基于四极质谱计质量歧视效应修正的 材料 CxHy 放气率测试方法研究

王星辉 成永军* 董猛 赵澜 陈联 冯天佑 孙雯君 (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)

Research on Measurement Method of Material CxHy Outgassing Rate Based on the Correction of Mass Discrimination Effect of Quadrupole Mass Spectrometer

WANG Xinghui, CHENG Yongjun*, DONG Meng, ZHAO Lan, CHEN Lian, FENG Tianyou, SUN Wenjun (Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

Abstract The outgassing rate of carbon-hydrogen compounds from materials significantly impacts the stability, reliability, and lifespan of precision instruments. Measurement of partial outgassing rate is accomplished through vacuum partial pressure calculations using a quadrupole mass spectrometer (QMS). However, the mass discrimination effect of QMS reduces the measurement sensitivity of high-mass ions, which affects the measurement accuracy of hydrocarbon outgassing rates. Aiming at this problem, this study focused on optimizing and enhancing the apparatus for outgassing rate measurement by orifice conductance method. Additionally, a method utilizing dodecane as a calibration substance for the QMS was proposed to rectify the mass discrimination effect. To verify the effectiveness, the mass discrimination effect of two QMSs was corrected, and samples of PTFE and FKM were selected to test the outgassing rate of hydrocarbons at different times. The results show the method proposed in this paper can effectively reduce the mass discrimination effect of QMS. In addition, the outgassing rate of hydrocarbons in the sample corrected by the mass discrimination effect is significantly higher than that without correction. Among them, the outgassing rates of CxHy-1 and CxHy-2 of PTFE samples increased by 19.78% and 123.83%, respectively, and the outgassing rates of CxHy-1 and CxHy-2 of FKM samples increased by 31.91% and 155.22%, respectively.

Keywords Material outgassing rate, Orifice conductance method, QMS, Mass discrimination effect

摘要 材料的碳氢化合物分放气率直接关系到精密仪器的稳定性、可靠性及寿命,分放气率的测量通过四极质谱计 (QMS)测量的真空分压力计算得到。然而,QMS 存在的质量歧视效应导致了大质量数离子的测量灵敏度降低,从而影响碳氢化合物分放气率的测量准确度。针对该问题,文章对小孔流导法分放气率测量装置进行了优化改进,并提出了一种利用十二烷修正 QMS 质量歧视效应的方法。为验证方法的有效性,对两台 QMS 的质量歧视效应进行了修正,并选取聚四氟乙烯(PTFE)、氟橡胶(FKM)样品,测试了不同时刻碳氢化合物的放气率,结果表明,文章所提方法可以有效地降低 QMS 的质量歧视效应,另外,通过质量歧视修正后的碳氢化合物放气率较未修正时有明显上升,其中 PTFE 样品 CxHy-1、CxHy-2 放气率分别上升 19.78%、123.83%,FKM 样品 CxHy-1、CxHy-2 放气率分别上升 31.91%、155.22%。

关键词 材料放气率 小孔流导法 四极质谱计 质量歧视效应 中图分类号: TB771 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202306007

真空材料放气率是指材料中气体从其表面扩散逸出的速率,它直接关系到仪器、设备的稳定性、

可靠性及寿命。过去几十年来,科学家和工程师们 致力于研究和改进真空材料放气率测量方法以满

收稿日期: 2023-06-19

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(61901203)

足不断增长的需求。最常用的方法包括静态升压 法[1]、小孔流导法[2-3] 及双通道气路转换法[4-5], 早期, 以上方法主要针对材料的总放气率进行测量,但是 随着航空航天、半导体制造、光学仪器等高端制造 业的发展,对真空材料的分放气率测试有了新的需 求, 其中, 碳氢化合物 (CxHv) 会导致如光学镜面等 精密仪器的碳生长,从而严重影响仪器性能6,因此, 材料 CxHy 分放气率的测量尤为重要。兰州空间技 术物理研究所于 2013 年^[7] 和 2016 年^[8] 分别研建了 真空材料分放气率测量装置可实现材料 CxHv 分放 气率的测量,目前,材料分放气率的测量主要通过 OMS 测试分压力的方法实现, 因此, 实现准确的分 放气率测量最重要的是分压力测量的准确性。然 而, QMS 不可避免的存在质量歧视效应, 它指的是 测量较低质量数离子比较高质量数的离子有更高 的灵敏度。因此在基于 QMS 的分放气率实际测试 中,质量歧视效应会影响高质量数离子分析结果的 准确度,进而影响材料 CxHy 分放气率测量的准确度。

