

分压力质谱计校准技术研究进展

吴成耀¹, 成永军¹, 孙雯君¹, 董 猛¹, 冯天佑¹, 李海涛²

(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. 东北大学机械工程与自动化学院, 沈阳 110819)

摘要: 在含有混合气体的高真空环境中, 全压力真空规的计量结果通常会随着被测气体成分的改变而产生较大的差异, 因此, 需要进行气体成分的检测及分压力的计量。质谱计作为气体成分检测及分压力计量的主要工具, 为保证其定量检测的准确性, 必须进行校准。从原理上对质谱计校准方法进行了总结, 介绍了当前国内外计量机构使用的部分校准装置以及当前分压力计量的光学及量子相关方法的发展现状, 提出了质谱计校准存在的问题和未来的发展方向。

关键词: 分压力; 校准; 质谱计

中图分类号: TB77

文献标志码: A

文章编号: 1006-7086(2019)04-0222-09

DOI: 10.3969/j.issn.1006-7086.2019.04.002

Research Progress on Calibration Technology of Partial Pressure Mass Spectrometer

WU Chengyao¹, CHENG Yongjun¹, SUN Wenjun¹, DONG Meng¹, FENG Tianyou¹, LI Haitao²

(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: In a low-pressure environment, the measurement results of the total pressure vacuum gauge usually vary greatly with the change of the measured gas composition. In a high-vacuum environment containing a mixed gas, the total pressure gauge cannot accurately complete the pressure measurement mission. Therefore, the detection of gas components and the measurement of partial pressure are required. As the main tool for gas component detection and partial pressure measurement, mass spectrometers are widely used in various production and scientific research tasks. To ensure the accuracy of the mass spectrometer's quantitative detection, the mass spectrometer needs to be calibrated. In this paper, the calibration method of ion mass spectrometer is summarized in principle, and some calibration devices used by domestic and international metrology institutions are introduced. Finally, we introduce the current development of optical and quantum correlation methods for partial pressure, proposes the problems of current mass spectrometer calibration, and proposes the future development direction of mass spectrometer calibration for these problems.

Key words: partial pressure; calibration; mass spectrometer

0 引言

质谱计具有良好的分辨物质成分的能力, 被广泛应用于试验、生产及医疗等过程中^[1-3]。随着科技发展及生产应用的不断深入, 仅对物质成分进行定性分析有时无法满足需求, 因此, 许多科研工作者对质谱计的计量特性展开了研究, 希望能够完成精

确的定量检测任务^[4-6]。质谱计定量检测主要用于分压力的测量, 为保证结果的准确性, 在使用前须对质谱计进行校准。不同类型的质谱计具有不同的计量特性, 需要根据被校准的仪器采取相应的校准方案^[7]。目前, 用于分压力校准的质谱计一般为电离类型, 通过电子轰击, 使气体产生电离, 由于不

收稿日期: 2019-04-02

基金项目: 甘肃省自然科学基金(18JR3RA012)

作者简介: 吴成耀(1994-), 男, 甘肃兰州人, 硕士研究生, 主要从事真空计量技术研究。E-mail: chengyao_woo@foxmail.com。

同物质具有不同的荷质比,在电磁场的作用下有不同的运动轨迹,最终在收集器中测量相应离子流的大小,从而得到被测气体的分压力^[8]。灵敏度是质谱计产生的离子流与分压力的比值,是计算分压力定量检测的重要参数,其准确性直接决定了质谱计精确程度,因此灵敏度的校准是质谱计校准的最主要目的。

20世纪60年代,美国科学家 Morrison^[9]利用参考比对的方法,对残余气体分析仪(Residual Gas Analyzers, RGA)进行了校准研究。1987年, Kendall^[10]尝试利用脉冲进气的方式对 RGA 进行校准。同年, Santeler^[11]对 RGA 校准的气体动力学模型进行了分析,为动态校准 RGA 提供了较为精确的理论模型。之后,许多科学家继续对分压力质谱计校准开展了研究^[12-13],并针对不同的气体进行了校准研究^[14-16]。我国在分压力质谱计校准方面的工作起步较晚,1992年,查良镇等^[17]首次建立了四极质谱计的校准系统。1999年,兰州空间技术物理研究所研制出首台分压力质谱计校准装置^[18],目前正在研制“ 10^{-9} Pa 极小分压力校准装置”,利用这些装置深入开展分压力质谱计校准的相关研究工作。

1993年,美国真空协会针对质谱计的校准推荐了四种方法^[9],分别为直接比对法、压力衰减法、小孔流导法和现场校准方法。对其进行进一步归纳,可将这些校准方法总结为两类:直接比对法和间接比对法。

对质谱计进行校准需要知道测量环境的气体组分,直接比对法即将待校准质谱计与其他高精度真空计测量结果进行比对。间接比对法是通过一定的方法产生一个已知的压力环境,并将其作为标准对质谱计进行校准。由于间接比对的方法十分精确,通常被用作基准。

本文对质谱计的基本校准规方法进行介绍,并对目前各国使用的质谱计校准装置进行分析,提出质谱计校准存在的问题及其未来的发展方向。

1 直接比对法

直接比对法是一种常见的真空规校准方法,由于其简单易行,被广泛应用于真空校准工作中。质谱计与全压力真空规不同,质谱计所测量的压力是不同气体的分压力,因此,利用全压力规对质谱计进行校准时,一般采用单一气体进行校准^[20],其校准原理如图1所示。

