

Martin Schoell John M.Hayes

黄福堂 孔庆云 冷鹏华 李景坤 李振广 译

曾玉康 审校

特定化合物同位素分析



石油工业出版社
PETROLEUM INDUSTRY PRESS

特定化合物同位素分析

Martin Schoell John M. Hayes

黄福堂 孔庆云 冷鹏华 李景坤 李振广 译

曾玉康 审校

石油工业出版社

内 容 提 要

本书收集了有关单位烃同位素分析方法和应用资料,反映了目前世界上单位烃同位素地球化学的最新成果。内容包括沉积有机质中同位素、原油与天然气中单体烃同位素和生物标志化合物的碳同位素组成,并介绍了最新的单位烃同位素分析方法和应用实例。

本书可供油气勘探、油气地球化学工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

特定化合物同位素分析/黄福堂等译.

北京:石油工业出版社,1999.12

ISBN 7-5021-2893-X

I. 特…

II. 黄…

III. 单体烃-同位素地质学-分析

IV. P597

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 73990 号

石油工业出版社出版

(100011 北京安定门外安华里二区一号楼)

北京普莱斯特录入排版中心排版

北京密云华都印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

787×1092 毫米 16 开本 17 印张 422 千字印 1-1000

1999 年 12 月北京第 1 版 1999 年 12 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5021-2893-X/TE·2255

定价:36.00 元

前 言

分子级别的结构和定量分析，目前已是有机地球化学的主要部分。人们已经认识到同位素研究的重要性，尤其在测定母体与产物关系方面，但是，样品技术要求却阻碍了分子和同位素方面研究的结合。因为全部有机化学关系基础上的结构方式，甚至包括行星规模的结构方式，都必然是分子的，所以这个技术限制具有十分重要的意义。但是，目前值得庆幸的是，同位素比监测技术和同位素证据的发展，能用于测定分子间的关系。现在能够认识新的和意想不到的关系，并进行特定过程研究。在研究的范围内，这种证据的作用似乎是无限的。在地学范围内，唯独它可用于古生物学、古海洋学到石油和环境科学。

如果把能测定分子结构的质谱仪叫作“另一种气相色谱检测器”，那么，怎样使所有化合物燃烧、却仅记录 CO_2 质谱的仪器呢？道理显而易见。离子流必须测得非常准，精度必须同位素丰度的标准误差范围之内。应用这项新技术者，必须找出可能出现误差的来源，并尽量加以避免。因此，我们在这本专集中列出了有关的技术要求，目的在于帮助新手避免一些同位素地球化学早期研究中的重复工作，而文献中常常缺乏详细的技术要求。

该领域的工作者受到了冷嘲热讽：我们是“麻烦制造者”，我们的发现使同事们的生活复杂化。正如应用多数新方法一样，每一种新见解似乎都被以前隐藏的和使人烦恼的复杂性所抵消。但是，地壳的有机化学构成具有多种起源是众所周知的。幸亏有大量的太阳能，才使光合生物存在，但是基本产物普遍受到动物和细菌的再作用，它们靠催化作用而生存，似乎包括所有可能的放能反应。即使生物催化作用已完全停止之后，有机质的变化仍继续进行。有机地球化学家和生物地球化学家的一项基本任务是，认识反应过程中每种有机质的特征和作用。这样做将有助于探索那些控制并已形成全球环境的机制，而且这项新技术特别适用于这项任务。我们希望，这项新技术能得到广泛应用，这本专集将对所有敢于迎接这些新技术的挑战者有所帮助。

Martin Schoell, John M. Hayes

译 者 的 话

原油、天然气及沉积有机物单体烃碳同位素地球化学是一门新兴的地球化学分支学科，它为沉积环境、油气源对比、油气运移、油气成因以及母体与产物关系等方面的研究提供了重要的科学依据。

80年代前，由于检测手段的局限性，只能检测原油和有机物中总的碳同位素组成，因而制约了碳同位素应用和稳定同位素地球化学的发展。通过建立原油和有机物中单体烃检测技术，扩大了同位素应用的领域和研究深度，解决了许多问题，对多母质的原油，可以正确判断母质的组成。

在理论上，单体烃同位素分析方法的建立，是同位素地球化学的重要转折点和新的发展，单体烃同位素组成和生物标志化合物相结合后，将为有机地球化学研究提供更可靠、更有价值的指标，它将推动有机地球化学研究工作的开展。过去用总的同位素，只能区分海陆相，现在用单体烃同位素，不仅能区分海陆相，而且能区分母质是来源于藻类、陆生植物，还是细菌转化的。

