

# 高分辨有机质谱计数据系统应用软件

金燕静、刘培喜、丁双全

(中国科学院科学仪器厂)

〔摘要〕 本文介绍了在 DJS-130 计算机上实现高分辨有机质谱计的数据采集、质量定标、精确质量和可能的元素组成的计算及应用软件的功能、数学模型及数据结构等。

随着电子技术及计算机技术的飞跃发展，自六十年代末期，越来越多的有机质谱分析仪器都配有小型机的数据处理系统，从而大大提高了分析性能，加速了分析速度，促进了有机物质结构分析及定性分析的发展。1979年我们接受了为我厂生产的Zhp-5高分辨有机质谱计配制数据系统的任务。我们参照国外同类仪器对质谱应用软件的要求，用了约一年半的时间，在国产DJS-130电子计算机上设计，编写，调试了高分辨有机质谱计数据系统的应用软件程序。简称KSO (Keyboard Operation System)。

## 一、组成

本软件系统由管理程序，分析命令解释程序及应用程序三大部份组成。其中应用程序又

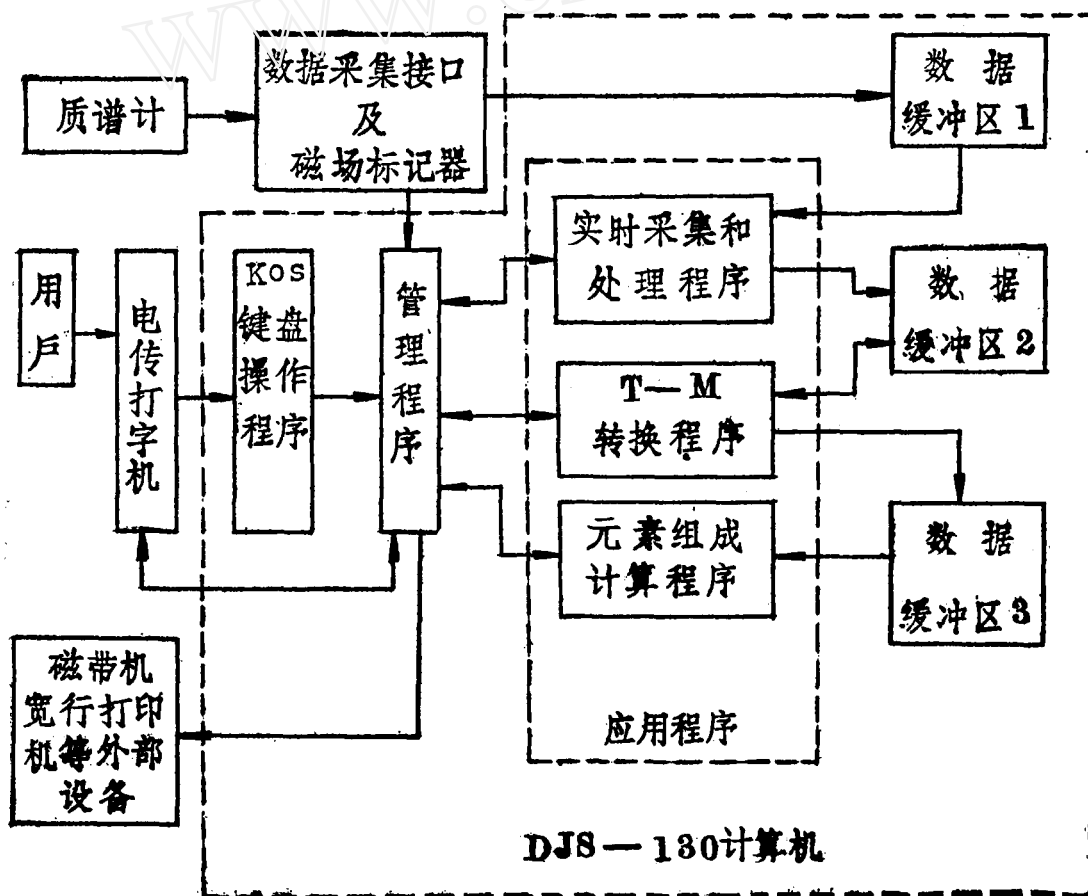


图1 软硬件联系框图

包括：数据实时采集和处理，时间转换成质量谱及计算所测质量的可能元素组成三部份。全部程序用汇编语言编写。

DJS-130电子计算机：字长16位，内存32K，存取周期：2 $\mu$ s，备有直接数据通道DMA。外部设备有：DJS-180电传打字机，纸带读写器及磁带存贮器。