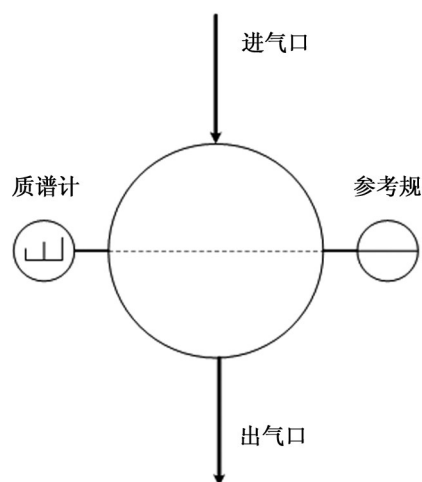


图1 直接比对法校准原理图

Fig. 1 Principle of calibration system by direct comparison method

在校准过程中,首先要将容器抽真空,使其本底到达理想的真空度。之后,充入一定压力 p 的高纯气体,此时,质谱计在对应的谱峰处的离子流大小为 I ,则对应该气体的灵敏度大小为:

$$S = \frac{I}{p} \quad (1)$$

2009年,英国科学家 Malyshev 等^[21]提出了一种现场校准真空计的方法,利用分离规采用混合气体实现了质谱计的校准。当向测试容积中充入一定的气体后,对于气体 i ,分离规测量到的电流 $I_g(i)$ 为:

$$I_g(i) = a_i p_i \quad (2)$$

质谱计对应于 i 气体的响应电流为:

$$I_{RGA}(i) = b_i p_i \quad (3)$$

式中: a_i 为气体 i 相对氮的校准系数; b_i 为质谱计相对于 i 气体的灵敏度。由于电离规只能测量全压力,则有:

$$I_g = \sum_i a_i p_i = \sum_i \left[\frac{a_i}{b_i} I_{RGA}(i) \right] \quad (4)$$

由式(4)可知,当腔室内的气体成分已知为 n 种时,对于 b_i 的计算,选取 n 种情况获得 n 个等式即可解出所有的灵敏度。

直接比对法的校准范围、校准精度受到参考规的限制,即参考规的选择对质谱计校准测量不确定度影响很大。在 $10^{-1} \sim 10^{-4}$ Pa,通常采用磁悬浮转子规作为参考规;在 10^{-1} Pa以上时,可以使用电容薄膜规进行校准;当压力范围处于超高/极高真空环境时,可以使用分离规进行校准。除此之外,还应当注意参考规和质谱计的安装位置。在动态环境中进行

校准时,参考规和质谱计的安装位置应当处于同样的压力环境下,以免带来较大的系统误差。

2 间接比对法

在高真空环境下,由于残余气体的影响,全压力规的测量结果会存在较大的误差。因此需要利用其他方法实现分压力的校准。通常用于质谱计校准的方法主要为静态膨胀法和动态流导法。由于这些方法均采用了间接比对的方式进行校准,将这些方法统称为间接比对法。对于间接比对法,灵敏度依然由式(1)计算得出,但是其压力不再由参考规给出,而是采用压力衰减的方法,在高压下完成配气操作,再通过一定的方式,将容器中的气体压力衰减至质谱计的测量范围内,衰减后的压力可以精确计算得出,具有很小的不确定度,因此可以用来与质谱计的测量结果进行对比,实现质谱计的校准。

间接比对法的不确定度较小,适合作为基准,但是相比于直接比对法,其对仪器设备要求较高,实现相对困难,且计算过程相对复杂。因此,对于不同的应用,需要根据情况选择相应的校准方法。

2.1 静态膨胀法

静态膨胀法经常被用于真空规的校准工作中。该方法利用气体膨胀,使气体从高压环境膨胀至低压环境,由玻意耳定律:

$$p_1 V_1 = p_2 (V_1 + V_2) \quad (5)$$

进行变换可得:

$$p_2 = \frac{V_1 p_1}{V_1 + V_2} = R p_1 \quad (6)$$

其中, R 为容积比,可以通过容积计算获得。如图2所示,在实验时,首先将容器 V_1 、 V_2 抽至理想真空状态,然后向容器 V_1 中充入某种气体,并利用真空规测得 V_1 中的压力为 p_1 ,最后打开阀门 K_1 ,使气体膨胀至 V_2 中。膨胀完成后,容器中压力 p_2 大小可以由式(6)计算获得。



图2 静态膨胀法标准系统原理图

Fig. 2 Principle of calibration system by static expansion method

在质谱计的校准过程中,可以将纯气或者标准混合气体充入容器 V_1 中,通过静态膨胀至 V_2 ,精确计算出膨胀后的气体压力进而完成质谱计的校准工作。该方法原理简单,结果精确,但是容器存在材料放气现象,在真空度较高时会对结果产生较大影响。目前,静态膨胀法的校准上限为 10^{-7} Pa^[22]。

2.2 动态法

动态法是目前质谱计校准的主要方法,将气体以一定的流量引入真空系统中,并不断抽走,形成动态平衡的状态,通过计算容器中的气体压力,实现质谱计的校准。

目前常使用的动态方法有压力衰减法和小孔流导法。压力衰减法工作原理如图3所示。压力衰减法是通过限流元件对前级压力进行衰减,以衰减后的压力作为标准压力对质谱计进行校准,这就要求在实验过程中获取压力衰减比。

