

多种数据处理功能的火花源 质谱分析计算机程序

金 万 逸

(冶金部有色金属研究总院)

〔摘要〕 本程序是采用人机对话的质谱分析程序,根据不同的回答方式,可进行18种不同的数据处理。程序能自动查出有关的同位素丰度、平均原子量、相对灵敏度系数及元素符号,并自动用于有关计算和数据打印中。程序还能判别同位素谱线的重迭,可避免误选谱线的可能性,并对处理结果可打印出元素符号、含量值(或相对灵敏度系数值)、和分析限度标志。本程序数据处理方式灵活多样,输入数据简单,使用方便。

一、前 言

在火花源质谱分析中,经过摄谱,显影处理后得到的质谱谱板,需要测量谱线的透过率(或黑度)和进行大量的数据处理。本程序是为与测微光度计联机 and 脱机处理质谱分析数据而设计的。联机时将谱线透过率直接由测微光度计采样,脱机时将测得的透过率人工输入给计算机。

本程序的主要计算功能有:(1)回归计算乳剂特性曲线的斜率、相关系数和标准偏差;(2)含量的半定量计算;(3)含量的定量计算;(4)相对灵敏度系数的计算;(5)含量的重量比计算;(6)自备相对灵敏度系数的校正等。

不同计算功能的选择和各种数据的输入是以人机对话形式进行的。根据不同的回答方式将各种计算功能可结合成18种不同的计算方式和处理结果的表达式形式。例如,对定量计算来说(指用特性曲线求含量):可以利用透过率数据和校正离子强度面积计算含量,也可以利用黑度值但不进行面积校正计算含量;可以计算克原子比含量,也可以计算重量比含量;可以用程序内的“公用”相对灵敏度系数校正,也可以用临时自备的相对灵敏度系数校正;含量计算中用的特性曲线斜率可以现计算现用,也可以采用其他来源的值;与测微光度计联用时,可以联机处理,也可以脱机处理,随时可变。对半定量计算也有类似上述的各种结合计算方式。

特性曲线斜率的计算除了斜率值外,还打印出相关系数和标准偏差,所以根据相关系数和标准偏差值可决定舍取。如果计算的数据不理想可以选其他元素重新计算,直到得到满意

1984年8月11日收

的值为止。

相对灵敏度系数可选择公用系数和自备的特殊系数。大家都公用的相对灵敏度系数作为固定数据事先存入于计算机内,需要时自动给于校正。如果自备一套特殊的相对灵敏度系数,如化合物的相对灵敏度系数,或特殊情况下的相对灵敏度系数可现输入现校正。

本程序还有自动指出错选重叠谱线的功能。如果2000分辨下不能分开的同质异位体,其同位素丰度相差10倍以内,并被你选为分析谱线时计算机马上指出错误,并请求重新输入其他谱线。

本程序有查表的功能。只要指出同位素标称质量,计算机由数据表中自动挑选出相应的同位素丰度值,元素平均质量和相对灵敏度系数值,并由符号表中自动辨认出相应元素符号,应用于各种数据处理和打印结果中。

输入数据过程中,如果打错并发现错误时,不影响其他已输入的数据情况下,可清除一个或一套错误数据,重新输入正确数据。

本程序采用了人机对话形式,数据处理方式灵活多变,输入数据简单,所以使用起来比较方便。

二、程序说明

程序结构由程序流程图了解。程序是用BASIC语言编制的。

1. 一些问答和计算除了混合编制外,定量计算和半定量计算,灵敏度系数校正与不校正,克原子含量计算与重量比含量计算及它们之间的各种组合计算方式的选择是通过一个分配口转出去的。例如,定量与半定量计算的选择是赋予变量符号J以1和0,系数校正与不校正赋予变量符号K以1和0,克原子比和重量比含量的计算是赋予变量符号L以1和0,然后它们的组合是通过 $U = 2^J * 3^K * 5^L$ 的计算所得到的不同的U值转到相应的程序口去。

