。

適正なスペクトル測定

近赤外分光法で精度の高い検量モデルを作成する重要な要素の一つは「綺麗なスペクトル」を測定することである。ここで言う「綺麗」とはノイズがないという意味ではなく、目的とする情報を含んでいるという意味である。例えば、インタラクタンス法で測定した温州ミカンのスペクトルは「見かけ上綺麗」であるが、可食部である果肉の情報を含んでいない。従って、高度な解析手法を用いて検量モデルを作成してもよい結果は得られない。温州ミカンの場合、透過法を用いて「綺麗なスペクトル」を測定する必要がある。

スペクトル測定方法には、図1に示すように透過法、反射法、透過反射法、及びインタラクタンス法がある。透過法は試料の一方から光を照射し、試料を透過した光を他方から検出する方法で、一般的に液状試料の測定に用いられる。反射法は光源と検出器が試料に対して同じ側に配置されている方法である。試料の表面或いは表面近くの試料内部で拡散反射された光が検出器で検出される。一般的に、粉体試料のスペクトル測定に用いられる。透過反射法は光源と検出器が試料に対して同じ側に配置されている装置において液体試料のスペクトルを測定する場合に用いられる。照射光は試料を透過し、試料を透過した光は試料セルの底部に配置された反射板により反射され、反射板で反射された光は再び試料を透過し、試料を透過した光が検出器により検出される。インタラクタンス法は光源側と検出器側が試料に接触しており、試料の内部で拡散反射された光のみを検出する方法である。図1の例では、光ファイバケーブルの外側のリング状の部分から光が照射され、試料内部で拡散反射された光が中心部を経由して検出される。光ファイバケーブルが試料に接触していることから、試料表面で反射された光は検出器には達しない。

以上のように、スペクトル測定方法にはそれぞれ特徴があり、「綺麗なスペクトル」を測定するには、試料の性状にあった適切なスペクトル測定

方法を選択する必要がある。

サトウキビ搾汁液糖度測定システムでは、搾汁液のスペクトルが透過反射法により測定された。液体のスペクトル測定では温度を一定にすることが重要であることから、図2に示すオートサンプラーと恒温水槽を用いた測定装置が作成された。

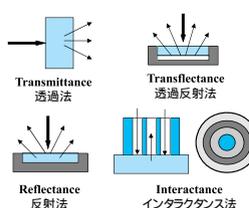


図1 スペクトルの測定方法

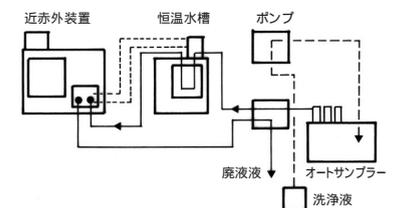


図2 サトウキビ搾汁液の糖度測定装置

信頼できる化学分析

近赤外分光法は化学分析による値を基準としているため、基準が狂っている場合、化学分析の誤差に引きずられて近赤外分光法の誤差も大きくなる。従って、基準となる化学分析値は正確であることが不可欠である。試料の化学分析は最低でも2回行い、2回の分析値の誤差が所定の値より大きい場合には再度分析を行うことが重要である。

サトウキビ糖度測定システムの構築の際も、この方法が採用された。

綺麗なスペクトルと信頼できる化学分析を用いれば、通常の解析手法により、汎用検量モデルの作製が可能である。

日常における精度管理

近赤外分光法を日常的分析(ルーチン分析)に用いる場合、日常の装置の保守・点検と測定値の精度確認が重要な課題である。

日常の保守・点検では標準試料あるいは標準物質による確認が行われる。小麦のタンパク質測定ではタンパク質含量の既知な試料が標準試料として用いられている。サトウキビ糖度測定システムでは、搾汁液は保存が困難であることから、砂糖のモデル液が標準試料として用いられた。この場合、サトウキビ搾汁液の汎用検量モデルはサトウキビ搾汁液と砂糖モデル液の両方に適合可能となっている。

