3P041

特異値分解を用いた多成分混合系の非破壊的スペクトル解析法

（東京理科大学・薬 [1]，国際医療福祉大学・薬 [2]，大塚電子株式会社 [3]）○田中 優太 [1]，竹内 一成 [1]，飯島 羽 [1]，八巻 康弘 [1]，岡山 有稀子 [2]，黒田 秀樹 [3]，牧野 公子 [1]，島田 洋輔 [1]，後藤 了 [1,2]

Non-destructive spectroscopic analysis of multi-component mixture using singular value decomposition

（Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science[1]，International University of Health and Welfare ,Pharmaceutical Department[2]，OTSUKA ELECTRONICS CO, LTD[3]）
○Tanaka Yuta[1]，Takeuchi Issei[1]，Iijima Tsubasa[1]，Yamaki Yasuhiro[1]，Yukiko Okayama[2]，Kuroda Hideki[3]，Makino Kimiko[1]，Shimada Yohsuke[1]，Goto Satoru[1,2]

これまでに我々は、pH 指示薬の紫外可視吸光スペクトルに、特異値分解を用いた解析法を適用することで、pH 指示薬の pH プロファイル（図１，２，３，４）を得て、その有効性を検討した[1]。各実験条件で測定した各々のスペクトルデータを縦ベクトル$\overrightarrow{m_i}$とし、行列$\mathrm{M} = (\overrightarrow{m_1}, \overrightarrow{m_2}, \cdots, \overrightarrow{m_n})$としたものに特異値分解を適用し、混成基底行列Ψ、特異値行列Σ、結合係数行列Λの３つの行列を得た（式１）。

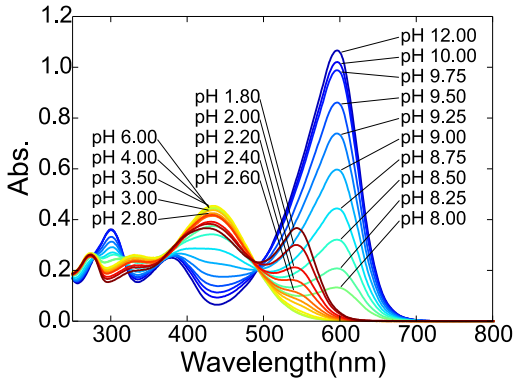

図１：チモールブルー(TB)の種々の pH における紫外可視吸光スペクトル

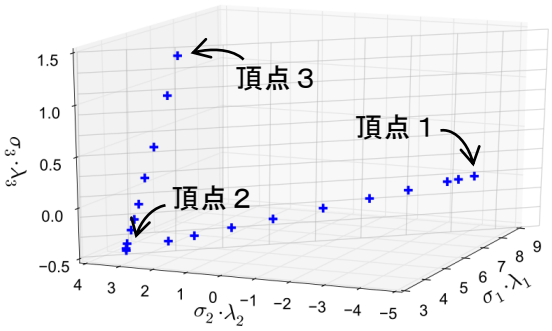

図２：TB の$\overrightarrow{\sigma_i} \cdot \overrightarrow{\lambda_i}$ $(i = 1,2,3)$プロット

