

气相色谱-质谱联用技术研究进展 及前处理方法综述

*孙 静

(有机污染物环境化学行为与生态毒理重点实验室 重庆 401147)

摘要: 本文详细介绍了气相色谱-质谱联用技术研究现状,并详细阐述GC-MS技术的工作原理及系统,说明了GC-MS技术的独特优势。并以GC-MS技术为例详细介绍了使用前处理的方法。

关键词: 气象色谱;前处理;分析检测;GC-MS

中图分类号: T **文献标识码:** A

Review of Research Progress and Pretreatment Methods of Gas Chromatography - mass Spectrometry Technology

Sun Jing

(Key Laboratory of Environmental Chemical Behavior and Ecological Toxicology of Organic Pollutants, Chongqing Eco - environmental Monitoring Center, Chongqing, 401147)

Abstract: This paper introduces the present situation of gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS), and expounds the working principle and system of GC-MS, and explains the unique advantages of GC-MS technology. Taking GC-MS technology as an example, the pretreatment method was introduced in detail.

Key words: gas chromatography; pretreatment; analysis and detection; GC-MS

下转第5页

上接第3页

(3) 气相内腐蚀

储罐中的气相内腐蚀主要包括两方面,这种腐蚀罐壁与油品并没有直接接触,腐蚀原因主要是电化学腐蚀和氧浓差腐蚀。这种腐蚀很容易造成事故的发生。

3. 腐蚀的影响因素及机理

(1) 气相腐蚀。在含硫原油储罐中的油品收发油作业时很容易产生的腐蚀现象包括气相腐蚀。由于的水蒸气进入,使油品中的二氧化碳,二氧化硫,硫化氢等挥发性腐蚀性介质进入,产生腐蚀性溶液,使罐顶内壁和罐壁内侧受到腐蚀。并且原油油品的硫化物,具有挥发性,腐蚀性,对储罐金属表面也会有腐蚀作用。

(2) 环烷酸的影响。由于环烷酸自身的特性,使环烷酸沸点大约在170~350℃之间。低温情况下,环烷酸的腐蚀性能够忽略不计;在高温情况下,环烷酸的腐蚀性就较强,对储罐的腐蚀性较强。环烷酸的相关的反应会破坏储罐表面硫化铁保护膜,对储罐产生新的腐蚀,出现严重的点、坑腐蚀现象。

(3) 二氧化硫腐蚀。二氧化硫腐蚀存在于罐底。主要是由于氧气和二氧化硫之间的作用,在储罐表面产生腐蚀,通过种种反应产生硫酸亚铁、铁的氧化物、游离酸等等,反复腐蚀加剧了腐蚀的程度。

(4) 微生物腐蚀。据研究,造成储罐腐蚀的主要微生物有铁硫酸盐、还原菌等等。通过自身代谢或诱导方式造成持续腐蚀。

4. 防腐措施

(1) 电化学保护

阴极与阳极保护是主要的电化学保护,阴极保护法就目前来说比较成熟,它有利于减轻金属表面造成的腐蚀。一般来说,在防腐蚀工作中,还常常包括牺牲阳极法和外加强制

电流法。牺牲阳极法是因为储罐的特殊性,石油化工企业常常采用耐油耐高温材质来防止腐蚀,外加强制电流法一般用在直径较大的原油储罐。

(2) 金属涂层保护

金属涂层保护从名字上就可以知道是对储罐金属表面做特殊处理,一般的处理方法是电镀、扩散镀、热浸镀及热喷涂等方法在金属表面形成一层超薄的致密保护膜层,这层保护膜具有耐高温、耐腐蚀等特点,能够大大减轻储罐金属表面的腐蚀速率,还可以增加美观。

(3) 金属转化膜保护

金属转化膜和金属涂层保护名字很相似,但是它主要通过化学手段形成一层良好附着性且难溶于水的保护膜。目前,常用的转化膜工艺是钢板的磷化处理和钝化处理,这些措施能够有效延长储罐的腐蚀寿命。

结语

导致储罐硫腐蚀主要是由于油品中的活性硫、硫化物。因此对现有储罐设计改良以及防腐措施是改变原油储罐腐蚀的有效的方法;改善已有的检测技术,各方面为了防止腐蚀延长寿命而努力。

【参考文献】

[1] 王东东,梁灿,段权.敏化处理对316L不锈钢晶间腐蚀的影响[J].化工机械,2015,42(6):754-758.

