

本日の演習内容

エクセルを用いた数値積分の演習(クロマトグラムのピーク面積の算出を例にとり)。液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ等の各種クロマトグラフィーにより得られたデータは、各機器に接続している PC またはデータ処理装置により解析し、ピーク面積や溶出時間を求めるのが一般的である。このような機器を用いれば、その原理を知ることなくデータの解析を行うことが可能である。しかし、「ブラックボックス」により処理されたデータからはそのデータが真に意味することを理解することはできない。そこで今回、クロマトグラムのデータ処理がどのような原理で行われているかを理解するために、「数値積分」について演習する。

課題1

与えられた液体クロマトグラフィーのデータを用いて、各ピークの“面積”、“溶出時間”、“高さ”をエクセルで求める。データはレーザー光化学研究室の HP から Excel ファイルをダウンロードする。

解説

クロマトグラムにおいて重要な情報は、各成分の溶出時間とピークの高さである。これらの値は、実験に用いたデータ処理装置により「数値積分」と呼ばれる解析を行い、算出される。以下に数値積分によるピーク面積の算出原理を解説する。

N 組の実験データ $\{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_i, y_i), \dots, (x_n, y_n)\}$ からなるクロマトグラムがあるとすると、このクロマトグラムが $y = f(x)$ という関数で表されるとすると、求めたい面積(S)は

$$S = \int_{x_1}^{x_n} f(x) dx$$

という積分を計算することで求めることができる。通常 $f(x)$ がどのような関数か分からないのでこの積分を実行することはできない。そこで、各測定点を直線でつなぎ、このときにできる台形の面積を足し合わせたもので S を近似する。すなわち、

$$S = \int_{x_1}^{x_n} f(x) dx = \sum_{i=1}^{n-1} S_i$$

と近似する。各台形の面積は、

$$S_1 = (y_1 + y_2) \frac{(x_2 - x_1)}{2}$$

$$S_2 = (y_2 + y_3) \frac{(x_3 - x_2)}{2}$$

⋮

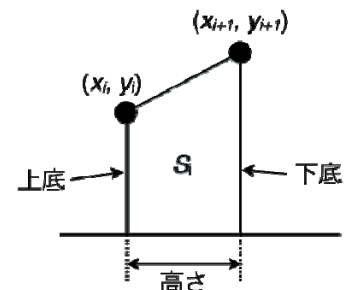
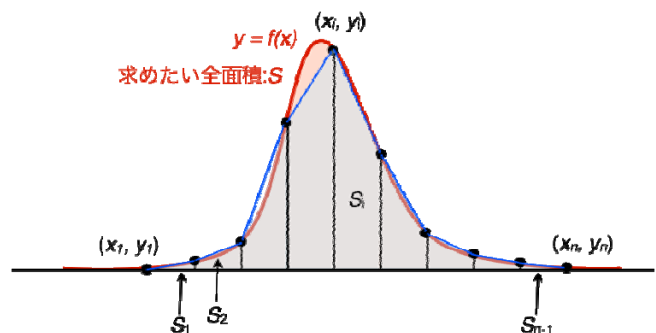
$$S_i = (y_i + y_{i+1}) \frac{(x_{i+1} - x_i)}{2} \quad (1)$$

となり、これらを全て足し合わせると面積を求めることができる。各データの間隔が等しい場合、すなわち $x_{i+1} - x_i = h$ が一定である場合、

$$\begin{aligned} S &= \sum_{i=1}^{n-1} \frac{h}{2} (y_i + y_{i+1}) = \frac{h}{2} (y_1 + y_2) + \frac{h}{2} (y_2 + y_3) + \dots + \frac{h}{2} (y_{n-1} + y_n) = \frac{h}{2} (y_1 + y_n + 2y_2 + 2y_3 + \dots + 2y_{n-1}) \\ &= \frac{h}{2} \left\{ (y_1 + y_n) + 2 \sum_{i=2}^{n-1} y_i \right\} \end{aligned} \quad (2)$$

となる。この(2)式を台形公式という。図からも明らかなように、刻み幅(h)が小さければ小さいほど近似値が真の値に近くなる。

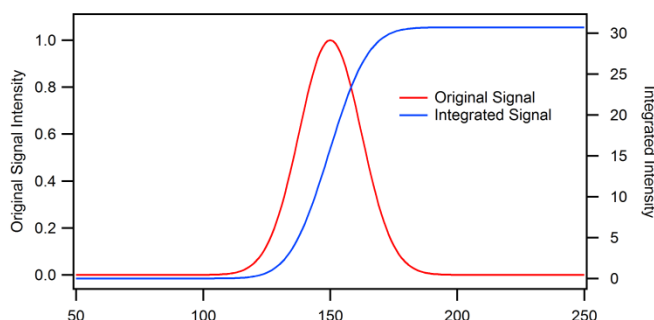
数値積分には他にもいろいろな方法がある^{1),2)}。関数の形が分からない場合だけでなく、関数が分かっているにもかかわらず積分できないような場合にも、数値積分は非常に有効な手段となる。



