質量スペクトルの簡単なデジタル記録方法

A Simple Method for Digital Recording of Mass Spectra

竹 下 功*

ISAO TAKESHITA

(1972年11月16日受理)

A simple method has been developed for digital measurement and recording of mass spectra. The system consists of a peak memory, a maximum detector, a measure command generator, an automatic reset signal generator and a conventional autorange digital voltmeter.

It can measure the peak height of mass spectra from 3 mV to 10 V. The precision is within $\pm 0.5\%$ for the input signal higher than 30 mV.

1. 緒 言

質量スペクトルの記録は従来ペンレコーダーあるいは電磁オシログラフを用いて記録紙上にアナログ記録を行ない、後でベースラインからピークトップまでの高さをスケールで読み取り数値化することが行なわれてきた。この方法は実際にはかなり手数の作業であった。

また、質量スペクトルは強度の変化が大きいため記録計で記録する場合ひんばんに感度の切換えを行なわねばならないが、次々に現われるピークの高さを予測できない場合には完全な記録をすることはしばしば困難であり、測定者の大きな負担となっていた。このため、記録計の自動レンジ化や感度の異なる複数の記録計を用いる方法がとられている。

近年デジタル電圧計が普及してきたが、精度が高くまた多くのものは自動可変レンジの機能を持っているので、これを質量スペクトルの測定に用いることができれば非常に便利であり、デジタルプリンターを並用して質量スペクトルのデジタル記録が可能となる。

もとより質量スペクトルのデジタル記録は電子計算機を用いる方法がむしろ本筋であるかも知れないが、

現状では何処でも使えるというわけにはいかない。このような観点から、イオン電流測定用のエレクトロメーターの出力をデジタルボルトメーターで測定、記録するための方法を検討した。

2. 基本的な構成

質量スペクトルは時間的な増減のはげしい線状のスペクトルであるから、その極大値を正確に測定するためには、デジタルボルトメーター（以下 D. V. M. と書く）が測定を終えるまでの時間、極大値を保持しておく必要がある。測定時間は機種によるが大体 200 msec 程度が必要である。ステップ応答時間はこれより長く、ここで使用した D. V. M.** では 3 秒以上必要となっているが、通常の掃引速度ならばピークの立上り時間を含めてほぼ追従できると考えられる。

以上のことから質量スペクトルを D. V. M. で測定するには、入力信号の極大値を保持する記憶回路と、極大値に達したことを判断して測定指令を出す回路と、計測が終了すれば次のスペクトルピークの到来に備えて先に保持した値を消去する回路すなわちリセット回路が必要である。Fig. 1 はこの基本動作を示すブロック図である。

* 松下電器産業株式会社無線研究所（大阪府門真市門真1006）

Wireless Research Lab., Matsushita Elec. Ind. Co., Ltd. (Kadoma, Osaka, Japan).

** 松下通信工業製 VP-261A

Fig. 1. Block diagram of the digital measurement system.

3. 極大値保持回路

質量スペクトルを記録するためにピーク値を一時保持して測定しようという考え方は、古くから門田¹⁾、鉤²⁾などにより発表されている。Fig. 2 に例示したように、これらの方法は比較的簡単な二極管とコンデンサーを用いたもので、消去はスイッチを手動することにより行なっている。このような単純な回路では、特に入力信号が小さい時に二極管の順方向抵抗が無視できなくなり、入力信号とコンデンサーの両端の電圧にかなりの差が出てくる。

精密な極大値保持回路の回路例はオペレーショナルアンプのハンドブック³⁾などにいろいろ出ているが、ここでは Fig. 3 に示す回路を使用した。これは負の入

Fig. 2. Principle of a peak memory circuit used in the past.

力信号の極大値を保持する回路で、全体として利得 1 の負帰還増幅器を構成しているから、出力の絶対値が入力のそれより低い間は C_1 は充電され続ける。

ここで用いる増幅器 (A_1) の入力バイアス電流は十分に小さいものでなければならない。通常のオペレーショナルアンプでは 10 nA 位あるから、もし C_1 が

Fig. 3. Peak memory circuit and the reset circuit.

