

## 市販のミネラルウォーターのスペクトル測定とそれらの混合試料の重回帰定量分析

### UV and NIR Spectra of Commercially Available Mineral Water Samples and Quantitation of Their Mixed Samples by Multiple Linear Regression

天然水を原水とするミネラルウォーターは、現在様々なものが市販されていますが、それらは取水する場所でミネラル等の成分に差があります。その差を調べるため今回紫外可視近赤外分光光度計を用いて吸収スペクトルの測定を行いました。ミネラルウォーターは透明であり可視領域では吸収スペクトルに差が見られないため、今回は紫外と近赤外の領域を調べました。

#### ミネラルウォーターの紫外領域と近赤外領域のスペクトル

##### UV and NIR Spectra of Mineral Water Samples

天然水を原水とする市販のミネラルウォーター4種（A水、B水、C水、D水）に対し、Fig. 1のUV-3600を用いて190～250 nmの紫外領域の吸収スペクトルを測定しました。結果をFig. 2に、測定条件をTable 1に示します。測定には光路長10 mmの石英セルを使用し、対照としてイオン交換水（TOC 6 ppb、比抵抗18.2 M $\cdot$ cm）を用いました。含有されるミネラル等の成分やそれらの量的な差によりスペクトル形状が異なっていることがわかります。

次に1000～1800 nmの近赤外領域で同じ試料の吸収スペクトルを測定しました。空気を対照として光路長2 mmの石英セルに試料を入れ測定しました。結果をFig. 3に示します。1450 nmに見られる水の吸収ピーク付近の拡大図をFig. 4に、測定条件をTable 2に示します。近赤外領域では、ミネラルウォーター間で吸収スペクトルに差がほとんど見られないことがわかります。



Fig. 1 紫外可視近赤外分光光度計UV-3600  
UV-3600 UV-VIS-NIR Spectrophotometer

Table 1 測定条件  
Measurement Parameters

測定波長範囲	: 190 nm ~ 250 nm
スキャン速度	: 中速
サンプリングピッチ	: 0.5 nm
測光値	: 吸光度
スリット幅	: 2 nm

Table 2 測定条件  
Measurement Parameters

測定波長範囲	: 1000 nm ~ 1800 nm
スキャン速度	: 中速
サンプリングピッチ	: 1.0 nm
測光値	: 吸光度
スリット幅	: 5 nm

また近年、多成分の同時定量にケモメトリックスがよく用いられています。その有効性を示す例としてケモメトリックスの定量手法の一つである重回帰法を適用して市販のミネラルウォーターの混合比を求めましたので報告致します。

M. Sugioka

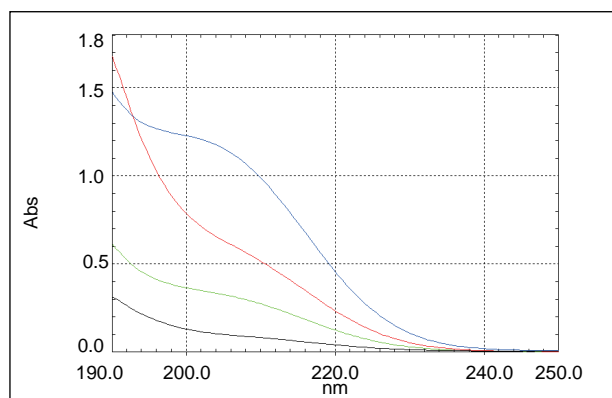


Fig. 2 4種ミネラルウォーターのスペクトル(赤線:A水 青線:B水 黒線:C水 緑線:D水)  
Spectra of Four Mineral Water Samples (Red:A, Blue:B, Black:C, Green:D)

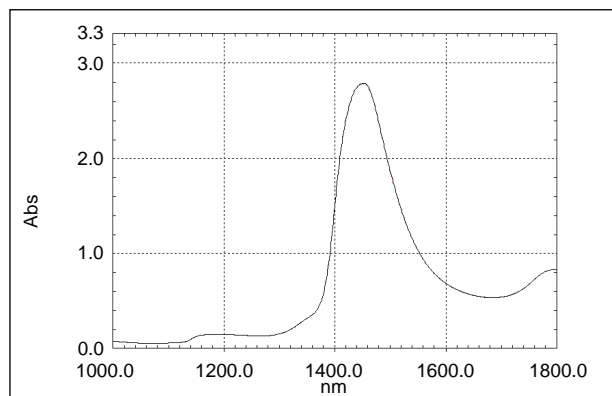


Fig. 3 2 mm石英セルで測定したミネラルウォーターの近赤外スペクトル  
NIR Spectra of Four Mineral Water Samples Measured with a 2 mm Quarts Cell

