赤外分光計測の繊維製品定量分析への適用

—混用率予測の精度向上—

富井 祥吾*・石澤 広明**

児山 祥平**・森島 美佳**

Application of Infrared Spectroscopic Measurement to Quantitative Analysis of Textile Products
—Improvement of the Prediction Accuracy of Mixed Ratio—Shogo TOMII*, Hiroaki ISHIZAWA**,
Shouhei KOYAMA** and Mika MORISHIMA**

All textile products are obliged to display the quality in order to protect the benefits of customers. For this reason, it is necessary to display the name of the composition fiber and the mixed ratio. In order to display the components, the type of fiber is identified and mixed ratio is analyzed quantitatively in a manner of the Japanese Industrial Standards (JIS). However, JIS method has many problems. To solve those problems, we study the rapid nondestructive inspection method using infrared spectroscopic measurement. In our method, we measure IR spectrum of Cotton/Polyester mixtures, and analyze the absorption information by Partial Least Squares Regression (PLSR). In this report, we tried to improve the prediction accuracy of mixed ratio by using Moving Window PLSR that determine the effective spectral region for constructing a calibration curve. As a result, the prediction error reduced and samples that satisfying the target precision increased.

Key Words: fiber mixtures, nondestructive analysis, infrared spectroscopy, PLSR, MWPLSR

1. はじめに

近年、衣服をはじめとする繊維製品には多種多様な繊維が用いられている。さらに、吸水性や保温性、消臭性など新たな機能をもった繊維が多く開発されており、今後もさまざまな機能をもつ繊維や衣服が開発されることは容易に想像することができる^{1),2)}。そのため、消費者が製品を購入、使用する際にその品質が正しく表示されていなければ、不利益となる購入や不合理な使用を余儀なくされてしまう。これを防止し、消費者の利益を保護することを目的とし、家庭用品品質表示法が定められている³⁾。この法律では、繊維製品の品質表示のあり方について定めた繊維製品品質表示規程があり、繊維の組成に関し、「組成繊維であるすべての繊維の名称を示す用語にそれぞれの繊維の混用率を百分率で示す数値を併記して表示する」ということを定めている。この表示を満たすた

め、繊維製品について日本工業規格 (JIS, Japanese Industrial Standards) の L1030-1 と L1030-2 に基づく燃焼試験、顕微鏡試験や溶解法により繊維鑑別および混用率試験が行なわれている⁴⁾。しかし、これらの試験方法は破壊試験であり、長時間を要する。さらに、有機溶媒などの危険な薬品を使用するため、検査者の安全性や廃液による環境への負荷なども問題となっている。また、獣毛繊維では染色や表面加工により繊維の外観が変化することがあり、顕微鏡観察による鑑別が困難な場合がある。そのため、液体クロマトグラフ質量分析計を用いて獣毛繊維のアミノ酸配列を明らかにし、繊維を同定する質量分析などの研究が行なわれ始めている⁵⁾。しかし、これらの方法も繊維を細断し、複雑な前処理を行なわなければならない。JIS に基づく試験方法の問題点を解決する手法にはなりえない。

これらを解決するため、本研究では赤外分光計測により試料の赤外吸収スペクトル (IR スペクトル) を取得し、その吸光度情報をケモメトリックスという手法により解析する非破壊、迅速かつ簡便な繊維鑑別および混用率試験方法を提案している⁶⁾。赤外分光計測は非破壊で測定時間が短く、前処理も不要で薬品を使用しないため安全であり、上述の問題点を解決するために有効な手法である。これまでわれわれは提案手法による綿布、ポリエステル布、綿/ポリエステル混用布

* 信州大学大学院理工学系研究科 上田市常田 3-15-1

** 信州大学繊維学部 上田市常田 3-15-1

* Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda

** Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda

(Received January 28, 2014)

(Revised May 29, 2014)

