

高性能ディジタル積分器の応用

Study on The High Performance Digital Integrator

A new high performance digital integrator, Type J211, has been developed, which calculates peak area automatically in the quantitative analysis by gas chromatograph.

The new integrator incorporates such new functions as high sensitivity slope detection, voltage to frequency conversion over broad linear dynamic range, automatic baseline drift compensation, etc. By the use of this device quantitative analysis by a gas chromatograph can be remarkably improved in accuracy and performed in shorter time with less labor.

The results of researches in its principal circuits for slope detection, voltage to frequency conversion, and automatic baseline drift compensation, and some examples of quantitative analyses by this integrator are described.

中村了司* Ryôji Nakamura

吉成幸男* Yukio Yoshinari

1 緒 言

ディジタル積分器は、ガスクロマトグラフ法などの定量分析におけるピーク面積の自動計算を行なう装置である。近年、ガスクロマトグラフの分野では分析件数の増加に伴い、定量分析の高精度化、データ整理の迅速化および分析の省力化などが要求されるようになってきた。ガスクロマトグラフから得られるピークは、その大きさや波形が多様多様なため次のような性能を要求される。

- (1) 微小ピークの自動積分ができるよう、高いスロープ検出感度を有すること。
- (2) 微小ピークから大きなピークまで正確に面積積分しなければならない関係上、電圧一周波数変換器は広いリニアダイナミックレンジを有すること。
- (3) ベースライン補正範囲が広く、ベースラインのドリフトを含むピークに対しても精度よく面積積分ができること。

これらの性能を具体化するにあたっては、おもにチョッパ安定化変調形直流増幅器と高入力インピーダンス直流増幅器を検討することで解決を図り、市場の要求に合致した性能を有するJ211形ディジタル積分器⁽¹⁾を開発することにした。図1はその外観を示すものである。以下、チョッパ安定化変調形直流増幅器および高入力インピーダンス直流増幅器などを用いたスロープ検出回路、電圧一周波数変換回路および自動ベースライン補正回路についての検討結果について述べ、さらに、本器を用いた定量分析の測定例としてガスクロマトグラフと組み合わせた場合の測定結果について述べる。

2 動作原理

2.1 電気回路の構成

図2は電気回路の構成を示すものである。ガスクロマトグラフ検出器への干渉を避けるため、緩衝増幅器を介して入力したピーク信号 e_i は、自動ベースライン補正回路により重畳したベースラインのドリフト成分を補正された後、電圧一周波数変換回路に加えられ真のピーク信号成分 e_p (電圧)に比例した繰返し周波数のパルス出力に変換される。このパルス出

力はゲート回路を経てデータ計数記憶回路部へ入力しピーク面積の積分値として計数された後、一時記憶される。また、分析スタートからピーク信号の頂上が現われるまでの時間は保持時間(リテンションタイム)としてタイム計数記憶回路部で計数され、一時記憶される。プリンタ回路は一つのピーク信号が終わるたびに制御回路から印字指令を受けて起動し記憶されているピーク面積および保持時間を印字するよう働く。

一方、スロープ検出回路に入力されたピーク信号 e_i はピーク信号の増加中または減少中を示すUPまたはDOWN信号に変換された後、制御回路に送られピーク積分の開始および終了の制御に用いられる。また、時間信号発生回路は、保持時間の測定に必要な基準時間信号を発生する。

