

理 化 学 機 器 の デ ー タ 処 理

Data Processing of Scientific Instruments

佐々木 朋 昭*
Tomoaki Sasaki

木 綿 勇 造*
Yûzô Momen

小 西 忠 雄*
Tadao Konishi

猪 俣 博*
Hiroshi Inomata

高 島 洋 平*
Yôhei Takashima

要 旨

最近、理化学機器の分野において、測定の迅速化、省力化、精度の向上などをめざして、ミニコンピュータを用いたデータ処理が急速にクローズアップしてきた。

本稿においては、ミニコンピュータ HITAC 10 を中央処理装置に持つデータ処理システムの中から、下記4項目の基本構成、ハードウェア、ならびにソフトウェアについて、その概要を報告する。

- (1) ガスクロマトグラフのデータ処理
- (2) 質量分析計のデータ処理
- (3) 自動分析計のデータ処理
- (4) 発光分光分析計のデータ処理

1. 結 言

ここ数年間における理化学機器の進歩発展はめざましいものがある。特に最近では、測定結果をメータや記録計のチャートで判断するアナログ方式から、ディジタルやインテグレータなどを用いたディジタル方式に変わりつつある。このことは測定の個人差をなくするという大きなメリットはあるが、測定器1台だけのデータを記録するにとどまり、その結果を用いて人手をかけて最終レポートを作成しなければならない。これを

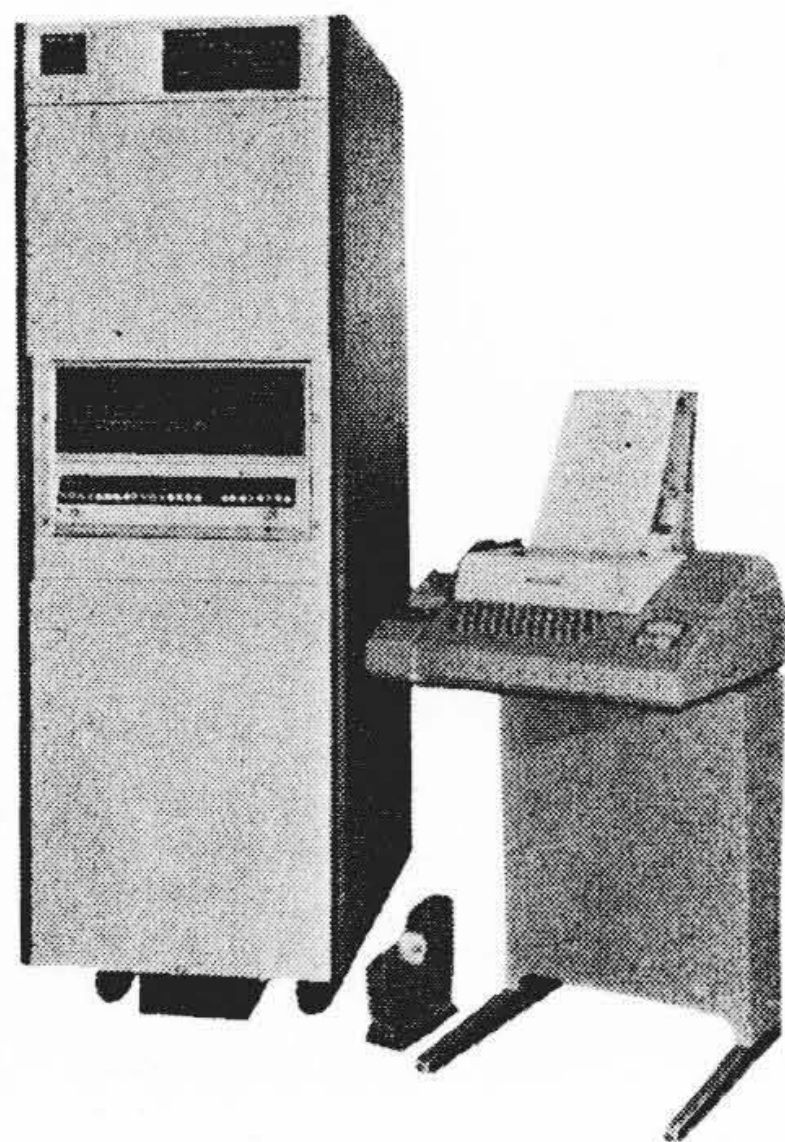


図1 日立 002 形データ処理装置

自動化する試みとしてミニコンピュータを用いたデータ処理についての研究開発が活発になってきた。その機種も、ガスクロマトグラフをはじめ、液体クロマトグラフ、アミノ酸分析、質量分析、核磁気共鳴、自動分析、発光分析、けい光X線、X線回折、原子吸光、炎光、赤外、干渉分光等々、しだいに応用範囲を広めつつある。また最近では、同一機種の多数台同時処理のほか、多機種の同時処理方式が検討され、すでに一部で実用化の段階にはいったといえよう。

日立製作所においても、数年前に PDP-8I (アメリカ DEC 社製ミニコンピュータ) によるガスクロマトグラフマルチ処理システムの開発をはじめ、最近では HITAC 10 (日立製ミニコンピュータ) を中心とした各種の理器データ処理システム (002形) の開発を進めてきた。

以下、そのうちの代表的なものについて、その概要を紹介する。

2. ガスクロマトグラフのデータ処理

分析装置の中で、ガスクロマトグラフ (以下 GC と略す) は、その分離能力がすぐれていることと、価格も手ごろなため、現在国内では1万台以上が稼働していると推定されている。特に石油化学工業では数十台も同時に使われている例が多い。これらの分析には多くの人手と時間が必要である。この点を合理化するために、数年前からミニコンピュータの導入により自動的にデータ処理を行なう試みが国内外で始まり^{(1)~(10)}、しだいにその成果が認められている。

* 日立製作所那珂工場

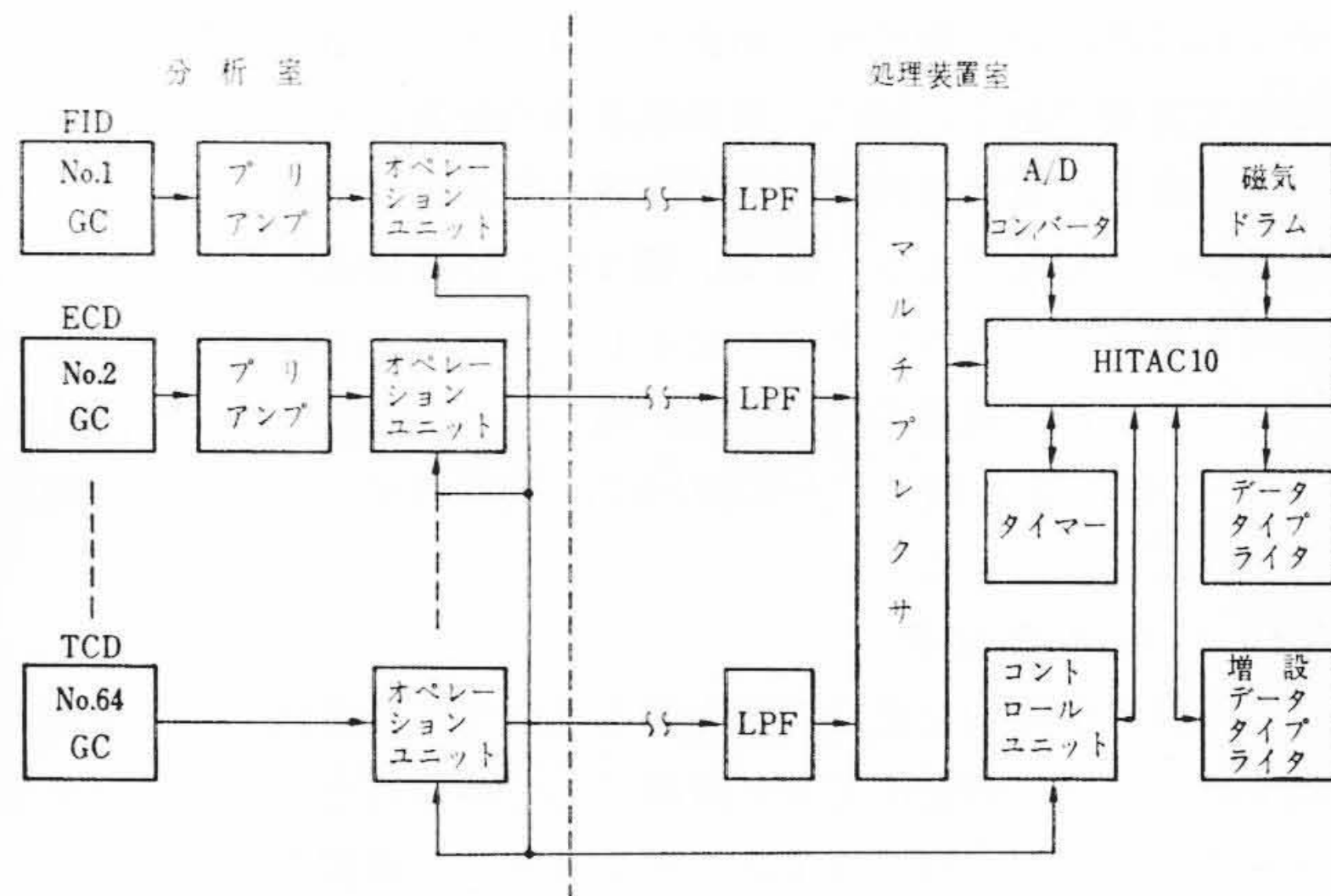


図2 GC データ処理装置ブロック図

本稿では、日立製作所が開発した GC データ処理システムについて、その基本構成、ハードウェア、ソフトウェアについて述べる。

2.1 システムの構成

GC の出力信号は一般にきわめて微小で、これを能率良く増幅し、精度の良いデータとして扱うには種々の困難が伴っている。すなわち、

- (1) GC の微小信号をいかに増幅し伝送するか。
- (2) ユーザが簡単に操作できること。
- (3) 種々の条件設定が任意に変更できること。
- (4) 将来の拡張性があること。
- (5) 経済性にすぐれていること。

などがあげられる。これらの点を考慮に入れて設計されたシステムの構成のうち、その代表的なものを示したのが図2である。

2.2 ハードウェアの構成と働き

図2のブロック図に示した各構成要素の機能と働きについて詳しく述べる。

2.2.1 プリアンプ

GCは大別して、熱伝導度形 (TCD)、水素炎イオン化形 (FID) および電子捕獲形 (ECD) に分けられる。

TCD 形の出力信号は $1\mu\text{V}\sim 1\text{V}$ 程度の超低周波 ($0\sim 1\text{Hz}$) 信号として検知器より直接出力されるので、そのままオペレーションユニットの入力端に入れられるが、FID、ECD の場合、検知器の

