

スペクトルの多変量解析による定量分析

— 蛍光X線及び赤外スペクトルの多変量解析による固体試料の定量分析 —

東 南 雅 尚
岡 田 忠 司

Quantitative Analysis by Multivariate Analysis of Spectra. Quantitative Analysis of Solid Samples by Multivariate Analysis of X-ray Fluorescence and Infrared Spectra

Masanao TONAN
Tadashi OKADA

Multivariate analysis has been applied to the quantitative analysis of x-ray fluorescence and infrared spectra. Problems arising from conventional linear regression by one variate were solved by multivariate analysis and thus a simple and rapid quantitative analysis method of these spectra was established.

The precision of the bromine contents in flame retardants determined by the multiple linear regression (MLR) was nearly equal to that obtained by conventional chemical analysis. Comparison was made for the precision of the fundamental parameter (FP) and MLR methods. Based on the principal component regression analysis (PCR) of infrared spectra, a simple and rapid analysis method has been developed for the quantitative determination of the degree of sulfonation in sulfonated aromatic polymers. The precision of PCR and MLR was compared for multivariate analysis.

1. 緒 言

ケモメトリックス (Chemometrics)^{1), 2)} は、1972年スウェーデンのS. Woldがコンピューターを駆使した化学分析データの解析を化学 (Chemistry) と計量学 (Metrics) を組み合わせた手法として名づけ、Kowalskiが“数学的手法や統計学的手法を適応し、最適手順や実験計画の立案、選択を行なうとともに化学データから得られる化学情報量の最大化を目的とする化学の一分野”と定義付けた。近年のコンピュータ

進歩によりケモメトリックス手法は多方面で活用されている。^{3), 4)} 多変量解析はケモメトリックス手法の一分野で、分析機器から得られるスペクトルや多数の変量を総合して解析する手法である⁵⁾。

ICP発光分光装置、蛍光X線装置、赤外分光装置、紫外可視吸光度計、ラマン分光装置、光電子分光装置等各種分光装置から得られるスペクトルにより物質のある目的成分を定量する場合、スペクトルの特定の波長あるいはエネルギー位置におけるシグナル強度を使用する。従来のスペクトルによる定量分析では、目

的成分量に対応して変化する特定のスペクトル位置を探し出し、予め目的成分と特定の位置のスペクトル強度との関係から検量線式を求め、未知試量のスペクトル強度を検量線式へ当てはめて目的成分量を求めている。従って、定量に使用するスペクトル強度が他の成分により影響される場合、予め目的成分を妨害成分から分離する必要があった。近年、分析装置の進歩により短時間にスペクトル測定が可能となり、妨害成分から目的成分を分離する前処理操作は定量分析の律速段階となっている。

一方、多変量解析手法の重回帰分析、主成分回帰分析、PLS (Partial Least Squares Regression) は多数の変量を使用して検量線を作成する手法であり、近年様々のスペクトルの定量分析に応用されている^{6), 7), 8), 9)}。

今回我々は、蛍光X線スペクトル及び赤外吸収スペクトルによる定量分析に、多変量解析手法の重回帰分析及び主成分回帰分析を適応し、従来の一変数による検量線法の問題を解決し、多変量解析がスペクトル解析の有効な手段であることを確認した。以下その内容について報告する。

2. 多変量解析

多変量解析法は多変量のデータの持つ特徴を要約し、あるいは総合するための手法で³⁾、重回帰分析、主成分分析、因子分析、クラスター分析等様々な手法がある。

本研究では、多変量解析法の回帰分析で使用される重回帰分析及び主成分回帰分析を使用して、スペクトルによる定量法を検討した。

従来のスペクトルによる定量分析では、特定の波長あるいはエネルギー位置における信号強度を個別に扱って検量線を作成していた。多変量解析では、各波長あるいは各エネルギー位置の信号強度を同時に複数扱って検量線を作成する。

以下本研究で使用した重回帰分析及び主成分回帰分析を簡単に説明する。

〔1〕 重回帰分析

重回帰分析は元素含有量等の目的変数を分析機器等から得られる複数の説明変数の線形式で表わす方法である。目的変数をY、説明変数をXとすると、従来の検量線は下記(1)式で示される。

重回帰分析は下記(3)式で示すように、複数の説明変数 ($X_1, X_2, X_3 \dots X_i$) の線形式で目的変数Yを

表わす。

$$Y = aX + b \quad \dots\dots(1)$$

$$Y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + b \quad \dots\dots(2)$$

$$Y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + \dots\dots a_i X_i + b \quad \dots\dots(3)$$

従来の検量線は、目的変数(定量対象となるもの; 例えば目的元素濃度)と説明変数(実験や測定で得られる値: 例えば蛍光X線のある波長における強度、赤外吸収スペクトルのある波数における吸光度)を直線で関係づけたが、重回帰分析では複数の変数を座標軸とする平面で関係づける方法である。最も簡単な例は、説明変数が2つの場合で、(2)式は三次元空間上の平面を表わす式となる。変数が三つ以上になると図示できないが、(3)式は超平面を表わす線形式となる¹⁰⁾。このように説明変数の数が増えるとデータの説明能力が向上するため、従来の一変数検量線で説明が難しい現象をうまく説明できる可能性が出てくる。

但し、説明変数を多数使用する場合、検量線作成には多数の標準試料が必要になるという欠点がある。例えば、従来の検量線であれば最低2つの標準試料で検量線を作成できたが、重回帰分析では、変数の数に応じて、多数の標準試料が必要となる。また説明変数間に高い相関関係がある場合、多重共線性が生じ、回帰係数が一義的に求まらないという計算手法上の問題もある^{1), 11)}。

