分析オートメーション

高萩隆行・石谷 炯

Takayuki Takahagi・Akira Ishitani, (株)東レリサーチセンター

1. はじめに

高分子の構造と物性のキャラクタリゼーションには、次のような数多くの分析手法がある。

構造解析手法

- (1) 分子量・分子量分布: GPC, 光散乱法, 浸透圧法, 粘度法, 超遠心法, 蒸気圧法
- (2) 分子構造: IR, Raman, NMR, 紫外・可視分光法, ESR, 蛍光分光法
- (3) 結晶構造: X線回折
- (4) 形態: 電子顕微鏡
- (5) 表面構造: XPS, UPS, SIMS

物性評価法

- (1) 力学物性: 引張・圧縮・曲げ強度測定
- (2) 熱的性質: DSC, DTA, TG
- (3) 粘弾性: TBA
- (4) 電気的性質: 導電性・誘電性・圧電性測定

本稿では、一般の研究者がコンピュータを測定装置につないで、ラボラトリーオートメーション(LA)システムを作る場合に、ハードとソフトの両面で留意すべき点について概説し、2, 3の具体例を紹介する。

2. LA システムの構成

LA システムにおけるコンピュータの役割は、測定装置制御およびデータ取得と、取得したデータの解析

Automation Systems for Chemical Analysis

処理の2つの部分に分けられる。装置制御としては、検出システムの条件設定に加えて、測定時間の短縮や測定精度の向上を目的として、オートサンプルチェンジャー、X-Y ステージやゴニオメータなどの試料周りのセッティングもコンピュータコントロールされることが多くなってきている。装置制御とデータ取得の部分では、測定装置との間での入出力が主体となる。デジタル化された信号の入出力のために使用されるインターフェースの方法としては、シリアル(直列)伝送方式とパラレル(並列)伝送方式の2通りがある。シリアル伝送方式には RS 232 C, パラレル伝送方式には GP-IB とセントロニクスなどの規格がある。保守性、移植性、プログラミングの容易さなどの面で、これらの規格化されたものを使用した方が、有利である。

コンピュータ本体は、パソコンレベルのものに限定すると、CPU のデータ長によって、8ビット(インテル 8080, ザイログ Z 80, モトローラ 6800), 16ビット(インテル 8086, ザイログ Z 8000, モトローラ 68000, DEC LSI-11) と 32ビット(モトローラ 68020) に大別される。LA では、大量の測定データを扱うため、16ビットまたは32ビットマシンを使用する例が多い。

解析処理したデータの出力装置としては、グラフィックス CRT, XY プロッターやプリンターが使用される。グラフィックス CRT は、分解能が高く(256

高萩隆行 (株)東レリサーチセンター(520 大津市園山 1-1-1) 構造化学研究部・研究員(写真左)

昭和48年阪大理学部高分子学科卒, 50年阪大大学院理学研究科高分子学専攻修士課程卒。50年東レ(株)入社, 53年より TRC 出向。専門分野は XPS による高分子および炭素繊維の表面解析。〈趣味〉読書(推理小説など)

石谷 炯 同上・部長, 理博(写真右)

昭和41年東大理博。41年東レ(株)入社, 53年より TRC 出向。専門は物理化学, 分析化学。現在は工業材料のキャラクタリゼーションの研究に従事。

×256 ドット以上), 多色表示 (2~3 色以上) が可能なものが便利である。XY プロッターは, CPU を内蔵し, インテリジェンス化されたものを使うと, RS 232 C や GP-IB でコンピュータから, ASCII コマンドを送ることによって簡単に制御でき, プログラミングするのに非常に便利である。

オペレーティングシステム (OS) はコンピュータを有効に使うために作られたプログラム体系であって, 実際の計算を行なうタスクのスケジュール, 入出力制御, オペレータとの会話などを総合的に管理し, ミコンレベル以上のコンピュータでは不可欠なものである。16 ビット CPU 用の OS としては,

80 系: CP/M 86, MS-DOS, UCSD-p System, UNIX

68 系: CP/M 68 K, UCSD-p System, OS-9, UNIX

LSI-11: RT-11, RSX-11, UNIX

がある。

LA 用プログラムの記述に使用するプログラミング言語としては, アセンブラ (機械語), FORTRAN, BASIC, PASCAL, C, FORTH, Aba など数多くある。パソコンに標準的に付属している BASIC は, 局所変数が定義できないなど, サブルーチンの概念が明確でないため, デバッグや保守性の上から, 大規模プログラムの作成には不向きである。また, BASIC は, 処理速度が遅く, 高速処理を必要とする入出力操作や, 複雑な計算には使用できない。したがって, 多量のデータを高速で処理する LA システムでは, 処理速度が速い PASCAL, FORTRAN, C などを記述言語として使用するのが適当と思われる。