を対象とした繊維鑑別および混用率予測の可能性を示してきた^{6)~10)}。混用率予測においては、取得した IR スペクトルの全スペクトル領域を使用し、PLS 回帰分析 (PLSR, Partial Least Squares Regression) により試料の混用率予測を行ってきた。混用率予測においては、目標とする混用率予測誤差 (参照混用率と予測混用率の差: $|e_{\text{val}}|$) を $\pm 2.5\%$ 以内としており、この予測誤差を満たす精度で多くの試料の混用率予測が可能であった¹¹⁾。しかし、提案手法を JIS の代替となる手法として提案するためには、より高い精度で混用率を予測する必要がある。

よって本論文では、混用率予測の精度向上を目的とし、IR スペクトルから検量に有効なスペクトル領域を決定する Moving Window PLSR (MWPLSR) を用いて混用率予測を行なった。その結果、混用率予測誤差の値が減少し、MWPLSR による混用率予測精度向上の可能性を見出した。

2. 実験方法

IR スペクトル測定には FT-IR (IRPrestige-21, 島津製作所) を使用し、測定試料は実際に流通している繊維製品のうち綿/ポリエステル混用布 127 試料とした。試料は染色や柄がプリントされた織編組織を含めたものである。試料のうち織物では平織、朱子織、斜文織の組織を有し、編み物では平編およびゴム編の組織を有している。また、布厚さが最も厚い試料は 1.26 mm であり、最も薄い試料は 0.12 mm である。これらの多様な組織を有する試料をモデル構築に用いることで、より実用性のある計測システムを目指した。これらの試料は検査機関 ((一財) 日本繊維製品品質技術センター) により、JIS に準拠した方法で混用率が算出されたものである。

測定方法は拡散反射法とした。装置条件は、波数範囲 4000~700 cm^{-1} 、分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 5 回、TGS 検出器を用いた。測定においては拡散反射装置 (UpIR, PIKE TECHNOLOGIES) 上に試料を設置し、さらに試料の光照射部の裏面となる位置に金コートミラーを載せた。そして、各試料の表面裏面 20 ヲ所を測定した^{6), 7)}。取得した IR スペクトルに規格化を施した後、PLSR, MWPLSR により混用率検量線の構築および混用率予測を行なった。そして、各結果を比較し、MWPLSR を用いることで混用率予測精度が向上するか検討した。

3. 解析方法

3.1 Partial Least Squares Regression (PLSR)

PLSR は重回帰分析や主成分回帰分析と同様、目的変数と説明変数との間の関係式を求め、目的変数を予測する分析手法である¹²⁾。われわれが提案する手法では説明変数を IR スペクトルの吸収強度、目的変数を JIS 法により得た混用率 (参照混用率) として混用率検量線を構築した。また、混用率予測精度の参考として検量線の適合誤差 (SEC, Standard Error of Calibration), および予測誤差 (SEP, Standard Error of Prediction) を算出した。

3.2 Moving Window PLSR (MWPLSR)

MWPLSR はモデルを構築するために、有益な情報を含む領域 (Informative region) を選択する方法である。この領域を用いることで、スペクトルに一樣に現われない測定誤差などのノイズといった非化学成分の変動による検量モデルへの影響を除去することができる。それにより、モデルの予測精度の向上が見込まれる。Informative region は一般に目的とする成分のバンドに相当する。

MWPLSR は、スペクトル変数上を移動する大きさ h のスペクトルの窓 (window) を設定する。そして、 i 番目の分光強度から、 $i+h-1$ 番目の分光強度で終わるスペクトル窓を全変数上について動かす。このとき、最大の潜在変数の数を k とし、各窓の領域に対して潜在変数を 1 から k まで変化させ、PLS モデルを構築する。

モデルを構築した後、すべてのスペクトル窓に対して残差の 2 乗の和 (SSR, Sum of Squared Residuals) を計算する。それを窓の位置関数としてプロットすることで残差スペクトルが得られる。スペクトル窓が Informative region に達すると、SSR の値は比較的小さな PLS ファクター数で目標の誤差レベルに達する。よって、残差スペクトルを分析することにより、検量に有効なスペクトル領域と PLS ファクター数を見積もることができる。

