

MAT-251 质谱计 在 $^{13}\text{CO}_2$ 呼气检查法中的应用

文启彬

(中国科学院兰州地质研究所气体地球化学国家重点实验室 73000)

曾文炳

(中国科学院兰州近代物理研究所 73000)

[摘要] 本文简要介绍了 MAT-251 气体质谱计的结构特点、测试方法及其主要性能指标, 并从 $^{13}\text{CO}_2$ 呼气检查法的试验方法以及对质谱仪器的性能指标要求两个方面阐述了 MAT-251 气体质谱计在 $^{13}\text{CO}_2$ 呼气检查法中的应用。

关键词: $^{13}\text{CO}_2$ 呼气试验 稳定同位素质谱计 丰度灵敏度 $\delta^{13}\text{C}$

1 MAT-251 型气体质谱计简介

MAT-251 型气体质谱计是 80 年代 Finnigan-MAT 公司的产品。该仪器自动化程度高, 又具有高灵敏度、高精度、高分辨及高稳定性等特点。主要用于测定 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 、 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 、 $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 、H/D。也可用于 He、Ar、Kr、Xe 等元素同位素比率的精密测定, 以及气体组分定量分析。它在地质学、地球化学、地质年代学、宇宙纪年学、古生物学、矿物学、水文学、石油勘探、土壤科学、食品研究、生物化学、病理学、生理学、临床医学和环境检测等领域得到较广泛的应用。我们用这台仪器测定了地质学、地球化学、石油勘探、环境检测、地震科学、冰川科学及医学方面的样品, 都达到了很高的精度, 取得了预期的效果。现将该仪器的主要性能和技术指标作一简介。

1.1 结构特点 图 1 为仪器结构框图。

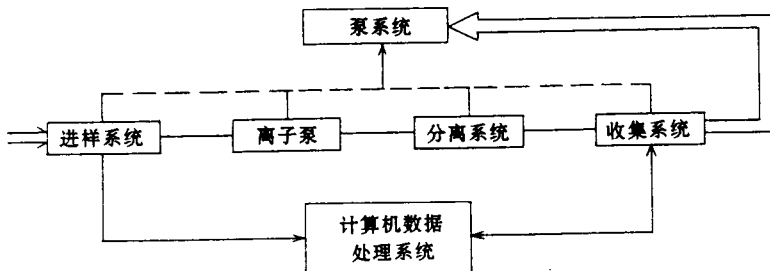


图 1 结构框图

1994 年 5 月 12 日收

1.1.1 真空系统

该仪器的分析系统是由 1 台速率为 110L/s 的分子涡轮泵抽真空,并用 1 台速率为 4m³/h 的旋转泵作为前级真空泵。考虑到分子涡轮泵对被抽气体有一定质量效应,在 H/D 测量时还接了 1 台 30L/s 速率的油扩散泵,这种结构是该仪器的一个特点,可以迅速抽出离子源中的样品,使标样和试样不至于混合,确保双进样系统的稳定性和可靠性,并且可大大缩短样品的测量时间,对一般样品最小测量时间 5~6min。

进样系统由另 1 台同样的旋转泵和 1 台钛泵抽真空,钛泵的速率为 20L/s,进样系统的真空操作简单、方便。

真空系统还备有专门的加热装置,可在 170℃ 下进行烘烤脱气,以确保高真空指标。离子源也备有加热烘烤装置,以利去污脱气。

1.1.2 进样系统

MAT-251 型质谱计是采用双路粘滞流进样系统,因具有 1 组双路切换阀,所以,当在试样进入离子源的时候,就有等量的标样从废气管道排掉(反之亦然),使试样和标样的流量条件在测量过程中始终保持相同。

由于该仪器采用了毛细管双路粘滞流进样,在粘滞流状态进样系统中,气体分子的平均自由程远小于管道直径,气体分子相互形成一整体,从而大大减少了分析过程中的分馏效应和进样系统引进的误差,成为这台仪器的又一特点,使之优于其他同类仪器。

进样系统具有 2 个用步进马达调节体积(即进样压力)的储样罐,在 1mL 至 20mL 间调节试样与标样的压力。

当样品量为微升级时,可采用小体积进样,利用指形冷凝管富集样品,小体积进样的总体积为 130mL。

1.1.3 质量分离系统

1.1.3.1 离子源 MAT-261 质谱计使用高灵敏度的电子轰击型离子源。除了有很好的线性和动态范围以外,还有 1 个重要的特点,即设计时已考虑 H₂⁺ 的影响,使测量过程中只产生极低量的 H₂⁺。对所有能测的气体只用 1 个离子源而不影响其测量,大大减轻了多种气体测量时更换离子源的麻烦。