A/D转换器：12位，转换周期低于20 $\mu$ s。

## 二、各程序块的设计要求及功能

1. 命令的分析及解释程序：通过电传打字机向计算机发送各种命令，设置参数或进行人机对话。解释输入命令，经过判断转入执行相应功能的程序。进行错误命令及参数的判断等。

2. 管理程序：统管DJS/130计算机的外部设备，可用固定形式或任意需要的形式输出表格，提供浮点运算符程序库，提供一些键盘命令供用户使用，采集用直接数据通道的控制与处理。

3. 实时采集并处理：对采集大量信息进行实时处理，准确地识别峰并精确计算其位置(时间)。记录总离子流强度和质量标记的位置。进行位置谱列表等。

4. T—M转换：时间转换成质量谱，计算未知样品的精确质量。

5. 计算元素组成：根据操作人员设置的元素名称及允许公差，可计算各峰所对应精确质量的可能元素组成。

## 三、内存分配及数据缓冲区

内存32K word分为8个区，每个区4K word，内存分配的形式如图2。

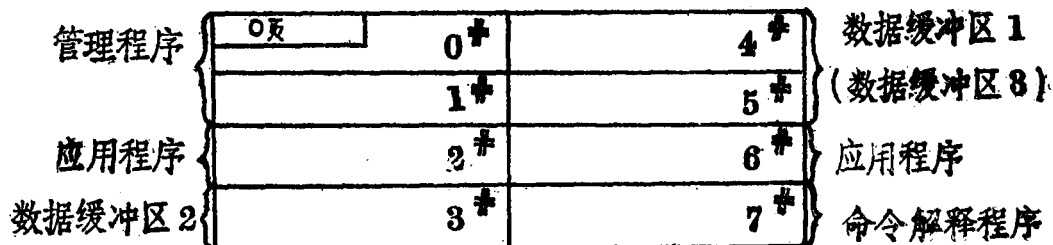


图2

在数据缓冲区1中，存放原始采集的数据。在4#及5#板之间采集和处理是交替进行的。其格式如图3。

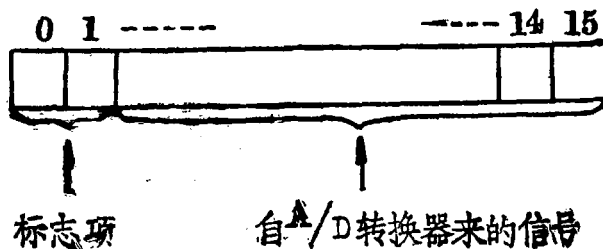


图3

其中“0”位、“1”位用来表示此单元数据的类型，称为标志项。当它为“00”时，2—15位为该采样点的质谱信号。当它为“10”时，单元中2—15位为总离子流强度。当它为“11”时，该采集点为质量标记，2—15位仍为质谱信号。标志项的内容是由硬件自动提供的。总离子流与质谱信号的切换，也是由硬件自动进行的。

自启动扫描后，从开始采集的第一个单元计算的单元数即为时间数。

数据缓冲区2存放质谱峰的位置、质量标记的位置及总离子流强度等。它们都以约定好的格式存放。

数据缓冲区3亦占有4\*，5\*内存区，存放的计算结果有：峰的个数、对应的峰号和精确质量以及峰强度、宽度等。

#### 四、实时采集和处理程序

质谱峰信号，总离子流信号，都是通过A/D变换后，经直接数据通道送入内存数据缓冲区1。磁场强度用磁阻测量，将其输出信号经磁场发标器，以标记的方式置“01”位为“11”并和质谱信号一起送入内存。每次磁场扫描过程中，磁场标记所对应的质量数是相同的。标记对应的质量数用PFK标样来校正。采用了两块缓冲区交替复盖技术来采集信息。每记录4096个数据后发出块满中断请求，程序对该块数据进行处理，同时进行另一块缓冲区的采集。因此处理一块缓冲区的时间一定要少于采集一块缓冲区的总时间，否则会出现混乱。由于130计算机存储周期和指令结构的限制，每两个采样点之间间隔不得少于8。

