電子計算機による赤外線吸収スペクトルデータの 検索法に関する一考察*

近 藤 赫 文**, 中 川 裕 彦***

A Consideration on Computer Search System for Retrieval of Infrared Spectrometric Data*

by Akifumi Kondo**, Hirohiko Nakagawa***

Summary : This report describes the computer search system for retrieval of infrared spectrometric data. The features of this system are as follows.

1. The elements used in this system are the wave length and the intensity of absorption bands. The data of the unknown substances are compared with those of the known substances in the master tape.
2. The check is done by the variance of the shift of wave length, the number of corresponding absorption bands and the correlation coefficient of the intensities between the known and the unknown substances. When the corresponding absorption bands are not agreed with the master data, penalties are imposed on the variance.

The known substances in this experiments consist of two blocks; one is composed of 27 well-known polymers, and the other is composed of 55 organic substances which have infrared spectra similar to the samples. Obstructions due to errors in the measurement and impurities contained in the samples can be eliminated to a large extent by this system.

1 結 言

赤外線吸収スペクトルは物質の同定手段として有機化学分野で広く利用され、また同定の自動化も種々試みられている^{1)~4)}。本報では赤外線吸収スペクトルの検索の自動化に関しモデル的実験による検討を行い、良好な結果が得られたので報告する。

赤外線吸収スペクトルはかなり簡単な分子でも非常に複雑なスペクトルを与える場合が多く、この複雑さを利用して未知物質の吸収スペクトルと既知物質の吸収スペクトルとの照合により検索同定することは以前より広く行われていた^{5),6)}。

赤外線吸収スペクトルの吸収帯は先端の波長、強度、広さ、形態等の要素で構成され、そのうちの数量化の簡単なものは波長と強度であるが、分光器や試料の形状等が違っても信頼性があるのは波長で、強度については相対的な大小が大体において信頼できる程度であるとされている。本研究の特徴は吸収帯の先端の波長と強度を検索の要素とし、検索過程において波長のずれの分散、対応する吸収帯の数及び吸収強度の相関係数を用いていることである。また、不純物の混入による検索の妨害の除去と測定誤差の処理の効果についても検討した。

2 システム

2.1 システムの概要

既知物質の赤外線吸収スペクトルの主要な吸収帯についてその先端の波長と透過率をあらかじめ磁気テープ（マスターデータ）に入れておき、未知試料の赤外線吸収スペクトルについて

は同様なデータを紙テープ（トランスデータ）で入力し、マスターテープのデータを検索する。処理スピードを上げるためマスターデータはポリマーとポリマー以外の有機化合物の二つのブロックに分け、ブロック内より最大 100 件ずつ読んで計算機内で処理するようにした。計算機処理の結果は既知物質データが最大 10 件まで選出され、アウトプットされる。

なお後述する波長のずれの許容限界 (ϵ) 及びペナルティ・コンスタント (ρ : マスターデータとトランスデータの波長の対応がずれた時に分散に掛ける定数) をあらかじめ指定することにより、アウトプットの件数は変化する。本システムのフローを Fig. 1 に示す。

2.2 既知物質の赤外線吸収スペクトルデータ

二つのブロックに区分してマスターテープに入れた既知物質データはブロック 1 ではポリマーを対象とし代表的なポリマー 27 件を Sadtler Standard Spectra Monomer & Polymer より選出しマスターデータとした。またブロック 2 ではポリマー以外の有機化合物を対象とし、被検試料に対応する既知物質及びこれにスペクトル上類似した物質を含め計 55 件を Sadtler Standard Spectra より選出しマスターデータとした。類似スペクトルの選出には“赤外スペクトル検索装置”⁷⁾を用い 5 万件より選出した。

2.3 赤外分光光度計

使用した赤外分光光度計は日立製 EPI-G 3 で、検索に使用した波長範囲は 2~15 μ である。

2.4 電子計算機

使用した電子計算機は富士通 (株) の FACOM 230-25 で次のような構成からなっている。

CPU (本体) F 230-25 (32 KB)

DR (ドラム) 1024 KB

MT (磁気テープ) 6 台 (うち 1 台使用)

* 昭和 49 年 10 月 4 日受理

** 株式会社テーケーエス環境技術センター東京事業所 (252 神奈川県高座郡綾瀬町早川 2743-1) Tokyo Laboratory, T.K.S. Environment Technical Center Co., Ltd. (2743-1, Hayakawa Ayase-cho, Koza-gun, Kanagawa-ken 252)

