

Readout

HORIBA Technical Reports

特集 高機能分析

March 1999 ■ No.18

FTIR法エンジン排ガス分析計の 多成分定量分析アルゴリズム

Multi-component quantification algorithms of
the FTIR method engine exhaust gas analyzer

井上 香・足立正之

Kaori INOUE, Masayuki ADACHI

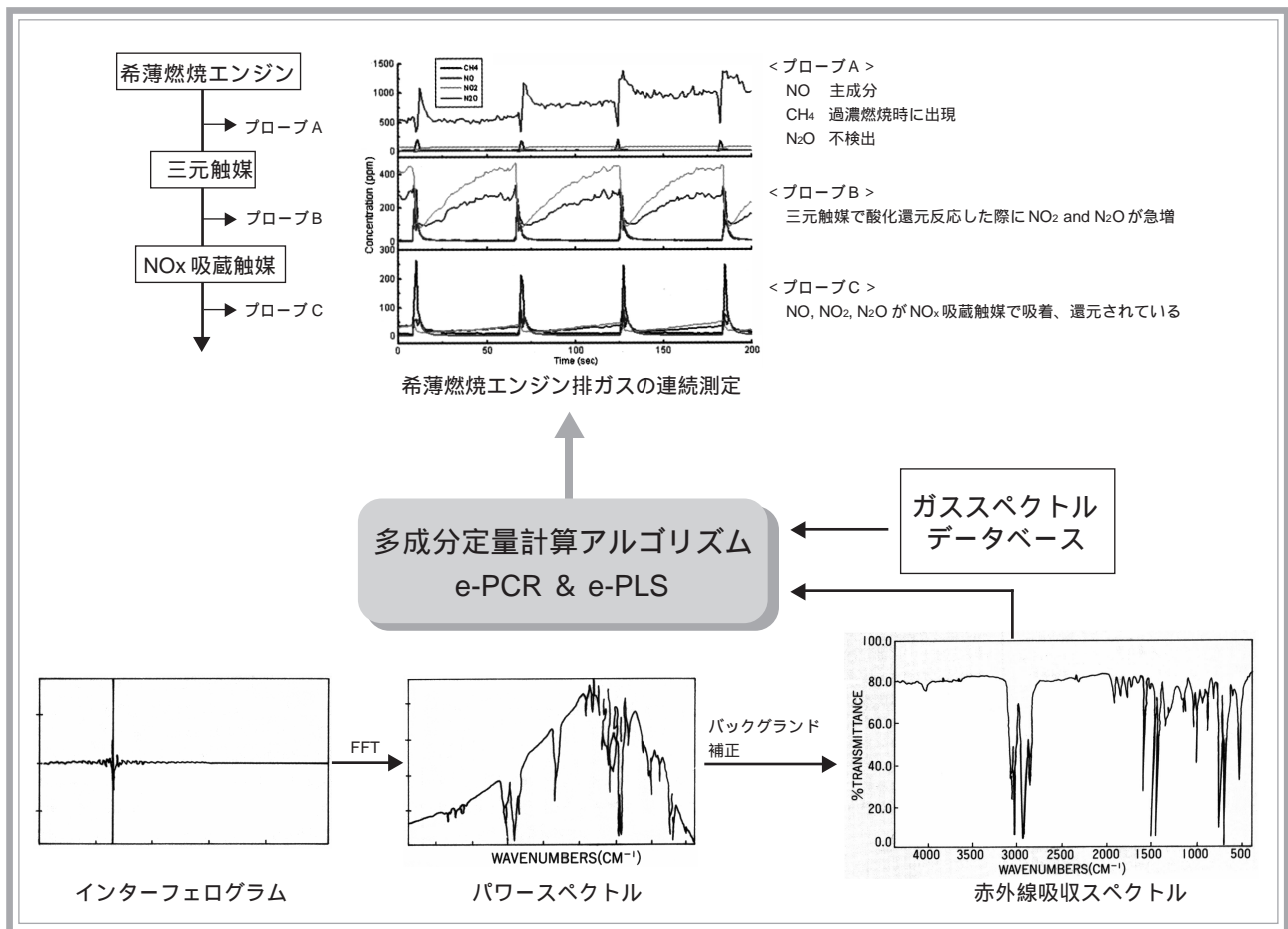
(Page52-56)

