

一种适用于 $(10 \sim 10^5)$ Pa 气体质谱分析的 可控取样系统的设计

杨传森^{1,2*} 郭宇扬^{1,2} 刘迪^{1,2} 郑阳阳³ 卢耀文^{1,2} 王欢^{1,2} 宋春尧^{1,2} 陈俊儒^{1,2} 丁双^{1,2} 陈千睿^{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 100086; 3. 北京控制工程研究所 北京 100086)

Design of a Controllable Sampling System for Gas Mass Spectrometry Analysis with the Pressure Range of $(10\text{--}10^5)$ Pa

YANG Chuansen^{1,2*}, GUO Yuyang^{1,2}, LIU Di^{1,2}, ZHENG Yangyang³, LU Yaowen^{1,2}, WANG Huan^{1,2},
SONG Chunyao^{1,2}, CHEN Junru^{1,2}, DING Shuang^{1,2}, CHEN Qianrui^{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 100086, China; 3. Beijing Institute of Control Engineering, Beijing 100086, China)

Abstract To address the need for gas sampling of atmospheric and vacuum low-pressure gases in applications such as semiconductor manufacturing and aerospace engineering, this paper presents a controllable gas sampling system designed for mass spectrometry analysis in the pressure range of $(10 \sim 10^5)$ Pa. The system comprises a vacuum pumping module, a throttling sampling module, a vacuum measurement module, a temperature control module, and a data acquisition and control module. By employing a two-stage controllable pressure attenuation through a capillary sampling tube and a piezoelectric micro-regulating valve, combined with flow control using two orifice conductance elements, the system is capable of stably collecting gas samples under various pressure conditions. Experimental result demonstrates that within the sampling gas pressure range of $(10 \sim 1 \times 10^5)$ Pa, the system can maintain the pressure in the mass spectrometry chamber within the range of $(1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3})$ Pa. The system can be coupled with various types of mass spectrometers, providing a reliable sampling solution for mass spectrometry analysis over a wide pressure range.

Keywords Vacuum low-pressure gas, Pressure attenuation, Controllable sampling, Mass spectrometry analysis

摘要 为了满足半导体制造、航天工程等领域对常压和中低真空气体取样的需求,文章设计了一种适用于 $(10 \sim 10^5)$ Pa 气体质谱分析的可控取样系统。系统由真空抽气模块、节流取样模块、真空测量模块、温控模块和数采与控制模块组成。通过毛细取样管和压电微调阀的两级压力可控衰减,结合双小孔流导元件的抽气流量控制,系统能够在不同压力下稳定采集气体样品。实验验证表明,该系统能够在 $(10 \sim 1 \times 10^5)$ Pa 的待取样气体压力范围内,将质谱分析室压力稳定在 $(1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3})$ Pa 之间。系统可以与多种型号质谱计耦合,为宽压力范围气体质谱分析提供了较为可靠的取样解决方案。

关键词 真空低压气体 压力衰减 可控取样 质谱分析

中图分类号: TB77

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202502003

在现代科学研究和工业技术发展中,气体成分分析作为基础性表征手段,对提升工艺可靠性与环境监测效能具有不可替代的作用^[1-4]。其应用范围

涵盖大气污染物溯源、半导体精密制造(如光刻、原子层沉积及离子注入工艺的气体纯度控制)、航空航天关键部件性能评估以及地下密闭空间安全监

测等多个关键领域。精准获取气体组分信息不仅是优化生产流程的核心需求,更是保障生态环境安全的重要技术支撑。

质谱分析技术凭借其高灵敏度与选择性,已成为气体成分检测的主要方法之一^[5-6]。然而,传统质谱系统需将样品预处理至超高真空环境(通常低于 10^{-3} Pa),这与实际工业场景中气体普遍存在的常压或中低真空条件($10 \sim 10^5$)Pa 形成显著冲突^[7-10]。以半导体制造为例,工艺气体实时监测需在数十至数千帕压力范围内进行,而传统系统因压力适应性不足导致采样效率和可应用场景受限。此外,在突发环境事故应急检测、高价值设备/器件储运环境监控等场景中,常压或近常压条件下的气体成分快速原位分析需求亦对现有技术提出严峻挑战。

