

卫星真空热试验污染物成分分析

焦子龙¹, 庞贺伟², 易忠¹, 杨东升¹, 臧卫国¹, 于钱¹

(1. 北京卫星环境工程研究所, 北京 100094; 2. 中国空间技术研究院, 北京 100094)

摘要: 在真空热试验过程中进行了污染物的采集及成分分析试验。利用污染采集板收集污染物, 丙酮溶液洗脱污染物, 气相色谱-质谱联用方法对污染物进行成分分析。确定了整星热试验和太阳电池板热试验中的主要污染物成分为硅氧烷和邻苯二甲酸酯, 并对两种污染物的影响进行了分析。

关键词: 分子污染; 真空热试验; 成分分析; 气相色谱-质谱方法

中图分类号: V416.4

文献标识码: A

文章编号: 1673-1379(2009)03-0240-04

DOI: 10.3969/j.issn.1673-1379.2009.03.010

1 概述

卫星大量应用非金属材料来减轻重量。在地面进行环境试验时, 环境模拟器和卫星上的非金属材料在真空试验环境下的放气过程会对卫星造成污染。当前我国进行真空热试验污染监测的主要工具是石英晶体微量天平和光学试片^[1], 使用这两种工具的监测方法偏重于污染总量监控及敏感表面的污染效应监控, 不足以反映污染物的完全信息; 若要更为准确地判断污染源以及有效地预估污染物对光学敏感表面的危害性, 还必须了解污染物的成分, 并在此基础上采取相应的防护措施。由于真空热试验过程中产生的污染物是含有许多物质的混合物, 成分极其复杂, 如何获得准确的成分信息并确定来源是污染研究的重要课题。

国内外在成分分析方面进行了很多研究, 如美国 NASA 戈达德空间飞行中心曾利用石英晶体微量天平、残余气体分析仪、气相色谱质谱连用仪 (GC/MS) 和傅立叶红外分光光度计 (FTIR) 对卫星真空热试验污染物成分进行定性和定量分析, 发现最常见的污染物为酯、脂肪烃和甲基硅酮^[2]。日本 NASDA 利用 FTIR 和 GC/MS 对两台环模器内的污染物进行了数次定性分析, 发现了酯和碳化化合物的存在, 硅树脂含量也比较多^[3]。韩国 KARI 利用 GC/MS 技术分析了 KAISTAT-4EM 烘烤试验过程中的污染物成分^[4]。

国内进行的污染物成分分析较少, 黄雁华等人利用飞行时间二次离子质谱分析了环境模拟器的样品, 获得了污染物形成历史的一些相关信息^[5]。臧卫国利用 QTGA 设备和残余气体分析仪进行材料成分特性识别的探索性研究^[6]。

我们利用气相色谱-质谱方法对卫星整星和部件真空热试验污染物成分进行了数次分析测试。本文将对测试结果进行分析总结。

2 分析方法

污染物收集及分析的基本过程是: 通过污染收集板吸附或脱脂棉擦拭, 对真空热试验污染物进行收集; 采用丙酮浸泡获得包含污染物的溶液, 然后进行色谱分析; 通过谱库检索、比对, 就可以确定污染物的主要成分。需进行定量分析时, 用对照物质配制一系列浓度的对照品溶液确定工作曲线, 求出斜率、截距。在完全相同的条件下, 准确进样与对照品溶液相同体积的样品溶液, 根据待测组分的信号, 从工作曲线上查出样品溶液的定量浓度。

真空热试验过程中采用了两种污染物采集装置: 不锈钢制采集板和石英玻璃板。不锈钢制采集板参照 ASTM E1235-95 标准^[7]制造, 为边长 30 cm 的正方形, 一侧有把手。石英玻璃板是自行研制的边长 7.5 cm、厚 1 mm、四角有孔的正方形。两种采集装置可根据污染物采集的需要放置。

收稿日期: 2008-09-21; 修回日期: 2008-10-25

基金项目: 总装备部装备预先研究项目

作者简介: 焦子龙 (1979-), 男, 博士研究生, 研究方向为航天器污染分析及控制。E-mail: jiaozilong@yahoo.com。

试验前应采用丙酮等溶剂对采集装置、试验用具进行清洗,直到清洗后的溶液进行色谱分析没有明显的谱峰出现。试验结束后将采集板取出,不锈钢制采集板用蘸有丙酮等溶剂的脱脂棉擦拭两遍,然后将脱脂棉用丙酮等溶剂浸泡 24 h。石英玻璃板则可直接用丙酮等溶剂浸泡 24 h。最后对浸泡后的溶液进行色谱分析。注意操作过程中应避免引入除试验过程采集的污染物以外的物质,溶剂纯度应不低于色谱纯。