10 μ F 程度なら 10 mV に充電された場合は 1 秒でその電荷は消費されてしまう。したがって、入力段に FET を用いたオペレーショナルアンプが必要である。この場合、入力バイアス電流は 10~100 pA であるから上記の場合 $10^2 \sim 10^3$ 秒である。この値でもなお不十分のように思えるが、実際に保持する必要な時間は 1 秒以下であるから誤差は十分に小さいといえる。なお、ダイオード D_4 は洩れ電流を少なくするためにその両端の電位差が零になるよう負帰還がかけられている。

消去信号は、後で述べるが、負のパルスを増幅器 A_3 の出力に生ぜしめ D_5 , D_6 , D_7 を通して C_1 に蓄えられた電荷を放電せしめるようにしてある。これは、 C_1 に高い正の電圧を保持せしめうようにするためには保持動作中 A_3 の出力は同様に高い正の電圧に保たなければならないが、その結果小さい信号を保持している時にはダイオード D_5 , D_6 , D_7 には高い逆電圧がかり洩れ電流の影響が大きな誤差となるため、特に洩れ電流が少なくなるよう 3 段としたものである。

4. 測定指令発生回路

通常 D. V. M. を外部制御で使う場合は 10 msec 位のパルスが必要であるが、問題はこの制御パルスを出すタイミングをどのようにして知るかということである。すなわち、入力信号が 1 つの極大値に達した時点ないしはその時点よりある時間遅らせてこのパルスを出せばよいが、入力が極大値に達したことを確実に知する方法をどのようにするかが問題である。

まず入力信号を微分してその微分信号の符号が変わる時点を何等かの方法で知り、これを極大値に達した時点と考える方法がある。

もう 1 つの方法は、入力信号と極大値保持回路の出力信号の絶対値を常に比較し、差が生じた場合に極値に達したと考える方法である。われわれは前者がパルスの雑音に幾分弱く誤動作の危険が多いという点で後者の方法を採用した。Fig. 4 はこの回路の構成を示すブロック図であり、同図右側に各部分の信号波形を模式的に示した。Fig. 4 の単安定マルチバイブレーターは D. V. M. のステップ応答時間を考慮して極大値通過後一定時間後に測定指令が出るように時定数を選んだ。

5. 消去信号発生回路

次々に到来する質量スペクトルを自動的にデジタル測定をしてゆくためには、入力信号を保持回路に保

Fig. 4. Block diagram of the maximum detector and measure command circuit, and their wave forms.

持し、極大値に達した所で前記の測定指令により測定が行なわれた後保持回路に保持された信号を自動的に消去し、次の測定に備えなければならない。

単純な方法として測定指令後一定時間をおいて消去を行なう方法も考えられるが、後で述べるレンジ切換えの必要な場合は測定所用時間が長くなるし磁界偏向型ではピークの幅も質量によって変わるため、必要な時間だけ信号を保持するよう回路を工夫しなければならない。ここで注意しなければならないことは、測定の終了とピークそのものが零となる時点との前後関係である。測定終了時に入力信号もすでに零となっている場合は測定終了でもって消去信号を発生すればよいが、もし測定が終了した時点でなお入力信号の裾が残っていると、消去を行なっても再びその時点の信号を保持してしまうので、次にこれより小さい極大値を持つ信号が来た場合には不都合がおこる。また、ここで使用した極大値検知の方法では、消去時点で残っていた

入力信号はその後で入力にさらに減少するため極大値と誤認されてしまう。

ところで、もし2本の隣あったスペクトル線の裾が重なりあって十分に分離していない時はどうであろうか。この場合、入力信号が零となっていなければ消去しないとするとまた不都合が生じる。すなわち、もし2つめのピークが先のものより低ければ、このピークに対し測定指令が出ない。そこで、1つの消去信号は入力信号が消失した時点ではなく、入力信号が極小値となった時点で出すことにした。さらに、もう1つの消去信号は D. V. M. による測定が終了した時点で出すことにした。前者を第1消去信号、後者を第2消去信号と呼ぶことにする。

