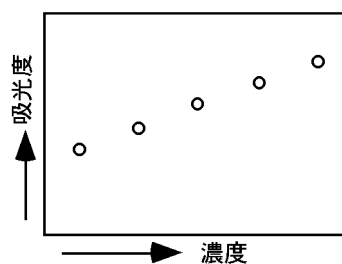
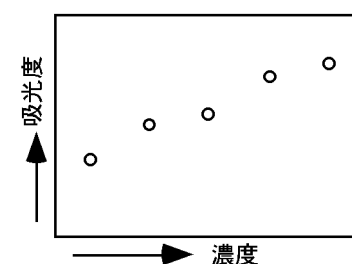


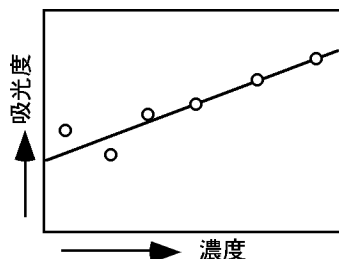
付録 1：最小二乗法による直線近似



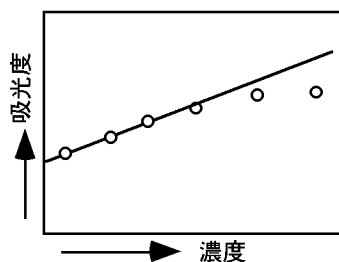
図a-1 測定点バラツキが少ない場合



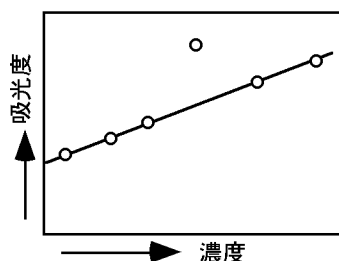
図a-2 測定点バラツキがある場合



図a-3 低濃度でバラツキがある場合



図a-4 高濃度でバラツキがある場合



図a-5 異常値がある場合

実験では標準試料の濃度と吸光度から検量線を作成したり、反応生成物の濃度の時間変化を求めるなど、得られたデータをグラフ用紙にプロットし、両者の関係を求めなければならないことがよくある。このとき図 a-1 のように測定点が綺麗に直線的に並べば、目分量で線を引くこともできるが、実験をする人の実験技術、測定装置の感度、試料の均一性などから図 a-2 のように測定点にばらつきがでることも多い。その場合どのような直線を引くのか、ある程度合理的な根拠が必要になる。

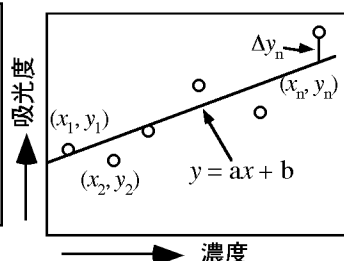
まず、第一に考えなければならないのは、試料と測定装置の特性である。例えば、試料濃度が低いところでは測定装置の感度が十分ではないのでばらつきが多いというケースもある(図 a-3)。逆に試料濃度が高いところでは検出器の応答が飽和してしまって測定値が低くなるケースもある(図 a-4)。あるいは、試料の調整を誤って異常値がでるケースもある(図 a-5)。グラフに線を引く場合、ただ闇雲に線を引くのではなく、測定装置や試料にともなう特性を考慮して、データを適当に選択して扱わなければならない。

どのデータも同じ程度にバラツキを含んでいると考えられる場合、引かれる線と実測値との差が最小になるものが最も合理的な線と考えられる。そこで、実測値と引かれる線との差が最小になるように方程式の係数を決めるのが最小二乗法の原理である。最近ではコンピュータの発達でデータを自動的に最小二乗法で処理して直線を当てはめて表示する機器も多いが、先に述べたようにデータの異常値や検出器の特性まで補正するとは限らない。最終的には人間がデータを適当に取捨選択しなければ、最適な結果は得られない。

実際の実験では、手計算で最小二乗法の計算をすることは少ないと思うが、ここでは直線関係を求める最小二乗法について説明し、Excel を用いた算出法と合わせてその内容を理解してもらいたい。

最小二乗法の原理

(x_1, y_1) から (x_n, y_n) までの n 個のデータが、最もバラツキ少なく分布する直線の方程式を $y = ax + b$ とする(図 a-6)。どのようなデータもある範囲のバラツキは含んでいるが、 y に比べ x のバラツキが少なしよう。具体的に言えば、 x が標準溶液の濃度、 y が吸光度、あるいは x が反応時間で y が気体の発生量などである。 x のバラツキが少ない場合、直線の方程式



図a-6 測定点と直線の当てはめ

の x と実測値の $x_1 \sim x_n$ は一致しているとみなすことができる。すると測定点と直線とのバラツキは(A-1)式で表される。

$$(\Delta y_i)^2 = (y_i - ax_i - b)^2 \quad (A-1)$$

ここで、 Δy の 2 乗にしてあるのは、 Δy は正にも負にもなるので単純に足し合わせただけでは、バラツキの
大 小 が分からないからである。

バ $\sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - ax_i - b)^2$ ラツキの値を n 個のデータすべてに渡
つ て $= \sum_{i=1}^n (y_i^2 + a^2 x_i^2 + b^2 - 2ax_i y_i + 2abx_i - 2by_i)$ 足し合わせると(A-2)式になる。

$$(A-2)$$

方程式の係数 a, b が変化すればバラツキの合計値も変化する。 a, b がそれぞれ変化するとき、バラツキの合計値がどのように変化するのかを一度に知るのは困難だから、 a, b をそれぞれ独立に変化させて、バラツキの合計がどう変化するかを求める。すなわち(A-2)式を a, b について偏微分する。偏微分した結果が(A-3)式、および(A-4)式になる。いま求めたいのは、バラツキの合計値が最も小さくなる場合だから、 a, b を変化させたときに $\sum (\Delta y_i)^2$ が極小値をとる場合である。つまり、(A-3)式、(A-4)式が 0 になる a, b を求めればよい。

$$\frac{\partial \sum (\Delta y_i)^2}{\partial a} = 2a \sum x_i^2 - 2 \sum x_i y_i + 2b \sum x_i = 0 \quad (A-3)$$

$$\frac{\partial \sum (\Delta y_i)^2}{\partial b} = 2 \sum b + 2a \sum x_i - 2 \sum y_i = 0 \quad (A-4)$$