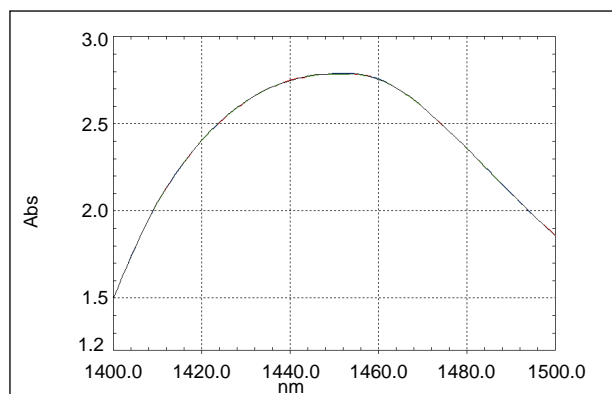


Fig. 4 Fig. 3の拡大図(赤線:A水, 青線:B水, 黒線:C水, 緑線:D水)  
Magnified Spectra of Fig. 3 (Red:A, Blue:B, Black:C, Green:D)

## 重回帰法を用いたミネラルウォーター混合試料の定量

Quantitation of Mixed Mineral Water Samples by Multiple Linear Regression

A水、B水、C水のミネラルウォーターを様々な割合で混合させた試料を作成し、その吸光度データに重回帰法を適用してそれぞれの混合比を求めました。

混合比を変えた標準試料9点と、その検量モデルを検証するための混合比既知の検証用試料3点を用意し、紫外領域の吸収スペクトルを測定しました。標準試料と検証用試料の混合比をそれぞれTable 3、Table 4に示します。測定結果をFig. 5（標準試料～）、Fig. 6（標準試料～）、Fig. 7（検証用試料～）に表示します。なお、測定条件は前頁のTable 1と同じです。

重回帰法で使用する波長点数は「試料中の成分数」以上「標準試料数 - 2」以下にする必要があります。今回の場合、前者は3、後者は7となりますので4波長を用いました。各ミネラルウォーターの違いを反映していると考えられる4つの波長200 nm、

205 nm、210 nm、215 nmの吸光度を用い、表計算ソフトウェアExcel<sup>®</sup>(1)の「回帰分析」の機能を使用して各成分の検量モデル（重回帰式）を作成しました。各モデルの重回帰式をTable 5に示します。実測値と予測値（重回帰式から算出される値）との相関を示す指標である重相関係数はA水モデル、B水モデル、C水モデルでそれぞれ0.999921、0.999986、0.999973となりました。

得られた重回帰式に検証用試料の4つの波長の吸光度を代入すると、それぞれのモデルに対応した成分の混合比が算出されます。定量結果をTable 6に示します。Table 4の値と比較すると良好な結果が得られています。

多波長の吸光度を利用できる重回帰法は、今回の例のように多成分同時定量に威力を発揮します。

Table 3 標準試料の混合比  
Mixture Ratio of Standard Samples

	A水(%)	B水(%)	C水(%)
標準試料	20	30	50
標準試料	50	20	30
標準試料	30	50	20
標準試料	0	50	50
標準試料	50	0	50
標準試料	50	50	0
標準試料	100	0	0
標準試料	0	100	0
標準試料	0	0	100

Table 4 検証用試料の混合比  
Mixture Ratio of Samples for Verification

	A水(%)	B水(%)	C水(%)
検証用試料	10	80	10
検証用試料	30	30	40
検証用試料	20	60	20

Table 5 各検量モデルの重回帰式  
Multiple Linear Regression Equations of Each Model

A水モデル	$R_A = 1073.318 \cdot A_{200} - 1614.381 \cdot A_{205} + 1120.181 \cdot A_{210} - 731.675 \cdot A_{215} - 24.416$
B水モデル	$R_B = -541.210 \cdot A_{200} + 822.186 \cdot A_{205} - 91.882 \cdot A_{210} - 133.158 \cdot A_{215} + 3.725$
C水モデル	$R_C = -532.109 \cdot A_{200} + 792.195 \cdot A_{205} - 1028.299 \cdot A_{210} + 864.833 \cdot A_{215} + 120.690$

