

质谱仪在深空探测中的应用

周志权¹, 吕浩¹, 张栋¹, 陈焕文², 赵占锋^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学(威海), 信息工程研究所, 山东 威海 264209;

2. 质谱科学与仪器江西省 2011 协同创新中心, 江西 南昌 330013)

摘要: 深空探测是对太阳系、银河系乃至宇宙空间的探测活动。质谱仪在深空探测活动中起着重要的作用。本研究首先介绍了各国探测器的探测任务, 以及有效载荷中质谱仪的质量、体积、功耗、质量探测范围和分辨率等主要参数; 然后, 进一步分析了每种质谱仪的离子源类型、质量分析器类型和针对特殊任务做的改进; 最后, 通过比较各种类型质谱仪的性能, 对质谱仪在今后深空探测任务中的应用前景进行了展望。

关键词: 深空探测; 质谱仪; 离子源; 质量分析器

中图分类号: O657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2015)06-0492-14

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2015.0029

Application of Mass Spectrometer in Deep-Space Exploration

ZHOU Zhi-quan¹, LV Hao¹, ZHANG Dong¹, CHEN Huan-wen², ZHAO Zhan-feng^{1,2}

(1. *Institute of Information Engineering, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China;*

2. *Jiangxi Province 2011 Collaboration and Innovation Center for Mass Spectrometry and Instrumentation, Nanchang 330013, China*)

Abstract: Deep-space exploration is exploration activity of the solar system, the galaxy system and the space. Mass spectrometer plays an important role in deep-space exploration activities. Firstly, besides the mission of the probe in different countries, the main parameters of the mass spectrometer in the payload, like mass, volume, power, mass range and mass resolution were introduced. Then the ion sources, mass analyzers of every type of the mass spectrometer and also the improvements for the special missions were analyzed. Finally, through comparing with the performance of different types of mass spectrometers, the prospect of mass spectrometers applied in future deep space-exploration was discussed.

Key words: deep-space exploration; mass spectrometer; ion source; mass analyzer

收稿日期: 2015-01-08; 修回日期: 2015-02-17

作者简介: 周志权(1973—), 男(汉族), 辽宁开原人, 教授, 从事质谱仪器研制和信号处理等研究。E-mail: zzq@hitwh.edu.cn

通信作者: 赵占锋(1980—), 男(汉族), 河北辛集人, 副教授, 从事质谱仪器研制和信号处理等研究。

E-mail: zhaozhanfeng@hitwh.edu.cn

网络出版时间: 2015-06-02; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20150602.0851.003.html>

随着科学技术的不断发展,人类寻找地球以外的能源和生存空间的活动越来越频繁。从20世纪50年代末,美、苏就开始了深空探测的活动。进入21世纪后,各国纷纷掀起了深空探测的热潮。美国、欧洲、中国、日本以及印度等都制定了宏伟的深空探测计划^[1-3],并作为航天领域重点发展的项目之一。

深空探测的一个主要任务是对地球以外的星体进行勘测,用以解释地球的起源和演变。质谱仪是一种根据离子质荷比来对物质进行检测的分析仪器,在外星体大气和土壤成分分析中发挥着重大作用^[4]。通过质谱仪分析出的大气组分和浓度信息是行星起源的重要参考;同位素分析结果可作为太阳系形成过程的理论依据;而通过检测土壤中的有机物可以得到外星生命存在的证据。

1 用于空间探测的质谱仪

磁质谱仪、射频质谱仪、飞行时间质谱仪、单极质谱仪、四极杆质谱仪、气相色谱-质谱联用仪等都被用于空间探测任务中。

磁质谱仪是根据带电离子在同一磁场所受洛伦兹力不同而实现离子分离的一种质谱仪器^[5]。1963年,美国发射的探险者17号搭载了两个相同的双聚焦磁质谱仪,用于测量地球上层大气中某些中性粒子浓度^[6]。

单极质谱仪是利用带电离子在射频场中受电场力不同而进行离子分离的一种质谱仪器^[7]。1967年西德利用单极空间质谱仪测量了200 km高空处大气的主要成分和氦等极微量成分^[8]。

射频质谱仪是离子通过与RF场共振获得不同的能量而实现分离的一种质谱仪器,由Bennett发明,而后前苏联科学家将其改进成三段式^[9-10]。1973年,前苏联发射的火星6号搭载一台三段式Bennett质量分析器,用于研究火星表面及大气成分、结构和性质等^[11]。

飞行时间质谱仪是根据相同能量的离子在无场漂移管中飞行时间的长短来实现离子分离的一种质谱仪器^[12]。1984年,前苏联发射的维加号搭载了一台飞行时间质谱仪,用于检测哈雷彗星大气中尘埃的成分^[13]。

四极杆质谱仪是根据带电离子在四极场中运动轨迹的稳定性来实现分离的一种质谱仪

器。1973年,美国发射的探险者C上搭载了一台双曲型四极杆质谱仪,用于实时测量地球上层大气中粒子浓度的空间分布和变化^[14]。

气相色谱-质谱联用仪是将气相色谱仪与质谱仪联合使用进行分析的仪器。1976年,美国发射的海盗号搭载了一台气相色谱-质谱联用仪,用于对火星大气及土壤进行检测^[15]。

射频质谱仪重量轻、体积小,但灵敏度和分辨率欠佳,最初只有少数的几个国家(如前苏联)使用,后来被逐渐弃用;磁质谱仪结构简单、工作稳定、质量分辨率好、数据可靠,但磁铁比较重,可能会出现漏磁的现象;单极质谱仪只利用四极射频场的一部分,有利于减少功率消耗、简化仪器结构,且分辨率较高、质量数范围较宽,不会出现漏磁现象^[8],但是灵敏度低,对此俄罗斯科学家已进行了改进,北京航天医学工程研究所也对单极质谱仪进行了比较深入的研究,目前正致力于将单极质谱仪应用到空间站和飞船等密闭环境进行气体成分的测量^[7];飞行时间质谱仪具有测定快速、质量定标可靠、电极对准要求不高、防震效果好等优点;四极杆质谱仪质量轻、分辨率好,可在较恶劣的真空条件下工作^[8],且无漏磁现象;气相色谱-质谱联用仪结合了色谱的分离效率高、定量准确和质谱的选择性高、鉴别能力强的优点,具有广泛的应用领域^[16]。

2 各国历年深空探测任务

质谱仪器第一次应用于太空活动是在20世纪50年代末期,采用的是Bennett射频质谱仪,用于研究低电离层成分和粒子数密度^[17]。后来,美、苏陆续开展了一系列深空探测活动,如“阿波罗”号、“月球”号、“火星”号等。但在探测初期,主要任务是获取星体表面照片,寻找合适的着陆点,研究星体表面和大气的成分、温度、结构,以及宇宙射线、微流星体碰撞、磁场的信息等。飞行器搭载的仪器多为照相机、红外光谱仪、辐射计和紫外光谱仪等,鲜见质谱仪。直到20世纪70年代,不同类型的质谱仪才大量出现在各国的深空探测任务中^[18-21]。

2.1 阿波罗15号

为了探测月球大气的成分和分布情况,阿波罗15号于1971年7月26日搭载多检测器的扇形磁场质谱仪飞向月球。该质谱仪安装在

一个可以伸缩的机械臂上,这使得质谱仪能对离飞船 7.3 m 处的物质进行检测。整个质谱仪为 30 cm×32 cm×23 cm 的长方体,质量为 11 kg^[17,22],其工作原理示于图 1。

