

ВЛИЯНИЕ ОСТАТОЧНОГО МАСС-СПЕКТРА НА ТОЧНОСТЬ АНАЛИЗОВ ПРИ АВТОМАТИЧЕСКОЙ КАЛИБРОВКЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

В. Ф. Шкурдода, О. Р. Савин, В. И. Зенкин

С у м ы

Остаточный спектр (фон прибора) создает значительные трудности при масс-спектральном анализе газовых смесей. Он вносит дополнительные погрешности, а иногда делает измерения невозможными, например, при анализе микроколичества и микропримесей.

При разработке и эксплуатации масс-спектрометров для автоматического контроля и регулирования производственных процессов трудно учесть фон прибора из-за непостоянства интенсивности массовых линий остаточного спектра и зависимости этой интенсивности от многих трудноконтролируемых факторов. Основные из этих факторов: чистота обработки и степень загрязненности внутренних поверхностей масс-анализатора, величина диффузии паров масла из пароструйного и механического насосов в камеру масс-анализатора, уровень жидкого азота в вымораживающей вакуумной ловушке, скорость откачки пароструйного насоса и т. д.

В лабораторной практике масс-спектрального анализа газовых смесей остаточный масс-спектр учитывают путем периодической записи фона прибора и дальнейшего вычисления разности между интенсивностью измеряемой массовой линии и интенсивностью соответствующей линии остаточного спектра [1—4]. При этом предполагается, что за время проведения анализа интенсивность остаточного спектра постоянна. В дальнейшем «способ вычитания» остаточного спектра применялся также для производственного контроля в автоматическом масс-спектрометре типа МХ-1201 [5, 6]. Периодичность калибровки этого прибора и замера остаточного спектра составляли примерно 150—200 ч.

Однако использование масс-спектрометра типа МХ-1201 для контроля технологических газов производства окиси этилена показало, что интенсивность остаточного спектра существенно изменяется даже на протяжении часа, а в течение 100 ч может измениться в несколько раз. Следовательно, относительная погрешность показаний прибора может измениться до нескольких процентов. Так, например, из графика рис. 1 можно установить зависимость показаний прибора МХ-1201 от изменения интенсивности фона, вызванного понижением уровня жидкого азота в вымораживающих ловушках. Кривая I показывает содержание этилена в газовой смеси, регистрируемой прибором, кривая II — действительное содержание этилена. Точками A отмечены моменты заливки жидкого азота. Явно выраженную зависимость интенсивности массовой линии этилена от уровня жидкого азота можно объяснить приближением температуры поверхности ловушки при понижении уровня жидкого азота к температуре кипения этилена

($-103,8^{\circ}\text{C}$). Это приводит к испарению с поверхности ловушки этилена, увеличению его парциального давления в остаточном газе и росту интенсивности соответствующей массовой линии остаточного спектра.

Следовательно, только один из перечисленных факторов — уровень жидкого азота в ловушке — может значительно увеличить погрешность

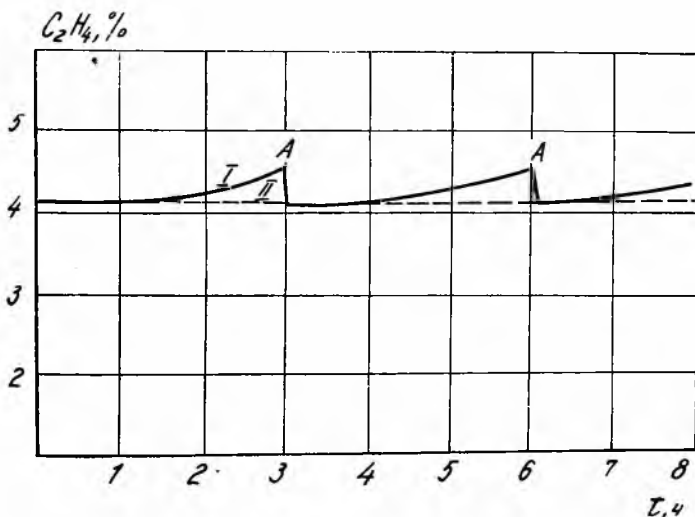


Рис. 1.

измерения. Поэтому при разработке масс-спектрометров для длительного непрерывного анализа в производственных условиях необходимо применять методику, позволяющую уменьшить погрешность от остаточного спектра до величины, которой в практике можно пренебречь.