(A-3)式、(A-4)式は a, b の連立一次方程式なので、これを解けば(A-5)式、(A-6)式が得られる。

$$a = \frac{\sum x_i y_i - \frac{1}{n} \sum x_i \sum y_i}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum x_i \right)^2} \quad (A-5)$$

$$b = \frac{1}{n} \frac{\left(\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i \right)}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum x_i \right)^2} \quad (A-6)$$

x, y, xy などの合計を取る、また積（掛け算）や商（割り算）の計算はコンピュータが自動的に行う場合が多くなっているが、手計算で行う場合は集計表を作って、それぞれの合計値を求め(A-5)式、(A-6)式に当てはめて係数 a, b を求める。

例として、 $(x_1, y_1)=(1, 2.1)$ から $(10, 10.8)$ の 10 個データの集計結果を右の表に示す。

i	x_i	y_i	$x_i y_i$	x_i^2	y_i^2
1	1.0	2.1	2.1	1.0	4.41
2	2.0	2.8	5.6	4.0	7.84
3	3.0	4.1	12.3	9.0	16.81
4	4.0	4.7	18.8	16.0	22.09
5	5.0	6.2	31.0	25.0	38.44
6	6.0	7.1	42.6	36.0	50.41
7	7.0	7.9	55.3	49.0	62.41
8	8.0	9.2	73.6	64.0	84.64
9	9.0	10.2	91.8	81.0	104.04
10	10.0	10.8	108.0	100.0	116.64
Σ	55.0	65.1	441.1	385.0	507.7

$$a = \frac{\sum x_i y_i - \frac{1}{n} \sum x_i \sum y_i}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2} = \frac{441.1 - \frac{1}{10} \times 55.0 \times 65.1}{385.0 - \frac{1}{10} \times 55.0^2} \cong 1.01$$

$$b = \frac{\frac{1}{n} (\sum x_i \sum x_i y_i - \sum x_i^2 \sum y_i)}{\sum x_i^2 - \frac{1}{n} (\sum x_i)^2} = \frac{1}{10} \times \frac{(385.0 \times 65.1 - 55.0 \times 441.1)}{385.0 - \frac{1}{10} \times 55.0^2} \cong 0.973$$

表の合計値から $a = 1.01$, $b = 0.973$ 、つまり傾きが 1.01、 y 切片が 0.973 の直線を引けば最も測定点のバラツキが小さい直線になる。

原点通過の直線で近似する系では最小二乗法はもっと単純になる。なぜなら $y = ax$ という関係を仮定するので、求める未知数は a のみとなるからである。(A-2)式の b を 0 にして同様に变形すると(A-7)式になる。

$$\sum_{i=1}^n (\Delta y_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - ax_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i^2 + a^2 x_i^2 - 2ax_i y_i) \quad (A-7)$$

a で微分すると(A-8)式になる。(A-8)式が 0 になる条件で解けば(A-9)式が得られる。

$$\frac{d \sum (\Delta y_i)^2}{da} = 2a \sum x_i^2 - 2 \sum x_i y_i = 0 \quad (A-8)$$

$$a = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} \quad (A-9)$$

最小二乗法で得られた直線(回帰直線)に対して、実測値がどの程度にバラツいているかを示す尺度に相関係数というものがある。相関係数は数学的には(A-10)式で表される。

$$r = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \cdot \sum (y - \bar{y})^2}} \quad (A-10)$$

相関係数(r)を 2 乗した値は、一つの変数(y)の変動に対するもう一つの変数(x)の変動の寄与の度合いを示している。測定点が全て回帰直線にのるならば、 r の値は 1、 r の値が 0.7 以上であるならば x と y の間の関係が不明であっても統計学的に何らかの因果関係(相関)がある可能性を示していると考えられる。

x と y の間の関係がはっきりしている検量線のような場合 r の値は 0.9 以上なければ、何か大きな実験上のミスをしている可能性がある。相関係数が $0.90 < r < 0.95$ の検量線は中程度、 $0.95 < r < 0.99$ はよい直線、 $r > 0.99$ 以上は優れた直線性を示す検量線であることを意味している。直線回帰式の相関係数は(A-11)式で計算される。

$$r = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2]}} \quad (A-11)$$

先ほどのデータでの相関係数は $r = 0.998$ で優れた直線関係があることを示している。

$$r = \frac{10 \times 441.1 - 55.0 \times 65.1}{\sqrt{(10 \times 385.0 - 55.0^2)(10 \times 507.7 - 65.1^2)}} \cong 0.998$$

ここで説明した最小二乗法は数学的関係式を算出する数多くの方法の一つであり、唯一絶対の方法ではない。

データのバラツキの特性をどう考えるかによって、数学的方法も代わってくることを覚えておいて欲しい。

さきに述べたように直線性がよいときは目測で直線を引いてもさほど問題はないが、レポートにおいては目測か計算によるものかは明記しなければならない。

EXCEL を用いた最小二乗近似式の求め方 (Excel2016 の例・2019 以降は一部機能が更新されています)