本书主要论述沉积有机质中同位素、原油与天然气中单体烃同位素和生物标志化合物的碳同位素组成，同时介绍了最新的单体烃同位素分析方法和应用实例。

本书所收集的有关单体烃同位素分析方法和应用资料，是目前世界上单体烃同位素地球化学的最新成果。

本书的出版，将对从事有机地球化学、石油地质、勘探开发研究工作者和石油大专院校师生提供一本十分有价值的参考书。

对大庆石油管理局勘探开发研究院的蔡利学女士参与本书的校对工作，在此表示感谢。最后，译者深深地感谢美国雪佛龙公司推荐这本书，并提供了原版样书。

本书的翻译中如有谬误，恳请读者指正。

译 者

一九九七年五月三十一日

目 录

同位素质谱分析数据的采集与处理·····	(1)
同位素气相色谱-质谱分析的校正法·····	(14)
特定化合物同位素分析中的 $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 和 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的进展·····	(26)
单体正烷烃的碳同位素分析:在海相有机粉尘(POM)中的应用及精度评价·····	(37)
用GC/C/IRMS分析软件壳内的单体氨基酸对映体的稳定碳同位素组成·····	(45)
海相贻贝型单体脂肪酸的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比值·····	(52)
不同二氧化碳代谢的植物叶子中脂类化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 分析·····	(60)
Green River组Parachute Creek段含盐层正烷烃来源的确定(美国科罗拉多州 Piceance Creek盆地)·····	(69)
利用犹因塔盆地天然沥青中特定化合物的同位素变化判断古环境·····	(84)
天然沥青(犹他州)中单体生物标志化合物的碳同位素组成·····	(95)
澳大利亚昆士兰州第三纪湖相Duaringa油页岩中有机相的化学、分子和同位素差异 ·····	(107)
中国南方百色盆地州景煤矿第三系褐煤有机地球化学和煤岩学(4):由单体化合物 稳定碳同位素组成推断生物标志物来源·····	(139)
利用碳同位素组成推断干酪根中高分子脂肪族结构的成因·····	(147)
成熟度对北海石油中单体化合物 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的影响·····	(162)
原油中烷烃和伴生沥青烯中热解烷烃稳定碳同位素组成的对比研究·····	(180)
石油和凝析油 $\text{C}_4\text{—C}_{20}$ 馏分中单一组分的同位素组成变化·····	(191)
应用GC/C/IRMS测定天然气样品 $\text{C}_1\text{—C}_5$ 组分的碳同位素组成·····	(214)
由高分子有机质热解生成的油及伴生气的碳同位素组成·····	(224)
现代沉积物中单体正烷烃的碳同位素组成·····	(239)
由不同环境中单体多环芳烃的 $^{13}\text{C}\text{—}^{12}\text{C}$ 组成能够指示多环芳烃的来源吗?·····	(248)
水生生物和湖底沉积物中单体生物类脂化合物的稳定碳同位素关系·····	(261)

同位素质谱分析数据的采集与处理

Margart P. Ricci 等

摘 要 本文描述了在气流上包括不同量的 CO_2 和 N_2 , 精确分析 ^{13}C , ^{18}O 和 ^{15}N 连续监测信号的方法。这些方法数量的分辨率(即在没有随机误差时的最大性能)为十万分之一, 对于确定同位素比值是足够的; 实际获得的精度通常优于万分之一。本文描述了数据处理工序, 包括色谱峰的开始和结束点的确定和本底电平的定量, 可允许的同位素取代核的色谱分离效果, 和特殊质量有关信号的积分, 质量辨别效果的校正, 质量谱仪性能漂移的认可和同位素 δ 值的计算。描述了系统允许在数据整理中使用参数的脱机修正特性, 提出了在复杂色谱图中本底电平识别的规则。论证了非理想色谱分辨率的影响, 讨论了共逸出物质信号重叠合法的方法。

关键词 同位素比值监测质谱仪测定 同位素分析 分析精度 同位素比本底电平 色谱分辨率 同位素数据处理

同位素比值监测由 Sano 等(1976), Matthews 和 Hayes(1978)采用的。Barrie 等(1984)和 Freedman 等(1988)已描述了它的进一步发展。这种技术和通常的同位素比值质谱仪不同, 在准备和分析样品期间使用载气。它也和通常的色谱质谱不同, 它的色谱峰在线燃烧以便提供分析物(CO_2 、 N_2 , 可能的其它固定气体)进行高精度的同位素分析。它的目的是把色谱质谱的速度、方便和灵敏度与通常的同位素比值分析的高精度结合起来。已经克服了很多问题, 但是, 多年来在分析技术方面进步最好的表现是同位素比值监测技术的成功应用报告的问世(即 Freeman 等, 1990)。

最近, Merritt 等(1994b)已描述了从色谱峰产生 CO_2 和 N_2 的在线燃烧系统, 包括仅 5pmol 碳和难以燃烧的物质, 例如 CH_4 。Merritt 和 Hayes(1994)在流行的同位素比值监测测量条件下检查了同位素比值质谱仪系统的性能, 表明尽管样品压力的变化和需要对变化背景离子流的校正, 精度可以接近散粒噪声界限, 对于包含 5pmol 碳的样品 $\delta^{13}\text{C}$ 不精确性小到 $\pm 0.5\%$, 对于 100pmol 样品在 $\pm 0.1\%$ 。对于引进标准气体改进技术的应用和性能 Merritt(1994a)等已进行了检查。对于质谱数据的采集和处理的特殊技术为所有这些发展打下基础, 包括重大的应用。本文第一次系统地描述了这些技术。

印第安纳州大学已和德国不来梅的 Finnigan MAT 的同事合作发展这项技术。信号通道、数字化系统和软件环境都发展了, 并由工程师和科学家在 Finnigan 改进。对于在印第安纳州大学发展的同位素比值监测的算法和步骤已被引入 Finnigan 的 ISODAT 系统, 并经常被增强和系统的改进。本文不是任何商业产品特定的说明, 而是它的结构检验和方法的概述。

一、仪器和初步数据处理

这里对描述的大部分测量, CO_2 是由有机化合物的在线燃烧产生的(也产生 N_2 以检查确定氮同位素丰度, 但是为方便和简单起见, 下面的描述仅考虑 CO_2 和它在 m/z 44、45 和 46 的离子流)。使用微型燃烧系统(Hayes 等, 1990; Merritt 等, 1994b), 它的流出物通过毛细管支路转移到质谱仪上(Delta-s 或“252”, Finnigan MAT, 不来梅, 德国)。对同位素校正的参考气(Merritt 等, 1994a)从通常的可变体积的入口提供; 从第二毛细管支路的辅助混合体积提供;

或者随样品混合物一起共注入标准化合物。在所有情况下,离子由电子冲击(70eV)产生,系统被不同的泵抽空使得离子源和分析器范围维持 0.4mPa 和 0.1mPa 的压强。加速电压 3kV (Delta-s)或 10kV(252)。在质量 44、45 和 46 的离子流通过联到反馈电位计上的法拉弟杯同时收集。反馈电阻正常的 300M Ω (m/z 44), 30G Ω (m/z 45), 100G Ω (m/z 46)。在 m/z 44 的 A1-nA 电流因此产生一个 0.3V 的信号。