測定値の精度確認は現場の試料の抜き取り検査を行うことにより実施される。サトウキビ搾汁液糖度測定システムの場合、現場で測定された試料が凍結された状態で近赤外管理センターの役割を果たしていた日本食品分析センターへ輸送され、同センターでは近赤外装置の親機でその成分値が測定、現場の測定値と比較され、その誤差が記録された。誤差が大きくなる傾向にある場合は何らかの対策が必要である。

おわりに

色々な分野で様々な応用研究が行われている近赤外分光法は、研究のみならず日常分析へ活用する時期にきていると思われる。参考になれば幸いである。

次世代型オートアナライザー **SYNCA**

最新の high 感度比色計と定量性の高いポンプをコンパクトなボディーに搭載しました！

操作・機能

PCとのインターフェースがUSBになり、本体電源のソフト操作も可能になりました。

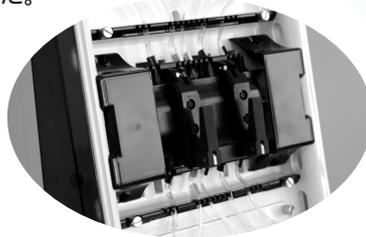
本体上部のフロントキーからメイン電源・ポンプ運転が制御できるので、分析開始前の送液準備が容易です。

トランスミッションチューブ類を本体側面に設けた格納スペースにまとめられる為、カートリッジ上の反応系がすっきりと見やすくなりました。

サンプル側エネルギーを最大で得られるように調整されたリファレンスライトガイドで、光学系の直線性が向上しました。

分析に最適なランプの光量を制御できるようになりました。

フローセルモニター(新機能)によりエアータンク状態が確認できるので、ベースラインの状況判断が容易になります。



高さ60cm・幅23cm・奥行41cm / 重量19.5kg

メンテナンス性の向上

② 流れが停止した際の逆流を極力減らすように、従来機であった試料や試薬を下から上へ流す方式を、上から下の重力方向へ変更しました。

本体全面パネル、カートリッジの耐薬品性が向上しました。

エアバルブ、ポンプを本体上部に設置し、また、ポンプチューブストッパーを採用した為、リークによるダメージが大幅に低減しました。

既存のシステムがご活用頂けます

既にご使用中のオートサンプラー、XYステージ(超音波ホモジナイザー付)、連続オートクレープ、連続蒸留槽、オートシャットダウンシステムに接続が可能です。

オートアナライザー用 標準物質

オートアナライザー用標混合準物質の販売を開始します。

対象物	海水	環境水、排水 など
項目	硝酸塩、亜硝酸塩、りん酸塩、ケイ酸塩	全窒素、全りん
製造者	(株)環境総合テクノス	Spectracer社
製造者の認定状況	ASNITE認定取得 (認定番号 ASNITE0052R : NITEが実施するISO Guide34に基づく標準物質生産者認定)	ISO 9001 Quality Control System、 ISO Guide 34
特長	1本のボトル(約100ml)で海水の栄養塩類を全て含んでいます。 原料は100%天然海水です。 濃度範囲は低濃度から高濃度までカバーします。 開封後直ちにオートアナライザーで測定できます。	全窒素と全りんの混合認証標準液です。 希釈により分析標準として使います。 N-100mg/l P- 20mg/l の調整標準です。

ご要望により、他の項目についても取り扱う予定がございますので、ご意見お寄せください

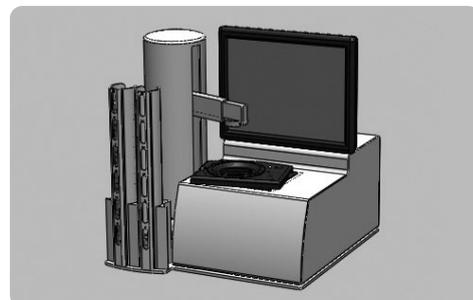
ご紹介

近赤外分析装置 新製品 InfraStar 1400 インフラスター1400

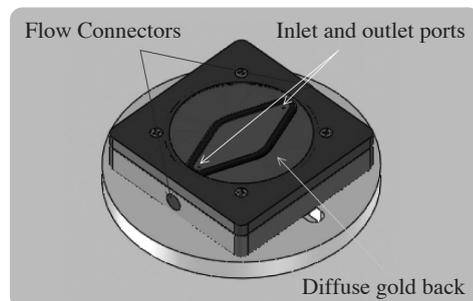
近赤外分析装置に新しい仲間
“インフラスター1400”が加わりました。
用途に応じて機種をご選択いただけます。



