

# KnowItAll ソフトウェアのトレーニング

---

## 混合物の解析

# 混合物の解析

## 混合物のスペクトルを分析する方法

### 目的

この演習では、KnowItAll 情報学システムの SearchIt アプリケーションを使用して混合物分析を行う手順を示します。

### 目標

この演習では、以下の内容を学ぶことができます:

- 混合物分析の設定方法
- 混合物分析結果の解釈方法

### 背景

実験データにおける混合物のスペクトル解析は、困難な作業です。事前に分かっている場合でも、スペクトル成分を手動で分離することは、手間のかかる作業です。自動化された方法でこの解析を行うことは、全く新しいレベルの課題を生み出します。

この章では、SearchIt アプリケーションを使用して混合物解析を行う方法を紹介します。

このレッスンで使用されるトレーニングファイルは、以下の場所に保存されています

C:\Users\Public\Documents\Wiley\KnowItAll\Samples\Mixture Analysis\IR Examples

- 2つのステロイドの混合物 - ATR-IR.irf

#### KnowItAll 使用アプリケーション

- SearchIt™
- Minelt™

### KnowItAll の IR および Raman スペクトル検索アルゴリズム

KnowItAll が使用するアルゴリズムについての背景知識は役立つでしょう。IR および Raman スペクトルの比較において、KnowItAll は以下のアルゴリズムを使用しています:

## 相関

これは KnowItAll の検索でデフォルトのアルゴリズムとして採用されており、業界標準の相関アルゴリズムに準拠しています。相関アルゴリズムは、ユークリッド距離アルゴリズムと似ていますが、比較の前に各スペクトルが平均中心化されます。その後、ドット積の正規化が行われます。この手法は、ノイズのあるスペクトルやベースラインの問題を持つスペクトルに対して、特にベースラインオフセットが負のスパイクや化学的ノイズによる場合に、検索結果を改善することができます。ただし、ユークリッド距離アルゴリズムよりもわずかに時間がかかります。検索速度が遅くなるのは、データベース内の各スペクトルが比較前に平均中心化および正規化されるためです。相関アルゴリズムによって得られる検索結果は、未知の化合物がデータベースに存在しなくても、未知の化合物とスペクトル的に類似しています。相関アルゴリズムは、ピークの面積に大きく影響を受けます。広がった特徴は鋭い特徴よりも強く重み付けされます。このアルゴリズムは、ピークのシフトや相対的なバンドの強度の非線形性に対して最も寛容です。

## 相関 (クラシック)

KnowItAll 2020 以前のすべてのバージョンに存在した相関アルゴリズムは、ユークリッド距離アルゴリズムに類似していましたが、業界標準の相関アルゴリズムには準拠していませんでした。KnowItAll 2020 からは、相関アルゴリズムは業界標準に準拠し、KnowItAll での検索のデフォルトアルゴリズムとなっています。過去の検索結果を再現したいお客様のために、以前の相関アルゴリズムは「クラシックな相関」として提供されています。

## ユークリッド距離:

ユークリッド距離アルゴリズムは、2つのスペクトル間の点ごとの差を測定します。ユークリッド距離アルゴリズムによって得られる結果は、未知の化合物がデータベースに存在しない場合でも、スペクトル的に類似しています。ただし、このアルゴリズムは、未知のスペクトルが傾斜したベースラインやオフセットを持つ場合には、検索結果が劣化する可能性があります。ユークリッド距離アルゴリズムは、ピークの面積に大きく影響されます。広がった特徴は鋭い特徴よりも強く重み付けされます。また、このアルゴリズムは、ピークのシフトや相対的なバンドの強度の非線形性に対して最も寛容です。

## 一次導関数ユークリッド距離

このアルゴリズムは、未知のスペクトルにおけるベースラインの傾斜やオフセットの影響を軽減するために使用されます。ユークリッド距離アルゴリズムと比べて、一次導関数ユークリッド距離はやや検索速度が遅くなりますが、特に未知のスペクトルが2つ以上の化合物の混合物である場合、より良い検索結果が得られることがあります。一次導関数ユークリッド距離アルゴリズムは、傾斜の変化によって重要な影響を受けます。鋭い特徴は広がった特徴よりも強く重み付けされます。また、このアルゴリズムはピークのシフトに非常に敏感です。わずかなシフトでも、アルゴリズムが類似した結果を見逃す可能性があります。

