

镶嵌式小型十六极阵列质谱计分析器的研制

丁军平¹, 刘学博¹, 袁修干², 唐立旭¹, 周抗寒¹, 黄刚¹

(1. 中国航天医学工程研究所, 北京 100094;

2. 北京航空航天大学人机与环境工程研究所, 北京 100083)

摘要:结合我国可机加工陶瓷材料及其精密加工技术现状,提出独具特色的小型十六极阵列质谱计分析器的镶嵌式结构。根据分析器电极排列几何精度与质量范围、分辨率之间关系,提出设计要求,给出镶嵌式分析器整体和关键部件的结构设计,以及关键部件的测量结果。分析器的体积和重量为15.4 cm³和50.3 g,质量范围和质量分辨率为50 amu和1 amu。最后,展望了镶嵌式小型十六极阵列质谱计的应用前景。

关键词:质谱学;镶嵌式分析器的研制;十六极阵列质谱计;可机加工陶瓷

中图分类号:O657.63; TM154.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-2997(2004)01-01-05

Development of the Analyzer for a Miniature Insert Quadrupole Mass Spectrometer Array

DING Jun-ping¹, LIU Xue-bo¹, YUAN Xiu-gan²,

TANG Li-xu¹, ZHOU Kang-han¹, HUANG Gang¹

(1. Institute of Space Medico-Engineering, Beijing 100094, China;

2. Man-Machine and Environmental Engineering Institute,
Beijing University of Aeronautics and Astronauts, Beijing 100083, China)

Abstract: A structure of a miniature insert analyzer for the quadrupole mass spectrometer array (QMSA) based on the present situation of the machinable ceramics and the ceramic precision machining in china was developed and designed. The machining precision of the rods was required on the basis of the relation of mass range and mass resolution of QMSA. The total configuration and the key components of the inset analyzer were signed and manufactured. The key componts were checked and measured. The size and weight of a miniature insert analyzer is 15.4 cm³ and 50.3 g. The mass range and mass resolution of analyzer is 50 aum and 1 amu, respectively. Finally, the application prospect of the miniature quadrupole mass spectrometer array was expected.

Key words: mass spectrometry; development of insert analyzer; quadrupole mass spectrometer array; machinable ceramics

收稿日期:2003-02-28;修回日期:2003-11-10

作者简介:丁军平(1971~),男,(汉族),山西新绛人,研究生,从事质谱仪器研制和应用研究,E-mail: dingjunping@sohu.com

质谱计是一种比较常见的分析仪器,广泛应用于航空、航天、农林、化工、法医、生命科学等领域。例如,目前在国际空间站上使用的气体检测仪器有六种,其中包括磁质谱仪和四极质谱仪,磁质谱仪用作舱内主要成分分析,四极质谱仪用于医学监测^[1]。

在众多类型的质谱计中,四极质谱计最为常见。四极质谱计制造技术成熟于 20 世纪 70 年代,重量数十公斤,体积 10^4 cm^3 量级,功耗 50~100 W,工作真空度 $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ Pa}$,维护费用昂贵^[2,3]。随着科学技术的发展,传统四极质谱计已不能满足小型化的需要,尤其已不能满足载人航天、宇宙探索和国防现代化的要求。为此,四极质谱计在 20 世纪 80 年代中期开始向小型化发展,主要有小型四极质谱仪、单极质谱仪和阵列质谱仪三大分支。其中,阵列质谱仪发展最快、最具生命力,在 20 世纪 90 年代初首先由美国人 Robert J. Ferran 等^[4]提出并研制成功,获得美国专利,目前已经商品化。随后阵列质谱计在美国国家航空和宇宙航行局(NASA)的喷气推进实验所(JPL)得到迅猛发展,并出现不同的结构形式,多次获得美国专利。阵列质谱计的结构类型主要有悬臂式十六极阵列质谱计、端支式十六极阵列质谱计、二维阵列质谱计以及本工作提出的镶嵌式十六极阵列质谱计^[5]。