株式会社 堀場製作所

FTIR 法エンジン排ガス分析計の多成分定量分析アルゴリズム

Multi-component Quantification Algorithms of the FTIR Method Engine Exhaust Gas Analyzer

井上 香 足立 正之



要旨

FTIR法による多成分ガス分析計では、ハードウェアの機能・構成に加えて定量演算アルゴリズムが装置全体の性能に大きく影響する。エンジン排ガス分析計MEXA-FTシリーズでは、非常に複雑な組成を持つエンジン排ガスを分析するため、より適切な定量アルゴリズムの開発と改良を行ってきた。分析装置一台ごとに標準ガスのスペクトルデータを採取し、検量線(校正行列)を作成・インストールしている。定量アルゴリズムが多成分連続分析専用最適化されていること、および濃度演算の基本データが各装置自身で採取されたものであることが、MEXA-FTシリーズの性能と信頼性に大きく貢献している。

Abstract

With the FTIR multi-component gas analyzer, quantification algorithms have great influence on the instrument as a whole, and on the configurations of the hardware and functions. The quantification algorithms of MEXA-FT engine exhaust analyzers have been developed and improved to be more suitable for measurement of exhaust with complex composition. Quantification matrix, in the form of a calibration curve of the reference spectral data, is prepared for and installed for each particular instrument. This optimization of the algorithms and collection of the reference spectra for each instrument, contribute to the high performance and reliability of the MEXA-FT series.

1. はじめに

エンジン排ガス分析計MEXA-FTシリーズは、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)を分析原理とし、多成分連続測定が可能であることを特徴とする^(1,2,3)。一般に、FTIR法による分析では化合物が赤外領域に特有の吸収スペクトルを持つことを応用し、吸収強度と試料濃度の関係に基づいて定量を行う。測定試料が混合物である場合、実際に得られるスペクトルは複数成分の吸収が合成されたものであり、それらの成分の濃度を変量とする多変量データとなっている。ここから各成分の情報を抽出するには、多変量解析法が応用できる^(1,3,4)。

MEXA-FTシリーズの定量分析ソフトウェアでは、以下に述べる数種類の多変量解析アルゴリズムを測定対象ガスや応答速度等の要求仕様により使い分けられている。さらに、ソフトウェアは、アルゴリズムの基本となる線形代数の演算処理からすべて当社にて独自に作成しており、FTIR法によるエンジン排ガスの多成分連続分析に最適化した形での多変量解析アルゴリズムの使用を実現している。

2. 多変量解析アルゴリズム

FTIR法で得られるスペクトルは、一定間隔の波数(波長の逆数,単位 cm^{-1})に対する吸光度というデジタルデータの集合であり、ベクトルあるいは行列として扱うことができる。以下、ベクトルはボールド小文字(a)、行列はボールド大文字(A)で表す。さらに A の逆行列 $^{-1}$ を A^{-1} 、転置行列 T を A^T 、多変量モデルからの推定で得られる行列は \hat{A} のように表記する。

また、本稿では、各アルゴリズムの詳細説明は専門書に譲り、概念のみを議論する。

2.1 最小二乗法(CLS, Classical Least Squares)

(1) CLSモデルの概念

CLSは(1)式で表される問題を解く、単純な線形重回帰分析法⁽⁴⁾である。

$$y = Xb + f \cdots (1)$$

ここで f はモデル内の誤差を表し、これが最小になるように b を決める。最小二乗法による b の解(\hat{b})は(2)式のように求められる。

$$b = \hat{X}^+ y \cdots (2)$$

ここで、 \hat{X}^+ は非正方行列 X の逆行列で、Moore-Penroseの一般逆行列と呼ばれ、 $(X^T X)^{-1} X^T$ に等しい。

(2) CLSによるスペクトル解釈

数種類の化合物が含まれている複数個のスペクトルがあるとき、スペクトル i ($i=1,2,\dots,m$)中のある波数 j ($j=1,2,\dots,n$)における吸光度 a_{ij} は、成分 k ($k=1,\dots,d$)の濃度 c_{ik} と単位濃度あたり吸光度 k_{kj} の積 $c_{ik}k_{kj}$ の総和であると考えられる。この場合、CLSモデルは(3)式ようになる。 A は m 個のスペクトルの吸光度データ、 C は各成分の濃度、 K は単位濃度あたりの吸光度で表した各成分の純粋なスペクトル、 E はスペクトル A の各波数における誤差である。

$$A = CK + E \cdots (3)$$

A のスペクトルデータ、および C の成分濃度が既知であれば、 \hat{K} は下式のように推定できる。

$$\hat{K} = C^+ A \cdots (4)$$

このように既知の A および C から \hat{K} を求める処理は校正段階と呼ばれ、いわば検量線を作成する作業に相当する。また、 A のスペクトルを校正スペクトルと呼ぶ。