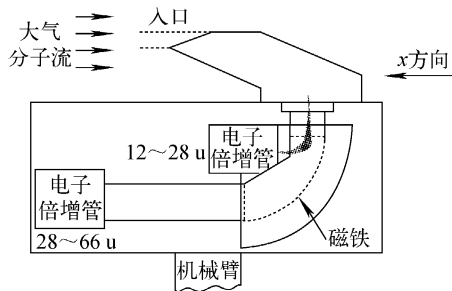


图1 阿波罗15号搭载的质谱仪工作原理

Fig. 1 Principle of mass spectrometer aboard Apollo 15

图1的右上方为质谱仪的离子源,采用电子轰击源(EI源)结构。离子源两侧安装有钨丝,通过控制电路加热钨丝使样品电离。同时,为了在飞行期间除去离子源中的气体,离子源两侧安装了由陶瓷器件组成的加热器,可以使离子源在15 min 内的温度达到 300 °C,以快速蒸发气体。图1的中间部分为单聚焦的永磁体质量分析器,2个检测器可以同时检测质量范围为 12~28 u 和 28~66 u 的离子^[17,22]。

该质谱仪检测到的大部分气体都是阿波罗飞船舱内的,但是检测到的²⁰Ne是飞船舱外的。检测到的²⁰Ne含量只是其预期含量的1/3,这是由太阳风捕获气体造成的^[23]。在之后发射的阿波罗16号探测器上也搭载了同种结构的质谱仪。

2.2 阿波罗17号

阿波罗15号和16号上的质谱仪对所有气体的总浓度进行了检测,但是并没有对月球大气中主要气体的各自浓度进行测量^[24]。阿波罗17号搭载了一台小型磁偏转质谱仪用于检测月球大气,并于1972年12月成功发射。

该小型质谱仪采用EI源作为电离源,灯丝为两根铯钨丝,对应2个发射模式:在固定模式下,电子能量为70 eV;在转换模式下,电子能量有70、27、20、18 eV可供选择。被EI源电离的离子经过离子传输透镜后进入质量分析器,质量分析器采用磁偏转型。该质谱仪有3个检测器,对应3个不同的质量范围:第1个检测器

检测低质量(1~4 u)离子,轨道半径为1.21 cm;第2个检测器检测中间质量(12~48 u)离子,轨道半径为4.2 cm;第3个检测器检测高质量(27.4~110 u)离子,轨道半径为6.35 cm。整个质谱仪的质量为9.1 kg,体积为17 cm×32 cm×34 cm^[25],其工作原理示于图2。

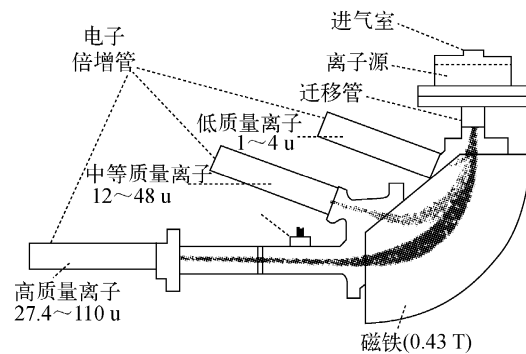


图2 阿波罗17号搭载的质谱仪工作原理

Fig. 2 Principle of mass spectrometer aboard Apollo 17

阿波罗17号上的磁偏转质谱仪对月球大气中的主要成分进行了检测,证明了月球大气中存在氦气、氖气和氩气,同时还可能存在分子氧^[26]。

2.3 火星海盗号探测器

在阿波罗飞船搭载的质谱仪对月球大气进行成功检测后,美国宇航局(NASA)开始将目光转向了火星。海盗1号和海盗2号火星探测器分别于1976年6月和9月到达火星表面,2个探测器上搭载了同一结构的气相色谱-质谱联用仪,它不仅能够对火星大气进行检测,还能对火星土壤中的有机物进行检测,从而证明外星生命存在的可能性^[4]。整个质谱仪的工作原理示于图3。

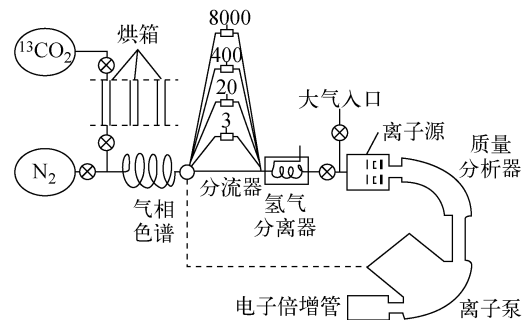


图3 海盗号搭载的质谱仪工作原理

Fig. 3 Principle of mass spectrometer aboard Viking

整个 GC/MS 仪器的体积为 $27.5\text{ cm} \times 33\text{ cm} \times 25\text{ cm}$, 质量为 10.4 kg ; 离子源采用 EI 源; 质量分析器为尼尔-约翰逊结构的双聚焦磁偏转分析器, 即 90° 电场偏转加 -90° 磁场偏转的结构^[15]; 质谱仪的质量检测范围为 $1 \sim 230\text{ u}$ 。海盗号上的 GC/MS 检测到火星大气成分主要为 CO_2 , 并有少量的 N_2 和 Ar , 但没有检测到有机物的存在^[17], 也有科学家指出 GC/MS 存在设计缺陷^[27], 所以才导致没有发现火星生命。

2.4 金星先驱者号探测器

从 20 世纪 60 年代开始, 美、苏两国开始实施金星太空探测任务, 慢慢地揭开了金星表面的神秘面纱。1978 年, 美国发射了先驱者号金星探测器, 以了解金星表面的大气化学成分, 其探测器上搭载了多种类型的质谱仪^[17]。

第一种是双曲面四极质谱仪, 采用 EI 源, 仪器的质量为 3.81 kg , 平均功耗为 12 W , 质量扫描范围为 $1 \sim 64\text{ u}$ ^[4,28], 其结构示于图 4。目的是为了研究金星的高层大气 ($140 \sim 300\text{ km}$ 高度处) 中一氧化碳、二氧化碳、原子和分子氮、原子氧和氦等组分。

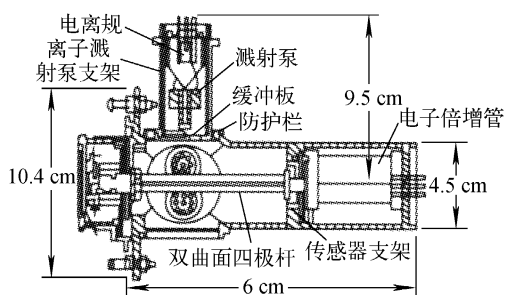


图 4 先驱者号高层大气探测质谱仪的结构
Fig. 4 Structure of upper atmosphere MS aboard Pioneer Venus

为了对金星 62 km 以下的大气进行探测, 在探测器的有效载荷中还包含一台采用 EI 电离源的磁偏转质谱仪, 其质量扫描范围为 $1 \sim 208\text{ u}$, 有 2 个检测通道, 低质量通道的范围是 $1 \sim 16\text{ u}$, 高质量通道的范围是 $15 \sim 208\text{ u}$ ^[29-30], 其工作原理示于图 5。该磁偏转质谱仪对二氧化碳的检测灵敏度达到 1×10^{-6} , 检测到金星大气约含 $96\% \text{ CO}_2$ 和 $4\% \text{ N}_2$ 以及比地球上多很多的 Ar , 同时发现 $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ 也较高^[4]。

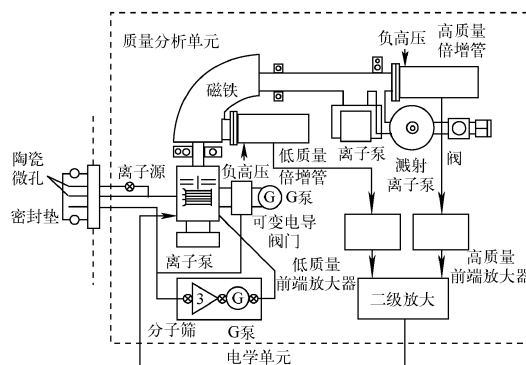


图 5 金星先驱者号上的低层大气质谱仪原理图
Fig. 5 Principle of lower atmosphere MS aboard Pioneer Venus