十六极阵列质谱计的工作原理与四极质谱计同出一宗,均利用了 1958 年保罗(Paul)及其同事提出的质量选择原理,不同的是以电极阵列形成多个四极滤质器。十六极阵列质谱计具有体积小、重量轻、功耗小、质量范围广、工作真空度低等特点。

1 电极排列几何精度与质量范围、分辨率的关系

通常,四极质谱计的分析器电极常用与场半径 r_0 成一定比例的半径为 r 的四个圆杆电极近似代替理想的双曲面电极。同样,十六极阵列质谱计的分析器电极也采用圆杆电极。影响分析器技术性能的关键因素是电极平行度,即电极排列精度。而电极排列精度由分析器关键部件的几何尺寸精度决定,通常根据所希望的质量范围和分辨率来计算分析器关键部件的几何精度(用“相对尺寸误差”表示)。相对尺寸误差(以百分数

表示)可由式(1)表示^[6],式中用 r_0^+ 和 r_0^- 分别表示内切圆半径的上限和下限。

$$\frac{r_0^+ - r_0^-}{r_0} = 100 \left[\left(\frac{m}{m - \Delta m/2} \right)^{1/2} - \left(\frac{m}{m + \Delta m/2} \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

由于 $\Delta m/m \ll 1$,式(1)的右侧可近似为 $100(\Delta m/2m)$,这样便可绘制 m 、 Δm 和相对尺寸误差关系图,示于图 1。选取所需分辨率 Δm (半峰宽,FWHM)和质量范围 m ,便可由图 1 查得与之对应的相对尺寸误差。

取 $m = 50 \text{ amu}$ 、分辨率 $\Delta m = 1 \text{ amu}$,由图 1 可知,要求相对尺寸误差约为 1%,也就是十六根分析器电极和电极安装支座等分析器关键部件的几何精度要求达到 1%。而且由图 1 得出的几何精度还可能是保守的,这是因为所有电极分配同样偏差,仅一个或两个电极不平行也不会使分辨率有明显下降。

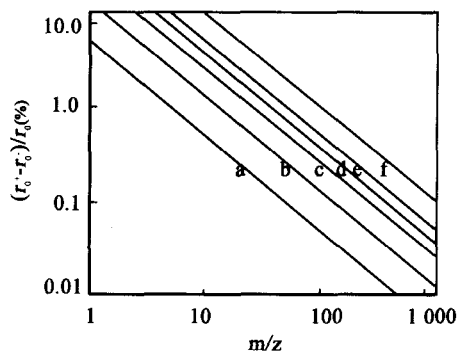


图 1 m 、 Δm 和相对尺寸误差关系图

Fig. 1 Relative dimensional tolerance (%) required to obtain a desired mass resolution

a— $\Delta m = 0.10$; b— $\Delta m = 0.25$;
c— $\Delta m = 0.50$; d— $\Delta m = 0.75$;
e— $\Delta m = 1.00$; f— $\Delta m = 2.00$

2 结构设计

结合我国可机加工陶瓷材料及其精密机加工工艺水平,提出适合我国国情的十六极阵列质谱计分析器的镶嵌式结构,其结构图示于图 2。

镶嵌式分析器的结构主要为由不锈钢支座、镶嵌陶瓷环、陶瓷绝缘片和金属薄片组成电极支座,形成三片组合式结构。不锈钢支座用于电极的安装排列,金属薄片用于离子的导入和出到,以及防止电荷积累。另外,还有分析器电极、陶瓷

垫、安装螺杆等部件。出入口不锈钢支座孔的分布示于图3。

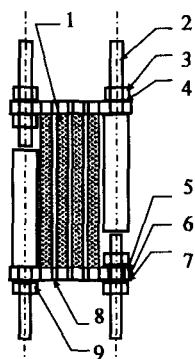


图2 镶嵌式十六极阵列质谱计分析器的结构

Fig. 2 View of the analyzer for insert quadrupole mass spectrometer array

- 1—分析器电极杆(Analyzer electrode rods, 16 pieces);
- 2—安装螺杆(Screws, 4 pieces); 3—螺母(Nuts, 12 pieces);
- 4—金属薄片(Stainless steel slices, 2 pieces);
- 5—不锈钢支座(Stainless steel jigs, 2 pieces);
- 6—陶瓷绝缘片(Ceramic slices, 2 pieces);
- 7—金属薄片(Stainless steel slice, 1 piece);
- 8—陶瓷环(Ceramic rings, 16 pieces);
- 9—陶瓷垫(Ceramic gaskets, 12 pieces)

