

результаты ориентировочными. Однако увеличение объема машинного каталога спектров и введение в него кодовых записей структурных формул позволит делать количественные оценки подобного рода для любых конкретных структурных фрагментов.

В целом результаты экспериментальной работы с описываемой ИПС позволяют заключить, что предложенные способ сокращения полных масс-спектров и метод определения меры близости спектров могут оказаться весьма полезными.

Поисковая система реализована на языке символического кодирования и ФОРТРАНе для ЭВМ «Минск-32». Время работы системы в режиме ПОИСК 1 не превышает одной минуты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heller R. S., Milne G. W. A., Feldmann R. J., Heller S. R. An international mass spectral search system (MSSS).—“J. Chem. Inf. Comput. Sci.”, 1976, vol. 16, N 3, p. 176.
2. Дерендяев Б. Г., Покровский Л. М., Нехорошев С. А., Смирнов В. И., Коптюг В. А. Машинная информационно-поисковая система для масс-спектрометрии.—Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1977, вып. 2, с. 109.
3. Kwok K.-S., Venkataraghavan R., McLafferty F. W. Computer-aided interpretation of mass spectra. A self-training interpretive and retrieval system.—“J. Am. Chem. Soc.”, 1973, vol. 95, N 13, p. 4185.
4. Stenhagen E., Abrahamson S. A., McLafferty F. W. Atlas of mass spectral data. Ed., John Wiley and Sons. N. Y., 1969.
5. Grotch S. L. Computer identification of mass spectra using highly compressed spectral codes.—“Anal. Chem.”, 1973, vol. 45, N 1, p. 1.
6. Hertz H. S., Hites R. A., Biemann K. Identification of mass spectra by computer-searching a file of known spectra.—“Anal. Chem.”, 1971, vol. 43, N 6, p. 681.
7. Knock B. A., Smith I. C., Wright D. E., Ridley R. G. Compound identification by computer matching of low resolution mass spectra.—“Anal. Chem.”, 1970, vol. 42, N 13, p. 1516.
8. Heller S. R. Conversational mass spectral retrieval system and its use as an aid in structure determination.—“Anal. Chem.”, 1972, vol. 44, N 12, p. 1951.
9. Wangen L. E., Woodward W. S., Isenhour T. L. Small computer, magnetic tape oriented, rapid search system applied to mass spectrometry.—“Anal. Chem.”, 1971, vol. 43, N 12, p. 1605.
10. McLafferty F. W., Hertel R. H., Villwock R. D. Probability based matching of mass spectra, rapid identification of specific compounds in mixtures.—“Org. Mass. Spectrom.”, 1974, vol. 9, N 7, p. 690.
11. Pesyna G. M., McLafferty F. W., Venkataraghavan R., Dayringer H. E. Statistical occurrence of mass and abundance values in mass spectra.—“Anal. Chem.”, 1975, vol. 47, N 7, p. 1161.
12. Pesyna G. M., Venkataraghavan R., Dayringer H. E., McLafferty F. W. Probability based matching system using a large collection of reference mass spectra.—“Anal. Chem.”, 1976, vol. 48, N 9, p. 1362.

Поступила в редакцию 28 августа 1978 г.

УДК 65.011.56 : 681.32 : 543.51

Б. Г. ДЕРЕНДЯЕВ, С. А. НЕХОРОШЕВ, Л. М. ПОКРОВСКИЙ

(Новосибирск)

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА БАЗЕ ЭВМ «МИНСК-32» В РЕЖИМЕ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Развитие систем автоматического опознавания структур неизвестных соединений по их спектральным характеристикам [1, 2] в значительной мере зависит от степени автоматизации процедуры обработки данных

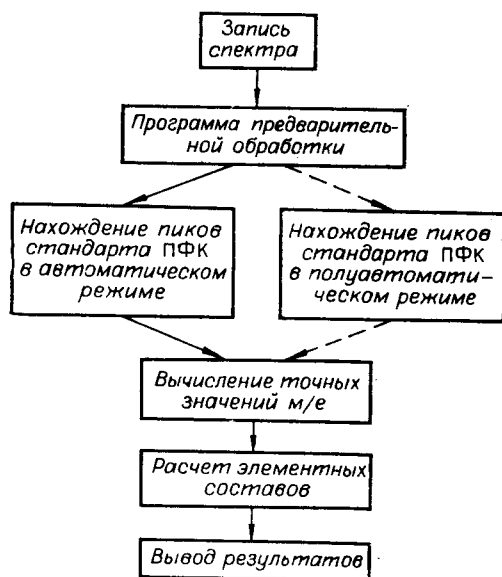


Рис. 1. Функциональная схема программы обработки масс-спектров высокого разрешения.