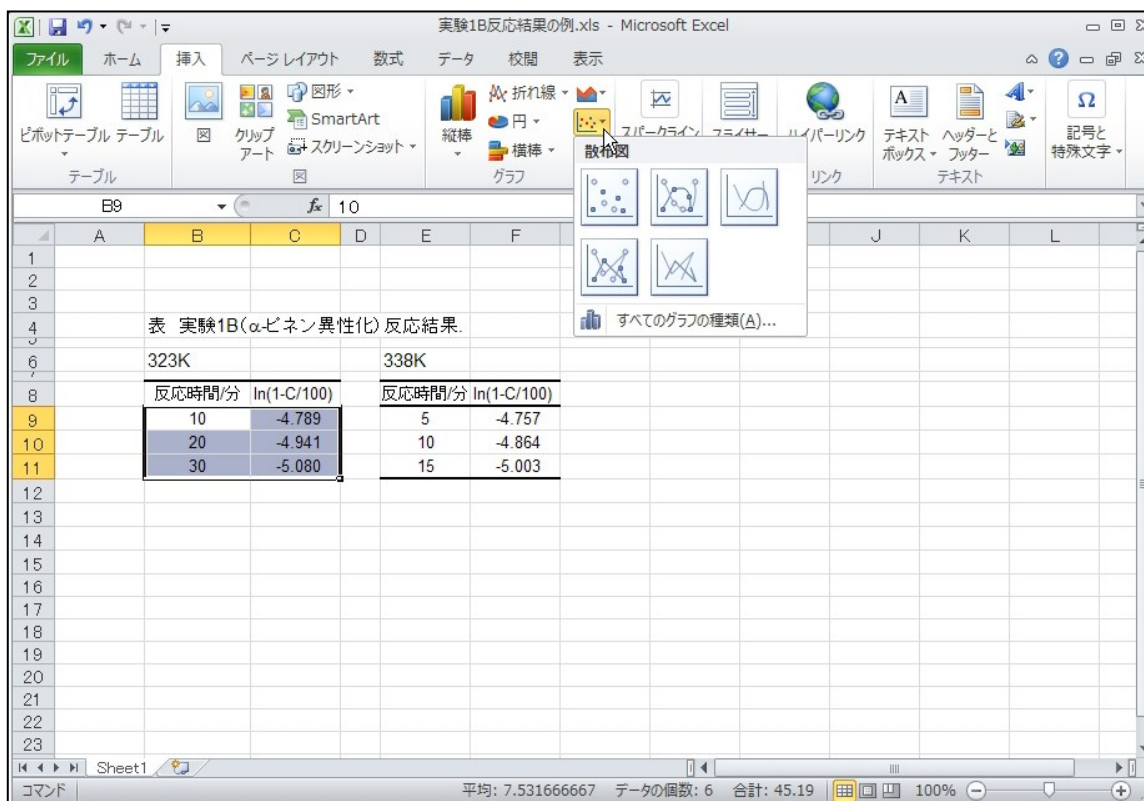
以下は、Excel2016 を用いた直線近似式（一次の最小二乗近似式）の簡便な求め方の一例です。

