電子計算機による固体質量スペクトルの会話形データ解析

Conversational Data Processing of Spark Source Mass Spectra on Photoplate by Computer

中 村 信 雄*・貝 義 昭*・小 西 文 弥*

NOBUO NAKAMURA, YOSHIKI KAI AND FUMIYA KONISHI

(1976年12月28日受理)

A conversational data processing system has been developed for the analysis of spark source mass spectra on a photoplate.

This is the hierarchy system with the IBM S/370 and the S/7. The S/7 is used for the data acquisition and the first data processing.

The calibration curve for the photoplate is based on the Hull empirical relationship, and the determination of ion intensity is calculated by the integration method of peak area intensity.

The time required for the quantitative analysis by this system is about one tenth of that by the conventional method.

1. 緒 言

スパーク形固体質量分析法は高 度分析法として高純度材料分析、微小部分分析、固体表面分析などに広く活用されている¹⁾。検出器として写真乾板を使用する場合、データ処理に多大な時間と労力を要し、偶然誤差や統計誤差が大きい。そこで、写真乾板法での迅速処理化と高精度化をはかるため、ミニコンによる専用解析システムが数多く開発されている。^{2)~5)}

筆者らは所内ラボラトリーオートメーションシステムを本解析に適用し、対話的なデータ収集とデータ解析を特長とした自動解析システムを開発した。そして、あらゆる材料や分析目的に適用するために柔軟性が高い解析プログラムとした。

以下、自動解析システムの概要と解析例について報告する。

2. 自動解析システム

2.1. ハードウェア構成

Fig. 1 にシステムのハードウェア構成を示す。これはIBM S/370とS/7のハイアラキーシステムで構成され、S/7は約40mlはなれたマイクロホトメータに接続されている。

S/7は生データの预处理と一時的な緩衝用である。実験終了と同時にデータはS/370にマルチプレクサを介して50KBPSで伝送され、IBM3340ミニディスクへ格納される。

伝送されたデータはTSS 端末より解析プログラムを起動させることにより解析され、結果をTSS 端末、ラインプリンタ、プロッタに出力する。

マイクロホトメータには理学電機製 MP-3, TSS 端末にはIBM-2741あるいはTTY ASR-33を用いた。

2.2. オペレーションボックスと操作手順

スペクトル測定用計測端末としてFig. 2 に示すオペ

* 松下電器産業(株) 中央研究所(守口市八雲中町3丁目15)

Central Research Laboratories, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. (3-15 Yagumonakamachi, Moriguchi, 570, Japan)

Fig. 1. Block diagram of on-line data processing system.

Fig. 2. Photograph of OP'BOX.

レーションボックス(以下OP'BOXと略す)をマイクロホトメータと併結して使用する。このOP'BOXには実験初期設定用の2種のロータリスイッチと、5個のプロセス割込みキー、実験条件設定用6個のファンクションキーとテンキーがある。さらに計算機(S/7)処理状態表示用として8個の表示ランプがある。実験者はこれらのスイッチ、キーおよびランプを用いて対話的にスペクトルの測定を行なう。

Fig. 3にはOP'BOXの操作手順とS/7のジョブ内容および表示ランプとの関係について処理フローを示す。

まず、OP'BOXのロータリスイッチを用いてデータ収集速度とS/7内のバックグラウンドで走るプログラ

ムの設定を行ない▼BEGIN▼の割込みをキーインする。データ収集速度は他の実験機器との同時多重データ収集ができる200点/秒以下のサンプリング速度で行ない、通常12.5~50点/秒を使用した。S/7ではこの割込みでジョブ設定プログラムが起動され、▼READY▼ランプが点灯される。つぎに解析目的により設定項目が異なるが、実験条件としてTable 1に示すマニュアルデータを設定し、キーインする。これらはファンクションキーとテンキーを用いて7桁以内にコード化し▼TRANS▼割込みのもとにBCDコードで平行転送される。これらのデータはS/7内で実験条件設定データとしてのコードチェックが行なわれた後、ディスクへ格納される。

Table 1 Data setting to computer system by OP'BOX.

