

質量分析計へのマイクロコンピュータの応用

藤井 清志*・平尾 良光**・馬淵 久夫

1. 緒 言

質量分析計からの出力をコンピュータで読みとることは、アメリカでは通常のこととなっており、U. S. G. S. (米国地質調査所) の M. Tatsumoto, C. I. T. (カリフォルニア工科大学) の G. Wasserburg, L. Silver, C. Patterson, N. B. S. (米国標準度量衡局) の E. Catanzaro, I. Barnes ら、その他でマイクロコンピュータから大型計算機まで動員して計算させている。しかしながら日本では質量分析計自体が普及しておらず、いまだにチャートに書かせ、目で読むことが普通である。本研究ではマイクロコンピュータを用いて、質量分析計からの出力を読みとり、計算することを自動化することを目標とした。

2. プログラミング法

2.1) のように計画をたて、2.2) のように実行した。

2.1) プログラミング作業の計画

2.1.1) 機器の理解

- イ) 質量分析計からの出力の理解
- ロ) アナログーデジタル変換回路の理解
- ハ) マイクロコンピュータの能力の理解

2.1.2) プログラミング

- イ) 質量分析計の出力読みとり方式
- ロ) バックグラウンド計算方式
- ハ) ピークの高さの計算方式
- ニ) バックグラウンドーピーク連続読みとり方式とデータ処理

2.2) プログラミング作業

2.2.1) 機器の理解

イ) 質量分析計からの出力

日本電子社製 JMS-05 RB 型固体質量分析計からの出力は、直接のイオン電流量を、あるいはこのイオン流を電子増倍管で受信し、増幅した電流量を振動容量型電流計で増幅し、10 mV および 1 V のアナログ出力としている。この 10 mV 出力の方をチャートに書かせるために用い、1 V の出力の方を HP 3455 型のアナログーデジタル変換器 (A-D Conv. と略す) を通してデジタル量をコンピュータへ読みとらせるようにした。

ロ) アナログーデジタル変換回路

A-D Conv. としてヒューレットパッカード社製 HP 3455 を用いた。この A-D Conv. の本来の使用法および能力は解説書に詳しく述べられているので、ここには本研究に必要な個所を記述する。

この A-D Conv. は 5 桁の数値を最大速度で 20 ミリ秒毎にデジタル化して送り出すことがで

* 苫小牧工業高等専門学校：東京国立文化財研究所昭和53年度招へい研究員

** 青山学院大学理工学部

きる。しかし、コンピューターの受信が約40ミリ秒毎である。またこの A-D Conv. には自動的に零点を補正する回路があるが、～150ミリ秒と遅い。さらに高精度を得るために、6桁読み出しの回路もあるが、～250ミリ秒と遅いのでこれらは用いなかった。

ハ) マイクロコンピューターの能力

本研究に用いたマイクロコンピューターはヒューレットパッカード社製の HP 9825 A である。本機の能力範囲については説明書に詳しいので省略し、本研究において必要部分について述べる。

本機には拡張メモリーが付加されており、16,384バイトのプログラミングおよびメモリーが可能である。数字については1個の数値について8バイトを必要とする。いろいろな機能のため約4,000バイトが消費され、実際に用い得るのは約12,000バイトのプログラミングステップである。この全ステップは磁気テープに記録することができ、1本のテープに12,000バイトの長さのものを片面14個ファイルすることができる。

プログラム実行の速度は次のようである。

加 減 算	< 1 ミリ秒
乗 除 算	～ 1 ミリ秒
if 文, 判断	～ 4 ミリ秒
デジタル化した数値の読みとり	～ 20 ミリ秒
読みとり後記録まで	～ 40 ミリ秒
数値の打出し	～ 300 ミリ秒

このことは、例えば読みとり後記録するまで～40ミリ秒とは、A-D Conv. が～20ミリ秒毎にデジタルに読み出している数値の1つをコンピューターが記憶し、次の数値を読み込むまでに～40ミリ秒かかるということである。そしてこの40ミリ秒の間に、加減算なら40以上、乗除算なら約40、if 文の判断なら最大10個はできるということを示している。言い換れば1秒間に約25個のデジタル化した数値を計算あるいは判断できるということを示している。

2.2.2) プログラミング

イ) 質量分析計の出力読みとり方式

質量分析計からの出力を40ミリ秒毎に受けていると、バックグラウンドおよびピーク値のノイズによる不安定性を反映して、かえって一つ一つの信号としての意味がなくなり、各種判断をさせにくかった。それ故、3つあるいは5つの信号を平均化して用いると、各種判断（ピーク値、スロープ時、バックグラウンド値等の判断）を非常にはっきり行うことができた。質量分析計を通常でスキャンニングし、データを得る時には3つの信号の複合値とすると良く、ゆっくりデータを得る時には5つの信号の複合値とするとさらに精度が上がることを確認した。即ちプログラミング—1に示す方式をピーク読みとりの基礎とした。プログラミング—①でr11というメモリーを3又は5とすることで、コンピューターの計算する1個の入力値とした。これをパルスと称する。

