

X 線回折パターンの多変量解析による混合酸化物中の 酸化ケイ素と酸化アルミニウムの定量

奥山 修司, 三井 利幸^{®*}, 藤村 義和^{**}

(1992 年 4 月 24 日受理)

複数の化合物が混合している試料中の個々の成分を非破壊で分析する方法として X 線回折法があるが、この方法は一般に再現性が悪く十分満足できる結果が得られない場合があった。そこで混合物中の個々の成分を分離することなく精度よく定量する方法として、混合比既知の各試料に対する複数の 2θ を抽出し、多変量解析法で定量する方法を検討してきた。この方法によれば、1 試料に対して複数の測定値を用いているために、測定誤差が互いに相殺され、その結果として定量値の誤差が小さくなり十分信頼できる定量結果が得られる。今回はこの方法を SiO_2 , Al_2O_3 , CaO の混合物に応用し、混合物中の SiO_2 と Al_2O_3 の含有率を精度よく定量する方法について検討した。 SiO_2 (49.71%), Al_2O_3 (33.09%), CaO (17.20%) を含有する試料を用いての相対標準偏差 ($n=10$) は SiO_2 が 2.13%, Al_2O_3 が 1.53% であった。

1 緒 言

複数の化合物が混合した試料中の個々の成分を分析する方法としては、一般に抽出や沈殿による分離操作を行い個々の成分を確認する方法や TLC, GC, HPLC 等のクロマトグラフィーを行って分離確認する方法を行っている。しかし、これらの分析方法は試料を破壊したり、各成分を完全に分離することが困難なときがあり、裁判化学等の試料には応用できない場合がある。既に、2 種類の化合物の混合物について非破壊で簡単に分析できる X 線回折法で試料を混合物のまま定量する方法¹⁾²⁾について検討してきた。一般に X 線回折法の定量精度は結晶粉末の粒径、選択配向性等に影響され、RSD が 6%³⁾⁴⁾に近く、そのままでは十分満足する結果が得られない場合があった。今回は、この方法を 3 種類の化合物が混合した試料中からの個々の化合物を分離操作することなしに定量することを目的として、二酸化ケイ素 (SiO_2), 三酸化アルミニウム (Al_2O_3), 酸化カルシウム (CaO) の混合した試料について検討した。これらの化合物の混合物は裁判化学で取り扱われるセメントの主成分である。方法は混合した試料中の SiO_2 , Al_2O_3 の定量を X 線回折法で測定後、得られた測定結果を多

変量解析法⁵⁾で計算し、再現性の悪い分析データからでも十分信頼できる結果が得られるような方法を検討した。

2 実 験

2・1 X 線回折

SiO_2 , Al_2O_3 , CaO の混合物を乳鉢で混合後、標準試料ホルダーを用いて測定した。

X 線回折の測定条件は次のとおりである。装置: リガク製 RINT1100, 管球: Cu, 管電圧: 40 kV, 管電流: 40 mA, 走査速度: 5.00°/min。

2・2 試 薬

SiO_2 , Al_2O_3 , CaO はすべて市販の特級試薬をそのまま使用した。

2・3 パーソナルコンピュータ

多変量解析計算のために用いたパーソナルコンピュータは日本電子製 9801-DA5 を使用した。言語は BASIC を用いた。

2・4 多変量解析法

多変量解析法は、定性分析法として未知試料がいずれの含有率既知の試料にどの程度類似しているかを調べるクラスター分析、複数の測定値のうちある特定の測定値のみでクラスター分析が行われるのを防ぐために行う偏

* 愛知県科学捜査研究所: 460 愛知県名古屋市中区三の丸 2-1-1

** 中部大学工学部工業化学科: 487 愛知県春日井市松本町 1200

差値からのクラスター分析を行った。更に、測定値相互間の相関係数から得られた主成分得点で未知試料がいずれの含有率既知の試料にどの程度類似しているかを調べる主成分分析も定性分析として行った。定量分析法としては、主成分分析から得られる主成分得点と固有値を用いて既に報告¹⁾²⁾した方法で定量を行った。