2.2 ピーク波形と積分動作

本器はピーク検出条件およびベースライン補正条件などの切替設定が可能のため、ピーク波形に適した積分動作条件を選ぶことができる。代表的な積分動作例を次に述べる。



図1 J211形ディジタル積分器 3台のガスクロマトグラフ出力を接続しておくことができ、それらの中から任意の1台の出力を積分する。

Fig. 1 Model J211 Digital Integrator

* 日立製作所那珂工場

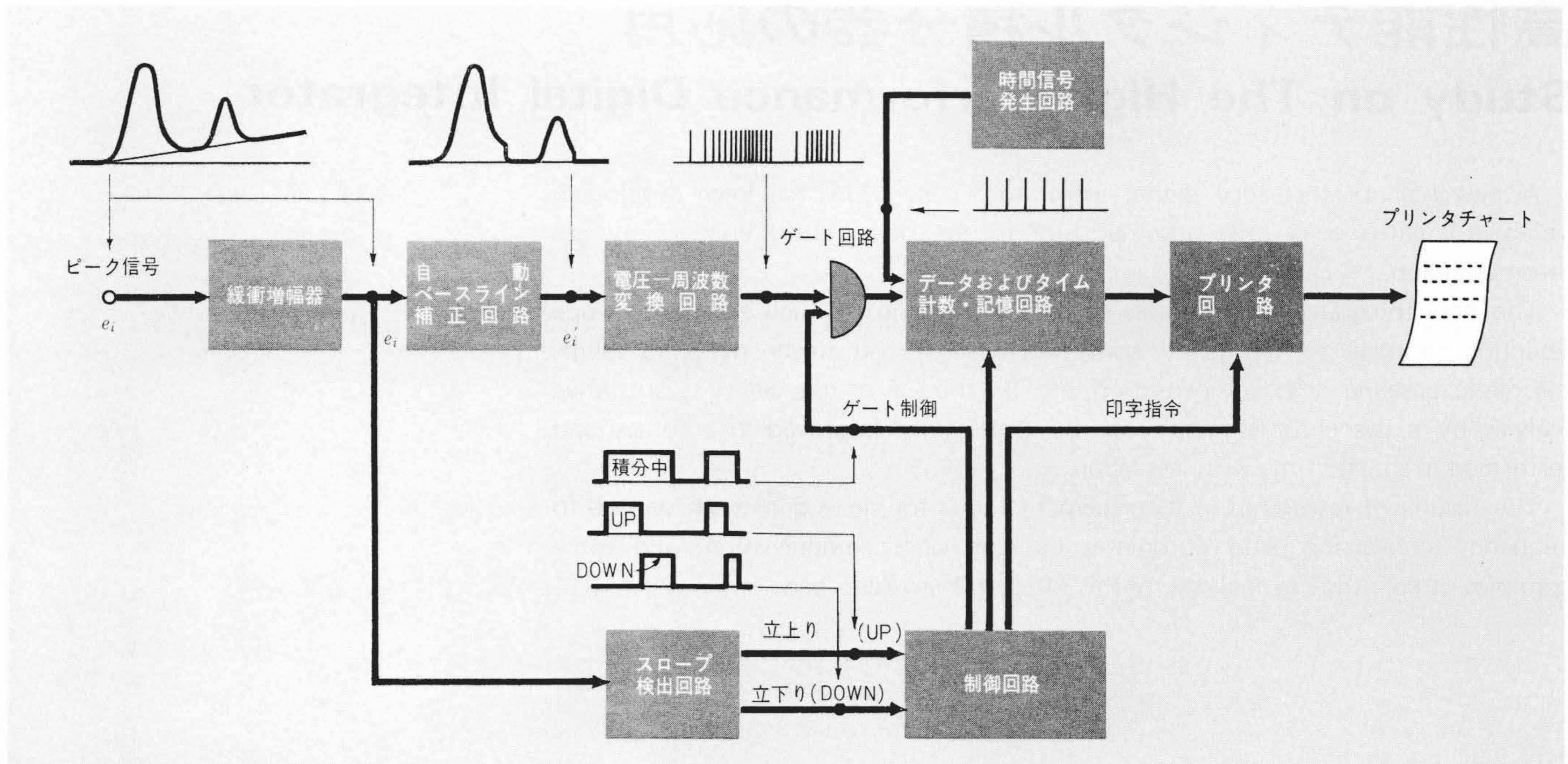


図2 電気回路の構成 電圧—周波数変換とスロープ検出は、別系統の回路で行なわれる。

Fig. 2 Functional Diagram of Electronic Circuitry

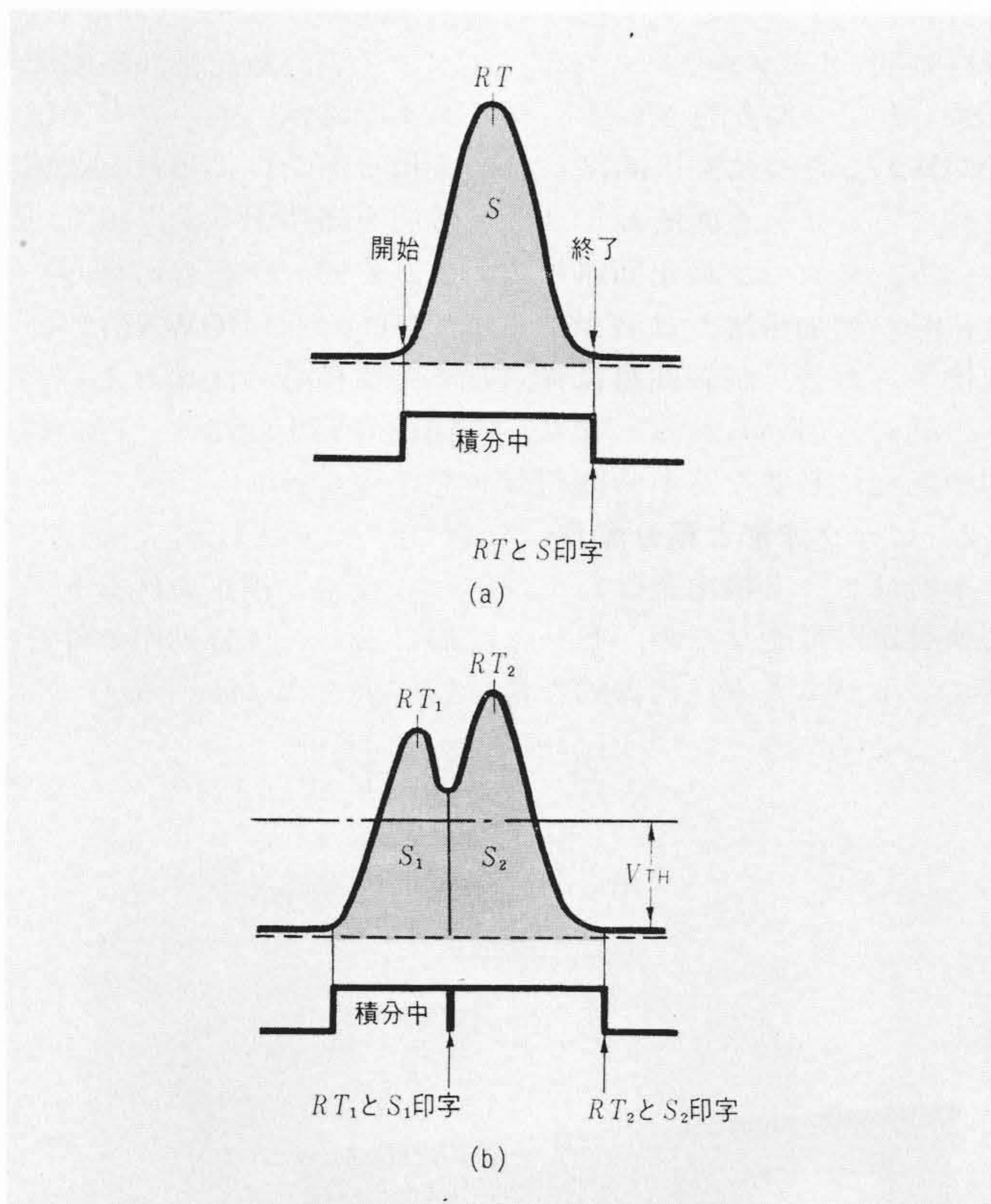


図3 完全分離ピーク(a)と不完全分離ピーク(b)の積分 不完全分離ピークは、ピーク間の谷底部で垂直に二つ割りにされる。

Fig. 3 Integration of Separated Peak(a) and Overlapped Peak(b)

図3(a)は完全に分離した独立ピークの積分例である。ピークの立上り勾配($\Delta V/\Delta T$)がスロープ検出感度を越えたところで積分を始め、その時点のベースラインを基準にベースラインから上の■部の面積 S を積分する。保持時間 RT と面積 S の印字は積分終了に同期して行なわれる。図3(b)は分析条

