

○ 佐藤 成幸 (一関高専 物質化学工学専攻科)  
貝原 巳樹雄\* (一関高専 物質化学工学専攻科)

### 1. 緒言

石炭は、様々な太古の植物が地下に堆積し、大気に触れない状態で長い間高温、高压を受けて脱水、脱炭酸、脱メタンなどの石炭化の過程を繰り返して、出来たものと考えられている。そのため、石炭は元の植物、石炭化の環境、石炭化の長さなどの要因により、構成元素の割合を始めとする様々な違いが出来る。これらの違いは工業分析、元素分析、組織分析などの分析や試験をした結果で得られる工業分析値、元素分析値などによって表される。

機器分析の発展により、構造分析を始めとして様々な用途から石炭にも適用されてきた。その中に赤外線吸収を計る赤外分光スペクトルがある。赤外線を吸収する振動は分子全体や特定の原子の固まりに起こり、またその振動は比較的に一定[1]なので、赤外分光スペクトルは石炭の化学情報を豊富に持っていると考えられる。そこで、本研究は石炭の性質をよく表している工業分析値、元素分析値などを参照にして、赤外分光スペクトルを総合的に捉え、解釈して石炭の化学情報を読み取ることを試みた。手法としては主成分分析、クラスター解析、二進木解析などを用いた。また、石炭への適応があまりされていない装置が小型で測定も素早く出来る、近赤外分光法に付いても同様な検討を行った

### 2. 測定

測定試料は石炭利用総合センターおよび産業総研が世界中から収集、保管、供給している 68 種類の粉末標準試料を用いた。赤外スペクトルの測定はパーキンエルマー社製の GX-1 フーリエ変換型赤外分光装置を用いて、粉体反射法で行った。たま、近赤外スペクトルの測定はニレコの NIRS6500 で行った。

### 3. 石炭の各種分析値の紹介

#### 3-1 工業分析値

工業分析値は恒温試料 (飽和食塩水上で平衡になるまで放置) 1 g を使用して、 $107 \pm 2^\circ\text{C}$  で 60 分加熱した時の減量を水分、室温から  $500^\circ\text{C}$  まで

60 分、 $500 \sim 815^\circ\text{C}$  までは 30~60 分、 $815 \pm 10^\circ\text{C}$  で恒量となるまで燃焼させた時の重量減少を灰分、白金ルツボで  $900 \pm 5^\circ\text{C}$ 、7 分間加熱後の減量から水分を差し引いた値を揮発分としている。これらが 100% になるようにそれぞれを % で表す。

#### 3-2 元素分析値

炭素、水素は燃焼法、窒素はケルダール法により求めるが、酸素は他の成分の合計を 100% から差し引いて算出している

### 4. 測定スペクトルと前処理

赤外スペクトルの場合、測定スペクトルは KM 変換で吸光スペクトル状のスペクトルに変換し、ベースラインを補正や規格化などの前処理をした。Figure.1 は前処理後の赤外スペクトルを表したものである。また、前処理の組み合わせを変えて再現性と解析のし易さの観点から適切な前処理の仕方を検討した。近赤外スペクトルも同様の観点で、スペクトルの間の試料によるばらつきを無くす MSC、吸収ピークを明確化する微分などの処理を行った。