*** 株式会社鐵興社 Tekkosya Co., Ltd.

Fig. 1 System Flow

PTR (紙テープリーダー) 1台

LP (ラインプリンター) 1台

なお本システムのプログラムは FORTRAN を用いた。

3 ソフトウェア

3.1 ソフトウェアの概要

検索には被検試料の吸収帯が通常不純物を含むために対応する既知物質の吸収帯の数よりも多いことを利用して、マスターテープにファイルされた既知物質データを被検試料データに照合させる方法を採用した。

もしマスターデータ中に対応する既知物質があるなら、この吸収スペクトルを被検試料の吸収スペクトルに照合させると不純物による検索の妨害や測定誤差等がなければ、吸収スペクトルは全て対応するはずである。実際には不純物が存在する場合が多く、また測定誤差等があるので全く一致することはほとんどない。本報ではあらかじめマスターデータには既知物質の吸収スペクトルより主な吸収帯を最大 10 個選び、また被検試料の吸収スペクトルより主な吸収帯を最大 15 個選び照合し、対応する吸収帯を探索する方法を用いた。検索手段としては波長のばらつきを示す分散、対応する吸収帯の数及び吸収強度の相関係数を用いた。検索結果は吸収帯の数による判定を通過したデータのうち、相関係数の大きな最大 10 件の既知物質データがアウトプットされる。プログラムの簡単なフローを Fig. 2 に示す。

3.2 既知物質データ

既知物質データは物質名、ブロックコード、コード番号及び吸収帯の先端の透過率の低いものから順に最大 10 個選び、波長 (μ , 小数点以下 2 けた), 透過率 (T , 小数点以下 1 けた) を記録しマスターデータとする。なお既知物質データ 1 件 (1 レコード) の長さは 100 バイトで磁気テープには 1 フィート 24 件記憶できる。

吸収帯の選択基準は次のごとくである。

1. 吸収帯が重なっている時は吸収帯の先端の波長間隔が 0.1μ 以下で透過率の差が 20% 以下の場合には同一吸収帯とみなす。

2. 透過率が等しい時は短波長の方を優先する。

3.3 試料データ

試料データは検索範囲を指定するブロックコード及び 3.2 と同様に吸収帯を最大 15 個選び波数 (P , 少数点以下なし), 透過率 (T' , 少数点以下 1 けた) を記録しトランスデータとする。

3.4 分散の計算

試料データは波数 (P) と透過率 (T') で入力されるのでこの波数をプログラム中で波長 (μ') に換算する。Fig. 2 に示すごとくまず分散が計算される。

今マスターデータにある一つの既知物質の吸収帯データの数を n , 試料の吸収帯データの数を n' とする。データは各々透過率の低い順に入力されている。既知物質データの波長 ($\mu_i; i=1 \sim n$) と試料データの波長 ($\mu_j'; j=1 \sim n'$) を照合する。

照合はまず $i=1, j=1$ すなわち既知物質の波長 μ_1 と試料の波長 μ_1' で行う。今波長のずれの許容限界を ϵ とする。条件

$$|\mu_1 - \mu_1'| \leq \epsilon \quad (1)$$

が満たされたら e_1^2 は

Fig. 2 Program Flow

$$e_1^2 = (\mu_1 - \mu_1')^2 \quad (2)$$

とする。もし条件 (1) が満足されなければ j を 2, 3, ... と, n' まで変化させ満足される組を探す。 $j = j_0$ の時

$$|\mu_1 - \mu_{j_0}| \leq \epsilon \quad (3)$$

となったならば

$$e_1^2 = (\mu_1 - \mu_{j_0}') \rho^b \quad (4)$$

とする。この時の $\rho (> 1)$ は先に述べたペナルティーコンスタントで, b は対応しなかった個数でこの場合 $j_0 - 1$ である。このことはたとえ波長の差は ϵ 以内であっても透過率が順序に反しているの ρ^b というペナルティーを与えている。

次に $j=2$ の時, $i=1, j=1$ で対応がついた時は j は 2 からはじまり前と同様に μ_2 に対し許容限界 (ϵ) 以下の $\mu_{j'}$ を探す。しかし $j=2$ の時, $i=1, j=2$ で対応がついたとすると, 今度は j は 2 以外の番号, すなわち 1, 3, 4, ... に対して対応を調べる。ここで $i=2$ の時 $j=4$ で対応がついた, すなわち $|\mu_2 - \mu_4'| \leq \epsilon$ となったとする。この時 $j=1$ と 3 の 2 個所については対応がつかなかった。この値を $b (=2)$ とおく。この時

$$e_2^2 = (\mu_2 - \mu_4') \rho^2 \quad (5)$$

と計算する。すなわち i が 1, 2, 3, ..., n までに対し j も 1, 2, 3, ..., n' まで動かすが, 対応のついた j は逐次除いて行き, その間に対応がつかなかった個数を数え b の値とする。