采样系统作为质谱分析的前端模块,其性能直接决定分析结果的可靠性与重复性^[11]。现有常压/低压采样装置多针对窄压力区间设计,当超出预设范围时易引发两类问题:高压气体输入可能导致质谱电离源损毁,而低压环境下系统本底泄漏与出气效应则会显著干扰微量组分检测。此类局限性导致现有设备普遍存在压力窗口狭窄(通常低于两个数量级)、动态响应滞后等缺陷,难以满足日益增长的高精度质谱分析需求。

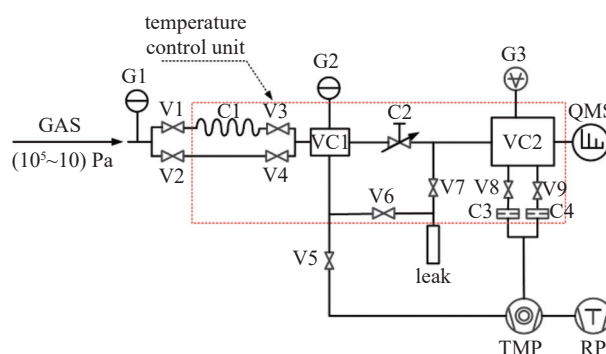
针对上述问题,为了满足半导体制造、航天工程等领域对($10 \sim 10^5$)Pa 气体进行可控取样分析的要求,本文设计一种新型的可控取样系统,将取样后压力稳定在($10^{-3} \sim 10^{-4}$)Pa 之间。该系统将综合考虑气体在不同压力下的物理特性,通过新的结构设计、组件选型和控制策略,实现对该压力范围内气体样品的稳定采集和传输,可与多种型号质谱计耦合,为宽压力范围常压和真空低压气体质谱分析提供可靠支撑。

1 系统结构原理

本文设计的可控取样系统的结构原理如图 1 所示,主要包括真空抽气模块、节流取样模块、真空测量模块、温控模块和数采与控制模块。

系统对待取样气体可控取样是通过毛细取样管、压电微调阀的两级压力衰减和抽气流量分类(通过 C3、C4 选择使用)控制实现的:系统根据($10 \sim 10^5$)Pa 范围的待取样气体压力(p_1)范围选取适合的取样和抽气管路,较高压力的待取样气体通过阀门 V1 经毛细管 C1 进入气体取样室 VC1,压力

衰减为 p_2 ,之后通过气体取样室 VC1 压力和质谱分析室 VC2 设定压力的联合反馈,对压电微调阀门开度的进行粗调和精调,使得质谱分析室 VC3 内气体形成动态平衡获得稳定压力 p_3 ;较低压力的待测气体通过阀门 V2、V4 直接引入取样室,同样通过对压电微调阀门开度的进行粗调和精调,使得质谱分析室 VC2 内气体形成动态平衡获得稳定压力。在上述两种情况下,可控取样系统均能够使质谱分析室 VC2 内压力 p_3 稳定在($10^{-3} \sim 10^{-4}$)Pa 之间的某一值,使四极质谱计 QMS 处在较佳的工作压力范围,也可以提高利用标准混合气漏孔对质谱计进行校准的准确性。系统的三维设计示意图如图 2 所示,装置长、宽、高分别约为 800 mm、600 mm、600 mm (不含 V1、V3 之间和 V2、V4 之间的柔性取样管)。



VC1 为气体取样室;VC2 为质谱分析室;RP、TMP 分别为干泵、分子泵;G1 为测量范围($10^5 \sim 1$)Pa 微型气体压力传感器;G2 为测量范围为($1.3 \times 10^4 \sim 13$)Pa 的电容薄膜真空计;G3 为测量范围为($10^5 \sim 5 \times 10^{-7}$)Pa 的复合型真空计;C1 为毛细管;C2 为压电微调阀;C3、C4 为小孔流导元件;V1、V2、V3、V4、V5、V6、V7、V8、V9 为气动真空截止阀;Leak 为选配的标准漏孔;QMS 为选配的四极质谱计;GAS 为待取样气体。

