

便携式分压力质谱计校准装置的性能测试研究

姚雪琦^{1,2} 董云宁^{1,2} 闫睿² 陈俊儒^{1,2} 丁双^{1,2} 康朋伟^{1,2} 卢耀文^{1,2*}

(1. 北京市真空计量检测工程技术研究中心 北京 100029; 2. 北京东方计量测试研究所 北京 100029)

Performance Study on Portable Calibration Apparatus of Mass Spectrometers for Partial Pressure

YAO Xueqi^{1,2}, DONG Yunning^{1,2}, YAN Rui², CHEN Junru^{1,2}, DING Shuang^{1,2}, KANG Pengwei^{1,2}, LU Yaowen^{1,2*}

(1. Beijing Engineering Technology Research Center of Vacuum Measurement and Test, Beijing 100029, China;

2. Beijing Orient Institute of Measurement and Test, Beijing 100029, China)

Abstract This paper tested part performance of the latest developed portable calibration apparatus of mass spectrometers for partial pressure. The ultimate vacuum of the device was measured using a reference ionization gauge; The diameter and the thickness of the gas-operated element which conductance is about 10^{-2} m³/s could be measured accurately and the conductance was calculated using formular under the molecular flow condition. The conductance of the gas-intaked conductance elements with micro-meter apertures was measured using constant volume experiments. The back-streaming ratio is obtained using the same vacuum gauge to measure the gas pressure at both sides of the gas-operated conductance elements. The experimental results proved that the ultimate vacuum of the device is 4.8×10^{-7} Pa. The conductance of the gas-exhausted element for N₂ is 1.37×10^{-2} m³/s. The conductance of two gas-intaked conductance elements for N₂ are 3.81×10^{-6} m³/s and 4.50×10^{-8} m³/s respectively. The back-streaming ratio for N₂ is 0.193. Based on analysis, the calibration range of the device for N₂ is $(4 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-6})$ Pa.

Keywords Calibration, Partial pressure, Performance testing, Mass spectrometer, Portable

摘要 文章对新研制的便携式分压力质谱计校准装置的部分性能进行了测试。采用参考电离真空计测量了装置的极限真空度; 对于流导值在 10^{-2} m³/s 的圆孔型抽气流导元件, 通过精确测量其直径和厚度的尺寸, 采用公式计算得到分子流条件下的流导值; 对于孔径在微米量级的进气流导元件, 采用定容衰减压力的方法通过实验测量确定其流导值; 采用同一真空计分别测量抽气流导元件两端的气体压力获得返流比。测试研究结果表明: 装置的极限真空度为 4.8×10^{-7} Pa, 抽气流导元件对 N₂ 的流导值为 1.37×10^{-2} m³/s, 对 N₂ 的返流比为 0.193, 两个进气流导元件对 N₂ 的流导值分别为 3.81×10^{-6} m³/s、 4.50×10^{-8} m³/s, 综合分析可得装置对 N₂ 的校准范围为 $(4 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6})$ Pa。

关键词 校准装置 分压力 性能测试 质谱计 便携式

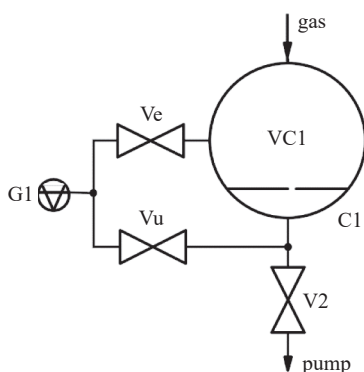
中图分类号: TB77

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202401010

分压力质谱计在航空航天、半导体、环境监测、汽车制造、新能源及生物医药等领域得到广泛应用^[1-5]。质谱计的测量结果直接取决于自身性能和校准, 其中校准是保证测量结果正确的关键因素。当前质谱计的校准工作主要送往实验室完成, 由于实验室和现场使用环境的差异及运输中的振动影响等因素, 导致实验室校准过的质谱计在现场使用中可能存在较大偏差。

目前在 $(10^{-1} \sim 10^{-7})$ Pa 范围内, 国内外大多数研究机构包括美国国家计量院, 德国联邦物理研究院以及日本国家计量院都已经建立了实验室分压力质谱计校准装置, 主要采用直接比对法、压力衰减法以及动态流量法等^[6-8]。然而上述实验室分压力校准装置虽然具有较宽的校准范围, 但由于校准方法和标准器等限制, 装置的体积和重量普遍较大, 无法满足应用单位在现场校准时提出的便携式需求。为此,



