

深空探测背景下质谱计测水校准方法综述

杨景尧¹ 郭美如^{1,2*} 任正宜¹ 耿健^{1,2} 李刚¹ 习振华¹ 贾文杰¹

(1. 兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理重点实验室 兰州 730000; 2. 东北大学 机械工程和自动化学院 沈阳 110819)

Review of Calibration Methods for Mass Spectrometer Water Measurement in the Context of Deep Space Exploration

YANG Jingyao¹, GUO Meiru^{1,2*}, REN Zhengyi¹, GENG Jian^{1,2}, LI Gang¹, XI Zhenhua¹, JIA Wenjie¹

(1. *Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China;*

2. *School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China*)

Abstract Due to the mass spectrometer having a simple structure, fast scanning speed, and large mass detection range, it is the most commonly used in-situ analysis instrument in deep space exploration missions. At the same time, mass spectrometry is a means of directly analyzing the composition of matter, so it has an irreplaceable advantage in solving the problem of lunar water ice detection. In the process of measuring water vapor with a mass spectrometer, water vapor causes challenges to the accuracy of calibration and measurement results, as it has strong adsorption which is difficult to completely remove. This article introduces current research on water abundance calibration methods for mass spectrometers, including the preparation of standard calibration water vapor and optimization of the calibration process. Methods for preparing standard calibration water vapor can be divided into temperature-controlled expansion method, flow meter method, and chemical reaction method. Methods for optimizing the calibration process can be divided into volume expansion method, constant conductance method, calibration based on other gases method, and optimizing calibration procedure. Methods are explained that include calibration of mass spectrometer and water measurement in deep space exploration missions. In response to the mission requirements of the fourth phase of the China Lunar Exploration Project, a calibration method based on small hole constant conductance was proposed to achieve mass spectrometry calibration of water vapor. Provide a reference for the technical development of mass spectrometer calibration of water vapor in deep space environments.

Keywords Water vapor, Mass spectrometry calibration, Deep space exploration

摘要 质谱计的结构简单、扫描速度快、质量检测范围大,是深空探测任务中最常用的原位分析仪器。同时质谱分析是直接分析物质组成的手段,在解决月球是否存在水冰的问题上具有不可替代的优势。质谱计测水过程中,由于水气具有强吸附性、很难完全去除,给测量结果的精度带来了挑战。文章介绍了目前质谱计标定水丰度方法的研究,包括制备校准水气及优化校准流程。制备校准水气的方法可以分为:控温膨胀法、流量计法和反应制备法;优化校准流程的方法可以分为:利用容积膨胀校准、基于恒定流导校准、借助其他气体校准和优化校准程序。最后阐述了深空探测任务中的质谱计校准水、测水方案。并针对中国探月四期的任务要求,提出了一种基于小孔流导的校准方法。为深空环境下质谱计校准水气的技术发展提供参考。

关键词 水气 质谱校准 深空探测

中图分类号: TB77

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202403021

人类进行太空活动至今,水资源一直是重点关注对象。Honniball C I^[1] 使用 SOFIA 天文台获得的

月球光谱数据,分析了月球上水冰含量的纬度分布。Orosei R^[2] 分析了火星快车号搭载的次表层探测雷

收稿日期: 2024-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 (61971209)

* 联系人: E-mail: meiruguo510@163.com

达数据,推测在乌尔蒂马断崖群区域的地表以下1.5 km处可能存在冰下湖。Mitrofanov I G^[3]通过中子探测器(LEND)传回的氢浓度数据,推算了月球上水的含量分布;Trautner R^[4]为Luna 27的proSEED钻杆设计了一种小型介电常数传感器,通过测量月壤的介电特性可以获得土壤中的水冰丰度。Hoffman J H^[5]分析了凤凰号探测器上的热出气体分析仪(the Thermal evolved gas analyzer, TEGA)数据,证明了火星上水的存在。众多探测仪器中,质谱计(Mass spectrometry)结构简单、测量结果精确、可对样品成分进行直接分析,并获得准确的含量信息,是验证样品含水最直接的方式^[6]。质谱计的工作原理是使用电子碰撞等方式将被分析物电离,依据质荷比大小或其他物理特性差异对气体离子筛选,检测器依次序收集对应气体的离子,离子信号转换为电信号被上位机采集并处理。气体离子的数量与电信号强度成正比。因此可以依据生成的数据(即质谱图)反演样品成分组成及对应成分含量。

质谱计的工作状态随环境的变化发生改变,测量前校准质谱计十分必要。一般的校准思路是,将已知浓度的气体通入质谱计中,产生对应气体的离子流强度信号。在不同进气浓度下多次实验后,获得质谱计对该气体的浓度测量曲线。依据曲线可以对未知含量的该气体进行浓度反演。这种方式可以有效提高测量精度。董猛^[7]基于静态膨胀法提出了一种极高真空下的分压力校准方法,并研究了四极杆质谱仪的测量特性^[8];VERCHOVSKY A B^[9]开发了一种针对地质样品的定量演化气体分析方法(Quantitative Evolved Gas Analysis, QEGA),校准后质谱计测水气的误差约20%。利用该方法VERCHOVSKY A B对陨石样品的成分进行了定量分析^[10]。

针对如N₂、Ar的气体校准方案不适用于水气的校准。水分子具有极性,吸附能力强^[11],很难从测量系统中完全去除^[12]。Berman A^[13]阐述了水气对真空系统的影响,例如真空系统在未经烘烤的情况下,从大气环境开始抽气持续观察50 h,发现真空系统释放的气体85%是水。水气对测量产生的干扰主要体现在:①水气进入真空系统后,部分会吸附在真空腔室内壁表面,质谱计信号和水气实际含量不是简单的对应关系。②真空系统本身容易存留

水气本底,影响质谱计的测量下限。

水气校准是质谱分析技术中当前热门的研究方向之一。中国的探月四期工程中也提出了月球水冰是否存在的科学问题。在深空探测水冰任务的背景下,本文阐述了当对象为水气时,现有的研究成果,并列举了深空探测任务中针对水气的质谱计测量、校准方案。