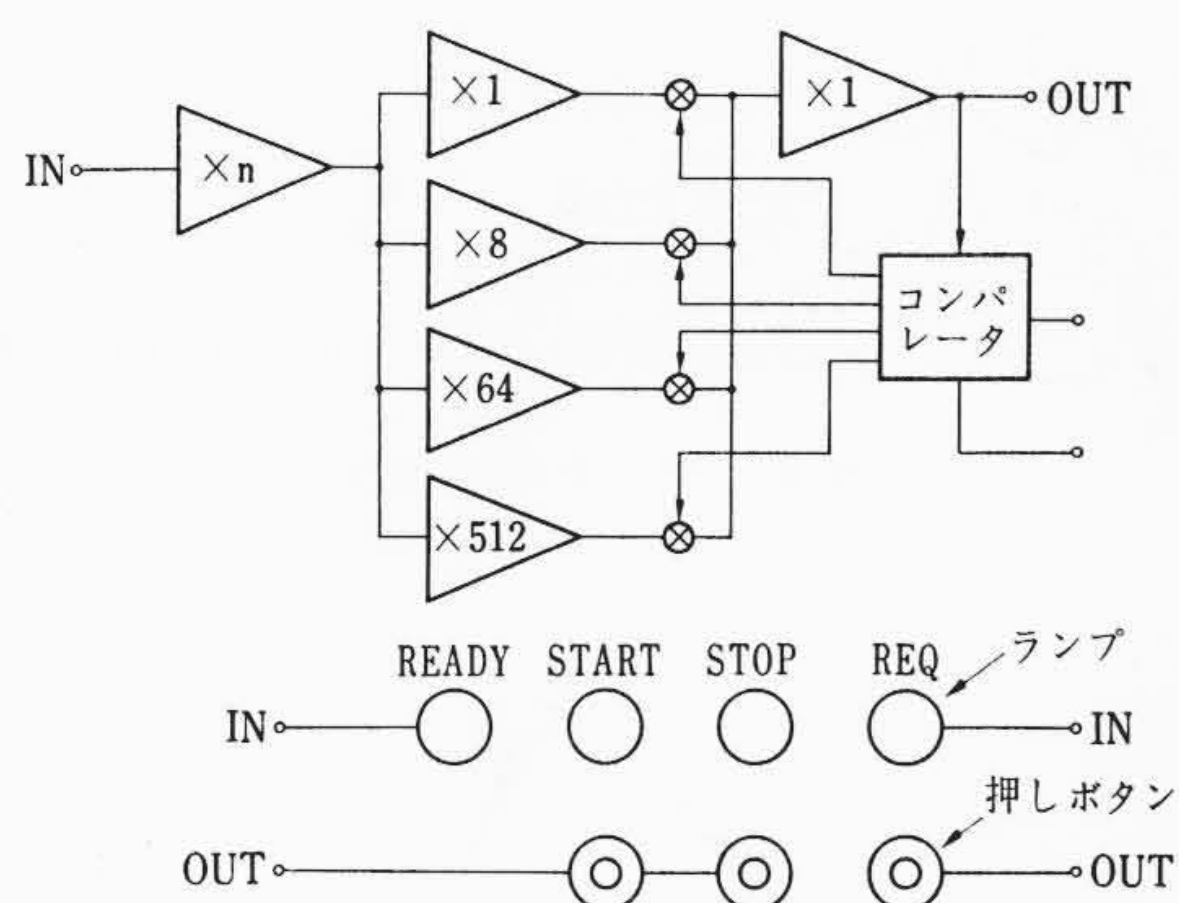


図3 オペレーションユニット

出力は $10^{-14} \sim 10^{-8}$ (A)程度の微小電流なので、電流増幅器を通して $10 \mu\text{V} \sim 10 \text{ V}$ 程度の電圧に変換して、オペレーションユニットに入力する必要がある。この電流-電圧変換器がプリアンプであり、各社のFID, ECDにはそれぞれ専用のプリアンプが内蔵されているが、データ処理をする場合、特にノイズ、ドリフトの少ないものが望ましい。

2.2.2 オペレーションユニット

本システムにおいて重要なことは、GCからマルチプレクサまでの距離が長く（数百メートルに及ぶことがある）、しかもGCの出力は低レベルであるということである。また、そのダイナミックレンジも 10^6 にも及び、普通の12ビット程度のA/Dコンバータではカバーしきれない。この問題を解決したのが、次に述べるオペレーションユニットである。

オペレーションユニットは大別して二つの機能を持っている。すなわち、

- (1) 入力信号の大きさに応じ自動増幅し定められた幅の高レベル信号に増幅する機能。
- (2) オペレータが操作するための各種機能。

図3によりこれらの機能について説明する。

GCの出力電圧はオペレーションユニットの入力となり、ここで n 倍（GCの種類により $n = \pm 1, \pm 10$ に切り換えられる）に増幅され、さらに $\times 1 \sim \times 512$ の増幅器にはいる。コンパレータはこのうちの最適出力電圧（飽和していない最大電圧）を判定し、その系統の電子スイッチ⊗をONにし、伝送線路に送り出す。この方法により、GCの出力電圧は絶えず、最大限に増幅されマルチプレクサに送られる。この方法をとれば、長い伝送に対するS/Nも良くなり、また12ビットのA/Dコンバータで 10^6 のダイナミックレンジをカバーすることも可能となる。実際のデータ取込みの場合は、A/D変換する直前に電子スイッチ⊗をホールドし、そのチャンネルも取り込むようにしている。

また、START, STOP用押しボタンは、GCの測定開始、終了時に用いられ、REQ用押しボタンは、GCが16台以上接続されているとき用いられるもので、このボタンを押したときREADYランプが点灯すれば、使用可能となる。この機能はプログラムによりコントロールされていて、最大64台のGC接続に対し、任意の16台を同時処理することが可能である。

2.2.3 ローパスフィルタ (LPF)

LPFはオペレーションユニットとマルチプレクサとの伝送線路が100 m以上のとき用いられるもので、アクティブフィルタとして差動増幅器を用いている。

2.2.4 マルチプレクサ

各オペレーションユニットの信号は、高レベルに増幅され伝送されてくるので、マルチプレクサにはFETの電子スイッチを用

いてもS/Nはじゅうぶんとれる。しかも、機械的スイッチと異なり、切換時間も短く、寿命も半永久的である。

マルチプレクサの切換は、プログラムによりランダムにも設定可能である。本システムは64チャンネルの入力端を持っている。

2.2.5 その他の機器の仕様

A/Dコンバータ

方式：逐次比較方式
 入力電圧： $0 \sim +10 \text{ V}$
 入力抵抗： $1 \text{ M}\Omega$
 変換出力：2進並列12ビット
 精度： $0.025\% \pm 1/2 \text{ LSB}$
 変換時間： $50 \mu\text{s}$

タイマー

電源周波数同期形

割込周期：100, 200 ms (50 Hz, 60 Hz 共用)

磁気ドラム記憶装置

記憶容量：65 K 語 (NRZ 方式)
 トラック数：データ用 64 トラック
 タイミング用 2 トラック
 回転数：3,000 (3,600) rpm
 平均待時間：10 ms
 クロック周波数：750 (900) kHz
 転送時間：23 (19) μs /語
 1 語：16 ビット + パリティ
 注：() 内は 60 Hz 用

コントロールユニット

オペレーションユニットの各種デジタル信号のコントロールを行なう。

HITAC 10 中央処理装置

語長 16 ビット + パリティ
 サイクルタイム $1.4 \mu\text{s}$
 容量 8K 語 (本システムの標準)

データタイプライタ

印字速度：10 字/s
 印字 1 行：72 字

2.2.6 システムの総合仕様

GC 接続台数：64 台
 同時処理台数：16 台
 GC の種類：TCD, FID, ECD
 ピーク数：960 ピーク
 サンプリング周期：100~1,000 ms
 ピーク判定感度： $0.1 \mu\text{V/s}$ 以上の立上り傾斜があるとき
 ダイナミックレンジ： 10^6
 面積計算のけた数：10 進 9 けた
 面積再現精度：0.2%

2.3 ソフトウェアの構成

2.3.1 イニシャル・セット・ルーチン (I. S. R)

このルーチンでは各 GC ごとにピーク判定処理および濃度計算に必要な情報を読込み指定されたドラムメモリ上にセットする。

その標準項目として以下の17項目がある。

- | | |
|--------------|---------------|
| (a) 年 月 日 | (f) ドリフトレベル |
| (b) GC 番号 | (g) ブロック内積算指定 |
| (c) サンプル採取時間 | (h) テーリング処理指定 |
| (d) サンプル名 | (i) 分析終了時間 |
| (e) 判定感度 | (j) 分析一連番号 |

- | | |
|------------------------|-----------------|
| (k) 相対保持時間決定用
基準ピーク | (o) 内部標準物質
量 |
| (l) サンプリング間隔 | (p) 総試料量 |
| (m) 濃度計算法 | (q) 参照テーブル番号 |
| (n) 内部標準基準ピーク | (r) 制限ピーク数 |

注：項目(n)～(p)は項目(m)で内部標準法が指定されたときのみ入力され有効データとして扱われる。

ただし、これらの操作はデータタイプライタとの対話形式か、パラメータボックスより入力することが可能である。

2.3.2 メインコントロール・ルーチン (M. C. R)

このルーチンは通常、SCHEDULER と呼ばれるルーチンで、DATA GATHER ルーチン以下のプログラムを持ち、それらを優先順位に基づいてコントロールするルーチンである。

すなわち、各 GC の状態（分析準備中か分析中かなど）および各 GC のピークの状態、ドラム、タイマーなど I/O 機器の状態に応じて、どのようにすれば、いちばん効率良く、システムを稼働できるか、スケジュールの決定、実行の制御、監視などを行っているものである。

2.3.3 データギャザリング・ルーチン (D. G. R)

このルーチンは、タイマーの割込みによって、一定周期(各 GC ごとに任意に設定された周期)で各 GC の出力信号を A/D 変換し、指定されたコアメモリー上にセットするものである。したがって、マルチプレクサの制御および A/D コンバータの制御プログラムがはいっている。

データを取る方法は、最適な値に増幅された信号（オートレンジの場合にはハード的に最適増幅度を決定し、他の方法ではソフト的に最適増幅度を決定）を取り、適当にスケールした後に指定されたコアメモリー上にセットする。

2.3.4 ピークディテクト・ルーチン (P. D. R)

このルーチンは、ギャザーされたデータを使用して、クロマトピークの始点、頂点、終点、ピーク面積およびリテンションタイムなど、これ以後のルーチンで処理するために必要なデータを決定するものである。

これは各 GC に共通のプログラムであるが、各 GC によって、ある時点でのピークの状態は異なるので、それぞれの GC に対して異なったプログラムを実行することになり、各 GC によってどこまで実行したかを記録しておく必要がある。また、コアメモリー上には 1 ピークについての情報しか置く余裕がないので、1 ピークについて情報が決定されしだい、M. C. R を介して、その情報をドラムに転送してもらう。

2.3.5 コンペンセーション・ルーチン (C. R)

このルーチンでは、分析終了命令により実行し、処理内容は、ベースラインによる面積の補正および波形解析などを行なう。

2.3.6 コンセントレーション・カルキュレート・ルーチン (C. C. R)

このルーチンでは、ベースラインによる面積補正後、指定された濃度計算法で、あらかじめ、セットされているテーブルを参照し適当なファクタを選択し、濃度計算を行なうものである。

計算法は次の三つである。

- (1) 相対比感度法
- (2) 内部標準法
- (3) 絶対検量線法

2.3.7 プリント・ルーチン (P. R)

このルーチンでは、濃度計算の終了したデータを作表し印字するものである。ここではプリントすべきデータを 2 進から 10 進に変換し、またそれを ASCII コードに変換してプリントしている。なおデータタイプライタの印字速度は 10 字/s である。

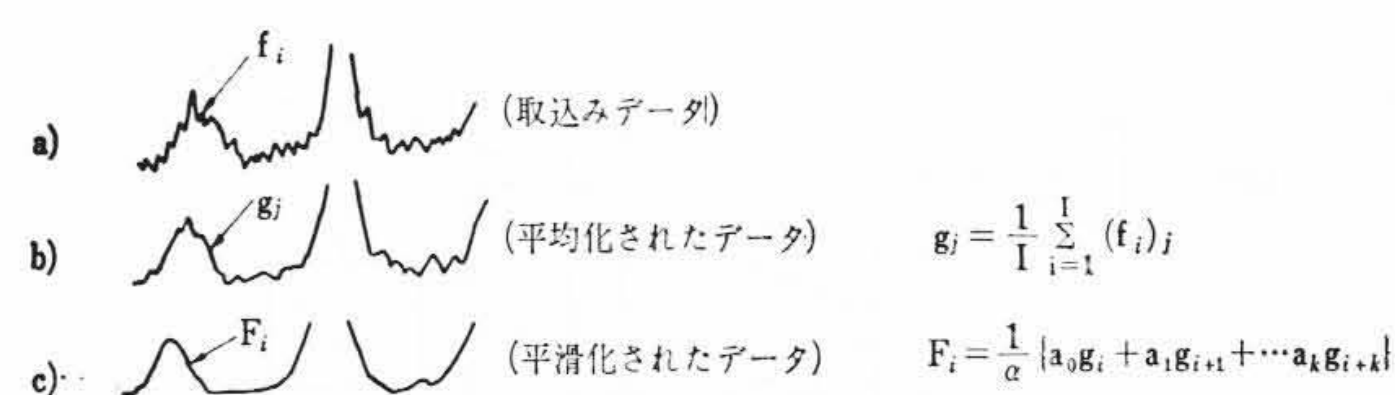
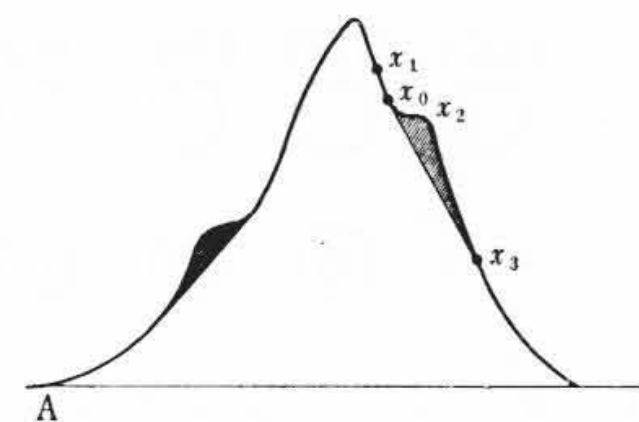


