

## 〈プロジェクト〉

### 質量スペクトルデータの情報処理 (中間報告)

代表者 理学部化学科 下 沢 隆

#### 1. はじめに

CACS FORUM Vol.2で紹介したように、われわれは質量スペクトル(低分解能)の情報を、8ビットマイクロコンピュータ(以下「 $\mu$ COM」と略)を用いて処理するシステムの開発を行ってきた。現在、データ収集のインターフェースの開発がほぼ完了し、ソフトウェアの開発段階に入っている。以下に現在までの開発状況を報告する。

#### 2. データ処理システム

##### 2-1 基本設計

本センターの質量分析計(日本電子製, JMS-01SG-2型, 昭和46年度購入)と $\mu$ COM(NEC製, PC8801)とのインターフェースを設計するに当たって、マス量の同定をどのように行なうかが最大の課題であった。マス量( $m/e$ )は(1)式で与えられる。

$$m/e = \frac{H^2 R^2}{2V} \dots\dots (1)$$

ここで、H:磁界強度, R:回転半径, V:加速電圧である。

質量分析計の機種によっては、マスマーカーの出力端子のあるものや、外部からの入力によってマス量を掃引可能にするものなどがあるが、本センターの質量分析計は、磁界強度を走査することにより、異なったマス量に対するイオン強度を得ており、マス量に関する出力端子がない。そのため、磁界強度信号の代わりに装置の内部回路から(1)式に基づいてスキャン電圧を取り出すことにした<sup>1)</sup>。このスキャン電圧は、現在質量分析計の出力に使われているレコーダーの横軸に相当し、スキャン電圧-イオン強度の特性は、レコーダー

の出力によって検知できる。

しかし、本装置の場合には、このスキャン電圧は、マス量に対してリニアに対応していない。また本装置になんらの改造を行なわないでデータを収集しなければならないので、収集した生データから直接マス量を決定することができない。

従って、スキャン電圧とマス量に対する係数の補正や回路特性からの誤差を補正する演算が必要である。また本装置の1回のスキャン時間は、測定するマス量にもよるが、1,000マスまでスキャンすると80秒かかる。よって各補正演算や、スキャン電圧に対するピーク検出の演算をリアルタイムに処理することが $\mu$ COMでは不可能である。そのため、データを高速で一度増設メモリ上に取り込み、これをフロッピーディスクに転送して保存する方式を採った。このフロッピー上の生データに対し、測定の終了後1点ずつデータを読み出し、各補正演算や、スキャン電圧に対するピーク強度を求めるという演算処理を行ないマス量を決定することにした。

##### 2-2 システム構成

図1にシステム構成を示す。

個々のシグナルのイオン強度は、1つのピークに対して多くの強度データを測定し、ある範囲のスキャン電圧内のイオン強度の最大値( $Y_n$ )を求め、その時のスキャン電圧( $X_n$ )を求めることになる(図2)。