〔2〕 主成分回帰分析

主成分回帰分析は、多くの説明変数データを主成分分析により少ない主成分に要約した後、要約した主成分を説明変数として重回帰分析する方法である。主成分分析 (Principal Component Analysis) は、多数の説明変数の情報を互いに無相関の少数の主成分 (Principal Component) に要約する手法である。

従って、要約された主成分を使って重回帰分析すれば、多重共線性の問題が起こらない¹⁾。

また、主成分分析により変数の数が減少するため、検量線用の標準試料を少なくすることが可能となる。主成分分析を簡単に言えば、元の説明変数を空間座標系の各軸と考え、座標軸の回転及び移動作業を行ない、分散の大きな軸に注目し分散の小さな座標軸を無視して、より低い次元の座標軸で表わそうとする方法である。変換した軸を主成分といい、変換後の各軸の値に相当する座標点を主成分得点という。

主成分回帰分析による定量分析は、主成分分析で得られた主成分を説明変数として線形の検量線式を作成

し、未知試料の主成分得点を検量線式へ代入して目的の値を求めることである。

3. 実験

[1] 試料及び前処理

蛍光X線スペクトルの定量検討では、臭素系難燃剤として、テトラブロモビスフェノールA、臭素化ポリスチレン、デカブロモジフェニルオキシドの粉末試料をプレス成形したものを使用した。

赤外吸収スペクトルの定量検討では、スルホン酸基含有芳香族系重合体の粉末をKBr錠剤法で作成したものを使用した。

[2] 装置

蛍光X線装置は理学電気株製System3080波長分散型蛍光X線装置を使用し、Table 1 に示す条件下で測定した。赤外分光装置はパーキンエルマー社製System 2000FTIRを使用し、通常の透過モードで400~4000 cm^{-1} の波数領域を測定した。

[3] 計算ソフト

重回帰分析、主成分回帰分析の計算には、市販ソフトの“統計解析ハンドブックfor Win-多変量解析-”¹²⁾を使用し、蛍光X線の理論計算であるファンダメンタルパラメーター計算は、自作ソフトの“KAKENFP”¹³⁾を使用した。

赤外吸収スペクトルは、透過率を吸光度変換したものを定量用スペクトルとして使用した。

4. 結果及び考察

[1] 蛍光X線スペクトルによる臭素系難燃剤中のBrの定量¹⁴⁾

Fig. 1 に代表的な臭素系難燃剤であるテトラブロモビスフェノールA、臭素化ポリスチレン、デカブロモジフェニルオキシドの構造式と臭素含有量を示す。

臭素系難燃剤はBrを多量に含む有機化合物である。

一般に、有機物中のハロゲンはFig. 2 に示す元素分析法で分析される。臭素系難燃剤中の主成分Brや不純物C1もこの元素分析法で定量できる。この方法は正確な定量値が得られる反面、前処理操作が煩雑で、分析操作に時間を要するという課題を抱えている。蛍光X線分析は、固体試料の無機元素定量に威力を発揮する分析法であるが、有機物中の重元素を測定する場合、X線強度が飽和する問題がある¹⁵⁾。蛍光X線分析法で難燃剤中臭素の分析ができれば、前処理時間が大幅に短縮され、分析の効率化を促進できる。

(1) 蛍光X線分析の課題

Fig. 3 は難燃剤中に不純物として含まれるC1について、含有C1量とC1-K α X線強度の関係を示したものである。両者は良好な相関関係にあり、未知試料のC1含有量は、C1-K α 強度を蛍光X線装置で測定し、Fig. 3 の関係から、迅速に定量できる。

一方、Fig. 4 は臭素含有量の判明している難燃剤に

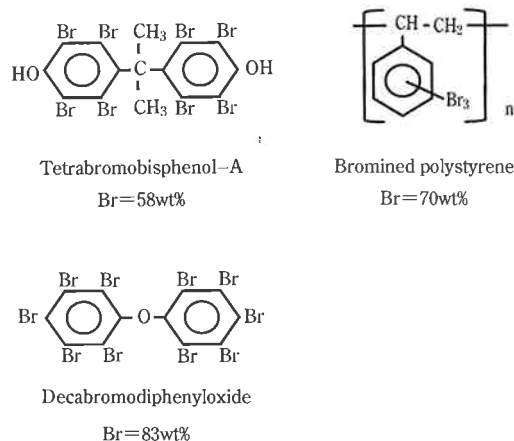


Fig. 1 Structural formula of brominated flame retardants.

Table 1 XRF instrument and measurements conditions

Instrument conditions	Measurements conditions			
System3080 RIGAKU CO.LTD.	X-ray	Crystal	2 θ	counting time(sec)
X-ray tube Rh	BrK α	PET	13.90	10
Voltage(kv) 40	BrL α	PET	146.50	10
Current(mA) 50	ClK α	Ge	92.60	100
Path Vacuum(< 1 Pa)	CK α	RX-50	32.60	100
diaphragm(mm) 10	Rhcom	LiF	18.55	100
detector SC(Rhcom)				
F-PC(others)				

ついて、Br含有量とBrの蛍光X線強度の関係を示したものである。BrのX線強度はBr含有量に依存せずほぼ一定である。ここで有機物中のBr含有量とBrX線強度の関係を理論計算したものをFig. 5に示す。臭素系難燃剤のBr含有量は一般に50wt%以上である。Fig. 5からBr含有量が50%以上の有機物では、BrのX線強度はほとんど飽和して変化量が非常に小さい。Fig. 5の関係をjつて従来の一変数による検量線を作成した場合、極わずかなX線強度変化で大きな含有量変化となる。Br含有量60wt%の試料を測定した場合を想定すると、BrのX線強度が1%変動すると、Br含有量は46~84wt%と相対値で最大約40%も定量値

