### 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,探讨了质谱计设计的成功和不足之处,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[1]。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都搭载在探测器上执行过空间任务[2-5]。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 103 Pa(110 km 高空处),而到达金星表面时,气 压接近 10<sup>8</sup> 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。

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

联系人:邱家稳,研究员,博士生导师。

表 1 行星大气中可能存在的同质异位元素[1]

Table 1 Possible isomerous elements in planetary atmospheres [1]

	atmospheres		
质量数	可能存在的离子	质量数	可能存在的离子
1	$H^+$	27	HCN <sup>+</sup>
2	$H_2^+, D^+$	28	N <sub>2</sub> +, CO+, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +
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	$O_2^+, SO_2^{++}$
12	C <sup>+</sup>	34	$H_2S^+, O^{14}O^+$
13	<sup>13</sup> C <sup>+</sup>	36	<sup>36</sup> Ar <sup>+</sup> ,HCl <sup>+</sup>
14	$N^+, N_2^{++}$	38	<sup>38</sup> Ar <sup>+</sup> , <sup>37</sup> HCl <sup>+</sup>
16	O+,O2++,CH4+	39	$\mathbf{K}^{+}$
17	OH <sup>+</sup> , NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	40	Ar <sup>+</sup> , Ca <sup>+</sup>
18	$H_2O^+$	41	$^{41}K^{+}$
19	$HDO^+, F^+$	42	Kr <sup>++</sup>
20	Ne <sup>+</sup> , HF <sup>+</sup>	44	$CO_2^+, N_2O^+$
22	CO <sub>2</sub> <sup>++</sup> , <sup>22</sup> Ne <sup>+</sup>	45	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> +, <sup>13</sup> C <sup>17</sup> OO+
23	Na <sup>+</sup>	46	NO <sub>2</sub> +, C <sup>18</sup> OO+
26	$C_2H_2^+$	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[6,7]

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、原子氧和氦等组分。 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。

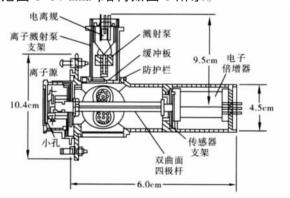


图 1 先锋号金星高层大气探测质谱仪

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的电子能量可以在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, $CO_2$ 谱图在44~amu(母峰),28~amu(CO),22~amu( $CO_2^{++}$ ),16~amu(O),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 $CO_2^{++}$ 和 $^{22}Ne^{+}$ 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、原子氧和氦等成份的相关数据,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[8]

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  $2\sim150~amu$ ,动态范围  $1\times~10^8$ ,分辨力高于 1~ppb;仪器对 He 分压力比例探测的准确度可以达到 1%;对  $H_2O$ , $CH_4$  和  $NH_3$  分压力比例探测的准确度达到 5%;对  $Ne^{20}$  到  $Ne^{22}$  分压力比例探测的准确度为 2%。

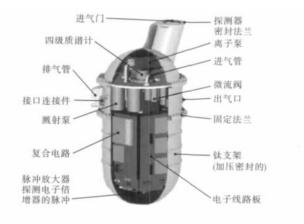
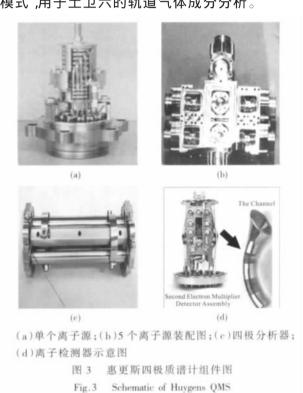


图 2 伽利略号质谱计结构图

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

#### 2.3 惠更斯 GCMS[9~11]

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  $2\sim146~amu$ 、动态范围  $>10^8$ 、在 60~amu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  $1~\mu$  m;(2)使用 5~0 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。



#### 2.4 卡西尼中性气体/离子质谱计[12,13]

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  $N_2$  和  $CH_4$  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。

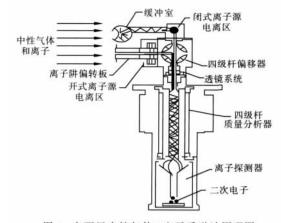


图 4 卡西尼中性气体 / 离子质谱计原理图 Fig. 4 Schematic of Cassini NIMS

#### 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[14] 等人用矩形波驱动四级杆的研究, Steven Wright[15]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

