

## 存储示波器在峰匹配中的应用

徐建中 汪聪慧

(北京燕京科学技术服务公司)

潘谷臣 张桂松

(中国科学院科学仪器厂)

**〔摘要〕** 在质谱仪器上利用存储示波器进行峰匹配,以实现有机化合物的精确质量测定。本文报导了其原理、方法、电路、实验及结果。

有机化合物的精确质量测定是有机结构分析的重要手段之一。有机质谱精确质量的高分辨测定一般可用计算机技术、平板和峰匹配法来获得。但是高分辨测量耗费样品多,这样对于低于微克量的样品,尤其是很微弱分子峰的高分辨测量均带来一定的困难。甚至有时得不到高分辨数据。目前解决的途径有二:一是利用低分辨技术获得精确质量值<sup>〔1〕</sup>,二是使用存储示波器进行峰匹配测定<sup>〔2〕</sup>。我们采用后一方法在质谱仪器上加用存储示波器装置,首先存储样品峰,然后在无样品离子流的条件下与参考峰进行匹配。这样减少了样品用量,也提高了分析精度,而且这种方法可使用在所有HRMS中。

### 实 验 原 理

使用仪器为MAT-731双聚焦磁质谱仪和SJ-3型二踪存储示波器。为了不影响MAT-731双聚焦磁质谱仪的各项指标,对主机不作任何改动,只从主机上取出偏转板扫描信号、显示单元的时基信号和质谱峰显示信号。偏转板扫描回程信号经过脉冲转换器转换为方波,再去控制SJ-3型存储示波器的Z轴放大器。由于ST-3型示波器为单道存储示波器,为了