На Сумском заводе электронных микроскопов и электроавтоматики разработан способ периодической автоматической калибровки по эталонной газовой смеси, близкой по составу к анализируемому газу¹. Основное преимущество этого способа заключается в том, что результаты анализов регистрируются непосредственно в процентах. Однако, как будет показано ниже, при этом способе также значительно уменьшается погрешность, вызванная наличием остаточного фона.

Рассмотрим влияние остаточного спектра на точность анализа в случае периодической автоматической калибровки.

На рис. 2 изображен пик интенсивностью E_0 определенного компонента эталонной смеси, а также пик интенсивностью E_x этого же компонента анализируемой смеси (E_0 и E_x отнесены ко входу регистрирующего прибора масс-спектрометра). При этом предполагается, что калибровка

¹ Способ периодической автоматической калибровки описан в статье В. И. Зенкина, О. Р. Савина, В. Ф. Шкурдода «Автоматическая калибровка масс-спектрометрических газоанализаторов», помещенной в настоящем сборнике.

производится довольно часто, а потому с достаточной точностью можно считать интенсивность Δu остаточного спектра неизменной в период калибровки и анализа.

Величина E_0 складывается из собственно интенсивности массовой линии u_0 и интенсивности остаточного спектра Δu :

$$E_0 = u_0 + \Delta u.$$

Аналогично

$$E_x = u_x + \Delta u.$$

При отсутствии остаточного фона ($\Delta u = 0$) чувствительность прибора к измеряемому компоненту

$$\eta_0 = \frac{u_0}{\rho_0}, \quad (1)$$

где ρ_0 — процентное содержание компонента в эталонной смеси. Процентное содержание этого же компонента в анализируемом газе

$$\rho_x = \frac{u_x}{\eta_0} = \frac{u_x}{u_0} \rho_0^*. \quad (2)$$

При наличии фона остаточного спектра с интенсивностью Δu чувствительность прибора η определяется с некоторой погрешностью $\Delta \eta$:

$$\eta = \frac{u_0 + \Delta u}{\rho_0} = \eta_0 + \Delta \eta,$$

где

$$\Delta \eta = \frac{\Delta u}{\rho_0}. \quad (3)$$

Следовательно, измеряемое процентное содержание ρ_x прибор зарегистрирует с погрешностью $\Delta \rho_x$:

$$\rho_x + \Delta \rho_x = \frac{u_x + \Delta u}{\eta_0 + \Delta \eta}. \quad (4)$$

Для определения погрешности $\Delta \rho_x$ из (4) получим формулу:

$$\Delta \rho_x = \frac{u_x + \Delta u}{\eta_0 + \Delta \eta} - \frac{u_x}{\eta_0} = \rho_x \frac{(u_0 - u_x) \Delta u}{u_x (u_0 + \Delta u)},$$

откуда относительная погрешность в процентах

$$\frac{\Delta \rho_x}{\rho_x} \% = \frac{(u_0 - u_x) \Delta u}{u_x (u_0 + \Delta u)} 100 \%,$$

или

$$\frac{\Delta \rho_x}{\rho_x} \% = \frac{\alpha(1 - \beta)}{(1 + \alpha)\beta} 100 \%, \quad (5)$$

где

$$\alpha = \frac{\Delta u}{u_0}, \quad \beta = \frac{u_x}{u_0}.$$

На графике рис. 3 показана зависимость относительной погрешности $\frac{\Delta \rho_x}{\rho_x} \%$, выраженной в процентах, от соотношения интенсивностей β при различных уровнях остаточного спектра α .

Анализируя графики рис. 3 и формулы (5), можно сделать вывод, что в случае применения периодической автоматической калибровки величина

* В исследуемом способе калибровки обеспечивается равенство давлений эталонной и анализируемой смесей на входе масс-спектрометра.

относительной погрешности измерения, обусловленная остаточным спектром, тем меньше, чем ближе эталонная смесь газа по своему составу к анализируемому. Для близких по составу смесей ($\beta \approx 1$) погрешность Δp_x практически равна нулю при любой интенсивности остаточного спектра.

