

Multivariate Curve Resolution 法による 混合物スペクトルデータの定性・定量分析

リファレンスデータなく、混合物のスペクトルデータのみからスペクトル分解を行うことのできる方法として Multivariate Curve Resolution(MCR) 法が近年注目されている。この方法は、分析化学的にはケモメトリックスにおける主成分分析や部分的最小二乗回帰の流れから連続的につながっているとみることができ、本稿では、それらの従来のスペクトル分解手法から、筆者ら開発してきた新しい MCR 法について実例を交えて概説する。

永井 優也, 片山 建二

1 はじめに

化学プロセスでは、多くの場合でラボスケールから工場スケールに至るまで、そのプロセスでは混合物を扱わざるを得ない。医薬品等を含む化合物の合成から大規模な製鉄や石油精製など基礎から実用展開に至るまで混合物の取り扱いが必須である。やむを得ず得られた混合物から必要な化学成分の定性及び定量のために、一般にはクロマトグラフィーや分留など様々な分離プロセスを経たのち、種々の分析法を用いた測定及びその解析が行われる。一方で、分離が困難な場合、やむを得ず混合物のまま分析する必要がある場合も多い。混合物の分光分析法によって分析する場合、スペクトルの解析ではリファレンススペクトルによって定性したり、各成分のピークを微分スペクトルの極大・極小波長から求め、あらかじめ既知量の試料をもちいて作製した検量線による各成分の定量が基本である。しかし、成分数が多い場合など、分析対象となるスペクトルは多成分のスペクトルが重なる複雑な混合物スペクトルとなり、ピークの選別が困難となるケースは多い。そのため、混合物からなるスペクトルは純成分スペクトルとは異なり、各成分の定性や定量には限界がある。実際に未知の中間体を含むような反応系などでは、成分の分離及び特定自体が困難である。そこで、得られた混合物のスペクトルから純スペクトルと濃度情報を直接得ることができれば、時として煩雑で困難な分離プロセスを経ずに、試料の定性・定量が可能となり、分析プロセスの簡略化が期待できる。

このように実験で得られる混合物のスペクトルなど種々の分析データから有益な情報を抽出するために、多変量解析を分析化学に用いるケモメトリックスが発展してきた¹⁾。分析化学で扱うデータ、特にスペクトルデータは、 n 番目のサンプルにおいて、各波長 λ における吸

光度 $d_{(n,\lambda)}$ を記録した多変量データであることから、スペクトル解析はケモメトリックスの主要な応用例である。多変量解析では、数値データを縦横に並べた行列として表現し、線形代数を用いた様々な数値解析を行う。例えば、 n 個の混合物サンプルについて測定した n 個の混合物スペクトルの行列表現を考える。ある一つの混合物サンプルにおいて、各波長 λ における吸収強度 $d_{(\lambda)}$ をとすると、ランベルトベールの法則から $d_{(\lambda)}$ は成分 k の純粋なスペクトル強度 $s_{(k,\lambda)}$ とその濃度 $c_{(k)}$ の線形和として (1) のように表現できる。

$$d_{(\lambda)} = \sum_{k=1}^K c_{(k)} s_{(k,\lambda)} \dots\dots\dots (1)$$

ただし K は純成分の総数を表す。各波長におけるスペクトル強度 $d_{(\lambda)}$ を横方向 (行方向) に並べることで、混合物サンプル n のスペクトルは行ベクトル $\mathbf{d}_{(n)}$ として (2) のように表すことができる。

$$\mathbf{d}_{(n)} = [d_{(n,\lambda_1)}, d_{(n,\lambda_2)}, \dots, d_{(n,\lambda_m)}] \dots\dots\dots (2)$$

この行ベクトルを縦方向 (列方向) に並べることで、 n サンプルの混合物スペクトルは行列 $\mathbf{d}_{(n,\lambda)}$ として表現できる。同様に、ある純成分 k のスペクトル強度 $s_{(k,\lambda)}$ を行ベクトルとし、それを縦方向に K 個並べることで、行列として表現できる。さらに、それぞれのサンプルにおける各成分の濃度を横方向に配列した行ベクトルを、 n 個縦に並べることで、各サンプルにおけるそれぞれの成分濃度も行列として式 (3) のように表せる。

$$\begin{bmatrix} d_{(1,\lambda_1)} & d_{(1,\lambda_2)} & \dots & d_{(1,\lambda_m)} \\ d_{(2,\lambda_1)} & d_{(2,\lambda_2)} & \dots & d_{(2,\lambda_m)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{(n,\lambda_1)} & d_{(n,\lambda_2)} & \dots & d_{(n,\lambda_m)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{(1,1)} & c_{(1,2)} & \dots & c_{(1,K)} \\ c_{(2,1)} & c_{(2,2)} & \dots & c_{(2,K)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{(n,1)} & c_{(n,2)} & \dots & c_{(n,K)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_{(1,\lambda_1)} & s_{(1,\lambda_2)} & \dots & s_{(1,\lambda_m)} \\ s_{(2,\lambda_1)} & s_{(2,\lambda_2)} & \dots & s_{(2,\lambda_m)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{(K,\lambda_1)} & s_{(K,\lambda_2)} & \dots & s_{(K,\lambda_m)} \end{bmatrix} \dots\dots (3)$$

