

在线过程质谱研制及气体定量分析新方法

魏富强¹, 黄泽建², 江游, 戴新华, 方向, 金尚忠

(1. 中国计量大学 光学与电子科技学院, 浙江 杭州 310018; 2. 中国计量科学研究院 前沿
计量科学中心 国家市场监督管理总局技术创新中心(质谱), 北京 100029)

摘要: 在线定量分析工业生产过程的反应气体或尾气, 对工业产能和生产工艺的提升有着重要意义。现有的在线定量分析方法准确性低、实时性和通用性都相对较差, 对精细化生产作用有限。为实现准确且高效的在线定量分析, 研制了一种在线过程质谱仪并提出了一种气体定量分析新方法, 通过测量标准气体来获得比值矩阵和相对灵敏度矩阵, 并建立定量数学模型, 以此实现各组分气体的在线定量分析。通过对酵母菌发酵罐尾气在线定量分析验证, 该定量方法准确度高且适用性强, 其最大定量误差优于 0.4%, 最大定量相对标准偏差优于 2%。

关键词: 在线定量分析; 在线过程质谱仪; 四极杆质谱仪

Development of On-Line Process Mass Spectrometry and New Method of Gas Quantitative Analysis

Wei Fuqiang¹, Huang Zejian², Jang You, Dai Xinhua,
Fang Xiang, Jin Shangzhong

(1. College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, 2.
Technology Innovation Center of Mass Spectrum for State Market Regulation, Center for Advanced
Measurement Science, National Institute of Metrology, Beijing 100029)

Abstract: In the process of industrial production, online quantitative analysis of reaction gas or tail gas is of great significance to the improvement of industrial production capacity and production process. The existing online quantitative analysis methods are low in accuracy, real-time and universality, and have limited effect on fine production. In order to achieve accurate and efficient online quantitative analysis, an online process mass spectrometer was developed and a new method of gas quantitative analysis was proposed. The ratio matrix and relative sensitivity matrix were obtained by measuring standard gases, and quantitative mathematical models were established to achieve online quantitative analysis of each component gas. The online quantitative analysis of the tail gas from the yeast fermentation tank shows that the quantitative method has high accuracy and strong applicability. The maximum quantitative error is better than 0.4%, and the maximum quantitative relative standard deviation is better than 2%.

Keywords: Online quantitative analysis; Online process mass spectrometer; Quadrupole mass spectrometer

1 在线过程质谱仪设计背景和应用价值

1.1 设计背景

在工业生产过程中，通常可推断出反应气体或尾气的各组分气体及其近似含量。对反应气体或尾气进行在线定量分析，其中一项非常重要的目的就是为了监测各组分气体含量的变化情况，从而可以及时调整生产工艺，保证生产过程的稳定，提高产品的质量。但相关用于气体在线定量分析的在线过程质谱仪，多被国外公司垄断。由于这类质谱可以用于包括半导体等在内的一些重点领域，因此，仪器价格昂贵，并且随时有禁运的可能发生，而国内的需求正日益旺盛，因此，国内自主研发在线过程质谱仪刻不容缓。

1.2 应用价值

研发成果替代国外产品，有力支持相关领域产品的生产和工艺提升，实现由粗犷型生产到精细化生产的转变。

2 初步效果

已支持 1 项国家重点研发计划项目，并且已在石化等领域开展初步应用。创新点与优势
智能化气体进样控制：在线过程质谱仪特别设计了稳定的进样系统，以适应不同的应用场景，并且保证质谱仪系统的真空压力恒定，从而抑制进样气体因外界条件的变化而影响最终定量结果的准确性。

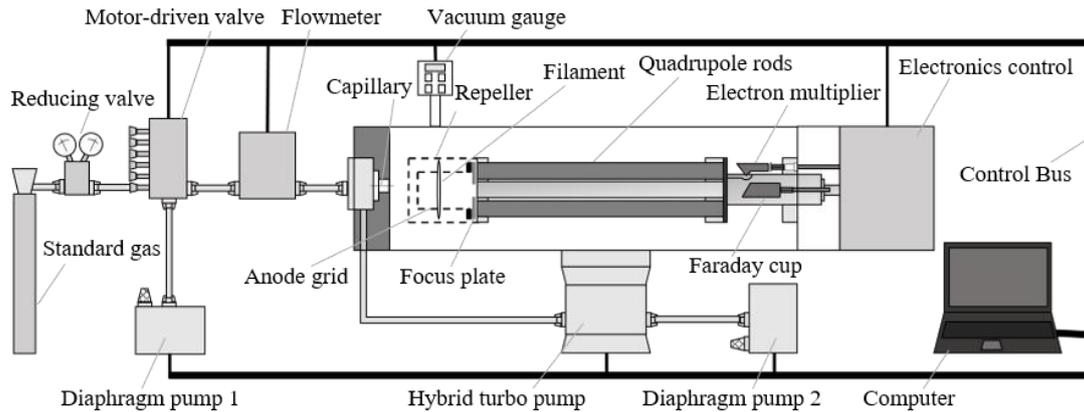
灵活应对不同的工业反应气体或尾气分析场景：根据不同的分析场景构建相应的数学模型，配置最少量的标准气体，利用该数学模型，可实时分析各组分气体含量的变化。