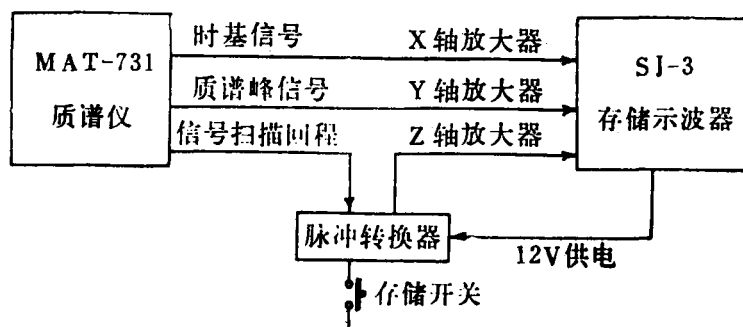


图1 实验框图

1985年7月30日收

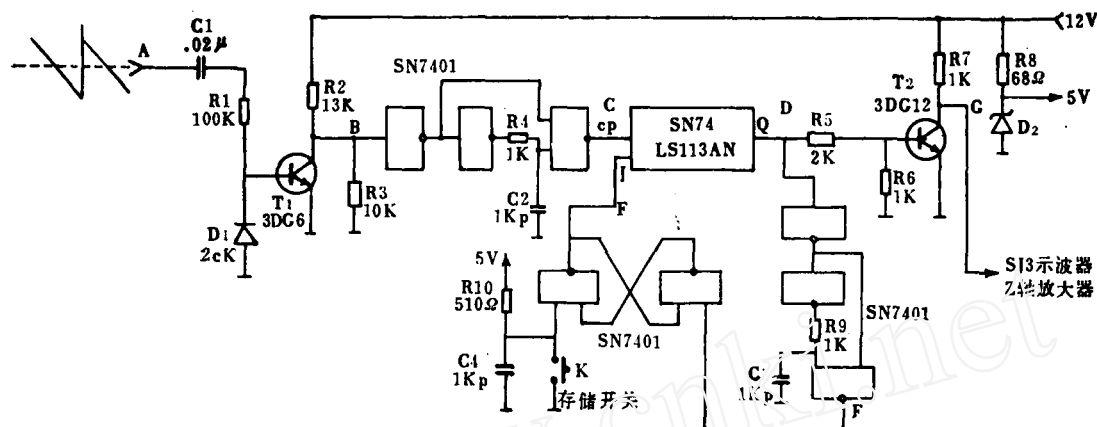


图2 脉冲转换器电路

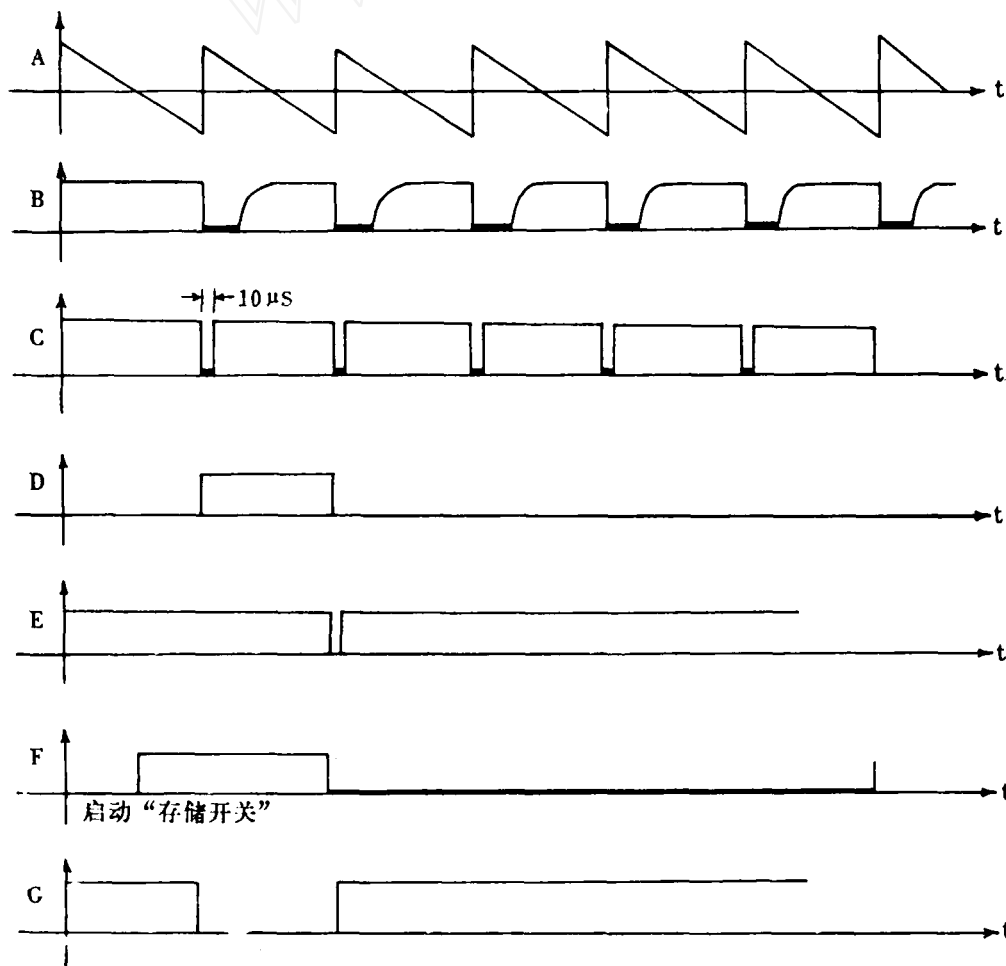


图3 脉冲转换器各点波形

保证存储信号的质量,待主机调整好以后,在需要记录该样品峰或参考峰时,再去启动“存储开关”。此开关能保证在所需记录的一个扫描周期内将质谱峰记录下来,然后自动停止。时基信号及质谱峰显示信号分别送至SJ-3存储示波器的X轴放大器和Y轴放大器。经过

调整, 可使 SJ-3 示波器屏幕显示情况与主机显示器显示情况完全一致, 也可以根据 不同需要改变所显示峰的高度和宽度, 框图见图 1。

脉冲转换器电路见图 2, 各点波形见图 3。将扫描回程信号上升沿分压、箝位、倒相、整形, 积分延时以后, 变为  $10\mu\text{s}$  方波, 去控制 J-K 触发器的 CP 端, 同时该触发器的 J 端又受到 R-S 触发器输出端控制。若此时 J-K 触发器的 J 端为高电平, 则 J-K 触发器受扫描信号控制, 输出方波, 此方波信号再经过输出级去控制 SJ-3 示波器的 Z 轴放大器, 使荧光屏显示亮度发生明暗变化 (调节示波器的亮度电位器, 使暗状态不能存储记录, 加亮状态能保证记录清晰,) 从而控制了示波器存储与否。当需要显示的扫描周期过去以后, 下一个扫描周期到来的时刻, J-K 触发器的输出从高电平翻转为低电平, 通过另一个积分延时电路, 控制 R-S 触发器, 使 J-K 触发器的 J 端转变为低电平, 中止了 J-K 触发器的翻转, 维持在输出低电平状态, 保证了仅记录存储一个扫描周期的质谱峰。只有当启动“存储开关”以后, 再次使 R-S 触发器输出高电平时, 才能使 J-K 触发器的 J 端处于高电平, 再次在扫描信号控制下, 记录存储另一个扫描周期的质谱峰。为了减小脉冲转换器的体积和降低成本, 其电源由 SJ-3 示波器提供, 取直流 12V 直接供给  $T_1$ ,  $T_2$  三极管, 经过稳压二极管  $D_2$  得到 5V, 供给 TTL 电平的数字电路使用。

