

真空微量天平

高本辉

5.1

宇航出版社

真 空 微 量 天 平

著 译 者：高本辉

责任编辑：屠 勇

•
宇航出版社出版

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 经 售

兵器部五四一印刷厂印刷

•
开本：787×1092 1/32 字数：130 千字

1987年4月第1版 印张：5.5

1987年4月第1次印刷 印数：1-1,000册

统一书号：15244·0085 定价：1.30元

前 言

真空微量天平又称超微天平，是测量微小质量或力的精密仪器，在科技领域，如：基本的物理、化学、机械，表面科学，薄膜物理和技术，电子学，电真空，半导体物理和微电子器件，冶金，材料科学，磁学，高温和低温研究，原子能，化学反应动力学中有着广泛的用途。

它与一般天平相比，优点是：

1. 气体氛围可控制，因而能进行一般天平无法胜任的测量工作；

2. 消除了大气下的种种影响，可获得 $<10^{-8}g$ 的高感量。

本书的第一篇系译自日本石村 壹的专著《マイクロバランス》。该专著比较全面地介绍了各种真空天平的概貌，各种环境因素对测量精度和准确度的影响，传感器和观测方法。

本书的第二篇中，第2节译自日本内川穗三郎、穗積啓一郎的研究报告。其余部分主要是我自己的工作成果，其中进一步详细介绍了几种先进类型的真空天平构造、关键工艺、校准，和各举一例应用，供读者参考。

我国这类仪器先后有一些从国外引进的，但至今仍无国内产品。许多应用单位对这类仪器的正确使用也缺乏深入了解。此外，我国也没有出版过这方面的书籍，因此编成此书为四化建设略作贡献。

本书某些单位与SI单位的换算关系

压强 $1\text{ atm} = 101325\text{ Pa}$

$1\text{ Torr} = 133.322\text{ Pa}$

长度 $1\text{ in} = 0.0254\text{ m}$

$1\text{ ft} = 0.3048\text{ m}$

能量 $1\text{ erg} = 10^{-7}\text{ J}$

力 $1\text{ dyn} = 10^{-5}\text{ N}$

密度 $1\text{ g/ml (或 } 1\text{ g/cc)} = 1000\text{ kg/m}^3$

目 录

前 言

第一篇 仪器的一般介绍	(1)
1 序言	(1)
2 环境对试料的影响	(2)
2.1 气体浮力的修正	(2)
2.2 吸附、脱附的影响	(10)
2.3 对流和热流逸	(17)
2.4 静电的影响	(26)
2.5 磁的影响	(27)
2.6 重力加速度 g 的差异	(27)
3 环境对天平的影响	(29)
3.1 基于气体分子运动的测定界限	(29)
3.2 振动的防止	(31)
4 重力型天平	(32)
4.1 与其它类型的比较——天平的优点	(32)
4.2 等比天平的原理	(34)
4.3 高感量等比天平制作方面的问题	(37)
4.4 等比性的界限与定感量天平	(45)
4.5 支点问题	(51)
5 扭力天平	(65)
6 弹簧天平	(74)
7 悬臂天平	(82)
8 观测方法的问题和电气天平	(87)

9 石英晶体谐振型微量天平·····	(95)
参考文献·····	(99)
第二篇 几种先进类型及其应用举例·····	(109)
1 序言·····	(109)
2 高秤感比的罗德 (Rodder) 扭力型·····	(111)
2.1 引言·····	(111)
2.2 仪器和实验方法·····	(112)
2.3 性能检测·····	(116)
2.4 根据灵敏度再现微小质量的标准·····	(128)
3 高载荷、可烘烤的多维杆轴型·····	(130)
3.1 结构原理·····	(130)
3.2 工艺·····	(133)
3.3 校准·····	(138)
4 可电气自动记录的卡恩 (Cahn) 型天平·····	(140)
4.1 仪器·····	(140)
4.2 在材料质损测定中的应用·····	(141)
5 可用于超高真空的悬丝型·····	(148)
5.1 引言·····	(148)
5.2 结构·····	(149)
5.3 操作·····	(153)
5.4 在热钨和钨表面上钾电离系数的测量·····	(154)
6 高灵敏度的石英晶体谐振型·····	(156)
6.1 引言·····	(156)
6.2 原理·····	(157)
6.3 仪器实例·····	(161)
6.4 在测量油蒸气压中的应用·····	(163)
参考文献·····	(166)