过去,关于 QMS 的质量歧视效应已经开展了 一定的研究。其中一些研究侧重于理解该现象的 基本物理原理,认为产生质量歧视的重要原因之一 是四极杆中心人口附近存在边缘场而导致离子无 法有效进入质量分析器[9],另一个原因则是不同质 量数的离子碰撞离子检测器所产生的信号响应不 同[10]。而其他研究则旨在寻找校正或最小化质量歧 视的方法。一种方法是通过改进仪器设计克服或 最小化质量歧视[11]。另一种方法是使用具有已知成 分的参考气体来校准仪器[12-13]。然而,一般实验室 难以做到改进仪器设计,因此,使用已知成分的参 考气体来校准仪器是克服或最小化 QMS 质量歧视 效应的有效且易于实现的方法。但是,目前研究主 要针对 OMS 的四极杆、离子检测器等组成部分的 质量歧视效应进行研究和修正,而未对 QMS 整机 进行修正。因此,通过一定的方法纠正由质量歧视 引起的测量误差而不区分这些特定的歧视效应来 源,是提升 QMS 测试准确性的重要途经之一。

为修正 QMS 的质量歧视效应,提升 QMS 高质量数离子的测量准确度,进而提升材料分放气率的测量准确度,本文提出了一种通过十二烷标准气体评估及修正 QMS 质量歧视效应的方法,并对兰州空间技术物理研究所研建的小孔流导法分放气率测量装置进行了改进。首先,根据实际测量结果计

算出十二烷碎片峰相对强度,进一步,通过查询 NIST标准谱图的十二烷碎片峰相对强度计算得出 修正因子,最后线性拟合离子的质量数与修正因子, 同时利用线性拟合后的修正因子对 QMS 的离子流 进行修正,从而达到最小化质量歧视效应,并提升 CxHy 测量准确性的目的。

1 小孔流导法材料 CxHv 分放气率测量

小孔流导法作为一种常用的气体流量测量方法,广泛用于材料放气率测量中。其测量原理是,样品放出的气体通过一个小孔抽走,小孔两端的压力形成动态平衡后,则小孔两边的压力差乘以小孔的流导则为通过小孔的放气量。小孔流导法基于QMS测量的真空分压力可实现材料分放气率的测量,其测量方法原理图如图 1 所示,图 1 中,小孔流导法分放气率测试装置的小孔流导与气体种类有关,因此存在质量歧视,因此本装置小孔的分子流导按照氮气计算,分放气率为等效氮的分放气率。

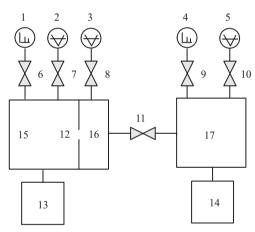


图1 小孔流导法分放气率测量原理图 1、4-QMS; 2、3、5-电 离真空计; 6、7、8、9、10、11-截止阀; 12-限流小孔; 13、 14-抽空机组; 15-超高真空室; 16-测试室; 17-样品室

Fig. 1 Schematic diagram of outgassing rate measurement by orifice conductance method 1, 4-QMS; 2, 3, 5-Ionization vacuum gauge; 6, 7, 8, 9, 10, 11-Gate valve; 12-Orifice; 13, 14-Vacuum pumping unit; 15-Ultra-high vacuum chamber; 16-Measurement chamber; 17-Sample chamber

CxHy由于种类繁多,通常无法理清样品放气中的具体成分,因此主要分为两组:质量数在45-100 amu范围内的记为 CxHy-1,质量数在100-200 amu范围内的记为 CxHy-2,基于小孔流导法的 CxHy 分放气率测量步骤如下:

Step1: 分压力测量, CxHy-1 和 CxHy-2 不同时

刻的分压力由式(1)和(2)所示,取真空计测得的总压力乘以质量数为 45-100 amu(或 100-200 amu)的离子流之和与质谱计测得所有峰值离子流之和的比值。

$$p_{\text{CxHy-1}}(t) = p_{\text{total}}(t) \cdot \frac{\sum_{i=45}^{100} I_i(t)}{\sum_{n=1}^{200} I_n(t)}$$
 (1)

$$p_{\text{CxHy-2}}(t) = p_{\text{total}}(t) \cdot \frac{\sum_{i=100}^{200} I_i(t)}{\sum_{n=1}^{200} I_n(t)}$$
 (2)

Step2: 分放气量测量, 在样品室中放入材料后, 计算 CxHy-1 和 CxHy-2 的放气量, 计算公式如下:

$$Q_{\text{CxHy}}(t) = C\left(p_{\text{CxHy},u} - p_{\text{CxHy},d}\right) \tag{3}$$

式中, C 为小孔的流导, \mathbf{m}^3/\mathbf{s} ; $p_{\mathsf{CxHy},u}$ 和 $p_{\mathsf{CxHy},d}$ 为样品室、超高真空室内 CxHy -1 和 CxHy -2 的分压力, Pa 。

Step3: 本底放气量计算,将样品从样品室取出后,计算 CxHy-1 和 CxHy-2 的本底放气量,计算公式如下:

$$Q'_{\text{CxHy}}(t) = C\left(p'_{\text{CxHy},u} - p'_{\text{CxHy},d}\right) \tag{4}$$