различных физико-химических экспериментов. Важная роль в таких системах должна отводиться масс-спектрометрическому эксперименту, использование результатов которого в структурном анализе до недавнего времени сдерживалось большими производственными затратами, необходимыми даже в случае спектров низкого разрешения для представления экспериментальных данных в удобной для исследователя форме. Сложность получения и обработки экспериментальных результатов резко возрастает при переходе к спектрам высокого разрешения. В этих случаях исследователь решает качественно новые задачи. Например, при достаточно высоком разрешении спектрометра ($R=5000-10\,000$ и более) можно выяснить структуру сигналов (синглетные или мультиплетные), а точные измерения отношений масс к зарядам, соответствующих отдельным пикам, позволяют путем эмпирического подбора, использования таблиц [3] или мини-ЭВМ (см., например, [4]) получать наборы возможных элементных составов.

Использование в комплексах спектрометр — ЭВМ достаточно мощных вычислительных машин дает в руки исследователя принципиально новый инструмент анализа объектов. Становятся возможными создание эффективных комплексов типа «хромасс», автоматизация процесса идентификации исследуемого соединения посредством сопоставления экспериментального спектра со спектрами машинной библиотеки, выявление машинным путем структурных блоков и (или) функциональных групп, спектроструктурных корреляций и т. п. Большое значение при этом приобретает быстрое получение с помощью ЭВМ элементных составов всех наблюдаемых в спектре ионов. Это позволяет не только устанавливать брутто-формулы изучаемых соединений, но и способствует выяснению в деталях путей их фрагментации. Важность оперативного получения этой информации для решения задач установления структуры исследуемых объектов трудно переоценить [5].

В предыдущих работах [6, 7] нами были рассмотрены принципы построения комплексной системы автоматизации различных спектроскопических методов исследования, а также структура, программное обеспечение и функционирование системы обработки данных масс-спектрометрии низкого разрешения. В нашей статье описывается развитие комплекса, базирующегося на ЭВМ «Минск-32» и способного на данном этапе обрабатывать результаты масс-спектрометрического эксперимента высокого разрешения.

Основная структура описанного ранее [6] комплекса масс-спектрометр — ЭВМ сохранена. Однако для обеспечения быстрой выдачи больших массивов спектральной информации, получаемой в режиме высокого разрешения, схема комплекса (рис. 1 [6]) дополнена устройством быстрой печати, подключенным непосредственно к одному из каналов группового коммутатора.

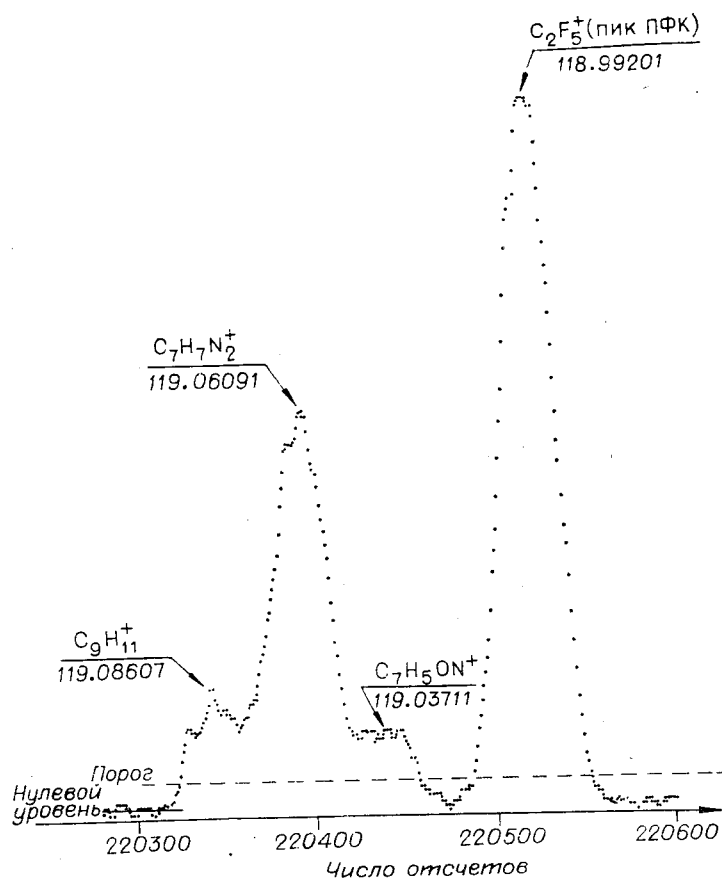


Рис. 2. Фрагмент масс-спектра (m/e 119) смеси ПФК и 2, 2, 5, 5-тетраметил-4-фенил-1-окси-3-имидазолин-3-оксида, показывающий представление спектральной информации на носителях долговременной памяти ЭВМ.