濃度未知のスペクトルからの成分濃度推定(推定段階)には、下式の通り、 \hat{K} の逆行列 \hat{K}^+ を用いる。 a_{unk} は試料スペクトル、 c_{unk} は試料スペクトル中の各成分濃度(未知)を表す。

$$c_{unk}^T = a_{unk}^T \hat{K}^+ \cdots (5)$$

図1に、CLSモデルの模式図を示す。

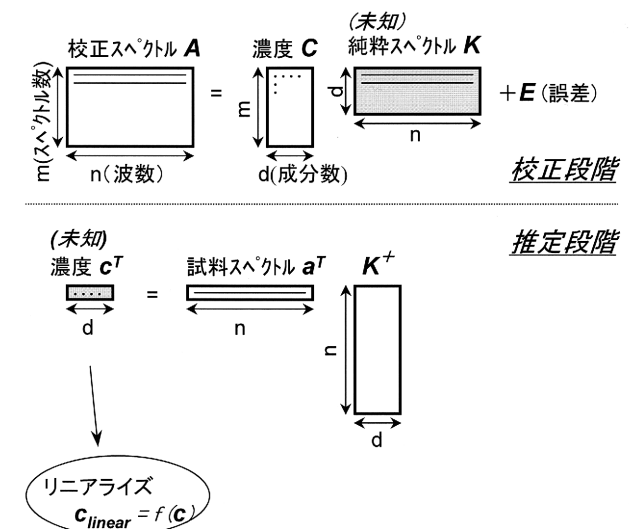


図1 CLSモデルの模式図
Schema of the CLS model

CLS法では \hat{K} がそのまま各成分の純粋スペクトルを表し、非常に解釈がしやすい。その一方、 A の要素である吸光度を各成分濃度(係数)の和として表すため、存在する化合物すべての濃度が必要であり、校正スペクトル中に濃度決定の難しい不純物が混ざる場合など、モデルが不正確なものになる可能性がある。ま

た、濃度 - 吸光度の関係の非線形性をモデル内で表現できないので、非線形な成分に適用する際はCLSで得られた結果を線形化処理する。

2.2 主成分分析法(PCR, Principal Component Regression)

(1) PCR モデルの概念

PCR とは、多変量データの中から変量の大きい因子(主成分)を抽出し、より単純なモデルによってデータを表現するものである。主成分は複数個求められ、寄与率の大きいものから順に第1主成分、第2主成分、と呼ぶ。

具体的には、 $m \times n$ 行列 X に対する主成分ベクトル p は、固有値³問題を解くことで求めることができる。適切に判断された因子数 h に対応するベクトル p_j ($j=1, \dots, h$) を $n \times h$ 行列 P にまとめると、 P は固有ベクトルの集合であり、 X を(6)式のように直交変換できる。

$$XP = T \dots (6)$$

ここで求められる $m \times h$ 行列 T はスコア行列と呼ばれる。(6)式を変形すると、下式の通り、データ X は2つの小さな行列の積として表現することができる。

$$X = TP^T = TP^T \dots (7)$$

コンピュータ上で P を求める方法としては、NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares) 法が高速かつ正確と考えられている。図2に、NIPALS法によるアルゴリズムを示す。

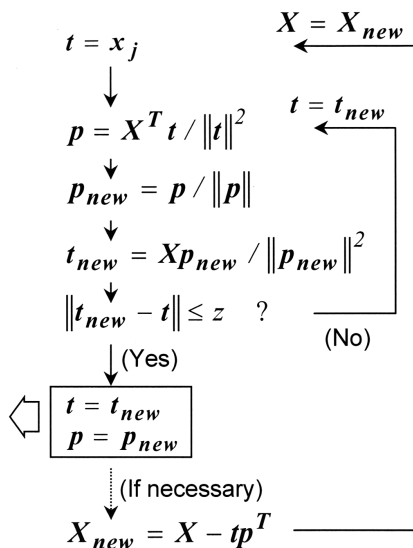


図2 NIPALS法によるPCR因子算出
Schematic flow of the calculation of the PCR score by the NIPALS algorithm

