

ZhG-01型质谱计改装为呼吸质谱计

富云莲

【摘要】本文介绍了 ZhG-01 型质谱计改为呼吸质谱计的经验并给出了实验结果。

人体呼出气体组分包括CO₂、O₂、N₂和水蒸汽。这些组分的测定，对于肺功能、代谢率等生理参数的医学研究与临床诊断有重要意义。采用质谱仪器分析呼出气体，可以连续取样，快速分析，同时检测各种组分，给出呼出组分随时间变化关系，从而可以了解实验过程中任意时刻肺功能参数和代谢率的变化。也可以用来监视在特殊环境下的工作人员肺功能等生理参数，以及用于人工供气的氧分压控制。

早在四十年代末^{〔1〕}，就有人用质谱仪器来测定呼吸气体。五十年代出现了一些专供分析呼出气体的商品质谱仪。

七十年代初，为满足我国医学研究的需要，由航天医学工程研究所、北京分析仪器厂、大连化学物理研究所三个单位合作，将北京分析仪器厂生产的 ZhG-01 型炼钢质谱计改装为医用呼吸质谱计，于1975年改装完毕，并做了一些医学研究工作^{〔6〕}。本文将介绍该仪器的改装，并提出今后研制呼吸质谱仪值得注意的几个问题。

一、ZhG-01型炼钢质谱计的技术性能与呼吸质谱计的特殊要求

ZhG-01型炼钢质谱计是一种多组分同时接受的小型 180° 磁偏转质谱计，用于连续快速测定转炉烟道废气成分，即CO₂、CO、O₂和N₂等。

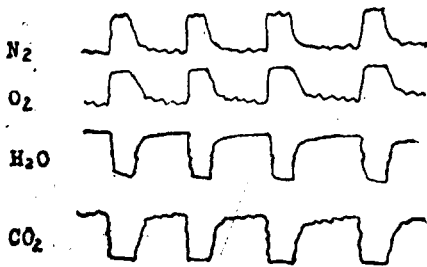


图1 呼吸波形

主要技术指标如下：

质量数范围：12—44原子质量单位。

分辨本领（轨道半径5厘米）≥40。

灵敏度： $S \geq 1.10 \times 10^{-5} \text{A/托}$ 。

线性度：1%。

稳定性：±1.5%。

炼钢质谱计的质量数范围，分辨本领以及多接受器都符合测定呼吸气体的要求。针对呼吸气体的特点，呼吸质谱计尚有其特殊要求：

1983年1月14日收

1. 同时测量CO₂、O₂、N₂、水蒸汽。有较快的响应时间(≤100毫秒)(1),并能正确反映呼吸气体组分随时间的变化(图1)。

2. 人体呼出气中含有37℃、47mmHg的饱和水蒸汽以及在医学研究中经常采用人工供气供给高浓度的氧,因此要求离子源的元件,尤其是阴极具有抗氧化耐腐蚀的特性。

3. 连续采样、快速分析、要求用电子计算机进行数据处理。

为解决上述问题,我们对ZhG-01型炼钢质谱计进行了改装。

二、ZhG-01型质谱计的改装

(一) 接受器的改装:

为实现同时接收CO₂、N₂、O₂、H₂O离子流,将原设计的接收CO的接收器改装为接收H₂O的接收器。四个接收器相应的轨道半径分别为:R₄₄=5cm; R₃₂=4.3cm; R₁₈=3.2cm; R₁₄=2.8cm。

(二) 离子源的改装:

拉出极与加速极之间加一封闭瓷垫片,其作用是增加电离室的严密性,但信号的下降时间稍有拖长。

(三) 进样系统的改装:

影响响应时间的因素主要有离子源的抽速,电离室的严密性,直流放大器的时间常数和记录系统的时间常数,以及进样系统的死空间等。主机结构更改困难,我们主要改进进样系统。

1. 分子漏孔的改装:原进样系统分子漏孔装在离子源外边,气体经漏孔后再经过一段金属管到达电离室。我们将分子漏孔安装到离子源内部,靠近电离盒的地方,用压帽固定,有效地减少了系统的死空间,该分子漏孔由原来的铝箔改用激光打孔的不锈钢片,性能又有所提高。

2. 进样毛细管的改装:呼出气体中的水蒸汽对某些医学研究并不重要,若用干燥剂或冷阱除去水蒸汽,会引起混合气体成份的改变⁽²⁾,若用加热的毛细管将水蒸汽引入离子源,水汽遇到未加热的元件冷凝,将影响水与其他组分的呼吸波形的同步,以致影响测量精度。因而我们采用了MUYSER⁽²⁾所推荐的三级进样系统(图2),保持进样系统与分析室的水