1.1.3.2 质量分离 采用固定加速电压,用最大磁通量为 10000 高斯的电磁铁,造成 90 度扇形磁场,通过磁场调节器进行扫描。在分离系统中采用 x、y、z 三向共点聚焦,使离子的传递率达 100% 左右,同时在扩大离子源的出口狭缝时不降低分辨率和丰度灵敏度。MAT-251 质谱计还附有可通过计算机进行质量选择、校正峰中心以及进行杂质测量的 DAC-质量选择器。

1.1.3.3 离子收集部分 MAT-251 型质谱计离子收集部分可同时安放 6 个法拉第接收器,用于测 CNOS。用于 H/D 测量的是另加的双法拉第系统。6 法拉第系统位于分析管道的末端,能同时测量同一试样所产生的两种同位素比值。例如 CO₂ 中 ¹³C/¹²C 和 ¹⁸O/¹⁶O,但变换测试样品种类时必须打开放大器罩盖,重新调节 3 个法拉第筒之间的距离。测定 H/D 的接收器位于分析管道中部,属专用部件。该机的收集器有整体式二次电子抑制栅,法拉第筒被屏蔽在罩壳里,其特点是消除了可能降低离子电流量的各种效应。

1.1.3.4 控制系统与数据处理系统

该机设有 1 个数字显示的系统监视部分,它可提供测量过程中的各项参数。如:离子加速电压、磁场电流、扫描电压、前级真空等 13 个数据。可方便地用于测试与监视测量的全过程。

另外,该机还配有 1 台 Apple(Ⅰ)型台式计算机,附有 2 套用于 CNOS 及 H/D 测试的软件程序,用事先设定的参数通过计算机来控制测量的全过程并可检验仪器的各项性能。

测试的最终结果由打印机打出。测试表可根据需要,选择 3 种形式中的任一种:

长表:打印有全程记录、题头、峰值信号强度、各组测量的比率及结果值、测量结果一览表。

短表:打印有全程记录、题头、各组测量的结果值、测量结果一览表。

简表:打印有全程记录、题头及测量结果一览表。

1.2 主要性能指标测试结果

1.2.1 质量范围 2~100

1.2.2 灵敏度

用钢瓶 CO₂ 气进样, $\Delta P = 0.7 \times 10^{-7} \text{ mbar}$; $V = 6.1 \text{ V}$; 放大器高阻 $3 \times 10^8 \Omega$; 计算得到灵敏度

$$S = \frac{6.1}{3 \times 10^8 \times 0.7 \times 10^{-7} \times 0.67} = 0.3 (\text{A/mbar})$$

1.2.3 丰度灵敏度

丰度灵敏度是所能检测的质量数为 M 的离子束流 I_M 与它在相邻质量数位置 $M+1$ 或 $M-1$ 上拖尾 ΔI_{M+1} 或 ΔI_{M-1} 之比。它是仪器所能检测相邻两同位素最大丰度比值的度量。用钢瓶 CO₂ 进样,测 44 峰,在 10mV 量程下观察 44 拖尾对 45 的影响,按图 2 给出的实测图形计算,其丰度灵敏度为:

$$S_a = \frac{\Delta I_{45}}{I_{44}} = \frac{1.35}{123 \times 10^5} = 1.1 \times 10^{-6}$$