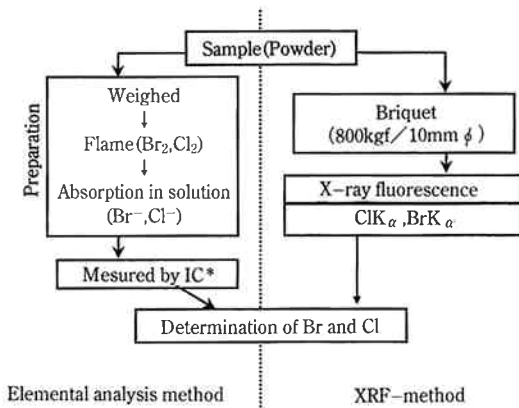


Fig. 2 Schematic of halogen analysis in flame retardants.

*Measured by ion chromatography.

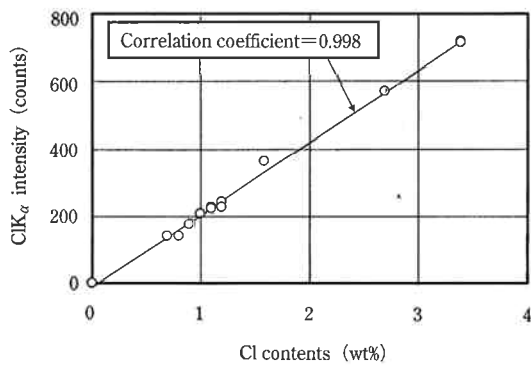


Fig. 3 Calibration curve for chlorine in flame retardants.

Samples are bromine flame retardants.

Chlorine contents were determined by elemental analysis method.

ClK α intensity are net peak height subtracted background.

が変動してしまい、機器による測定誤差がBr定量値に大きく影響する。

Fig. 6は臭素系難燃剤を蛍光X線測定した場合、得られる各元素の蛍光X線スペクトルを模式的に示したものである。難燃剤の蛍光X線スペクトルからは、Br-K α 以外にBr-L α 、C-K α 、Cl-K α 、励起X線のK α (RhK α)、励起X線のコンプトン散乱X線 (Rhcom)等複数の情報を得ることができる。これら複数の情報と、Br含有量を関係づけた検量線式を作成するために重回帰分析を適応する。

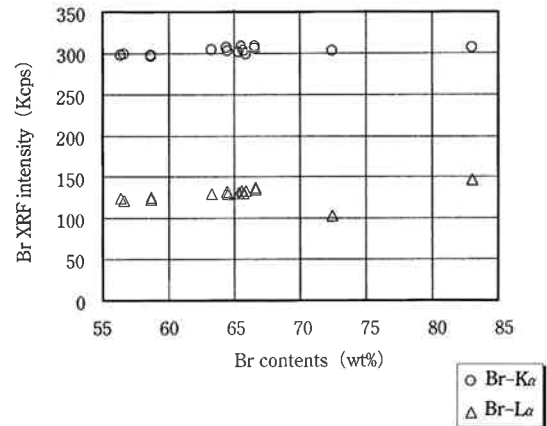


Fig. 4 Relationship between Br contents and Br x-ray fluorescence intensity.

Samples are bromine flame retardants.

Br contents were determined by elemental analysis method.

XRF-intensity are net peak height subtracted background.

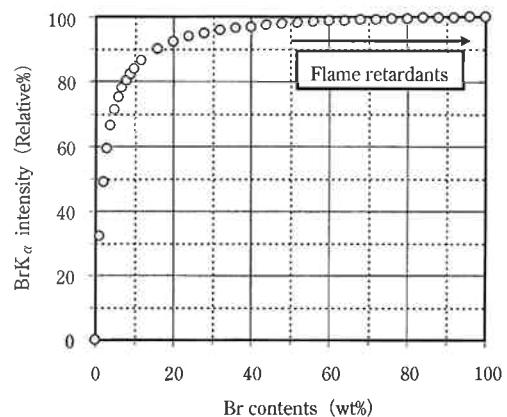


Fig. 5 Relationship between BrK α intensity and bromine contents in organic matrix.

BrK α intensity was calculated by FP method for organic matrix. (normalized : Br+C=100wt%)

(2) 重回帰分析

Fig. 7 は重回帰分析により、測定した複数の蛍光 X 線強度と、Br 含有量を関係づける検量線作成の過程を示したものである。従来は Br 含有量を単一の Br の X 線強度を使って、二次元の直線で最適化して検量線を作成したが、臭素系難燃剤の場合、Fig. 4、5 で説明したように Br X 線強度の飽和現象があり、直線関係では良好な検量線を得ることができない。Br-L_αX 線に Rhcom の X 線強度を変数として追加し、平面を表す式にすれば、Br 含有量が測定 X 線強度でかなり説明できる。

Fig. 8 は Fig. 7 の 3 次元グラフを平面と平行な方向から見たものである。測定点が二つの X 線強度を変数とする平面近くに分布しており、Br 含有量と測定 X 線の関係がうまく表現できている。このように実験で得られている変数をつずつ追加して、目的の Br 含有量と関係づける線形式をモデル化する方法が、重回帰分析である。図示できるのは三次元までであるが、計算上は次元数の制限がない。最終的には、変数の数及び計算値と実験値の誤差が最小になるように各変数の係数を決定する。