新モジュールも充実します。



オートサンプラー



温度制御機能付き液体セル(トップウインドウ型)

③

機種名	測定範囲(nm)	筐体形状	セル動作
InfraStar 1400 D	1400-2400	ドロワー	固定
InfraStar 1400 RD	1400-2400	ドロワー	回転
InfraStar 1400 TW	1400-2400	トップウインドウ	固定
InfraStar 1400 RTW	1400-2400	トップウインドウ	回転
SpectraStar 2400 D	1200-2400	ドロワー	固定
SpectraStar 2400 RD	1200-2400	ドロワー	回転
SpectraStar 2400 RTW	1200-2400	トップウインドウ	回転
SpectraStar 2500 RTW	1100-2500	トップウインドウ	回転
SpectraStar 2500X RTW	680-2500	トップウインドウ	回転

MANTECH社製 PC - BOD / Titrate Duo

PC - BOD / Titrate Duoは1式のシステムで、pH、電気伝導率、酸消費量、塩化物イオン、濁度および、BODの測定が可能な装置です。就業中にBODの測定を行い、その他の項目は退社前に分析を開始し無人稼働で測定することを推奨しています。

BOD測定構成



pH、電気伝導率、酸消費量、濁度、塩化物 測定構成

BOD測定のフロー

- 培養液の調整と溶存酸素の測定
- (放置)
- 培養後の溶存酸素の測定

伝導率、pH、アルカリ度、塩化物の測定フロー

- 電気伝導率測定
- 測定したサンプルを分流
- 一方で、pH測定と酸消費量(P - アルカリ、M - アルカリ)の測定
- 一方で、予め設定された希釈率で自動希釈(オートダイリューションシステム)と滴定剤(硝酸銀)を用いて塩化物イオンの測定

MANTECH社ご紹介 www.mantech-inc.com

MANTECH INC. は、カナダ国内の革新的な企業や起業家、才能ある人材が集積したトロント郊外のウオータール広域行政地域に立地しています。また現在、日本以外にも世界20数カ国に急速に市場を伸ばしています。



第7回 オートアナライザーシンポジウムのご案内

日時 平成24年6月29日(金) 場所 大手町サンケイプラザ

基調講演 東京大学社会基盤学科 社会基盤学専攻 教授 沖 大幹

その他のご講演は、現在検討中です。ご意見お寄せください。

オートアナライザー ワンポイントアドバイス

オートアナライザーご使用上の注意点

流れを見るときはの注意点

流れを見るときは純水ではなく、試薬を流した状態で見ると、界面活性剤が入っていない純水を流しても正しい流れは把握できません。分節エアが割れずに定期的に入っているか確認する。入っていない場合はピンチバルブのポンプチューブやFMTチューブの交換を行ってください。流路上にヒータリングバスのある場合には温度の上昇と安定を確認する。温度が上昇していないとピークの高さ不足、安定する前に分析を開始するとベースドリフトの原因になります。

洗浄の注意点

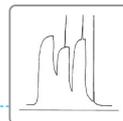
分析終了時はマニュアル記載の洗浄方法を確実に行ってください。積み重なった汚れがトラブルの原因になることが非常に多いです。試薬ラインに関しては毎日洗浄を行っていると思いますが、サンプルラインも週に1度以上は洗浄を行うとよい状態で分析できます。ベースラインにノイズが多い、なかなか安定しない場合はフローセル単独の洗浄を行ってください。フローセル単独の洗浄方法

ベースラインにノイズがあり、試薬やポンプチューブに問題がない場合には、多くの場合フローセルの汚れが原因で起こっています。その様な時は以下の方法でフローセルを洗浄してみてください。フローセルの出入り口に0.090inchのタイゴンチューブを繋ぐ。チューブの片方を10ml程度のシリンジに繋ぐ。もう片方を6N HClを入れたピペーターに入れシリンジを引きセル内にHClで満たす。一晩放置し、その後フローセル内部を純水でよく洗い、HClを洗い流す。



