

# クロマトグラム 正規分布曲線近似によるピーク分割

向井 良吉

## 1. はじめに

サンプル分析時、目的物質ピークの近傍に妨害物質のピークが重なった場合、ピーク分割やピーク挿入の手法などにより、目的物質の値を求めることが一般的である（図1）。今回ピーク波形点列へのカーブフィッティングによるピーク分割方法を用いてさらに正確な値を求めることを試みた。

## 2. 方法

2つの重複したピーク波形を離散的にサンプリングし、この点列を2つの正規分布曲線の和で近似する。次いで重複ピーク面積を、得られた正規分布曲線の面積比に応じて案分することにより目的物質のピーク面積となる。

正規分布曲線は次式で与えられる。

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

2つの係数 平均 ( $\mu$ ) と標準偏差 ( $\sigma$ ) は、 $\mu \pm 3\sigma$  の範囲内に全体の約 99.7% が含まれるという正規分布の性質（図2）から、クロマトグラムのピーク点  $x$  座標を  $\mu$ 、ベースラインとの接点近傍を  $\pm 3\sigma$  として容易に読み取ることができる。さらに、これらの係数を用いた正規分布曲線の高さ ( $h_0$ ) とクロマトグラムピークの高さ ( $h$ ) との比 (area) を掛けることにより近似曲線が完成する（図3）。ただし、読取値には誤差が含まれるため、再現性を担保するためにも  $\mu$ 、 $\sigma$ 、area を初期値とした非線形最小二乗法（Marquardt 法）でサンプリングしたピーク波形点列へのカーブフィッティングを施して、最適な係数セットを推定した。なお、波形サンプリングのため Excel を用いた簡易デジタイザを開発した。

## 3. 結果

実例による解析事例として ①ベースラインを読取ったケース（フィッティングパラメータ 6 個 図4）②ベースラインを3次式で近似しフィッティングパラメータに加えたケース（10 個 図5）③②に準じ、目的物質の  $\sigma$  だけ固定したケース（9 個 図6）について報告する。