式中, $P'_{CxHy,u}$ 和 $P'_{CxHy,d}$ 为样品室、超高真空室内 CxHy-1 和 CxHy-2 的本底分压力, Pa。

Step4: 放气率计算, 根据式(5)计算样品 CxHy 的放气率。

$$q_{\text{CxHy}}(t) = \frac{Q_{\text{CxHy}}(t) - Q'_{\text{CxHy}}(t)}{S}$$
 (5)

式中, $q_{CxHy}(t)$ 为抽气 t 时长后, 样品放气中 CxHy 的放气率, $Pa \cdot m^3/(s \cdot cm^2)$; S 为样品的表面积, cm^2 。

通过以上测量流程可看出, QMS 的测量准确度 直接影响 CxHy 放气率测量准确度。

2 质量歧视效应理论及修正方法分析

2.1 质量歧视效应理论

QMS 由离子源、四极滤质器、离子接收器组成,结构简图如图 2 所示,主要工作原理是被测气体在离子源中电离并引入四极滤质器,四极滤质器由四根平行的金属棒组成,对x方向的杆施加+(U-Vcos ωt)电压,y方向的杆施加-(U-Vcos ωt)电压,则具有特定质量数的离子能够通过四极滤质器到达检测器。

对于理想的 QMS, 相同数量不同质量数的离子通过四极场得到的质谱图应该在不同质量数显示出相同强度的峰。但是若考虑质量歧视效应, QMS会表现出在高质量数处产生强度明显低于低质量数处的峰。这是因为相比低质量数的离子, 四极滤质器的边缘场对高质量数离子的通过率影响更大,

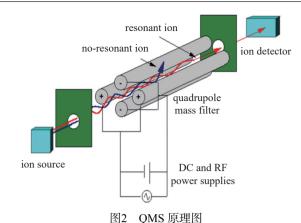


图2 QMS 床连图

Fig. 2 Schematic diagram of QMS

低质量数离子具有更高的速度,因此在边缘场区域的停留时间更短。如果当离子在边缘场区域停留超过3个射频交流周期,则其速度分量和位移会受到影响,以至于离子通过四极滤质器的传输率会显著衰减^[14]。

另外,大多数现代质谱仪对离子的检测依赖于离子物理撞击离子检测器后的电子次级发射,比如打拿极电子倍增器。从四极滤质器引出的离子束聚焦到转换打拿极上,它发射的电子与轰击离子的数量成正比。但是,离子撞击检测器时产生响应的大小取决于撞击粒子的能量^[15],即离子物理撞击离子检测器后的次级发射与离子的撞击能量成正比。这一特征导致电子倍增器对高质量离子表现出质量歧视^[16]。通常离子通过四极滤质器的电位约为15 eV 或更低,这意味着高质量数离子具有较低的能量,相反低质量数的离子将具有较高的能量,从而导致高质量数的离子产生的响应较低,而低质量数的离子产生的响应较低,而低质量数的离子产生的响应较低,而低质量数的离子产生的响应较高。

最后,四极杆的几何形状误差及存在的污染物或杂质也会对质量歧视效应产生影响。以上原因导致消除所有质量歧视影响是非常困难的,甚至是不可能的。在此背景下,通过一定的方法纠正由质量歧视引起的测量误差而不区分这些特定的歧视效应来源,是提升 QMS 高质量数离子测试准确性乃至材料分放气量测试准确性的重要途经。

2.2 修正方法

2.2.1 装置设计

图 3 所示为 QMS 质量歧视效应修正装置,该装置在图 1 所示的小孔流导法分放气率测量装置的基础上,增加了质量歧视效应修正部分,该部分为样品室稳定进样十二烷气体,同时满足 QMS 的工

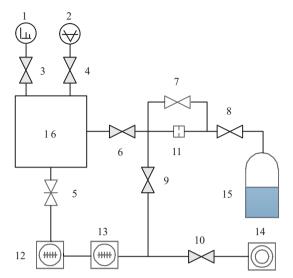


图3 质量歧视效应修正装置原理图 1-QMS; 2-组合真空计; 3, 4-角阀; 5-全金属插板阀; 6-自动截止阀; 7, 8-截止阀; 9, 10-电磁阀; 11-限流小孔; 12, 13-磁悬浮分子泵; 14-涡旋干泵; 15-十二烷容器; 16-质谱室

Fig. 3 Schematic diagram of mass discrimination effect correction device 1-QMS; 2-Combination vacuum gauge; 3, 4-Angle valve; 5-All-metal gate valve; 6-Automatic shut-off valve; 7, 8-Shut-off valve; 9, 10-Solenoid valve; 11-Orifice; 12, 13-Molecular pump; 14-Dry pump; 15-Dodecane container; 16-Mass spectrometry chamber