(一)信号通道

在每个电位计的合计点注入偏移电流。在没有任何离子电流的情况下,产生的信号是 90~110mV(m/z 44)、110~130mV(m/z 45)和 140~160mV(m/z 46)。产生的信号比值和有

天然丰度的 ^{13}C 、 ^{17}O 和 ^{18}O 的 CO_2 得到的比值近似。所有三通道时间常数被调整到接近相等,近似等于 180ms(Merritt 和 Hayes, 1994)。

信号被转换成速率为 2000Hz/V 的脉冲串,脉冲被计数以便产生模—数转换。二组计数器和第二振荡器一起使用。对每一个通道,一个计数器(“游标”,来自德国)累计第二振荡器脉冲,而另外一个累积信号脉冲。对于每个积分间隔,游标在第一个信号脉冲的上升沿被启动,在间隔结束后的第一个脉冲上升沿被触发。尽管标定的积分间隔是操作者可选择的(62.5, 125, 250ms……8s),实际时间需要收集计数器的整数稍有些变化,由 n/f 给出, n 是游标计数的数字, f 是振荡器的频率(4.2MHz)。而精确的计数速率对每个积分间隔由

$$F = N/(n/f) \quad (1)$$

给出。 F 是计数速率, N 是信号脉冲数。

质谱仪带有微处理机,控制数据采集,处理机包含成对的数据缓冲器。给定的游标系统的使用,直到计数器对所有三个通道已经触发、读和清除新的积分间隔才开始,在数据点之间的平均时间间隔稍超出标定的计数时间。考虑到这点,系统在每个数据点对每个通道与精确计

数速率(方程(1)的 F)同时记录实际时间。当一个数据缓冲器累积数据时,另一个可用于读出数据。数据转移的计时因此是较小的临界值。

(二)峰确定

数据流包括由于被分析物的信号(峰)在由上面描述的偏移电流和残余气体的离子流一起产生的基线上叠加。“峰”的开始和结束时间的识别被称为“峰确定”,是数据处理中的第一步。这个步骤引入如图 1 的示意图,是根据来自主要离子束的信号,而它有最好的信噪比。对每个数据点(对一个积分间隔等于 F 和 t),信号改变的瞬时速率用五点线性回归确定。每个峰的

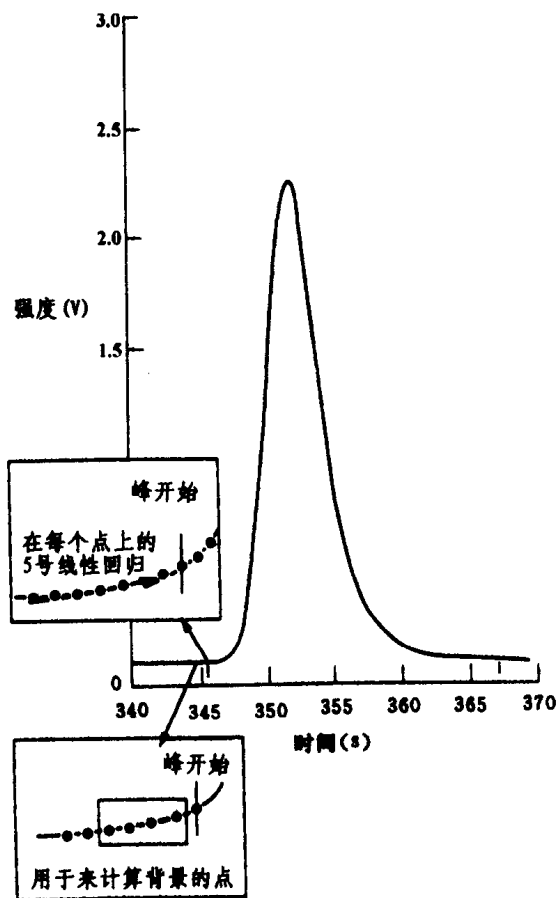


图 1 确定峰开始时间和背景步骤的色谱峰示意图

开始和结束然后根据用户选择的斜率门限确定。幅度门限也可以规定,以避免在特殊工作中对不感兴趣的小峰的确定。

两种不同步骤用于确定基线水平或“背景”。为确定同位素比值和样品有关的离子流的积分是通过在每点的总信号减背景来确定的。在第一个步骤中,对每个峰的背景通过平均四点接着在峰的开始点以前找出。第二步,背景被定义为峰以前紧接着的 20 个点中的最低点,第一步通常给出稍高的背景值。第二步对于在峰开始的位置小的变化更灵敏。所以上两种情况下数据处理的自动步骤认为背景水平通过每个峰宽度是常数。

自动的确定峰的开始、停止和背景可以不用,结果和步骤在本文的后面部分讨论。

二、同位素色谱

同位素取代核的色谱分辨率通常是很大的,足以使同位素比值通过这个峰的宽度明显的变化,这一点在数据处理中必须考虑。图 2 给出一个例子,下面的图显示了由一系列色谱分开成燃烧所引起的质量 44 离子流的变化,上面图显示了瞬间质量 45/质量 44 离子流比值相应的变化。对于每个峰,质量 44 离子流上升和下降表明 CO_2 通过离子源。同时,瞬间离子流比值首先上升,然后陡峭地下降,最后回到背景比值的特征。这部分表明峰的开始 ^{13}C 是很强富集的,结束是贫乏的,即包括 ^{13}C 的分子比所有的 ^{12}C 核转移都稍迅速一点。

和色谱过程相联系的同位素效应(通常对于液体—气化物相平衡;Bigeleisen,1961)是由和同位素性质不同的核缩合有关的振动能量位移中小的差别产生的。取决于缩合相中的相互作用(Wolfsberg,1963),分子内的振动可以是红位移(对应于吸引相互作用)或者蓝位移(排斥相互作用)。这些能量位移对于包含较轻同位素的分子通常是较大的(Bigeleisen,1961)。因此,在吸引相互作用情况下,包含重同位素的溶质比没取代的核有稍高的能量。而同位素取代核的蒸气压力较高并且逸出时间较短。在文献中有色谱同位素效应很多的例子(即 Van Hook, 1967,1969,1985;Bruner 等,1966;Gunter 和 Gleason,1971;Jancso 和 Van Hook,1974);的确这样的效应已导致使用氘代的烃做为色谱标准(它们在它们未同位素取代类似物以前流出)。在色谱系统内同位素基础分离的幅度随感兴趣化合物的化学和固定相而变化。通常,在被测物极性和固定相相似的地方,可观察到反向同位素效应。

