



质谱检测技术在火星探测中的应用

张鹏彦^①, 武中臣^{①*}, 凌宗成^①, 张江^①, 陈焕文^{②*}

① 山东大学空间科学与物理学院; 山东省光学天文与日地空间环境重点实验室, 威海 264209

② 东华理工大学化学生物与材料科学学院; 江西省质谱科学与仪器重点实验室, 南昌 330013

*通讯作者, E-mail: chw8868@gmail.com; z.c.wu@sdu.edu.cn

收稿日期: 2013-12-26; 接受日期: 2014-02-21; 网络版发表日期: 2014-03-31

doi: 10.1360/N032013-00088

摘要 火星探测对人类寻找地外生命、探索行星产生和演化机制具有重要的科学意义. 质谱技术已经在火星探测方面得到了实际应用, 获得的数据正在改写着人类对火星的基本认识. 本文综述了国内外质谱技术在火星探测任务中的应用现状, 特别是我国学者的研究进展、存在问题和应对策略.

关键词

火星探测
质谱技术
微型化质谱

1 引言

火星拥有以 CO_2 为主要成分的稀薄大气层(气压约 600 Pa), 地表年平均温度为 -55°C ^[1] 且有明显的四季变化^[2]. 相对而言, 火星是太阳系 8 大行星中最像地球的一颗. 近期研究表明, 火星地表遍布流水遗迹^[3], 地表下存在大量的水冰^[4]; 更为重要的是, 遥感红外光谱检测到了火星大气中存在低浓度的甲烷^[5], 这预示着火星可能存在生命体系; 最近好奇号火星车在盖尔撞击坑(Gale Crater)处发现了一个含有生命元素的古代淡水湖遗迹^[6], 更为火星存在生命现象提供了新证据. 若能直接探测到生命物质, 证实火星上确实存在着或存在过生命现象, 将对人类的地外生命探索、行星地质乃至整个太阳系的形成及演化理论丰富与发展都具有极其重要的科学意义.

然而, 至今为止人类还未在火星上获得与生命相关的直接证据. 在气体小分子、有机大分子和生物相关物质的鉴定分析中展露出独特优势的质谱分析技术, 非常适合探测火星上的气体成分、土壤中的有机物和生物信息, 势必成为探索火星上生命信息的利器. 近年来, 随着航空科技和分析技术的快速发展, 微型化质谱技术已经成功实现了对火星大

气和火星表面组分的就位探测和同位素分析, 获得的结论奠定了人类对火星的基本认识.

2 国内外研究现状

探测地外天体主要通过对其发射轨道卫星和着陆器. 自 1960 年 10 月前苏联发射火星 1A 到 2013 年 11 月 18 日美国发射火星大气与挥发演化探测器(MAVEN)以来, 苏联、美国、欧空局、日本、印度和中国总共进行了 42 次火星探测任务^[7], 除了近期发射的印度曼加里安号(Mangalyaan)火星探测器(2013 年 11 月 05 日发射)和 MAVEN 成功与否未知外, 仅成功了 14 次(欧空局 1 次, 美国 13 次). 在成功的任务中携带质谱仪器对火星大气和土壤/岩石进行分析有 5 次(见表 1). 可见质谱技术已经成为火星探测的重要载荷.

如表 1 所示, 质谱载荷的分析对象主要是火星大气、土壤、岩石中的物质成分及同位素比率. 电离源多采用最传统的电子轰击(EI)源; 质量分析器一般选易于小型化、结构简单、扫描速度快的双聚焦、磁扇面 and 四极杆质量分析器; 设计的检测质量范围较小(最大 535 Da), 分析灵敏度和质量分辨率较高. 这些

表 1 用于火星探测的质谱仪汇总信息

任务	发生/着陆时间	分析对象	报道的质谱仪主要指标 ^{a)}		质量分析器	工作模式	参考文献
海盗号 1	1975-08-20 1976-07-20	上层大气	质量范围:	1~49 <i>m/z</i>	双聚焦	EI+MS	[8, 9]
海盗号 2	1975-09-09 1976-09-03	土壤、岩石	质量范围: 检出限: 仪器尺寸: 仪器重量: 动态范围: 耗费功率: 工作温度:	12~200 <i>m/z</i> ppbv~ppmv(土壤) 27.5 cm×33 cm×25 cm 25 kg 7 个数量级 25~140 W -5~+40°C	双聚焦	GC+EI+MS	[10, 11] [12, 13]
凤凰号	2007-08-04 2008-05-25	冻土、岩石	质量范围: 分辨率: 检出限:	0.7-144 <i>m/z</i> (4 通道) 140(<i>m/Δm</i> , 高质量) 10 ppbv	扇面磁场	EI+MS	[14, 15]
好奇号	2011-11-26 2012-08-06	表面大气、土壤	质量范围: 灵敏度: 同位素精确度:	2~535 <i>m/z</i> CH ₄ 2 ppbv H ₂ O 2 ppm < 10‰	四极杆	GC+MS	[16, 17]
火星大气 与挥发演 化探测器	2013-11-18 2014-09 ^{b)}	大气	质量范围: 动态范围: 分辨率: 灵敏度:	2~150 <i>m/z</i> 8 个数量级 1 Da 10 ⁻² (计数/s)/(粒子数/cm ⁻³)	四极杆	开放源 ^{c)} 密闭源 ^{d)}	[18]

