was 9.0 V, and drying, thermal destruction and atomization were 20~50 sec, 90 sec and 20 sec respectively. Under these conditions, the precision of the determination of aluminum was 3.8% for 0.2 μg as Al/ml as the coefficient of variation when 30 times of measurements were carried out. Coexistence of Cr, Cu, Mn, Ni, etc. did not interfere up to 10 times of aluminum, but that of Fe, Mo, Ti, Mg, Ca, etc. gave minus errors.

Based on the result of foregoing examinations, HGA-

atomic absorption spectrometry was applied to the determination of aluminum in iron and steels (Japanese Standards of Iron and Steel). Iron was separated by means of MIBK extraction, and aluminum was determined by use of the standard addition method. These results are in satisfactory agreement with the certificate value. The coefficient of variation was 5.6% for 0.009% of aluminum in the standard sample.

(Received Apr. 25, 1974)

ガス (および液体) クロマトグラフにおけるテーリング上のピーク面積の自動測定

佐藤 達夫, 滝本 慎吾, 上坂 至, 和田 直樹*

(1974 年 5 月 2 日受理)

ガスおよび液体クロマトグラフのピーク面積を測定するデジタルインテグレーターにおいて、溶媒ピークなどのテーリング上の小さなピークの面積をコンピューターなど使用せずに、自動的に精度よく測定する新しい方法を開発した。

これは、テーリング上のピークの開始点を検出したとき、ベースラインを瞬時にその点まで移動させるとともに、この時点よりピークの存在する間じゅう仮の傾斜線を与え、この線より上の信号を積分する。そして、テーリング上のピークの終端が検出されたとき、テーリング上のピークの真の切線が求められるが、この切線と仮の傾斜線との間にはさまれた三角形の面積を、電圧周波数変換器と逆算カウンターを用いて、上記積分値より差し引くことによりピーク面積が求められるものである。

1 緒 言

最近、ガス (および液体) クロマトグラフのピーク面積の測定に、デジタルインテグレーター¹⁾²⁾ が盛んに使用されるようになった。しかし、従来の電圧周波数変換器を用いたデジタルインテグレーターでは、溶媒ピークなどのテーリング上の小さなピークの面積を自動的に精度よく求めることは非常にむずかしかった。著者らは、上記のテーリング上のピークを測定する新しい方法を試み、よい結果が得られたので報告する。

2 テーリング上のピーク面積の測定方法

測定原理を Fig. 1 に示す。Fig. 1 において、テーリ

* 島津製作所科学計測第2工場技術課：京都府京都市中京区西ノ京桑原町1

Fig. 1 Processing of peak on a tail

ング上のピークの開始点 S までは積分器の基線は L にあるが, S 点を検出したとき基線を L の位置から瞬時に S 点まで移動させる. そして, S 点よりピークの終端 E を検出するまでの間, S 点より少し前の時刻 S' 点における信号の接線のこう配に等しい傾斜をもった傾斜線 g を与えて, これを積分器の仮の基線とし, この線より上のピーク面積 (図の $A+B$) を積算したのち, E 点において B の面積を求めて上記の値から逆算する. B の面積は, E 点における信号のずれ H を底辺としピークの生じた時間 T を高さとする三角形であり,

$$B = \frac{1}{2} \times T \times H \quad \text{.....(1)}$$

で求められる. 上記 ($A+B$) の面積は, 電圧周波数変換器を利用して可逆の計数器に積算されており, 上記の電圧周波数変換器で H の大きさに比例した周波数のパルスをもつ $1/2T$ 時間だけ上記の可逆の計数器に与えて逆算させると B の面積が差し引かれて A の面積が求められる.

3 新方式の検討

試作した装置をガスクロマトグラフに実際に接続して検討する前に, まず Fig. 2 (a) のように, 指数的に減少する信号 ($y = Ce^{-\theta t}$) の上に三角波形を重畳させた信号波形をつくり, これを使って精度および再現性の検討を行なった. この電気信号は, 実際のクロマトグラムのピークの形状とは多少の違いがあるが, かなり似ており, 電気信号自身の再現性はガスクロマトグラフの信号

よりかなりよいので, 精度の検討には好つごうである.