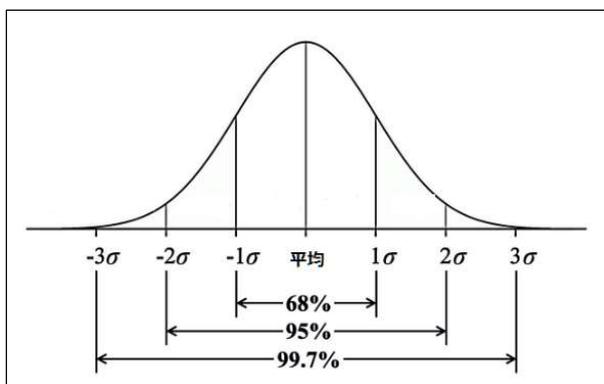


図2 正規分布曲線の性質

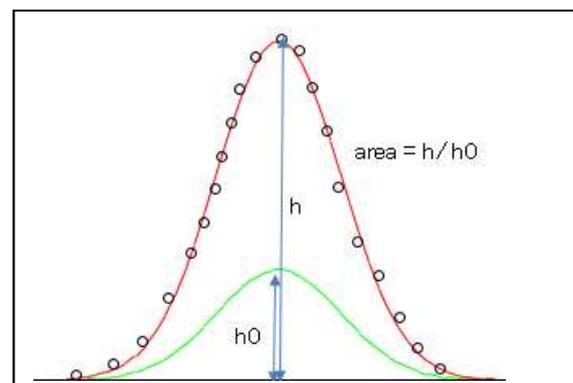