図4 データの平滑化



(α, a は平滑化定数であり、 k は 5~11 点を採用する)

図5 ピーク処理

2.3.8 その他のルーチン

バックラッシュ、プレカットなどの外部機器を制御するコントロール・ルーチンを付加することができる(ユーザー指定による)。

2.3.9 ピークの処理内容

<データの採取方法>

サンプリングは電源周波数に同期して 50~60 点/s 行なわれる。

(1) 前処理

50~60 点/s ではいってくるデータに対して、指定されたサンプリング周期を S とし、基本サンプリング周期を J とすると、 S/J (個) のデータを算術平均したものが一つのデータとされる。ゆえに、サンプリング周期が長く指定されればされるほど、平均化されたデータが作られる。

(2) 平滑化

(1) のように処理されたデータに対して、さらに K 点の移動平均が計算される。

以上の処理の演算式と平滑化の様子を示したのが図 4 である。

<ピークの検出方法>

以上のように処理されたデータに対して、常時 $dy/dx, d^2y/dx^2$ が計算され以下の判定に使用される。

図 2 より、まず最初は $0 < dy/dx < \alpha$ の点を、仮にピークの立上り点 A と定め、積分を開始し、この条件が一定時間続いた後、 A 点をピークの立上り点として決定する。もし、 A 点がこの条件を満足しないときは、積分がキャンセルされる。また、積算中に三つ続けて $d^2y/dx^2 = 0$ を満足する点が見つかる以下に詳述するショルダピークとして処理されるが、次にまた $0 < dy/dx < \alpha$ の点が見つければ、それをもって 1 ピークの終了とする。

ピークの検出において図 5 のように変曲点 (x_1) $d^2y/dx^2 = 0$ が見つかり、ショルダピークが存在すると仮定し、次の変曲点 (x_2) が見つかるまで d^2y/dx^2 の最大になる点 (x_0) を求め、その点より面積の積算を行なっていく。変曲点 (x_2) が見つければ、その時間をショルダピークのリテンション・タイムとし、三つ目の変曲点 (x_3) を検出するまで積算し、点 x_3 をもってショルダピークの終了とする。

しかし、変曲点 (x_1) の次に $0 < dy/dx < \alpha$ を満足する点が見つければ、ショルダ処理は解消されて、一般の分離ピークとして処理される。

以上の理論でショルダピークの面積は図 5 の斜線の部分になる。

なお、ショルダピークがメインピークの前半に存在する場合や、多数のショルダピークが存在する場合にも、上記の理論でじ

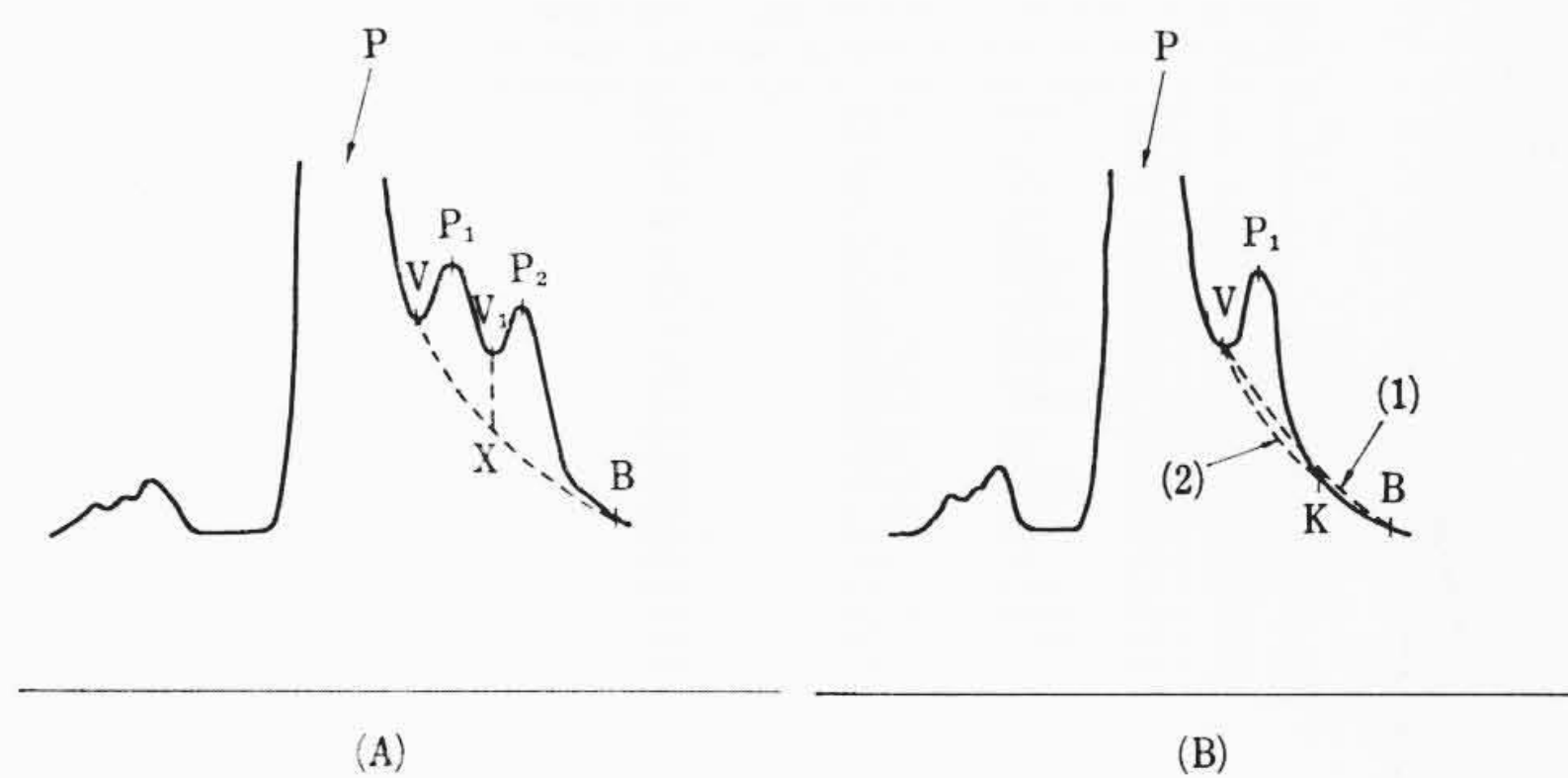


図6 テーリングの補正

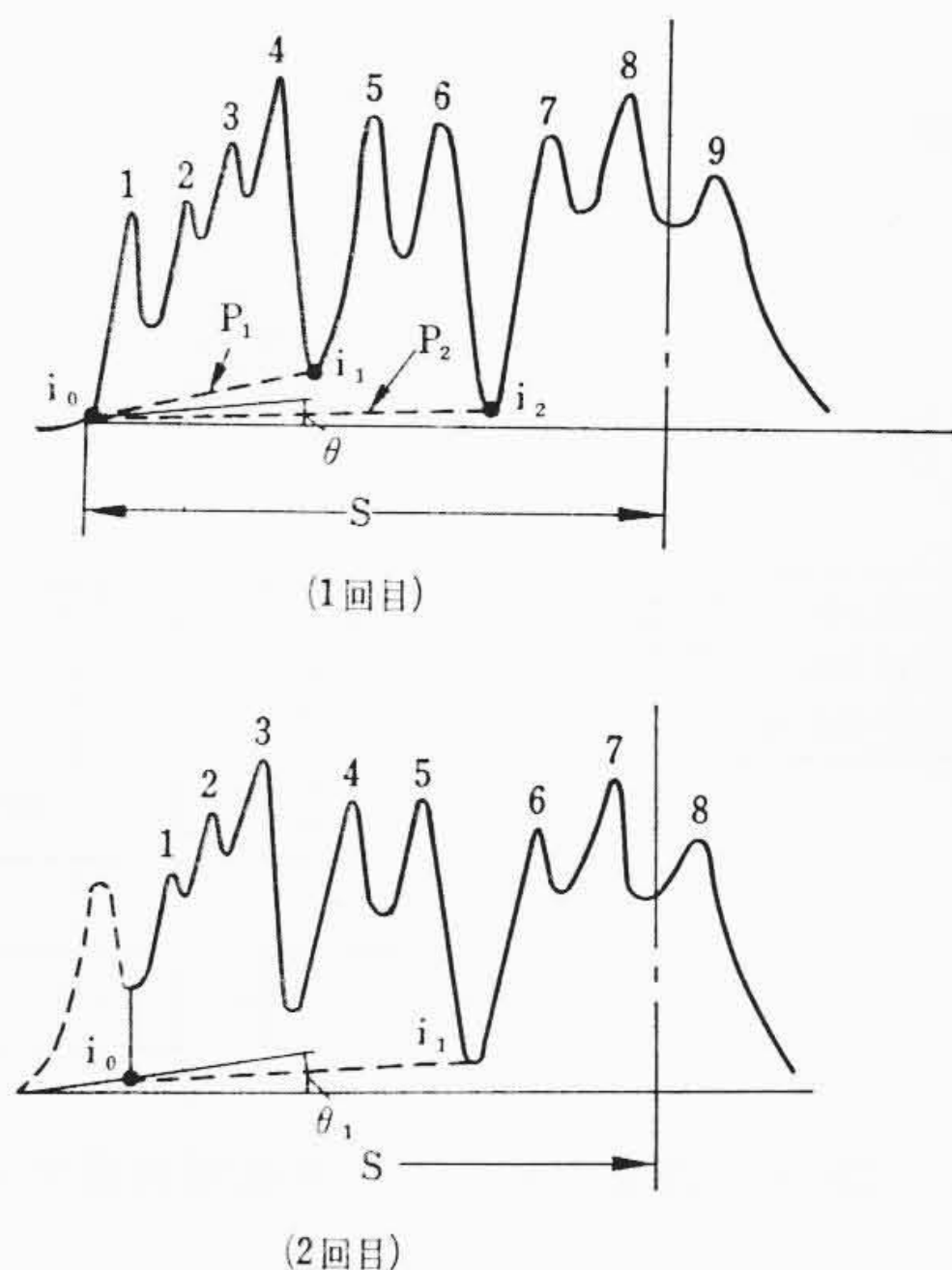


図7 ベースラインの決定

ゅうぶん解析できる。

<テーリングの補正方法>

本システムでは時間指定することによってテーリングの補正が次のような方法で補正される(図6参照)。

指定範囲内にピークが位置したとき、その範囲内の最初の極小点Aと最終の極小点Bが決定され、メインピークに対して適当な曲線(たとえばGAUSS曲線)が決定される。すなわち、 P_1 については VP_1X 、 P_2 については V_1P_2BX が面積となる。

ただし、図6(B)の如くV点とB点を結ぶ仮想曲線(1)が d^2y/dx^2 が最大になったK点より上になったときは、V点とK点を結ぶ曲線(2)を同様の方法により求め、面積は VP_1K となる。

<ベースラインの補正法>

以下の三つのパラメータを設定する方法により、じゅうぶん満足すべきベースラインの補正が行なわれる(図7参照)。

- パラメータ (a) 逐次(n)点法
- (b) 時間(s)の指定
- (c) ドリフト角(θ)の指定

上記の三つが満足された線を最終的なベースラインと確定する。

以下に補正方法を述べる。

(1) たとえば5点法とすれば、図7の i_0 点と、そこから数えて5番目までの最低の谷 i_1 とを結んだ線を一次的なベースライン(P_1)とする。

(2) 次に(b)で指定された時間内に(1)により定められた i_1 より低い谷(i_2)があれば、 P_2 を二次的なベースラインとする。もしなければ、 P_1 は満足されたものとする。