对原始采集数据的处理有：

1. 数字平滑：用以抑制噪声，还原峰形。这里采用了五点加权平均法。对第*i*个采样点的处理为：

$$Y_i = (a_1 y_{i-2} + a_2 y_{i-1} + a_3 y_i + a_4 y_{i+1} + a_5 y_{i+2}) / A \dots \dots (1)$$

本程序取：A=16， $a_1 = a_5 = 1$ ， $a_3 = 6$ ， $a_2 = a_4 = 4$

2. 峰的识别：(1) 取操作人员设置的绝对阈值作为门坎。凡是低于阈值的都舍弃。

(2) 根据操作人员设置的相对阈值，区别两个重叠在一起的峰，判断峰的结束。一个峰形成时，其斜率为正，过峰顶后斜率为负。当中有一峰强最大值为峰顶。对重叠峰，其各点是两峰间斜率由负变正的那点。峰结束点的判断是当峰顶出现之后，仅当各点与峰顶值的比值

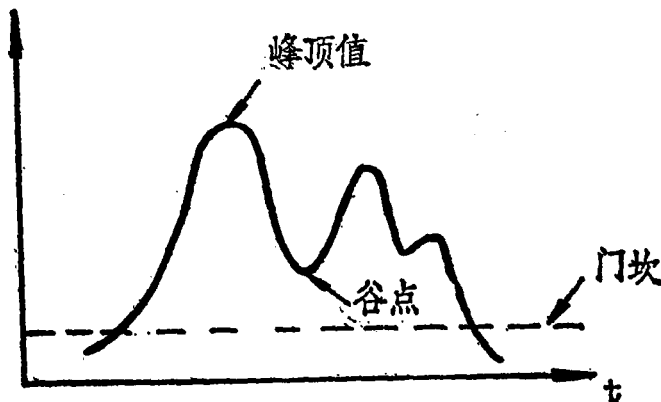


图4 峰各点的判断

小于所指定的相对阈值时才予以承认。即：

$$\frac{\text{峰谷点值}}{\text{峰顶值}} < \frac{100\%}{2^v}$$

$v$ 是操作人员在键盘上指定的相对阈值。可取 1, 2, 3, 4, 5。

(3) 根据操作人员设置的峰宽即采样点数, 判断高于绝对阈值或满足相对阈值条件的峰的采样点数是否大于指定的个数, 凡是比它小的峰均舍弃, 这也排除了由于干扰引起的伪峰。

3. 计算峰强与位置: 采用峰面积法计算峰的强度。第 $j$ 个峰的采样点数为 $N$ , 平滑后峰上各采样点值相加, 即为第 $j$ 个峰的面积, 做为它的强度。

$$I_j = \sum_{i=1}^N Y_i \quad (2)$$

计算峰的重心:

$$G_j = \frac{\sum_{i=1}^N iY_i}{I_j} \quad (3)$$

因而第 $j$ 个峰在整个扫描中的位置(时间)为:

$$T_j = t + G_j \quad (4)$$

$G_j$ 为第 $j$ 个峰的重心,  $t$ 为峰前沿第一个低于绝对阈值的采样点的时间, 见图(5)。

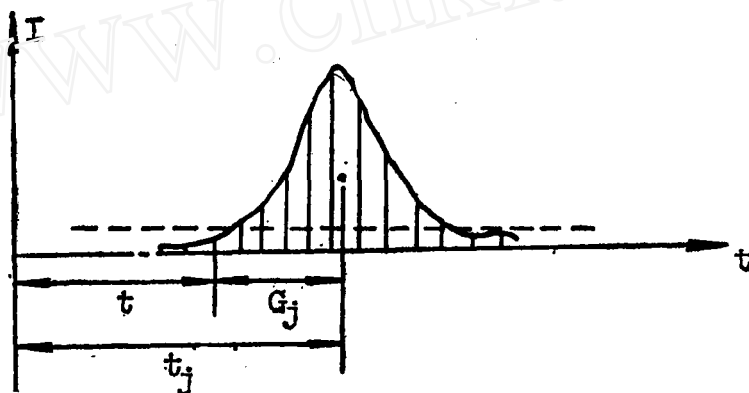


图5 峰位置计算

### 五、峰位置(时间)转换为质量谱

确认参考化合物 $PFK$ 。当 $PFK$ 进入系统后, 经采集和处理的结果存入缓冲区2。人机对话指定三个峰的质量数。用内插外推法自动识别所有 $PFK$ 峰。然后用 $PFK$ 峰位置和质量数计算出63个磁场标记的质量数。在高分辨时, 待测样品和 $PFK$ 一并进入系统, 将此次扫描中出现的标记和前次标记的质量数对照, 找出三个低质量数的 $PFK$ 峰。以它为始, 内插外推, 依次找出本次扫描中出现的所有 $PFK$ 峰(用精确质量推算)。标出这个精确质量和位置的关系为参考识别表。当然亦可用标记经内插外推找出参考识别表。但它对标记的依赖性较大(要求标记的长期重复性相当高)。西德 $MAT$ 公司生产的311、711等仪器是采用此法处理的。我们曾尝试过, 但往往出现识别错误的现象, 因而未能采用。

用外推法的公式很多。当磁场是指数扫描时有:

$$M_{i+1} = M_i e^a (t_i - t_{i+1}) \quad (5)$$

式中 $M$ 为质量,  $t$ 为对应的扫描时间。设

$$T_{i,i+1} = \frac{1}{a} \quad (6)$$

$$\text{则: } M_{i+1} = M_i e^{(t_i - t_{i+1})/T_{i,i+1}} \quad (7)$$

$$\therefore T_{i,i+1} = \frac{t_i - t_{i+1}}{\ln \frac{M_{i+1}}{M_i}} \quad (8)$$

$T_{i,i+1}$ 可以理解为: 第 $i+1$ 点对第 $i$ 点的  $M-t$ 关系的指数曲线修正项。求出三个相邻的修正项 $T$ 后, 可根据它们的线性变化关系求出下一个修正项。

$$T_{3,4} = T_{2,3} - (T_{1,2} - T_{2,3}) \frac{M_2 - M_4}{M_1 - M_3} \quad (9)$$

$$\text{式中: } T_{2,3} = \frac{t_2 - t_3}{\ln \frac{M_3}{M_2}}, \quad T_{1,2} = \frac{t_1 - t_2}{\ln \frac{M_2}{M_1}}$$

可由已知的 $t_1, M_1, t_2, M_2, t_3, M_3$ , 求出 $T_{1,2}, T_{2,3}$ , 然后代入(9)式求出 $T_{3,4}$ 。由(8)式可得到:

$$t_4 = t_3 - T_{3,4} \ln \frac{M_4}{M_3} \quad (10)$$

这是一个预报 $t_4$ 的公式。它指出 $t_4$ 应为 $t_3$ 减去 $T_{3,4} \ln \frac{M_4}{M_3}$ , 此项与 $M_3, M_4$ 及 $T_{3,4}$ 有关。而 $T_{3,4}$ 是依赖于 $M_1, M_2, M_3, M_4$ 和 $t_1, t_2, t_3$ 的。用上述步骤算出 $t_4$ 后, 在给定的误差范围内, 用测量值去修正计算值。用同样的方式求 $T_5$ , 再修正……直至扫描过程中出现的所有PFK峰均找到并作修正。

以上公式既适用于由低到高的磁场扫描, 也适用于由高到低的情况, 只做简单变化即可。如果连续三个PFK峰未找到, 则停止寻找, 在电传上打印出找到的最大PFK质量, 供操作人员决定是否够用。