3 結果と考察

3.1 数量化理論第 IV 類

X 線回折で得られた 1 試料中の複数の測定値のうちで、多変量解析に使用可能な測定値を抽出する方法として数量化理論第 IV 類を用いた。方法は、種々の割合に混合した SiO_2 , Al_2O_3 , CaO の混合粉末試料 112 種類について X 線回折で測定し、全試料の測定結果中のすべての 2θ (カテゴリー) に対する I/I_0 値を対象として数量化理論第 IV 類で計算した。この計算結果から、各カテゴリーの相関係数が -0.500 から 0.500 の間にあるような 2θ の組み合わせを抽出した。その結果、25.56, 26.64, 35.14, 37.76, 43.32, 52.52, 57.48, 66.50, 68.28 の 2θ に対する I/I_0 値を用いた場合が最もよい結果が得られることが明らかとなった。そこで以後は、多変量解析法による計算はすべてこれら 9 個の 2θ に対する I/I_0 値を用いて行うこととした。

3.2 データベースの作成

SiO_2 , Al_2O_3 , CaO を Fig. 1 に示した割合に混合した混合粉末 112 種類を X 線回折で測定した結果から、前記の方法で数量化理論第 IV 類により抽出した 9 個のカテゴリーに対する I/I_0 値で、Table 1 に示したような 112×9 行列のデータベースを作成した。

多変量解析法による計算は、混合割合の明らかでない試料 (未知試料) についても、Table 1 に示したデータベースと同様の 2θ に対する I/I_0 値を抽出後データベースに加えた 113×9 行列を用いて行った。

3.3 クラスター分析

データベースに各未知試料を加えた 113 試料について、各試料を九次元の空間に点在させ、113 座標点 (113 試料) 間で最短距離を持つ 2 点を抽出し一つのクラスターを形成させた。この 2 点間の中点をそのクラ

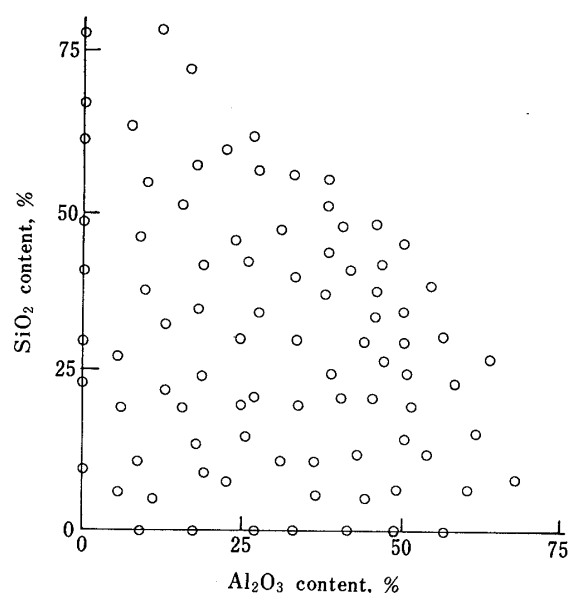


Fig. 1 Concentration of SiO_2 , Al_2O_3 and CaO in filed data

Residue is the concentration of CaO .

Table 1 Filed data

Data base No.	Category(2θ)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	0	100	4	2	4	7	0	2	2
2	2	100	4	2	4	2	5	2	6
3	2	100	4	2	3	2	4	2	4
4	5	100	9	4	10	5	11	4	19
5	6	100	11	4	11	6	12	4	12
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
111	18	62	42	17	42	20	44	16	24
112	9	35	21	10	20	10	27	9	13

Category No.1: $2\theta=25.56$; 2: 26.64; 3: 35.14; 4: 37.76; 5: 43.32; 6: 52.52; 7: 57.48; 8: 66.50; 9: 68.28

スター (中点の座標で 2 点を 1 点として扱い次のクラスター計算を行う) の座標点とした。次いで残った 111 座標点と、最初のクラスター分析で最短距離を示した 2 点の中点の座標を一つの点とし、その中点の座標点を加えた 112 の座標点について、112 点内での最短距離を持つ 2 点を求め一つのクラスターとした。このような方法で順次クラスターを形成させ、最後の 2 座標点になるまでクラスター分析を行い未知試料を含む 113 試料間の類似性を求めた。得られた結果を分かりやすくするために、類似性の高い試料間ほど上部で結合するデンドログラム²⁾ (樹形図の一種) で表示した。その結果、各未知試料は Table 2 に示したような SiO_2 , Al_2O_3 , CaO の混合割合のものに最も類似していることが明らかとなった。又未知試料を含む 113×9 行列のユークリッド距離の最大値 (113 試料を九次元で示した一つの集合としたときの分散の程度を示す数値) も、112 種類のデータベースのみで計算した場合のユークリッド距離の最大値と同一数値であることから、Table 2 の各未知試料はすべて Table 1 のデータベースの集合内に含まれていることが明らかとなった。