**二次導関数ユークリッド距離:** 二次導関数ユークリッド距離アルゴリズムを使用して、参照スペクトルとクエリスペクトルの二次導関数を比較します。

## 最適化された補正: スペクトル検索のための画期的な技術

スペクトル検索は、研究者が材料を分類または同定するために最も重要なツールの一つですが、依然としてエラーや不完全さに悩まされています。スペクトル検索では、サンプルスペクトルを参照スペクトルのデータベースと比較します。適な一致をデータベース内で見つけるために、スペクトルは最適化された補正が行われます。これにより、計測器やアクセサリ、環境条件などの要因によって生じるスペクトル間の差異を補正することができます。

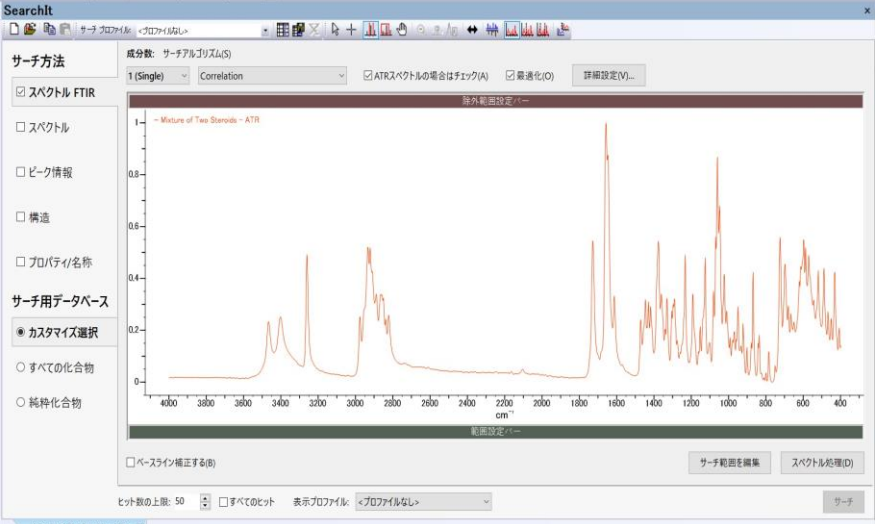
ASTM のスペクトル検索 1 に関するガイドによれば、同じ化合物の比較される 2 つのスペクトルがさまざまな理由で異なる場合、適切な一致スコアを得るためには、さまざまなアルゴリズムや手動での調整方法が存在すると述べられています。これらの方法は特定のケースでは機能するかもしれませんが、X 軸のシフトなど微妙な不一致は手動では非常に難しく、特定のスペクトルの誤りに対して柔軟に対応することはできません。一般的に使用される数学的なアルゴリズムは、欠陥のあるスペクトルにおけるこの種のエラーを補正することができません。