当 V_1 关闭, V_2 打开时,参考规可以测得校准室内的压力 p_{low} ; V_1 打开, V_2 关闭时,测得进气口压力为 p_{high} ,压力衰减比 R 为:

$$R = \frac{p_{high}}{p_{low}} \quad (7)$$

R 的值约为 $1 + S_{eff}/C_{res}$ 。其中 S_{eff} 为出气口泵的有效抽速, C_{res} 为限流元件的流导。在测得进气口压力后,校准室内的压力可以通过衰减比 R 求出。这种方法有效的延伸了分压力校准的下限,但是衰减比的计算给测量结果带来了一定的误差。

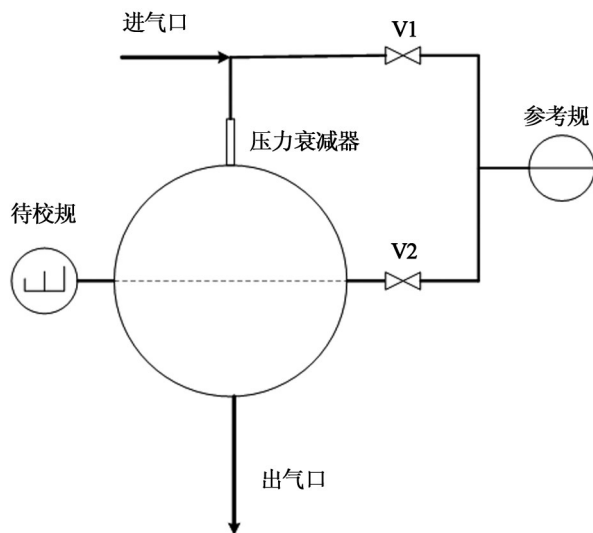


图3 压力衰减法校准系统原理图

Fig. 3 Pressure-divider calibration system

小孔流导法的工作原理如图4所示。当小孔具

有规则几何尺寸时,可以利用小孔流导计算公式获得小孔流导 C ,当系统稳定后,进入校准室内的气体流量 Q 可由流量计测出,而校准室到出气口的压力衰减比为 $1+S/C$, S 为泵的有效抽速,则校准室内的压力 p 为:

$$p = \left(\frac{R}{R-1} \right) \frac{Q}{C} \quad (8)$$

根据式(8)可以看出,校准室内的压力与流量和小孔流导有关,小孔流导一般为定值,因此可以通过控制流量获得精准的校准压力。但是与直接比对法和压力衰减法相比,小孔流导法校准装置需要精确计算小孔的流导和测量流量,且不同气体的流导不同,因此该方法校准过程复杂且操作要求较高。

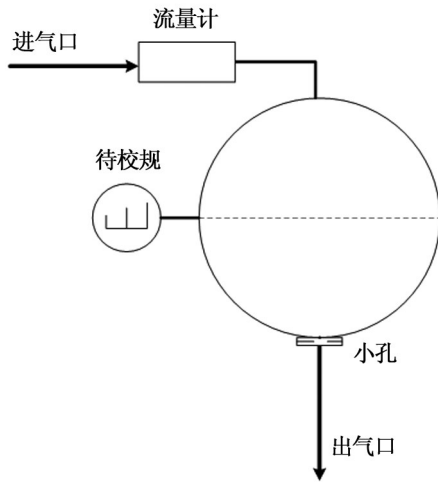


图4 小孔流导法校准系统原理图

Fig. 4 Orifice flow calibration system

3 分压力校准装置

2007年,Yoshida等^[23]利用两段式压力衰减的方法实现了超高真空系统下质谱计的校准。2013年,提出了利用标准流导元件,采用流导调制的方法对四极质谱计及电离规进行校准^[24-25],原理如图5所示。若要在真空室内产生标准压力 p_s ,则要求知道进入到校准室中的流量和真空泵的有效抽速。进入到真空腔室的流量可以用标准流导原件进行计算得到,但是真空泵的有效抽速难以获得。该方法利用一个带限流小孔的插板阀对泵抽速进行估算。不充气时,分别在打开插板阀和关闭插板阀时,用电离规IG测得本底压力 p_{OG} 和 p_{CG} ;通过标准流导元件SCE充入一定量的氮气,分别在打开插板阀和关闭插板阀时,测得校准室内的压力为 p_{OG} 和 p_{IG} 。则有:

$$Q = \frac{\Delta p_{CG}}{\frac{1}{C_0} + \frac{1}{S_{eff}}} = \frac{\Delta p_{OG}}{\frac{1}{S_{eff}}} \quad (9)$$

化简可得:

$$S_{eff} = C_0 \left(\frac{\Delta p_{CG}}{\Delta p_{OG}} - 1 \right) \quad (10)$$