a) 由于文献报道有限, 无法给出统一的工作指标进行对比分析; b) 预计日期; c) 用于检测火星大气中的离子成分; d) 用于检测火星大气中的中性分子、原子

特点使质谱仪更适合火星就位快速分析. 为实现较复杂的土壤/岩石分析, 着陆器设计了样品采集和预处理单元. 例如海盗号 2 登陆器、凤凰号、好奇号都配备了样品采集系统、热力与先进气体分析仪(TEGA)和气相色谱(GC)分离系统. 通过对固体样品的取样、加热裂解、GC 分离甚至要对某些特定成分进行选择富集后才能获取物质的质量信号. 但是, 在此分析流程中, 样品选取的代表性、潜在的样品污染和热解对土壤/岩石中有机成分的损坏情况以及 EI 轰击气态成分诱发生成的新产物对目标分析物的影响等问题值得深入研究. 尽管如此, 美国航空航天局(NASA)的质谱技术已经在火星探测中取得了重要进展, 获取的科学数据大大提升了人类对火星物质组成和演化历程的认识.

我国深空探测计划的顺利推进和质谱仪微型化技术发展, 为我国的火星探测奠定了基础. 北京理工大学邓玉林教授^[19]主持的国家重大科学仪器设备开发专项“空间多指标生物分析仪器开发及应用”, 研发了一种可用于载人航天、深空探测的微型化质谱技术; 中国计量科学研究院联合清华大学等单位完成的“小型质谱仪关键技术创新及整机研制”项目攻克

了微型质谱仪的核心技术和关键部件, 成功研制出车载质谱、生物质谱和小型便携质谱等质谱仪^[20]; 在国防科工委航天科技项目资助下, 由哈尔滨工业大学乔晓林课题组主持和江西东华理工大学陈焕文教授主要参与的“月球资源探测小型质谱仪”项目研制出了适合月球就位分析的微型化质谱仪^[21]并成功拓展到卫星用电池痕量氢泄露的检测中^[22]; 当前我国正在开展的嫦娥三号的探月任务中, 中国科学院空间中心开展了微型化质谱仪方案论证阶段的研制工作^[23]. 另外清华大学、复旦大学、浙江大学的分析仪器研究中心、大连化学物理研究所快速分离和检测研究组都开展了微型化质谱仪器的研究工作. 上述研究为研发我国火星探测用微型化质谱仪器奠定了基础. 随着我国嫦娥一号、二号和三号任务的成功开展, 中国航天体系日趋完备, 具备了探测火星的能力. 2011 年 11 月 8 日, 我国与俄罗斯联邦航天局合作, 在俄罗斯“福布斯-土壤”探测器发射中搭载了我国首个火星探测器——萤火一号. 萤火一号的载荷中就有一台离子质谱仪(YPP), 主要任务是探测火星大气等离子体^[24]. 遗憾的是“福布斯-土壤”探测器升空后未能按计划变轨, 导致“萤火一号”探测计划夭折.

据相关消息,我国预计在 2015 年至 2020 年间将继续开展火星探测任务^[25]。

3 我国与国际水平的差距

恶劣的行星环境对各种载荷带来了严峻挑战。微重力条件下的起飞和降落会对仪器系统产生强冲击和撞击;在火星表面就位分析时,载荷将承受宇宙射线辐射、环境温度急剧变化和火星气氛中等离子体和自由基产生的影响^[11];另外低气压将严重影响高压电供应和仪器的数据传输^[15];沙尘暴会影响到太阳能电池板工作,进而影响到数据存储,导致传向地球的信号出现波动^[15]。对土壤取样加热获取有机成分时热解产物一般未知,因此也很难提前设定最优检测参数,实现对未知产物的高灵敏和特异检测分析,这将影响到仪器发现新物质的能力。受着陆器可用功率和天线的尺寸的限制,着陆器上的数据只能经火星轨道卫星中转才可以传回地球,这阻碍了对自主运行的仪器参数的设定和及时控制^[15]。

国外相关单位在前期的火星探测中都认识到并

掌握了这些技术,具有了行星探测的丰富经验。但我国对火星的探测还处于起步阶段,与世界水平的差距较大,需要我国的科研工作者通过不断的创新和坚实的工作弥补这些差距并力争实现超越。

4 发展火星探测质谱的建议与策略

火星探测是复杂的系统工程,需要深刻了解火星的环境特点、潜在的检测对象、数据传输特点。研发过程中不仅要考虑仪器技术指标还需同时兼顾成本。采用质谱法探测火星除了要实现微型化、降低能耗、提高探测灵敏度和分析速度外,还需要依据火星环境和分析对象的特点,考虑提高样品代表性,防止分析过程中的污染和新组分干扰等问题。火星大气中的颗粒物、气溶胶等信息也是火星探测的重点,适合进行该类型分析的质谱仪器将受到关注。

