

# Technical Report

## フォトダイオードアレイ検出器 SPD-M40 による直線性と定量性の向上

Improvement of linearity and quantification by photodiode array detector SPD-M40

渡邊 真人<sup>1</sup>、寺田 英敏<sup>1</sup>

### Abstract:

UV-VIS 検出器やフォトダイオードアレイ (PDA) 検出器は原理上、検出の過程で発生する迷光が直線性に大きく影響を与えます。本レポートでは検出時の迷光の影響について解説するとともに、迷光の影響を徹底的に軽減し仕様値で 2.5AU (実力値はそれ以上) の直線性を実現したフォトダイオードアレイ検出器 SPD-M40 をご紹介します。さらに、低シグナル領域側ではノイズ低減により低濃度の検出精度を改善し、幅広い濃度範囲を定量が可能になりました。これにより、濃度域が異なる主成分と不純物を同時に分析・定量が実現できます。

**Keywords:** ダイナミックレンジ、直線性、吸光度、迷光、ノイズ、PDA 素子

## 1. UV-VIS 検出器と PDA 検出器の原理

光源からの光を分光して特定波長だけをフローセルに照射して目的成分の吸光度を測定する UV-VIS 検出器と異なり、PDA 検出器は様々な波長を含む光源からの光 (白色光) をそのままフローセルに照射し、フローセル通過後の光を分光してから検出を行います。原理図を Fig. 1 に示します。

原理上、PDA 検出器は目的成分の吸光度と吸収スペクトルの両方を同時に測定でき、分析の定性的な情報だけでなく、吸光度から検量線を作成して定量用途にも使用することが可能で、HPLC の検出器として広く使用されています。

## 2. 吸光度に対する迷光の影響

一般的に吸光度はランベルトベールの法則に基づいて、フローセルへの入射光の強度とサンプルセル透過光の強度を用いて以下の式で表現されます。

$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$

A : 吸光度  
I : リアルタイムのフローセル透過光強度  
I<sub>0</sub> : フローセル入射光強度

もし指定波長以外の光が分光器により射出されると、正しい吸光度の測定ができません。このような検出時に意図しない光を一般に「迷光 (Stray light)」と呼びます。迷光による影響を考慮すると、吸光度は以下の式で表されます。

$$A = -\log \frac{I+\Delta}{I_0+\Delta}$$

Δ : 迷光強度

フローセルでの吸光度が高い領域ではセルからの透過光強度が小さくなり、上記の式において迷光強度 Δ の影響が大きくなるため、迷光の影響がより顕著に現れます。Fig. 2 では、入射光に対する迷光強度の比率を 0 ~ 0.5 % まで変化させて、迷光の吸光度への影響を確認しています。迷光強度が大きくなると算出される吸光度は理想値よりも小さくなり、特に 2AU を超える領域で直線性に影響を与えていることが分かります。

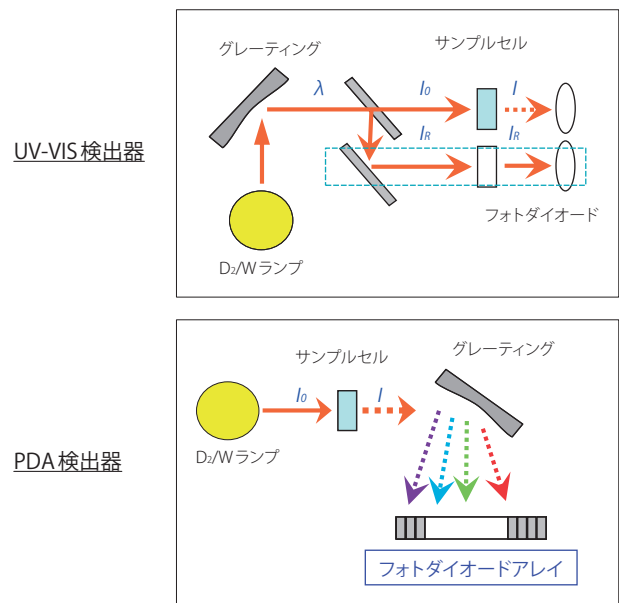


Fig. 1 UV-VIS 検出器と PDA 検出器の原理図

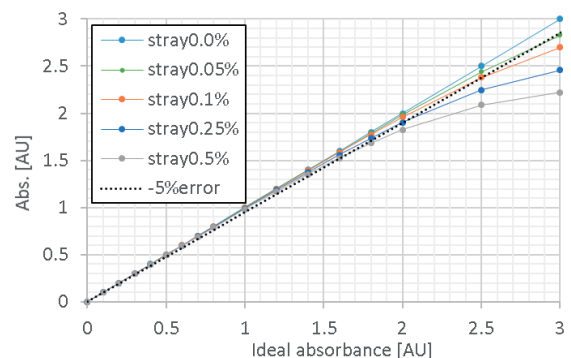


Fig. 2 迷光の吸光度への影響

Fig. 3はFig. 2の結果を用い、迷光強度による吸光度への影響を誤差率として表しています。Fig. 3により、例えば5%以内の吸光度直線性誤差の結果を得ようとした場合に、迷光が入射光に対して0.25%の強度であれば2AUまで、0.1%の強度であれば2.5AUまで担保されるという目安がわかります。このように、迷光の強度は、目的成分の定量性に大きく影響を与えることが分かります。