式中: Δp_{OG} 和 Δp_{IG} 为打开和关闭插板阀时的压力差; C_0 为小孔流导; S_{eff} 为真空泵的有效抽速。在获得泵的有效抽速后,即可通过计算获得真空室中的压力。当打开插板阀时:

$$p_s = \frac{Q}{S_{eff}} \quad (11)$$

当关闭插板阀时:

$$p_s = Q \left(\frac{1}{C_0} + \frac{1}{S_{eff}} \right) \quad (12)$$

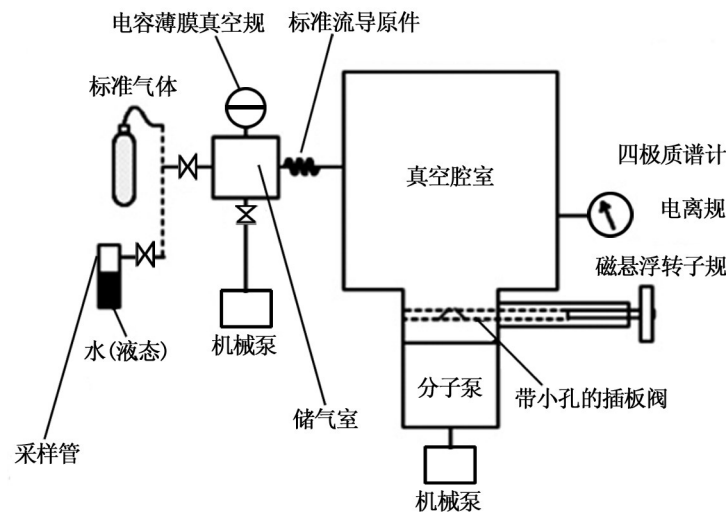


图5 标准流导元件和流导调制法校准原理图

Fig. 5 standard conductance element and the conductance modulation method

这种方法巧妙地计算出了真空泵的抽速,可以较精确地获得真空室内的压力。校准范围为 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ Pa,扩展不确定度约为 $U_i=10\%$ ($k=2$)。

2013年,Ellefson^[26]提出了现场校准分压力的方法。由于分压力质谱计的应用范围很广,文章将分压力校准的情况分为了四种。对于超高真空系统,建议使用开放式离子源,使校准气体以粘滞流进样。对于极高真空系统,建议使用极小流量进行校准。对于需要采样来降低压力的系统,建议使用封闭式离子源,以粘滞流混合气体进样。当前级压力为大气压范围时,建议用毛细管进样并且以分子流引入到封闭式离子源结构的质谱计中,另用一个毛细管连接到参考混合气体。开放式离子源可以很好的检测气体的分压力,但是如果工作压力大于分压力质谱计时,需要对压力进行衰减来延伸质谱计的检测范围。

超高真空环境下的校准系统如图6所示。该系统主要由开放式离子源残余气体分析仪、电离规和校准参考源构成。校准室内的压力用流量除以小孔流导得到。当充入气体为混合气体时,通过计算获得真空室内的气体组分比例,读取电离规的值,即可知道每种气体的具体分压力。对于极高真空系统,如图7所示,可以利用静态膨胀的方法在前级产生合适的压力,其他部分与超高真空系统类似。

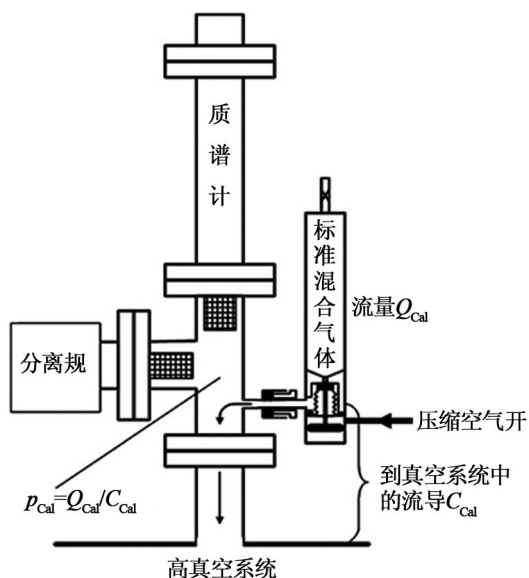


图6 超高真空校准系统图

Fig. 6 UHV in situ calibration system

该分压力校准装置校准下限低。但是,该装置进样前的气体状态为粘滞流,进样后校准气体的状态变为分子流,从而导致混合气体成分在进样后发

生变化,需要通过复杂的理论计算对校准结果加以修正。另外,由于所采用的参考标准分别为电离真空计和电容薄膜真空计,导致其校准结果的测量不确定度较大。

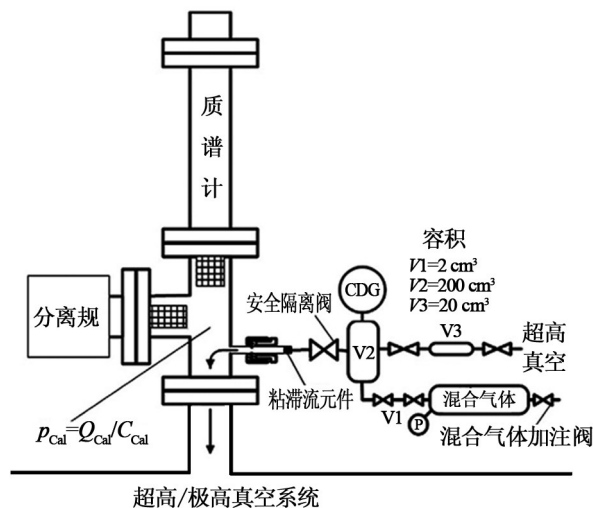


图7 极高真空校准系统图

Fig. 7 XHV in situ calibration system

2015年,Jousten等^[27]设计了校准分压力质谱计的测量装置,该装置还可以用来测量材料放气率。装置原理图如图8所示。该装置依然利用小孔流导法对气体进行校准,不同的是使用了三路进气的方式,避免了气体混杂而产生的气体组分变化问题的发生。每路进气系统都具有标准的小孔,前级配备有高精度真空规,可以获得前级容器中的压力,因此,通过控制进入到校准室中的气体分压力,实现分压力的校准。这种方法的优点在于消除了气体间在进样时的比例变化,并且解决了超高/极高真空环境下校准的非线性问题。