（他の表計算ソフトウェア等でも、同様の機能が付与されているものがあります。）

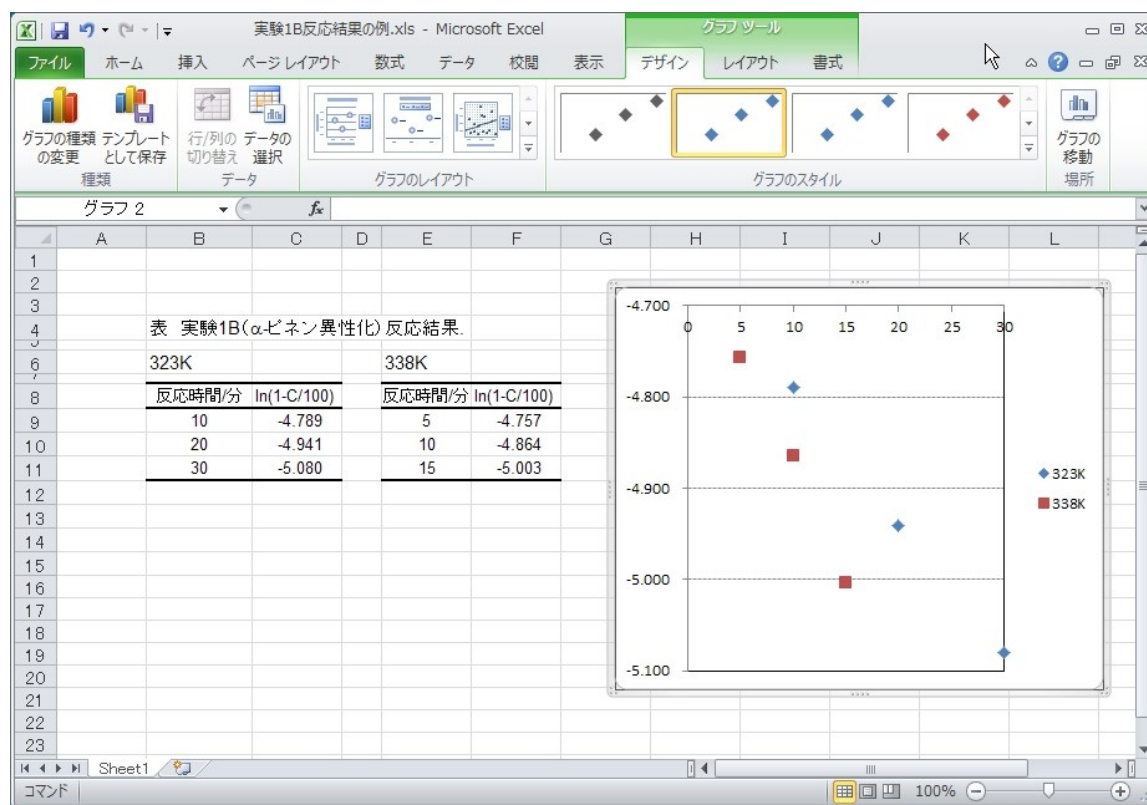
実験 1 B の結果から、直線近似式を求める方法を例として

- ① 実験結果を、以下の例のように正しく表にまとめます（有効数字にも注意）。

まとめた表のデータ部分（x 軸・y 軸のデータ範囲）を選択し、「挿入」画面から「散布図」を選択します。

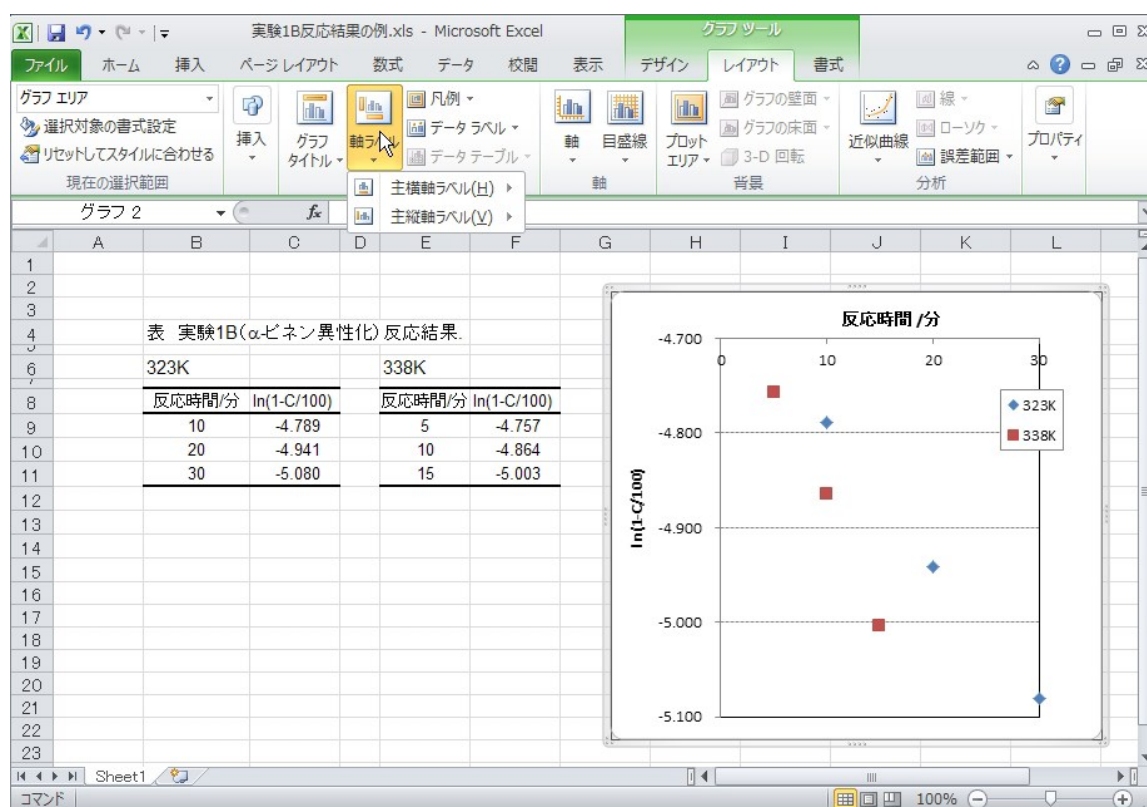


- ② 図が挿入されます。データを編集する場合（x 軸・y 軸の範囲設定を変更する場合も）、および別データを図中に追加する場合は、図を右クリックして「データの選択」画面に進み、ここで追加・編集を行います。以下の例は、1つの図中に（x 軸・y 軸ともに異なる）2通りのデータを入れた場合です。