この2つの消去信号の前後関係はピークの形と D. V. M. による測定所要時間によって変わるが、実際に保持値を消去するのに使用するのはこの2つの消去信号の中で時間的に後のものでなければならない。

Fig. 5 は消去信号発生回路のブロック図である。第1消去信号は入力信号を微分して高利得の増幅器で十分飽和するまで増幅した後再び微分し、これをトリガーとして単安定マルチバイブレーターを働かせて消去信号用パルスを作る。第2消去信号は D. V. M. から取り出した測定中信号(D. V. M. Busy)を微分し、これをトリガーとして第1消去信号と同様に単安定マルチバイブレーターを働かせて消去信号用パルスを作っている。これらの消去信号はそれぞれ第1、第2ゲート

回路を通るが、第1ゲート回路は測定中信号が存在する間は第1消去信号を阻止する回路であり、第2ゲート回路は入力信号の微分出力が負の期間（入力信号の絶対値が減少している期間）第2消去信号の通過を阻止する回路である。

各ゲートを通じた消去信号はOR回路で合成されるが、第1、第2消去信号を作る方法から考えて明らかなごとく、消去信号が2つのパルスになることはなく、また2つのパルスが重なることはあるがパルスの幅は変わらない。

第1ゲート回路は最初リニアークを用いた回路を試みたが、第1消去信号は入力信号の微分を用いているためノイズによる誤動作が時々出るので、測定中信号の存在する期間だけ阻止するゲートではなく、測定終了で閉回路となるが消去信号の通過が終了した時点で開路するものにした。このようにすることにより、先の測定が終って消去が完了してから次の測定が始まって終了するまで消去信号は完全に阻止されるので、誤動作の危険がなくなった。Fig. 6 はこのゲート回路の構成を示す図であり、セトリセットフリップフロップ回路を用いたものである。第1消去信号が阻止された場合でも消去動作が終了した時点でゲートは開路しなければならないから、第1消去信号と第2消去信号を先にOR回路で合成したものをこの第1ゲート回路を通すようにした。このようにして得られた消去信号は Fig. 3 の増幅器 A₃ の入力に導かれるが、消去

Fig. 5. Block diagram of the reset signal generator.

Fig. 6. Gate circuit for the reset signal.

信号は第3章でもふれたごとく正のバイアスがかかったものでなければならぬから、可変抵抗 R_{11} でこの値が設定できるようにした。なお、出力回路の R_8 は消去時の過渡的な振動を防ぐためのものである。

6. 自動レンジ

D. V. M. の自動レンジのものはいろいろ市販されており、リードリレーのような信頼性の高いリレーが普及してこの部分での故障はあまり無いようであるので、自動レンジの D. V. M. による質量スペクトルの測定がうまくできると非常に好都合である。

ただ、われわれが使用した自動レンジの D. V. M. を外部制御で使用する場合には、1つの測定指令を入れるだけでレンジ変更の必要のある場合もない場合も同

じように作動するといった便利なものでなく、1つの測定指令によって測定操作が行なわれその結果レンジが適正でない場合は数字はそのまま小数点のみが測定の終りに右または左へ移動して停止する。そこで次に同一の入力のままでもう一度測定指令を入れると、その新しく小数点が移動した状態が適正なレンジであれば正しい数値が出るし、依然として不適正であれば小数点はもう1つ移動して停止する。このような機構であるため、レンジが不適正の場合に1回目の測定が終った時点で消去信号が出ることは都合が悪い。また、このような場合には再測定指令を出さねばならない。

一方、D. V. M. はその測定の結果小数点をシフトアップないしはダウンする場合に、パルス信号を出す場所があるからそこからシグナルを取出してこれにより

Fig. 7. Schematic diagram of the measure command, print command and reset signal generator.