また、残差スペクトルから見積もった Informative region の中から、さらに最良の領域を選択する方法として CSMWPLSR (Changeable Size MWPLSR) 法がある。CSMWPLSR では、informative region 内でスペクトル窓の大きさを変化させ、おのおののスペクトル窓の大きさに対して可能な副領域を考える。その副領域に対し、見積もった PLS ファクター数を用いて PLS モデルを構築し、Root Mean Square Error of Calibration (RMSEC) を計算する。そして、すべての副領域について RMSEC の値を比較し、最も小さい RMSEC を与える副領域を最良のスペクトル領域とし PLS モデルを構築する¹³⁾。

本法では、MWPLSR により検量に有効だと考えられるスペクトル領域と PLS ファクター数を見積もった後、CSMWPLSR により最適なスペクトル領域を決定した。

4. 実験結果

4.1 実験で取得した IR スペクトル

実験方法で述べた測定条件により取得した IR スペクトルの一例を Fig. 1 に示す。綿の混用率がほぼ 100% の試料では 3600~3200 cm^{-1} 、1640 cm^{-1} の O-H 伸縮振動に帰属する吸収ピークが高くなっている。これは、綿繊維の主成分であるセルロースに含まれる O-H 基によるものと考えられ、そのほか 1132 cm^{-1} には CH_2 に帰属すると思われる吸収ピークが見られる。一方、ポリエステルの混用率がほぼ 100% の試料では 1740 cm^{-1} 付近に C=O 伸縮振動、1300 cm^{-1} 付近に C-O 伸縮振動による非常に強い吸収ピーク、また 3435 cm^{-1} の C=O 伸縮振動の倍音による吸収ピークが見られる¹⁴⁾。ま

Fig. 1 IR spectrum of mix fabrics

た、綿/ポリエステル混用布では綿、ポリエステルそれぞれの特徴をあわせもつスペクトル形状であることを確認した。

本実験では試料を一昼夜程度、実験室に静置し実験環境に順応させた状態で試料ごとにバックグラウンド測定を行なった。そのため、実験環境の変化による二酸化炭素や水蒸気の吸収を排除できていると考えられる。

4.2 スペクトル前処理

取得した各試料の IR スペクトルはベースラインの変動により、各試料の混用率と吸光度の高さが対応していない。これは、試料構造の違いから散乱によって吸光度に加算的な変動が起きているためと考えられる。この影響を補正するため、スペクトル前処理として等吸収点での規格化を施すこととした。等吸収点とは、分光分析において一つの物質における一定濃度が一つの変動因子によって変化するスペクトル曲線群のうちで、その全曲線群が一点に交わる点である¹⁵⁾。

先行研究により、綿/ポリエステル混用布には等吸収点が存在し、その点を基準に IR スペクトルに規格化を施すことで混用率と吸光度が対応したスペクトルが得られ、PLSR による混用率予測精度が向上することを確認している¹⁶⁾。等吸収点は混用率による吸光度の変化に影響を受けない点と考えることができる。そのため、この点における吸光度で各試料のスペクトルを規格化することで、散乱による吸光度の変動を補正することができると考えられる。

Fig. 1 に示した IR スペクトルについて、等吸収点と考えられる点のうち、試料の混用率と吸光度が最も良好に対応すると考えられる 1416 cm^{-1} における吸光度で規格化を施したスペクトルを Fig. 2 に示す。規格化を施すことによって、各試料の混用率と吸光度がよく対応したスペクトルが得られた。このように、規格化を施したスペクトルを用いて、PLSR, MWPLSR による混用率検量線の構築および混用率予測を行なった。

4.3 PLSR による混用率検量線構築・混用率予測

多変量解析ソフトウェア Pirouette Ver 2.0 (ジーエルサイエンス社) を使用し、PLSR により検量線の構築および混用率予測を行なった。まず、綿/ポリエステル混用布 127 試料のうち、無作為に 80 試料の IR スペクトルを選択し、選択した IR スペクトルと検査機関により JIS に準拠した方法で算出された混用率から混用率検量線を構築した。そして、検量線