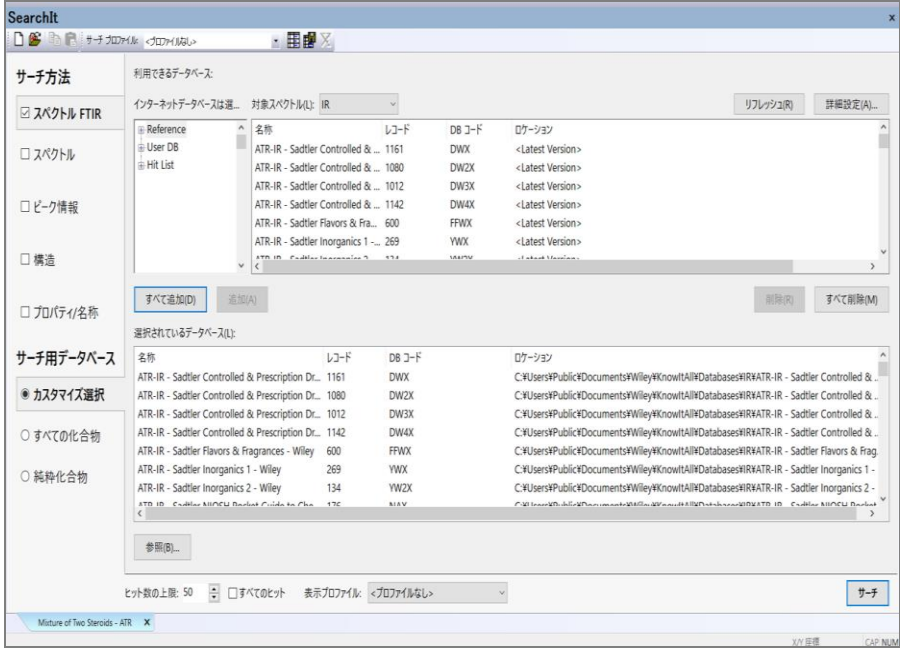
分光学の経験が浅い人々は、専門の分光学者が行うような手動の補正は行いにくいものです。彼らは自分のサンプルスペクトルに必要な補正をどのように行えば最適な検索結果が得られるのかを知ることができません。この懸念に対処するため、Wiley は特許取得済みの画期的な技術である最適化された補正 (Optimized Corrections) を導入しました。この技術は、クエリと各個別の参照スペクトルの間で最適な一致を見つけるために、複数の補正を計算上行います。この補正は、クエリと参照スペクトルの両方に対して行われます。このトレーニングガイドでは、最適化された補正技術が、単独の剛性な検索アルゴリズムや手動の方法に比べて、クエリと参照スペクトルの間でより優れた一致を実現することを実証します。また、スペクトルを検索に最適化するために、従来の手法と比べてどのように効果的な結果をもたらすかも示します。