大多数时候由于安装条件受限,污染物采集装置并不能直接安装在卫星敏感表面附近,因此还采用了擦拭取样(wipe sampling)的方法,即采用脱脂棉蘸酒精或丙酮等有机溶剂,借助镊子对感兴趣部位进行擦拭。然后将脱脂棉用丙酮等有机溶剂浸泡 24 h。

色谱分析仪器为安捷伦 7890/5975 气相色谱质谱连用仪,色谱柱型号 DB-5MS 石英毛细管柱,30 m×0.25 mm×0.25 μm。

色谱分析条件:进样器温度 280℃,不分流进样。程序升温条件:40℃,保持 2 min,以 5℃/min 的速度升温至 80℃,再以 10℃/min 的速度升温至 300℃,保持 20 min;扫描质量数范围为 40~500。

3 结果分析及比较

色谱部分的结果是总离子流随时间变化而变化,因此,直观上看,色谱图上纵坐标值较大的谱峰为主要的成分,而其质谱图检索标准谱库会得到成分信息及表示该质谱图与标准谱图相似程度的数值。通过该信息及其他资料可确定污染物成分。

3.1 背景污染物分析

试验前对色谱纯丙酮、脱脂棉浸泡于丙酮的溶液均进行分析,以确定丙酮和脱脂棉引入的背景污染物及对分析的影响。通过分析发现,色谱纯丙酮中含有的主要杂质为 4-甲基-3-戊烯-2-酮、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、 α -甲基苯乙烯等,这些杂质含量都很小,且与航天器真空热试验常见污染物不同,对航天器污染物成分分析基本没有影响。脱脂棉主要成分如表 1 所示,扣除色谱纯丙酮溶

液引入的杂质。

表 1 脱脂棉的主要成分
Table 1 The main components of absorbent cotton

保留时间/min	成分
37.987	邻苯二甲酸二异丁酯
39.873	邻苯二甲酸二丁酯
40.422	十六烷酸乙酯
43.706/43.984	亚麻酸乙酯
43.808	十八烯酸乙酯
44.284	硬脂酸乙酯

由表 1 可知,脱脂棉中包含有较多的酯类化合物,其中邻苯二甲酸二异丁酯和邻苯二甲酸二丁酯在航天器污染物中经常出现,因此脱脂棉会给污染物的分析带来一定影响。

3.2 试验污染物成分分析

在 KM4、KM6、KM3B 等环模器中进行了 4 次整星、2 次太阳电池板(SA)真空热试验污染物的色谱分析。根据试验特点采用的取样方法包括不锈钢采集板取样、石英玻璃板取样、擦拭取样等。典型色谱图如图 1~图 2 所示(其他测试结果与此类似)。

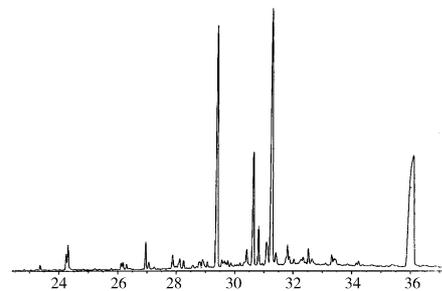


图 1 某卫星在 KM4 设备中真空热试验污染物色谱图
Fig. 1 Chromatograph of contaminants of a satellite TVT in KM4 chamber

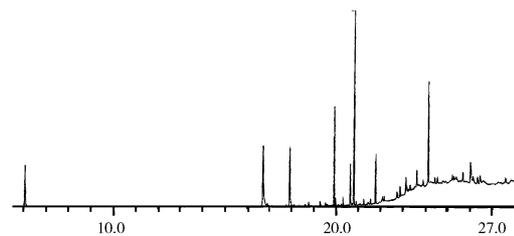


图 2 某卫星太阳电池板在 KM3B 设备中真空热试验污染物色谱图
Fig. 2 Chromatograph of contaminants of a solar array TVT in KM3B chamber