2. 根据同位素质量数挑选对应同位素丰度值、元素的平均质量、相对灵敏度系数值和元素的符号是如下进行的。首先将从氢1到铷209的同位素的丰度值和元素的平均质量按自然数的顺序排列成数据表。如果对应某个自然数没有相应的同位系或相应的元素时将该位的丰度值和平均质量都填入零。相对灵敏度系数值,接着前数表也以自然数的顺序排列成209个数据,某位没有对应同位素同样填入零。然后用三个一维下标变量按顺序读数,此时下标变量的序号和同位素的质量数一一对应。所以将下标变量中的序号用你所需要的同位素质量数代替时,赋予该变量的值是与序号相同质量数的同位素的丰度值,或平均质量或相对灵敏度系数值。为了以后不改动已存入的其他数据情况下便于随时更换或修改相对灵敏度系数值,相对灵敏度系数表应与其他表分开编制。

3. 对各级曝光量的计算,首先判别了开头还是1开头,然后在循环程序中根据已判明的3或1乘以1/3或乘以0.3,循环程序的循环次数是根据谱线条数决定。所以利用一个简单的循环程序可以计算任何级曝光量。

4. 含量的定量计算是根据Hull方程进行的。对质谱谱板的Hull方程可表示为:

$$K \cdot C \cdot E \cdot B \left(\frac{1}{F} \right) = \left(\frac{T_o - T_i}{T_i - T_s} \right)^{-\frac{1}{R}} \quad (1)$$

