

Ga・1 次イオン TOF-SIMS による 有機化合物の存在確認

高橋元幾・星 孝弘・広川吉之助

アルバック・ファイ株式会社 ☎ 253-0084 神奈川県茅ヶ崎市円蔵 370

(2000 年 12 月 20 日受付; 2001 年 3 月 22 日掲載決定)

Identification of Some Organic Compounds by Ga-primary Ion TOF-SIMS

Motoki TAKAHASHI, Takahiro HOSHI and Kichinosuke HIROKAWA

ULVAC-PHI, Inc.

370 Enzo, Chigasaki, Kanagawa 253-0084

(Received December 20, 2000; Accepted March 22, 2001)

In order to identify the existence and/or the structure of some organic compounds by Ga-primary ion TOF-SIMS, the collection and retrieval of spectra from references and standard materials have been performed as the case of IR and/or XRD. However, when the collection of correct SIMS spectra is not sufficient, the inference of fragment patterns of compounds to be identified is required. In this case, it was recognized that the roles of chemical parameters like bonding energy between radicals, electron affinity of atoms and radicals, and so on were important; and for the present, the construction of the so called general analytical procedure applicable to almost all organic compounds was difficult to establish.

1. はじめに

Ga・1 次イオン TOF-SIMS により数種の有機化合物ならびに、かなりの無機化合物のフラグメントパターン出現の規則性が定性的に推定できることを報告した¹⁻³⁾。TOF-SIMS により IR 相当の分子情報と AES 相当の原子情報が同時に得られるが、SIMS のスペクトル採取における励起は確率的であるためアーク、スパークなどによる原子発光分光分析の励起と、ある程度似ている点がある。すなわち単純構造のフラグメントは比較的容易にその構造を推定でき、多種類、高強度で出現するが、測定物質と同一な純粋化合物が手元に無い限り測定化合物や試料の存在確認や構造推定には以下に述べるような事項が要求される。それらは①純粋、正確な標準または参照スペクトル群、特に同系列の有機化合物ごとに共通な基幹構造に関するフラグメント群、スペクトル群のデータベースが保持されていこと。②試料を構成する原子、分

子の化学的パラメータ、すなわち電子親和力（電気陰性度）ならびに反応基、残基の解離結合エネルギーなどが知られているか、予め計算できること^{5, 6)}。③②項に関連して正、負イオンとして出現するフラグメントの末端基の化学的パラメータと化合物自身の安定性などから出現フラグメント群の定性的推定が可能であることなどである^{1, 3)}。

これらの点を考慮しつつ取得したイオンのスペクトルを観察すれば、差し当たり正確なスペクトルパターンをデータベースとして保持していなくとも、ある程度の有機化合物の存在確認や構造推定が可能である。以下にその操作と適用例を報告する。

2. 実験

測定装置は TRIFT-II (Physical Electronics Inc.) Ga・1 次イオン TOF-SIMS 分析装置、1 次イオンは 15.0 kV, 600 pA, パルス幅 13.0 ns のイオンを 0.62 ns に bunching し、周波数は 11 kHz とした。試料からの 2 次イオン測定面積は 80 μm $\times$ 80 μm である。測定試料調整法は各試料ご

E-mail: khirokawa@phi.com

とに述べる。

3. 結果と考察

すでに報告した各種化合物の定性的フラグメントパターン推定から下記のような化合物存在確認の操作を採用した。

3.1 操作

- ① 手元にデータベースとして原子、分子の電子親和力、分子、官能基、残基の解離結合エネルギーが保持されているか計算できる状態にあること^{1, 5~7)}。
- ② 可能なら試料履歴、保管状況などがわかること。それにより測定試料の調整法を選ぶこともあり得る。
- ③ 質量スペクトルすなわち正、負両イオンのパターンを適当、十分な質量数範囲を考慮して採取し(強度軸としてLog, linear 両方があると便利)、例えば50 c/sなど、ある強度以上のピーク群に注目する。必要なら空実験値の測定を行う。
- ④ 明らかに汚染物質に基因すると見られるピークを確認。
- ⑤ 以上の情報から正確なデータベースが、ある場合には検索、化合物の存在確認。
- ⑥ 正、負両イオンまたは、どちらか一方に存在確認を行う化合物の分子量相当の質量数を持つピークが出現しているか。
- ⑦ 質量スペクトル中に安定且つ特徴的ピーク、例えば安定なフタロシアニン構造、ベンゾトリアゾール構造など天然有機化合物に多く存在する複素環式化合物などのピークが存在するか。
- ⑧ 負イオンとして確認分子から開裂してくると見られる親水素性末端基構造、例えば-O-, -CH=CH-を含むピーク群があるか。
- ⑨ 解離結合エネルギーが、ある値(本実験条件では約100 kcal/mol程度)以下で開裂、出現するフラグメント群は存在しているか。その中に明らかに試料化合物の分子式情報を示すフラグメントが存在しているか。
- ⑩ 質量スペクトル中に一定質量数差(例えばm/z: 14, 28, 57など)で配列、出現する特徴的フラグメント群があるか、あるとしたらそのフラグメント群の起点の質量数は何処か。
- ⑪ 以上のスペクトル出現状態に対応する化合物群または化合物の基幹構造に相当する参照スペクトルのデータベースがあるか。
- ⑫ 同一質量数のフラグメントと見られるが、構造が