作压力。

抽气机组由两组磁悬浮分子泵和涡旋干泵串 联组成,主泵的名义抽速约为 290 L/s,涡旋干泵抽 速为 4 L/s。主泵通过 DN100 的插板阀连接质谱室, 该阀门的流导为 1400 L/s, 不影响泵有效抽速。质 量歧视效应修正部分由十二烷容器、限流小孔及进 样阀门6和8组成,其中容器中注入纯度为99.5% 的十二烷,十二烷为分子量 170.33 的无色液体,其 碎片峰在 1-200 amu 分布广泛且明显, 可以采用一 种物质对多个特征峰进行修正,较为适合 200 amu 以下四极质谱计的质量歧视修正。通过文献[17] 可知,十二烷在室温 23℃(296 K)时,对应的饱和蒸 汽压 p。为 15.1 Pa。因此, 需通过限流小孔对十二烷 气体限流。另外,在自动截止阀6前增加一路旁抽 管路用于预先抽除十二烷容器中的气体,以避免截 止阀 6 开启时注气管道内的十二烷气体进入质谱 室 16 造成压力过高而导致 OMS 无法工作。小孔 和容器设计如下:

(1)小孔设计

假设实验时,样品室的真空度维持在 5×10⁻⁴ Pa,

而质谱室的真空机组的抽速设计为 290 L/s,则质谱室室中被抽气机组抽除的十二烷的气体流量 Q 为,

$$Q = pS = 1.45 \times 10^{-4} \,\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$$
 (6)

对于小孔 11 的设计,由于十二烷饱和蒸汽压远大于质谱室压力,因此根据气体流量守恒有,

$$Q = pS = (p_s - p)C = p_sC$$
 (7)

将 Q 和 p_s 代入可得流导 C 约为 9.60×10^{-6} m³/s。 (2)十二烷容器设计

在质量歧视效应修正过程中需测量的离子流稳定,即需要尽可能的使质谱室中十二烷气体压力保持稳定,也就是使得十二烷容器中的饱和蒸汽压稳定。因此,在动态平衡时,十二烷的蒸发速率和质谱室中被抽除的十二烷的气体流量应相等。

对理想气体状态方程关于时间求导,可将式(6) 中的气体流量转换成质量流量,则质量流量为:

$$\frac{\mathrm{d}M}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(PV)}{\mathrm{d}t} \times \frac{\mu}{RT} = 1.00 \times 10^{-8} \text{ kg/s}$$
 (8)

在饱和蒸气压条件下,表面蒸发率和表面冷凝率相等,表面冷凝率由冷凝系数和碰撞率计算得出,因此表面蒸发率为[18],

$$E = \sigma_{c} A \frac{p_{s} \overline{c}}{4kT} = \sigma_{c} p_{s} A \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$
 (9)

式中, p_s 为十二烷的饱和蒸汽压, Pa_t ; σ_c 为十二烷的冷凝系数, 通过文献 [17] 可知, 十二烷的冷凝系数除临界温度(658.1 K)外, 其冷凝系数为 1; A 为蒸发表面积, m^2 ; M 为十二烷的摩尔质量, 1.703×10^{-1} kg/mol; R 为气体普适常数, 8.314 $Pa\cdot m^3/$ (mol·K); T 为绝对温度, K。

令式(8)和式(9)相等, 计算得到十二烷液面的 表面积 $A=2.00\times10^{-3}$ cm², 若为圆柱形容器, 则直径至 少为 0.05 cm, 为便于容器的加工及装配, 采用 100 倍的冗余设计, 因此, 容器直径选择 5 cm。

2.2.2 修正方法

该方法主要通过比较美国国家标准与技术研究院(NIST)的十二烷标准谱图和实际通过 QMS 测量的十二烷谱图进行质量歧视效应评估和修正。首先通过 NIST 标准谱图库查阅得到十二烷的标准谱图如图 4 所示。由标准谱图可知,十二烷主峰的质量数为 57, 其它碎片峰的质量数分别为 43、71、85、99、113、127、141、170 amu。其中,可认为四极滤质器对 43 amu 的质量歧视较弱, 因此修正时只考虑质量数大于主峰 57 amu 的各碎片峰。另外, 由

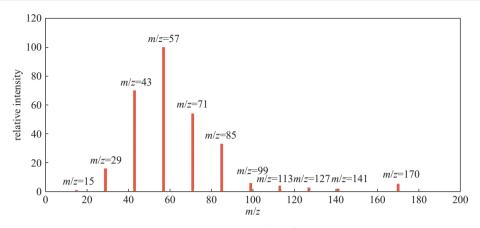


图4 NIST 十二烷标准谱图

Fig. 4 Dodecane standard spectrum (NIST)