式中, E是对应于使用谱线的曝光量, B是同位素丰度, C是选用谱线的元素含量, F是多价

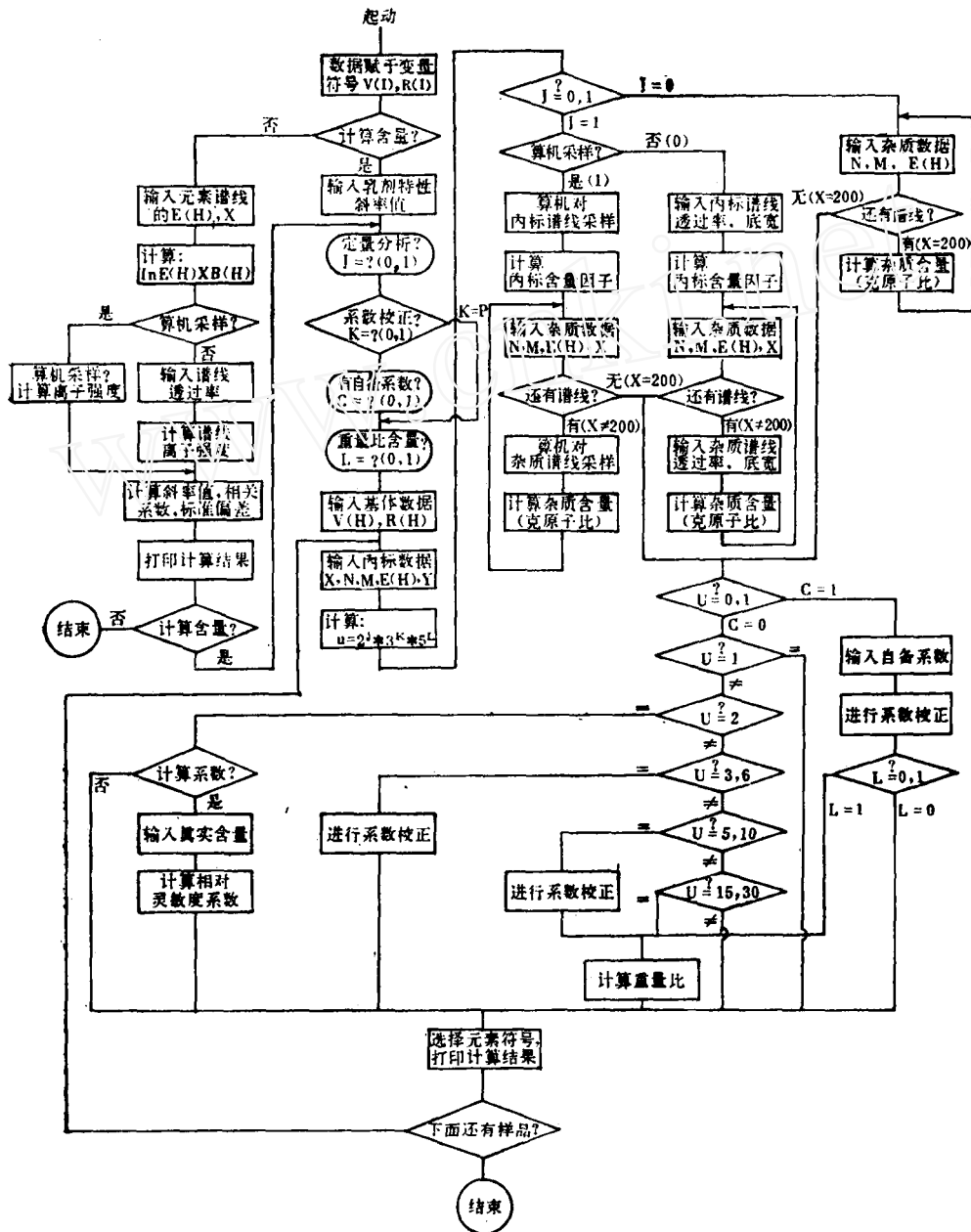


图1 计算机程序流程图

A(I)：各元素同位素丰度； V(I)：各元素平均原子量； R(I)：各元素相对灵敏度系数； N：谱线条数； M：电荷数； E(H)：最大曝光量； Y：内标含量； X：分析元素标称原子量

离子与单价离子的比， T_0 是背景透过率。 T_s 是饱和谱线透过率， T_i 是谱线透过率， R是特性曲线斜率， K是由干板和元素灵敏度系数所决定的常数。 于是某元素相对于基体的含量可通过如下公式求得：

$$C = \left(\frac{D_i}{D_s} \cdot \frac{E_s}{E_i} \cdot \frac{B_s}{B_i} \cdot \frac{F_i}{F_s} \right) \left(\frac{S_s}{S_i} \right) \left(\frac{W_i}{W_s} \right) Y \quad (2)$$

式中, D 称做离子强度, 它等于:

$$D = \left(\frac{T_0 - T_i}{T_i - T_s} \right)^{-\frac{1}{R}} \quad (3)$$

各符号的脚标 i 和 s 分别表示杂质元素和内标元素, s 是相对灵敏度系数, w 是元素的平均质量, y 是内标元素对基体的相对含量。 s 和 w 两项根据分析者的要求可要可不。 对一个同位素的各条谱线都可以求得上述相对含量值, 所以可取谱线条数有两个以上时给出平均值。

5. 因为谱线的离子强度沿谱线横向的分布不均匀, 所以为正确运用Hull方程, 必须求出谱线的离子强度面积, 即:

$$I = \int_0^l \left(\frac{T_0 - T_i(x)}{T_i(x) - T_s} \right)^{-\frac{1}{R}} dx \quad (4)$$

式中, $T(x)$ 是透过率沿谱线横向的分布函数, 但一般很难用解析式表达, 而且随不同谱线有较大变化, 所以以三角形分布来近似。 积分限 l 是谱线的宽度。 根据图2, 透过率的分布函数可写成:

$$T_i(x) = T_0 - \frac{T_0 - T_H}{(l/2)} \cdot x \quad (5)$$

于是离子强度面积为:

$$D = 2 \int_0^{l/2} \left[\frac{(T_0 - T_H) \cdot x}{(l/2)(T_0 - T_s) - (T_0 - T_H) \cdot x} \right]^{-\frac{1}{R}} dx \quad (6)$$

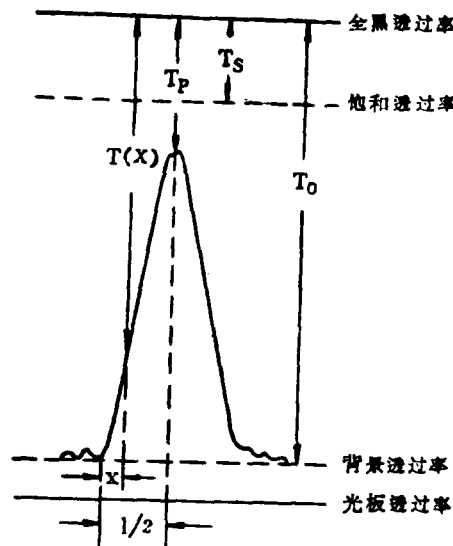


图2 谱线的透过率峰

6. 半定量含量是用通用的计算公式计算, 即:

$$C = \frac{E_s}{E_i} \cdot \frac{B_s}{B_i} \cdot \frac{F_i}{F_s} \cdot \frac{W_i}{W_s} \cdot \frac{S_s}{S_i} \cdot y \quad (7)$$