この際、できるだけ多くのデータを入力する必要があり、そのため高速で検出が可能なA/Dコンバータを用意する必要があった<sup>2)</sup>。

今回開発したインターフェースには、分解能12ビット、変換速度25  $\mu$ secのA/Dコンバータを用い、1つのピークに対して100点以上のデータ

プロジェクト構成員: 下沢 隆, 恒次丈介, 町田孝久, 前田昌徹, 佐藤 勝, 黒石佳伸, 久保正雄

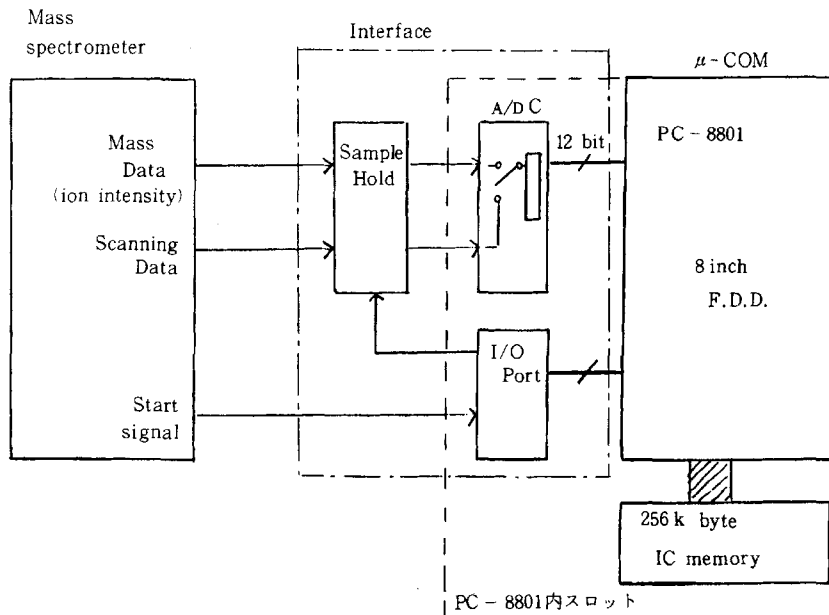


図1 システム構成

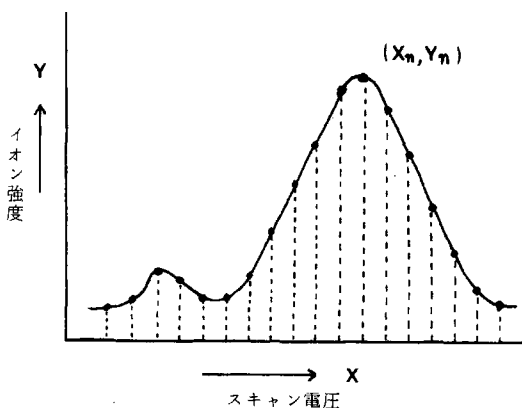


図2 スキャン電圧-イオン強度データ収集点

を入力できるようにした。測定したデータは、1回のスキャンに対し13万個となり、しかも高速で格納しなければならないので、256 K byteのICメモリを用いた。このICメモリには、イオン強度、スキャン電圧の各値について、6万5千個ずつのデータが格納される。

この他、イオン強度とスキャン電圧を同期させて入力するための、サンプルホールド回路を用い、またスタート信号の電圧レベルをそろえるためのアイソレーションI/Oポートを用いた。

### 3. ソフトウェア

今回、ハードウェアに付随するソフトウェアと、質量スペクトル解析のソフトウェアを開発した。

#### 3-1 ハードウェアに付随するソフトウェア

このソフトウェアは、4つの部分に分かれている。

1) 質量分析計とμCOMでデータ・アキュジションを行い、256 Kbyte ICメモリ上に格納する部分。

2) 256 Kbyte ICメモリ上のデータを8インチのフロッピー・ディスクへ格納する部分。

3) フロッピー・ディスク上のデータを256 Kbyte ICメモリに戻す部分。

4) 256 Kbyte ICメモリ上のデータから、スキャン電圧ごとに、最大のイオン強度を求め、その特性をプリンターに出力する部分。

各プログラムは、機械語を使用して処理速度を速めているが、1)から4)まで実行すると処理時間は約12分を要する。このうちプリンターの特性による依存が大きく、4)の部分の律速時間である。処理時間を一層短縮させるためには、専用のプロッターや、プリンターバッファを用いる必要があり、これによってμCOMの処理時間を半減することができるであろう。