(2) PCR によるスペクトル解釈

PCRモデルでは、第 h 主成分までを用いる場合、校正スペクトル行列 A は $T(m \times h)$ 、 $P(n \times h)$ を用いて下式のように表せる。

$$A = TP^T + E \dots (8)$$

残差 E は無視できるとし、CLSで用いたモデル $A = \hat{C}\hat{K}$ を代入・整理する。

$$C = TP^T \hat{K}^+ \dots (9)$$

行列 $P^T \hat{K}^+$ に等しい行列 G を考えると、(9)式より、 G は以下のように算出できる。

$$\hat{G} = T^+ C \dots (10)$$

PCRの場合、校正スペクトル A および濃度行列 C からの P 、 \hat{G} の算出が校正段階に当たる。

推定段階では下式を用いる。

$$c_{unk}^T = a_{unk}^T P \hat{G} \dots (11)$$

図3にPCRモデルの模式図を示す。

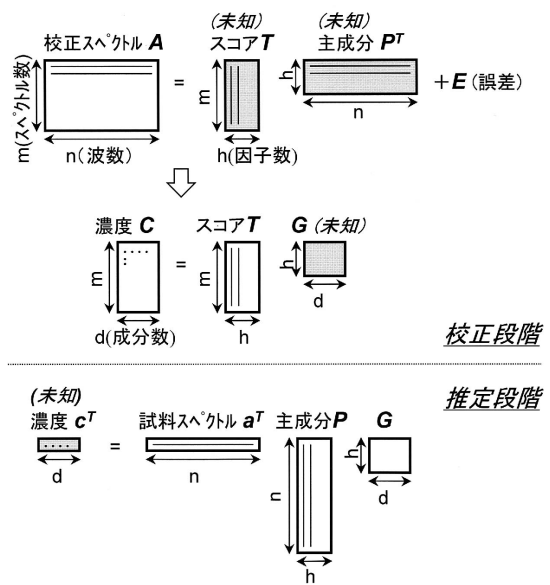


図3 PCRモデルの模式図
Schema of the PCR model

PCRはCLSとは異なり、校正スペクトル中に存在する全成分の濃度情報がなくてもモデル構築が可能である。その上、因子数を適切に選択すれば吸収の非線形性もモデル化でき、非線形な成分についても直線的な濃度定量結果が得られる。なお、使用する最適因子数の決定法としては、固有値の大きさで判断する方法、あるいはクロスバリデーションといわれる手法の応用などがあげられる⁽⁴⁾。

2.3 部分最小二乗法(PLS, Partial Least Squares)

(1) PLS モデル

PLSはPCRに似た手法であるが、PCRがデータ X のみから因子を抽出するのに対し、データ X ・データ Y 両方の情報を用いて因子を抽出していくことに特徴がある。PLSモデルに必要な行列、係数は、PCRで用いたNIPALSアルゴリズムを変形した計算手法で算出できる。

(2)FTIR スペクトル解釈へのPLSの適用

PLSによる校正段階では、上記モデルのデータ X に校正スペクトル A 、データ Y に濃度行列 C を当てはめ、モデルを充分説明できる因子数 r までの負荷ベクトル p_k, q_k 、重みベクトル w_k 、係数 b_k (いずれも $k=1, \dots, r$)を算出する。

PLSでの推定段階は試料スペクトル a_{unk} を分解してスコア $t_k(k=1, \dots, r)$ を求め、その後未知濃度ベクトル c_{unk} を組み立てる手法による。

PCRと同じく、PLSの場合も校正スペクトルに含まれる濃度が必要なのは測定対象成分のみで、吸収の非線形性もモデル化可能である。さらに、モデルの構築に吸光度・濃度両方の情報を使用するため、濃度推定という目的により適したモデルが得られやすい。なお、最適因子数もPCR同様の手法で確認できる。