第一篇 仪器的一般介绍

1. 序 言

质量的测定早就是最基本的测量技术之一，在科学与技术的发展中起到过重要作用。并且，在古代就颇为成熟，第二次世界大战以前，与其它如长度和时间这样的自然科学基本量相比，质量测定也已在很高的精度下进行。可是嗣后，质量测定技术反倒没有显著的进步，这是由于太拘泥于虽正确、但效能低的方法的结果。这种墨守成规的倾向，最近有了改变，直读天平的出现是其改进的基本代表，对天平的工作特性也进行了某些有意义的研究，可认为现正面临发展中的转变时期。

本篇叙述了有关微量天平的质量测定技术现状。在实际进行质量的精确测定时，需要懂得实验环境对所需测量精度会带来什么数量级的妨碍，必须选择实际适用的微量天平。实际应用中都知道应该先明确所需精度，但环境影响到什么程度不一定能预料。首先考虑真空（低压）这个特殊环境，此环境主要影响试料和砝码，这是使用任何型式的天平，只要安装试料就可引起的共同问题，本篇对此作了归纳，讲述了为把影响抑制在微克以下需采取什么样的措施。其

次,叙述了各种天平的特性,在研究室试制的要求中有用的和在原理上要考虑的重点。

2. 环境对试料的影响

2.1 气体浮力的修正

(一) 在大气中的测定

如果在真空系统内操作试料,装载之后只除气而不进行其他处理,并以这种处理的状态为基准进行质量追踪的话,试料往往要发生质量变化。由此可见,试料质量不可能在大气状况下精确测定。而且,在大气下进行试料质量测定,还需掌握大气浮力影响的程度及其相应的修正方法,这是天平使用必要的第一课。近来,方便的、有空气阻尼的定感量型直读天平已经普及。这样的商品有6~7位的精密质量读数和可喜的简便操作方式,但是反之不能不说忽视了对测量方法的注意,而有完全采用直示数值的倾向。下一部分将叙述定感量型天平具有的种种优点,可是在这种天平中大气浮力的影响却完全残留下来了。尽管商品的直读天平大部分都给出了砝码的密度,但明显的常识是,即使知道砝码的密度,那也不意味着能得到精细的测定值。

对必要的大气浮力修正方法,一般在初级实验书籍中都有记载,由于在文献〔1〕中已经报告了详细的讨论结果,所以此处只举一实例述其要点。

现在,选用一般黄铜制作的砝码(密度 $d_s=8.4\text{g/cm}^3$)称

量玻璃试料(密度取 $d = 2.5\text{g/ml}$)的情况。如果在此例中,要求测定值达到三位有效数字(更正确地说,由误差等分配原则,相当于称量约10g试料而有误差 $\pm 13\text{mg}$ 的情况),则大气浮力没有影响。要求达到四位测定值时(即相当于约10g试料允许1mg误差的情况),对普通环境则采用大气密度值 $\rho = 1.2\text{mg/ml}$,用如下的公式作修正计算

