BUNSEKI KAGAKU Vol. 44, No. 5, pp. 383-389 (1995)

報　文

主成分分析法を利用したガスクロマトグラムからの重油と灯油の混合比の決定

三井　利幸®*，藤村　義和**

(1994 年 12 月 13 日受付)
(1995 年 2 月 22 日審査終了)

灯油と重油は同一成分を含有しており，現在行われている化学的分析法では灯油と重油の混合したものから正確な混合比を求めることは困難である．そこで今回は，重油と灯油の混合比既知試料と未知試料について，ガスクロマトグラム中の各成分の変化割合を求めた後，主成分分析法により主成分得点と固有値から，重油と灯油の混合比を求めた．その結果，誤差 1.5% 以内で精度よく混合比が求められることが明らかとなった．

1　緒　　言

多変量解析法[1)~3)]の分析化学への応用は，これまでに幾つか報告[4)5)]されてきており，著者らによってもガスクロマトグラフィー[6)]，吸光光度法[7)]，X 線回折法[8)9)]の測定結果を用いた定量分析に多変量解析法が応用され良好な結果が得られている．この方法を石油製品にも応用し，ガソリンと灯油の混合比を求める方法について既に報告[10)]した．しかし，報告した方法は一部重回帰分析法を用いているなど，改良すべき部分が認められたので，今回はそれらを改良して重油と灯油の混合比の決定に応用し，主成分分析法による定量分析法をより完全なものとしたので報告する．

裁判化学で取り扱われている石油製品として，しばしば脱税を目的とした重油と灯油の混合物があり，その場合当然重油と灯油の混合比が問題となる．一般に，重油と灯油の混合比を求める目的で，試料をガスクロマトグラフィー（GC）で測定することが多いが，重油と灯油は構成成分のかなりの部分が重複しており，GC で得られたクロマトグラム上のピーク強度の単純な比較からでは，正確な混合比を求めることは難しい．しかし，重油と灯油中の複数の成分の変化割合を総合的に判断すれば，クロマトグラム上に観測される各成分の変化の状態から混合比を推定することは可能と考えられる．だが，従来から行われている方法では，複数のピークの変化割合を同一次元で取り扱う有効な方法がなかったために，複数のピークの変化割合から重油と灯油の混合比を求めることは困難であった．

今回は多変量解析法の一種である主成分分析法を用いてこの問題を解決し，重油と灯油の混合比を求めることを試みた．

2　試薬及び装置

重油（A 重油）及び灯油は市販品をそのまま使用した．

ガスクロマトグラフ（GC）はヒューレットパッカード製 5890II 型を使用した．

測定は混合比既知試料として，軽油の代替として用いられることのない灯油のみを除いた重油と灯油の混合比 100 : 0, 80 : 20, 60 : 40, 40 : 60, 20 : 80 のもの 5 種類と未知試料 8 種類について Table 1 の条件で測定した．Fig. 1 に重油 : 灯油の混合比 11 : 9 の試料を測定した結果を示す．

3　ピーク面積の数値化及び主成分分析法

主成分分析を行うために，GC で得られるピークの面積を用いてクロマトグラムの数値化を行った．まず重油と灯油の混合比 50 : 50 を測定し，得られたクロマトグラム中のピーク面積 10000 以上の全（n 個）ピークの面積を個々のピーク面積で除した．その結果 $n \times n$ 個の数

*　愛知県警察本部科学捜査研究所: 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

Table 1 Analytical conditions

Gas chromatograph	: Hewlett Packard 5890 II
Colum	: DB-1 1.5 μm; 0.53 mm i.d.×15 m
Column temp.	: 70°C (1 min) -16°C/min-250°C (5 min)
Injection temp.	: 250°C
Carrier gas	: He 10 ml/min
Detector	: FID
Sample size	: 1 μl