2.5 木星伽利略号探测器

利用质谱仪成功探测了月球、火星和金星之后, 伽利略号作为美国宇航局第一个专用于探测木星的探测器, 于 1989 年从“亚特兰蒂斯”号航天飞机上成功发射, 并于 1995 年 12 月抵达环木星轨道。

该探测器上搭载了一台四极杆质谱仪, 用于探测木星大气的同位素成分和物理状态, 其实物示于图 6。整个质谱仪的外壳采用钛合金制作, 质量为 13.2 kg , 平均功耗为 13 W , 质量扫描范围为 $2 \sim 150\text{ u}$, 动态范围为 1×10^8 ^[12]。

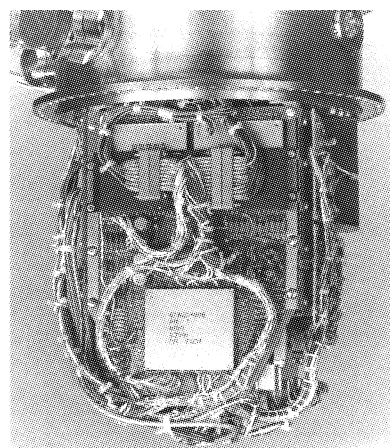


图 6 伽利略号上的质谱仪
Fig. 6 Mass spectrometer aboard Galileo

该质谱仪的离子源采用双灯丝 EI 源, 可供选择的电子轰击能量为 $75, 25, 15\text{ eV}$; 四极杆半径为 0.5 cm , 长度为 15 cm ; 射频频率为 2.83 MHz 和 1.83 MHz , 分别对应的质量扫描

范围为 2~19 u 和 20~150 u^[31]。

该质谱仪也对³He/⁴He、D/H、¹³C/¹²C、²⁰Ne/²²Ne、³⁸Ar/³⁶Ar 以及 Kr 和 Xe 等同位素比值进行了测定^[32]。

2.6 土星卡西尼号探测器

卡西尼-惠更斯号是美国国家航空航天局、欧洲航天局和意大利航天局共同合作的项目,于 1997 年 10 月 15 日发射,主要任务是对土星系进行空间探测,确定土星主要区域的中性分子和低能离子的组成及密度^[33]。

卡西尼号上携带了一台离子和中性粒子质谱仪(INMS),用于探测土星附近的离子和中性粒子。质谱仪的原理图和实物图分别示于图 7^[28]和图 8^[33]。

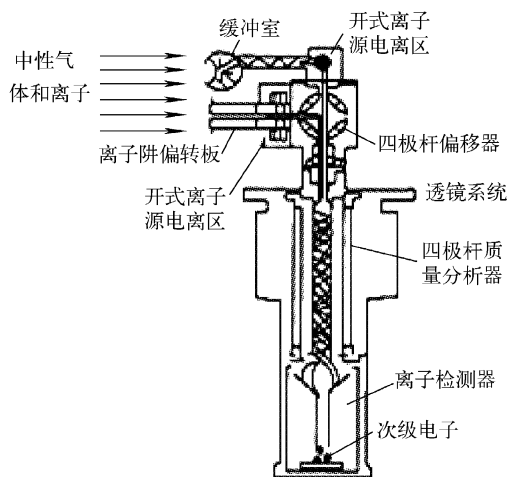


图 7 卡西尼号上的质谱仪原理图

Fig. 7 Schematics of MS aboard Cassini

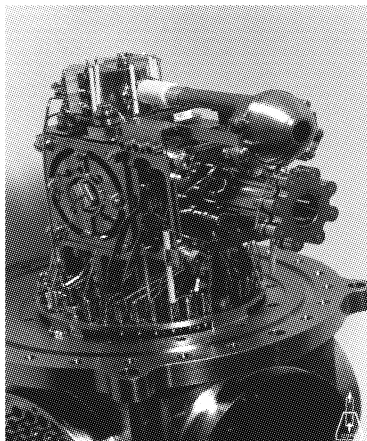


图 8 卡西尼号上的质谱仪

Fig. 8 Mass spectrometer aboard Cassini

该质谱仪的离子源采用 EI 源,且有两种工作模式:用来检测中性粒子的闭源模式;用来检测比较活泼离子的开源模式^[34]。开源模式下的电子轰击能量为 25 eV 和 70 eV,闭源模式下的电子轰击能量为 27 eV 和 71 eV。质量分析器为四极杆,半径为 0.5 cm,长度为 10 cm,射频频率为 1.64 MHz 和 3.57 MHz,对应的质量扫描范围分别为 1~8 u 和 12~99 u^[33-34]。

整个仪器的体积为 20.3 cm×42.2 cm×36.5 cm,质量为 10.28 kg。中性粒子模式、离子模式和睡眠状况下的平均功耗分别为 23.3、20.9 和 13.1 W^[33]。

2.7 土卫六惠更斯号探测器

作为卡西尼号的子飞船,惠更斯号于 1997 年 10 月随卡西尼号发射升空,并于 2004 年 12 月 25 日脱离母船,飞向土卫六以完成它的使命。

惠更斯探测器上携带了 6 套科学仪器,其中的气相层析质谱仪是一台气相色谱与四极杆质谱仪联用的设备。质谱仪的离子源采用 5 个 EI 源,灯丝为铯钨丝,并且通过一个四极杆透镜开关决定哪个 EI 源连接到四极杆质量分析器上,可选择的电子束能量为 25 eV 和 70 eV;质量分析器采用双曲面杆结构,实物图示于图 9^[15];检测器利用了 2 个电子倍增管,在脉冲技术模式和模拟电流模式下工作^[35-36]。

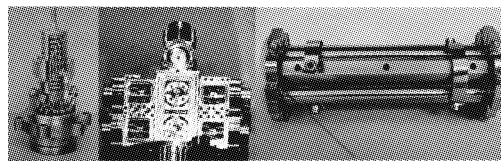


图 9 惠更斯号上的质谱仪离子源和质量分析器

Fig. 9 Ion source and mass analyzer of mass spectrometer aboard Huygens

该质谱仪的主要任务是探测土卫六从地表到 176 km 高空的大气组成。质谱仪的质量为 17.3 kg,平均功耗为 28 W,质量扫描范围为 2~141 u,动态范围大于 10⁸。装配好的质谱仪为圆柱形,直径为 198 mm,高度为 470 mm,实物图示于图 10^[35]。

2.8 日本希望号火星探测器

日本希望号(Nozomi,原名 Planet B)火星探测器于 1998 年 7 月 3 日发射升空,是日本第

一个火星探测器,这使日本成为世界上第3个发射火星探测器的国家。探测器计划探测火星的上部大气层和电离层,重点研究太阳风的影响,并向地球传送考察图像。

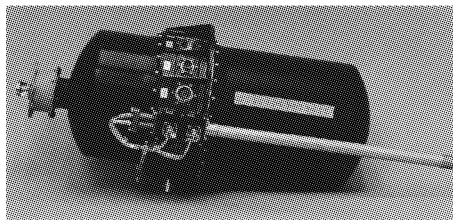


图 10 惠更斯号上的质谱仪

Fig. 10 Mass spectrometer aboard Huygens

该探测器上携带了一台中性气体质谱仪(NMS)^[37],是金星先驱号上质谱仪的修改版本。该质谱仪采用双频四极杆质量分析器,质量约为2.8 kg,平均功率为7.4 W,其形状为圆柱形,直径为15 cm,长度为33.7 cm。

质谱仪的离子源为EI源,有2种电子轰击能量,分别为25 eV和75 eV,离子源有开源和闭源2种工作模式,其功能与先驱者号上的高层大气质谱仪相同;四极杆质量分析器为双曲面型,其半径为0.2 cm,长度为7.7 cm,射频频率为3.25 MHz和4.85 MHz,质量扫描范围为1~60 u;检测器为2个电子倍增管,在脉冲计数模式下工作。