于 127、141 amu 的谱峰离子流强度较低,实际测试过程中可能难以测得,因此修正时也不考虑 127、141 amu 碎片峰。

将用于质量歧视效应修正的 NIST 谱图各碎片峰的相对强度以主峰 57 amu 归一化后,各碎片峰的相对强度如下表 1 所示。

表 1 NIST 十二烷碎片峰相对强度

Tab. 1 Dodecane fragment peak relative intensity (NIST)

质量数	相对强度(NIST)	
57	100.0%	
71	54.0%	
85	33.0%	
99	5.9%	
113	4.0%	
170	5.3%	

得到十二烷各碎片峰的标准谱图及相对强度后,利用 2.2.1 节所描述的质量歧视效应修正装置向样品室进样十二烷,通过 QMS 测试十二烷主峰及碎片峰离子流强度并计算实际测试后的相对强度,将实际测量的相对强度与 NIST 标准相对强度根据式(10)计算得到各碎片峰的修正因子 F。

$$F = \frac{\text{Intensity}_{\text{measure}}}{\text{Intensity}_{\text{NIST}}}$$
 (10)

进一步,确定主峰及各碎片峰的质量数与修正因子F之间满足的线性拟合函数关系,线性拟合函数可以表示为:

$$F' = A(m/z) + B \tag{11}$$

式中, A和B分别为线性拟合曲线的斜率和截距。

将不同质量数代入线性拟合函数,可计算出不同质量数对应的线性拟合后的修正因子 F'。最后,

根据式(12)计算出修正后的离子流强度,通过该方法对离子流强度修正后可弱化各质量数间的质量歧视效应。表 2 所示各列为 NIST 标准相对强度、实验测量的相对强度、修正因子及线性拟合修正因子。

$$I_{\text{correct}} = \frac{I_{\text{measure}}}{F'} \tag{12}$$

式中, $I_{correct}$ 为修正后的离子流强度, $I_{measure}$ 为实际测量的离子流强度, F'为通过线性拟合公式计算得出的修正因子。

表 2 十二烷修正系数

Tab. 2 Correction factors for dodecane

m/z	相对强度(NIST)	相对强度(Measure)	F	F'
57	100.0%	1	1.00	1.00
71	54.0%	a	a/0.54	a'
85	33.0%	b	<i>b</i> /0.33	b'
99	5.9%	c	c/0.059	c'
113	4.0%	d	d/0.04	d'
170	5.3%	e	e/0.053	e'

3 实验验证

3.1 质量歧视效应修正实验

为验证本文所提方法,实验选用的小孔流导法分放气率测量装置的两只型号为 Peiffer QMG250的 QMS 进行质量歧视效应修正,每次实验前,对样品室和 QMS 进行 300° \times 72 h和 150° \times 72 h的 烘烤。

将两只 QMS 分别记为 QMG250-1 和 QMG250-2, 电子倍增器的电压设置为 863 V, 分别进行如下实验:

Step1: 抽气,通过抽气系统抽出管路和样品室 腔体中的气体;

Step2: 进样,通过限流小孔向样品室进样十二 烷气体,同时打开复合真空计,监测样品室中的压力,当压力小于 1×10⁻³ Pa 时,打开 QMS 预热 30 min;

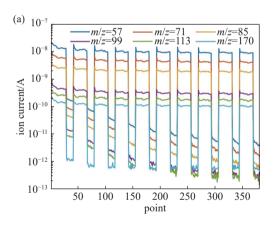
Step3: 测试, 通过 QMS 测试十二烷主峰及碎片 峰离子流强度。

Step4: 为保持十二烷进样稳定,关闭自动截止 阀 6 停止对样品室进样十二烷气体,对管路和样品 室抽气 30 min;

Step5: 重复第三和第四步, 共循环测试 10 次。

图 5 为 QMG250-1 和 QMG250-2 循环测试 10 次后的十二烷主峰及碎片峰离子流曲线,图 5 可看出,随着循环次数的增大,离子流逐渐稳定,考虑到每循环初始时刻离子流偏高,因此,实验选用第 10 次循环的后 5 组测试数据的平均离子流强度用于修正质量歧视效应。

表 3 和表 4 分别为 QMG250-1 和 QMG250-2



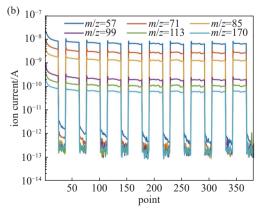


图5 十二烷主峰及碎片峰离子流曲线: (a)QMG250-1 测试 结果; (b)QMG250-2 测试结果

Fig. 5 Curve of the ion current of dodecane base and fragment peak. (a) Curve of QMG250-1, (b) curve of QMG250-2

