

微计算机在 ^{15}N 质谱分析中的应用

曹亚澄 孙国庆 朱利利 梁 材
(中国科学院南京土壤研究所)

〔摘要〕 本文报导了微计算机在ZHT-1301(单进样、单接收器)和ZHT-03(双进样、双接收器)质谱计的稳定同位素 ^{15}N 分析中进行实时采集和数据处理的应用。所得的结果是令人满意的。文中着重对单束质谱计多项技术指标的重新调整作了介绍。

^{15}N 质谱间接测定法分为单束法和双束法。采用磁扫描经质量分析器分离后不同质荷比的离子为同一接收器接收和检测称为单束法。土壤和植株等生物样品 ^{15}N 丰度的测量大都用这种方法。双束法又称精密测量法,其特点是离子流接收采用双接收器形式,同时分别接收高丰度与低丰度的同位素离子,并直接得到两个不同丰度离子的峰强比。我们曾分别在ZHT-1301和ZHT-1303型国产同位素质谱计上进行单束和双束的 ^{15}N 测量。

ZHT-1301质谱计是我国60年代初的定型产品,用静电计放大器放大离子接收器上收集到的 $10^{-14}\sim 10^{-19}$ 安培范围内的离子流,并用多量程的伏特表或自动电子电位计测量。ZHT-1303质谱计是我国七十年代末试制生产的,可进行气相轻元素的稳定同位素丰度精密测定的质谱计。离子流接收采用双接收器形式,并通过比率积分器直接测量同位素比值。但这两台质谱计都没有配备数据处理系统,这在很大程度上限制了仪器的精度和使用效率。随着农业科学研究的发展,同位素分析工作日趋繁多,迫切要求对仪器进行技术更新,其中一个重要方面是配备适宜的数据处理系统,以提高仪器的自动化程度,改善仪器的测量精度。为此,我们选用一台中国科学院北京科仪厂生产的磁场半自动定位方式的同位素质谱计数据台,以实现两台同位素质谱计的实时采集和数据处理。

一、数据台系统

同位素质谱计数据台由微计算机、电压频率变换器、磁流定位器,以及软件部分组成。与单接收和双接收质谱计联接的示意图如图1,2所示。

1. 微计算机选用美国ROCKWELL公司的AIM-65单板机,字长8位,最大寻址64K字节,常有ASCII码键盘,和20字/行的热敏打印机和显示器。根据需要可加配CRT显示器和行打印机。用户程序可存入录音机的磁带中或固化在EPROM中。

