

# 在线质谱仪与在线气相色谱仪的比较及应用

朱新强 黎路

(上海舜宇恒平科学仪器有限公司 上海 200233)

**摘要** 本文介绍了在线质谱仪和在线气相色谱仪的原理及结构,并根据各自的特点对其应用进行简单总结和比较。由于两者工作原理的差异,在线质谱仪具有更快的分析速度和定性能力,而在线气相色谱仪对成分复杂的气体可达到更好的分离效果,在日常维护中,两者也存在较大的差别。因此,在实际应用中,要考虑现场监测的需要来选择合适的仪器。

**关键词** 在线质谱仪;在线气相色谱仪;原理;应用

**中图分类号** TH84

## Comparison of Process Mass Spectrometer and On-line Gas Chromatograph

Zhu Xinqiang, Li Lu

(Shanghai Sunny Hengping Scientific Instrument Co., Ltd, Shanghai, 200233)

**Abstract** Main principles, configurations and applications of process mass spectrometer and on-line gas chromatograph are introduced in this article. Since the obvious difference in basic work principle, compared with on-line gas chromatograph, process mass spectrometer provides high analysis speed and stability. While, on-line gas chromatograph also shows obvious advantages in complex sample analysis. In the daily maintenance, there are also distinct characters about each other. Which instrument should be used for on-line analysis depends on the real application environment.

**Key words** Process mass spectrometer; On-line gas chromatograph; Principle; Application

随着现代工业的迅速发展,对生产中自动化的要求越来越高,在线分析与过程控制被广泛关注。在线分析不仅可以给出反应过程数据,并能根据这些数据对生产过程进行控制,达到提高生产效率和产品质量、降低生产成本的最终目的。在线质谱仪和在线气相色谱仪均是用于过程分析的高效能仪器,可分离多种组分,可同时监测多个位点,分析精度高,在石油化工、钢铁工业、材料、生物医药等诸多领域得到广泛应用。由于工作原理的差异,二者具有不同特点和应用领域。

## 1 在线质谱仪

### 1.1 工作原理

质谱分析法是以电子轰击或其它的方式使被测物质离子化,形成各种质荷比( $m/z$ )的离子。利用不同离子在磁场或电场的运动轨迹不同,把离子按照质荷比分开而得到质谱图,从而得到样品的分析结果。基于这个原理,在线质谱仪的分析速度非常快,可达到 ms 级,因此特别适合快速反应过程以及

多位点的同时监测。

### 1.2 组成结构

在线质谱仪主要包括以下几个部分:进样装置、离子源、质量分析器、检测器以及真空系统。

#### 1.2.1 进样装置

进样装置是将待测样品引入在线质谱仪进行检测的部件,在实际应用中,由于在线质谱仪分析速度快、常用于多位点监测,气体压力、温度、浓度不同,需要选择能满足不同要求的进样装置,通常有多位旋转阀、电磁阀、进样孔、膜进样<sup>[1]</sup>等等。

#### 1.2.2 离子源

离子源是将气体样品分子进行离子化并进行离子聚焦的部件。在线质谱由于分析的都是气体,电子轰击电离(EI)成为应用最为广泛的一种电离方式。EI源是通过加热灯丝释放电子轰击气体分子,将其电离产生离子(分子离子和碎片离子),再通过聚焦电压的作用对离子进行聚焦并引出。

EI源具有离子化效率高、灵敏度高的特点,能够提供丰富的结构信息,在 70eV 的条件下获得稳定的

“指纹”图谱,具有强大的定性能力<sup>[2]</sup>。

### 1.2.3 质量分析器

由离子源产生的离子在质量分析器按照质荷比的大小进行分离。目前用于在线分析质谱仪的质量分析器类型主要有四极杆和扇形磁场两种<sup>[3]</sup>。扇形磁场质量分析器是出现最早的质量分析器,其主要部件是电磁铁,离子源发出的离子束在加速电极电场的作用下,进入磁场后发生偏转做圆周运动,不同质荷比的离子圆周半径不同而达到分离。由于扇形磁场在线质谱仪成本和价格较高,限制了在工业生产中的推广应用。

四极杆质量分析器是目前在线质谱仪使用最多的质量分析器,它由四根圆柱型电极组成(如图1),施加两对相反的电压(直流电压和射频电压),构成四极杆的X-Y方向电场。离子沿着Z方向进入四极杆,在X方向和Y方向振动,在一定的电场强度和频率下,只有特定的质量离子能通过电场到达检测器。四极杆质量分析器具有结构简单,体积小,扫描速度快,不需要很高的加速电压,对真空度的要求相对不高等特点,在气体分析中有很大的优势,已经越来越多的应用于各个行业的在线监测中。