高精度在线定量：在线过程质谱仪以酵母菌发酵罐尾气为典型代表开展了在线定量分析，结果表明该质谱仪的最大定量误差优于 0.4%，最大相对标准偏差优于 2%。

3 实现方案简介

3.1 设计原理

在线过程质谱仪在自研四极杆质谱仪的基础上，增加减压阀、多位阀、隔膜泵 1、流量计和自研分流装置组成进样系统，实现实际应用场景下的多路气体进样。根据应用场景确定标气组成，利用标气构建数学模型并开展相关测试以完成数据修正，然后进行实时定量分析与监控。



3.2 设计方法

在线过程质谱仪设计主要包含进样系统、检测系统和分析系统三个方面。进样系统实现标气和分析气体的连续进样。通过多位阀和隔膜泵 1 可实现不同气体之间的切换，流量计可稳定气体流速，以保证气体进入分流装置后可通过毛细管稳定进样。在达到设定真空压力后，检测系统开始对气体进行检测并获得相关谱峰。分析系统对谱峰进行处理并建立数学模型，求解出反应气体或尾气中各组分气体的实时含量变化。

3.3 实验验证过程

根据分析场景合理推算出反应气体或尾气在各组分气体及其含量矩阵，再配合 NIST 标准谱库中各组分气体的谱图，得到相关的比值矩阵，并配制出用于测量质谱仪腔体残余气体的背景标气，用于分离重叠谱峰的比值标气，以及用于探究相关谱峰与各组分气体含量关系的校正标气

- ① 在每次检测相关标准气体前，利用背景标气提前获知稳定状态下的残余气体的干扰谱峰平均值；
- ② 以选择离子模式检测比值标气得到相应质荷比处的谱峰，再对应减去相关干扰谱峰，得到比值谱峰，在进行平滑滤波和归一化处理后，修正比值矩阵中的重叠谱峰比值；
- ③ 以选择离子模式检测校正标气得到相应质荷比处的谱峰，再对应减去相关干扰谱峰，得到校正谱峰，在进行平滑滤波和归一化处理后得到校正矩阵；
- ④ 利用比值矩阵、含量矩阵和校正矩阵构建校正数学模型，求解出相对灵敏度矩阵，如式 (1) 所示；

$$\begin{cases}
 I_{11} I_{11} + I_{12} I_{21} + \dots + I_{1n} I_{n1} = I_1 \\
 I_{21} I_{11} + I_{22} I_{21} + \dots + I_{2n} I_{n1} = I_2 \\
 \vdots \\
 I_{n1} I_{11} + I_{n2} I_{21} + \dots + I_{nn} I_{n1} = I_n
 \end{cases} \quad (1)$$

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{cccc} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1j} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{i1} & \beta_{i2} & \cdots & \beta_{ij} \end{array} \right] \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \end{bmatrix} \quad (1) \\
 & \left[\begin{array}{cccc} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1j} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{i1} & \beta_{i2} & \cdots & \beta_{ij} \end{array} \right] \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

其中， β_{ij} 表示校正标气中第 j 种组分气体在第 i 个质荷比处的既定比值， β 是由 β_{ij} 组成的比值矩阵； α_j 表示校正标气中第 j 种组分气体的含量， α 是由 α_j 组成的含量矩阵； α_j 表示第 j 种组分气体的相对灵敏度， α 是由 α_j 组成的相对灵敏度矩阵； β_{ij} 表示校正标气在第 i 个质荷比处的有效谱峰归一化值， β 是由 β_{ij} 组成的校正矩阵。

(5) 以选择离子模式检测反应气体或尾气实时得到相应质荷比处的谱峰，再对应减去相关干扰谱峰，得到定量谱峰，在进行平滑滤波和归一化处理得到定量矩阵；

(6) 利用比值矩阵、相对灵敏度矩阵和定量矩阵构建定量数学模型，求解出反应气体或尾气各组分气体的浓度矩阵，如式 (2) 所示。

$$\begin{cases} \beta_{11}\alpha_1x_1 + \beta_{12}\alpha_2x_2 + \cdots + \beta_{1j}\alpha_jx_j = y_1 \\ \beta_{21}\alpha_1x_1 + \beta_{22}\alpha_2x_2 + \cdots + \beta_{2j}\alpha_jx_j = y_2 \\ \vdots \\ \beta_{i1}\alpha_1x_1 + \beta_{i2}\alpha_2x_2 + \cdots + \beta_{ij}\alpha_jx_j = y_i \end{cases} \quad (i = j)$$

$$\begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1j} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2j} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{i1} & \beta_{i2} & \cdots & \beta_{ij} \end{bmatrix}_{i=j} \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \alpha_2 & \cdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & 0 \\ 0 & \cdots & 0 & \alpha_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_j \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_i \end{bmatrix} \quad (2)$$