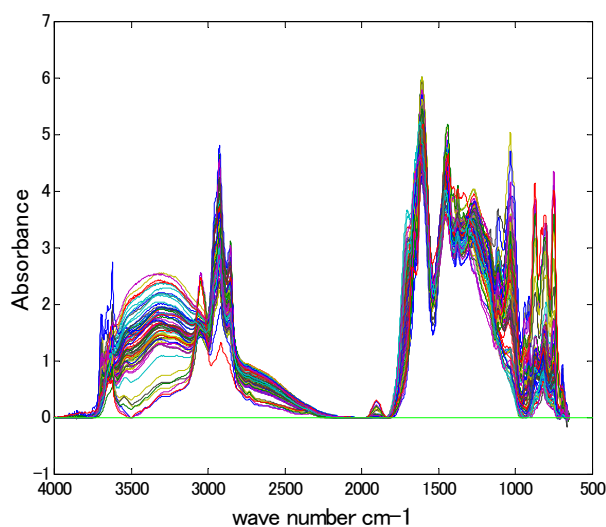


Figure.1 前処理後の赤外スペクトル

## 5. 解析

前処理後の赤外スペクトルの吸光度に対応する変数を変数として扱った。まずは主成分分析でスペクトルの情報の要約[2]を行い、その各主成分のスコアと石炭の各種分析、試験値との関係を主として二進木解析 (CART) の決定木、回帰木により、スペクトルの形、パターンが表す各種分析値と対応した石炭の特性を調べた。スペクトルのローディングとスコアを表したのが Figure.2, Figure.3, Figure.4 である。この時に使用する CART は目的変数に対する説明変数の階層モデルを探索し、分類条件を明確化する方法であるが、石炭の各種分析値やスペクトルの値は互いに関連しあっているので階層的なモデルは重要である。また、出来たモデルに対して交差検証が行われるので信頼性の高いモデルを得ることが出来る[3]。同様に、この手法を直接スペクトルに応用して各波数の吸光度に対応する変数、吸収ピークに石炭の各種分析値がどのように現れるかについても検討した。これは、まず、赤外吸収スペクトルをクラスター分析し、変数同士のグルーピングと各試料間のグルーピングを実施した。その後、石炭の分析、試験値のクラスター分析を同様に実施し、グルーピングを行い、スペクトルパターンによる分割条件を CART を用いて探索した。また、分析、試験値による、各グループの分割条件を、CART により求めた。次に、これらのグループの持つ特徴的な性質、例えば極めて高い石炭化度を持つグループが、どのようなスペクトルパターンを持っているのかについて、やはり、CART による条件探索を実施した。これらの結果から、赤外吸収スペクトルのどの部分をどのように観れば、この石炭はどのような性質を持った石炭であるのかを、具体的、かつ詳細に分類することができる。

さらに、近赤外スペクトルについても同じ方法を適応して解析を行った。また、赤外から近赤外までのスペクトルを連結し、お互いに補完する情報を得ることができるのかについての検討の詳細は、発表当日に報告する。

## 6. 参考文献

- [1]田隅三生, FT-IR の基礎と実際, 東京化学同人
- [2]相島鉄朗, ケモメトリックス - 新しい分析化学 -, 丸善
- [3]L. Breiman, J. H. Friedman, R. A. Olshen, C. J. Stone, Classification and Regression Trees, Wadworth, Inc.,

## 7. 謝辞

石炭標準試料を提供いただいた石炭利用総合センターおよび産業総研に感謝致します。

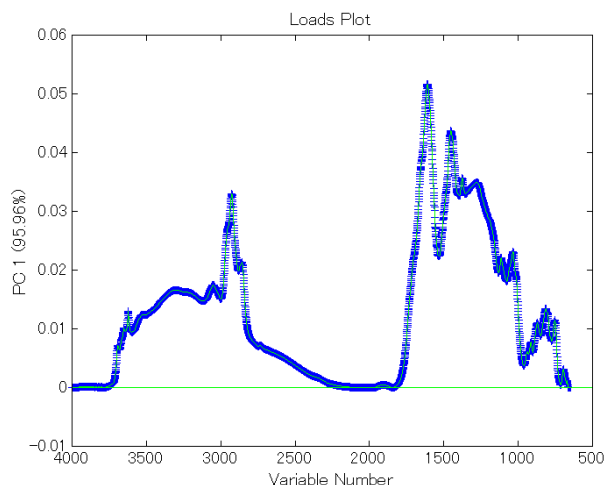


Figure.2 第一主成分のローディング

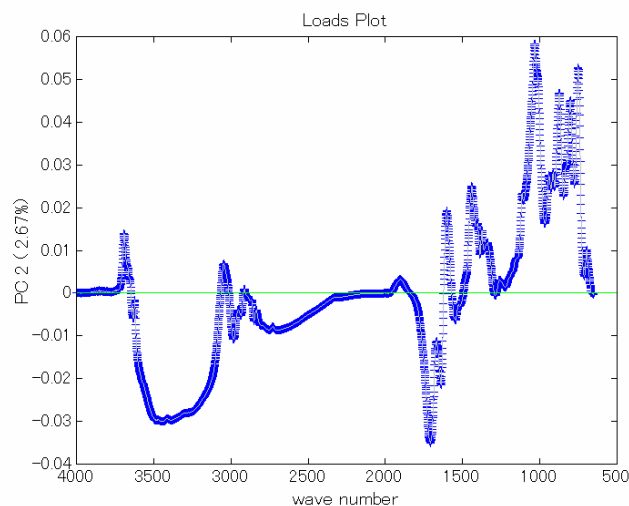


Figure.3 第二主成分のローディング

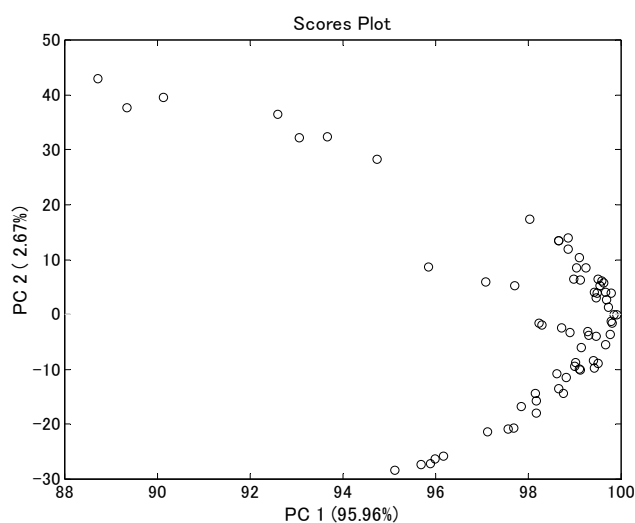


Figure.4 第一主成分と第二主成分のスコア