虽然由于种种原因,希望号最终没能完成它的使命,但其上搭载的质谱仪对日本以及其他国家的深空探测任务提供了重要参考。

2.9 美国星尘号火星探测器

除了对内太阳系探测外,科学界对外太阳系的星体也越来越感兴趣。星尘号于1999年2月7日发射升空;2011年2月15日飞抵坦普尔一号彗星进行考察;2011年3月24日主探测器耗尽燃料,关闭发射器。

在其携带的有效载荷中,彗星和星际尘埃分析仪(CIDA)^[38]拦截灰尘,并向地球传回实时分析数据。该仪器位于星尘号飞船的下方,由入口、接收靶、离子提取器、飞行时间质谱仪和离子检测器组成,其核心为飞行时间质谱仪,实物图示于图11。入口处带有隔板,防止太阳光进入并在检测器处引起背景噪声;接收靶的材料可以

是银或者其他重金属,面积为50 cm²。

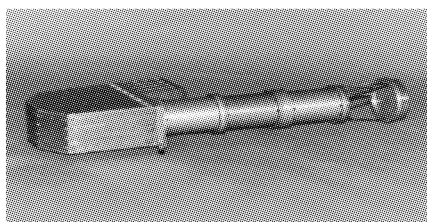


图 11 星尘号上的彗星和星际尘埃分析仪

Fig. 11 CIDA aboard Stardust

实际工作中,灰尘颗粒与靶相碰撞而被检测,带电栅格提取离子,离子在弯曲的管状飞行时间质谱仪中运动,通过测量它们的到达时间来确定离子的质量。该仪器在1~150 u质量范围内的灵敏度较高。

另外,乔托号以及维加号上搭载的是相同的尘埃分析仪,用来获取哈雷彗星上单颗粒的化学组成数据。

2.10 彗星罗塞塔号探测器

进入21世纪以后,各国的航天活动更加频繁。2004年3月2日,欧空局发射了罗塞塔彗星探测器,该探测器将近距离绕彗星运行,并投放一个菲莱登陆器;2014年11月13日,菲莱登陆器成功登陆“丘留莫夫-格拉西缅科”彗星,进而探测有关太阳系形成和生命起源的信息。其中,探测器和登陆器上分别携带了3台和2台质谱仪。

轨道器上的彗星次级粒子质量分析器(COSIMA)^[39-40]的核心为飞行时间质谱仪,基于次级粒子质谱分析方法,可以现场分析彗星颗粒的元素成分和核心元素的同位素组成。该仪器的质量探测范围为1~3 500 u,对于100 u离子,质量分辨率大于2 000。整个仪器的质量为19.8 kg,实物图示于图12。

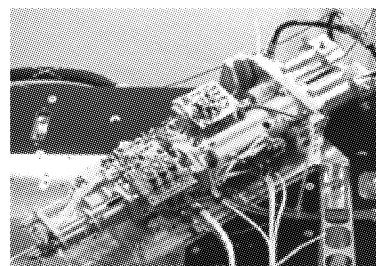


图 12 罗塞塔号轨道器上的飞行时间质谱仪

Fig. 12 TOF MS aboard Rosetta orbiter

轨道器上的另一台质量分析器为离子中心分子轨道质谱分析仪(ROSINA)^[39,41],用于分析彗星的大气和电离层组成,同时也是在乔托号之后,首次现场分析彗星表面的挥发性物质。该仪器中有2台质谱仪,分别是质量探测范围为12~150 u和1~350 u的双聚焦磁质谱仪和反射式飞行时间质谱仪,实物图示于图13和图14。

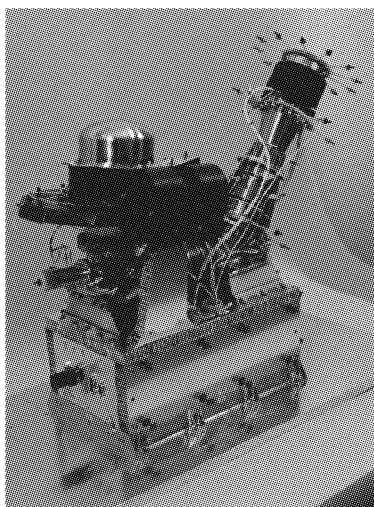


图13 罗塞塔号轨道器上的双聚焦磁质谱仪
Fig. 13 DFMS aboard Rosetta orbiter

其中,双聚焦磁质谱仪的体积为63 cm×63 cm×26 cm,质量为16.2 kg,平均功耗为19 W,质量分辨率可达3 000;反射式飞行时间质谱仪的体积为114 cm×38 cm×24 cm,质量为14.7 kg,分辨率大于500,功耗为24 W。

登陆器上有一个彗星采样及成分分析(COSAC)系统,用于现场检测彗星表面及彗核中的化学成分和同位素组成,并通过化学成分来确定负载有机物。COSAC中有一台飞行时间质谱仪^[39,42],常与气相色谱仪联合使用。

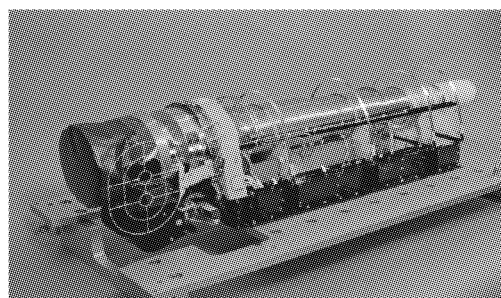
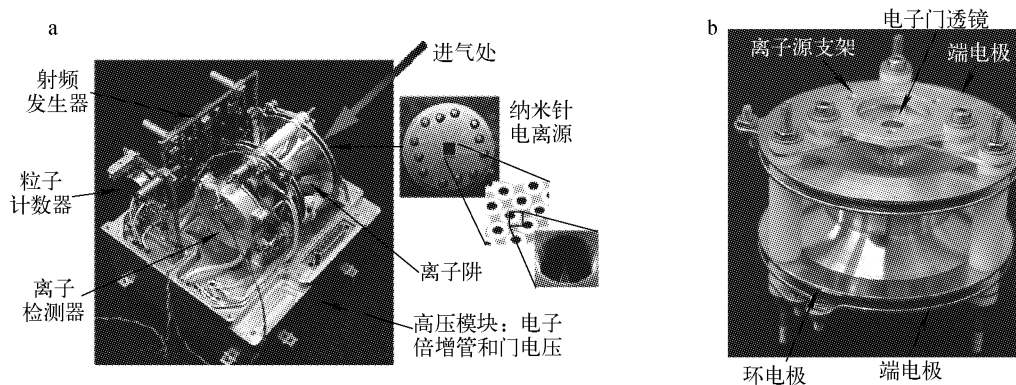


图14 罗塞塔号轨道器上的反射式飞行时间质谱仪
Fig. 14 RTOF-MS aboard Rosetta orbiter

登陆器上还有一台进化气体分析器(MODULUS Ptolemy)^[39],用于探测彗核表面C、N、O、H的同位素信息,其核心为与气相色谱仪联用的离子阱质谱仪,结构示于图15。该质谱仪的总质量为4.5 kg,体积为8 cm×10 cm×5.5 cm,离子阱为双曲线型,其中, $r_0 = 0.8$ cm, $2z_0 = 1.13$ cm,射频工作频率为0.6 MHz,扫描电压为25~300 V_{0-pk},质量检测范围为12~150 u。为了延长电离源的寿命,采用一种纳米针(Nanotips)结构,即3×2排列的6组纳米针,每组有40×40个纳米针,比灯丝的寿命要长很多。