建议我国科研工作者尽早对火星探测的核心技术进行攻关,积极参与国际火星探测合作并进行必要的陆地模拟场实验,以获取质谱工作参数、数据库、定量分析模型和研发经验。同时要做好火星就位检测数据与地面获取数据的分析对比方案。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21245005)资助,特此致谢。

参考文献

- 1 <http://www.marsnews.com/focus/mars/>
- 2 Paige DA. Global Change on Mars? *Science*, 2001, 294: 2017–2018
- 3 Malin MC., Edgett KS. Evidence for persistent flow and aqueous sedimentation on early Mars. *Science*, 2003, 302: 1931–1934
- 4 Boynton WV, Feldman WC, Squyres SW. Distribution of hydrogen in the near surface of mars: evidence for subsurface ice deposits. *Science*, 2002, 297: 81–85
- 5 Formisano V, Atreya S, Encrenaz T, Ignatiev N, Giuranna M. Detection of methane in the atmosphere of mars. *Science*, 2004, 306: 1758–1761
- 6 Grotzinger JP, Sumner DY, Kah LC, Stack K, Gupta S, Edgar L, Rubin D, Lewis K, et al. A habitable fluvio-lacustrine environment at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science*, doi: 10.1126/science.1242777
- 7 <http://history.nasa.gov/marschro.htm>
- 8 Biemann K, Oro J, Toulmin P, Orgel LE, Nier AO, Anderson DM, Simmonds PG, Flory D, Diaz AV, Rushneck J R, Biller A E, Lafleur L. The search for organic substances and inorganic volatile compounds in the surface of Mars. *J Geophys Res*, 1977, 82: 4641–4658
- 9 Anderson DM, Biemann K, Orgel LE, Oro J, Owen T, Shulman GP, Toulmin P III, Urey HC. Mass spectrometric analysis of organic compounds, water and volatile constituents in the atmosphere and surface of Mars: the viking mars lander. *Icarus*, 1972, 16: 111–138
- 10 <http://www.space.com/18234-viking-1.html>
- 11 Palmer PT, Limero TF, Limero. Mass spectrometry in the U.S. space program: past, present, and future. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2001, 12: 656–675
- 12 Biemann K. Test results on the viking gas chromatograph-mass spectrometer experiment. *Origins Life Evol B*, 1974, 5: 417–430
- 13 Rushneck DR, Diaz AV, Howarth DW. Viking gas chromatograph-mass spectrometer. *Rev Sci Instrum*, 1978, 49: 817–834

- 14 <http://phoenix.lpl.arizona.edu/mission.php>
- 15 Hoffman JH, Chaney RC, Hammack H. Phoenix Mars mission—the thermal evolved gas analyzer. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2008, 19: 1377–1383
- 16 Mahaffy PR, Webster CR, Atreya SK, Franz H, Wong M, Conrad PG, Harpold D, Jones JJ, Leshin LA, Manning H, Owen T, Pepin RO, Squyres S, Trainer M. Abundance and isotopic composition of gases in the martian atmosphere from the curiosity rover. *Science*, 2013, 341: 263–266
- 17 <http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/SAM/>
- 18 <http://lasp.colorado.edu/home/maven/science/instrument-package/ngims/>
- 19 <http://kjc.bit.edu.cn/xwgg/18075.htm>
- 20 <http://www.nim.ac.cn/list/ryxx/59>
- 21 赵占锋. 月球资源探测小型质谱仪关键技术研究. 博士学位论文. 威海: 哈尔滨工业大学, 2010
- 22 <http://baike.baidu.com/view/89133.htm>
- 23 <http://www.nssc.cas.cn/xwzx/cmsm/CE3/201312/P020131203336773230557.pdf>
- 24 吴季, 朱光武, 赵华, 王赤, 李磊, 孙越强, 郭伟, 黄乘利. 萤火一号火星探测计划的科学目标. *空间科学学报*, 2009, 29: 449–455
- 25 <http://www.twtn.com/Bignews/?ID=178054>

Application status of mass spectrometry in Mars exploration

ZHANG PengYan¹, WU ZhongChen^{1*}, LING ZongCheng¹, ZHANG Jiang¹, CHEN HuanWen^{2*}

1 School of Space Science and Physics, Shandong University ; Shandong Provincial Key Laboratory of Optical Astronomy & Solar-Terrestrial Environment, Weihai 264209, China

2 Biological Chemistry and Materials Science Institute, East China University of Science and Technology; Institute of Technology Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, Nanchang 330013, China

*Corresponding authors (email: chw8868@gmail.com; z.c.wu@sdu.edu.cn)

Abstract: Mars exploration is of very important science meaning for searching extraterrestrial life and building new theories of planetary formation and models of planet evolution. Now, mass spectrometer has been used as one of the most important planetary in-situ analysis tools to analysis the atmosphere and soil/minerals samples of Mars. A lot of important data collected by mass spectrometer will help us to well understand the red planet. This paper reviewed the advances and the applications of the miniaturized mass spectrometer in Mars exploration, especially the research works made by Chinese scientists and engineers.

Keywords: Mars exploration, mass spectrometry, miniaturized mass-spectrometry