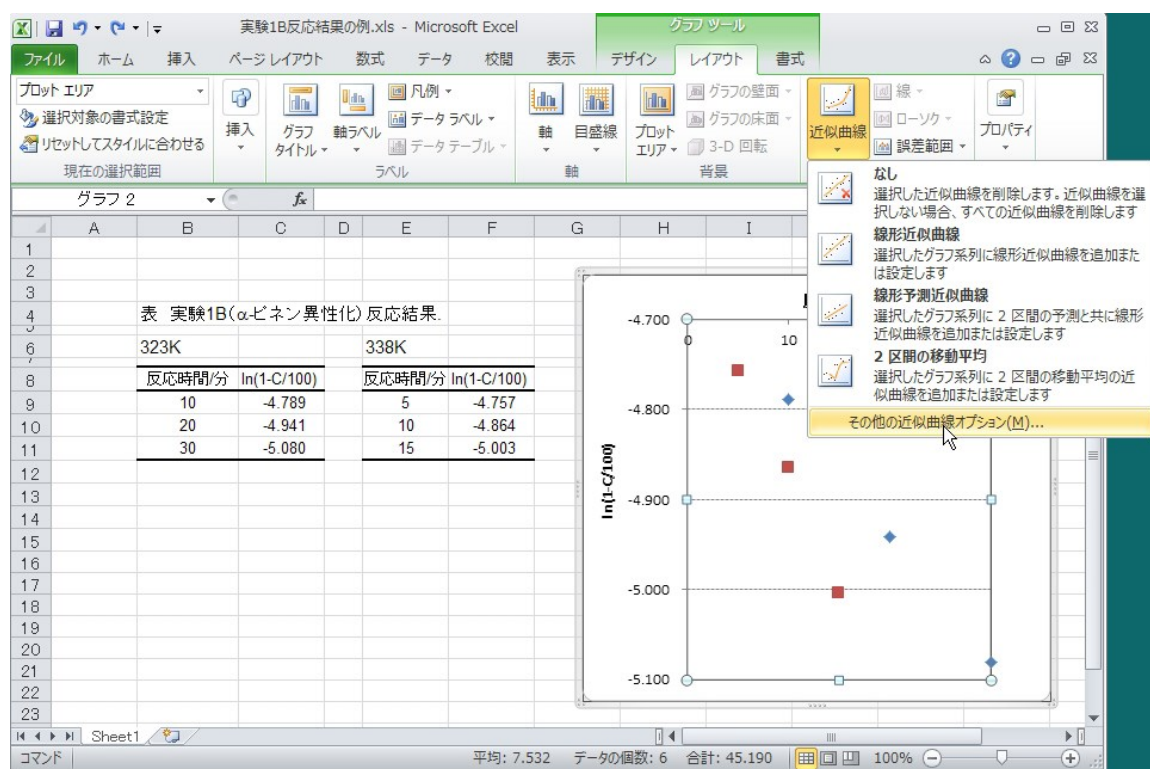


- ③ 図をクリックすると「レイアウト」画面が表示されます。

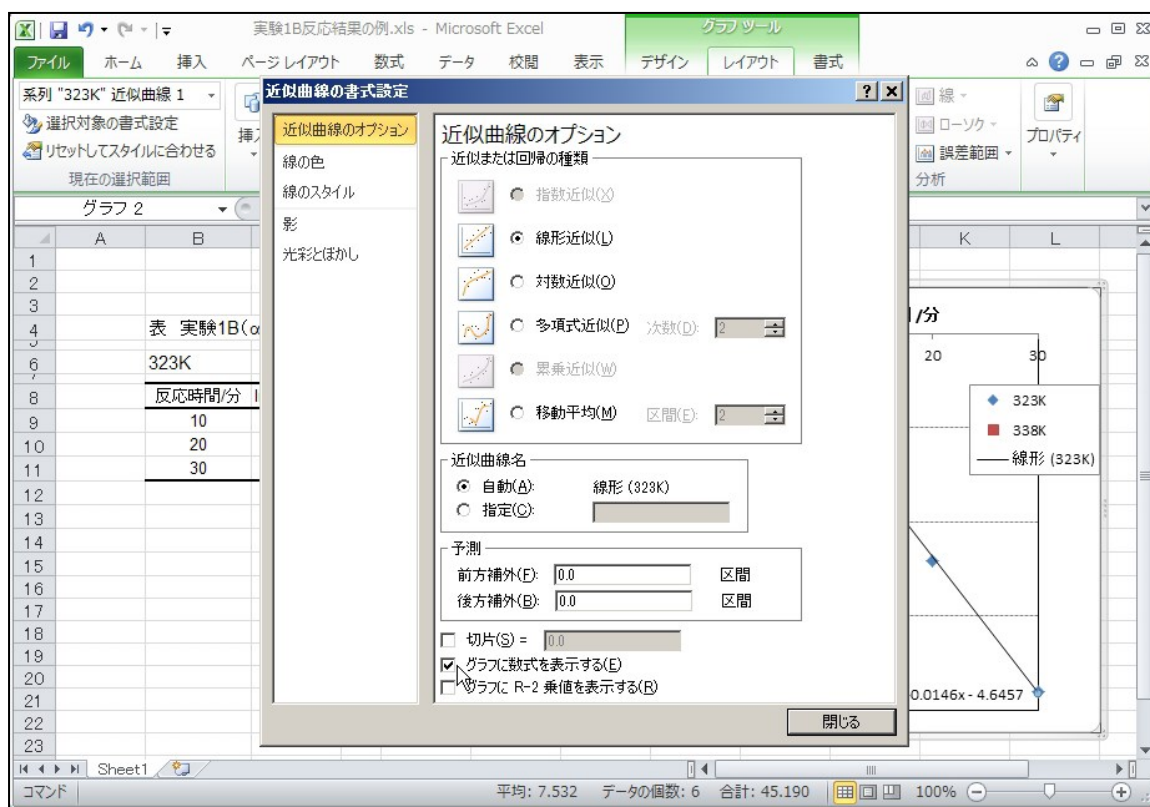
軸ラベル（x 軸・y 軸のラベル）を挿入し、適宜レイアウトも整えましょう。



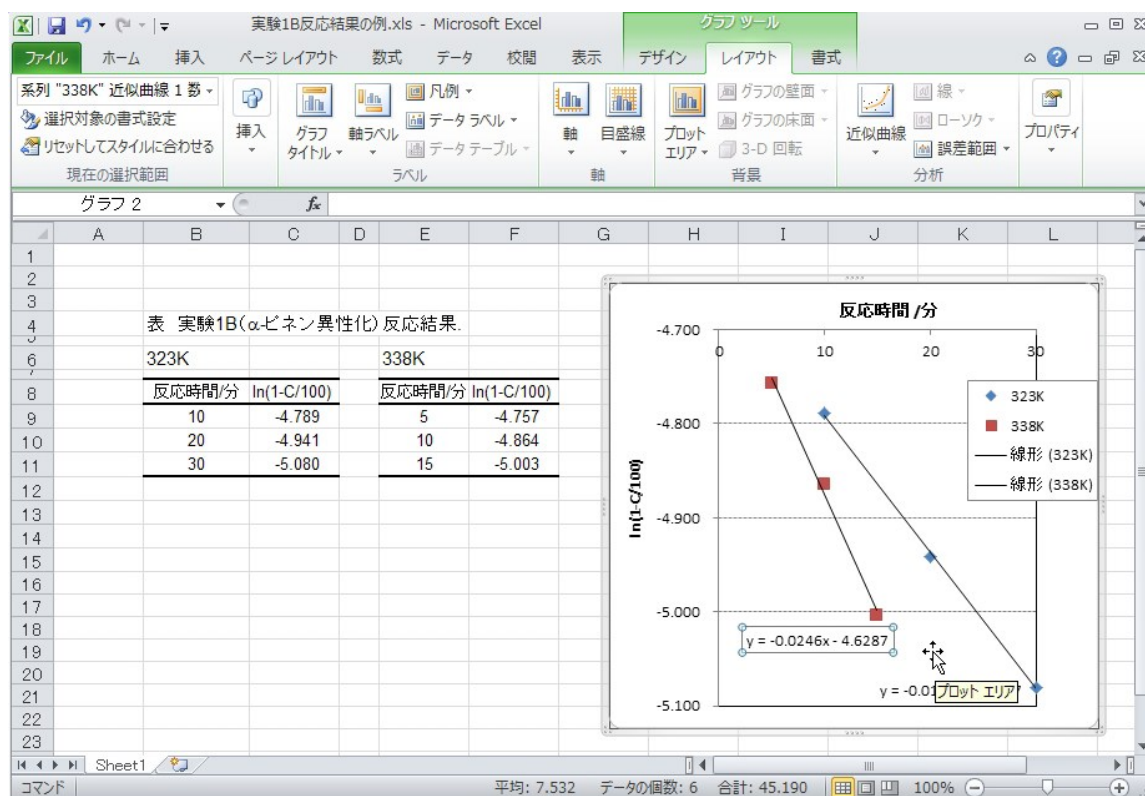
- ④ 「レイアウト」画面（図をクリックすると）の「近似曲線」を選択し、そのメニュー中の「その他の近似曲線オプション」を選択します。なお、近似曲線のデフォルト設定では近似式が表示されません。



