

2-4 ノイズパラメーターの算出

HPLC のベースラインはホワイトノイズとマルコフ過程の和であるという仮定に基づき、パワースペクトルを用いることで、ベースラインノイズを表現する方法について次に述べる。

もし、ベースラインノイズがホワイトノイズのみであるのであれば、ホワイトノイズの SD (\tilde{w}) のみで記述でき、パワースペクトル ($P(f)$) は、次のように表すことができる。

$$P(f) = \tilde{w}^2 \quad (2)$$

ここで、 \tilde{w} はホワイトノイズの SD とする。

また、マルコフ過程のパワースペクトルは、マルコフ過程の SD (\tilde{m}) と自己相関係数 ρ で記述でき、パワースペクトル ($P(f)$) は、次のように表すことができる。

$$P(f) = \frac{\tilde{m}^2}{1 - \rho^2} \times \frac{2\alpha}{\alpha^2 + 4\pi f^2} \quad (3)$$

ここで、 \tilde{m} はマルコフ過程の SD、 ρ はマルコフ過程の自己相関係数、 $\alpha = (1 - \rho)/\Delta t$ であり、 Δt はデータの取り込み間隔、 f は周波数である。HPLC のベースラインのパワースペクトルがマルコフ過程とホワイトノイズの和であるならば、ベースラインノイズのパワースペクトルは次の理論式で表すことができる。

$$P(f) = \frac{\tilde{m}^2}{1 - \rho^2} \times \frac{2\alpha}{\alpha^2 + 4\pi f^2} + \tilde{w}^2 \quad (4)$$

\tilde{w} 、 \tilde{m} 、 ρ を算出するには、実際のベースラインノイズの連続したデジタルデータからパワースペクトルを得て、シンプレックス最小二乗法で式(4)をフィッティングさせる。式(4)を以後、FUMI の理論曲線と呼ぶ。

実際の HPLC のベースラインのパワースペクトルと、この3つのパラメーター (\tilde{w} 、 \tilde{m} 、 ρ) を使った理論曲線のフィッティングが良好であれば、「HPLC のベースラインはマルコフ過程とホワイトノイズの和である」という仮定は、適切であると考えられる。

図 21B には、電気化学検出 HPLC のパワースペクトル (図 21B, ジグザグ線) に、シンプレックス最小二乗法によってフィッティングさせた FUMI の理論曲線 (図 21B, 曲線) を示した。FUMI の理論曲線は、実測のパワースペクトルと良好にフィッティングしていた。従って電気化学検出 HPLC のベースラインノイズもこのモデルで近似できることがわかった。なお、FUMI の理論曲線はパワースペクトルの変動の中心より上部と重なっているが、これはパワースペクトルを両対数で表示しているためである。

一方、予測不可能なスパイクノイズや溶媒ピークを含むようなベースラインノイズには、FUMI 理論が適応できない。例えば、図 21C に示すようなピークを含むようなベースラインをフーリエ変換すると、図 21D (ジグザグ線) に示すパワースペクトルが得られる。これにシンプレックス最小二乗法によって FUMI の理論式をフィッティングさせると、図 21D の実線で示す FUMI の理論曲線は高周波の方で実測のパワースペクトルと大きく離れてしまう。これは、ベースラインノイズのパワースペクトルをホワイトノイズとマルコ

フ過程の和で近似できていないことを示している。従って、FUMI 理論による精度推定を行うに先立ち、ベースラインノイズのパワースペクトルが FUMI の理論曲線と重なっていることを確認する必要がある。

FUMIの理論曲線のフィッティング

図 21

