

直接进样质谱法在载人航天器微量污染物检测中的应用

黄刚^{1,2} 李玉欣³ 李庆龙¹ 钱力¹ 李健¹

1. 中国航天员科研训练中心 北京 100094

2. 人因工程全国重点实验室 北京 100094

3. 宁波得盛微纳智能科技有限公司 宁波 315207

摘要: 载人航天器内的微量污染物会影响航天员的工作效率、身体健康甚至生命安全。因此,我国制定了载人航天器内微量污染物的最高容许浓度规范,并按照该规范对航天器舱内的微量污染物进行实时在线监测。色谱质谱联用方法是微量污染物浓度检测的标准方法。但是色谱质谱联用仪器体积大、重量重、功耗高。为了减少体积重量和功耗,本文采用直接进样质谱法进行载人航天器微量污染物的检测,采用矩阵法消除不同污染物之间的重叠峰的影响,期待达到色谱分离的作用。选取甲苯和二甲苯两种有重叠峰的微量污染物进行验证测试,测试结果与色谱质谱联用方法测试进行对比。实验结果表明,直接进样质谱法在进行有重叠峰的多种污染物定量时,矩阵法的定量精度较差,还达不到色谱质谱联用方法的定量精度。但是使用该方法进行载人航天器微量污染物的浓度报警,不失为一条有效途径。

关键词: 载人航天器; 微量污染物; 在线监测; 直接进样; 矩阵法

引言

密闭或半密闭环境中必然伴随着微量污染物的问题。载人航天器是密闭环境,航天器舱内大气中的微量污染物种类和来源众多,污染物包括化学物质和大气中悬浮的微小粒子。这些微量污染物的主要来源包括座舱材料、设备和部件释放的气体以及舱内人员的代谢物等^[1-3]。除此之外,因偶然事件造成的泄露或者在科学试验中泄露的污染物,也可能导致舱内大气的严重污染。航天器内部空间狭小且密闭,但却是航天员赖以长期生活和工作的空间^[1],为了确保航天员身体健康、生命安全和工作效能,必须不断地清除舱内大气中的微量污染物,且实时监测舱内的微量污染物的含量,确保控制在允许的范围内。

微量污染物的实时监测非常有效的手段一般为GC/MS(气相色谱-质谱)方法,但是考虑到载人航天器要求该测量设备体积小、重量轻、功耗低、高可靠且长寿命。本文采用质谱直接进样的方式进行微量污染物的定量测量,利用矩阵法消除不同污染物之间的重叠峰的影响。选取甲苯和二甲苯两种有重叠质谱峰的微量污染物进行测试,并与GC/MS测试结果进行对比。验证该方法的有效性和正确性。

1. 试验设计

1.1 测试仪器

1.1.1 配气系统

本文研制了如图1所示的气体配置系统,用以配备试验中用到的样品气。由配气室、抽气系统、控温系统和数据采集系统组成,配气室的有效体积为30L。

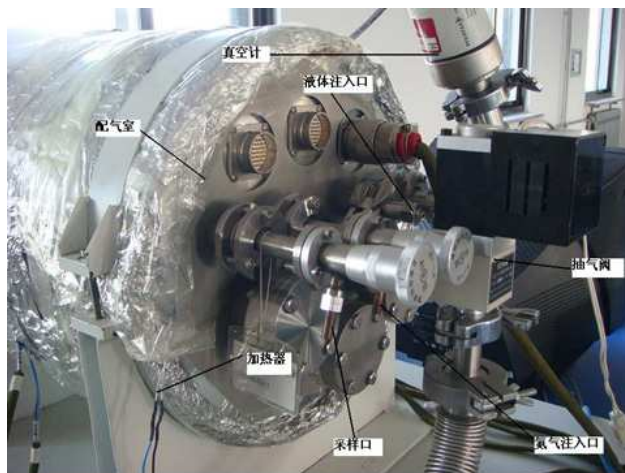


图1 气体配置系统

图1中真空计感受真空系统内部压力,控制器采集压力传感器信号控制控制阀的开度,以维持真空系统内部压力

稳定不变。为了保证质谱仪工作的真空度的稳定,本文选用德国普发的 RME005 控制阀控制进气流量^[4-8]。

1.1.2 直接进样仪器

直接进样质谱法试验用的仪器为 IPI 公司的 GAM200。

该仪器的状态设置如下:工作模式为扫描方式;接收器为电子倍增器;放大倍数为 1000;质量数扫描范围为 (80~110) amu。

1.1.3 GC/MS 仪器

GC/MS 质谱法试验用的仪器为美国 Agilent 6890 GC 系统与 Agilent 5793 质谱检测器联用的 GC/MS。

该仪器的状态设置如下:色谱条件为色谱柱为 30m × 0.25mm × 0.5 μm 弹性石英毛细管色谱柱;载气流速为 0.5ml/min;温度梯度:前 2min 维持在 20℃,接下来 4min 每分钟上升 10℃,然后维持 1min。