- ④ 「近似曲線のオプション」から、「近似曲線の種類」は「線形近似」を選択し、さらに下の「グラフに数式を表示する」の項にチェック（☑）を入れます。



- ⑤ 図中に近似式が表示されます。これを最小二乗近似式として（課題等の解析に）用いることができます。複数のデータがある場合は、図中のそれぞれのプロットを選択し、④と同様の操作でそれぞれ近似式を挿入することができます。



なお、一次の近似式（直線近似）以外にも、対数近似、多項式近似など他の近似式算出オプションがあります。本実験で使うことはあまりありませんが、実験研究等の解析には必要に応じて適宜用いて下さい。

付録 2：有効数字と誤差の考え方

(工学基礎実験物理編より)

1 mm まで目盛りのある 30 cm の定規である長さを測定したとき 25.43 cm となった。この最後の桁は目分量ではあるが決して無意味ではない。意味のある数字 2, 5, 4, 3 が有効数字である。3 の数字がまったく無意味なら 25.4 と書く。25.40 と書いたら 0 も有効数字とみなす。したがって 25.4 と 25.40 とは大いに意味が異なる。

$a = 25.43$ cm、 b はさらに精密な定規で測定し 1.254 cm となったとする。この場合 a, b はいずれも有効数字で表現されているが、 $a + b = 26.684$ cm としても最後の 4 は無意味で、 $a + b = 26.68$ cm と表現するのが正しい。もし $a + b$ の値を小数点以下 3 桁まで必要とする場合には a も b と同様にもっと精密に小数点以下 3 桁まで計測する必要が生じる。25.43 cm を μm (マイクロメートル: 10^{-6} m) 単位で表現する場合は 254300 μm とせず、有効数字のみで表現し $2.543 \times 10^5 \mu\text{m}$ とする。測定値の積や商の有効桁数は、もとの数値で最も少ない有効桁数の数値と同じにする。 《例》 $12.613 \times 1.25 = 15.766 \cdots = 15.8$ 》

測定値を x 、真の値 X (必ずしも既知とは限らない) とすると、誤差 ε は、

$$\varepsilon = x - X$$

で表現される。 ε を絶対誤差という。誤差の小さい測定が必ずしもよい測定とは限らない。例えば 50 cm の長さを測定して誤差が 0.04 cm であったとする。一方 2 cm の長さを測定して誤差が 0.02 cm であったとする。誤差の絶対値は前者が後者の 2 倍である。

しかしもとの長さに対する誤差の比率は前者の方が小さい。

$$0.04 / 50 \times 100 = 0.08 \%$$

$$0.02 / 2 \times 100 = 1 \%$$

すなわち測定としては前者の方が精度がよい。このような比率 ε / X を相対誤差という。いい測定かどうかは絶対誤差ではなく相対誤差で判定すべきである。(相対誤差を「(測定) 精度」という場合がある。)

付録 3 : 濃度単位について【実験 3A 必須】

化学の世界では溶液を扱うことが多く、定量的議論では溶液の中に溶質がどれだけ存在するか、厳密な表現が不可欠である。ここでは本実験でしばしば登場する 3 種類の濃度単位 (ppm、M、N) について概説する。

[ppm : parts per million]

百万分率であることはいうまでもないが、「マグネシウムの濃度が 15 ppm の水溶液です」と言われて、すぐに数値計算できる学生も少ない。このように水溶液について ppm 単位を使う場合、これは重量 (質量) 百万分率である。水溶液 100 万 g 中に何 g の溶質が存在するかを示している。前の例で言えば、水溶液 100 万 g (すなわち 1 トン) に 15 g のマグネシウムが溶けていることを示す。

では水溶液に対して ppm が常に重量百万分率として使われているかということ、若干事情が異なる。実際には「mg/L」と同値として使われるケースが多い。水 1 リットルはほぼ 100 万 mg であるから、その中に何 mg の溶質があるかを表す mg/L は ppm と同じであるという考え方に基いている。この考え方にはいくぶん注意しなくてはならない点がある。溶質の種類や濃度によっては溶液の密度が 1 g/mL から大きくずれるため、

$$\{\text{水溶液 1 リットル}\} \neq \{\text{水溶液 100 万 mg}\}$$

となってしまうからである。このような場合は、濃度を mg/L 単位で示すか、ppm 単位で示すかによって数値が異なってくるので注意してほしい。

[M : molarity]

濃度単位として用いられる大文字の略号 M はモル濃度を示し、略さないで記述すると mol/L (モル毎リットル) という単位である。分子量、アボガドロ数、モルの概念は、化学系大学生であれば常識とも言えるので、これ以上は記述を控えたい。

[N : normality]

規定度ないし規定濃度と呼ばれる濃度単位である。略さないで記述すると g 当量/L (グラム当量毎リットル) という単位である。文部科学省の指導により、日本の高等学校では特に教えなくなってしまった単位である。しかし国際的には広く普及しており、大学で自然科学を学ぶ上では避けて通り得ない知識である。

ここで登場する「g 当量」は、どんな反応を考えるかによって定義が様々である。

- ・ 酸塩基反応では、1 mol の水素を授受する酸ないし塩基の量を 1 g 当量という。
- ・ 酸化還元反応では、1 mol の電子を授受する酸化剤ないし還元剤の量を 1 g 当量という。

この他、沈殿滴定の反応、キレート反応などでも 1 mol 分の何かと反応する薬品の量として 1 g 当量が定義されている。

ここで大事なことは、同じ反応試剤でも、酸塩基反応を考えるか、酸化還元反応を考えるかによって g 当量数の計算が異なる点である。また例えば、酸化還元反応を考える場合でも、Mn(7+) の試剤は反応条件によって 3 電子酸化剤 (Mn⁴⁺へ) か 5 電子酸化剤 (Mn²⁺へ) が変わってくることがある。したがって規定濃度を扱う場合は、自分がどんな試剤をどんな条件で使うか、すなわちどのような化学反応を想定しているかをはっきり把握しておく必要がある。

付録4 ガスクロマトグラフィー【実験 1B で使用】

[解説 1 : ガスクロマトグラフィー、図 B-1 参照]