3. 一般的なデータ処理手法

データ処理の内容は, 測定手法によって異なり多岐にわたるが, 機器分析全般に共通するものとしては, 統計処理 (平均値, 分散, 相関係数など), 最小二乗法, 微積分計算, スムージング, ベースライン補正, ピーク検出, ピーク分割, デコンボリューション, フーリエ変換などがあげられる。これらの内から, スムージング, ピーク分割, デコンボリューションの3項目の原理と代表的なアルゴリズムについて紹介する。

3-1. スムージング

デジタルデータでのスムージング処理は, 等間隔離散点のデータに対して, 移動平均を行なうことを基本としている。これによって, スペクトル中のノイズは時間平均を受けて軽減されるが, ノイズと同時に信号成分の時間平均も行なわれるため, スペクトルのひずみが発生し, 真のスペクトルとは異なったものとな

カット=XPS cis スペクトルのピーク分割

る。このようなスペクトルのひずみをなるべく少なく留め, それでいて, スムージングが効果的に行なえる方法のひとつとして, 次式で示される重み付き移動平均法がある。

$$f_i = \sum_{j=-m}^m w_j x_{i+j}$$

(x : 生データ, f_i : スムージング後データ)

Savitzky¹⁾ らは限られた領域におけるデータ点に対して, 最小二乗法による多項式近似を行ない, 上式の重み w_j を求め, 表として与えている。また, 重み付き移動平均法は, Bush²⁾, Ziegler³⁾, Procter⁴⁾ らによって, 計算時間の短縮化やデータの両端の処理の完全化などの改良が行なわれている。

フーリエ変換によるスムージングの方法が Horlick⁵⁾ により検討されている。これは, 元のスペクトルをフーリエ変換した逆空間関数において, 高振動数領域をカットし, ノイズを除去する方法で, FT-IR や FT-NMR などでは非常に有効である。

3-2. ピーク分割

大容量で高速のミニコンピュータが LA 用に使えるようになったため, 最適化手法を用いたカーブフィッティングによるピーク分割法が開発され, 複雑なピークの分割や, 高度な定量性, 再現性が要求される分野で広く使われるようになってきた⁶⁾。

カーブフィッティングは, 次式で与えられる目的関数 S を最小化 (すなわち 0) にすることにより実行される。

$$S = \sum_{i=1}^n (F_i - Y_i)^2 \quad \text{実測値: } Y_1, Y_2, \dots, Y_i, \dots, Y_n$$

$$\text{計算値: } F_i = F(X_i, P_1, \dots, P_m)$$

図1 X線回折用 LA システムの構成

図2 熱重量分析用 LA システムの構成

非線型の最小二乗法の手法としては Newton 法が最も単純でわかりやすいが、関数型が複雑でパラメータの数が多い場合には、パラメータの初期値が真の値から少しはずれていると収束しないことが多い。複雑な系に対する最も一般的な最小二乗法のアルゴリズムとしては、グラジエント法と Newton 法を取り入れた FPDS 法^{7),8)}がある。この方法は、初期値が真の値から多少ずれていてもきわめて安定かつ急速に収束する。

ピーク分割の要素成分としては、ガウス関数、ローレンツ関数、逆多項式関数、フォークト関数やこれらに非対称項を導入した関数などの解析関数^{9)~12)}や、標準試料の測定より得た実測スペクトルを使用する場合がある。

3-3. デコンボリューション

実測スペクトル $F(\nu)$ は真のスペクトル $F^0(\nu)$ に光源の幅、スリット幅や試料の分布などに起因するブロードニング関数 $B(\nu)$ がコンボリュートされたもので

$$F(\nu) = F^0(\nu) * B(\nu) \quad (1)$$

で表わされる。実測データからブロードニングの影響を除去して、真のスペクトルを求める操作がデコンボリューションである。 $F^0(\nu)$ を与えるデコンボリューション関数 $D(\nu)$ を

$$F^0(\nu) = D(\nu) * F(\nu) \quad (2)$$

と定義する。(2) 式を (1) 式に代入してフーリエ変換すると、 $B(\nu)$ より $D(\nu)$ を求める

$$D(\nu) = \mathcal{F}^{-1}[1/\mathcal{F}\{B(\nu)\}] \quad (3)$$

が得られる。サイドロブを除くためにウィンド関数 W (ボックスカーまたはトライアングル) を導入して、

$$D(\nu) = \mathcal{F}^{-1}[W/\mathcal{F}\{B(\nu)\}] \quad (4)$$

をデコンボリューション関数として使用する。 $B(\nu)$

としては、一般的にガウス関数、ローレンツ関数やフォークト関数などが使用される。

このようにして求めた $D(\nu)$ を (2) 式にしたがって実測スペクトルに作用させると真のスペクトルに近い分解能に改善されたスペクトルが得られる。この方法はセルフデコンボリューション法といわれるもので、FT-IR などで広く使用されている¹³⁾。また、これ以外に最大エントロピー法がデコンボリューション手法として利用されている例もある¹⁴⁾。