ロ) バックグラウンドの計算方式

バックグラウンドの判定は、ピークを越えた後、パルス値の減少が7個以上続き、且つ0.15 V以下の値になった時とした。そしてバックグラウンド判定のプログラムへ進む。このプログラム内では前のパルス値と次のパルス値との差を計算し、最も小さなパルス値2個を判別して、この2パルスの平均値をバックグラウンドと定めた。

この方法でバックグラウンドを精度良く読みとることができた。これをプログラミング—②に示した。

プログラミング①

```

139: "25":
140: 0→B→D;r0→r1
    C→E
141: red 722,A;
    A+B→B;1+D→D
142: sto -1;if
    D=r1;sto +1
143: B/r1;→r0;1+
    C→C;ret

```

プログラミング②

BACK GROUND-I

```

0: prt "BACK
  GROUND "
1: 0→r3
2: dim A[0:500]
3: dim A,B,C,D,
  J,N,P,U
4: 0→N;sto
5: esb "B"
6: esb "B"
7: sto -1;if
  r0<r1;sto +1
8: 1+N→N
9: sto -3;if
  N=4;sto +1
10: r1→r3;r0→r2;
  0→P
11: esb "B"
12: sto +3;if
  r0>r2;sto +1;
  if r0>r3;sto +2
13: r0→r3
14: 1+P→P;sto +4
15: sto +2;if
  P#0;sto +1
16: P-1→P
17: r2→r3;r0→r2
18: sto -7;if
  P=4;sto +1
19: (r2+r3)/2→U;
  fxd 6;prt U
20: beep;sto 4
21: "B":
22: 0→B→D;r0→r1
23: red 722,A;A+
  B→B;1+D→D
24: sto -1;if
  D=5;sto +1
25: B/5→r0→A[C];
  1+C→C;ret
26: "C":
27: fxd 6;prt
  A[J];1+J→J
28: sto -1;if
  J=C;sto +1
29: spc 2;end

```

プログラミング③

PEAK READING-I

```

0: prt "PEAK
  READING-1"
1: "A":
2: dim A[0:500]
3: dim B[10]
4: dim C[10]
5: dim A,B,C,D,
  I,J,K,L,N,P,W
6: 0→r10→A→B→C→D
  →I→K→L→N→P→W;
  1→J
7: sto
8: esb "E"
9: esb "E"
10: sto -1;if
  r0>r1;sto +1
  11: 1+P→P
12: sto -3;if
  P=10;sto +1
13: 1→J;2→N
14: "B":
15: esb "E"
16: sto +2;if
  r0>=.97r1;sto +
  1;if r0>1.03r1;
  sto -1
17: r0+r1→B[J];
  2→C[J];sto "C"
18: 1+N→N
19: sto -4;if
  N=5;sto "F"
20: "C":
21: esb "E"
22: sto +2;if
  r0>=.97B[J]/
  C[J];sto +1;if
  r0>1.03B[J]/
  C[J];sto +2
23: r0+B[J]→B[J]
  ;1+C[J]→C[J];
  sto -2
24: esb "E"
25: sto "D";if
  r0>=.97B[J]/
  C[J];sto +1;if
  r0>1.03B[J]/
  C[J];sto "D"
26: r0+B[J]→B[J]
  ;1+C[J]→C[J];
  sto -5
27: "D":
28: 1+J→J
29: sto +2;if
  r0>=.97r1;sto +
  1;if r0>1.03r1;
  sto +2
30: r0+r1→B[J];
  2→C[J];sto "C"
31: sto "B";if
  J=1;sto "F"