式 (3) を

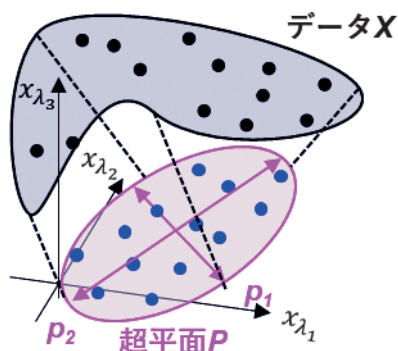
$$\mathbf{D} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T \dots\dots\dots (4)$$

と書く。ここで、 \mathbf{D} が混合物スペクトル、 \mathbf{C} が濃度分布、 \mathbf{S} が純スペクトルデータを表し、 \mathbf{T} は行列の転置を表す記号である。以上より、混合物スペクトルから純ス

Qualitative and Quantitative Analysis of Mixture Spectral Data by Multivariate Curve Resolution.

ベクトルとその組成を推定することは、一つの行列を二つの行列に分解する行列分解に対応する。

主成分分析は、行列分解に用いられる計算手法の中で最も代表的な方法である。主成分分析は n 個のサンプルについて、波長 λ_m などの m 種の変数を配列させた行列データ X について、データ全体をより少数の変数で表現できるような変換を行う手法である²⁾。数学的には、 n 個のサンプルの m 次元スペクトルデータ X を m よりもずっと少ない k 次元の超平面上 (図 1 中 P) への射影し、超平面を張る単位ベクトル上での大きさを求める。



- ✓ m 次元空間の n 個のデータ X の主成分分析による k 次元平面 P 上への射影。
- ✓ 超平面 P 上での p_1, p_2 座標の大きさがスコア t_1 及び t_2 となる。

図 1 主成分分析の例

主成分分析の定義は行列を用いると以下のように表現できる。

$$\begin{bmatrix} t_{(1,1)} & t_{(1,2)} & \cdots & t_{(1,k)} \\ t_{(2,1)} & t_{(2,2)} & \cdots & t_{(2,k)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{(n,1)} & t_{(n,2)} & \cdots & t_{(n,k)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{(1,\lambda_1)} & x_{(1,\lambda_2)} & \cdots & x_{(1,\lambda_m)} \\ x_{(2,\lambda_1)} & x_{(2,\lambda_2)} & \cdots & x_{(2,\lambda_m)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ x_{(n,\lambda_1)} & x_{(n,\lambda_2)} & \cdots & x_{(n,\lambda_m)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{(\lambda_1,1)} & p_{(\lambda_1,2)} & \cdots & p_{(\lambda_1,k)} \\ p_{(\lambda_2,1)} & p_{(\lambda_2,2)} & \cdots & p_{(\lambda_2,k)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p_{(\lambda_m,1)} & p_{(\lambda_m,2)} & \cdots & p_{(\lambda_m,k)} \end{bmatrix} \cdots (5)$$

ここで、 T は n 次元の列ベクトル $t_{(k)} = [t_{(1,k)}, t_{(2,k)}, \dots, t_{(n,k)}]^T$ を k 列配列したスコア行列、 p は m 次元の列ベクトル $p_{(k)} = [p_{(\lambda_1,k)}, p_{(\lambda_2,k)}, \dots, p_{(\lambda_m,k)}]^T$ を k 列配列させたローディングであり、 $p_{(k)}$ をローディングベクトルと呼ぶ。式 (3) と式 (5) は形式上類似しているが、式 (5) のローディングベクトルは互いに直交するが、式 (3) の純スペクトルは直交しているとは限らないという点でこれらの 2 式には違いがある。式 (5) の解釈としては、スペクトルデータ X (m 次元) にローディング行列 P を演算して、スコア行列 T (k 次元) に次元圧縮することとなる。次元圧縮の際に $m-k$ 次元変換の情報ロス (図 1 中の点線) が最小となるように P が求められ、データ X を X の次元 (m) よりも低次元 (k) で効率よく表現することが可能となる。よって、 X は T と P の積で近似でき、主成分分析は行列分解としても近似的に利用できる。すなわち、式 (5) は

$$X \equiv TP^T \cdots \cdots \cdots (6)$$

と表現できる。式 (4) 及び (6) を対応させると、混合物スペクトルに主成分分析を適用することで得たローディング P とスコア T をそれぞれ純スペクトルと濃度分布として解釈することができる。これは得られた k 個の主成分が混合物中の「純粋な」化学成分に対応する場合は正しい。しかし、主成分はデータ全体を最も効率的に表現できるように、分散が最大となるように選択される数学的な仮想上の成分である。そのため、主成分は必ずしも化学成分に対応せず、 P や T が物理的・化学的に直接の解釈が可能な純スペクトルや濃度行列とならないことも多い。例えば、ローディングは純スペクトルとしては不自然な負の値をとったり、混合物スペクトルを純成分と扱ったりするため、解釈が困難となる場合がある。