Function Key	Data	Comments
A	3492763	Operator code No.
B	1250	Plate No.
C	56	Matrix element; Fe
D	3509	Exposure; 3.5×10^{-9} coulombs
E	25	Saturation transmittance $T_s = 2.5\%$
F	10115	Run No.; 10, Mass No.; 115
	3	Peak No. to be analyzed

データ収集は START 割込みにより開始され、

Fig. 3. Operation flow chart of the OP'BOX.

設定されたサンプリングレートにもとづき収集される。この生データは63データ単位でS/7のディスクヘ一時格納される。データ収集の停止は自動的あるいはマニュアル▼STOP▼割込みにより行なわれる。この▼STOP▼割込みによって格納されたデータが再びバックグラウンドエリアに読み出され、一次処理プログラムが実行される。

被測定ピークについてすべての測定が完了すると▼END▼をキーインする。その結果、ジョブ停止プログラムが起動され、一次処理されたデータおよび実験

条件用データはチャネルアタッチプログラムによりS/370のミニディスクへ伝送される。伝送が完了すると▼EOT▼ランプが点灯する。

Fig. 4 にS/370ディスクへ格納されたデータのリストの1部を示す。データには測定ごとに、00~99のファイル番号、測定日時、データ量が付加される。

2.3. データ収集モード

質量スペクトルの測定は通常、測定ミスを少なくし省力化するためシーケンシャルな自動制御方式が用いられる。しかし、筆者らは、ラボラトリーオートメーシ

```
l msmicr2* * * ( date
```

```

FILENAME FILETYPE FM FORMAT RECS BLOCKS DATE TIME
MSMICR20 SYS7 D1 F 256 377 121 9/25/76 11:44
MSMICR21 SYS7 D1 F 256 93 30 9/25/76 13:35
MSMICR22 SYS7 D1 F 256 607 195 9/25/76 15:01
MSMICR23 SYS7 D1 F 256 33 11 9/25/76 15:08
MSMICR24 SYS7 D1 F 256 372 120 9/25/76 16:06
MSMICR25 SYS7 D1 F 256 67 22 9/27/76 13:45
MSMICR26 SYS7 D1 F 256 127 41 9/27/76 14:00
MSMICR27 SYS7 D1 F 256 31 10 9/28/76 13:17
MSMICR28 SYS7 D1 F 256 347 112 9/28/76 13:56
MSMICR29 SYS7 D1 F 256 242 78 9/28/76 14:23
R; T=0.09/0.91 15:43:57

```

Fig.4. List of data stored in S/370 disk.

Table 2 Data acquisition mode

Mode	No. of peak to be analyzed	Identification of peak	Data reduction	'STOP' method of data acq.
A	Unfixed (all peaks detected)	Key-in mass No. (the high- est peak)	YES	Manual
B	1	Key-in mass No.	NO	Auto (No. of data is pre-setted)

ョンシステムのデータ収集モニタの関係上、実験者による手操作にもとづく測定方法とした。この方法ではピークの同定が確実であること、測定所要時間が比較的少なくすむこと、複雑な運行プログラムが不要であることなどの利点をもつ。しかし、被測定ピークが多数の場合、労力を必要とし、測定の操作ミスの可能性を考慮しなければならない。そこで、データ測定での効率化をはかるため、Table 2に示す2種のデータ収集モードを用意した。これは前記ファンクションキーとテンキーを用いて自由に設定することができる。

収集モード(A)では、被測定ピークがスズスペクトルのように連続的に存在する場合に適用し、多数のピーク群を1ブロックとして測定する。この場合、最大黒度を示すピークの質量数(m/e)を実験データとして入力し、他のピークの m/e を解析プログラムの中で同定する。