単安定マルチバイブレーターを働かせ、その出力を用いて小数点シフト信号に続く測定終了の信号を阻止するようにした。これが Fig. 7 の NAND ゲート G_1 である。 G_2 , G_3 は Fig. 6 に示したセットリセットフリップフロップ回路であり、 G_4 のゲートを制御している。したがって、消去信号のゲート (G_4) は小数点シフトの信号のない場合の測定終了時にのみ閉路し、これを通過した消去信号によって開路する。

小数点移動信号によってトリガーされる単安定マルチバイブレーターの出力はまた微分されて、その立上りに同期して生じるパルス信号は測定指令信号として使われ再測定の指令となる。

印字指令は D. V. M. から取り出されるが、小数点シフトのある場合は最終的な測定の結果のみプリントすればよいから、不必要な印字指令を阻止するために G_5 を設けた。なお、 G_6 は第 2 消去信号を入力信号が減少中は阻止するよう設けたゲートであり、 G_7 は第 1 消去信号と第 2 消去信号を OR 合成するための回路である。

7. 実験結果

7.1 動作範囲

質量分析計の出力信号は通常最大 30 V、最小 1 mV 位の範囲である。最大値はその増幅器の出しうる最大電圧できまり、FET を使った直結型のものでは電源電圧 ± 15 V、最大出力電圧 10 V 位である。一方、最小信号はアンプのノイズレベルできまる。したがって、この装置もこの入力電圧範囲内で動作することが望ましい。

われわれは回路をすべて ± 15 V の電源で動作するトランジスタ式のオペレーショナルアンプを使用したため、各部分の最大出力電圧は 10 V 程度である。例えば、極大値保持回路に保持しうる最大電圧は消去信号のバイアス電圧できまるが、バイアス電圧を深くするとそれだけ消去信号の振幅を大にしなければならない。実験結果では 10 V 程度まで保持しうるよう調整しうることがわかった。

最小電圧はこの場合やはりノイズレベルと関係するが、測定指令が出るために必要な最小保持信号があって、これ以下の入力電圧では測定指令が出ない。測定指令が出ないと消去信号も出ないため、このレベル以下の信号が入ると保持されたままになる。この測定指令を出しうる最小信号をより小さくするには Fig. 4 の

比較増幅器の利得を上げればよいが、動作が不安定になるので限度がある。特に、消去による過渡現象として保持回路が再充電されるという現象があり、1 mV 程度の信号が保持回路に残るため、それ以下の入力信号に対しては正しい値を与えない。また、雑音を信号と誤認してプリントアウトすると、ペンレコーダーのチャートを見るのと違って、その数値を見て雑音か信号かを判別することはむづかしい。したがって、ノイズレベルにあまり近い所まで動作することはかえって不都合である。この装置では測定されうる最小信号をほぼ 3 mV とした。

7.2 記録の精度と確度

われわれの使用した D. V. M. は 4 桁のもので通常有効数字は 4 桁であるが、最小単位が 0.1 mV であるから 100 mV あるいは 10 mV 以下の入力の場合にはそれぞれの有効数字は 3 桁および 2 桁となり、小さい入力の場合は当然精度は落ちる。一方、ペンレコーダーを使用した場合の読み取り精度はフルスケールで 1/1000 が限度であり、それ以下の振れの時はそれより悪くなる。また、入力信号の小さい時は D. V. M. の方が精度は落ちるが、実際の入力は 0.1~0.3 mV 位の雑音があるためペンレコーダーの場合の精度も落ちる。以上のことから総合的にみて D. V. M. を使用する方法が精度は高い。なお、D. V. M. にはもっと有効数字の多いものもあるが、入力信号の雑音を減らさない限り意味がない。次に確度であるが、これは D. V. M. の確度とこの入力信号保持装置の確度に分けられる。前者に関してはそれぞれのメーカーにおいてある一定の確度が保証されており、それは一応十分に高いものとして、保持回路の誤差がどれ位あるかを実測してみた。

まず、電池を信号源として消去回路を働かさずに階段状に入力電圧を変え、同一の D. V. M. で入力電圧と保持回路の出力電圧を読んだ結果をプロットしたのが Fig. 8 で、縦軸には入力電圧と保持出力の差をとっている。このグラフから入力と出力の間にほぼ 0.2% の系統的誤差を含んでいることがわかる。また、-0.2 mV 程度の一定値の誤差も含まれているようである。このような誤差は、保持回路のオフセット調整とゲインを正確に 1 に調整することにより小さくすることは可能であるが、ゲインが 1 以下になると入力よりも保持値が大となり、入力の大きい時にその誤差が測定指令信号を出しうる最小電圧を越え、測定指令が出る

Fig. 8. Difference between input voltage and peak memory output voltage measured by the identical D. V. M.

