

# 低分辨本领质谱计上利用时间定标器 精确测定元素组分

王小民 汪晓慧

**〔摘要〕** 在低分辨 ( $R = 1000 \sim 2000$ ) 条件下, 质谱峰要获得精确质量定标往往是困难的。本方法是在紫外记录器上记录参考峰和样品峰的同时, 记录一系列时间标记, 测量这些峰的中心时间, 用曲线拟合方法求出时间—质量的函数关系, 进而计算谱峰的精确质量。本文主要讨论了时标发生器的电路设计、系统的误差分析和计算机程序设计。实验结果表明本方法可在低分辨条件下获得精确质量, 误差小于  $0.008a.m.u.$ 。

目前, 在低分辨 ( $R = 1000 \sim 2000$ ) 条件下, 质谱峰质量测定采用的方法有: 多道分析器法<sup>[1]</sup>、计算机测定法<sup>[2]</sup>、紫外示波记录器法<sup>[3]</sup>和双通道法<sup>[4]</sup>等。

本方法参照Brophy的方法, 在紫外记录器上记录参考峰和样品峰的同时记录一系列时间标记(见图1), 测量这些峰的中心时间, 用曲线拟合方法求出时间—质量的函数关系, 进而计算谱峰的精确质量。对该方法进行的初步实验表明, 在  $m/z 50 \sim 500$  之间, 误差小于

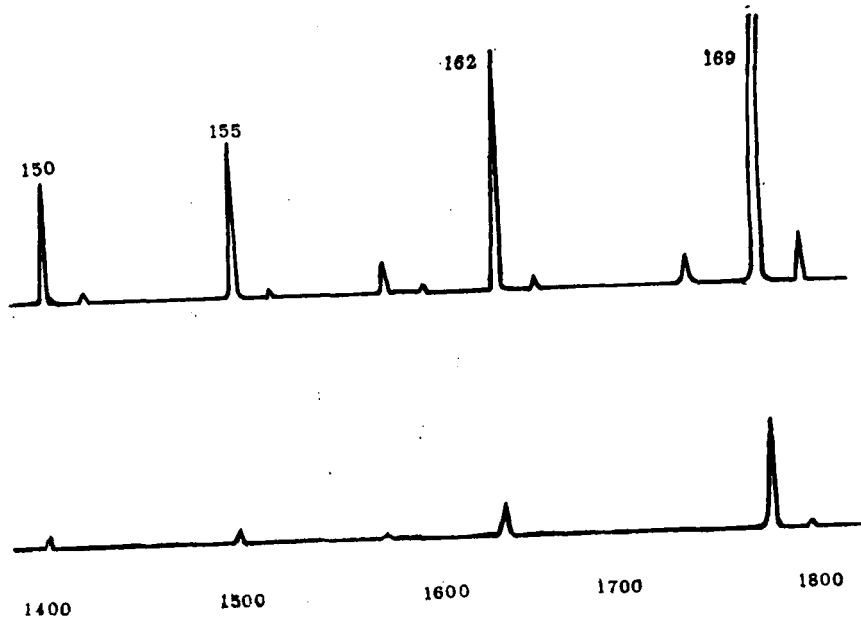


图1 上行数字: 峰的质量数 ( $m/z$ )  
下行数字: 时间标记数

1985年7月30日收



## 二、实验参数的确定

使用MAT731型双聚焦磁质谱仪，在低分辨 ( $R = 1000$ ) 条件下进行实验；时标发生器频率范围100~250Hz；紫外线记录器纸速为10~25cm/s；用纸量大约为100个质量单位2米记录纸；参考化合物为PFK。

为了获得较高的精度，要求引入适量的PFK并控制样品峰强，以便使被测样品峰与参考峰处在同一道上；其次要求这些峰具有较好的高斯形状。然而磁场扫描速度和紫外记录器的纸速，以及滤波频率的匹配也是很重要的。在调节磁场扫描速度过程中，还要兼顾谱图上的时间标记清晰度和单位质量数的峰间距 $\Delta t$ 。