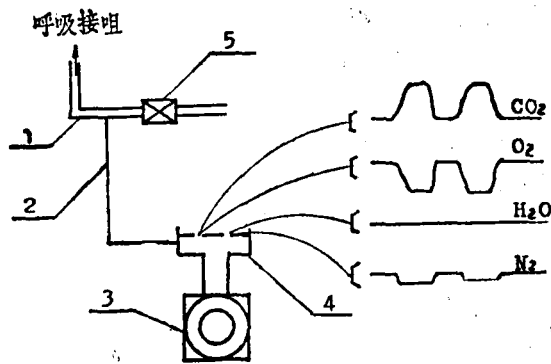


图2 三级进样系统⁽³⁾

1. 一级毛细管 2. 二级毛细管 3. 机械泵
4. 三级漏孔 5. 隔膜泵

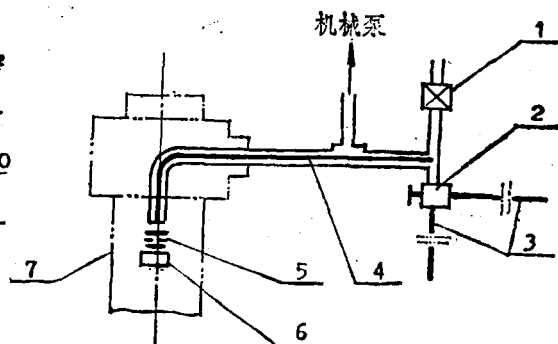


图3 改装后的三级进样系统

1. 输送泵 2. 三通伐 3. 一级毛细管 4. 二级毛细管
5. 分子漏孔 6. 电离盒 7. 离子源外壳

蒸汽恒定。

改进后的进样系统如图3所示,聚四氟乙烯毛细管的柔韧性及其物理特性符合进样系统的要求,故采用之。它对CO₂、N₂、O₂具有相同的通导率,人体呼出气中的饱和水蒸汽在聚四氟乙烯毛细管的管壁上形成一层水薄膜,连续呼吸时,管内水汽在室温下完全饱和。聚四氟乙烯毛细管是由上海塑料厂专门试制的。

进样系统第一级采用的聚四氟乙烯毛细管,长50—300厘米,内径小于1毫米,以保证涡流。相同的两根毛细管经小三通伐连到输送泵上(大连化学物理研究所提供)。一根用于采样,一根用于进标气测定相关系数(取消三通伐,用一根毛细管来采样兼标定亦可)。

二级毛细管采用16.5cm,内径0.3mm的聚四氟乙烯毛细管,一端插入离子源内,靠近分漏孔,装配时尽量保持在漏孔中央,毛细管用树脂粘结在金属接头上。

采用改进后的三级进样系统,基本满足了医学实验的要求。响应时间达到300毫秒。CO₂与O₂和N₂与H₂O的信号分别由双笔记录仪记录。

(四)连续快速分析的大量数据,采用JS-10型电子计算机处理,但尚未实现联机。

三、改装后的仪器技术性能与存在的问题

改装后的质谱仪,由于未联接计算机,技术指标测试是用混合气体进行的。

1. 质量数范围,分辨本领,灵敏度仍保持zhG-01质谱计的指标。
2. 阴极的抗氧化与耐水蒸汽腐蚀性能

采用长19mm,宽0.5mm,厚0.03mm的纯铯带做阴极,新阴极发射4—5小时后才稳定。

①通入氧气,离子源压达到 1×10^{-5} mmHg,接收电子流45 μ A,阴极寿命4小时。

②通入25°C—27°C的饱和水蒸汽,离子源真空度达到 10^{-6} mmHg,接收电子流18 μ A,阴极寿命16小时。

③一般呼吸测定时,阴极平均寿命约30小时

3. 响应时间0.3秒,滞后时间1—2秒。

4. 线性:

用钢瓶气体配制总压力约一个气压的混合气体,按各种气体的分压计算各组分浓度(表1)。

表1

组 分	浓 度 范 围 (%)	δ (平均值) (%)
CO ₂	5 以下	1.5
O ₂	10~25	4.7
O ₂	40~60	2.1
O ₂	90~100	2.0
N ₂	10以下	2.0
N ₂	40~60	2.3