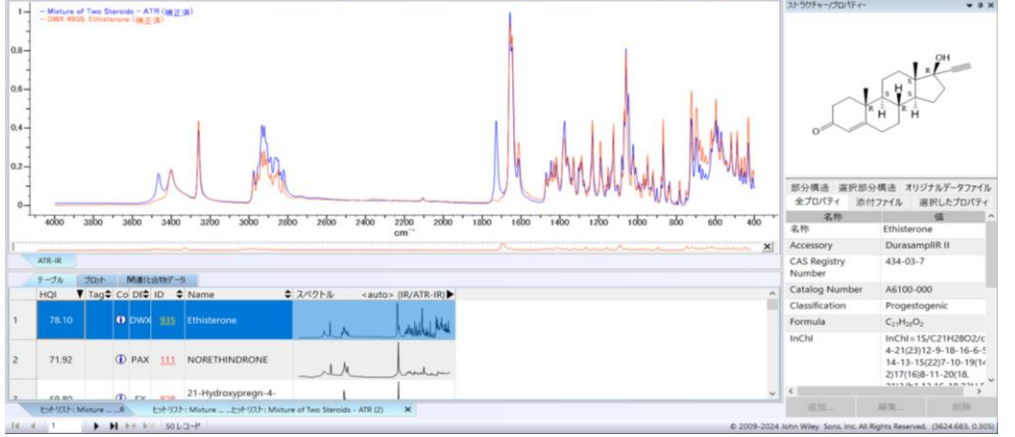

最適化された補正では、選択した範囲内での検索時にフルスペクトルを考慮します。

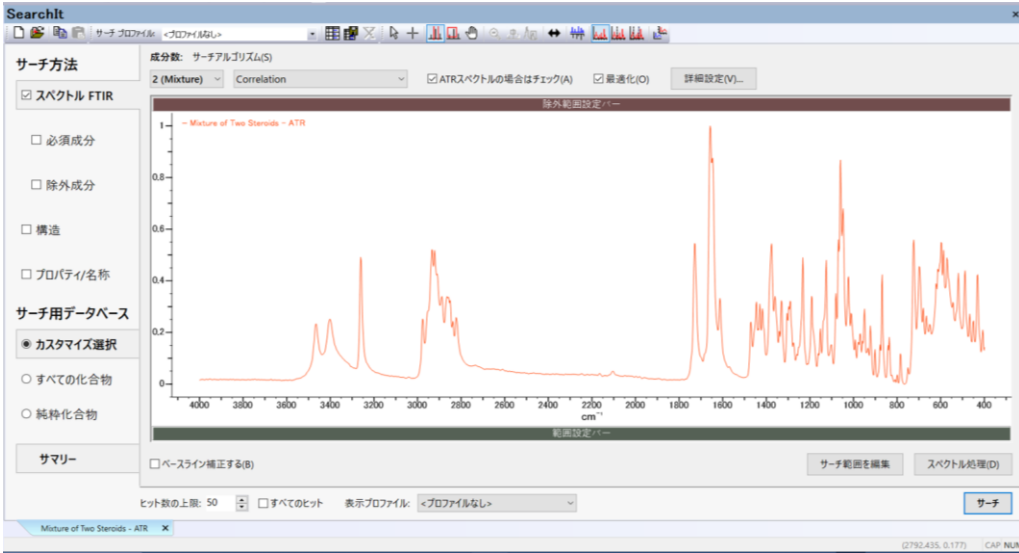
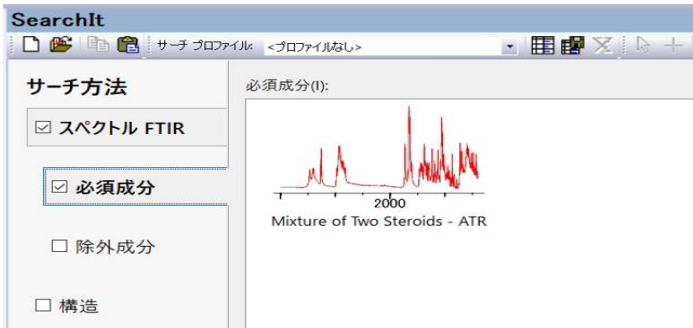
1 E2310-04 - 中赤外分光法で記録されたデータを用いたスペクトル検索におけるカーブマッチングアルゴリズムの使用ガイド (2009 年版)。ASTM インターナショナルウェブサイト。 <http://www.astm.org/Standards/E2310.htm> (2015 年 3 月 4 日アクセス)。

## 典型的な混合物分析のワークフロー

	アクション	結果
1	<p><b>Data toolbox</b> (データツールボックス) に移動し、<b>SearchIt</b> アプリケーションを開きます。</p> <p><b>Spectrum</b> をチェックし、表示されるダイアログボックスで、「<b>Open</b>」を選択します。その後、以下のパスに移動します： C:\Users\Public\Documents\Wiley\KnowItAll\Samples\Mixture Analysis\IR Examples</p> <p>「<b>Mixture of Two Steroids - ATR-IR</b>」を開きます。</p> <p>検索方法を「<b>相関</b>」に設定します。</p>	 <p>The screenshot shows the SearchIt application window. The main panel displays an ATR-IR spectrum plot titled "Mixture of Two Steroids - ATR". The x-axis represents wavenumber in cm<sup>-1</sup>, ranging from 4000 to 400. The y-axis represents intensity, ranging from 0 to 1.0. The spectrum shows several characteristic absorption bands, including a broad peak around 3400 cm<sup>-1</sup> and a sharp peak around 1700 cm<sup>-1</sup>. The left sidebar contains search options, with "Spectrum" checked. The search method is set to "Correlation".</p>