1.2 试验样本选取

为不失一般性,且考虑到试验的易操作性,本文选取甲苯和二甲苯进行试验。按照载人航天器微量污染物的最高允许浓度,甲苯和二甲苯的最高容许浓度如表 1 所示:

表 1 试验样本的物性指标

序号	名称	最高容许浓度 (mg/m ³)	沸点 (°C)	比重 (kg/m ³)
1	甲苯	60	110.8	0.866
2	二甲苯	220	144	0.8969

在配置试验样品时,把此最高容许浓度放在测量浓度范围的 1/3 处^[9-10]。试验样本的浓度点选取如表 2 所示。在测试过程中,每个样本中均添加恒定的二氯甲烷作为内标物。

表 2 试验样本的浓度点

名称	测试浓度 (mg/m ³)
甲苯	0,5,20,40,60,80,100,120,140,180,200
二甲苯	0,40,100,160,220,280,340,400,460,520,580

1.3 测试方法

试验时首先将配气室温度控制在 70℃,进样管路的温度控制在 60℃。待温度稳定之后,对配气室抽真空至 100Pa 以下。停止抽真空后,用定量针通过液体注射口向配气室注入配好的混合液。然后通过气体注入口通入高纯氮气,使配气室的压力为 100kPa。开启配气室内的均温风机,等样品气体充分混合气化后开始进行测试。

测试各组样品时,首先从浓度最低的开始。当单组份测试时,最低浓度的样品测试完成后,再向配气室内注入第二个浓度点与第一个浓度点的体积差。依次类推,直至做完

一组数据。然后再抽真空,进行第二组数据的测试。对于混合气体的测试,每一组测试时首先注入最低浓度对应的样品液体积,当第一组测试完成后,保持甲苯的样品量不变,只向配气室内注入二甲苯,其体积为第二个浓度点对应的体积与第一个浓度点对应体积的差值,依次类推,直至完成该组数据的测试。每组样本中都注入恒定量的二氯甲烷作为内标物质。

测试时,首先打开质谱仪的进样阀,从质量数 80amu 到 110amu 范围进行扫描。每个样品点扫描 7 次,剔除峰型差的两个谱图,其余 5 个谱图提取其对应的质谱峰,计算其平均值作为试验数据。

2. 数据处理

2.1 矩阵法

电离区内浓度为 C_i 的某物质,在质量数 j 处所产生的离子流强度 I_{ji} 为:

$$I_{ji} = S_{ji} \cdot C_i \quad (1)$$

其中 S_{ji} 为物质 i 在质量数 j 处产生的离子流的灵敏度系数。

本文两种被测污染物为甲苯和二甲苯。甲苯的特征质量数为 91.28amu 和 92.38amu,二甲苯的特征质量数为 92.38amu 和 106.34amu。则有:

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \\ I_4 \\ I_5 \\ I_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{21} & S_{22} & 0 & 0 \\ S_{31} & S_{32} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{11} & S_{12} \\ 0 & 0 & S_{21} & S_{22} \\ 0 & 0 & S_{31} & S_{32} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{bmatrix} \quad (2)$$

其中 C₁ 和 C₃ 为甲苯的浓度; C₂ 和 C₄ 为二甲苯的浓度; I₁、I₂ 和 I₃ 分别为甲苯浓度为 C₁, 二甲苯浓度为 C₂ 时,质量数 91.28amu, 92.38amu, 106.34amu 处的离子流强度; I₄、I₅ 和 I₆ 分别为甲苯浓度为 C₃, 二甲苯浓度为 C₄ 时,质量数 91.28amu, 92.38amu, 106.34amu 处的离子流强度。选择 5mg/m³ 甲苯与 40 mg/m³ 二甲苯的混合标准气体和 60mg/m³ 甲苯与 220 mg/m³ 二甲苯的混合标准气体,对仪器分别进行校准测试,校准测试结果如表 3 所示。

