

MAT261 质谱计 HP9845 微机离子计数法 测量控制程序

李惠洁

(西北核技术研究所, 西安)

[摘要]本文介绍了 HP9845 微机对 MAT261 质谱计使用离子计数法直接输入内存进行实时测量控制软件方面的工作。在已修改的控制程序(NINT10)的基础上建立了计数通道,编制了离子计数法程序 NINT21。采取直接取脉冲计数的方式,这样提高了灵敏度。本文介绍了 NINT21 程序的特点、结构、参数、变量、数组的应用,也介绍了主要程序的设计、数据的获取及处理、程序的使用以及标准铀样品实测数据与标准值的比较。

关键词:质谱计、离子计数、控制程序

一、前 言

MAT261 质谱计是目前国际上比较先进的质谱计,其扫描方式是定点计数,但采取积分法的方式,即测积分电流,探测灵敏度低,不利于小样品的测量。为此在前已修改的控制程序 NINT10 的基础上建立了离子计数通道,编制了离子计数法程序,直接取脉冲计数,这样提高了灵敏度。通过对标准铀 UL500 多个样品的测量,其探测极限达 $\sim 5 \times 10^{-16} \text{A}$,测量精度优于 1%。

二、计数法程序 NINT21

在 NINT10 基础上,主要修改了多接收器复位子程序 Multirrest,取时计数子程序 Inp2,显示子程序 Disp,接通通道子程序 Farsem,实验子程序 Exp,打开高压子程序 Hvon,输出打印等子程序。设计了计数通道 γ 刻度子程序,计数收集处理子程序 cored2 及计算总离子流强度子程序,并对主程序进行了几十处的修改。

原控制程序多达一万多条,而整个计数法程序牵涉到原控制程序的各个部分,为使新编程序合理地加入原程序中,形成统一的整体,必须透彻地了解原程序各部分的机能,原有上百个变量和数组的确切含义,以及接口的各个通道的具体编码,各种功能控制的状态

1989 年 1 月 3 日收

码。

1. 本程序的主要特点:

- 1) 采取菜单提示, 用特殊功能键控制程序的转向。
- 2) 采取数据参数、变量、数组以及所有功能和其它通道兼容的方式。
- 3) 可分别选择电子倍增器、法拉第多接收器、计数法等三种收集方式 (由通道的选择而定)。

2. NINT21-JSF 主要程序设计

1) 数据的获取及处理

单个离子在电子倍增器上产生的电子脉冲经整形、甄别器到计数器, 进入测量状态后由收集处理程序的收集子程序 col2, 再调用定时取数公用子程序, 取回计数 V_0 。然后对每个质量峰的原始数据进行单峰处理, 对离子计数系统的数据进行死时间校正后再经数据处理子程序 cored2 处理。在每个样品测量完预定的 block 后, 自动计算各 block 的相应 Ratio 算术平均值和加权平均值, 打印出平均结果报告; 每个样品的各个 block 的相应 Ratio 值, 相对误差, 测量时间, 带电流开始和结束的标志峰离子流强度等, 即可获得本次测量的全面情况。上述收集处理过程中同样具备了动态校验, 对峰中心丰度灵敏度校准以及迪克逊检验等功能。

2) 程序的结构变化

HP9845 微机 BASIC 语言规定程序中间不允许插进任何子程序段, 并且规定其程序的最高序号限制在 32766, 而修改后的原控制程序 NINT10 程序条顺序号已高达 32045, 这样对于建立新的功能, 装配新的子程序带来了困难。为此, 首先调整了程序间的结构, 为调试的方便保留了原主程序, 公用子程序, 实验子程序, INSTAI 子程序整体序号不变, 修改压缩了局部序号。同时建立了计数法收集处理 cored2 子程序, 计算总离子流强度子程序, 计数通道 γ 因子刻度子程序。