Переход к записи, обработке и последующему анализу результатов, получаемых в режиме высокого разрешения, вряд ли оправдан без предварительного обзорного просмотра масс-спектра. Этот просмотр может быть осуществлен исследователем обычным образом или с помощью комплекса спектрометр — ЭВМ, настроенного на низкое разрешение. В этом случае, как отмечалось ранее [6], сведения о целочисленных значениях m/e пиков и их интенсивностях могут быть быстро представлены в удобном для исследователя табличном и графическом виде. Результаты предварительного изучения спектра зачастую оказываются весьма полезными. Так, например, на этом этапе возможно определение молекулярного веса, и чистоты исследуемого объекта; достаточно просто могут быть получены и предварительные сведения о его элементном составе (наличие атомов Cl, Br, Si и т. п.), что не только облегчает понимание результатов масс-спектрометрии высокого разрешения, но и может быть использовано в качестве граничных условий при их обработке.

Функциональная схема программы записи и обработки спектров высокого разрешения представлена на рис. 1. Для нормального функционирования программы обработки масс-спектров высокого разрешения спектр исследуемого соединения записывается одновременно со спектром стандартного вещества — перфторкеросина (ПФК), имеющего достаточно равномерно расположенные спектральные линии в широ-

ОБРАБОТКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

ДАТА:14.11.1977
 ПРОГРАММА:ВЫСОКОЕ
 РЕЖИМ:ОБРАЗЕЦ
 НАЗВАНИЕ:
 ГЕКСАМЕТИЛДИОЛОГКСАДИЕН-2,4-ОН
 ФОРМУЛА:C12 H18 O
 ОПЕРАТОР:
 СПЕКТРОМЕТР:MS902
 СИСТЕМА ВВОДА:БАЛЛОН
 Т ИСТОЧНИКА:150
 МОНИТОРИРУЮЩЕЕ:70
 ПУСК:ДА
 ПУСК:НЕТ
 ОБРАБОТАТЬ:ДА
 ПАРАМЕТРЫ С ПИ:НЕТ
 ВМСОТ:550.0
 КУЛУР=0.180 ПОРОГ:4.00
 ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ:ДА
 М.Д.:30.0 УРОВЕНЬ:30.0
 НАЧ/КОН:68.0/220.0
 ПРЕДЕЛ ЭЛЕМЕНТОВ:ДА
 C:12 H:18 N:0 O:1

а	б	в	г	д	е
М/Е	ИИТ	С Н N O ...	М/Е(ВМЧ)	М.Д.	С13 М/Е(С13)
68.99521	642.92	СТАНДАРТ			
77.04026	120.92	6 5 0 0	77.03912	-14.7	1 78.04369
79.05570	55.92	6 7 0 0	79.05478	-11.7	1 80.05935
81.07008	56.92	6 9 0 0	81.07043	4.3	1 82.07500
91.05505	132.92	7 7 0 0	91.05478	-3.0	1 92.05935
92.99521	11.92	СТАНДАРТ			
93.07046	91.92	7 9 0 0	93.07043	-0.4	1 94.07500
99.99361	22.92	СТАНДАРТ			
105.07134	126.92	8 9 0 0	105.07043	-8.7	1 106.07500
107.08612	108.92	8 11 0 0	107.08607	-0.4	1 108.09064
117.07313	38.92	9 9 0 0	117.07043	-23.1	1 118.07500
118.99201	162.92	СТАНДАРТ			
119.08583	190.92	9 11 0 0	119.08607	2.0	1 120.09064
120.09218	48.92	9 12 0 0	120.09390	14.3	0
121.08321	44.92	НЕТ СОСТАВА			
123.08941	54.92	НЕТ СОСТАВА			
130.99201	126.92	СТАНДАРТ			
133.09873	78.92	10 13 0 0	133.10172	22.5	1 134.10629
135.11676	800.92	10 15 0 0	135.11738	4.5	1 136.12195
136.11330	109.92	НЕТ СОСТАВА			
137.09879	96.92	9 13 0 1	137.09664	-15.7	1 138.10121
142.99201	11.92	СТАНДАРТ			
147.11823	126.92	11 15 0 0	147.11738	-5.8	1 148.12195
149.12043	50.92	НЕТ СОСТАВА			
150.14134	240.92	11 18 0 0	150.14085	-3.3	1 151.14542
152.12122	102.92	10 16 0 1	152.12011	-7.3	1 153.12468
162.13807	87.92	12 18 0 0	162.14085	17.2	0
163.11258	997.92	11 15 0 1	163.11229	-1.8	1 164.11686
164.11288	135.92	НЕТ СОСТАВА			
168.98881	87.92	СТАНДАРТ			
176.12043	35.92	12 16 0 1	176.12011	-1.8	1 177.12468
177.12784	37.92	12 17 0 1	177.12794	0.5	1 178.13251
178.13402	1390.92	12 18 0 1	178.13576	9.8	1 179.14033
179.13918	157.92	НЕТ СОСТАВА			
180.98881	87.92	СТАНДАРТ			
192.98881	11.92	СТАНДАРТ			

