ノ ー ト

全反射赤外減衰法による高濃度塩類混合溶液組成測定のための 検量行列簡易補正法*

眞壁 優美**, 吉川 直人®**

Simple correction method of calibration matrix for determining
highly concentrated aqueous solution of salt-mixture
by attenuated total-reflectance IR spectrometry

Yumi MAKABE and Naohito YOSHIKAWA **

** Sea Water Science Research Laboratory, The Salt Industry Center of Japan, 4-13-20, Sakawa, Odawara-shi, Kanagawa 256-0816

(Received 21 August 2001, Accepted 12 October 2001)

To develop an automated system for determining the concentrations of the components (CaCl_2 , MgCl_2 , KCl , NaCl) in the mother-liquid and the concentrated brine of the salt-manufacturing process, a procedure for accurately determining the concentration of each component by attenuated total-reflectance IR (ATR-IR) spectrometry and the multiple linear-regression (MLR) method was studied. Many calibration samples are necessary for obtaining significant determined values, because the MLR method requires the number of calibration samples to be more than the number of independent values (the number of pairs of wavenumbers). Therefore, a simple correction method for the calibration matrix of the MLR equation has been investigated. This correction method corrects the absorbance differences of a measured sample by using the absorbance differences of two standard samples. The average values of the mean errors of the determined values after correcting were lower than those in the case of not correcting. Therefore, an automated system for determining the concentrations of the components in the mother-liquid and the concentrated brine of the salt-manufacturing process using the automated calibration system is proposed. This correction method can be applied to other multivariate analyses (PLS method, *etc.*) and other spectrophotometric analyses (visible, ultraviolet, near infrared, fluorometry, *etc.*).

Keywords : attenuated total-reflectance IR spectrometry; multiple linear-regression analysis; calibration matrix; correction method; salt-manufacturing process.

1 緒 言

製塩工程の自動化、省力化を目的として、高濃度塩類混合水溶液である晶析缶の缶内液組成を、全反射赤外減衰法 (ATR-IR) を用いて測定する方法について検討を行ってきた¹⁾。本組成測定法は、イオンの種類及び濃度により水の

赤外吸収波数域のスペクトルが変化することを利用した方法であり、缶内液中の固有の赤外吸収を持たない無機塩類水溶液の組成測定が可能である。缶内液組成は各成分濃度を目的変数、水の吸収波数における複数の波数組の吸光度差を説明変数とした、重回帰式を用いて算出する。

一般に重回帰分析法を用いて組成測定する場合、検量のための試料数が、説明変数の数 (本組成測定法の場合は選定した波数組の数) を上回らないと有意な重回帰式が得られないため、多数の検量用試料を必要とする。また、ほかの多変量解析法 (PLS 法等) を用いて組成測定する場合に

* 全反射赤外減衰法による高濃度塩類混合溶液組成測定法 (第2報)。前報は、N. Yoshikawa, H. Sato, H. Ohya: *Anal. Sci.*, **14**, 803 (1998)。

** (財)塩事業センター海水総合研究所: 256-0816 神奈川県小田原市酒匂 4-13-20

Fig. 1 Correction method using two standard samples

■: $I1(j), I2(j)$; □: $I1'(j), I2'(j)$; ●: $A(j)$; ○: $A'(j)$

においても、同様に多数の検量用試料を必要とする²⁾。本組成測定法において検量用試料は数十点必要であり、組成測定のために検量用試料の赤外吸収スペクトルをすべて再測定し、重回帰式の検量行列を求め直すことは時間を要し実用的ではない。