収集モード(B)では、あらかじめ選定したピークについて、狭い質量範囲だけ走査させ測定する。この場合の測定データ量は実験初期に設定される。データ収集の終了は設定されたデータ数の読み取りが終了すると自動的に停止される。ピークの m/e は測定ごとにキーインされる。測定データ内で複数個のピークが

検出された場合▼MULT▼ランプが点灯される。この場合、被測定ピーク番号を実験データとして入力し、対応するピークだけ、データ解析が行なわれる。

このように本システムは手操作による測定を基盤としており、操作ミスに対しては後述する解析プログラムの中のEDITモードにより修正する。

2.4. データ一次処理

データ一次処理プログラムは▼STOP▼割込みにより起動され、Fig. 5に示すデータ処理がS/7のバックグラウンドエリアで行なわれる。ここではスペクトル解析の前処理として(i) スムージング、ピーク検出などのピーク処理、(ii) 不要データの削除とデータ圧縮、(iii) 解析結果のファイルとOP'BOX側へのランプ表示などのジョブが行なわれる。データ収集モード(A)の場合、検出ピークの前後のデータ、すなわちバックグラウンド処理やピークディコンボリューション解析に必要なデータ量を抽出し、約 $\frac{1}{3}$ に圧縮する。

2.5. 会話形データ解析

S/370での二次処理はタイムシェアリングシステムVM/370-CMS⁶⁾を用いて会話形式によるデータ解析を行なう。これはFig. 6に示す「データ解析—結果表示—考察—指示要求」のループ解析である。ここでは、

Fig. 5. Flow chart of 1st data processing.

Fig. 6. Data flow of 2nd data processing.

(i) 解析パラメータの設定と修正, (ii) 異常データの発見と削除 (iii) 標準テーブルの作成, (iv) プログラムの変更と指示, などが行なわれ, 前記操作ミスによる修正も行なわれる。このように実験者は解析プロセスでのチェックポイントで結果を検討しながら実行を進める。この試行錯誤的な解析はコンピュータをブラックボックスとみなすのではなく, 極めて自由度が高いデータ処理法として多面的スペクトル解析に効果的である。

2.6. マスターブル

ピークの質量数は前記したようにOP'BOXより実験データとして入力される。しかし $^{50}\text{Ti}^+$, $^{50}\text{V}^+$, $^{50}\text{Cr}^+$

のように, 同一の m/e で異なった元素のイオンが存在する場合, 質量数だけのデータでは解析イオン種の選択はできない。そこで, 本システムでは使用頻度, 同位体数および同位体存在比などを考慮して, m/e を, 1~210の質量数に対し, 各イオン種をわりあて, 主マスターブルとして作成した。Fig. 7は格納されている主マスターブルの1部について, イオン種と質量数および同位体存在比を示す。しかし, このテーブルは固定的なものではなく必要に応じてFig. 8に示すEDITモードにより, 自由に修正し, 再作成できる。

例えばCdTeの測定の場合, 図に示すように変更する質量数に対して, 原子番号を入力することにより,

Element	Atomic No.	Mass No.	Mass (amu)	Rel.isotopic abundance
IN	49	115	114.90361	95.8400
SN	50	116	115.90219	14.2400
SN	50	117	116.90310	7.5700
SN	50	118	117.90205	24.0100
SN	50	119	118.90315	8.5800
SN	50	120	119.90220	32.9700
SB	51	121	120.90371	57.2500
SN	50	122	121.90347	4.7100
SB	51	123	122.90419	42.7500
SN	50	124	123.90524	5.9800
TE	52	125	124.90463	6.9900
TE	52	126	125.90388	18.7100
I	53	127	126.90466	100.0000
TE	52	128	127.90556	31.7900
XE	54	129	128.90475	26.4400
TE	52	130	129.90695	34.4900

Fig.7. A part of the data file of standard mass table.

```

EDIT OF MASS TABLE ?
y
WHERE (***/**,***/**,--- :MAX=10)
106/48,110/48,113/48,120/52,122/52
MASS NO=106   CD
MASS NO=110   CD
MASS NO=113   CD
MASS NO=120   TE
MASS NO=122   TE
GOOD ?
y
ANOTHER ?
y
WHERE (***/**,***/**,--- :MAX=10)
123/52,124/60,52
MASS NO=123   TE
MASS NO=124   TE
GOOD ?
y
ANOTHER ?
n

```

Fig.8. EDIT routine for a new mass table.