本難燃剤中臭素の場合、下記(4)式で示す Br-L_α、Cl-K_α、C-K_α、Rhcom の四つの X 線強度を変数とした重回帰式で最適化できた。

$$\text{Br}(\text{wt}\%) = a \times \text{BrL}_\alpha + b \times \text{ClK}_\alpha + c \times \text{CK}_\alpha + d \times \text{Rhcom} + e \quad \dots\dots(4)$$

a ~ e : 偏回帰係数

BrL_α, ClK_α, CK_α, Rhcom : バックグラウンド補正後強度

(3) 定量精度

Fig. 9 は、検量線式算出で使用しなかった臭素系難

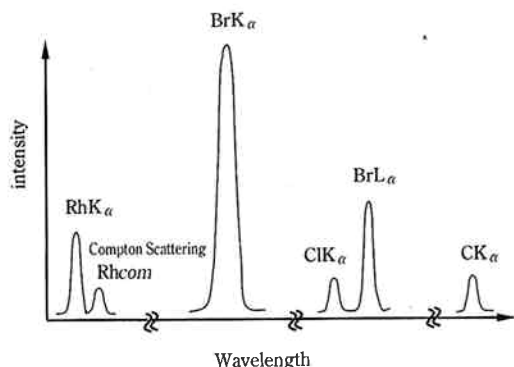


Fig. 6 XRF Spectra of flame retardants.

Rh-K_α used as incident Xray.

燃剤試料を未知試料として、重回帰分析と従来法の定量値を比較したものである。重回帰分析で得た検量線式を使用して算出した未知試料の Br 定量値を元素分析法による値と比較すると、相対誤差は 2% 未満と正確な分析値が得られ、更に、再現性を示す相対標準偏差は 0.6% と非常に良好であった。このように従来法と同等の精度で定量できる分析法を確立できた。

以上のように、蛍光 X 線分析において軽元素中の重元素定量時に問題となる X 線強度の飽和问题を、複数の X 線強度を使用して重回帰分析することで解決できた。

(4) FP法との比較

蛍光 X 線分析で複数の X 線強度を使用して定量す

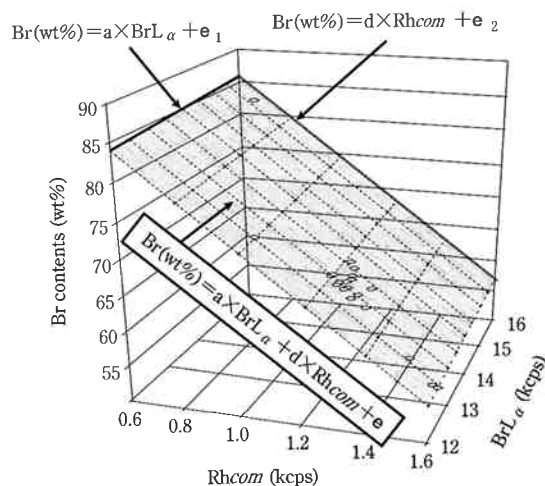


Fig. 7 Multiple linear regression between bromine contents and XRF intensities.

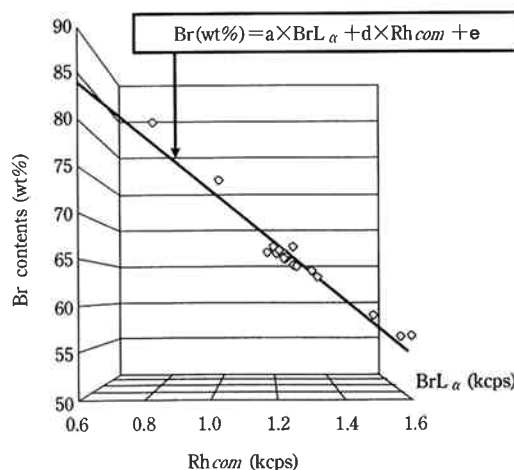


Fig. 8 Multiple linear regression between bromine contents and XRF intensities.

る手法に、理論計算を利用したファンダメンタルパラメーター法 (FP法) がある。FP法の特徴については既報¹³⁾ に詳細を記した。

臭素系難燃剤中のBr定量について、FP法と重回帰分析法の定量精度を比較した結果をTable 2 に示す。定量精度の評価は、Table 2 に示す相対誤差平均 (ARE) と相対標準偏差 (RSD) を指標とした。ARE及びRSDのいずれも重回帰分析の方が良好であった。Br-K α 線を使用したFP法において、誤差が大きくなった。蛍光X線の検量線法及びFP法のいずれにおいても、標準試料と未知試料で粒子径に差がある場合、定量分析で誤差を生じることが知られている¹⁶⁾。Fig. 10に各種難燃剤のSEM写真を示すが、試料により粒子径が異なり、この粒径効果がFP法の誤差になっていると考えられる。分析深さに相当するBr X線の臨界厚さを計算すると、Br含有量56wt%の場合、Br-K α で1100 μ m、Br-L α で70 μ mとなり、Br-K α を使用すると深い領域まで計算される。従って、粒径効果が顕著に表れて誤差が大きくなったものと考えられる。

一方、重回帰分析の場合、検量線作成時に様々な粒子径のものを使用しているため、この粒径効果が平均化され、その結果、誤差が小さくなったものと考えら

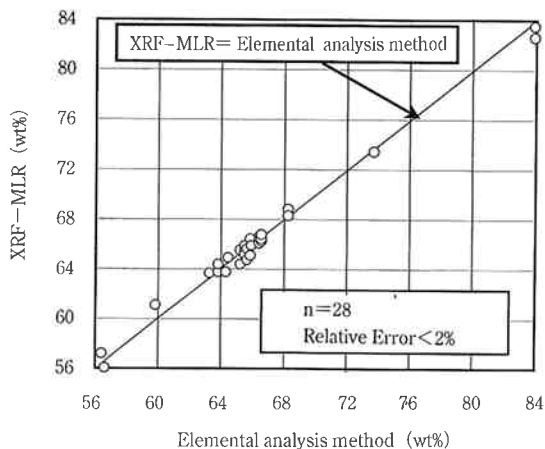


Fig. 9 Comparison of elemental analysis method and XRF-MLR method for determination of bromine in flame retardants.