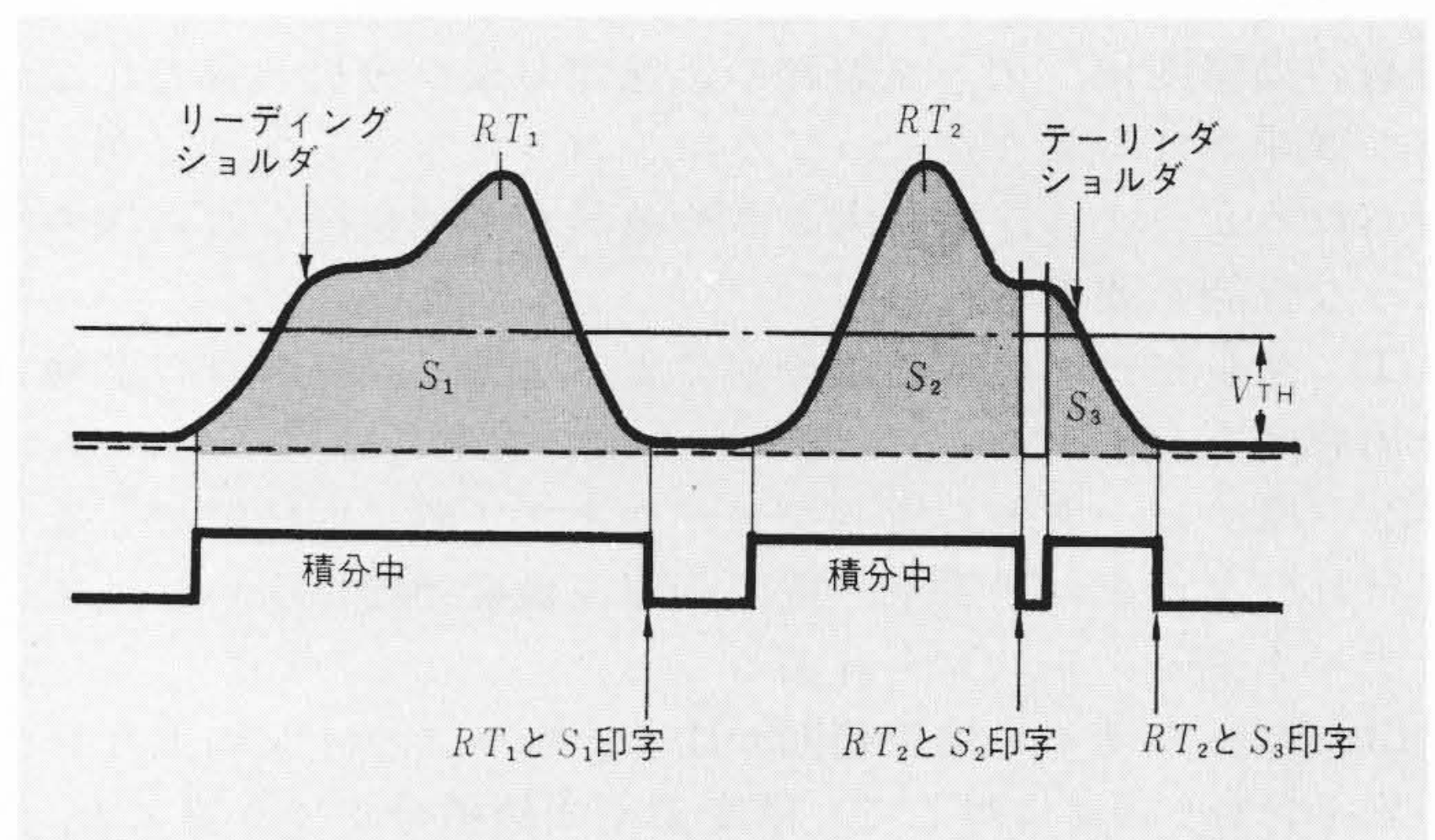


図4 ショルダピークの積分 リーディングショルダは分離しない。テーリングショルダは面積 S_3 のように分離する。

Fig. 4 Integration of Shoulder Peak

件やカラムが不適当なため、分離不良になったピークの積分例である。両ピークはピーク間谷底部で垂直に二つ割りにされ、ピーク面積 S_1 および S_2 として積分される。

図4は、ショルダ部を含むピークの積分例である。テーリングショルダ部の面積は■で示す S_3 のように積分される。ショルダピークの保持時間は主成分ピークと同じ RT_2 となる。

図5(a)(b)は、ベースライン補正条件を設定しておくことにより、自動的に補正動作の要否を判定しながら積分してゆく場合の例である。本器の補正動作は、次に示す(1)(2)2条件が同時に満足されたとき自動的に行なわれる。

(1) 信号レベルが設定された閾(しきい)値(スレッショールドレベル) V_{TH} 以下にある場合

(2) ピーク積分終了後、設定された遅延時間 DT を過ぎても次のピークの積分が始まらない場合

また、手動操作による高速補正、分析ストップ中に行なわれる高速補正など各種補正動作が盛り込まれている。なお、 V_{TH} はベースラインの変化に自動的に追従する。

図6(a)(b)(c)は、補正速度の設定変更による積分値への影響を図解したものである。すなわち、同図(a)は補正速度が過小のためベースライン補正が十分に行なわれず、ピーク面積が過大になる場合、同図(b)は補正速度がクロマトグラムに最適のため、ピーク面積の真値に近い積分値が得られる場合、また同図(c)は補正速度が過大のためベースラインが必要以上に補正されピーク面積が過小になる場合である。図7はテーリングに重畳した微小ピークの積分例である。一度高速補正を行なうことにより、以後は自動的に補正をくり返しつつ部の面積 S_2 および S_3 を積分する。

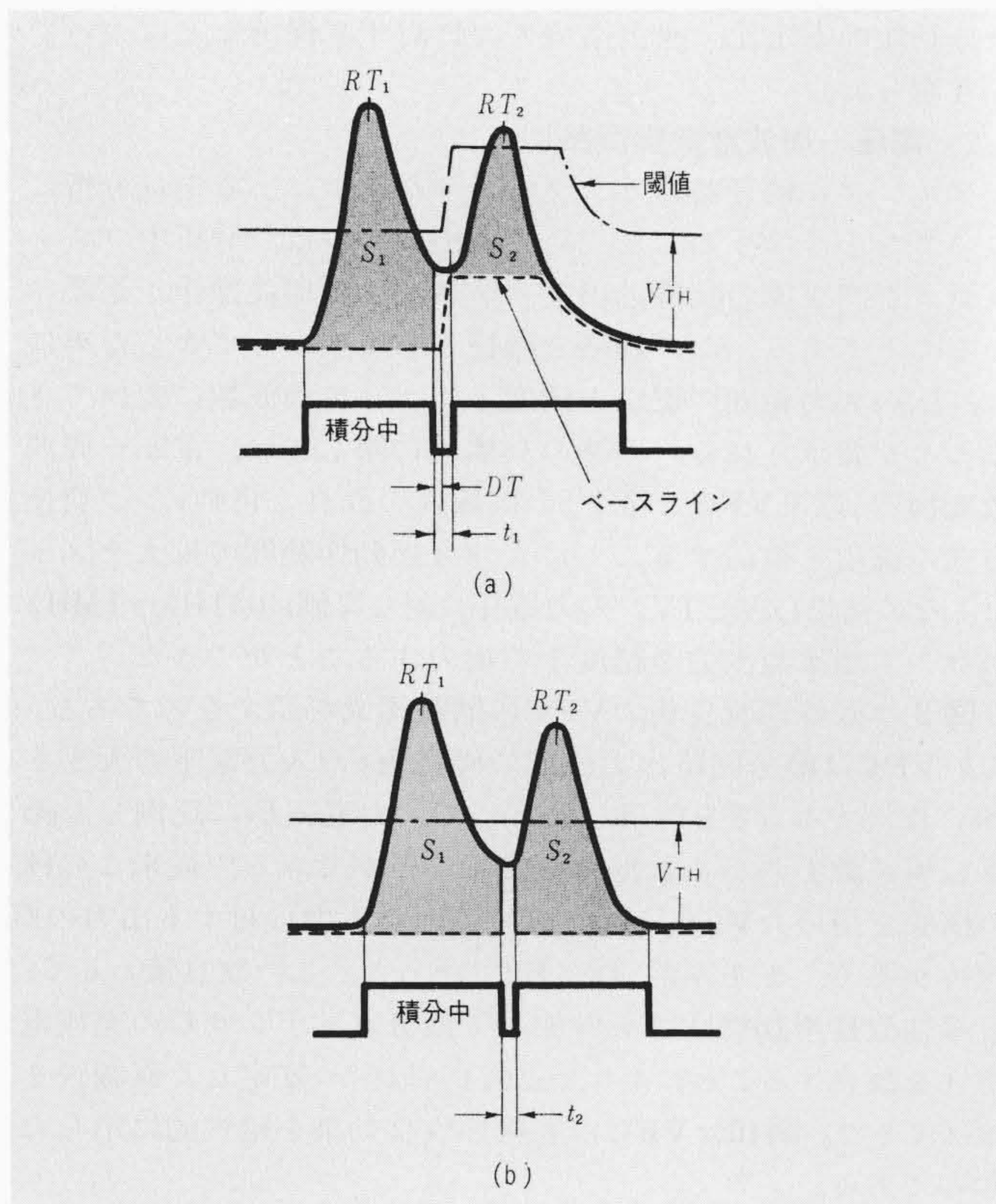


図5 ベースライン補正動作を伴うピーク(a)と補正できないピーク(b)の積分 (a)は $t_1 > DT$ で信号レベルが V_{TH} 以下のため補正可能な場合、(b)は $t_2 \leq DT$ のため補正不可能な場合である。

Fig. 5 Relationship Between Peak Integration and Baseline Drift Compensation

3 主要回路の検討

3.1 スロープ検出回路

ガスクロマトグラフのピーク出力は電圧範囲で数マイクロボルト～数ボルト、ピーク幅の範囲で約1秒～数分に及ぶ。これらのピークを電圧の微分こう配(毎秒あたりの電圧変化量 $= \Delta V / \Delta T$)を用いて検出するとすれば毎秒あたり0.1マイクロボルト～数ボルトの広範囲にわたるこう配を確実にとらえることのできる検出方式が要求される。スロープ検出の方式は大別して二つに要約される。

(1) アナログ検出方式

(2) デジタル検出方式

(1)はピーク信号電圧を直接微分して、連続的にピークの変化をとらえながらピークの有無を判定してゆく方式である。既存のアナログ回路技術を用いて、比較的安価に高感度を得ることができる。