表1 ピーク面積測定の結果(1) 図7参照

サンプリング周期=100 ms

ピーク No.	半値幅 (s)	ピーク面積(%)					平均値 (%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)
		1回	2回	3回	4回	5回			
1	8	14.63	14.62	14.57	14.47	14.53	14.56	0.059	0.41
2	16	25.39	25.42	25.46	25.34	25.41	25.40	0.039	0.15
3	36	29.62	29.76	29.76	29.70	29.78	29.72	0.038	0.13
4	42	30.36	30.20	30.21	30.49	30.27	30.31	0.108	0.36

表2 ピーク面積測定の結果(2) 図7参照

ピーク No.	半値幅 (s)	各サンプリング周期における ピーク面積の5回平均				平均値 (%)	標準偏差 (%)	変動係数 (%)
		100 ms	200 ms	400 ms	800 ms			
1	8	14.56	14.59	14.62	14.78	14.64	0.085	0.57
2	16	25.41	25.59	25.41	25.48	25.47	0.074	0.29
3	36	29.72	29.59	29.70	29.64	29.66	0.051	0.17
4	42	30.31	30.23	30.27	30.10	30.23	0.079	0.26

(3) さらに、(2)で定まったベースラインの角度(θ_1)が、(C)で指定されたドリフト角(θ)以下であることが満足されるかどうかを見る。もし、満足されなければ、 i_0 からドリフト角(θ)を持ったラインを最終的なベースラインとする。

上記の(1)、(2)、(3)の操作によりピーク1についてのベースラインが確定されたことになる。次に現在のピーク2を基準ピークにして、上記の操作を行えば、同様にピーク2についてのベースラインが確定し、以下順次、基準ピークを移動させて実行すれば、理想的なベースラインが設定される。

<その他の>

(a) 重複ピークの分離

(b) 台形法による不分離ピークの処理

などの処理が可能である。

2.4 測定結果

終わりに本システムを用いて測定したピーク面積(図7参照)の再現性は表1、2に、測定データの一例は図8に示すとおりである。

表1は図9のピークについて連続5回測定した表である。

従来のプランメータ法によれば変動係数は数パーセントに及ぶが、本例では1けた精度が向上していることがわかる。

また表2は、同じ試料について、サンプリング周期を100, 200, 400, 800 msに替えてそれぞれ5回測定したものの平均値についての統計で、この場合も変動係数は0.57%以内にとどまっている。このことは、ピークの半値幅が数秒以上の場合にはサンプリング周期がほとんど面積精度に関係ないといえよう。さらに別な試料による測定の結果、半値幅/秒以上、ピーク高さ1 mV (GCの出力)以上のピークに対しては、サンプリング周期を200 ms以下にすれば、変動係数は表1とほぼ同じ値になることがわかる。

図8は有機化合物の測定の一例である。この試料の5回測定によるピークNo. 23(最後のピーク)の変動係数は2.76(%)である。

3. 質量分析のデータ処理

質量分析計とHITAC 10とのオンライン接続によるデータ処理については以下述べるのとおりである。

質量分析計に関する詳細は省略するが、実験に用いた装置はNier-Johnsonタイプのもの(日立製作所製RMU-6L, RMU-7Lなど)である。質量分析計から得られるマススペクトルから第一段階

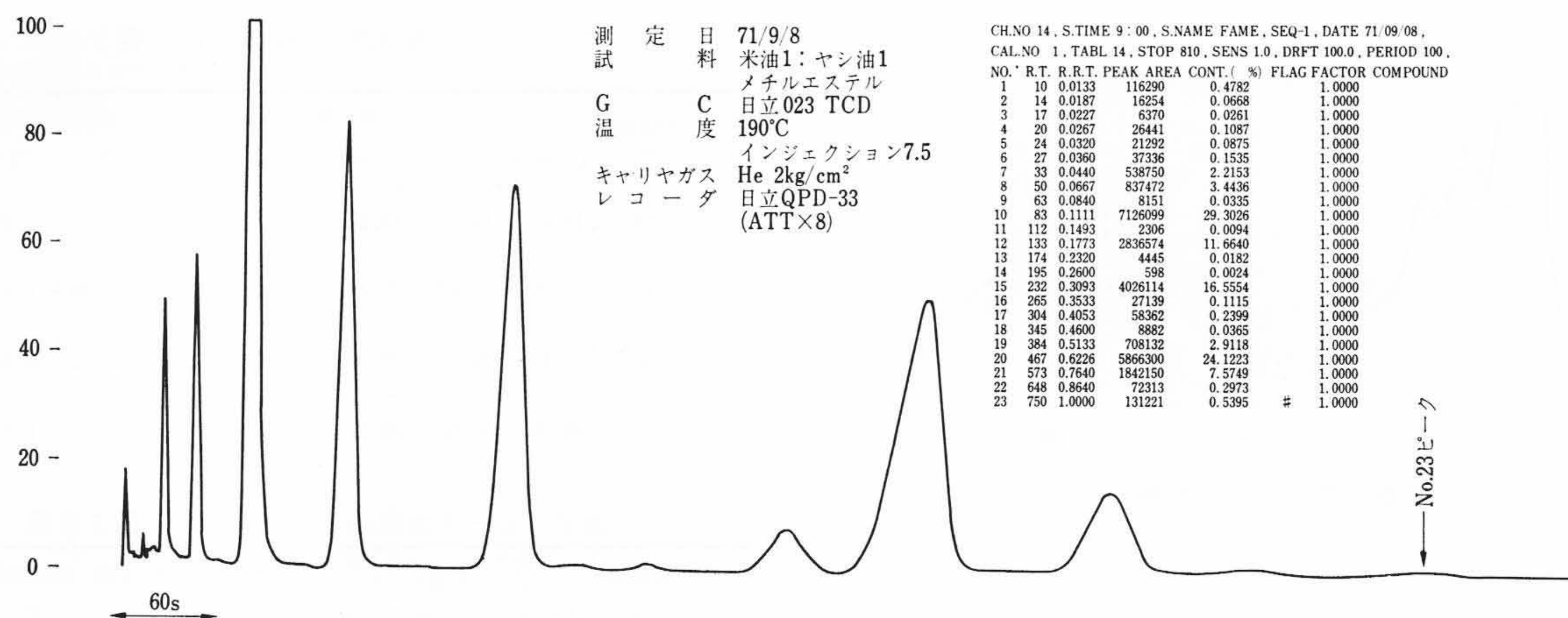


図8 有機化合物の測定例

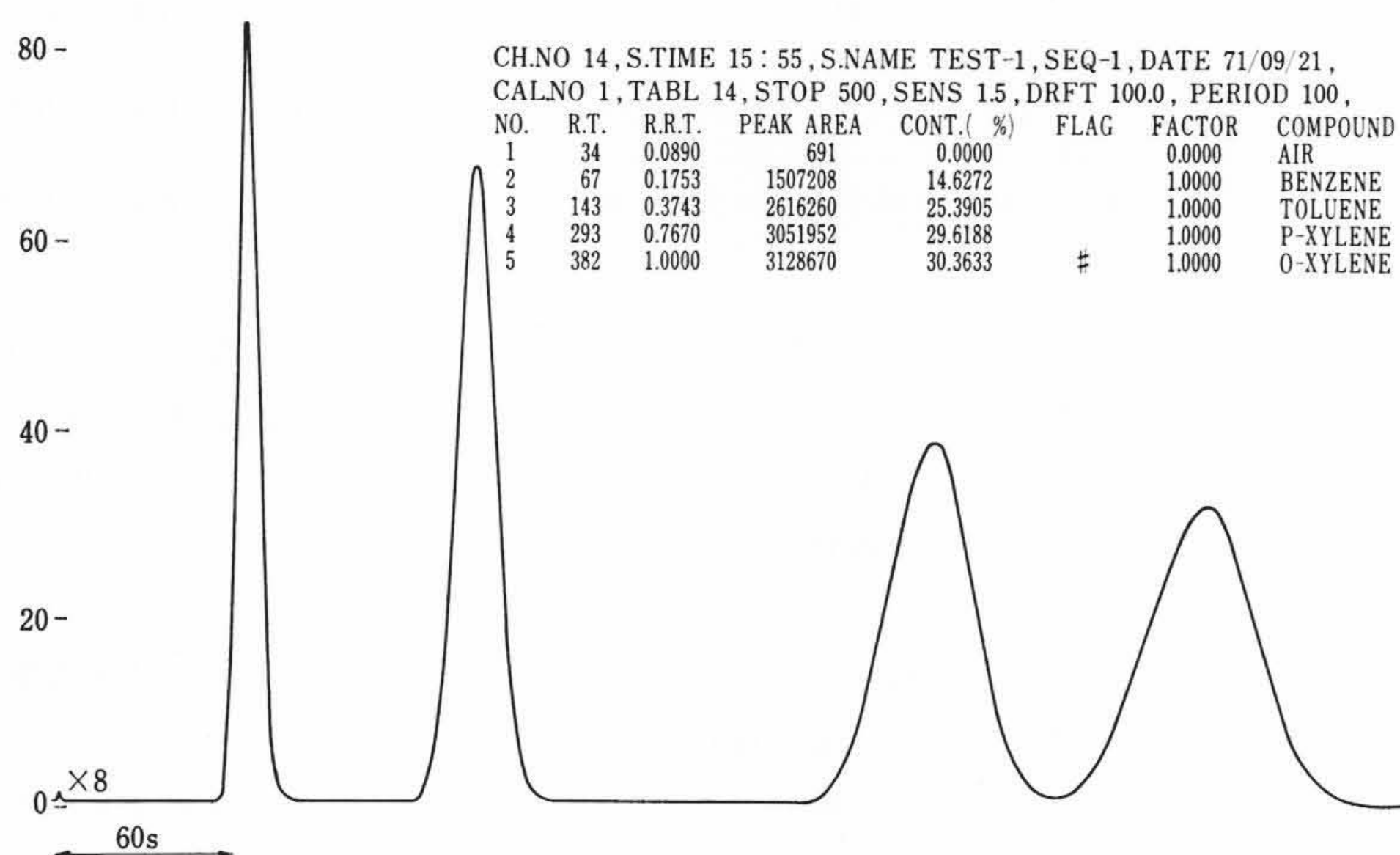


図9 4種混合試料による測定結果

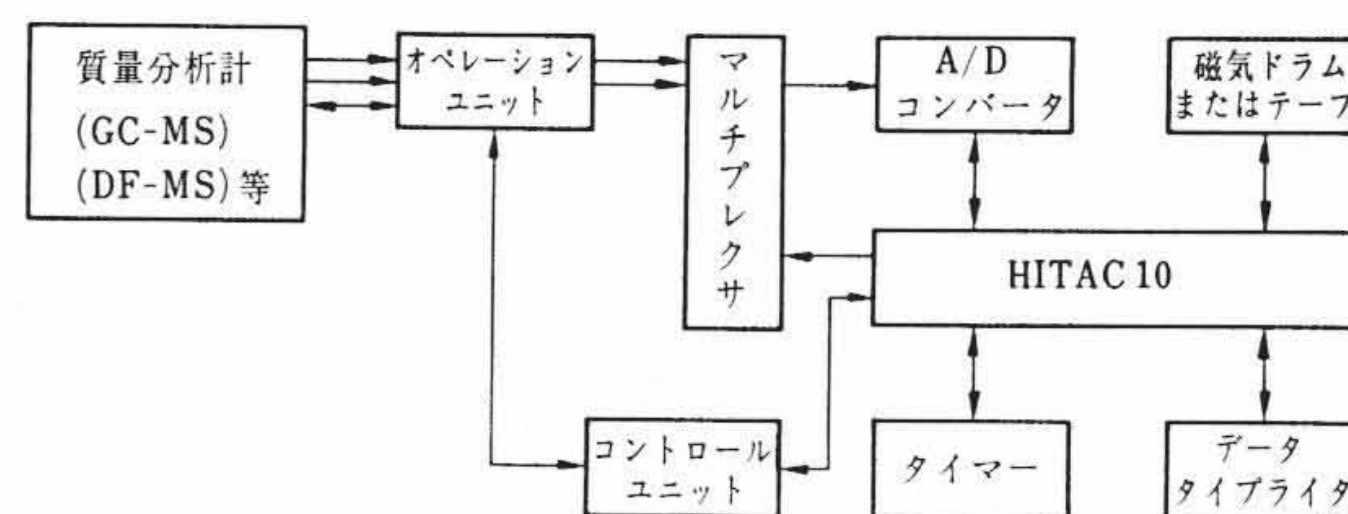


図10 質量分析計データ処理装置ブロック図

として読み取られるべき情報は、そのピーク高さとそのピークを構成するイオンの質量と電荷の比、すなわち M/e とである。データ処理においてはこれらのデータをマススペクトルから自動的に読み取ることが目標とされる。周知のように質量分析計には各種の測定法が開発されている。それはピーク高さ M/e とをすみやかに精度よく測定することが困難であるため、そしてまた必ずしもその必要がない場合が多いので、それぞれいづれに重点を置くかによって測定法が違ってくる。 M/e の値に関する精度の向上を図ったものが、高分解能二重収束質量分析計(以下 DF-MS と略記する)であり、ピーク高さ(イオンビーム強度)を高精度に測定することを目的としたものが、定量分析や同位体比測定用の質量分析計であり、時間の短縮を意図したものがガスクロ直結質量分析計(以下 GC-MS と略記する)⁽¹¹⁾ である。データ処理においても、これら各種分析法の特質を生かすようなシステムが構成されねばならない。データ処理システムの構成例は図10に示すとおりである。ハードの構成は各測定法ともほとんど共通であり、増幅器、外部補助記憶装置の要、不要などの差があるのみである。今回は GC-MS の場合について報告する。