由于所用钢瓶气体不纯,按分压计算出的混合气体组分浓度误差大,因而影响了 δ 值的

测试精度

5. 重复性

对同一混合气体, 每次测定时调整磁场位置, 使质量数44, 32, 14峰基本同步, 44的离子流最大, 在电参数最佳条件下对同一气体, 重复测定13次, 相对误差在±1%内(表2)。

表2

组 分	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
13次平均	5.8	19.1	75.0
相对误差	±0.98	±0.78	±0.22

6. 准确度

为检验质谱分析的可靠性, 对空气、呼出气体及混合气体进行了测定, 并与化学法测试结果相对比(表3)。

(1) 对空气的测定

表3

组 分	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
测 定 值	0.05	20.7	79.2
	0.04	21.0	79.0
	0.03	21.0	79.0
平 均	0.04	20.9	79.1
精 度	25	0.7	0.2

(2) 对呼出气的测定

用多氏袋采气, 与化学法同时测定。其结果见表4

表4

测试方法	组 分	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
化 学 法		2.6	18.6	78.8
质 谱 法	测 定 值	2.5	18.6	78.8
		2.6	19.0	78.4
		2.5	18.7	78.4
		2.6	18.8	78.5
	平 均	2.5 ₅	18.8	78.5
	精 度	±2	±0.5	±0.2

(3) 对不同浓度混合气体分析的结果见表5。

表5

测试方法		组分	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
化学法			1.5	19.1	79.4
质谱法	测定法		1.7	19.3	78.7
			1.6	19.4	79.0
			1.7	19.7	78.6
		平均	1.67	19.4	78.8
		相对误差	±2.3	±0.5	±0.3

对氧浓度约50%的混合气体分析结果见表6。

表6

测试方法		组分	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
化学法			1.3	50.5	48.2
质谱法	测定值		1.3	51.0	47.7
			1.4	51.4	47.9
			1.3	51.5	47.6
		平均	1.3 ₃	51.3	47.5
		相对误差	±2.3	±1.5	±1.4

表4—6的数据,说明质谱与化学法分析结果基本一致,质谱法测定数据用于医学实验是令人满意的。

由于高浓度氧低浓度氮的混合气体的标准气体,采用质谱与化学法测定结果不一致,需进一步精确测定标气组分浓度,因而对高浓度氧低浓度氮未得到精确的测定结果。

从以上测试指标看,改装后的呼吸质谱计,基本上满足快速、连续分析呼气多组分的要求,可供医学研究和临床使用。由于原主机不是专门为呼吸质谱计设计的,以及我们水平的限制,改装后的呼吸质谱计存在以下几个问题:

(一) 改装后呼吸质谱计的响应时间为300ms,低于一般呼吸质谱计的技术要求(≤100ms),故此呼吸波形有一定的失真。

(二) 仪器采用铯阴极,在医学实验中其寿命约30小时,经常更换阴极尚不理想。

(三) 进样系统的分子漏孔及毛细管在呼吸实验中经常堵塞,且无定位装置,更换时不易调整到最佳位置,使用不便。

四、研制呼吸质谱仪的几点建议

通过改装工作，我们对呼吸质谱计进行了初步的探索。根据我们的经验，认为今后研制呼吸质谱计还有以下几个值得注意的问题：

(一) 如仪器性能稳定，操作使用方便，一般医务工作者稍加熟悉就能操作，将受到广大医务者的欢迎。

(二) 呼吸质谱计与电子计算机联机和仪器设计者与医学研究人员密切配合，研制适合各种实验目的的软件，以实现呼吸质谱计的自动分析，自动处理数据。

(三) 各种类型的质谱计用于测定呼出气体各有特点。小型单极与四极质谱仪以其轻便著称，显然用于空间探测及控制更为有利。磁式质谱仪虽较重，但多接收器可同时显示呼吸组分的波形，同时测量各组分，对呼吸研究更为直观，在研究室及医院中使用方便。

参加改装工作的有：关德徽、王加宁、何绪昌、柴延启等同志。医学方面的技术要求得到张汝果同志的指导。工作自始至终得到北京分析仪器厂领导及炼钢质谱组同志们的帮助，在此表示感谢。

参 考 资 料

1. Fowler, K. T, et al: *Phy. Med. Biol* vol 14 No 2 185—199 1969
2. Waller(ed), *Biochemical applications of Mass Spectrometry* 601 1972
3. 季欧：质谱仪器及其应用（七）
分析仪器 1974年第1期第34页

Modified ZhG-01 Mass Spectrometer for Measuring Respiration Gasses

Fu Yunlian

Abstract

Some experiences obtained from modifying the ZhG-01 mass spectrometer for measuring respiration gasses and the measured results are given here.