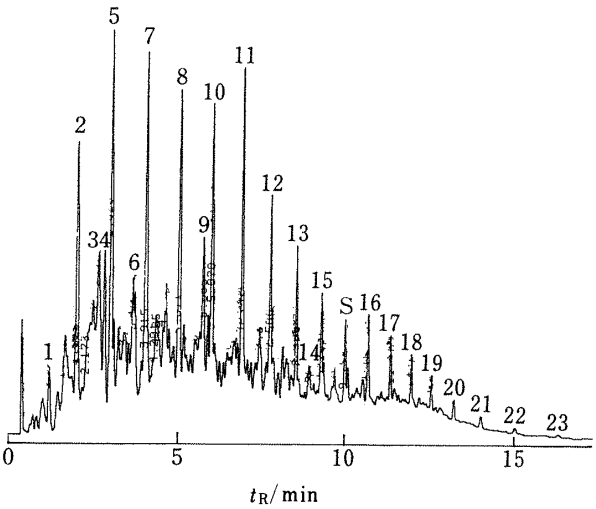

Fig. 1 Chromatogram of heavy oil and kerosene mixture (heavy oil : kerosene=11 : 9)
1～23: selected peaks by quantification IV; S: selected specific peak by quantification IV

値が得られた．この $n\times n$ 個の数値を数量化理論第 IV 類で計算し，主成分分析に使用可能な数値のみを抽出した．

3・1 数量化理論第 IV 類

数量化理論第 IV 類は m 個の試料から n 個の測定値が得られたとき，その n 個の測定値間の類似性の程度を見いだす方法である．従って，数量化理論第 IV 類では試料中の各測定値 n_i ($i=1, 2, 3, \cdots$) 間において，互いに一定の規則に従って変化している割合が高いほど，計算で得られた各試料中の同一保持時間を持つ測定値に対する数値が絶対値 0.000 に近い値を示すことになる．そのため，変化がランダムで一定の規則に従わない測定値（主成分分析法には利用できない測定値）はこの方法で除外される．今回は，この方法により，Fig. 1 に示した 23 のピーク面積を特定のピーク面積で除し，主成分分析で重油と灯油の混合比を求めるために有効な Table 2 に示したような各試料に対する 23 個の数値（カテゴリー）が抽出された．

なお，各カテゴリーと試料中の重油の混合比との間の相関係数（従来から行われている検量線）は 0.8656 から 0.9775 で，最も高い相関関係を示した測定値（カテゴリー）はピーク番号 22 であった．しかしこのピークは試料間での変化割合が小さく検量線として使用するには不適当と考えられた．

3・2 主成分分析法

従来法では，通常検量線は 1 試料中から得られる複数の測定値の中から，最も直線性を示すと思われる任意の測定値を検査者が選択しているために，検査者によって測定値の選択が異なることがある．更に 1 試料から複数の測定値が得られているにもかかわらず，その中の 1 個しか利用していない．しかも既知試料間の測定値とそれに対する濃度との変化状態に関して，最小二乗法で検量線（二元一次方程式）を求めているにもかかわらず，同時に同一条件で測定した未知試料の濃度は，あらかじめ作成されている二元一次方程式に測定値を代入して求められる．そのために，未知試料の定量値の変動が大きくなり，定量値の信頼性が低下する原因の一つになっている．

主成分分析法はこれらの問題を解決できる方法で，次に示すような特徴を持っている．

1) 1 試料中の複数の測定値（300～400 個まで用いて計算可能）を，その内容の損失なしに 1 あるいは 2 個程度の数値（主成分得点）に凝縮できるため，複数の測定値を用いて定量することが可能となる．そのために，測定値の中で数個の異常値があっても定量値にはほとんど影響を与えない．更に，定量分析のための測定値選択時に検査者の主観の入る可能性がほとんどない．又，この方法は，従来法である測定値と濃度との関係から 1 本の検量線を作成し，その検量線に未知試料の測定値を代入することにより定量する方法とは異なり，1 個の試料に対し複数の測定値を同時に用いるため，結果として測定誤差が相殺され精度の高い結果が得られる．

2) 未知試料の測定値を既知試料の測定値に加えて主成分分析を行い，未知試料も含めた測定値間の相関関係を求め，従来法の y 軸の数値に相当する主成分得点を求めている．このために，検量線に相当する測定値から計算した数値と未知試料の測定値から計算した数値の双方が，互いに関係を持って取り扱われている．つまり，検量線の縦軸に相当する値は，従来のピーク面積をその