2 Multivariate curve resolution (MCR) 法

主成分分析に対して、MCR 法では解釈が可能な解を得ることができる。その誕生は 50 年前にさかのぼる³⁾。Lawton と Sylvestre は、2 成分の重なった混合物スペクトルについて、スペクトル分離の手法を提唱した⁴⁾。混合物スペクトル強度について濃度と純スペクトルの線形結合で表し、スペクトル概形について仮定を用いない点など今日の MCR 法に通じる重要な概念が示されている。開発当初のアルゴリズムは、濃度行列 C ないし、純スペクトル行列 S を推定し、他方を逆行列計算で算出することで、解を得るものだった。しかし、反応プロセスデータなどに存在する濃度分布の連続性を仮定して解析する evolving factor analysis (EFA)⁵⁾ など、計算上に何らかの仮定や制限をおくが必要があった。こうした仮定や制限は行列分解に普遍的に存在する Rotational ambiguity⁶⁾ に対処するために用いられる。Rotational ambiguity は行列分解の解の自由度のために、解が一意に決まらないことを意味する。行列分解の自由度は、例えば $xy=36$ を満たす x, y は無数に存在する、すなわち自由度が高く解が一意に決まらないが、 $x+y=15, x>y$ などの制約条件を加えることで、 $x=12, y=3$ と一意に決まると本質的には同一である。EFA ではプロセスデータなどに存在する各成分の濃度分布の連続性を仮定し解の自由度を低下させることが可能だが、プロセスデータ以外の様々な系へと MCR 法を利用していくためには制約条件を緩く設定する必要がある。しかし、制約条件を弱めると解析的に行列分解ができないため、数値的に解を得る必要がある。そこで交互最小二乗法 (Alternating Least Square) を導入した MCR-ALS 法が提唱された⁷⁾。MCR-ALS は初期推定の濃度行列ないし純スペクトル行列を交互に最適化し、行列 D との誤差が最小となるまで計算を反復する最小二乗計算である。MCR-ALS 法の汎用的なソフトウェアとして、MCR-ALS GUI 2.0⁸⁾ があり、プログラムやチュートリアル等が web ページ⁹⁾ で公開されている。図 2 に計算プロセス

の概要を示す。

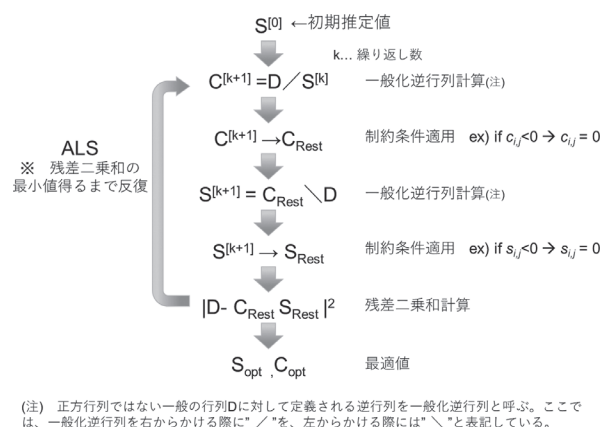


図2 MCR-ALS法の計算プロセスの概要

この最適化の過程で制約条件を加えることで解の一意性を高められる。制約条件には、スペクトルや濃度分布はどちらも正でなくてはならないという非負条件、純スペクトル形状または濃度分布の形状をピークが一つの単調な形状に制限する Unimodality 制約、各成分での物質収支を考慮して、サンプルごとの各成分濃度をその総和で規格化する Closure 制約などがある⁶⁾。