VC1 为校准室; C1 为抽气流导元件; G1 为电离真空计; gas 为供气系统; pump 为抽气系统; Ve、Vu 及 V2 为阀门。

图2 返流比测量原理图

Fig. 2 Schematic diagram of the back-streaming ratio measurement

表 1 对 N₂ 的返流比测试数据

Tab. 1 The test data of back-streaming ratio for nitrogen

序号	p_{in}/Pa	p_{out}/Pa	α
1	3.04×10^{-5}	5.52×10^{-6}	0.182
2	6.02×10^{-5}	1.15×10^{-5}	0.191
3	9.65×10^{-5}	1.84×10^{-5}	0.191
4	4.08×10^{-4}	7.81×10^{-5}	0.191
5	8.12×10^{-4}	1.61×10^{-4}	0.198
6	5.68×10^{-3}	1.12×10^{-4}	0.197
7	1.02×10^{-2}	2.03×10^{-3}	0.199
平均值			0.193
相对标准偏差			2.8%

流比, 测量结果平均值为 0.193, 其相对标准偏差为 2.8%。

2.3 流导元件流导值确定

根据式(1)可知, 对分压力质谱计灵敏度的校准需要确定 C1、C2 及 C3 的流导值。

2.3.1 C1 流导值的计算

由于流导元件 C1 是经过精密加工的圆形薄壁小孔, 其孔径较大, 可以通过计量几何尺寸的方法确定流导值。在分子流条件下, 理想圆孔的流导值^[20]为:

$$C_0 = \frac{1}{4} \bar{v} A_0 = \frac{1}{4} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} A_0 \quad (4)$$

式中, $\bar{v}$ 为气体分子运动的平均速率, m/s; A_0 为小孔的横截面积, m²; T 为气体的热力学温度, K; R 为气体摩尔常数, J/(mol·K); M 为气体的分子量, kg/mol。

实际加工获得的流导元件偏离了理想条件(厚

度为零的圆形小孔), 实际流导值 C 通过式(5)修正计算:

$$C = C_0 K_1 K_2 K_3 K_4 \quad (5)$$

其中, K_1 为克劳辛修正系数; K_2 为束流效应修正系数; K_3 为气体分子自由程修正系数; K_4 为小孔系统形状修正系数。

K_1 的修正根据 Berman 公式计算:

$$K_1 = 1 - \frac{1}{2} \frac{d}{r} + \frac{1}{4} \left(\frac{d}{r} \right)^2 - \frac{5}{48} \left(\frac{d}{r} \right)^3 + \frac{1}{32} \left(\frac{d}{r} \right)^4 - \frac{13}{2560} \left(\frac{d}{r} \right)^5 + \frac{1}{3840} \left(\frac{d}{r} \right)^6 \quad (6)$$

式中, r 为圆孔的半径, m; d 为圆孔的壁厚, m。

另外, 校准室内设计有散流板, 气体分子引入后经过多次碰撞达到平衡态, 为此束流效应对分子流场的均匀性无影响而可以忽略, 则 $K_2=1$; 在分子流状态下, 气体分子平均自由程远大于圆孔的直径, 故 $K_3=1$; C1 是精密加工的薄壁圆孔, 其几何结构为流导带来的影响可忽略不计, 则 $K_4=1$ 。

C1 经计量机构测试的结果是半径 $r = 6.123 \times 10^{-3}$ m, 壁厚 $d = 1.12 \times 10^{-4}$ m, 将以上数据代入式(6)可计算得到 $K_1=0.991$ 。根据式(5)计算得到 C1 对 N₂ 的流导值为 1.37×10^{-2} m³/s。

2.3.2 C2/C3 流导值的确定

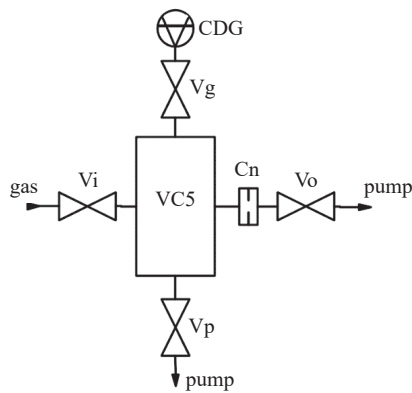
由于 C2、C3 属于直径为微米级的微孔流导元件, 其内径和壁厚无法精确测量, 且结构复杂为非规则圆形孔, 为此用式(5)无法计算获得其流导值。