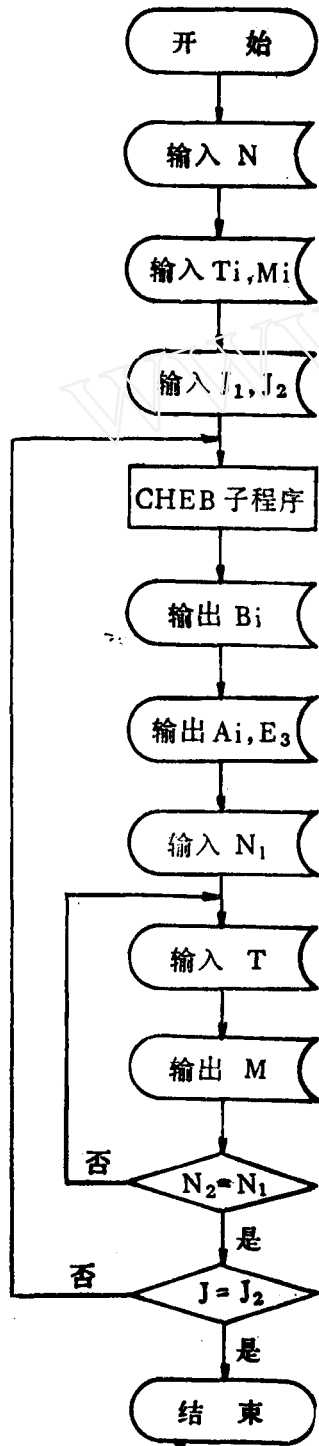
$$\Delta t = \frac{T_2 - T_1}{M_2 - M_1} (t/m)$$

式中： $M_1$ 、 $M_2$ 为PFK参考峰的精确质量数； $T_1$ 、 $T_2$ 为对应于 $M_1$ 、 $M_2$ 的时间量（以时间标记为度量单位）。我们采用T型园柱放大器<sup>[3]</sup>，以减小测量误差，放大倍数2~6倍，用放大器的准线对准峰的中心，可将被测峰的中心测量到个位（时间单位）的1/10精度。

表1 C<sub>4</sub>F<sub>4</sub>精确质量数的理论值和计算值比较\*

仪器条件*	化合物名称	元素组成	理论值	计算值	$e_1(m/t)$	$e(a.m.u.)$
$S_M = 32s/dec$ $S_P = 50cm/s$	PFK	C <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	123.9936	123.9868	$1.4 \times 10^{-2}$	-0.0068
$S_M = 48s/dec$ $S_P = 50cm/s$	PFK	C <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	123.9936	123.8662	$8.9 \times 10^{-3}$	-0.1274
$S_M = 64s/dec$ $S_P = 50cm/s$	PFK	C <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	123.9936	123.9915	$6.7 \times 10^{-3}$	-0.0021
$S_M = 128s/dec$ $S_P = 25cm/s$	PFK	C <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	123.9936	123.9904	$3.06 \times 10^{-3}$	-0.0032
$S_M = 192s/dec$ $S_P = 25cm/s$	PFK	C <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	123.9936	123.9824	$2.2 \times 10^{-3}$	-0.0112
$S_M = 192s/dec$ $S_P = 10cm/s$	PFK	C <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	123.9936	124.0003	$5.2 \times 10^{-3}$	+0.0067
$S_M = 384s/dec$ $S_P = 10cm/s$	PFK	C <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	123.9936	123.9718	$1.13 \times 10^{-3}$	-0.0218
$S_M = 512s/dec$ $S_P = 10cm/s$	PFK	C <sub>4</sub> F <sub>4</sub>	123.9936	123.9852	$2.1 \times 10^{-3}$	-0.0084

\*注：R = 1000



$N =$  节点个数即参考峰的峰数。

$T_i, M_i$  是参考峰的时间量和精确质量,  
 $i = 1, 2, \dots, N$ 。

$J_1, J_2$  是拟合的最低次数和最高次数。

CHEB 子程序计算切比雪夫多项式,

$$\phi(x) = A_0 + A_1 X + \dots$$

$B_i$  为拟合曲线在节点处的值。

$A_i$  是拟合多项式系数  $i = 1, 2, \dots, N-1$ 。

$E_3$  是拟合误差  $E_3 = M_i - B_i$

$N_1$  是要计算的样品峰数。

$T, M$  是样品峰的时间量和精确质量。

$N_2$  是已计算的样品峰数。

$J$  是已拟合的次数。

图 3 MASTERR 程序框图

本系统的误差主要由两部分组成, 测量误差 $e_1$ 和计算误差 $e_2$ 。由于使用T型放大器, 测量精度可达1/10个时间单位, 故测量误差 $e_1$ 为:

$$e_1 = \frac{1}{10} \times \frac{1}{h} \quad (m/t)$$

$h$ 一般控制在 $30(t/m)$ , 故 $e_1$ 可达到 $\pm 0.003a.m.u.$ , 计算误差 $e_2$ 是采用曲线拟合方法, 质量的拟合曲线值与理论值之差:

$$e_2 = |P(x_i) - y_i| \quad (m/e) \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

其中:  $i$ 为参考峰的下标;  $x_i$ 为第 $i$ 个峰的时间量;  $y_i$ 为第 $i$ 个峰的精确质量数(理论值);  $P(x_i)$ 为曲线拟合多项式在时间量为 $x_i$ 时计算出的精确质量数。为了克服纸速不均匀造成的误差, 采用分段扫描, 从而限制了拟合节点数, 故一般控制 $e_2 < 0.005a.m.u.$ 。