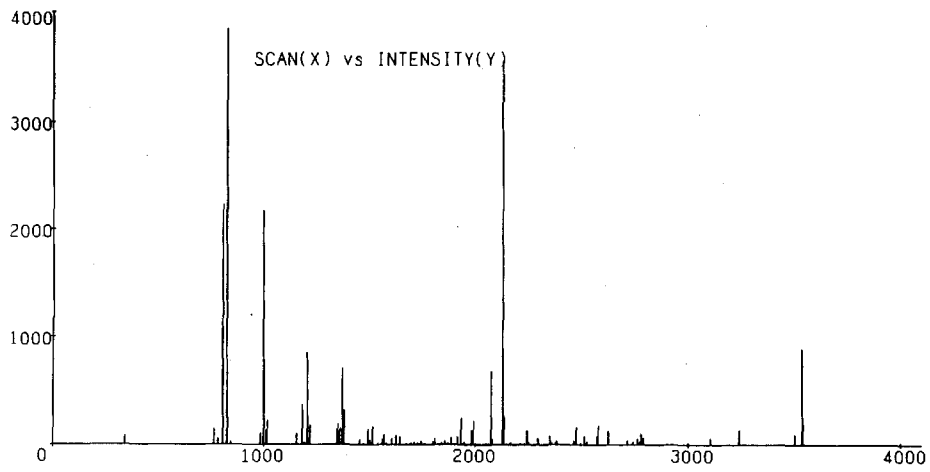


図3 データ処理の例

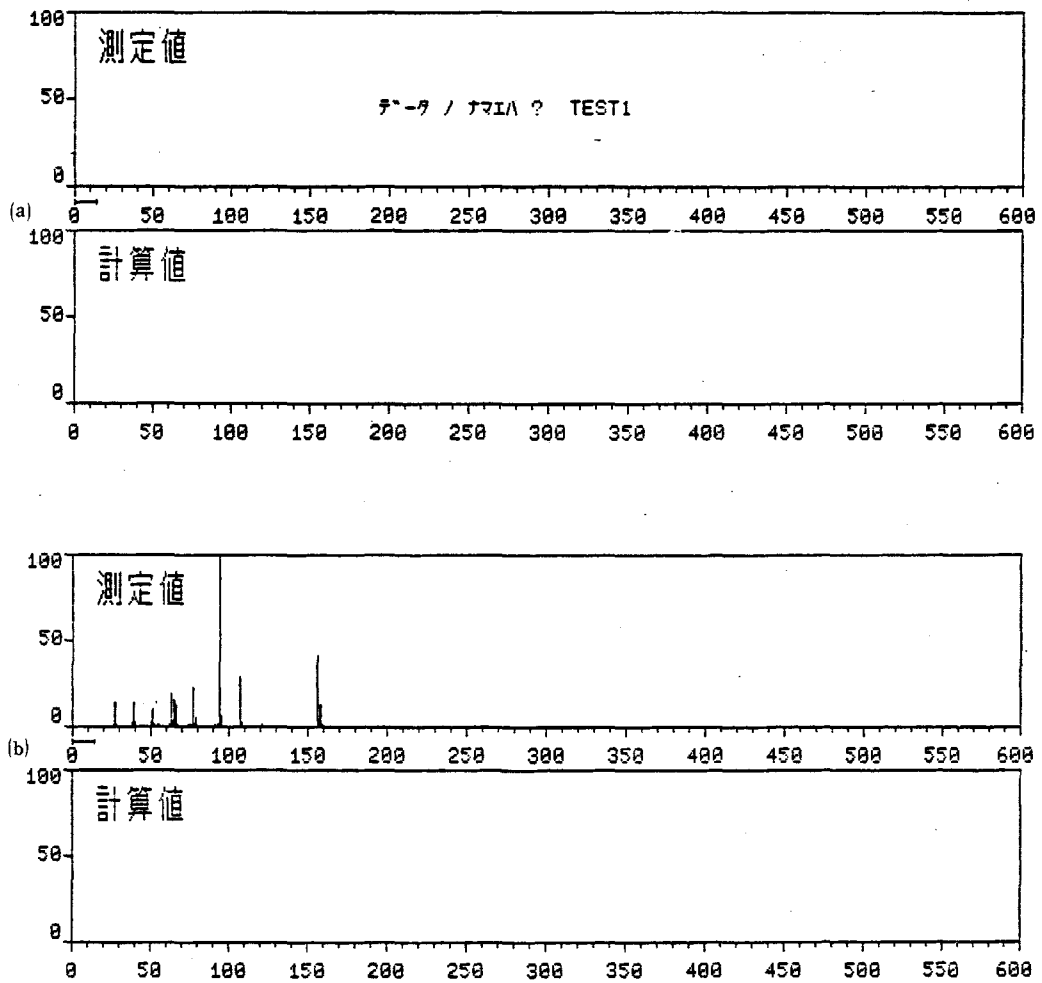


図4 マイコンのCRTディスプレイ  
(a) データ入力前 (b) データ入力後

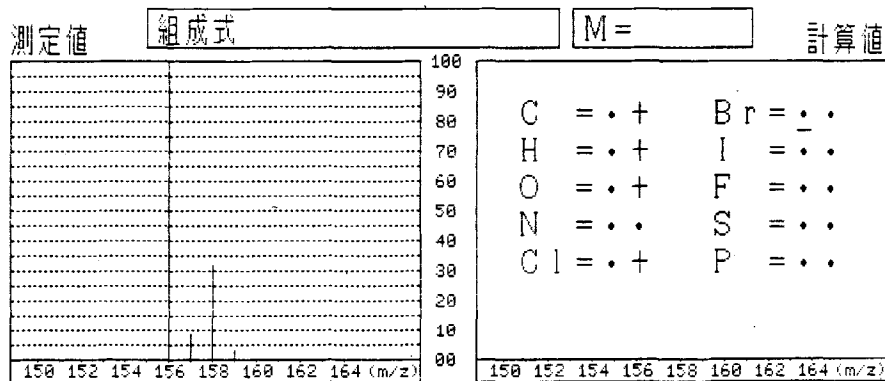


図5 測定値と構成元素の入力

\* 測定値と予測される構成元素をキーボードから入力 (+は含有元素を示す)

m/z = 156

通し番号 No	フラグメント・分子イオンピークの化学式 Chemical formula	不飽和度 D.B.E.	平均誤差 S.D.
14	C 8 H 9 O 1 Cl 1	4.0	0.003379
15	C 7 H 5 O 2 Cl 1	5.0	0.004761
12	C 9 H 13 Cl 1	3.0	0.005615
16	C 6 H 1 O 3 Cl 1	6.0	0.007026
13	C 10 H 1 Cl 1	10.0	0.008383
17	C 4 H 9 O 4 Cl 1	0.0	0.012605
18	C 3 H 5 O 5 Cl 1	1.0	0.015794
19	C 2 H 1 O 6 Cl 1	2.0	0.019015
24	C 3 H 2 O 3 Cl 2	2.0	0.086984