2. 电压频率转换器输入信号范围0~10伏;输出频率0~500千周/秒;分辨20微伏·秒/

1984年6月25日收

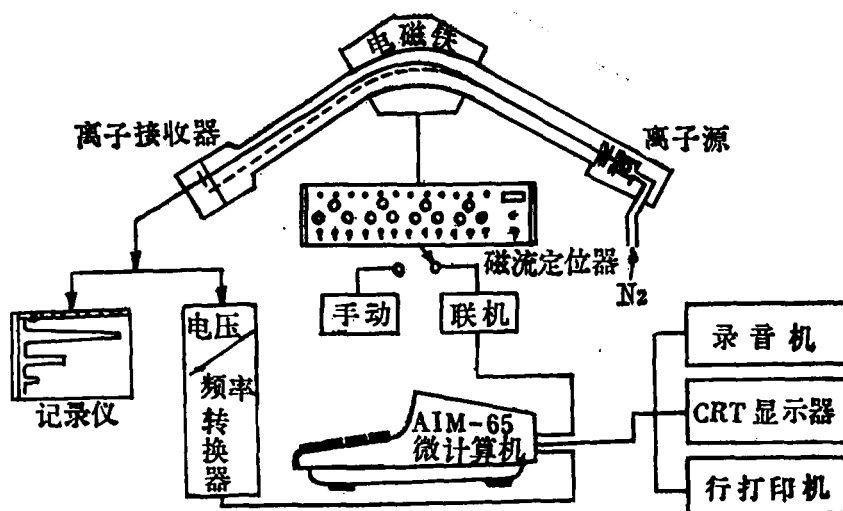


图 1

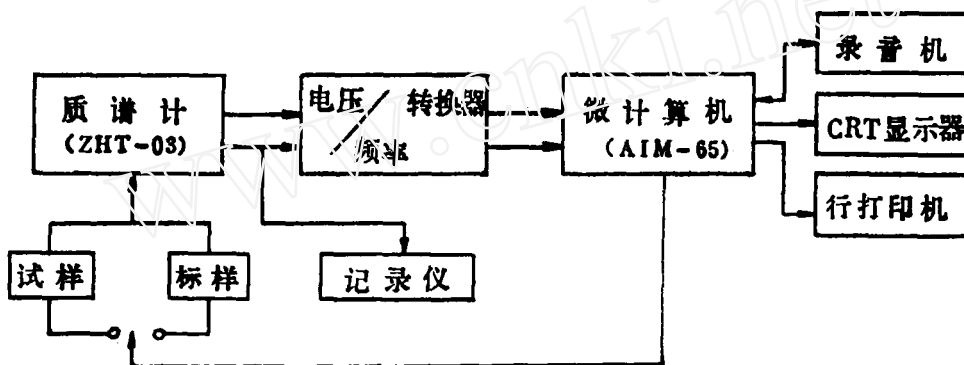


图 2

字。对输出频率的采集计数时间，以及关闭等待时间可根据测样需要，通过程序控制接口部件进行选择。

3. 磁流定位器实质上是由计算机程序实时控制的磁流自动跳扫定位器。用质谱法测定样品的 ^{15}N 丰度，一般是测量 m/z 28和29的峰强比。在 ^{15}N 丰度较高时，需要测量 m/z 30的峰强。另外，为了检测和校正空气对氮样品的污染，还需测量 m/z 40的氩峰值。因此，根据一个峰采样三点的方法，现配有12道的磁流定位器。每三道分别对应一个质谱峰的峰前谷，峰顶，和峰后谷的磁流值。工作时，由计算机控制译码器逐道选通，对四个峰共12个磁流值进行跳扫定位。

4. 软件部分包括由汇编语言编写的实时采集程序，和由BASIC语言编写的数据处理程序。对每一个分析样品，计算机最终打印或显示出准确的峰高值和精确的同位素比值，以及样品的 ^{15}N 原子百分数、 $\delta^{15}\text{N}$ 值和测量误差等。