表 3 QMG250-1 测试结果及校准因子

Tab. 3 Measurement result and correction factor of QMG250-1

质量数	离子流	实验测量	NIST 相	修正因
灰里奴	平均值	相对强度	对强度	子 F
57	9.01×10 ⁻⁹	100.00%	100.00%	1.000
71	4.11×10^{-9}	45.60%	54.00%	0.844
85	1.85×10^{-9}	20.56%	33.00%	0.623
99	2.95×10^{-10}	3.28%	5.90%	0.555
113	1.76×10^{-10}	1.95%	4.00%	0.488
170	6.73×10 ⁻¹¹	0.75%	5.30%	0.141

表 4 OMG250-2 测试结果及校准因子

Tab. 4 Measurement result and correction factor of QMG250-2

———— 质量数	离子流	实验测量	NIST 相对	修正因
灰里奴	平均值	相对强度	强度	子 F
57	6.78×10^{-9}	100.00%	100.00%	1.000
71	2.77×10^{-9}	40.85%	54.00%	0.757
85	1.31×10^{-9}	19.37%	33.00%	0.587
99	2.00×10^{-10}	2.95%	5.90%	0.501
113	1.10×10^{-10}	1.62%	4.00%	0.406
170	6.34×10 ⁻¹¹	0.93%	5.30%	0.176

第 10 次循环后 5 组数据的平均离子流强度及计算所得的相对强度,修正因子为实验测量相对强度与NIST 相对强度的比值,通过修正因子的变化情况可看出,相比于 NIST 相对强度,随着质量数的增大,两次实验测量的相对强度逐渐减小,其中 QMG250-1 在 *m/z*=170 位置的相对强度仅为 NIST 相对强度的 0.141, QMG250-2 在 *m/z*=170 位置的相对强度仅为 NIST 相对强度的 0.176,这也表示两只 QMS 对于高质量数离子有明显的质量歧视。

根据表 3 和表 4 的计算结果,对 QMG250-1 和 QMG250-2 质量数和修正因子分别进行线性拟合,拟合后的线性函数分别为式(13)和式(14)。

$$F_1' = -0.007284(m/z) + 1.331$$
 (13)

$$F_2' = -0.006736(m/z) + 1.239$$
 (14)

式中, F'_1 , F'_2 分别为 QMG250-1 和 QMG250-2 线性 拟合后的修正因子。

将质量数 71、85、99、113 及 170 amu 分别代入式(13)和(14),可得两只 QMS 不同质量数线性拟合后的修正因子 F',最后根据式(12)分别计算 QMG250-1 和 QMG250-2 第 10 循环的最后一组数据修正后的离子流强度,为评估修正效果,分别计算了修正前后离子流的相对强度,结果由表 5、6 所示。

表 5 QMG250-1 实测及校准结果对比

Tab. 5 Comparison of measurement and correction relative intensity of QMG250-1

质量数	NIST	实测结果	修正结果
57	100.00%	100.00%	100.00%
71	54.00%	46.36%	56.95%
85	33.00%	20.69%	29.06%
99	5.90%	3.35%	5.50%
113	4.00%	2.04%	4.02%
170	5.30%	0.76%	8.16%

表 6 OMG250-2 实测及校准结果对比

Tab. 6 Comparison of measurement and correction relative intensity of QMG250-2

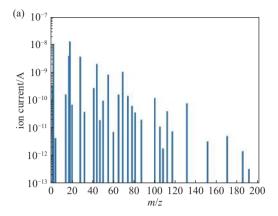
质量数	NIST	实测结果	修正结果
57	100.00%	100.00%	100.00%
71	54.00%	40.78%	53.61%
85	33.00%	19.25%	28.89%
99	5.90%	2.96%	5.18%
113	4.00%	1.62%	3.39%
170	5.30%	0.64%	6.84%

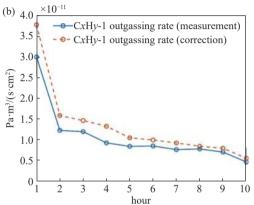
通过表 5 和表 6 可看出, 对两只 QMS 实际测试的离子流进行修正后, 计算所得十二烷碎片峰的相对强度更接近 NIST 相对强度, 这也表明了该方法能够有效的弱化质量歧视效应。

3.2 小孔流导法材料分放气率测试

在洁净间恒温条件下 (22.5℃),采用小孔流导法对 PTFE、FKM 进行不同时间的 CxHy 分放气率测试,其中 PTFE 样品总表面积为 645 cm², FKM 样品总表面积为 135 cm², 在测试前采用无水乙醇分别对样品进行清洗并在空气中暴露 24 h。其中,在QMS 测量分压力时,通过 2.2 节的修正因子对离子流进行质量歧视效应修正。开始测试后,分子泵达到满转速记为第 0 h,每间隔 1 h 进行一次 CxHy 放气率测试。