对于 C2 及 C3 的流导值, 通过实验测量获得^[21], 测量原理如图 3 所示。测量过程中先将 C2/C3 安装在测试室 VC5 上, 打开抽气阀门 Vp, 对 VC5 抽真空获得真空度为 5.5×10^{-5} Pa, 然后调节进气阀门 Vi 向 VC5 中引入 N₂, 采用 CDG 测量 VC5 内气体压力为 p_{t1} 。然后关闭阀门 Vi, 记录时间为 t_1 , 同时打开发出气阀门 Vo, VC5 中的气体通过 C2/C3 被抽走。在 t_2 时刻用 CDG 测量 VC5 中的气体压力为 p_{t2} , 通过式(7)计算得到流导值:

$$C_n = \frac{V}{t_2 - t_1} \ln \left(\frac{p_{t1}}{p_{t2}} \right) \quad (7)$$

式中: C_n 为限流小孔 C2/C3 的流导值, m³/s; V 为测试室 VC5 的容积, m³; p_{t1} 为 VC5 中 t_1 时刻的气体压力, Pa; p_{t2} 为 VC5 中 t_2 时刻的气体压力, Pa; t_1 、 t_2 分别为测量起始和终止的时间, s。

由于 C2、C3 流导值相差较大, 实际测量时为



VC5 为测试室; C_n 为进气流导元件, $n=2,3$; CDG 为电容薄膜真空计; pump 为抽气系统; gas 为供气系统; V_i 、 V_g 、 V_p 及 V_o 为阀门

图3 流导值的实际测量原理图

Fig. 3 Schematics diagram of the orifice conductance measurement

了精确测量测试室内的压力变化,使用两个体积不同的测试室。其中,测量 C_2 流导值时的测试室体积为 0.050 L,其合成标准不确定度为 0.1%;测量 C_3 流导值时的测试室体积为 15.434 L,其合成标准不确定度为 0.1%。根据经验和实际测量情况,测量时间间隔(t_2-t_1)为 30 s 时 C_2/C_3 对 N_2 流导值的测试结果相对标准偏差较小,测量结果如表 2、3 所列。从表中可以看出 C_2/C_3 对 N_2 的流导值分别为 $3.81 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 、 $4.50 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$,测量结果的相对标准偏差分别为 0.29%、0.47%。

表 2 对 N_2 气的流导测试数据 (C_2)

Tab. 2 The test data of conductance for nitrogen (C_2)

序号	(t_2-t_1)/s	p_{t1}/Pa	p_{t2}/Pa	$C_2/\text{m}^3/\text{s}$
1	30	59.8	59.4	3.82×10^{-6}
2	30	59.4	58.9	3.80×10^{-6}
3	30	58.9	58.5	3.82×10^{-6}
4	30	58.0	57.6	3.80×10^{-6}
5	30	57.2	56.8	3.80×10^{-6}
6	30	56.8	56.4	3.82×10^{-6}
平均值				3.81×10^{-6}
相对标准偏差				0.29%

2.4 校准范围的确定

装置采用两种方法实现对分压力质谱计灵敏度的校准,其校准范围主要取决于现场校准允许时间内的极限真空度、装置参考标准压力范围及分子流状态的限制^[19]。

表 3 对 N_2 气的流导测试数据 (C_3)

Tab. 3 The test data of conductance for nitrogen (C_3)

序号	(t_2-t_1)/s	p_{t1}/Pa	p_{t2}/Pa	$C_3/\text{m}^3/\text{s}$
1	30	252	246	4.52×10^{-8}
2	30	246	239	4.48×10^{-8}
3	30	239	233	4.52×10^{-8}
4	30	220	214	4.48×10^{-8}
5	30	182	178	4.48×10^{-8}
6	30	173	168	4.52×10^{-8}
平均值				4.50×10^{-8}
相对标准偏差				0.47%

对于现场校准,极限真空度实测结果为 $4.8 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 。由于两种校准方法采用不同的参考标准真空计,其参考标准压力的范围也不相同。对于动态比较法,采用电离真空计为副参考标准真空计,其测量范围为 $(1 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-9}) \text{ Pa}$;对于动态流量法,参考标准真空计采用满量程为 $1.3 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $1.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、 $1.3 \times 10^1 \text{ Pa}$ 的电容薄膜真空计,其对限流元件入口压力的测量范围可以覆盖 $(1.3 \times 10^5 \sim 1.3 \times 10^{-2}) \text{ Pa}$ 。