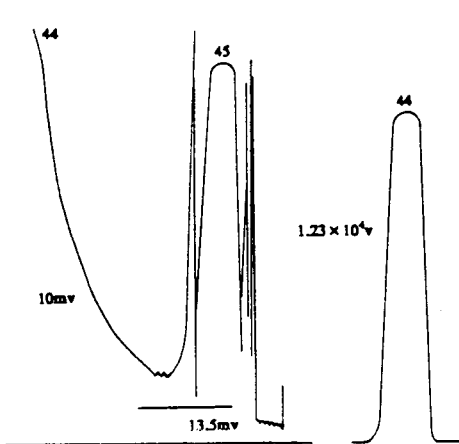


图 2 丰度灵敏度测定

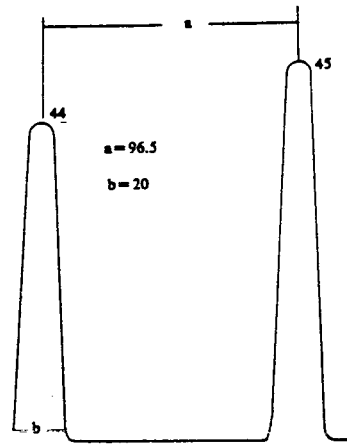


图 3 分辨本领

1.2.4 分辨本领

分辨本领是仪器对质量的鉴别能力。通常以 $M/\Delta M$ 度量。 $M/\Delta M$ 表示仪器记录质量分别为 M 与 $M+\Delta M$ 的谱线时能够辨认的质量差 ΔM 的最小值。用 R 表示分辨本领。

$$R = \frac{M}{\Delta M} \cdot \frac{a}{b}$$

用钢瓶 CO_2 气进样, 记录 44、45 峰, 见图 3, 则 $M=44$ 、 $\Delta M=1$ 、 $a=96.5$ 、 $b=20$ (5% 峰高处峰宽)。计算得到分辨本领 $R=212$ 。

1.2.5 仪器本底状况

仪器主系统真空度达 2×10^{-6} mbar 时, 经本底扫描得到的本底谱图见图 4。

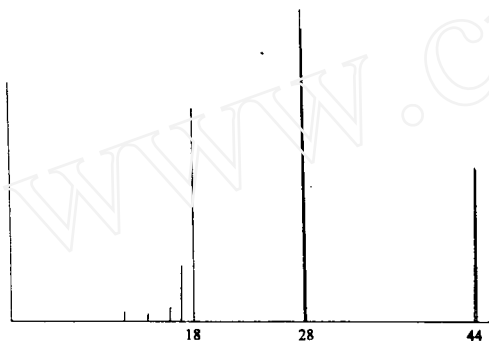


图 4 本底谱

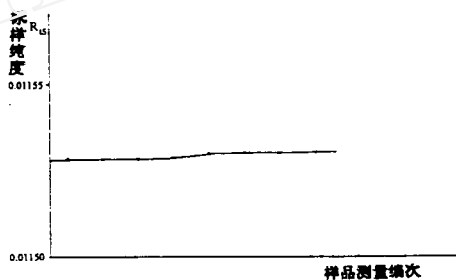


图 5 同位素分馏效应曲线

1.2.6 进样量

常量: $20 \mu\text{mol}$ (对 CO_2 而言)。

小体积进样: $0.03 \mu\text{mol}$ (对 CO_2 而言)。

1.2.7 准确度

准确度是衡量测定值与真实值偏差的指标。用钢瓶 CO_2 气同时于 ST 和 SA 两路进样, 测其 δ 值, 也称零 δ 值, 测得:

$$\delta_0 = 0.03\%$$

表明仪器具有较高的准确度。

1.2.8 精确度

一般指测定值之间的标准偏差, 是仪器所获数据重量现性好坏的指标, 用 σ 表示。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\delta - \bar{\delta})^2}{n-1}}$$

这里 δ_i 为单次测量 δ 值; $\bar{\delta}$ 为所有 δ 值的平均值; n 为测量次数。

用钢瓶 CO_2 气进样, 连续测定 δ_{i5} 的结果列于表 1。

表 1 测定结果

RUN	DELTAMEAN	X	X ²
1	6.749	0.005	0.000025
2	6.747	0.003	0.000009
3	6.743	0.001	0.000001
4	6.746	0.002	0.000004
5	6.745	0.001	0.000001
6	6.759	0.015	0.000225
7	6.740	0.004	0.000016
8	0.741	0.003	0.000009
9	6.729	0.015	0.000225
10	6.745	0.001	0.000001
11	6.734	0.010	0.000100
12	6.740	0.004	0.000016

计算得到: $\delta_{45} = 6.744\%$ $\sigma = 0.007\%$

1.2.9 同位素分馏效应

利用 CO_2 标准气样多次进样, 测量 ^{12}C 、 ^{13}C 同位素分馏效应。图 5 为钢瓶 CO_2 气多次测量所得标准样品纯度(R_{45})的变化曲线。