同様に i を 3, 4, ... と n まで変化させ, 条件式 (6)

$$|\mu_i - \mu_{j'}| \leq \epsilon \quad (6)$$

を満足したら

$$e_i^2 = (\mu_i - \mu_{j'}) \rho^b \quad (7)$$

ただし b は対応のつかない個数, $\rho > 1$

を計算する。式 (6) の条件を満たす j がなかった時は $e_i^2 = 0$ とし, この個数を数える。この個数が m 個あったとする。この時の条件式 (6) を満足した組を N 個とすると

$$N = n - m \quad (8)$$

である。 N は式 (9)

$$\text{Min} \left(\frac{n}{2}, \frac{n'}{2} \right) \leq N \quad (9)$$

を満足するものについて分散 (V) は

$$V = \left(\frac{1}{N} \sum_i e_i^2 \right) \times 2^m \quad (10)$$

で計算する。 2^m は対応する吸収帯が存在しない時さらに大きなペナルティーを課すことを示す。

3.5 対応する吸収帯の数による判定

分散で算出された対応する吸収帯の数 N が既知物質の吸収帯データの数 n , 又は試料の吸収帯データの数 n' のいずれかの小さい方の少なくとも半分以上の場合は 3.6 相関係数の計算へ進み, 半分以上の場合は次の既知物質データによる照合に移る。

3.6 相関係数の計算

3.5 対応する吸収帯の数による判定で通過した既知物質データ及び試料データについて透過率 T, T' の逆数の対数をそれぞれ A, A' とし, 3.4 の時の条件 (6) を満足したデータの組について式 (11) に従い相関係数を算出し,

$$R' = \frac{\sum_k (A_k - \bar{A})(A_k' - \bar{A}')}{\sqrt{\sum_k (A_k - \bar{A})^2} \cdot \sqrt{\sum_k (A_k' - \bar{A}')^2}} \quad (11)$$

ただし

$$\bar{A} = \frac{1}{N} \sum A_k, \quad \bar{A}' = \frac{1}{N} \sum A_k'$$

式 (12) により自由度調整した値を算出する。

$$R = \frac{N}{N-1} R' \quad (12)$$

この値を吸収強度の相関係数として使用する。

実際のスペクトルにおいては一般に本質的な 100% ラインが記録紙の 100% ラインと一致することはないので A_k, A_k' は吸収帯の正しい吸光度ではない。しかしこの違いが R の値に与える影響はあまり大きなものではないから便宜上, 上に定義した A, A' を用いてもさしつかえない。なお $R < 0.3$ の場合は次の既知物質データによる照合に移る。

計算機で検索が終了すると結果はラインプリンターに打ち出される。プリントアウトされる内容は既知物質名, ブロックコード, コード番号, 吸収帯の数 (n), 対応する吸収帯の数 (N), 自由度 ($N-1$), 分散値, 相関係数と各波長, 波数, 透過率及び * 印である。* 印はプリントアウトされた中で波長のずれの分散が最も小さいか, 対応する吸収帯の数が最も大きいのか, 又は吸収強度の相関係数が最も大きいものにつきそれぞれ 1 個つけられ結果を見やすくしている。従ってアウトプット中波長のずれの分散が最小, 対応する吸収帯の数が最多で吸収強度の相関係数が最大のものには * 印が 3 個つけられる (Fig. 3 参照)。

4 実験

2 及び 3 で述べた検索法を用いて次のごときモデルの実験を試み, ほぼ満足すべき結果を得た。

4.1 試料

実験に供した試料を Table 1 に示す。サンプル No. 1, 2 はアセトンに溶解した試料を NaCl 板上で蒸発させフィルムを作り, サンプル No. 3, 4 は NaCl 板によるサンドイッチ法にて, そしてサンプル No. 5, 6, 7 は KBr による錠剤法にて赤外線吸収スペクトルを測定した。

4.2 既知物質の赤外線吸収スペクトル

マスターテープのブロック 1 では "Sample H" と "Sample I" に対応する既知物質と代表的ポリマーを合計 27 件 Sadtler Standard Spectra Monomer & Polymer より選び, ブロック 2 ではジ-2-エチルヘキシルフタレート (DOP) およびフタル酸とスペクトル上それらに類似した既知物質合計 55 件を Sadtler Standard Spectra より選びそれぞれマスターデータ