注:a. 离子阱质谱仪及其相关电路;b. 离子阱质量分析器示意图

图15 罗塞塔号登陆器上的离子阱质谱仪的结构示意图

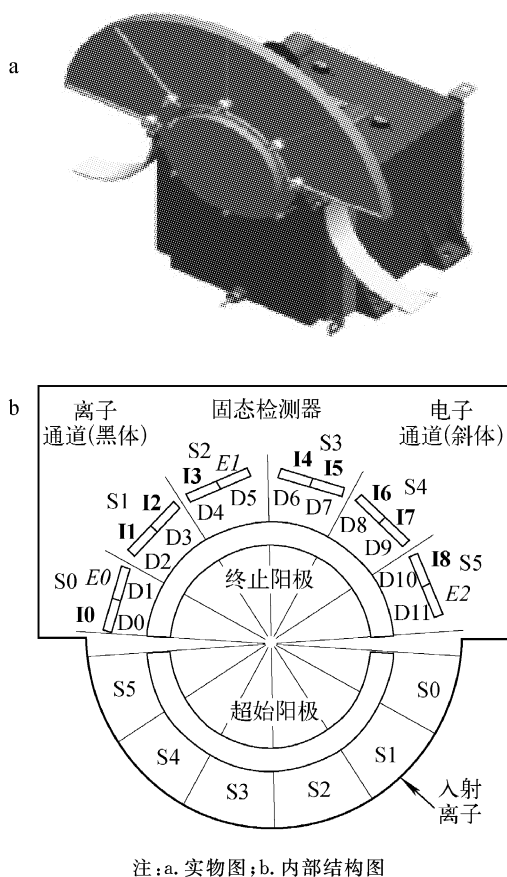
Fig. 15 Structure of IT MS aboard Rosetta lander

2.11 新视野号探测器

新视野号是美国国家航天局针对冥王星、冥卫一等柯伊伯带天体进行考察的探测器,于2006年1月19日发射,预计在2015年7月14日进行冥王星系统的飞越。

在飞船上搭载的7种科学仪器中,高能离子质谱仪(PEPSSI)是由John Hopkins大学应用物理实验室研制的^[43-44]。搭载PEPSSI的第一个目的是研究冥王星的中性大气层性质及其逃逸速率;第二个目的是研究冥王星的电离层特性以及与太阳风的相互作用;第三个目的是研究冥王星和卡戎的高能粒子环境。

该仪器质量轻(1.5 kg)、功耗小(平均功率2.5 W),外形是 $160^{\circ} \times 12^{\circ}$ 的扇形,分为6个小的扇形区(每个扇区 $25^{\circ} \times 12^{\circ}$,间隔 2° ,面积为 $0.6 \text{ cm} \times 1.2 \text{ cm}$),每个扇区有2个检测器,其中有3个是电子检测器,9个是离子检测器,可以检测多个方向的高能离子或电子^[45],实物图与内部结构示于图16。



注:a.实物图;b.内部结构图
图16 新视野号探测器上的高能离子质谱仪
Fig. 16 PEPSSI MS aboard on New Horizons

传感器模块由一个6 cm长的飞行时间质谱仪和固态Si检测器(SSD)构成。它将能量测量和飞行时间测量相结合:粒子分别在入口和出口处撞击箔片产生次级电子,次级电子分别撞击起始阳极和终止阳极,该段时间为粒子飞行时间;粒子撞击检测器测得总能量,其原理示于图17。通过能量和飞行时间的测量,可以推导出粒子的质量和种类,轻离子、中等离子和较重离子的质量分辨率分别为小于1、5和15 u。

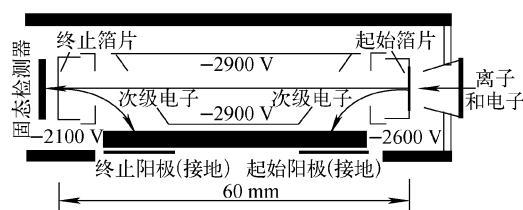


图17 高能离子质谱仪传感器示意图
Fig. 17 Diagram of PEPSSI sensor

2.12 凤凰号火星探测器

美国凤凰号火星探测器于2007年8月发射,2008年5月25日登陆火星。凤凰号上携带了热与气体分析仪(TEGA),其核心是一台磁偏转质谱仪^[15,17],用以分析火星土壤加热后放出的挥发性物质。整台质谱仪的质量约为5.7 kg,功耗为13 W,体积约为 $24 \text{ cm} \times 23 \text{ cm} \times 18 \text{ cm}$,其总体结构示于图18。

该质谱仪的离子源采用EI源,通过微控制器调节2种发射电流(25、200 μA)和4种电子轰击能量(90、37、27、23 eV)来改变被测气体分子分解的形式和所带的电荷量^[15]。

NeBFe型磁偏转质量分析仪的质量仅为500 g,磁场强度为0.65 T。磁偏转质量分析仪设置了4个通道,对应的质量数测量范围为 $0.7 \sim 4 \text{ u}$ 、 $7 \sim 35 \text{ u}$ 、 $14 \sim 70 \text{ u}$ 和 $28 \sim 140 \text{ u}$,最高质量数离子通道的分辨率可达140,其他通道的分辨率按比例降低。

在火星上工作了5个月之后,凤凰号最终被火星上的严冬冻死。该探测器记录了火星的降雪量并且收集了冰样。而且,凤凰号还发现火星表面土壤的化学成分与海水非常相似,这为火星表面液态水可能维持生命存在的说法提供了证据^[46]。

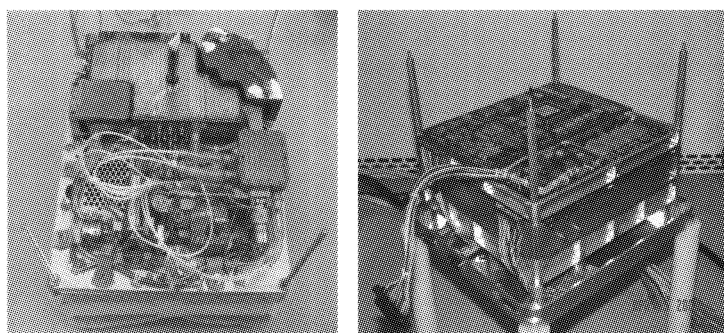


图 18 凤凰号上的质谱仪的结构图
Fig. 18 Structure of MS aboard Phoenix

2.13 印度月球一号探月飞船

月球一号 (Chandrayaan-1)^[47-48] 是印度第一次发射的探月飞船,于当地时间 2008 年 10 月 22 日发射升空。为了调查月球的地质结构和矿物资源,飞船上携带了多台科学仪器,其中在一台月球撞击探测器 (MIP) 上搭载了一台四极杆质谱仪 (CHACE),其质量探测范围为 1~100 u,质量分辨率为 0.5 u,用于研究月球阳光照射面稀薄大气的成分,实物图示于图 19。

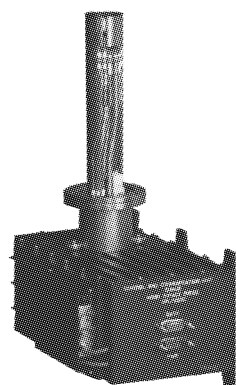


图 19 月球撞击探测器上的质谱仪
Fig. 19 CHACE aboard MIP

2.14 火星好奇号探测器

2012 年 8 月 6 日,好奇号火星探测器成功地降落在火星表面,展开为期两年的火星探测任务。为了对火星进行勘测,好奇号上搭载了多种科学仪器^[49-50],其中的火星样本分析仪 (SAM) 是好奇号的“心脏”,质量约占好奇号上所有科学仪器的一半。