2.4 拡張主成分分析法(Extended-PCR:e-PCR)・拡張部分最小二乗法(Extended-PLS:e-PLS)

e-PCRおよびe-PLSは、FTIRの吸収スペクトルからより正確な濃度推定結果を得ることを目的とし、当社が独自に考案した定量手法である⁽⁵⁾。以下e-PCRについて説明するが、e-PLSでも考え方は同様である。

e-PCRの校正段階では、濃度 C の代わりに、各成分ごとの総吸収強度(吸収帯中の各波数における吸光度の総和) A_e を導入する。校正スペクトル A は「単位「総吸収強度」あたりの吸光度に換算した純粋スペクトル K_e を用いて次のよう表せる。

$$A = A_e K_e + E \dots (12)$$

このモデルでも、式(10)の \hat{G} に相当する \hat{G}_e を求めることができる。

$$\hat{G}_e = T + A_e \dots (13)$$

推定段階では、試料スペクトル中の各成分による吸収強度ベクトル a_{e_unk} を求める。

$$a_{e_unk}^T = a_{unk}^T P G_e \dots (14)$$

これとは別に、各成分について濃度と吸収強度の関係式 $c_k = f_k(a_{e_k})$ ($k=1, \dots, d$)を作成しておき、吸収強度 a_{e_unk} として得られた答を濃度 c_{unk} に変換する。

e-PCRで新たに導入した「総吸収強度」は、PCRで用いる「濃度」と比べて、校正スペクトルの各波数の吸光度との線形性が高い。これは、濃度増減時の各波数の吸光度変化は濃度変化に対して必ずしも直線的でないのに対し、総吸収強度の変化量は各波数の吸光度の平均的な変化量に対応するためである。この点がe-PCR・e-PLSの大きな特徴で、スペクトル A と濃度 C の関係に含まれる非線形性をモデルからあらかじめ排除することにより、各成分のスペクトル

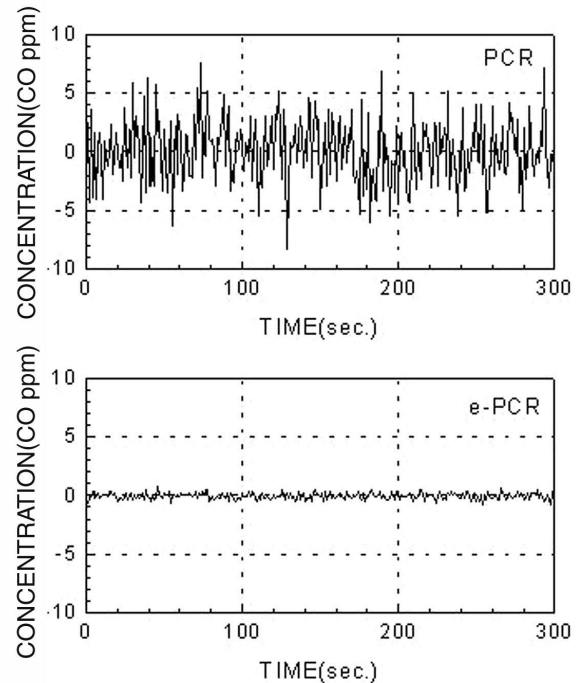


図4 PCR と extended-PCR の比較
Comparison of the PCR method and the extended-PCR method

の特徴を表す因子が効果的に抽出できる。その結果、一般的なPCR・PLSよりも正確な定量結果が最小限の因子数で得られる。ノイズ・干渉を抑えた高速での演算が可能であるため、多成分連続測定に非常に適した手法で、COなど非線形な吸収を示す成分に対して特に有効である。図4に、PCRおよびe-PCR法によるCO濃度出力のノイズの比較を示す。

3. スペクトルデータベースの構築

以上紹介した多変量アルゴリズムに共通しているのは、測定対象成分の濃度既知のスペクトルを用い、検量線にあたる校正行列をあらかじめ作成しておくという点である。特に、スペクトルの非線形性やスペクトル誤差(ノイズ)の影響を効果的に排除するには、各成分について濃度の異なる複数のスペクトルを用いてモデリングをおこなう必要がある。測定成分数が増えるともこのようなスペクトルデータ採取は膨大な作業量になるため、当社では、コンピュータを用いた無人データ採取システムを構築・使用している。

