

化学分析のソフトウェア—I.

ガスクロマトグラムの波形分離計算

中村 義治・鈴木 馨

Software of Chemical Analysis-I.

Curve Fitting of Gas Chromatogram

Yoshiharu NAKAMURA and Kaoru SUZUKI

緒 言

多成分を含むサンプルの定性定量分析にガスクロマトグラフを使う場合は、ガスクロマトグラム上の各波形の保持時間(リテンション・タイム)より定性し、その波形面積より、定量する。

ガスクロマトグラムの分析上問題になる点は次のようなものがあげられている¹⁾。

1. 分析結果を得るのに一定時間がかかるため、サンプルガス中の成分比の変化に対する応答性が悪い。
2. カラムで分離の悪い成分の分析を行なうことができない。
3. カラムで分離したガスの量を検出するために用いられる直流増幅器のドリフトの影響が分析結果の精度を悪くする。

以上の諸問題のうち、1, 3については、非定常な現象である。

今回とりあげるのは、2に対する改善である。

波形分離計算の方法

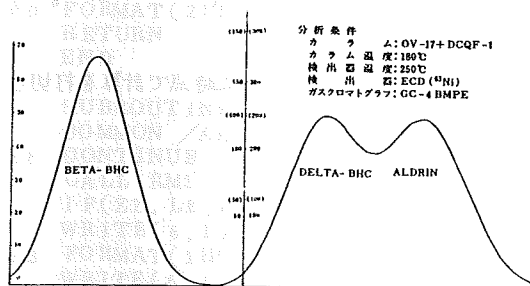


Fig 1. ガスクロマトグラム

1図は δ -BHCとAldrinについてのガスクロマトグラムで、両者は保持時間が近接しているため、同図の β -BHCのように独立して出てこない。

δ -BHOとAldrinを例にとり、両者の波形を分離する計算理論を次に述べる。

まず、各単一波形コンポーネント(ここでは δ -BHOとAldrin)を適切な関数型でおきかえる。本報告では、ガウス型を想定して南²⁾らの方法に基づきプログラムを作製した。

ガウス関数は3つのパラメータを与えてやると、完全にその性質が決まる。3つのパラメータとは保持時間 $\bar{\lambda}$ 、振幅A、標準偏差 σ である。

$$G_j = A \cdot E \times p \left\{ -(\lambda_j - \bar{\lambda})^2 / 2 \cdot \sigma^2 \right\} \quad \dots\dots\dots (1)$$

今回は物質が2個あるため、パラメータは6個ある。

$$F_j = \sum_{i=1}^2 A_i \cdot E \times p \left\{ -(\lambda_j - \bar{\lambda}_i)^2 / 2 \cdot \sigma_i^2 \right\} \quad \dots\dots\dots (2)$$

1図を適当な間隔でサンプリングしていった時の、データ系列を Y_j とする。そして、評価関数Qを次式で定義する。

$$Q = \sum_{j=1}^n (F_j - Y_j)^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

6個のパラメータを変えていき、このQを最小にするような最適パラメータを計算する。

まず初期パラメータ群 P'_k を仮定して、 $\Delta P_k = (P_k - P'_k)$ として、(2)式を P'_k を中心として、テラ展開すると、(4)式になる。

$$F_j(\lambda_j, P_1, \dots, P_6) = F_j(\lambda_j, P'_1, \dots, P'_6) + \sum_{k=1}^6 \frac{\partial F}{\partial P_k}(\lambda_j, P'_1, \dots, P'_6) \cdot \Delta P_k \quad \dots\dots\dots (4)$$