異なる可能性(例えばC₆H₅-C(CH₃)₂-とC₆H₅-CH₂-CO-)があるときには高質量分解能スペクトルを採取し、検討。

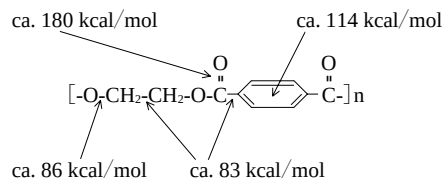
- ⑬ データベースの無い場合には存在確認すべき出現フラグメント群ならびに構造の推定。
- ⑭ 必要なら目的化合物のフラグメント群に該当するスペクトルを測定試料のそれより差し引き(フラグメント群の出現に関する定量的議論が不足しているのが難点)を行ってみる、などである。

3.2 有機化合物の“存在確認”

3.2.1 直鎖型エステル系高分子化合物: PETの存在確認

Ga・1次イオンTOF-SIMSによる有機化合物存在確認の1例として-C-O-, -C-C-, -C-O-, -C₆H₄-などの直鎖結合構造をとる高分子化合物PET: Poly(ethylene terephthalate)を取上げた。測定試料の調整は5.0 mgのPETを10.0 mlのクロロホルムに溶解し、それを高純度Siウエファー上に滴下乾燥した。PETのクロロホルムに対する溶解度は低く、完全溶解に到らなかったが、溶液部を測定試料とした。

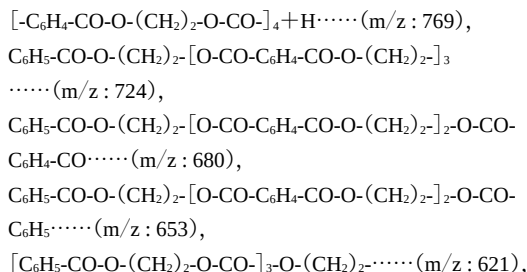
PETのTOF-SIMSフラグメントパターンはすでに多数報告されているが³⁷⁾、ここではそれらが得られていないものとする。構造とデータベースから得られる原子間ならびに官能基間の平均的解離結合エネルギーを次に示す。なお本実験でPETより得られた正負両イオンスペクトルは、すでに本誌で発表してあるので省略する³⁾。ここでは、定性的であるが一般に有機化合物の多くは本実験ならびに従来の実験のように約100 kcal/mol(約5 eV)の解離結合エネルギー以下で開裂しているため100 kcal/mol以上の解離結合エネルギー部からの開裂は非常に少ないと仮定した^{1, 3, 4)}。しかしフラグメントへの開裂率ならびにイオン化確率などについては1次イオン種と、その照射条件で異なることが考慮されるがGa・1次イオンTOF-SIMSでは1次イオン源としてInを使用した場合に高質量数のフラグメントの脱離数やイオン化率が大きくなるという以外に系統的データが少なく⁸⁾、かつ差し当たり本実験では定量測定でないため、ここではイオン化確率などについては検討を加えなかった。



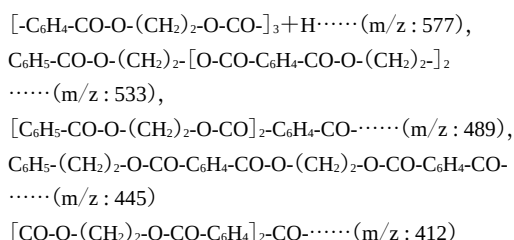
得られた正イオンフラグメント群に注目すると単量体(m/z: 193)、2量体(m/z: 385)、3量体(m/z: 577)、4

量体 (m/z : 769) が認められた。これから正イオンフラグメント群は、結合エネルギー約 100 kcal/mol 以下の弱い結合部で、かつ親水素性末端基 -O-, -CH=CH- 以外の箇所が開裂が生じるとすると