Relative Error are absolute value.

$$\text{Relative Error} = \left| 100 \times \frac{(\text{XRFMLR}) - (\text{EA})}{(\text{EA})} \right| (\%)$$

XRFMLR is determination of bromine by XRF-MLR method.

EA is determination of bromine by elemental analysis method.

れる。

試料の粒子径分布が小さい場合、標準試料が1つで定量できるFP法が有利であるが、様々な粒子径の試料を分析対象とする場合、重回帰分析が有利となる。

〔2〕 赤外吸収スペクトルによるスルホン化度の定量

スルホン酸系分散剤中のスルホン化度は水溶解性、分散性等の物性値に大きく影響するため、新規分散剤の開発及び製品管理上、迅速かつ高精度に分析する必要がある。

スルホン酸基を含有する芳香族系重合体中のスルホン化度の定量法として、従来二つの方法が用いられてきた。一つは試料中の全S含有量から求める元素分析法で、もう一つはNMRによる方法である。いずれの方法も分析上の課題を抱えている。

赤外吸収スペクトルは有機物の情報を迅速に得る有効な手段である。従って、赤外吸収スペクトルにより

Table 2 Precision of each analysis method

Method	ARE (%)	RSD (%)
MLR	0.2	0.6
FP(Br-L α)	0.5	0.8
FP(Br-K α)	1.3	1.0
n	28	10

$$\text{Average of relative error (ARE)} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\text{XRFMLR}_i - \text{EA}_i}{\text{EA}_i} \times 100 \right)^2}$$

n is number of measured samples.

XRFMLR is determination of bromine by MLR method.

EA is determination of bromine by elemental analysis method.

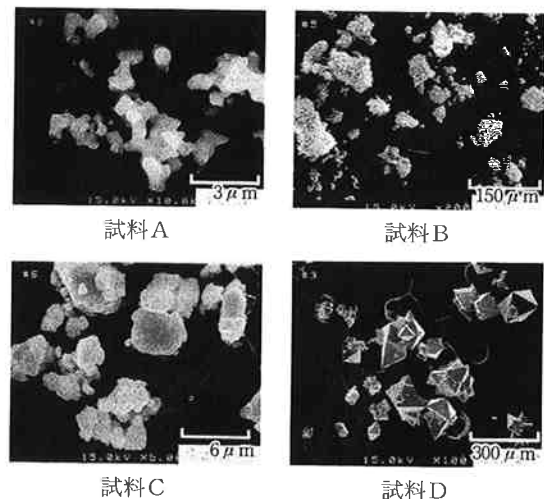


Fig. 10 SEM photograph of bromine flame retardants.

スルホン化度が定量できれば、迅速な分析法が確立できる。しかし、赤外吸収スペクトルにより定量分析を行なう場合、二つの課題がある。一つは試料の赤外透過率を一定にすること、もう一つは、目的成分を定量するための赤外吸収ピークをみつけ出し、良好な検量線を作成することである。前者の透過率問題は、試料調整もしくはスペクトルの規格化等の処理で解決できるが、目的成分定量のための検量線作成は難しい。

(1) 元素分析及びNMRによるスルホン化度の定量

本研究で使用した芳香族系重合体の構造式及び、従来の元素分析法によるスルホン化度の算出方法を Fig. 11 に示す。スルホン酸基を含有する芳香族系重合体は大きく2つの繰り返し単位に分けられ、繰り返し単位の割合から、Fig. 11 に示す①式でスルホン化度が定義される。

元素分析法は試料中の全S量を求め、各繰り返し単位の分子量から、Fig. 11 の②式でスルホン化度を計算する。スルホン酸系分散剤は芳香族系重合体を硫酸等で処理して、スルホン酸基を導入する場合がある。従って、未反応の硫酸が硫酸塩として試料中に残存する場合が生じる。この場合、元素分析法では不純物の硫酸塩もスルホン酸基として計算するため、正の誤差を生じることになる。

一方、Fig. 12 に示すNMRによる方法は、芳香族環

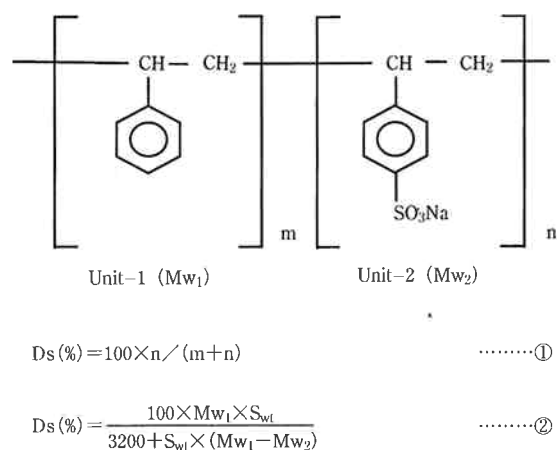


Fig. 11 Determination of degree of sulfonation from sulfur weight content in sample by elemental analysis method.