ком диапазоне массовых чисел [8]. Условия записи спектра выбираются так, чтобы при разрешении прибора R , равном 3000—10 000, описать синглетный пик 20—50 отсчетами. Это обеспечивает достаточно корректное [9] представление в ЭВМ формы сигналов, интенсивностей пиков и их положений на временной шкале (рис. 2). Машинный анализ записанной на магнитную ленту информации начинается с предварительной обработки спектральных данных (см. рис. 1, 2), т. е. с определения нулевого уровня, выделения полезных сигналов по установленному порогу [6], а также с анализа мультиплетности сигналов и разделения перекрывающихся пиков. На этой стадии формируются массивы, характеризующие положение времен появления центров тяжести сигналов на шкале времени и интенсивностей этих сигналов. Затем ЭВМ отыскивает в полученных массивах сигналы, отвечающие списку пиков стандартного вещества ПФК, и, наконец, рассчитывает точные значения массовых чисел пиков в спектре образца и соответствующие этим значениям элементные составы. Суммарный спектр образца и ПФК не «очищается» от линий стандарта (ср. [6]).

В целях повышения надежности работы комплекса при анализе записанной на МЛ информации предусмотрены два режима работы программы обработки спектров высокого разрешения: автоматический и полуавтоматический (отмечен на рис. 1 штриховой линией). В автоматическом режиме комплекс самостоятельно обрабатывает экспериментальные данные, запрашивая лишь указания исследователя (оператора) о возможных ограничениях элементного состава изучаемого объекта. При этом наиболее интенсивный пик стандарта ПФК с массовыми единицами $(m/e)_{69}$ (CF_3) и его изотопный пик с m/e 70 ($^{13}CF_3$) используются в качестве базовых для машинного поиска остальных пиков ПФК и линий исследуемого образца. Действительно, если допустить, что время появления в спектре стандартного пика с m/e 69 (t_{69}) определено, то машинный поиск пика с m/e 70 легко осуществить в предположении, что характер развертки спектрометра близок к экспоненциальному, т. е. отношение

$$t_{70}/t_{69} = (\ln M_n - \ln 70) / (\ln M_n - \ln 69), \quad (1)$$

где M_n — массовое число, с которого начинается развертка спектра ($M_n > 70$), не зависит от скорости спада экспоненты. В тех случаях, когда развертка масс-спектров начинается из точек, удовлетворяющих начальным массам M_n в диапазоне от 250 до 900 m/e , можно рассчитать границы времен появления пика с m/e 70 для его автоматического поиска:

$$(\ln 250 - \ln 70) / (\ln 250 - \ln 69) < t_{70}/t_{69} < (\ln 900 - \ln 70) / (\ln 900 - \ln 69). \quad (2)$$

Из (1) и (2) легко показать, что диапазон поиска пика с m/e 70 изменяется от 69,5 до 71 m/e и для конкретных значений M_n не превышает 1 m/e . Найденный в этом диапазоне пик проверяется на удовлетворение расчетной интенсивности пика ПФК с m/e 70 (с точностью $\pm 50\%$). Далее из уравнения $M_{69} = M_{70} \exp(-b(t_{69} - t_{70}))$ рассчитывается коэффициент b , на основе которого предсказываются времена появления пиков ПФК с m/e 50 (CF_2) и 31 (CF) или с m/e 93 (C_3F_3) и 100 (C_2F_4). Затруднений, связанных с поиском этих опорных пиков в автоматическом режиме, обычно не возникает.