図3 近似曲線係数の読取り

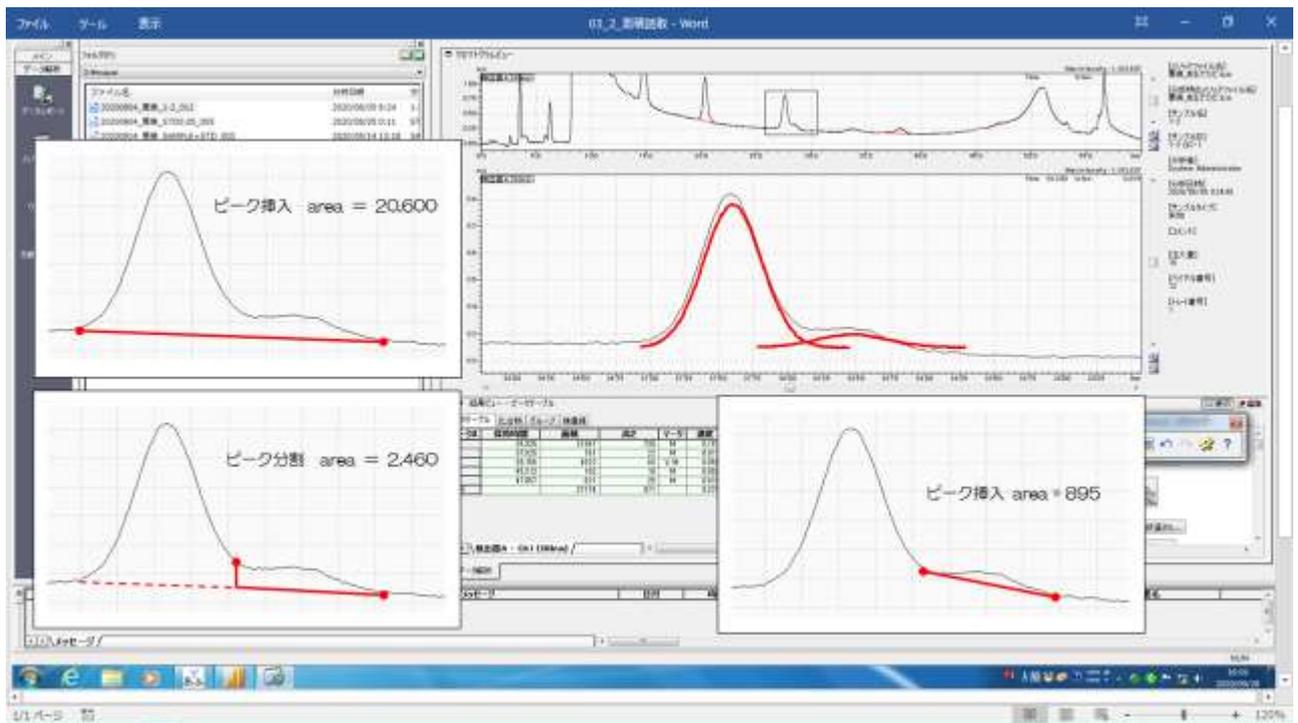


図 1

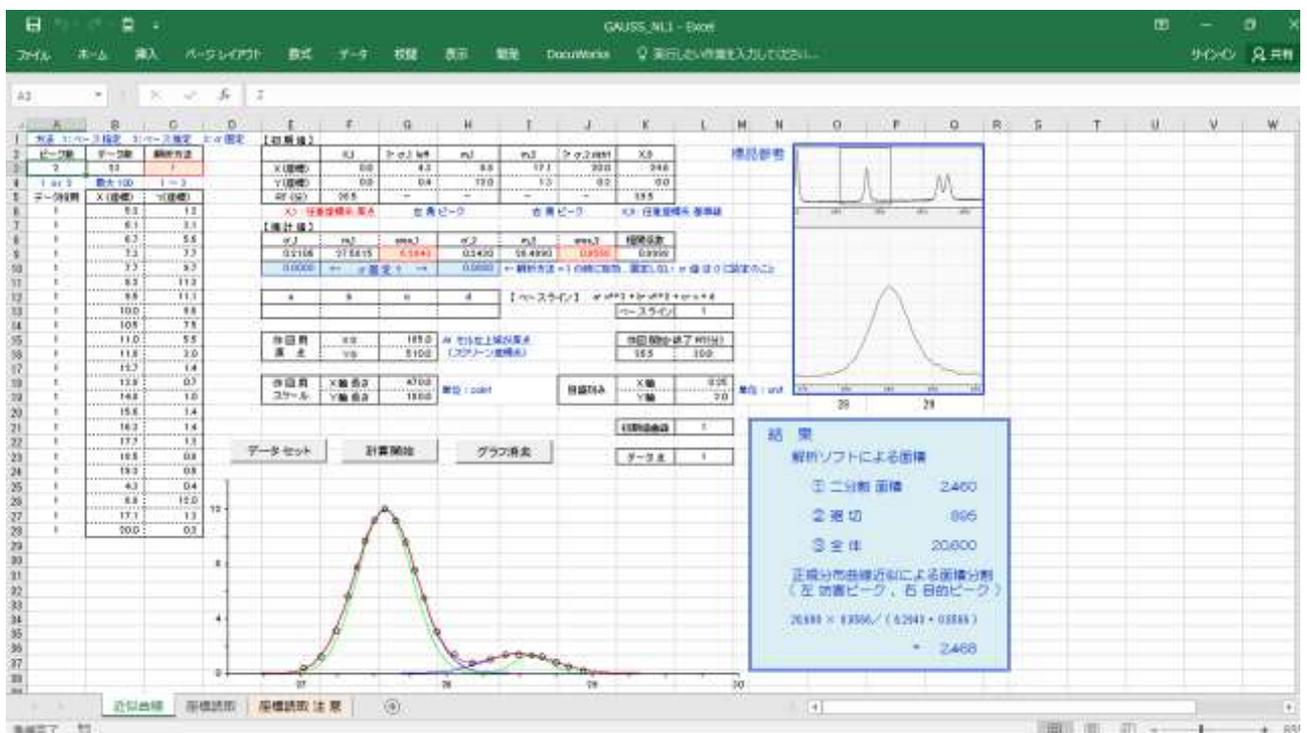