Degree of sulfonation $Ds(\%)$ was defined expression ①.

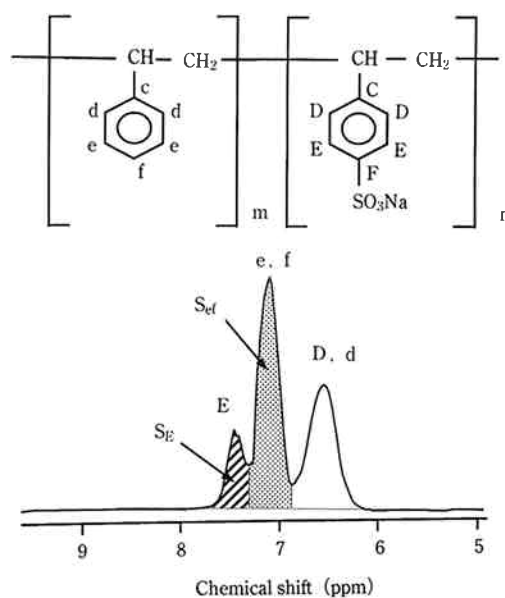
S_{wt} is sulfur weight content in sample by elemental analysis method.

Mw_1 and Mw_2 are molecular weight of Unit-1 and Unit-2, respectively.

に結合したスルホン酸基の影響により、ケミカルシフトを生じるプロトンのシグナル強度を使用して定量するため、元素分析法の不純物硫酸塩の問題は発生しない。従って、現在最も正確なスルホン化度が求まる方法と考えられる。しかし、NMR測定する場合、試料を有機溶媒であるジメチルスルホキシドの重水素置換体（以下d-DMSOと記す）へ溶解する必要がある。スルホン化度の高い芳香族系重合体はd-DMSOへ溶解しないためNMR法が使えない。従って、種々の重合体のスルホン化度を分析するためには、元素分析法とNMR法の両者を使用する必要があり、他の簡便かつ高精度な分析法確立が要求される。

(2) スルホン化度と赤外吸収スペクトル

種々のスルホン化度の試料について、赤外吸収スペクトルを測定した結果Fig. 13に示すように、スルホン化度の増加に伴い 1411cm^{-1} のピークの増加が認められた。そこで、 1411cm^{-1} のピーク強度を使用して検量線作成を試みた。尚、試料の赤外透過率を一定にするため、内部標準として芳香族重合体の直鎖骨格のCH伸縮に相当する 2924cm^{-1} の吸光度ピークを使用した。つまり、 1411cm^{-1} と 2924cm^{-1} の吸光度比を使って検量線作成を検討した。



$$Ds(\%) = \frac{100 \times (3 \times S_E)}{(3 \times S_E + 2 \times S_{ef})} \quad \dots\dots\dots ③$$

Fig. 12 Determination of degree of sulfonation by ^1H -NMR spectrum.

S_E and S_{ef} are each net area subtracted background.

Fig. 14は、従来法で求まっているスルホン化度と、 1411cm^{-1} と 2924cm^{-1} の吸光度比の関係を示したものである。相関係数は0.943と高い相関関係が認められるものの、ばらつきが大きく検量線としては不十分である。

(3) 主成分分析

主成分分析は多くの情報を集約、あるいは相互の相関関係の調査に有益な方法である。

本検討では、スルホン化度と相関関係の深い赤外吸収ピークの抽出に主成分分析法を適応した。

まず、従来法でスルホン化度が求まっている13の試料の赤外吸収スペクトルから、11の共通したピークを抽出した。代表的な赤外吸収スペクトルをFig. 15に示す。赤外吸収スペクトルは各測定透過率を統一するため、 2924cm^{-1} の吸光度が1となるように規格化し、

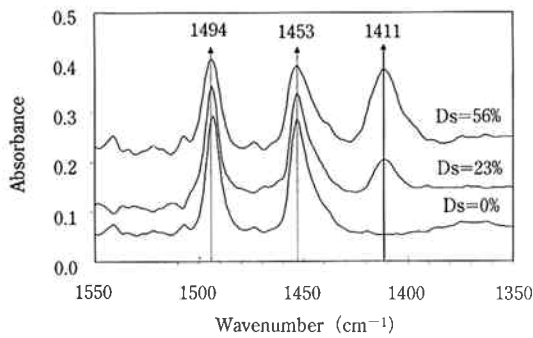


Fig. 13 IR spectra of some sulfonated polymers.

Peak intensity of 1411cm^{-1} is characteristic for degree of sulfonation. Ds is degree of sulfonation determined by NMR method. Each spectra normalized by peak intensity of 2924cm^{-1} .

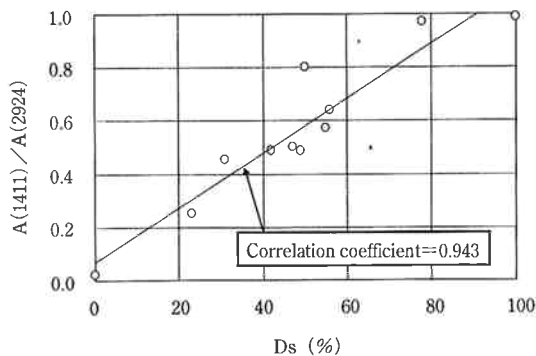


Fig. 14 Relationship between degree of sulfonation determined by conventional methods and absorbance ratio of 1411cm^{-1} .

$A(1411)$ and $A(2924)$ are net absorbance of 1411cm^{-1} and 2924cm^{-1} subtracted linear background, respectively.