和理论及以前观察的结果一致(都是由 Jancso 和 Van Hook 观察的,1974),对于在非极性固定相的饱和烃化合物的色谱分离我们观察了反向同位素效应。在图 2 中,由色谱分离的正烷烃燃烧产生的峰的早期部分中 ^{13}C 富集来表示。瞬间比值的变化表明 $^{13}\text{CO}_2$ 的峰稍先于 $^{12}\text{CO}_2$ 的峰。这样分离的幅度可通过比较质量 44 和 45 峰质量中心的位置来测量。表 1 总了许多测量的结果,给出了从 60 到 147ms 的不同范围。质量 46 信号主要反映了 ^{18}O 的丰度。氧同位素的相对丰度由燃烧炉控制。质量 44 和 46 峰的质量中心通常相重合,但是任何不同都应考虑。

表 1 有机物燃烧色谱 $^{13}\text{CO}_2$ 和 $^{12}\text{CO}_2$ 最大峰值典型间隔

化合物	$t_R(\text{s})$	$\Delta t_R(\text{ms})$
烃类用 100% 甲基硅柱子, 50m×0.32mm(内径)×0.52μm(液相)		
$\text{nC}_{14}\text{H}_{30}$	1774	90

续表

化合物	$t_R(s)$	$\Delta t_R(ms)$
$nC_{16}H_{34}$	2081	82
$nC_{17}H_{36}$	2227	84
姥鲛烷	2251	77
$nC_{18}H_{38}$	2391	75
$nC_{19}H_{40}$	2548	75
$nC_{20}H_{42}$	2698	74
$nC_{21}H_{44}$	2841	72
$nC_{22}H_{46}$	2978	74
$nC_{23}H_{48}$	3110	67
$nC_{24}H_{50}$	3236	68
$nC_{25}H_{52}$	3358	59
$nC_{26}H_{54}$	3475	65
$nC_{27}H_{56}$	3588	61
$nC_{28}H_{58}$	3697	65
$nC_{29}H_{60}$	3802	60
$nC_{30}H_{62}$	3904	66
$nC_{31}H_{64}$	4007	69
$nC_{32}H_{66}$	4121	77
$nC_{33}H_{68}$	4245	79
$nC_{34}H_{70}$	4388	113
$nC_{35}H_{72}$	4550	99

氟化碳用 100 甲基硅柱子, 50m $\times$ 0.32mm(内径) $\times$ 0.52 μ m(液相)

$nC_{16}D_{34}$	2008	108
$nC_{20}D_{42}$	2649	93
$nC_{24}D_{50}$	3184	82
$nC_{32}D_{66}$	4194	84
$nC_{36}D_{74}$	4608	69

续表

化合物	$t_R(s)$	$\Delta t_R(ms)$
氨基酸和正烷烃用 95% 甲基 5% 苯基硅柱子, 50m $\times$ 0.32mm (内径) $\times$ 0.52 μ m (液相)		
Ala	2547	147
Gly	2607	136
C ₁₄ H ₃₀	2873	112
Leu	3139	127
Ileu	3270	120
Ser	3389	133
Pro	3453	133
C ₁₇ H ₃₆	3661	100
Asp	3814	123
Hyp	4063	102
Phe	4114	128
气用 Poraplot Q 柱子, 25m $\times$ 0.32mm (内径) $\times$ 10 μ m (薄层)		
CH ₄	160.3	5
CO ₂	265.5	107

(一) 同位素效应的校正

现在承认的问题是: ①峰开始和峰结束的时间由检查质量 44 信号来确定; ②质量 45 信号恰好是分开的。如果对于质量 44 和质量 45 信号采用等同的积分间隔将导致系统误差。避免步骤在本文的后面部分概述。

(二) 利用比值图形检测污染物质

Lichtfouse 等(1991)已经指出如图 2 中心平坦变化的比值轨迹的偏差可以成为在峰内多种成分存在的预兆, 进一步的例子 Freeman 等(1990)和 Hayes 等(1990)已提供。这里, 可以看到特别微妙的情况。仅从质量 44 信号的出现(特别是如果时间轴没有伸长), 如图 3(a)显示的峰可能判断代表单一成分。然而, 在相应的比值轨迹中多的拐点是可见的, 当色谱的分辨率改进时[图 3(b)], 可观察到多成分的清楚证据。具体地, 在比值轨迹中期望的第一个成分(或早期流出成分)的负偏移明显的被和第二成分(或较晚的流出成分)有关的正偏移中和使得平坦位置出现在比值轨迹的中心。由于通常的 GCMS 证实了整个峰仅包含植烷, 部分分解的成分一定是非对映体。由于以两个独立的记录但很密切相关的信号为基准, 比值曲线噪声比质量 44 信号[图 3(c)]的第一次导数小的多。