图1 可控取样系统结构原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the controllable sampling system

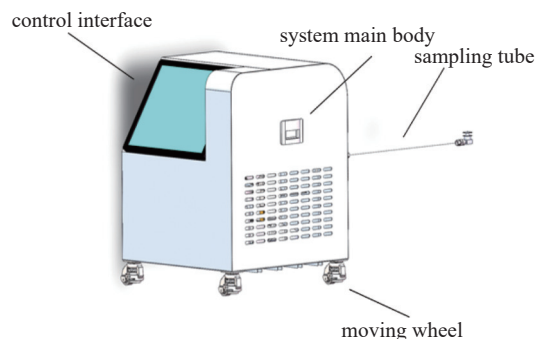


图2 可控取样系统三维设计示意图

Fig. 2 Schematic three-dimensional design drawing of the controllable sampling system

2 系统设计

2.1 真空抽气模块设计

可控取样系统的真空抽气模块由分子泵、干泵和小孔流导元件组成。选用氮气抽速约为 50 L 的小型真空泵;小孔流导元件 C3、C4 布置在分子泵入口处,其作用是限制抽气速率,以便于实现对质谱分析室内压力的稳定控制。

假设经毛细取样管进入取样室 VC1 气体压力较低,满足分子流态条件,那么通过取样管路进入质谱分析室 VC2 的气体体积流量 Q 可以通过公式(1)和公式(2)进行计算^[12-13]:

$$Q = C_2(p_2 - p_3) \quad (1)$$

$$Q = p_3 C_i(1 - \alpha_i) \quad (2)$$

式中, p_2 、 p_3 分别为压电微调阀 C2 前端压力(真空计 G2 示数)和后端压力(真空计 G3 示数),单位为 Pa; C_2 为压电微调阀 C2 的流导值,单位为 m³/s; C_i 和 α_i 中 i 可取 3 或 4, i 取 3(4) 时, C_i 和 α_i 分别为小孔流导元件 C3(C4) 的流导值 C_3 (C_4) 和返流比 α_3 (α_4)。

由于 C_2 的值较小, $p_2 \gg p_3$, 联立公式(1)和公式(2), p_3 的计算公式可以简化表示为:

$$p_3 = \frac{p_2 C_2}{C_i(1 - \alpha_i)} \quad (3)$$

根据公式(3)可知,为计算取样后压力需要确定小孔流导元件 C3、C4 的流导值和返流比。

2.1.1 小孔流导元件 C3、C4 流导值的确定

小孔流导元件 C3、C4 是精密加工的圆形薄壁小孔,直径经约为 14.7 mm 和 5.0 mm,由于它们直径较大,在分子流状态下,其对应流导值 C_i 可以按照公式(4)进行计算^[14-16]:

$$C_i = K_1 K_2 \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} A_0 \quad (4)$$

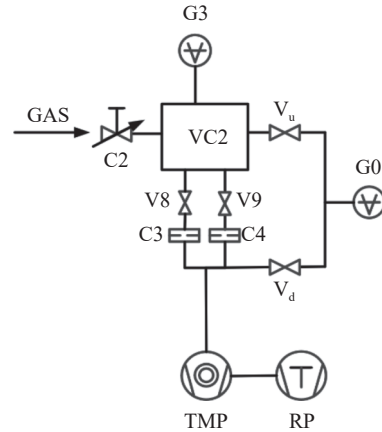
式中, A_0 为小孔的面积,单位为 m²; T 为气体热力学温度,单位为 K; M 为气体的分子量,单位为 g/mol; R 为摩尔气体常数,取 8.314 J/(mol·K); K_1 为圆柱孔克劳辛修正系数,对孔厚度 d 进行修正; K_2 为锥形圆孔修正系数。