编写单束测量 ^{15}N 的处理程序的流程图见图3所示。双束测量时，处理程序较为简单，一般采用等差法处理，其方法如下。

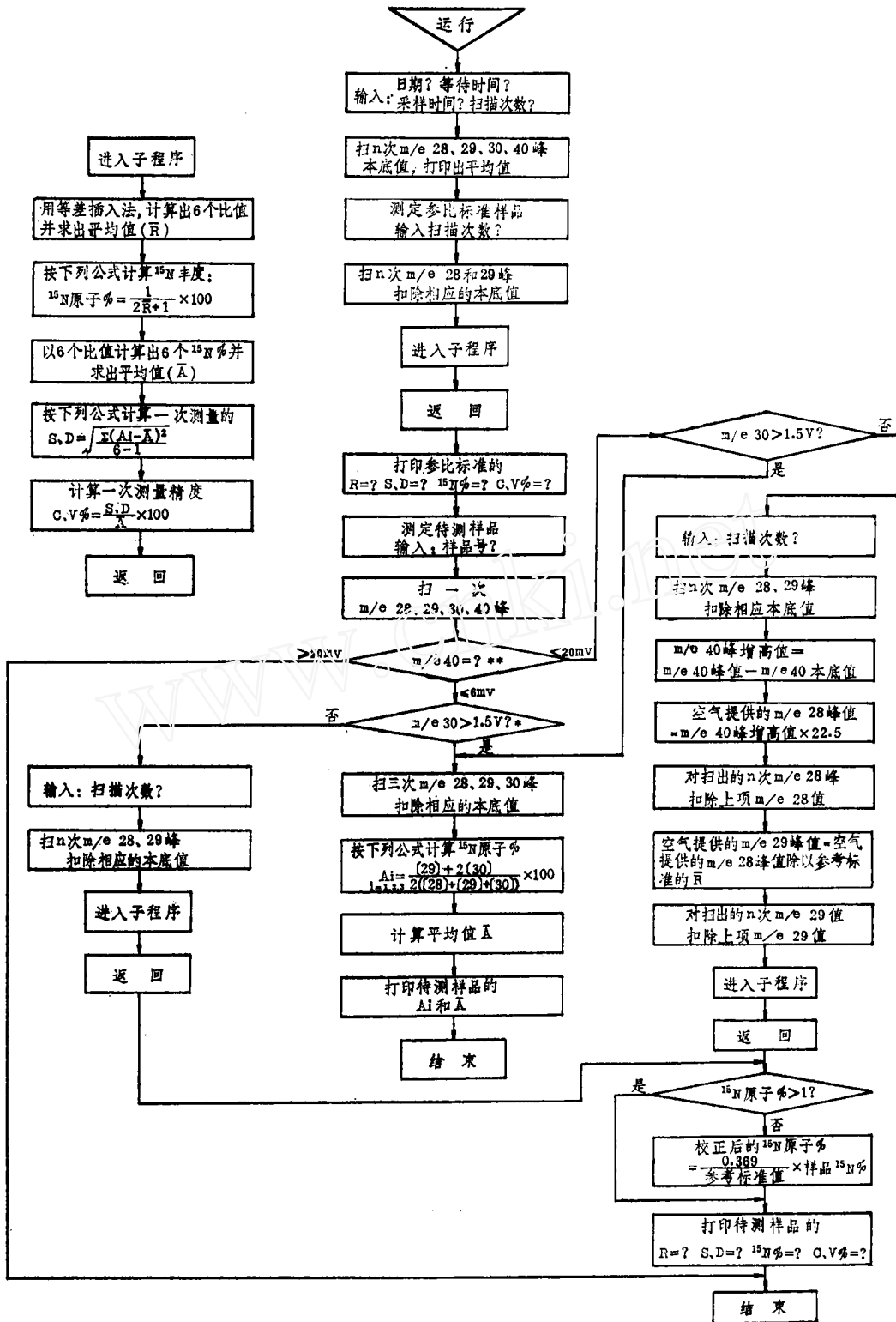


图3 单束法程序

标样比值	试样比值	D_i	$\Delta_i = \bar{D} - D_i$	Δ_i^2
S_1	X_1	$D_1 = X_1 - \frac{S_1 + S_2}{2}$	Δ_1	Δ_1^2
S_2	X_2	$D_2 = \frac{X_1 + X_2}{2} - S_2$	Δ_2	Δ_2^2
S_3	X_3	$D_3 = X_2 - \frac{S_2 + S_3}{2}$	Δ_3	Δ_3^2
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
S_6	X_6	$D_{10} = \frac{X_2 + X_3}{2} - S_3$	Δ_{10}	Δ_{10}^2
$\bar{S} = \frac{\sum S_i}{6}$		$\bar{D} = \frac{\sum D_i}{10}$		$\sum \Delta_i^2$

$$\delta^{15}N = \frac{\bar{D}}{S} \times 1000\% \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum \Delta_i^2}{n-1}} \times 1000\%$$

二、质谱计的调整

在联接微计算机数据台的ZHT-1301同位素质谱计上，峰位是采用磁场半自动定位法，即以改变激磁电流来控制磁场强度。但由于磁场的磁滞效应，激磁电流与磁场强度并不唯一对应，从而会影响定位的精度。为了在这种同位素质谱计上加配微计算机，并能获得较好的定位精度，我们对质谱计进行了多方面的调整，特别在提高仪器的峰形系数上作了一些试验。

仪器的一般指标 在联机过程中，质谱仪器的一般指标如下：

1. 分析室和离子源的真空度均在 1.4×10^{-7} 托；
2. 在放大器II (4.4×10^{11} 欧姆)上测得的m/z28和29的本底值分别是85毫伏和4.5毫伏；
3. 仪器所用的加速电压为2千伏，发射电流1.0毫安，电离电压为55伏；
4. 仪器的 ^{15}N 参比标准测定值为 0.369 ± 0.003 原子%。