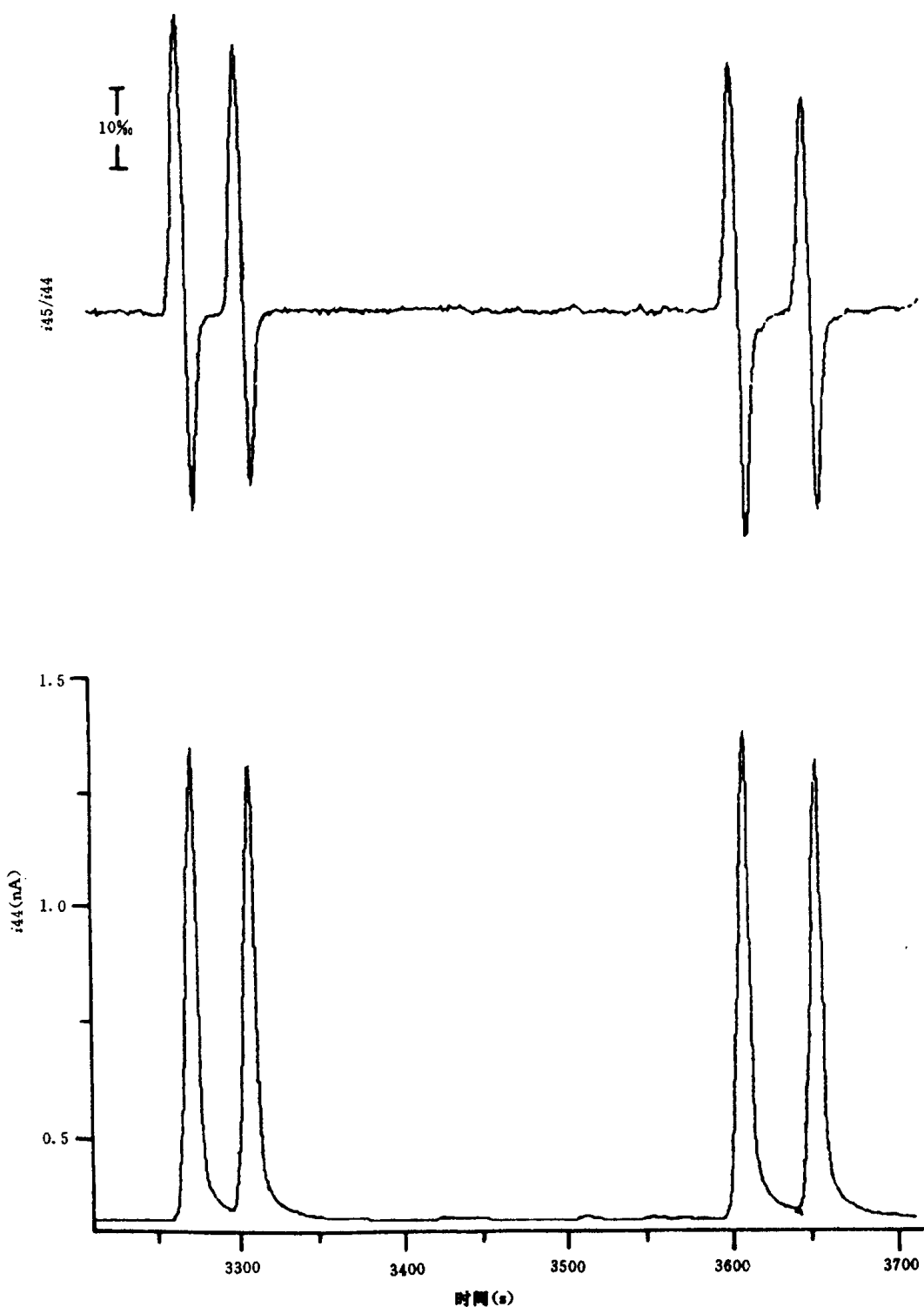


图2 同位素比值监测气相色谱图的一部分

峰代表由正十七烷、姥鲛烷、正十八烷和植烷燃烧所产生的 CO_2 。

下图记录表明质量 44 离子流为时间的函数,上图描绘了瞬时质量 45/质量 44 离子流比值

多成分峰的基线到基线的积分将产生重的平均同位素组成。如果成分的相对丰度能独立确定,并提供具有不同混合物的多种样品,可写出和求解相加的同位素混合物方程,确定单个成分的同位素组成。Collister 等(1992)已提供了一个例子。

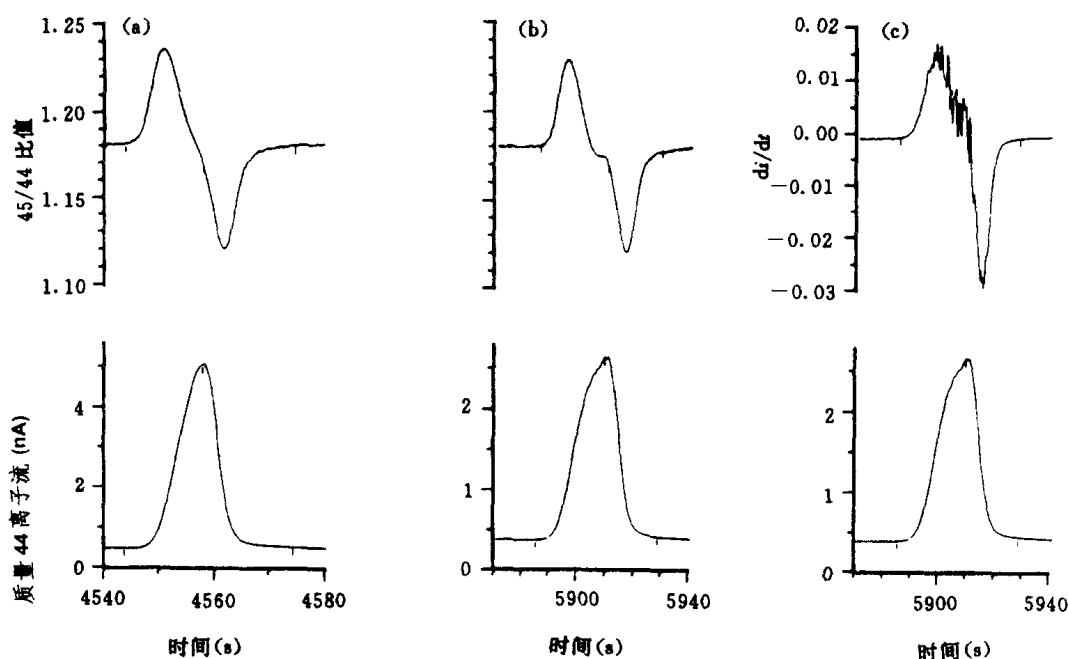


图3 植烷燃烧产生的色谱峰图(记录如图2)

