オンライン・ミニコンピューターを用いた赤外定量分析システム

宮下芳勝， 及川和夫， 引地真理子， 阿部英次， 佐々木慎一*

(1978 年 5 月 31 日受理)

赤外分光光度計とミニコンピューターをオンライン接続し定量分析の自動化システムを開発した。このシステムでは測定値は実時間処理で SN 比の良いデータを得るために 2 次-3 次平滑化処理を受けている。分光計は、指定された波数に自動的にセットされる。測定終了後、溶媒補償された透過率データが得られる。ピーク位置の波数を測定した結果、非常に良い波数再現性を示した。従って、この分光計はプログラム化された波数走査制御を行うのに適している。このシステムでキシレン異性体の分析を行い、各異性体の割合を良い精度で定量できた。

1 緒 言

コンピュータと分散型赤外分光光度計を接続して、赤外線吸収スペクトルをデジタル化する研究がこれまでにに行われている^{1)~6)}。これらの研究では、オフラインすなわち生データの取得を完了してから各種のデータ処理を行う形をとっている。これに対して、南ら⁷⁾⁸⁾はオンラインによる実時間データ処理システムを報告している。この方法を用いれば大幅な時間の節約とコンピュータの記憶容量の有効な利用が可能となる。このようなオンラインシステムに用いられる赤外分光光度計は、コンピュータによるプログラム制御が可能で、波数再現性が高いこと、波数と透過率の出力を備えていることが必要条件となる。

著者らは、既にこれらの機能を備えたシステム構成で、実時間処理を取り入れた赤外全領域のスペクトルデータ取得のオンラインシステムを報告した⁹⁾。この機器構成を用いれば、例えば、プログラム化された走査による自動繰り返し測定や差スペクトル、微分スペクトルの出力、及び経時変化測定による反応の解析などのシステムが可能となる。

本報告ではオンラインシステムによる定量分析の自動化のためのプログラムを開発し、キシレン異性体の定量に適用してその有用性を検討した。

2 実 験

2.1 オンラインシステムの装置構成

システムの装置構成を Fig. 1 に示した。これらの機器は著者らのオンラインシステム⁹⁾と同一である。赤外分光光度計は日本分光 A-3 (回折格子型) を用いた。オンライン接続したミニコンピューターは日本電子 JEC-6 を用い、赤外分光光度計の走査制御と A/D 変換器による透過率のデジタル変換、及びそれに続く実時間データ処理とオフラインでのデータ処理を行った。

Fig. 1 Block diagram of on-line system

IR Spectrophotometer : JASCO A-3 (grating type), wavenumber range (5040~330)cm⁻¹, outlet of transmittance signal (1-V full scale), digital readout of wave number (20-bit BCD); Minicomputer; JEOL JEC-6, 8 KW of core memory, 16 bit for one word, cycle time 5μs, two-channel A/D, D/A converter (8-bit)

* 宮城教育大学：宮城県仙台市荒巻字青葉

2.2 試薬と測定条件

各キシレンは特級品（東京化成製）を、溶媒の二硫化炭素はスペクトロゾール（Merck 製）をそのまま使用した。

試料容器は臭化カリウムの窓を持つ液層約 0.1 mm の固定セルを用いた。走査ゆがみをキーバンドの強度で検討し、走査速度 $2.5 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$ 、キーバンド領域のスリット幅約 3 cm^{-1} の定量に使用している条件で測定した。検定線作成のために、各異性体の濃度が 5, 10, 15, 20 mg/ml {オルト体は (2.5~15) mg/ml とした} の二硫化炭素溶液を調製した。

3 オンラインシステム

3.1 コンピュータープログラム

定量分析に必要な赤外線吸収スペクトルのデータ取得のためのプログラムは、JEC-6 を用いてアセンブリ言語で作成した。プログラムサイズは約 3 KW である。このプログラムは五つの機能の異なる Job からなっている。テレタイプから Job No. を入力して、任意の Job を選択することができる。オンラインジョブは Job 1, 2 であり、オフラインジョブは Job 3, 4, 5 である。各 Job の機能を Table 1 に示した。