```

```

32: "E":
33: 0→B→D;r0→r1
34: red 722,A;A+
  B→B;1+D→D
35: sto -1;if
  D=3;sto +1
36: B/3→r0;1+
  C→C;ret
37: "F":
38: beep
39: 0→r4→r5→r6→r
  7;1→K
40: sto +2;if
  J=1;sto +2
41: prt "TOO
  BAD,J=",J;sto 6
42: sto +2;if
  C[K]>=3;sto +1
43: B[K]+r4→r4;
  C[K]+r5→r5
44: 1+K→K
45: sto -3;if
  K=J;sto +1
46: 1+K;0→I
47: sto +3;if
  C[K]>=3;sto +1
48: sto +2;if
  B[K]/C[K]>=.97r
  4/r5;sto +1;if
  B[K]/C[K]>1.03r
  4/r5;sto +2
49: B[K]+r6→r6;
  C[K]+r7→r7;1+
  I→I
50: 1+K→K
51: sto -4;if
  K=J;sto +1
52: sto +7;if
  I=0;sto +1
53: 1→K
54: B[K]+r4→r4;
  C[K]+r5→r5
55: 1+K→K
56: sto -2;if
  K=J;sto +1
57: r4/r5→W;fxd
  6;prt "BAD PEAK
  ,W=",W
58: prt "# of
  SET=",J-1;spc
  2;sto 6
59: r6/r7→W;fxd
  6;prt "GOOD
  PEAK,W=",W;prt
  "I=",I;spc 2;
  sto 6

```

プログラミング④

```

0: "00":
1: prt "LEAD
  ISOTOPE"
2: prt " (FOU
  R PEAKS)"
3: prt "TAPE 1-
  0: No.1"
4: 0+r60
5: dim A,B,C,D,
  E,F,G,H,I,J,K,
  L,M,N,O,P,Q,R,
  S,T,U,V,W,X,Y,Z
6: dim B[10],
  C[10],D[11],
  E[8],F[8],G[30,
  4],I[5],J[10],
  K[4,6],L[30],
  M[30]
7: 204+I[1];206+
  I[2];207+I[3];
  208+I[4];0+I[5]
  ;ldk 2
8: "01A":
9: fxd 0;spc 1;
  prt "DATE"
10: cfa 13;ent
  "YEAR,MONTH,
  DAY",r21
11: if fl=13;
  sto -1
12: prt r21;prt
  "OPERATOR"
13: cfa 13;ent
  "YOUR NUMBER",
  r20
14: if fl=13;
  sto -1
15: asb "02"
16: prt "CODE"
17: cfa 13;ent
  "CODE",r22
18: if fl=13;
  sto -1
19: prt r22;prt
  "LAB.BOOK"
20: cfa 13;ent
  "LAB.BOOK",r23
21: if fl=13;
  sto -1
22: prt r23;spc
  2;prt "SET #"
23: cfa 13;ent
  "SET #",r24
24: if fl=13;
  sto -1
25: prt r24
26: "01B":
27: prt "FIL.CUR
  RENT (A)"
28: cfa 13;ent
  "AMP.",r25
29: if fl=13;
  sto -1
30: fxd 2;prt
  r25;prt "DETECT
  OR"
31: cfa 13;ent
  "0=E.M.:1=F.C."
  ,r26
32: if fl=13;
  sto -1
33: asb "03";if
  r26#0;asb "04";
  if r26#1;sto -2
34: prt "READING
  CONDX."
35: cfa 13;ent
  "0=AUTO.:1=MANU
  .",r27;if fl=13
  ;0+r27
36: asb "05";if
  r27#0;asb "06";
  if r27#1;sto -1
37: cfa 0;cfa 1;
  sfa 10;cfa 12;
  0+C;1+J+K+N;
  spc 1;dsp "READ
  Y FOR START";
  sto
38: sto "10"
39: "02":
40: if r20=0;
  prt " HISAO
  MABUCHI";ret
41: if r20=1;
  prt "YOSHIMITSU
  HIRAO";ret
42: if r20=2;
  prt " HISAKO
  NAKAMURA";ret
43: if r20=3;
  prt " HIROMI
  YAMAHATA";ret
44: if r20=4;
  prt " OSAMU
