

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5572955号
(P5572955)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int.Cl.		F I		
GO 1 N 21/27	(2006.01)	GO 1 N 21/27		F
GO 1 N 21/359	(2014.01)	GO 1 N 21/35		I O 7

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2009-18642 (P2009-18642)	(73) 特許権者	000001812
(22) 出願日	平成21年1月29日 (2009.1.29)		株式会社サタケ
(65) 公開番号	特開2010-175403 (P2010-175403A)		東京都千代田区外神田4丁目7番2号
(43) 公開日	平成22年8月12日 (2010.8.12)	(72) 発明者	坂本 尚志
審査請求日	平成24年1月19日 (2012.1.19)		東京都千代田区外神田四丁目7番2号 株 式会社サタケ内
		(72) 発明者	石突 裕樹
			東京都千代田区外神田四丁目7番2号 株 式会社サタケ内
		審査官	比嘉 翔一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 近似式による吸光度の算出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

被測定物に照射光を照射し、前記被測定物からの反射光又は透過光を受光し、受光して得た情報から、測定に必要な複数の特定波長において、各特定波長における短波長側の波長及び長波長側の波長の各吸光度を求め、これら複数の吸光度を用いて、前記短波長側の波長及び長波長側の波長を説明変数、前記吸光度を目的変数とし、前記特定波長ごとに2次以上の回帰式を求め、該各回帰式にそれぞれ対応する前記特定波長の値を代入して前記各特定波長における吸光度を算出することを特徴とする分光分析装置における吸光度の算出方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の算出方法において、該算出方法で求める前記回帰式を微分し、微分した回帰式にそれぞれ対応する前記特定波長の値を代入して前記各特定波長における微分吸光度を算出することを特徴とする分光分析装置における微分吸光度の算出方法。

【請求項 3】

同一構造又は同一製品の複数の分光分析装置において、該分光分析装置の少なくとも一つを基準機とし、前記基準機にて請求項 1 に記載の算出方法により複数の特定波長の吸光度を求め、該吸光度を使用して検量線を作成し、

該検量線を基準機とは別の前記分光分析装置に搭載し、前記分光分析装置にて測定して得る吸光度の情報から被測定物の特定成分を前記検量線により算出する際に、前記分光分析装置においても請求項 1 に記載の吸光度の算出方法により前記特定波長の吸光度を求め、該吸光度を使用することを特徴とする分光分析装置の機体差補正方法。

【請求項 4】

同一構造又は同一製品の複数の分光分析装置において、該分光分析装置の少なくとも一つを基準機とし、前記基準機にて請求項 2 に記載の算出方法により複数の特定波長の微分吸光度を求め、該微分吸光度を使用して検量線を作成し、該検量線を基準機とは別の前記分光分析装置に搭載し、前記分光分析装置にて測定して得る微分吸光度の情報から被測定物の特定成分を前記検量線により算出する際に、前記分光分析装置においても請求項 2 に記載の微分吸光度の算出方法により前記特定波長の微分吸光度を求め、該微分吸光度を使用することを特徴とする分光分析装置の機体差補正方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、測定して求めた吸光度の情報を用いて、複数の分光分析装置間で共通の特定波長の吸光度を算出する技術に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来、分光分析によって穀類等の被測定物の成分を非破壊で測定することが行われている。該測定は、被測定物の透過光又は反射光から得られた吸光度の情報を、事前に作成されている検量線に当てはめることで行われている。

【0003】

また、前記検量線を作成する際、例えば、特許文献 1 に記載されているように、吸光度をそのまま使用するのではなく、該吸光度から微分吸光度を求め、この微分吸光度を用いることが行われている。微分吸光度を用いることについては、非特許文献 1 (第 18 回非破壊計測シンポジウム講演要旨集)において、検量線の測定精度が向上することが記載されている。微分吸光度は、前記非特許文献 1 によれば、離散データである吸光度スペクトルの波長差の差分で微分近似したものである。