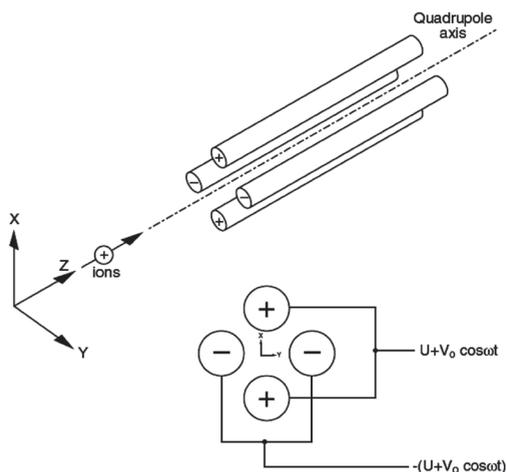


图1 四极杆质量分析器示意图

### 1.2.4 检测器

经过质量分析器分离的离子到达检测器后,产生电信号输出,形成质谱图。在线质谱仪所用的检测器有法拉第杯和电子倍增器两种。法拉第杯检测器的最大特点是:简单、稳定、动态范围宽、无质量歧视。但由于对信号没有放大输出的效果,因此检测下限只能达到 $10^{-6}$ 级。电子倍增器对离子产生的二次电子电流进行逐级放大后再检测,可以达到 $10^{-9}$ 级的检测下限,然而,灵敏度提高的同时,动态范围降低了,寿命也不如法拉第检测器。

### 1.2.5 真空系统

真空系统对于质谱仪来说是相当重要的,因为离子源、质量分析器和检测器这三个主要部件必须在真空环境下才能运行。如果真空度不够,不仅会使检测本底增大,干扰质谱图,还有可能造成仪器部件的损伤。目前在线质谱仪所采用的均为二级真空系统,首先由前级泵提供一个可供高真空泵(主泵)运行的低真空环境,再由主泵获得质谱运行的高真空环境。由于在线质谱仪长期工作的需要,无油泵在获得清洁的高真空和减少维护方面具有显著优势。

## 2 在线气相色谱仪

### 2.1 工作原理

气相色谱利用样品在气相和固定相间的分配系数不同,当气化后的样品被气体带入色谱柱时,组分在两相之间进行反复多次的分配,由于固定相对组分的吸附或溶解能力不同,各组分在色谱柱的运行速度不同,经过一定的柱长后,彼此分离,按顺序离开色谱柱进入检测器,产生的离子流信号经放大后,输出为色谱图。

### 2.2 组成结构

在线气相色谱仪的组成结构有多种划分的方式,如按照系统功能可分为:分析器、控制器和采样单元<sup>[3]</sup>;按照部件可分为:柱箱、检测器、取样阀/柱切阀、色谱柱、载气系统。我们按照样品的分析流程,将其分为进样单元、分离单元(柱箱、色谱柱)、检测单元以及载气系统。

#### 2.2.1 进样单元

与在线质谱仪一样,在线气相色谱仪也需要根据样品的实际情况来选择合适的进样装置。由于在线分析常用一台仪器分析多个位点,因此在线气相色谱仪的进样单元中除了进样阀以外还包括了柱切阀,与色谱柱组成柱切换系统,以缩短分析时间,适应在线分析的要求。气体样品需要用气体进样阀,液体样品需要用液体进样阀,并在阀内加热汽化。气体进样阀按结构类型又分为:平面转阀、滑块阀、柱塞阀和膜片阀<sup>[3]</sup>。无论哪种结构,其目的都是为了实现稳定可靠的进样。

#### 2.2.2 分离单元

在线气相色谱仪的分离单元包括柱箱和色谱柱两部分,色谱柱是样品进行分离的“心脏”,而柱箱的

作用是给色谱柱提供一个可实现分离的环境。柱箱有恒温柱箱和程序升温柱箱,前者适用于沸点不高、沸程较窄的样品分析,当样品沸程较宽时,需要选择程序升温柱箱,让样品中的每个组分都获得良好的峰形,并缩短分析周期。

色谱柱根据需要分离的样品性质和特点来选择,需要说明的是,色谱柱在使用之前都必须进行老化处理,才能获得理想的分离效果。

### 2.2.3 检测单元

热导检测器(TCD)和氢火焰离子化检测器(FID)是在线气相色谱仪最常用的两种检测器,占使用数量的90%以上。其原理与常规气相色谱仪相同(如图2)。一般来说,TCD的检测限为 $10^{-5}$ 级,FID的检测限为 $10^{-6}$ 级。对于低含硫量的样品,火焰光度检测器(FPD)可获得更高的灵敏度,FPD仅对含有硫、磷的化合物有响应,是一种选择性很强的专属检测器,但并不是所有的在线气相色谱仪生产厂家都提供FPD检测器。