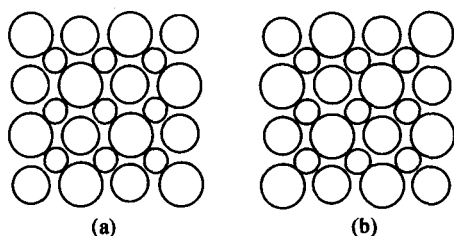


图3 出入口不锈钢支座的布孔图

Fig. 3 View of the stainless steel jigs at inlet and outlet
a—出口(Inlet); b—入口(Outlet)

首先,将统计筛选得到的十六个陶瓷环分别镶嵌到入口和出口不锈钢支座的对应孔内(即图3中的大孔),再将十六根分析器电极杆安装到两个不锈钢支座,构成分析器工作部分,要求每根电极杆都是:一端安装在镶嵌有陶瓷环的孔内,另一端直接安装到不锈钢支座的对应孔内(即图3中的中孔),八个一组形成两组。然后,将入口金属薄片、陶瓷绝缘片、分析器工作部分、陶瓷绝缘片、出口金属薄片安装紧固到四根安装螺杆上,通过安装螺杆和不锈钢支座向两组电极施加极性相反的射频电压,安装螺杆和不锈钢支座

中间分组使用陶瓷环垫,以防止两组电极短接,最后形成整体十六极阵列分析器,注意四根安装螺杆从分析器端面上看,两个一组分成两组,且两组相互交叉垂直,以利于射频电压的施加。在不锈钢支座4×4阵列的十六个安装孔的中间和金属薄片、陶瓷绝缘片上有3×3阵列的九个离子流通孔(即图3中的小孔),用于离子进入和流出分析器。

4 测量结果

4.1 不锈钢支座的测量

十六极阵列质谱计的电极排列精度主要由不锈钢支座上的电极安装孔的定位误差 E_1 决定。另外,不锈钢支座电极安装孔的形状误差也会对电极排列产生一定的影响。不锈钢支座电极安装孔的形状误差引起的四极孔半径的排列误差 E_2 可按式(2)计算。

$$E_2 = (D - D_0) / (2r_0) \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, D 为电极安装孔的实测直径, D_0 为电极安装孔的标称直径, r_0 为四极孔的标称半径。不锈钢支座电极安装孔定位误差 E_1 和电极安装孔形状误差引起四极孔半径的排列误差 E_2 示于图4。

由图4可以看出,除不锈钢支座1#上14号点的位置误差超过1%外,不锈钢支座1#的其它误差都满足1%的要求,而不锈钢支座2#的定位误差则完全满足1%的要求,并且不锈钢支座1#和2#的绝大部分定位误差在0.5%之内。不锈钢支座离子流通孔的定位误差在1%之内。因此,不锈钢支座1#和不锈钢支座2#的定位精度基本满足设计要求。除不锈钢支座1#上2号点和不锈钢支座2#上7号点由形状误差引起的四极孔排列误差超过1%外,其它皆满足1%的要求。所以,不锈钢支座1#和不锈钢支座2#上的电极安装孔的形状基本满足要求。

4.2 金属薄片的测量

金属薄片03和金属片15的孔距定位精度测量结果示于图5。从图5可以看出,从位置精度来看,金属薄片03只有一点超过1%,金属薄片15满足1%要求。由此得出结论:金属薄片03和金属片15的机械加工满足要求。