22	C 5 H 10 O 1 Cl 2	0.0	0.088043
9	C 6 H 4 O 5	5.0	0.088642
8	C 7 H 8 O 4	4.0	0.088815
7	C 8 H 12 O 3	3.0	0.089081
23	C 4 H 6 O 2 Cl 2	1.0	0.091676
10	C 3 H 8 O 7	0.0	0.093081
11	C 2 H 4 O 8	1.0	0.093272
6	C 10 H 4 O 2	9.0	0.097844
5	C 9 H 16 O 2	2.0	0.097975
4	C 11 H 8 O 1	8.0	0.098412
3	C 10 H 20 O 1	1.0	0.098466
20	C 6 H 14 Cl 2	-1.0	0.101036
21	C 7 H 2 Cl 2	6.0	0.101224
1	C 11 H 24	0.0	0.127876
2	C 12 H 12	7.0	0.127907
25	C 4 H 3 Cl 3	2.0	0.202299
26	C 1 H 4 Cl 4	-2.0	0.226607

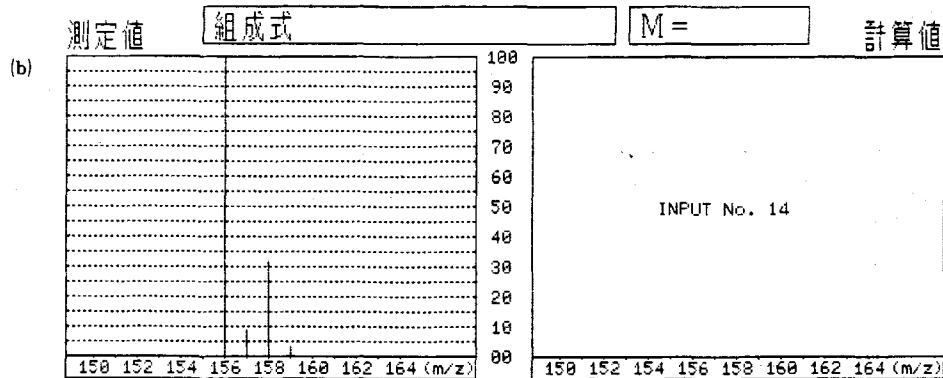


図6 入力データの解析結果

a) プリンタ出力 b) CRT出力(Noをキーボードより入力する)