根据对小孔尺寸的计量结果,经计算小孔流导元件 C3、C4 对于氮气的流导值分别为 1.9×10^{-2} m³/s 和 2.1×10^{-3} m³/s。

2.1.2 小孔流导元件 C3、C4 返流比的确定

在分子流状态下,针对此抽气系统,对于某一

种气体小孔流导元件 C3、C4 的返流比 α_i 基本保持不变,可以通过实验测试获得^[17-18]。返流比 α_i 的测量原理如图 3 所示,分别测量质谱分析室 VC2 内气体压力和抽气泵入口的气体压力,并通过式(5)计算。



C2 为压电微调阀, VC2 为质谱分析室, C3、C4 为小孔流导元件; G0 为电离真空计; GAS 为稳压供气模块提供的气体; V8、V9、V_u、V_d 为截止阀门; TMP、RP 分别为样机分子泵和干泵。

图3 小孔流导元件 C3、C4 返流比的测量原理图

Fig. 3 Schematics diagram of the backflow ratio measurement for C3 and C4

在返流比的测量过程中,首先打开阀门 V8、关闭阀门 V9,利用稳压供气模块和压电微调阀向质谱分析室 VC2 中持续通入一定量的气体,并通过分子泵的持续抽气形成稳定的分子流状态的气体流量;在质谱分析室 VC2 内压力基本稳定后,分别打开 V_u 和 V_d,利用同一个电离真空计分别测量小孔流导元件 C3 上游气体压力(p_u)和下游压力(p_d),并通过式(5)计算此时返流比 α_3 。随后,关闭阀门 V8、打开阀门 V9,重复上述测量过程,对小孔流导元件 C4 的返流比进行测量。

$$\alpha_i = \frac{p_d}{p_u} \quad (5)$$

小孔流导元件 C3、C4 针对氮气的返流比实际测量结果分别如表 1、表 2 所列。

表 1 C3 氮气返流比测量结果

Tab. 1 Measurement results of the nitrogen backflow ratio for C3

序号	p_u /Pa	p_d /Pa	α_3
1	9.82×10^{-4}	9.05×10^{-5}	9.22×10^{-2}
2	4.56×10^{-4}	4.22×10^{-5}	9.25×10^{-2}
3	1.50×10^{-4}	1.39×10^{-5}	9.26×10^{-2}
平均值			9.24×10^{-2}

表 2 C4 氮气返流比测量结果

Tab. 2 Measurement results of the nitrogen backflow ratio for C4

序号	p_u/Pa	p_d/Pa	α_4
4	9.77×10^{-4}	1.79×10^{-4}	1.83×10^{-1}
5	4.18×10^{-4}	7.81×10^{-5}	1.87×10^{-1}
6	1.83×10^{-4}	3.41×10^{-5}	1.86×10^{-1}
平均值			1.85×10^{-1}

2.2 节流取样模块的设计

节流取样模块主要包括毛细取样管、稳压室和压电微调阀。为了实现对 $(10 \sim 1 \times 10^5) \text{Pa}$ 宽压力范围气体的稳定取样,并使质谱分析室 VC2 的压力被稳定控制在 $(1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}) \text{Pa}$ 范围内,需要对毛细取样管、压电微调阀和抽气模块进行耦合设计。

2.2.1 压电微调阀的流导值实验测试

本系统选用的压电微调阀主要由微米量级的进气口和压电弯曲元件组成,通过 $10 \text{ V} \sim 100 \text{ V}$ 的直流驱动电压可以控制压电弯曲元件的曲度,进而控制其与进气口的间隙,从而实现对进气流量的控制。为了使保证设计的可靠性,利用定容法原理^[19-21],对 $10 \text{ V} \sim 100 \text{ V}$ 范围内不同驱动电压下压电微调阀的氮气流导值进行了实验测试。

如图 4 所示,压电陶瓷阀可以调节的氮气流导范围约为 $(1.3 \times 10^{-8} \sim 4.7 \times 10^{-6}) \text{m}^3/\text{s}$,在 $10 \text{ V} \sim 100 \text{ V}$ 范围内压电微调阀氮气流导值与驱动电压基本呈分段线性关系,可以用公式(6)进行描述:

$$C_2 = \begin{cases} 9.57 \times 10^{-9} \cdot U - 8.13 \times 10^{-8} & (10 \text{ V} \leq U \leq 20 \text{ V}) \\ 5.84 \times 10^{-8} \cdot U - 1.08 \times 10^{-6} & (20 \text{ V} \leq U \leq 100 \text{ V}) \end{cases} \quad (6)$$