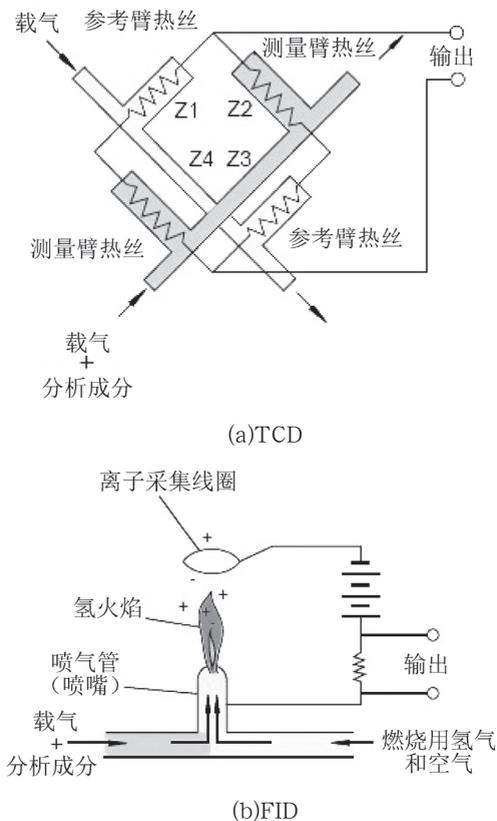


图2 TCD及FID原理示意图

### 2.2.4 载气系统

在线气相色谱仪的正常运行离不开各种辅助气体的使用,除了作为流动相的载气以外,FID、FPD检测器还需要用到燃烧气和助燃气。正确的使用这

些气体对于分析结果以及色谱柱的寿命都有不同程度的影响。因此,必须选用高纯度的气体并在载气进入在线分析系统之前经过净化处理。

## 3 在线质谱仪和在线气相色谱仪的共性与差别

在线气相色谱仪与在线质谱仪有一些共同特点,如样品用量少,一次分析只需要数微升甚至数纳升的样品;检测灵敏度高,随着信号处理和检测器技术的进步,可直接检测浓度为 $10^{-9}$ 级的微量物质;自动化水平高,可以实现从进样到数据处理的全自动化操作等等。但在分析速度、定性定量能力、易维护性等方面,在线气相色谱仪与在线质谱仪相比还存在一定差距。

### 3.1 分析速度

在线质谱仪的分析速度非常快,ms级的分析速度保证整个过程分析是实时、动态和连续的,克服了气相色谱仪需要几分钟甚至几十分钟分析时间滞后的问题,对反应变化剧烈的过程监测具有不可替代的优势。另外,快速的分析对于实现多个反应位点同时监测十分有利,一台仪器即可满足十几甚至几十个监测位点的需要。现在国际上的一种做法,就是用一台质谱仪替代原有的几台色谱仪,并取得了成功的经验。

### 3.2 通用性与选择性

质谱仪是一种既具有通用性,又具有选择性的分析仪器<sup>[4]</sup>,所有电离产生的离子都能够被检测,有广泛的适用性,也可以选择需要监测的目标化合物的特征离子,具有专一的选择性并极大提高检测灵敏度。而在线气相色谱仪需要依据分析样品的性质来选择不同的检测器,比如TCD存在检测灵敏度较低的问题,FID对二氧化碳、氧气等无机气体没有响应,FPD更只是专属的含硫、磷化合物检测器。

### 3.3 定性定量能力

由于在线质谱仪所用的EI源70eV电离电压和经典的质量分析器,所得到的质谱图有商业化的标准谱库可供检索定性,不需要标准样品也可获得定性信息。在定量分析中,可选择目标化合物的特征离子,排除其他干扰,获得更好的检出效果,增强定量数据的可靠性。而在线气相色谱仪是依据保留时间来定性的,这就必须要使用标准品,并且随着色谱柱状态的变化,保留时间会发生偏移,额外需要增加校正工作,一旦保留时间发生变化,就无法实现准确