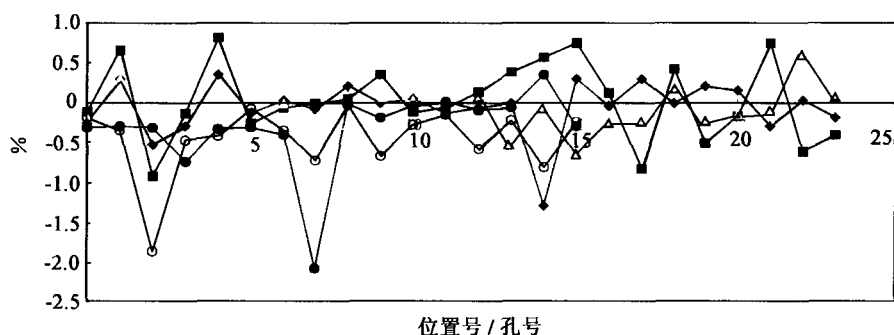


图 4 不锈钢支座的电极安装孔和离子流通孔的形位误差

Fig. 4 Relative dimensional tolerance (%) of the rod fitting holes and the ion passing holes at the stainless steel jigs

- ◆—支座 1 号电极安装孔 (Electrode installation orifice of No. 1 support, position);
- 支座 2 号电极安装孔 (Electrode installation orifice of No. 2 support, position);
- ▲—支座 1 号离子流通孔 (Ion flow orifice of No. 1 support, position);
- △—支座 2 号离子流通孔 (Ion flow orifice of No. 2 support, position);
- 支座 1 号电极安装孔 (Electrode installation orifice of No. 1 support, shape);
- 支座 2 号电极安装孔 (Electrode installation orifice of No. 2 support, shape)

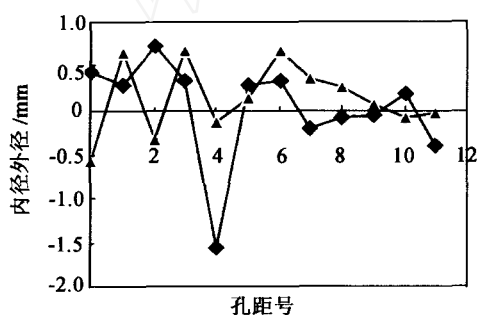


图 5 金属片孔距定位精度测量结果

Fig. 5 Relative dimensional tolerance (%) measurement of the stainless steel slices

- ◆—03 金属片 (No. 03);
- ▲—15 金属片 (No. 15)

4.3 镶嵌陶瓷环的测量

镶嵌陶瓷环的筛选原则为内外径误差满足 $\pm 1\%$; 内径为正误差, 外径为负误差; 偏心距不大于 11μ 。此时由公式(2)可算出, $E_2 = 0.5093$ 。满足要求陶瓷环的筛选数据示于图 6。

从图 6 可以看出, 在加工的近 300 个陶瓷环中可以筛选出满足 1% 要求的 17 个陶瓷环。由此可以得出结论, 经过精密细致的加工筛选, 可以获得满足需要的 16 个陶瓷环。

4.4 体积和质量测量

在镶嵌式分析器安装完成后, 对其体积和质量进行测量, 测得体积为 15.4 cm^3 , 近似为长

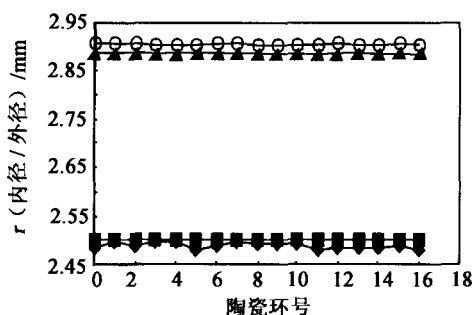


图 6 满足要求陶瓷环的内径/外径测量结果

Fig. 6 Measurement results for inner and outer diameter of the ceramic rings

- ◆—内径 (Inner diameter);
- 外径 (Outer diameter);
- 内径最大允许值 (Maximal value of inner diameter);
- ▲—外径最小允许值 (Minimal value of outer diameter)

31.5 mm 、 $\varnothing 25 \text{ mm}$ 的圆柱, 质量为 50.3 g , 足见其体积之小、质量之轻。

5 结 论

由第四部分可知, 不锈钢支座、金属薄片和陶瓷环的机械加工精度满足第三部分提出的精度要求—— 1% 的尺寸误差, 即满足设计要求, 预测最终联试后, 可以达到预期的性能要求。此镶嵌式小型十六极阵列质谱计分析器, 具有体积小、质量轻、功耗小、工作真空度低的特点。