表 3 校准测试数据

污染物浓度 (mg/m ³)		离子流峰高 (10 ⁻¹¹ A)		
甲苯	二甲苯	91.28 amu	92.4 amu	106.4 amu
5	40	0.947	0.232	0.474
60	220	4.12	1.51	0.980

把表 3 测试数据带入式 (2), 求得

$$\begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \\ S_{31} & S_{32} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.01536 & 0.01047 \\ 0.00951 & 0.0007798 \\ 0.00133 & 0.00434 \end{bmatrix}$$

测试时, 把测得的离子流强度代入式 (3) 即可得到对应物质的浓度。

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \\ S_{31} & S_{32} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} -C_1 \\ -C_2 \end{bmatrix} \quad (3)$$

2.2 矩阵法测试结果

甲苯浓度选为 0.5, 20, 40, 60, 80, 100, 120,

140, 180, 200 mg/m³, 二甲苯浓度选为 0.4, 100, 160, 220, 280, 340, 400, 460, 520, 580 mg/m³。两种物质的各个浓度点标气两两混合, 加入恒定的二氯甲烷作为内标物质, 进行测试。并按照 (3) 进行计算浓度及误差得如表 4 所示结果。

表 4 归一化检验数据和测试误差

序号	标准浓度 (mg/m ³)		计算值 (mg/m ³)		相对误差 (RSD%)	
	甲苯	二甲苯	甲苯	二甲苯	甲苯	二甲苯
1	5	100	-12	123	-340	23.1
2	20	160	-3	166	-115	4.0
3	40	220	72	227	80	3.2
4	60	280	128	237	113	-15.2
5	80	340	161	294	101	-13.5
6	100	400	181	368	81	-8.0
7	120	460	201	420	67.5	-8.6
8	140	520	297	461	112	-11.3
9	200	580	369	503	84.5	-13.2

由表 4 可知, 矩阵法对甲苯的测试平均相对误差达到 121.6% RSD, 最大相对误差为 340% RSD; 若不考虑最高容许浓度以下的浓度, 平均相对误差为 94% RSD;

矩阵法对二甲苯的测试误差相对较小, 最大相对误差为 30.6% RSD, 最小相对误差仅为 3.2% RSD, 若不考虑最高容许浓度以下的浓度, 平均相对误差为 12.0% RSD。

2.3 GC/MS 数据处理

GC/MS 试验测了 4 组数据, 每组 4 个浓度点, 得到 TIC (Total Ion Chromatography, 总粒子流) 如图 2 所示:

为提高计算精度, 减少离散性。把 4 组测试峰面积的

平均值 X 与浓度 C 拟合曲线, 甲苯的拟合曲线见图 3, 二甲苯的拟合曲线见图 4。

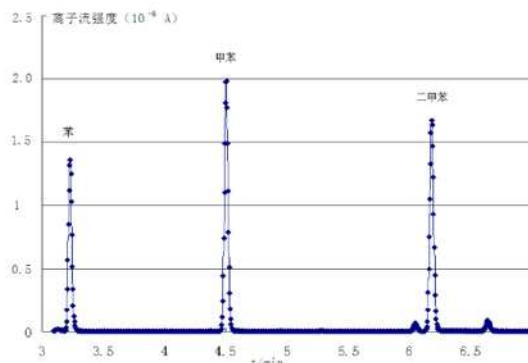


图 2 测得的 TIC 图

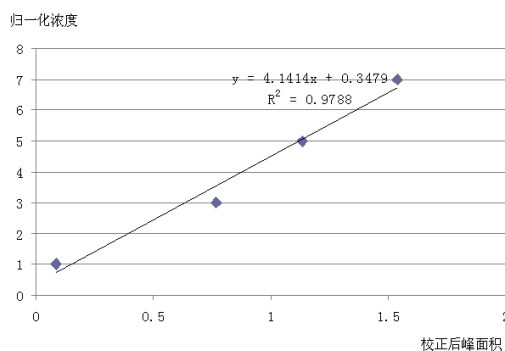


图 3 甲苯峰面积均值对归一化浓度的曲线

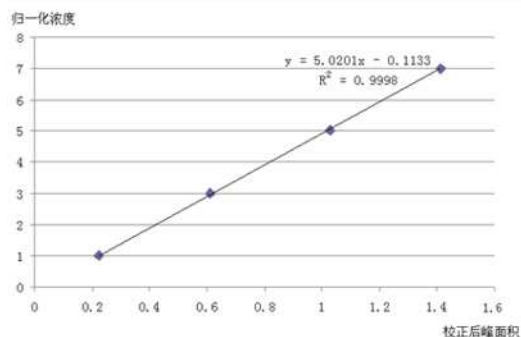


图 4 二甲苯峰面积均值对归一化浓度的曲线

把校正后的峰面积平均值代入拟合曲线, 计算浓度 C 与配置浓度 C0 的差值与配置浓度 C0 的比值百分比, 即相对误差 (RSD%), 得到甲苯的平均误差为 12.7% RSD, 二甲苯的平均误差为 4.3% RSD。