火星样本分析仪由 3 个独立的仪器构成,分别为四极杆质谱仪、气相色谱仪和激光分光

计。主要任务为通过研究与生命相关的分子及元素来确定现在以及过去火星上是否有居住的可能,其中,四极杆质谱仪与气相色谱仪联用以分离鉴别有机化合物。

四极杆质量分析器为双曲面型,长度为 15.24 cm,场半径为 0.5 cm。其上施加 3 个固定的射频频率,以实现 2~535 u 质量范围的探测,其中,3.013、1.438 和 0.853 MHz 分别对应的质量探测范围为 1.5~19.5 u、19.5~150.5 u 和 150.5~535.5 u,离子源为 EI 源,典型的发射电流值为 20 μA 和 200 μA ,质谱仪的结构示于图 20^[50]。

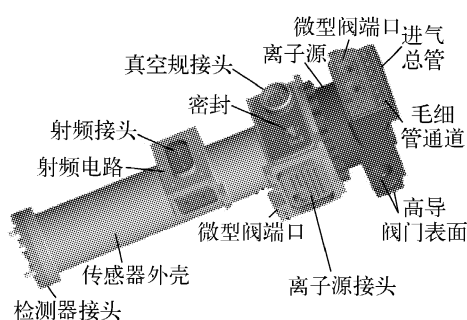


图 20 好奇号上的四极杆质谱仪
Fig. 20 QMS aboard Curiosity Rover

最近,好奇号在岩石上钻孔获取的粉末中检测到了复杂有机化合物,这是好奇号在火星上首次检测到有机物。遗憾的是,这并不能揭示火星上是否存在过生命,只能说明,远古的火星上存在适宜生命活动的环境^[51]。

2.15 月球大气月尘环境探测器

美国航天局于 2013 年 9 月 6 日成功地发射了月球大气月尘环境探测器 (LADEE),其上

搭载了一台中性粒子质谱仪(NMS),目的是为了检测月球稀薄大气的组成及其可变性。该质谱仪是在卡西尼号探测器 INMS 的基础上改进而成的,其结构示于图 21^[52]。

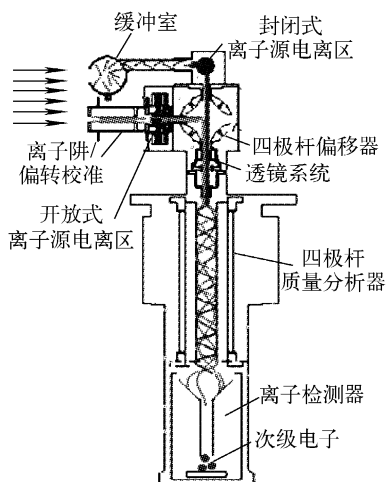


图 21 月球大气月尘环境探测器上的中性粒子质谱仪示意图

Fig. 21 Schematic view of NMS aboard LADEE

该质谱仪的离子源采用 EI 源,电子获得的能量为 75 eV,同样有开源模式和闭源模式,中性气体采样可通过开源或闭源实现,正离子采样可在开源模式下加热实现;质量分析器为双曲面型四极杆,其上施加 2 个固定的频率,质量探测范围为 2~150 u,其中,3 MHz 和 1.4 MHz 对应的质量探测范围是 2~20.5 u 和 20.5~150.5 u;检测器由离子聚焦透镜和 2 个通道型电子倍增管组成,倍增管在脉冲计数模式下工作。

2.16 印度火星轨道探测器

2013 年 11 月 5 日,印度发射了第一颗火星轨道探测器(MOM),2014 年 9 月 24 日成功地进入火星轨道,使得印度成为亚洲第 1 个、世界第 4 个拥有火星探测器的国家。

在其携带的 5 个有效载荷中,质量为 3.56 kg 的火星外大气层中性粒子质谱仪(MENCA)^[53]的核心是一个四极杆质谱仪,采用 EI 作为电离源;该仪器的质量探测范围是 1~300 u,质量分辨率为 0.5 u;MENCA 的核心目标是研究火星外大气层中性粒子的密度和组成,实物图示于图 22。

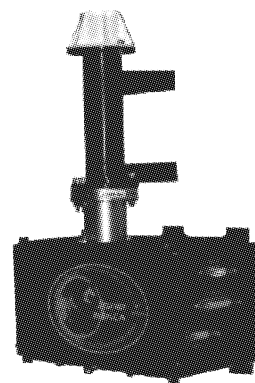


图 22 火星轨道探测器上的火星外大气层中性粒子质谱仪
Fig. 22 MENCA aboard MOM

2.17 火星大气与挥发演化探测器

2013 年 11 月 19 日,美国发射了“火星大气与挥发演化”(MAVEN)探测器,2014 年 9 月 22 日进入火星轨道,上面搭载了一台中性气体和离子质谱仪^[54](NGIMS),以对火星上层大气层的组成、结构以及可变性进行测量,并测量了一些元素的同位素比值。

与 LADEE 上的 NMS 类似,该质谱仪的离子源同样有开源和闭源两种模式,质量分析器为双曲面型四极杆,其结构示于图 23。其上施加 2 个固定的频率,质量探测范围为 2~150 u,其中,3 MHz 和 1.4 MHz 对应的质量探测范围是 2~19.5 u 和 19.5~150.5 u;检测器由离子聚焦透镜和 2 个通道型电子倍增管组成,倍增管同样在脉冲计数模式下工作。

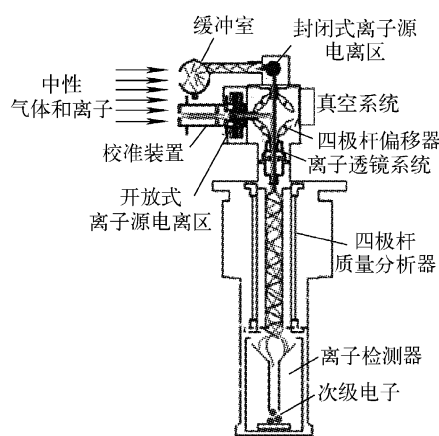


图 23 火星大气与挥发演化探测器上的中性气体和离子质谱仪结构示意图

Fig. 23 Schematic view of NGIMS aboard MAVEN

3 中国深空探测的发展

中国的航天活动开始于 20 世纪 50 年代。2010 年 11 月 22 日,国务院发表了《中国的航天》白皮书,明确提出了开展以月球探测为主的深空探测的发展目标。目前,我国已经圆满完成嫦娥探月工程第一期“绕”和第二期“落”的目标,正在实施第三期“回”的工程研制^[55]。

虽然国内有很多研制质谱仪器的单位,但大部分都是针对大型的台式质谱仪,而对小型便携式质谱仪的研究则很少。在航天质谱仪方面,由于对质量、体积、功耗和可靠性等方面的要求苛刻,则很少有人问津。

针对我国探测任务的需求,哈尔滨工业大学的探月质谱仪研究团队研制了小型化、低功耗、高可靠性的离子阱质谱仪,实物图示于图 24^[56]。根据任务的需求,该离子阱质谱仪的质量扫描范围为 1~40 u,既可测量小分子质量的气体,也可测量分子质量较大的气体。整个仪器的质量为 1.5 kg,功耗为 8 W,体积为 15 cm × 10 cm × 10 cm,离子阱的尺寸为 $r_0=0.1$ cm 和 $z_0=0.09$ cm,工作温度为 -40 °C~ 60 °C。

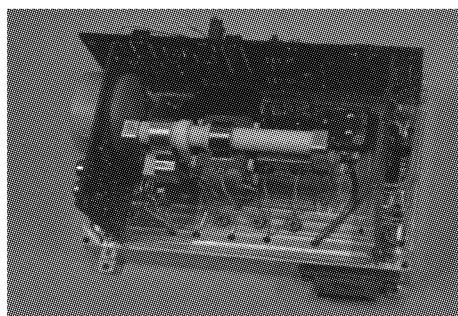


图 24 小型离子阱质谱仪照片
Fig. 24 Photo of mini RIT-MS

该离子阱质谱仪已对甲烷、氢气、氦气等进行了测量,为我国小型化质谱仪应用于深空探测做出了探索性的研究。

4 总结及展望

在深空探测初期,由于任务侧重点等问题,飞行器上搭载的质谱仪较少,但随着质谱技术的不断发展以及探测任务的深入,飞行器上搭载了多种类型的质谱仪器。质谱仪器既可以用在飞行器上测定不同高度的大气成分、温度以