主成分分析には残りの10ピークの吸光度を使用した。抽出した10ピークの吸光度とスルホン化度を変数として、主成分分析を実施した結果をTable 3に示す。Table 3から、変動の一番大きな成分が要約される第一主成分(PC1)とスルホン化度(Ds)の相関が、0.981と最も高く、主成分分析がうまくいっていることがわかる。次に、PC1と元変数との相関関係を見ると、 1411cm^{-1} 、 1453cm^{-1} 、 1494cm^{-1} の三つの吸

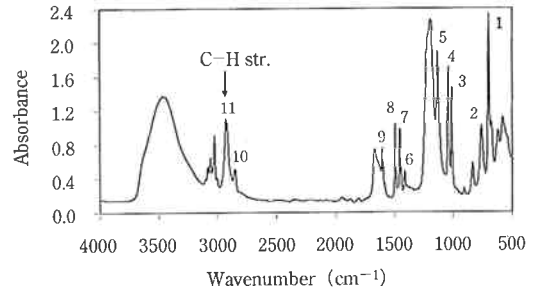


Fig. 15 IR spectrum of sulfonated polystyrene.

Peak 11 is internal standard peak that is assigned to the C-H stretching

Table 3 Correlation coefficient between principal components and original explanatory variables

Original explanatory variable	PC 1 *	PC 2	PC 3
A(699)**	-0.787	-0.536	0.098
A(758)	-0.705	-0.140	0.645
A(1010)	0.884	-0.431	0.143
A(1039)	0.829	-0.528	0.160
A(1128)	0.598	-0.649	0.086
A(1411)	0.971	0.071	-0.097
A(1453)	-0.942	-0.103	0.026
A(1494)	-0.984	0.072	0.022
A(1602)	-0.542	-0.552	-0.584
A(2851)	0.250	0.926	0.031
Ds(%)***	0.981	0.063	0.039
Eigenvalues	7.061	2.379	0.833
Proportion(%)	64.2	21.6	7.6
Cumulative proportion (%)	64.2	85.8	93.4

Thirteen samples data(n=13) used for calculation of principal component analysis.

*PC 1, PC 2 and PC 3 are principal components.

**A(i) is the net absorbance of wavenumber i subtracted background.

***Ds(%) is degree of sulfonation by conventional methods.

光度との相関が0.9以上と高く、スルホン化度の定量にこれら三つの元変数を使えばよいことがわかる。

以上のことから、主成分回帰に使用する元変数は上記3波数の吸光度を使用すればよいと判断される。

(4) 主成分回帰分析

元変数として、選択した三つの吸光度を使って再度主成分分析を実施した結果を、Table 4に示す。Table 4の寄与率から、元変数の変動のうち各主成分が説明している割合を知ることができる。第一主成分のPC 1だけで元変数の変動の95.5%を表わしていることがわかる。つまり、スルホン化度の異なる13の試料の赤外吸収スペクトルから抽出した三つの波数の吸光度は、様々な変動をしているが、主成分分析によって第一主成分に集約した情報は、元変数の変動の95.5%を説明していることになる。従って、主成分回帰には第一主成分のPC 1だけで十分と判断される。

次に、第一主成分の集約した情報とスルホン化度を線形式で関係づける回帰分析を実施する。

本研究の場合、スルホン化度を第一主成分のPC 1だけを説明変数として関係づけるため、従来の一変数の検量線作成と同様になる。

13試料の赤外吸収スペクトルの3変数を使った主成分分析で得られた主成分得点と、スルホン化度の関係をFig. 16に示す。第一主成分のPC 1とスルホン化度の相関係数は、0.984と良好な検量線が得られ、PC 1を使ったスルホン化度の正確な定量分析が期待できる。

Table 4 Correlation coefficient between principal components and selected original explanatory variables

Original explanatory variable	PC 1 *	PC 2	PC 3
A(1411)**	0.988	0.038	0.151
A(1453)	-0.975	-0.200	0.096
A(1494)	-0.969	0.240	0.057
Eigenvalues	2.866	0.099	0.035
Proportion(%)	95.5	3.3	1.2
Cumulative proportion (%)	95.5	98.8	100

Only selected original explanatory variable in thirteen samples data(n=13) used for calculation of principal component analysis.

*PC 1, PC 2 and PC 3 are principal components.

**A(i) is the net absorbance of wavelength i subtracted background.

(5) 定量精度

未知試料として検量線作成に使用しなかった試料12点について、赤外吸収スペクトル主成分回帰分析法(以下IR-PCR法と記す)と、従来法によるスルホン化度の定量値を比較したものをFig. 17に示す。ほとんどの試料について両者の定量値は良い一致を示しており、IR-PCR法でスルホン化度が良好に求まることが判明した。唯一、従来法でスルホン化度が86%となっ

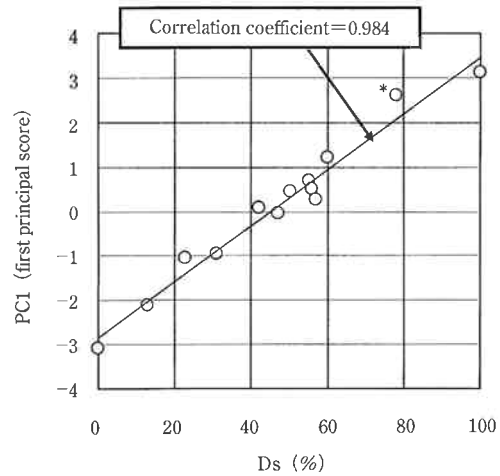


Fig. 16 Calibration curve of degree of sulfonation ratio by PCR of first principal score.