在(a)比值图中,有多拐点的情况表明峰内有多成分存在(显然为非对映体),这可以通过(b)中较高的分辨率进一步证实。(c)除比值图形的位置被质量44信号的一次导数图形占用外,其余和图(b)相同

三、同位素比值的计算

(一)和样品有关信号的分离和组合

通过慎重地在离子源中混合样品和已知同位素组成的“背景” CO_2 检查计算的 δ 值, Merritt 和 Hayes(1994)已表明在包括一个点一个点的减背景离子流的计算中准确度的精密度可以保留。因此,关于每个积分间隔的计数总和通过减在峰确定过程中规定的背景水平来校正。这包括由于电子偏移电流,离子源中残余气体和流出物中非样品气体(主要是燃烧的柱子放出的液体)的信号成分。积分那时的量仅是对峰开始和峰结束之间所有计数间隔的(F -背景)值求和。

为中和同位素核的色谱分离效应,对于质量44和45信号峰开始和峰结束时间必须稍微不同。为做到这点,质量44和45峰分开检查,通过拟合每个峰顶部抛物线9个点找出准确的极大峰。这个差别如图4中 Δt_R , 通常小于一个积分间隔。间隔的分裂(即插入)是这样要求的以避免系统误差。在这个过程中,质量45通道被作为“主通道”,它的信号从峰开始间隔的开始到峰结束间隔的结束积分(即在间隔的总数范围内从第一个到第 n 个)。那么考虑到质量44和45最大值之间的差别,对质量44通道的积分开始和结束点偏移使得分数间隔被做为峰的开始和结束。特别是在对间隔1到 n 的 Ft 求和以后,质量44积分由加项 $\Delta t_R(^{44}F_{n+1} - ^{44}F_1)$ 校正。使用这种校正假定质量44和45峰的线型和宽度是相同的。事实上,早逸出核典型的包括一个 ^{13}C 和多个 ^{12}C 原子,将在质量44和45贡献信号。除由于 $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 的较小离子

流外,同位素未取代分子随后的燃烧仅对质量 44 信号贡献。质量 44 和 45 峰应该一起开始分开结束,质量 44 峰较宽并稍有不同形状,这一点还没观察到。而放大器时间常数以后的平坦部分已经被调整,使得对离子速强度中尖锐改变的响应以几乎相等的速率出现(见 Merritt 和 Hayes,1994),质量 45 峰稍宽($\Delta w \approx 2\Delta t_R$)。校正必定因此而不完善,但是至今在校准中没有和它有关的错误和问题。

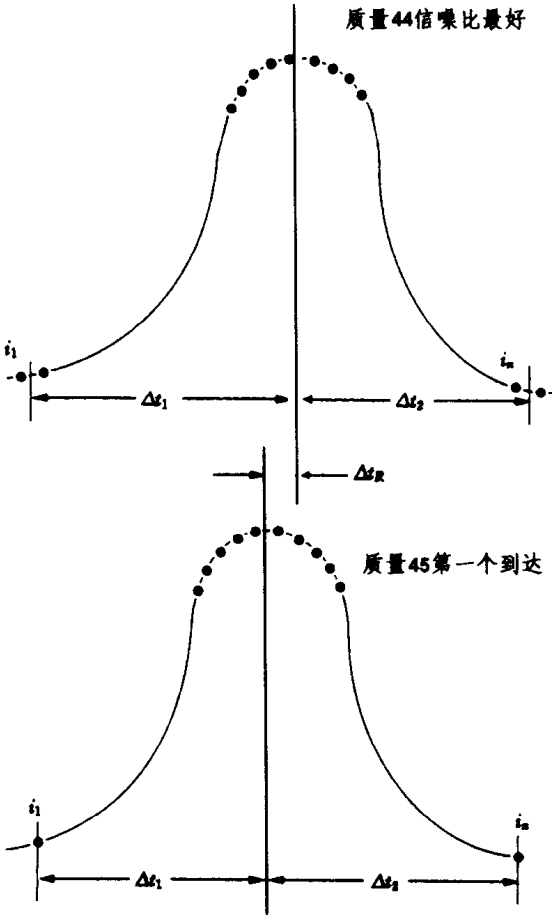


图 4 质量 44 和质量 45 信号相比时间计算示意图

积分间隔相差 Δt_R ,即信号停留时间差。在所有情况下,积分下限为 $t_R - \Delta t_1$,上限为 $t_R + \Delta t_2$

(二)积分的离子流对分子丰度比值的转换

积分的信号反映了流到放大器的电流,但是分析人员想知道流过离子源的分子情况。把电子流译成分子流动需要考虑质量辨别率。在实际的质谱仪中,具有不同质量的离子被形成、分离、发射和以不同的效率收集。因此,在测量的和实际的同位素比值之间一定会有差别。然而,由于质量辨别作用通常是成比例的,不是相加的,我们可以写出

$$(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}})_{\text{测量的}} = R_{\text{样品}}^*/R_{\text{标准}}^* \tag{2}$$

这里真实的同位素比值由 R^* 表示。根据测量比值的同位素丰度参数因此与仪器效果无关,这是 McKinney 等(1950)介绍的不同测量系统的基础。不是试图准确的确定 R^* ,同位素分析解决 δ 的测量

$$\delta \equiv 10^3(R_{\text{样品}}/R_{\text{标准}} - 1) \tag{3}$$

R 是质量或同位素比值($45/44$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 等)。不言而喻,测量包括样品对“标准”的比较。例如,在同位素比值监测 GCMS 中,来自感兴趣峰燃烧的 CO_2 和 δ 值相对于 PDB 的 CO_2 比较,对于碳同位素丰度认可的基本标准已经知道。根据方程(2)左端 δ 值和质量分辨率无关,在仪器和实验室之间可以自由地比较。此外,知道无论什么程度的 $R_{\text{标准}}^*$, $R_{\text{样品}}^*$ 可以计算 [$R_{\text{样品}}^* = (1 + 10^{-3}\delta)R_{\text{标准}}^*$]。