Fig. 7 に示した ^{116}Sn , ^{120}Sn , ^{124}Sn の同位体はそれぞれ ^{116}Cd , ^{120}Te , ^{124}Te に修正され以下のデータ解析は新マスターブルにもとづき実行される。このテーブルは解析が終了すると自動的に消去され、標準マスターブルだけが保存される。

3. 解析例と考察

3.1. 未知ピークの質量測定

化合物イオンや多電荷イオンが近接して存在する場合、ピークの同定に精密な質量測定が要求されることがある。そこで下記解析法により未知ピークの質量測定を行なう。

Mattauch-Herzog 二重収束形質量分析器では、質量 M 、電荷 Ne のイオンと磁場内での飛行距離 ρ_M との間には次式が成立する。⁷⁾

$$\rho_M = 2 \sqrt{VM/Ne} / H \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 H 、 V は磁場の強さおよび加速電圧。

乾板上の任意の点をデータ収集の開始点として、ピークまでの距離を x とすると式(1)は

$$x = k\sqrt{M} + a \dots\dots\dots (2)$$

で表わされる。 a は磁場入口から測定開始点までの距離、 k は $2\sqrt{V/Ne} \cdot H$ 、この結果、2 個以上の既知ピークを含めて被測定ピークを測定し、つぎの方法で未知ピークを解析する。すなわち、 n 個の既知のピークの測定データ (x_1, M_1) , (x_2, M_2) , $\dots$ (x_n, M_n) を求め最小二乗法により式(2)のパラメータの最確値 a と k を算出する。

本システムではデータ収集モード(A)で収集したデータを S/7 のバックグラウンドエリアでピークを検出した後、Fig. 9 に示すフローにもとづきデータ解析を行なう。既知ピークが多数存在している場合、標準ピークの組み合わせを変えることにより繰り返しデータ解析を行ない解析結果の再現性を求め信頼性を確認する。Fig. 10 には $^{16}\text{O}_2^+$ と $^{32}\text{S}^+$ との識別が不明確なピークについての解析例を示す。このようにして得たピークの測定値は定性用マスターブルの中の同一質量数のイオン種との質量差 ΔM が計算されピークの同定が完了する。このマスターブルは “Table of Atomic Masses”⁸⁾ から必要なイオン種のみ抜粋して作成した。

Fig. 9. Flow chart for mass determination of an unknown peak

3.2. イオン強度の測定

筆者らはイオン強度の測定に Hull の実験式⁹⁾ における写真乾板の乳剤パラメータを求め、ピークの面積積算法を用いた。これには同位体が多く、また同位体存在比が高範囲にある高純度スズを用いて露出量が異なる数本のスペクトルを撮影する。つぎに、ピークの透過率 T_i とその同位体存在比 A_i 、露出量 E_i を式(3)に適用し、最小二乗法で未知パラメータ R と K を算出する。

micro 02#ssms90
R; T=0.40/0.75 09:14:30

***** MASS DETERMINATION *****

*** EXP. CONDITION ***

DATE 1974: 7:25 15:15:24
ANALIST 3300350
PLATE NO 2178
SAMP.RATE 50.00PTS/SEC

*** PEAK NO. ; 10- 32 ***

NO.	COUNTS	D(MM)	T(%)
1	225	0.0	28.57
2	2252	2.703	36.88
3	5207	3.940	79.99
4	5255	0.064	72.56
5	6219	1.285	53.48
6	11938	7.625	82.24