目前,PTB建立了一个可以溯源的分压力测量标准,该装置的校准范围为 $10^{-8} \sim 10^{-2}$ Pa。由于三路气体与四极质谱计的相对位置有差异,进气线路需要改进,以减小 10^{-6} Pa 以下的不确定度。未来,这个标准将使RGA,特别是四极质谱计在同时对三种气体进行校准时,扩展不确定度有望达到 $U_i=5\%$ ($k=2$)。

李得天等^[28-29]研制的国内首台分压力质谱计校准装置的校准下限为 1×10^{-6} Pa,校准范围为 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-1}$ Pa,扩展不确定度为 $U_i=7\% \sim 5\%$ ($k=2$)^[30]。装置原理如图9所示,该装置同样采用了三路进样的方式,可以实现多种气体的校准。当校准压力范围为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ Pa时,采用直接对比法,即采用磁悬浮转子真空计作为参考标准,将质谱计读数与

参考标准的读数直接进行比较。当校准压力范围为 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ Pa 时,采用压力衰减法,即采用上游

室所接的磁悬浮转子真空计作为参考标准,经过计算得到校准室中的标准压力,实现对质谱计的校准。

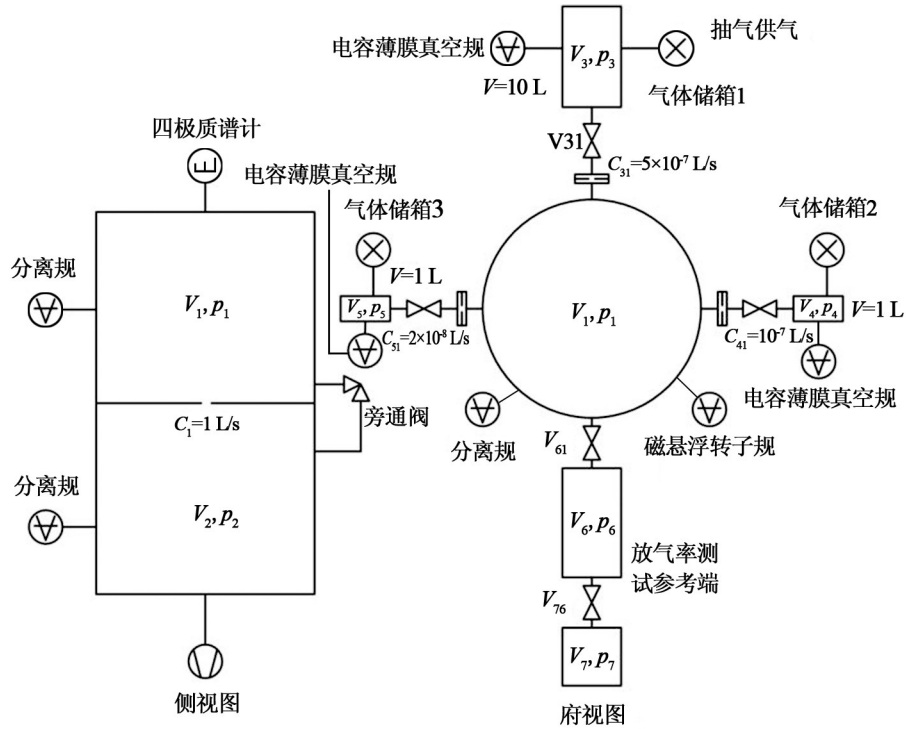


图8 PTB建立的分压力测量装置原理图

Fig. 8 Principle diagram of partial pressure measuring device established by PTB

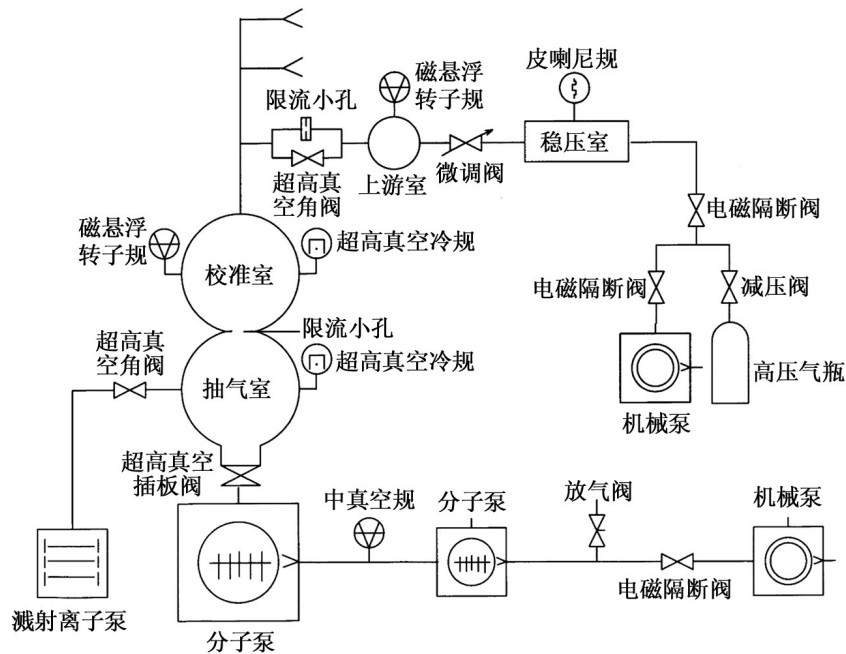


图9 分压力校准装置工作原理图

Fig. 9 Working principle of pressure dividing calibration device

之后,科研工作者继续对分压力质谱计的校准技术进行研究^[31-33],2016年,建成了“ 10^{-9} Pa极小分压

力校准装置”。该装置同时采用了静态膨胀和动态流导法,减小了测量不确定度。此外该装置还装配了非

蒸散型吸气剂泵(NEG泵)、高压压缩比的分子泵以及烘烤除气系统,使本底压力可以达到 2.79×10^{-9} Pa甚至更低,延伸了分压力的校准下限,可以对除氢气以外的气体完成 10^{-9} Pa量级的分压力校准。

除此之外,法国、意大利、斯洛文尼亚、西班牙、捷克、土耳其等国也进行了相关质谱计校准的研究,校准装置采用直接比对法或压力衰减法,与上述装置类似^[34-37]。目前,欧洲计量联合研究计划项目EMRP IND12正在开展适用于生产环境的真空计量研究,该项目将会推动质谱计对分压力计量的发展。

4 分压力测量新技术

2019年,国际单位出现了一些重大的改变,几个重要的常数被认定为特定的值,其中包括玻尔兹曼常数,这为压力的计量带来了新的可能^[38]。传统的压力计量由力学的方式定义:

$$p = \frac{F}{A} \quad (13)$$

这种方式的计算结果在高压力情况下十分精确,但是对于真空环境,这种定义并不能够很好的对压力进行描述。当系统进入高真空环境中时,很难利用该方法产生一个恒定的压力对压力传感器进行校准,只有通过各种精密的装置将压力衰减后再校准。这些装置通常具有较大的不确定度,给压力的计量带来了较大的误差。玻尔兹曼常数定义为特定值后,可以利用理想气体方程实现压力的计量,即:

$$p = \rho_N k T \quad (14)$$

式中: k 为玻尔兹曼常数; T 为温度; ρ_N 为单位体积中的气体分子数密度。由式(14)可以看出,对压力的计量即是对 ρ_N 的计量,而对分压力的计量,可通过测量各种气体分子的密度 ρ_N 实现。

NIST、PTB等机构正在致力于基于光学和量子原理的压力、分压力计量技术研究,这对质谱计未来的校准方式具有深远影响^[39-40]。

4.1 电磁波吸收法

当一定频率的电磁波束穿过气体介质时,会与特定的气体分子发生共振,被其吸收。在穿过介质时,电磁波的强度会衰减,通过检测电磁波的强度可以实现分压力的测量。电磁波衰减的幅度与电磁波传播的路径长度、介质中气体分子数有关,用公式可以表达为:

$$\rho_N = \frac{A_{\text{line}}}{SL} \quad (15)$$

式中: A_{line} 为被吸收的电磁波强度; S 为单位长度气体吸收的电磁波的强度; L 为电磁波传播的距离。

基于这种原理,PTB建立了红外激光光谱的分

压力测量装置^[41]、NIST研制了光谱振荡衰减的分压力测量装置^[42],并对部分气体进行了测试,取得了较好的结果。但是,该方法仍存在较多的问题需要解决,例如:电磁波吸收强度的测量精度影响到压力测量结果;装置需要较长的电磁波通路 L 实现波的充分吸收,但是 L 过长给装置的设计带来了挑战; L 的精度也严重影响到测量结果。

4.2 折射率法

折射率法是利用光线通过气体介质时,其速度会发生变化的原理,实现对压力的测量:

$$c = \frac{c_0}{n} \quad (16)$$

式中: c_0 为光速; c 为光通过介质后的速度; n 为折射率。折射率的值与气体分子的密度有关,因此可以利用折射率的测量实现压力的校准。根据克劳修斯-莫索提方程式:

$$\frac{\alpha}{3\varepsilon_0} \rho_N = \frac{N_A \alpha}{3\varepsilon_0} \rho_v = A_R \rho_v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (17)$$

式中: α 为分子的极化率; ε_0 为介电常数; ρ_v 为摩尔分子密度^[43]。当测得折射率时,可计算出分子的摩尔密度,进而得出气体的压力。折射率的测量可以由入射光和出射光的频率精确计算得到。因此该方法可以很好的测量压力。目前,多个国家计量机构正在研制开发利用该原理的计量装置,如何精确测得折射率成为研究热点。