  KAWAKAMI";ret
45: prt "
  GUEST";ret
46: "03":
47: prt "
  MULTIPLIER";
  ret
48: "04":
49: prt "
  FARADAY CAGE";
  ret
50: "05":
51: prt "
  AUTOMATIC";.97+
  r8;1.03+r9;3+r1
  0+r11+r12;.15+r
  14;ret
52: "06":
53: prt "
  MANUAL";prt
  " PULSE RANGE";
  cfa 13
54: ent "%",r12;
  if fl=13;3+r12
55: 1-.01r12+r8;
  1+.01r12+r9;
  fxd 0;prt r12;
  prt " PULSE
  SET RANGE"
56: ent "%",r10;
  if fl=13;3+r10
57: prt r10;prt
  " # OF ELEMENT
  PULSE";ent "HOW
  MANY PULSE?";
  r11
58: if fl=13;
  3+r11
59: prt r11;prt
  " THRESHOLD
  LEVEL";ent "VOL
  T",r14;if fl=13
  ;.15+r14
60: fxd 2;prt
  r14;ret
61: "10":
62: if fl=0;sto
  "33"
63: if fl=10;
  7+N;sto +6
64: asb "25"
65: asb "25"
66: if fl=0;sto
  "33"
67: if r0>=r1;
  sto -2
68: N+1+N
69: if N#7;sto -
  4
70: asb "25"
71: if fl=0;sto
  "33"
72: if r0>=r14;
  sto -2
73: asb "25"
74: sto -4;if
  r0<r14;sto +1;
  if r0<r1;sto +2
75: r0+r2;r1+r3;
  E+G;C+F;O+P;
  sto +2
76: r0+r3;r1+r2;
  E+F;C+G;O+P
77: asb "25"
78: if fl=0;sto
  "33"
79: sto +2;if
  r0<=r3;sto +1;
  if r0<=r2;sto +
  4;if P#0;sto +3
80: r0+r3;C+G
81: P+1+P;sto +3
82: P-1+P
83: r2+r3;r0+r2;
  F+G;C+F
84: sto -7;if
  P=4;sto +2;if
  fl=10;sto +1
85: (r2+r3)/2+U;
  (F+G)/2+V;sto
  "20"
86: (r2+r3)/2+Y;
  (F+G)/2+Z;sto
  "30"
87: "20":
88: asb "25"
89: if fl=0;sto
  "33"
90: if r0<=r1;
  sto -2
91: P+1+P
92: if P#10;sto
  -4
93: asb "25"
94: if fl=0;sto
  "33"
95: sto -2;if
  r0>=r14;asb
  "25"
96: if r0<r14;
  sto -3
97: "21":
98: 1+H;0+N
99: "21-1":
100: asb "25"
101: if fl=0;
  sto "33"
102: sto -2;if
  r0<=r1+r9;sto +
  2;if r0<r1+r8;
  sto +1;if fl=0;
  sto "33"
103: N+1+N;sto -
  3;if N=5;sto
  "24"
104: if r0<r14;
  sto -4
105: r0+r1+B[1];
  2+C[1];C-1+D[1]
106: "22":
107: asb "25"
108: if fl=0;
  sto "33"
109: sto +3;if
  r0>=r8B[1]/C[1]
  ;sto +1;if r0>r
  9B[1]/C[1];sto
  +4
110: if r0<r14;
  sto +3
111: r0+B[1]+B[1]
  ;1+C[1]+C[1];
  sto -4
112: 1+N
113: asb "25"
114: sto +3;if
  r0>=r8B[1]/C[1]
  ;sto +1;if r0>r
  9B[1]/C[1];sto
  +6
115: if r0<r14;
  sto +5
116: r0+B[1]+B[1]
  ;1+C[1]+C[1];
  sto -9
117: N+1+N
118: "23":
119: H+1+H
120: sto "24";
  if H#11;sto
  "21-1";if r0>=
  1+r8;sto +1;if
  r0>r1+r9;sto
  "21"
121: if r0<r14;
  sto "21-1"
122: r0+r1+B[1]
  ;2+C[1];sto "22"