Fig. 2 Normalized IR spectrum of mix fabrics by the isosbestic point

Table 1 PLSR result

Calibration	PLSfactor	9
	Correlation coefficient	0.99
	SEC [%]	1.9
Validation	SEP [%]	3.8
	$ e_{\text{val}} \leq 2.5\%$	30/47
	$ e_{\text{val}} \leq 5.0\%$	40/47
	$ e_{\text{val}} \leq 10\%$	46/47

Fig. 3 Calibration curve of the mixed rate and prediction of validation samples (PLSR)

の構築には使用していない 47 試料の IR スペクトルを検証用試料とし、混用率予測を行なった。解析には波数範囲 $4000 \sim 700\text{ cm}^{-1}$ 、スペクトル処理として各試料から取得した IR スペクトル 40 本の平均をとり、規格化を施した IR スペクトルを使用した。

Table 1 に PLSR 結果を示す。Table 1 には検量線構築時のファクター数、相関係数および SEC を示し、さらに検証試料 47 試料のうち、混用率予測の際に目標精度を満たした試料数を示す。また混用率予測結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 はポリエステルの参照混用率を横軸に、PLSR により得た混用率検

Fig. 4 SSR curve and selected region by MWPLSR

Fig. 5 IR spectrum and selected region by CSMWPLSR

量線から予測したポリエステル混用率を縦軸とし、その対応を示したものである。検量線構築時において、Leave-one-out法によるクロスバリデーションの結果から最適 PLS ファクター数を 9 とした。Table 1 より、参照混用率と IR スペクトルから得られる予測値は高度に有意な相関をもつことがわかる。また、検証試料を使用した混用率予測において目標の混用率予測誤差を満たした試料は 30 試料となった。

4.4 MWPLSR による混用率検量線構築・混用率予測

4.3 節までは取得した IR スペクトルの全スペクトル領域を用いて検量線の構築および混用率予測を行なった。本節では MWPLSR により検量に有益な情報を含むスペクトル領域を選択し、検量線の構築および混用率予測を行なった。解析には数値計算言語 MATLAB R2010 (MathWorks 社) で作成したプログラムにより波数領域を選択した後、多変量解析ソフトウェア Pirouette Ver 2.0 により検量線を構築した。

まず、4.3 節で検量線構築に使用した 80 試料を使用して、MWPLSR により波数領域の選択を行なった。その際、スペクトルデータ点数のうち、 285 cm^{-1} の範囲に相当する 150 点を窓の大きさとした。また、PLS ファクター数を 10 とした。MWPLSR により得られた残差スペクトルと選択されたスペクトル領域を Fig. 4 に、IR スペクトルと CSMWPLSR により選択されたスペクトル領域を Fig. 5 に示す。このとき、検量線構築に用いるすべての試料の参照混用率と予測値の差が目標精度である 2.5% とした場合、残差の 2 乗の和は $2.5^2 \times 80 = 500$ であり $\log_{10} 500 = 2.69$ となる。したがって、残差スペクトルにおける許容可能な誤差レベルを $10^{2.7}$ 未満とした。Fig. 4 より、PLS ファクター数 8~10 において、 $2500\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル領域で残差スペクトルの値が $10^{2.7}$ 未満となった。そのため、 $2500\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ の領域で

Table 2 CSMWPLSR result

Calibration	PLSfactor	8
	Correlation coefficient	0.99
	SEC [%]	2.8
Validation	SEP [%]	2.8
	$ e_{\text{val}} \leq 2.5\%$	35/47
	$ e_{\text{val}} \leq 5.0\%$	43/47
	$ e_{\text{val}} \leq 10\%$	47/47

Fig. 6 Calibration curve of the mixed rate and prediction of validation samples (CSMWPLSR)