図3に、前述のプログラムを用いてデータを処理した例を示す。縦、横のスケールは、A/Dコンバータの出力強度で示してある。

この例では、データ補正、スレシヨールレベルの決定等が未解決のまま残されており、質量に対するイオン強度を求めるまでには至っていない<sup>3)</sup>。今後種々の既知化合物についてデータを集め、装置関数の算出を行ない、質量が完全に求められるようなプログラムを開発していく予定である。

### 3-2 質量スペクトル解析のソフトウェア

これまでもコンピュータ(ミニコン、マイコンを含む)を用いる質量スペクトル解析については数多くの報告がある<sup>7)8)10)11)12)</sup>。今回開発したプログラムは、われわれの計画に沿った専用プログラムであるが、さらに汎用性をもつよう工夫した。

プログラムは3つの部分から構成されている。

1) ハードウェアに付随するソフトウェアで処理したデータを入力して、チャートデータファイルとして保存する部分。

2) チャートデータファイルから入力し、解析のためのシミュレーションを行なう部分。

3) 分子イオンピークに対して、シミュレーションを行ない、未知試料の予測分子イオンピークを算出する部分。

各プログラムは、BASIC言語を用いたので、 $\mu$ COMの処理速度およびメモリ容量に限界がある。そのため1つの元素の同位体は3個までと限定して演算速度を速めた。以下にプログラム2)を中心にその実行過程を説明する。

図4に示したように、まず1)のプログラムで格納してあるデータ(TESTI)を2)のプログラムを用いて処理する。

このプログラムは、CRTに表示された測定値の各ピークについて、各々シミュレーションを行なうことができるようになっている。

図5に示したように、まず任意のピークに対しシミュレーションを実行する。このピークパターンに対し予測される化学式の構成元素の組合せと不飽和度<sup>9)</sup>や、それらの平均誤差を演算する。そ