(2)はピーク信号を一度デジタル量に変換後、デジタル回路の演算処理により、ピークの有無を判定してゆく方式である。この方式を具体化するには、ピーク信号をデジタル量に変換するのに $1 \mu V$ 以下のアナログ量を安定にアナログ→デジタル変換する技術が困難を伴うため、低価格をねらった積分器の場合は(1)方式に及ばない。本器では高感度化とコ

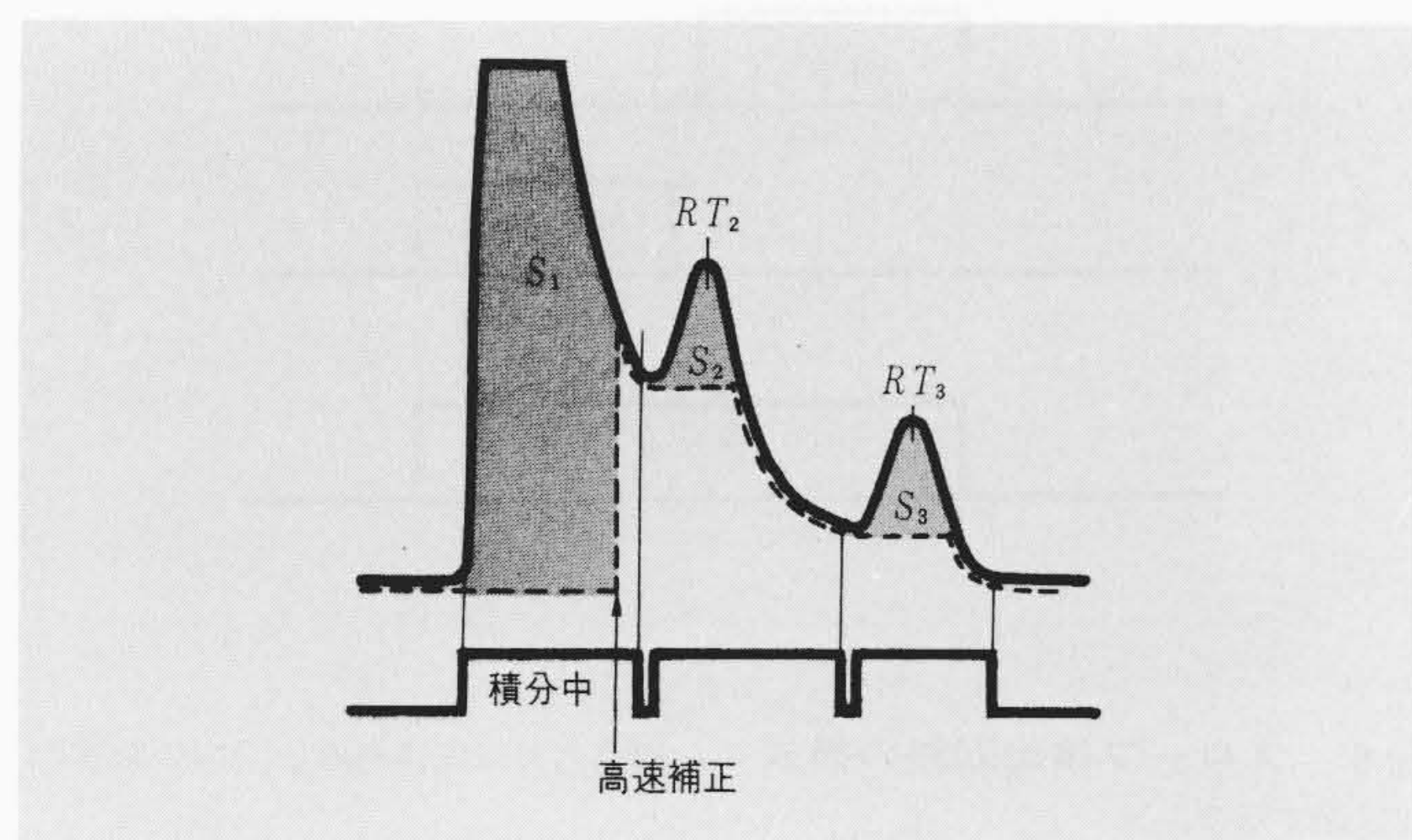


図7 テーリングに重畳した微小ピークの積分 高速補正をすることにより、微小ピークの積分が可能になる。

Fig. 7 Integration of Superimposed Peak

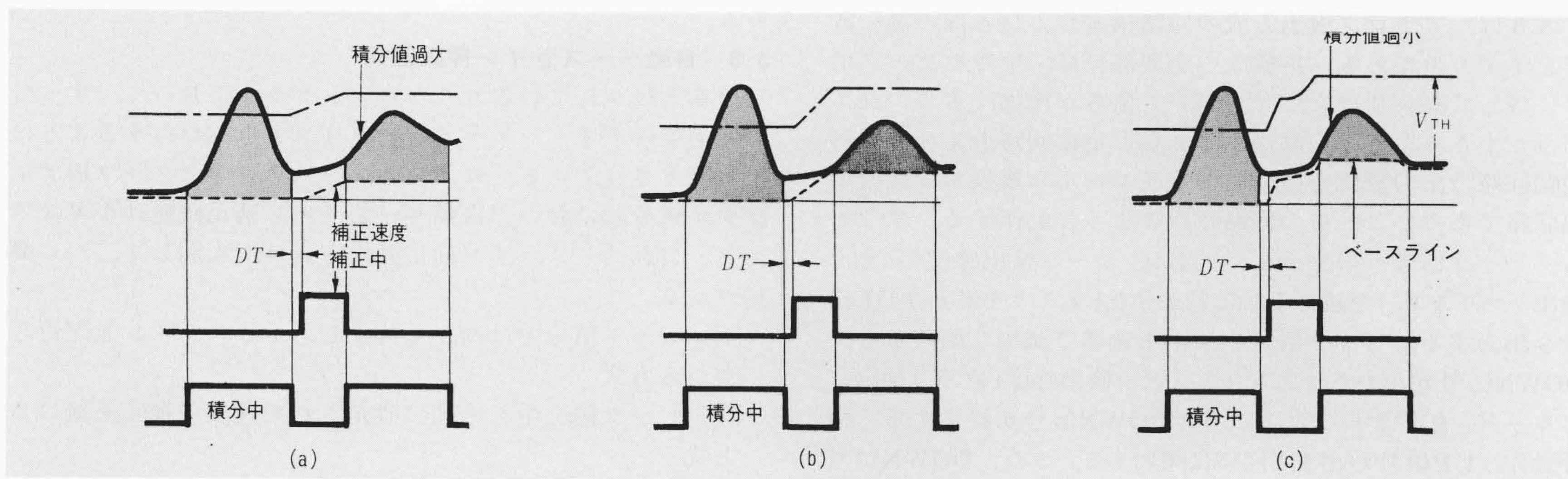


図6 補正速度の変更による積分値への影響 (a)補正速度過小 (b)補正速度最適 (c)補正速度過大 補正速度の大きさにより、ピーク面積の真値と積分値との間に差異が出てくる。