Table 2　Calculation of input data

Peak[a)] number	t_R/ min	Input data[b)]						Deviation data[c)]					
		1[d)] (100 : 0)	2[d)] (80 : 20)	3[d)] (60 : 40)	4[d)] (40 : 60)	5[d)] (20 : 80)	6 (—)	U_1	U_2	U_3	U_4	U_5	U_6
1	1.2	0.000	0.143	0.324	0.779	2.383	0.424	41.570	43.355	45.614	51.292	71.303	46.862
2	2.0	0.263	0.582	1.484	3.835	11.705	2.063	42.204	43.017	45.316	51.308	71.366	46.791
3	2.6	0.086	0.403	0.994	3.817	10.435	1.917	41.994	42.883	44.540	52.453	71.004	47.127
4	2.8	0.303	0.448	0.963	2.339	6.406	1.299	42.098	42.790	45.246	51.809	71.208	46.849
5	3.0	0.368	0.731	1.463	4.602	13.738	2.449	42.366	43.152	44.738	51.539	71.331	46.874
6	3.7	0.250	0.227	0.838	1.975	5.264	1.072	42.222	42.090	45.590	52.105	71.063	46.931
7	4.1	0.481	0.810	2.130	5.265	14.072	2.863	41.845	42.552	45.389	52.128	71.057	47.029
8	5.1	0.641	0.885	1.792	4.261	10.396	2.363	41.788	42.517	45.226	52.599	70.921	46.949
9	5.7	1.075	0.964	1.425	2.520	6.670	1.634	43.413	42.854	45.178	50.699	71.624	46.232
10	6.0	0.578	0.780	1.482	3.458	7.723	1.971	41.479	42.303	45.169	53.236	70.674	47.166
11	6.1	1.452	1.461	2.117	4.091	5.752	2.495	40.719	40.777	44.997	57.697	68.382	47.429
12	7.7	1.030	0.991	1.332	2.144	3.513	1.480	41.838	41.391	45.293	54.241	70.250	46.987
13	8.5	4.879	1.656	0.735	0.360	0.152	0.554	71.393	51.635	45.989	43.690	42.415	44.879
14	8.7	2.121	1.319	0.596	0.187	0.044	0.348	68.505	57.527	47.630	42.031	40.073	44.235
15	9.2	3.796	1.719	0.674	0.261	0.085	0.485	70.427	54.271	46.142	42.929	41.560	44.672
16	10.6	2.714	1.542	0.706	0.199	0.059	0.425	69.130	56.486	47.466	41.997	40.486	44.435
17	11.3	2.766	1.890	0.650	0.192	0.061	0.460	67.839	58.974	46.426	41.792	40.466	44.504
18	11.9	1.812	1.160	0.463	0.117	0.044	0.323	68.309	58.008	46.995	41.529	40.375	44.783
19	12.5	1.606	1.541	0.669	0.067	0.031	0.335	63.881	62.876	49.395	40.087	39.531	44.231
20	13.1	1.233	0.902	0.396	0.064	0.023	0.252	66.974	52.529	48.148	40.681	39.759	44.909
21	14.0	0.644	0.631	0.246	0.037	0.015	0.184	63.698	63.191	48.173	40.021	39.163	45.755
22	15.0	0.549	0.439	0.239	0.028	0.010	0.176	65.538	60.004	49.941	39.325	38.420	46.772
23	16.2	0.492	0.293	0.221	0.019	0.007	0.144	67.721	55.807	51.497	39.403	38.685	46.887
S	9.9												

a) Category number.　b) Number 1 ～ 5: known sample; Number 6: unknown sample (content of heavy oil: 55%) (each peak area)/(Area of selected specific peak by quantification IV).　c) Deviation U: $U_{i,j}=50.000+10\times(x_{i,j}-\bar{x}_j)/\sigma_j$, here $U_{i,j}$, deviation of j category in sample number i; $x_{i,j}$, data of j category in sample number i; $\bar{x}_j$, mean of j category; σ_j, standard deviation of j category.　d) Heavy oil : kerosene (v/v, %).　S: selected specific peak by quantification IV