1 水气校准优化方案研究

针对水气的校准的优化方向有两个。制备并提供标准的水气,用来作为校准的参考和依据。针对含水样品优化标定的过程或使用的方法,尽可能减少水气带来的测量干扰。

1.1 制备校准水气

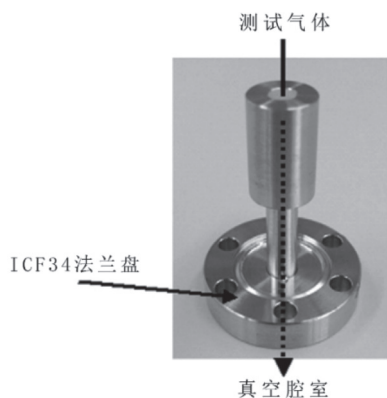
水气的饱和蒸气压受环境(主要是温度)影响很大。进行校准前需要控制影响因素,制备一系列标准浓度的水气,目前的制备方式可以分为三种:控温膨胀法、流量计法、反应制备法。

(1) 控温膨胀法

控制水气校准气体生成、使用过程中的温度,并通过容积膨胀,是最常见的制备手段。当温度变化1℃时,水的饱和蒸气压变化量可达几百至几千^[14],温度对膨胀法的影响明显。

NASA的轻水分析及挥发物萃取项目(Light-WAVE project-The Light Water Analysis and Volatile Extraction project)^[15]对含水的密封容积加热至150℃并保持恒温,来获得该温度下的饱和水气。后续的腔室和管路也保持相同温度,通过膨胀法获得不同压力的水气,并使用理想气体状态方程,换算该压力下的水分子数量。校准流程示意图如图2所示。

Yoshida H^[16]研究标准流导元件(Standard conductance element, SCE)校准四极杆质谱计时,对密封的含水容器恒温加热,获得相对湿度确定的水气,图1为校准时使用的标准流导元件。在恒定温度下,气体的水气最大容纳量不变。对水气含量不变的气体加热,气体的水气最大容纳量增加,相对湿度降低。利用这一性质可以获得不同相对湿度的气体。当水箱温度调整为38.0℃时,气体的相对湿度为90% RH。校准时,打开容器阀门,气体经过标准流导元件膨胀到测试腔内。通过进气压力与元件的流导得出进入质谱计内的水气数目。

图1 标准流导元件实物图^[17]Fig. 1 Photograph of standard conductance element (SCE)^[17]

(2) 流量计法

流量计法是对含水气体以流量计为标准控制流量,再结合混合比例确定气流中水分子通量的方法。

Luc J. Van Beek^[18] 基于水分发生器 (PANAMETRICS MG 101) 对样品腔室输送一定浓度的水气,来完成质谱计的校准工作。MG 101 采用分流法获得一定湿度的气体。干燥气体按一定流量进入发生器内。将干燥气体分流为两路,一路先进入饱和器中与饱和水气混合,获得的混合气再与另一路干燥气体混合,根据分流的比例获得相对湿度可控的含水气流。

Pernicka^[19] 在多体积校准器 (the multivolume

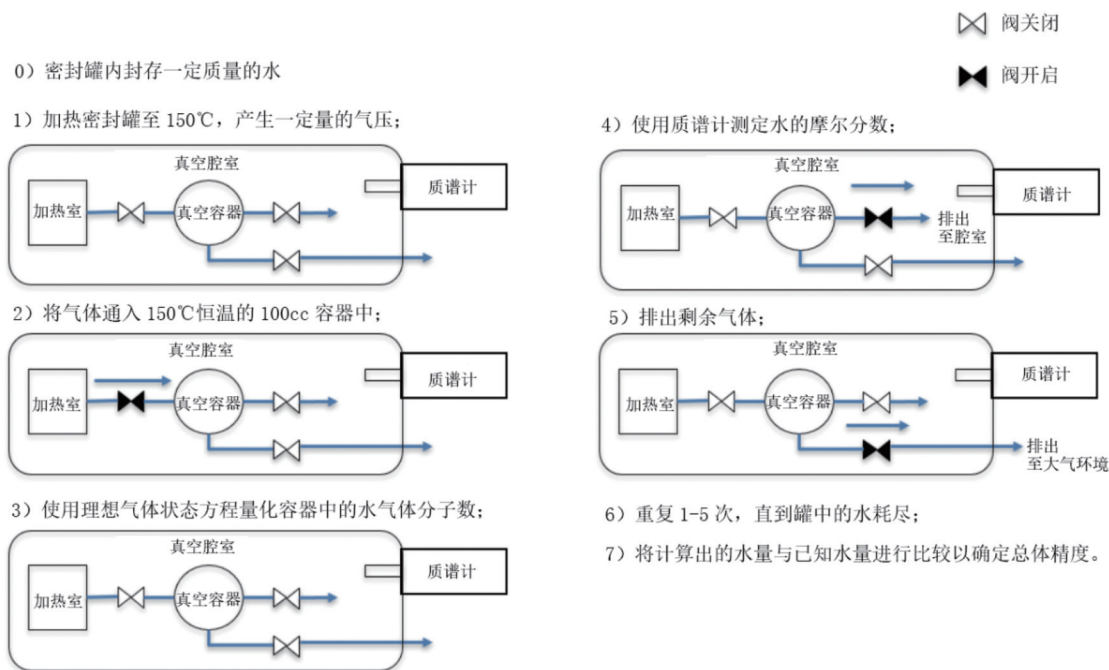
calibrator, TVCV) 和通用加湿器 (general purpose humidifier, GPH) 校准质谱计的方案中,使用了双压法湿度调节器获得校准气体。校准流程如图 3 所示,双压法湿度调节器主要有饱和室、测试室两部分组成。在恒温的条件下,气体通入饱和室加压并混入水气,产生饱和的高压气在测试室中减压膨胀。通过调节饱和室与测试室的压力差,可以获得不同湿度的温度气流。