30

【0004】

ところで、吸光度又は微分吸光度を用いて作成する検量線は、1 台の分光分析装置ごとに作成することが望ましい。しかし、生産コストの問題から同一構造又は同一製品の装置には、共通の検量線を搭載する必要がある。このため、現状では、少なくとも 1 台の装置を基準機とし、該基準機にて測定して得た情報から PLS 解析などにより検量線を作成し、この検量線を前記基準機と同一構造又は同一製品の別の装置(子機)に搭載することが行われている。

【0005】

その際、各装置に搭載する分光器の個体差により、各装置間で機体差と呼ばれる測定誤差が生じる。前記分光器の前記個体差として、各分光器で測定する波長のズレがあり、このズレが前記機体差を生じさせる主な原因と考えられている。つまり、基準機で測定した波長に基づき作成されている検量線を、測定する波長に基準機とズレが存在する子機に搭載すれば、前記ズレが原因となって基準機と前記子機との間に機体差が生じることになる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 5 - 60688

50

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】「近赤外スペクトルの解析」、日本食品科学工学会第18回非破壊計測シンポジウム講演要旨集、2002年、21頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明は、前記機体差を補正することを目的とし、搭載する分光器の個体差によって各装置間に測定波長のズレがある場合でも、各装置で同一波長の吸光度を求めることを可能とすることを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するため本発明は、被測定物に照射光を照射し、前記被測定物からの反射光又は透過光を受光し、受光して得た情報から、測定に必要な複数の特定波長において、各特定波長における短波長側の波長及び長波長側の波長の各吸光度を求め、これら複数の吸光度を用いて、前記短波長側の波長及び長波長側の波長を説明変数、前記吸光度を目的変数とし、前記特定波長ごとに2次以上の回帰式を求め、該各回帰式にそれぞれ対応する前記特定波長の値を代入して前記各特定波長における吸光度を算出する、という技術的手段を講じた。

【0010】

20

また、請求項1に記載の算出方法において、該算出方法で求める前記回帰式を微分し、微分した回帰式にそれぞれ対応する前記特定波長の値を代入して前記特定波長における微分吸光度を算出する、という技術的手段を講じた。

【0011】

さらに、同一構造又は同一製品の複数の分光分析装置において、該分光分析装置の少なくとも一つを基準機とし、前記基準機にて本発明の算出方法により複数の特定波長の吸光度を求め、該吸光度を使用して検量線を作成し、該検量線を基準機とは別の前記分光分析装置に搭載し、前記分光分析装置にて測定して得る吸光度の情報から被測定物の特定成分を前記検量線により算出する際に、前記分光分析装置においても本発明の吸光度の算出方法により前記特定波長の吸光度を求め、該吸光度を使用する、という技術的手段を講じた。

30

【0012】

その上、同一構造又は同一製品の複数の分光分析装置において、該分光分析装置の少なくとも一つを基準機とし、前記基準機にて本発明の記載の算出方法により複数の特定波長の微分吸光度を求め、該微分吸光度を使用して検量線を作成し、該検量線を基準機とは別の前記分光分析装置に搭載し、前記分光分析装置にて測定して得る微分吸光度の情報から被測定物の特定成分を前記検量線により算出する際に、前記分光分析装置においても本発明の微分吸光度の算出方法により前記特定波長の微分吸光度を求め、該微分吸光度を使用する、という技術的手段を講じた。

【発明の効果】

40

【0013】

本発明によれば、同一構造又は同一製品の各分光分析装置において、それぞれが搭載する分光器の個体差によって測定する波長にズレ(差)がある場合でも、本発明の吸光度の算出方法によって、各分光分析装置で同一の測定波長の吸光度を求めることが可能となる。

【0014】

このため、基準機の一台中で作成した検量線を各分光分析装置に搭載しても、測定する波長のズレによる機体差を解消することが可能となり、いわゆる検量線の移設性が向上する。

【0015】

50

したがって、各分光分析装置でそれぞれ検量線を作成する必要がなくなるので、生産効率を大幅に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】分光分析装置の構成を概略的に示したものである。

【図2】近似式を示した図である。

【図3】従来の方法で求めた微分吸光度による測定結果を示した図である。

【図4】本発明の方法で求めた微分吸光度による測定結果を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明を実施するための形態を図1及び図2を参照しながら説明する。図1は、被測定物の吸光度を測定するための分光分析装置6の構成を概略的に示したものである。なお、分光分析装置6には、被測定物からの反射光又は透過光から受光し、受光した反射光又は透過光を用いて吸光度を求められるものであれば、一般に市販されているものを使用することができる。