3.1 GC-MS のデータ処理

GC-MS においては試料は GC によって分離されたのち MS に導入される。必要な各成分に関するマススペクトルを測定するので、そのデータ量は膨大なものになる。その膨大なデータから M/e 、ピーク高さおよびパタン係数を求めプリント出力することにより、アナログチャートからそれらを読み取る作業を軽減し、分析能率の向上を図ることが一つの目的となる。機器構成上データバンクとして磁気ドラムまたは磁気テープなどの補助記憶装置を必要とする。

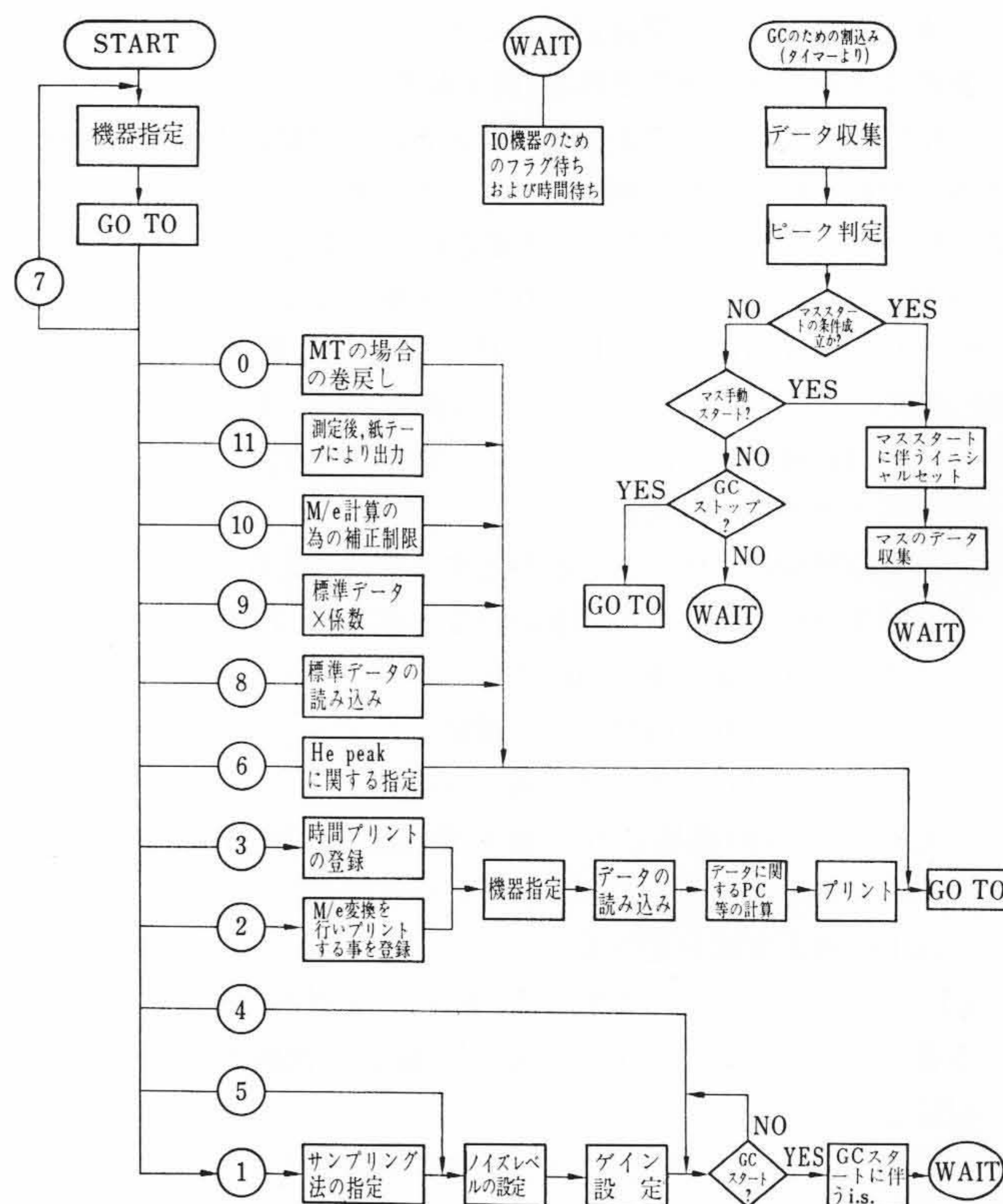


図11 GC-MS プログラムフローチャート

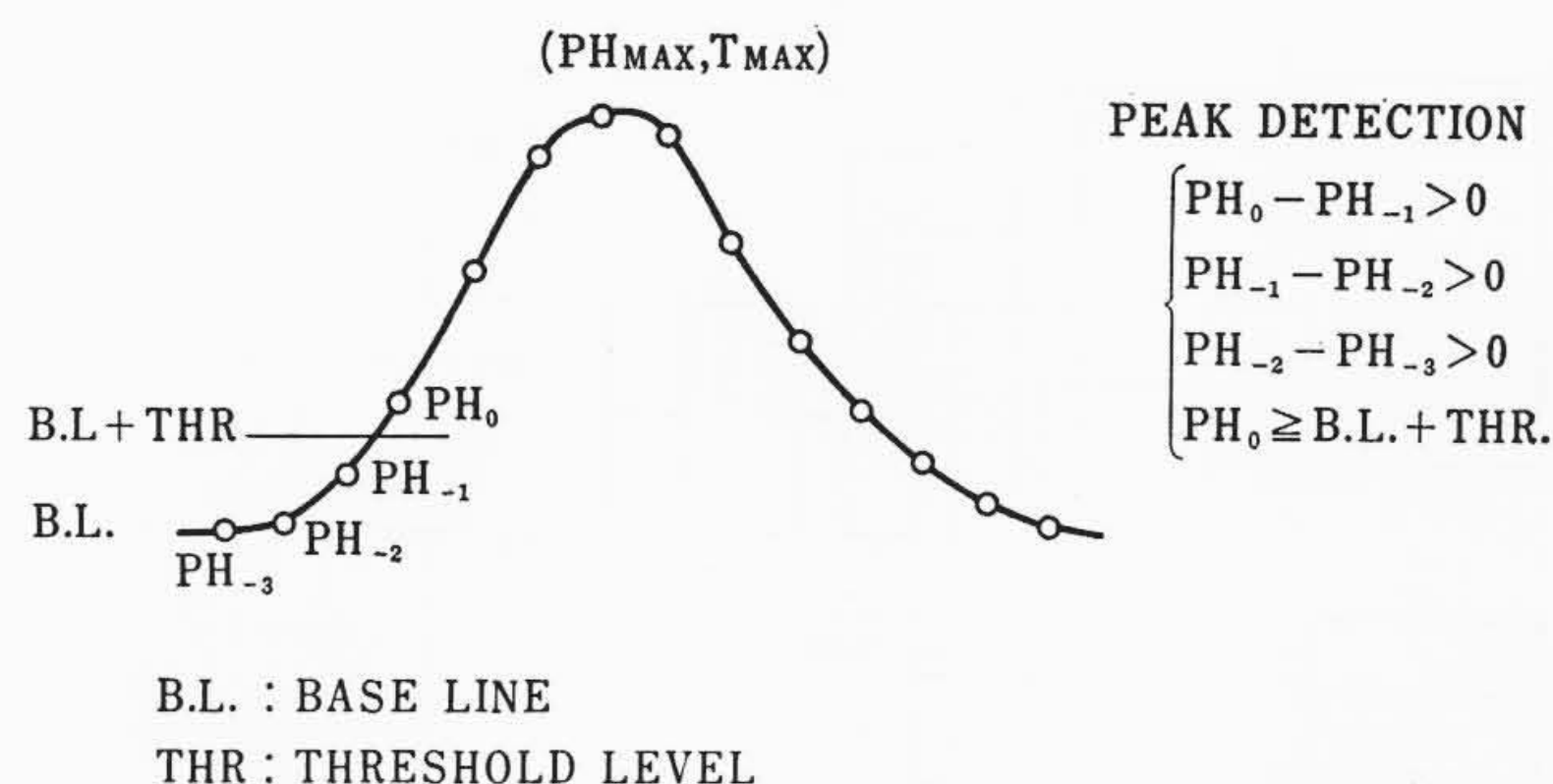


図12 ピーク判定

表3 パターン係数測定例

M/e	PATTERN COEFFICIENT %										MEAN VALUE	MEAN ERROR	MAX. ERROR
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10			
51	9.4	8.3	8.6	8.7	8.6	8.4	8.8	8.8	9.2	8.4	8.72	0.26	0.7
85	1.1	1.2	1.1	1.0	1.1	1.2	1.1	1.2	1.3	1.0	1.13	0.076	0.17
100	4.3	4.5	4.0	3.8	4.2	4.1	4.6	4.6	4.0	3.8	4.19	0.25	0.41
119	22.1	21.2	19.0	19.3	18.8	21.6	20.3	23.5	24.1	19.4	20.93	1.57	3.2
131	16.4	16.5	16.8	15.7	16.4	14.3	15.4	16.9	15.4	15.9	15.97	0.63	1.7
169	11.8	11.2	11.7	12.2	12.0	12.1	11.1	13.7	13.2	10.6	11.96	0.34	1.7
219	4.7	4.5	4.1	4.4	4.2	4.2	4.8	4.6	4.9	4.6	4.50	0.22	0.4
281	3.5	3.2	3.2	3.2	3.2	3.4	3.5	3.2	3.4	3.5	3.33	0.13	0.17
331	2.2	2.2	2.1	2.0	2.0	1.9	1.9	2.2	2.2	1.9	2.06	0.12	0.16
381	1.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.4	1.4	1.4	1.5	1.42	0.08	0.12
431	1.0	1.1	0.9	0.9	1.0	1.1	0.9	0.9	0.9	1.0	0.97	0.035	0.13

また GC により分離された成分に関する情報は MS の全イオンモニタ信号 (TIM と略記する) として得られるので、この情報をもとにして MS の掃引を制御し分析の自動化を行なうことも必要とされる。

3.1.1 処理プログラム

処理のフローチャートは図 11 に示すとおりである。

(1) TIM からの出力を監視しつつその波形を判定し、あらかじめ定められた時刻または周期に従い、あるいは手動により MS を掃引させ、そのときのマススペクトルに関するデータを収集する。

(2) 収集されたデータの中からオペレータの指示に従い目的のデータ群を検索し M/e 、パターン係数を計算しプリントする。

(3) 標準データ (時間と M/e の関係を定めるもので、PFK* の測定により作成される) 作成読み込みのためのルーチン。

以上の三つのルーチンを中心とした構成を取り、必要に応じ各処理ルーチンを選択利用できるようにする。

3.1.2 データ収集

MS より得られるマススペクトルのピークは、GC-MS でよく利用される速度 (1~500 を 5 秒程度) では半値幅 1~10 ms 程度のものが得られることおよび処理装置の演算速度などから、サンプリング周期として 100 μ s を選択する。

取り込まれたデータを用い、図 12 に示すようにパターンとレベルからピークの立上りを判定している。すなわち今回と前回のデータの差が正 (ゼロを含まず) であるデータが 3 回続き、かつ最終データがあらかじめ定められたしきい値 (図 12 の B.L.+THR) を越えるようなパターンが出現したときピークの立上りと認定する。その後取り込まれるデータを比較し、最大値とその出現時刻を求め、データが最大値の 1/2 以下になったときそのピークに関するデータとして記憶する。なおベースライン値 (B.L.) は掃引

開始後水素ピークが現われる前に 128 回データを取り込みその平均値を B.L. としている。

ピーク頂上としてサンプリングされたデータ中の最大値を用いるため真のピーク値との間に誤差を生ずる。またノイズが重畳することにより誤差を生ずるが、両者を合わせて 3%/フルスケール程度である。P.F.K. を用い 10 回測定を行ない、幾つかのピークについて測定例を示すと表 3 のようになる。定性分析として使用するにはじゅうぶんな精度と考えられる。

一方、掃引制御のために TIM 出力を監視しているが、マススペクトルと同様の手法によりピークの立上りを検知する。また、しきい値の 1/2 以下に下った場合にピーク終わりとし、バックグラウンドの測定点としている。またピーク立上り後、今回と前回の

データの差が負となる点が 3 点続くパターンが出現した場合、ピーク頂上と認定し試料データ測定点としている。

なおマススペクトル用イオンマルチプライヤの電源電圧を、あらかじめ指定されたプログラムにより、あるいは TIM の出力に従い切換え速度の省力化を図っている。

3.1.3 M/e の算出

GC-MS においては M/e は整数程度でじゅうぶんとする範囲が広い。われわれは磁場掃引を行なう際、ヘリウムピークが出現する時刻を時間軸の原点とし、他のピーク頂上の出現時刻をデータとして用い M/e を算出している。時間と M/e の関係近似的には次式で表現されるが、うず電流、ヒステリシスループの影響により高精度に表現することは困難である。

$$M/e = k_1 \frac{B^2}{E} \doteq k_2 I^2 = k_3 \left(1 - e^{-\frac{t+T_{He}}{\tau}} \right)^2$$

ここで、

k_1, k_2, k_3 : 比例定数

τ : 指数掃引の実効時定数

T_{He} : 掃引開始 (電流=0) から He ピーク出現までの時間

そこでこの曲線上に十数点~二十数点の標準点を定め、曲線の端末部以外では未知の時刻 t_x を中央にはさむように 4 点 (S_{n-1} , S_n , S_{n+1} , S_{n+2}) を選び、3 次のラグランジェの補間式を用いて曲線の一部を近似し M/e を算出している。この方法による曲線の近似は数十 mU 程度であり、その理由はピーク位置として最大のデータが収集された時刻を用いるために生ずる不確実さに大部分起因している。それゆえ時間- M/e の関係が一定しているならば、整数マスを求めるうえにじゅうぶんである。

時間- M/e の関係が変動する主たる要因として、湿度と磁心のヒステリシスがあげられる。ヒステリシスは掃引電流をゼロに戻したとき磁石内部の状態が落ち着くまでに時間のかかること、過去の履歴の影響を受けるためと考えられる。掃引後消磁をすれば理想的と考えられるが、本実験では掃引終了後少電流を逆方向に流すことにより大幅に改善することができた。ソフト的には、時間から計算される M/e と整数マスとの差を変動分として記憶し、順次補正をくりかえしながら計算し、変動を補正している。これらのことによりピーク間隔が最大 30U 以下の場合、時間軸が 1% 程度ずれても補正が可能となった。

なお TIM のピーク頂上で得られたデータから、そのピーク終わりなどで得られたデータを、 M/e を突き合わせながら差し引くことにより、バックグラウンド処理を行ない、より真実に近いデータが得られるよう考慮した。

最後に図 13 は測定例を示したものである。

* Perfluorokerosene

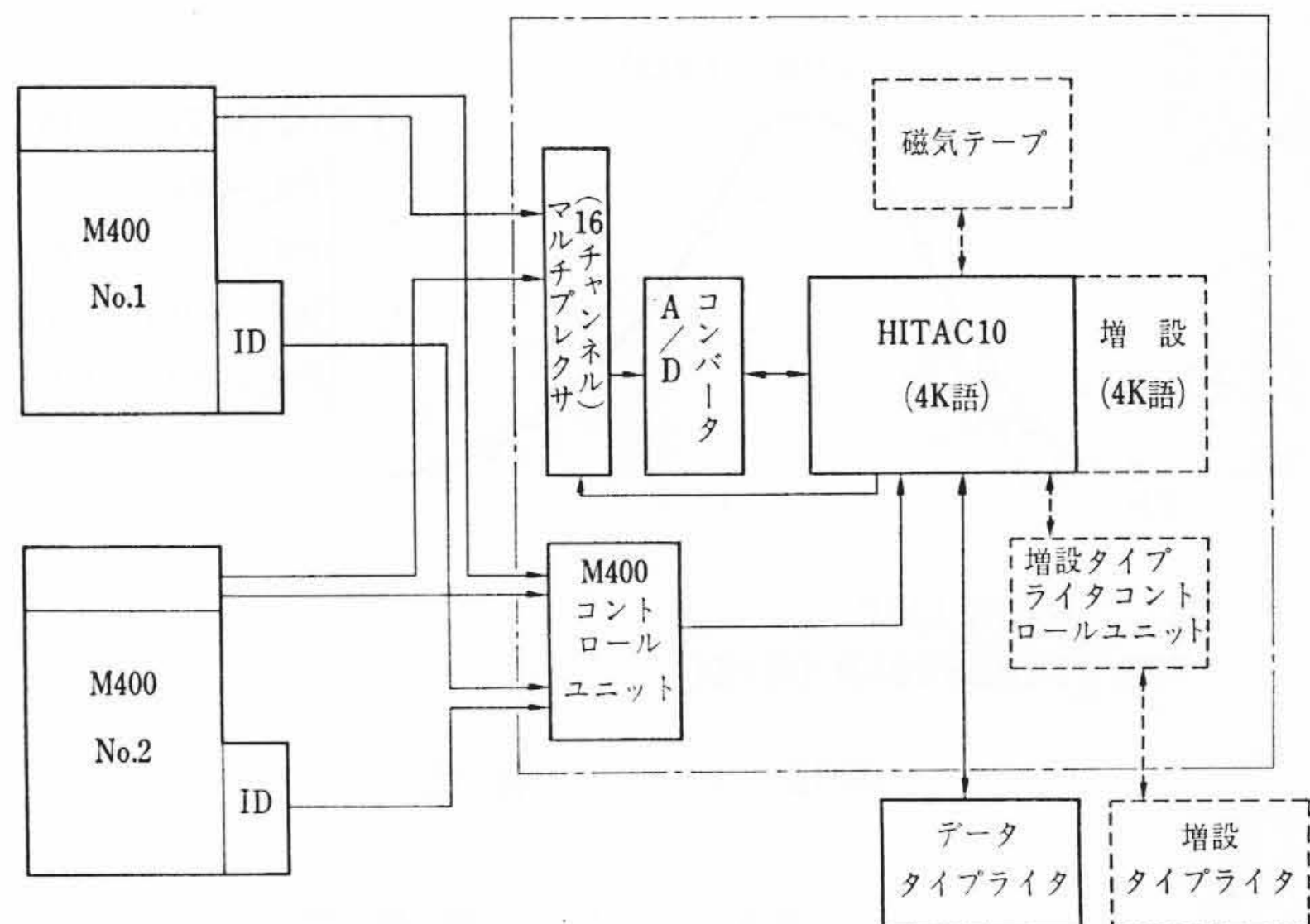
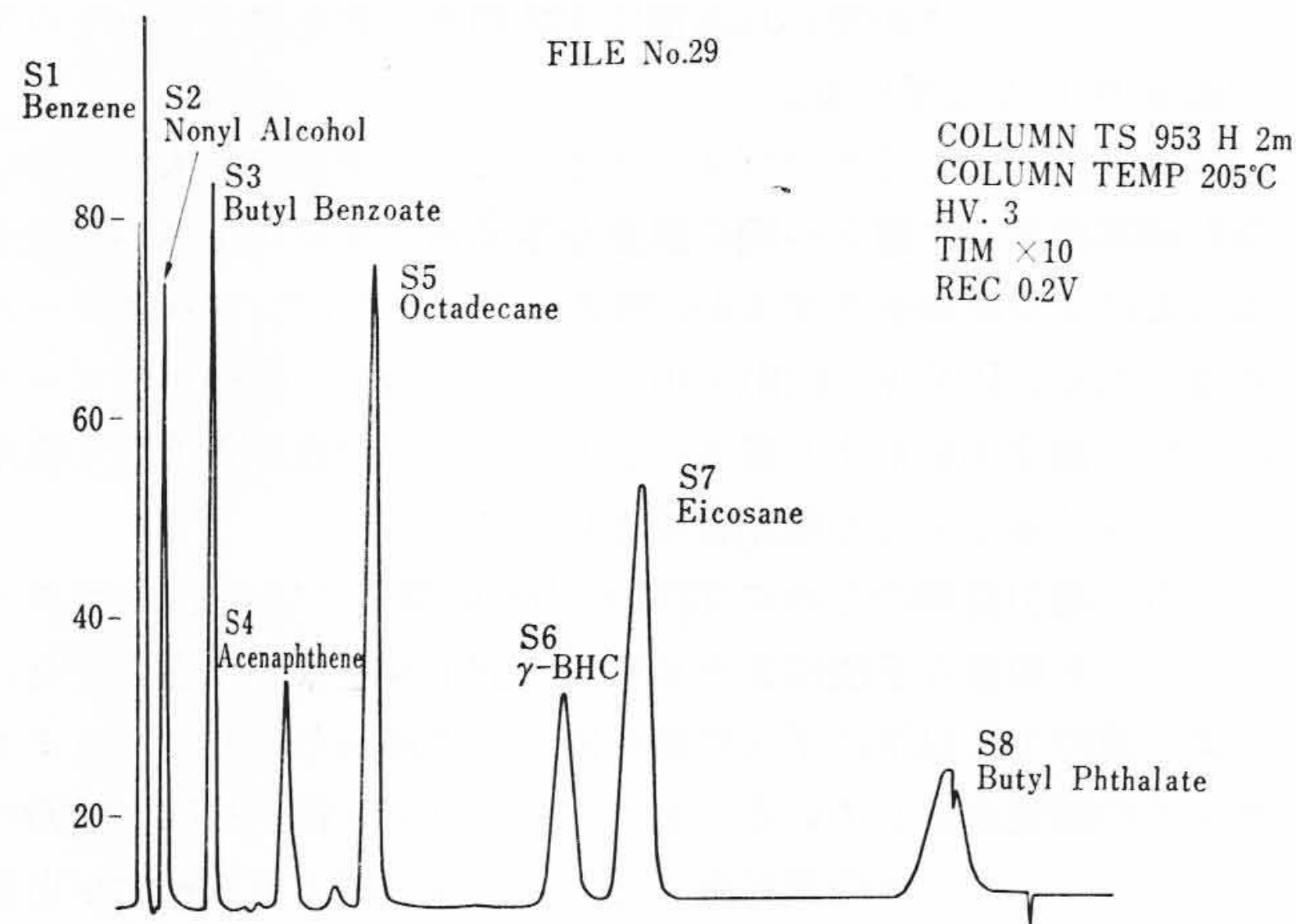


図14 自動分析(日立 M400) データ処理装置ブロック図

FILE No.29				FILE No.29				FILE No.29			
P.K. No.	M/e	INT.	P.C.	P.K. No.	M/e	INT.	P.C.	P.K. No.	M/e	INT.	P.C.
1	17	58	0.7	1	17	56	0.6	1	15	112	1.3
2	18	247	3.0	2	18	248	3.0	2	17	81	0.9
3	26	78	0.9	3	27	120	1.4	3	18	265	3.2
4	27	1,270	15.5	4	28	1,016	12.4	4	26	257	3.1
5	28	1,014	12.3	5	32	247	3.0	5	27	2,105	25.7
6	29	3,574	43.6	6	38	98	1.1	6	28	1,368	16.7
7	30	93	1.1	7	39	323	3.9	7	29	2,040	24.9
8	32	246	3.0	8	44	72	0.8	8	30	61	0.7
9	39	758	9.2	9	50	403	4.9	9	31	108	1.3
10	40	164	2.0	10	51	695	8.4	10	32	248	3.0
11	41	6,135	74.9	11	52	112	1.3	11	37	75	0.9
12	42	1,571	19.2	12	61	112	1.3	12	38	184	2.2
13	43	8,182	100.0	13	62	331	4.0	13	39	1,289	15.7
14	44	390	4.7	14	63	1,015	12.4	14	40	177	2.1
15	53	277	3.3	15	63.5	86	1.0	15	41	2,552	31.1
16	54	358	4.3	16	64	536	6.5	16	42	136	1.6
17	55	3,559	43.4	17	64.5	63	0.7	17	43	344	4.2
18	56	2,295	28.0	18	65	56	0.6	18	44	144	1.7
19	57	8,182	100.0	19	73	52	0.6	19	49	57	0.6
20	58	663	8.1	20	74	424	5.1	20	50	1,400	17.1
21	67	247	3.0	21	75	791	9.6	21	51	4,088	49.9
22	68	215	2.6	22	75.5	585	7.1	22	52	314	3.8
23	69	1,367	16.7	23	76	2,423	29.6	23	53	131	1.6
24	70	1,463	17.8	24	76.5	904	11.0	24	54	57	0.6
25	71	8,182	100.0	25	77	1,175	14.3	25	55	793	9.6
26	72	582	7.1	26	77.5	120	1.4	26	56	4,601	56.2
27	81	74	0.9	27	78	94	1.1	27	57	409	4.9
28	82	227	2.7	28	85	66	0.8	28	63	67	0.8
29	83	778	9.5	29	86	174	2.1	29	65	118	1.4
30	84	861	10.5	30	87	228	2.7	30	73	134	1.6
31	85	5,878	71.8	31	89	96	1.1	31	74	328	4.0
32	86	386	4.7	32	98	199	2.4	32	75	233	2.8
33	96	86	1.0	33	99	138	1.6	33	76	589	7.1
34	97	511	6.2	34	100	70	0.8	34	77	8,184	100.0
35	98	541	6.6	35	101	144	1.7	35	78	888	10.8
36	99	1,495	18.2	36	102	148	1.8	36	79	1,208	14.7
37	100	107	1.3	37	111	50	0.6	37	80	85	1.0
38	111	219	2.6	38	113	58	0.7	38	91	75	0.9
39	112	358	4.3	39	115	91	1.1	39	94	61	0.7
40	113	871	10.6	40	122	56	0.6	40	104	127	1.5
41	114	79	0.9	41	125	114	1.3	41	105	8,184	100.0
42	125	95	1.1	42	126	360	4.3	42	106	1,465	17.9
43	126	240	2.9	43	127	284	3.4	43	107	167	2.0
44	127	639	7.8	44	128	144	1.7	44	122	2,681	32.7
45	128	63	0.7	45	139	63	0.7	45	123	8,184	100.0
46	140	183	2.2	46	149	84	1.0	46	124	755	9.2
47	141	371	4.5	47	150	544	6.6	47	125	67	0.8
48	154	129	1.5	48	151	1,299	15.8	48	135	184	2.2
49	155	323	3.9	49	152	3,831	46.8	49	136	61	0.7
50	168	94	1.1	50	153	7,927	96.8	50	178	153	1.8
51	169	229	2.7	51	154	8,182	100.0				
52	182	73	0.8	52	155	1,096	13.3				
53	183	185	2.2	53	156	84	1.0				
54	196	55	0.6								
55	197	140	1.7								
56	211	81	0.9								
57	254	122	1.4								

図13 GC-MS 測定結果の一例

4. 自動分析装置のデータ処理

医療の進歩、普及とともに、臨床検査の作業量は爆発的に増大し
 ① 省力 ② 迅速な報告 ③ ミスの減少などをねらいとする検査室の
 自動化が強く要求されている。自動分析装置は検査そのものの自動

化であるが、データ処理装置を付加することにより、上記自動
 化の効果は飛躍的に大きなものとなる。

ここでは自動分析装置(日立 M400) 2台をデータ処理装置
 に接続し、同時オンラインを処理する場合について述べる。

4.1 構成

本システムは図14ブロックダイアグラムに示すハードによ
 り構成されている。

M400 コントロールユニットは12のバッファアンプを持ち、
 読取信号、アラームステートの伝達、ID 番号(10進6けた)読
 取りの機能を持っている。

点線に示す磁気テープ、増設タイプライタなどを増設するこ
 とにより、システムを簡単に拡大することができる。

4.2 患者データ

従来、用手法ではブランク試料を入れて濃度0を、標準試料
 を入れて標準試料濃度の数値に合うよう、感度をそれぞれ人が
 調整してきた。本システムでは、ID 番号によりブランク試料、
 標準試料、患者試料を識別し、ブランク試料・標準試料の測定
 値から患者試料の濃度をコンピュータが計算する。

ブランク試料の測定値(吸光度)を各チャンネル毎に記憶し、
 標準試料の測定値(吸光度)と濃度から(1)式により係数 β を計
 算する。

$$\text{係数 } \beta = \frac{\text{標準試料濃度}}{(\text{標準試料測定値} - \text{ブランク値})} \quad \dots\dots (1)$$

以下、患者試料については(2)式により、濃度が求められる。

$$(\text{測定値} - \text{ブランク値}) \times \beta = \text{濃度} \quad \dots\dots (2)$$

検査結果の打出し例は図15に示すとおりである。あらかじめ
 定められた正常範囲をはずれている測定値には、打出し時 *
 を付け医師の注意を促している。

4.3 QC データ

自動分析装置を使用する際の問題点の一つは、測定値の精度
 管理である。本システムでは、最も一般的なプール血清による精
 度管理を行なっている。煩わしい平均値、標準偏差、変動係数な
 ども計算されて、QC データが図16のように打ち出されてくる。

4.4 試料の識別

M400 に供給される試料には、識別のために ID カードを付
 けることができる。ID カードは反射形マークリーダによって読み
 取られ、コンピュータに送られてくる。その10進6けたの数値によ
 り、試料がブランク試料、標準試料、プール血清、患者血清のいず
 れであるかを識別し、さらに患者血清がだれのものであるかを識別
 する。ID 番号として、順に検体番号を与えることもできるし、患者

DAILY PATIENT SUMMARY REPORT												71/09/10
NORMAL RANGE	TP [G%] 6.8 8.7	ZTT [U] 4 12	BIL [MG%] 0.3 1.1	GOT [U] 8 23	GPT [U] 0 20	ALP [U] 2.6 10.0	GLU [MG%] 60 95	CHO [MG%] 133 255	UN [MG%] 9 20	UA [MG%] M3.5 7.9 F2.6 6.0	CA [MEQ] 4.5 5.0	P [MG%] 2.5 4.3
M. HIROTA M02 OP- P 716948	8.8*	13*	0.7	61*	26*	16.7*	83	192	24*	4.8	5.0	3.7
A. ABE F02 OP- P 716996	8.0	13*	0.8	194*	124*	9.6	66	176	30*	5.0	5.0	3.8
K. ANDO M03 OP- P 716012	7.2	12	0.9	13	15	6.4	72	158	48*	4.6	5.1*	3.6
Y. IKEMI F19 OP- P 717733	7.6	16*	2.1*	26*	5	47.2*	69	157	13	3.5	5.0	3.5
M. HAMADA F08 OP- P 710923	7.4	15*	1.2*	52*	16	46.4*	81	158	76*	7.0*	4.9	3.2
A.KUWAJIMA F06 OP- S 715490	7.1	9	0.7	32*	22*	92.0*	82	115*	82*	4.9	4.9	3.6
K. WATABE F08 OP- S 714541	8.0	13*	0.9	54*	16	81.7*	96*	229	52*	3.9	4.9	3.6
I. KANAI M25 OP- S 718018	7.4	14*	2.0*	43*	24*	63.2*	90	168	15	4.2	5.1*	4.0

図 15 測定結果の一例

QUALITY CONTROL DATA							71/09/10
DATE : 71/08/07-71/09/10							
	TP[G%]	ZTT[U]	BIL [MG%]	GOT[U]	GPT[U]	TTT[U]	
08/07	6.8	6.5	0.6	23	9	1.4	
08/10	6.7	6.1	0.5	21	11.5	1.5	
08/11	6.9	6.3	0.6	21	9.5	1.4	
08/12	6.9	6.6	0.6	20	9.5	1.5	
08/13	6.9	6.0	0.6	20	9	1.6	
08/19	6.8	6.3	0.55	21.5	8.5	1.3	
08/21	6.8	5.8	0.55	23	10	1.4	
08/22	6.8	5.8	0.55	19.5	9.5	1.5	
08/25	7.0	6.1	0.5	19	10	1.3	
08/26	6.9	5.6	0.5	20.5	11.5	1.7	
08/27	6.8	6.1	0.5	19.5	7	1.4	
08/28	6.8	6.3	0.5	20.5	9.5	1.6	
08/31	6.7	6.1	0.55	20	8.5	1.5	
09/01	6.9	6.0	0.55	21	9.5	1.5	
09/02	6.7	6.0	0.55	19.5	9	1.4	
09/03	6.8	6.2	0.6	19.5	8.5	1.5	
09/04	6.9	6.0	0.6	21	10	1.5	
09/07	6.8	6.0	0.6	19.5	9.5	1.5	
09/08	6.8	6.2	0.6	21	9	1.5	
09/09	6.9	6.1	0.55	22	9	1.5	
09/10	6.8	6.1	0.5	19	9.5	1.4	
MEAN	6.82	6.10	0.55	20.5	9.5	1.47	
S.D.	0.07	0.22	0.04	1.16	0.98	0.07	
C.V. [%]	1.1	3.7	7.6	5.6	10.3	5.1	
END							

図 16 QC データ

番号をそのまま使うこともできる。

5. 発光分光分析のデータ処理

発光分光分析装置として最近発表された 300 形日立高周波プラズマスペクトル分析装置を用い、HITAC 10 とのオンライン処理によって定性分析を行なうシステムについて述べる。

5.1 300 形高周波プラズマスペクトル分析装置

この装置はアルゴン気流中での 2,450 MHz 高周波プラズマトーチを励起光源とし、1.2 m の分光器を持つ水溶液試料の高感度、定性定量分析を行なう発光分析装置である。波長駆動部にパルスモータを採用しており、速度をコントロールしながら波長走査を行なう方式によって短時間に、しかも性能をそこなうことなく測定を行なうことが大きな特長であり、これはコンピュータコントロールの場合に最も有効な機能である。またこの装置は検出感度が高く、したがってダイナミックレンジが広いために 4 段増幅器を備え、それぞれ増幅度の異なる出力を取り出すことができる。通常の測定において

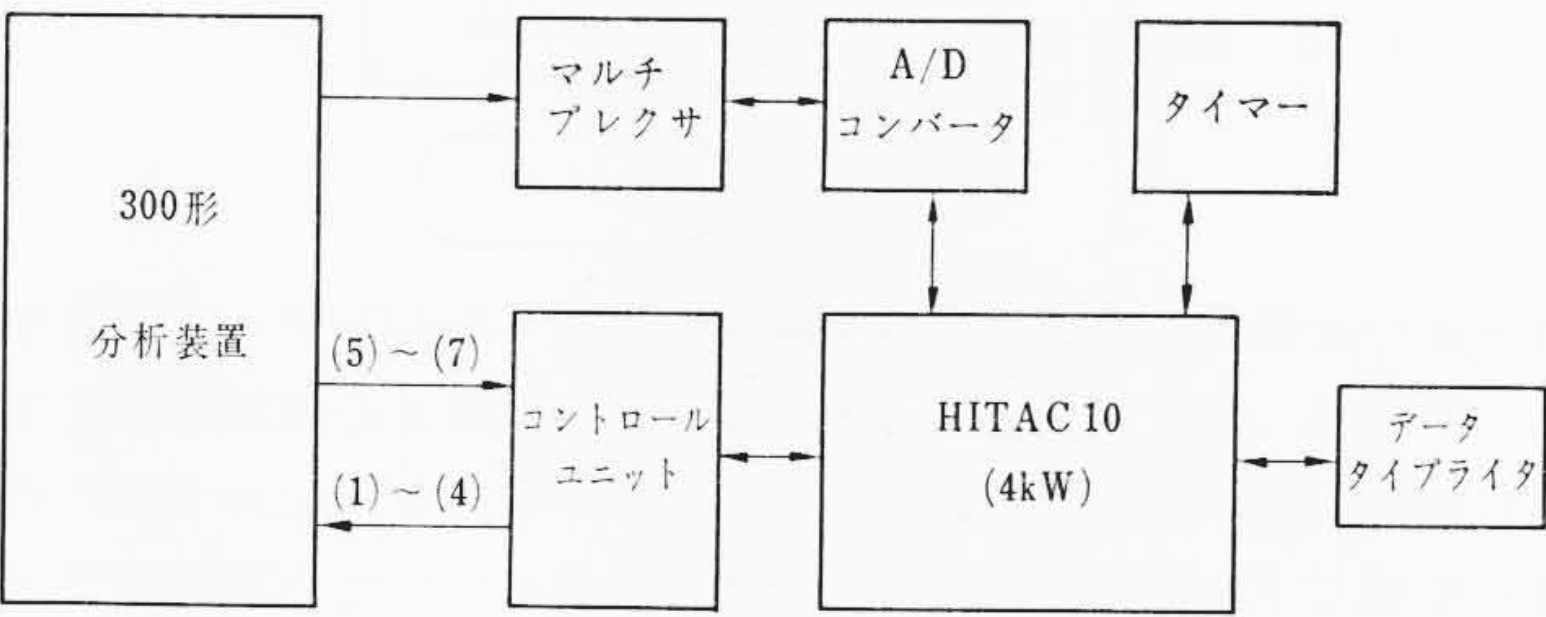


図 17 発光分析のシステム構成

は測定者があらかじめどの増幅段の出力を選ぶかを決めておくのであるが、コンピュータに接続される場合はコンピュータがこの選択を行ない、常に最適の状態の出力を用いて分析を行なうことになる。