Fig. 2 (a) のように曲線

$$y = Ce^{-\theta t} \quad \text{.....(2)}$$

に面積 S の三角形 HLM を重畳させた場合, 三角形 OPQ の面積 S' は,

$$S' = S - \left\{ \frac{(C+D)}{2} T - \frac{T(C-D)}{\log \frac{C}{D}} \right\} \quad \text{.....(3)}$$

となる. したがって, S' を測定して S とした場合には, 本質的に

$$E = \left\{ \frac{C+D}{2} - \frac{C-D}{\log \frac{C}{D}} \right\} T \quad \text{.....(4)}$$

の誤差が生ずることになる. この誤差は図の斜線の部分 E に相当し, したがって式 (2) の曲線上に重畳される三角形がまったく同一のものであっても, どの位置に重畳されるかによって異なり, この関係を Fig. 2 (b) に示す. これにより, 急な傾斜上についたピークほど大きな誤差を生ずることがわかる. 本方式による実際の測定結果も Fig. 2 (b) に示したが, 理論上よりも多少大きな誤差となった. したがって, 通常のクロマトグラムで多くみられるテーリング上のピークについては, 10~0% 程度の範囲で実際の面積より負となることが考えられる. 面積値の再現性は 0.2% 程度であった.

Fig. 3 はアセトン を 溶媒として, ベンゼン, トルエ

Fig. 2 Relation between the error and the slope inclination

(b) --- measured error, — theoretical error

Fig. 3 An example of chromatogram used to test the method

(a) Benzene; (b) Toluene; (c) *m*-Xylene

Fig. 4 Linearity of benzene and toluene of Fig. 3

x: Measured area of benzene or toluene/Measured area of *m*-xylene; y: Content of benzene of toluene/Content of *m*-xylene; — Toluene; ---- Benzene

ン、*m*-キシレンの分析例で、*m*-キシレンを内部標準として直線性と再現性の検討を行なった。その結果、再現性（標準偏差/平均値×100）は、ベンゼンで 0.6%、ト

ルエンでは 0.4% が得られた。このように再現性は、実際のクロマトグラムでは、前述の電気信号の場合よりやや劣る。その原因は、テーリングの様子がガスクロマトグラフの種々の原因で変わるため Fig. 2 (b) のように誤差の生じ方が異なることと、クロマトグラフの信号に含まれるノイズの影響によるものとの両者が考えられる。直線性については、*m*-キシレンを 1 に対して、ベンゼン、トルエンをそれぞれ 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25 と比を変えて検討を行なった。その結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4 のように原点を通過しないが、式 (4) および Fig. 2 (b) に示したことから理論上もこのような形となるため、定量計算の場合このことを考慮に入れて計算する必要がある。

4 結 言

ディジタルインテグレーターにおいて、テーリング上のピークを測定する新方式を開発した。本法によれば、装置は比較的簡単で分析の精度もよく満足すべきものであった。

(1972 年 9 月 15 日、日本分析化学)
(会第 21 年会において一部発表)

文 献

- 1) 佐藤達夫, 滝本慎吾: 島津評論, **27**, 329 (1970).
- 2) 佐藤達夫, 滝本慎吾, 上坂 至, 和田直樹: 本誌, **23**, 25 (1974).

☆

New method for measuring the area of peaks on the tailing slope. Tatsuo SATO, Shingo TAKIMOTO, Itaru KOSAKA and Naoki WADA (Shimadzu Seisakusho Ltd., Scientific & Industrial Instrument Div., 1, Nishino-kyo, Kuwabara-cho, Nakagyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto)

This paper describes a newly-developed method in the digital integrator for gas or liquid chromatography, to measure the area of peaks on the tailing slope, which cannot be measured by usual integrators.

The new integrator, with this method, mainly consists of a conventional voltage to frequency converter, a reversible counter and a time measuring circuit, and has no computer power.

In Fig. 1, when the point S is detected, the baseline is instantaneously shifted from the level of (L) to the level of the point S. The temporary baseline (g) is generated from S to E, and the area above this line (A+B) is integrated. At point E the triangular area B is obtained, and the value is subtracted from the above value (A+B). The area of B can easily be obtained, by the equation (1), using the voltage to frequency converter and the reversible counter.

Fig. 2(a) shows the electrically generated signal which is analogous to the chromatogram. Fig. 2 (b) shows the relation between the error of peak area and the slope

inclination where a peak appears. Fig. 3 shows the chromatogram of benzene, toluene and *m*-xylene in the solvent of acetone, which is used to test the reproducibility and the linearity of the method.