ままを用いるのではなく，未知試料も含め計算された主成分得点という形で表現される．今回は，1 試料当たりの 23 個の測定値を用い，検量線に相当する 5 個の既知試料と 1 個の未知試料の相関関係を求めて主成分得点を決定しているために，個々の未知試料に対し，既知試料の主成分得点は微妙に変動し，常に同一数値にはならず，6 試料間が互いに最も良い相関関係を示す数値として表される．このため，未知試料の測定値に多少のばらつきがあっても定量値のばらつきは小さくなる．従来法での測定値に相当する主成分得点は，濃度とは無関係に測定値から求められた数値（今回は，1 試料に対し 23 カテゴリー，検量線に相当する 5 試料と一つの未知試料の合計 6 試料の 6×23 行列から計算によって求められる．）である．主成分分析での定量方法はこの主成分得点を y 軸に，既知試料の濃度を x 軸にして検量線を作成し，未知試料の濃度を求めている．

一般的に言えば，主成分分析法は m 個の試料中の n 個のカテゴリーの持つ情報を，でき得る限り $m\times n$ 行列中の内容を失うことなしに p 個（通常 $p=1$～3 程度）の列（主成分）に圧縮する方法である．だから，もし n 個のカテゴリー間に何の相関関係もないならば，n 個のカテゴリー相互間のばらつきを評価することになる．このようなときには $n=p$ となり，数量化理論第 IV 類では各試料中のすべてのカテゴリーに対して，計算で得られた数値が限りなく絶対値 0.0000 に近くなり定量は不可能となる．通常は m 個の試料中の n 個のカテゴリーは，試料間で程度の差があるもののなんらかの相関関係がある．従って，n 個のカテゴリーについて共通の相関関係にある部分を抽出し，まず n 個のカテゴリー間で最も共通部分の多い相関関係を抽出したものが第一主成

Table 3 Correlation matrix

Peak number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
1																							
2	0.999																						
3	0.997	0.998																					
4	0.999	1.000	0.999																				
5	0.999	1.000	0.999	1.000																			
6	0.998	0.999	0.998	0.999	0.998																		
7	0.999	0.999	0.999	1.000	0.999	1.000																	
8	0.998	0.998	0.999	0.999	0.998	0.999	1.000																
9	0.996	0.998	0.994	0.997	0.998	0.996	0.995	0.994															
10	0.995	0.995	0.999	0.997	0.996	0.998	0.999	0.999	0.990														
11	0.952	0.952	0.966	0.959	0.954	0.964	0.964	0.969	0.940	0.977													
12	0.988	0.989	0.994	0.993	0.990	0.995	0.995	0.996	0.984	0.998	0.986												
13	-0.546	-0.522	-0.535	-0.530	-0.515	-0.532	-0.543	-0.547	-0.471	-0.563	-0.614	-0.558											
14	-0.666	-0.650	-0.667	-0.660	-0.644	-0.669	-0.674	-0.680	-0.605	-0.698	-0.764	-0.704	-0.955										
15	-0.593	-0.572	-0.587	-0.581	-0.565	-0.587	-0.595	-0.600	-0.523	-0.617	-0.676	-0.617	-0.992	-0.984									
16	-0.648	-0.631	-0.648	-0.641	-0.625	-0.648	-0.655	-0.661	-0.584	-0.679	-0.745	-0.683	-0.969	-0.999	-0.991								
17	-0.651	-0.636	-0.653	-0.647	-0.629	-0.659	-0.662	-0.668	-0.593	-0.686	-0.758	-0.696	-0.938	-0.996	-0.974	-0.993							
18	-0.657	-0.641	-0.659	-0.652	-0.635	-0.662	-0.666	-0.672	-0.596	-0.691	-0.762	-0.699	-0.950	-0.999	-0.981	-0.997	-0.999						
19	-0.696	-0.689	-0.712	-0.702	-0.686	-0.718	-0.717	-0.724	-0.654	-0.744	-0.831	-0.763	-0.820	-0.952	-0.883	-0.936	-0.964	-0.957					
20	-0.688	-0.675	-0.695	-0.687	-0.670	-0.698	-0.701	-0.708	-0.633	-0.727	-0.805	-0.739	-0.914	-0.993	-0.957	-0.986	-0.995	-0.995	-0.981				
21	-0.709	-0.702	-0.722	-0.715	-0.698	-0.732	-0.730	-0.737	-0.668	-0.756	-0.841	-0.776	-0.815	-0.948	-0.880	-0.931	-0.963	-0.955	-0.997	-0.979			
22	-0.746	-0.736	-0.759	-0.749	-0.734	-0.760	-0.763	-0.771	-0.699	-0.789	-0.872	-0.805	-0.868	-0.969	-0.918	-0.960	-0.972	-0.973	-0.984	-0.990	-0.984		
23	-0.733	-0.719	-0.743	-0.731	-0.718	-0.736	-0.743	-0.751	-0.676	-0.770	-0.845	-0.777	-0.919	-0.971	-0.947	-0.971	-0.958	-0.969	-0.936	-0.973	-0.930	-0.979	