(4)式は ΔP_k について、一次式になるので、最小二乗法を適用する。

つまり、次の(5)式の6元連立方程式をマトリックス算法³⁾より計算することによって、 ΔP_k を求め、次に $P_k = (P'_k + \Delta P_k)$ を初期値にして、くりかえし同様の計算をしていく。

$$\begin{pmatrix} \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_1}\right)' \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_1}\right)' & \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_1}\right)' \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_2}\right)' & \dots & \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_1}\right)' \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_6}\right)' \\ \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_1}\right)' \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_2}\right)' & \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_2}\right)' \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_2}\right)' & \dots & \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_2}\right)' \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_6}\right)' \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_1}\right)' \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_6}\right)' & \dots & \dots & \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_6}\right)' \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_6}\right)' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta P_1 \\ \Delta P_2 \\ \Delta P_3 \\ \Delta P_4 \\ \Delta P_5 \\ \Delta P_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{j=1}^n (Y_j - E_j) \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_1}\right)' \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^n (Y_j - E_j) \left(\frac{\partial F_j}{\partial P_6}\right)' \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 $E_j = F_j(\lambda_j, P'_1, \dots, P'_6)$

そして、ファイナル・エラーとして、 ϵ を仮定して、 $Q \leq \epsilon$ となった時点で計算を打切って、そのステップでのパラメータを最適パラメータと決定する。

プログラム

流れ図と記号の説明

プログラムに用いた記号について、表1に示し、全体の流れ図を2図に示す。

表 1.

記号	記号説明
A(K)	各物質の振幅
B(K)	保持時間
C(K)	標準偏差
Y(K)	データ系列
M	パラメータ数
N	データ数
EPS	ファイナルエラー
ZZ	標価関数
PX(A, B, C, D)	ガウス関数の文関数
STAR1(u1, u2, u4)	
STAR2(u1, u2, u3, u4)	ガウス関数の各偏微分関数
STAR3(u1, u2, u3, u4)	
X(I, J)	左辺行列要素
B(I, J)	X(I, J)の逆行列要素
Z(I)	右辺行列要素

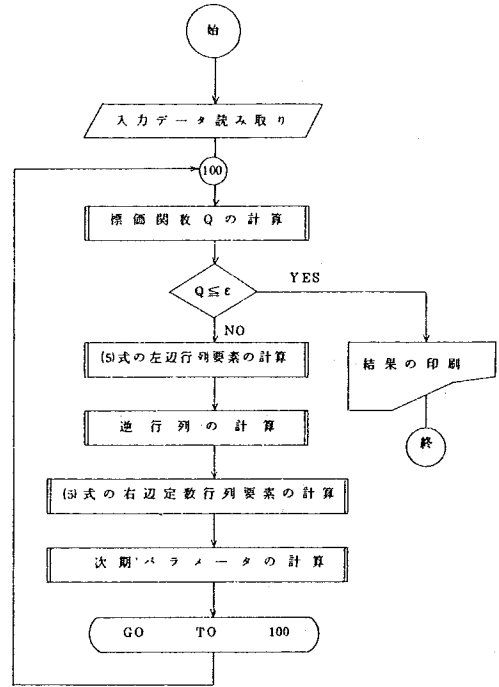


Fig2. 流れ図

プログラム・リスト

```

1      CALL OPER
2      CALL KEISAN
3      CALL PRINT
4      STOP
5      END

1      SUBROUTINE OPER
2      COMMON /AA/A(2),B(2),C(2),/BB/Y(100)/CC/M,N, EPS
3      DO 10 I=1,2
4      10  READ(5,100) A(I),B(I),C(I)
5      100  FORMAT(3F10.2)
6      READ(5,200)(Y(I),I=1,100)
7      200  FORMAT(10F8.0)
8      READ(5,300) M,N, EPS
9      300  FORMAT(2I5,F10.1)
10     RETURN
11     END

1      SUBROUTINE KEISAN
2      COMMON /AA/A(2),B(2),C(2)/BB/Y(100)/CC/M,N, EPS/DD/ZZ/EE/S(2)
3      888  CONTINUE
4      CALL RMS
5      IF(ZZ.LE.EPS) GO TO 555
6      WRITE(6,123) ZZ
7      123  FORMAT(1H0,10X,2HZZ,F10.3)
8      WRITE(6,124) (A(I),B(I),C(I),I=1,2)
9      124  FORMAT(1H0,10X,4HPARA,3F10.3)
  