```

```

123: "24":
124: 0→r4→r5→r6→
r7→I1→L;sto +
1; if H#1;sto +
2; if H#11;sto +
3
125: 100→M;C-
6→X;1→N;cf# 10;
sto "10"
126: C-6→D[H];
sto +2
127: C-2→D[H]
128: if C[L1]>=3;
B[L1]+r4→r4;C[L1]
+r5→r5
129: L+1→L; if
L#H;sto -1
130: 0→I1;1→L
131: sto +2; if
C[L1]>=3;sto +1;
if B[L1]/C[L1]<(1
-.01r10)r4/r5;
sto +2
132: if B[L1]/
C[L1]<=(1+.01r10)
r4/r5;B[L1]+
r6+r6;C[L1]+r7→r
7;I1→I
133: L+1→L;sto -
2; if L=H;sto +
1; if I=0;sto +
4; if r5=0;sto +
2
134: r6/r7→M;
(D[1]+D[H])/
2→X;1→N;cf# 10;
sto "10"
135: 1→L
136: B[L1]+r4→r4;
C[L1]+r5→r5;L+
1→L; if L#H;sto
+0
137: r4/r5→M;
(D[1]+D[H])/
2→X;1→N;cf# 10;
sto "10"
138: "25":
139: 0→B→0; r0→r1
;C→E
140: rad 722;A;
A+B→B;1→D→D
141: sto -1; if
B=r11;sto +1
142: B/r11→r0;1+
C→C;ret
143: "30":
144: W-(UX-XY+
VY-UZ)/(V-Z)→E[
K];X→F[K];V→T;
Y→U;Z→V;K+1→K;
1→H;4→P;beep
145: sto "20";
if K#3;sto "20"
; if K#4;sto
"20"; if K#5;
sto "20"; if
K#6;sto +1
146: sto "20";
if K#7;sto "31"
; if K#9;sto +1;
if K#2;sto +2;
if K#8;sto +3
147: 18.48r11(2-
T)→r13;int(.44(
Z-T))+C→C;sf#
10;wait r13;
beep;sto "10"
148: 33.6r11(2-
T)→r13;int(.8(2
-T))+C→C;sf#
10;wait r13;
beep;sto "10"
149: .prt "ERROR
in LBL30";end
150: "31":
151: if fl#0;
sto "33"
152: (F[4]+F[5])
/2→M
153: (E[1]M-E[8]
M+F[1]E[9]-F[8]
E[1])/ (F[1]-
F[8])→G[J,1]
154: (E[2]M-E[7]
M+F[2]E[7]-F[7]
E[2])/ (F[2]-
F[7])→G[J,2]
155: (E[3]M-E[6]
M+F[3]E[6]-F[6]
E[3])/ (F[3]-
F[6])→G[J,3]
156: (E[4]M-E[5]
M+F[4]E[5]-F[5]
E[4])/ (F[4]-
F[5])→G[J,4]
157: if J=30;
sf# 12
158: if fl#12;
sto "40"
159: J+1→J;1→K;
0→C→V;4→P;beep;
sto "20"; if
fl#0;sto "33"
160: "33":
161: 100→G[J,
1]→G[J,2]→G[J,
3]→G[J,4]; if
J=30;sf# 12
162: if fl#12;
sto "40"
163: J+1→J;1→K→N
;0→C;cf# 0;sf#
10;dsp "THIS
SET WAS CANCELLED"
;sto
164: sto "10"
165: "40":
166: if fl#1;
sto "41A"
167: spc 1;prt
"CORRECTED PEAK
";ifxd 0;prt "#
OF RATIO";J;
spc 1;1→r30
168: 1→r31; ifxd
0;prt I[r30]
169: fxd 6;prt
G[r31,r30];r31+
1→r31; if r31#J+
1;sto +0
170: r30+1→r30;
spc 1;sto -2;
if I[r30]=0;
sto "41B"; if
J=1;sto +1
171: sto "41B";
if fl#1;sto +2
172: "41A":
173: prt "ONLY
ONE RATIO";spc
1; ifxd 0;prt
"SET #";r24;
fxd 6
174: prt "208/
206=";G[1,4]/
G[1,2];prt "207
/206=";G[1,3]/
G[1,2]
175: prt "206/
204=";G[1,2]/
G[1,1];cf# 0;
cf# 1;sf# 10;
cf# 12
176: 0→C;1→J→K→N
;1→r24→r24;dsp
"READY FOR NEXT
SET";sto ;sto
"10"
177: "41B":
178: spc 1;prt
"RAW RATIO";
fxd 6
179: spc 1;prt
"208/206";4→r30
;sto +2
180: spc 1;prt
"207/206";sto +
1
181: 0→J[1]→J[2]
→J[3]→J[4]→J[5]
→J[6]→J[7]→J[8]
;1→r31
182: esb "41C"
183: if G[r31,
r30]>10;prt "
XXXXXXXX"
;0→L[r31];sto +
3
184: if G[r31,
2]=0;prt "
XXXXXXXX";
0→L[r31];sto +3
185: G[r31,r30]/
G[r31,2]→L[r31]
→M[r31];prt
M[r31];esb "50A"
"
186: 1→r31→r31;
sto +1; if r31#J
+1;sto -4
187: esb "51A"
188: esb "52A"
189: sto +1; if
r33#0;sto -2;
if r33>=4;sto -
1
190: esb "52B"
191: sto +4; if
r38#0;esb "53B"
; if r38>=2;sto
-1
192: esb "50A"
193: esb "51A"
194: sto -4
195: r30-1→r30;
J[4]→K[1,r30];
J[5]→K[2,r30];
J[6]→K[3,r30];
J[7]→K[4,r30]
196: if r30=3;
sto -16
197: spc 1;prt
"206/204"
198: 0→J[1]→J[2]
→J[3]→J[4]→J[5]
→J[6]→J[7]→J[8]
;1→r31
199: esb "41C"
200: if G[r31,
r30]>10;prt "
XXXXXXXX"
;0→L[r31];sto +
3
201: if G[r31,
2]=0;prt "
XXXXXXXX";
0→L[r31];sto +2
202: G[r31,2]/
G[r31,1]→L[r31]
→M[r31]; ifxd 6;
prt M[r31];esb
"50A"
203: 1→r31→r31;
sto +1; if r31#J
+1;sto -4
204: esb "51A"
205: esb "52A"
206: sto +1; if
r33#0;sto -2;
if r33>=4;sto -
1
207: esb "52B"
208: sto +4; if
r38#0;esb "53B"
; if r38>=2;sto
-1
209: esb "50A"
210: esb "51A"
211: sto -4
212: J[4]→K[1,
1];J[5]→K[2,1];
J[6]→K[3,1];
J[7]→K[4,1]
213: ent "XXX/
204;NEED? 0=NO;
1=YES";r34;sto
+1; if fl#13;
sto +0
214: sto "42";
if r34#0;sto -
1; if r34=1;sto
+1
215: spc 1;prt
"206/204";4→r30
;sto +2
216: spc 1;prt
"207/204";3→r30
217: 0→J[1]→J[2]
→J[3]→J[4]→J[5]
→J[6]→J[7]→J[8]
;1→r31