$$W = W_s (1 - \rho/d) / (1 - \rho/d_s) \quad (1.1)$$

$$\approx W_s [1 + \rho(1/d - 1/d_s)] \quad (1.1a)$$

W 、 W_s 分别为试料和砝码的质量。多数情况下不妨采用(1.1a)近似式,这里若

$$K = \rho (1/d - 1/d_s)$$

则

$$W = W_s (1 + K) \quad (1.2)$$

浮力修正系数 K 的值,一般由典型的砝码材料的密度 d_s 对 d 的组合数字表给出,表1给出对于一般的 d 、 d_s 一切组合的计算图表^[1]。

进一步,为了得到五位以上有效数字的测定结果,必须求出各个具体时间、地点的大气密度 ρ 来对上面的(1.1a)式进行修正(表2)。一般在 0°C 、1atm干燥状态下的大气密度 ρ_0 采用之值为 $\rho_0 = 1.2932\text{mg/ml}$,测定质量测量时的温度 T ($^\circ\text{C}$)、气压 P (Torr)、湿度(水蒸气压) $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Torr),由下式算出 ρ

$$\rho = \frac{0.0012932}{1 + 0.00367T} \cdot \frac{P - 0.375P_{\text{H}_2\text{O}}}{760} \quad (1.3)$$