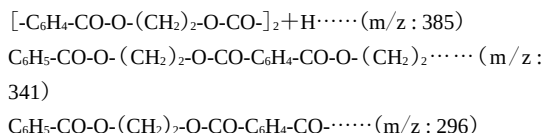
4 量体から



3 量体から



2 量体から



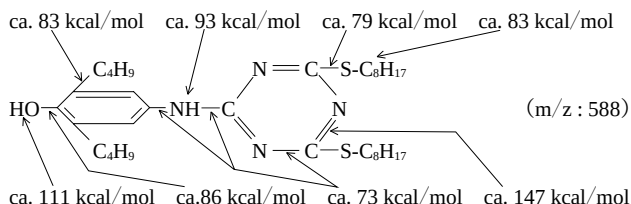
$CO-O-(CH_2)_2-O-CO-C_6H_4-CO \cdots (m/z: 219)$
単量体から

$C_6H_5-CO-O-(CH_2)_2-O-CO \cdots (m/z: 193)$,
 $C_6H_5-CO-O-(CH_2)_2 \cdots (m/z: 149)$,
 $C_6H_5-CO \cdots (m/z: 104)$, $-C_6H_5 \cdots (m/z: 77)$,
 $-CO \cdots (m/z: 28)$, などが開裂することが推定された。これら推定したフラグメントは実験で得たそれと定性的に一致した。すなわち本実験条件 (試料は溶媒で溶解後 Ga⁺ 1 次イオン 15 kV, 600 pA など) では開裂、そしてイオン化に約 100 kcal/mol のエネルギーを供給していることになる。すなわち規則的構造を繰り返す PET のような化合物は解離結合エネルギーの低い個所からの開裂予想フラグメントの逐次引き去りにより代表的ピークの帰属とともにフラグメントパターンの推定、そして化合物 PET の存在確認が可能となる。

一方、負イオン側は $[CO-O-(CH_2)_2-O-CO-C_6H_4]_2-CO-O-(CH_2)_2-O-$ (m/z : 457 eV) または 3 量体 (m/z : 576) から親水素性の高い -O- または -CH=CH- が末端基として来ように解裂を考慮すれば出現フラグメント群が定性的に推定された¹⁾。

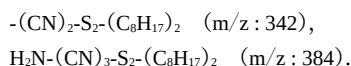
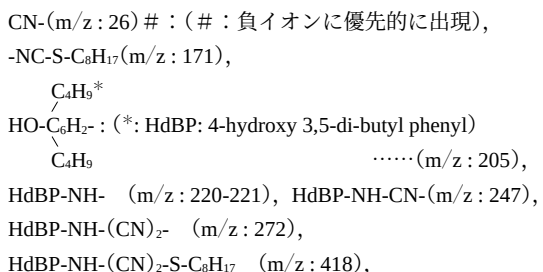
3.2.2 エステル化合物でない化合物の存在確認例

エステル化合物でない例として高分子添加剤の 1 つ (Irganox 565) を取上げた。その構造と各結合部の解離結合エネルギーの値を次に示す。測定試料は粉末で調整は PET の場合と同様である。

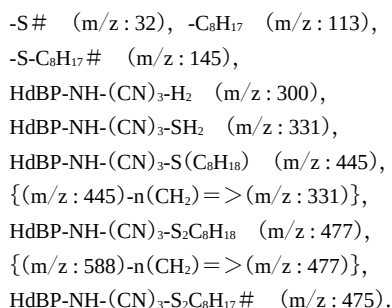


前と同じく約 100 kcal/mol 以下の解離結合エネルギーの結合部から開裂するとすると、その推定されるフラグメントは以下のである。

① 約 73 kcal/mol 以下のエネルギーで開裂すると見られるフラグメント群は

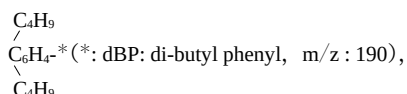


② 約 73-79 kcal/mol で開裂



③ 約 79-100 kcal/mol で開裂

C_4H_9 -(m/z : 57) 以下の炭化水素群,



dBP-NH-CN (m/z : 230), dBP-NH-(CN)₂ (m/z : 256)

HdBP-N-CN# (m/z : 245).

以上のフラグメント群が優先的に出現することが推定され, **Fig. 1** に示す測定結果のように, 差し当たり正確な Irganox 565 のフラグメントパターンが手元に無くとも明らかに, その存在確認が可能であった。

3. 2. 3 エステル系有機化合物とわかっている場合の“試料推定”例

有機化合物は多くの場合脂肪族炭化水素系とか, ○○アルコール系とか, おおよそその系列がわかっている場合が多い。ここでは 4-hydroxy 3,5 di-butyl phenyl propionate (HdBP-propionate) エステル系化合物試料推定の例を述べる。測定試料の調整は Irgtanox 565 の場合と同様である。ここでは各化合物について正確なスペクトルパターンが得られていないものとする。4-hydroxy 3,5 di-butyl phenyl propionate (HdBP-propionate) 系に共通なフ