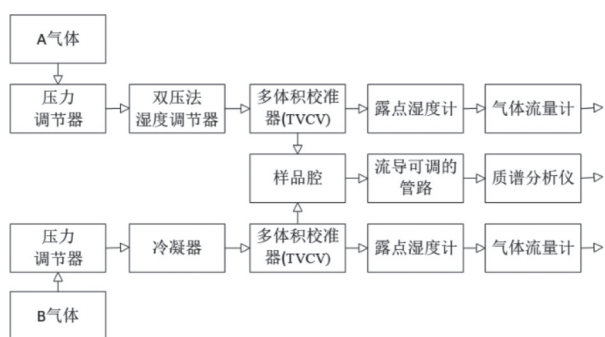
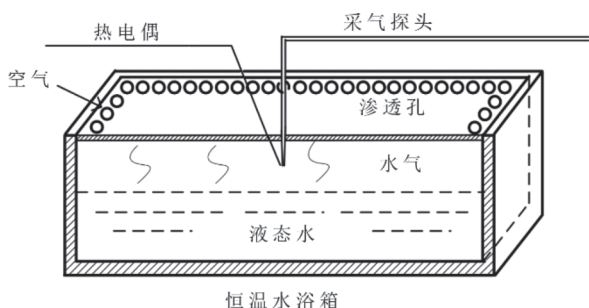
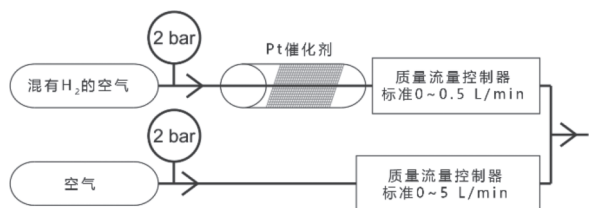
Li Qingxun^[20] 设计了一种标准水气生成装置,如图 4 所示。容器内存放液态水,并加热,空气以低于 0.2 m/s 的流速从容器上方管道流入腔体。恒定温度下充分混合后,空气和水的混合比例一定。分别控制水浴温度为 333、343 和 353 K,可获得三种不同比例的含 H₂O 气体混合物。

(3) 化学反应

某些化学反应的产物中含有 H₂O,通过控制反应的进行可以获得一定浓度的含水气体。

Stefan Kaufman^[21] 在机载质谱计 AIMS-H₂O 上通过 H₂ 和 O₂ 在 Pt 表面上的催化反应获得校准气体,如图 5 所示。将 (420±8.4) ppmv H₂ 与空气的混合物储存在气瓶中。校准时打开气阀, H₂ 和空气混合物流过加热至 250℃ 的 Pt 网 (Sigma-Aldrich),催化反应后生成含 H₂O 气流。单次飞行期间可向机载质谱计提供 22.5 L 的校准气体。

图2 LightWAVE 对水气的标定流程^[15]Fig. 2 LightWAVE calibration process for water vapor^[15]

图3 多体积校准器与加湿器联用校准流程示意图^[19]Fig. 3 Schematic diagram of the calibration process for using a multi-volume calibrator and general purpose humidifier^[19]图4 制备含有饱和H₂O的空气的装置^[20]Fig. 4 Device for preparing air containing saturated H₂O^[20]图5 校准质谱计 AIMS-H₂O 所用的气体生成装置^[20]Fig. 5 Water vapor generation device used to calibrate the mass spectrometer AIMS-H₂O^[20]

VERCHOVSKY A B^[10] 分析含水的陨石样品时, 也需要校准质谱计。将参考化合物 NaHCO₃ 和 CaSO₄·2H₂O 放置在样品室并对其加热。NaHCO₃ 热解生成 Na₂CO₃、CO₂ 和 H₂O, CaSO₄·2H₂O 热解生成 CaO、H₂O、SO₂ 和 O₂。两种化合物均可以在低温 (100℃~200℃) 下释放 H₂O。产生的气体通过连接在样品室的三个平行毛细管(三个毛细管尺寸不一)进入分析室中。不同规格毛细管相组合可以获得七种不同流速的参考气体。

VERCHOVSKY A B^[9] 对 Allende 和 Murchison 陨石样品分析时, 也采用了相同的方法, 使用 CaCO₃·H₂O 作为参考样品, 热解生成含 H₂O 气体对

质谱计校准。

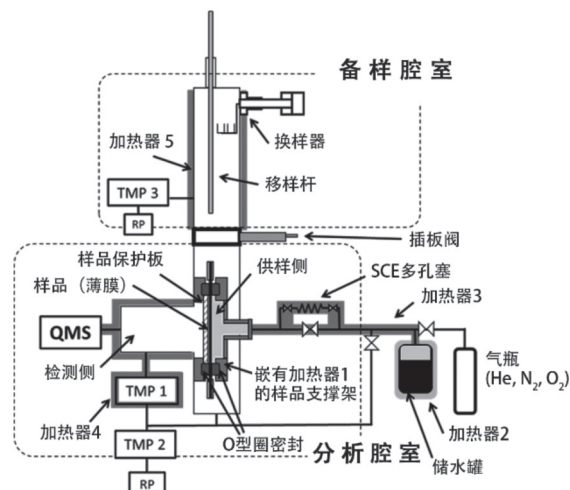
1.2 改进校准流程

水气通入质谱计的过程中, 可能吸附在校准系统内壁, 对校准和后续的测量带来影响。因此也需要对校准的过程进行优化。对方法的优化主要有三个方向: 利用容积膨胀校准、基于恒定流导校准、借助其他气体校准、优化软件。

(1) 基于恒定流导校准

Yoshida H^[16] 设计了一种基于多孔标准流导元件 (standard conductance element, SCE) 的水气测量装置, 图 6 为装置示意图。SCE 因多孔结构, 在高真空中流导大小恒定, 可以作为校准质谱计的依据。另一方面, 纳米复合材料 (the clay-polyimide nanocomposite, CPI) 制备的渗透膜 (standard gas barrier, SGB) 对水的透过率恒定, 可以作为 SCE 校准质谱计精准度的对比。实验过程中, 调控分析室和水源供给侧的温度, 保证产生的水气通量一定。打开装有 SCE 管路侧的阀门, 在不安装 SGB 渗透膜的条件下, 通过 SCE 多孔塞向四极杆质谱计 (HGM-202, ULVAC, Inc.) 通入水气。产生的质谱信号与水气通量呈对应关系, 获得质谱计校准曲线。在分析腔室安装 SGB 薄膜后, 重复实验操作, 评估渗透膜的水分子透过率。使用幂函数拟合 QMS 的校准结果可得, $Q_{SCE}(H_2O)=0.390 \cdot I_{18}^{1.07}$, 曲线的拟合度为 $R^2=0.9953$ 。当渗透膜的水分子透过率为 $10^{-6} \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 时, 经过校准的 QMS 测量水气浓度变化的直线斜率与渗透膜透水率基本一致。