对于动态比较法,分子流状态主要取决于限流抽气流导元件 C_1 。根据分子流状态的判别条件:通过某流导元件气体的压力和该流导元件直径的乘积小于 $0.02 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ 。经计量机构测试得到抽气流导元件 C_1 的直径,因此为使通过流导元件 C_1 的气体维持分子流状态,校准室内气体的压力上限为 1.6 Pa 。

对于动态流量法,分子流状态的影响因素不但包括限流抽气流导元件 C_1 ,还需要保证流经进气流导元件 C_2/C_3 的气体始终处于分子流状态。根据进气流导元件 C_2/C_3 的流导值估计其直径分别估计为 $2 \times 10^{-5} \text{ m}$ 、 $5 \times 10^{-6} \text{ m}$,根据分子流状态判别条件计算得到进气流导元件 C_2 的入口压力上限为约 1000 Pa , C_3 的入口压力上限约为 4000 Pa (均在参考标准真空计测量范围内)。根据经验可知,考虑到 C_2/C_3 入口放气现象及电容薄膜规准确测量的压力下限为 1 Pa 。将进气流导元件 C_2 的入口气体压力 $P_{\max} = 1000 \text{ Pa}$, $P_{\min} = 1 \text{ Pa}$ 分别代入公式(1)中得到经进气流导元件 C_2 进气时校准室内气体的标准压力范围为 $(3.3 \times 10^{-1} \sim 3.3 \times 10^{-4}) \text{ Pa}$;将进气流导元件 C_3 的入口气体压力 $P_{\max} = 4000 \text{ Pa}$, $P_{\min} = 1 \text{ Pa}$ 分别代入式(1)中得到经进气流导元件 C_3 进气时校准室内气体的标准压力范围为 $(4 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-7}) \text{ Pa}$ 。考虑到现场实测极限真空度实测校准装置的为

4.8×10^{-7} Pa, 由此通过扣除本底真空度取得的校准下限为 5×10^{-6} Pa, 综合分析得到动态流量法的校准范围为 $(4 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6})$ Pa。

根据上述分析可知, 采用动态比较法时校准室内气体的标准压力范围为 $(1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6})$ Pa, 采用动态流量法时校准室内气体的标准压力范围覆盖 $(4 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6})$ Pa。对两种方法的标准压力范围取并集, 得到装置的校准范围为 $(4 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6})$ Pa。

3 结论

本文对新研制的便携式分压力质谱计校准装置的部分性能进行了测试。研究结果表明: (1) 装置的极限真空度为 4.8×10^{-7} Pa; (2) 装置对 N_2 的返流比为 0.193; (3) 抽气流导元件 C1 在分子流条件下的流导数值为 $1.37 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{s}$; 进气流导元件 C2/C3 对 N_2 的流导值分别为 $3.81 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ 、 $4.50 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$; (4) 装置采用动态比较法和动态流量法实现对质谱计的灵敏度校准, 用 N_2 作为校准气体时, 动态比较法的校准范围为 $(1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6})$ Pa, 动态流量法的校准范围为 $(4 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-6})$ Pa。