【0018】

図1において、符号1は被測定物である試料に可視光や近赤外線等を含む光を照射するハロゲンランプ等の光源であり、符号2は集光用のレンズ、符号3は光源1からの光量を減少させるNDフィルタ4や不必要な波長の光をカットするカットフィルタ5等を備えた円板である。該円板3は、レンズ2の光軸上となるように配設し、駆動モータ8と連結して、測定時には適切に回転させる。符号10は光源1からの光を試料測定部13まで導く筒体であり、この筒体10には拡散レンズ11が設けられている。そして、前記筒体10の端部には、試料測定部13と、分光器14とが設けられており、該分光器14は、試料測定部13を通過することで試料を透過した透過光を取り込むように配置されている。

【0019】

前記試料測定部13には、試料の供給及び排出を連続的に行き、かつ、試料測定部13内の試料密度が均一となるように上部に試料供給部15を、下部に試料排出部16をそれぞれ配設するのが望ましい。この試料供給部15は、例えば、試料を貯留するためにホッパー状となし、試料排出部16は、排出バルブ17を備えたものにするとよい。

【0020】

分光器14の後段には、信号の増幅を行う増幅器20、A/D変換を行うA/D変換器21及びマイクロコンピュータ等で構成される演算器22が接続されている。この演算器22は、分光器14によって受光された測定試料の透過光から、測定試料の含有成分に関係する複数の波長の吸光度を演算し、その吸光度から、1次微分吸光度又は2次微分吸光度を求め、これら微分吸光度を事前に作成しておいた検量線(成分計算式)に代入して測定試料のタンパク含有率等の特定成分値を算出する。演算器22で求められた特定成分の値は、液晶表示器等で構成する表示器23に表示される。

【0021】

前記分光器14には、受光する光をそれぞれの波長に分光するための回折格子24と、該回折格子24によって分光された光を波長ごとに受光する受光部25とが設けられている。該受光部25は、ピクセルと呼ばれる複数の受光素子から構成されている。本実施例では、浜松ホトニクス社の分光器(C11010MA)を使用し、分光した光を256個の前記受光素子で受光した。

【0022】

実際の測定では、600nmから1050nmまでの波長域の光を受光しているので、600nm~1050nmの波長域の光を、256個の受光素子によってほぼ等間隔に測定していることになる。つまり、600nmの波長の光が1番目の受光素子に、1050nmの波長の光が256番目の受光素子で受光されている。

【0023】

表1は、分光器14で測定した904nm付近の吸光度を示したものであり、各受光素

10

20

30

40

50

子の対応する波長と該波長の吸光度を表している。なお、吸光度 A は測定値から算出した値である。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

ピクセル No.	測定波長 (nm)	吸光度A
145	893.34	0.00797
146	895.02	0.00844
147	896.69	0.00883
148	898.37	0.00910
149	900.04	0.00923
150	901.71	0.00919
151	903.38	0.00896
152	905.05	0.00851
153	906.71	0.00786
154	908.37	0.00702
155	910.03	0.00601
156	911.69	0.00486
157	913.34	0.00361

10

【 0 0 2 5 】

表 1 に示すように、分光器 1 4 では、ピクセル（受光素子）ごとに測定する波長が決まっている。このため、吸光度の算出に必要とする特定波長の光に対して、該特定波長の光と同一波長の光を常に受光できるわけではなく、前記特定波長の光の近傍の波長の光で代用していることが多い。例えば、理論上 9 0 4 n m の波長の光の吸光度を求める必要がある場合に、分光器 1 4 では 1 5 1 番（ 9 0 3 . 3 8 n m ）又は 1 5 2 番（ 9 0 5 . 0 5 n m ）のピクセルで測定した 9 0 4 n m に近い波長の光を使用することになる。