Degree of sulfonation Ds(%) was determined by NMR method except *data.

*Degree of sulfonation Ds(%) was determined by elemental analysis method.

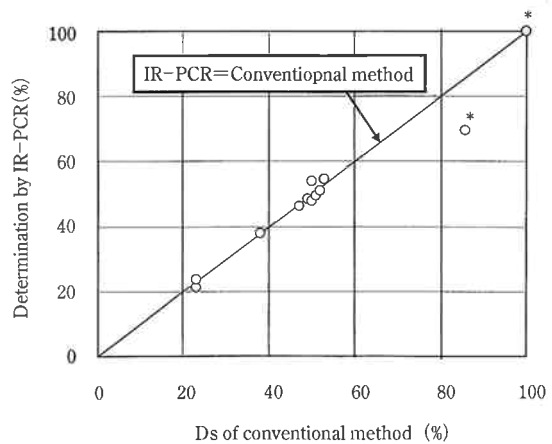


Fig. 17 Comparison of conventional method and IR-PCR for determination of degree of sulfonation in polymers.

Ds(%) was determined by conventional method that is used by NMR method and elemental analysis method.

*Ds(%) was determined by elemental analysis method.

た試料について、IR-PCR法では69%とかなり低い定量値となった。この原因は不純物の硫酸塩の影響で、元素分析法のスルホン化度が高い値を示したものと考えられる。

(6) 主成分回帰分析と重回帰分析

先の蛍光X線スペクトルで検討した重回帰分析をスルホン化度の定量へ適応し、主成分回帰分析法との定量性の違いについて検討した。1411cm⁻¹、1453cm⁻¹、1494cm⁻¹の三つの吸光度がスルホン化度と相関することが判明しているため、これら三つの吸光度を説明変数としてスルホン化度を重回帰分析すれば、検量線を作成することができる。スルホン化度の定量について、主成分回帰分析と重回帰分析の定量精度を比較した結果をTable 5に示す。先の蛍光X線スペクトルで使ったARE及びRSDを用いて定量性を評価した。まず検量線作成に使用した標準試料について、主成分回帰分析法のAREが3.0%であるのに対して、重回帰分析法は2.6%と良好である。一方、未知試料の定量

については、主成分回帰分析が1.1%であるのに対して、重回帰分析は1.9%と約2倍近く悪くなっている。このことは以下に述べる様に、検量線作成と未知試料定量の分析過程の差が反映されていると考えられる。

Table 5 Precision of each analysis method for determination of degree of sulfonation in aromatic polymers

Method	ARE _{un} (%)	ARE _{std} (%)	RSD(%)
PCR	1.1	3.0	2.9
MLR	1.9	2.6	3.7
n	12	13	9

$$\text{Average of relative error (ARE)} = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{IR_i - CM_i}{CM_i} \times 100 \right)^2} (\%)$$

n is number of measured samples.

IR is Ds(%) determined by multiple analysis method of PCR or MLR.

CM is Ds(%) determined by conventional method of NMR or Elemental analysis.

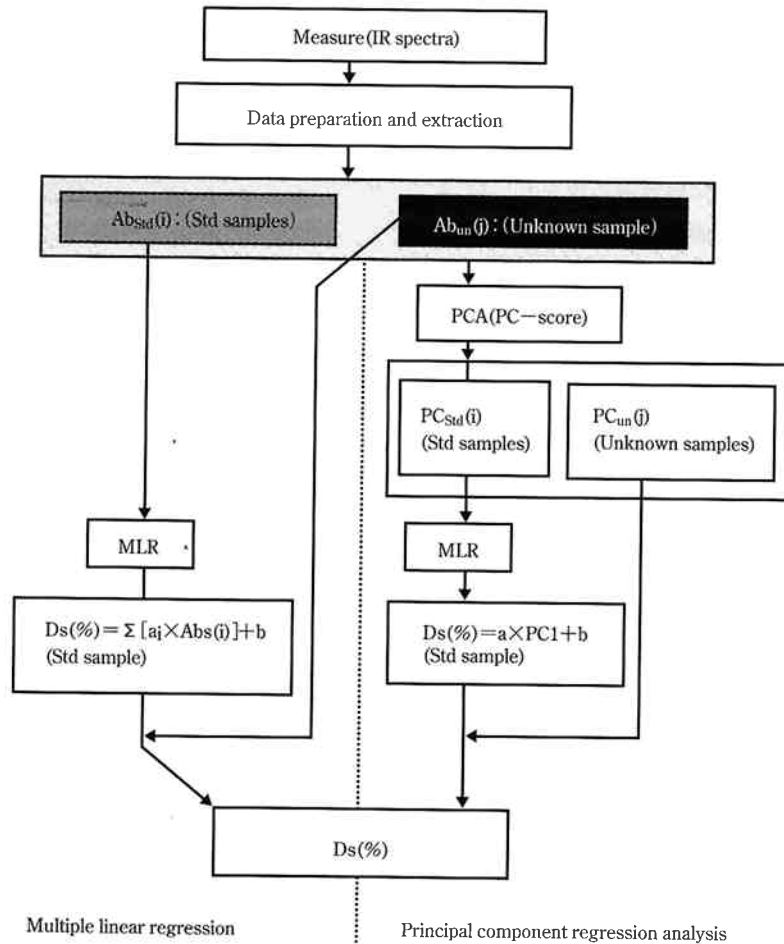


Fig. 18 Flow diagram of multivariate analysis.