仪器的系统稳定度 磁场强度和加速电压的不稳定，将致使被测量的离子束在接收缝中心附近起伏变化。严重时，峰值降低，甚至完全离开接收缝，使峰位偏离。因此，质谱仪器的系统稳定度（主要指磁流和加速电压的稳定度）对质谱峰的定位，以及联接微计算机后的测量精度关系甚大。

在质谱计的电磁铁供电系统中, 部件7是电磁铁励磁电流的稳定器。其第一放大级的基准电压是由1.5伏干电池串联供给的。从分析磁流稳定器的电子线路可以看出, 基准电压是影响稳流器稳定度的一个重要因素。除了电池长期使用电压降低时应及时更换外, 在电池串接时还必须注意连接的质量。我们每年更换一次电池, 而在电池串接时将电池负端的外加盖片剥去, 串接线直接焊在电池的锌皮上, 以确保接触良好。这样, 磁流的稳定度可长年保持在 1×10^{-4} 。

部件9是用来供给离子源中加速电极、拉出电极和聚焦电极上所需的稳定电压。对输出电压的稳定度影响较大的是反馈系数的稳定性。反馈系数的相对变化亦等于输出电压的相对变化, 但符号相反。它是由部件中有关电阻的变化引起的。为了减少输出电压的不稳定性, 我们用线绕电阻更换了原部件中温度系数很大的碳膜电阻(R18、19、20、21、23和24)。从理论值推算, 这一更换可将高压电源的实际稳定度提高很多, 我们实测结果是 6.6×10^{-5} 。

当按“峰腰稳定性”的测定方法测量到的该台仪器的系统稳定度为 3.0×10^{-4} 时, 说明上述两个部件的稳定度是合乎要求的。

仪器的峰形系数 对质谱计加配计算机的另一个关键指标是仪器的峰形系数。质谱的峰形反映了离子束的成像情况、离子源缝与接收器缝的匹配情况, 以及离子接收过程有否异常因素的影响。仪器良好的峰形系数不仅能使质谱峰的定位精确, 而且还能弥补一些仪器的不稳定性。一般限定峰形系数小于0.53为合格界线。我们从以下三个方面摸索了提高仪器峰形系数的办法。

1. 调整正确的磁铁位置。当磁铁偏离理想聚焦的位置时, 就不能满足一级聚焦条件和二级聚焦条件。这时, 即使接收缝的宽度扩到0.7毫米, 在我们这台质谱计上 $m/z28$ 峰的峰形系数仍在0.84(图4)。这里特别要指出的是, 通常以汞峰调分辨时的最佳磁铁聚焦位置, 并不一定是氮峰的最佳状态。在汞峰最佳的磁铁位置(分辨本领为285)时所得到的 $m/z28$ 峰形系数为0.60(图5), 而经过进一步的磁铁调整达到氮峰最佳位置时(分辨本领为250), 可得到小于0.5的峰形系数(图6)。