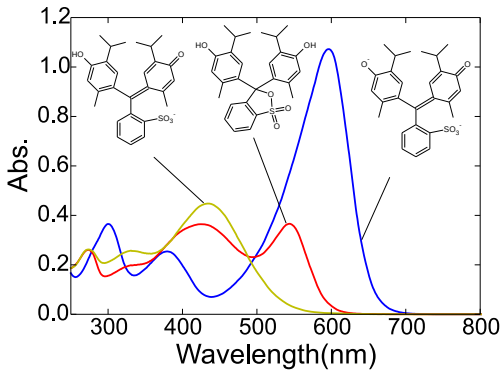

図３：TB の各成分単独スペクトル

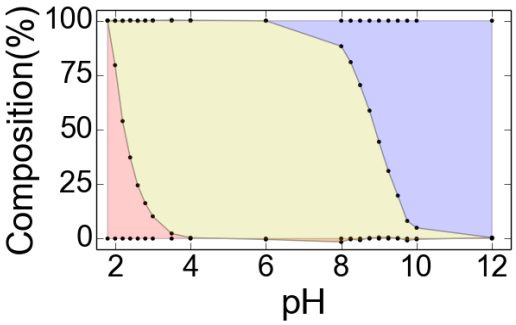

図４：TB の各 pH での組成

$$M = \Psi\Sigma\Lambda^{T} \quad \cdots \text{式 1}$$

行列Ψは、実験データ全体のコントラストをあらわし、縦ベクトル$\vec{\psi_i}$は各実験データを説明する結合係数空間の基底である。行列Σの対角成分σ_{ii}は特異値で、対応する混成基底それぞれの情報量である。行列Λの各縦ベクトル$\vec{\lambda_i}$は結合係数で、各データの特徴を表し、$\vec{\sigma_i}\cdot\vec{\lambda_i}$空間での各データの位置である。

本解析手法では、実験データ（図１）に特異値分解の適用により情報をΣΛ行列に凝縮し、$\vec{\sigma_i}\cdot\vec{\lambda_i}$空間（図２）を探索することで求める情報の抽出を試みた。

pH 指示薬への適用では、n 成分系では、上位 n 個の特異値がゼロでない値を示し、ΣΛには n 個の頂点を持つ図形の中を推移するグラフが表れることがわかった。ΣΛで頂点の位置を予測し、座標をΣΛベクトルとしてΨに掛けることで成分単独スペクトル（図３）が再構成された。また、予測した頂点とプロットの位置関係から、各実験条件での組成（図４）が得られた。

本手法は、ノイズも成分として抽出する特異値分解の性質により、よりノイズの多い波長領域での分光スペクトルの分析において、より高い有効性が期待できる。フーリエ変換赤外分光法（FTIR）、テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）、および X 線粉末回折計（XRPD）の様に、よりノイズの大きいスペクトル分析への特異値分解法の適応を検討する。

当日は、THz-TDS 及び XRPD を用いたニフェジピン―ポリビニルピロリドン固体分散の結晶化度の推定[2]に用いられたデータ（図５、６）に、特異値分解法を適用し、すでに為された解析との比較検討を発表する。

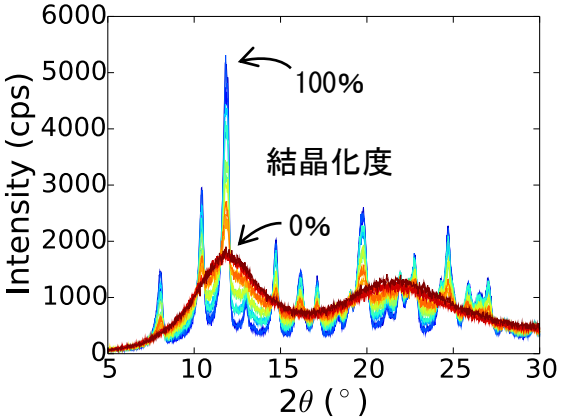

図５：XRPD 結晶度検量線データ

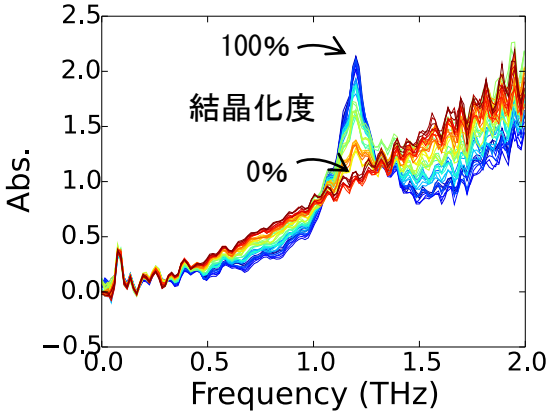

図６：THz 結晶化度検量線データ

[1] 田中、飯島、岡山、島田、後藤、第 7 回 分子科学討論会 2013 京都.

[2] I. Takeuchi, K. Shimakura, H. Kuroda, T. Nakajima, S. Goto, H. Terada, K. Makino Estimation of crystallinity of nifedipine-polyvinylpyrrolidone solid dispersion by usage of terahertz time-domain spectroscopy and X-ray diffractometer (to be submitted).