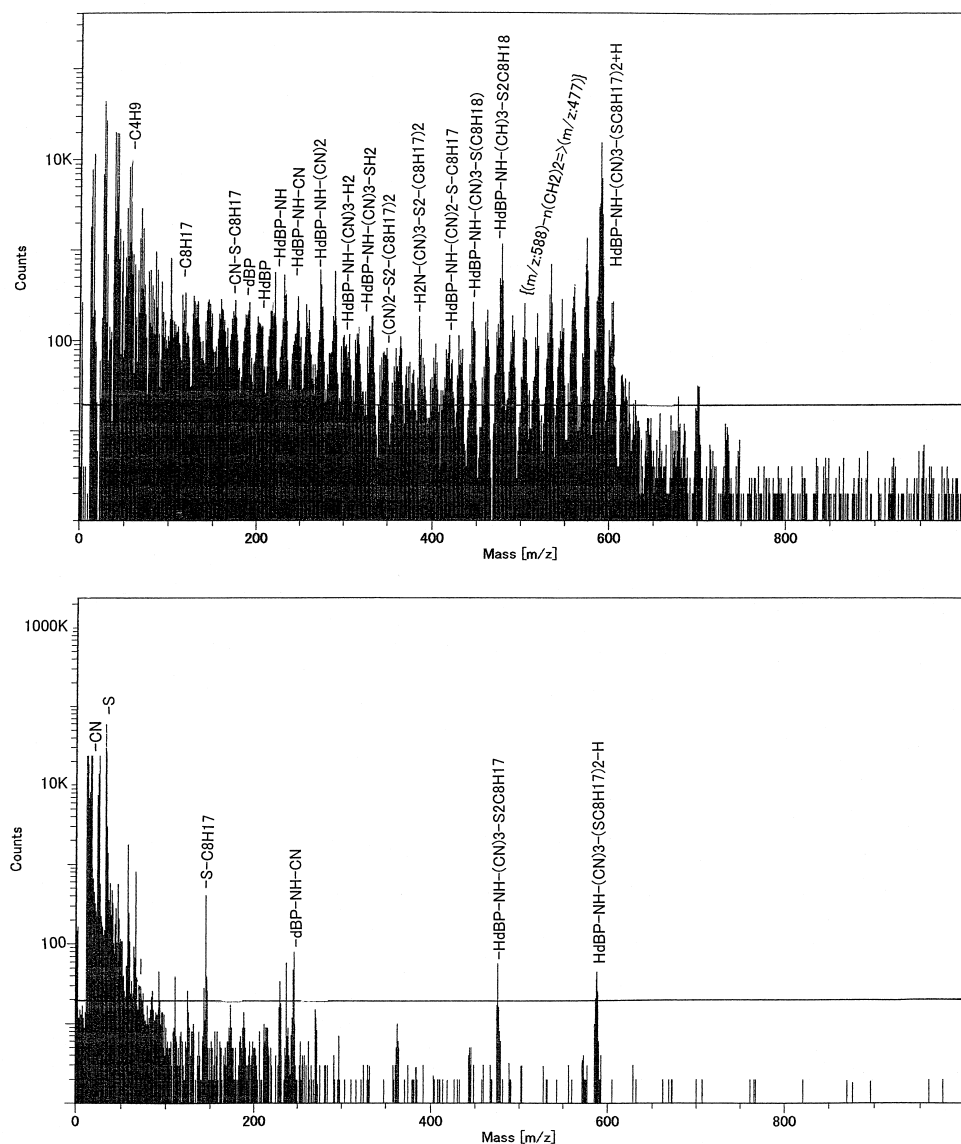


Fig. 1 Positive (top) and negative (bottom) ion spectra of Irganox 565.

Table 1 Fragments appear from 4-hydroxy-3,5-di-butyl phenyl propionate compounds and bonding energy between radicals.

Bonding energy between radicals of fragment (m/z : 277)	
m/z	molecular formula
277	HdBP-(CH ₂) ₂ -CO-O- #
261	HdBP-(CH ₂) ₂ -CO-
259	HdBP-CH=CH-CO-
233	HdBP-(CH ₂) ₂ -
231	HdBP-CH=CH- #
219	HdBP-CH ₂ -
205	HdBP
189	dBP
175	HBP-CH=CH- #
163	HBP-CH ₂ -
149	HBP
91	C ₆ H ₅ -CH ₂ -
77	C ₆ H ₅ -
73	C ₂ H ₅ -CO-O- #
57	C ₄ H ₉ -
41	C ₃ H ₅ -
29	C ₂ H ₅ -
16	-O- #
15	CH ₃ -

#: dominant negative ion

HdBP: 4-hydroxy-3,5 di-butyl-phenyl

dBP: 3,5 di-butyl phenyl

HBP: hydroxy butyl phenyl

ラグメント群を予め複数の HdBP-propionate 系の参照試料から **Table 1** のように求め、各結合部の解離結合エネルギーも知っておくと便利である¹⁾。