3・4 偏差値からのクラスター分析

X 線回折からの測定値 (I/I_0) そのままを用いてクラスター分析を行うと、ある特定のカテゴリーの数値が他のカテゴリーの数値と比較して極端に変化の割合が大きい場合、ほとんどそのカテゴリーのみでクラスター分析が行われてしまう危険性がある。そこでそのような危険性を排除する目的で、各カテゴリーごとに平均を求め平均値を 50 とした偏差値に直し、各カテゴリー間の重みを均一にした状態で 3・3 と同様な方法でクラスター分析を行った。その結果、Table 2 に示したようにすべての未知試料がクラスター分析と同一の結果となった。このことから、今回は得られた I/I_0 の数値そのままを用いても、各カテゴリー間の重みに大きな差はなくクラスター分析が行われているものと判断された。

3・5 主成分分析

X 線回折で得られた I/I_0 の数値を上記の方法で偏差値に直した数値から、データベースに未知試料を加えた 113 試料についてカテゴリー相互間の相関係数を求めた。次いでこの相関係数から計算により 113 試料間に共通する特徴 (今回は 9 個の測定値が 1 個にまとめられる) を 113×9 行列を用いて主成分分析で検討した。計算から得られた 113 試料相互間の共通性を示す複数の主成分 (特徴) をカテゴリーとして、3・3 と同様な方

Table 2 Result of multivariate analysis

Unknown sample	CA	CAD	PCA
1	1	1	1
2	2	2	2
3	3	3	4
4	5	5	5
5	6	6	6
6	7	7	7
7	8	8	8
8	9	9	9

Concentration ($\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, % : %): 1 (73.95 : 26.05); 2 (63.01 : 34.64); 3 (59.79 : 22.71); 4 (56.97 : 17.99); 5 (54.92 : 33.03); 6 (52.24 : 47.76); 7 (50.06 : 37.66); 8 (45.11 : 23.69); 9 (10.40 : 31.66). CA: cluster analysis; CAD: cluster analysis from deviation; PCA: principal component analysis

法でクラスター分析を行い 113 試料間の類似性を求めた。次いでこの結果を分かりやすくするためにデンドログラムで表示した。その結果、Table 2 に示したように未知試料 3 以外はクラスター分析と全く同様な結果が得られた。ここでクラスター分析結果と異なった結果を示した未知試料 3 は、クラスター分析の場合と比較して Al_2O_3 の含有率の方にやや重みがかかったためと考えられた。

以上のことから、各未知試料は Table 2 に示したそれぞれの番号の SiO_2 , Al_2O_3 , CaO の混合割合のもの (未知試料 3 は番号 3) と類似していることが明らかとなった。この結果をもとにして、Table 1 から定量分析のためのデータベースを選択し、主成分分析から得られた主成分得点と固有値を用いて SiO_2 , Al_2O_3 の定量を行った。

3・6 主成分分析からの SiO_2 と Al_2O_3 含有率の決定

上記の方法で未知試料と最も近似した SiO_2 と Al_2O_3 の含有率を示したデータベースを決定後、今回は次のような方法で未知試料の SiO_2 と Al_2O_3 の含有率を求めた。まず SiO_2 含有率は、未知試料と SiO_2 の含有量が最も近似したデータベースを Table 1 のデータベースから抽出し、そのデータベースを中心として、Fig. 1 に示した上下 (Y 軸) の各 2 個、合計 4 個のデータベースを抽出した (5 個のデータベース中の Al_2O_3 の含有率は、すべてでき得るかぎり近い数値となるように選択し、 SiO_2 の含有率は Table 2 に示した SiO_2 の含有率と最も近似した Table 1 のデータベースを中心として上下に各 2 個抽出し 5×9 行列とする。これは従来から