Fig. 6 Difference of Integrated Peak Area by Correction Rate

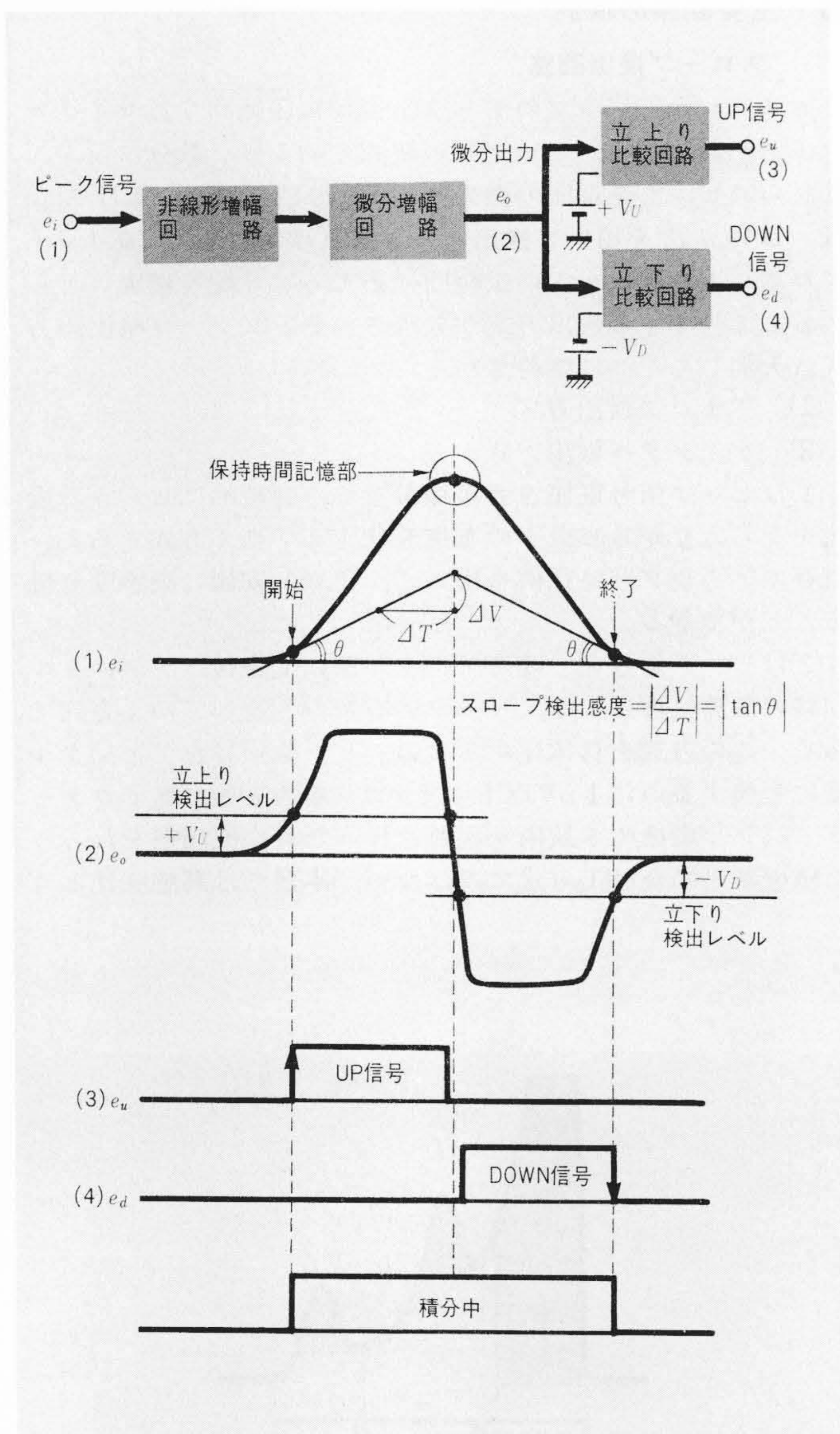


図8 スロープ検出回路の構成 回路内の電圧波形を()内の数字の波形図で示す。

Fig. 8 Functional Diagram and Its Waveform of Slope Detection Circuitry

ストパフォーマンスの点で有利な(1)方式を採用した。

図8は、アナログ検出方式の回路構成および各部の電圧波形を示すものである。本構成の主要部分は、小さなピーク信号に対して高い利得を示し、ピーク信号が増加するにつれて利得が小さくなるよう動作する非線形増幅回路および非線形増幅回路の出力変化を微分して電圧レベルに変換する微分増幅回路である。これらの回路は次のように動作する。すなわち、ピーク信号 e_i の立上りこう配がスロープ検出感度(立上り検出レベル $+V_U$)を越えると立上り中であることを表わすUP信号を出力する。ピーク信号が頂上を過ぎて減少し始めると、DOWN信号が出力され立下りこう配が検出感度(立下り検出レベル $-V_D$)を下まわったところでDOWN信号が終了する。積分動作はUP信号が出ると同時に開始する。また、DOWN信号の終了に同期して積分動作を終了するとともにプリンタへの印字指令を出力する。

アナログ検出方式の具体化においては、おもに非線形増幅回路と微分増幅回路に検討を加えた。

非線形増幅回路においては、チョッパ安定化変調形直流増幅器(以下チョッパ増幅器と略す)を用いて信号対雑音比の向上を図った。特に、増幅回路自体の内部から発生する数ヘルツ以下のランダム雑音が次段の微分増幅動作に悪影響を及ぼすことを避けるため、低周波雑音成分の減少に努めた。チョッパ増幅器は、モノリシック構造のMOS形半導体集積回路を用いたチョッパおよび低周波雑音の少ないシリコントランジスタなどの使用をはじめとして、回路の低熱起電力化にも努めることにより信号対雑音比の向上と低ドリフト化を可能にした。

微分増幅回路には、高抵抗を用いた大きな微分時定数を使用するためMOS形トランジスタによる差動増幅回路を用いて、高入力インピーダンス化を図った。また、微小信号に対する微分動作の安定化、過大微分入力に対する保護などについても考慮した。

3.2 電圧一周波数変換回路

ディジタル積分器がガスクロマトグラフによる定量分析においてちょうほうがられている理由の一つは、分析中ガスクロマトグラフ側の記録計用アッテネータの切換操作が不要になることである。この長所を特長として生かしてゆくためには、広い入力範囲の電圧を精度よくパルス周波数に変換できることが要求される。回路の具体化に際しては、電圧一周波数変換器(以下VFCと略す)の直線性の改良と自動レンジ切換方式の採用を検討することにより変換動作範囲の拡大を図った。その結果 $1\mu\text{V}\sim 1\text{V}$ の入力電圧に対し等価的に $1\text{Hz}\sim 1\text{MHz}$ のパルス周波数出力を精度よく出力することができた。

図9は直線性改良後のVFCの回路構成を示すものである。このVFCは積分回路出力波形の傾斜角 α が入力電圧の大きさ E_i に比例することを利用したもので入力電圧 E_i に比例した繰返し周波数 f のパルス出力を得ることができる。従来この種の構成を用いたVFCでは、広い範囲の入力に対する出力の直線性が悪く、 $\pm 1\%$ 前後が限度であった。この改良策として、直線性改良用調整回路を付加して積分コンデンサ C の充放電特性を改良することにより、 $\pm 0.1\%$ 以内の安定した直線性を確保できた。図10はVFCの直線性改良効果を定性的に示したものである。

自動レンジ切換方式は、改良後のVFCを主体にまとめたもので、VFC単体の変換動作範囲の不足分は、利得切換増幅器および切換回路付データ計数回路などを利用して、自動的に測定範囲の切換えを行なうことにより補われている。なお、レンジ切換用スイッチはすべて半導体スイッチが使用されている。

3.3 自動ベースライン補正回路

現在市販されているガスクロマトグラフにおいて、すべての使用条件下でベースラインのドリフトをゼロにすることは不可能とされている。このため、ガスクロマトグラフ用ディジタル積分器において自動ベースライン補正機能は不可欠である。自動ベースライン補正動作方式は、大別して二つに要約される。