4. LA の具体例

4-1. 8 ビットパソコン

Apple II を用いた X 線回折用 LA システム。

図1に本システムの構成を示した。本システムは、理学電機社製 X 線マイクロディフラクトメータ (XMD) をコンピュータコントロールして、回折データを取得することと、回折データの解析処理を行なうことを目的として設計された。XMD は RAD (理学電機社製 X 線回折計コントロール装置) を通じて、Apple によって ASC II コードでコントロールされる。プログラミングは BASIC を使用した。RAD コントロール用プログラムと回折データ処理プログラムを別個に作成し、必要時にそれぞれを、ディスクよりロードする方式とした。

データ処理機能としては、スムージング、ピーク位置検出、ベースライン補正、拡大・縮小、差回折図の計算、標準データとの比較、回折角による感度変化の補正などがある。処理速度を上げるために、アクセラレータを付加したが、まだまだ、オペレータとの迅速な対話が実現しているとはいえない。

4-2. 16 ビットパソコン

PC 9801 を用いた熱重量分析用 LA システム¹⁵⁾。

図3 XPS 用オフラインデータシステムの構成

図2に本システムの構成を示した。本システムは島津製作所製 TG-30 M/H を対象に作成されたものであるが、測定信号が電圧として出力されるものならば他のメーカーの TG 装置にも接続可能である。TG 装置からコンピュータへ取り込まれる信号は、温度、TG と DTG (TG のアナログ微分) の3種であって、これらの信号は、それぞれ1個ずつ市販の A/D 変換器を用いてアナログ信号(電圧)をデジタル信号に変換している。オペレータは、640×400 ドット、8色のカラーグラフィックス CRT 上で、対話形式でデータ処理を行なう。

プログラミングは UCSD-p System/PASCAL で行なっている。この OS は保守性と移植性の面で優れている。本システムは、測定(等温および昇温)、データの保存と呼び出し、拡大・縮小、作図・作表、ベースライン補正、スムージング、コマンド登録による自動解析、データファイルの管理などの TG データの解析に必要な機能を備えている。

4-3. 16 ビットミニコン

Micro/PDP-11を用いた XPS 用オフラインデータシステム。

本システムの構成を図3に示した。本システムでは既存のオンラインデータシステムからのデータの移動を8インチフロッピーで行なう必要があったため、特に RQX 05 ディスクドライブを付加した。

CRT 画面上で XPS スペクトルを対話形式で処理する。データ出力に使用している XY プロッター (HP 7550 A) は、68000 CPU を内蔵して、高度にインテリジェンス化されたもので、ASCII コードの簡単なコマンドでコントロール可能である、80 cm·s⁻¹ の高速プロットと 150 枚までのカット紙の自動給紙を実現している。

OS は RT 11/FB (V 5.0) を使用し、フォアグラウンドではディスクに蓄積されたプロットングデータ (ASCII コード) を XY プロッターに出力し、バックグラウンドでは、次の XPS スペクトルの処理を行なう同時並列処理の構成になっている。この結果、時間のかかるプロットングに関係なく、スペクトルの処理を行なうことが可能となった。プログラミングには、FORTRAN を使用した。解析内容の主なものは、スムージング、ベースライン補正、ピーク位置検出、拡大・縮小、横軸補正、ピーク面積計算、ピーク分割などである。なお、ピーク分割は前項で紹介した FPDS を用いた非線型最小二乗法により行なっている。

文 献

- 1) A. Savitzky, M. J. E. Golay : *Anal. Chem.*, **36**, 1627 (1964)
- 2) I. E. Bush : *Anal. Chem.*, **55**, 2353 (1983)
- 3) H. Ziegler : *Appl. Spectrosc.*, **35**, 88 (1981)
- 4) A. Proctor, P. M. A. Sherwood : *Anal. Chem.*, **52**, 2315 (1980)
- 5) G. Horlick : *Anal. Chem.*, **44**, 943 (1972)
- 6) W. F. Maddams : *Appl. Spectrosc.*, **34**, 245 (1980)
- 7) W. C. Davidson : Variable Metric Method for Minimization, A. E. C. Research and Development Report, ANL-5990 (1959)
- 8) R. Fletcher, M. J. D. Powell : *Comput. J.*, **6**, 163 (1963)
- 9) J. Pitha, R. N. Jones : *Can. J. Chem.*, **45**, 2347 (1967)
- 10) C. Baker, W. F. Maddams, J. G. Grasselli, M. A. S. Hazle : *Spectrochim. Acta.*, **34 A**, 761 (1978)
- 11) R. J. Noll, A. Pires : *Appl. Spectrosc.*, **34**, 351 (1980)
- 12) B. Fahys, D. Rondot, J. Mignot : *Spectrochim. Acta.*, **34 A**, 889 (1978)
- 13) J. K. Kauppinen, D. J. Moffatt, H. H. Hantsch, D. G. Gammon : *Appl. Spectrosc.*, **35**, 27 (1981)
- 14) R. P. Vasques, J. D. Klein, J. J. Barton, F. J. Grunthaner : *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **23**, 63 (1981)
- 15) 石切山一彦, 細井俊己, 谷口金幸, 十時 稔 : 第 21 回熱測定討論会 (1985)