危険がある。

同一の入力信号を繰返し入れた時の誤差は、入力信号が 100 mV 程度の時末位の数字 (0.1 mV) で ± 1 程度であった。同一の信号を D. V. M. とペンレコーダーで記録し、数値化した値とを比較してみると、0.2 ~ 0.3% 程 D. V. M. の指示が大であったが、これは 2つの測定器の絶対値のずれによるものである。測定値のばらつきは 20 mV 以上では 0.5% 程度の範囲内にあった。これは主としてチャートの読み取りの誤差によるものと思われる。なお、20 mV 以下では D. V. M. の有効数字の減少によると思われる誤差が増大する。

電池を電源として可変抵抗を用いて任意のピーク高きの信号を入れ、入力電圧をペンレコーダーで記録し、保持回路の出力を D. V. M. で測定した結果を比較して誤差をパーセントでプロットしたのが Fig. 9 である。記入した実線は D. V. M. の指示の末位の数字が ± 1 だけちがった場合の計算上の誤差を示したもので、測定点がほぼこの線の間に入っていることから小さな入力での誤差は主としてこの D. V. M. の精度に起因する誤差と思われる。平均値が $+0.5\%$ あたりにあるのは

極大値保持回路と測定器の系統的誤差の和であり、入力の大きい所でもある程度の誤差があるのは主としてチャートの読み取り誤差であろう。

Fig. 10 は実際の質量分析計に接続して trans-2-Butene を流して測定した結果で、通常の方法によるレコーダーの記録とこの方法によるデジタル測定の結果を比較したものである。Fig. 9 と比較してみると誤差が増加している。その理由の 1 つはレコーダーをフルスケール 100 mV ないしはそれ以上で使用したため、20 ~ 30 mV 以下では読み取り誤差がかなり増大したことにもよるが、もう 1 つは入力信号に含まれるノイズの影響によるものと思われる。すなわち、チャート上で 1 mV 程度のノイズがみられるから、チャートから読んだピークの高きの誤差はかなり大きくなる可能性がある。この図に記入した実線は D. V. M. の数字の末位の数字の ± 2 による誤差の範囲を示したものである。

以上の結果から、このデジタル記録方法は数 mV から 10 V 位の入力範囲で十分にペンレコーダー記録以上の精度および確度で測定しうることがわかった。

Fig. 9. Percent error between input voltage measured by a pen-recorder and output voltage measured by the D.V.M. In this case, the input signal was supplied by a battery and the potentiometer.

Fig. 10. Percent error between input voltage measured by a pen-recorder and output voltage measured by the D.V.M. In this case, the input signal was real output of the mass spectrometer. Sample gas was trans-2-Butene.

質量スペクトルの簡単なデジタル記録方法

なお、回路的には表題にかかげた程簡単ではなくなったが、電子計算機を使うよりはやはり簡便ではないかと思われる。また、今後の問題としてどの位の速さの掃引まで追隨できるかといったことや、質量数も同時に記録しなければ完全ではないといった問題が残されている。特に質量数の記録の問題は、質量スペクトルが十分なフラットトップを持つよい装置であればある程ピークの中心を定めることが困難となり、質量数の誤差が大きくなるであろうと考えられる。

終りに本研究の推進にあたり、御支援をいただいた当社無線研究所所長城阪常務および当研究所杉原部長、デジタルボルトメーターをお貸しいただき使用方法に関し御教示いただいた松下通信工業(株)の松村課長、大倉主任に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 門田憲章・石田精一, 質量分析, No. 10, 25 (1958).
- 2) 鈎三郎・堀田幸吉, 質量分析, 11, 155 (1964).
- 3) Applications Manual for Operational Amplifiers
Philbrick/Nexus Research (1968).