MCR-ALS法の初期推定法について述べる。MCR-ALS法は初期値をもとにした最小二乗計算であるため、最終的な解は初期値に大きく依存する。そのため、より良い解を得るために様々な初期値推定法が提案・利用されており、初期推定法の手段として、主成分分析や Pure variable detection (PVD) 法など¹⁰⁾¹¹⁾がある。PVD法は、混合物スペクトルを各波長におけるスペクトル強度がサンプルごとに変動するベクトルとみなして、これらの強度変動ベクトルの中で最も独立した変動を示す波長を、純粋な物質のみに起因する pure variable として選択する手法である。選択された pure variable における強度変動ベクトルに対し、他の波長での強度変動ベクトルの独立性を行列式から求め、この行列式が最小となるような pure variable を逐次的に選別することで、互いに独立した変動を示す波長 (pure variable) の組み合わせを決定できる。相異なる化学成分は互いに独立した変動を示すので、選択されたすべての pure variable における強度変動ベクトルは相異なる純成分同士の濃度分布とみなすことができる。よって、これらの濃度分布を初期推定値として ALS 計算を適用することで、純スペクトルと濃度行列を得る。ALS を用いたことで MCR 法の適用範囲はプロセスデータ以外にも拡張されてきた。顕微分光では、測定位置ごとに得られたスペクトルデータの集合データに MCR-ALS が適用されており、ハイパースペクトルイメージングデータや環境中での微粒子モニタリングデータなどで用いられている¹²⁾¹³⁾。

MCR法は、様々なスペクトル解析において適用され

てきた優れた手法であるが、実測した混合物データに対して既存の初期値推定法を用いて MCR 法で計算すると、最小二乗計算が初期値近傍の極小値で収束してしまい、物理・化学的に有意でない誤った解が得られることが多いことが問題としてあげられる (図3上)。そこで最初からより理にかなった初期値を推定することで、計算を最小値で収束させ、正しい解を導くことが考えられた (図3下)。

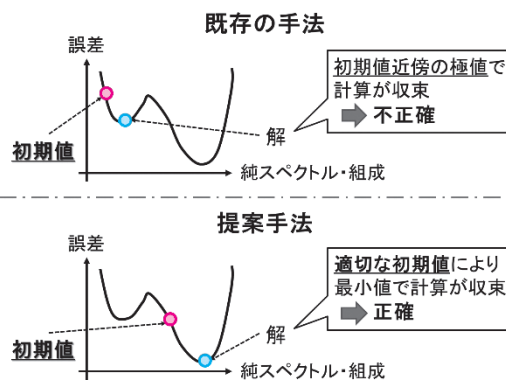
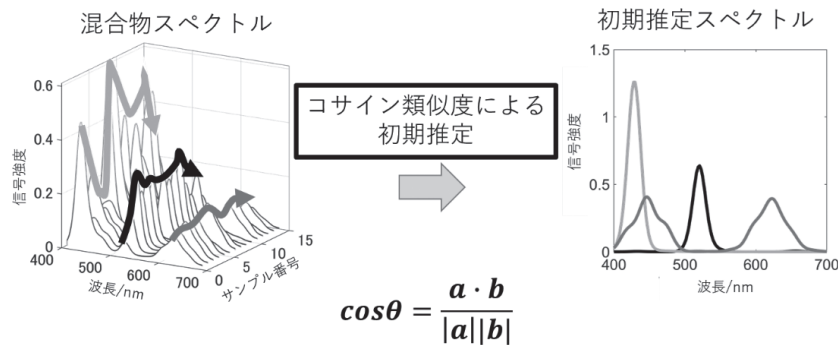


図3 初期値による解への影響

本稿では、著者らのグループで行われた、コサイン類似度を用いて正解に近い初期値を導出する初期値推定法と MCR 法を組み合わせた手法である *cos-s* MCR 法を紹介する¹⁴⁾。さらに、よりロバスタな解析が可能となるように改良した *cos-s map* MCR 法¹⁵⁾を紹介し、様々な実スペクトルデータ解析に適用した結果を示す。

3 Cosine similarity MCR 法

コサイン類似度を用いた初期推定法は、混合物のスペクトルデータに対し、同一の化学種に由来するピークはサンプル方向に類似した強度変動を示し、異なる成分に由来するピークは異なる強度変動を示すことを念頭に置き、サンプル方向の強度変動の違いを化学種の違いとみなし、それを初期推定に反映する手法である。本初期推定法は PVD 法と同様にサンプル方向の強度変動に着目するが、PVD 法が強度変動の独立性に基づき、純成分に由来する波長を選択するのに対し、コサイン類似度を用いた初期推定法は強度変動の類似性に基づき純成分スペクトルの波形を推定する点で PVD 法と異なる。強度変動の類似性をコサイン類似度という指標を用いることで定量的に解釈し、コサイン類似度をいくつかの基準値 (閾値) をもとに判定を行う。詳細には、(1) 混合物スペクトルの個々のピークにおいて、純成分に由来するピークと複数成分が重なるピークの判別、(2) ピーク同士において、同一化学成分によるピークの識別、(3) 複数成分が重なるピークから純成分のピークの分配を行うことで、構成成分数の決定とそれぞれの成分に化学的に有意にスペクトル強度を分配できる (図4)。