Чтобы максимально приблизить эталонный газ по составу к анализируемому, в процессе внедрения масс-спектрометров типа МХ-1211 и МХ-1212 в качестве эталонной смеси использовался отобранный в специальный баллон технологический газ [7]. Процентный состав анализируемых компонентов в этом баллоне определялся прецизионными методами в лабораторных условиях. Возможное отличие такого эталонного газа от измеряе-

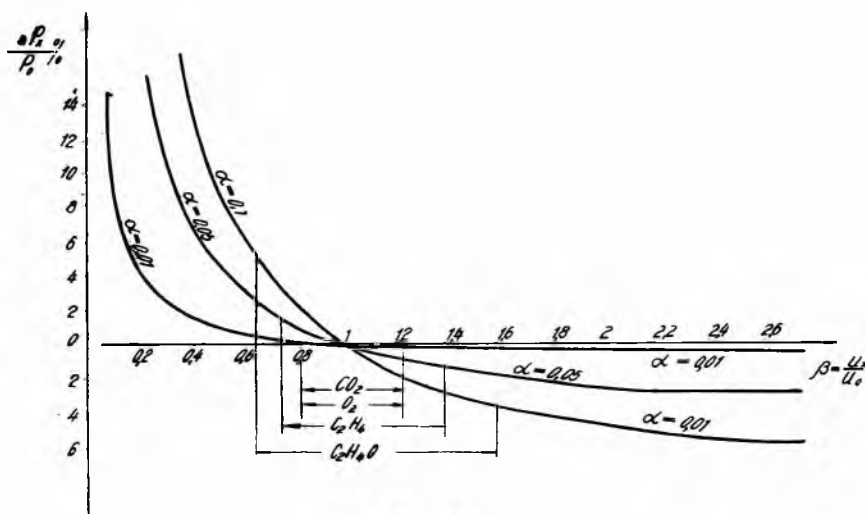


Рис. 3.

мого зависит от пределов изменения компонентов в технологической линии и момента отбора (см. таблицу). Рабочие участки анализа каждой компоненты показаны на рис. 3.

Анализируемая компонента	Пределы изменения	Пределы изменения остаточного спектра
C_2H_4O	0,64—1,57	0,04 — 0,095
C_2H_4	0,73—1,37	0,012—0,062
O_2	0,81—1,23	0,001—0,005
CO_2	0,82—1,23	0,006—0,007

Из таблицы и графиков рис. 3, построенных в соответствии с формулой (5), видно, что применение непрерывной автоматической калибровки уменьшает в 2—3 раз роль остаточного спектра в образовании погрешности анализа. Так, рост интенсивности массовой линии этилена за счет остаточного газа на 6,2% вызывает максимально возможную ошибку анализа только 1,8%. Такое уменьшение влияния остаточного спектра на точность измерения позволяет в большинстве случаев пренебречь этой погрешностью при длительных анализах в производственных условиях.

В случае необходимости можно сделать более точный замер, вычислив или определив из графиков величину Δp_x . Для этой цели удобней поль-

зоваться не формулой (5), а формулой для $\Delta \frac{p_x}{p_0}$, которую получим из (2) и (5):

$$\frac{\Delta p_x}{p_0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} (1 - \beta),$$

где

$$\frac{\Delta p_x}{p_0} = \frac{\Delta u}{u_0 + \Delta u} \frac{u_0 - u_x}{(u_0 + \Delta u) - \Delta u}.$$

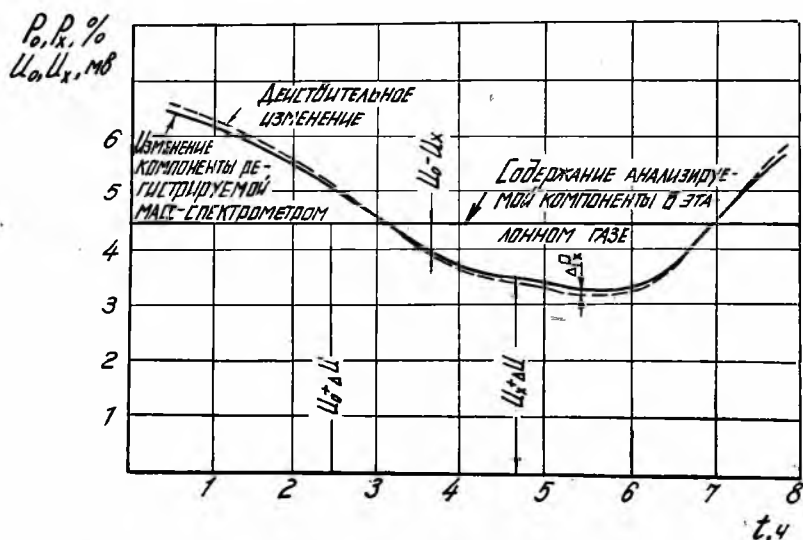


Рис. 4.