```

```

218: esb "41C"
219: if G[r31,
r30]>10;prt "
XXXXXXX"
;0+L[r31];sto +
3
220: if G[r31,
1]=0;prt "
XXXXXXX";
0+L[r31];sto +2
221: G[r31,r30]/
G[r31,1]+L[r31]
+M[r31];fxd 6;
prt M[r31];esb
"50A"
222: 1+r31+r31;
sto +1;if r31#J
+1;sto -4
223: esb "51A"
224: esb "52A"
225: sto +1;if
r33#0;sto -2;
if r33>=4;sto -
1
226: esb "52B"
227: sto +4;if
r38#0;esb "53B"
; if r38>=2;sto
-1
228: esb "50A"
229: esb "51A"
230: sto -4
231: 1+r30+r30;
J[4]+K[1,r30];
J[5]+K[2,r30];
J[6]+K[3,r30];
J[1]+K[4,r30]
232: sto "42";
if r30=5;sto -
16
233: "41C";
234: if r31=6;
prt "
- - -";ret
235: if r31=11;
prt "
- - -";ret
236: if r31=16;
prt "
- - -";ret
237: if r31=21;
prt "
- - -";ret
238: if r31=26;
prt "
- - -";ret
239: ret
240: "42";
241: spc 1;enp
"SHUNT FOR 208"
,r35;if fl=13;
sto +0
242: fxd 0;prt
r35
243: enp "SHUNT
FOR 207,206";
r39;if fl=13;
sto +0
244: fxd 0;prt
r39
245: enp "SHUNT
FOR 204";r36;
if fl=13;sto +0
246: fxd 0;prt
r36
247: "43";
248: spc 3;fxd
0;prt "DATE";
r21;prt "CODE"
r22;prt "LAB.80
OK";r23
249: prt "SET
#";r24;fxd 2;
prt "FIL.CURREN
T (A)";r25;fxd
0;prt "DETECTOR
"
250: esb "04";
if r26=0;esb
"03"
251: spc 2;prt
"CORRECTED RATI
0"
252: prt "
(*rMass)";
fxd 6;spc 1;
prt "208/206";
3+r30;esb "51B"
253: spc 1;prt
"207/206";2+r30
;esb "51C"
254: spc 1;prt
"206/204";1+r30
;esb "51D"
255: sto +1;if
r34=0;sto +3
256: spc 1;prt
"208/204";5+r30
;esb "51E"
257: spc 1;prt
"207/204";4+r30
;esb "51F"
258: cfa 13;ent
"REPEAT? 0=NO:1
=YES";r40;if
fl=13;sto +0
259: sto +1;if
r40#0;sto -1;
if r40=1;sto -
11
260: cfa 13;ent
"ANOTHER SET?
0=NO:1=YES";
r37;if fl=13;
sto +0
261: sto +1;if
r37#0;sto -1;
if r37=1;sto +2
262: spc 2;prt
"FINISH";prt
r21;prt r22;and
263: spc 3;fxd
0;1+r24+r24;
prt "SET #";
r24;spc 1;sto
"01B"
264: "50A";
265: J[3]+L[r31]
+J[3]+J[2]+L[r3
1]+2+J[2]
266: J[1]+1+J[1]
;J[3]/J[1]+J[4]
; if J[1]=1;ret
267: r((J[2]-
J[3]+2/J[1])
(J[1]-1))+J[5];
100J[5]/J[4]+J[
6];J[4]+J[5]+J[
7]
268: J[4]-J[5]+J
[8];ret
269: "51A";
270: spc 1;fxd
6;prt "MEAN=";
J[4];prt "S.D.=
";J[5];fxd 2;
prt "C.V.";
J[6]
271: fxd 6;prt
"X+SD=";J[7];
prt "X-SD=";
J[8];ret
272: "51B";
273: fxd 6;1.004
843K[1,r30]r35/
r39+r50
274: spc 1;prt
"MEAN=";r50
275: 1.0048431KI
2;r30]r35/r39+r
51;prt "S.D.";
r51
276: fxd 2;prt
"C.V.";K[3;
r30]
277: fxd 0;prt
" n=";K[4;
r30];ret
278: "51C";
279: fxd 6;1.002
424K[1,r30]r52
280: spc 1;prt
"MEAN=";r52
281: 1.002424K[2
,r30]r53
282: prt "S.D."
;r53
283: fxd 2;prt
"C.V.";K[3;
r30];fxd 0;prt
" n=";K[4;
r30];ret
284: "51D";
285: fxd 6;1.004
89K[1,r30]r39/
r36+r54
286: spc 1;prt
"MEAN=";r54
287: 1.00489K[2;
r30]r55;prt
"S.D.";r55
288: fxd 2;prt
"C.V.";K[3;
r30];fxd 0;prt
" n=";K[4;
r30];ret
289: "51E";
290: fxd 6;1.009
756K[1,r30]r35/
r36+r56
291: spc 1;prt
"MEAN=";r56
292: 1.009756K[2
,r30]r35/r36+r5
7
293: prt "S.D."
;r57
294: fxd 2;prt
"C.V.";K[3;
r30]
295: fxd 0;prt
" n=";K[4;
r30];ret
296: "51F";
297: fxd 6;1.007
326K[1,r30]r39/
r36+r58
298: spc 1;prt
"MEAN=";r58
299: 1.007326K[2
,r30]r39/r36+r5
9;prt "S.D.";
r59
300: fxd 2;prt
"C.V.";K[3;
r30];fxd 0;prt
" n=";K[4;
r30];ret
301: "52A";
302: spc 1;prt
"RATIO DELETION
"
303: cfa 13;ent
"0=NO:1=YES:2=3
.D:3=2*S.D.";
r33;if fl=13;
sto +0
304: sto +1;if
r33#0;sto +3;
if r33#1;sto +
9;if r33#2;sto
+18;if r33#3;
sto -1
305: prt "NO
DELETION"
306: ret
307: 1+r31;0+J[1
]+J[2]+J[3]+J[4
]
308: esb "53A"
309: if L[r31]=0;
sto +2
310: esb "50A"
311: r31+1+r31;
if r31#J+1;sto
-2
312: ret
313: 1+r31;0+J[1
]+J[2]+J[3]+J[4
]
314: if L[r31]=0;
sto +6
315: if L[r31]>J
[7];sto +4
316: if L[r31]<J
[8];sto +3
317: esb "50A"
318: sto +2
319: prt "DELETE
";L[r31];0+L[r
31]
320: r31+1+r31;
sto +1;if r31#J
+1;sto -6
321: ret
322: 1+r31;0+J[1
]+J[2]+J[3]+J[4
]
323: J[7]+J[5]+J
[9];J[8]-J[5]+J
[10]
324: if L[r31]=0;
sto +6
325: if L[r31]>J
[9];sto +4
326: if L[r31]<J
[10];sto +3
327: esb "50A"