Reproducibility of the measured peak area on the tailing slope was about 0.2% in the case of the electrically generated signal of Fig. 2 (a), and 0.4 to 0.6%

in the case of chromatographic signal of Fig. 3. Fig. 4 shows the calibration curves of benzene and toluene of Fig. 3. The line of benzene does not intersect at the point 0. This is the intrinsic error of the measurement as shown in the Fig. 2 (b).

(Received May 2, 1974)

溶媒抽出-汙紙上濃縮-けい光X線分析法による微量金属の 定性ならびに定量分析

岩 崎 廉, 田 中 克, 高 木 信幸*

(1974 年 5 月 2 日受理)

微量金属の定性ならびに同時定量分析を行なう目的で, 有機溶媒による抽出とけい光X線測定法をうまく結びつける方法を検討した。金属のジエチルジチオカルバミン酸 (DDTC) 錯体またはクベロン錯体をクロロホルムで抽出し, 抽出相の全量を汙紙上に滴下しながら乾燥する。汙紙上の DDTC 錯体は汙紙の周辺部からクロロホルムを浸透させることによって, その中心部にスポット状 (直径 2cm 以内) に集中濃縮する。一方, クベロン錯体では塩酸を含むアセトンで同様に濃縮する。得られたスポットについてけい光X線の測定を行なう。

DDTC 錯体抽出ではバナジウム, クロム, マンガン, 鉄, コバルト, ニッケル, 銅, 亜鉛, ヒ素, セレン, バラジウム, 銀, カドミウム, インジウム, アンチモン, テルル, 水銀, タリウム, 鉛およびビスマスが, クベロン錯体抽出ではチタン, バナジウム, 鉄, ジルコニウム, モリブデン, スズ, アンチモンおよびハフニウムが, いずれもスペクトル図の上から 1~5 μg が確認され, 同時にピーク高から簡単に半定量された。鉄, ニッケル, 銅, 亜鉛, カドミウムおよび鉛の DDTC 錯体について, 抽出条件, 集中濃縮およびけい光X線測定上の問題点を検討し, この方法の定量分析への可能性を示した。

1 緒 言

けい光X線分析法は定性ならびに定量分析の手段として簡易で迅速性に富んだ良法であるが, 微量成分に対しては検出能力が低い。これを解決するには微量成分を分離または濃縮し, ついでこれを一次X線の有効照射面積 (最も強く, かつ均一に照射される面積) 内にうまく持ってくる方法を案出しなければならない。一般にはアリザリンプルー¹⁾, DDTC²⁾, PAN³⁾, フェニルフルオロン⁴⁾, フェニルアルソン酸⁵⁾, 硫化物⁶⁾, その他⁷⁾⁸⁾ による沈殿濃縮, イオン交換膜⁹⁾¹⁰⁾, イオン交換樹脂粒¹¹⁾¹²⁾ による捕集が報告されている。溶媒抽出を利用した例として DDTC-四塩化炭素抽出相にポリスチレン¹³⁾, メタ

クリル酸メチル¹⁴⁾を混合して薄膜試料を作製したもの, APDC-クロロホルム抽出相の濃縮と交換紙上へのスポット¹⁵⁾, APDC-MIBK で抽出, 抽出相を硝酸で分解後, 粉末汙紙にしみ込ませる¹⁶⁾などのくふうがある。

ここで提案する方法は, 微量の金属元素を錯体として有機溶媒に抽出後, 抽出相の全量を汙紙上に滴下して乾燥させ, 汙紙の周辺部から有機溶媒をしみ込ませて, 抽出錯体を汙紙の中心部にスポット状に集中濃縮するものである。この方法によれば, 目的微量成分を迅速かつ定量的に有効照射面積内に集めることができる。著者らのひとりはずでにこの方法で鉄鋼中の微量チタン, ジルコニウムおよびニオブのけい光X線分析法に成功した¹⁷⁾。

本報告では, けい光X線分析法の特徴を生かした多元素の同時分析のためまえから, なるべく多種類の元素を同時に抽出する系として, DDTC-クロロホルムおよび

* 神奈川県工業試験所: 神奈川県横浜市金沢区昭和町 3173