4.3 冷原子衰减法

冷原子是将原子保持在一个极低温的状态(接近绝对零度),此状态下的冷原子寿命与其存放的环境有关。冷原子的损失是与外界环境中的气体分子碰撞造成的,而碰撞的频率与气体分子数密度有关,因此,根据冷原子损失率可以实现压力的计量^[44]。冷原子衰减随时间变化的关系为:

$$N(t) = N_0 e^{-\Gamma t} \quad (18)$$

式中: N_0 为初始冷原子数; Γ 为冷原子损失率, $\Gamma = \rho K_{\text{loss}}$, K_{loss} 为理论计算的值,可以得出气体分子密度 ρ 。由此可以看出, Γ 、 K_{loss} 的值影响着测量精度。实际上,除了上述参数以外,要实现精确的计量,还要考虑其他因素的影响,如冷原子内部的碰撞也会引起冷原子的损失。另外,冷原子的选择与制备,冷原子真空系统与待测腔室的接口设计与计算等问题还有待进一步的研究^[45-47]。

4.4 其他方法

除了以上提到的三种方法外,科学家们还做出了其他方面的努力。NIST提出了利用电磁波使得特定分子发生共振并电离,实现特定分子分压力的

测量技术^[48]。随着频率测量技术的发展,NIST科学家提出了利用薄膜机械振动频率的衰减测量压力的思路^[49]。未来,光学和量子技术的引入将会使得压力的测量越来越精准。

5 总结

分压力质谱计的校准发展方向主要有:

(1)校准下限越来越低。目前质谱计的校准可以达到 10^{-9} Pa量级,基本满足了应用需求,但是想要进一步提高分压力校准装置的校准下限,还需要降低装置的本底压力。金属容器在超高/极高真空环境下,气体成分主要为 H_2 ,质谱计打开灯丝后会释放一定量的CO以及 CO_2 ,因此未来提高分压力的校准下限可以考虑对以上几种气体进行针对性抽除。

(2)校准越来越趋向于实际应用。对混合气体校准时,不同的气体之间会产生相互影响,校准时应当考虑应用场合,配置对应的气体进行校准,使校准更接近真实结果。除此之外,气体的图形系数、同位素丰度、电子倍增器的增益和寿命等都会影响现场校准的结果。未来,分压力质谱计现场校准技术还需要进行大量的研究。

(3)不确定度越来越小。目前的校准装置在 10^{-9} Pa量级的扩展不确定度为 $U_r=10\%\sim 20\%$ ($k=2$),可以通过校准装置的优化以及使用高精度流导元件减小不确定度,但是由于校准原理的限制,难以大幅提高校准装置的不确定度。未来,光学和冷原子等量子技术将会成为压力、分压力计量的重要手段。利用光学和冷原子等量子技术建成的压力测量装置,质谱计在高真空环境下的不确定度将会有进一步的提升。

参考文献:

- [1] Turner P, Taylor S, Clarke E, et al. Calibration effects during natural gas analysis using a quadrupole mass spectrometer[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2004, 23(4): 281-287.
- [2] Sillon N, Baptist R. Micromachined mass spectrometer[J]. Sensors and Actuators, 2002, 83(1/3): 129-137.
- [3] Narang I, Rosenthal M, Bush A. Reproducibility of cardioventilatory measurements using a respiratory mass spectrometer[J]. Respiratory Physiology & Neurobiology, 2007, 157(2/3): 310-315.
- [4] Lichtman D. Residual gas analysis: Past, present, and future[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1990, 8(3): 2810-2813.
- [5] Lieszkovszky L, Filippelli A R, Tilford C R. Metrological characteristics of a group of quadrupole partial pressure analyzers[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1990, 8(5): 3838-3854.
- [6] 冯焱,李得天,张涤新,等. 四极质谱计灵敏度与离子源参数关系的实验研究[J]. 真空科学与技术, 2003, 23(3): 203-207.
- [7] Nemanic V, Zumer M. Quantification of small gas amounts with an ion trap mass spectrometer[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2016, 401: 17-21.
- [8] 王欲知,陈旭. 真空技术[M]. 北京:北京航空航天大学出版社, 2007.
- [9] Morrison C F. Partial Pressure Calibration For Residual Gas Analyzers[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1969, 6(1): 79-82.
- [10] Kendall B R F. Pulsed gas injection for online calibration of residual gas analyzers[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1987, 5(1): 143-148.
- [11] Santeler D J. Gas dynamics in residual gas analyzer calibration[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1987, 5(1): 129-133.
- [12] Sankey D, Bass A H. A preliminary attempt at the calibration of a small quadrupole mass spectrometer in the ultra-high vacuum portion of its range[J]. Vacuum, 1990, 40(3): 309-312.
- [13] Robert E. Mass spectrometer calibration over wide concentration ranges in multicomponent gas mixtures[J]. Measurement Science and Technology, 2010, 21(2): 1-10.
- [14] Zajec B, Rozman R, Nemanic V. Quantification of hydrogen in a gas mixture of noble gases[J]. Vacuum, 2014, 101(3): 445-450.
- [15] Yoshida H, Arai K. Quantitative measurements of various gases in high and ultrahigh vacuum[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 2018, 36(3): 031604.
- [16] 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, 2007, 25(1): 167-186.
- [17] 查良镇,朱秀珍,陈旭,等. 四极质谱计校准和应用研究系统[J]. 真空科学与技术, 1993, 13(6): 405-412.
- [18] 李得天,李正海,冯焱. 分压强质谱计标准装置的研制[J]. 真空科学与技术, 2001, 21(3): 237-241.
- [19] 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, 1993, 11(3): 22-40.