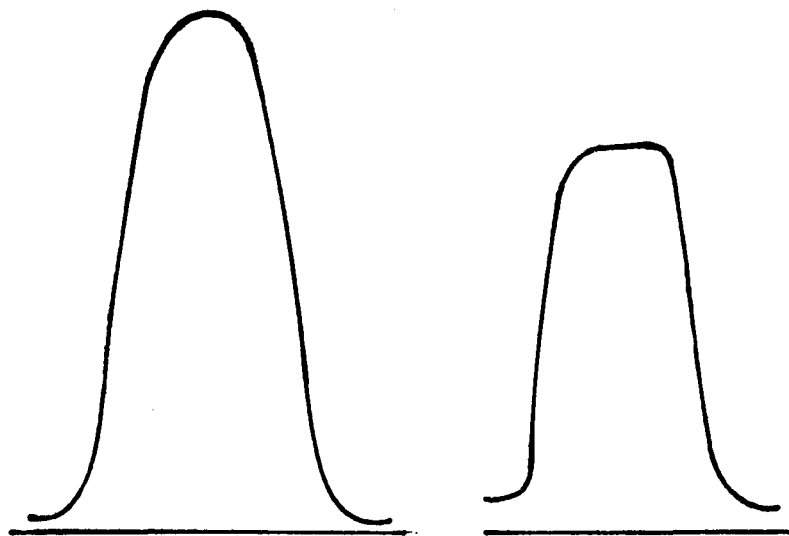


图 4

图 5

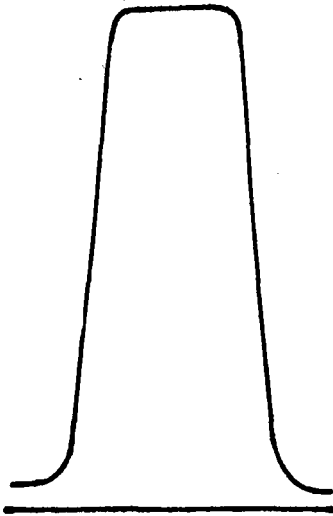


图 6

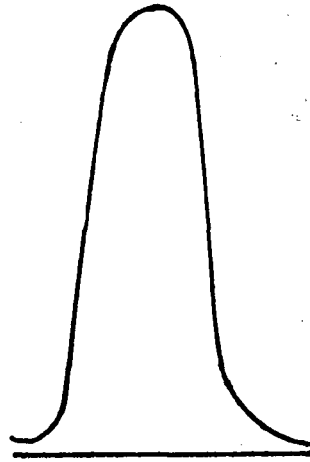


图 7

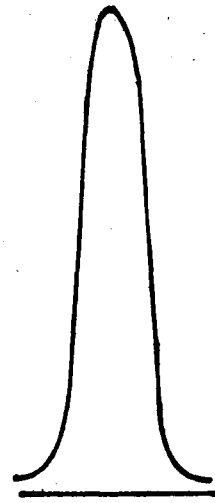


图 8

2. 改变离子源的供电参数和电子聚焦磁铁位置。在我们的实验中, 改变加速电压(2千伏或4千伏)对峰形系数的影响似乎很小。但对不同位置的阴极, 改变聚焦和拉出电极参数, 以及调整电子聚焦磁铁位置可大大地改善峰形系数。图7表示更换新阴极后不经供电参数调整时的 $m/z28$ 质谱峰图, 其峰形系数仅0.78。

3. 选择适当的接收缝宽度。ZHT-1301质谱计的接收缝宽可在0~0.35毫米的范围内改变。一般来说, 当接收缝宽大于离子源出口缝宽的3倍时, 峰形出现平顶。但在我们这台质谱计上将接收缝宽调到0.35毫米时, 仍出现不了平顶的峰形, 峰形系数为0.94(图8), 不能满足联接微计算机的要求。为此, 我们将接收缝宽扩至0.7毫米。在进行 ^{15}N 的定量质谱分析时, 0.7毫米缝宽的接收极对本底强度和丰度灵敏度没有任何影响。

三、联机测验结果

联接同位素质谱计数据台后, 用不同丰度的 ^{15}N 样品分别在两台质谱计上作了实测试验, 其结果如下。

单束测量(ZHT-1301质谱计)

单束测量时, 由于是由计算机控制译码器顺序地接通各个通道而实现峰位跳扫的, 因此联机后的测量准确度和精密度完全受控于峰位的定位精度。换句话说, 联机后测量结果的准确度和重复测量的精度说明了联机的成功与否。

1. 测量的准确度。采用北京大学化学系最近研制出的一套 ^{15}N 标准样品中的两个样品(BN-1和BN-3)作了联机测量的准确度试验, 并与原先常用的手动测量办法所测得的结果进行了比较。从表1结果可看出, 联机后的测量值完全与标准测量值相同, 而且联机测量比手动测量更准确, 重现性亦更好。它不仅说明联机后的峰位定位精度很好, 同时也可看到联机测量消除了手动测量时的目视误差。

2. 重复测量精度。在ZHT-1301质谱计的出厂技术指标中, 单束测量的精度为 $\leq \pm 1\%$ 。现用六种不同丰度的 ^{15}N 样品进行多次测量, 计算出联机后的重复测量误差, 结

表1 联接微计算机数据台后的单束测量准确度和手动法的比较

单位: ^{15}N 原子%

标准值	BN_1 (0.366)		BN_3 (2.00)	
	手 动	联 机	手 动	联 机
测 定 值	0.375	0.369	2.00	1.995
	0.371	0.369	2.00	1.997
	0.370	0.368	2.01	1.995
	0.367	0.369	2.02	1.995
	0.369	0.369	2.01	1.998
	0.368	0.370	2.02	1.996
平均值	0.370	0.369	2.01	1.996
标准差	0.003	0.001	0.09	0.001
变异系数	0.8%	0.3%	0.4%	0.05%