Table 3 Example of data base for determination of Al_2O_3

No.	Category								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	3	100	8	4	6	3	6	3	5
2	6	100	11	4	11	6	12	4	12
3	11	100	23	8	22	11	24	8	17
4	18	100	34	12	36	17	37	13	25
5	21	100	38	14	40	19	42	16	24
6	10	100	19	7	18	9	20	7	12

6: Unknown sample

Table 4 Correlation matrix

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	0.00								
3	1.00	0.00							
4	0.99	0.00	0.99						
5	1.00	0.00	1.00	0.99					
6	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00				
7	1.00	0.00	1.00	1.00	1.00	1.00			
8	1.00	0.00	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99		
9	0.96	0.00	0.96	0.93	0.97	0.97	0.97	0.94	

の方法でいえば検量線に相当する). 同様に Al_2O_3 含有率を求める場合は, Table 2 に示した Al_2O_3 含有率と最も近似した Table 1 のデータベースを中心として Fig. 1 に示した左右 (X 軸) 各 2 個のデータベースを抽出した. 上下あるいは左右に 2 個のデータベースがない場合は, Table 2 に示した SiO_2 あるいは Al_2O_3 の含有率に最も近いデータベースが極力中心にくるように, 更に上下あるいは左右のデータベースの数が全体として 5 個になるように抽出した. このようにして Table 1 に示したデータベースから, 定量のためのデータベース (検量線に相当するもの) を抽出後, 未知試料を含む 6×9 行列を用いて, 主成分分析で 6 試料間の複数の共通性 (主成分, 今回の例は第 1 主成分のみ) を求めた. 得られた共通性の程度を主成分得点で示し, 更に各主成分がどの程度試料間の共通性を表しているかを固有値で示した. 例として, 未知試料番号 2 について 5 個のデータベースに未知試料を加えた 6×9 行列 (Table 3) で計算した. その結果得られた相関係数, 各主成分, 主成分得点, 固有値を Table 4 及び 5 に示した. まず Table 4 に示した相関係数から, カテゴリー番号 2 は全く必要のないものであることが明らかとなった (今回は Al_2O_3 含有量の変化の割合が広い範囲で測定され

Table 5 Principal component score and factor score

No.	PCS	Database No.	FS
1	0.998	1	37.26
2	0.000	2	41.47
3	0.998	3	50.58
4	0.991	4	61.29
5	0.999	5	65.11
6	0.999	6	47.19
7	0.999	(No. 6: unknown sample)	
8	0.995		
9	0.969		
Eigen value	7.901		

PCS: 1st principal component score; FS: factor score

ているために, 全データベース内でみれば数量化理論第 IV 類ではこのカテゴリーも必要と判断している. そのために, 定量分析のようにデータベースを部分的に使用する場合にはある特定のカテゴリーについてはすべて同一の数値になることもあり得る). 更に Table 4 に示した相関係数から, カテゴリー番号 9 は他の 8 個のカテゴリー間との相関関係がやや悪いことが分かった. この

例のような場合は 7 個のカテゴリーで定量を行っても、十分満足できる結果が得られるものと推定できる。実際は 112 個のデータベースをコンピュータに入力するために、各未知試料ごとにカテゴリー数を変えることは不可能である。なぜならば、もし 7 個のカテゴリーで定量しようとするれば、データベースと未知試料の 7 個の測定値を改めて入力する必要がある。今回のカテゴリー番号 2 のように、全く定量に必要なのないカテゴリーが入っていても、定量計算には全く使用されないもので、改めてデータを入力するまでもない。他のカテゴリーと比較して、相関係数値の低いカテゴリー番号 9 は、既に述べたようにこのカテゴリーを除いても定量は可能であるが、Table 4 に示したように 0.900 以上の相関係数値であるため、このカテゴリーが入っていても定量は可能であった。このことは、第一主成分からも確認が可能であった。すなわち Table 5 に示した第一主成分のカテゴリー番号 9 は他のカテゴリーと比較してやや値が小さく、カテゴリー番号 2 は 0 であることから明らかとなった。又 Table 5 に示した第一主成分の固有値 7.901 は、各主成分の全固有値数の合計 8.000 に対して 98.8% を占め、第一主成分のみでこの行列 (7×9) の内容の 98.8% が説明できることが分かった。このことから、今回は第一主成分得点のみで定量計算を行っても十分満足できる結果が得られることが分かった。そこで第一主成分得点を用いて Table 6 に示した方法で未知試料中の Al_2O_3 含有量を求めた。このようにして 8 種類の未知試料について SiO_2 と Al_2O_3 の含有率を求めた結果を Table 7 に示した。再現性を SiO_2 の含有率 49.7%, Al_2O_3 の含有率 33.1%, CaO の含有率 17.2% の試料を用いて検討した ($n=10$)。その結果、 SiO_2 の含有率、 Al_2O_3 の含有率についての相対標準偏差はそれぞれ 2.13%, 1.53% となった。なお従来