CSMWPLSR を行なうことにより、 $2071\sim 1781\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル領域を選択した。

Table 2, Fig. 6 に CSMWPLSR 結果と混用率予測結果を示す。Table 2 には CSMWPLSR により選択されたスペクトル領域を使用し、検量線を構築した際のファクター数、相関係数および SEC を示し、さらに検証試料 47 試料のうち混用率予測の際に目標精度を満たした試料数を示す。4.3 節の結果と同様、高度に有意な相関を得た。また、Table 1 の結果と比較して PLS ファクターが 9 から 8 に減少していることがわかる。さらに、目標とする混用率予測誤差を満たす試料も 30 試料から 35 試料に増加し、予測誤差を示す SEP の値も 3.8% から 2.8% に減少している。これらの結果から、MWPLSR を用いることにより混用率予測精度が向上する可能性が示された。

5. CSMWPLSR 結果の考察

取得した IR スペクトルは綿、ポリエステルそれぞれの特徴を反映している。このスペクトルに規格化を施すことで、試料に含まれる繊維の混用率の変化と各繊維に由来する吸収ピークの強度変化がよく対応することが確認できる。PLSR ではそのような吸収ピークに着目し検量線を構築することで、

参照混用率と IR スペクトルから得られる予測値に高度に有意な相関が得られ、混用率予測が可能であったと考えられる。

PLSR と CSMWPLSR による混用率予測結果について比較すると、CSMWPLSR により検量に用いるスペクトル領域を選択することにより、PLSR よりも精度のよい予測結果が得られた。今回、検量に使用した $2071\sim 1781\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル領域にはポリエステルに由来する鋭い吸収ピークが観測され、なおかつ、ポリエステルの混用率の変化と吸光度の変化がよく対応していることがわかる。そのため、この領域を使用し、検量を行なうことで混用率予測精度が向上したと考えられる。

Fig.4 より、 $2071\sim 1781\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル領域以外に $3700\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 、 $2500\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ のスペクトル領域で残差スペクトルの値が許容可能な誤差レベルに達している。しかし、 $3700\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ は綿に由来する吸収ピークが強く現われる領域であり、綿はポリエステルの比水を含みやすいため検量線構築時と異なる季節では試料の含水率が変化し、検量精度が安定しない可能性がある。そのため、この領域は選択しなかった。また、 $2500\sim 2100\text{ cm}^{-1}$ の領域では PLS ファクター数を増加したとき残差スペクトルの値の低下量が $2071\sim 1781\text{ cm}^{-1}$ の領域よりも大きい。つまり、この領域では混用率以外のノイズなど非化学成分の寄与が大きくなり、それらに対して PLS ファクター数を増やして対応していると考えられる。それにより、検証試料の予測精度低下を招くことが考えられるため、この領域は選択しなかった。同様に、全スペクトル領域を検量に用いた場合にも、部分的な領域における非化学成分の寄与に対して PLS ファクター数を増やして対応していると考えられる。そのため、MWPLSR によりスペクトル領域を選択し、部分的な領域における非化学成分の寄与を排除することで少ない PLS ファクター数で検量線が構築でき、混用率予測精度も向上すると考えられる。JIS 法の代替として本法を提案するため、試料数を増加させ予測精度のさらなる向上と安定化や適用可能な繊維種の増加により汎用性を高めることなどが今後の課題である。

6. おわりに

実際に流通している綿/ポリエステル混用布について IR スペクトルを取得し、スペクトルに規格化を施した後、PLSR および MWPLSR による混用率検量線の構築と混用率予測を行った。その結果、参照混用率と IR スペクトルから得られる予測混用率には高度に有意な相関があった。また、MWPLSR により検量に用いるスペクトル領域を選択することで目標精度を満たす試料数が増加し、予測誤差の値も減少した。