Table 1 Functions of selective routines

Job No.	Function
1	Assign a starting wavenumber for a measurement, and measurement of 0% and 100% line
2	Measurement of a sample
3	Output of raw data sampled
4	Output of transmittance compensated for solvent absorption
5	Calibration curve preparation

Job 1 では測定開始波数を 0.1 cm^{-1} 単位で (2000~430) cm^{-1} の任意の波数に指定することができる。透過率のサンプリングは 100 cm^{-1} にわたって 0.1 cm^{-1} 間隔で行う。透過率 0%, T_0 はサンプリングされた 1000 点の平均値としている。透過率 100%, $T_{100}(\nu_i)$ ($i=1, 2, \dots, 1000$) は SN 比向上のためにリアルタイムで 15 点、2 次-3 次平滑化処理が行われ記憶される。このリアルタイム処理は、既に報告したオンラインシステム⁹⁾ と同一のサブルーチンで行われる。Job 2 では、リアルタイム平滑化処理された試料の透過率、 $T(\nu_i)$ ($i=1, 2, \dots, 1000$) が記憶される。このときリアルタイム処理に要する時間によって最大走査速度とサンプリング間隔が決まる。この場合 1 回のサンプリング処理は 5 ms 以下なので 0.1 cm^{-1} ずつサンプリングすると最大速度は $20 \text{ cm}^{-1}/\text{s}$ である。データ取得を行った後、

Job 3 でサンプリングデータ確認のために、 $T_{100}(\nu_i)$ と $T(\nu_i)$ の生データを、指定された領域 10 cm^{-1} にわたって 100 点テレタイプに出力することができる。Job 4 では溶媒補償された透過率 $T'(\nu_i)$ を式 (1) で算出し、指定された領域 10 cm^{-1} にわたって出力する。Job 5

$$T'(\nu_i) = \{T(\nu_i) - T_0\} / \{T_{100}(\nu_i) - T_0\} \times 100 \dots (1)$$

$$i=1, 2, \dots, 1000$$

は検量線を得るための最小自乗法のプログラムである。

混合物の各成分の割合を算出するためのガウスの消去法による連立一次方程式の解を求めるプログラムは、FORTRAN で作成した。この計算は FACOM 230-15 を用いた。

3.2 オンライン測定と定量の手順

このシステムによる赤外線吸収スペクトルの測定は、各 Job を選択して順次行う。まず Job 1 でキーボードより測定開始波数を入力する。吸収帯のサンプリングは、 100 cm^{-1} 程度走査してから行くと安定した測定結果を得ることができるので、分光計の波数は入力した位置より 100 cm^{-1} 高波数にプログラムで自動的にセットされる。そしてスタート待ち状態となる。透過率 0% を測定するために、測定者が測定ボタンを押して走査を開始する。 T_0 のサンプリングを終了すると、 $T_{100}(\nu_i)$ の測定のためにスタート波数に自動的に移動してスタート待ちとなる。試料、補償両光路に溶媒を満たしたセルをセットして測定者が走査を開始する。指定された 100 cm^{-1} 領域のサンプリングを行って、 $T_{100}(\nu)$ を記憶し Job 1 は終了となる。次に Job 2 を選択すると分光計の波数はスタート波数にセットされ、スタート待ちとなる。試料をセットして走査を開始し、 $T(\nu_i)$ のサンプリングを行う。この Job で混合物の各成分と混合物の測定を行う。

もし取得データの確認が必要ならば、オンラインのプログラム Job 3 で測定値のデータテーブルを出力させる。Job 4 では式 (1) の $T'(\nu_i)$ をデータテーブルとして出力する。このデータテーブルでキーバンドの位置を確認して分析波数を決め、その波数での透過率を得る。混合物の各成分の分析波数での透過率をすべて得たら、Job 5 で透過率とその対応する濃度をともに入力して検量線の傾きを算出する。