KEY-IN MASS OF STD-1 (***-***-*****)
01-028.976492

KEY-IN MASS OF STD-2 (***-***-*****)
02-029.973758
ANOTHER ?

y
ONCE MORE (KEY-IN YES OR NO)
yes

KEY-IN MASS OF STD-3 (***-***-*****)
06-034.968853
ANOTHER ?
no

--- 28.976492 29.973758 34.968853

NO.	T(%)	MASS
1	28.57	28.976741
2	36.88	29.973452
3	79.99	31.456671
4	72.56	31.481060
5	53.48	31.972863
6	82.24	34.968910

----- M/E=32 -----

NO	ION	DIF.(AMU)
5	ZN(64)	2+ -0.0082923
5	S(32)	1+ -0.0007906
5	O2(16)	1+ 0.0169649
5	CH40	1+ 0.0532617

EDIT ?
yes

Fig. 10. Computer typeout of mass determination for m/e : 32 peak identification

$$Ii = Ei \cdot Ai = K \cdot \left(\frac{1 - Ti}{Ti - Ts} \right)^{\frac{1}{R}} \dots \dots \dots (3)$$

ここで Ts は実測して得た乾板の最大黒度を示す。

(3)式よりピークの T を I に変換し、バックグラウンド処理や必要に応じてピークのデコンボリューションを行ないイオン面積強度 Ia を式(4)で求める。

$$Ia = \sum_{t_1}^{t_2} Ii - Ib \dots \dots \dots (4)$$

t_1 , t_2 はピークの立上がり、立下がり点を、 Ib はバックグラウンド強度を示す。

3.3. 不純物解析

不純物元素の含有量測定には、測定誤差を小さくするため多数の同位体や露出量が異なるスペクトルを用いて元素ごとの検量線を作成する。

これには前記のイオン強度測定法をベースにピークの試料別分類 (1 乾板で最大 4 試料まで撮影できる), m/e の元素別分類を行ない, 各試料, 各元素ごとに検量線を求め含有量の計算が行なわれる。解析プログラムの概略フローを Fig. 11 に, 解析データのタイプアウト例 (一部) を Fig. 12 に示す。

図中「EDIT」で示される処理ルーチンは TSS 端末を用いた会話形データ解析であり, 解析結果を検討しながら指定フォーマットにもとづき, 簡単なコマンド「YES」, 「NO」, 「数字」を入力する。そして解析のフィードバックやデータの修正, 次の処理へと実行を進める。被測定ピークはデータ収集モード (B) を用いてアトランダムに測定するが, 図に示すように m/e 別に, Run No 別に整理, 作表されてタイプアウトされる。したがって, データの比較や異常データの発見は比較的容易である。分析結果はほぼ報告書の形で出力され, 元素ごとに解析ピーク点数と精度が明示される。

3.4. 測定精度

サンプリング点数を 50 点/秒として m/e が 23~32 の間に存在する 12 本のピーク群を 10 回繰返し測定して, ピーク位置の測定精度をつぎのように求めた。ピーク群の中から任意のピーク i とピーク j を用いて, ピーク間距離に相当するカウント数を求め, それぞれの標準偏差 σ を算出した。その結果を Fig. 13 に示す。これにはマイクロホトメータの電氣的安定性やスキャンスピードとサンプリングレートにもとづくデータ収集の測定誤差を含む。質量差を 2 (カウント数約 3,500 に相当) 以上とすると 0.03 % 以下の再現精度を示し, 前記未知ピークの解析や, ピーク面積強度測定のための測定精度としては満足できる結果を得た。

つぎに, 黒度が異なる多くのピークを用いて各々 10 回連続測定を行ない, 各ピークについて透過率 T , ピーク強度 I_p , ピーク面積強度 I_a の再現精度を調べた。それらの結果を Fig. 14 に示す。

Fig. 11. Flow chart for quantitative analysis.