我们通过调整磁场扫描速度 $S_M$ 和紫外记录器纸速 $S_P$ 来控制 $e_1$ 和 $e_2$ , 使精确质量数的测量误差 $e$ 尽可能的小, 实验结果见表1。在25~600质量数范围内, 磁场扫描速度为128s/dec, 纸速为2.5cm/s时, 质谱峰的质量数测量误差较小。

### 三、程 序 设 计

我们在国产BCM III型计算机上, 用FORTRAN语言编制了MASTERR(切比雪夫多项式拟合)程序(框图见图3)。MASTERR程序长度160句左右, 使用简便。计算过程是输入参考峰的时标量和对应的精确质量以及所需的拟合次数, 然后计算机输出拟合多项式的系数和计算误差, 若计算误差 $e_2$ 满足要求( $e_2 < 0.005$ ), 便可输入未知样品峰的时间量, 立即可以得到谱峰的精确质量, 否则可以改变拟合次数或更换参考峰重新拟合, 直到满足要求。以四次拟合为例, 输入参考峰的时标量和精确质量数后, 10秒即可给出拟合多项式的系数和计算误差 $e_2$ 。

### 四、结 果 和 讨 论

表2列出了在MAT731型质谱计上用EI方式进行的大环内酯冠醚和正-36烷的实验结果。要保证测定的精确度, 需适当分段扫描以减小纸速不均匀造成的误差。在参考峰之间最好不超过12个质量单位。在整个实验过程中要始终注意保持参考峰具有较好的高斯峰形, 这样就可以使误差小于 $0.008a.m.u.$ 。

本方法的精确度取决于以下几个条件: 样品峰与参考峰强度相当; 有很好的高斯峰形; 样品峰和参考峰可清晰分开; 均匀的磁场扫描和精确的测定峰中心时间。

采用本方法可以在低分辨条件下获得精确质量数, 由于不需要增加大量设备, 对于川低

表2 实验结果

仪器条件	样品名称	参考峰* (m/z)	样品峰实验值 (m/z)	样名峰的 元素组成	误差 (a.m.u.)
$S_M = 128s/dec$ $S_P = 25cm/s$ $R = 1000$ $F = 100HZ$	正-36烷  $C_{36}H_{74}$	50,51,69,81	55.0562	$C_4H_7$	+0.0015
		51,69,81,93	71.0829	$C_5H_{11}$	-0.0021
		205,219,231,243	239.2715	$C_{17}H_{35}$	-0.0023
		231,243,254,269	253.2944	$C_{18}H_{37}$	+0.0049
		255,269,293,305	281.3167	$C_{20}H_{41}$	-0.0040
		331,343,355,369	337.3849	$C_{24}H_{49}$	+0.0015
		343,355,369,381	351.3929	$C_{25}H_{51}$	-0.0061
		393,405,417,431	421.4752	$C_{30}H_{61}$	-0.0021
		431,443,455,467	463.5278	$C_{33}H_{67}$	+0.0036
$S_M = 128$ $s/dec$ $S_P = 25cm$ $/s$ $R = 1000$ $F = 100HZ$	大环内酯冠 醚. MW. 354 $C_{17}H_{22}O_8$	119,131,143,155	134.0418	$C_8H_6O_2$	+0.005
		131,143,155,169	148.0581	$C_9H_8O_2$	+0.0057
	大环内酯冠 醚 MW. 286 $C_{12}H_{18}N_2O_6$	119,131,143, 150	125.0548	$C_6H_7NO_2$	+0.0072
			126.0539	$C_6H_8NO_2$	+0.0015
			141.0600	$C_6H_9N_2O_2$	-0.0050
			131,143,150,155	144.0586	$C_6H_{10}NO_3$
		145.0478	$C_6H_9O_5$	-0.0023	

分辨单聚焦质谱计进行质谱峰的精确质量数测定具有一定的实用价值。

参 考 文 献

1. W. V. Ligon, Znt. J. Man, Mass Spectrom. and Ion Phys., 41, 213 (1982)
2. R. D. Gaig et al., Phil Trans. R. Soc., London A, 133(1979)
3. J. J. Brophy et al., Lab. Pract., 28, 615 (1979)
4. D. F. Hunt et al., Anal Chem., 49, 1884 (1979)

## Accurate Measurement of Element Compositions Using a Low Resolution Mass Spectrometer With Time Mark

Wang Xiaoming and Wang Conghui

Received 30 July 1985

### Abstract

The measurement is based on Brophy's method, but the circuit of time generator is modified, and the method of curve fitting is used for the mass number determination of mass spectra. In the paper, three problems are described: (1) the design of circuit of time trace generator; (2) the analysis of system error; (3) the computer programming. This method can be used to determine accurate mass number with low resolution. The error is less than 0.008 a.m.u. It is recommend especially to those who possess a mass spectrometer with resolution of 1000 or higher as a means of obtaining element compositions.