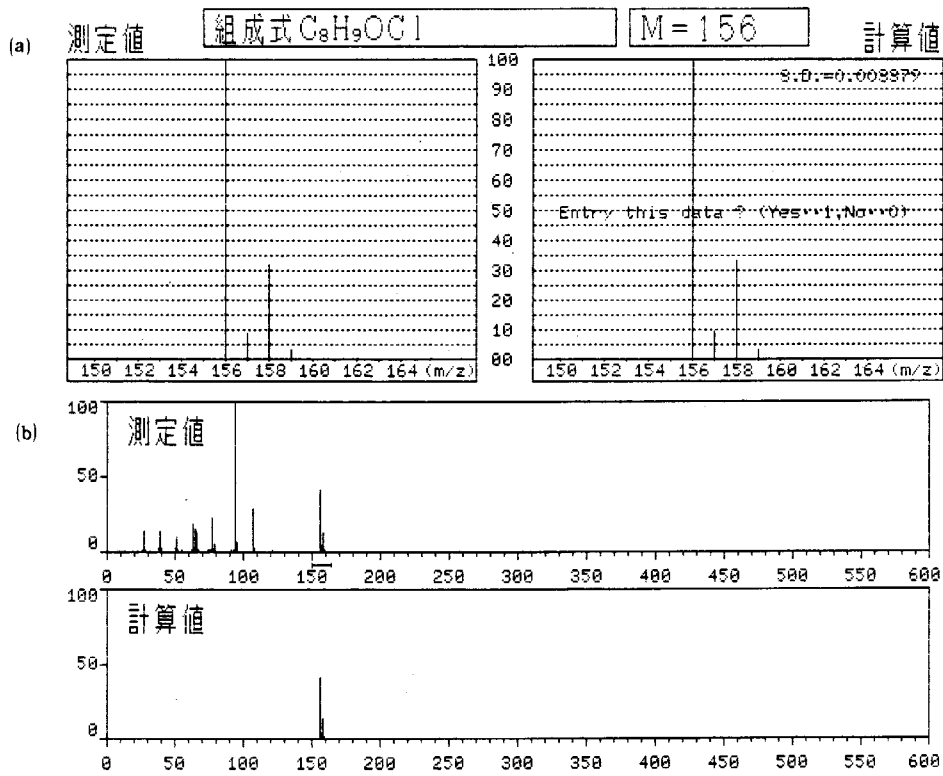


図7 図6までの処理で得られた、あるピークに対する測定値と計算値との比較

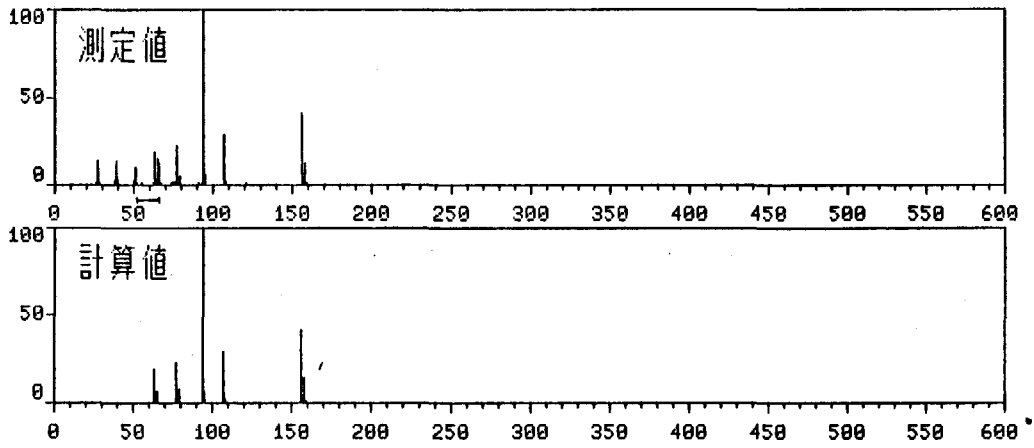


図8 全領域のイオンピークの測定値と計算値との比較

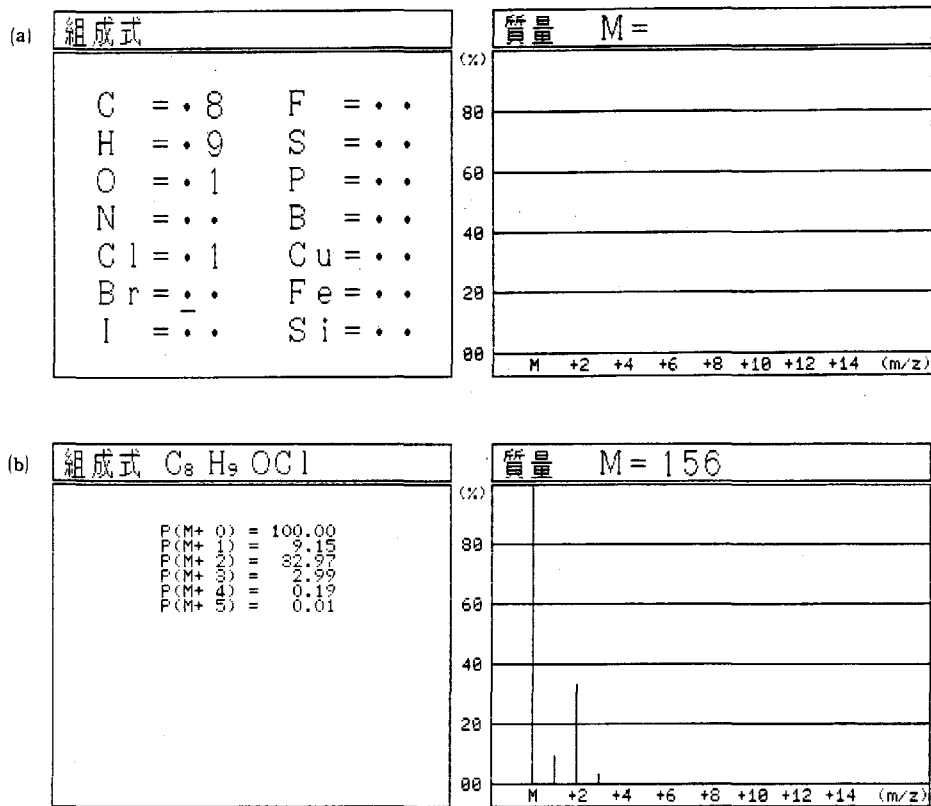


図9 未知試料の予測分子イオンピーク  
(a) データ入力前 (b) データ入力後

の結果を図6(a)に示す。

さらに同位元素ピーク<sup>5)6)12)</sup>強度を各同位元素の存在比と図6(a)の番号より選択したイオン組成から求め、重同位元素を含まないイオンピークと重同位元素を含むピークの強度比を(2)式より求める。また、ハロゲンやイオウなどの同位元素の存在比の比較的大きな原子種を含む場合の同位元素ピークの強度比は(3)式により算出する。