[2] 王雷.表面强化技术在改善化工机械使用寿命中的应用[J].化工机械,2013,40(6):699-702.

【作者简介】

宋江峰(1980-),男,辽河油田建设工程公司;研究方向:油田地面建设。

1. 前言

气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)就是将气相色谱(GC)与质谱检测器(MS)联合使用,同时GC具有的高分离能力和MS对未知化合物的鉴定能力,弥补GC定性、定量能力差的同时也解决了MS对待测组分要求纯度高、组分单一的不足,相互促进成为处理复杂化合物分析检测问题的有力手段。

2. 气相色谱-质谱联用技术概述

(1) 气相色谱-质谱联用工作原理

在GC-MS系统中,MS技术主要起到检测器的作用,MS首先将待测样汽化,在高真空离子源条件下汽化后的样品分子在离子源的轰击下转为带电离子并进行电离,在质量分析器中,根据质荷比的差异通过电场和磁场的作用实现分离,根据时间顺序和空间位置差异通过离子检测器进行检测。MS技术可以得到化合物的分子式及分子量等信息,具有结构鉴定功能,其辨识度和灵敏度较高。但MS技术要求样品纯度较高,只能对单一组分样品进行测定,多种物质混合无法测定,则需要GC技术协同。

GC-MS技术以GC和MS技术为基础,利用GC技术高效分离能力和MS技术高准确度的测定能力实现对复杂成分的待测样进行定性、定量分析。GC在整个分析测试系统中起到预处理器的作用,MS则扮演着样品检测器的角色,结合GC和MS的优点,高效准确的实现复杂化合物的分离、鉴定和分析。

(2) 气相色谱-质谱联用工作系统

GC-MS系统由GC和MS共同组成,之间由接口连接。GC-MS系统各种具备其性能实现分析检测目的。

首先是GC系统的组成之一气路系统。气路系统由载气气源及气流控制系统组成,具有为仪器提供稳定、纯净的载气(H_2/N_2),保证准确控制载气流量,确保实验的重现性。其次是进样系统,进样系统由进样器和汽化室构成,进样器分为气、液两种,气态进样器实现试样直接进入色谱仪,具有顶空进样器、吹扫捕集进样器等结构;液态进样器将实验引入汽化室,利用汽化室将液体试样转为气体的作用汽化,与载气混合后进入色谱柱。再次为分离系统,又称柱系统,是GC技术的核心,化合物实现有效分离的场所。色谱柱主要分为填充柱和毛细柱两类,根据实际工作条件和样品性质进行选择,目标化合物能否实现有效分离的关键选择合适的色谱柱,选择的前提是高柱效及高的分离速度。此外,程序升温分析手段是分离技术中最常用的方法,在GC技术中有着广泛的应用。程序升温适用于待测物质中各组分温度区间相差较大,相同温度分离效果一般的情况,利用程序设定的温度随时间进行线性或非线性变化,在不同温度下分配系数也随之变化,随着载气的流动从固定相中先后流出,实现分离的目的。

连接GC与MS部分的装置称为接口,接口的存在一定要保持高的密封性,离子源内的高真空状态不能因此被破坏,柱效也不能受到影响。化合物组分不能因为接口的存在受到损失,GC分离后的组分及其结构也不因接口发生变化。常用接口为直接插入式和多种膜分离式两种:直接插入式具有较为简单的结构,操作简易,使用广泛,不发生吸附和催化分解反应,低漏气几率, V_m 值低,灵敏度得到了很大的保证,但同样需要仪器具有很高的真空度,过大的载气流量影响较大,固定性流失及载气会对测定的基线产生影响。