ピークの透過率が13%以下および80%以上においては I_p と I_a の精度が急激に悪くなる。この主な理由としてマイクロホトメータによる測定誤差、ピーク解析における誤差が考えられる。ピーク強度が弱いスペクトルについては、バックグラウンドの影響が大きく、式(4)での m_1 , m_2 の設定誤差が直接精度に関与しているものとする。しかし、適当な黒度を示すピークについては C. V. 2% 以内であり、本分析法ではほとんど問題と

ならない。

イオン強度解析法での精度を調べるため、つぎの測定を行なった。すなわち、同じ写真乾板上に磁場を変えて約60本の垂鉛スペクトルを撮影し、同一乾板上のスペクトルより求めた乾板の乳剤パラメータを用いて、垂鉛スペクトルのイオン面積強度を算出した。そして、同位体 i と同位体 j とのイオン強度の相対値 A_i/A_j を求め、標準値との比較を行なった。その結果を Table

中村・貝・小西

*** SUPEKUTORU NO T(%) HYO ***

M/E	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15
23	****	****	43.4	73.9	****	****	****	****	64.7	37.0	****	****
24	****	****	35.8	55.7	****	****	****	****	64.7	****	****	****
28	****	****	****	****	****	36.5	33.7	****	****	****	****	****
29	****	****	24.9	43.5	****	****	****	****	49.5	30.5	****	****
30	****	****	30.0	52.4	****	****	****	****	53.5	36.3	****	****
31	15.7	36.3	****	****	****	****	****	****	****	65.8	35.4	18.0
35	****	****	****	****	68.2	****	60.1	****	****	****	****	****
37	****	****	36.1	50.0	****	****	****	60.0	39.2	****	****	****
39	33.2	64.2	85.8	****	****	****	****	****	****	****	66.2	****
40	51.5	78.3	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****
48	****	****	****	50.9	76.0	****	****	67.5	40.5	****	****	****
51	****	****	****	43.8	73.9	****	****	81.7	54.3	****	****	****
52	15.5	36.3	70.8	****	****	****	****	****	72.7	46.9	****	****
55	****	****	38.5	67.3	****	****	****	****	73.1	48.2	****	****
56	****	****	****	****	23.8	20.5	****	****	****	****	****	****
57	****	****	27.7	56.2	****	****	****	****	63.8	36.2	****	****
58	****	****	50.0	74.8	****	****	****	****	76.2	52.3	****	****
59	21.9	53.4	****	****	****	****	****	****	****	****	55.0	26.8
63	****	****	37.1	65.4	****	****	****	****	63.3	****	****	****
64	****	****	55.5	79.6	****	****	****	****	69.7	40.7	****	****
69	****	****	22.0	52.0	****	****	****	****	53.7	28.2	****	****
118	87.0	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****
120	81.9	****	****	****	****	****	****	****	****	****	****	83.4
207	81.2	74.0	****	****	****	****	****	****	****	****	****	79.1
208	68.9	60.4	****	****	****	****	****	****	****	****	****	68.9

SUPEKUTORUSU ; 88

***. EDIT ***

yes
KEY-IN M-*****/** OR P-****/ OR R-****/
WHERE AND HOW

p-01/1
NO.= 1 5- 23 43.40 OK ?

yes
ANOTHER ?