Content of heavy oil: 55%

分（$p=1$）となる．この第一主成分が $m\times n$ 行列の内容をどの程度抽出しているかを，第一主成分に対する寄与率｛(第一主成分に対する固有値/全固有値)×100｝で示す．次いで，第一主成分で抽出した残りから共通部分の多い相関関係を持つ部分を抽出したものが，第二主成分（$p=2$）となり，第二主成分が $m\times n$ 行列の内容をどの程度抽出してるかを第二主成分に対する寄与率｛(第二主成分に対する固有値/全固有値)×100｝で示す．このようにして，$m\times n$ 行列中の内容を種々の観点から捕らえ，共通部分を順次抽出し，第 n 主成分まで求める．得られた第 n 主成分のうち，該当する主成分に対する固有値が 1.000 以上の各主成分（p，通常 1～2 個）を用いて定量を行う．

この方法で Table 2 に示した 1 試料に対して 23 個のカテゴリーを偏差値に直したものを用いて，23 カテゴリー間の相関関係を計算したところ，Table 3 に示したような結果が得られた．この結果から明らかなように，カテゴリー番号 1 から 12 と 13 から 23 の二つのグループ間では相互に高い相関関係を示しているが，この 2 グループ間の相関関係は高くない．これは，主としてカテゴリー番号 1 から 12 は灯油に，13 から 23 は重油に由来するピークであることによるものと考えられる．カテゴリー番号 11 から 16 はそれぞれのグループ内で他のカテゴリーと比較して相関係数値がやや低いが，これは灯油と重油双方に含有される成分ピークで，混合比の変化によるピーク面積の変化がほとんど灯油あるいは重油のみに依存するピークと比較して，幾分ランダムに変化するためであることを示している．ただ，カテゴリー番号 13 から 15 はこのカテゴリー間内で相互に極めて類似した変化をしていることが分かる．これらの相関係数を基に主成分分析を行った結果を Table 4 に示す．この結果から明らかなように，6×23 行列全体の内容の 82.9%（固有値 19.074）を第一主成分で，15.4%（3.537）を第二主成分で抽出していることになる．

Table 4　Result of principal component analysis

Category number	Factor loading				
	1	2	3	4	5
1	0.925	0.378	0.074	−0.014	0.000
2	0.916	0.395	0.052	−0.015	0.000
3	0.928	0.373	0.023	0.009	0.000
4	0.922	0.363	0.037	−0.021	0.000
5	0.914	0.402	0.046	−0.015	0.000
6	0.928	0.369	0.008	−0.021	0.000
7	0.930	0.366	0.023	−0.021	0.000
8	0.933	0.358	0.023	−0.021	0.000
9	0.892	0.448	0.032	−0.044	0.000
10	0.943	0.333	0.004	0.015	0.000
11	0.962	0.202	−0.122	0.121	0.000
12	0.946	0.316	−0.050	0.028	0.000
13	−0.788	0.542	−0.295	0.012	0.000
14	−0.896	0.441	−0.037	0.024	0.000
15	−0.836	0.516	−0.186	0.013	0.000
16	−0.883	0.463	−0.079	−0.001	0.000
17	−0.888	0.452	0.023	0.070	0.000
18	−0.891	0.450	−0.012	0.016	0.000
19	−0.908	0.331	0.247	0.057	−0.040
20	−0.913	0.401	0.073	0.012	0.000
21	−0.914	0.312	0.250	0.057	0.040
22	−0.943	0.301	0.137	−0.061	0.000
23	−0.928	0.326	−0.036	−0.178	−0.000
D.P.C.	19.074	3.537	0.311	0.068	0.003