的定量。

### 3.4 易维护性

对于在线分析仪器来说,首先需要考虑的是能否长时间的稳定工作,因此仪器的易维护性就显得格外重要。在线气相色谱仪的使用中,需要外接气源(一般采用钢瓶气或是气体发生器)以提供载气及辅助气体;需要使用色谱柱进行分离,色谱柱属于易耗品,不仅易受到污染、会老化,需要更换,每次更换后还需要进行校正。这不仅是增加了日常的维护工作负担,还额外增大了日常的消耗。在线质谱仪是通过电场进行分离,不仅无需分离介质的消耗,在真空状态下工作,靠压力差引入气体,也无需载气系统。在线质谱仪几乎没有可动的部件,无需额外的维护保养工作,最大程度地保证了仪器长期稳定运行时间。

基于以上特点,近年来,在线质谱仪已经得到越来越多的应用。但是,没有任何一种仪器是万能的,对于具有相同分子离子和碎片离子的气体组分,可在线气相色谱仪利用极性等其他差异选择合适的色谱柱将其分离。

## 4 应用领域

### 4.1 石油化工

随着我国石油化工装置的大型化和整体技术装备水平的提升,以及对节能降耗、提高质量、治污减排和安全生产的日益追求,在线分析仪器越来越多的应用到石油化工行业中的各个环节,如环氧乙烷/乙二醇装置、合成氨装置、制氢装置、烯烃装置等等。在线质谱仪和在线气相色谱仪都在其中发挥了重要的作用<sup>[5-6]</sup>,但是对于某些反应剧烈的过程,只能应用在线质谱仪满足监测需要,以环氧乙烷/乙二醇装置为例:

环氧乙烷(EO)是以乙烯和氧气为原料,在催化剂的作用下反应产生的。由于环氧乙烷分子活性极强,因此生产通常与容易运输的乙二醇(EG)生产结合在一起。EO氧化是极快的反应过程,且需要监测乙烯、氧气、环氧乙烷、甲烷、氮气、二氧化碳等九个组分,如果监测周期过长就起不到实时控制的作用,这种情况下即使每个流路使用一台在线气相色谱仪也无法满足分析的需要。将在线质谱仪用于EO/EG装置,一台仪器在2min内可完成4流路的采样分析,及时给出数据,实现对反应的实时监测<sup>[6]</sup>。

### 4.2 石油炼制

在炼油行业中,油品的组分非常复杂,且往往具有相同的碎片离子,给质谱分析带了很大的困难,例如:为提高轻质油的收率,提高油品的质量,需要对汽油进行全馏程分析。汽油中的组分主要是正构烷烃C3~C13,这些化合物具有相同的碎片离子,而由于EI源的强电离能力,几乎不存在分子离子峰,无法用在线质谱仪对其进行分离。采用在线气相色谱仪,并选用合适的色谱柱,可将C3~C13良好分离,满足油品质量控制的需要<sup>[7]</sup>。

### 4.3 生物技术

生物技术是21世纪人类可持续发展的重要基础,一直是研究和发展的热点领域。生物发酵是其中至关重要的步骤,在发酵过程中的在线尾气参数有着相当重要的地位,结合其他过程参数进行多水平相关性分析,可为过程的优化与放大提供必要的依据。在线质谱仪不仅具有稳定性好,无需经常校正,测定精度高,取样量少等特点,其快速响应的特点更可以实现一台仪器同时监测数十组信号,对于大规模的发酵监测相对降低了成本,目前已经越来越多的应用到发酵过程控制中<sup>[8-9]</sup>。而由于所监测气体既含有有机气体又含有无机气体,而且含量差异很大,在线气相色谱仪并不适用于生物发酵过程监测。

### 4.4 真空检漏

很多行业都需要用到真空检漏技术,质谱检漏技术具有灵敏度高、反应快、适应性强、能定位、定量的特点,能满足多种复杂设备的检漏要求。尤其在航天工业中,由于该行业的特殊性,密封性能的好坏对于航天产品来说尤为重要。在线质谱仪的使用,解决了航天工程设备漏气检查的难题,确保了航天工业产品的质量<sup>[10]</sup>。

### 4.5 冶金行业

在冶金行业中,对高炉气、焦炉气以及精炼炉气进行分析和实时监控,对于减少能耗、提高效益以及保障安全都起到十分重要的作用。与其他仪器相比,在线质谱仪取样分析时间短,分析精度高,并且具有长期稳定性,具有良好的应用前景。

### 4.6 催化分析

在催化剂表征、催化剂筛选、金属表面区域分析、动力学和热力学的测量、活性表面区域、程序升

温脱附(TPD)、程序升温氧化(TPO)、程序升温还原(TPR)、程序升温反应(TPRx)、反应动力学研究等诸多反应过程中,气体的分析对于了解反应进程和状态都有着极其重要的意义。在线质谱仪的快速响应能力即使在剧烈的反应过程中也能及时提供反应过程中的精确的气体种类和浓度信息。