Table 1 Samples in Trans. Data

Sample No.	Sample Name	Composition	Number of Bands
1	Sample H	polyvinyl acetate	11
2	Sample I	Vc-VAc-MA terpolymer (86:13:1)	11
3	DOP PURE	DOP	10
4	D 10*T 1	DOP-TCP (10:1)	10
5	F PURE	phthalic acid	11
6	F 20*M 1	phthalic acid-MA(20:1)	12
7	F 10*M 1	phthalic acid-MA(10:1)	12

Vc: vinyl chloride
VAc: vinyl acetate
MA: maleic acid
DOP: di-(2-ethylhexyl) phthalate
TCP: tricresyl phosphate

にファイルした。

4.3 結果および考察

波長のずれの許容限界 (ϵ) の値を 0.1, 0.2, ペナルティ・コンスタント (ρ) の値を 1.0, 1.3, 1.6 と順次変化させた場合のアウトプット中対応する既知物質の波長のずれの分散, 吸収強度の相関係数, 対応する吸収帯の数及びアウトプットの数 Table 2 に示す。単一成分である “Sample H”, “DOP PURE” 及び “F PURE” に対応する既知物質データのほとんどがそれぞれ波長のずれの分散が最小, 対応する吸収帯の数が最多で吸収強度の相関係数が最大であるため * 印が 3 個ついた。 “Sample I” については吸収スペクトル上非常に類似した物質 (Sadtler No 1650) があったため, 波長のずれの分散等の値から一意的には対応する既知物質を決められなかった。

“DOP PURE” 及び “F PURE” と比較しサンプル No. 4, 6, 7 の DOP 系及びフタル酸系の混合物においてはアウトプットされた既知物質データの数は多くなる傾向であったが, 対応する吸収帯の数が 7 個以下の既知物質がほとんどである。それら主成分に対応しない既知物質の波長のずれの分散の値は

ペナルティを設けることによりさらにはっきりと主成分に対応しないことを示した。

本モデル的実験はマスターデータが少ないため大量のマスターデータの場合について結論づけることはできない。しかし約 5 万件の中より被検試料とスペクトル上類似した既知物質を 55 件選出してこれをブロック 2 のマスターデータとして検索実験を行った結果, アウトプットは対応する既知物質を含み 10 件以内に収まり検索は 100% 成功し良好な結果が得られた。このことよりマスターデータを 2 万件程度増加してもこれまで述べた波長のずれの分散, 対応する吸収帯の数及び吸収強度の相関係数を用いた本検索手法は本実験と同様に良好な結果が得られると推測される。

なおマスターデータが 2 万件の場合 1 物質あたりの検索時間は 30 分以内と推定される。この時の条件はマスターデータを磁気テープに貯え, 入出力装置 (ilo) は低速である。従って磁気テープのかわりにパックを使用し高速入出力装置を使用すれば検索時間は 1/10 から 1/50 に短縮される。Fig. 3 に “F PURE” 実験 No. 2 のアウトプットを示す。

Table 2 The Results of Out Put

Sample		Correspond Substance	Experimental Conditions						
No.	Name			Ex. No. 1 $\epsilon=0.1$ $\rho=1.0$	Ex. No. 2 $\epsilon=0.1$ $\rho=1.3$	Ex. No. 3 $\epsilon=0.1$ $\rho=1.6$	Ex. No. 4 $\epsilon=0.2$ $\rho=1.0$	Ex. No. 5 $\epsilon=0.2$ $\rho=1.3$	Ex. No. 6 $\epsilon=0.2$ $\rho=1.6$
1	Sample H	D1628	V	0.0012*	0.0017*	0.0023*	0.0012*	0.0017*	0.0017*
			R	0.8803*	0.8803*	0.8803*	0.8803*	0.8803*	0.8803*
			B	9*	9*	9*	9*	9*	9*
			O	6	6	6	8	8	8
2	Sample I	D1640	V	0.0056	0.0143	0.0400	0.0125	0.0605	0.2856
			R	0.6857*	0.6857*	0.6857*	0.7292	0.7292	0.7292
			B	7	7	7	9	9	9
			O	5	5	5	9	9	9
3	DOP PURE	28	V	0.0046	0.0056	0.0070	0.0034*	0.0039*	0.0046*
			R	0.8672*	0.8672*	0.8672*	0.9568*	0.9568*	0.9568*
			B	9*	9*	9*	10*	10*	10*
			O	3	3	3	10	10	10
4	D 10 * T 1	28	V	0.0029	0.0037	0.0047*	0.0029	0.0037	0.0047*
			R	0.8932*	0.8932*	0.8932*	0.8932*	0.8932*	0.8932*
			B	9	9	9	9	9	9
			O	10	10	10	10	10	10
5	F PURE	6272	V	0.0032*	0.0059*	0.0100*	0.0041*	0.0072*	0.0114*
			R	0.8868*	0.8868*	0.8868*	0.9844*	0.9844*	0.9844*
			B	9*	9*	9*	10*	10*	10*
			O	2	2	2	7	7	7
6	F 20 * M 1	6272	V	0.0007*	0.0008*	0.0010*	0.0007*	0.0008*	0.0010*
			R	0.9931*	0.9931*	0.9931*	0.9931*	0.9931*	0.9931*
			B	10*	10*	10*	10*	10*	10*
			O	3	3	3	8	8	8
7	F 10 * M 1	6272	V	0.0020	0.0027	0.0036*	0.0020*	0.0027*	0.0036*
			R	0.9510	0.9510	0.9510*	0.9510*	0.9510*	0.9510*
			B	10*	10*	10*	10*	10*	10*
			O	3	3	3	10	10	10