图 6(a)为 PTFE 样品通过质量歧视效应修正后的第十小时的气体成分谱图, 主要残余气体由大到小依次为: H₂O, H₂, N₂(CO), CO₂, Ar, O₂ 和 CxHy。图 6(b)和(c)分别为 PTFE 样品第一到第十小时 CxHy-1 和 CxHy-2 分放气率实测结果及修正结果,通过图 6 可看出, PTFE 样品 CxHy-1 和 CxHy-2 的分放气率基本在 10⁻¹¹ Pa·m³/(s·cm²) 和 10⁻¹² Pa·m³/(s·cm²) 量级, 且随着抽气时间增加而减小。同时可看出,相比实际测试结果, 通过质量歧视修正后的放气率





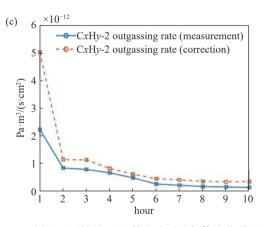


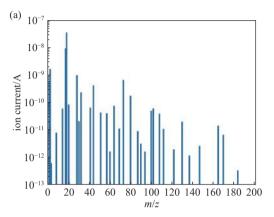
图6 PTFE 样品测试结果。(a)第十小时的气体成分谱图,(b) CxHy-1 放气率测试及修正结果,(c)CxHy-2 放气率测试 及修正结果

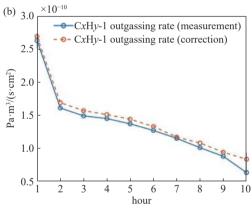
Fig. 6 Measurement and correction results of PTFE sample. (a)
The tenth hour gas composition spectrum, (b) CxHy-1
outgassing rate test and correction results, (c) CxHy-2
outgassing rate test and correction results

明显增大, 其中 CxHy-1 放气率上升 19.78%, CxHy-2 放气率上升 123.83%。

图 7(a)为 FKM 样品通过质量歧视效应修正后的第十小时的气体成分谱图,主要残余气体由大到小依次为: H₂O, H₂, N₂(CO), CO₂, Ar, O₂和 CxHy。

图 7(b)和(c)分别为 FKM样品第一到第十小时 CxHy-1 和 CxHy-2 分放气率实测结果及修正结果, 通过图 7 可看出, FKM 样品 CxHy-1 和 CxHy-2 的放气率高于 PTFE 样品,基本在 10⁻¹⁰ Pa·m³/(s·cm²) 和 10⁻¹¹ Pa·m³/(s·cm²) 量级,且随着抽气时间增加而减小。同时相比实际测试结果,通过质量歧视修正





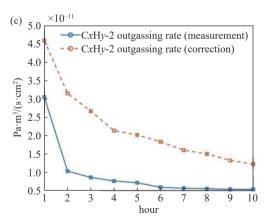


图7 FKM 样品测试结果。(a)第十小时的气体成分谱图,(b) CxHy-1 放气率测试及修正结果,(c)CxHy-2 放气率测试及修正结果

Fig. 7 Measurement and correction results of FKM sample. (a)
The tenth hour gas composition spectrum, (b) CxHy-1
outgassing rate test and correction results, (c) CxHy-2
outgassing rate test and correction results

后的放气率明显增大,其中 CxHy-1 放气率上升 31.91%, CxHy-2 放气率上升 155.22%。

4 结论

本文针对 QMS 存在质量歧视效应导致大质量数离子的测量灵敏度降低,从而影响了大质量数 CxHy 分放气率的测量准确度的问题。对小孔流导法分放气率测量装置进行了优化改进,并提出了一种采用十二烷对 QMS 质量歧视效应修正的方法。为验证所提出方法的修正效果,通过实验对两只型号 QMS 进行了质量歧视效应修正,实验结果表明:通过质量歧视效应修正,两只 QMS 的十二烷碎片峰相对强度相比较未修正时的测试结果更接近于NIST 标准谱图,通过本文提出的修正方法可以有效地减小质量歧视效应的影响而不区分这些特定的歧视效应来源,提高了 QMS 质量分析的准确性。

进一步,选取 PTFE、FKM 作为样品,测试了样品不同时刻 CxHy 的分放气率,通过实测结果可以看出通过质量歧视效应修正后的 CxHy 分放气率相比较未修正时明显上升。在下一步的工作中,可通过选择其他标准气体或物质,采用本文提供的方法对更高质量数 QMS 的质量歧视进行修正,从而扩大适用范围。