クロマトグラフィーとは、各種の固体（もしくは液体）を固定相とし、その一端より適当な移動相とともに混合物試料を固定相と接触させながら移動させ、各成分の固定相への吸着性、分配係数の差に基づく移動速度の大小によって各成分を分離する方法である。規模が小さい場合は主に分析目的で行なわれるが、規模を大きくすれば各成分を分取することもできる。

クロマトグラフィーのうち、移動相が気体であるものを特にガスクロマトグラフィーと呼ぶ。ガスクロマトグラフィーの装置（ガスクロマトグラフ）は一般に図 B-1 に示すような構成となっている。以下ガスクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフいずれも GC と略記する。

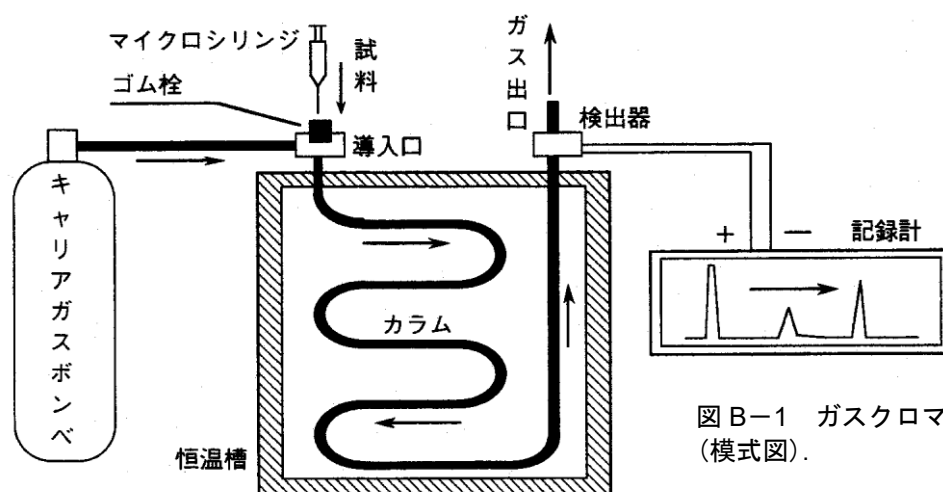


図 B-1 ガスクロマトグラフ
(模式図)。

カラムには沸点がかなり高い（400℃以上）油状の液相物質（固定相）を染み込ませた多孔質の粉体が充填されている。

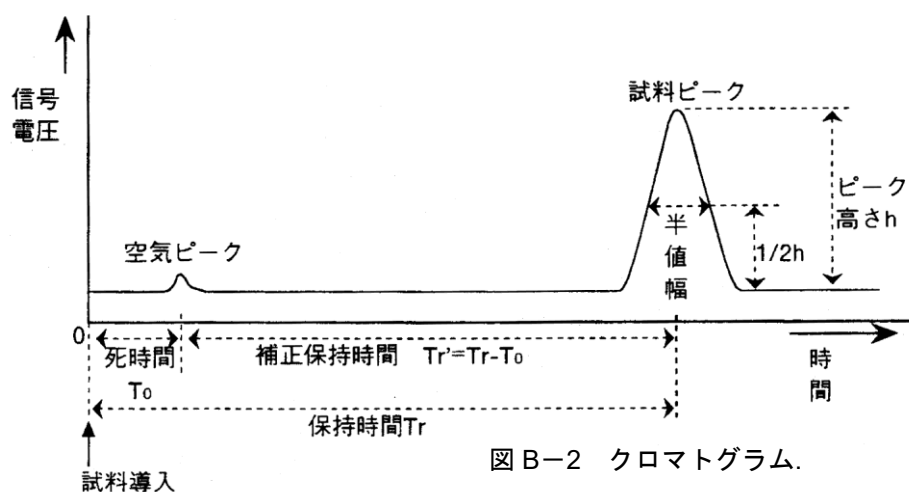
適切な温度に設定したカラム中にキャリアガス（本実験ではヘリウム）を流し、カラム入口でキャリアガス中に試料を導入すると、試料は気化してキャリアガスとともにカラム中を通過する。このとき充填剤に吸着されやすい物質はゆっくりとカラム中を移動し、逆に吸着されにくい物質は素早くカラム中を移動する。このような移動速度の差により、混合物が分離されて行く。

カラムの出口には検出器があり、キャリアガス以外の物質がカラムから出てきた場合、これを電圧変化として記録計に出力する。

記録計では記録紙を x 軸方向に一定速度で送っており、検出器の出力電圧に比例して y 軸方向にペンが移動する。これにより検出器の出力電圧を y 軸、測定時間を x 軸にした波形が得られる。これをクロマトグラムという。

GC の心臓部はカラムと検出器である。カラムの充填液相はさまざまな種類のものが市販されており、分析用途に応じて使い分ける。本実験で用いる液相物質は商品名 PEG-20M（強極性）と OV-17（無極性）であり、これを内径 2.6mm、全長 2 m または 3 m のガラス管に充填してある。本実験では液相の極性が保持時

間に大きく影響することも確認してもらう。すなわち、「水はメタノールに溶けるがヘキサンには溶けない」という考え方と同じで、例えば極性の強い成分を極性の強いカラムに通すと、吸着（正しくは分配）されやすいためカラム内の移動速度が小さくなる。



[解説 2 : クロマトグラム、図 B-2 参照]

クロマトグラムにおいて試料導入からピーク頂点までの時間を保持時間 T_r (Retention Time)、試料がまったく吸着されずに通過するのに必要な時間を死時間 T_0 (dead time)、保持時間から死時間を差し引いた時間を補正保持時間 T_r' という。本実験の条件下では空気（主に窒素と酸素）の保持時間は死時間と考えてよい。 T_r は測定条件を一定にすれば物質に固有の値となり、未知物質の保持時間を既知のデータと比較すれば定性分析が可能である。

ピーク頂点の半分の高さでピークを切ったときの幅を半値幅という。

同一物質については、試料量が充分少ない範囲でピーク面積は試料量に比例することが知られており、これを用いて各種の定量分析が行なわれる。もっとも単純なピーク面積の算出法は、半値幅×ピーク高さで近似的に計算する半値幅法である。近年は数 msec～数十 msec おきにデータをデジタル化して積算する装置（インテグレータ）が一般化している。