***** BUNSEKIKEKA *****

PLATE NO. 2338
SAMPLE AL

SAMPLE-1					SAMPLE-2				
ELE	PPMA	PPMW	CV	N	PPMA	PPMW	CV	N	
NA	11.1	9.5	6.6	2	17.8	15.2	2.5	2	
MG	30.8	27.7	10.5	2	31.3	28.2	****	1	
SI	865.8	901.2	10.0	5	756.1	787.1	10.3	5	
P	4.4	5.0	14.4	2	5.6	6.4	7.6	3	
CL	122.5	161.0	39.4	3	301.4	396.0	15.2	3	
K	2.2	3.2	16.2	3	2.1	3.1	****	1	
CA	0.8	1.2	6.8	2	0.0	0.0	****	0	
TI	45.1	80.0	16.5	2	100.4	178.2	10.2	2	
V	47.0	88.7	7.6	2	39.3	74.1	16.6	2	
CR	6.9	13.3	5.7	3	7.7	14.9	4.7	2	
MN	21.3	43.4	18.0	2	19.6	39.9	2.4	2	
FE	1415.5	2929.7	9.0	3	1454.1	3009.7	13.6	3	
NI	20.0	43.4	8.4	2	22.9	49.8	21.7	2	
CO	4.2	9.2	1.9	2	5.1	11.2	7.1	2	
CU	33.9	79.8	9.2	2	48.6	114.5	****	1	
ZN	23.9	58.0	5.7	2	52.5	127.2	13.9	2	
GA	80.1	207.0	15.1	2	83.8	216.6	7.8	2	
SN	1.1	4.8	4.8	2	1.7	7.6	****	1	
PB	2.9	22.1	3.4	2	3.0	22.8	3.9	2	

ANOTHER METHOD ?

no Fig.12. A part of computer typeout of impurity analysis

Fig.13. Distance (average value in counts) between two peaks vs. standard deviation (n=10)

Fig. 14. Relation between T_p and reproducibility (C. V.)
C. V. calculated from ten values measured for same peak.

Table 3 A comparison of determined and standard values for ratio of relative isotopic abundance.

Zinc isotope (i)	Zinc isotope (j)	Ai/Aj		C. V. (%)	n
		Anal.	Std.		
64	66	1.66	1.76	6.44	58
64	67	10.41	11.90	10.16	32
66	67	6.80	6.77	7.16	32
68	67	4.59	4.52	5.51	32
64	68	2.34	2.63	8.40	56
66	68	1.50	1.50	5.86	58

3に示す。

ここで、透過率が90%以上の黒度が小さいピークについては検討から省いた。 ^{64}Zn と他の同位体との相対値は標準値にくらべ少し小さい値を示す。これは式(3)でのパラメータ R と T_s の測定誤差あるいは、スズによる乳剤パラメータと亜鉛でのパラメータの違いによるためと考えられる。また再現精度は乳剤の偏析(乾板のほぼ $\frac{1}{4}$ の面積にスペクトルを撮影)を含めた測定結果の変動を示す。

通常の分析での再現精度を求めるため、鉄鋼標準試料を用いて同一撮影条件下で12回くり返し測定を行なった。不純物元素についてピーク強度 I_p 、半値幅法⁹⁾による面積強度 $I_p \times \Delta W$ 、ピーク面積強度 I_a を測定し、

それぞれの再現精度を調べた。結果をTable 4に示す。ここで、ピークの透過率が10%以下90%以上および、多電荷イオンによる重なりが認められる元素については測定を省いた。この精度には写真乾板法に起因する誤差のほかに、試料中の不純物元素の偏析、放電時のイオン生成率の変動が含まれている。1~10ppmレベルの微量元素、とくに、Ce, La, Ndなどの希土類元素の再現精度が悪い。しかし、上記の3解析法を比較した場合、再現精度の平均値はそれぞれ14.9%, 14.4%, 12.9%であり、自動解析法が最も良い結果を得た。一般に、スペクトル測定時間内での電氣的安定性やイオンの空間電荷による線幅の広がりやピークごとに異なる。したがって面積積分法が再現性においてすぐれた結果を示したものと考えられる。

4. 結 言

会話形式を主体とした解析システムを開発し、あらゆる材料分析に適用して本法の有効活用を図った。本システムの特徴を要約すると、

(1) ミクロホトメータによる写真乾板上の質量スペクトルの測定は自動制御方式でないため労力を要する。しかし、解析目的や被測定スペクトルの特性に応じて、2つのデータ収集モードを使いわけることにより、測定の効率化を図ることができた。筆者らは同じ乾板上に数試料を撮影したり、磁場を変えて異なった位置に