及正负离子,也可以着陆在星球表面测定当地大气、土壤和岩石的成分等^[8]。

在选择探空质谱仪时,需要根据实际情况综合考虑仪器的指标,如分辨率、质量范围、质量、体积、功耗、防震和检测速度等问题。小型化的质谱仪具有质量轻、体积小、功耗小等优点,现已被广泛应用于深空探测中^[15,28];常压快速质谱分析技术具有快速检测的优点,在深空探测中有着广阔的应用前景。

现在常用的电子轰击电离源技术成熟,谱图完整,离子强度大且稳定,但缺点是样品只能是气态物质,如果对固体样品进行离子化,则需要用到解析电离技术,而仅对不分裂且产生蒸汽的样品有效,对于有些难挥发的化合物或热不稳定的化合物则难以进行检测。离子源可以借鉴地面设备中新的电离技术,如电感耦合等离子体(ICP)、激光电离源(LI)、阈值电离、电子俘获离子源等,这对新型离子源的寿命、可靠性、功耗和小型化等指标提出了更高的要求^[57]。

另外,常压快速质谱分析技术可以在无需样品预处理的条件下直接对各种复杂基体样品进行电离并快速分析,现已开发出多种能够直接电离的新型离子源,如表面解吸常压化学电离(SDAPCI)、电喷雾萃取电离(EESI)等,并且具有良好的应用前景^[58-59]。将新型离子源应用于空间探测中,则对其抗震性、排除可能干扰等方面提出了更高的要求。

综上所述,质谱仪已成为人类探索未知星球活动必不可少的仪器,几乎每一深空探测器上都载有质谱仪。因此,有理由相信,随着小型化质谱仪以及其他技术的发展并应用到质谱技术中,质谱仪将在未来的深空探测中发挥更大的作用,帮助人类继续探索未知的外太空世界。

参考文献:

- [1] 叶培建,彭兢. 深空探测与我国深空探测展望[J]. 中国工程科学,2006,8(10):13-18.
YE Peijian, PENG Jing. Deep space exploration and its prospect[J]. Engineering Science, 2006, 8(10): 13-18(in Chinese).
- [2] 朱新颖,李春来,张洪波. 深空探测 VLBI 技术综述及我国的现状和发展[J]. 宇航学报,2010,31(8):1 893-1 899.

- ZHU Xinying, LI Chunlai, ZHANG Hongbo. A survey of VLBI technique for deep space exploration and trend in China current situation and development[J]. *Journal of Astronautics*, 2010, 31(8): 1 893-1 899(in Chinese).
- [3] 张乃通,李晖,张钦宇. 深空探测通信技术发展趋势及思考[J]. *宇航学报*, 2007, 28(4): 786-793.
- ZHANG Naitong, LI Hui, ZHANG Qinyu. Thought and developing trend in deep space exploration and communication[J]. *Journal of Astronautics*, 2007, 28(4): 786-793(in Chinese).
- [4] PALMER P T, LIMERO T F. Mass spectrometry in the US space program: Past, present, and future[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2001, 12(6): 656-675.
- [5] 曹永明,王铮,方培源. 离子质谱及其应用[J]. *理化检验-物理分册*, 2002, 38(6): 271-274.
- CAO Yongming, WANG Zheng, FANG Peiyuan. Ion mass spectrum and its application [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing)*, 2002, 38(6): 271-274(in Chinese).
- [6] NASA. Mass spectrometer [EB/OL]. <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/nmc/experimentDisplay.do?id=1963-009A-01>.
- [7] 徐波,刘学博,杨春信,等. 短杆单极质谱计性能研究[J]. *质谱学报*, 2005, 26(2): 101-104.
- XU Bo, LIU Xuebo, YANG Chunxin, et al. Research on performance of the monopole mass spectrometer with short electrode[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2005, 26(2): 101-104(in Chinese).
- [8] 季欧. 质谱仪器及其应用(六)[J]. *分析仪器*, 1973, (4): 4-45.
- JI Ou. Mass spectrometer and its application[J]. *Analytical Instrumentation*, 1973, (4): 4-45(in Chinese).
- [9] RYAN K R, GREEN J H. Performance of a Bennett radio-frequency mass spectrometer [J]. *Journal of Scientific Instruments*, 1965, 42(7): 455-460.
- [10] 张承佐,张兆祥,任华巽,等. Bennett型射频质谱计的实验研究[J]. *北京大学学报:自然科学版*, 1964, (2): 169-180.
- ZHANG Chengzuo, ZHANG Zhaoxiang, REN Huaxun, et al. Experimental study of Bennett radio frequency mass spectrometer[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1964, (2): 169-180(in Chinese).
- [11] NASA. Bennett mass analyzer [EB/OL]. <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/nmc/experimentDisplay.do?id=1973-052A-02>.
- [12] 郭长娟,黄正旭,陈华勇,等. 飞行时间质谱仪国内研究状况及发展趋势[J]. *现代仪器*, 2007, 13(4): 1-5.
- GUO Changjuan, HUANG Zhengxu, CHEN Huayong, et al. The development and status of domestic time-of-flight mass spectrometer [J]. *Modern Instruments*, 2007, 13(4): 1-5(in Chinese).
- [13] NASA. Dust mass spectrometer [EB/OL]. <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/nmc/experimentDisplay.do?id=1984-125A-04>.
- [14] NASA. Closed-source neutral mass spectrometer [EB/OL]. <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/nmc/experimentDisplay.do?id=1973-101A-08>.
- [15] 汪志成,邱家稳,郭美如,等. 质谱计在行星大气和土壤成分分析中的应用[J]. *中国科技信息*, 2009, (21): 43-45.
- WANG Zhicheng, QIU Jiawen, GUO Meiru, et al. The application of mass spectrometer in planetary atmosphere and soil analysis[J]. *China Science and Technology Information*, 2009, (21): 43-45(in Chinese).
- [16] 张馨予,陈芳芳. 气质联用技术的应用[J]. *现代农业科技*, 2011, (10): 13-14.
- ZHANG Xinyu, CHEN Fangfang. The application of GC-MS technology[J]. *Modern Agricultural Sciences and Technology*, 2011, (10): 13-14(in Chinese).
- [17] HOFFMAN J H, GRIFFIN T P, LIMERO T, et al. Space applications of mass spectrometry [M]. 2010.
- [18] NASA. Lunar exploration timeline [EB/OL]. <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/lunar/lunartimeline.html>.
- [19] NASA. Soviet missions to venus [EB/OL]. <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/venera.html>.
- [20] NASA. Chronology of mars exploration [EB/OL]. http://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/chronology_mars.html.
- [21] NASA. NASA's explorer program satellites [EB/