※用語の注意	クロマトグラフィー chromatography	分析方法を指す
	クロマトグラフ chromatograph	分析装置を指す
	クロマトグラム chromatogram	分析波形（図形）を指す

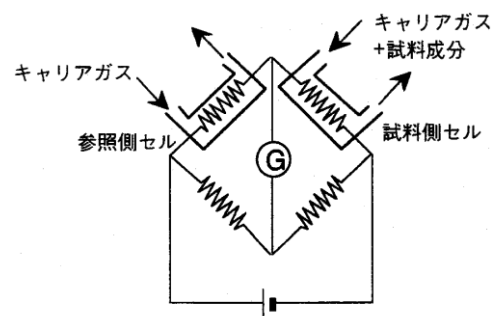
[解説 3 : 理論段数]

GC は物質による気液平衡の違いを利用して分離を行なうものであり、蒸留とは類似点が多い。蒸留では一度気化したものを液化し、これを再び気化させる方法（精留）が一般的であり、このとき気化／液化を何回繰り返すかを表わす数値として「理論段数」という概念が用いられている。この概念を応用して GC においても理論段数が定義される（ただし、実際にカラム中に段が存在するわけではない）。詳しい理論は参考書類にゆずり結論のみ述べると、ある物質の保持時間を T_r 、ピーク幅を w とする
と理論段数 n は (b-1) 式で表現される。

$$n = 16 \left(\frac{T_r}{w} \right)^2 \cdots (b-1)$$

[解説4：熱伝導度型検出器、図B-3 参照]

本実験で用いるGCの検出器は熱伝導度型検出器（TCD）である。これは図B-3のようにいわゆるホイートストンブリッジを組み、4つの抵抗のうち二つの表面にキャリアガスが流れるようにしておく。2つの流路は独立させ一方は参照用として試料が流れ込まないようにする。ブリッジに電圧をかけると抵抗が発熱し、その熱をキャリアガスが奪っていくので抵抗は平衡温度に保たれ、抵抗値も一定となる。キャリアに試料が混入するとガスの熱伝導率が変化するので抵抗の温度と抵抗値が変わり、中央のガルバノメータに流れる電流が変化する。これを電圧変化としてレコーダに出力する。



図B-3 TCD 原理図。

本実験のGCは2つのカラムが並列で取り付けられており（ダブルカラム型）、検出器の2つの抵抗にはそれぞれのカラムから出たキャリアが流れる仕組みになっている。すなわち一方のカラムを使用する際に他方のカラムを流れるキャリアは参照用として使用される。

熱伝導率（400 K での値）／ $10^{-4} \text{ J} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$					
物質	熱伝導率	物質	熱伝導率	物質	熱伝導率
水素	2212	二酸化炭素	244.1	ベンゼン	195
ヘリウム	1795	水	264	トルエン	240
アルゴン	223.3	メタン	484	メタノール	249
窒素	325.2	エタン	360	エタノール	245
酸素	342	プロパン	295		

[解説その5：内部標準法と相対モル感度]

検出感度は測定条件と試料に依存するが、TCD では原理から明らかなように、キャリアガスとの熱伝導率の差が大きい物質ほど感度は大きくなる。つまり物質によって、上の表のように検出感度は大きく異なる。これはいかなるGCも、キャリアガスと同じ物質は原理上検出できない（感度ゼロである）ことを考えれば容易に理解できる。

一般にGCでは、条件一定で同一物質についてピーク面積は物質質量に比例することが知られている。しかし上に述べたように検出感度は物質ごとに異なるので、ピーク面積だけから単純に定量計算をすることはできない。GCで定量分析を行う場合は以下に述べるように物質による検出感度の差を考慮しなければならない。以下に内標準法について簡単に説明する。

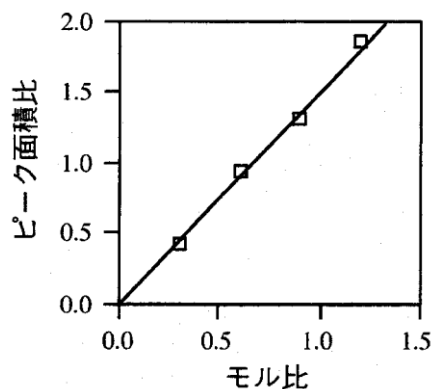
ある物質質量(mol)の基準物質(内部標準物質)をGCで分析した場合のクロマトグラム上のピーク面積を1とし、同条件下で同物質質量(mol)の試料物質のピーク面積をその物質の相対mol感度という（相対mol感度を決定するためには、測定条件と内部標準物質を指定しなければならない）。例として、ナフタレンを基準物質としてトルエンの定量を行う場合を考える。ある条件でナフタレン1 μmol のクロマトグラム上のピーク面積が3.00 cm^2 であったとする。同条件でトルエン1 μmol のピーク面積が3.45 cm^2 であったとすれば、トルエンの

ナフタレンに対する相対 mol 感度は $(3.45 \div 3.00) = 1.15$ である。

一般に GC による定量分析では、未知試料の分析とは別途に内部標準物質と被検試料の含有量 (mol 比) が既知の標準サンプルを数種類分析し、mol 比対ピーク面積比の検量線を作成しておく (図 B-4)。相対 mol 感度はこの検量線の傾きに等しい (ただし原点通過を仮定する)。トルエン含有量未知の試料に既知量のナフタレンを添加しガスクロマトグラム上のピーク面積比を計測すれば、相対 mol 感度からトルエンの含有量が算出できる。内部標準法は分析に使用する混合試料の絶対量には原理上影響されないという特徴がある (各成分の比が変わらなければよい)。分析に使用する試料量が微量で正確な注入量を設定しにくい GC において、内部標準法は代表的な定量計算法である。

図 B-4 内部標準法の検量

モル比、面積比とも
被検試料／内部標準物質
の比率で表した。
直線は原点通過の最少二乗法
による



(参考書) 荒木峻著, 「ガスクロマトグラフィー」第3版, 東京化学同人.
田中誠之, 飯田芳男著「機器分析」, 裳華房.
内海諭 他著, 「分析化学実験」第2版, 東京化学社.