そこで、本研究では多数の検量用試料を用いて作成した重回帰式の検量行列を、2種類の標準試料を用いて短時間で簡易に補正する方法について検討した。

2 検量行列補正法

補正に先立ち検量用試料の赤外吸収スペクトルを測定し、組成測定のために選定した波数組の吸光度差 $\{A(j), j: \text{波数組}\}$ と成分濃度 $\{C(i), i: \text{成分}\}$ との関係から重回帰式 {式(1)} の検量行列 $\{\alpha(i, j)\}$ をあらかじめ求めておく。また、同時に2種類の標準試料の赤外吸収スペクトルを測定し、同様に吸光度差 $\{I1(j), I2(j)\}$ を算出しておく。

$$C(i) = \alpha(i, 0) + \sum_{j=1}^J \{\alpha(i, j) A(j)\} \quad (1)$$

Fig. 1 に本補正法の概念図を示す。同図は重回帰式作成時と所定期間後に測定した標準試料 (■, □), 検量用試料 (●, ○) の吸光度差の関係を示す図である。重回帰式作成時 (■, ●) には、これらの関係は原点を通る直線で近似できる。しかし、所定期間後 (□, ○) には赤外光強度の

変化、干渉計の安定性、ATR 結晶の汚れ、環境温湿度の変化等の影響により近似直線の傾き、切片は変化する。なお、本測定系においては標準試料と検量用試料とは同一直線上にあることが確認されている。

本補正法では、まず重回帰式作成時の2点の標準試料の吸光度差 $\{I1(j), I2(j)\}$ と所定期間後の標準試料の吸光度差 $\{I1'(j), I2'(j)\}$ との関係から補正係数 $\{\beta0(j), \beta1(j)\}$ を求める {式(2) の但し以下}。

Fig. 1 において標準試料と検量試料は重回帰式作成時、所定期間後の各々について同一直線上にあるため、検量用試料の重回帰式作成時と所定期間後の吸光度差の関係は式(2)で表すことができ、所定期間後の吸光度差 $\{A'(j)\}$ は補正係数を用いて検量線作成時に示すと考えられる吸光度差 $\{A(j)\}$ に補正することができる。

$$A(j) = \beta0(j) + \beta1(j) A'(j) \quad (2)$$

$$\{\text{但し}, \beta0(j) = I1(j) - \beta1(j) I1'(j),$$

$$\beta1(j) = (I1(j) - I2(j)) / (I1'(j) - I2'(j))\}$$

式(2)に従い補正した各波数組の吸光度差 $\{A(j)\}$ を最初に作成した重回帰式 {式(1)} に代入することにより検量行列は補正でき、所定期間後の吸光度差を用いる重回帰式 {式(3)} が作成される。

$$C(i) = \alpha(i, 0) + \sum_{j=1}^J \{\alpha(i, j) (\beta0(j) + \beta1(j) A'(j))\} \quad (3)$$

3 実験

3.1 実験装置及び方法

FT-IR (Applied System Inc., REACT-IR) 及び Si 製プローブ型 ATR 装置を用いて、蒸留水をバックグラウンドとしたときの検量用試料及び標準試料の赤外吸収スペクトルを測定した。測定条件はスキャン回数 128 回、測定波数 $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 、分解能 4 cm^{-1} とした。なお、測定温度は 25°C で一定とした。

補正法の有効性を評価するために、検量用試料及び標準試料の赤外吸収スペクトルを測定した。次に所定期間後、同じ検量用試料及び標準試料の赤外吸収スペクトルを測定した。測定は 79 日の間に計 7 回行った。

3.2 試料の調製

検量用試料及び標準試料は、和光純薬製の特級試薬を用いて調製した。試料の各成分は塩試験方法³⁾に従い化学分析した。

3.2.1 検量用試料の調製 全塩分中の塩化ナトリウム重量比を 0.05, 0.20, 0.35, 0.50 とし、塩化カルシウム、塩化マグネシウム及び塩化カリウムが、Table 1 に示す組

Table 1 Weight ratios of impurities in saturated aqueous solutions at 60°C

No.	Weight ratio		
	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl
1	1	2	1
2	1	2	2
3	1	2	3
4	1	3	1
5	1	3	2
6	1	3	3

Table 2 Components of standard samples

	Correction solution	NaCl/mol l ⁻¹	MgCl ₂ /mol l ⁻¹
A	NaCl solution (1 mol/l)	1.0	—
B	NaCl solution (4 mol/l)	4.0	—
C	MgCl ₂ solution (1 mol/l)	—	1.0
D	MgCl ₂ solution (4 mol/l)	—	4.0
E	Mixture solution ①	1.0	2.5
E	Mixture solution ②	2.9	1.0