表に示すフラグメント群が高強度に出現しているときは HdBP-propionate グループと判断することになる。特に負イオンとして出現する -O- (m/z : 16), HdBP-CH=CH- (m/z : 231), HdBP-(CH₂)₂-CO-O- (m/z : 277) に、まず注目し同時に正イオンフラグメント群 C₄H₉- (m/z : 57), C₆H₅-CH₂- (m/z : 91) そして (m/z : 163) 以上 (m/z : 277) の存在を確認する。

A. 比較的簡単な推定例

- ① **Fig. 2** のスペクトルは **Table 1** から見て、特に負イオン群 (m/z : 277, 231, 175) が強く出現しているので HdBP-propionate 系であることは明らかである。Irganox 259 の正確なスペクトルパターンデータベースの検索が可能であれば比較確認。

- ② 質量数 638 の強いピークが正、負両イオンに出現しているので分子量は 638 の可能性が大。
- ③ 解離結合エネルギー 100 kcal/mol 以下の結合部で開裂すると、正イオン (m/z : 277) 付近以下のフラグメントすなわち **Table 1** に示したフラグメント群の強度が高い。
- ④ (m/z : 277) から (m/z : 361) 付近まで (m/z : 14) 差に相当する比較的強いピーク群が連続して存在する。(m/z : 277) と結合している直鎖型アルカン系炭化水素の存在を示唆。
- ⑤ 仮に (m/z : 277) のフラグメント構造が 2 分子あるとすると、 $638 - (277 \times 2) = 84$ 、そして直鎖型炭化水素がそれに付いているとすると、 $84/14$ ($:-CH_2$) = 6 から、この化合物の構造は [HdBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₃]₂ となり、1,6-di-hydroxy di-ole-bis[3-(3,5 di-t-butyl 4-hydroxy phenyl)propionate] すなわち高分子化合物の添加剤 Irganox 259 であろう、となる。

なお得られた正イオンの出現を、より詳しく検討すると次のような開裂が予想される。正イオン (m/z : 378): HdBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₆-OH は次のような開裂により正フラグメント群を構成するものと推定した。

HdBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₆-OH (m/z : 378) => HdBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₆- (m/z : 361) => dBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₆-, HdBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₃-(CH)₂-(m/z : 345) => dBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₅-, HdBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₂-(CH)₂-(m/z : 331) => dBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₄-, HdBP-(CH₂)₂-CO-O-CH₂-(CH)₂-(m/z : 317) => dBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₃-, HdBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH)₂-(m/z : 303) => dBP-(CH₂)₂-CO-O-(CH₂)₂-, HdBP-(CH₂)₂-CO-(CH₂)₂-(m/z : 289) => HdBP-(CH₂)₂-CO-O- + H (m/z : 278) => dBP-(CH₂)₂-CO-O-CH₂ + H, HdBP-(CH₂)₂-CO-O-(m/z : 277) => HdBP-(CH₂)₂-CO-(m/z : 261), HdBP-(CH)₂-CO-(m/z : 259)

SIMS のような確率的励起法による分析では既知化合物の存在確認よりも試料構造の推定は困難であり、次の例 B. でその 1 つをとりあげる。

B. 比較的複雑な推定例

Fig. 3 のスペクトルを与える化合物の構造推定は

- ① **Table 1** に示したフラグメントの強い出現で系列内化合物と認める。ここで正確なフラグメントパターン群が保持されているなら、検索により測定化合物の存在、構造が確認できる。
- ② 正、負両イオンとして分子量相当と認められるフラグメントは出現しない (負イオンとして m/z : 1174 に分子量相当の弱いピークが出現)。