式中, E 为对应于刚可见线的曝光量, 其他符号与第4项中符号相同。

7. 特性曲线的斜率利用最小二乘法计算。将Hull方程(1)两边取对数, 并设:

$$X_i = \log(B \cdot E)$$

$$Y_i = \log\left(\frac{T_0 - T_i}{T_i - T_s}\right)$$

则可得线性方程:

$$Y_i = RX_i + K' \quad (8)$$

式中,

$$K' = K \log\left(K \cdot C \cdot \frac{1}{F}\right)$$

于是 R 的回归值为:

$$R = \frac{\sum_i^m (Y_i - \bar{Y})(X_i - \bar{X})}{\sum_i^m (X_i - \bar{X})^2} \quad (9)$$

相关系数为:

$$L = \frac{\sum_i^m (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_i^m (X_i - \bar{X})^2 \sum_i^m (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad (10)$$

标准偏差为:

$$S = \sqrt{\frac{(1 - L^2) / \sum_i^m (Y_i - \bar{Y})^2}{m - 2}}$$

式中, \bar{X} 和 \bar{Y} 分别是 X_i 和 Y_i 的平均值, m 是谱线条数。

三、程序使用说明

1. 对计算机问话的回答是1或0, 否定是0, 肯定是1。
2. 处理数据时, 根据计算机的问话给予适当回答, 并根据计算机要求的数据输入数据, 即能得到预期结果。
3. 该输入的数据打进去之后, 经检查无错误时, 最后打入一个1即能用于计算, 如果检查结果发现有错误时, 打入一个0则计算机要求重新输入正确数据。
4. 凡遇到输入曝光量(EXPOSE)数据时, 将系数和指数分开打入, 例如, 对 3×10^{-8} 库仑, 要打入3和8两个数。
5. 计算相对灵敏度系数和校正自备相对灵敏度系数时, 将对应元素的顺序要一致。

表1 计算机问答和对不同回答所执行的内容

计算机问话	回答方式	执行内容
DO YOU CALCULATE CONCENTRATION	1	进行含量计算 (包括定量、半定量、系数计算)
	0	进行特性曲线斜率计算
IS IT QUANTITATIVE ANALYSIS	1	进行定量计算 (用HULL方程计算含量)
	0	进行半定量计算
DO YOU CORRECT SENSITIVITY COEFFICIENT	1	进行相对灵敏度系数校正
	0	不校正相对灵敏度系数
IS THERE AVAILABLE SENSITIVITY COEFFICIENT	1	有自备的相对灵敏度系数或磁临时校正
	0	没有自备的相对灵敏度系数
IS RESULT IN RATIO OF WEIGHT	1	进行重量比计算
	0	结果以克原子比表示
IS DATA ACQUIRED THROUGH COMPUTER	1	谱线透过率值由测微光度计直接输入给计算机
	0	人工输入透过率值
DO YOU CALCULATE SENSITIVITY COEFFICIENT	1	进行相对灵敏度系数计算
	0	不计算相对灵敏度系数, 结束整个计算工作
IS THERE ANOTHER SAMPLE	1	下面还有样品要进行处理
	0	没有样品再计算

6. 对半定量含量计算的分析限度, 谱线条数应赋予 0, 但对定量计算除线条数赋予 0 外, 还要输入相当于检测极限的透过率值。

7. 计算机的问话列于表 1。

Multi-Functional Program for Spark Source Mass Spectrometry

Jin Wanyi

(General Institute of Nonferrous Metal, Ministry
of Metallurgy)

Received 11, Aug. 1984

Abstract

A program for spark source mass spectrometry is presented in which the way of answering inquiry offered by computer is adopted and varied data processing can be carried out by means of different answering way. The program can automatically seek isotope abundance, average atomic weight, relative sensitivity coefficient and elemental symbol, and result in data processing and print of results. The program is also applied to distinguishing overlapping spectral lines of interesting elements and printing out elemental symbols, concentrations and analytical limits of impurity.