3) 数组、参数、变量的应用

一般均采用兼容并用的原则, 避免变量、数组、参数的更大变动和更多的增加, 尽量节省内存。这里仅将必须重新设置或含义有变化的数组、变量加以说明。

①以 FAR7 第七通道的编码作为计数通道的编码即 Funcz(10.8), 这在程序里是隐含的。

②以原 SEM γ 值 Ma, 变量 γ (52) 作为计数通道的 γ 值 Ma。

③以存放电子倍增器基线质量数的数组 S(22), 作为存放计数通道的基线质量数的数组。

④设 M(30) 数组存放总离子流强度的数值。

⑤设变量 Y(46)=46 作为计数通道的计数器标号。

4) 修改了通道分配、取时计数、显示、监测、多接收器复位、打开高压、 γ 刻度、实验定义、输出打印子程序, 建立了如下功能:

①在测量过程中, 每个峰扫描计数值显示在最低行, 作为监测。

②所有制表中增加了计数通道。

③增加了计数法的 γ 刻度, 并修改了刻度表, 由刻度菜单 1, 可直接按 k_{11} 进行计数通

道的 γ 刻度。

④打印输出皆为计数值。

3. 死时间的校正

选用已知丰度的标准样品(UL500),在不同计数率的情况下,测量其同位素丰度,然后根据 $\tau = \frac{R_{\text{测}} - R_{\text{标}}}{N(1 - R_{\text{标}})}$ 计算出死时间, $R_{\text{测}}$ 、 $R_{\text{标}}$ 分别为同位素丰度比的测量值和标准值; N 为小峰每秒计数。经过测量求得死时间为 $\tau = 20\text{ns}(1 \pm 20\%)$, 即 $T_d = 2 \times 10^{-8}$ (误差较大)。

4. 计数法程序的使用

1) 控制程序及数据参数放在同一盘上,不必重新输盘,自动调入。

2) 热启动和冷启动都设置了自动引导程序,开机插入盘片后可自动输入并启动程序。

3) 程序输入后,若想进入计数法程序进行测量,只需按主菜单 Monitor 程序的 K_1 键,显示刻度 1 菜单后按 K_2 键选择通道,并打入通道号 7 (以代替计数法通道),并将分析表,实验表,系统表均修改为计数通道。质量刻度后按刻度 1 的 K_3 键,即进入计数通道的 γ 刻度程序,然后便可进入手动或自动测量。即程序仅由通道的选择就可直接进入计数法收集子程序,进行控制测量。随测量进行的需要调用相应的子程序,测量之后,便可直接打印或显示测量结果。

三、结 果 与 讨 论

此程序自编制后,曾先后进行多个铀样品的测量,实际运行方便可行。测量结果与标准值的比较列入表 1 中。

1. 实际测量的结果证明, $R_{5/8}$ 的测量精度普遍优于 1%, $R_{6/8}$ 、 $R_{4/8}$ 普遍优于 3%,但比值数据都比标准值偏高,即存在系统偏差。利用积分法测量,用 SEM 比用 FAR 测得的比值偏高 7.5%,照标准比值高得更多。曾先后对同一样品进行过多次积分法和计数法对比测量,说明 SEM 通道存在系统偏差(计数法暂时利用 SEM 做接收器)。

2. 本底的扣除对数据影响很大,尤其是在小峰低计数情况下更明显。手动测量和多次样品实测本底平均为 1.5 个计数。9 月 12 日、9 月 13 日、9 月 29 日的测量中本底扣除偏低(收集时程序不合理),经修正后接近真值。