※ 混合物スペクトルのサンプル方向の強度変動ベクトル (矢印) が a または b

図 4 コサイン類似度による初期推定スペクトル導出法の概要

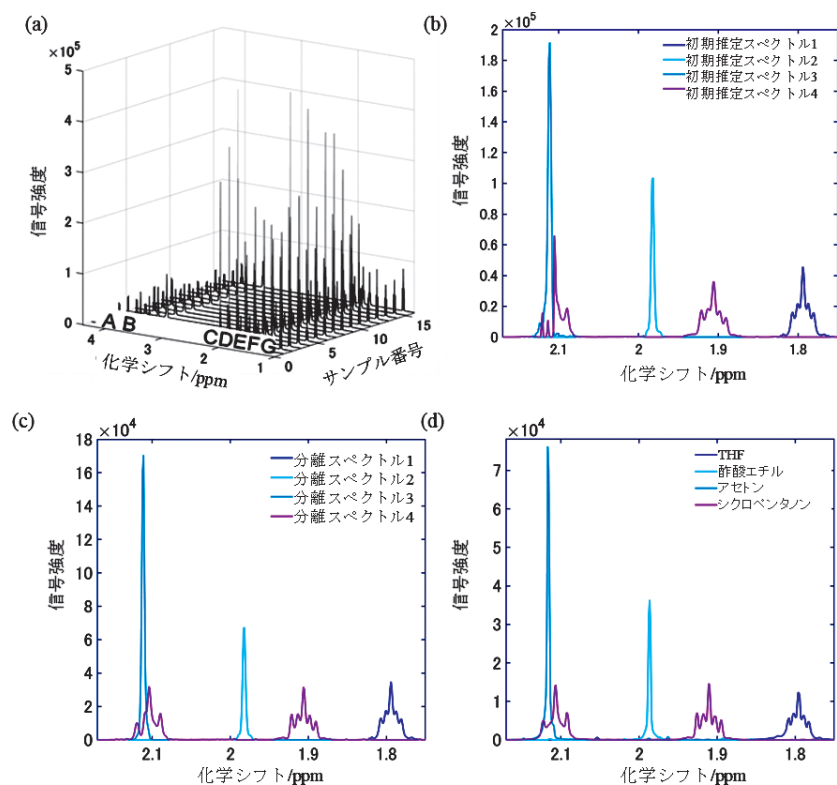


図 5 (a) 混合物の ^1H NMR スペクトル, (b) コサイン類似度を用いて導出した初期推定スペクトル, (c) cos-s MCR 法による計算結果, (d) 純スペクトル

このようにして得られた初期値を MCR 法で最適化する cos-s MCR 法によって純スペクトルとその組成を高精度に求めることができる。

cos-s MCR 法を 4 種類の化学物質 (THF, 酢酸エチル, アセトン, シクロペンタノン) を任意の混合比で含む 16 個の混合物サンプルの核磁気共鳴 (^1H NMR) スペクトルに適用した¹⁴⁾。図 5 (a) に測定した ^1H NMR スペクトルを示す。また、コサイン類似度を用いた初期推定法を用いて強度変動の類似度を評価し、ピーク領域を各成分に割り当てることで得た初期推定スペクトルを図 5 (b) に示す。得られた初期推定スペクトルをもとに、MCR 法で最適化することで得た純スペクトルを図 5 (c) に示す。得られた結果はシグナル分裂及び積分比について図 5 (d) に示した純スペクトルと一致し、そ

の一致度は 85 % 程度であった。また、濃度についてその誤差は 8 % 未満であった。

4 Cosine similarity map MCR 法

cos-s MCR 法は、リファレンススペクトルや各成分の濃度プロファイル等のサンプル系に関する事前情報がなくても、種々の分光法で測定された混合物スペクトルに適用可能である。しかし実際には、本手法の適用が困難な系も存在する。例えば、バックグラウンドが大きい、スペクトル重なりが大きい、SN 比が低いスペクトルデータである。 cos-s MCR 法の初期推定においてはリファレンススペクトルを利用せず、成分が未知であっても決定できるが、計算プロセスには複数の閾値とそれに基づく判定が含まれる。これらの判定に基づき各ピーク

領域での重なりの有無を判定し、その分離が行われるため、誤判定により計算精度が低下する。とくに含有成分の濃度や純スペクトルの強度と関連しないノイズやバックグラウンドが存在すると誤判定が起りやすくなる。もちろん個々の応用例で閾値パラメータを調整することで分類精度を改善することができるが、これらは分析手法ごとに異なり、解析結果が恣意的になる可能性がある。そこで、パラメータの調整を用いないノンパラメトリックな手法が必要である。