## 六、可能元素组成的计算

程序中编制C, H, O, C', N五种元素为固定的元素。另设置七种元素为可更换元素。原子质量单位为碳原子质量的1/12, 因而碳元素对质量的小数部份是没有贡献的。氢原子质量为1.00781, 它对小数部份的贡献为0.00781, 这就可在小数部份计算氢和其它元素的组成与所测质量之间在小数部分的偏离, 判断是否在允许误差范围内。

取某一被测质量 $M$ 的整数部份 $M_i$ , 小数部分 $M_F$ 。然后计算:  $M_i \div 12 = nc \dots nH$  (11)

(11)式中商 $nc$ 表示可能的碳原子数, 余数 $nH$ 为可能的氢原子数, 除数12为碳的原子量。

判断 $mc < maxc$ 成立否? ( $maxc$ 为用户指定的最大碳原子数)。若 $nc > maxc$ , 则将碳原子数 $nc - 1$ ,  $nH + 12$ , 再进行判断, 直至 $nc < maxc$ 成立。

$$MF' = 0.0078 \times nH \quad (12)$$

$MF'$ 为 $nH$ 个氢原子对小数质量的贡献。

$$\Delta = |MF' - MF| \quad (13)$$

(13)式为计算值与测量值之间的偏离。再判断 $\Delta \leq$ 允许公差成立与否? 若不成立则  $nc - 1 \Rightarrow$

$nc$ ,  $nH+12 \Rightarrow nH$ , 重复 (12), (13) 式的计算, 比较判断。直到在最大可能的  $nH$  范围内均给予比较, 找到满足允许公差的组成。若未找到, 则用  $M-MO \Rightarrow M$ , ( $MO$  为氧原子的原子量)  $no+1 \Rightarrow no$  ( $no$  为氧原子数)。重复 (11), (12), (13) 式对  $nc$ ,  $nH$  的计算。再用  $M-MO \Rightarrow M$ ,  $no+1 \Rightarrow no \dots$  对所有允许的  $NO$  数均进行计算。按同样步骤对  $C'$  元素、 $N$  元素计算  $\dots$  直至 12 种元素全部算完。采用这种试探法速度快, 程序量少。

当计算出满足允许误差的元素组成后, 还可对此种组成从化学的观点来看是否合理。根

$$\text{根据} \quad \frac{1}{2}nc \leq nH \leq 2nc + nN + 4 \quad (14)$$

有些碎片将可能是参考物质  $PFK$  的一些小碎片, 由于它的峰太小, 不会测的很准, 而且对未知样品的分析没有什么意义。程序中编制了对这些峰左右  $\pm 15\text{ppm}$  以内的峰不予计算元素组成的可能性。

\* \* \*

本系统由中国科学院沈阳自动化所、成都计算站及我厂共同设计并编制。沈阳自动化所徐书新同志完成  $DJS-130$  计算机管理程序。成都计算站付作新同志设计和编写了分析命令的解释程序。

这是国内第一次配置这种系统, 又是在国产计算机上进行的。虽然在检测指标上达到了预期的目的—精确质量测量优于 5 毫原子质量单位, 并已交付使用。但在功能完善、算法效率等方面尚需不断改进。

### 参考文献

1. W. J. McMurray, "The Electrical Recording of Magnetically Scanned High-Resolution Mass Spectra"--Mass Spectrometry Techniques and Application Edited by G. W. A. Milne. 1972, 2.
2. Dominic M. Desiderio, JR. "Photographic Techniques in Organic High-Resolution Mass Spectrometry"--Mass Spectrometry Techniques and Application Edited by G. W. A. Milne 1972, 2.
3. Accounts Chem. Res. 3, 158 (1970) R. Vendalaraghavan, R. J. Klimowski, and F. W. McLafferty
4. Anal. Chem. 39, 178 (1967) R. Vendalaraghavan, F. W. McLafferty and J. W. Amy
5. Anal. Chem. 40, 13 (1968), A. L. Burlingane, D. H. Smita and R. W. Olson

## 欢迎订阅《质谱》

本刊从 1981 年起定为半年刊, 于每年 6 月和 12 月出版。读者欲订阅本刊, 请与《质谱》杂志编辑部 崔宝珠联系。