3. 从测量数据中发现,当小峰 236 在 200c/s 时,测量值的重复性可达千分之几,当此小峰在 20c/s 左右时,测量值在 3% 以内符合。

4. 当大峰超过每秒十万个计数后,偏离标准值,由于死时间的影响,增加偏差标准值,测量误差较大。所以,在强离子流高计数的情况下不宜采用计数法测量。

5. 对于其它微量同位素的测量有待进一步实验。

112-07-00, 02

表1 测量数据与标准值比较

测 量 值		标 准 值				计 数 法											
		UL500		R _{u/n}	R _{u/n}	R _{u/n}	积 分 法 (SEM)						R _{u/n}				
测 量 日 期	样 品 号	小 峰 计 数 :10U	block 计 数	R _{u/n}		R _{u/n}		R _{u/n}		R _{u/n}		R _{u/n}		R _{u/n}		R _{u/n}	
				测量值	偏差	测量值	偏差	测量值	偏差	测量值	偏差	测量值	偏差	测量值	偏差	测量值	偏差
87. 6.16	1*	300	12							0.998764 (1±2%)	+0.6%	0.012096 (1±4%)	+0.99%	0.00288 (1±7%)	+0.5%		
7.20	2*	650	11							0.9987129 (1±3%)	+0.48%	0.0120917 (1±4%)	+0.98%	0.002878 (1±4%)	+0.5%		
8.3	3*	400	5							1.0006789 (1±6%)	+0.8%	0.0120827 (1±8%)	+0.9%	0.0029126 (1±7%)	+1.7%		
88 8.11		85~400	9							0.9949358 (1±6%)	+0.25%	0.0121711 (1±9%)	+1.6%	0.0029148 (1±2%)	+1.8%		
9.12	1*	24	20	1.00788	+1.6%	0.012176	+1.7%	0.0028712	0.29%	1.0096856	+1.7%	0.01173345	+2%	0.0028235	-1.4%		
9.13	2*	48	9	1.01232	+2.0%	0.012350	+3.1%	0.002952	+3.1%	0.99761813 (1±0.2%)	+0.5%	0.012107 (1±2%)	+1.1%	0.00289412 (1±2%)	+1%		
9.29	3*	80~200	8	1.00425	+1.2%	0.012093	+1%	0.002846	-0.6%	1.0001498 (1±4%)	+0.78%	0.0119945 (1±1.5%)	+0.2%	0.002905 (1±4%)	+1.5%		
10.2日	3*	40~90	5							1.0022472 (1±0.7%)	+0.95%	0.0122143 (1±1%)	+1.5%	0.0028323 (1±1.8%)	-1.4%		
10.4日	新 1*	17~23	10							0.9997356 (1±0.5%)	+0.7%	0.01237545 (1±2%)	+3.0%	0.0028915 (1±4%)	+1%		
总平均				1.00815	+1.6%	0.0122063	+2%	0.0028897	+0.9%	1.000280926	+0.75%	0.012095866	+1%	0.002881	+0.73%		

- (1) 用 SEM 通道测量, 无论是计数法还是积分法均偏高 7% 以上, 计数法更接近真值。
 (2) 4 月 12 日、9 月 13 日、9 月 29 日所测数据计数法方式本底按 1.5/秒个计数校正。
 (3) 计数法的 20 个计数仅相当于积分法的 1.5~2mv。

参 考 文 献

- [1] MAT261 质谱计软件系统即“MAT 261 程序”、“EXPERI 程序”、“INSTAL1 程序”的程序清单。
- [2] FINNIGN MAT 公司引进系统所带资料“Parameter table of MAT 261 mass spectrometer control procedure”
- [3] 王洪、李惠洁, 质谱学报, 10(1), 20(1989)

Measuring and Controlling Procedure of Ion Counting Method in HP9845 Microcomputer of MAT 261 Mass Spectrometer

Li Huijie

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xian 710024, PRC)

Received 3, Jan. 1989

Abstract

In this paper HP9845 microcomputer is applied to MAT261 mass spectrometer and software work about real time measuring and controlling procedure by means of ion counting method is reported.

MAT261 mass spectrometer controlled by HP9845 realizes full-automation. Its scanning way is fixed-point may, and using integral method take average effect. In this way, we have obtained the result of low sensitivity, but it is unfavourable to measure small samples under low counting. Therefore, based on the former procedure NINT10, we built counting channel and compile counting method procedure NINT21 by which taking pulse counting give rise to the sensitivity. The characteristic, structure, parameter, variability and application of numerical group of NINT21 procedure are described. The main procedure design, data acquisition and processing, the application of the procedure, and the comparison of the measured data about standard uranium samples with standard value are discussed.

Keywords: Mass Spectrometer, Ion Counting, Controlling Procedure