Leslie J. Rigby^[18] 使用氦评估了封装电子元件

图6 实验装置示意图^[16]Fig. 6 Schematic diagram of experimental device^[16]

的漏率,接着使用相同漏率的样品存放一定量的水气对 Balzers Q311 四极杆质谱计进行校准。测量系统如图 7 所示。封装元件在样品室中抽气,并以 150℃ 环境温度保持 16 h。穿刺后,以氦(或者氮)作为示踪气体,评估封装元件漏率。V2 微调针阀可以控制样品室进入到质谱计的气体流量,调节刻度可以获得不同样品室气体压力和 V2 气体流量的准曲线。校准完成后对元件多次重复上述步骤,获得水气浓度数据。该标定方法可对 0.1 atm 且水气分压为 1000 ppm 的气体样品实现测量,具有良好的重现性。

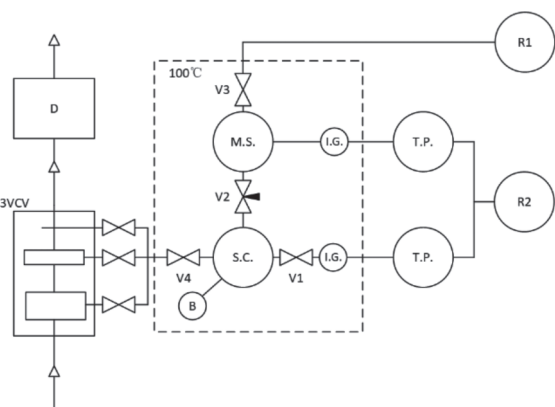


图7 测量使用的真空系统^[18] 3 VCV 是三体积控制阀(用于生成标准水样品), S.C.: 样品室, M.S.: Balzers Q311 四极杆质谱计

Fig. 7 Vacuum system used for measurement^[18] 3 VCV is a three-volume control valve (used to generate standard water samples), S.C.: sample chamber, M.S.: Balzers Q311 quadrupole mass spectrometer

(2) 借助其他气体校准

Li Qingxun^[20] 使用质谱计对碳氢化合物的燃烧火焰产物进行了测量,对其中的 H₂O 做了标定,图 8 为标定原理图。化合物在反应室中燃烧,产生的含有饱和水气的气体进入过渡腔室。经泄露阀衰减压力后,气体进入残余气体分析仪,得到相应的成分数据。Li 定义气体灵敏度为通入该气体前后,质谱计信号变化值与压力变化值的比。并以 Ar 为参考,定义气体的响应系数为,该气体灵敏度和气体摩尔分数之比与 Ar 灵敏度和 Ar 气体摩尔分数之比的比值。同时发现真空室压力在 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 之间时,不同气体对 Ar 的响应系数基本恒定。利用该特性可以用混合气体中的 Ar 浓度推算气体中的 H₂O 的浓度。

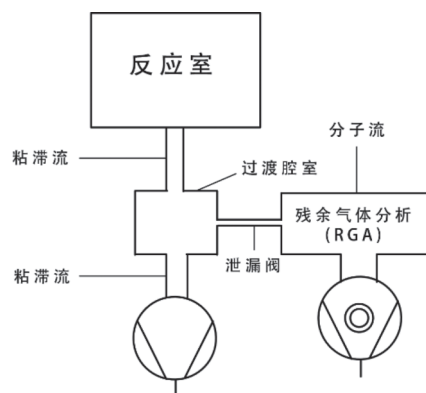


图8 标定使用的真空系统示意图^[20]

Fig. 8 Schematic diagram of the vacuum system used for calibration^[20]

Ben D. Gardner^[22] 改进了国际空间站(ISS)的主要成分分析仪(Major Constituent Analyzer, MCA)的校准方案。氘化甲烷(CD₄)不会被系统表面吸附,并且它会生成与离子水相同质荷比(m/z)的 CD₃⁺离子,适合用于校准测水模式下的分析仪。通过比较本底与进气状态下的静电计变化,可以评估通入质谱计的氘化甲烷数目。但是在校准过程中不可避免地让氘化甲烷气流中携带水气,增大测量误差,图 9 为切换测试管路时,阀门开关过程中 H₂O 信号的变化过程。Ben 检测了整个过程中的信号变化,发现谱图数据存在阶跃变化的趋势。对变化曲线进行拟合,得到信号的阶跃变化函数,在之后的测量中引入该函数,即可在 CD₄ 测量过程中,确定带入的 H₂O 含量,从而更准的标定静电计平均值。

Verchovsky^[23] 搭建了定制的 Finesse 质谱仪系

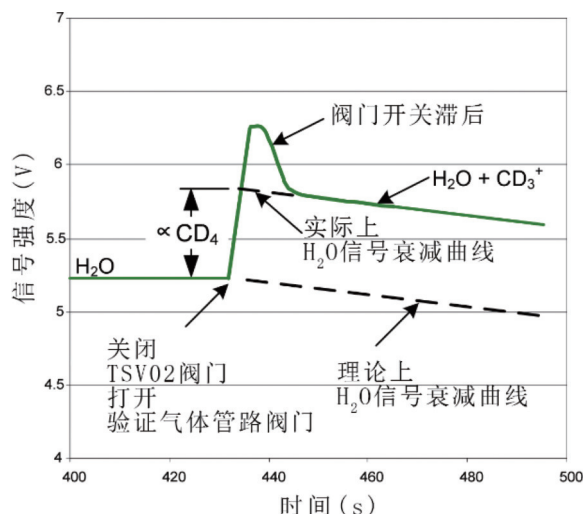


图9 校准管路切换的过程中,信号发生阶跃变化^[22]