Table 3 Measurement and reference wavenumbers

No.	Measurement wavenumber/cm ⁻¹	Reference wavenumber/cm ⁻¹	Assignment
1	3655 ~ 3645	3800	O-H stretching
2	3180 ~ 3170	2600	Harmonictone of H-O-H deformation
3	1710	1800	H-O-H deformation
4	1670	1800	H-O-H deformation

成比で 60°C において飽和になるように、缶内液相当溶液を計 24 点調製した。更に、この缶内液相当溶液を水で 10/7 倍（体積比）に希釈した溶液を調製し、これを検量用試料とした。

3・2・2 標準試料の調製 検量行列補正用の標準試料を選定するために、Table 2 に示す塩化ナトリウム、塩化マグネシウム単成分溶液及び塩化ナトリウムと塩化マグネシウムの混合溶液を 6 点調製した。

3・3 検量行列補正法の有効性評価

検量行列補正法の有効性を評価するため、検量用試料について測定した 4 組の波数（Table 3）の吸光度差と各成分濃度を用いて、重回帰式の検量行列を求めた〔式（1）, $i = \text{CaCl}_2, \text{MgCl}_2, \text{KCl}, \text{NaCl}, j = 4$ 〕。次に所定期間経過後の検量用試料と標準試料の吸光度差を用いて、検量行列の補正を行ったとき〔式（3）, $j = 4$ 〕と、行わなかったとき〔式（1）に直接吸光度差を代入〕の各成分濃度の測定値の平均誤差を比較した。

4 結果及び考察

4・1 標準試料の選定

補正法の検討に先立ち、2 種類の標準試料を選定した。選定基準は組成測定に用いるいずれの波数組においても、2 種類の標準試料の吸光度差が検量用試料の吸光度差領域内又は近傍で、更にその領域の両端にあることとした。Fig. 2 に標準試料及び検量用試料の各波数組の吸光度差を示す。選定基準を満たす溶液は、塩化ナトリウム 4 mol/l (B) 及び混合溶液① (E) であったことから、この 2 種類の溶液を標準試料として選定した。

Fig. 2 Absorbance differences of the calibration samples (○) and the standard samples (●) in each wavenumber

Table 4 The mean error values (%) of the predict values of the calibration and the average mean error values of the determined values in the case of not correcting and after correcting.

	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaCl
Calibration	0.576	0.335	0.613	0.679
Not correcting	0.566	0.373	1.148	1.129
After correcting	0.540	0.322	0.992	0.851

4・2 検量行列補正法の有効性

4・1 項で選定した 2 種類の標準試料と検量用試料を用いて、本補正法の有効性について検討した。Table 4 に重回帰式作成時における各成分濃度の予測値の平均誤差、補正なし及び補正を行った場合の各成分濃度測定値の平均誤差の 7 回分の平均値を示す。いずれの成分についても補正を行うことにより平均誤差の平均値は小さくなった。また、補正を行った場合の測定誤差は、重回帰式作成時の予測誤差とほぼ同等であった。

以上の結果より、本補正法は多数の検量用試料を用いて

作成した重回帰式の検量行列を、2 点の標準試料により短時間に簡易に補正できるため、赤外光強度の変化、干渉計の安定性、ATR 結晶の汚れ、環境温湿度の変化等による赤外吸収スペクトルの変化に起因する濃度測定誤差を軽減できることが分かった。

また、赤外光以外（近赤外光、紫外可視光、蛍光等）の分光光度法による分光データを用いて組成測定を行う場合においても、適用が可能であると考えられる。更に、重回帰分析法以外の多変量解析法（PLS 法等）に対しても応用が可能であると考えられる。

（2000 年 6 月、日本海水学会
第 51 年会において一部発表）

文 献

- 1) N. Yoshikawa, H. Sato, H. Ohya: *Anal. Sci.*, **14**, 803 (1998).
- 2) 宮下芳勝, 佐々木愼一: “ケモメトリックスー化学パターン認識と多変量解析”, p. 108 (1995), (共立出版).
- 3) 日本海水学会, ソルト・サイエンス研究財団共編: “塩の分析と物性測定”, p. 367 (1992), (日本海水学会).