20

【 0 0 2 6 】

また、9 0 4 n m における微分吸光度を求める場合には、非特許文献 1 に記載されている方法により、近接する波長の差分を求めて微分吸光度とすることができるので、ここでは、1 5 1 番（ 9 0 3 . 3 8 n m ）と 1 5 2 番（ 9 0 5 . 0 5 n m ）のピクセルで受光して求めた吸光度の差を求めることで、9 0 4 n m の微分吸光度を求めることができる。

30

【 0 0 2 7 】

この様にして求めた微分吸光度であっても、分光分析装置 6 で測定した値で検量線を作成し、該検量線を分光分析装置 6 でのみ使用する場合には問題が生じることはない。

【 0 0 2 8 】

ところで、表 2 は、分光器 1 4 と同一製品の分光器 1 4 B を搭載した、分光分析装置 6 と同一製品の分光分析装置 6 B で測定した 9 0 4 n m 付近の吸光度を示したものであり、各ピクセルに対応する波長と該波長の吸光度及び分光器 1 4 と分光器 1 4 B との波長の差（ n m ）を表している。なお、吸光度 B は測定値から算出した値である。

【 0 0 2 9 】

40

【表 2】

ビケル No.	測定波長 (nm)	吸光度B	分光器14との 波長の差(nm)
145	892.87	0.00784	0.47
146	894.57	0.00834	0.45
147	896.27	0.00875	0.42
148	897.97	0.00905	0.40
149	899.66	0.00922	0.38
150	901.36	0.00922	0.36
151	903.05	0.00902	0.34
152	904.73	0.00861	0.31
153	906.42	0.00798	0.29
154	908.10	0.00713	0.27
155	909.78	0.00611	0.25
156	911.46	0.00493	0.22
157	913.14	0.00366	0.20

10

【0030】

表1と表2とを比較することで明らかなように、分光分析装置6と分光分析装置6Bとは同一製品でありながら、測定波長が同一ではないことがわかる。これは、分光器14と分光器14Bとの個体差が原因と考えられる。

20

【0031】

このため、同一製品の分光分析装置であっても、それぞれが搭載する分光器の個体差によって、測定する光の波長にズレ(差)が存在する。このズレの影響により、分光分析装置6での測定値を用いて求めた吸光度を使用して作成した検量線を、分光分析装置6Bに搭載した場合、分光分析装置6と分光分析装置6Bとで同一試料を測定しても、分光分析装置6及び分光分析装置6Bのそれぞれの測定値に機体差と呼ばれる差が生じる。

【0032】

そこで本発明では前記機体差を無くすために、搭載する分光器に個体差があっても測定する光の波長にズレがある場合でも、測定に必要な波長の吸光度(特に微分吸光度)を算出する時点で、各分光分析装置で同一波長の吸光度を算出可能とするために、次に示す算出方法を実施した。

30

【0033】

ここでは、904nmの微分吸光度を求める場合について説明する。まず、表1に示しているように、各分光分析装置で複数の904nm付近の吸光度を求める。これら吸光度が等間隔の波長である必要はない。次に、これら複数の吸光度を用いて、図2に示すように、近似式1(式1)を求める。この近似式1は、波長を説明変数、吸光度を目的変数として一般的な解析手法により2次の回帰式を計算することで求めることができる。

【0034】

【数1】

$$f(\lambda) = a \cdot X^2 + b \cdot X + c$$

40

a, b及びcは定数

【0035】

上記近似式1に904を代入することで、904nmの波長の吸光度を算出することができる。なお、近似式1を求める際に使用する吸光度の数であるが、測定に必要な特定波長付近の吸光度だけを数多く用いることが望ましいと思われる。実際には、前記特定波長を中心として、この特定波長の短波長側と長波長側とから均等に吸光度を使用するようにすればよく、特定波長、前記特定波長の短波長側及び長波長側の吸光度を5個~21個、

50

望ましくは7個～17個、より望ましくは9個～15個の吸光度を使用すればよい。本実施例では、特定波長(904nm)に最も近い波長の吸光度と、該波長の短波長側及び長波長側からそれぞれ6個の吸光度の計13個の吸光度を使用して近似式を求めた。

