

## 四极质谱计在一些外星球大气成份分析中的应用 \*

汪志成, 邱家稳, 郭美如

( 兰州物理研究所, 甘肃 兰州 730000 )

摘 要: 四极质谱计多次搭载在探测器上对金星、土星、木星、土卫六等外星球表面大气成份进行了分析, 获得了一些有价值的信息。本文分析了四极质谱计在空间应用时面临的问题; 以具体的空间探测任务为例, 探讨了质谱计设计成功和不足之处, 以及未来空间探测任务对四极质谱计提出的新要求。

关键词: 四极质谱计; 空间探测任务; 外星球大气

中图分类号: TB77; TB79

文献标识码: A

文章编号: 1002-0322(2010)02-0079-04

## Applications of quadrupole mass spectrometer to exploration of some planetary atmospheres

WANG Zhi-cheng, QIU Jia-wen, GUO Mei-ru

( Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China )

**Abstract:** QMS (Quadrupole mass spectrometer) has been carried by spacecraft to explore the composition of some planetary atmospheres such as Venus, Saturn, Jupiter and Titan for several times, by which some valuable information were acquired. Analyzes which problems the QMS is facing to in space research. With a practical space exploration mission as example, the merit and deficiency of QMS design are discussed, as well as the new requirements for QMS in future space exploration.

**Key word:** QMS; space exploration mission; planetary atmosphere

对行星大气环境的研究具有重大价值, 如气体组成成份和浓度的分析数据可以为行星起源和形成过程的深入研究提供参考; 同位素的分析数据可以为太阳系形成过程的理论研究提供有价值的信息; 检测土壤中的有机组分可以为外星生命的研究提供证据等<sup>[1]</sup>。质谱计作为一种主要的分析仪器, 在行星大气分析中发挥了重要作用。到目前为止, 各种不同类型的质谱计都曾搭载在探测器上执行过空间任务<sup>[2-5]</sup>。其中四极质谱计由于其独特的优势: 可以很方便的与外部大气离子源实现对接, 适应恶劣的空间环境; 方便的实现 MS-MS 分析; 可以通过调节电参数获得不同的质量数测量范围、分辨率、调整扫描时间等, 在行星大气探测中得到了广泛的应用。

## 1 应用环境对四极质谱计的要求

四极质谱计用于行星大气分析时必须考虑

到空间应用环境的特殊性, 主要体现在如下一些方面: (1) 行星大气中除了有常见气体外, 还可能存在其他一些在地球上不常发现的气体, 和同位素, 这些物质分解出离子碎片和双电荷离子, 可能造成质谱分析时出现大量同质异位元素, 如表 1 所示; (2) 进样系统可能被污染而影响测量结果, 潜在的污染物质包括: 燃料排放的气体、航天器材料排出的气体、原子氧附着在进样装置表面形成的分子氧、从金属表面溅射出来的钠和其他的碱性金属; (3) 在航天器飞行过程中进行测量时, 质谱计必须能够适应宽的压力范围, 如金星的高层大气压力约为  $10^3$  Pa (110 km 高空处), 而到达金星表面时, 气压接近  $10^8$  Pa; (4) 航天器的飞行速度会限制采样的次数, 也对四极质谱计的扫描速度提出了特殊要求。

收稿日期: 2009-07-23

作者简介: 汪志成 (1982-), 男, 湖南省永州市人, 博士生。

联系人: 邱家稳, 研究员, 博士生导师。

\* 基金项目: 国家“十一五”课题资助项目 (2007B211103240)。

表 1 行星大气中可能存在的同质异位元素<sup>[1]</sup>Table 1 Possible isomeric elements in planetary atmospheres<sup>[1]</sup>

质量数	可能存在的离子	质量数	可能存在的离子
1	H <sup>+</sup>	27	HCN <sup>+</sup>
2	H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , D <sup>+</sup>	28	N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CO <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup>
3	HD <sup>+</sup> , <sup>3</sup> He <sup>+</sup>	29	<sup>13</sup> CO <sup>+</sup> , C <sup>17</sup> O <sup>+</sup> , <sup>15</sup> NN <sup>+</sup>
4	He <sup>+</sup>	30	NO <sup>+</sup>
7	Li <sup>+</sup>	32	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>2</sub> <sup>+</sup>
12	C <sup>+</sup>	34	H <sub>2</sub> S <sup>+</sup> , O <sup>14</sup> O <sup>+</sup>
13	<sup>13</sup> C <sup>+</sup>	36	<sup>36</sup> Ar <sup>+</sup> , HCl <sup>+</sup>
14	N <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> <sup>++</sup>	38	<sup>38</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>37</sup> HCl <sup>+</sup>
16	O <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> <sup>++</sup> , CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	39	K <sup>+</sup>
17	OH <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	40	Ar <sup>+</sup> , Ca <sup>+</sup>
18	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	41	<sup>41</sup> K <sup>+</sup>
19	HDO <sup>+</sup> , F <sup>+</sup>	42	Kr <sup>++</sup>
20	Ne <sup>+</sup> , HF <sup>+</sup>	44	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>
22	CO <sub>2</sub> <sup>++</sup> , <sup>22</sup> Ne <sup>+</sup>	45	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , <sup>13</sup> C <sup>17</sup> OO <sup>+</sup>
23	Na <sup>+</sup>	46	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sup>18</sup> OO <sup>+</sup>
26	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	49	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>++</sup>

