四极质谱浓度测定的实时动态校正测量程序

王昌斌,杨天丽,刘 钊,龚 建,郝繁华,杨通再

(中国工程物理研究院,核物理与化学研究所,四川 绵阳 621900)

A Experimental Procedure for Measuring Content of Gas by Quadrupole Mass Spectrometer

WANG Chang-bin, YANG Tian-li, LIU Zhao, GONG Jian, HAO Fan-hua, YANG Tong-zai (Institute of Nuclear Physics and Chemistry of CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: A new experimental procedure for measuring content of gas with quadrupole mass spectrometer was advanced. The error due to instrument status shift could corrected through this procedure in real-time. This procedure and other two usual procedures were used to measure the contents of air components. The result shows that the data from this procedure are rather better than those from the other two

Key words: quadrupole mass spectrometer; experimental procedure, real time calbration

中图分类号: O 657.63; O 652.7 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2008) 增刊-233-04

在科学研究和工业生产中,四极质谱计因其价格低廉、小型轻便,得到了广泛的应用,尤其对 过程监控而言,具有显著的优势,因而四极质谱经常被称为"过程分析仪器"。

四极质谱计一般具备浓度定量分析功能,浓度测定方法可以归纳为2类:一种是基于灵敏度的 外标准定量分析方法^[1-3];一种是以主要同位素为测量目标的简化同位素稀释法^[4]。后者一般需要仪 器有较高的灵敏度和稳定性,能够可靠的检测待测物质的大部分同位素,大部分四极质谱计难以达 到要求的灵敏度,因而文献报道中主要的浓度测量方法为前者。

本工作试图采用英国 VG 公司生产的 Prolab 四极质谱计精确测量大气组分浓度,受仪器灵敏度 限制,采用基于灵敏度的外标准定量方法。工作早期,用常规的测量程序测量,尽管采取了充分的 优化措施,仍无法达到要求的测量准确度,分析认为主要的问题在于仪器状态随时间的漂移,因此 设计了一种实时动态校正程序,取得了满意的测量结果。

1 测量原理

1.1 基于灵敏度的外标准浓度测量原理

四极质谱最基本的测定量为离子流强度和样品工作压强 *P*,通过分别测定标准样品和待测样品 中待测物质同一特征碎片或同位素的离子流强度,即可计算待测样品待测物质的浓度^[1-2]。

仪器对某待测物质的分压强灵敏度定义为,单位分压强的该物质产生的某特征碎片离子或同位 素离子的离子流强度,按式(1)计算。

 S_p 为仪器对待测物质的分压强灵敏度/V·Pa⁻¹; I_0 为标准物质某特征碎片离子或同位素离子的离子流强度/V; P_0 为标准物质测量时样品的工作压强/Pa; C_0 为标准物质中待测物质的浓度/L·L⁻¹。 待测样品中待测物质浓度按式(2)计算。

$$C_{\rm x} = \frac{I_{\rm x}}{S_{\rm x} P_{\rm x}}$$

式(2)

 C_x 为待测样品中待测物质的浓度/L·L⁻¹; I_x 为待测样品中待测物质特征碎片或同位素的离子流强度/V; P_x 为待测物质测量时样品的工作压强/Pa。

实际应用中也可以采用相对灵敏度(文献中也称为"比感度")过渡的办法进行测量^[3],在一 定程度上可以改善测量结果。

1.2 常规测量程序

在要求不高的情况下,基于灵敏度的外标准浓度测量方法,采取标准—样品—样品……的程序 进行测量,即只需在每次测量开始时,对标准样品做一次灵敏度测量即可。为改善测量效果,在样 品测量中插入标准样品测量是常用的办法。

在要求较高的情况,采取标准—样品交替的程序进行测量。德国 Finnigan 公司的 Delta 和 MAT 两个系列的质谱仪器将这种测量程序作为标配测量程序,新的 GV5400 质谱计对氦丰度比的测量也 采用了此测量程序。

1.3 实时动态校正测量程序

本工作设计的测量程序未见文献报道,因为校正与整个测量过程同步推进,故本工作将这种测量程序称为"实时动态校正测量程序",其测量过程与样品--标准交替测量程序相同,标准和样品的测量按等时等间隔循环,差别在于其计算方法不同,基本形式示于图1。



注: Spi, Sp2——分别表示前 3 次和前 5 次标准测量得到的灵敏度的平均值;

Ix1, Ix2——分別表示前 2 次和前 3 次待测样品测量得到的待测离子的离子流强度的平均值;