可是,(1.3)式中并没有引入二氧化碳气体含量等可变因素(表3)。因为温度、压强和湿度(水蒸气压)对测定精度

表1 空气浮力的修正系数

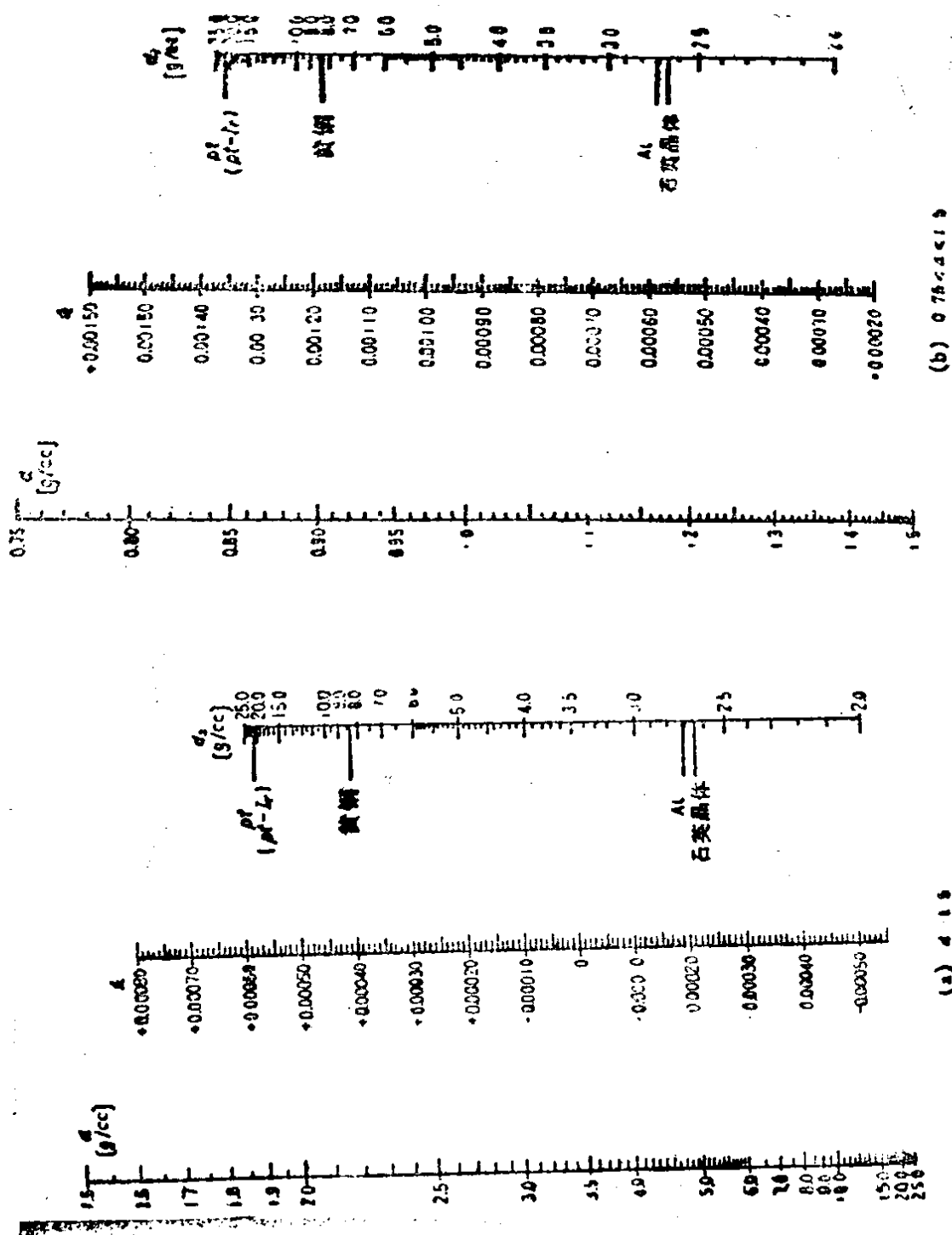


表2 大气压强、温度与海拔高度的关系

高 度 (m)	大 气 压 强 Torr	温 度 (°C)	高 度 (m)	大 气 压 强 Torr	温 度 (°C)
-300	789.44	16.95	2800	539.29	-3.20
-280	783.74	16.69	2900	532.50	-3.83
-200	778.20	16.30	3000	525.77	-4.50
-160	774.53	16.04	3100	519.12	-5.15
-100	769.06	15.65	3200	512.53	-5.80
-60	765.43	15.39	3300	506.01	-6.45
0	760	15	3400	499.56	-7.10
500	716.00	11.75	3500	493.18	-7.75
600	707.45	11.10	3600	486.86	-8.40
700	698.99	10.45	3700	480.61	-9.05
800	690.60	9.8	3800	474.42	-9.70
900	682.30	9.15	3900	468.30	-10.35
1000	674.08	8.50	4000	462.24	-11.00
1100	665.94	7.85	4100	456.24	-11.65
1200	657.88	7.20	4200	450.31	-12.30
1300	649.90	6.55	4300	444.44	-12.95
1400	642.00	5.90	4400	438.64	-13.60
1500	634.17	5.25	4500	432.89	-14.25
1600	624.43	4.60	4600	427.21	-14.90
1700	618.76	3.95	4700	421.58	-15.55

表2 大气压强、温度与海拔高度的关系

高 度(m)	大 气 压 强 T _{orr}	温 度 (°C)	高 度 (m)	大 气 压 强 T _{orr}	温 度 (°C)
1800	611.17	3.30	4800	416.02	-16.20
1900	603.55	2.65	4900	410.51	-16.85
2000	596.20	2.00	5000	450.07	-17.50
2100	588.83	1.35	5500	378.71	-20.75
2200	581.54	0.70	6000	353.76	-24.00
2300	574.32	-0.05	6500	330.16	-27.25
2400	567.17	-0.60	7000	307.85	-30.50
2500	560.09	-1.25	7500	286.78	-33.75
2600	553.09	-1.60	8000	266.89	-37.00
2700	546.16	-2.55	8500	248.13	-40.25