经数据处理, 估计对于 ^{12}C 、 ^{13}C 的同位素分馏效应小于十万分之一。

2 $^{13}\text{CO}_2$ 呼气检查法的质谱分析

在确定 $^{13}\text{CO}_2$ 呼气试验分析系统的要求方面, Scholler 等人报道了呼气中 $^{13}\text{CO}_2$ 测定的极限精确度和所需仪器的灵敏度^[1]。Dale 等人指出 $^{13}\text{CO}_2$ 呼气试验要求分析仪器应具有测量 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{12}\text{CO}_2$ 两质谱线差别 0.05% 的能力^[2]。分析文献资料及实验数据^[3,4], $^{13}\text{CO}_2$ 呼气试验对稳定同位素质谱计的指标要求主要是^[5]: (1) 丰度灵敏度应高于 5×10^{-5} ; (2) 精确度在 10^{-5} 以上。

实验工作的实践表明, MAT-251 高精度稳定同位素质谱计用于 $^{13}\text{CO}_2$ 呼气检查法, 其指标满足实验的要求。

在 CO_2 质谱分析中, 主要是测定 m/z 为 44 和 45 的比值:

$$R_{45} = I_{45}/I_{44}$$

但 45 峰不只是 $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$, 而且还叠加有 $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ 和 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ ^[7], 即

$$R_{45} = \frac{{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2 + 2{}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}}{{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2} = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} + 2 \frac{{}^{17}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} = R_{13} + 2R_{17}$$

自然界中 ^{17}O 的丰度是 0.038%, Craig^[6] 指出 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 的峰值约占 45 峰值的 6.5%。因此, ^{17}O 的影响是不可忽略的。必须在 R_{45} 中减去 R_{17} , 才能得到 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比值 R_{13} 。

在进行 CO_2 气体同位素质谱分析时, 为了保证质谱测定数据的精密度和准确度, 往往采用双进样系统, 一路输入待测样品, 一路输入标准样品, 进行比较测定, 测量结果用 δ 表示。

$$\delta = \frac{R_{\text{样品}} - R_{\text{标准}}}{R_{\text{标准}}} \times 1000\%$$

在 CO_2 质谱分析中, $\delta^{13}\text{C}$ 与同位素比值 R_{45} 、 R_{13} 、 R_{17} 及 $\delta^{18}\text{O}$ 有如下的关系:

$$\delta^{13}\text{C} = \left(\frac{R_{45}(W \cdot St)}{R_{13}(W \cdot St)} \right) \delta_{45} - 2 \left(\frac{R_{17}(W \cdot St)}{R_{13}(W \cdot St)} \right) \left[\left(1 + \frac{\delta^{18}\text{O}}{1000} \right)^{1/2} - 1 \right] \cdot 1000$$

显然, 只要知道工作标准的 R_{45} 、 R_{13} 、 R_{17} 和 $\delta^{18}\text{O}$ 就可从 δ_{45} 求得 $\delta^{13}\text{C}$ 。

$^{13}\text{CO}_2$ 呼气检查法中所用的基本数据为 $\delta^{13}\text{C}$ 。我们使用 MAT-251 高精度稳定同位素质谱计来测定 $\delta^{13}\text{C}$ -t 时相曲线, 将它用于临床诊断。

参 考 文 献

- 1 Baillie T A. 稳定同位素—药理学、毒理学和临床研究中的应用,上海科学技术出版社
- 2 Dule A *et al.* The Journal of Laboratory & Clinical Medicine, 1977; 90(3): 412-421
- 3 夏宗勤等. 核技术, 1985; 3
- 4 $^{13}\text{CO}_2$ 呼气检查法及其在临床诊断中的初步试验. 中国科学院兰州地质所生物、气体地球化学开放实验室年报, 兰州: 甘肃科学技术出版社, 1986
- 5 曾文炳. 国外科学仪器, 1987; 1
- 6 Craig, H. G. C. A. 12. 133, 1957
- 7 MAT-251 Service Manual

Application of MAT-251 Mass Spectrometer to $^{13}\text{CO}_2$ -Breath Test

Wen Qibing

(Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of
Sciences, Lanzhou 73000, China)

Zheng Wenbing

(Lanzhou Institute of Modern Physics, Chinese Academy of
Sciences, Lanzhou 730000, China)

Received 1994-05-12

Abstract

The construction and the characteristics as well as the measuring method of MAT-251 mass spectrometer are briefly described. The application of this instrument to the $^{13}\text{CO}_2$ -breath test is reported.

Key Words: $^{13}\text{CO}_2$ -breath test, stable isotope mass spectrometer, abundance sensitivity, $\delta^{13}\text{C}$