- 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,

- Hemberger P H.Int.J. Mass Spectrom. Ion Proc.1991, 106, 79-115.
- [5] Kornienko O,Reilly P,Whitten W B,Ramsey J M. Rev. Sci. Instrum. 1999, 70, 3907-3909.
- [6] NASA.Pioneer Venus Project Information. http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/pioneer venus .html.
- [7] NASA.GCMS-Mass Spectrometer.http://ael.gsfc.nasa.gov/ Saturn GCMSMass.shtml.
- [8] Theresa Evans-Nguyen, Luann Becher, Vladimir Doroshenko, Robert J. Cotter. Development of a low power, high mass range mass spectrometer for mars surface analysis [J]. International journal of mass spectrometry. 2008, 278:170-177.
- [9] Chicarro A, Clavel J, Escoubet C P, Favata F, Foing B, Fridlund M, Gimenez A [C]. ESA's Report to the 35th COSPAR Meeting. Paris, France July 2004.
- [10] NASA. Huygens' Gas Chromatograph Mass Spectrometer

- (GCMS). http://huygensgcms.gsfc.nasa.gov.
- [11] NASA.Ion Neutral Mass Spectrometer (INMS). http://ael.gsfc.nasa.gov/saturnINMS.shtml.
- [12] NASA.The INMS on CONTOUR. http://ael.gsfc.nasa.gov/contourMassSpectrometer.shtml.
- [13] The Mass Spectrometer of the Galileo Probe. http://ael.gsfc.nasa.gov/jupiterMassSpectrometer.shtml.
- [14] 丁力,熊代州三夫.离子在矩形波四极场中的运动与 四极场离子阱质谱的数字化操作[J].真空科学与技术.2001,21(3):176-181
- [15] Steven Wright, Richard R A. Syms, Shane O'Prey, Guodong Hong, Andrew S. Holmes. Comparison of Ion Coupling Strategies for a Microengineered Quadrupole Mass Filter [J]. J Am Soc Mass Spectrom 2008,09: 1044-1055.

# ADTEC 泰州市爱德机电科技有限公司

## 为您提供 最好用的真空测控仪表

VR- 208 系列智能真空仪 VR- 90/760 系列真空控制器

泰州市爱德机电科技有限公司是专业从事真空测控仪器仪表、真空应用设备测控系统研发和生产的高新技术企业,是中国真空学会会员单位,江苏省真空学会常务理事单位。公司研制生产的真空测控仪表已广泛应用于真空获得设备的配套,以及机械、冶金、化工、石油、电力、航天、医药、高效农业等方面的真空应用技术工程、真空应用设备,产品历经三十余年,得到用户好评。主要产品系列:

VR-208 系列智能真空仪:在线测控功能强的真空计,多种测控模式,新型硅集成真空传感器,小巧坚固可靠,计量重复性好,反映快、不易老化,全压绝压真空度,标准模数输出,RS-232/485 计算机接口。可独立完成真空系统测控(如:四级真空机组自动控制),也可直接加入DCS、PLC系统。测控范围0.01~100 kPa,精度 0.25/0.5 级。

VR-90/760 系列真空控制器 / 真空压力继电器:用于真空度自动控制,绝压真空仪表,传统产品,测控精度高、稳定可靠,性价比好,简单方便。典型应用:真空机组、真空冻干、真空炉、真空冷冻保鲜、精细化工设备等等。测控范围:0.1~100 kPa,测控精度0.5%FS±30 Pa。VRK-760J真空度开关量传感器可直接用于PLC系统。

公司其他产品:PS-210/310/510系列真空度传感器、PBS-310系列真空度变送器、VRK-760系列真空度开关量传感器、VRG-2000系列真空机组(系统)配电控制柜、ZKJ-100/95/90系列真空继电器、ZKY-2000系列真空测控仪。

详细介绍请浏览公司网站或来电、电子邮件索取资料。欢迎惠顾。

公司网站:http://www.aidekj.com E-MAIL:tzkjl@163.com

电 话: 0523-82212133 82285108 传 真: 0523-82212133

地 址:泰州市高港区白马工业园区 手 机:13305262330 ,15161001663