```

```

328: sto +2
329: prt "DELETE
      3",L[r31];0+L[r
      31]
330: r31+1+r31;
      sto +1;if r31#J
      +1;sto -6
331: ret
332: "52B":
333: spc 1;prt
      "RATIO ADDITION
      "
334: cfs 13;ent
      "0=NO;1=YES",
      r38;if fl=13;
      sto +0
335: sto +1;if
      r38#0;sto -1;
      if r38=1;sto +2

336: prt "NO
      ADDITION"
337: ret
338: "53A":
339: cfs 13;ent
      "KEY IN NUMBER"
      ,r31;if fl=13;
      sto +0
340: fxd 6;prt
      "DELETE",L[r31]
      ;0+L[r31];ret
341: "53B":
342: cfs 13;ent
      "KEY IN NUMBER"
      ,r31;if fl=13;
      sto +0

343: fxd 6;prt
      "ADD",M[r31];
      M[r31]+L[r31];
      ret
      *9628

list -1
10380      4500

f0: ldf 1
f1: *sfa1;sfa12

f2: prt
f3: cont
f4: dsp
f6: cont "40"
f7: cont "41B"
f8: cont "42"
f9: *sfa 0
f10: *sfa 1;sfa1
      2
f11: *sfa 12

```

ハ) ピーク高の計算方式

バックグラウンド測定後、パルス値の増加が7個以上続き、且つその値が0.15V以上である時、初めてピーク値の判断、計算プログラムが作動するようにした。ここでは、前のパルス値と次のパルス値とを比べ、±3%以内である時、これをピークと判定し、次々と入ってくるパルス値を±3%以内ならば積算し、これらの平均値をピーク値と定義した。但し、精度良く測れば±3%でなく0.5%でも、0.1%でも良いはずで、この値を何%にするかは、その時の測定状態に依存する故、これも任意の値とできるようにした。これをプログラミング③に示した。