式中, C_2 为压电微调阀氮气流导值,单位为 m^3/s ; U 为压电微调阀驱动电压,单位为 V 。

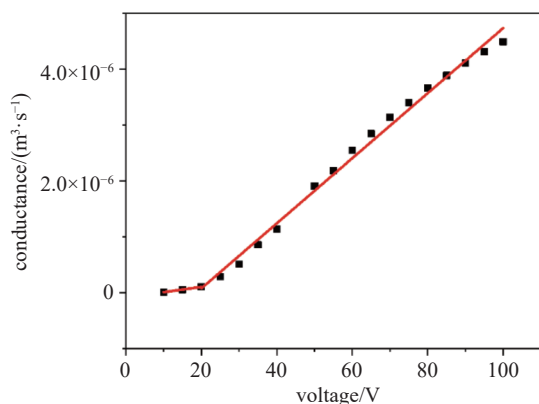


图4 压电微调阀流导值与不同驱动电压的关系曲线

Fig. 4 The relationship between the conductance of the piezo-electric micro-regulating valve and driving voltages

2.2.2 毛细取样管的设计

要使质谱分析室 VC2 内压力 p_3 控制在 $(1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}) \text{Pa}$ 范围内,根据公式(2)计算可得:打开阀门 V8、关闭阀门 V9,通过小孔流导元件 C3 进行抽气时,取样系统气体流量约为 $(1.7 \times 10^{-6} \sim 1.7 \times 10^{-5}) \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$;关闭阀门 V8、打开阀门 V9,通过小孔流导元件 C4 进行抽气时,取样系统气体流量约为 $(1.8 \times 10^{-7} \sim 1.8 \times 10^{-6}) \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。所以,可控取样系统气体流量范围应为 $(1.8 \times 10^{-7} \sim 1.7 \times 10^{-5}) \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。进而,根据公式(1)计算可得,当压电微调阀流导值为 $4.7 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$ 、取样流量为 $1.8 \times 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 时,取样室压力 p_2 为最小,约为 $3.6 \times 10^{-2} \text{Pa}$;当压电微调阀流导值为 $1.3 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$ 、取样流量为 $1.7 \times 10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 时,取样室压力 p_2 为最大,约为 $1.3 \times 10^3 \text{Pa}$ 。

通过上述分析可知,当待取样气体压力在 $(10 \sim 1.3 \times 10^3) \text{Pa}$ 时,通过阀门 V2、V4 直接引入气体取样室 VC1 即可;当待取样气体压力在 $(1.3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5) \text{Pa}$ 时,则需要通过阀门 V1、V3 及其中间的毛细取样管进行节流压力衰减后再引入气体取样室 VC1。所以,需要针对 $(1.3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5) \text{Pa}$ 压力范围待取样气体,对所需毛细取样管几何特性进行设计。

由于毛细管最大设计入口压力为常压,两端压差不会过大,一般可以使用层流模型对取样毛细管内气体流动状态进行估算^[22-24]。取样系统的体积流量可以根据公式(7)计算^[25-26]:

$$Q = \frac{\pi}{128\eta} \cdot \frac{d^4}{l} \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{2} \cdot \frac{1}{p_1} \quad (7)$$

式中, Q 为层流条件下毛细管内体积流量; d 为毛细取样管内径; l 为毛细取样管长度; p_1 、 p_2 分别为毛细取样管入口、出口压力, η 为气体动力学粘度。

对于气体为 20°C 空气,公式(7)可以简化为:

$$Q = 1355 \cdot \frac{d^4}{l} \cdot \frac{p_1^2 - p_2^2}{2} \cdot \frac{1}{p_1} \quad (8)$$

那么,毛细取样管出口压力 p_2 可以通过公式(9)进行计算:

$$p_2 = \left(p_1^2 - \frac{2lp_1Q}{1355d^4} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