Fig. 9 The signal undergoes a step change during the calibration pipeline switching process^[22]

统,用于 EGA 分析。为了校准质谱计,首先使用 11 种气体(H_2 、 He 、 CH_4 、 Ne 、 N_2 、 CO 、 O_2 、 Ar 、 CO_2 、 Kr 和 Xe)混合作为参考气体。 H_2O 会在校准系统的管道中吸附冷凝,很难做到完全的定量分析,但是 Verchovsky 分析不同气体的校准曲线非常相似。平均校准系数的变化范围约为 $\pm 30\%$,因此应用这个平均系数来估计含水量。用 CM2 陨石作为参考样本,将 3 mg 粉末样品以 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 200°C 加热到 1400°C ,可以在整个过程中监样品成分的释放,图 10 为参考样品在不同温度下释放气体的种类及其含量图。

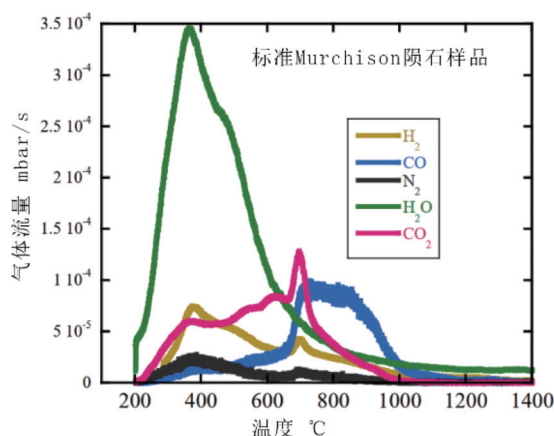


图 10 校准后的 CM2 陨石参考样本释放的气体模式^[23]

Fig. 10 Calibrated gas pattern released from the CM2 meteorite reference sample^[23]

(3) 优化校准程序

Etienne Robert^[24]设计了一种校准程序,用来校准四极杆质谱计检测燃烧产物。初步实验表明,仪器的灵敏度会在测量开始的几秒或几分钟内改变。经分析认为,短时间尺度下产生偏差的可能原因有:探测器类型、表面吸附气体、灯丝反应、离子收集和传输到质量过滤器的方式。长时间尺度下产生线性偏差的可能原因是真空中引入了反应气体。改进措施是,事先测试出质谱计对不同成分混合物的灵敏度曲线,并组合为多维灵敏度曲线组。对混合物成分分析时,通过插值的方式在曲线组中找到相应的校准因子,图 11 为 CO_2 参入不同含量的 H_2O 时灵敏度发生的变化。结果显示,测量含有水气的参考样品通常会产生大约 5% 的 H_2O 误差。

2 深空探测任务中校准水气的方案

在深空探测的原位测量任务中,多使用质谱计分析采样样品。其工作原理是将采集的样品放置

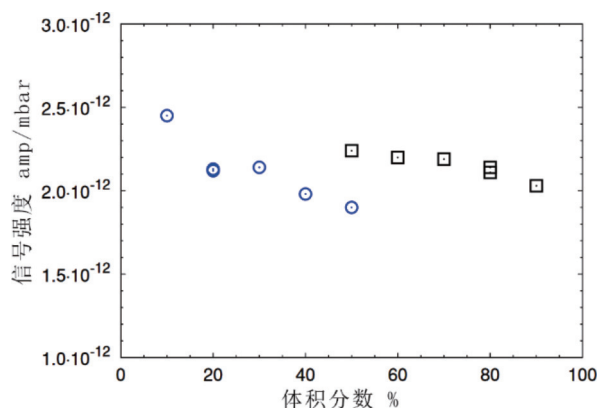


图 11 CO_2 中引入不同量的 H_2O 后灵敏度发生的变化^[24]

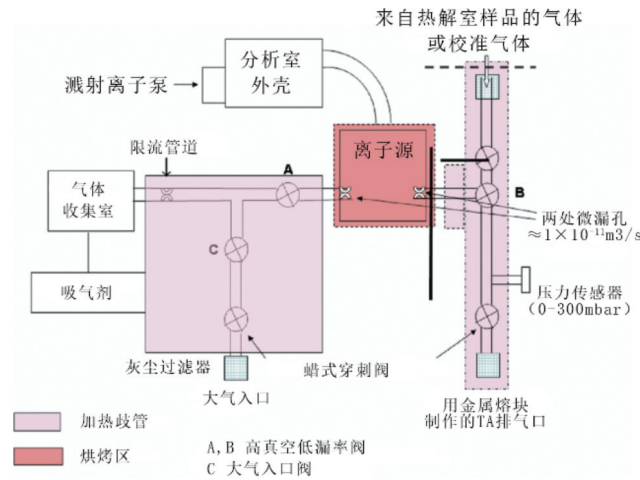
Fig. 11 Changes in sensitivity after introducing different amounts of H_2O into CO_2 gas^[24]

在热解室中加热,随着热量逐步积累样品会先后释放不同气体。收集这些气体并将其通入质谱计(或光谱计)等分析仪器中,结合热解信息,分析样品中的成分与含量。原位的标定过程与测量过程类似,使用随探测器携带的标准气体气罐,释放一定量的校准气体,校准质谱计的工作灵敏度。

2.1 火星探测任务

好奇号火星样本分析仪 (the Sample Analysis at Mars, SAM) 搭载有四极杆质谱计,用于分析火星土壤成分^[25],并使用碳酸钙粉末校准。金属校准杯盛装 103 mg 碳酸钙粉末,并用开设多个 $0.2\ \mu\text{m}$ 微孔的金属熔块密封。原位校准时,取校准杯至热解室,加热分解后产生 CO_2 通入质谱计中,形成质谱计信号与 CO_2 含量的对应关系完成校准。在地面上使用一系列标准压力梯度的 Ar 经过真空歧管引入质谱计。取 $m/z = 40$ 和 36 处的 ^{40}Ar 和 ^{36}Ar 同位素用于计算四极杆质谱计灵敏度。利用全氟三丁胺 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{N}$) 和全氟菲 ($\text{C}_{14}\text{F}_{24}$) 等量氟化合成化合物来调谐质谱计峰值偏移。从探测结果来看,无定形的样品组分中的 H_2O 浓度估计为 3%~6%^[26]。