図 4

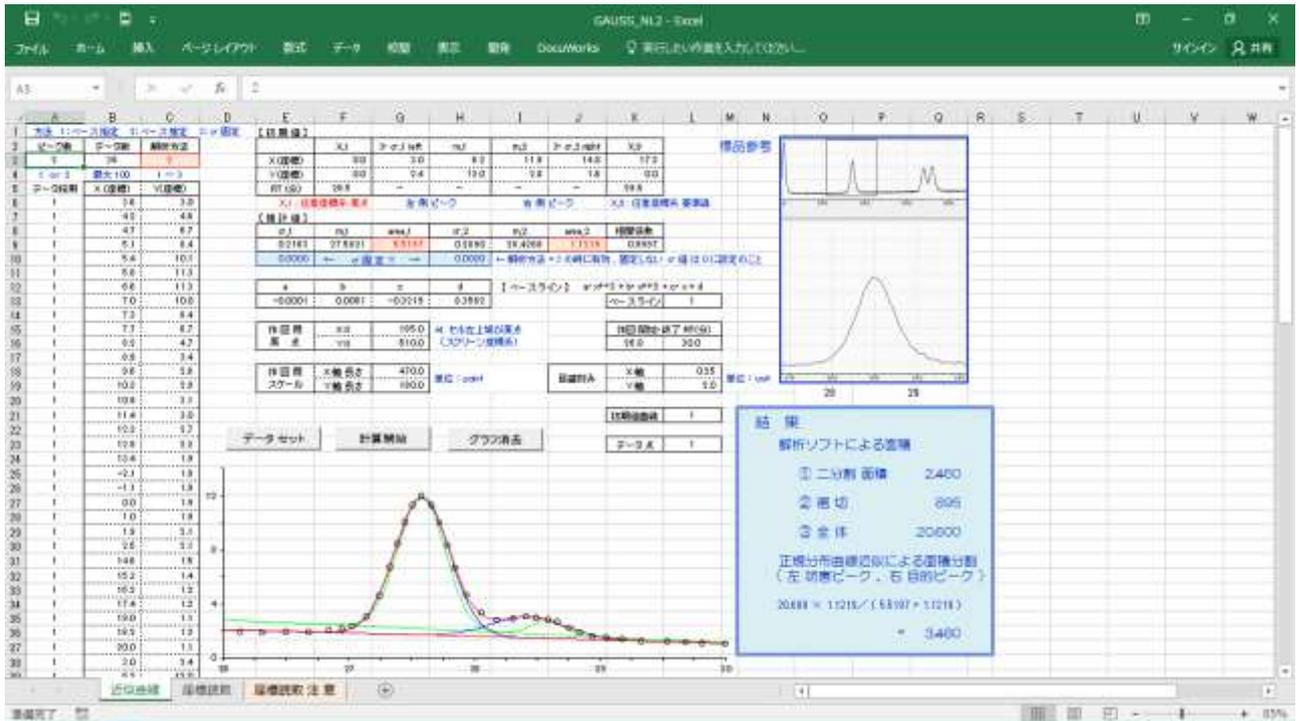


図 5

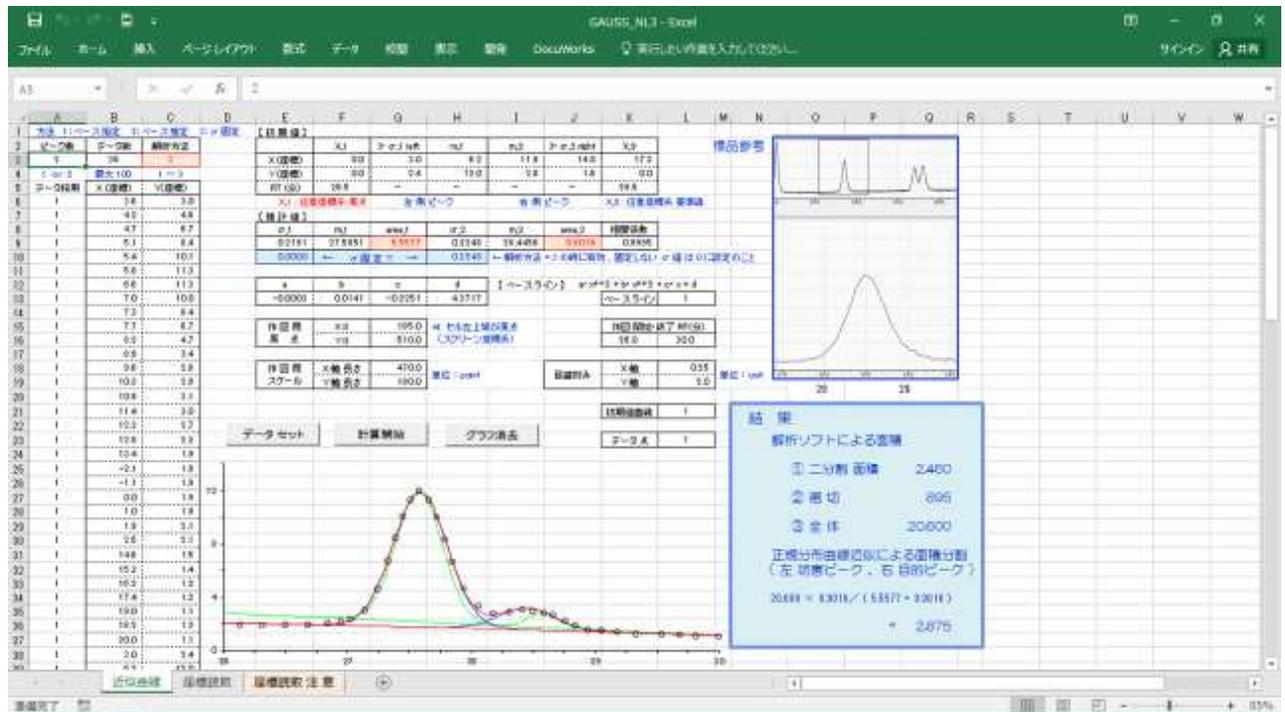


図 6