```

```

10      CALL MATRIX
11      CALL INVERS
12      CALL CONST
13      CALL PRMTER
14      GO TO 888
15      555 DO 10 I=1, 2
16          10 S(I)=SQRT(6, 28 3 18)*A(I)*C(I)
17      RETURN
18      END

1      SUBROUTINE RMS
2      COMMON /AA/A(2), B(2), C(2)/BB/Y(100)/CC/M,N, EPS/DD/ZZ
3      PX(RAMDA,DD1, DD2, DD3)=DD1*EXP(-(RAMDA-DD2)**2/(2.*DD3**2))
4      CRR=0.
5      D1=A(1)
6      D2=B(1)
7      D3=C(1)
8      E1=A(2)
9      E2=B(2)
10     E3=C(2)
11     DO 70 I=1, N
12     Y1=Y(I)
13     RPP=I
14     70 CRR=CRR+(Y1-PX(RPP, D1, D2, D3)-PX(RPP, E1, E2, E3))**2
15     ZZ=SQRT(CRR)
16     RETURN
17     END

1      SUBROUTINE MATRIX
2      COMMON /AA/A(2), B(2), C(2)/CC/M,N, EPS/FF/X(6, 6)
3      STAR1(U1, U3, U4)=EXP(-(U1-U3)**2)/(2.*U4**2)
4      STAR2(U1, U2, U3, U4)=(U2*(U1-U3)/U4**2)*EXP(-(U1-U3)**2)/(2.*U4**2)
5      STAR3(U1, U2, U3, U4)=(U2*(U1-U3)**2/U4**3)*EXP(-(U1-U3)**2)/(2.*U4**2)
6      DO 10 I=1, M
7      MP=(I-1)/3
8      MQ=I-3*MP
9      MN=MP+1
10     S1=A(MN)
11     S2=B(MN)
12     S3=C(MN)
13     DO 20 J=1, M
14     IP=(J-1)/3
15     IQ=J-3*IP
16     IN=IP+1
17     R1=A(IN)
18     R2=B(IN)
19     R3=C(IN)
20     IJ=(MQ-1)*3+IQ
21     GO TO (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9), IJ
22     1 BRR=0.
23     DO 100 K=1, N
24     RPP=K
25     100 BRR=BRR+STAR1(RPP, S2, S3)*STAR1(RPP, R2, R3)
26     GO TO 1000
27     2 BRR=0.
28     DO 200 K=1, N
29     RPP=K
30     200 BRR=BRR+STAR1(RPP, S2, S3)*STAR2(RPP, R1, R2, R3)
31     GO TO 1000
32     3 BRR=0.
33     DO 300 K=1, N

```

```

34      RPP=K
35  300  BRR=BRR+STAR1(RPP,S2,S3)*STAR3(RPP,R1,R2,R3)
36      GO TO 1000
37      4  BRR=0.
38      DO 400 K=1,N
39      RPP=K
40  400  BRR=BRR+STAR2(RPP,S1,S2,S3)*STAR1(RPP,R2,R3)
41      GO TO 1000
42      5  BRR=0.
43      DO 500 K=1,N
44      RPP=K
45  500  BRR=BRR+STAR2(RPP,S1,S2,S3)*STAR2(RPP,R1,R2,R3)
46      GO TO 1000
47      6  BRR=0.
48      DO 600 K=1,N
49      RPP=K
50  600  BRR=BRR+STAR2(RPP,S1,S2,S3)*STAR3(RPP,R1,R2,R3)
51      GO TO 1000
52      7  BRR=0.
53      DO 700 K=1,N
54      RPP=K
55  700  BRR=BRR+STAR3(RPP,S1,S2,S3)*STAR1(RPP,R2,R3)
56      GO TO 1000
57      8  BRR=0.
58      DO 800 K=1,N
59      RPP=K
60  800  BRR=BRR+STAR3(RPP,S1,S2,S3)*STAR2(RPP,R1,R2,R3)
61      GO TO 1000
62      9  BRR=0.
63      DO 900 K=1,N
64      RPP=K
65  900  BRR=BRR+STAR3(RPP,S1,S2,S3)*STAR3(RPP,R1,R2,R3)
66 1000  X(I,J)=BRR
67      20 CONTINUE
68      10 CONTINUE
69      WRITE(6,99)((X(I,J),J=1,6),I=1,6)
70      99 FORMAT(1H0,10X,6F10.3)
71      RETURN
72      END