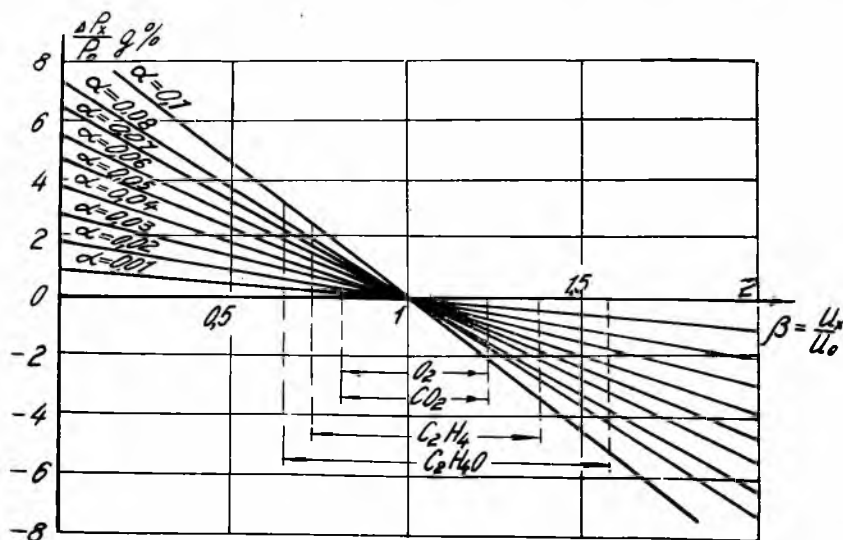


Рис. 5.

Перекрыв напуск газа, оператор определяет Δu , затем по картеграмме с записью результатов анализа (рис. 4) измеряет величины $u_0 + \Delta u$, $u_0 - u_x$ и вычисляет Δp_x .

Чтобы ускорить процесс определения величины и знака погрешности, а также выявить необходимость ее учета, на картограмме самописца масс-спектрометра одновременно с регистрацией результатов анализа записывается содержание измеряемой компоненты эталонного газа.

Чем ближе кривая регистрации измеряемой компоненты газа технологической смеси находится от «эталонной смеси», тем меньше величина Δp_x (Δp_x пропорциональна интенсивности остаточного спектра и удалению от кривой «эталона»). Действительная же кривая (на рис. 4 изображена пунктиром) находится в каждый момент времени на Δp_x далее от кривой «эталона», чем кривая, регистрируемая прибором.

Учитывая, что $u_0 \gg \Delta u$, с достаточно высокой точностью можно принять

$$\alpha \approx \frac{\Delta u}{u_0 + \Delta u}; \quad \beta = \frac{u_x + \Delta u}{u_0 + \Delta u}.$$

В этом случае для учета Δp_x удобны графики рис. 5, из которых Δp_x определяем после вычисления α и β при помощи картограммы рис. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Барнард. Современная масс-спектрометрия. Изд-во иностр. лит., 1957.
2. А. Я. Юхвидин. Масс-спектральный анализ газовых смесей на приборе типа МАГС-2. «Заводская лаборатория», 1957, № 1.
3. В. Л. Тальрозе. Молекулярный масс-спектральный анализ. «Заводская лаборатория», 1957, № 3.
4. М. В. Тихомиров, А. И. Касперович. Масс-спектральное определение пропилена и этилена в некоторых промышленных газовых смесях. «Заводская лаборатория», 1954, № 7.
5. В. А. Павленко, Л. Н. Озеров, А. Э. Рафальсон, М. Д. Шутов. Опытнo-промышленная эксплуатация автоматического регулирующего масс-спектрометра МХ-1201. «Заводская лаборатория», 1962, № 12.
6. Л. Н. Озеров, А. Э. Рафальсон. Промышленный автоматический газоанализатор МХ-1201. «Приборостроение», 1965, № 8.
7. Н. Н. Шумиловский, Р. И. Стаховский. Автоматические газоанализаторы масс-спектрометрического типа. Сб. «Сессия АН СССР по научным проблемам автоматизации». М., 1957.