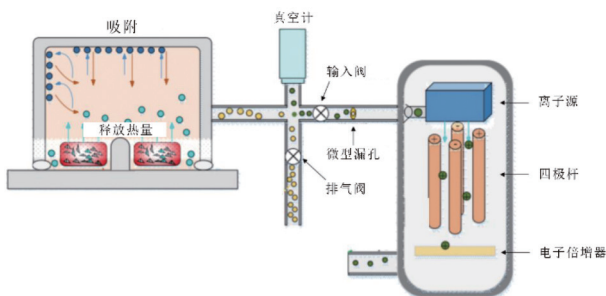
凤凰号逸出气体分析仪 (the evolved gas analyzer, EGA) 搭载有一款四通道磁偏转质谱计^[27]。结构如图 12 所示,在测量前分别使用高纯 N_2 和含水冰混合气($\text{N}_2(60\%)$, $\text{CO}_2(40\%)$, 微量 O_2 、 ^{86}Kr)校准质谱计灵敏度。通过控制校准气罐的温度可以获得恒定的水气分压力。校准气体通过流导为 $1 \times 10^{-11}\ \text{m}^3/\text{s}$ 的毛细管缓慢进入质谱计腔室内。校准后对 100 ppb 混合气的测量精度达 10%; 10 ppb 条件下的测量精度达 30%^[5]。

图12 质量分析器和伴生气体歧管的示意图^[28]Fig. 12 Drawing of the mass analyzer and associated gas manifold^[28]

2.2 月球探测任务

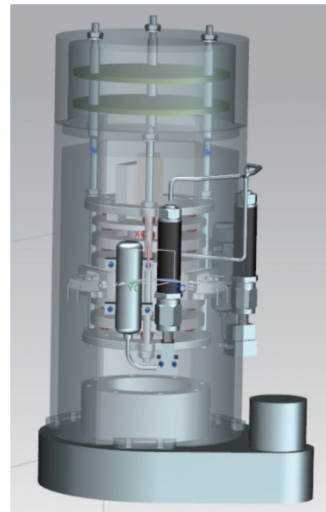
Biswas J^[29] 设计了一种月球挥发物侦察器 (The Lunar Volatiles Scout, LVS)。该侦察器安装有离子阱质谱计用于分析月壤采样提取出来的气体。校准时向离子阱质谱计引入全氟三丁胺 (PFTBA) 流。质谱计产生的信号峰 m/z 和喷射电压之间存在线性关系, 可以实现对质谱计的校准, 校准情况如图 15 所示。Biswas B 制备了含水量为 0.2% 的样品并在环境温度下抽空, 然后使用月球挥发物侦察器对样品进行分析, 在分析的不同时间点取质谱计谱图, 可以在 $m/z=18$ 处观察到可见清晰的峰, 而在 $m/z=17$ 和 16 处的响应较低。

Liu Ziheng^[30] 提出一种热解月壤分析水分子含量的测量方案。如图 13 所示, 炉子密封并加热月壤后, 月壤中的水以水气形式释放出来。部分水气被炉腔和管道内壁表面吸附, 其余的通过微泄漏孔进入质谱仪进行分析。当释放的水气过多, 即将达到饱和蒸气压时, 系统排出一定的水气。进入到四极杆质谱计的水气被电离, 水气离子经过电子倍增器

图13 月壤分析仪的工作示意图^[30]Fig. 13 Working diagram of the lunar soil analyzer^[30]

和信号处理器, 离子流强度转换成电流强度, 电流值即可反映测量的离子数量, 并进一步反映电离前中性水气气体的含量。根据水分子的吸附试验, 最大吸附量为 45%, 最小吸附量为 25%。考虑理想气体, 可分析水气分压范围为 90 ~ 2000 Pa。根据炉腔及管道的容积为 21.5 mL, 可计算出相应的含水量月壤标准状态下对应 200 mg 为 0.008~0.17%。

Diego A. Urbina^[31] 设计了一种基于离子阱质谱计 (ion trap mass spectrometer) 的挥发物分析仪 (Volatiles Analyser, VA) 用于探测月壤成分, 如图 14 所示。挥发物分析仪包含一个参考气体系统, 用于存储原位校准测量的气体。将参考气体存储在微型

图14 LUVMI 质谱仪单元结构示意图, 主要结构为离子源、质量选择器和检测器^[31]Fig. 14 Schematic diagram of the LUVMI mass spectrometer unit structure. The main structures are ion source, mass selector and detector^[31]

压力容积中,需要时通过气阀将精确流量的气体输送到质谱计中进行校准。

2.3 其他天体探测任务

Anton Belousov^[32]为适应木卫二飞跃探测工况,设计了一种四极离子阱质谱计(quadrupole ion trap mass spectrometer, QITMS)装置如图16所示。频率约为0.5 Hz的冰粒穿过孔径约为1 cm小孔,冰粒继续飞行,最终流向QITMS。部分颗粒撞击底盖

电极的外表面,一些颗粒则穿过入口狭缝并撞击环形电极的内表面。撞击产生的分子提高陷阱内的分压力,部分分子被电子枪电离器电离、捕获和分析,产生相应的质谱计信号。使用Pfeiffer PBR 260热阴极真空计构建质谱计谱峰时变信号的积分与腔室压力的关系,对QITMS进行校准。当 $m/q=18$ 的谱峰信号积分计数高于背景值100时,对应的真空计测得的压力变化为 2.7×10^{-9} mbar。