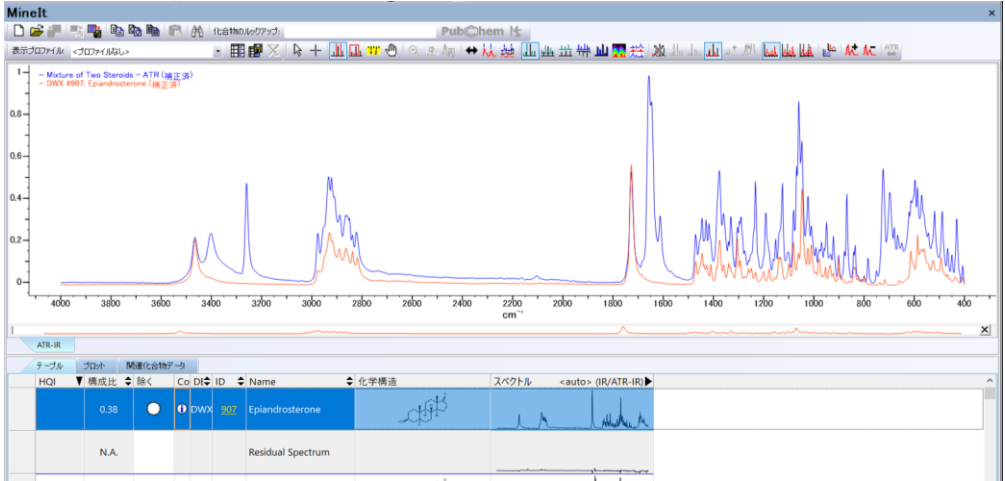
	アクション	結果
2	<p><b>Search Databases</b> の下にある「<b>User-Select</b>」をクリックします。</p> <p>スペクトル技術の制限を <b>IR</b> に設定します。</p> <p>「<b>Available for searching</b>」メニューの一番下にある「<b>Add All</b>」をクリックします。</p>	 <p>The screenshot shows the SearchIt application window. On the left, the 'User-Select' menu is expanded, and the 'Add All' button is highlighted. The main window displays a table of available databases with columns for Name, Record ID, DB Code, and Version. The table lists several 'ATR-IR - Sadtler' entries with various record IDs and DB codes (DWX, DWZX, DW3X, DW4X, FFWX, YWX, YWZX).</p>
3	<p>「<b>Search</b>」をクリックします。</p>	<p>1成分の検索結果が <b>Minelt</b> アプリケーションに表示されます。</p>

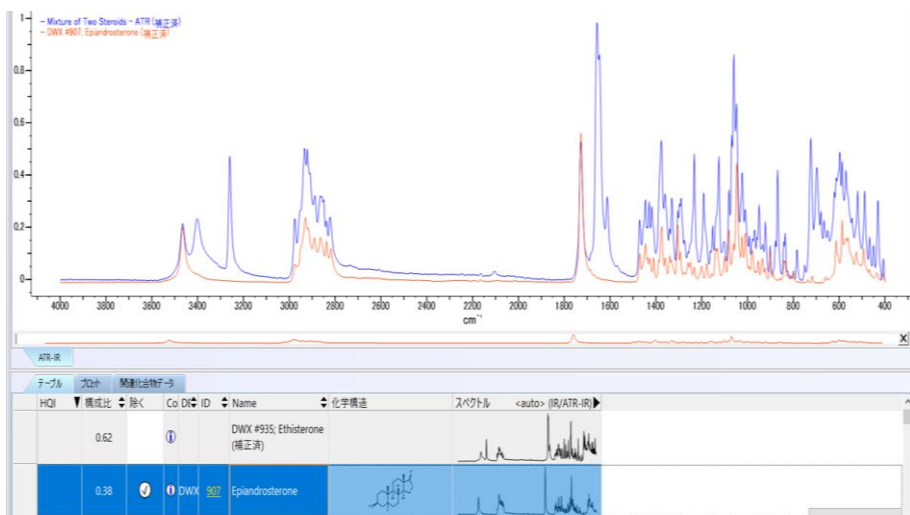
アクション	結果
	
4 最初の一致した結果をハイライトします。  編集メニューから「Copy Active Spectrum」を選択します。	

	アクション	結果
5	<p>SearchIt に戻ります、</p> <p>スペクトル FTIR ボタンをクリックしてクエリスペクトルを表示します。</p> <p>「Number of components」を 2 (混合物) に更新します。</p>	 <p>「Included Components」と「Excluded Components」のチェックボックスが表示されます。</p>
6	<p>「Included Components」にチェックを入れます。</p> <p>コピーしたスペクトルを貼り付けます。</p>	