- (1) ピーク積分中は補正を休止し、ベースラインを記憶している方式
- (2) ピーク積分中も特別に設定された速度で補正を続ける方式

本回路では(1)方式を採用した。この方式は補正動作が単純なため安価に具体化できる。また、測定操作が簡単になるためルーチン分析に適し幅広い用途があり、市場性にもすぐれている。なお(1)方式は、ピーク積分中に生じたドリフト分は補

正できない短所を有するが、通常の分析では再現性のほうが重要視されるため問題にはならない。

図11は前記(1)方式による補正動作の一例を示すものである。補正回路の入出力電圧の関係は、 e_i および e_i' のようになる。積分休止中に補正動作が行なわれると、ピーク2の積分値は、 $S_2 + \Delta S_2$ から S_2 となり、 ΔS_2 だけ積分誤差が軽減できる。(1)方式の具体化には、主要な増幅回路をチョップ増幅器により構成して、補正動作の安定化を図ると同時に高入力インピーダンス直流増幅器を用いることにより、ピーク積分中のベースライン記憶の安定化を図った。いずれの増幅器ともその主要部は、スロープ検出回路に採用したものと同一である。

4 測定例

図12は、ガスクロマトグラフとの接続例を示すものである。図13には、図12の組合せによる定量分析で得られたクロマトグラムの一例を示した。また、同時に得られた本器の積分結果を記録紙上に添付した。図13のクロマトグラムは、分離不良ピークの再現性についても検討するための例として表1に

示す分析条件を選んでいる。また、手計算の面積精度を良くするため、記録紙送り速度を速くして記録させた。

表2は図13のクロマトグラムを半値幅法を用いて、手計算により定量した場合とデジタル積分器を用いた場合とについてそれぞれ整理したものである。この例では、デジタル積分器法が手計算法に比べ再現性(相対標準偏差)において約 $\frac{1}{20} \sim \frac{1}{30}$ に改善されている。また、データの整理に要した時間は、手計算法の場合、ピーク面積を求めてその結果を作表するだけで約70分(サンプル数12)であったのに対しデジタル積分器法では、作表のためのデータ転記だけで済み、約5分であった。すでに報告されている例⁽²⁾ではハイドロカーボン进行分析した場合、デジタル積分器法の採用により手計算法(半値幅法など)に比べ、再現性(相対標準偏差)において約 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{10}$ に改善され、積分結果を作表するに要する時間において約 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{20}$ に短縮されている。