- [20] Fedchak J A, Abbott P J, Hendricks J H, et al. Review Article: Recommended practice for calibrating vacuum gauges of the ionization type[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2018, 36(3): 030802.
- [21] Malyshev O B, Middleman K J. In situ ultrahigh vacuum residual gas analyzer “calibration”[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2008, 26(6): 1474–1479.
- [22] 李得天, 赵光平, 郭关如, 等. 静态膨胀法真空标准校准下限延伸方法研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2008, 29(3): 314–317.
- [23] Yoshida H, Arai K, Akimichi H, et al. Two-stage flow-dividing system for the calibration of vacuum gauges[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2008, 26(1): 128–132.
- [24] Yoshida H, Arai K, Akimichi H, et al. Newly developed standard conductance element for in situ calibration of high vacuum gauges[J]. *Measurement*, 2012, 45(10): 2452–2455.
- [25] Yoshida H, Arai K, Kobata T. 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.
- [26] Ellefson R E. Methods for in situ QMS calibration for partial pressure and composition analysis[J]. *Vacuum*, 2014, 101: 423–432.
- [27] Jousten K, Putzke S, Buthig J. Partial pressure measurement standard for characterizing partial pressure analyzers and measuring outgassing rates[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2015, 33(6): 061603.
- [28] 李得天. 分压力质谱计的校准[J]. *真空*, 2003, 40(3): 43–48.
- [29] 李得天, 冯焱, 李正海. 分压力质谱计校准装置的性能测试及校准实验[J]. *真空与低温*, 2001, 7(1): 21–26.
- [30] 李得天, 冯焱. 分压力质谱计校准装置测量不确定度评估[J]. *真空科学与技术学报*, 2005, 25(s1): 39–42.
- [31] 郭关如, 李得天, 冯焱, 等. 标样气体进样系统性能研究[J]. *真空*, 2004, 41(6): 33–39.
- [32] 赵光平. 标样气体进样系统性能研究[D]. 沈阳: 东北大学: 1–76.
- [33] 冯焱, 李得天, 马诗龙, 等. 标样气体进样系统[J]. *真空与低温*, 2002, 8(1): 39–45.
- [34] Zajec B, Rozman R, Nemani V. Quantification of hydrogen in a gas mixture of noble gases[J]. *Vacuum*. 2013, 101: 445–450.
- [35] Elkatmis A, Kangi R. Remarks concerning about the characteristics of the extractor vacuum gauge and the Quadrupole Mass Spectrometer[J]. *Measurement*. 2019, 131: 269–276.
- [36] Miertusova J. Reliability and accuracy of total and partial pressure measurements in the UHV pressure range under real experimental conditions. [J]*Vacuum*, 1998, 51: 61–68.
- [37] Repa P, Tesar J, Gronych T, et al. Analyses of gas composition in vacuum systems by mass spectrometry. [J]*Journal of mass spectrometry*, 2002, 37: 1287–1291.
- [38] Milton M J T, Davis R, Fletcher N. Towards a new SI: a review of progress made since 2011[J]. *Metrologia*, 2014, 53(3): 21–30.
- [39] Jousten K, Hendricks J, Barker D, et al. Perspectives for a new realization of the pascal by optical methods[J]. *Metrologia*, 2017, 54(6): 146–179.
- [40] Scherschligt J, Fedchak J A, Ahmed Z, et al. Review Article: Quantum-based vacuum metrology at the National Institute of Standards and Technology[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 2018, 36(4): 040801.
- [41] Lanzinger E, Jousten K, Kühne M. Partial pressure measurement by means of infrared laser absorption spectroscopy[J] *Vacuum*, 1998, 51: 47–51.
- [42] Hodges J T, Looney J P, Van Zee R D. Response of a ring-down cavity to an arbitrary excitation [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology*, 1996, 105(23): 10278.
- [43] Born M, Wolf E. Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light[M]. Elsevier, 2013.
- [44] Scherschligt J, Fedchak J A, Barker D S, et al. Development of a new UHV/XHV pressure standard (cold atom vacuum standard)[J]. *Metrologia*, 2017, 54(6): 125.
- [45] Nshii C C, Vangeleyn M, Cotter J P, et al. A surface-patterned chip as a strong source of ultracold atoms for quantum technologies[J]. *Nature nanotechnology*, 2013, 8(5): 321.
- [46] Bali S, O’Hara K M, Gehm M E, et al. Quantum-diffractive background gas collisions in atom-trap heating and loss[J]. *Physical Review A*, 1999, 60(1): R29.
- [47] Petrich W, Anderson M H, Ensher J R, et al. Stable, tightly confining magnetic trap for evaporative cooling of neutral atoms[J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74(17): 3352.
- [48] Looney J P, Harrington J E, Smyth K C, et al. Measurement of CO pressures in the ultrahigh vacuum regime using resonance enhanced multiphoton-ionization time of flight mass spectroscopy[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1993, 11(6): 3111–3120.
- [49] Verbridge S S, Illic R, Craighead H G, et al. Size and frequency dependent gas damping of nanomechanical resonators[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(1): 013101.