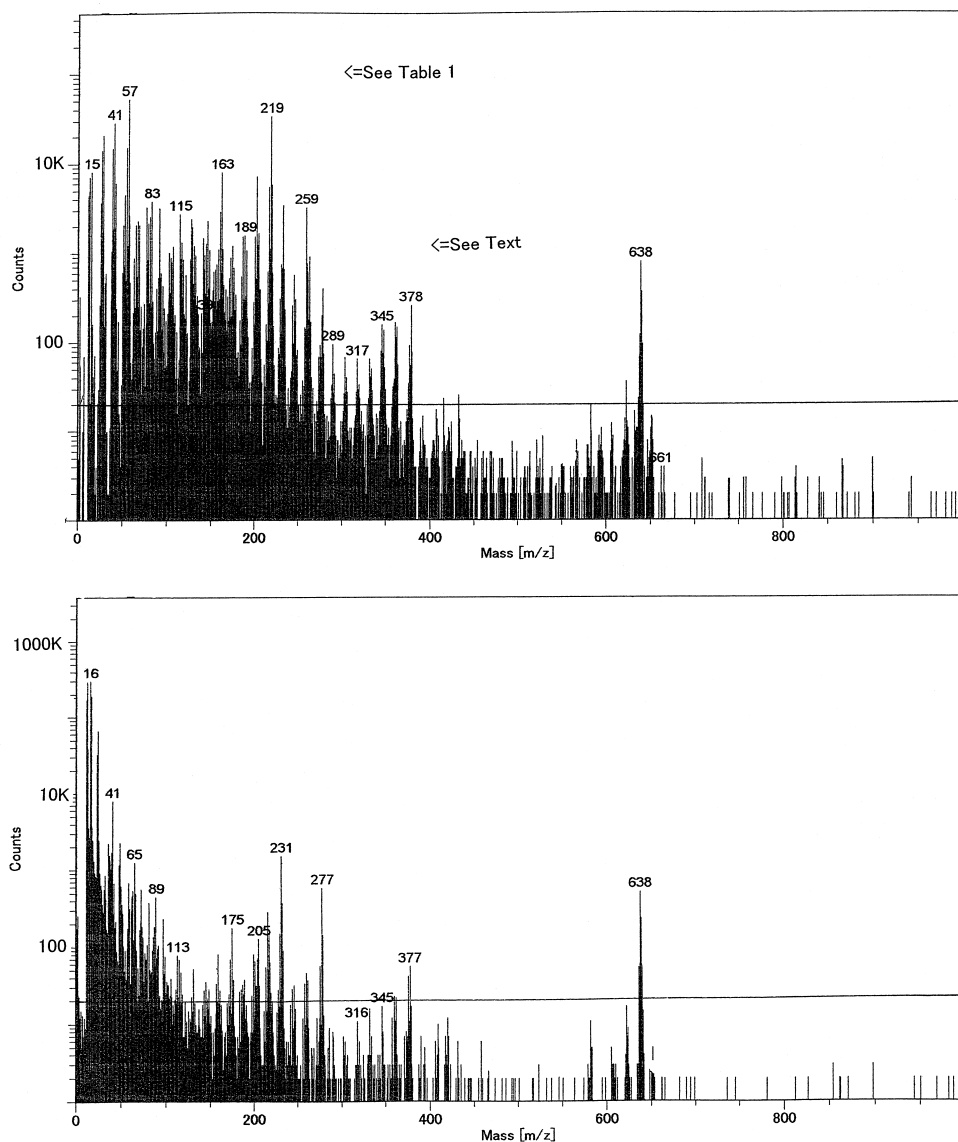


Fig. 2 Positive (top) and negative (bottom) ion spectra of Irganox 259.

- ③ 例 A と同じく $\text{HdBP}-(\text{CH}_2)_2\text{-CO-O-}(m/z: 277)$ 以下の正フラグメント群が強く出現。
- ④ $(m/z: 277)$ から $(m/z: 471)$ まで規則的なピーク変化が無く、 $(m/z: 471)$ から $(m/z: 583)$ まで 57 すなわちブチル基 $(-\text{C}_4\text{H}_9)$ 相当ずつ増加。フラグメント群の様子から比較的開裂しやすい質量数- CH_2 に相当する規則性のあるピーク出現はこの間では認められないため直鎖型アルカン系炭化水素基は無しと判断。
- ⑤ ter- ブチル基はメチル基より安定であるため、仮に

A. の場合と同じく $(m/z: 277)$ の複数フラグメントが出現するとすると、 $583-(277 \times 2) = 29$ から $[\text{HdBP}-(\text{CH}_2)_2\text{-CO-O-}]_2\text{-CH-CH}_3$ のフラグメントが予想される。

- ⑥ しかし分子量は Fig. 2 より 900 以上であることから、仮に $(m/z: 277)$ が 2 個以上あるとすると $900 - (277 \times 3) = 69$ となり、5 個の $-\text{CH}_2$ と 3 個の 277 すなわち $[\text{HdBP}-(\text{CH}_2)_2\text{-CO-O-}]_3-(\text{CH}_2)_5$ が予想される。
- ⑦ ④で述べたように $-\text{CH}_2$ の連続フラグメント群と