以上の結果からデジタル積分器は、ガスクロマトグラフによる定量分析における分析の高精度化およびデータ整理の迅速化において十分に使用効果のあることがわかる。

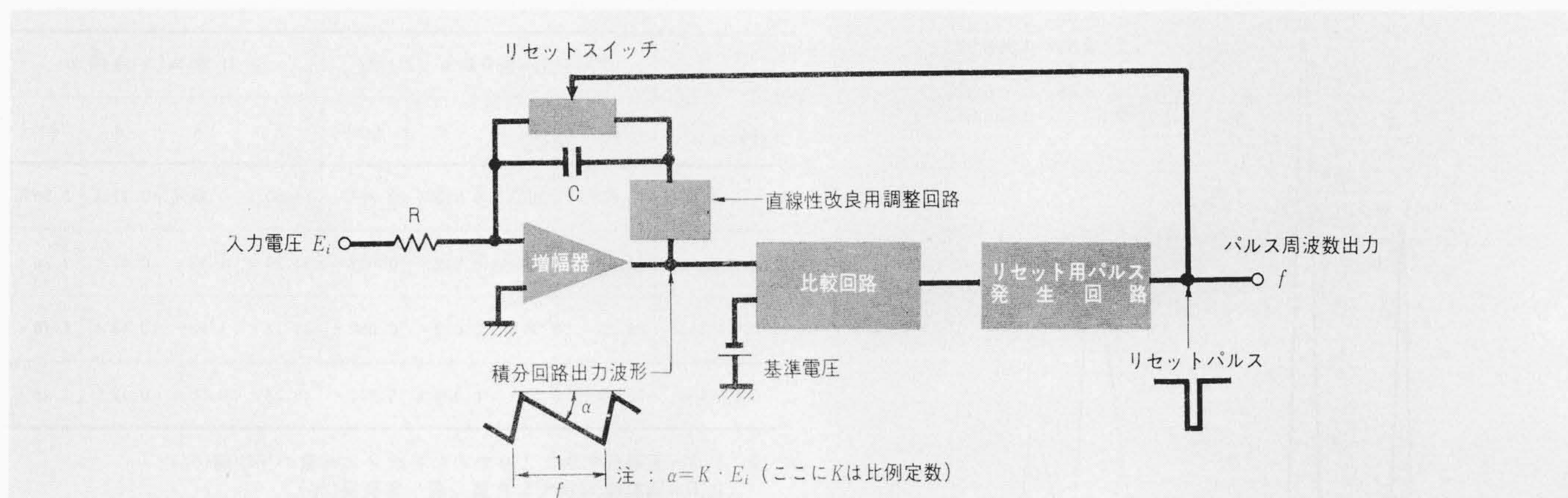


図9 改良形電圧一周波数変換器の回路構成 直線性改良用調整回路により直線性が著しく改善できる。

Fig. 9 Improved Circuit Diagram of the Voltage to Frequency Converter

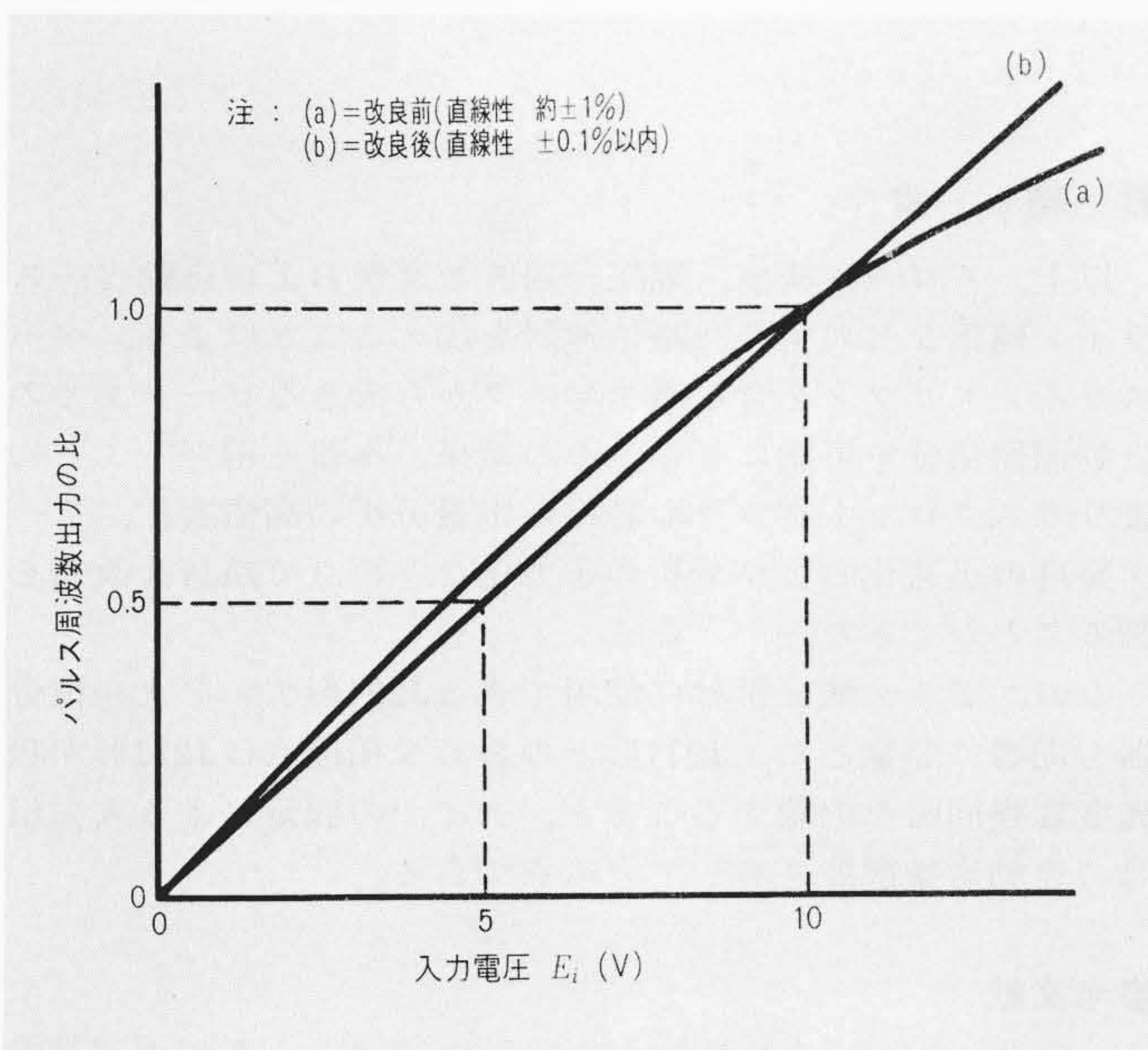


図10 電圧一周波数変換器の変換特性曲線 直線性の改良により広範囲の入力電圧に対し、それに比例したパルス周波数の出力が可能になる。

Fig. 10 Characteristics of the Voltage to Frequency Converter

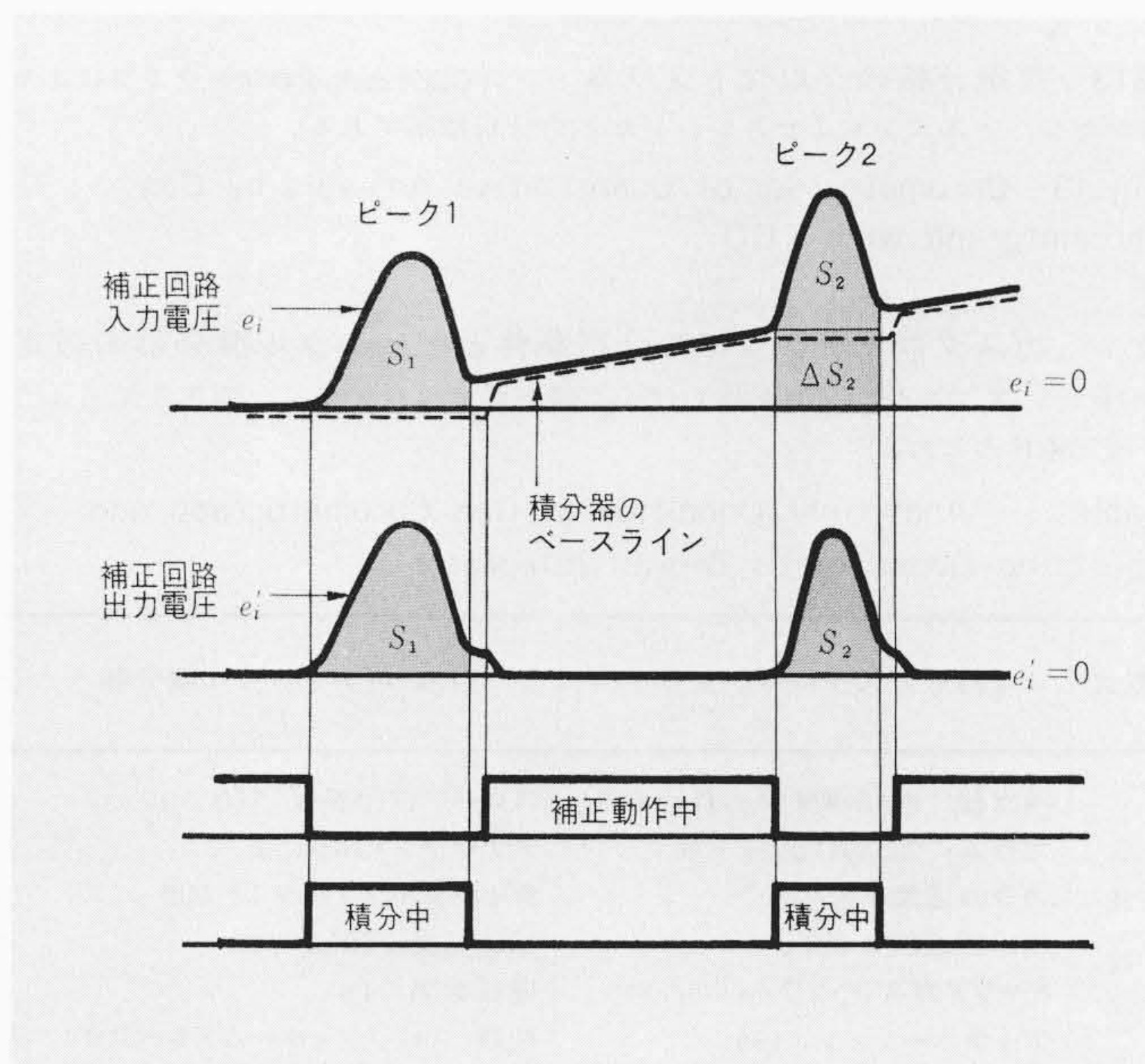


図11 ベースライン補正動作 補正動作はピーク積分休止中にのみ行なわれる。ピーク積分中はベースラインを記憶している。

Fig. 11 Operating Diagram of Baseline Drift Compensation

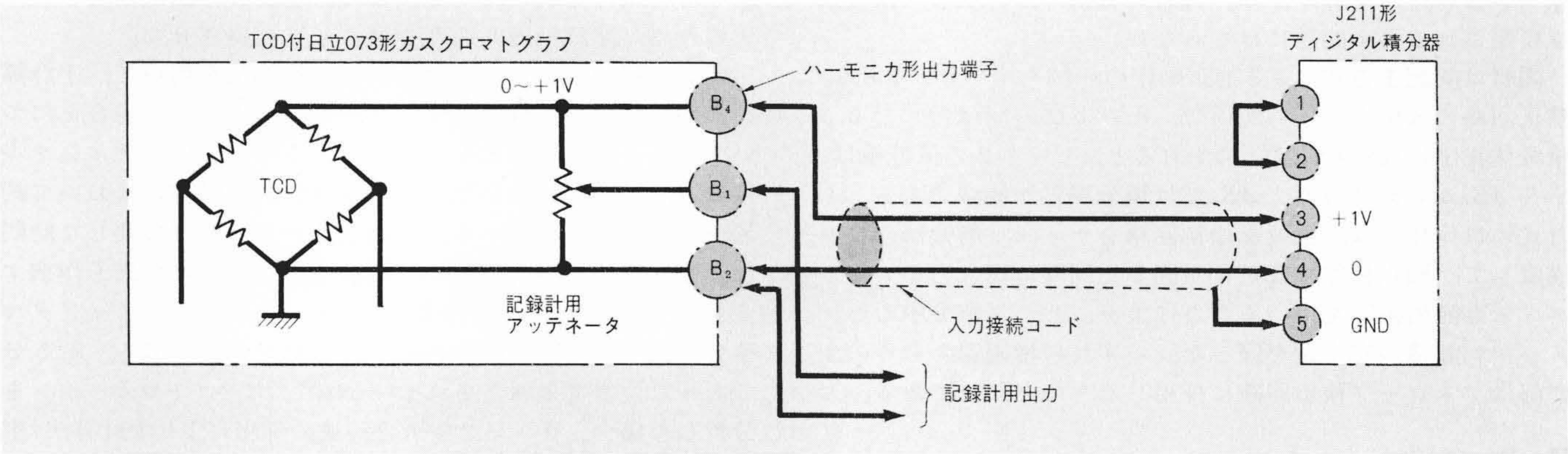


図12 TCD付日立073形ガスクロマトグラフとJ211形デジタル積分器との接続例 デジタル積分器の入力は、アッテネータの切換と無関係になるよう接続される。

Fig. 12 Connection of Model J211 Digital Integrator to Model 073 Gas Chromatograph with TCD

