

5 FUMI 理論でできることとできないこと

エピカテキンの電気化学検出 HPLC を例に挙げ、FUMI 理論による精度推定が可能であり、その有用性を示した。しかし、FUMI 理論を用いても算出できない精度の例、適応できない分析機器があることを認識しておくことは重要である。本節では、FUMI 理論の適応の可(○)、要検討(△)、否(×)について述べることとする。

5-1 HPLC の分析能パラメーターの算出

(○) 検出限界と定量限界

検出限界は、ブランクの測定値の SD の 3 倍のシグナル(3 SD) が得られるときの測定値として表される。RSD を用いて検出限界を表すならば、検出限界 3 SD は、次式のように 33% の RSD が得られるときの測定値と言い換えることができる。

$$3 \text{ SD} = \text{検出限界} \quad (16)$$

$$\text{SD} / \text{検出限界} = 1/3 = 0.33 = 33 (\%) \quad (17)$$

ここで、SD / 検出限界は、検出限界における測定値の RSD と言い換えることができる。FUMI 理論では、1 回の測定で広い範囲における測定値の RSD を求めることができるので、RSD が 33% の時の測定値を求めれば、これが検出限界となる。

一方、定量限界は、ブランクの測定値の SD の 10 倍のシグナル(10 SD) が得られるときの測定値として表される。検出限界と同様に、FUMI 理論によって RSD が 10% の時の測定値を求めれば、これが定量限界となる。

(△) 室内再現精度と室間再現精度

試験室が同一で他の条件の一部または全部を変えて評価する室内再現精度及び試験室を変えて評価する室間再現精度を求めるためには、日付、試験室、試薬などを変えて各々測定を行う必要はあるが、一条件分の RSD の算出は FUMI 理論による精度推定が利用可能である。

(×) 直線性、真度

各濃度について実際に測定を行い算出する必要がある。

(○) 検量線の 95% 信頼区間

検量線は同じ条件で同じ標準試料を測定しても作成の度にばらつき、これを信頼区間で表す。濃度を固定して考えれば、検量線のばらつきは 1 つの SD で表せる。濃度を変化させれば、SD も変化するので、この SD 変化を濃度に対してプロットすれば検量線の信頼区間が得られる。FUMI 理論による精度推定で、このときの SD を算出することが可能であるので、検量線の 95% 信頼区間の推定に有効である。

(×) 保持時間の精度

FUMI 理論による精度推定では、測定値(ピーク高さ・面積)の精度について適用できるが、保持時間の精度については適用できない。保持時間の SD あるいは RSD を求めるには、数回のくり返し測定を行い、推計学的に処理しなければならない。

5-2 適用できない分析機器の識別

示差屈折計 HPLC [10]、ガスクロマトグラフィー-質量分析計 [11]、キャピラリー電気泳動 [12]、原子吸光度計 [3] などの検出器のベースラインノイズのパワースペクトルは右下がりの傾向を示し、FUMI 理論による精度推定が適用できることが報告されている。しかし、ノイズのパワースペクトルに対する理論曲線のフィッティングが悪い場合がある。これは用いたノイズモデルのパワースペクトルの式が非線型であるためである。現在使用しているソフトウェア TOCO 及び MAY 2000 では、シンプレクス法による最小二乗フィッティングを行っている。シンプレクス法は初期値依存性が大きいと、うまく最適なパラメーターが見いだせない場合がある。このため、FUMI 理論による精度推定が適用できることを明らかにする目的で、一度は個々の HPLC においてベースラインノイズのパワースペクトルと FUMI の理論曲線のフィッティングを確認する必要がある。

また、FUMI 理論による精度推定では、シグナルは常に一定であることを前提にしている。しかし、飛行時間型質量分析法 (Time of Flight Mass Spectrometry, TOFMS) のように測定対象物質のイオン化に大きなばらつきがあり、ばらつきの原因がノイズによらない場合は、FUMI 理論が適用できない。従って、繰り返し測定と FUMI 理論による精度の濃度プロフィールが同等であることも確認しておく必要がある。

以上のことの確認ができれば、FUMI 理論は有益な HPLC の精度推定法として利用できる。