Px1, Px2——分别表示前 2 次和前 3 次待测样品测量工作压强的平均值。

图 1 实时动态校正测量程序示意图

Fig.1 Procdure of mesuring with real time calbration

待测样品的浓度测量结果按式(3)计算:

式中, C_{xi}表示下标为 i 的测量数据计算得到的待测样品中待测物质的浓度。

根据测量要求的提高,可以增加测量循环数,随着循环数(i)的增加,测量结果一般应该越来越好,因为标准和样品的测量采取等时等间隔进行。图1所示测量程序的意义在于:具有相同下标序数的标准样品的灵敏度测量和待测样品的离子流强度、工作压强测量具有同时性意味,所得结果应该是一个校正了仪器状态漂移误差的测量结果。

2 实验 2.1 样品

实验室窗外大气, 市售钢瓶压缩空气, 后者主要用于验证。

2.2 实验系统

Prolab 四极质谱计:英国 VG 公司产品,质量扫描范围 m/z 1~300,分辨率 1 u,浓度检测下限 1 ×10⁻⁶L·L⁻¹,仪器进样系统由毛细管加旁路抽气管路构成。针对本工作要求,该仪器最实用的特色 在于其软件设计的自定义测量功能模块。利用该模块编制测量方案,本工作从灵敏度测量到浓度测量均可按实时动态校正测量程序的等时等间隔要求,自动完成并直接给出测量结果。

窗外大气进样用长约3m,内径约3mm的塑料软管连接引入质谱计,在仪器进样口外的连接 气路上设置了冰水混合物冷凝除水冷阱。钢瓶压缩空气进样同样采取塑料软管连接,在钢瓶和冷阱 之间增加了水封排气口,以保证进样压强稳定在略高于大气压强水平。

2.3 实验

选择晴朗有风的气候进行实验,提前2h开启仪器,打开样品气源对质谱计供气,全开仪器进 样阀和仪器进样系统的旁路抽气阀,抽除管路留存气体。提前1h调节进样系统旁路抽气阀,使离 子源样品压强接近最高允许水平,开启离子源和灯丝加电预热。

正式测量前,首先进行分辨-灵敏度优化、峰形优化、质量刻度、倍增器校准等测量参数优化操作,然后调用事先编制的测量方案,由软件控制自动完成标准样品灵敏度测量和待测样品组分浓度测量,并给出测量结果。测量按质量数由低到高完成1次全组分扫描为1个测量循环,每1项测量结果均以连续30个测量循环的平均值给出。

受仪器灵敏度限制, Prolab 四极质谱计对天然空气中的氙无法实现有效检测,实际被测量的大 气组分及检测设置列于表 1,其中对 Ne 的检测采取质量数 22 的离子(²²Ne⁺)是为了避开 ⁴⁰Ar⁺⁺的 干扰,大气组分参考浓度由文献得到。

Table 1 Measuring configuration for content of component in air										
待测组分	H ₂	Не	Ne	N_2	O ₂	Ar	CO ₂	Kr		
检测质量数	2	4	22	28	32	40	44	84		
检测方式	倍增器	倍增器	倍增器	法拉弟	法拉弟	法拉弟	法拉弟	倍增器		
组分参考浓度/(L·L ⁻¹)	5.00×10^{-7}	5.24×10^{-6}	1.818×10^{-5}	0.780 8	0.209 5	9.34×10^{-3}	3.14×10^{-4}	1.14×10^{-6}		

表1 大气样品实际被测量组分及检测设置

为获得测量程序优劣和仪器状态变化影响的最佳比较效果,测量中将同一样品(窗外大气或钢瓶压缩空气)既作为标准样品也作为待测样品使用,整个测量过程勿需任何样品切换操作,进样压强高度稳定,作为标准使用以测量灵敏度时,待测组分浓度按表1列出的参考浓度取值。

3 结果和讨论

分别按标准—样品—样品—样品—样品—样品(以下简称"一五交替")、标准—样品一一交 替和本工作设计的实施动态校正测量3种程序对实验室窗外大气和钢瓶压缩空气中气体组分的浓度 进行测量,两种样品测量结果非常平行,取窗外大气测量结果列于表2。

对本实验及结果讨论如下:

(1)实验采用同一样品作为标准样品测量其本身,并采用多次重复测量平均值给出结果,如果测量无系统偏差,测量结果应很好的等于灵敏度测量时所取参考浓度值,即表2所列参考浓度值。 换言之,测量结果与参考浓度的差异可以直观的的反映测量偏差特别是系统偏差。 (2)测量时样品压强高度稳定(大气压),标准和样品高度一致,因而测量结果与参考值的 差异可很好的反映测量程序的优劣和仪器状态的波动。