在同位素比值监测运转中,标准被定期的引进,以便检测和校正仪器性能的漂移。具体地,给出的离子流比值对第一个标准观察,对第二个标准期望的值被计算并和实际观察到的比较。任何差别代表了漂移,提供了在插入点评价仪器特性的基础。对于在工作期间引进的每一个标准峰,真实的 $45/44$ 比值, $^{45}R^*$ 可从已知的 δ 值计算(Santrock 等,1985)。不需要所有标准有相同的真实比值,考虑二个顺序观察的标准峰 i 和 $i+1$,那么可写出

$$^{45}R_{i+1}^P = ^{45}R_{i+1}^* (^{45}R_i / ^{45}R_i^*) \quad (4)$$

$^{45}R_{i+1}^P$ 是期望的(或预计的)第二个标准峰的离子流比值, $^{45}R_i$ 是对第一个标准峰测量的离子流比值。如果预计的比值和观察的不一致,仪器性能已经漂移了。如果第 i 个标准在两个标准峰之间的任何时候被重新引进,通过线性插入法可以评价将观察到的离子流比值

$$^{45}R_{iu} = [(t_u - t_i)/(t_{i+1} - t_i)](^{45}R_{i+1} - ^{45}R_{i+1}^P) + ^{45}R_i \quad (5)$$

$^{45}R_{iu}$ 代表对于标准 $^{45}R^* = ^{45}R_i^*$ 在时间 t_u 和 t_i 观察的离子流比值, t_{i+1} 是实际观察的标准出现的时间。对于出现在 t_u 的未知峰的真实比值 $^{45}R_u^*$ 可以计算

$$^{45}R_u^* = ^{45}R_i^* (^{45}R_u / ^{45}R_{iu}) \quad (6)$$

这个结果提供了需要计算 δ 值的一个输入(Santrock 等,1985)。第二, $^{46}R_u^*$,来自质量 46 信号类似的观察和处理。

目前的软件形式假定所有标准峰的氧同位素组成是相等的。对于实际 $\delta^{18}\text{O}$ 中的差别达 40‰,导致对未知峰计算的 $\delta^{13}\text{C}$ 值误差小于 0.03‰。

经典的质量分辨影响不是分子输入转换为离子电流中非理想状态唯一的可能来源。问题也可能由非线性响应引起,对一个固定同位素组成的样品,离子流比值随样品输入的速率而变化(即随样品在离子源中的压力而变)。在通常的同位素分析中这是众所周知的误差来源(Mook 和 Grootes,1973),通常通过使样品和标准离子流很匹配避免。虽然在同位素比值监测技术中样品输入的速率允许自由地变化,它似乎惹起问题,对这问题已试图寻找,但没有发现。即使在最大样品的水平,离子源中的大部分气体是载气。这可能是关键点,因为样品输入的改变那时与总压强明显的改变无关。

(三) $\delta^{13}\text{C}_{\text{PPB}}$ 的计算

测量的质量比值与同位素核的结合有关。例如, $45/44$ 是 $(^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2 + ^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}) / (^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2)$ 。单个同位素贡献的分辨率对于计算 $\delta^{13}\text{C}$ 是需要的,这是根据统计关系的考虑控制单个同位素在分子形式之间的分布。这些计算以前用质量特殊的 δ 值进行[在方程(3)中的 R 值与质量比值有关而不是与同位素比值有关;Craig(1957)],包括几种近似。然而,现代

的计算技术,已经使比值直接处理很容易,近似大大地减少(Santrock 等,1985)。

(四)峰参数相互作用的编辑

虽然自动步骤确定大多数峰是足够的,峰开始或峰结束时间的人工调整或背景水平的人工调整有时是希望的,或者为了消除人为因素或者确定计算的 δ 值的灵敏度在这些参数中改变。这种能力由图的和相互作用的程序提供,色谱可以在各种标度下被观看。峰开始和结束时间和背景水平被投影在显示的图形上,改变的效果可以被检查。对以前未发现的峰的参数也可以确定。对特殊峰的注释或化合物名称可以附上,帮助分析和对比数据。最初,自动峰确定不写满,代之以新的峰确定被加上。色谱图范围因此可以用多种方式观察,最初,自动确定的和可能无偏的参数从未被消除或隐藏。

依赖于峰/背景比值和相对同位素组成,计算的 δ 值对于背景的确定是敏感的。自动步骤根据紧接着峰前面的信号水平确定常数背景,不能充分的处理迅速改变的柱渗漏速率或潜在的未分解成分的情况。相互作用编辑程序提供了一些功能,在这些情况下重新定义背景。首先取作常数背景代表的基线范围可以重新调整。第二,在背景改变的情况下,在基线范围之间峰的以前和以后(峰的范围)通过选择和插入确定线性变化的背景。这种所谓的“前后拟合”对于改变背景面积的峰产生的 δ 值是非常有效的。

(五)时间可变背景的自动确定

虽然人工重新确定峰参数非常有效,但它有两个主要缺点:主观性和对操作者高的时间要求。因此希望发展背景确定的算法,它应是一致的、客观的和快速的。它最初的出现是由于感兴趣的数据和色谱的峰有关而背景离子流变化很慢,频率滤波提供最小的偏移和最有效的途径。然而,我们发现与背景和峰有关的功率谱的变化不能充分的解决。

最近,一个以实验为基础的方法已经获得重大成功,这种方法是根据大量复杂混合物的色谱经验得到的。虽然色谱工作者对基线确定问题提供了大量的独立的解决方法,这里总结的方法在存在的软件结构内便于工作,已证明是健全的。