Рис. 3. Диалог оператора с ЭВМ и результат обработки масс-спектра высокого разрешения гексаметилциклогексаден-2, 4-она:

a — найденные значения массовых чисел; b — интенсивности пиков; α — элементные составы (количество атомов C, H, N, O и т. д.); z — значения массовых чисел, вычисленные по данным элементных составов; δ — ошибки в определении m/e в миллионных долях; e — массовые числа пиков, в которых один атом ^{12}C заменен на ^{13}C .

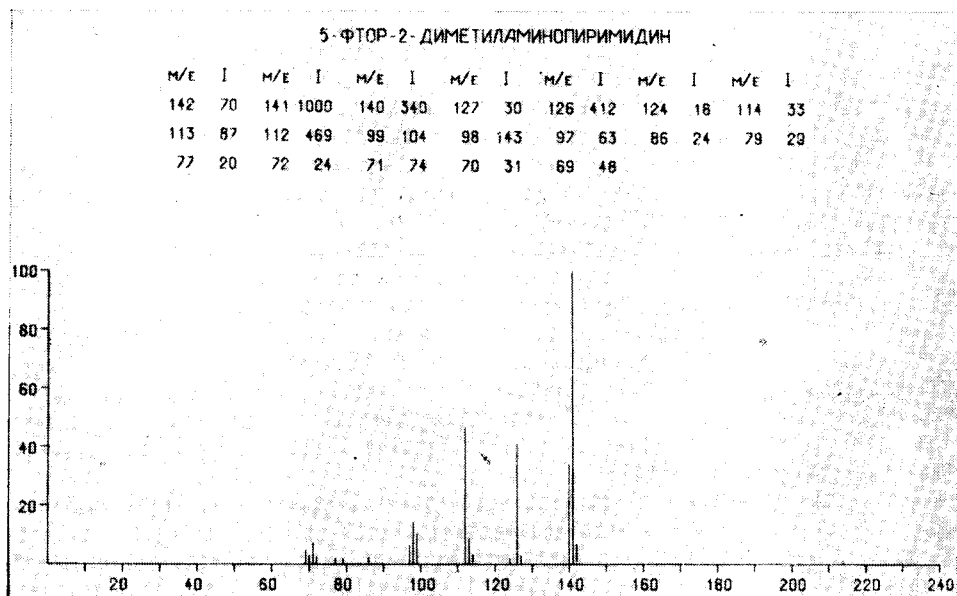


Рис. 4. Масс-спектр 5-фтор-2-диметиламинопириимидина.

Используя найденные пики стандарта (m/e 31, 50 и 69 или 69, 93 и 100) и функциональную зависимость вида

$$M = \exp(a + bt + c \ln t), \quad (3)$$

программа последовательно отыскивает все другие стандартные линии. Предсказание положения последующего стандартного пика по трем найденным, как правило, не хуже ± 100 миллионных долей (м. д.). Коэффициенты уравнения (3) корректируются после нахождения каждого последующего стандартного пика. Поиск стандартных пиков прекращается, если просмотрены все пики обрабатываемого масс-спектра исследуемого образца, а также если исчерпан список стандартных линий ПФК или отсутствуют (пики не найдены), по крайней мере, два последующих пика из этого списка. В последнем случае исследователь получает служебное сообщение.

На рис. 3 представлен пример диалога и фрагмент выдачи на АЦПУ результата работы системы масс-спектрометр—ЭВМ при обработке спектра гексаметилциклогексадиен-2,4-она в автоматическом режиме. Алгоритм генерирования брутто-формул, соответствующих найденным отношениям m/e , описан в работе [10].