(注)  $A_{200}$ 、 $A_{205}$ 、 $A_{210}$ 、 $A_{215}$ は各波長の吸光度、 $R_A$ 、 $R_B$ 、 $R_C$ は各ミネラルウォーターの混合比を表します。

Table 6 検証用試料の定量結果  
Quantitation Results of Samples for Verification

	A水(%)	B水(%)	C水(%)
検証用試料	10.38	79.90	9.72
検証用試料	30.12	29.96	39.92
検証用試料	20.41	59.68	19.91

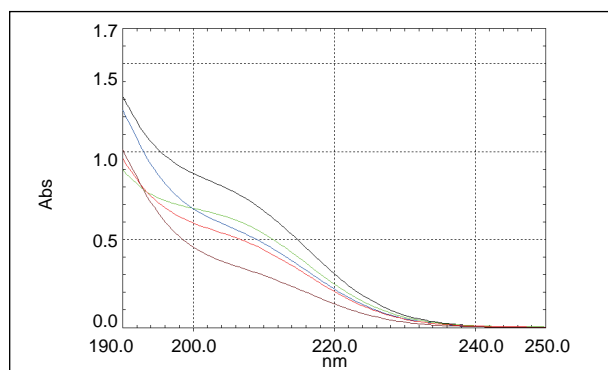


Fig. 5 標準試料～の吸収スペクトル(赤線: 青線: 黒線: 緑線: 茶色: )  
Spectra for to of Standard Samples( Red: Blue: Black: Green: Brown: )

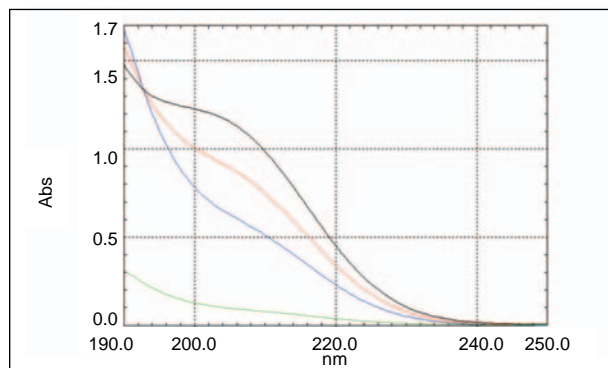


Fig. 6 標準試料～の吸収スペクトル(赤線: 青線: 黒線: 緑線: )  
Spectra for to of Standard Samples( Red: Blue: Black: Green: )

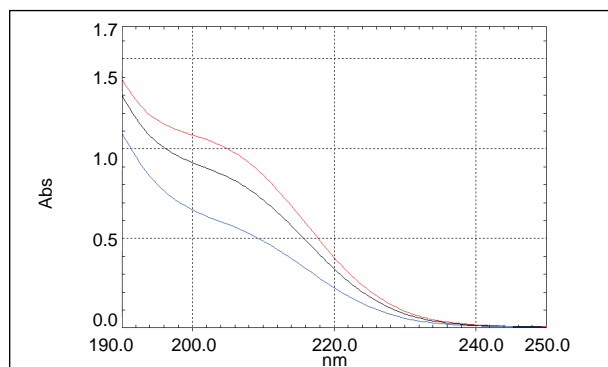


Fig. 7 検証用試料～の吸収スペクトル(赤線: 青線: 黒線: )  
Spectra for to of Samples for Verification( Red: Blue: Black: )

(1) ExcelはMicrosoft社の登録商標または商標です。

初版発行: 2010年4月  
B改訂版発行: 2010年8月

● 0120-131691(携帯電話不可)  
● 携帯電話専用番号(075)813-1691

**島津製作所** 分析計測事業部  
応用技術部

島津分析コールセンター

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制Web Solutions Navigatorで閲覧できます。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。  
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>  
会員制Webの閲覧だけでなくいろいろな情報サービスが受けられます。