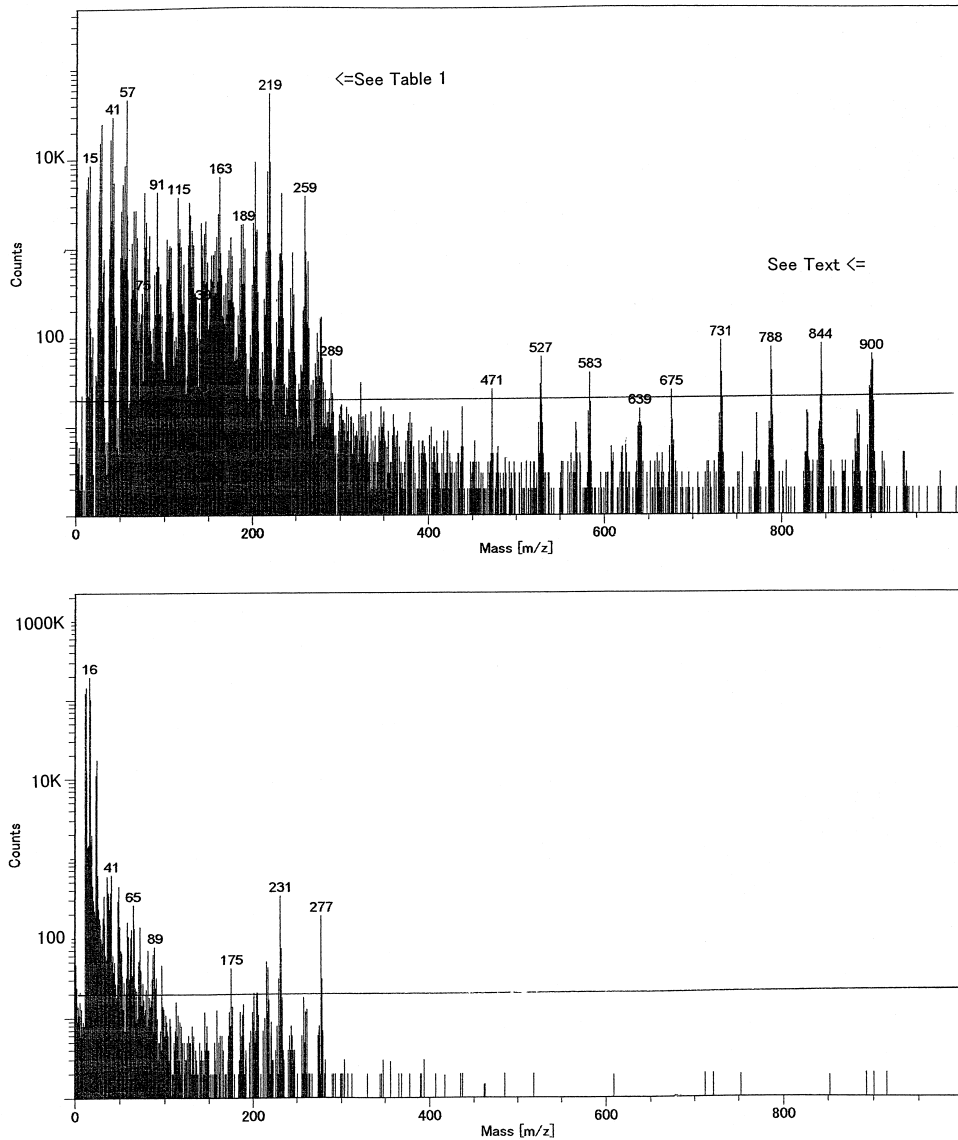


Fig. 3 Positive (top) and negative (bottom) ion spectra of Irganox 1010.

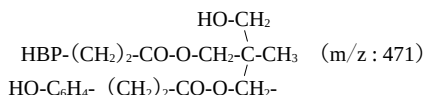
(m/z : 277) の結合と見られるフラグメントが殆ど認められないことから $[\text{HdBP}-(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-CH}_2]_3\text{-C}_2\text{H}_4$ より安定な $[\text{HdBP}-(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-CH}_2]_3\text{-C-CH}_3$ (m/z : 900) が予想される。

- ⑧ 一方 (m/z : 900) のフラグメント構造を出発点として $[\text{HdBP}-(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-CH}_2]_3\text{-C-CH}_3$ (m/z : 900), $\{(m/z: 57) \text{ が } 3 \text{ 個開裂}\}$
 $[\text{HBP}-(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-CH}_2]_3\text{-C-CH}_3$ (m/z : 731) =>
 $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{CO-O-CH}_2$
 $[\text{HBP}-(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-CH}_2]_2\text{-C-CH}_3$ (m/z : 675)

$\{(m/z: 900) \text{ から } 4 \text{ 個}(m/z: 57) \text{ が開裂, 例えば}\}$

HO-CH_2
 $[\text{HdBP}-(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-CH}_2]_2\text{-C-CH}_2$ (m/z : 639)
 $\{(m/z: 639) \text{ から } (m/z: 57) \text{ が開裂すると } (m/z: 583)\}$ $\{-\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_2)_2\text{CO: } (m/z: 149) \text{ が } (m/z: 675) \text{ から解裂}\}$

HO-CH_2
 $[\text{HBP}-(\text{CH}_2)_2\text{CO-O-CH}_2]_2\text{-C-CH}_3$ (m/z : 527)