V : Variance of the shift of wave length

R : Correlation coefficient of intensities of absorption bands

B : Number of corresponding bands

O : Number of known substances in out put

```

*** OUTPUT DATA LIST ***
*** NAME.....PHTHALIC ACID                      CODE NO.....SADTLER 6272
BLOCK CODE..... 2
DATA KOSUU .....10
GAITOSUU ..... 9                      JIYUDO (FAI)..... 8
SOHKAN KEISUU.....0.8868              BUNSAN.....0.0059
HASUU (CM-1)
1700.68 1285.35      1408.45 741.84 3086.42 1070.66 805.15 909.09 1587.30 676.13
HACHYO (MICRON)
5.88 7.78 7.10 13.48 3.24 9.34 12.42 11.00 6.30 14.79
TOHKARITU (PERCENT)
9.00 18.00 38.00 47.00 47.00 55.00 58.00 62.00 63.00 68.00

NAME.....NICOTINIC ACID, HEXYL ESR              CODE NO.....SADTLER 21409
BLOCK CODE.....2
DATA KOSUU .....9
GAITOSUU .....5                      JIYUDO (FAI).....4
SOHKAN KEISUU.....0.4171              BUNSAN.....0.0853
HASUU (CM-1)
1285.35 1730.10      1116.07 742.39 2941.18 1587.30 1024.59 702.25 1420.45
HACHYO (MICRON)
7.78 5.78 8.96 13.47 3.40 6.30 9.76 14.24 7.04
TOHKARITU (PERCENT)
5.00 7.00 28.00 30.00 41.00 45.00 45.50 48.50 58.50

```

Fig. 3 Out Put of "F PURE", Ex. No. 2

5 総 括

赤外線吸収スペクトルの検索に電子計算機を利用することを試み、マスターデータが少量であったがそれを補うためマスターデータの選択において約5万件の中より被検試料とスペクトル上類似した既知物質55件を選びマスターデータの一部とし、検索実験を行った結果次のことが結論づけられる。

1. 電子計算機による本検索手法は同定しにくいグループから主成分に対応する既知物質を十分選び出すことがわかった。
2. 波長のずれの分散による照合手段は電子計算機による検索には有効で、これに対応する吸収帯の数及び吸収強度の相関係数の三つを組み合わせで判定する。
3. この実験では10%程度の不純物による検索への妨害は除去できた。

今後マスターデータ数の増加及び吸収帯の数が少ない物質、

たとえば吸収帯が4個程度の物質の検索についてさらに検討する予定である。

本研究にあたり、種々御教示を頂き、マスターデータを選択する際“赤外線スペクトル検索装置 (TEAC IR-500)”を快く利用させて頂いた東京工業試験所佐伯慎之助博士にお礼申し上げ、併せてプログラムを担当した谷村廣夫氏と、また本研究の投稿を許可して下さった(株) 鐵興社並びに(株) テーケーエス環境技術センターの上司の方々に感謝する。

参 考 文 献

- 1) 佐伯慎之助, 分析化学, **19**, 736 (1970).
- 2) 佐伯慎之助, 分析機器, **5**, (7), 38 (1967).
- 3) Anderson, D.H., Covert, G.L., *Anal. Chem.*, **39**, 1288 (1967).
- 4) Sebesta, R.W. et al., *ibid.*, **44**, 260 (1972).
- 5) Rann, C.S., *ibid.*, **44**, 1669 (1972).
- 6) Erley, D.S., *Appl. Spectroscopy*, **25**, 201 (1971).