Записанная на магнитную ленту спектральная информация не является утерянной даже тогда, когда она не может быть полностью обработана в автоматическом режиме. В этих случаях весь спектр или любой его участок могут быть обработаны в полуавтоматическом режиме (см. рис. 1). В качестве примера рассмотрим действия оператора и ЭВМ при обработке масс-спектра 5-фтор-2-диметиламинопириимидина (рис. 4). Диалог оператора с ЭВМ при обработке спектра этого соединения в режиме высокого разрешения представлен на рис. 5. Можно видеть из сопоставления диалогов, приведенных на рис. 3 и 5, что переход на полуавтоматический режим осуществляется после получения сообщений о сбоях при автоматической обработке (в данном случае—«NET 70-ОИ МАССЫ»). При этом дальнейшая обработка экспериментальных данных происходит в три последовательных этапа. На первом этапе по результату промежуточной выдачи, содержащей сведения о временах

появления сигналов и их интенсивностях, оператор определяет и указывает ЭВМ массовые числа и времена появлений любых трех идентифицированных им пиков в спектре исследуемой смеси стандарт — образец*. В рассматриваемом случае (см. рис. 5, этап 1) указаны пики: с м/е 69 — максимальный пик в спектре стандарта ПФК; с м/е 112 и 141 — наиболее интенсивные пики исследуемого образца (см. рис. 4). По этим данным, используя зависимость (3), ЭВМ рассчитывает приблизительные значения м/е всех пиков в исследуемом спектре. На этапе 2 на основе результата грубой калибровки спектра оператор идентифицирует и задает ЭВМ три последовательных пика стандартного соединения (см. рис. 5, этап 2). После этого работа системы не отличается от описанного выше автоматического режима, т. е. ЭВМ находит линии стандарта, рассчитывает м/е оставшихся линий, запрашивает ограничения погрешностей в их определении («М. Д.»), граничные условия для выдаваемого спектра («УРОВЕНЬ» — минимальная величина интенсивности сигналов, начиная с которой они выдаются на печать, «НАЧ/КОН» — начало и конец спектра для вывода на печать) и сведения о брутто-формуле соединения. Затем рассчитываются и выводятся на АЦПУ возможные элементные составы ионов исследуемого вещества.

На рис. 6 приведен пример промежуточной выдачи ЭВМ после грубой калибровки масс-спектра 5-фтор-2-диметиламинопиримидина и окончательный результат обработки спектра этого соединения**. По этим результатам можно судить о степени пригодности выбранной нами функции, описывающей развертку спектрометра.

Описываемая система позволяет достаточно однозначно определять элементные составы ионов в спектрах исследуемых соединений, на основе которых можно делать практически важные заключения. Так, например, из данных, приведенных на рис. 6, б, видно, что основные направления фрагментации 5-фтор-2-диметиламинопиримидина отвечают потерям Н-, СН₃- и СН₃N-групп. Ионы с м/е 97, 98 и 99, по-видимому, образуются при потере молекулярными ионами (СН₃)₂N-группы с миграцией одного или двух атомов водорода к кольцу. Присутствие пар линий с м/е 71, 70 и 70, 69 можно объяснить локализацией заряда на од-

* Указания точных значений м/е на этом этапе работы системы не требуется.

**Подчеркнуты пики, использованные для грубой калибровки спектра, и отмечены звездочкой пики стандартного соединения, м/е и отсчеты которых были применены для окончательной калибровки спектра.

```

РЕЖИМ: ОБРАЗЕЦ
НАЗВАНИЕ:
5-ФТОР-2-ДИМЕТИЛАМИНОПИРИМИДИН
ФОРМУЛА: C6 H8 N3 F
ОПЕРАТОР:
СПЕКТРОМЕТР: МЗ902
СИСТЕМА ВВОДА: БАЛЛОН
Т ИСТОЧНИКА: 150
ИОНИЗИРУЮЩЕЕ: 70
ПУСК: ДА
ПУСК: НЕТ
ОБРАБОТАТЬ: ДА
ПАРАМЕТРЫ С ПМ: НЕТ
ВЫСОТА: 700.0
НУЛЬР=0.137 ПОРОГ: 5.00
НЕТ 70-ОЙ МАССЫ
РЕЖИМЫ
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ: НЕТ
РЕЖИМЫ: ДА
РЕП1=69.0/204283.5479
РЕП2=112.0/148573.1914 ЭТАП 1
РЕП3=141.0/121829.5938
ПОСТ: НЕТ
РЕП1=68.995206/204283.547852
РЕП2=80.995206/189913.455078 ЭТАП 2
РЕП3=92.995206/170049.94383
ПОСТ: НЕТ
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ: ДА
М.Д.: 30.0 УРОВЕНЬ: 35.0
НАЧ/КОН: 60.0/160.0
ПРЕДЕЛЫ ЭЛЕМЕНТОВ: ДА
С: 6 Н: 8 N: 3 O: 0 F: 1

```

Рис. 5. Диалог оператора с ЭВМ в полуавтоматическом режиме.