(I)在色谱图中对每个 100s 间隔找到 $m/z44$ 信号中的最低点,时间在这点出现的值和标志以数组方式被贮存。

(II)在最小信号排列中点到点的斜率被计算和贮存,这些斜率的平均值也被计算。

(III)在一个四点间隔内如果斜率改变符号一次以上,第二个点或第三个点无论那个较高将被删去。重新计算斜率,重复实验。程序逐步进行,直到色谱图结束。这个步骤删去了很多悬浮在真实背景之上在凹陷处的点。

(IV)在斜率列阵中所有保留的斜率与平均斜率对比试验。如果一个斜率的绝对值大于平均斜率的六倍,引起异常斜率的高点被删除。斜率被重新计算并再一次试验。

(V)在色谱图中的每一个点被试验确定是否降到二个最小信号点的连线以下。如果已降到最小信号连线以下,新承认的最小低点被发现,被加到最小信号列阵中。邻近的斜率被重新计算,重复试验。最后给出一个最小信号列阵,它对整个色谱图表征背景。

(VI)最小信号列阵对于 $m/z45$ 和 46 通过选择时间上和鉴别 $m/z44$ 相等的点被编辑。

(VII)对每个峰的背景连接邻近最小信号点连线方程进行计算。在峰开始和峰结束点连线的 Y 值(等于背景信号)被平均给出这个峰的背景值,试图改进这个步骤利用仿样或高阶多项式已经产生了不切实际的背景特征和变化。然而,线性近似已被证明是多方面很适用的,对于

大量不同环境峰产生的背景得出改进的 δ 值。图 5 显示了对非常复杂色谱图的背景确定,具有经常改变的背景。

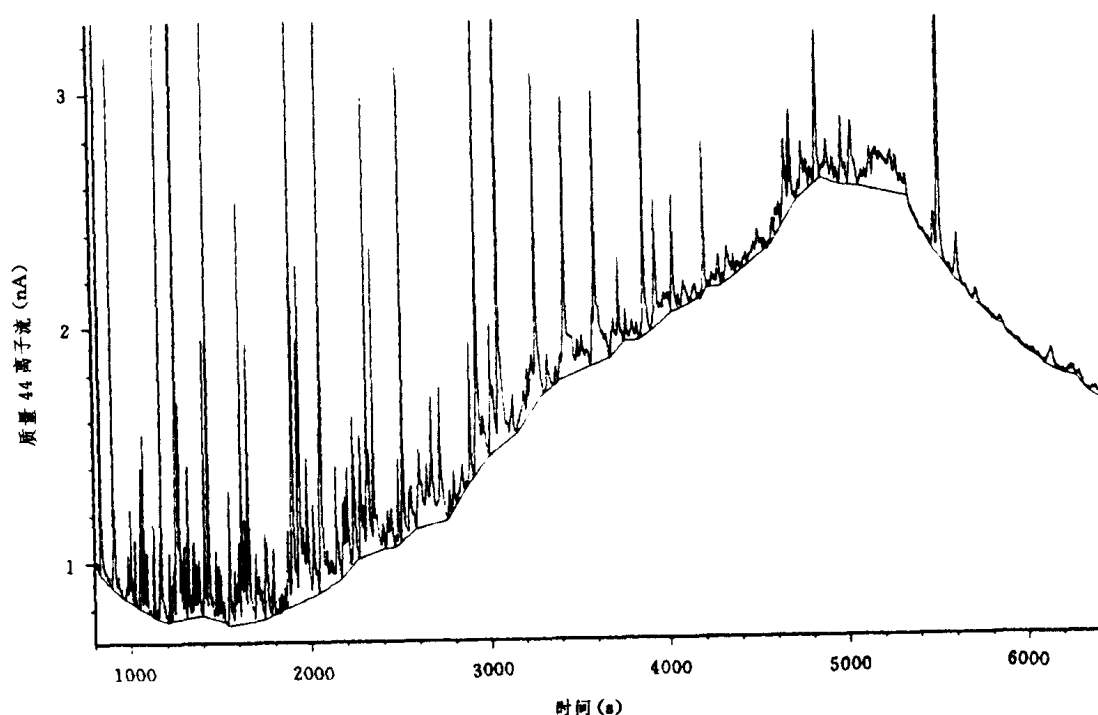


图 5 自动确定背景的色谱图(步骤见正文)

四、重叠合法

在很多实际应用中,感兴趣的峰可能不能完全解析。而瞥见未破坏的质谱经常在峰的开始或结束在常规的 GCMS 中可提供有价值的信息,同样的方法在 irm GCMS 中不适用。一个峰分解很好的部分可能不是全部的同位素代表。如果同位素的信息被提取,需要多数据流的模型和数学解析,必须达到万分之一的精度。

已研究了几种方法并用实际的和合成的数据评价。试图用分析函数如高斯、有指数的高斯卷积或泊松函数建立色谱峰的模型但没有成功,由于在实际的色谱图中发现了多种多样的峰型。分析函数不能做出准确的峰的模型引起的误差导致 δ 值中不能接受的高误差。因数分析也进行了研究(Gemperline,1986),但是发现不适合 irmGCMS 连续的和密切相关的信号特征。

最有希望的方法包括峰型的非分析参数化法(Anderson 等,1970)。峰拟合法已装入相互作用编辑中,取色谱图中有代表性的峰,好峰型做为开始点。峰被参数化如图 6,具体地用术语高度(总信号减峰最大值处的背景)、宽度(在峰开始和结束之间的点数)和“位置”(从峰开始到峰最大值的点数)来描述。被重叠合法的多重线被选择,判断存在它里面成分的数量。如果对峰确定的自动步骤还没有识别到在多重线中要求的峰数,编辑步骤被用来插入确定,至到在多重线中的峰数(不管粗略地确定和认出)等于在重叠合法中被采用的成分数时为止。这些确定作为每个峰的高度、宽度和位置的种子参数。

马夸特算法(Bevington,1969)被用来找出拟合最好的参数,44 信号先被拟合。通过对包