## 2 四极质谱计在外星球大气分析中应用的历史

针对不同的探测目标,为了适应特定的应用环境,空间应用质谱计的设计往往不同于一般的商业仪器,具有唯一性。下面以几个典型的空间探测任务为例,分析空间应用四极质谱计的一些特性。

### 2.1 先锋号四极质谱计<sup>[6,7]</sup>

先锋号金星探测器于 1978 年发射,其上搭载了一台双曲面四极质谱计来研究金星的高层大气(140~300 km 高度处)。主要探测大气中的一氧化碳、二氧化碳、原子和分子氮、原子氧和氢等组分。仪器重 3.81 kg,平均功耗 12 W,质量数测量范围 1~64 amu,结构如图 1 所示。

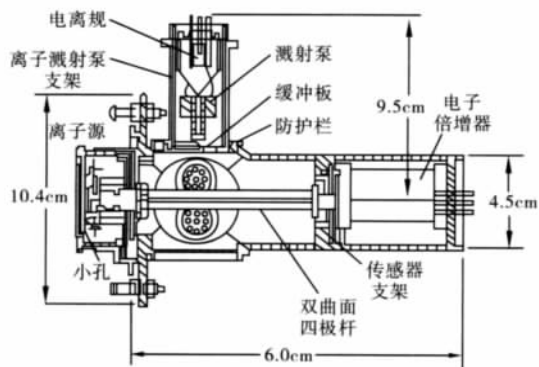


图 1 先锋号金星高层大气探测质谱计

Fig.1 Mass spectrometer carried by the satellite Pioneer around upper atmosphere of Venus

其主要设计特点有:(1)进样装置经过特殊设计,使得外星球大气和仪器背景污染、仪器表面溅射的金属离子通过进样管道的速度不一样,从而将背景噪声区分开;并在进样管道入口加偏

转电压,以阻止外星球大气中的离子和电子进入离子源。(2)为了更好地区分同质异位元素,设计电子碰撞型离子源,电子能量可以在 27~70 eV 之间调节,利用不同的电子能量来改变分子分解的形式和荷电量。如在 70 eV 时,CO<sub>2</sub> 谱图在 44 amu (母峰),28 amu (CO),22 amu (CO<sub>2</sub><sup>++</sup>),16 amu (O),和 12 amu (C)都有很高的质量峰;使用 37 eV 电子,22Da 峰消失并且其他峰也大大降低;在 27 eV 时,所有分解峰除了 CO 峰外,都在母峰的 1% 以下。这样就可以更好的区分同质异位元素(如将 CO<sub>2</sub><sup>++</sup> 和 <sup>22</sup>Ne<sup>+</sup> 区分开)。

这些设计帮助四极质谱计成功的获得了金星大气中的一氧化碳、二氧化碳、原子和分子氮、原子氧和氢等成份的相关数据,为研究金星表面大气逃逸机理、大气动力学、热结构、光化学提供了重要参考信息。

### 2.2 伽利略号质谱计<sup>[8]</sup>

伽利略号木星探测器于 1989 年进入木星轨道,搭载了一台四极质谱计(如图 2 所示),用于探测木星大气的同位素成分和物理状态。该质谱计在结构设计上的主要特点在于:(1)整个仪器的外壳用钛合金制作,可以承受 820.38 牛顿/米的压力(2)内部用一个大气压的氮密封,以保护传感器和电子设备在下降过程中不会因为气压和温度的大幅度变化而损坏,同时大大提高了仪器的稳定性。

采用了这些特殊设计的仪器,控制质量在 13.2 kg,平均功耗 13.0 W 的情况下,实现质量数测量范围 2~150 amu,动态范围  $1 \times 10^8$ ,分辨率高于 1 ppb;仪器对 He 分压力比例探测的准确度可以达到 1%;对 H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> 和 NH<sub>3</sub> 分压力比例探测的准确度达到 5%;对 Ne<sup>20</sup> 到 Ne<sup>22</sup> 分压力比例探测的准确度为 2%。