其中， β 表示实际反应气体或尾气中第 j 种组分气体的浓度， α 是由 α_j 组成的浓度矩阵； β_{ij} 表示实际反应气体或尾气在第 i 个质荷比处的有效谱峰归一化值， y 是由 y_i 组成的定量矩阵。

(7) 利用实时求解出的浓度矩阵，实时绘制反应气体或尾气各组分气体的含量变化，最终实现对分析场景中反应气体或尾气的在线定量分析与监控。

参考文献:

- [1] WORKMAN J, LAVINE B, CHRISMAN R, KOCH M. *Anal. Chem.*, 2011, 83(12):4557-4578.
- [2] CHEW W, SHARRATT P. *Anal. Methods-UK*, 2010, 2(10):1412.
- [3] ZHANG X, CHENG Z, LI X. *Infrared Phys. Techn.*, 2016, 78:31-39. BEUERMANN T, EGLY D, GEOERG D, KLUG K I, STORHAS W, METHNER F. *J. Biosci. Bioeng.*, 2012, 113(3):399-405.
- [4] ZHANG X, ZHANG Y, ZHOU S, WEI Z, WANG Y, WANG Y. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 233:118161.
- [5] SANDOVAL-BOHORQUEZ V S, ROZO E A V, BALDOVINO-MEDRANO V G. *J. Chromatogr. A*, 2020, 1626:461355.
- [6] ZHAN H, HUANG S, LI Y, LV J, WANG S, MA X. *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5(9):4378-4389.
- [7] LEE W J, LI C E, GUNNING J, BURKE N, PATEL J. *Carbon*, 2012, 50(13):4773-4780.
- [8] COOK K D, BENNETT K H, HADDIX M L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38(4):1192-1204.
- [9] CHEN Jie, CHU Ju, ZHUANG Ying-Ping, ZHANG Si-Liang, Luo Jia-Li. *Chinese Journal of antibiotics*, 2004 (1): 4-7.
- [10] 湛颀, 储炬, 庄英萍, 张嗣良, 罗家立, 白骅. 质谱仪在 avermectin 发酵过程中的应用, *中国抗生素杂志*, 2004, 29(1):4-7.
- [11] ZHANG Jin-Wei, ZHANG Fei, GU Hai-Tao. *Journal of mass spectrometry*, 2012, 33 (5): 315-320.
- [12] 张进伟, 张飞, 顾海涛. 低能量电子轰击电离源质谱技术的研究及应用测试, *质谱学报*, 2012, 33(5):315-320.
- [13] HOLMES N, AKIEN G R, SAVAGE R J D, STANETTY C, BAXENDALE I R, BLACKER A J, TAYLOR B A, WOODWARD R L, MEADOWS R E, BOURNE R A. *Reaction Chemistry & Engineering*, 2016, 1(1):96-100.
- [14] YANG Jin-Cheng, ZHANG Jin-Wei. *Petrochemical Automation*, 2015, 51 (6): 1-5..
- [15] BULUBASA G, NICULESCU A E, VASUT F, ANA R. *Fusion Eng. Des.*, 2021, 166:112274.
- [16] FIORENTIN T R, LOGAN B K, MARTIN D M, BROWNE T, RIEDERS E F. *Forensic Sci. Int.*, 2020, 313:110342.
- [17] FRAGA S C, MONTELEONE M, LANČEK M, ESPOSITO E, FUOCO A, GIORNO L, PILNÁČEK K, FRIESS K, CARTA M, MCKEOWN N B, IZÁK P, PETRUSOVÁ Z, CRESPO J G, BRAZINHA C, JANSEN J C. *J. Membrane Sci.*, 2018, 561:39-58.
- [18] KAISER R I, JANSEN P, PETERSEN K, ROESSLER K. *Rev. Sci. Instrum.*, 1995,

66(11):5226-5231.

- [19] VELASCO-ROZO E A, BALLESTEROS-RUEDA L M, BALDOVINO-MEDRANO V G. J. Am. Soc. Mass Spectr., 2021, 32(8):2135-2143.
- [20] WATSON J T, SPARKMAN O D. Introduction to Mass Spectrometry. Chichester:John Wiley & Sons Ltd,2007: 317-320.
- [21] BATEY J H. Vacuum, 2014, 101:410-415.
- [22] SAVITZKY A, GOLAY M J E. Anal. Chem., 1964, 36(8):1627-1639.

中国仪器仪表学会