Table 6 Calculation of Al_2O_3 content

No.	Factor score	Al_2O_3 content [†] , %
1	37.26	18.75
2	41.47	28.62
3	50.58	37.66
4	61.39	45.96
5	65.11	50.29
6	47.19	—

6: unknown sample. [†] Content of Al_2O_3 in known sample. $\log 41.47 = 28.62 \times A + B$; $\log 50.58 = 37.66 \times A + B$; $A = 9.535 \times 10^{-3}$; $B = 1.345$. $\log 47.19 = (9.535 \times 10^{-3}) \times X + 1.345$; $X = 34.49\%$. See Table 7 for A and B . X stands for average value of content.

からの 1 試料に対して 1 個の測定値と含有率との関係から検量線を作成し定量する方法では、相対標準偏差は SiO_2 で 5.62%, Al_2O_3 で 4.85% であった。このことから、本方法は混合物中の各成分を分離操作することなく定量が可能であると考えられた。

なお CaO についても、 SiO_2 , Al_2O_3 と同様の方法で定量可能であったが、今回は SiO_2 , Al_2O_3 の含有率が分かれば CaO の含有率も判明するため詳細な検討は行わなかった。

文 献

- 1) 三井利幸, 奥山修司, 藤村義和: 日化, **1991**, 979.
- 2) T. Mitsui, S. Okuyama, Y. Fujimura: *Anal. Sci.*, **7**, 941 (1991).
- 3) H. P. Klug, L. E. Alexander: "*X-ray Diffraction Procedures*", 2nd Ed., pp. 531~562 (1973), (John Wiley & Sons, New York).
- 4) 大野勝美, 川瀬 晃, 中村利廣: "X 線分析法", pp. 72~88 (1989), (共立出版).
- 5) 奥野忠一, 久米 均, 芳賀敏郎, 吉沢 正: "多変量解析法", (1971), (日化技連).

Table 7 Determination of SiO_2 and Al_2O_3 from component analysis

Unknown sample No.	SiO_2 , %			Al_2O_3 , %		
	A	B	A - B	A	B	A - B
1	73.75	73.95	-0.20	26.25	26.05	0.20
2	63.01	63.00	0.01	34.49	34.64	-0.15
3	61.77	63.35	-1.58	18.32	18.42	0
4	54.92	54.91	0.01	34.54	34.86	-0.32
5	52.06	52.09	-0.03	44.94	44.91	0.03
6	50.06	49.74	0.32	33.82	33.14	0.68
7	44.32	45.10	-0.78	19.01	18.43	0.58
8	10.81	10.40	0.41	31.23	31.66	-0.43

A: calculated value; B: theoretical value



Determination of SiO_2 and Al_2O_3 in a mixture of oxides by a multivariate analysis of the X-ray diffraction pattern. Syuji OKUYAMA, Toshiyuki MITSUI* and Yoshikazu FUJIMURA** (*Criminal Science Laboratory of Aichi Prefecture, 2-1-1, Sannomaru, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi 460; **Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering University of Chubu, 1200, Matsumoto-cho, Kasugai-shi, Aichi 487)

Based on a multivariate analysis of the X-ray diffraction patterns of 112 powder samples of SiO_2 , Al_2O_3 and CaO mixtures of known contents, the I/I_0 ratios for 9 sets of 2θ values were chosen for further statistic analysis. The data principal component analysis for a data matrix of 6×9 gave the approximate contents of SiO_2 and Al_2O_3 in a sample. The accurate SiO_2 and Al_2O_3 contents of 8 samples calculated from the principal component score were identical to the theoretical values within 1.58%.

(Received April 24, 1992)

Keyword phrases

concentration of SiO_2 , Al_2O_3 and CaO ; multivariate analysis; X-ray diffractometer.