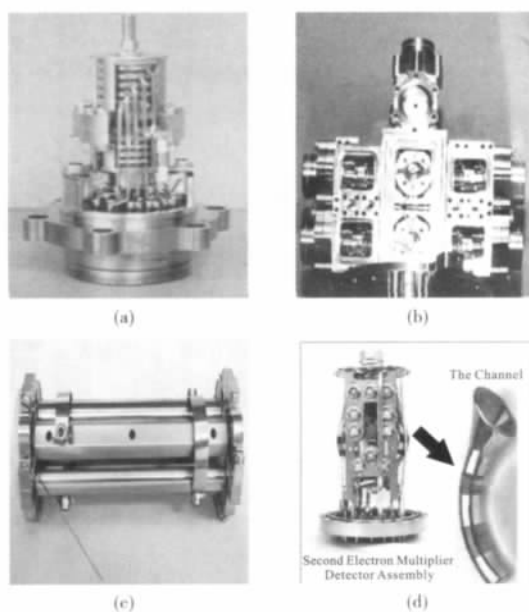


图 2 伽利略号质谱计结构图

Fig.1 Schematic of mass spectrometer carried by the satellite Galileo

### 2.3 惠更斯 GCMS<sup>[9-11]</sup>

惠更斯号探测器于2004年7月进入土星轨道,其上搭载了一台GCMS(质谱部分是一台双曲面杆结构四极质谱计),对土卫六的大气成分进行测量。质谱计重17.3 kg、平均功耗28 W、质量数测量范围2~146 amu、动态范围 $>10^8$ 、在60amu时质量分辨率达到 $10^{-6}$ 。其主要结构特点为:(1)通过由玻璃特制的小孔进气,每一个小孔的直径大约为 $1\mu\text{m}$ ;(2)使用5个电子碰撞型离子源,每个离子源都有两个电子能量可选;(3)四极分析器部分使用双曲面杆结构;(4)使用两个电子倍增器进行离子检测,其中一个工作在高灵敏度模式,用于土卫六的轨道气体成分分析。



(a)单个离子源;(b)5个离子源装配图;(c)四极分析器;  
(d)离子检测器示意图

图3 惠更斯四极质谱计组件图

Fig.3 Schematic of Huygens QMS

### 2.4 卡西尼中性气体/离子质谱计<sup>[12,13]</sup>

卡西尼号探测器于2004年10月26号第一次飞过土卫六(Titan)上空,在距Titan 1140 km高度处,利用携带的中性气体/离子质谱计(NIMS)成功测量了土星大气中 $\text{N}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 的密度。卡西尼中性气体/离子质谱计原理如图4所示。其主要结构特点为:(1)采用了开式和闭式两种离子源,其中闭式离子源配备了一个缓冲室,使其具有更高的准确性和灵敏度,以探测活性非常低的气体原子和分子;(2)采用两个偏转器,以根据需要将离子送入不同的质量分析器,其中四极杆质量分析器采用双曲面结构;(3)四极杆上的RF频率可以在1~5 MHz间的三个固定频率间切换,以实现质量数测量范围1~300 amu。

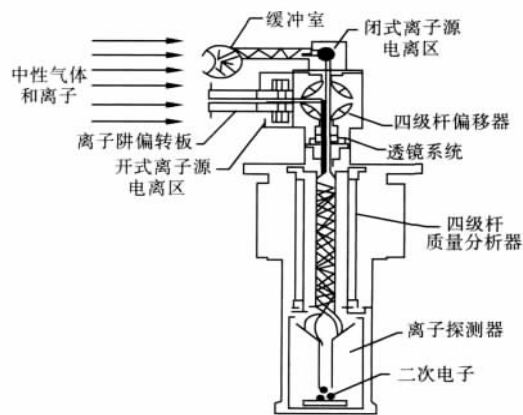


图4 卡西尼中性气体/离子质谱计原理图

Fig.4 Schematic of Cassini NIMS

### 3 分析与展望

针对不同的探测环境要求,四极质谱计进行了一些特殊的设计,取得了很好的效果。但四极质谱计还存在一些明显的不足,如功耗偏高,质量数范围窄,不适合进行大分子量有机物的探测,而进行大分子量有机物的探测可以为探索地球外生命提供直接的证据,是未来各国宇航局进行空间探测的一个重要目标。因此,为了适应空间探测的需求,四极质谱计必须进行小型化处理,在降低仪器尺寸、功耗的同时,提高仪器的性能。在这些方面,质谱工作者进行了大量研究,取得了一系列突破,如日本希望号(Nozomi)探测器上搭载的四极质谱计质量仅为2.7 kg,平均功耗为7.4 W,实现了1~64 amu质量数的探测,印度的月神1号探测器上搭载的四极质谱计达到了0.5 amu的分辨本领,分压力测量范围达到 $10^{-14}$  Torr。同时,岛津实验室的丁力<sup>[14]</sup>等人用矩形波驱动四级杆的研究,Steven Wright<sup>[15]</sup>等人利用MEMS技术进行的微型四极质谱技术研究等,都极大地推动了四极质谱技术的发展。随着这些技术的成熟和在航天领域的应用,四极质谱计有望在空间探测中得到越来越广泛的应用。

### 参考文献

- [1] Peter T. Palmer, Thomas F. Limero. Mass Spectrometry in the U.S. Space Program: Past, Present, and Future [J]. J Am Soc Mass Spectrom 2001, 12, 656-675.
- [2] Syage J A, Hanold K A, Hanning-Lee M A. Proceedings of the 48th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics[C]. 2000, 1252-1253.
- [3] Sinha M P, Langstaff D P, Narayan D J, Birkinshaw K. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc[C]. 1998, 116, 99-102.
- [4] Kaiser R E, Cooks R G, Stafford G C, Syka J E P,