表3 标准大气压成份

成 分	分 子 量	体 积 百 分 比 (%)	质 量 百 分 比 (%)	分 压 (Torr)
氮 N ₂	28.0134	78.084	75.520	593.44
氧 O ₂	31.9988	20.948	23.142	159.20
氩 Ar	39.948	0.934	1.288	7.10
二氧化碳 CO ₂	44.00995	3.14×10^{-2}	4.8×10^{-2}	2.4×10^{-1}
氖 Ne	20.183	1.82×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.4×10^{-3}
氦 He	4.0026	5.24×10^{-4}	6.9×10^{-5}	4.0×10^{-3}
氪 Kr	83.80	1.14×10^{-4}	3.3×10^{-4}	8.7×10^{-4}
氙 Xe	131.30	8.7×10^{-6}	3.9×10^{-5}	6.6×10^{-5}
氢 H ₂	2.01594	5×10^{-5}	3.5×10^{-6}	4×10^{-4}
甲烷 CH ₄	16.04303	2×10^{-4}	1×10^{-4}	1.5×10^{-3}
一氧化二氮 N ₂ O	44.0128	5×10^{-5}	8×10^{-4}	4×10^{-3}
臭氧 O ₃	47.9982	夏: $0 \sim 7 \times 10^{-5}$ 冬: $0 \sim 2 \times 10^{-6}$	$0 \sim 1 \times 10^{-5}$ $0 \sim 0.3 \times 10^{-5}$	$0 \sim 5 \times 10^{-3}$ $0 \sim 1.5 \times 10^{-5}$
二氧化硫 SO ₂	64.0628	$0 \sim 1 \times 10^{-4}$	$0 \sim 2 \times 10^{-4}$	$0 \sim 8 \times 10^{-4}$
二氧化氮 NO ₂	46.0055	$0 \sim 2 \times 10^{-6}$	$0 \sim 3 \times 10^{-6}$	$0 \sim 1.5 \times 10^{-5}$
氨 NH ₃	17.03061	0~微量	0~微量	0~微量
一氧化碳 CO	28.01055	0~微量	0~微量	0~微量
碘 I ₂	253.8088	$0 \sim 1 \times 10^{-6}$	$0 \sim 9 \times 10^{-6}$	$0 \sim 8 \times 10^{-6}$

的限制,由(1.3)式求得的 ρ 的精度一般认为是 $\Delta\rho/\rho \geq 1 \times 10^{-3}$,在求算了二氧化碳含量等情况下也只限于达到 $\Delta\rho/\rho \sim 3 \times 10^{-4}$ 的界限(表4、5)^[1]。因此,若称量质量约10g玻璃试料,由(1.3)式, ρ 值浮力修正的误差最小是13 μ g, ρ 的更精确的测定修正误差也不能达到4 μ g以下。还有,五位有效数字的质量测定,玻璃密度2.5这个值的精度也不够,例

表4 空气密度及其变化

		密度 (g/ml) (g)(mg)(μg)			相对值 (%)	
密 度	标 准 状 况 ·	0.	001	293	2	—
	干 燥 空 气		1	205		(100%)
	潮湿空气	20°C, 相对湿度50%..		1	199	
密度随因素增减的变化	可 变 因 素					
	气压	1 Torr			+16	+0.13
	温度	1 °C			-41	-0.34
	湿度(水蒸气压)	50%~100%			-52	-0.43
		1 Torr			-59	-0.049
	二氧化碳含量	0.01% (体积)			+062	+0.0051
	O ₂ / (N ₂ + 惰性气体) 体积比			0.1%	+12	+0.0100

- 标准状况：0°C, 1atm相对湿度0%。成分见表3。
- • 其它因素与标准状况相同。

表5 使空气密度增加 1 % 的因素量

因 素	增 加 量
气 压	+0.077Torr
温 度	-0.030°C
水 蒸 气 压	-0.20Torr
二氧化碳含量 (体积%)	+0.020%
O ₂ / (N ₂ + 惰性气体) 体积比	+0.10%

如，必须有像 $d = 2.47 \text{ g/ml}$ 的精度千分之一位的密度值。对于六位有效数字的质量测定，玻璃密度值的精度必须比千分之一更好，此外，如果砝码仍沿用 $d_s = 8.41 \text{ g/ml}$ 这样的三位密度值，也不能得到正确结果。

由于 d 与 d_s 之差的大小不同，由上例可知，大气浮力的影响可以相当大。那么，既用粗砝码去平衡玻璃制容器的质量，又在天平的称量满载下使用直读天平的外壳抵消装置，就有问题。为平衡容器的质量，希望用相同材料、相同形状的对比载荷——砝码（在这一点上，对于只有一个秤盘的直读天平是不利的）。

此外，装有试料的高感量的真空微量天平，因考虑到大气浮力大，而安装在真空中时，还往往会发生天平向相反方向转向的情况。不过这是出气的影响超过大气浮力的影响的特殊情况，所以不需要怎样仔细考虑。