果如表2所示。不论对 ^{15}N 自然丰度样品,或很高丰度的样品重复测量的精度都在0.5%以下,对高丰度 ^{15}N 样品的测量可优于0.1%。这一指标比原定指标提高了半个量级,显示了采用微计算机数据台后的优越性。

表2 联接微计算机数据台后的单束重复测量精度

单位: ^{15}N 原子%

测定组次	1	2	3	4	5	6
测 定 值	0.376	0.598	1.995	2.55	11.10	87.60
	0.375	0.599	1.997	2.56	11.09	87.58
	0.375	0.605	1.995	2.56	11.10	87.56
	0.374	0.604	1.995	2.54	11.10	87.56
	0.375	0.603	1.998	2.54	11.10	87.60
	0.374	0.603	1.996	2.53	11.09	87.53
平均值	0.375	0.602	1.996	2.55	11.10	87.57
标准差	0.001	0.003	0.001	0.01	0.01	0.03
变异系数	0.27%	0.49%	0.05%	0.39%	0.09%	0.03%

3. 一次测量精度。一次测量精度代表仪器在较短的连续测量过程中的稳定度。联机后测得的结果(表3)表明,一次测量精度都优于0.2%。尽管计算机进行数据处理时仍用等差插入法计算,但为了获得较好的一次测量精度,还应保证有足够的样品(氮)量。

双束测量 (ZHT-1303质谱计)

双束测量时, 微计算机数据台仅负有控制进样阀, 使标样阀和试样阀交替通断; 判别标样与试样; 采集两峰的峰强, 并进行数据处理的功能。它不存在峰位跳扫的问题。因此, 双束测量的联机较为简单。在双束测量的联机试测中, 我们用配制的一个微富集 ^{15}N 的氮和钢

表3 联接微计算机数据台后的单束一次测量精度

测 量 组 次	1 (0.369)	2 (0.602)	3 (1.996)	4 (2.54)	5 (11.10)
一 次 测 量 精 度 (%)	1.5	1.9	1.1	1.7	0.7
	1.2	1.2	0.7	0.5	0.7
	0.7	1.7	0.9	0.7	3.5
	0.8	1.9	0.4	1.3	3.4
	1.2	0.7	2.1	1.3	1.6
	1.6	1.0	1.5	1.3	0.9

瓶内的高纯氮分别作为试样和标样, 对一次测量精度和重复测量精度作了考察。

1. 一次测量精度, 对 $\delta^{15}\text{N}6.80\%$ 的试样氮气进行了多次测量。在仪器状态一般的情况下, 一次测量精度在0.2%左右, 在仪器状态良好时一次测量精度可优于0.1% (表4)。

表4 联接微计算机数据台后的双束一次测量精度

仪 器 良 好 状 态				仪 器 一 般 状 态			
n_i	$\delta^{15}\text{N}$ (%)	$\Delta_i = (\overline{\delta^{15}\text{N}} - \delta^{15}\text{N}_i) \times 10^{-5}$	$\Delta_i^2 \times 10^{-10}$	n_i	$\delta^{15}\text{N}$ (%)	$\Delta_i = (\overline{\delta^{15}\text{N}} - \delta^{15}\text{N}_i) \times 10^{-5}$	$\Delta_i^2 \times 10^{-10}$
1	6.72	2	4	1	6.65	14	196
2	6.72	2	4	2	6.65	14	196
3	6.72	2	4	3	6.86	7	49
4	6.79	5	25	4	7.07	28	784
5	6.79	5	25	5	6.79	0	0
6	6.65	9	81	6	6.79	0	0
7	6.79	5	25	7	6.73	14	196
8	6.79	5	25	8	6.79	0	0
9	6.72	2	4	9	6.72	7	49
10	6.72	2	4	10	6.65	14	196
	$\overline{\delta^{15}\text{N}} = 6.74\%$		$\sum \Delta_i^2 = 201 \times 10^{-10}$		$\overline{\delta^{15}\text{N}} = 6.79\%$		$\sum \Delta_i^2 = 1666 \times 10^{-10}$
$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta_i^2}{n-1}} = \frac{201}{10-1} \times 10^{-5} = \pm 0.05\%$				$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1666}{10-1}} \times 10^{-5} = \pm 0.136\%$			