【0036】

また、前記近似式1を微分して、下記の近似式2(式2)を求め、

【0037】

【数2】

$$f'(\lambda) = 2a \cdot X + b$$

【0038】

この近似式2に904を代入することで、904nmの波長の1次微分吸光度を算出することが容易に可能となる。

【0039】

各分光分析装置で前記近似式1又は近似式2をそれぞれ求め、各近似式1又は近似式2を用いることで、各分光分析装置で同一波長(特定波長)の吸光度又は微分吸光度を算出することが可能となる。例えば、904nmの波長の吸光度が必要な場合には、各分光分析装置で、各分光分析装置でそれぞれ求めた近似式1に904を代入することで、全ての分光分析装置で904nmの波長の吸光度を算出することができる。

【0040】

なお、測定に必要な特定波長毎に前記近似式1又は近似式2を求め、前記特定波長の吸光度又は微分吸光度をそれぞれ求めるようにすればよい。

【0041】

また、近似式2を再度微分して、下記の式3を求めることで、2次微分吸光度を算出することができる。

【0042】

【数3】

$$f''(\lambda) = 2a$$

【0043】

なお、2次以上の微分吸光度を求める場合には、3次以上の回帰式による近似式を求めることが望ましい。ここでは、2次の回帰式による近似式について説明したが、回帰式の次数が2次に限定されるわけではなく、1次又は2次以上の回帰式によって近似式を求めればよい。

【実施例】

【0044】

本発明の吸光度の算出方法によって、実際に前記機体差を小さくした実施例を示す。本実施例では、分光分析装置6を基準機にして、該基準機の測定値で検量線を作成し、該検量線を分光分析装置6Bに搭載して、検量線作成に使用したサンプル(試料)とは別のサンプルを分光分析装置6Bで測定することで効果を確認した。

【0045】

具体的には、まず、基準機である分光分析装置6で、48個のサンプル(以下、「サンプルA」という)を測定した。サンプルAには穀類の玄米を使用し、該玄米には、24個の2005年産の国産米及び24個の2006年産の国産米を用いた。前記サンプルAを測定して得た1次微分吸光度を説明変数、前記玄米のタンパク含有率(化学分析値)を目的変数としてPLS解析により検量線を作成した。

【0046】

なお、前記検量線は2本作成し、その内の1本は、非特許文献1に記載の方法を用いて、分光器の受光素子(CMOSリニアイメージセンサ)の出力信号から求めた吸光度の差分を1次微分吸光度として検量線(以下、「検量線A」という)を作成し、もう1本は、近似式を用いた本発明の算出方法により求めた1次微分吸光度から検量線(以下、「検量

10

20

30

40

50

線 B」という)を作成した。

【0047】

次に、前記分光分析装置 6 B にて、前記検量線 A 及び B を作成したときに測定したサンプル A とは別の 4 8 個のサンプル (以下、「サンプル B」という)を測定した。なお、このサンプル B にも穀類の玄米を使用し、該玄米には、2 4 個の 2 0 0 5 年産の国産米及び 2 4 個の 2 0 0 6 年産の国産米を用いた。

【0048】

前記測定の結果を図 3 ~ 図 4 に示す。図 3 は、前記検量線 A による分光分析装置 6 B での測定結果であり、非特許文献 1 に記載の方法で求めた 1 次微分吸光度を検量線 A に代入して玄米のタンパク含有率の計算値を求めている。そして、図 4 は前記検量線 B による分光分析装置 6 B での測定結果であり、本発明の近似式を用いた方法により求めた 1 次微分吸光度を検量線 B に代入してタンパク含有率の計算値を求めている。

10

【0049】

図 3 に示すように、従来の方法で求めた微分吸光度を使用して玄米のタンパク含有率を計算した場合の標準誤差 (SE P) は 0 . 6 3 1 であった。これに対して、本発明の方法で求めた微分吸光度を使用してタンパク含有率を計算した場合の標準誤差 (SE P) は 0 . 4 9 3 であった。よって、本発明の吸光度の算出方法を用いることで、標準誤差を小さくすることができた。

【0050】

つまり、各分光分析装置に搭載した分光器の個体差 (波長のズレ) が原因となって生じる装置間の機体差を、本発明の吸光度の算出方法によって小さくすることが可能となった。