3. 数据对比分析

3.1 数据分析

为了便于比较, 把两种方法测得的相对误差数据列入表 5。

表 5 相对误差对比表

序号	矩阵法	GC/MS 法
甲苯	94%	12.7%
二甲苯	12.0%	4.3%

从表 5 的数据可以看出 GC/MS 的测试精度高，矩阵法的精度低。矩阵法对甲苯的测试相对误差大，对二甲苯的测试误差较小。

3.2 误差分析

矩阵法所用的测试数据为直接进样质谱法测试的数据。对于 $5\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $20\text{mg}/\text{m}^3$ 的浓度点，配置过程中向配气室中注入的样品量分别为 $0.17\ \mu\text{L}$ 和 $0.69\ \mu\text{L}$ ，而试验过程中使用的定量针为 $1\ \mu\text{L}$ 。因此以上两个配置浓度存在较大误差。选取的甲苯特征质谱峰为 91.28amu ， 92.38amu ，选取的二甲苯特征质谱峰为 91.28amu ， 92.38amu ， 106.34amu 。二甲苯的特征质谱峰覆盖了甲苯的质谱峰。且在混合气体中甲苯的浓度是二甲苯浓度的 $1/3$ ，因此，二甲苯对甲苯浓度的影响要大得多。

4. 结论

本文提出了用矩阵法消除直接进样质谱法对有重叠质谱峰微量污染物的定量误差。选取甲苯和二甲苯为被测物，做了直接进样质谱法和 GC/MS 的对比试验，并对测试误差进行了比对。

对比结果表明：矩阵法在仅考虑报警误差的情况下，平均相对误差为 $94\%\text{RSD}$ （甲苯）， $12\%\text{RSD}$ （二甲苯）。GC/MS 对甲苯的平均相对误差为 $12.7\%\text{RSD}$ ，对二甲苯的平均相对误差为 $4.3\%\text{RSD}$ 。矩阵法在对有重叠峰的污染物定量精度还达不到 GC/MS 的定量精度。但是该精度对于进行微量污染物的阈值报警是可以接受的。

在航天产品体积小、重量轻、功耗低、高可靠的约束条件下，采数值算法改善直接进样质谱法对重叠峰污染物的

定量精度，为载人航天器微量污染物的定量测量提供了一种有效思路。

参考文献

- [1] Bartelson, Donald W. Contamination control of the space shuttle orbiter crew compartment[C], NASA, 1986: N88-10834.
- [2] Baugher, Charles R. Space Station Freedom toxic and reaction materials handling work shop: Past experience of Skylab mission[C], NASA, 1990: N91-15932.
- [3] Z L Zhu, S C Zhang, Y Lv, et al. Atomization of hydride with a low-temperature, atmospheric pressure dielectric barrier discharge and its application to arsenic speciation with atomic absorption spectrometry[J]. Anal Chem, 2006, 78: 865-872.
- [4] 丁军平, 周抗寒. 小型阵列质谱仪及其在载人航天中的应用 [J]. 航天医学与医学工程, 2004, 17: 256-260.
- [5] Na Na, Meng xia, Zhao Sichun, Zhang Chengdui, et al. Development of a dielectric barrier discharge ion source for ambient mass spectrometry[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2007, 18: 1859-1862.
- [6] InProcess Instrument. Operating Manual for Multicomponent Online Gas Analyser GAM 200, 2005
- [7] L Irma, M Franco, R Seraglia, et al. Quantitative applications of mass spectrometry[M]. New York: John Wiley & Sons, LTO, 2005.
- [8] 孙永进, 王宇, 赵吉明, 俞进, 刘伟伟. 载人航天器有害气体检测系统设计 [J]. 计算机测量与控制. 2013(04).
- [9] 李晓旭, 蒋公羽, 罗 婵, 等. 印刷电路板线性离子阱质谱仪 [J]. 质谱学报. 2008,12:223-224.
- [10] 罗 婵, 蒋公羽, 丁传凡. 一种全新的质量选择离子选择传输方式 [J]. 质谱学报, 2008,12: 225-226.