所谓仪器状态指电参数是否最佳，峰强控制得是否适宜等等。除了观察一次测量精度外，对一次进样后多次测量的结果也作了试验。一次进样后不同次数的测定值均保持在6.84±0.04δ¹⁵N值（表5）。

表5 联接微计算机数据台后一次进样不同次数的双束测量结果

测定组次	样 品	测 定 值 ((¹⁴ N ¹⁵ N)/(¹⁴ N ¹⁴ N))						δ ¹⁵ N (‰)
1	标 样 试 样	7105	7109	7108	7107	7109	7108	6.80
		7155	7156	7155	7156	7158	7155	
2	标 样 试 样	7114	7113	7112	7113	7114	7115	6.89
		7161	7162	7161	7163	7164	7164	
3	标 样 试 样	7105	7106	7106	7107	7107	7107	6.86
		7155	7155	7155	7156	7155	7155	
4	标 样 试 样	7106	7105	7106	7105	7106	7108	6.83
		7155	7154	7155	7154	7155	7155	
5	标 样 试 样	7102	7104	7105	7104	7103	7104	6.80
		7153	7152	7155	7153	7153	7152	

2. 重复测量精度，对同一个标样和试样，间隔一定的时距，在相同的仪器条件下进行多次测量，求其重复测量精度，我们在三天的时间内，以同一钢瓶的氮和δ¹⁵N为6.80‰的试样氮进行了八次重复进样测定，测定数值为6.83±0.11δ¹⁵N值（表6）。这样的重复测量精度完全满足¹⁵N精密质谱测定法的要求。

表6. 联接微计算机数据台后的双束重复测量精度

n _i	δ ¹⁵ N (‰)	Δ _i = (δ ¹⁵ N - δ ¹⁵ N _i) × 10 ⁻⁵	Δ _i ² × 10 ⁻¹⁰
1	6.73	10	100
2	6.94	11	121
3	6.80	3	9
4	6.80	3	9
5	6.80	3	9
6	6.80	3	9
7	7.07	24	576
8	6.93	10	100
δ ¹⁵ N = 6.83‰		ΣΔ _i ² = 933 × 10 ⁻¹⁰	

$$\delta = \frac{\sum \Delta_i^2}{n-1} = \frac{933}{8-1} \times 10^{-5} = \pm 0.115\%$$

双束测量的精度主要取决于计算机采集到质谱计给出的信号是否稳定，它受到仪器工作

状态和测定实验条件诸因素的影响。这方面的工作目前仍在进行。

本工作得到赵东植、汤汉森、王秀华、刘铁林和崔淑英等同志的大力帮助，在此表示感谢。

参 考 文 献

1. 赵东植、马兆琴：《ZhH-1301质谱数据台系统调试报告》，第三次全国质谱学会议论文摘要集（1982）。
2. 刘琦：《同位素质谱分析中的几个问题》，分析仪器，3:79—86（1983）。
3. 姚御元、霍卫国：《ZHT-03型质谱计的硫同位素测定》，分析仪器，3:58—65（1980）。
4. 《同位素质谱计数据台说明书》，中科院北京科仪厂三室编印，（1984）。
5. 《同位素质谱计电子学线路原理》，农口质谱计电子学线路技训班编印，（1982）。

Application of Micro-Computer to ^{15}N Mass Spectrometry

Cao Yacheng, Sun Guoqing, Zhu Lili, Liang Cai
(Nanjing Institute of Soil Science, Academia Sinica)

Received 25, June, 1984

Abstract

This paper deals with the information of using a microcomputer for real-time sampling and data processing in stable isotope ^{15}N mass spectrometry. The good results were obtained with both mass spectrometers, ZHT-1301 (single inlet and single collector) and ZHT-03 (double inlet and double collector). In addition, the re-adjustment of single beam mass spectrometer's technical specifications are described.