Unknown sample: the content of heavy oil is 55%.
D.P.C.: dispersion of principal component

4　主成分得点による混合比の決定

主成分分析で求めた各主成分と Table 2 の 6×23 行列から Chart 1 に示した方法で主成分得点を計算した．

ここで，まず Chart 1 に示した第一，第二主成分得点を Chart 2 に示したようにして補正し総主成分得点を求めた．

$$W_n=(W_{n1}-50)\times P_1/P_{total}+(W_{n2}-50)\times P_2/P_{total}+100$$

ここで，W_n: n 番目の試料番号の総主成分得点，W_{n1}: n 番目の試料番号の第一主成分得点，W_{n2}: n 番目の試料番号の第二主成分得点，P_1: 第一主成分に対する固有値，P_2: 第二主成分に対する固有値，P_{total}: 第一，第二主成分に対する固有値の和である．こうして得られた総主成分得点を用いて次式から混合比を求めた．

$$\log W_{m-1}=a\cdot C_{m-1}+b \quad (1)$$

$$\log W_{m+1}=a\cdot C_{m+1}+b \quad (2)$$

$$\log W_s=a\cdot x+b \quad (3)$$

ここで，W_{m-1}: 未知試料より小さくてかつ未知試料に最も近い既知試料の総主成分得点，W_{m+1}: 未知試料より大きくてかつ未知試料に最も近い既知試料の総主成分得点，C_{m-1} : W_{m-1} に対応する灯油と重油の混合比，C_{m+1} : W_{m+1} に対応する灯油と重油の混合比，W_s: 未知試料の総主成分得点，x: 未知試料の灯油と重油の混合比である．Chart 2 に示したように，式(1)，(2)から a，b を求め，式(3)に代入して未知試料の重油と灯油の混合比を求める．このようにして混合比の分かっている試料を未知試料として測定し，計算で求めた結果を

Chart 1 Calculation of principal component score

First principal component score

$$\sum_{j=1}^{23} \{(U_{1,j}-50{,}000)\times F_{1,j}\}/D_1$$

Example

(41.570−50.000)×0.925/19.074+(42.204−50.000)×0.916/19.074+⋯+(67.721−50.000)×(−0.928)/19.074=−13.681

−13.681+50.000=36.319

Second principal component score

$$\sum_{j=1}^{23} \{(U_{1,j}-50.000)\times F_{2,j}\}/D_2$$

Example

(41.570−50.000)×0.378/3.537+(42.204−50.000)×0.395/3.537+⋯+(67.721−50.000)×0.326/3.537=13.344

13.344+50.000=63.344

Sample number	First principal component score	Second principal component score	Heavy oil : kerosene
1	36.319	63.344	100 : 0
2	41.420	50.582	80 : 20
3	48.197	41.187	60 : 40
4	56.063	41.913	40 : 60
5	67.283	63.194	20 : 80
6	50.719	39.780	—

Sample number 1∼5: known sample; Sample number 6: unknown sample (content of heavy oil: 55%). $U_{1,j}$: deviation of sample number 1; $F_{1,j}$: first factor loading; D_1: first dispersion of principal component; $F_{2,j}$: second factor loading; D_2: second dispersion of principal component

Chart 2 Calculation of heavy oil content from principal component score

Corrected first principal component score

{(first principal component score) − 50.000)} × {(first dispersion of principal component)/(total dispersion of principal component)} +50.000

Example

(36.319−50.000)×19.074/22.611+50.000=38.459

Corrected second principal component score

{(second principal component score)−50.000)} × {(second dispersion of principal component)/(total dispersion of principal component)} +50.000