为了满足设计要求,边界条件之一是毛细取样管入口压力 p_1 为最大值 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ (对应取样系统流量 Q 为最大值 $1.7 \times 10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$) 时,毛细取样管出口压力 $p_2 \leq 1.3 \times 10^3 \text{Pa}$ 。根据公式(9)计算可得:

$$\frac{d^4}{l} \leq 2.5 \times 10^{-13} \quad (10)$$

根据公式(9),系统设计需要满足另一边界条件是毛细取样管入口压力 p_1 为最小值 1.3×10^3 Pa(对应取样系统流量 Q 为最小值 1.8×10^{-7} Pa·m³/s)时,毛细取样管出口压力 $p_2 > 0$,即:

$$p_1^2 - \frac{2lp_1Q}{1355d^4} > 0 \quad (11)$$

经计算可得:

$$\frac{d^4}{l} > 2.0 \times 10^{-13} \quad (12)$$

根据以上分析,可以确定毛细取样管尺寸特征需要满足 $2.0 \times 10^{-13} < \frac{d^4}{l} \leq 2.5 \times 10^{-13}$ 的条件。本文设计系统选用内径为 0.6 mm、长度为 0.6 m 的不锈钢毛细管($\frac{d^4}{l} = 2.2 \times 10^{-13}$)。需要指出的是,如果取样气体中主要组分的动力学粘度与空气差异较大,建议在设计中对毛细管尺寸特征进行核算,以确定选用的毛细管可以保证取样前、后的气体压力范围均能满足设计要求。

2.2.3 可控取样系统气体取样控制策略

在确定毛细取样管尺寸特征、压电微调阀流导特性曲线、小孔流导元件 C3 及 C4 流导值和返流比后,根据公式(2)和公式(8)计算,在开启抽气泵组(干泵 RP 和分子泵 TMP)后,可以确定取样控制策略如下:

(1)当待取样气体压力在 $(1.1 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5)$ Pa 时:需要打开阀门 V1、V3、V8、关闭阀门 V9,使待取样气体通过毛细取样管、压电陶瓷阀 C2 和小孔流导元件 C3,在质谱分析室 VC2 形成动态平衡稳定气流,此时理论取样气体流量为 $(1.7 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-5})$ Pa·m³/s;

(2)当待取样气体压力在 $(1.3 \times 10^3 \sim 1.1 \times 10^4)$ Pa 时:打开阀门 V1、V3、V9,关闭阀门 V8,使待取样气体通过毛细取样管、压电陶瓷阀 C2 和小孔流导元件 C4,在质谱分析室 VC2 形成动态平衡稳定气流,此时理论取样气体流量为 $(1.8 \times 10^{-7} \sim 1.7 \times 10^{-6})$ Pa·m³/s;

(3)当待取样气体压力在 $(10 \sim 1.3 \times 10^3)$ Pa 时:需要打开阀门 V2、V4、V8 阀门,使待取样气体直接进入气体取样室 VC1,之后经压电陶瓷阀 C2 和小孔流导元件 C3,在质谱分析室 VC2 形成动态平衡稳定气流,此时理论取样气体流量为 $(1.7 \times 10^{-6} \sim 1.7 \times 10^{-5})$ Pa·m³/s。

3 系统样机性能验证

如图 5 所示,首先对可控取样系统样机数采与控制模块进行调试:利用实验室的稳压供气模块提供不同压力的高纯氮气作为待取样气体,按照前文分析确定的控制策略,选取系列压力的待取样气体对可控取样系统控制参数进行预先调试;针对不同待取样气体压力范围分段优化压电微调阀驱动电压控制中值和相应的 PID 反馈控制参数,并将相关参数内置到控制软件模块之中。