（二）低压实验中的气体浮力

在近似理想气体的范围内，气压与绝对温度成反比。因此，通常浮力值修正的精度由温度、压强、气体组成来均摊，并由它们的测定精度来支配。

追踪在容器内未进行低压反应的试料的质量变化时，由于试料附近的温度和压力计所处位置的温度不同，因此必须注意多点位置维持不同气体密度的情况。在测定一定组成的气体流的情况下，若温度和压强一定，则浮力可认为大体一定。如果仅仅为了追踪质量变化，往往不需要作浮力修正。在修正时，必须同时注意来自气体的流动的力。在封闭容器内进行反应的情况下，除了温度以外，还伴随着反应压强和组成变化所引起的气体密度（直接影响浮力）的变化。

在对约1g试样进行精度为 μg 数量级的测定时，往往不能忽视这个变化，当使用感量小的天平称量时必须注意。实际上，一架天平连续可测范围高达感量的1000倍，这时浮力的“变化”不是主要问题。

2.2 吸附、脱附的影响

为了求得精确的质量值，应该对前面所述的大气浮力进行修正，即换算为真空中的测定。因此往往以为在真空中进行质量测定最好，但实际上如所周知，由于容纳在真空中的试料表面上吸附物质的脱附，所以情况仍复杂。

如果在大气中操作物体，那么即使完全忽略其它成分的吸附时，也有大量水的厚吸附层发生并与大气中的水蒸气保持平衡。因此，可以想象，如果容纳在真空中，无论是试料和砝码，会随着吸附水的脱附而变轻。无法估计质量减少到什么程度，因为它随大气的湿度和物质的种类而不同，例如，在50g的溴化钾粉末上有吸附水约5mg的文献记载⁽²⁾。为了知道其概貌，除了比表面积大的微细粉末体和能引起毛细孔凝结的多孔性物质必须深入讨论以外，在平滑表面固体上生成的物理吸附层，可以试作以下计算。

关于水蒸气的情况，因为一个分子所占有的断面积是 $10.8\text{\AA}^2$ （表6）⁽³⁾，所以一个分子层的质量是 $3.0 \times 10^{-8}\text{g/cm}^2$ ，若表面积为 30cm^2 ，由一个分子层的水的吸附和脱附产生的质量变化为 $1\mu\text{g}$ 。一个分子层的其它物质比水重得多，再考虑到固体表面上通常存在有微小的凹凸的情况，那么，用粗糙度来考虑（表7），则引起单位质量变化所必要的几何学

表6 吸附分子占有的断面积、饱和蒸气压

吸附温度 (°C)	气 体	占有面积 (Å)	饱和蒸气压 (Torr)	1 m ² 的单分子层 容 量 (ml (STP))
- 253	H ₂	8.3	760	0.45
	Ne	10.0	28	0.37
- 195	N ₂	15.8	760	0.235
	Ar	14.6	250*	0.255
	Kr	18.5	2.8	0.201
		(19.5)**		(0.191)
- 183	CH ₄	16.0	82	0.232
	C ₂ H ₆	22.5	0.01	0.165
	O ₂	14.6	760	0.255
	CO	16.3	1900	0.228
	Ar	15.5	1000	0.240
- 78	C ₂ H ₂	21.1	1100	0.176
	CO ₂	19.5	1000*	0.191
	N ₂ O	20.4	1430	0.182
- 36	N ₂ H	14.6	660	0.255
0	n-C ₂ H ₁₀	22.6	810	0.165
	CS ₂	37.9	130	0.0982
	C ₂ HCl ₅	24.8	450	0.150
24	n-C ₇ H ₁₆	59.4	50	0.0626
25	C ₆ H ₆	32.3	95	0.155
	H ₂ O	10.8	24	0.344
82	I ₂	15.6	17	0.238

- 过冷却液体的蒸气压
- • 最近提出19.5~22.0种种值,其中似乎19.5最好。