参考文献

- [1] Yoshimura N, Oikawa H, Mikami O. Measurement of Outgassing Rates from Materials by differential pressure rise method[J]. Shinku, 1970, 13(1): 23–28
- [2] Feng Yan, Zeng Xiangpo, Zhang Dixin, et al. Design of Measurement Apparatus for material outgassing rates by orifice conductance method. Journal of astronautic metrology and measurement[J]. 2010, 30(3): 66-69(冯焱, 曾祥坡, 张涤新, 等. 小孔流导法材料放气率测量装置 的设计 [J]. 宇航计测技术, 2010, 30(3): 66-69(in chinese))
- [3] Yoshimura N, Hirano H. Two point pressure method for measuring the outgassing rate[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1989, 7(6): 3351-3355
- [4] Saito K, Sato Y, Inayoshi S, et al. Measurement system for low outgassing materials by switching between two pumping paths[J]. Vacuum, 1996, 47(6-8): 749–752
- [5] Luo Y, Wu X, Wang K, et al. Comparative study on surface influence to outgassing performance of aluminum alloy[J]. Applied Surface Science, 2020, 502: 144166
- [6] Guo Dizhou, Zhang Junhui, Meng Jun, et al. Evaluation

- of high temperature outgassing rates of stainless steel in method of switching between two pumping paths[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2011, 31(3): 368-371 (郭迪舟, 张军辉, 蒙峻, 等. 基于双通道方法对不锈钢高温出气性能的研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2011, 31(3): 368-371(in chinese))
- [7] Feng Yan, DONG Meng, WU Xiaobin, et al. Study on method for measuring vacuum materials partial outgassing rate[J]. Vacuum, 2013, 50(4): 49-52. (冯焱, 董猛, 吴晓斌, 等. 基于分压力测量的真空材料放气率测试方法研究 [J]. 真空, 2013, 50(4): 49-52(in chinese))
- [8] Luo Yan, Wang Kuibo, Wu Xiaobin, et al. High-precision measurement of outgassing rates of materials for use in extremely high vacuum[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2016 (3): 251-257 (罗艳, 王魁波, 吴晓斌, 等. 高精度真空材料放气测试研究 [J]. 真空科学与技术学报, 2016 (3): 251-257 (in chinese))
- [9] Dawson P H. Fringing fields in the quadrupole mass filter[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1971, 6(1-2): 33–44
- [10] Nelson R W, Nedelkov D, Tubbs K A. Peer Reviewed: Biomolecular Interaction Analysis Mass Spectrometry[J]. 2000
- [11] Barnett E F, Tandler W S W, Turner W R. Quadrupole

- mass filter with fringing-field penetrating structure: U. S. Patent 3, 560, 734[P]. 1971-2-2
- [12] Wood K V, Grange A H, Taylor J W. Mass discrimination effects in a quadrupole mass spectrometer[J]. Analytical Chemistry, 1978, 50(12): 1652–1654
- [13] Wójcik L, Bederski K. Determination of the ion transmission coefficient for a mass spectrometer with a quadrupole ion analyzer[J]. International journal of mass spectrometry and ion processes, 1996, 153(2-3): 139–144
- [14] Dawson P H. The acceptance of the quadrupole mass filter[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1975, 17(4): 423–445
- [15] Beuhler R J, Friedman L. Low noise, high voltage secondary emission ion detector for polyatomic ions[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics, 1977, 23(2); 81–97
- [16] Holmes J L, JE S. Energy discrimination in ion detection systems: the performance of conversion dynodes [J]. 1983
- [17] Cao B Y, Xie J F, Sazhin S S. Molecular dynamics study on evaporation and condensation of n-dodecane at liquid–vapor phase equilibria[J]. The Journal of chemical physics, 2011, 134(16): 164309
- [18] Jitschin W. Gas Laws and Kinetic Theory of Gases[J]. Handbook of Vacuum Technology, 2016: 29-82

通讯作者介绍



成永军,博士,研究员,博士生导师。现任中国航天科技集团五院 510 所真空计量 技术研究中心主任。长期从事真空计量测试技术及仪器研究,科研成果获国家技术发 明二等奖 1 项,获国防科技进步一等奖等省部级奖励 10 项。发表学术论文 160 余篇。 获授权国家发明专利 40 余件,其中 1 件获中国专利优秀奖。获陈嘉庚青年科学奖、中国 青年科技奖、中国真空科技青年创新奖。入选科技部创新人才推进计划"中青年科技 创新领军人才"、中国航天科技集团学术技术带头人。担任中国真空学会理事兼质谱分 析与检漏专委会副主任委员、中国计量测试学会理事兼真空计量专委会副主任委员。

团队介绍

研究团队长期从事真空计量测试技术研究,研制了系列真空计量标准装置和高端真空测量仪器,建立了我国较完整的真空测试计量体系。团队依托国防科技工业真空一级计量站、真空计量及应用技术国际联合研究中心等多个国家级研发创新平台开展工作,研究成果获得"国家技术发明二等奖""国防科技进步一等奖""中国计量测试学会科技进步一等奖"为代表的科技奖励数十项,主导制定了真空测试计量技术领域的 ISO 国际标准、国家标准以及行业标准 30 余项。团队入选科技部创新人才推进计划重点领域创新团队,获中国航天科技集团航天金牌班组、全国工人先锋号等荣誉称号。