と開裂が推定されるが、本試料は Irganox 1010 で、その分子式は $[\text{HdBP-(CH}_2\text{)}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{]}_4\text{-C}$ である。化合物の安定性から簡単に $[\text{HdBP-(CH}_2\text{)}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{}]$ が 1 個開裂している点に注意が必要である。

C. 全く未知な有機化合物の場合

以上、有機化合物の存在確認としてある単一化合物からのフラグメントがスペクトル中に比較的強く出現する場合を取り扱った。しかし多くの実試料は単一でなく、混合物など存在物質の種類、量ともに変化して複雑である。しかも試料履歴ならびに測定試料調整までの保管状況も未知の場合が多い。その場合は、ある程度までは存在化合物の推定、確認は可能であるが、かなり困難を伴う。①まず正、負フラグメント群中に特徴あるグループ(例えばトリアゾール化合物の場合には負イオンとして $\text{m/z: } 118$ と $\text{m/z: } 26$ の -CN が特異的に出現)が容易に見つかるとどうか¹⁾。②すでに報告したようにスペクトルパターン出現に関する規則性などはイオン化条件で変わる可能性もあるが、有機化合物の化学的パラメータを含む基本的特徴がデータベースとして手元にあると参考的な情報となる。それは PS などに見られる閉環反応ならびに HdBP-propionate エステル系化合物の基幹構造に見られる $\text{m/z: } 252, 231, 175$ など脱水反応などにより生成したと見られる 2 重結合の存在、ならびに B. 項の Irganox 1010 のように負イオンにしか化合物の分子量相当の質量数を持つピークが出ないこと、また Irganox 3114: tris (3,5-di-*t*-buthyl-4-hydroxy benzyl) iso-cyanate などのように分子構造が一見複雑でも官能基の結合状態からコーンカップを潰すように開裂して $\text{CH}_2\text{-HBP}$ ($\text{m/z: } 219$) と NCO ($\text{m/z: } 42$) のピークが非常に強く出現する場合などがあるからである。③現在までデータベースとして提供されているスペクトルパターンが測定試料の履歴、調製、測定条件で異なることがあるので、“本物”のスペクトルの採取と判断が必要である(表面汚染の多いスペクトルも掲載されている場合もある)^{1), 7)}。④もし表面分析に、こだわらなければ化学的パラメータを考慮に入れた励起、イオン化法、例えば蛍光 X 線分析における matrix dilution や発光分光分析の carrier distillation のよう

な手法の採用で解離結合エネルギーの雰囲気規制することも 1 つの方法であろう。⑤勿論データベースの構築、検索、分析操作の創案に電算機が必要である。

4. ま と め

Ga⁺ 1 次イオン TOF-SIMS による有機化合物の存在確認ならびに存在化合物の推定法について 2, 3 の化合物を代表例に取りまとめた。ここでは化合物数が膨大な有機化合物の開裂ならびに、それに伴うフラグメントパターンの推定については先に報告した比較的単純な無機物群のように、かなり規則的な法則を見出すことはできなかった。しかし各原子、分子、官能基の電子親和力とくに反応基の解離結合エネルギーなどの試料化合物に関する化学的パラメータが予想以上に大きな役割を演じていること、フラグメント形成に閉環反応、脱水反応、再結合などが認められた。そのため特に複雑マトリックスの未知試料の分析には問題点が残されており、差し当たり従来、構造解析手法として IR や XRD などで行われてきたように電算機により物質ごとに正確なデータベースの蓄積、検索そして解析操作が必要であろう。

文 献

- 1) 高橋元幾, 広川吉之助, 島田晋吾: 表面科学 **21**, 193 (2000).
- 2) 李展平, 星 孝弘, 広川吉之助: 表面科学 **21**, 651 (2000).
- 3) 戸津美矢子, 高橋元幾, 星 孝弘, 広川吉之助: 表面科学 **21**, 806 (2000).
- 4) R.T. Morrison and R.N. Boyd: "Organic Chemistry", 4th ed. (Allyn & Bacon, Massachusetts, 1983).
- 5) T. Ichinose, Y. Nagashima, M. Soga, T. Hoshi, K. Endo and M. Kudo: "Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS XI", ed. by G. Giller, R. Lareau, J. Bennett and F. Steve (John Wiley & Sons, Chichester, 1997) p. 467.
- 6) 日本化学会編: "化学便覧-基礎編 II, 改定 4 版"(丸善, 東京, 1993).
- 7) J.C. Vickerman, D. Briggs and A. Henderson: "The SIMS Library" Part 1 and Part 2 (Surface Spectra Ltd., Manchester, U.K. 1998).
- 8) S.R. Bryan, F. Reich, B.W. Schueler and G. Marsh: "Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS-X", ed. by A. Benninghoven, B. Hagenhoff and H.W. Werner (John Wiley & Sons, Chichester, 1995) p. 939.