この結果を図7(a)に示す。

$$\frac{P_{M+1}}{P_M} = w \left( \frac{c}{100-c} \right) + x \left( \frac{h}{100-h} \right) + y \left( \frac{n}{100-n} \right) + z \left( \frac{o_1}{100-o_1-o_2} \right) \dots \dots (2)$$

ここでc, h, n, o<sub>1</sub>, o<sub>2</sub>はそれぞれ<sup>13</sup>C, <sup>2</sup>H, <sup>15</sup>N, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>Oの存在比, w, x, y, zは分子中のC, H, N, O原子数, P<sub>M</sub>は最も軽い同位元素で構成されるイオンピーク, P<sub>M+1</sub>はP<sub>M</sub>より1質量単位だけ大きい同位元素で構成のイオンピークを示す。

$$(a+b)^n \dots \dots (3)$$

ここでaは軽同位元素の存在比, bは重同位元素の存在比, またnは存在する原子数を示す。

この手続きを順次別のピークに対しても行い、最終的に図8が得られる。

図9は、プログラム3)による実行例である。測定を行う未知試料について、予測される分子イオンの元素数を入力することにより、予測される分子イオンピークを演算し(a), (b)のように表示する。この解析結果を質量スペクトルの分子イオンピークの測定値と比較し、化合物同定の精度をより向上することができる。

#### 4. ま と め

本センター所有の質量分析計のデータ取り込みのインターフェースと、質量スペクトル解析のマイコン用ソフトウェアの開発を行い、一応当初の目的を達成した。しかしながらデータの補正やスレショールドレベルの決定、さらに装置関数等が未完成であり、今後、既知化合物の測定データを集積して完成させる必要がある。また今回使用し

たデータ処理のμCOMは、8ビットのCPUのため種々の不満が残っている。この解決のためにμCOMを16ビットのCPUをもつマイクロコンピュータに交換して、演算速度やメモリ容量の大幅な向上を計ることも考えられる。

最後に、ハードウェア関連の開発にご協力をいただいた、内藤孝技官(現在、高エネルギー物理学研究所勤務)に深甚の感謝を述べるものである。また、質量スペクトル解析のソフトウェア開発にあたっては、川上和彦氏(現在、パナファコム勤務)の尽力のあったことを附言する。

本研究は文部省科研費一般研究B(昭和58~59年度)によって実施された。

#### 文 献

- 1) 日本電子JMS-01SG-2使用説明書
- 2) 南茂夫, 喜利元貞, 桜井捷海: 機器分析のためのコンピュータ入門(講談社サイエンティフィック1982).
- 3) 丹羽吉大, 土屋利一, 中島正彦, 計量管理, **20**, 456 (1971).
- 4) 丹羽吉大, 土屋利一, 中島正彦, *ibid.*, **20**, 511 (1971).
- 5) F. W. McLafferty, 上野民夫訳, マススペクトルの解釈と演習(化学同人), 25 (1978).
- 6) 佐々本慎一, 大橋守: 化学の領域, **20**, 296 (1966).
- 7) B. Pettersson, R. Ryhage, *Anal. Chem.*, **39**, 790 (1967).
- 8) R. A. Hites, K. Biemann, *ibid.*, **39**, 965 (1967).
- 9) R. A. Hites, K. Biemann, *ibid.*, **40**, 1217 (1968).
- 10) L. R. Crawford, J. D. Morrison, *ibid.*, **40**, 1464 (1968).
- 11) B. A. Knock, *ibid.*, **42**, 1516 (1970).
- 12) D. K. Holdsworth, *J. Chem. Educ.*, **59**, 780 (1982).