Example

(63.344−50.000)×3.537/22.611+50.000=52.087

Corrected total principal component score

38.459+52.087=90.546

Sample number	Corrected first principal component score	Corrected second principal component score	Corrected total component score	Heavy oil : kerosene (%)
1	38.459	52.087	90.546	100 : 0
2	42.762	50.091	92.853	80 : 20
3	48.479	48.621	97.100	60 : 40
4	55.115	48.735	103.850	40 : 60
5	64.579	52.064	116.643	20 : 80
6	50.607	48.401	99.008	—

Sample number 1∼5: known sample; Sample number 6: unknown sample (content of heavy oil: 55%).

$$\left.\begin{array}{l}\log 97.100=60\times a+b\\ \log 103.850=40\times a+b\end{array}\right\} a=-1.460\times10^{-3};\ b=2.075.\quad \log 99.008=(-1.460\times10^{-3})\times x+2.075;\ x=54.79$$

Table 5　Analytical results (content of heavy oil)

Unknown sample number	Measurement value (A), %	Theoretical value (B), %	A−B, %
1	25.8	25.0	0.8
2	30.2	30.0	0.2
3	38.5	40.0	−1.5
4	44.3	45.0	−0.7
5	54.8	55.0	−0.2
6	74.2	75.0	−0.8
7	93.1	93.0	0.1
8	94.8	95.0	−0.2

Table 5 に示した．又，重油と灯油の混合比 3：7 の試料を用い，再現性を検討したところ，相対標準偏差 1.58％（n=10）の結果が得られ，本方法は分離の不可能な灯油と重油の混合比の決定に十分応用できることが明らかとなった．

文　献

1）奥野忠一，久米　均，芳賀敏郎，吉沢　正："多変量解析法"，(1971)，(日科技連)．
2）奥野忠一，芳賀敏郎，矢島敬二，奥野千恵子，橋本茂司，古河陽子："続多変量解析法"，(1976)，(日科技連)．
3）C. Chatfield, A. J. Collins: "*Introduction to Multivariate Analysis*", (1980), (Chapman & Hall, London).
4）G. Blomquist, E. Johansson, B. Soderstrom, S. Wold: *J. Chromatogr.*, **173**, 7 (1979).
5）W. Windig, E. Jakab, J. M. Richards, H. L. C. Meuzelaar: *Anal. Chem.*, **59**, 317 (1987).
6）M. Hida, S. Okuyama, T. Mitsui, Y. Minami, Y. Fujimura: *Chromatographia*, **38**, 436 (1994).
7）奥山修司，三井利幸，藤村義和：分析化学（*Bunseki Kagaku*），**41**, 43 (1992).
8）T. Mitsui, S. Okuyama, Y. Fujimura: *Anal. Sci.*, **7**, 941 (1991).
9）奥山修司，三井利幸，藤村義和：分析化学（*Bunseki Kagaku*），**43**, 383 (1994).
10）三井利幸，奥山修司，藤村義和：分析化学（*Bunseki Kagaku*），**40**, 389 (1991).

☆

Determination of blend composition of heavy oil and kerosene by GC using principal component analysis.

Toshiyuki MITSUI* and Yoshikazu FUJIMURA** (*Criminal Science Laboratory, Aichi Police H.Q., 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)

When a mixture of heavy oil and kerosene was measured by GC, we could not accurately judge whether the measured material was heavy oil or kerosene because the respective chromatogram overlapped. Therefore, to analyze the blend composition ratio (v/v) of heavy oil to kerosene, some chromatograms were made using mixture of heavy oil and kerosene with blend composition ratios. Each peak in the chromatograms was expressed by a relative value to provide data for calculation by principal component analysis. The blend composition ratio of an unknown sample was calculated more finely by factor score and dispersion of principal component. By this method, the blend composition ratios of heavy oil-kerosene mixtures could be determined with a high degree of accuracy.

(Received December 13, 1994)
(Accepted February 22, 1995)

Keyword phrases

blend composition of heavy oil and kerosene; GC; principal component analysis; factor score; dispersion of principal component.