20

【産業上の利用可能性】

【0051】

本発明では、米等の穀類を測定する場合について実施例を示したが、測定対象は穀類に限定されるわけではなく、吸光度を用いて解析又は分析を行う場合には、本発明を利用することが可能である。

【符号の説明】

【0052】

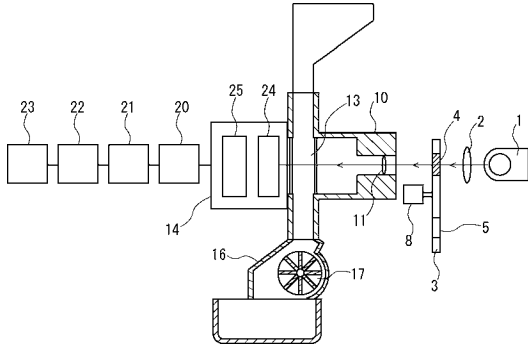
- 1 光源
- 2 レンズ
- 3 円板
- 4 ND フィルタ
- 5 カットフィルタ
- 6 分光分析装置
- 8 駆動モータ
- 10 筒体
- 11 拡散レンズ
- 13 試料測定部
- 14 分光器
- 15 試料供給部
- 16 試料排出部
- 17 排出バルブ
- 20 増幅器
- 21 A / D 変換器
- 22 演算器
- 23 表示器
- 24 回折格子
- 25 受光部

30

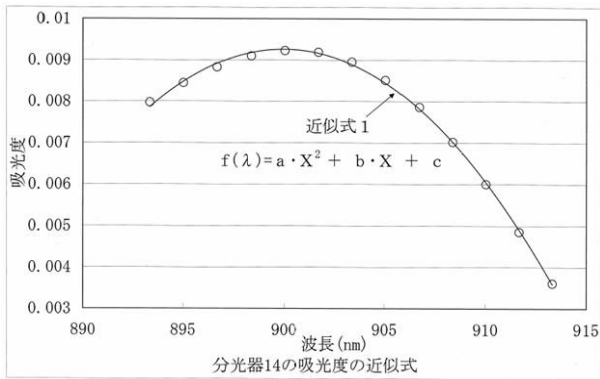
40

50

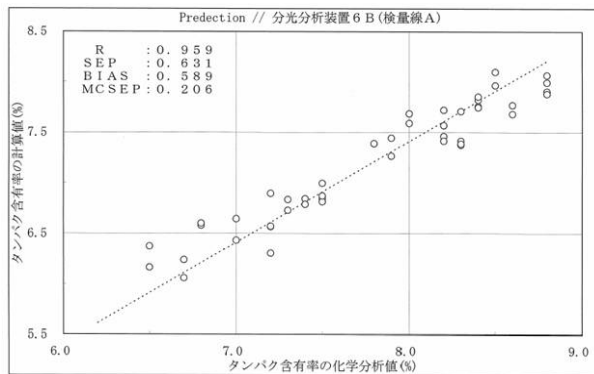
【図1】



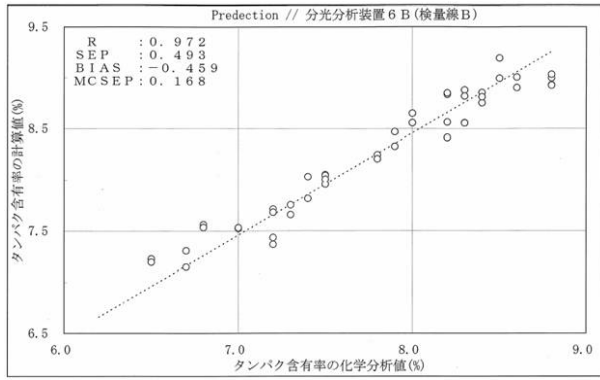
【図2】



【図3】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03 - 015741 (JP, A)
特開2004 - 118197 (JP, A)
特開平05 - 060683 (JP, A)
特開平04 - 361138 (JP, A)
特開2007 - 163353 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 21/00 - 21/01
G01N 21/17 - 21/61
G01N 21/84 - 21/958
JSTPlus (JDreamIII)