以上のことから、MWPLSR による混用率予測精度向上の可能性を示すことができた。

参 考 文 献

- 1) 繊維学会 (編)：新しい衣料素材 天然繊維編，13/19，文化出版局 (1986)
- 2) 荒西義高：東レの新機能性衣料用繊維の技術開発動向，化学経

- 済，57-14，79/84 (2010)
- 3) 経済産業省：家庭用品品質表示法ハンドブック，1/10 (2009)
- 4) 日本規格協会：JIS ハンドブック 31 繊維，1180/1226，日本規格協会 (2009)
- 5) 佐々木，西嶋，安宅：高速液体クロマトグラフ質量分析計を用いたカシミア，ヒツジ，ヤク繊維の同定，定量法，繊維学会予稿集，68-1，2PA52 (2013)
- 6) 三木，徳竹，石澤：赤外分光放射計測による繊維鑑別および混用率試験方法，照明学会誌，94-8，436/440 (2010)
- 7) 道園，石澤，徳竹，三木：赤外分光放射を利用した繊維鑑別および混用率試験—多様な布へ適用するための測定条件の検討—，照明学会誌，95-8，450/453 (2011)
- 8) 道園，石澤，武井，永田，三木：中赤外分光計測を用いた繊維混用率試験—混用率予測精度向上に向けた測定面積の広範囲化—，SICE 中部支部シンポジウム 2011 講演論文集，63/64 (2011)
- 9) 武井，石澤，道園，徳竹，三木：分光計測による繊維鑑別及び混用率試験—綿・ポリエステル・羊毛への適用—，計測自動制御学会センシングフォーラム資料，28，287/290 (2011)
- 10) 永田，石澤，武井，三木：分光計測を用いた繊維製品の混用率試験，計測自動制御学会センシングフォーラム資料，29，123/127 (2012)
- 11) 武井，石澤，道園，徳竹，三木：中赤外分光計測を用いた繊維混用率試験—目標精度設定のための考察及び検証試料の混用率予測—，SICE 中部支部シンポジウム 2011 講演論文集，65/66 (2011)
- 12) 長谷川健：スペクトル定量分析，95/102，講談社 (2005)
- 13) 長谷川，尾崎：ケモメトリックス法の新展開，分析化学，54-1，1/26 (2005)
- 14) 島内武彦：赤外線吸収スペクトル解析法，24/27，南江堂 (1960)
- 15) 鹿島，吉田：2 物質の混合溶液によって生ずる等吸収点と示差スペクトルを利用する分析：クロルフェノール混合物の定量，共立薬科大学研究年報，13，1/9 (1968)
- 16) Y. Takei, H. Ishizawa, S. Nagata, T. Miki and S. Koyama: Nondestructive Quantitative Analysis of Fiber Mixtures by Infrared Spectroscopy, SICE Annual Conference Final Program and Papers, 1018/1020 (2012)

[著 者 紹 介]

富 井 祥 吾

2013 年信州大学繊維学部先進繊維工学課程卒業，同年信州大学理工学系研究科修士課程に入学，現在に至る。専門は光計測，非破壊計測。

石 澤 広 明 (正会員)

1980 年東北大学大学院理学研究科博士前期修了，同年島津製作所入社，83 年 (社)長野県農村工業研究所。96 年信州大学大学院工学系研究科博士後期課程修了。2002 年信州大学繊維学部に着任，現在に至る。専門は計測システム，センシングデバイス，非破壊計測，生体計測など。照明学会，日本生体医工学会，日本繊維機械学会など各会員。博士 (工学)。

児 山 祥 平 (正会員)

2005 年信州大学大学院工学系研究科修了。同年信州大学繊維学部技術部に着任。2012 年, 同大学大学院総合工学系研究科博士課程修了。専門は光計測, 生体計測, 非破壊計測など。照明学会会員。博士 (工学)。

森 島 美 佳

2002 年信州大学大学院工学系研究科修了。2010 年信州大学ファイバーナノテク国際若手研究者育成拠点に着任。現在, 同大学繊維学部に所属。専門は繊維製品機能設計工学, 感性評価計測。繊維学会, 人間工学会など各会員。博士 (工学)。

////////////////////////////////////