(3) 表 2 中实时动态校正测量采取的测量循环数远低于其他 2 种程序,而测量结果与参考浓度的符合度明显好于其他 2 种程序,表明该程序显著优于 2 种常规测量程序。采用该程序测量大气微量组分浓度,系统偏差也很容易达到小于 0.5%的水平。

测量	待测样品浓度	H ₂	Не	Ne	N_2	O ₂	Ar	CO ₂	Kr
程序	测量轮次								
一五 交替	1	5.06×10^{-7}	5.22×10^{-6}	1.810×10^{-5}	0.785 5	0.209 4	9.35×10^{-3}	3.19×10^{-4}	1.11×10^{-6}
	2	4.92×10^{-7}	5.24×10^{-6}	1.806×10^{-5}	0.788 3	0.208 7	9.31×10 ⁻³	3.12×10^{-4}	1.07×10^{-6}
	3	4.89×10^{-7}	5.14×10^{-6}	1.763×10^{-5}	0.7869	0.208 9	9.28×10^{-3}	3.01×10^{-4}	1.01×10^{-6}
	4	4.76×10^{-7}	5.13×10^{-6}	1.802×10^{-5}	0.789 2	0.207 3	9.19×10^{-1}	3.04×10^{-4}	0.96×10^{-6}
	5	4.82×10^{-7}	5.07×10^{-6}	1.748×10^{-5}	0.784 5	0.208 1	9.26×10^{-3}	3.21×10^{-4}	0.92×10^{-6}
 交替	1	4.95×10^{-7}	5.21×10^{-6}	1.794×10^{-5}	0.787 6	0.209 1	9.35×10^{-3}	3.14×10^{-4}	1.10×10^{-6}
	2	4.94×10^{-7}	5.28×10^{-6}	1.818×10^{-5}	0.788 6	0 209 2	9.32×10^{-3}	3.17×10^{-4}	1.09×10^{-6}
	3	4.92×10^{-7}	5.19×10^{-6}	1.803×10^{-5}	0.789 7	0.209 5	9.32×10^{-3}	3.11×10^{-4}	1.08×10^{-6}
	4	4.99×10^{-7}	5.23×10^{-6}	1.806×10^{-5}	0.785 3	0.209 2	9.33×10^{-3}	3.08×10^{-4}	1.04×10^{-6}
	5	5.02×10^{-7}	5.21×10^{-6}	1.797×10^{-5}	0 737 5	0.208 9	9.30×10^{-3}	3.18×10^{-4}	1.11×10^{-6}
	1	4.99×10^{-7}	5.26×10^{-6}	1.815×10 ⁻⁵	0.780 6	0.209 3	9.35×10^{-3}	3.13×10^{-4}	1.15×10^{-6}
实时	2	5.00×10^{-7}	5.23×10^{-6}	1.814× 10 ⁻⁵	0.780 8	0.209 3	9.33×10^{-3}	3.15×10^{-4}	1.14×10^{-6}
动态	3	4.99×10^{-7}	5.24×10^{-6}	1.817×10^{-5}	0.7807	0.209 4	9.34×10^{-3}	3.13×10^{-4}	1.13×10^{-6}
校正	4	4.98×10^{-7}	5.25×10^{-6}	1.217×10^{-5}	0.7807	0.209 5	9.34×10^{-3}	3.15×10^{-4}	1.16×10^{-6}
	5	5.01×10^{-7}	5.24×10^{-6}	1.819×10^{-5}	0.7807	0.209 3	9.33×10^{-3}	3.13×10^{-4}	1.15×10^{-6}
参考浓度		5.00×10^{-7}	5.24×10 ⁻⁶	1.818×10^{-5}	0.7808	0.209 5	9.34×10^{-3}	3.14×10^{-4}	1.14×10^{-6}

表 2 不同测量程序大气组分浓度测量结果比较

Table 2 Content of component in air measured with three procedures/($L \cdot L^{-1}$)

注:表中实时动态校正测量程序的每个数据为5个测量循环的平均值,其余数据为30个测量循环的平均值。

参考文献:

[1] 蒋昌勇, 陈 静, 曹小华. 氕氘比 C_H/C_D的四极质谱计测量[J]. 原子能科学技术, 2002, 36(4/5): 462-465.

[2] 龙新贵. 氚钛膜中 ³He 释放的研究[J]. 核技术, 1999, 19(9): 543.

[3] 朱和平, 王莉娟. 四极质谱测定流体包裹体中的气相成分[J]. 中国科学: D 辑, 2001, 31(7): 586-590.

[4] 张志斌. 准确分析微量惰性气体的轻便四极杆质谱系统[J]. 质谱学报, 2004, 25: 203.