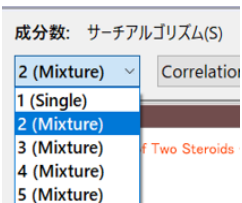
アクション	結果
<p>7 スペクトル FTIR ボタンをクリックしてクエリスペクトルを表示します。</p> <p>「Search」をクリックします。</p>	 <p>The screenshot shows the MineIt software interface. At the top, there's a browser-like address bar with 'PubChem' and a search bar. Below it is a plot of an IR spectrum with the x-axis labeled 'cm<sup>-1</sup>' ranging from 4000 to 400. The y-axis represents transmittance from 0 to 1.0. Two traces are overlaid: a blue trace and a red trace, both labeled 'Mixture of Two Steroids - ATR (補正済)'. Below the plot is a table with columns: HQI, 構成比, 除く, Co, DI, ID, Name, and スペクトル. The table has three rows: a header row, a data row for 'Mixture of Two Steroids - ATR' with HQI 100.00 and 構成比 1.00, and a 'Residual Spectrum' row with HQI N.A. and 構成比 N.A. Below the table is a small plot of the residual spectrum.</p> <p>これで、2成分の適切なマッチが得られます。</p> <p><b>注記：</b>各複合スペクトル（1行目）には、その複合物を構成する個々の成分スペクトル（中間行）と、クエリスペクトルとの差である残差スペクトル（最後の行）が添付されています。複合スペクトルは、クエリスペクトルとの類似度に基づいて順位付けされます。残差スペクトルが比較的フラットであるほど、ソフトウェアは混合物の個々の成分を正しく特定していることを示しています。また、各成分スペクトルの<b>ウェイト</b>値は、複合スペクトルへの寄与度を表しています。</p> <p>KnowItAll 2023 のリリースでは、「Weight（ウェイト）」列は「Ratio（比率）」というラベルが付けられています。この値は、成分スペクトル曲線の比率を示しています。</p>

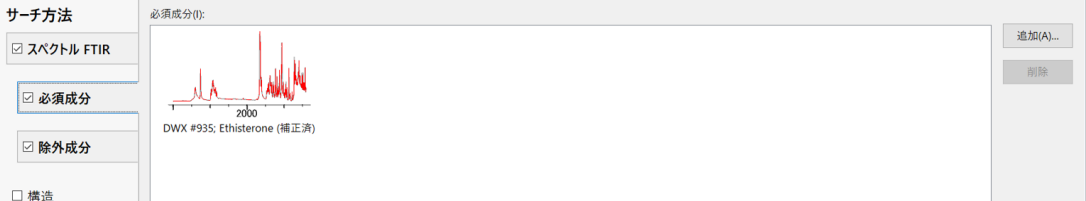
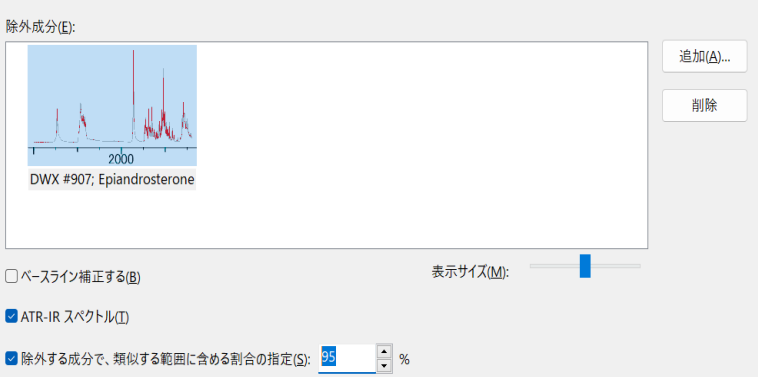
アクション	結果
<p>8 除外する成分を指定するためには、<b>Exclude (除外)</b> 列の円をチェックします。</p> <p><b>DWX 907</b> を除外するためには、<b>DWX 907</b> のチェックを入れてください。また、<b>Repeat Search (再検索)</b> ボタンが表示され、<b>DWX 907</b> を考慮せずに <b>Mixture Analysis (混合物分析)</b> を繰り返すことができます。</p>	 <p>The screenshot shows the Minelt software interface. The top part displays two IR spectra: a blue one for 'Mixture of Two Steroids - ATR (真正品)' and an orange one for 'DWX 907: Epiandrosterone (真正品)'. The x-axis is labeled 'cm<sup>-1</sup>' and ranges from 4000 to 400. The y-axis represents intensity from 0 to 1. Below the spectra is a table with columns: 'HQI', '構成比', '除く', 'Co DI', 'ID', 'Name', '化学構造', and 'スペクトル &lt;auto&gt; (IR/ATR-IR)'. The table contains one entry for 'Epiandrosterone' with a '構成比' of 0.38 and a checked '除く' box. Below the table is a 'Residual Spectrum' plot.</p> <p>注記：KnowItAll 2023 のリリースでは、「Weight (ウェイト)」列は「Ratio (比率)」というラベルが付けられています。この値は、成分スペクトル曲線の比率を示しています。</p>