$$\text{台形の面積} = \frac{1}{2} (\text{上底} + \text{下底}) \times \text{高さ}$$

作業手順

1. ファイル”chromatogram1.xls”を開き、時間 (s) vs. intensity (mV)のグラフ(クロマトグラム)を描く。どこにピークがあるか確認する。
2. まず、最初のピークについて、適当な範囲で (x_i, y_i) と (x_{i+1}, y_{i+1}) のデータの組が作る台形の面積を式 (1) により求め、表にする。
3. 台形の面積を1つずつ足していき、右図のような積分曲線(青線)をグラフ化する。そして、面積強度を求める。
4. ふたつ目のピークについても同様に積分曲線をグラフ化し、面積強度を求める。
5. 各ピーク的面積強度から各成分の濃度比 Conc. (%) (今回はピーク的面積比＝濃度比と考える)を求める。また、各成分の溶出時間 t (各ピークにおいて intensity の値が最も大きな値となっている時間をデータから探す)、ピークの高さ Height (mV) (各ピークにおいて intensity の最大値をデータから探す)も求め、表にまとめる(単位に注意)。



参考文献

- 1) 『エクセルで解く線形・非線型方程式の数値計算』、木村欽一、丸善(1999)。
- 2) 『よくわかる数値計算』、佐藤次男、中村理一郎、日刊工業新聞社(2001)。

課題2 Mathematica

Mathematica (マスマティカ) というソフトを使ってみよう。

1. まずは、簡単な足し算、引き算をやってみよう。

(例 1)

5 + 10 [Shift + Return]

(マスマティカでは、命令を実行するのに Shift + Return を使う。)

結果;

In[1]:= 5+10

Out[1]:= 15

掛け算 * (*でなくて、ブランク「」でもできる。)

引き算 -

割り算 /

N[f(x), a]: 関数 f(x) を a 桁の数字で表示する命令。a を省略した場合は 6 桁まで表示。

2. マスマティカで独自の関数を定義してみる。(組込み関数でない関数を自分で作ってみる)

$f[x_] := a*x^2+b*x+c$

のように行なう。「 $f[x_]$ 」は関数 f の変数が x であることを意味する($f[]$ の中だけ $x_$ を使う)。

「 $a := b$ 」は「 a を b と定義する」の意味。

この関数 $f[x]$ を微分、積分してみる。

微分には、 $D[f[x], x]$ または $f'[x]$ を使う。

積分には $Integrate[f[x], x]$ を使う。

3. マスマティカに簡単な方程式を解かしてみよう。

まずは 1 次方程式。

$Solve[方程式, x]$: 方程式を x について解けという命令。

たとえば、 $5x+2=0$ を解く。

ただし、マスマティカでは等号は「 $=$ 」と書かないといけない。

($a = b$ と書くと、 b を a に代入するという意味になる)

数値解を得るには、 $NSolve[方程式, x, a]$ を使う。(a は桁数)

つぎに、2 次方程式の一般解を求める。

$a*x^2+b*x+c=0$ を解いてみよう。

a, b, c に実際の数字を入れて解いてみよう。

以下の連立方程式を解いてみる。

$$3x - 2y + 7z = 80$$

$$5x + 3y - 4z = 2$$

$$2x + 5y + z = 42$$

連立方程式を解くには、

$Solve[\{f1[x, y, z] == a, f2[x, y, z] == b, f3[x, y, z] == c\}, \{x, y, z\}]$

のようにして解く。

4. $\sin x$ のグラフを $x = -3\pi$ から $x = 3\pi$ の範囲で描く。

$Plot[f(x), \{x, a, b\}]$ という形になる。 $\sin x$ はマスマティカでは $Sin[x]$ という関数形になる。

$\sin x$ と $\cos x$ と $\tan x$ を同じグラフに重ねてプロットしてみよう。(Sin[x], Cos[x], Tan[x])

$Plot[\{f(x), g(x), \dots\}, \{x, a, b\}, PlotRange \rightarrow \{c, d\}]$ という形になる。

$\{x, a, b\}$ で x の範囲を指定。 $PlotRange \rightarrow \{c, d\}$ で y の範囲を指定。

注) $\tan x$ をマスマティカでプロットすると、マイナス無限大から無限大まで直線が引かれる。

- 完成したら、ファイルをメールに添付して提出すること。

送り先：ynagasa あつと fc.ritsumei.ac.jp

- メールのタイトルは”基礎演習 2 レポート：氏名と学生証番号”とすること。
- 提出ファイルの最初のページの右上には必ず氏名と学生証番号を記入すること。
- ファイル名は “氏名+171101” とする。(例：立命太郎 171101)
(「.xlsx」等の拡張子は自動で付くので、自分で書き込む必要はない)
- ファイル名の「氏名」以外は必ず半角。
- 最終締め切り：2017 年 11 月 7 日 (火曜)。
- 日常点評価の提出課題は定期試験と同等の意味があるので真剣に取り組むこと。