```

```

1      SUBROUTINE INVERS
2      COMMON /CC/N,KKK,EEE/FF/A(6,6)/GG/B(6,6)
3      EPS=0.0005
4      DO 6 I=1,N
5      DO 5 J=1,N
6      IF(I-J) 4,3,4
7      3  B(I,J)=1.
8      GO TO 5
9      4  B(I,J)=0.
10     5  CONTINUE
11     6  CONTINUE
12     DEL=1.
13     DO 45 K=1,N
14     IF(K-N) 12,30,30
15     12  IMAX=K
16     AMAX=ABS(A(K,K))
17     KP1=K+1
18     DO 20 I=KP1,N
19     IF(AMAX-ABS(A(I,K))) 15,20,20
20     15  IMAX=I
21     AMAX=ABS(A(I,K))
22     20  CONTINUE
23     IF(IMAX-K) 25,30,25

```

```

24 25 DO 29 J=1,N
25  A TMP=A(IMAX,J)
26  A(IMAX,J)=A(K,J)
27  A(K,J)=A TMP
28  BTMP=B(IMAX,J)
29  B(IMAX,J)=B(K,J)
30 29 B(K,J)=BTMP
31  DEL=-DEL
32 30 CONTINUE
33  IF(ABS(A(K,K))-EPS) 93,93,35
34 35 DEL=A(K,K)*DEL
35  DIV=A(K,K)
36  DO 38 J=1,N
37  A(K,J)=A(K,J)/DIV
38 38 B(K,J)=B(K,J)/DIV
39  DO 43 I=1,N
40  AMULT=A(I,K)
41  IF(I-K) 39,43,39
42 39 DO 42 J=1,N
43  A(I,J)=A(I,J)-AMULT*A(K,J)
44 42 B(I,J)=B(I,J)-AMULT*B(K,J)
45 43 CONTINUE
46 45 CONTINUE
47  WRITE(6,120)
48  WRITE(6,110)((B(I,J),I=1,N),J=1,N)
49  WRITE(6,121)
50  WRITE(6,110) DEL
51 99 RETURN
52 93 WRITE(6,113) K
53  GO TO 99
54 100 FORMAT(F10.8,12)
55 101 FORMAT(F15.8)
56 110 FORMAT(2X,E15.8)
57 113 FORMAT(25H SINGULAR MATRIX FOR K = ,12)
58 120 FORMAT(20H ELEMENTS OF INVERSE)
59 121 FORMAT(21H VALUE OF DETERMINANT)
60  END

1  SUBROUTINE CONST
2  COMMON /AA/A(2), B(2), C(2) /BB/Y(100) /CC/M,N,EPS/HH/Z(6)
3  PX(RAMDA,DD1,DD2,DD3)=DD1*EXP(-(RAMDA-DD2)**2/(2.*DD3**2))
4  STAR1(U1,U3,U4)=EXP(-((U1-U3)**2)/(2.*U4**2))
5  STAR2(U1,U2,U3,U4)=(U2*(U1-U3)/U4**2)*EXP(-((U1-U3)**2)
6  */(2.*U4**2)*
7  STAR3(U1,U2,U3,U4)=(U2*(U1-U3)**2/U4**3)*EXP(-((U1-U3)
8  ***2)/(2.*U4**2))
9  D1=A(1)
10 D2=B(1)
11 D3=C(1)
12 E1=A(2)
13 E2=B(2)
14 E3=C(2)
15 DO 40 I=1,M
16 MP=(I-1)/3
17 MQ=I-3*MP
18 MN=MP+1
19 S1=A(MN)
20 S2=B(MN)
21 S3=C(MN)
22 GO TO (11,12,13),MQ
23 11 ORR=0.
24 DO 111 K=1,N
25 Y1=Y(K)