6 前景展望

十六极阵列质谱计具有体积小、质量轻、功耗小、工作真空度低等特点, 在航天、航空、军事、民用领域具有非常广泛的应用前景。

(1) 载人航天领域 可用于载人航天器(如宇宙飞船、航天飞机、国际空间站等)的舱内大气环境、有害气体、饮用水质量、空气和物体表面微生物含量的监测; 用于航天员出舱活动时舱外航天服上吸附的检测。此项技术已经在 2001 年 2 月由亚特兰蒂斯(Atlantis)航天飞机运往国际空间站开始了它的应用生涯^[7]。

(2) 宇宙探索领域 可以使人类进行更加快速的飞行, 到达更远的行星和卫星, 如木星、欧罗巴、土星、土卫六、冥王星和海卫一。还可用于火箭发射升空时尾气的检测, 以及火箭燃料乙二酰肼的燃烧程度检测。

(3) 军事领域 可用于密闭舱(如坦克、飞机、潜艇等)内大气和有害气体的检测, 用于导弹预警、核冲击、炸药爆炸气体成份和控制距离检测, 提高国家的国防实力。

(4) 民用方面 由于十六极阵列质谱计具有工作真空度低, 生产和使用成本低的特点, 使其有许多商业应用。如可用于过程控制、个人防护、和污染监测。由于其体积小、质量轻, 使得小型化质谱传感器的生产成为可能。小型质谱传感器可在公共场所(地铁、机场、港口等)安装, 从而有助于提高反恐效能和火灾报警能力。还可安装到生产车间、芯片生产的等离子腔室等。另外, 还可

用于汽车尾气检测、家庭火/辐射/CO 监测、个人环境监测、烟道检测、井下检测。其应用涉及农林、石油化工、医疗、生命科学、环境监测、法医、商检等领域。

参考文献:

- [1] Ara Chutjian R, Darrach MR, et al. A Miniature Quadrupole Mass Spectrometer Array and GC for Space Flight: Astronaut EVA and Cabin-air Monitoring [Z]. INTERNET, 01, 2000.
- [2] Ara Chutjian R, et al. Miniature Micromachined Quadrupole Mass Spectrometer Array and Method of Making the Same [P]. 美国专利: 6157029, 2000. 12. 5.
- [3] Ara Chutjian R, et al. Miniature Micromachined Quadrupole Mass Spectrometer Array and Method of Making the Same [P]. 美国专利: 281494 B1, 2001. 8. 28.
- [4] Ferran RJ, Boumsellek S. Residual Gas Sensor Utilizing a Miniature Quadrupole Array [P]. 美国专利: 5401962, 1995. 3. 28.
- [5] 丁军平, 袁修干, 刘学博, 等. 小型十六极阵列质谱计的研究现状及前景[J]. 质谱学报, 2001, 22(3): 29~35.
- [6] Orient OJ, Chutjian A, Garkanian V. Miniature, High-resolution, Quadrupole Mass-spectrometer Array [J]. Rev Sci Instrum, 1997, 68(3): 1 393.
- [7] JPL INSTRUMENT ON BOARD SPACE STATION [Z]. <http://www.jpl.nasa.gov>, February 15, 2001.

欢迎浏览《质谱学报》网站

(<http://zpxb.chinajournal.net.cn>)

《质谱学报》网站(<http://zpxb.chinajournal.net.cn>)经过初步整理, 现在其基本框架已经确定, 主要栏目有“期刊简介”、“期刊目录”、“期刊征订”、“投稿须知”、“广告合作”、“行业动态”、“精彩推荐”、“论坛留言”。本刊广告许可证正在申请。各仪器公司可将产品方面的技术应用以文档发给本刊, 本刊可以以“新仪器新产品”栏目刊登。欢迎广大质谱工作者访问浏览, 同时在“论坛留言”栏目中对学报提出意见和建议。