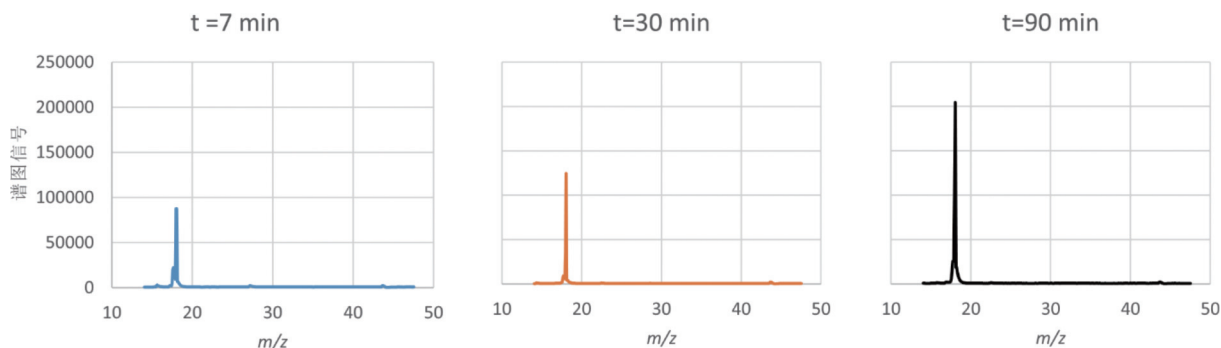


图15 不同时间点质谱图中 $m/z=18$ 的信号峰情况^[29]

Fig. 15 The signal peak of $m/z=18$ in the mass spectrometer spectrum at different time points^[29]

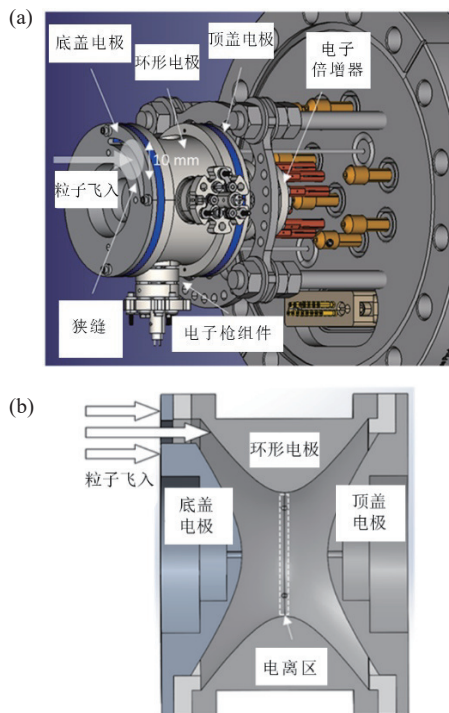


图16 四极离子阱质谱装置(QITMS)。(a) 质谱计结构组成, (b) 质谱计截面示意图^[32]

Fig. 16 Quadrupole ion trap mass spectrometer (QITMS). (a) Structure of the QITMS, (b) cross section of the QITMS^[32]

3 一种面向月壤水冰探测的标定方法

月壤水分子分析仪质谱单元的主要目标是确认月球南极永久阴影区月壤水冰是否存在并测定含量。

根据现有的校准质谱计测水的方案,提出一种基于小孔的流导标定水气含量的方法,标定装置原理示意图如图17所示。在供气腔室和分析腔室之间的管路,安装厚度约4 mm孔径约20 μm 的薄铜板片。测量前,保证质谱分析室的真空度约 1×10^{-5} Pa,供气室真空度约 1×10^{-3} Pa。测量时,水气从气罐进

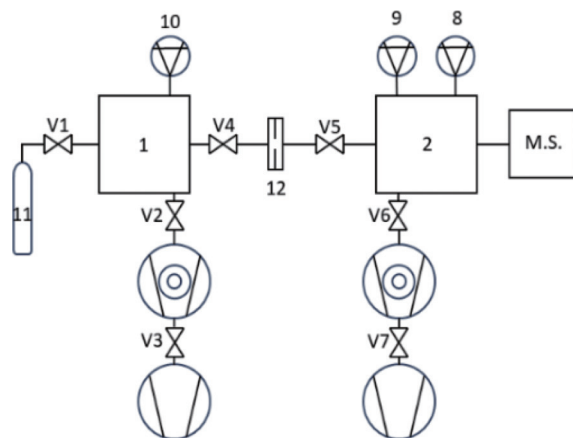


图17 基于小孔的质谱计标定装置真空系统示意图

Fig. 17 Schematic diagram of the mass spectrometer calibration device based on small holes

入供气腔室产生(1 Pa~2000 Pa 的)稳定压力。水气在压力差作用下经过 20 μm 薄微孔进入分析腔室中,被质谱计捕获。质谱计产生相应的谱图信号,与进入分析室的水气含量形成对应关系。

初步实验表明 23℃ 下,铜片上的微孔对 N_2 的流导约在 $10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ 量级,且流导在分子流态下基本不变。借助电容薄膜真空计,可以获得单位时间内进入分析腔室的水气通量。当供气室的水气真空度为 5 Pa 时,进入分析室的水气通量约 $2 \times 10^{-12} \text{ mol/s}$ 。相同温度下控制进气室的压力,可以获得质谱计在该温度下的校准曲线。

4 结论

质谱计信号是对样品成分的直接反应,可以成为深空任务中探测水冰是否存在的直接证据。降低质谱计灵敏度在测量水气时受到的影响,现提出了诸多标定校准的方法。方法主要以产生准确的水气校准气体和优化校准流程开展。经过校准的质谱计对水气的测量精准度提高,可以检测到 H_2O 浓度为 3%~6% 的样品中的水。

深空中的水含量标定任务以原位的热解分析样品为主,测量流程需考虑探测时的环境。同时选择适当的校准气体。在各种探测任务中 CO_2 是常用的原位校准气体。为中国的探月工程任务执行提供方案的参考。最后提出一种面向探测月球南极永久阴影区内月壤水冰任务的校准质谱计测水分子的方法,为深空环境下校准质谱计测水提供参考,有效推动探月工程的进行。