上記の背景のもと、よりロバストな手法として *cos-s* MCR 法の初期値推定法の改良を図るために、Cosine similarity mapping (*cos-s map*) を導入し、これと MCR 法を組み合わせた *cos-s map* MCR 法が開発された¹⁵⁾。 *cos-s map* は、混合物スペクトルある波長 λ_A の強度変化傾向と別の波長 λ_B の強度変動のコサイン類似度を求め、 λ_A と λ_B のすべての組み合わせで求めたコサイン類似度をヒートマップとして可視化したものである。ここで、同一の化学種に由来する成分は各波長で同一の変動を示して類似度が高くなるため、2次元 NMR と同様に *cos-s map* 上の相関が高い領域同士を同一成分に由来すると解釈する。これにより各成分スペクトルの概形を予測できる。この *cos-s map* に対し、データの分類を行うソフトクラスタリングの一種である FCM (fuzzy c-means) 法を適用することで、純スペクトルの初期推定値を得る方法を開発した。FCM 法では各波長における構成成分の重みづけを得ることができるので、測定したスペクトル

の平均を基準として、その重みづけを使ってスペクトル強度を分配することで初期推定スペクトルを得ることができる。このことにより、ユーザーが決める閾値が不要になるため、任意性の高い方法になっている。この初期推定値をもとに MCR 法による最適化を行うことで、純スペクトルと濃度情報を算出する。

cos-s map MCR 法の実例としてははじめに、複数成分が重なるブロードな混合物スペクトル系である pH が異なる八つのプロモチモールブルー (BTB) 溶液の紫外可視吸収スペクトルが用いられた¹⁵⁾。以下の図 6 に調製された BTB 溶液の UV-Vis スペクトルを示す。

BTB 溶液の UV-Vis スペクトルから、図 7 (a) に示す *cos-s map* が得られ、これに FCM 法を適用して得た初期

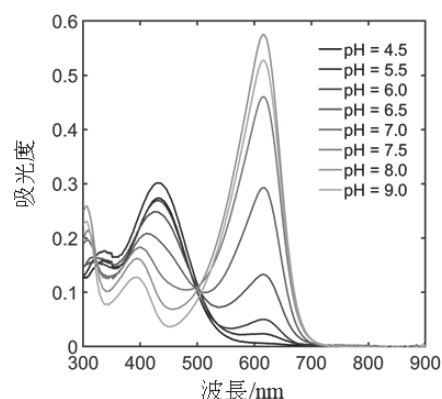


図 6 pH が異なる BTB 溶液の UV-Vis スペクトル

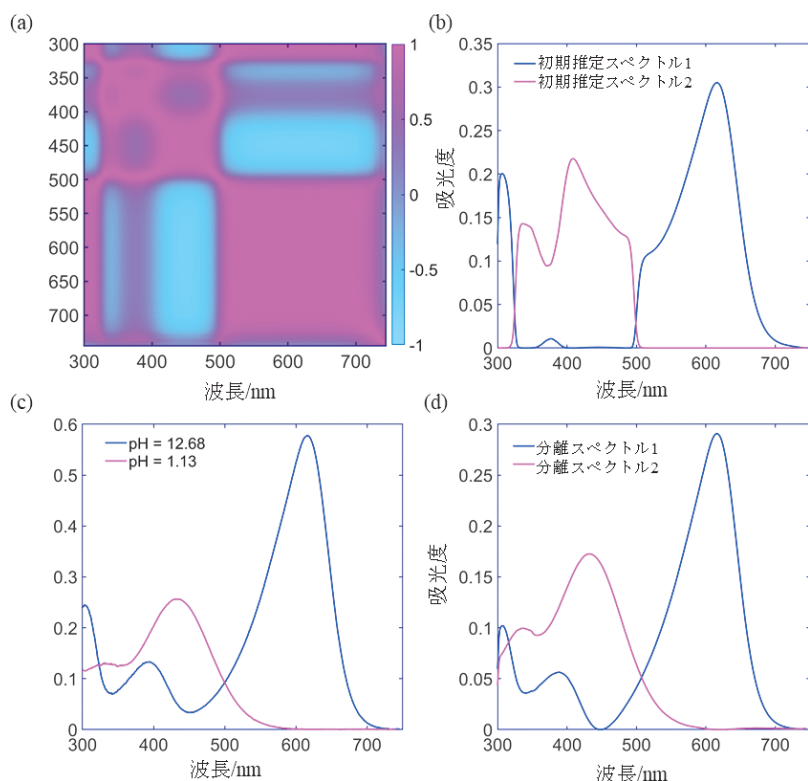


図 7 (a) pH の異なる BTB 溶液の吸収スペクトルから得た *cos-s map*, (b) *cos-s map* から算出した初期推定スペクトル, (c) 純スペクトル, (d) *cos-s map* MCR 法による分離結果