MS技术的第一步为离子源,将试样电离成带电离子,汇集成具有一定几何形状和能量的离子束。离子源的优劣决定MS的灵敏度和分辨率,其选择标准为目标物的热稳定性和电

离能,GC-MS技术常用离子源:场致电离源(FI)、化学电离源(CI)和电子轰击电离源(EI)等。其中技术最成熟、应用最普遍为EI,具有广泛的数据可进行直接查询。EI具有很好的稳定性、质谱图重现性好,高数目的碎片离子峰有利于结构的推测和解析。作为质量分析器,是MS技术的核心部件,将前一步产生的碎片离子及分子离子根据质核比的差别,通过电场、磁场的加速进行分离,得到以质荷比大小顺序排列的MS图。四级杆质量分析器因具有重量及体积小、造价低的优点而被广泛应用。检测器将离子信号不断放大传至计算机系统,最终得到谱图。真空系统及计算机系统也是GC-MS技术不可缺少的组成部分,MS技术要求整个过程要在高真空状态,通常一级真空泵无法满足真空度需要,需串联涡轮分子泵进行二次抽真空至高真空状态,避免各组分间的碰撞,噪声得到降低,灵敏度得到提高。计算机系统处理和检索检测器信号,按得到谱图和数据处理报告。

(3) 气相色谱-质谱联用技术优势

GC-MS技术结合了GC的分离能力和MS的结构解析优势,成为一种新型有力的技术手段。GC-MS分离阶段与GC技术一致,除了具有GC技术的优势外,GC-MS联用技术还能通过碎片分布相对唯一性进行定性、定量分析;MS作为检测器为通用型,检测能力范围广,几乎涵盖GC检测的全部领域;GC-MS技术灵敏度高,抗干扰能力强,对于复杂的样品检测具有很大优势。

3. 气相色谱-质谱联用技术前处理

(1)固相萃取法。固相萃取法作为一种预富集和纯化的前处理手段得到广泛的应用。填充型固相萃取柱使用最为广泛,其填料大多为功能树脂,利用吸附、离子交换、螯合等机理进行除去样品中干扰组分。若想除掉酚类、芳香酸、醛类以及偶氮化合物等则需使用填充聚乙炔吡咯烷酮的柱;表面活性剂、芳香化合物等的除去需使用填充大孔苯乙烯-二乙烯基苯柱。(2)膜处理法。膜处理法主要是用于从样品中分离干扰物的一种手段。电渗析法通过电渗析技术进行选择富集,具有高预处理效率和较低的装置造价。滤膜或砂芯处理法通过0.22 μm 或0.45 μm 孔径滤膜过滤后进样。渗析法的原理浓度梯度实现分离目的。(3)分解法。适用于GC-MS技术的前处理分解法为紫外光解法。紫外光分解法利用高压汞灯产生的强紫外线将样品中的小分子分解,减少干扰项,但应用范围较小。(4)浸出法。利用合适溶剂进行浸出后分离即可,利用合适有机或其他溶剂进行浸泡使待测物质溶出,此法适用于天然产物成分测定。根据待测物质的特性采用合适溶剂,也可采用加速溶剂萃取法进行浸出。

4. 总结

气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)是目前常用分析检测技术手段,在环境监测、食品安全等领域有广泛应用。在待测样进入GC系统之前往往需要进行合适的前处理方能进行检测。GC-MS技术基本系统构成为GC、接口、MS,具有高分离效率和高检测、结构判断准确性,在待测物质定性、定量测量中起到很大作用,GC-MS技术具有广泛的应用价值和发展前景。

【参考文献】

- [1]戴军升.气相色谱/质谱联用法测定环境空气中恶臭类硫化物[J].环境监测管理与技术,2010(05):42-44.
- [2]施玉格,李刚.气相色谱-质谱法测定环境空气中恶臭硫化物成分[J].干旱环境监测,2014(04):174-177,181.

【作者简介】

孙静(1980-),女,有机污染物环境化学行为与生态毒理重点实验室;研究方向:有机监测及研究。