

博士論文要録

多変量解析法の機器分析への応用

奥山 修司

学位授与：千葉大学 (1996年3月5日)

裁判化学で取り扱う試料は試料量が制限された上に、妨害成分も多く含まれている。又、迅速な分析も要求されるため、高感度の機器分析法が多用される。ところが機器分析法で一般に行われている検量線法では、目的成分に由来する複数信号のうち1種類のみを任意に選択し定量に用いている。もし複数の信号を一定基準に従って選択できれば、信号選択の客観性、更に分析結果の客観性を保証することができ、又複数の信号を用いて未知試料と既知試料を統合処理できれば、目的成分に由来する多くの情報を取り込むことができるので、分析値の正確さと再現性の向上が期待される。

そこで本研究では、各種分析機器から得られる複数の信号に、多変量解析法(数量化理論第IV類、クラスター分析及び主成分分析)を応用し、効果的なデータ処理による2,3成分系混合物の正確かつ高精度な定量法を確立した。

本論文の第1章“緒言”では簡単なモデルを使い、数量化理論第IV類、クラスター分析及び主成分分析の概念及び演算処理の過程を解説した。

第2章“X線回折法への応用”では、信号の再現性が低い場合高精度の定量が困難であったX線回折法への応用を検討した。塩酸メタンフェタミン(MA)と塩酸エフェドリン(EF)等の2成分系混合物のX線回折図形から、数量化理論第IV類により選択された14~17本の回折ピーク強度に主成分分析を適用し、従来5~10%であった相対標準偏差を1~2%までに改善した。又、セメント主成分の二酸化ケイ素、三酸化アルミニウム及び酸化カルシウムからなる3成分系では、112種類の標準試料から、クラスター分析により5種類の標準試料を選択し、主成分分析による目的成分の正確かつ再現性の良い定量を可能にした。更に、廃酸中の塩化物及び硫酸イオンを塩化銀及び硫酸バリウムの沈殿として回収し、回折図形により同定するとともに複数の回折ピークに主成分分析を適用し、調製濃度に対する正確さ

を従来法の $\pm 10\%$ から $\pm 2\%$ にまで改良した。更にこの方法を標準添加法を併用した清涼飲料水中のリン酸イオンの定量法に応用し、新たな定量法も確立した。

第3章“吸光光度法への応用”では、重畳する吸収スペクトル解析への適用を主目的に、紫外域でのベンゼン-トルエン及び*o,p*-ヒドロキシ安息香酸異性体混合物、可視域でのMA-EF及び銅(II)-鉄(III)イオンの発色混合物の共存比の測定を検討した。5~10nmおきに細分した13~32波長における吸光度から2成分混合比を正確に定量することができた。又、血液中の一酸化炭素ヘモグロビン飽和度を極大波長前後の8波長から定量し、従来の極大2波長のみによる測定誤差を、特に低飽和度では約150%から約20%に改善することができた。

第4章“フーリエ変換赤外分光法への応用”においては、試料調製での低い再現性により粉末試料では困難であった定量を可能にした。ブドウ糖と混合された局所麻酔薬の塩酸テトラカインの定量では、赤外吸収スペクトル上の1ピークを内標準として主成分分析を適用することにより、正確かつ相対標準偏差1~2%と良好な定量法を確立した。

第5章“ガスクロマトグラフィーへの応用”では、ガソリンと灯油混合物のクロマトグラム上の1ピークを内標準とし、18ピークの面積値からガソリンの正確な定量を可能とした。又、ピーク分離が悪いメタノールと酢酸エチルでは、重なったクロマトグラムの高さを等間隔に読み取り、従来の垂線法の相対標準偏差を1/6に改善した。更に、熱分解過程における再現性から定量には有効でなかった、熱分解ガスクロマトグラフィーへも応用した。2成分混合物中における界面活性剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)について、パイログラム上の6ピークを用い正確かつ高精度な定量法を確立した。又、3成分混合物中のDBSの定量では、19種類の標準試料からクラスター分析により5~7種類の標準試料を選択し、主成分分析による迅速かつ正確な定量を可能とした。

第6章“ガスクロマトグラフィーとガスクロマトグラフ質量分析によるマリファナの分類”では、クラス

現連絡先の機関 愛知県警察本部科学捜査研究所化学鑑定室: 460 愛知県名古屋市市中区三の丸2-1-1

学会受付 1996年7月2日

ター分析による類似性に基づく試料の分類を検討した。マリファナの両分析法から得られた9本のピーク面積の相対比をクラスター分析に適用し、密売ルートの解明や売人の特定を目的に、実際に押収された43試料の類似性を比較したところ、事実在即した良好な結果が得られた。

第7章“結言”では、本研究を総括して多変量解析法を用いた本研究の意義と今後の展望を述べた。本論文で述べた多変量解析法の各種機器分析への応用により、正確かつ高精度な定量方法を開発した。本研究の成果は、更に多様な分析機器による、多くの測定値の統合的解析に十分有効に応用され得るものと考えられる。

公表論文

- 1) 三井利幸, 奥山修司, 藤村義和: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **40**, 389 (1991).
- 2) 奥山修司, 三井利幸, 藤村義和: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 43 (1992).
- 3) 奥山修司, 三井利幸, 藤村義和: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **41**, 539 (1992).
- 4) 奥山修司, 三井利幸, 藤村義和: 衛生化学, **39**, 213 (1993).
- 5) M. Hida, S. Okuyama, T. Mitsui, Y. Minami, Y. Fujimura: *Chromatographia*, **38**, 436 (1994).
- 6) S. Okuyama, T. Mitsui: *Jpn. J. Toxicol. Environ. Health*, **41**, 287 (1995).
- 7) S. Okuyama, T. Mitsui: *J. Chem. Software*, **2**, 220 (1995).



Digest of Doctoral Dissertation

Application of Multivariate Analyses to Instrumental Analyses

Syuji OKUYAMA

Criminal Science Laboratory, Aichi Police H. Q.,
2-1-1, Sannomaru, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi 460
(Awarded by Chiba University dated March 5, 1996)

Multivariate analyses (quantification IV, cluster analysis and principal component analysis) were applied to some signals obtained from the X-ray diffraction method, the spectrophotometric method, Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography. The reproducibility and accuracy of an analysis of the desired components in binary and ternary systems were investigated. Multivariate analyses are particularly useful, because in forensic science the amount of sample is usually too small to measure repeatedly. In the conventional calibration method, one peak in one sample was generally used for the determination, and the peak for the determination was arbitrarily selected by the analyst. In this method, many peaks in one sample were selected according to a definite rule, and were used for the determination by multivariate analyses. By this method, the analysis of inorganic and organic substances could be accomplished with a high degree of reproducibility and accuracy.

(Received 2 July, 1996)

Keywords quantification IV; cluster analysis; principal component analysis; forensic science; many peaks; binary and ternary systems.