推定スペクトルが図 7 (b) のように得られた。また、強酸または強塩基条件下で測定された純スペクトルを図 7 (c) に示す。これらを比較すると、初期推定スペクトルと純スペクトルのピーク位置は一致するが、形状は異なるため最適化が必要である。この初期値をもとに MCR 法による最適化を行って得られた純スペクトルを図 7 (d) に示す。図 7 より、MCR 法により初期推定スペクトルの形状が最適化され、得られたスペクトルは、純スペクトルと形状が 99 % 以上一致した。また、濃度についても BTB の酸塩基平衡式 (7) を用いた最小二乗法によるフィッティングを行うことで、 pK_a (K_a は酸解離定数) を算出したところ pK_a は文献値¹⁶⁾ と一致し 7.07 であった。以上より、スペクトルの重なりの大い吸収スペクトルから、純成分の定性と定量が示された。

$$[HA] = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}, [A^-] = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \dots\dots\dots (7)$$

さらに、孤立した多数のピーク群を持つ XRD パターンに *cos-s map* MCR 法を適用した。その実例として酸化鉄 (III)、酸化鉄 (II,III)、酸化アルミニウム (III)、二酸化ケイ素の組成を任意に変化させながら混合した 12 個の粉末サンプルの XRD パターンが用いられた¹⁵⁾。図 8 に測定した XRD パターンを示す。

これらの XRD パターンについて、同様に求めた *cos-s*

map を図 9 (a) に、初期推定スペクトルを図 9. (b) に示す。さらに、純物質のスペクトルを図 9 (c) に、得られた初期推定をもとにして MCR 法を適用した結果を図 9 (d) に示す。図 9 より、MCR 法により各成分のスペクトル形状と強度が最適化されたことで推定結果と純スペクトルは 83 % 以上一致した。よって、物質同定が可能なレベルで純スペクトルを推定できた。また、各サンプルにおける各成分の濃度比を求めたところ、実際の調製量との絶対誤差は 6 % 未満であり、高い精度で各成分の濃度が推定されている。

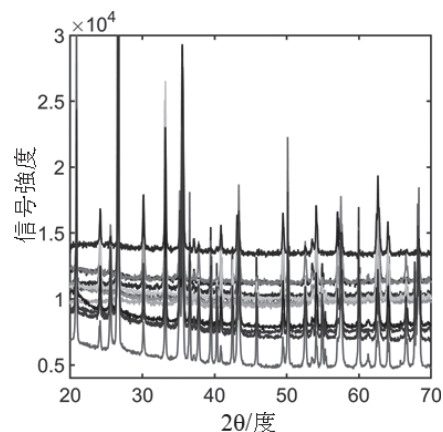


図 8 4成分混合物粉末試料の XRD パターン

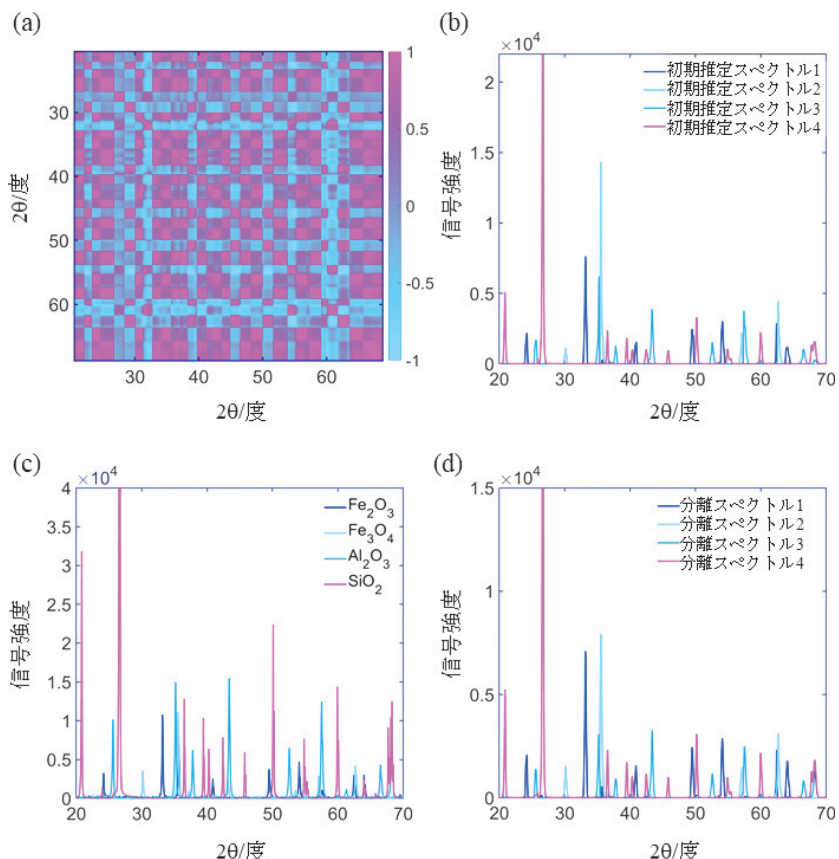


図 9 (a) 混合物の XRD パターンから得た *cos-s map*, (b) *cos-s map* から算出した初期推定スペクトル XRD パターン, (c) 純スペクトル, (d) *cos-s map* MCR 法による分離結果