参 考 文 献

- [1] Young R C, Mcbrearty C F, Curran D J, et al. Active hydrazine vapor sampler (AHVS) [C]. The third national technology transfer conference and exposition, 1993, Volume 2: 153-163
- [2] Li Detian, Cheng Yongjun, Feng Yan, et al. Very low gas flow measurements for UHV/XHV and leak calibration[J]. *Metrologia*, 2013, 50: 15-19
- [3] Lu Yaowen, Li Detian, Qi Jing, et al. Design of ultrasensitive leak detector with lower detection limit of $5 \times 10^{-16} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ [J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2019, 39(1): 1-5 (卢耀文, 李得天, 齐京, 等. 一种下限为 $5 \times 10^{-16} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 的高精度超灵敏度检漏装置 [J]. *真空科学与技术学报*, 2019, 39(1): 1-5(in Chinese))
- [4] Dharmadasa I M, Ives M, Brooks J S, et al. Application of glow discharge optical emission spectroscopy to study semiconductors and semiconductor devices[J]. *Semiconductor science and technology*, 1995, 10(3): 369
- [5] Mazurek W. Key developments in submarine air monitoring and air purification during the past 20 years[C]. Submarine Air Monitoring and Air Purification Conference, 2015, 5-8
- [6] Robert E. Mass spectrometer calibration over wide concentration ranges in multicomponent gas mixtures[J]. *Measurement Science and Technology*, 2010, 21(2): 1-10
- [7] Karl Jousten, Stephan Putzke, and Joachim Buthig. Partial pressure measurement standard for characterizing partial pressure analyzers and measuring outgassing rates[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2015, 33(6): 061603
- [8] Yoshida H, Arai K, Kobata T, et al. In-situ calibration method for ionization gauges and quadrupole mass spectrometers by combining the standard conductance element and the conductance modulation method(SCE-CM method)[J]. *Vacuum*, 2014, 101: 433-439
- [9] Blessing J E, Ellefson R E, Raby B A, et al. Recommended practice for process sampling for partial pressure analysis[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2007, 25(1): 167-186
- [10] Basford J A, Boeckmann M D, Ellefson R E, et al. Recommended practice for the calibration of mass spectrometers[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1993, 11(3): A22-A40
- [11] Li Detian, Guo Meiru, Ge Min, et al. Calibration of ultra-low leak rate with constant conductance technique[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2006, 26(5): 358-362 (李得天, 郭美如, 葛敏, 等. 固定流导法真空漏孔校准装置 [J]. *真空科学与技术学报*, 2006, 26(5): 358-362(in Chinese))
- [12] Li Detian, Li Zhenghai, Feng Yan, et al. Calibration system of partial pressure mass spectrometer[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2001(03): 67-71 (李得天, 李正海, 冯焱, 等. 分压强质谱计校准装置的研制 [J]. *真空科学与技术*, 2001(03): 67-71(in Chinese))
- [13] Zha Liangzhen, Zhu Xiuzhen, Chen Xu, et al. A calibration and application study system for quadrupole mass spectrometer[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 1993(06): 405-412 (查良镇, 朱秀珍, 陈旭, 等. 四级质谱计校准和应用研究系统 [J]. *真空科学与技术*, 1993(06): 405-412(in Chinese))
- [14] Li Detian, Zhang Dixin, Feng Yan, et al. R&D of vacuum metrologic standards in LIP and their applications[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2009, 46(06): 1-7 (李得天, 张涤新, 冯焱, 等. 真空计量标准的研制与应用 [J]. *真空*, 2009, 46(06): 1-7(in Chinese))
- [15] Lu Yaowen, Chen Xu, Li Detian, et al. Novel type of portable vacuum gauge calibration apparatus[J]. *Chinese*

- journal of vacuum science and technology, 2013, 33(05): 462-467 (卢耀文, 陈旭, 李得天, 等. 便携式真空计校准装置 [J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(05): 462-467(in Chinese))
- [16] Lu Yaowen, Chen Xu, Li Detian, et al. A compound and portable vacuum gauge calibration apparatus[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2013, 50(03): 1-5 (卢耀文, 陈旭, 李得天, 等. 复合型便携式真空计校准装置 [J]. 真空, 2013, 50(03): 1-5(in Chinese))
- [17] Lu Yaowen, Chen Xu, Li Detian, et al. Novel type of portable vacuum leak calibrator apparatus[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2013, 33(12): 1179-1183 (卢耀文, 陈旭, 李得天, 等. 便携式真空漏孔校准装置 [J]. 真空科学与技术学报, 2013, 33(12): 1179-1183(in Chinese))
- [18] Cheng Yongjun, Li Detian, Zhang Dixin, et al. Composition analysis of residual gases in extremely high vacuum calibration chamber[J]. Chinese journal of vacuum science and technology, 2010, 30(01): 54-59 (成永军, 李得天, 张涤新, 等. 极高真空校准室内残余气体的成分分析 [J]. 真空科学与技术学报, 2010, 30(01): 54-59(in Chinese))
- [19] Gong Wei, Zhang Dixin, Cheng Yongjun, et al. Analytical method calculation and monte carlo calculation of the orifice conductance[J]. Vacuum and cryogenics, 2009, 15(04): 215-221 (龚伟, 张涤新, 成永军, 等. 小孔流导的理论计算与蒙特卡罗计算 [J]. 真空与低温, 2009, 15(04): 215-221(in Chinese))
- [20] Zhang Dixin, Guo Meiru, Feng Yan, et al. Study on measurement method of small orifice conductance[J]. Vacuum and cryogenics, 2005(01): 22-28 (张涤新, 郭美如, 冯焱, 等. 小孔流导测量方法的研究 [J]. 真空与低温, 2005(01): 22-28(in Chinese))
- [21] Da Daoan, Qiu Jiawen, Xiao Xiangzheng, et al. Vacuum design manual[J]. 2004: 100-104 (达道安, 邱家稳, 肖祥正, 等. 真空设计手册 [J]. 2004: 100-104(in Chinese))