M/E	ОТСЧЕТ	ИИТ	M/E	ОТСЧЕТ	ИИТ	M/E	ОТСЧЕТ	ИИТ
59.0	222128.2119	16.9	62.5	215553.1299	16.9	66.0	209304.6738	15.9
67.0	207586.4277	15.9	*69.0	204283.5479	915.9	69.0	204201.2324	93.9
70.0	202614.3496	61.9	70.1	202541.7813	59.9	70.5	201758.2383	30.9
71.0	200975.8496	143.9	72.0	199364.8926	47.9	73.0	197782.5098	11.9
77.0	191690.9873	37.9	79.0	188730.0850	38.9	*81.0	185913.4551	11.9
84.0	181700.6484	32.9	85.0	180329.9736	34.9	86.0	178983.8291	46.9
87.0	177653.7578	24.9	*93.0	170049.9424	23.9	93.0	169986.2725	11.9
97.0	165175.5098	120.9	98.0	163983.9141	274.9	99.0	162807.4355	199.9
100.0	161698.0371	48.9	100.0	161644.9766	16.9	101.0	160543.1094	11.9
111.0	149617.5879	24.9	111.9	148627.4121	7.9	112.0	148573.1914	903.9
113.0	147588.4385	15.9	113.0	147540.1211	167.9	114.0	146523.6074	64.9
118.9	141612.7861	247.9	122.0	138655.9658	13.9	124.0	136804.7822	35.9
125.0	135865.2676	31.9	126.0	134934.0234	792.9	127.0	134013.8047	56.9
130.9	130463.9888	178.9	131.9	129572.7896	11.9	138.0	124355.2061	18.9
139.0	123504.9526	7.9	140.0	122666.1279	651.9	141.0	121829.5938	1920.9
142.0	121002.8687	136.9	142.9	120249.2324	27.9	149.9	114660.5591	18.9
150.0	113879.1270	27.9	154.9	110814.8184	18.9	161.9	105627.0352	22.9

а

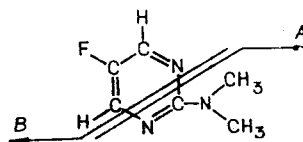
M/E	ИИТ	C H N O F ...	M/E(ИИТ)	M.Д.	C13	M/E(C13)
68.99521	915.86	СТАНДАРТ				
69.04485	93.86	3 5 2 0 0	69.04527	6.1	1	70.04984
70.00887	61.86	3 1 1 0 1	70.00930	6.2	1	71.01387
70.05327	59.86	3 6 2 0 0	70.05310	-2.4	0	
71.01818	143.86	3 2 1 0 1	71.01712	-14.8	1	72.02169
72.02452	47.86	3 3 1 0 1	72.02495	6.0	1	73.02952
77.01473	37.86	4 1 2 0 0	77.01397	-9.9	0	
79.02998	38.86	4 3 2 0 0	79.02962	-4.5	0	
80.99521	11.86	СТАНДАРТ				
86.03831	46.86	4 5 1 0 1	86.04060	26.6	1	87.04517
92.99521	23.86	СТАНДАРТ				
97.01929	120.86	4 2 2 0 1	97.020020	9.4	1	98.02477
98.02861	274.86	4 3 2 0 1	98.02802	-6.0	1	99.03259
99.03519	199.86	4 4 2 0 1	99.03585	6.7	1	100.04042
99.99361	48.86	СТАНДАРТ				
112.04377	903.86	5 5 2 0 1	112.04367	-0.9	1	113.04824
113.04972	167.86	5 6 2 0 1	113.05150	15.7	1	114.05607
114.04806	64.86	4 5 3 0 1	114.04674	-11.5	0	
118.99201	247.86	СТАНДАРТ				
124.03206	35.86	5 3 3 0 1	124.03110	-7.8	1	125.03567
126.04786	792.86	5 5 3 0 1	126.04674	-8.8	1	127.05131
127.05088	56.86	5 6 3 0 1	127.05457	29.1	0	
130.99201	178.86	СТАНДАРТ				
140.06195	651.86	6 7 3 0 1	140.06240	3.2	1	141.06697
141.06961	1920.86	6 8 3 0 1	141.07022	4.3	1	142.07479
142.07219	136.86	НЕТ СОСТАВА				
142.99201	27.86	СТАНДАРТ				

б

Рис. 6. Примеры выдачи на АЦПУ результатов обработки масс-спектра 5-фтор-2-дими-
тиламинопиримидина в полуавтоматическом режиме:

а — фрагмент промежуточной выдачи после грубой калибровки спектра; б — окончательный резуль-
тат.