以上より、形状の大きく異なる吸収スペクトルとXRDの混合物データの双方で、純スペクトルを高い精度で計算できたことから、*cos-s map* MCR法は様々な混合物スペクトルデータの解析に適用可能な一般化された計算手法といえる。

5 まとめ

本稿では、混合物のスペクトル解析法である行列分解法の基本から、今日での主要な解析法であるMCR法、さらにこれらを発展させた*cos-s* MCRや*cos-s map* MCR法について解説してきた。MCR法により混合物スペクトルから純成分スペクトルと濃度比率を求めることは、複雑で多数の情報から解釈可能な少数の重要な情報を得る特徴抽出であると解釈できる。近年では分析機器の性能向上により様々な分析データがビックデータ化してきており、高次元の多数のデータの中から特徴抽出を行うために、行列分解を利用することで解釈可能な解析を行うことが期待できる。*cos-s* MCRとそれをさらに改良した*cos-s map* MCR法を用いることで、異なる分析方法から得られた形状の差異が大きいスペクトルデータについて、純成分スペクトルと各成分の濃度分布を高い精度で得ることができる。今後は混合物中の各成分同士の相互作用により、スペクトルのピークが漸次的にシフトする系や微量成分の定量や定性など*cos-s map* MCR法のさらなる改良・改善が進み、適用範囲がさらに広がることが期待される。

文 献

- 1) S. Wold : *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **30**, 109 (1995).
- 2) 加納 学 : 主成分分析, 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻, <http://manabukano.brilliant-future.net/document/text-PCA.pdf> (2021年10月29日, 最終確認).
- 3) A. de Juan, R. Tauler : *Anal. Chim. Acta*, **1145**, 59 (2020).
- 4) W. H. Lawton, E. A. Sylvestre : *Technometrics*, **13**, 617 (1971).
- 5) H. Gampp, M. Maeder, C. J. Meyer, A. D. Zuberbuehler :

Comments Inorg. Chem., **6**, 41 (1987).

- 6) A. de Juan, R. Tauler : *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **36**, 163 (2006).
- 7) R. Tauler : Multivariate resolution in chemistry Lecture 2, https://digital.csic.es/bitstream/10261/37051/1/Tauler_Roma.pdf (2021年10月29日, 最終閲覧).
- 8) J. Jaumot, A. de Juan, R. Tauler : *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **140**, 1 (2015).
- 9) R. Tauler, A. de Juan, J. Jaumot : Multivariate Curve Resolution Homepage, <https://mcrals.wordpress.com/> (2021年11月26日, 最終確認).
- 10) W. Windig, A. Bogomolov, S. Kucheryavskiy : “*Comprehensive Chemometrics (2nd edition)*”, Edited by S. D. Brown, R. Tauler, B. Walczak, p.107 (2020), (Elsevier, Amsterdam).
- 11) W. Windig, J.L. Lippert, M.J. Robbins, K.R. Kresinske, J.P. Twist, A.P. Snyder : *Chemom. Intell. Lab. Syst.*; **9**, 7 (1990).
- 12) J. P. Smith, F. C. Smith, K. S. Booksh : *Analyst*, **142**, 3140 (2017).
- 13) M. Terrado, D. Barceló, R. Tauler : *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 5321 (2009).
- 14) Y. Nagai, W. Y. Sohn, K. Katayama : *Analyst*, **144**, 5986 (2019).
- 15) Y. Nagai, K. Katayama : *Analyst*, **146**, 5045 (2021).
- 16) T. Shimada, T. Hasegawa : *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **185**, 104 (2017).



永井優也 (Yuya NAGAI)

中央大学 (〒112-8551 東京都文京区春日1-13-27). 中央大学理工学研究科応用化学専攻博士前期課程. 修士 (工学). 《現在の研究テーマ》分析データからの特徴抽出とそれを基にした帰納的な材料開発. 《趣味》ガジェット収集, 散歩.



片山建二 (Kenji KATAYAMA)

中央大学理工学部 (〒112-8551 東京都文京区春日1-13-27). 東京大学工学系研究科応用化学専攻. 博士 (工学). 《現在の研究テーマ》時間分解顕微分光法とデータ科学的手法を組み合わせた光触媒, 太陽電池, 光応答性液晶の機能探索. 《趣味》犬の散歩.
E-mail : kkata@kc.chuo-u.ac.jp