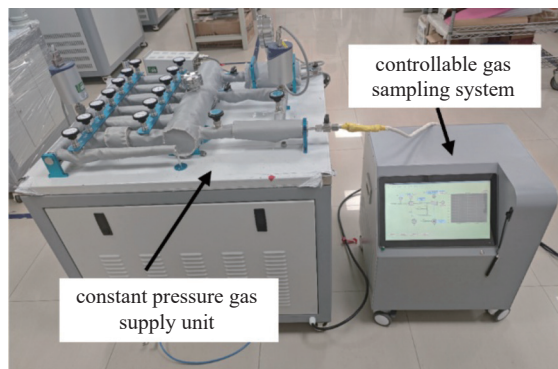


图5 系统样机调试试验照片

Fig. 5 Picture of the system testing

随后,选取典型压力的待取样气体验证组件选型和控制测量的正确性。通过稳压供气模块依次向可控取样系统样机气体取样口的提供压力约为 1×10^5 Pa、 1×10^4 Pa、 1×10^3 Pa、 1×10^2 Pa 和 10 Pa 的稳压高纯氮气,之后利用系统对待取样气体进行取样,通过监测安装在质谱分析室上真空计 G3 的示数 p_3 的变化来验证可控取样系统的性能。

气体取样过程中质谱分析室 VC2 内压力 p_3 变化情况如图 6 所示。在对压力为 1.02×10^5 Pa、 1.0×10^4 Pa、 1.1×10^3 Pa、 1.2×10^2 Pa 和 10 Pa 待取样气体

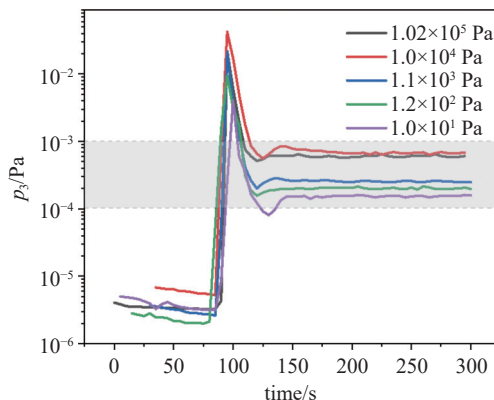


图6 气体取样过程中 p_3 变化情况

Fig. 6 The variation of p_3 during the gas sampling

取样过程中,当打开取样阀门 V1 或 V2 后, p_3 会快速上升,之后在压电微调阀的控制之下, p_3 可以较为快速的下降到 $(1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3})$ Pa 范围内,并在此范围形成较为稳定的动态平衡压力,达到了可控取样系统的设计目标。

4 小结

针对半导体制造、航天工程等领域对宽压力范围真空低压气体取样分析的需求,本文设计了一种新型的可控取样系统,可以对 $(10 \sim 10^5)$ Pa 的气体进行可控、稳定取样。通过理论计算与实验测试确定了关键元件参数,如小孔流导元件的流导值和返流比、压电微调阀的流导值以及毛细取样管的尺寸等,并给出了针对不同待取样气体压力范围的取样控制策略。经实验验证,在待取样气体压力 $(10 \sim 10^5)$ Pa 范围内,该系统能将质谱分析室内压力稳定控制在 $(1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3})$ Pa,达到了设计目标。系统可以与多种型号质谱计耦合,为相关领域常压和真空环境气体质谱分析提供可靠的支撑。