	アクション	結果
9	「Repeat Search (再検索)」をクリックしてください。	<p>新しい結果には、除外された DWX 907 は含まれていません。</p> 

## 注記：

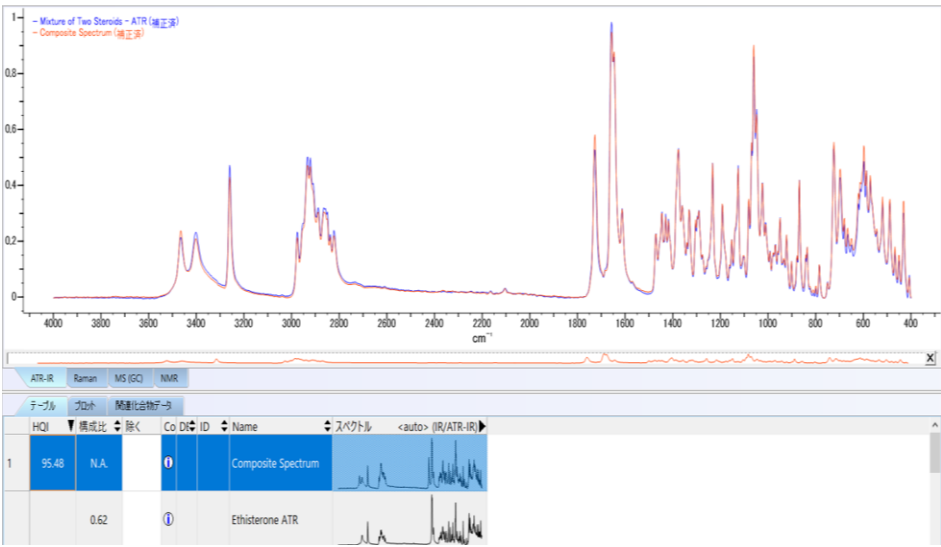
- 混合物分析を行う際には、**含まれる成分**や**除外する成分**を指定する必要はありません。単に **SearchIt** を開き、**Number of components (成分の数)** を 1 より大きい値に設定するだけで行うことができます。



<ul style="list-style-type: none"><li>ファイルから含まれる成分や除外する成分を追加するには、<b>Add (追加)</b> ボタンをクリックします。</li></ul>	
<ul style="list-style-type: none"><li>また、スペクトル的に類似したレコードを除外することも可能です。</li></ul>	

## すべての成分を合算する

	アクション	結果
1	<p><b>Data toolbox</b> (データツールボックス) で <b>SearchIt</b> アプリケーションを開きます。</p> <p><b>Spectrum</b> (スペクトル) をチェックします。</p> <p>表示される <b>Open</b> (開く) ダイアログボックスで、<b>C:\Users\Public\Documents\Wiley\KnowItAll\Samples\Mixture Analysis\IR Examples</b> フォルダに移動します。</p> <p>「<b>Mixture of Two Steroids - ATR-IR</b>」を開きます。</p> <p>検索方法を「<b>相関</b>」に設定します。</p> <p><b>Number of components</b> (成分の数) を <b>2 (混合)</b> に設定します。</p>	
2	<p><b>Included Components</b> (含まれる成分) をチェックします。</p> <p>次に、以下のファイルを <b>C:\Users\Public\Documents\Wiley\KnowItAll\Samples\Mixture Analysis\IR Examples\Components</b> フォルダから追加してください :</p> <ul style="list-style-type: none"><li>• <b>Epiandrosterone ATR-IR</b> (エピアンドロステロン ATR-IR)</li><li>• <b>Ethisterone ATR-IR</b> (エチステロン ATR-IR)</li></ul> <p>注記 : <b>Open</b> ダイアログボックスで複数のファイルを選択するに</p>	

アクション	結果
は、Ctrl キーを押しながらファイルを選択してください。	
<p>3 「Search」 をクリックします。</p> <p>注記 : View (表示) &gt; Display Mode (表示モード) から選択できるオプションを切り替えることで、異なるスペクトル表示モードを選択できます。</p>	 <p>この場合、KnowItAll はデータベース検索を行わずに、提供された 2 つの成分の可能な組み合わせを返します。</p>