根据色谱峰对应的质谱图可对其所代表的物

质定性。这主要通过计算机软件自动与标准谱图进行比对完成。但是标准谱图数量有限,有时还需要查找其他文献资料并结合被试件材料属性对质谱图进行分析。例如,对于图2样品色质谱图进行分析,通过与国外文献数据^[8]对比分析,发现保留时间为19.892 min、20.775 min、21.750 min的三个色谱峰代表甲基苯基硅氧烷,但分子式尚不能确定。实际上,太阳能电池板在制造过程中大量使用有机材料,主要是基板使用的环氧树脂类粘结剂和太阳能电池片粘胶所用的PTV胶。环氧树脂类材料主要放气产物为酚类,典型如双酚;RTV胶主要放气产物为甲基苯基硅氧烷。因此图2中甲基苯基硅氧烷这种污染物极有可能来源于太阳能电池片用粘结剂。

通过分析,最终确定了污染物中最有可能包含的含量较大的成分,其结果如表2所示。

表2 污染物成分分析结果

Table 2 Results of test contaminant composition analysis

序号	物质名称	出现次数
1	邻苯二甲酸二辛酯	1
2	邻苯二甲酸二丁酯	1
3	邻苯二甲酸二异辛酯	4
4	癸二酸二辛酯	1
5	甲基苯基硅氧烷	1
6	三甲基五苯基三硅氧烷	1
7	十八甲基环壬硅氧烷	4

3.3 空间模拟器残留污染物分析

为了解空间模拟器热沉上残留污染物的成分,在某型号太阳能电池板真空热试验结束后对KM3B筒体热沉进行擦拭取样,擦拭面积约100 cm²。样品的色谱图如图3所示,成分分析结果如表3所示(表中仅列出主要污染物)。

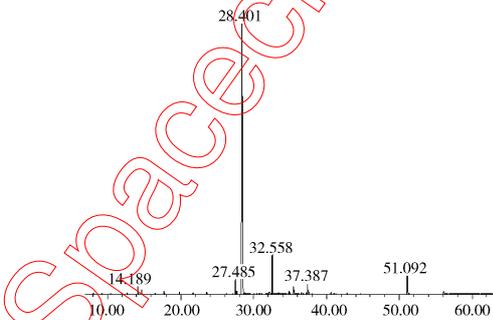


图3 KM3筒体热沉污染物色谱图

Fig. 3 Chromatograph of contaminants on KM3 cylinder heat sink

表3 试验前热沉污染物成分

Table 3 Composition analysis of heat sink before TVT

保留时间/min	物质名称	位置
14.17	未知	侧门
41.02/43.09/44.10	未知	
45.78/48.27/50.60	十八甲基环壬硅氧烷	侧门筒壁
47.11/49.91	未知	
50.455	邻苯二甲酸二异辛酯	
52.79	十六甲基七硅氧烷	
36.917/40.14/54.89	十八甲基环壬硅氧烷	筒壁
38.27	未知	
52.975	四苯基三甲基二硅氧烷	
54.14	未知	
57.32	十四甲基六硅氧烷	

3.4 主要污染物及其影响

根据表2和表3的结果可以看出,主要的污染物是邻苯二甲酸酯(phthalate)类和硅氧烷(siloxane)类。与文献[2]、[3]的分析一致。

邻苯二甲酸酯作为增塑剂,在电缆、塑料等材料中使用极为广泛。而王鹄等人进行的研究^[9]表明,邻苯二甲酸酯对光学试片透过率影响较大。因此,值得进行该类成分的定量分析。但是由于增塑剂使用广泛,对这种污染源的鉴别、控制存在很大困难。

硅氧烷来源于粘结剂、热控涂层、漆等材料。硅氧烷污染物在真空紫外辐照作用下会加速沉积,且在敏感表面形成的污染膜会变暗。污染物在原子氧暴露条件下,能够很容易得转化成无机硅,从而牢固地“粘”在敏感表面,对表面光学性能造成严重影响。

4 结束语

通过对整星及太阳能电池板真空热试验中的污染物进行色质谱测试,确定了主要的污染物是邻苯二甲酸酯类和硅氧烷类成分。对太阳能电池板热试验主要污染物甲基苯基硅氧烷,分析其来源为太阳能电池片所用粘结剂。