## 5 结论与展望

在过程气体监测中,在线质谱仪比在线气相色谱仪更为快速、灵敏,在使用过程中没有额外的日常消耗,具有更强的长时间稳定运行能力,可广泛用于各个行业的气体连续监测。近年来,随着我国科学仪器行业的快速发展,国产的高端科学仪器不断研制成功并推向市场。上海舜宇恒平科学仪器有限公司的SHP8400PMS过程气体质谱分析仪的产业化及在各行业的应用,成功打破了该领域进口仪器的垄断,为各级工业与实验室气体监测需求提供有力支持。我们相信自动化智能化在线仪器的发展与使用,必将对石油化工、生物制药、冶金、材料等工业生产领域起到积极的推动作用。

## 参考文献

- [1] B. S. Ferreira, F. van Keulen, M. M. R. da Fonseca. On-line monitoring of dissolved gases using microporous membrane inlet and mass spectrometry [J]. Food technol biotechnol, 2000, 38(1):63-67
- [2] 陈耀祖,涂亚平. 有机质谱原理及应用[M],北京,科学出版社, 2004:9-10
- [3] 王森,董镇,郭肇新等. 在线分析仪器手册[M],北京,化学工业出版社,2008:165-178
- [4] 盛龙生,苏焕华,郭丹滨. 色谱质谱联用技术[M],北京,化学工业出版社,2006:4-6
- [5] 任焱,张进伟,章松波等. 质谱仪在乙二醇工艺中的动态监测[J]. 现代科学仪器, 2011, (5):100-102
- [6] 王森. 工业质谱仪的技术与应用[J]. 世界仪表与自动化, 2008, 12(5):38-42
- [7] 宁学东. 工业气相色谱的模拟蒸馏技术在汽油馏程分析中的应用[J]. 石油化工自动化, 2002, (5):78-80
- [8] Cimander C, Bachinger T, Mandenius C-F. Integration of distributed multi-analyzer monitoring and control in bioprocessing based on a real-time expert system[J]. Journal of Biotechnology, 2003, 103:237-248
- [9] 湛颀,储炬,庄英萍等. 质谱仪在 avermectin 发酵过程中的应用[J]. 中国抗生素杂志, 2004, 29 (1):4-7, 22
- [10] 肖祥正. 质谱检漏技术在我国航天工业领域中的应用(一)[J]. 真空与低温, 2001, 7(4):194-199, 240

(上接第14页)

- method for the high precision isotopic measurement of bromine by thermal ionization mass spectrometry. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1993, 123: 117-123.
- [32] Yuan D X, Carbon cycle in earth system and its effects on environment and resources[J]. Quaternary Sciences, 2001, 21(3):223-232
  - [33] Tipper E T, Louvat P, Capmas F, et al. Accuracy of stable Mg and Ca isotope data obtained by MC-ICP-MS using the standard addition method[J]. Chemical Geology, 2008, 249(3):294-306
  - [34] Jiang Shan et al., The AMS measurement and its applications in nuclear physics at CIAE[D]. American Physics of Institute, CP1235, Nuclear Physics Trends (2010).
  - [35] Jiang Shan et al., Major programs of AMS laboratory at CIAE in recent 12 years[J]. Nuclear Instrument and Method B. to be published, 2012.
  - [36] 万渝生, 刘敦一, 王世炎等. 登封地区早前寒武纪地壳演

- 化—地球化学和锆石 SHRIMP-U-Pb 年代学制约. 地质学报, 2009, 83 (7) :982-999
- [37] 万渝生, 刘敦一, 殷小艳等. 鞍山地区铁架山花岗岩及表壳岩的锆石年代学和同位素组成. 岩石学报, 2007, 023 (02) : 0241-52
  - [38] Li, X.H., Li, Q.L., Liu, Y., Tang, G.Q., Further characterization of M257 zircon standard: a working reference for SIMS analysis of Li isotopes[J]. J. Anal. At. Spectrom., 2011, 26, 352-358
  - [39] Li, X.H., Long, W.G., Li, Q.L., Liu, Y., Zheng, Y.F., Yang, Y.H., Chamberlain, K.R., Wan, D.F., Guo, C.H., Wang, X.C., Tao, H., Penglai zircon megacryst: a potential new working reference for micro-beam analysis of Hf-O isotopes and U-Pb age[J]. Geostand. Geanal. Res., 2010, 34, 117-134
  - [40] 丁传凡, 方向. 追随物理学发展的质量分析技术: 从杆秤到质谱仪[J]. 质谱学报, 2012, 33 (3) :129