Table 4. Comparison of reproducibility of analytical values in standard iron sample

Ip; peak intensity
 $I_p \times \Delta W$; area intensity by half width method
 I_a ; integrated area intensity

Sample; NBS-1261

Element	M/e	Std. value*	T_p (%)	C. V. (%)**		
				I_p	$I_p \times \Delta W$	I_a
S	33	0.017	19~26	13.8	14.0	11.6
Δ Ti	48	0.020	42~58	14.9	11.2	7.8
Δ V	51	0.011	69~79	14.8	13.0	11.2
Δ Cr	53	0.69	30~38	7.9	12.2	7.3
Δ Co	59	0.30	66~75	9.0	13.3	11.8
Δ Ni	62	1.99	43~48	6.0	10.5	8.0
Δ Cu	63	0.042	53~60	6.7	8.8	9.2
Zn	66	0.0001	71~81	12.4	12.6	11.6
Δ As	75	0.017	43~58	14.5	14.7	13.8
Se	82	0.004	19~25	11.7	12.8	9.6
Zr	91	0.009	21~29	16.6	18.9	15.6
Δ Mo	98	0.19	59~67	8.5	11.2	9.0
Ag	107	0.0004	40~46	8.4	7.2	9.3
Sn	117	0.011	19~26	13.9	8.4	8.2
Te	130	0.0006	42~51	9.4	13.7	10.9
La	139	0.0004	38~59	25.2	22.4	22.0
Ce	140	0.0013	12~27	33.3	26.7	22.5
Nd	142	0.0003	51~73	31.0	24.2	26.4
W	182	0.015	32~47	19.1	16.2	20.4
Bi	209	0.0004	60~66	20.1	16.2	15.5

* wt%

** calculated from twelve results obtained from twelve spectra repeatedly taken at 1.0×10^{-8} coulombs (Δ ; 1.0×10^{-10}) across one plate.

撮影することがある。実験の標準化を行なわないであらゆる目的に適用させるためには本システムは効率的である。

(2) バックグラウンドの補正、積分法によるピーク面積測定などの自動化は偶然誤差を縮小させ、精度が向上した。また、不純物分析での解析時間は従来の手作業に比べ、約 $\frac{1}{10}$ に迅速化された。

(3) 本システムでは多量な測定データのファイル管理が容易であり、同一データの繰り返し解析ができる。また、実時間解析をとくに必要としない本法においてCMSを用いた会話形データ解析はデータのチェックや解析手法の選択など、プログラムの自由度を高める。そして、効率的なスペクトル解析を行なうには有効な手法である。

終りに、本研究を行なうにあたりご支援をいただいた当社中央研究所伊賀所次長およびシステム開発にあ

たり多大なご助力をいただいた当社技術助成センタ森原氏に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. J. Ahearn, "Mass Spectrometric Analysis of Solids", Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-Newyork (1966).
- 2) J. R. Woolston, RCA Review, 26, 539 (1965).
- 3) 渡辺, 化学の領域, 26, 119 (1972).
- 4) E. J. Millett, J. A. Morice and J. B. Clegg, *Int. Journal of Mass Spectro. and Ion Physics*, 13, (1974).
- 5) D. Stuerer, *Int. Journal of Mass Spectro. and Ion Physics*, 20, 387 (1976).
- 6) 栗倉他, 第13回全国IBM研究会議記念論文集, 455 (1975).
- 7) J. Mattauch and R. Herzog, *Z. Physik*, 89, 786 (1934).
- 8) J. W. Guthrie, "Table of Atomic Masses" (1963).
- 9) G. W. Hull, Proc. Ann. Conf. Mass Spectrosc. Applied Topics. 10th (1963).
- 10) E. B. Owens and N. A. Giardino, *Anal. Chem.*, 35, 1172 (1963).