3.1. スペクトルデータの自動採取

図5に、データ採取システムの概念図を示す。スパンガスとして多数の標準ガスボンベが接続可能で、コンピュータの指示で、ガスライン・ガス分割器の設定を順次切り替えながらスペクトルの自動採取を

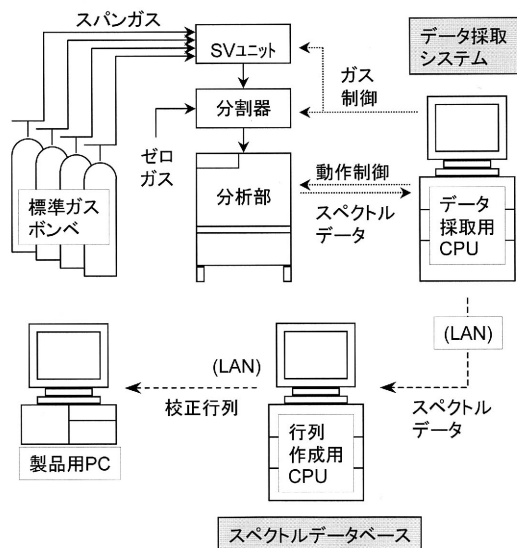


図5 無人スペクトルデータ採取システム
Outline of the automatic spectral data
collecting system

連続的に行う。このシステムの採用により、FTIR法分析装置一台ごとに実機でのスペクトルを採取することが可能となった。そのため、装置の器差によるスペクトルの違いがある場合でも、その影響を受けない定量を実現することができる。

3.2. 校正行列の作成・インストール

無人データ採取システムで採取されたスペクトルは、校正行列演算用の別のコンピュータに転送され、スペクトルデータベースとして保存される。次に、このデータベースを用い、使用アルゴリズムに応じた校正行列を作成する。この演算作業もバッチファイルとしてほぼ自動化されている。FTIR法分析計での試料測定時に用いられるのはスペクトルデータベースそのものではなく、校正行列のみであるため、装置の一部としてデータ処理を行うコンピュータには校正スペクトルや校正段階のアルゴリズムは不要で、校正行列だけがインストールされる。

4. 終わりに

以上、本稿では多成分連続ガス分析計MEXA-FTシリーズにおいて用いられる多変量解析アルゴリズムを紹介した。いずれの方法が最適かは測定サンプル、成分、測定目的等により異なる。また、同じ手法を用いても、校正スペクトル、波数範囲、測定成分をどう考えるかによって、得られる結果の信頼性は大きく左右される。定量分析アルゴリズムの使用法とスペクトルデータベースはFTIRガス分析計にとって非常に重要であり、この点に十分な配慮がなされていることがMEXA-FTシリーズの大きな特徴となっている。

参考文献

- (1) Adachi, M., et.al.; SAE Transaction 920723
- (2) 井上ほか:自動車技術会春季学術講演会前刷集No.943,p.121-124 (1994)
- (3) Adachi, M., et.al.; SAE Paper 971018
- (4) Haaland, D.M.: Computer-Enhanced Analytical Spectroscopy, Vol.3, Plenum Press, New York, (1992)
- (5) 足立ほか:特許出願中, No.H05-114047



井上 香
Kaori INOUE

エンジン計測開発部
分析計開発チーム
ジョブリーダー



足立正之
Masayuki ADACHI

エンジン計測開発部
副部長

脚注

*1 逆行列

$n \times n$ 次の正方行列の場合、もとの行列に乗算して答えが単位行列 I (対角要素がすべて1, それ以外は0の行列), つまり $A^{-1}A = AA^{-1} = I$ となる行列 A^{-1} をいう。この行列を用いると $Ax = b$ という方程式は $x = A^{-1}b$ と解くことができる。

非正方行列の場合は $AA^{-1}A = A$ を満たす A^{-1} で定義される。

*2 転置行列

もとの行列の行と列を入れ替えてできる行列。転置ベクトルも同様。

*3 固有値

正方行列 A に対して $(A - \lambda I)x = 0$ を満たす λ を行列 A の固有値, ベクトル x を固有ベクトルという。固有値は, $|A - \lambda I| = 0$ で表される行列式から求められる。固有値が複数存在する場合 x も複数になり, 互いに直交する (内積が0になる) 性質がある。