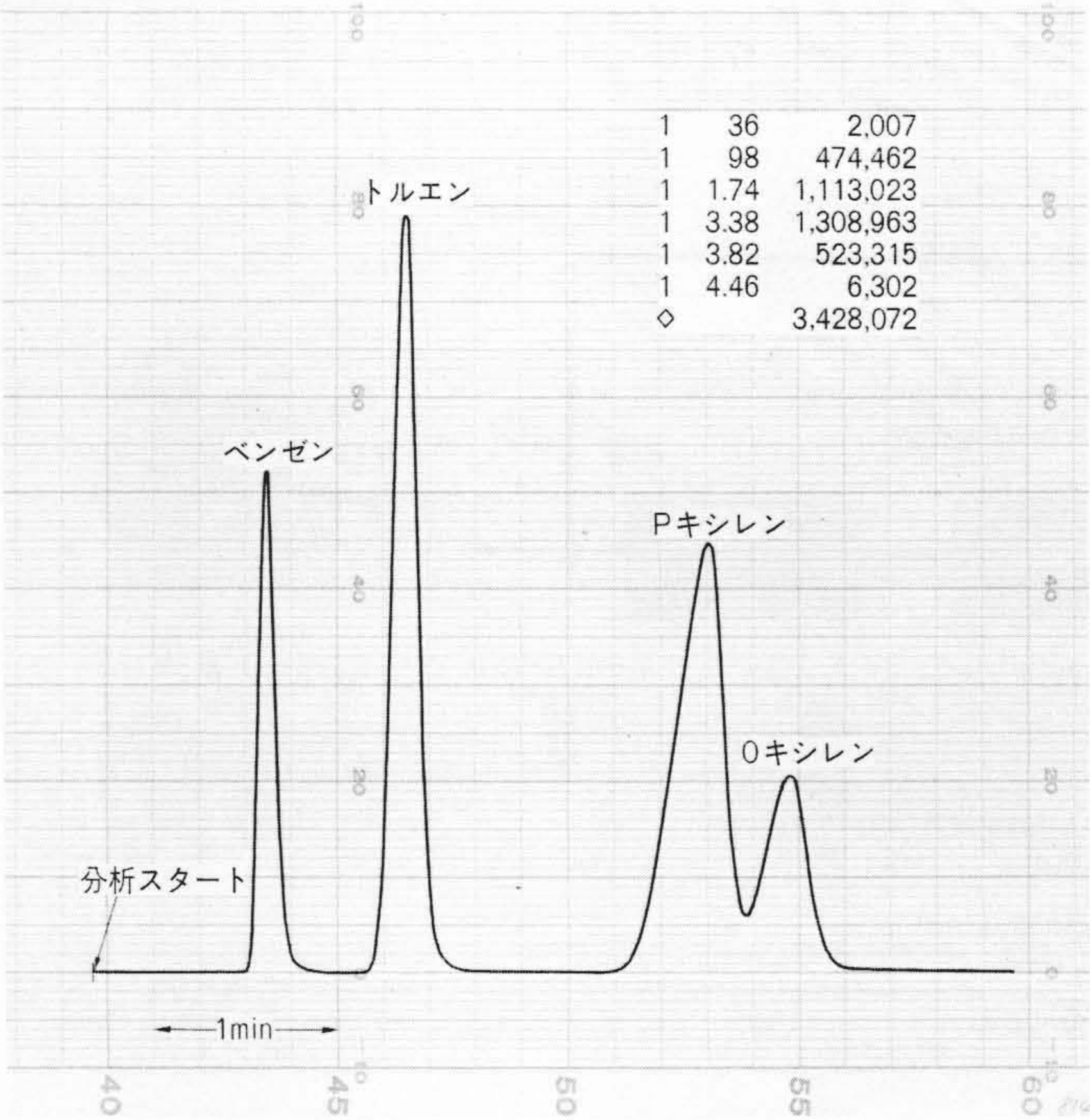


図13 定量分析のクロマトグラム TCD付ガスクロマトグラフによるベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの分析結果である。

Fig. 13 Chromatogram of Quantitative Analysis by Gas Chromatograph with TCD

表1 ガスクロマトグラフの分析条件とデジタル積分器の設定条件 P-Oキシレン間を除くピーク間で必ずベースライン補正をするような設定条件とした。

Table 1 Analytical Condition of Gas Chromatograph and Operating Condition of Digital Integrator

形式	073形ガスクロマトグラフ	J211形デジタル積分器
分析(設定)条件	検出器：熱伝導度検出器(TCD) カラム：SE30(10%) 1 m カラム温度：80°C 検出器温度：100°C キャリアガス：ヘリウム20 ml/min アッテネーション：128 記録紙送り速度：40 mm/min(056形 1 mVフルスケール) サンプル：4種混合液1 μl	スロープ検出感度：3(0.5 μV/s) アナログフィルタ：2 デジタルフィルタ：1,000 補正速度：600 μV/min 遅延時間：1 s 閾値(スレッショールドレベル)：∞ 入力選択スイッチ：1 保持時間(リテンションタイム)の単位：0.01 min

表2 手計算法とデジタル積分法との比較 クロマトグラムの定量分析結果を比較するため、相対標準偏差などにつきまとめたものである。

Table 2 Comparison Between Manual Calculation and Digital Integrator Calculation

区分 試料成分	デジタル積分器法(J211形)				手計算法(半値幅法)			
	X	R	σ	σrel	X	R	σ	σrel
ベンゼン	13.82%	0.05%	0.013%	0.094%	14.30%	0.96%	0.37%	2.59%
トルエン	32.47 "	0.03 "	0.012 "	0.037 "	33.28 "	1.47 "	0.42 "	1.26 "
Pキシレン	38.23 "	0.06 "	0.019 "	0.050 "	37.18 "	1.45 "	0.43 "	1.16 "
Oキシレン	15.29 "	0.02 "	0.008 "	0.052 "	15.24 "	0.56 "	0.18 "	1.18 "

注：1. X=面積分布法により求めた各成分含有量の平均値(%)
2. R=変動幅=最大含有量-最小含有量(%)
3. σ=標準偏差(%)
4. σrel=σ/X：相対標準偏差(%)
5. サンプル回数=12

5 結 言

以上、スロープ検出、電圧一周波数変換および自動ベースライン補正などの主要回路に検討を加えることにより、ベースラインドリフトを含む微小ピークから大きなピークまでの自動面積積分を可能にした。その結果、本器を用いることによりガスクロマトグラフにおける定量分析の高精度化、データ整理の迅速化および分析の省力化などの点で顕著な改善を図ることができた。

なお、アミノ酸分析計に使用できるJ221形デジタル積分器も同様に開発した。J211形とのおもな相違点はJ221形が吸光度変換回路を内蔵することと、タイマの設定による入力信号の自動切換機能を有している点である。

参考文献

- 奥村、中村：「高性能デジタルインテグレータ」日立評論 55 38 (昭48-1)
- James M. Schlatter, "Gas Chromatography Lab Automation", Technical Report. 3 (1971)