5.2 システムの構成

300 形高周波プラズマスペクトル分析装置と HITAC 10 とを組み合わせる場合のシステム構成は図 17 に示すとおりである。

分析装置の光電出力信号は 4 段増幅器からそれぞれ $\times 1$, $\times 8$, $\times 64$, $\times 512$ の 4 種のアナログ信号で計算機側のマルチプレクサにはいり、この中から最適出力が種類選ばれて A/D 変換され、計算機に取り込まれる。コントロールユニットは分析装置を制御するための種々の信号を中継するもので、制御のための信号としては次のようなものである。

計算機から分析装置へ

- (1) 波長走査のスタート、ストップ指令
- (2) 波長走査の方向指定
- (3) 波長走査速度の指定
- (4) 波長値の設定

分析装置から計算機へ

- (5) 波長値
- (6) 計算機制御の可否
- (7) 波長値設定要求

5.3 ソフトウェア

このシステムはコンピュータコントロールを含むオンラインデータ処理システムであり、図 18 のフローチャートに示されるような手順で処理を行なう。このシステムの場合、波長走査範囲は 2,000 ~ 5,000 Å で、2,000 Å をスタート波長とし、長波長方向に走査していく。探索元素によって測定すべき輝線の波長値が決まるので、その

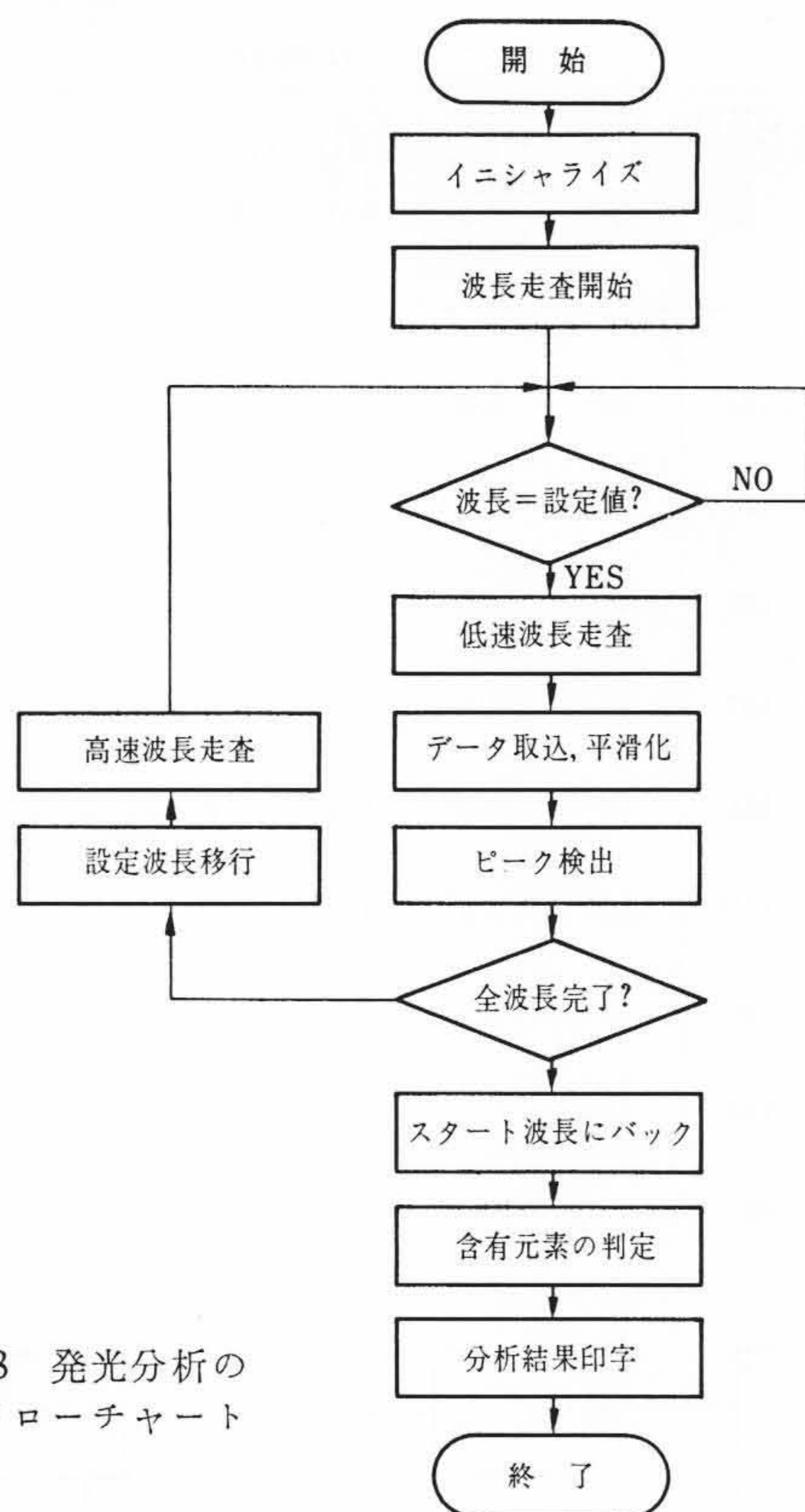


図 18 発光分析のフローチャート

波長値の近傍 $6\text{ \AA}$ の範囲だけを低速で走査しながらデータを取り込み、平滑化、ベースライン補正、ピーク検出などの処理を行なう。他の波長領域は高速で走査し、データ取り込みを行わず単に波長値の監視だけを行なっていく。全体の波長についての測定が終了するとスタート波長に戻す指令を出しておいて、計算機は含有元素の判定処理に移り、結果をタイプライタに打ち出す。

以下データ処理の主要部分について項目別に説明する。

5.3.1 平滑化

取り込まれた光電信号の S/N 改善のため、最小 2 乗法によって近似 2 次曲線を作り信号の平滑化を行なう。最小 2 乗法を適用するために用いるサンプリングデータの数は 9 または 11 である。近似 2 次曲線が求まると特定の点の微分値を求めることができるので、これを利用してピーク位置の判定を行なう。

5.3.2 ピークの判定

一つの波長値に対応する輝線の有無を調べるためにその波長の近傍 $6\text{ \AA}$ にわたってデータをサンプリングする。 $6\text{ \AA}$ の範囲内には目標となる輝線のほかに何本かの他の元素の輝線が存在し、これらの輝線によるいくつかのピークデータの中から目標とする輝線のピークを取り出すために次のような判定基準を設けている。すなわち目標とする輝線の波長に対して $\pm 0.4\text{ \AA}$ 以内にはいるピークで、しかも検出限界内にはいるだけの高さを持つピークであること。そしてこの条件を満たすピークの数 ≥ 2 の場合は最も高いピーク値を持つものとする。

5.3.3 含有元素の判定

計算機内に記憶されている元素のデータは、互いに近接しないように選ばれた一元素あたり二つずつの波長値とその強度比である。波長走査の制御および測定はもちろんこの波長表に従って行なわれ、ピークの判定もこの波長に相当する輝線の存否を判定するものであるが、最終的な元素の存在の判定については一元素について二つのピークが両方とも検出され、かつそれらのスペクトル強度比が記憶されている基準の値にほぼ一致するときその元素が存在すると判定する。主成分となるような元素の場合は二つのピーク値がいずれも高く、時には一方がスケールアウトしている

M300 QUALITATIVE ANALYTICAL DATA		
SAMPLE NO. 01		DATE:
		ANALYST:
CONTAINED GROUP		
ELEMENT		INTENSITY
AL I	3,944.0	1.3 E+2
AL I	3,961.5	2.5 E+2
CA II	3,933.7	6.2 E+3
CA II	3,968.5	2.8 E+3
CD II	2,265.0	9.1 E+1
CD I	2,288.0	4.5 E+2
CR I	3,578.7	5.8 E+2
CR I	3,593.5	3.9 E+2
FE I	3,720.0	S. CUT
FE I	3,737.0	2.3 E+5
HG I	2,536.5	1.5 E+3
UNCONTAINED GROUP		
ELEMENT		INTENSITY
AG I	3,280.7	1.3 E+2
AG I	3,382.9	TRACE

図 19 発光分析の出力例 (部分)

こともあるが、この場合は他のピークの高さからスケールアウトの可能性を判断して決める。

5.3.4 結果のタイプアウト

全部の元素についての判定が終わったところで分析結果をタイプアウトする。その一例は図 19 に示すとおりである。サンプル番号、日付、分析者名などは分析に先立ちテレタイプから入力されたものである。元素の判定結果は存在と判定されたものと判定されなかったものとをグループ別に分けられ、それぞれの元素記号と中性線・イオン線の別、波長値、スペクトル強度がプリントされる。スペクトル強度は浮動小数点の形で示される。

6. 結 言

理化学機器のデータ処理は、分析計の出力信号（一般にアナログ信号が多い）の種類、形がまちまちであり、サンプリングしたものの種々の波形解析もユーザにより異なるので、システムの構成、プログラミングについて、かなりフレキシブルなものが必要である。

ここに報告したのはそのうちの代表的なものについて、すでに標準化されたものであるが、このほかにも数多くの応用例がある。

ミニコンピュータの普及に伴い、データ処理の需要も急速に伸び、その処理内容もしたいに高級になってくるので、今後これらに対処できるよう、ハード、ソフトウェアの開発を行なっていく所存である。

末尾ながら開発途上種々ご助言いただいた丸善石油株式会社中央研究所の大島氏をはじめとする諸氏に感謝の意を表わす次第である。

参 考 文 献

- (1) 大島, 吉川, 佐々木, 名越, 三戸岡, 西下: 第 5 回応用スペクトロメトリ東京討論会 (1969)
- (2) 武者, 岸本: 第 5 回応用スペクトロメトリ東京討論会 (1969)
- (3) 大島ほか: Hitachi Scientific Instrument News, 12, 744 (1969)
- (4) 中村, 佐々木, 名越: 分析化学 第 19 巻 第 7 号 (1970)
- (5) 大島ほか: 石油学会誌 第 13 巻 第 12 号 (1970)
- (6) Gas Chrom-8 (PDP-8/I) D. E. C Maynard Mass.
- (7) Analytical Data Processing and the PACE III System EAI
- (8) Computer Resolution of Unresolved Convolved GC Peaks Journal of Chromatographic Science Vol. 8 (1970)
- (9) The Complete Chromatography Data System Varian Aerograph
- (10) The Perkin-Elmer Gas Chromatography Instrument System
- (11) 大島, 西下, 小西, 杉山: 質量分析 Vol. 18 No. 4 (1970)
- (12) 大島, 西下, 吉原, 小西, 杉山: 石油学会誌 第 14 巻 第 6 号
- (13) 松平, 島崎ほか: 日立評論 53, 665 (1971)
- (14) Abraham Savitzky, Marcel J. E. Golay: Anal. Chem. 36, 8, 1627 (1964)