- OL]. <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/multi/explorer.html>.
- [22] HOFFMAN J H, HODGES Jr R R, EVANS D E. Lunar orbital mass spectrometer experiment [C]. Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, 1972; 2 205-2 207.
- [23] Lunar and Planetary Institute. Orbital mass spectrometer[EB/OL]. http://www.lpi.usra.edu/lunar/missions/apollo/apollo_15/experiments/oms/.
- [24] Lunar and Planetary Institute. Lunar atmospheric composition[EB/OL]. http://www.lpi.usra.edu/lunar/missions/apollo/apollo_17/experiments/lace/.
- [25] HOFFMAN J H, HODGES R R, JOHNSON F S, et al. Lunar atmospheric composition experiment[C]. Apollo 17: Preliminary Science Report, 1973, 330: 338-340.
- [26] HOFFMAN J H, HODGES Jr R R, JOHNSON F S, et al. Lunar atmospheric composition results from Apollo 17[C]. Lunar and Planetary Science Conference Proceedings, 1973; 2 865.
- [27] NIEMANN K. Test results on the Viking gas chromatograph-mass spectrometer experiment [J]. Origins of Life, 1974, 5(3/4): 417-430.
- [28] 汪志成, 邱家稳, 郭美如. 四极质谱计在一些外星球大气成份分析中的应用[J]. 真空, 2010, 47(2): 79-82.
WANG Zhicheng, QIU Jiawen, GUO Meiru. Applications of quadrupole mass spectrometer to exploration of some planetary atmospheres[J]. Vacuum, 2010, 47(2): 79-82(in Chinese).
- [29] COLIN L, HUNTEN D M. 11. Pioneer venus experiment descriptions [J]. Space Science Reviews, 1977, 20(4): 451-525.
- [30] HOFFMAN J H, HODGES R R, WRIGHT W W, et al. Pioneer venus sounder probe neutral gas mass spectrometer[J]. Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on, 1980, 18(1): 80-84.
- [31] NIEMANN H B, HARPOLD D N, ATREYA S K, et al. Galileo probe mass spectrometer experiment[M]. The Galileo Mission; Springer Netherlands, 1992; 111-142.
- [32] NIEMANN H B, ATREYA S K, CARIGNAN G R, et al. Chemical composition measurements of the atmosphere of Jupiter with the Galileo probe mass spectrometer[J]. Advances in Space Research, 1998, 21(11): 1 455-1 461.
- [33] WAITE Jr J H, LEWIS W S, KASPRZAK W T, et al. The cassini ion and neutral mass spectrometer (INMS) investigation[M]. The Cassini-Huygens Mission; Springer Netherlands, 2004; 113-231.
- [34] WAITE J H, COMBI M R, IP W H, et al. Cassini ion and neutral mass spectrometer: Enceladus plume composition and structure [J]. Science, 2006, 311(5 766): 1 419-1 422.
- [35] NIEMANN H, ATREYA S, BAUER S J, et al. The gas chromatograph mass spectrometer aboard Huygens[C]. Huygens; Science, Payload and Mission, 1997, 1177: 85-108.
- [36] NIEMANN H B, ATREYA S K, DEMICK J E, et al. Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment [J]. Journal of Geophysical Research: Planets (1991-2012), 2010, 115(E12): 1-80.
- [37] NIEMANN H B, HARPOLD D N, FENG S, et al. The Planet-B neutral gas mass spectrometer [J]. Earth Planets Space, 1998, 50(9): 785-792.
- [38] NASA. Cometary and interstellar dust analyzer instrument[EB/OL]. http://www.nasa.gov/mission_pages/stardust/spacecraft/index-dustanalyzer-rd.html.
- [39] TODD J F J, BARBER S J, WRIGHT I P, et al. Ion trap mass spectrometry on a comet nucleus: The Ptolemy instrument and the Rosetta space mission[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2007, 42(1): 1-10.
- [40] KISSEL J, ALTWEGG K, CLARK B C, et al. COSIMA-high resolution time-of-flight secondary ion mass spectrometer for the analysis of cometary dust particles onboard Rosetta[J]. Space Science Reviews, 2007, 128(1/2/3/4): 823-867.
- [41] BALSIGERr H, ALTWEGG K, BOCHSLER P, et al. Rosina-Rosetta orbiter spectrometer for ion and neutral analysis[J]. Space Science Reviews, 2007, 128(1/2/3/4): 745-801.
- [42] ROSENBAUER H, FUSELIER S A, GHIEMETTI A, et al. The COSAC experiment on the lander of the ROSETTA mission[J]. Advances

- in Space Research, 1999, 23(2): 333-340.
- [43] NASA. New horizons spacecraft and instruments [EB/OL]. http://www.nasa.gov/mission_pages/new_horizons/spacecraft/index.html#.VKEcFsQA.
- [44] NASA. PressKit[EB/OL]. http://www.nasa.gov/pdf/139889main_PressKit12_05.pdf.
- [45] MCNUTT Jr R L, LIVI S A, GURNEE R S, et al. The pluto energetic particle spectrometer science investigation (PEPSSI) on the new horizons mission [M]. New Horizons: Springer New York, 2009: 315-385.
- [46] NASA. NASA phoenix water ice, soil findings point to climate cycles[EB/OL]. <http://www.nasa.gov/centers/johnson/news/releases/2009/J09-015.html>.
- [47] GOSWAMI J N, ANNADURAI M. Chandrayaan-1: India's first planetary science mission to the moon[J]. Curr Sci, 2009, 96(4): 486-491.
- [48] SRIDHARAN R, AHMED S M, PRATIM das T, et al. The sunlit lunar atmosphere: A comprehensive study by CHACE on the Moon Impact Probe of Chandrayaan-1[J]. Planetary and Space Science, 2010, 58(12): 1567-1577.
- [49] NASA. Mars science laboratory[EB/OL]. <http://nssdc.gsfc.nasa.gov/nmc/spacecraftDisplay.do?id=2011-070A>.
- [50] MAHAFFY P R, WEBSTER C R, CABANE M, et al. The sample analysis at Mars investigation and instrument suite[J]. Space Science Reviews, 2012, 170(1/2/3/4): 401-478.
- [51] WALL M. Life on Mars NASA rover spots ingredients [EB/OL]. <http://www.csmonitor.com/Science/2014/1217/Life-on-Mars-NASA-rover-spots-ingredients>.
- [52] MAHAFFY P R, HODGES R R, BENNA M, et al. The neutral mass spectrometer on the lunar atmosphere and dust environment explorer mission[J]. Space Science Reviews, 2014, 185(1/2/3/4): 27-61.
- [53] Spaceflight101. Mars orbiter mission-spacecraft & mission overview [EB/OL]. <http://www.spaceflight101.com/mars-orbiter-mission.html>.
- [54] MAHAFFY P R, BENNA M, KING T, et al. The neutral gas and ion mass spectrometer on the mars atmosphere and volatile evolution mission [J]. Space Science Reviews, 2014: 1-25.
- [55] 叶培建,黄江川,孙泽洲,等. 中国月球探测器发展历程和经验初探[J]. 中国科学:技术科学, 2014,44(6):534-558.
- YE Peijian, HUANG Jiangchuan, SUN Zezhou, et al. The process and experience in the development of Chinese lunar probe[J]. Sci Sin Tech, 2014, 44(6): 534-558(in Chinese).
- [56] 赵占锋. 月球资源探测小型质谱仪关键技术研究[D]. 哈尔滨:信息与通信工程学院,2010.
- [57] 汪志成,邱家稳,郭美如,等. 四极质谱计在行星大气分析中的应用[J]. 现代科学仪器, 2009, (6):120-123.
- WANG Zhicheng, QIU Jiawen, GUO Meiru, et al. The application of quadrupole mass spectrometer in planetary atmosphere study[J]. Modern Scientific Instruments, 2009, (6): 120-123 (in Chinese).
- [58] 李建强,贾滨,胡斌,等. 肾结石中三聚氰胺的表面解吸常压化学电离质谱测定[J]. 分析化学, 2010,38(9):1325-1328.
- LI Jianqiang, JIA Bin, HU Bin, et al. Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for detection of melamine in kidney stone samples[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(9): 1325-1328 (in Chinese).
- [59] 梁华正,陈焕文. 表面解吸常压化学电离质谱法快速测定茶叶化学指纹图谱[J]. 应用化学, 2008,25(5):519-523.
- LIANG Huazheng, CHENG Huanwen. Rapid fingerprinting of tea products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, 25(5): 519-523 (in Chinese).