表 1 实 验 结 果

| No | 样品名称   | MW  | 样品<br>峰 | 元 素 组 成                                                       | 样品精确<br>质 量 | 匹配峰<br>精确质量 | 绝对<br>误差 | 相对<br>强度<br>(%) | 蒸发<br>温度<br>(°C) | 相对<br>误差<br>ppm |
|----|--------|-----|---------|---------------------------------------------------------------|-------------|-------------|----------|-----------------|------------------|-----------------|
| 1  | 胆固醇    | 386 | 386     | $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$                          | 386.3549    | 386.3539    | 0.001    | 100             | 80               | 2.6             |
|    |        |     | 371     | $\text{C}_{26}\text{H}_{43}\text{O}$                          | 371.3314    | 371.3315    | 0.0001   | 11              | 80               | 0.3             |
| 2  | 内酯冠醚 1 | 430 | 430     | $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9$                        | 430.1200    | 430.1202    | 0.0002   | 100             | 150              | 0.5             |
| 3  | 胺菊酯    | 331 | 331     | $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$                | 331.1783    | 331.1772    | 0.0011   | 0.3             | 室温               | 3.3             |
|    |        |     | 164     | $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$                   | 164.0711    | 164.0715    | 0.0004   | 41              | 室温               | 2.4             |
| 4  | 溴氰菊酯   | 503 | 503     | $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NBr}_2$            | 502.9732    | 502.9735    | 0.0003   | 7.2             | 115              | 0.6             |
| 5  | 氯氰菊酯   | 415 | 415     | $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{NCl}_2$            | 415.0742    | 415.0733    | 0.0009   | 2.6             | 80               | 2.2             |
|    |        |     | 198     | $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2$                        | 198.0681    | 198.0688    | 0.0007   | 50              | 50               | 3.5             |
| 6  | 内脂冠醚 2 | 838 | 838     | $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$ | 838.2077    | 838.2064    | 0.0013   | 0.7             | 120              | 1.5             |
|    |        |     | 774     | $\text{C}_{40}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}$   | 774.2458    | 774.2463    | 0.0005   | 11.5            | 100              | 0.7             |
|    |        |     | 683     | $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{S}$   | 683.1910    | 683.1914    | 0.0004   | 37.5            | 95               | 0.6             |

## 实 验 与 结 果

实验所用离子源为 FD/FI/EI 复合源, 电子轰击源的电子能量为 70eV, 电子发射 0.8mA, 参考峰为 PFK, 在分辨率 R 为 1000 (10% 峰谷) 条件下, PFK 的 119 峰为 5V 信号, 在分辨率 R 为 10000 (10% 峰谷) 条件下 PFK 的 119 峰为 0.3V 信号, 样品由直接进样系统送入离子源。样品的蒸发温度见表 1。

在试验样品进入离子化室后, 在高分辨条件下将质量显示调至所要匹配的离子质量, 并显示所测量的峰, 把样品峰调到质谱仪屏幕的正中, 展开峰的宽度, 同时把样品峰也调到存

储示波器正中, 这时按下示波器的存储键, 并按控制脉冲转换器的存储开关。存贮示波器便存储样品峰。然后停止加热样品, 在质谱仪屏幕上显示PFK参考峰, 逐级调节十进器把PFK峰调到屏幕中心, 并使参考峰的高度要稍低于样品峰, 再按存储开关在存储示波器的屏幕上便同时显示已经定位的样品峰和扫描的参考峰, 微调十进器, 直至样品峰与参考峰完全重合为止。我们从六个化合物中在 $m/z$ 100~900的区域内挑选了不同的相对丰度离子(1~100%)以观察精度的变化, 表1列出了实验结果。

从表1可以看出, 使用存储示波器方法进行峰匹配可达到平均1.7ppm左右的精度。尤其是 $m/z$ 838峰, 强度为0.7%, 精度达到1.5ppm, 说明本方法在微弱信号测定和提高精度这两个方面都达到了较好的效果。

本文介绍的这种方法, 一个非常重要的条件是仪器要有足够的稳定性, 如果仪器的稳定性不好会发生样品峰的漂移, 这样匹配的数据就产生较大的误差。例如曾测定胆固醇 $m/z$ 231峰(8%)时, 由于仪器的电气部件稳定性不够, 再加上电源的干扰, 因而出现较大的误差(11.7ppm)。另外, 由于SJ-3型示波器是由示波管的栅网来存储的, 其缺点是清除存储时会同时把样品峰和参考峰清除。如果在没有完全匹配好的情况下, 荧光屏上已经有很多条谱线峰, 此时就不易分辨而影响测量精度。目前我们采取控制扫描亮度的办法得到了一定的改善。当存储样品峰后, 把扫描的亮度调暗, 以勉强看见谱峰为好, 这样荧光屏上就存储不上谱峰。当认为参考峰完全和样品峰重合时, 再增加荧光屏的扫描亮度, 这时参考峰就存储在屏幕上。这样减少屏幕上出现的存储谱峰, 可提高匹配的效果。如果改用二道数字存储示波器则可从根本上解决这一弊病。

从初步的实验结果来看, 只要磁场有足够的稳定性, 利用存储示波器的“静态”峰匹配法其精度优于通常的“动态”峰匹配法。

### 参 考 文 献

- [1] J. J. Brophy et al., Lab. Pract., 28, 615, 1979.
- [2] Service Manual of AEI MS 50.

## Peak Match by Memoscope on Mass Spectrometer

Xu Jianzhong    Wang Conghui

(Yanjing Service Company of Science and  
Technology, Beijing)

Pan Guchen    Zhang Guisong

(Scientific Instrument Factory, Academia Sinica)

Received 30, July 1985

### Abstract

A memoscope is used for peak match on mass spectrometer to determine the accurate mass of organic compounds. The principle, method, circuit, experiment and results are described in this paper.