参 考 文 献

- [1] Honniball C I, Lucey P G, Li S, et al. Molecular water detected on the sunlit moon by SOFIA[J]. *Nature Astronomy*, 2021, 5(2): 121–127
- [2] Orosei R, Lauro S E, Pettinelli E, et al. Radar evidence of subglacial liquid water on Mars[J]. *Science*, 2018, 361(6401): 490–493
- [3] Mitrofanov I G, Sanin A B, Boynton W V, et al. Hydrogen mapping of the lunar south pole using the LRO neutron detector experiment LEND[J]. *Science*, 2010, 330(6003): 483–486
- [4] Trautner R, Reiss P, Kargl G. A drill-integrated miniaturized device for detecting ice in lunar regolith: the PROSPECT permittivity sensor[J]. *Measurement Science and Technology*, 2021, 32(12): 125117
- [5] Hoffman J H, Chaney R C, Hammack H. Phoenix mars mission-the thermal evolved gas analyzer[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2008, 19(10): 1377–1383
- [6] Ren Z Y, Guo M R, Cheng Y J, et al. A review of the development and application of space miniature mass spectrometers[J]. *Vacuum*, 2018, 155: 108–117
- [7] Dong M, Sun W J, Wu C Y, et al. A UHV standard with option to be used as partial pressure standard[J]. *Metrologia*, 2020, 57(2): 025017
- [8] Dong M, Sun W J, Wu C Y, et al. Study on the characteristics of quadrupole mass spectrometer by the UHV partial pressure standard[J]. *Vacuum*, 2021, 191: 110357
- [9] Verchovsky S, Anand M, Barber S. Quantitative evolved gas analysis of Apollo lunar soils[C]. *European Lunar Symposium (ELS)*, 2020, 12–14 May 2020, Virtual
- [10] Verchovsky A B, Abernethy F A J, Anand M, et al. Quantitative evolved gas analysis: winchcombe in comparison with other CM2 meteorites[J]. *Meteoritics & Planetary Science*, 2024, 59(5): 1145–1169
- [11] O'Hanlon J F. A user's guide to vacuum technology (3rd edition)[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003: 398–400
- [12] Dylla H F, Manos D M, LaMarche P H. Correlation of outgassing of stainless steel and aluminum with various surface treatments[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1993, 11(5): 2623–2636
- [13] Berman A. Water vapor in vacuum systems[J]. *Vacuum*, 1996, 47(4): 327–332
- [14] Bao L H. Saturated water vapor pressure gauge based on ITS-90($\sim 100^\circ\text{C}$)[J]. *Measurement Technique*, 1993(8): 26–29 (包立红. 基于 ITS-90 的饱和水蒸汽压力表($0\sim 100^\circ\text{C}$)[J]. *计量技术*, 1993(8): 26–29 (in Chinese))
- [15] Nilab A, Thomas T Barnes III, Joel A, et al. LightWAVE |Developing mass spectrometry for water quantitation and volatiles analysis from in-situ lunar regolith[R]. Houston: Kennedy Space Center, 2022: 1
- [16] Yoshida H, Ebina T, Arai K, et al. Development of water vapor transmission rate measuring device using a quadrupole mass spectrometer and standard gas barrier films down to the $10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ level[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88(4): 043301
- [17] Yoshida H, Arai K, Hirata M, et al. New leak element using sintered stainless steel filter for in-situ calibration of ionization gauges and quadrupole mass spectrometers[J]. *Vacuum*, 2012, 86(7): 838–842

- [18] Moore B A, Ruthberg S. RADC/NBS (Rome air development center/national bureau of standards) workshop. moisture measurement and control for semiconductor devices, 3[C]. Workshop Held in Gaithersburg, 1984: 2–4
- [19] Pernicka J C. The value of RGA in manufacturing semiconductors[R]. Eurofins Qualitech: EAG, 2017: 1–8
- [20] Li Q X, Wang T F, Wang D Z. Calibration of a mass spectrometer for the direct measurement of water concentration and its application to the study of sooting flames[J]. *Measurement Science and Technology*, 2012, 23(5): 055001
- [21] Kaufmann S, Voigt C, Jurkat T, et al. The airborne mass spectrometer AIMS-Part 1: AIMS-H₂O for UTLS water vapor measurements[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(3): 939–953
- [22] Gardner B D, Erwin P M, Lee W T, et al. Improving the measurement accuracy of water partial pressure using the major constituent analyzer[J]. *SAE International Journal of Aerospace*, 2009, 4(1): 285–290
- [23] Verchovsky A B, Anand M, Barber S J, et al. A quantitative evolved gas analysis for extra-terrestrial samples[J]. *Planetary and Space Science*, 2020, 181: 104830
- [24] Robert E. Mass spectrometer calibration over wide concentration ranges in multicomponent gas mixtures[J]. *Measurement Science and Technology*, 2010, 21(2): 025102
- [25] 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): 401–478
- [26] Leshin L A, Mahaffy P R, Webster C R, et al. Volatile, isotope, and organic analysis of Martian fines with the Mars curiosity rover[J]. *Science*, 2013, 341(6153): 1238937
- [27] Sutter B, Ming D W, Boynton W V, et al. Summary of results from the mars phoenix lander's thermal evolved gas analyzer[R]. Houston: Lunar and Planetary and Exploration, 2009: 1
- [28] Boynton W V, Bailey S H, Hamara D K, et al. Thermal and evolved gas analyzer: part of the Mars volatile and climate surveyor integrated payload[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2001, 106(E8): 17683–17698
- [29] Biswas J, Sheridan S, Pitcher C, et al. Searching for potential ice-rich mining sites on the moon with the lunar volatiles scout[J]. *Planetary and Space Science*, 2020, 181: 104826
- [30] Liu Z H, He H Y, Li J N, et al. Measurement and uncertainty analysis of lunar soil water content via heating flux method[J]. *Aerospace*, 2023, 10(7): 657
- [31] Urbina D A, Gancet J, Kullack K, et al. LUVMI: an innovative payload for the sampling of volatiles at the lunar poles[C/OL]. International Astronautical Congress 2017, Adelaide, Australia, 2017: 1–12
- [32] Belousov A, Miller M, Continetti R, et al. Sampling accelerated micron scale ice particles with a quadrupole ion trap mass spectrometer[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2021, 32(5): 1162–1168