建议在所有整星和污染敏感部件真空热试验过程中进行污染物收集及成分分析,这项工作积累的数据及分析结果将对了解热试验过程中污染环境及污染对卫星的影响有重要意义。

在现有工作的基础上,我们拟开展下述工作:

(1) 现有取样及分析方法的改进

为避免脱脂棉中的成分对污染物定性、定量

分析的影响, 经过调研选取了杜邦公司的 Sontara 洁净间擦拭布, 它的可溶物含量及杂质含量都极低。

由于污染物成分复杂, 因此有机溶剂的选择对成分分析也很重要。不同研究者采用了不同的溶剂, 如 75%三氯乙烷+25%乙醇、正己烷、异丙醇等, 因此有必要对其效率进行试验对比分析。

(2) 污染物成分的定量分析

邻苯二甲酸酯类和硅酮类成分沸点一般高于 150℃, 会永久吸附在产品和设备表面。因此, 需要对其进行定量分析。通过定量信息可以获得总的污染效应影响, 还可以间接确定污染源的定量信息, 这对准确估计性能退化及污染控制提供很大帮助。定量分析的关键在于标样选择, 拟选择 DC-200 硅油及邻苯二甲酸二辛酯作为标样进行定量分析。

(3) 建立材料污染物谱库

通过软件技术, 可以将污染物单个成分的质谱与星、船常用空间材料的质谱检索数据进行对比、判别, 最后确定该成分是由哪几种材料释出的。因此, 建立空间材料的色质谱数据库是十分必要的。通过调研, 选取了 ThermoFisher 公司的 GRAMS 软件包作为谱库数据管理工具, 数据整理工作正在进行当中。

参考文献 (References)

- [1] QJ2321—1992, 卫星真空热试验污染控制方法[S]. 北京: 中国航天标准化研究所, 1992: 9
- [2] Chen P, et al. Statistical evaluation of molecular contamination during spacecraft thermal vacuum test[C]// Proc of 20th Space Simulation Conference. Annapolis: National Aeronautics and Space Administration, 1998
- [3] Saruwatari H, Saitoh M, Saegusa H. Results of contamination measurement in space simulation chambers at NASDA[C]//Proc of 4th International Symposium on Environmental Testing for Space Programmes. Noordwijk: European Space Agency, 2001
- [4] Cho Hyokjin, et al. Measurement of molecular contamination for satellites using a quartz crystal microbalance[J]. Journal of EST, 2004, 47(1): 232-237
- [5] 黄雁华, 等. 用当代飞行时间二次离子质谱分析航天器污染[J], 真空科学与技术学报, 2006, 26(5): 348-352
- [6] 臧卫国. 材料成分特性识别的探索性研究[C]//航天空间环境工程信息网 2005 年度学术讨论会. 昆明: 中国宇航学会, 2005
- [7] ASTM E1235-1995, Standard test method for gravimetric determination of nonvolatile residue in environmentally controlled areas for spacecraft[S]. USA: ASTM, 1995: 1-12
- [8] Wilkins R G. A quadrupole mass filter for molecular beam detection, AD0772473[R], 1972
- [9] 王鷗, 等. 星用非金属材料出气物成分及污染光学测试分析[J], 航天器环境工程, 2005, 22(5): 295-299

知识链接

航天器真空热试验污染检测的得力助手

北京卫星环境工程研究所的空间磁环境试验研究室最近引进 1 台紫外可见分光光度计。它是一台用于测量光学透过率的仪器, 采用单色器和聚焦凹面光栅。凹面衍射光栅能够同时汇聚和分光, 可以减弱光学系统中镜子的作用, 从而减少光损失和像差, 得到高效的光学系统。

该分光光度计有较宽的光谱范围和较高的光谱测量精度, 光谱范围 190~900 nm, 光谱测量精度±0.1 nm; 光谱宽度分为 6 步, 依次为 0.1 nm、0.5 nm、1 nm、2 nm、4 nm 和 5 nm。分光光度计的配套软件可以实现测试曲线跟踪、擦除、数据打印、样品数据擦除、统计计算、设定校正因子等功能, 界面操作方便。

紫外可见分光光度计在工程上可应用于真空热试验污染检测试验中玻璃试片透过率损失的定量分析, 从而大大提高试片透过率测试精度, 缩短测试时间, 提升真空热试验污染检测能力。

(院小雪 供稿)