最後に Job 2 と 4 で得た混合物のキーバンドでの透過率と Job 5 で算出した検量線の傾きを入力すれば、各成分の定量を行うことができる。

Table 2 Determination of xylene mixtures

No.	Ortho-isomer			Meta-isomer			Para-isomer		
	Taken (%)	Found (%)	Found (%) -Taken (%)	Taken (%)	Found (%)	Found (%) -Taken (%)	Taken (%)	Found (%)	Found (%) -Taken (%)
1	25.0	24.8	-0.2	35.5	35.1	-0.4	39.5	40.1	0.6
2	18.9	19.5	0.6	29.3	29.0	-0.3	51.8	51.5	-0.3
3	32.0	31.8	-0.2	46.8	45.4	-1.4	21.2	22.8	1.6
4	56.7	55.0	-1.7	21.7	22.0	0.3	21.6	23.0	1.4
5	27.1	27.1	0.0	36.5	36.1	-0.4	36.5	36.8	0.3
6	24.2	24.2	0.0	21.7	22.4	0.7	54.2	53.5	-0.7
7	15.7	16.1	0.4	52.7	51.2	-1.5	31.6	32.6	1.0
8	42.6	40.9	-1.7	34.4	34.9	0.5	22.9	24.2	1.3
9	33.1	32.1	-1.0	33.4	33.7	0.3	33.4	34.2	0.8
	av.		-0.4			-0.2			0.7
	Standard deviation		0.85			0.79			0.78

4 結果と考察

4.1 波数の再現性

このオンラインシステムを用いて, キシレン3異性体の定量を行った. 3.2で述べた手順に従って操作を行い, 分析波数を決めた. このとき同時にピーク位置の再現性を検討した. オルト, メタ, パラ体のピーク波数は各々 (742.8 ± 0.05 , 767.8 ± 0.11 , 794.9 ± 0.07) cm^{-1} (平均値±標準偏差, $n=12$) である. これは既に報告している波数の再現性のデータ⁹⁾と同様, 非常に良い結果を与えた.

4.2 検量線と定量

次に分析波数での各成分のスペクトルデータを得て, Job 5で検量線を作成した. その結果, 0~20 mg/ml のキシレンと吸光度の間にはベールの法則に従う直線関係が得られた. 種々濃度の異性体の混合物の測定を行って分析波数でのスペクトルデータを得た. このデータと検量線の傾きより各異性体の割合を求めた. 結果は Table 2に示したように良好であった.

文 献

- 1) 藤山常毅: 化学の領域, **20**, 579 (1966).
- 2) R. N. Jones: 同上, **21**, 609 (1967).
- 3) R. N. Jones: *Pure Appl. Chem.*, **18**, 303 (1969).
- 4) 田辺和俊, 佐伯慎之助, 水野正城: 本誌, **18**, 1347 (1969).
- 5) 藤山常毅, 鈴木 功: 化学教育, **20**, 37 (1972).
- 6) 下沢 隆, 黒石佳伸: *Jasco Report*, **10**, 1 (1973).
- 7) 南 茂夫: “計算機による物理実験データ処理”,

- 日本物理学会編, p. 81 (1973), (サイエンス社).
- 8) S. Minami, F. Zenitani: “*Information Chemistry*”, H. B. Mark, Jr., S. Fujiwara, Ed., p. 143 (1975), (University of Tokyo Press).
- 9) Y. Miyashita, K. Oikawa, H. Abe, S. Sasaki: *Anal. Chem.*, **49**, 1875 (1977).

☆

Quantitative infrared determination system with on-line minicomputer. Yoshikatsu MIYASHITA, Kazuo OIKAWA, Mariko HIKICHI, Hidetsugu ABE and Shin-ichi SASAKI (Miyagi University of Education, Aoba, Sendai-shi, Miyagi)

The techniques of automated infrared spectrophotometry have been so far developed with computer-dispersion spectrophotometer coupling systems. Usually the data processing was implemented after completion of digitization of raw infrared spectra. On the other hand, real-time data processing of raw data during the data sampling brings about considerable saving of time and effective use of computer storage. This paper describes an on-line quantitative infrared determination system. Because of high wavenumber reproducibility of the spectrophotometer this on-line system proved to be suitable for programmed wavenumber scanning control. The computer controlled spectrophotometer is automatically set at a starting wavenumber. To calculate the smoothed transmittance in real time a least square polynomial of degree two is used. After the measurement of a sample, solvent compensated transmittance data for quantitative determination are obtained. Three isomeric xylenes could be precisely determined by this on-line system.

(Received May 31, 1978)

Keywords

On-line infrared spectrophotometry

Xylene isomers