```

```

24      RPP=K
25  111  CRR=CRR+(Y1-PX(RPP,D1,D2,D3)-PX(RPP,E1,E2,E3))*STAR1(RPP,S2,S3)
26      GO TO 2000
27  12   CRR=0.
28      DO 222 K=1,N
29      Y1=Y(K)
30      RPP=K
31  222  CRR=CRR+(Y1-PX(RPP,D1,D2,D3)-PX(RPP,E1,E2,E3))*STAR2(RPP,S1,S2,S3)
32      GO TO 2000
33  13   CRR=0.
34      DO 333 K=1,N
35      Y1=Y(K)
36      RPP=K
37  333  CRR=CRR+(Y1-PX(RPP,D1,D2,D3)-PX(RPP,E1,E2,E3))*STAR3(RPP,S1,S2,S3)
38  2000 CONTINUE
39      Z(I)=CRR
40  40   CONTINUE
41      WRITE(6,20) (Z(I),I=1,6)
42  20   FORMAT(1H0,10X,4HZ(I),6F10.3)
43      RETURN
44      END

```

```

1      SUBROUTINE PRMTER
2      COMMON /CC/M,N,EPS/GG/G(6,6)/AA/A(2),B(2),C(2)/HH/Z(6)
3      DO 50 I=1,M
4      CRR=0.
5      DO 60 J=1,M
6  60   CRR=CRR+G(I,J)*Z(J)
7      MP=(I-1)/3
8      MQ=I-3*MP
9      MN=MP+1
10     GO TO (55,66,77),MQ
11  55   A(MN)=CRR+A(MN)
12     GO TO 88
13  66   B(MN)=CRR+B(MN)
14     GO TO 88
15  77   C(MN)=CRR+C(MN)
16  88   CONTINUE
17  50   CONTINUE
18     RETURN
19     END

```

```

1      SUBROUTINE PRINT
2      COMMON /AA/A(2),B(2),C(2)/EE/S(2)
3      WRITE(6,100)
4  100  FORMAT(1H0,10X,18HOPTIMUM PARAMETER)
5      DO 10 I=1,2
6  10   WRITE(6,200) A(I),B(I),C(I),S(I)
7  200  FORMAT(1H0,10X,10HAMPLITUDE,F10.3,5X,15HMAIN FREQUENCY,F10.3,5X
8      *,18HSTANDARD DEVIATION,F10.3,5X,9HQUANTITY,F10.3)
9      RETURN
10     END

```

計算結果と考察

3 図は計算結果の XYプロッター出力である。

1 図を見ると、 δ -BHC の振幅が Aldrin より大きくみえるが、計算結果の 3 図で見ると、 δ -BHC の振幅の小さい事が判る。その原因は Aldrin の標準偏差が δ -BHC より大きいためである。

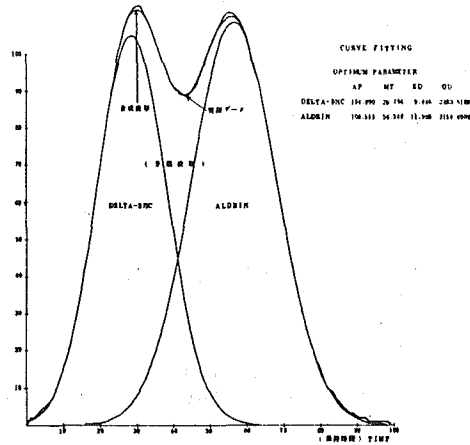


Fig3. 計算結果

このような現象は、ガスクロマトグラムだけでは判断できないので、今回のような処理は必要である。

計算結果の分離波形は、 δ -BHC と Aldrin の単独のガスクロマトグラムと比較して、結果は良好である。

また、基本関数として、ガウス型の関数を使えることがわかった。

文 献

- 1) 吉田勝久, 村瀬正八郎, 馬場辰夫: 連続ガスクロマトグラフィ, 計測と制御, 13-2, (1974).
- 2) 南茂夫: 分析情報とその処理, 化学の領域, 増刊 98 号, (1972).
- 3) 清水留三郎: 電算機による行列算法の応用, サイエンス社, (1971).