ном из кольцевых атомов азота с распадом молекулы на две части
А и В (см. схему):



способных далее с разной степенью вероятности терять атом водорода. Потери из молекулярных ионов атома фтора из пятого положения или CNH-фрагмента не наблюдается (ср. [11]).

Приведенные примеры работы системы демонстрируют обеспеченный программой диалог и показывают, что на всех стадиях исследования имеет возможность вмешиваться в ее работу. Это позволяет повысить надежность комплекса, что особенно важно при работе в режиме разделенного времени, когда исследователь зачастую лишен возможности повторить эксперимент.

Диалогом предусмотрены «сбойные» сообщения, на основе которых оператор изменяет аппаратные параметры спектрометра или ЭВМ, устраняет допущенные ошибки при напуске стандарта или образца, а также меняет, если это необходимо, параметры при записи и обработке спектров.

Опытная эксплуатация автоматизированной системы обработки данных масс-спектрометрического эксперимента на базе ЭВМ «Минск-32», проведенная в Новосибирском институте органической химии СО АН СССР, показала ее достаточную надежность и высокую производительность при решении задач масс-спектрометрии высокого разрешения. Система позволяет при использовании в качестве стандартного вещества перфторкеросина обрабатывать спектры соединений с молекулярным весом до 800 м/е. Ошибка в определении точного значения м/е, как правило, не превышает ± 20 миллионных долей м/е.

Программное обеспечение системы написано на языке символического кодирования ЭВМ «Минск-32» и языке ФОРТРАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коптюг В. А., Бочкарев В. С., Дерендяев Б. Г., Нехорошев С. А., Пиоттух-Пелецкий В. Н., Подгорная М. И., Ульянов Г. П. Использование ЭВМ при решении структурных задач органической химии методами молекулярной спектроскопии.— «Журн. структ. химии», 1977, т. 18, с. 440.
2. Ульянов Г. П., Маслов А. Р., Дерендяев Б. Г., Пиоттух-Пелецкий В. Н., Коптюг В. А. Автоматизированный комплекс для решения задач органической химии с помощью методов молекулярной спектроскопии.— «Вестник АН СССР», 1978, № 3, с. 32.
3. Веупон J. H., Williams A. E. Mass and abundance tables for use in mass spectrometry. Amsterdam/London, N. Y., Elsevier Publishing Company, 1963.
4. Isenhour T. L., Jurs P. C. Mass spectrometry-selected fragment empirical formulas.— In: Introduction to Computer Programming for Chemists. Allyn and Bacon, inc. Boston, 1972, p. 160.
5. Будзикович Г., Джерасси К., Уильямс Д. Интерпретация масс-спектров органических соединений. М., «Мир», 1966.
6. Дерендяев Б. Г., Нехорошев С. А., Покровский Л. М., Смирнов В. И., Ульянов Г. П. Автоматизированная обработка данных масс-спектрометрических экспериментов на базе ЭВМ «Минск-32» в режиме низкого разрешения.— «Автометрия», 1977, № 4, с. 8.
7. Ульянов Г. П., Нехорошев С. А., Покровский Л. М., Пиоттух-Пелецкий В. Н., Смирнов В. И., Дерендяев Б. Г. Система автоматизации физико-химических экспериментов.— В кн.: Системы автоматизации научных исследований. (Тезисы докладов Всесоюзного совещания.) Рига, «Зинатне», 1975, с. 26.
8. Stenhagen E., Abrahamsson S., McLafferty R. W. Registry of mass spectral data. Vol. 3. N. Y./London/Sidney/Toronto, A Wiley-Interscience Publication John Wiley & Sons, 1974.
9. Halliday J. S. Factors involved in the design of data acquisition systems for fast scanning mass spectrometers.— In: Advances in Mass Spectrometry. Vol. 4. London, Petroleum Institute, 1968, p. 239.
10. Горфинкель М. И., Нехорошев С. А. Алгоритм и программа (на входном языке ЭВМ НАИРИ) для подбора возможных эмпирических формул по заданному точному значению молекулярного веса соединения.— «Автометрия», 1972, № 3, с. 126.
11. Nishiwaki T. Electron impact study on simple pyrimidines-III. Further examples on the fragmentation of 2-aminopyrimidines.— «Tetrahedron», 1967, vol. 23, p. 1153.

Поступила в редакцию 24 марта 1978 г.