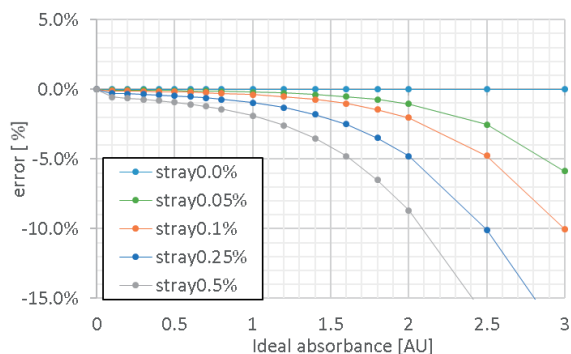


Fig. 3 迷光強度と吸光度誤差率

### 3. 迷光発生要因と低減

迷光の発生原因には光学素子や汚れによる光の反射や散乱、分光器部での光の反射や散乱、グレーティングでの想定外の光の反射や分散などが挙げられます。

特にPDA検出器では、ランプからの白色光をセルに照射し、透過光を分光し検出するため、一般的にUV-VIS検出器よりも迷光が大きくなる傾向があります。

SPD-M40は、これらの迷光要因を排除する設計で迷光量を従来の3分の1以下に低減することで、PDA検出器でありながらUV-VIS検出器と同等の直線性仕様値2.5 AU (実力値はそれ以上)を実現しました。

### 4. ノイズの低減

吸光度の直線性上限を決める要素は、前述の迷光が支配的です。一方で下限を決めるのは、検出器レスポンスのノイズになります。SPD-M40は電気系の改良などにより、ノイズ低減を図りました。

Fig. 4は、従来機との検出器ノイズの比較を示しています。特に時定数が小さい場合、大幅にノイズ値を低減できていることが分かります。

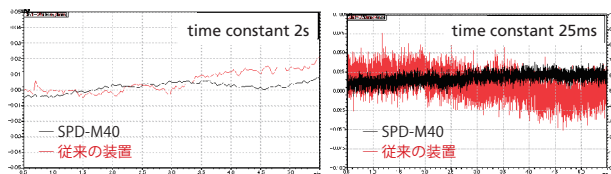


Fig. 4 ノイズの低減

### 5. ダイナミックレンジの向上

Fig. 5にピーク高さが約2.5AUとなるように分析条件と濃度を調整したケトプロフェン標準溶液を分析したクロマトグラムを示します。Fig. 6に0.5 ~ 800 mg/Lの広い濃度範囲における検量線を示します。SPD-M40では直線性の仕様値は2.5AUですが、実用上それ以上の直線性が得られています。より低ノイズを実現したことで、高濃度主成分と1mAU以下の微量不純物を高精度に同時分析することが可能になりました。面積百分率で含有量が0.1%程度の不純物成分ピークについても面積値変動係数は1%以下となり、良好な再現性が得られました。<sup>1)</sup>

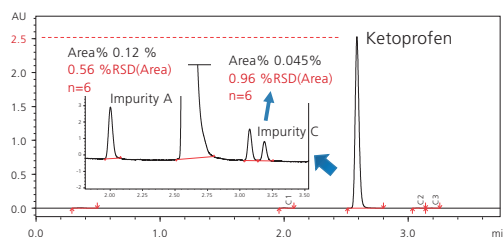


Fig. 5 ケトプロフェンと不純物の分析

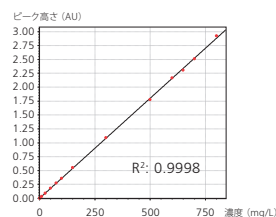


Fig. 6 ケトプロフェンの直線性

### 6. 結論

- 検出過程で発生する迷光は、直線性範囲条件に大きく影響を与えます。
- SPD-M40は迷光の影響を徹底的に軽減する設計を行い、広い直線性範囲を実現しました。
- 低ノイズ化も合わせて実現することで、低濃度から高濃度まで幅広い濃度範囲の分析に有効です。

1) アプリケーションニュースNo. L538「新型フォトダイオードアレイ検出器 SPD-M40を用いた医薬品中不純物分析」より抜粋