試薬に関する注意点

試薬の保存期間に関しては保存期間を守ってください。保存期間が過ぎるとベースラインにノイズが入ったり、感度が落ちる原因になります。界面活性剤15%SLSは2週間以上、粉末の試薬も1年以上経過したものは使用しないようにしてください。ベースラインのノイズの原因になります。試薬を保存する際は色の確認できる容器で保存してください。褐色瓶などで保存すると劣化していることに気づかず使用する恐れがあります。純水に気体が多く溶け込んだ状態で試薬を調整すると試薬に気泡ができ、ストローからその気泡を吸い込みスパイクノイズの原因になります。



ポンプチューブ交換に関する注意点

ポンプチューブの使用時間を把握し、200時間以上経過している場合は速やかに交換してください。ポンプチューブを交換する場合には1度にすべて交換してください。そうしないと流量のバランスが崩れベースのふらつきなどの原因になります。ポンプチューブの色には十分注意する。WHT / WHTとBLK / BLKなどは特に間違えやすいので注意してください。

平成23年度 社団法人日本環境測定分析協会 全国大会(ランチョンセミナー)で、技術部 相馬龍尊が行いました講演の抜粋です。「オートアナライザーのご使用に関するワンポイントアドバイスと技能試験について」

スペクトラスター ワンポイントアドバイス

検量線の移設と検量線の構築

近赤外分析装置のご更新をお考えのお客様には、当社では従来機の検量線の「移設」をご提案できます。基本的な操作は、

1. 値既知の試料を10点程度用意する。
2. 検量線データを新システムに入力(読込)する。
3. 1.で用意した試料を測定して得られた近赤外値と手分析値を比較し、補正係数を求め、システムにその情報を入力する。

===== この時点で、日常分析が可能 =====

ただし、従来機で使用していた検量線は、データベースには従来機導入時以前のもので、最近のデータに合致するか未知数です。については、適宜、値既知の試料を測定して頂くことにより、新たなデータベースを構築し、しかるべきタイミングで新検量線を構築してより最適な状態で使用することが可能になります。



新年あいさつ

本年も、これまで以上のご愛顧を賜りますよう宜しくお願い申し上げます。

厳しい世界的な経済状況が続きますなか我が国では、東日本大地震、福島原子力発電所事故、また台風12号による河川氾濫など未曾有の災害を経験しました。

弊社は交通網が遮断されるなか、現地に社員を派遣し、被災地の被害を受けられた顧客の製品の復旧作業を進めました。その一方、弊社の社員やその家族こそ、重篤な被害を受けた者はありませんでしたが、毎年開催されてきましたオートアナライザーシンポジウムの中止や、緊急的な節電休業などを余儀なくされました。

昨年は、弊社も委員を務めました連続流れ分析のJIS化作業が実を結び、平成23年3月22日付で連続流れ法を用いた水質試験法9項目が、

『JIS K 0170流れ分析法』として公示されました。本年度は、従来製品を益々充実させる研究開発は勿論のこと、新規分野として、新たに滴定分析を基軸にしたイオン電極、濁度、BOD、比色等をワンシステムで分析が行えるオートメーションラボラトリーシステムと呼んでも過言でないシステムなどの投入を通じ、皆さま方のご研究や事業にお役立て頂けるよう邁進してゆく所存でございます。

2012年元旦
ビーエルテック株式会社
代表取締役社長 川本 和信



ビーエルテック株式会社 広報部

販売代理店

発行 | **ビーエルテック株式会社**
www.bl-tec.co.jp

本社 〒550-0002 大阪市西区江戸堀1-25-7 江戸堀ヤタニビル1F
TEL(06)6445-2332(代) FAX(06)6445-2437

東京本社 〒103-0011 東京都中央区日本橋大伝馬町14-15 マツモトビル4F
TEL(03)6847-0252(代) FAX(03)6847-0255

九州支社 〒812-0011 福岡県福岡市博多区博多駅前3-9-14 フォルク博多501
TEL(092)481-6505 FAXは本社へ