参 考 文 献

- [1] 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
- [2] 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
- [3] Alberici R M, Simas R C, Sanvido G B, et al. Ambient mass spectrometry: Bringing ms into the ‘real world’[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2010, 398(1): 265–294
- [4] Harris G A, Galhena A S, Fernandez F M. Ambient sampling/ionization mass spectrometry: Applications and current trends[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(12): 4508–4538
- [5] Huang M Z, Cheng S C, Cho Y T, et al. Ambient ionization mass spectrometry: A tutorial[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 702(1): 1–15
- [6] Zhang T Q, Hu S G, Han Q. Atmospheric pressure ionization mass spectrometry and its application in the analysis of ultra-high purity gases: a research progress[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(6): 775–781 (张体强, 胡树国, 韩桥. 大气压电离质谱及其用于超高纯气体分析研究进展[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 775–781 (in Chinese))
- [7] 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
- [8] Jiang Y, Fang X, Huang Z J, et al. Development of an atmospheric pressure interface single quadrupole mass spectrometer[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2010, 31(6): 689–694 (江游, 方向, 黄泽建, 等. 大气压接口-单四极杆质谱仪的研制[J]. 质谱学报, 2010, 31(6): 689–694 (in Chinese))
- [9] Cheng Y J, Hu S G, Dong M, et al. Research on testing method for CxHy outgassing rate of materials based on correction of mass discrimination effect in quadrupole mass spectrometer[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2023, 43(11): 1023–1030 (成永军, 胡树国, 董猛, 等. 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[J]. 真空科学与技术学报, 2023, 43(11): 1023–1030 (in Chinese))
- [10] Feng Y, Guo M R, Zhang D X, et al. Development of a testing device for outgassing rate of high-vacuum components[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2024, 44(6): 556–562 (冯焱, 郭美如, 张涤新, 等. 一种高真空零部件放气率测试装置的研制[J]. 真空科学与技术学报, 2024, 44(6): 556–562 (in Chinese))
- [11] Li X, Zhang Y, Ge S, et al. Portable linear ion trap mass spectrometer with compact multistage vacuum system and continuous atmospheric pressure interface[J]. *Analyst*, 2019, 144(17): 5127–5135
- [12] Li D T, Guo M R, Ge M, et al. Calibration of ultralow 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))
- [13] Lu Y W, Chen X, Li D T, et al. Novel type of portable vacuum gauge calibration apparatus[J]. *Chinese journal of vacuum science and technology*, 2013, 33(5): 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(5): 462–467 (in Chinese))
- [14] Gong W, Zhang D X, Cheng Y J, et al. Analytical method calculation and monte carlo calculation of the orifice conductance[J]. *Vacuum and cryogenics*, 2009, 15(4): 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(4): 215–221 (in Chinese))
- [15] Da D A, Qiu J W, Xiao X Z, et al. Vacuum design manual[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2004: 100–104 (达道安, 邱家稳, 肖祥正, 等. 真空设计手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2004: 100–104 (in Chinese))
- [16] Zhang D X, Guo M R, Feng Y, et al. Study on measurement method of small orifice conductance[J]. *Vacuum and cryogenics*, 2005(1): 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(1): 22–28 (in Chinese))
- [17] Jousten K, Menzer H, Wandrey D, et al. New, fully automated, primary standard for generating vacuum pressures between 10^{-10} Pa and 3×10^{-2} Pa with respect to residual pressure[J]. *Metrologia*, 1999, 36: 493–497
- [18] Lu Y W, Chen X, Li D T, 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))
- [19] Jousten K, Menzer H, Niepraschk R. A new fully automated gasflow meter at the PTB for flow rates between 10^{-13} mol/s and 10^{-6} mol/s[J]. *Meteologia*, 2003, 39(6): 519–529
- [20] Gan J, Wang Y J, Wang X D. Measurement of molecular flow conductance based on dynamic differential pressure method[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2019, 25(4): 245–250 (甘婧, 王永健, 王旭迪. 基于动态差压法的分子流流导测量[J]. *真空与低温*, 2019, 25(4): 245–250 (in Chinese))
- [21] Zhang D X, Guo M R, Feng Y, et al. Constant volume conductance method for micro-flow calibration device[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2005, 25(1): 21–25 (张涤新, 郭美如, 冯焱, 等. 定容式流导法微流量校准装置[J]. *真空科学与技术学报*, 2005, 25(1): 21–25 (in Chinese))
- [22] Kaiser S, Leidich F, Brüning D. Gas flow dynamics in inlet capillaries: Evidence for non-laminar conditions[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2016, 27: 1550–1563
- [23] Wutz M, Adam H. Theorie und Praxis der Vakuumtechnik[M]. Braunschweig: Vieweg Teubner Verlag, 1988
- [24] Venerus D C. Laminar capillary flow of compressible viscous fluids[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2006, 555: 59–80
- [25] Wutz M, Adam H, Walcher W. Handbuch Vakuumtechnik[M]. Braunschweig: Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft, 1997
- [26] Livesey R G. Solution methods for gas flow in ducts through the whole pressure regime[J]. *Vacuum*, 2004, 76(1): 101–107