ニ) バックグラウンドピークの連続読みとり方式とデータ処理

原理的には前述のバックグラウンドおよび、ピーク読みとり方式を単に連結させたプログラムで充分であるが、実際の問題として、鉛の同位体比測定のため、都合の良い条件をいくつか加えた。

- 1) 質量数 205 の場所にピークがないため、ピークおよびバックグラウンドの測定をこの領域では行なわないようにした。
- 2) ピーク値およびバックグラウンド値の測定後、打ち出しの時間的余裕がないため、全測定終了後に計算および打ち出しを行うこととした。
- 3) 質量数 206 と 207 のピーク間にあるバックグラウンドは両ピークに兼用した。
- 4) その他安全回路、補償回路を加えた。

以上のことをまとめ、プログラミング④に結果を示した。

このプログラミングは次の段階で進むように配列された。

"00": コンピューターへの条件を入れるためのプログラム

"10": バックグラウンド読みとりプログラム

"20": ピーク読みとりプログラム

"30": ピーク値からバックグラウンドを差し引き、それぞれのピーク高として記憶するプログラム

"40": 記憶しているピーク高からそれぞれの同位体比を打ち出し、平均値・標準偏差・変動係数等の打ち出しプログラム。

3. 結 果

例として1つの試料を用い20個のデータをとって見たのが表—1である。データをチャート

表—1 鉛同位体比測定例

同位体比	従来法(手計算)	本法(コンピューター計算)
$^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$	X 0.4648	0.46495
	s. d. 0.0013	0.00061
	c. v. 0.28	0.13
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	X 1.101	1.0961
	s. d. 0.003	0.0011
	c. v. 0.28	0.10
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	X 16.74	16.674
	s. d. 0.15	0.042
	c. v. 0.9	0.28

X: 平均値 s. d.: 標準偏差 c. v.: 変動係数 (%)

に書かせ、ノギスで測定して計算したのが表—1, 第1欄である。同一のデータをコンピューターを用いて計算したのが第2欄である。これによれば, コンピューターで読む方がばらつきが少ない。また即時に計算結果が出るため, 次のデータへの予見ができ, 時間の短縮だけでなく, 質を向上させることができた。

現在では鉛同位体比の場合, 各々約20のデータを7~10回測定でき, 統計的なとり扱いができるようになった。

4. 今後の問題点

4.1 コンピューターの問題点

HP 9825 A の計算速度が1ミリ秒のオーダーであり, 読みとりの速度が40ミリ秒であることは, これ以上速い計算・読みとりができないということである。ピーク判断・バックグラウンド判断をさせる時, いくつもの条件を通っていると時間がかかり過ぎる故, 現在のプログラムでは必要最小限度となっている。これをより合理化するようなプログラムを組むことである。

4.2 質量分析計の問題点

コンピューターで読ませる時, ピーク値がしっかりした矩形を示すことが, 絶対条件の一つである。現在の質量分析計からのピーク形は電子増倍管からの出力で必ずしも理想形ではない。これを矩形に安定させることが第1の問題である。2番目としてノイズレベルが高いのでピーク値が安定しない。また同一の精度で低含量まで測定するには, 高感度でもノイズを低くすることが必要である。これら2点が改良されればさらに精度が向上する。

要 約

マイクロコンピューター〔ヒューレットパッカード社製9825A〕を応用して, 質量分析計〔日本電子社製 JMS-05 RB〕からの出力を読みとり, 且つ計算させることに成功した。このプログラミングの成果は次のようである。即ち従来の質量分析計からの出力をチャートに書かせ, 目で読む方式より約3倍精度良く, また読みとりの速度は, チャートを読むために手で行うと平均約1週間かかっていたものが質量分析直後に結果を出せるようになった。このことは, データの質を判断するのに大切なことであり, 数値に現われてこない価値である。さらにチャート式の場合, 読む人の個人差が加わっていたのが全くなり, より統計的な取り扱いが可能となった。

Application of a Microcomputer for the Mass Spectrometric Data Analysis

Kiyoshi FUJII, Yoshimitsu HIRAO and Hisao MABUCHI

A YHP 9825 A microcomputer was applied to the output reading of a surface-ionization type mass spectrometer JMS-05 RB. A program was elaborated for reading the output voltage in the case of lead isotope measurement, followed by the statistical calculation of the ratios $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. The precision of 0.1% C. V. was attained for the former two ratios and 0.3% for the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio.