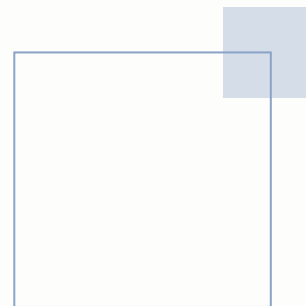


REALMETER INSTRUMENTS

上海睿米仪器仪表有限公司



技 术 白 皮 书

RGA定量化白皮书 ——从指纹分析到可溯源测量

副标题：厂家RSF表可信吗？——五组分同位素标气对RGA定量的实测检验

作者 刘宁 谢放平

出品 上海睿米仪器仪表有限公司 RealMeter Instruments (Shanghai)

版本 V1.1 日期 2026-09-12

目 录

执行摘要	4
1. 引言：无处不在却从不定量的仪器	6
1.1 RGA是什么、用在哪	6
1.2 "半定量"话术的诞生	7
1.3 本白皮书要回答的三个问题	8
2. 表格考古学：厂家RSF数据从何而来	9
2.1 直接证据：厂家手册的自证	9
2.2 理论值指纹：表值=70 eV电离截面比	11
2.3 行业互证：表与表之间互相矛盾	12
2.4 计量学判决	13
3. 物理拆解：为什么RSF注定不可移植	15
3.1 五环节乘积模型	15
3.2 唯一的气体属性项：电离截面	16
3.3 碎裂模式：电子能量的傀儡	16
3.4 四极杆传输：质量歧视	17
3.5 探测器：法拉第杯与电子倍增器两个世界	18
3.6 小结：RSF是"气体×仪器×参数×日期"的四元函数	18
4. 实证检验：一瓶同位素标气照出的真相	20
4.1 实验设计：可溯源的进样第一次成为可能	20
4.2 第一课：本底决定一切	23
4.3 同位素指纹：不依赖RSF的独立证据	24
4.4 本机RSF vs 厂家表：正面对决	26
4.5 ppm显示的解剖：三重硬伤	28
4.6 方法论的诚实：本次分析自身的循环论证警示	29
5. 无锚的四十年：错误为何能存活	30
5.1 定量的前提：已知分压的纯净进样	30
5.2 标准漏孔的缺位史	30
5.3 平行镜鉴：电离规修正因子	31
5.4 对照行业：GC-MS怎么做的	32
5.5 公开文献中的量化工作与本白皮书的定位	33
6. 范式转移：标准漏孔驱动的RGA量化	35
6.1 标准漏孔：可溯源的第一把尺子	35

6.2 方法学五步法	36
6.3 从相对到绝对：漏率→电流→分压响应链	38
6.4 产线监控SOP（已经本次数据验证）	39
6.5 混气标准漏孔的独特价值	40
7. 行业路线图：三方倡议	41
7.1 致RGA用户	41
7.2 致RGA厂家	42
7.3 致计量与标准机构	43
7.4 读者行动指南	44
8. 结论：从指纹到刻度	45
8.1 四句话收束	45
附录A 本次实验完整数据表	47
附录B 术语与符号表	50
附录C RealMeter Instruments 溯源资质与产品信息	52
C.1 关于本白皮书的实验样品	52
C.2 混气标准漏孔能力（本白皮书实例规格）	52
C.3 溯源与证书	52
C.4 RMI-CAL校准方法学	52
C.5 资料索取与联系方式	53
参考文献	54

执行摘要

残余气体分析仪（Residual Gas Analyzer, RGA）是现代真空工业装机量最大的诊断仪器：半导体工艺腔、航天器、真空镀膜线、加速器，凡有真空处皆有RGA。它以四极杆质量分析器输出 m/z -离子流谱，凭"指纹"识别腔内气体——这一职能它完成得很好。但当用户把屏幕上的分压与ppm读数当作测量值时，一个被掩盖四十年的事实便浮出水面：这些读数所依赖的相对灵敏度因子（RSF）表，从来不是对任何一台质谱计实测的。本白皮书以厂家手册原文、电离物理与一瓶可溯源标气的实测，完成从指纹分析到可溯源测量的完整论证。

核心结论一：厂家RSF表源自1969年电离规文献，不可溯源。 Inficon官方手册在表注中自证：其RSF表所列是"电离规相对灵敏度"，数据编译自Summers 1969年NASA技术笔记TN D-5285——一部针对热阴极电离真空规的文献汇编，与四极质谱计无关^[1]。数值指纹印证了这一来源：He表值0.14即70 eV电离截面比0.138^[3]，偏差仅1.4%。同厂家不同手册的Xe表值相差11倍（3.0对0.27），且全表不注明任何测量条件与不确定度。计量学判决是三缺二：有标称值、无不确定度、溯源链断裂——它不是"不准的测量值"，而是不可溯源的非测量值（第2章）。

核心结论二：五组分标气实测证实表值在本机失效0.85–3.4倍，且方向不一。 本白皮书实验以称量法定值（GB/T 5274-2008）的He : N₂ : Ar : Kr : Xe五组分同位素标气，经两只可溯源标准漏孔进样，对一台在役商用四极RGA完成本机RSF实测：He实测为厂家表值的2.7倍、Xe为3.4倍、Kr为1.8倍，而Ar反而只有0.85倍。方向混杂意味着不存在全局修正因子，唯一出路是逐台、逐气体实测。ppm显示的三重硬伤同步被定量解剖：干净质量数单次扫描检测限约10–100 ppm，而 m/z 28等工艺关键位因本底淹没，等效检测限达数千ppm（10³量级）（第4章）。

核心结论三：行业根因是"无锚"。 错误的表值能存活四十年，不是因为行业失察，而是检验手段从未存在：标准漏孔被锁定在检漏仪校准用途，分压校准停留在计量院研究层面，RGA定量缺少纯净可控的进样之锚。NIST参与撰写的校准推荐实践早已明言"RGA绝不应被用作工作标准"^[7]；而漏率本身早已可溯源——NIST自1986年起提供漏孔校准服务，BIPM关键比对、ISO 20486与JJF 1833构成完整体系^{[8][9][10][11]}（第5章）。

核心结论四：出路是标准漏孔驱动的五步法，RMI-CAL范式已落地。 差分扣本底、本机RSF自校准、固定积分窗口、检测限诚实化、定期复校——每一步对应一个已被实测定量的误差机制，并以ISO 14291"RSF应每次测量前实测"为依据^[14]。本次实测给出标准器成立的判据：两只漏孔N₂分漏率一致性0.88%，对同机漂移约5%，标准器比仪器稳近一个量级。RealMeter Instruments（睿米）以RMI-CAL范式与混气标准漏孔将其落成产线SOP，并向用户、厂家、计量机构发出三方倡议（第6、7章）。

核心数据一览

论断	关键数字	证据出处
厂家RSF表源自1969年NASA电离规文献（NASA TN D-5285）而非质谱实测	He表值0.14=截面比0.138；同厂Xe表值3.0对0.27相差11倍	第2章 [1]

本机实测与厂家表偏差	He 2.7×、Ar 0.85×、Kr 1.8×、Xe 3.4×，方向不一	第4章
标准器与被检仪器稳定性对比	漏孔一致性0.88% vs RGA漂移约5%	第4、6章
ppm显示实际检测限	干净质量数10–100 ppm；m/z 28等效数千ppm（10 ³ 量级）	第4章
方法学	五步法+RMI-CAL范式，已经双批次实测闭环	第6章

本白皮书的定位只有一句：RGA不缺精度潜力，缺的是锚；锚早已建成，接上即可。

1. 引言：无处不在却从不定量的仪器

1.1 RGA是什么、用在哪

1.1.1 四极质谱原理与输出形态：m/z-离子流谱是"指纹"而非"刻度"

残余气体分析仪（Residual Gas Analyzer, RGA）是以四极杆质量分析器为核心的小型质谱仪：真空腔内的气体分子在离子源中被热灯丝发射的电子（标称能量70 eV）轰击电离并碎裂，生成的离子经四极杆射频场按质荷比（m/z）筛选，最终由法拉第杯（Faraday Cup, FC）或电子倍增器（Electron Multiplier, EM）逐一接收。仪器输出的原始物理量，是扫描质量数序列上逐点测得的离子电流（单位：安培）。

这一输出形态决定了RGA的先天身份：它给出的是一张"指纹"。以氮气为例，70 eV电子轰击下除主峰N₂⁺（m/z 28）外还产生m/z 14的碎片峰，标准电子轰击谱中两者峰强比为13.8%；氩则同时出现Ar⁺（m/z 40）与Ar²⁺（m/z 20），标准谱比值为14.6%^[18]。每种气体在这张谱上留下相对强度固定的峰族，工程师凭指纹辨认"腔里有什么"。但指纹的纵轴并不是分压——把离子流换算成分压或ppm，需要为每种气体乘上一个灵敏度换算系数（即相对灵敏度因子RSF，Relative Sensitivity Factor）。进样与电离、离子源引出、碎裂、四极杆传输、探测器增益五个环节共同决定这个系数，而其中只有第一环节的电离截面近似是气体自身的属性：70 eV下He、N₂、Ar、Kr、Xe的总电离截面比为0.365 : 2.65 : 3.15 : 4.79 : 5.82（单位πa₀²）^[3]，与任何一台具体RGA实际输出的峰强比都相去甚远。换言之，RGA天然是一台识别仪器，刻度是后加的，而后加的刻度从何处来，正是本白皮书要解剖的对象。

1.1.2 应用版图：半导体工艺腔、航天器、真空镀膜、加速器、检漏——真空系统的"耳朵"

尽管先天是定性仪器，RGA却装遍了现代真空工业的每一个角落，被称为真空系统的"耳朵"。表1-1按典型腔体压力与任务性质整理了其主要应用场景（压力范围为2025年行业通行口径的代表值，具体系统可有量级出入）。

表1-1 RGA典型应用场景与定量需求对照表

应用行业	典型腔体压力	RGA承担的任务	是否有定量分压需求
半导体工艺腔（PVD/刻蚀/ALD）	本底10 ⁻⁷ ~10 ⁻⁵ mbar，工艺10 ⁻³ ~10 ⁻¹ mbar	抽气终点判断、水汽/空气泄漏监控、工艺气体组分跟踪	有：杂质分压直接关联薄膜缺陷与良率
航天器与空间模拟舱	10 ⁻⁹ ~10 ⁻⁷ mbar	放气谱分析、污染物识别、舱内残余气氛评估	部分有：出气率考核需分压或流量数值
真空镀膜（光学/装饰/工具镀）	10 ⁻⁶ ~10 ⁻⁴ mbar	烘烤终点判断、检漏、返油监控	弱：多为阈值判断
粒子加速器	10 ⁻¹¹ ~10 ⁻⁸ mbar	真空完整性诊断、局部放气定位	弱：以峰型与趋势为主
氦质谱检漏	10 ⁻⁵ ~10 ⁻³ mbar	单一示踪气体（He）信号检测	有但已被专门化：检漏仪经标准漏孔校准 ^[12]

表1-1揭示了一个结构性错位：RGA装机量最大的场景中，其任务绝大多数停留在定性层面——看峰值、看趋势、看相对变化；而一旦任务升级为定量（如半导体工艺腔中"水汽分压是否低于10 ppb当量"这类直接挂钩良率的判据），RGA自身并无可信的换算依据。唯一的例外是检漏：氮质谱检漏仪之所以能报出 $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ 量级的漏率数值，是因为其校准链已由ISO 3530、GB/T 18193与JJF 1833等标准建立在可溯源的标准漏孔之上^{[11][12]}——**检漏仪是"量化的RGA"，而它的存在恰恰证明了通用RGA缺的不是原理，而是校准的锚。**这一对照是全书论证的伏笔：量化所需的基础设施早已存在，只是从未被引入RGA的世界。

1.2 "半定量"话术的诞生

1.2.1 定性识别与定量测量的本质区别：相对强度匹配 vs 可溯源的数值

谱图匹配与定量测量是两种性质不同的工作。前者回答"谱像不像"：把待测谱与参考谱库做相对强度比对，库谱用于化合物的识别（identify），权威机构对谱库检索结果的定性即为"初步鉴定（tentative identification）"，定量则必须依赖校准标准^[19]。后者回答"有多少"：按计量学定义，一个测量结果由数值、不确定度与溯源链三者构成，缺一不可。

气相色谱-质谱（GC-MS）行业的惯例可供对照：NIST谱库只承担谱图检索，凡出具浓度数值，必经标准品与校准曲线^[19]。在RGA领域，对定量抱有严肃需求的用户同样被反复告诫"每台分析器必须校准（最好原位校准）方可用于精确定量工作"^[24]，分压与组分分析须以纯气加注法逐气体原位测定灵敏度^[21]。然而这些告诫停留在教科书与论文层面，从未转化为行业的默认实践——因为实践缺少一件东西：向真空腔内注入已知、纯净、可控气体流量的标准手段。

1.2.2 规格书上的RSF表与ppm显示：从datasheet装饰演变为行业"常识"

与上述告诫并存的，是另一番景象：几乎每一本商用RGA手册都附有一张多气体相对灵敏度表，几乎每一套商用软件都能直接显示"分压"与"ppm"。数字出现在屏幕上，规格表印在手册里，久而久之，"RGA能半定量"便从一句销售话术演变为行业常识。

这套显示的构成值得逐层拆开：ppm读数等于原始离子电流乘以一张厂家RSF表，再除以未经标定的总压换算。而厂家手册自身的措辞早已透露底牌——有厂商在手册中明确写道，分压定量公式中的常数"可以从各种表格中获得，但要获得最佳精度，应针对每台仪器实测"^[2]；另一厂商则声明灵敏度因子"气体特定、探头特定、高度依赖于离子源与四极杆条件及探头老化"，出厂默认值仅为氮气在默认离子源条件下的单点典型值^{[5][6]}。有厂商在发布新一代产品时不经意间承认：常规同型号传感器之间的灵敏度个体差异接近两倍^[22]。长期从事真空计量的研究人员甚至给使用厂家RSF的数据直接赋予±50%的不确定度，只敢报告峰强比^[20]；NIST参与撰写的真空规校准推荐实践结论更为干脆——"RGA绝不应被用作工作标准"^[7]。

于是行业形成了一种心照不宣的默契：表照印、ppm照显、免责声明白纸黑字，而用户照用。四极质谱灵敏度随时间漂移（文献记录220天漂移可达两倍^[25]）、同型号个体差异近两倍、表值来源不明，三重事实叠加之下，屏幕上那个精确到小数点的ppm数值，其计量学属性是清晰的：它不是"不准的测量值"，而是**不可溯源的非测量值**。

1.3 本白皮书要回答的三个问题

1.3.1 厂家表格的数值从哪里来（第2章）

第一个问题是来源考古：遍布各代、各型号手册的RSF表，其数值的原始出处是什么？是否存在一份注明了测量条件、日期与不确定度的实测记录？第2章将以厂家手册原文为证据链，给出答案。这个答案的意外程度，超出多数从业者的预期。

1.3.2 为什么这些数值在本机上必然失效（第3章物理+第4章实证）

第二个问题是失效机理：即便表值当年在某台仪器上真实测得，为什么移植到你的仪器上必然失真？第3章从进样与电离、离子源引出、碎裂、四极杆传输、探测器增益五个环节论证RSF是"气体×仪器×参数×日期"的四元函数，不可移植是物理必然而非工艺缺陷；第4章给出本白皮书的实证——以一瓶五组分同位素标准混合气（He : N₂ : Ar : Kr : Xe ≈ 1:1:1:1:1，称量法定值）与两只可溯源标准漏孔，对一台商用四极RGA做完整的本机RSF实测，并与厂家表逐项对照。

1.3.3 正确的定量化路径是什么（第5-7章）

第三个问题是出路：如果厂家表不可用，正确的定量化方法学是什么？第5章分析错误表值为何能在行业中存活四十年；第6章给出以标准漏孔为锚的RMI-CAL校准范式——差分扣本底、本机RSF自校准、固定积分窗口、诚实标注检测限、定期复校；第7章讨论这一范式在产线监控与计量溯源中的落地。RealMeter Instruments（睿米）作为标准漏孔全球领导者，将以实测数据库与校准工具链，把RGA从"会认字的仪器"改造为"会计量的仪器"。

答案的追寻，从一页手册注释开始。

2. 表格考古学：厂家RSF数据从何而来

引言提出的第一个问题是：几乎每本RGA（残余气体分析仪）手册都附有一张相对灵敏度因子（Relative Sensitivity Factor, RSF）表，这些数字究竟从何而来？本章以“考古学”的方式回答这个问题——不评论表格的“准”与“不准”，只考证其年代、出处、流转与保存状态。考证的结论将在第3章得到物理解释；本章只完成一件事：用厂家自己的手册原文，把RSF表的谱系追溯到其真正的源头，并展示这张表在计量学意义上的实际身份。以下证据按“直接证据—理论指纹—行业互证—计量判决”四层递进，全部关键论断均给出英文原文与出处，读者可独立复核。

2.1 直接证据：厂家手册的自证

2.1.1 表名与表注：来源是电离规，不是质谱计

INFICON《Transpector SPS Gas Analysis System Operating Manual》（PN 074-691-P1A）第5-29页的Table 5-9题为“相对灵敏度表”，列出了He 0.14、H₂ 0.44、Xe 3.0、H₂O 1.0等气体的数值——这正是无数用户直接用来换算分压的那张表。表下注释以英文写明：

"NOTE: Table 5-9 lists **relative ionization gauge sensitivities** for selected molecules. The data was compiled from *Empirical Observations on the Sensitivity of Hot Cathode Ionization Type Vacuum Gauges* by R. L. Summers (NASA Technical Note NASA TN D5285, published in 1969)."^[1]

（本段及全章英文引文中的加粗，均为本文所加强调。）

这条注释包含两个决定性事实。其一，表中所列的是“**电离规**相对灵敏度”——即Bayard-Alpert型热阴极电离真空规的经验修正因子，而非四极质谱计的灵敏度。其二，数据的出处被明确标注为Summers于1969年发表的NASA技术笔记TN D-5285，一部针对电离规的文献汇编，与任何一台Transpector质谱计的实测无关。同一内容还出现在Transpector MPH手册（PN 074-555-P1C）的Table 4-5中，数值与注释逐字相同（He 0.14、Xe 3.0）^[1]。换言之，这张被沿用了半个多世纪的表，在其诞生之初就不是为质谱计编写的；它被从电离规文献中整体移植进RGA手册，并随型号迭代原样传抄。

2.1.2 同页手册的坦白：表值“显著变化”，最佳精度须逐台实测

更有说服力的是手册在这张表前后所作的补充声明。Table 5-9同页的HINT段落写道：

"HINT: **Actual ionization probabilities vary significantly** depending especially on the ionizer and the electron energy."^[2]

即厂家明确承认：实际电离几率随离子源和电子能量**显著变化**——表中所载数值并非可移植的常数。而在第5-31页讨论分压定量公式时，手册给出了更彻底的声明：

"The constants for this equation can be obtained from various tables, but **for the best accuracy, they should be measured for each instrument.**"^[2]

"常数可以从各种表格中获得，但要获得最佳精度，应针对**每台仪器实测**"——这是对表值可移植性的直接否定，出自表格的发布者本人。再对比同手册的Table 5-8（碎裂因子表），其标题尚注明"at 70 eV electron energy"与"Typical"字样；而RSF表（Table 5-9）连电子能量、发射电流、倍增器电压、分辨率、测量日期等任何一项测量条件都未标注^[1]。手册扉页的总免责声明则为这一切兜底："INFICON assumes no responsibility for its use... specifications are subject to change without notice."^[1]——厂家对表中信息的使用不承担责任。

表2-1将上述证据归档为一张"考古登记表"：每一条铭文（原文）、出土位置（手册页码）与其计量学含义一一对应。

表2-1 Inficon手册RSF表来源与免责声明证据表（英文原文摘录）

出土位置（手册/页码/表号）	英文原文关键句	中文释义	计量学含义
SPS 手册 PN 074-691-P1A ， p.5-29， Table 5-9 注释 ^[1]	"lists relative ionization gauge sensitivities... The data was compiled from... R. L. Summers (NASA TN D5285, published in 1969)"	表值是电离规相对灵敏度，编译自1969年NASA热阴极电离规技术笔记	溯源链指向另一类仪器的50余年前的经验汇编，而非本机实测
MPH手册PN 074-555-P1C ， Table 4-5 ^[1]	注释与数值同上（He 0.14、Xe 3.0）	同一张表跨型号原样传抄	历代型号沿用同一表，即其间从未复测
SPS 手册 p.5-29， HINT ^[2]	"Actual ionization probabilities vary significantly depending especially on the ionizer and the electron energy"	实际电离几率随离子源与电子能量显著变化	厂家自认表值不是仪器无关的常数
SPS手册p.5-31 ^[2]	"for the best accuracy, they should be measured for each instrument "	要最佳精度，常数应对每台仪器实测	厂家自认表值不可直接用于定量
SPS手册Table 5-8 对比Table 5-9 ^[1]	碎裂表注明"at 70 eV electron energy"；灵敏度表无任何条件登记	灵敏度表缺电子能量、发射电流、倍增器电压、分辨率、日期等全部条件	无测量条件即无法复现，无法评估不确定度
各手册扉页免责声明 ^[1]	"INFICON assumes no responsibility for its use ... subject to change without notice"	厂家对手册信息的使用不承担责任	表格的法律定位是参考资料而非计量承诺

这张登记表值得逐行细读，因为它是全书论证的地基。六条铭文呈现出一致的方向：厂家不仅知道表值的来源（1969年电离规文献），而且知道其局限（随离子源与电子能量显著变化），并给出了正确的替代方案（逐台实测）——只是在产品界面上，表值依然被预置、被显示、被用于ppm换算。第二行揭示了表格的流转方式：从SPS到MPH到CPM，数值逐字不变，说明此后数十年间没有任何一台新机

型被用来重新测量这张表；第三、四行是厂家在同一页纸上亲手写下的限定条件；第五行的对比尤其尖锐——连碎裂因子这样的次级数据都注明了70 eV条件，唯独承担定量职能的灵敏度表一片空白。条件的缺失不是疏漏，而是结构性的：因为这张表根本就不是在某组条件下“测”出来的，自然无从标注。

2.1.3 Hiden出厂预置表的用户记录：厂家建议“不作绝对分压使用”

Inficon并非孤例。一份收录于White Rose eTheses的博士论文《Pressure Measurement in High Vacuum》记录了Hiden HAL I 100 RGA出厂预置的15种气体灵敏度因子表（含Helium 0.14、Hydrogen 0.44、Neon 0.23、Argon 1.20），并明确写道：

"On the manufacturers recommendation the data was not used as absolute partial pressure values but as accurate values of the amount of each gas relative to nitrogen."^[2]
3]

即Hiden厂家自己建议用户：预置灵敏度因子得到的结果**不要**当作绝对分压，只能作为相对氮气的含量指示。注意其中He=0.14与Inficon表值完全一致——这一数值指纹将在2.2节鉴定其共同来源。厂商在数据表中预置数值、同时又建议不要将其用于绝对定量，这一行为本身就是“表值仅供相对参考”的最直接官方口径。

2.2 理论值指纹：表值=70 eV电离截面比

如果说2.1节找到了表格的“出土地层”，本节则对表值做“指纹鉴定”：检验表中的具体数字究竟携带哪一层物理信息的印记。

2.2.1 指纹匹配：He表值0.14即截面比0.138

Rapp与Englander-Golden于1965年发表电子碰撞电离截面测量，给出了70 eV电子能量下各气体的总电离截面（单位 πa_0^2 ）：He 0.365、N₂ 2.65、Ar 3.15、Kr 4.79、Xe 5.82^[3]。以N₂为基准求截面比：

$$\frac{\sigma(\text{He})}{\sigma(\text{N}_2)} = \frac{0.365}{2.65} = 0.1377 \approx 0.14$$

而Inficon手册表值为He=0.14^[1]，Hiden出厂预置表值同为He=0.14^[23]，两者与截面比的偏差均仅1.4%。Ar同样吻合： $3.15/2.65 = 1.189$ ，表值1.20，偏差0.9%。两个独立的气体在两个独立厂家的表上同时落在截面比上，随机巧合的概率可以忽略——**厂家RSF表的数值内核，就是70 eV电离截面之比**。这与2.1.1节的文献证据互洽：Summers汇编的电离规灵敏度与70 eV截面数据同源、数值相近，而Hiden在其官方应用笔记282中亦直陈行业惯例：“It is often not clear whether the data is based on actual measurements on the instruments in question or whether (as is perhaps more likely) the data has been taken from earlier work. Furthermore, it seems likely that **the data often originates from measurements on ionisation gauges rather than mass spectrometers.**”^[4]三家证据——手册自证、数值指纹、同行揭底——闭合为同一条溯源链：70 eV截面文献（1965）→Summers电离规汇编（1969）→各厂RGA手册RSF表（沿用至今）。

表2-2 70 eV电离截面与厂家表值对照表

气体	70 eV总电离截面 σ (πa_0^2) ^[3]	截面比 $\sigma/\sigma(\text{N}_2)$	Inficon公开手册表值 (SPS/MPH) ^[1]	本项目H200M随 附表值	与截面比偏 差
He	0.365	0.138	0.14	0.14	+1.4%
Ar	3.15	1.189	1.20 (Hiden出厂表同) ^[23]	1.20	+0.9%
Kr	4.79	1.808	— (未公开取证)	0.50	-72%
Xe	5.82	2.196	3.0	0.27	+37% -88%

这张对照表呈现出泾渭分明的两列命运。轻质量端 (He、Ar)，表值与纯截面比的偏差不足1.5%，吻合到小数点后两位——这一吻合本身就是鉴定结论：表格的起点确实是1965年的截面文献，未掺入任何质谱计特有的修正。但重质量端陡然断裂：按截面比，Kr应为1.81、Xe应为2.20，而H200M随附表给出的是0.50与0.27，方向相反、量级腰斩；Inficon公开手册的Xe=3.0则偏离截面比37%。同一张表内，一部分格子是纯理论截面比，另一部分格子被某种未声明的修正改写——且改写前后的值都不注明来历。表2-2由此证明：厂家RSF表既不是纯理论值，也不是纯实测值，而是两者的无标注拼合。

2.2.2 拼装痕迹：哪一环都说不清

表2-2的重质量端断裂值得单独剖析，因为它暴露了表格的生成方式。电离截面只是RSF灵敏度链的第一环；真实的质谱计RSF还叠加了进样、离子源、碎裂、四极杆传输与检测等后续环节的仪器贡献——例如电子倍增器增益随离子质量上升而下降（典型按 $M^{-1/2}$ 标度），这会使重气体的表观RSF低于截面比^[4]。H200M表中Kr/Xe被压低至0.50/0.27，其压低方向与探测器质量歧视定性一致；但修正量是多少、依据哪台仪器、在何种倍增器电压与分辨率下取得、适用于法拉第杯还是电子倍增器，表中一概不注。于是表格的每一格都无法回答同一个问题：这个数字里，哪一部分是截面理论，哪一部分是某台不知名仪器在某年某月的修正？——哪一环都说不清。第3章将沿灵敏度链逐环给出物理证据，说明RSF在物理上本来就不是可移植的气体常数，任何“通用表”无论出自何处都注定失败。

2.3 行业互证：表与表之间互相矛盾

考古学的另一条证据线索是地层之间的互斥：如果各厂家的表各自测自各自仪器，数值可以不同，但应各自稳定；实际观察到的却是同一厂家内部的自相矛盾。

2.3.1 同一厂家、不同手册：Xe表值相差11倍

Inficon公开可下载的SPS/MPH手册中，Xe的相对灵敏度表值为**3.0**^[1]；而本项目实测所用Transpector 2 H200M随附的RSF表中，Xe表值为**0.27**——两者相差约11倍。此处须诚实标注取证边界：H200M操作手册 (PN 074-276) 全文未公开提供下载，0.27取自本项目仪器随附表格，未能直接引用其手册页码；但SPS与MPH两本官方手册的Xe=3.0是可公开复核的^[1]。同一物理量 (Xe相对 N_2 的灵敏度) 在同一厂家的文档体系内取3.0与0.27两个互斥的值，且两份文件都不注明测量条件——这意味着用户无从判断哪个值适用于自己的仪器，甚至无从判断两者各自适用于什么。表与表互相矛盾本身，即是不可溯源的直接证据：可溯源的测量值之间不允许存在这种无解释的冲突。

2.3.2 同源同病：电离规修正因子表的平行档案

RSF表的上游——电离规气体修正因子表——保存着一份平行的档案，可作为旁证。Varian Multi-Gauge控制器手册在其修正因子表前注明：

"Gas correction factor tables are only reproduced **for the convenience of the user**... This table has been compiled and published by Robert L. Summers... NASA Technical Note TND-5285... June 1969."^[13]

同一份Summers 1969，同一句免责声明（“仅为方便用户而转载”）。而行业对该表的评价早已定性：Solar Manufacturing《Understanding Vacuum and Vacuum Measurement》真空测量教材（引述真空文献）写明“Nominal relative sensitivity factors **cannot be relied upon for accurate measurements** since they are known to **vary significantly between seemingly identical gauges**”^[13]——看似相同的规管之间差异已然显著，标称因子不可用于准确测量。上游的电离规表尚且如此，由它移植而来、还要再叠加四极杆传输与探测器修正的RGA用表，其定量地位不言而喻。

2.3.3 SRS的完整条件声明：另一种诚实的范本

Stanford Research Systems（SRS）的手册展示了厂家声明可以做到何种完备程度。其RGA用户手册（RGA120/220/320）写明：分压灵敏度因子“**gas specific, probe specific, and highly dependent on the ionizer and quadrupole mass filter conditions and on aging of the probe**”——气体特定、探头特定、高度依赖离子源与四极滤质器条件及探头老化；且出厂载入的参数值仅为“氮气在默认离子源条件下”的单点典型值（0.1），对其他气体须用户在相同运行条件下逐种测定^{[5][6]}。手册还明确两点常被忽略的事实：其一，该因子“**not used internally by the RGA to convert ion currents into partial pressures**”，仅存储于内存供上位机读取——即仪器显示的分压并非由可信因子换算而来^[6]；其二，SRS的灵敏度因子仅对法拉第杯定义，电子倍增器增益另行处理且“**highly mass dependent**”^[5]。对照之下，那些不附条件、不附免责声明即预置全气体RSF表的界面，欠用户的正是这一份完备性。

2.4 计量学判决

2.4.1 三缺二：不是“不准的数”，是“非测量值”

至此可以给出本章的判决。计量学对一个测量结果的最低要求是三个要素齐备：**标称值、不确定度、溯源链**（可逐级回溯至公认标准的校准序列）。以此检点厂家RSF表：标称值——有；不确定度——无，任何一本手册都未给出；溯源链——断，链条的尽头是1969年针对另一类仪器（热阴极电离规）的文献汇编，中间环节的复测、传递与条件记录全部缺失^{[1][13]}。三缺二的数值不具备测量结果的身份。这不是措辞之争：国家计量层面对RGA的整体定性与此一致——NIST人员参与撰写的电离型真空规校准推荐实践明确写道：“**RGAs should never be used as a working standard. Their calibration highly depends on the various settings of the device, they have poor long-term stability, and can be highly non-linear.**”^[7]国际标准ISO 14291:2012将分压质谱计校准列为专门推

荐实践（引Basford et al. 1993）^[14]。因此，厂家RSF表的问题不是“精度不足”，而是它从头到尾就不是一个测量值——把它当作测量值使用，是用法的错误，而非表格的误差。

2.4.2 等价性辨析与残留价值

需要克制而明确地指出一层等价关系：对于定量用途，一个不可溯源的数值与一个编造的数值在使用效果上没有差别——两者都不能给出误差界限，都不能通过任何校准链检验，都在计算中注入大小未知的偏移。二者的区别仅在于外观：不可溯源的表值因沾有物理文献的外衣而更具迷惑性，得以在三代用户中不被质疑地传用。本白皮书不使用更激烈的措辞，因为手册原文（2.1节）已足以让结论自行成立。

判决也应完整：RSF表并非毫无价值，其残留价值恰好在它真正的出处里——电离截面的**物理序**。表2-2表明截面比正确地给出了量级与强弱排序：He的响应远低于N₂，Ar略高于N₂，重稀有气体的电离截面更大。用于谱图识别阶段的定性判断（哪个峰大致该多强、异常响应是否提示质量歧视），这层序是可靠的向导；国家级项目对待该表的诚实方式亦可供参照——JAXA的Hayabusa2样品气体分析在使用Inficon手册RSF时，明确赋予其±50%的不确定度，并放弃绝对分压、只报告峰强比^[20]。但一旦越过定性边界、进入分压与组分的定量声称，这张表就必须让位于本机实测——第3章将从物理机制上解释，为什么这种移植在原理上注定失败，以及一台具体的RGA的RSF究竟由哪些环节决定。

3. 物理拆解：为什么RSF注定不可移植

第2章已沿文献链条证明：厂家RSF表的数值并非对所售仪器的实测，而是可以一直追溯到1969年NASA热阴极电离规技术笔记的历史汇编^{[1][4]}。但"来路不正"只是历史层面的判决，读者仍可能存疑：如果厂商愿意认真重测一次，能否得到一张真正通用的RSF表？本章的回答是否定的——RSF不可移植不是测量态度问题，而是物理结构问题。从气体分子进入离子源到探测器输出电流，信号要先后经过五个串联环节，其中只有一个环节近似是气体的本征属性，其余四个环节全部写在仪器里。本章逐一拆解这五个环节，并以本白皮书在五组分标气（He/N₂/Ar/Kr/Xe各约20%）实验中的本机实测数据，给出每一环节的实物证据。

3.1 五环节乘积模型

四极质谱的相对灵敏度因子（RSF，Relative Sensitivity Factor，以N₂=1为基准的相对灵敏度）在物理上是一个乘积：

$$RSF = R_I \times R_S \times R_F \times R_Q \times R_D$$

式中 R_I 为进样与电离环节因子（含进样过程与电离截面）， R_S 为离子源引出效率， R_F 为碎裂模式因子， R_Q 为四极杆传输效率， R_D 为探测器探测效率。这一分解并非本白皮书的理论构造，而是厂商自己的分析框架：Hiden Analytical在其RSF专题应用笔记AN282中明确给出同样的五因子乘积，并逐一标注其不可预测性——进样因子"无法有信心地从理论上预测"（impossible to predict with any confidence on theoretical grounds），四极杆传输与探测效率"强烈受仪器设计影响，任何假设都应谨慎使用"^[4]。同一份笔记还给出了对通用表价值的量级判决：不经本机校准的RSF估算，"通常只能保证在就地实测值的两倍因子（a factor of two）以内"^[4]。

图3-1 RSF五环节串联乘积模型：从气体分压到仪器读数的完整链条

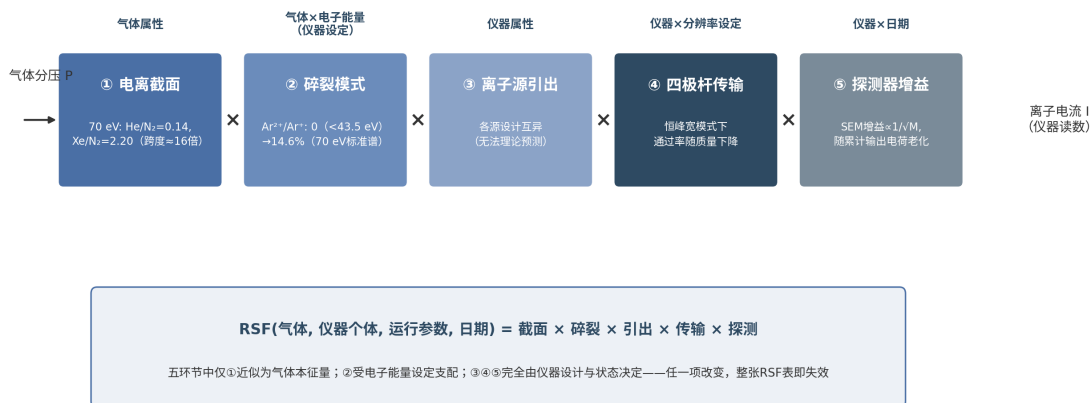


图3-1将五个环节按信号流向串联绘出，并标注每个环节的归属与典型变化幅度。需要强调的是乘积结构的含义：五个因子中任何一个随仪器、参数或时间改变，总乘积即随之改变，不存在"只改一项、表值仍近似可用"的豁免。需要交代覆盖口径： R_S （离子源引出效率）与 R_I 中的进样部分缺乏独立可测的文献锚点，其影响并入电离与传输环节一并讨论；以下四节逐类给出证据。

3.2 唯一的气体属性项：电离截面

电子轰击电离截面是唯一近似属于气体本性的因子：在确定的电子能量下，一个分子被电离的概率由其电子结构决定，与用哪台仪器测量无关。Rapp与Englander-Golden 1965年发表的经典测量给出了从阈值到1000 eV的总电离截面，其中70 eV（RGA离子源的标称电子能量）处的数值是全部RSF讨论的物理起点^[3]。

表3-1 70 eV电子轰击总电离截面（Rapp & Englander-Golden 1965实测^[3]）

气体	总电离截面 (πa_0^2)	总电离截面 (10^{-16} cm^2)	相对N ₂ 比值
He	0.365	0.321	0.14
N ₂	2.65	2.331	1.00（基准）
Ar	3.15	2.771	1.19
Kr	4.79	4.214	1.81
Xe	5.82	5.120	2.20

注：1 $\pi a_0^2 = 8.797 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ ；相对N₂比值由同表截面直接相除得出。

这张表传达两个信息。其一，截面差异本身就是巨大的：He的70 eV截面仅为N₂的约七分之一，Xe则为N₂的2.2倍，等分压的He与Xe在纯截面项上就相差约16倍——这正是RSF必须存在的理由。其二，也是更关键的：截面比与任何真实仪器上的灵敏度比并不相等。ISSI SR-007附录H汇编的电离规实测灵敏度比为He 0.164–0.190、Xe 2.78–2.83，与截面比0.14和2.20明显偏离^[3]；这个偏离量正是碎裂、引出、传输、探测四个仪器环节留下的指纹。换言之，即便第一环节是"气体常数"，它也只决定RSF乘积中的第一个因子，对最终表值没有一票决定权。

3.3 碎裂模式：电子能量的傀儡

分子被电离后并不只产生母离子：解离电离、多重电离会把信号分散到多个质量数上，碎片之间的强度分配（碎裂模式）决定了主质量数能分到总电离产额的多大份额。碎裂模式由电子能量唯一支配，而电子能量是仪器设定——这是第二环节不可移植的根源。

出现电位（产生某种离子所需的最低电子能量）数据把这种依赖关系量化得极为陡峭。氩的三个电离通道逐级开启：Ar⁺出现电位15.7 eV，Ar²⁺出现电位43.5 eV，Ar³⁺约85 eV^[17]。这意味着电子能量在43.5 eV上下移动几伏，m/z 20处的Ar²⁺峰就从未到有、占到母峰的百分之十几；厂商手册中专门设置40 eV低电子能量模式，其目的就是压低Ar²⁺产额以避免³⁶Ar²⁺对m/z 18水测量的干扰^[17]。分子气体的解离通道同样受控于能量：N₂→N⁺（m/z 14）的解离电离阈值为24.3 eV（NIST WebBook汇编的多组独立EI实测值24.3–24.4 eV）^[18]，电子能量越过阈值后，m/z 14与m/z 28的强度比随能量持续改变。电子能量在真实仪器上又受发射电流、空间电荷与灯丝状态调制——它从来不是刻在气体上的常数，而是写在仪器面板上的变量。能量漂移几伏，谱形即被改写。

表3-2 本机实测碎片比例与NIST 70 eV标准谱对照

碎片比	NIST 70 eV标准谱 ^[18]	本机实测（五组分标气实验）	偏差
$\text{Ar}^{2+}(\text{m/z } 20) / \text{Ar}^+(\text{m/z } 40)$	14.6%	17.9%	+3.3个百分点
N_2 碎片($\text{m/z } 14$) / 母峰($\text{m/z } 28$)	13.8%	19.2%	+5.4个百分点

注：NIST 值为 JCAMP 70 eV 标准谱相对强度（Ar： $\text{m/z } 20/40=1462/9999$ ； N_2 ： $\text{m/z } 14/28=1379/9999$ ）；本机值为样品谱逐点减本底谱后的净信号峰强比。

这张表是"碎裂模式不可移植"的实物证据。两个碎片比的本机实测值均系统性高于NIST 70 eV标准谱： $\text{Ar}^{2+}/\text{Ar}^+$ 高出3.3个百分点（相对偏差约23%）， $\text{m/z } 14/28$ 高出5.4个百分点（相对偏差约39%）。偏差方向一致——多电荷与解离通道份额都偏大——提示本机离子源中的有效电子能量分布高于标称70 eV所对应的谱库条件，或离子源对高初动能碎片离子的引出收集效率不同。具体机理此处不做归因；对本章论证而言，唯一需要确立的事实是：即便是同一能量标称值、同一简单双原子/单原子气体，碎裂模式在仪器之间也复现不了。连第二环节中"最像气体属性"的部分都带上了仪器印记，整张RSF表的通用性在第二环就已失守。

3.4 四极杆传输：质量歧视

离子离开离子源后进入四极滤质器。四极杆在恒峰宽（恒定 ΔM ）模式下工作时，分辨本领 $R=M/\Delta M$ 随质量增大，高质端离子轨道稳定性变差，通过率随之下降。SRS的RGA操作手册对此有明确原文："分析器的通过率随质量下降……由离子电流计算分压灵敏度时必须计入该效应"（The throughput of the analyzer decreases with mass…This effect must be taken into account when calculating partial pressure sensitivities …）^[15]。同一手册还给出另一层参数依赖：灵敏度随分辨本领提高而以1–1.5倍的速率下降^[15]——即传输曲线不仅随质量弯曲，还随用户选择的分辨率/峰宽设定整体升降。不同仪器的杆径、杆长与射频频率各不相同，传输曲线没有互认的可能。

质量歧视（信号强度随质量数的系统性偏倚）在单质量数测量中不可见，但在同位素分布测量中会留下单调的指纹。本白皮书实验所用标气含天然同位素组成的氙，六个稳定同位素的实测丰度与天然丰度逐一比对后呈现教科书式的单调结构：轻同位素相对天然丰度系统性偏高、重同位素系统性偏低，偏差由 ^{82}Kr 的+0.87个百分点单调过渡为 ^{86}Kr 的-1.04个百分点；完整数据表见第4章表4-4与附录A-2（实测口径：样品谱逐点减本底谱后、各同位素峰 ± 0.2 amu窗口内峰高归一化，两批次测量一致， ^{84}Kr 为56.024/56.026 atom%）。需要特别指出：这六个数来自同一瓶气体、同一次进样、同一台仪器，气体本身没有任何问题，分布的畸变完全产生在仪器内部。一张不注明仪器与传输条件的通用RSF表，连同一元素的同位素之间都无法正确换算，遑论跨越80 amu质量范围的五种气体。

这一单调结构并非随机噪声的形状，而是两个串联环节方向一致叠加后的必然结果。恒峰宽模式下四极杆传输效率随质量下降，使重同位素信号被额外压低；电子倍增器增益按 $1/\sqrt{M}$ 衰减（详见§ 3.5），方向同样把信号推向轻端——仅从82 amu到86 amu，该项单独贡献的相对变化即达 $1 - \sqrt{82/86} \approx 2.4\%$ 。以 ^{84}Kr 天然丰度56.987 atom%为基数，其实测偏差-0.96个百分点对应约1.7%的相对畸变，与 $1/\sqrt{M}$ 项在84 amu邻域单独产生的量级相当，说明在Kr这一窄质量窗口内，探测器质量歧视的贡献至少与四极杆传输同量级，两者谁也离不开谁地写进了最终的atom%读数。更关键的是，这两个机制的幅度都可被用户设定调制——峰宽决定传输曲线的斜率，倍增器高压决定增益-质量

关系的绝对水平——同位素比的"实测值"因而没有脱离仪器状态的意义。这正是同位素比值测量必须本机校准、且校准时必须固定全部运行参数的定量理由。

3.5 探测器：法拉第杯与电子倍增器两个世界

信号链的最后一环是探测器，而这里存在着一个常被忽视的代际断层。法拉第杯（FC）直接收集离子电流，检测因子近似为1且基本不随质量变化；电子倍增器（SEM/CEM）依靠离子轰击产生的二次电子级联放大，其增益本质是离子-电子转换效率的函数，而转换效率取决于离子入射速度——相同加速电压下，轻离子速度高、产额高，重离子则相反。Krems等人在质量14–132 amu、能量0.25–25 keV范围内实测了通道电子倍增器与微通道板的绝对探测效率，发现微通道板效率可按 $E/\sqrt{M}$ （入射能量除以质量平方根）压缩为单一曲线^[16]；厂商手册给出同样的经验规律：单原子同能量离子的增益随质量增大按 $1/\sqrt{M}$ 下降，且"精确定量必须针对被测离子预先标定倍增器增益"^[16]。Hiden的AN282笔记亦确认：法拉第探测器灵敏度基本不随质量变化，而电子倍增器灵敏度随质量增大典型按 $M^{-1/2}$ 下降^[4]。Inficon手册则把这一不确定性写进定义：FC的检测因子等于1，EM的检测因子"随离子质量与其化学性质变化"，且倍增器增益"是所加高压的强函数"^[1]。更棘手的是时间维度：倍增器增益随累计输出电荷老化衰减（典型在累计输出数千 $\mu\text{A}\cdot\text{h}$ 后开始），手册建议频繁以FC输出校准倍增器增益^[16]。也就是说， R_D 不仅随质量变化，还随高压设定与探测器已消耗的寿命逐日漂移。

第三环节与第五环节的叠加，恰好解释了本白皮书实验中最刺眼的一个数字。厂家RSF表中He的灵敏度为0.14——这正是表3-1中He/N₂的70 eV截面比0.14，即表值只含第一环节，是FC时代电离规数据的遗存（第2章已考证其文献出处^{[1][4]}）。而本机（Inficon Transceptor 2 H200M，SEM探测）实测He灵敏度为0.374：截面只给了He七分之一的机会，探测器却凭速度增益把它抬回了近四成。实测值与表值相差的2.7倍，几乎全部产生在探测器这一个环节。这不是某台仪器的故障，而是一帧"表与仪器差着一代探测器技术"的快照：表值凝固在半世纪前的法拉第杯世界里，仪器却活在电子倍增器时代。任何一个使用SEM探测器的用户套用这张表，都在用已消亡的 R_D 折算今天的电流。

3.6 小结：RSF是"气体×仪器×参数×日期"的四元函数

把五个环节的归属归并起来，RSF的决定变量可以压缩为四元：气体种类（截面与碎裂通道的物理上限）、仪器个体（离子源设计、四极杆几何、探测器类型与状态）、运行参数（电子能量、发射电流、分辨率/峰宽、倍增器高压）、日期（灯丝状态、倍增器老化、探头污染）。后三元都有直接的离散证据。个体离散方面，Horiba在其2023年MICROPOLE QL系列官方新闻稿中宣布新校准方法"将传感器之间的灵敏度差异较传统型号削减近一半"——反向承认了同型号传感器的灵敏度个体差异此前接近2倍^[22]。时间漂移方面，Blanchard等人对四极质谱灵敏度长期变化的测量表明，QMS灵敏度在220天内可漂移达2倍^[25]；NIST参与撰写的真空规校准推荐实践据此给出结论性警告：RGA校准高度依赖仪器设置、长期稳定性差、可能高度非线性，"绝不应被用作工作标准"^[7]。本白皮书实验亦在两次独立测量中观察到2–5%量级的净信号漂移——在个体差2倍、220天漂移达2倍的背景上，这只是噪声级波动，却足以说明即便同一台仪器，"日期"这一元也无法省略。

至此，本章的命题可以完整陈述：RSF（气体，仪器个体，运行参数，日期）是一个四元函数，厂家表只填写了其中第一元的近似值，其余三元留白。留白的表不是"不够精确的常数"，而是根本没有定义测量条件的表达式。这一物理判决同时指明了出路：既然后三元注定逐台、逐参数、逐日不同，唯一正确的做法是就地确定——用已知配比的校准气源在本机上反演RSF，固定全部运行参数，并定期复

校以跟踪日期维的漂移。不过在下结论之前，这套物理预言需要先接受实测检验：第4章将把本章各环节的量级预言放到一瓶称量法配制的可溯源五组分标气上逐一核对，检验乘积模型能否在本机上被自洽反演。在此实证基础之上，第6章"逐台校准、定期复校"方法学才有了物理依据，这也是RealMeter Instruments（睿米）以可溯源标准漏孔为本机自校准提供进样基准的立足点。

4. 实证检验：一瓶同位素标气照出的真相

第2章的来源考古与第3章的物理论证给出了同一个预判：商用RGA随附的相对灵敏度因子（RSF）表不可溯源，其ppm显示不是测量值。但文献批判终究只是批判——它能否在一台正在服役的商用仪器上被实物复现？本章回答这个问题。检验工具是一瓶可溯源的五组分同位素标准气体和两只标准漏孔；被检验对象是一台半导体产线上典型的商用四极RGA。全部原始数据为四份质谱文件（两批次样品谱与本底谱配对），本章所有数字均由原始数据独立复算得出，完整数据表收入附录A。

4.1 实验设计：可溯源的进样第一次成为可能

对RGA做定量检验，历史上卡在一个前提上：没有已知分压的进样，就谈不上检验灵敏度。本实验的设计要点，正是用标准漏孔把这个前提补上。

4.1.1 五组分同位素标气

标气由武汉百思达气体有限公司以称量法定值，定值依据GB/T 5274-2008《气体分析 校准用混合气体的制备 称量法》，定值日期2026-06-22（第一批瓶号2606010371）。组成为He : N₂ : Ar : Kr : Xe = 1 : 1 : 1 : 1 : 1（各约20%），第一批证书逐项给出：¹³²Xe 20.09%、Kr 19.93%、Ar 19.95%、He 19.96%、余量N₂ 20.07%，四种原料气纯度均为99.999%。其中Xe为¹³²Xe富集同位素气（94 atom%标记），故称"132混合气"。同一厂家共制备两批次，混合比有微小差异（第二批给定值He 20.00/N₂ 19.96/Ar 19.97/Kr 19.97/Xe 20.10），这恰好构成一次天然的复现性检验。

同位素标记是本次设计的关键。¹³²Xe的94 atom%富集度使Xe同位素簇成为一组与天然丰度截然不同的"指纹"，它与任何灵敏度表无关——同位素丰度比是纯比值测量，在RGA全部不可溯源的环节中，这是唯一不依赖RSF的独立证据通道。

4.1.2 两只PSOZV标准漏孔

进样装置为RealMeter Instruments（睿米）PSOZV标准漏孔两只，充装上述标气，压力约20 bar绝压。漏孔1（Ser No 609014）：N₂分漏率 4.56×10^{-6} Pa·m³/s（入真空，即漏率以气体进入真空侧计量），充装压力20.3 bar，配比与第一批证书逐项一致；漏孔2（Ser No 605285）：N₂分漏率 4.52×10^{-6} Pa·m³/s，20.0 bar。两只漏孔的N₂分漏率仅相差0.88%，标定温度20.4℃，温度系数0.1%/℃，自然衰减<0.2%/年。在20 bar下，微通道漏孔内为保组分的黏性主导流态，各组分分漏率等于配比乘以总漏率（约 2.27×10^{-5} Pa·m³/s）——这意味着五股已知流量的气体第一次可以同时、按比例、可溯源地送入RGA腔体。

4.1.3 被检仪器与采集规程

被检仪器为Inficon Transpector 2 H200M四极RGA，扫描范围0.6–150 amu，步长0.2 amu，每谱748点。采集规程为配对设计：每批次各采一份样品谱与一份本底谱，共四份数据文件。配对采集不是操作细节，而是本章4.2节将要证明的结论——差分法（样品谱逐点减本底谱）不是可选项，是定量分析的前提。

表4-1 实验设计与样品谱系表

要素	参数	数值与说明
标气组成	He : N ₂ : Ar : Kr : Xe	1 : 1 : 1 : 1 : 1 (各约20%)
同位素标记	¹³² Xe富集度	94 atom% (厂家证书)
定值方法	称量法	GB/T 5274-2008, 定值日期2026-06-22
第一批证书配比	Xe/Kr/Ar/He/N ₂	20.09/19.93/19.95/19.96/20.07 (%)
第二批证书配比	Xe/Kr/Ar/He/N ₂	20.10/19.97/19.97/20.00/19.96 (%)
漏孔1 (609014)	N ₂ 分漏率 (入真空)	4.56×10 ⁻⁶ Pa·m ³ /s, 20.3 bar绝压
漏孔2 (605285)	N ₂ 分漏率 (入真空)	4.52×10 ⁻⁶ Pa·m ³ /s, 20.0 bar绝压
漏孔一致性	两只N ₂ 分漏率差	0.88%
漏孔稳定性	温度系数/衰减	0.1%/°C (20.4°C标定) ; 自然衰减<0.2%/年
被检仪器	Inficon Transpector 2 H200M	四极RGA, 商用在役机型
扫描参数	范围/步长	0.6–150 amu, 0.2 amu, 748点/谱
数据构成	配对采集	两批次× (样品谱+本底谱) =4份文件

这张表值得逐行审视的地方在于"谱系"二字：气体的量值向上可溯源至称量法天平，漏孔的量值向上可溯源至漏率计量标准，二者构成一条完整的进样溯源链；而链条的终点——RGA——恰恰是唯一没有任何溯源文件的环节。实验设计的不对称正是行业现状的缩影：我们能以0.88%的一致性知道"送进去了什么"，却只能以厂家表的名义猜测"仪器读出了什么"。两批次、两只漏孔的冗余设计，则把"仪器重复性"与"样品真实差异"在统计上分离开来，这是4.6节结论可靠性的基础。

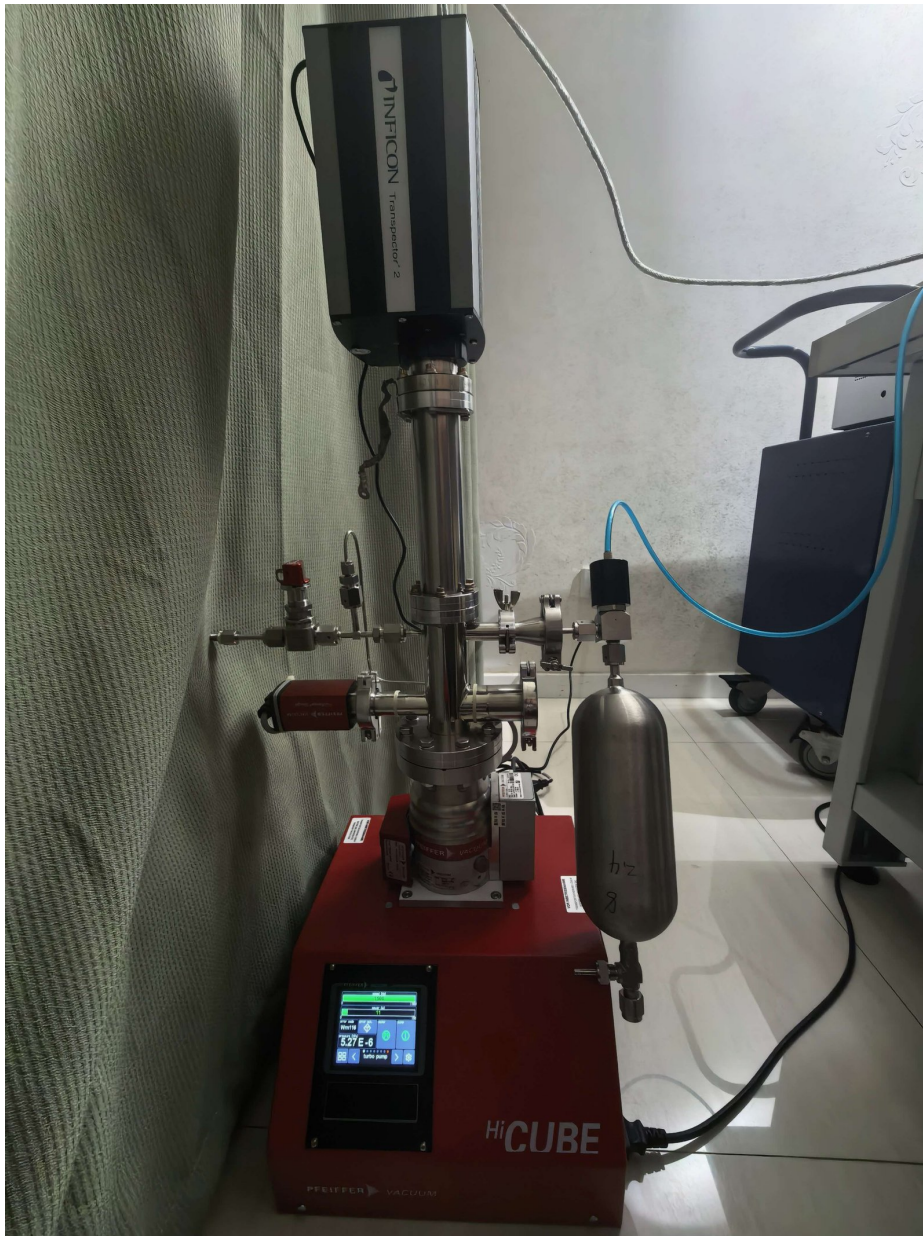


图4-1 实验装置实景（本白皮书实验现场）。左下红色机箱为Pfeiffer HiCube分子泵机组（泵组显示腔体压力 5.27×10^{-6} mbar），其上承载真空腔体；Inficon Transpector 2探头经法兰立于腔体顶端；右侧1升不锈钢瓶为PSOZV混气标准漏孔，瓶身蓝色气管为其零体积常闭气动阀的驱动气；左臂红色表头为真空规。气体路径：漏孔→腔体→分子泵，RGA在腔体上原位读数。

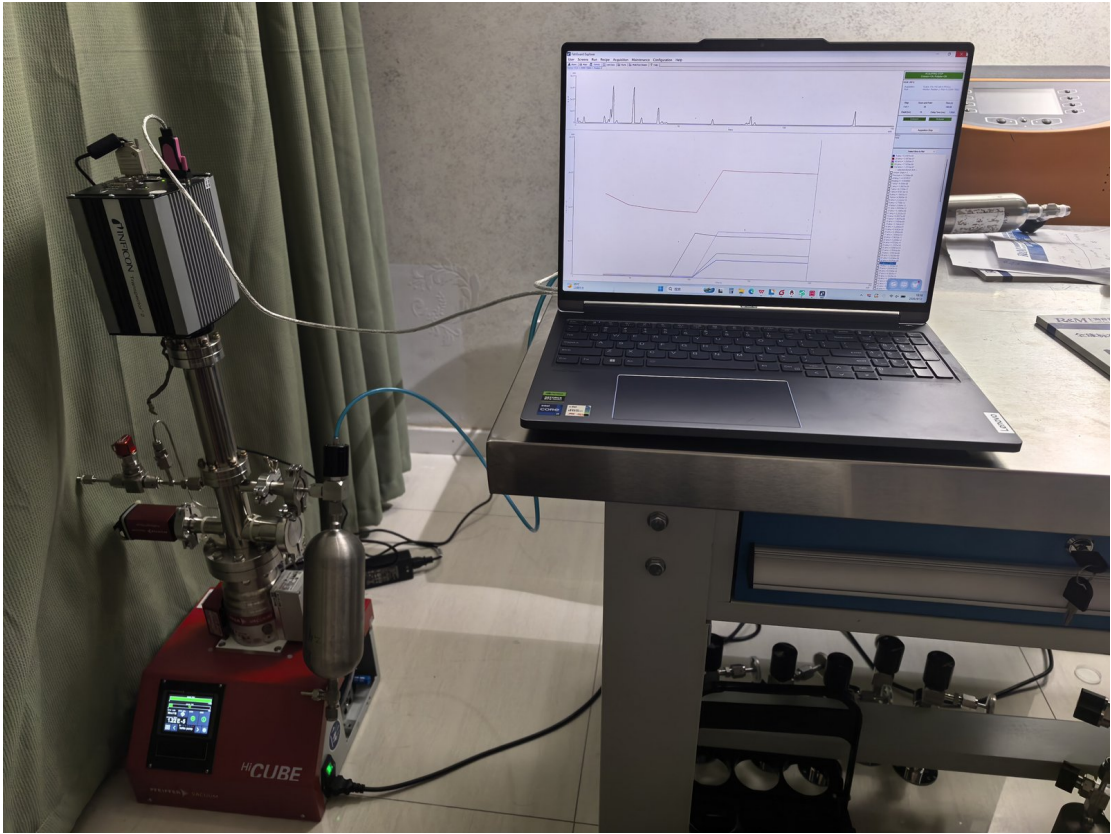


图4-2 数据采集界面实景。Inficon FabGuard Explorer软件：上窗为0-150 amu全谱扫描（m/z 28、40、84、132等主峰清晰可见），下窗为多通道趋势记录；画面左侧为Transpector 2探头，背景处为标准漏孔瓶。本白皮书全部谱图数据经此界面导出为xlsx后独立复算，处理过程不依赖该软件的内置换算。

两张现场照片同时记录了这套装置的两端：图4-1是"进样端"——可溯源的标气与漏孔；图4-2是"读数端"——未经任何溯源文件约束的商用RGA。需要强调的是，下文全部分析都从导出的原始xlsx数据出发独立复算，而非采用软件界面的直接读数——后者正是本书要检验的对象，不能既当运动员又当裁判。

4.2 第一课：本底决定一切

4.2.1 N₂本底：一个比净信号还大的"幽灵"

对五组分标气设定积分窗口（He 3.6-4.6、N₂ 27.6-28.6、Ar 39.6-40.6、Kr 78.0-86.6、Xe 128.0-136.6 amu），窗口内逐点求和，净信号定义为样品谱与本底谱的窗口积分之差。

表4-2 积分窗口净信号表（单位：A）

气体	积分窗口（amu）	第一批样品	第一批本底	净信号（第一批）	净信号（第二批）
He	3.6-4.6	1.696×10 ⁻⁷	9.78×10 ⁻¹¹	1.695×10 ⁻⁷	1.619×10 ⁻⁷
N ₂	27.6-28.6	1.103×10 ⁻⁶	6.501×10 ⁻⁷	4.526×10 ⁻⁷	4.298×10 ⁻⁷
Ar	39.6-40.6	4.677×10 ⁻⁷	8.59×10 ⁻⁹	4.591×10 ⁻⁷	4.482×10 ⁻⁷
Kr	78.0-86.6	4.066×10 ⁻⁷	2.26×10 ⁻⁹	4.043×10 ⁻⁷	3.907×10 ⁻⁷

Xe	128.0-136.6	4.209×10^{-7}	1.66×10^{-9}	4.193×10^{-7}	4.074×10^{-7}
----	-------------	------------------------	-----------------------	------------------------	------------------------

表4-2中最刺眼的数字在N₂行。第一批N₂窗口本底 6.501×10^{-7} A，是样品信号 1.103×10^{-6} A的59.0%，更是净信号 4.526×10^{-7} A的144%——对本应占五分之一进样量的气体而言，仪器读到的信号里有一大半来自腔体残气而非样品。峰高处情况相同：m/z 28处本底 1.922×10^{-7} A对样品 3.117×10^{-7} A，占62%。N₂是典型的"空气残留"气体，任何未经彻底烘烤置换的真空腔都有可观氮本底，这不是仪器故障，而是RGA使用环境的常态。其计量学后果是直接的：两批次之间N₂本底漂移仅0.76% ($6.501 \times 10^{-7} \rightarrow 6.452 \times 10^{-7}$ A)，看似极小，但因本底比净信号还大，折合到N₂净信号上的不确定度即达1.1%；而N₂又恰是全部RSF反推的基准气体，这1.1%会通过基准传递至五种气体的每一个定量结果。对照之下，He/Kr/Xe三个窗口的本底仅为 $10^{-9} \sim 10^{-11}$ A级（腔体对这些气体几乎无残留），净信号与样品信号几乎重合。若不逐点扣除配对本底，N₂通道将引入近60%的系统误差——这就是"差分法不是选项是前提"的全部含义。

4.2.2 检测限的正确口径：按本底稳定性，而非本底静态值

表4-3 本底占比与检测限影响表（第一批）

气体	本底/样品	本底/净信号	窗口本底量级	对检测限的含义
He	0.058%	0.058%	9.78×10^{-11} A	本底可忽略，检测限由噪声决定
N ₂	59.0%	144%	6.501×10^{-7} A	检测限由本底稳定性决定，恶化约三个量级
Ar	1.84%	1.87%	8.59×10^{-9} A	本底影响小，但m/z 40为空气干扰位
Kr	0.56%	0.56%	2.26×10^{-9} A	本底可忽略
Xe	0.39%	0.40%	1.66×10^{-9} A	本底可忽略

表4-3揭示了RGA定量中一条少被言明的规律：检测限不是仪器规格书上的静态数字，而是逐质量数、逐环境决定的。规格书意义上的"最小可检分压"对应的是无本底的干净质量数；而在有残气的质量数上，真正的限制是本底的稳定性——你能分辨的最小样品信号，必须大于本底在测量间隔内的漂移。N₂窗口本底处于 10^{-7} A级，按0.76%的实测漂移，任何小于约 5×10^{-9} A的N₂样品信号都不可分辨；同样的漂移比例放在 10^{-9} A级的Kr窗口，可分辨信号只需 10^{-11} A级。同一台仪器、同一次扫描，不同气体的实际检测限相差约三个量级。这正是4.5节"ppm显示"判决的物理基础：把一张谱折算成一排ppm读数，等于假设所有质量数共享同一个检测限，而表4-3证明这个假设在本机不成立——它在任何真实真空腔里都不会成立。

4.3 同位素指纹：不依赖RSF的独立证据

4.3.1 Kr：天然丰度作标尺，量出质量歧视的方向

同位素分析采用峰高法：样品谱与本底谱逐点相减后，在每个同位素峰 ± 0.2 amu内取最大值。Kr为天然同位素组成，其天然丰度是独立于任何仪器的已知标尺，因此Kr簇实测分布与天然丰度的偏差，直接量出这台仪器的质量歧视（质量数依赖的传输与探测效率差异）。

表4-4 Kr/Xe同位素分布对照表（实测为第一批，峰高法；两批差异见附录A-2/A-3）

同位素	天然丰度/厂家值 (%)	本机实测 (%)	偏差 (百分点)
⁷⁸ Kr	0.355	0.417	+0.06
⁸⁰ Kr	2.286	2.591	+0.31
⁸² Kr	11.593	12.463	+0.87
⁸³ Kr	11.500	12.269	+0.77
⁸⁴ Kr	56.987	56.024	-0.96
⁸⁶ Kr	17.279	16.236	-1.04
¹³¹ Xe	2.886 (厂家)	3.78	+0.89
¹³² Xe	94 (厂家证书, atom%)	93.84	-0.16
¹³⁴ Xe	2.306 (厂家)	2.26	-0.04
¹²⁸ Xe	0.362 (厂家同位素表)	0.004	-0.358 (见4.3.4)

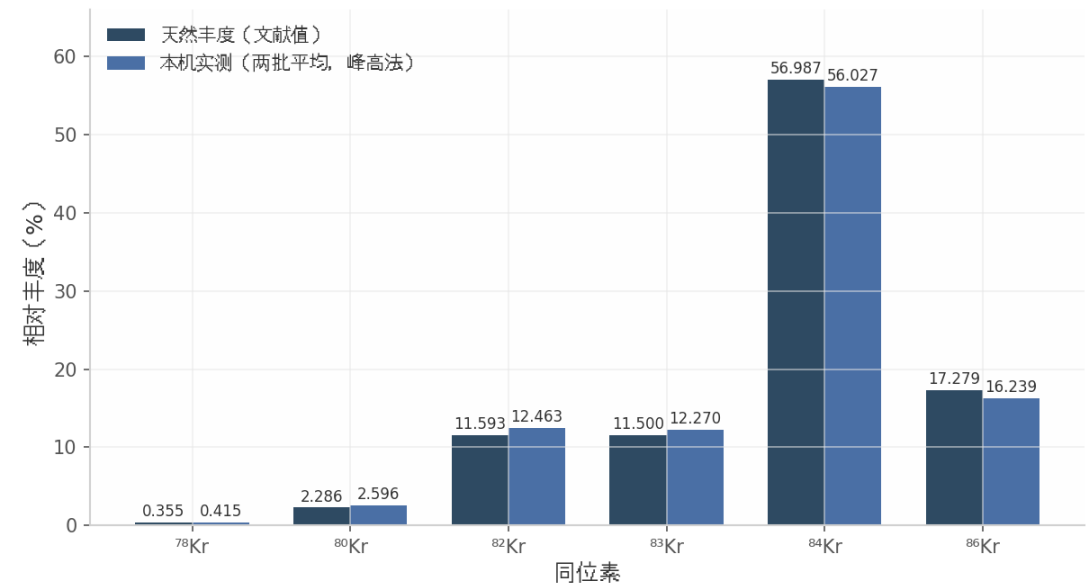


图4-3 Kr同位素分布对照。数据来源：本白皮书实验（两批次配对谱，峰高法，图示为第一批实测值；两批差异见附录A-2/A-3）；天然丰度为文献公认值。轻同位素系统性偏高、重同位素偏低的单调模式，是四极杆质量歧视方向的直接证据。

表4-4与图4-3显示，Kr实测分布相对天然丰度呈"轻端偏高、重端偏低"的单调模式：⁸²Kr偏高+0.87个百分点，⁸⁴Kr偏低-0.96，⁸⁶Kr偏低-1.04。偏差的符号随质量数单调翻转，这正是四极杆传输效率与SEM探测效率随质量增大而下降的典型方向（电子倍增器增益约按 $M^{-1/2}$ 衰减^[4]）。这个结果有双重价值：其一，它在不借助任何RSF的前提下，用天然丰度这把"免费标尺"独立测量了仪器自身的系统偏差——质量歧视不是教科书里的抽象概念，而是可以在一次常规扫描中读出方向和量级（百分点级）的实测量；其二，它说明同位素比值测量同样不免疫于仪器效应，只是其偏差模式规整、可建模、可修正，与"整谱强度乘一张通用表"的粗放做法有本质区别。

4.3.2 Xe：与证书的逐项核对

Xe簇是本次实验的"已知答案"。实测 ^{132}Xe 丰度93.84%（两批分别为93.836%/93.832%），对证书标称值94 atom%仅低0.16个百分点； ^{134}Xe 实测2.26%对厂家值2.306%，偏差-0.04个百分点； ^{131}Xe 实测3.78%对厂家值2.886%，偏高+0.89个百分点——注意 ^{131}Xe 是Xe簇中实测显著偏高的唯一同位素，而它恰恰是三个主丰度同位素（ $^{131}/^{132}/^{134}\text{Xe}$ ）中最轻的一个，偏离方向与Kr簇揭示的质量歧视方向完全一致。在质量歧视（轻端系统性抬升约0.9个百分点）可以被独立解释之后， ^{132}Xe 实测值与证书值的剩余偏差只有0.16个百分点。这是本次实验最强的单项一致性证据：RGA的同位素指纹测量，在扣出本底并理解仪器偏差模式之后，能够复现称量法证书到亚个百分点水平——前提是用本机的质量歧视规律，而不是任何厂家表。

4.3.3 两批次指纹：同一配方的硬证据

两批次的同位素指纹几乎重合： ^{84}Kr 占比56.024%对56.026%， ^{132}Xe 占比93.836%对93.832%，各同位素比（ $^{82}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ 为22.25/22.54， $^{131}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ 为4.03/4.00等）差异均在千分级。由于同位素分布在气体配制中由原料批次与富集工艺决定，两组独立进样、独立测量的谱给出如此一致的指纹，可以判定两批气体出自同一厂家同一配方。此处必须保持措辞的严格性：指纹一致证明的是"同一配方"，不能证明"同一瓶气"——两瓶同配方气体将给出不可区分的指纹。这个区分看似学术，实则是计量表述的边界意识：每个结论只能覆盖证据实际支撑的范围。

4.3.4 诚实披露： ^{128}Xe 的开放问题

本次分析存在一处未解释的矛盾，如实记录如下。厂家同位素表称 ^{128}Xe 丰度0.362%，按 ^{132}Xe 主峰信号折算应产生约 4.6×10^{-10} A的信号，超出谱噪声底约30倍，不可能低于检测限；但实测 ^{128}Xe 处仅约 1.7×10^{-11} A（折合约0.004%），与厂家值相差约两个数量级。对 $^{124}\text{Xe}/^{126}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ （厂家值 $\leq 0.004\%$ ），"低于检测限"的解释成立；对 ^{128}Xe 不成立。可能的原因包括厂家同位素表中该数值系笔误（如应为0.0362%），或该列数据对应原料氙而非本瓶富集氙。截至本文成稿，此问题待与气体厂家核实，本节不作任何方向性猜测。把它写进白皮书而非略去，是因为它恰好示范了定量工作与"谱图浏览"的区别：定量分析要求每一条丰度数字都能与信号级对账，对不上的账必须挂出，而不是四舍五入掉。

4.4 本机RSF vs 厂家表：正面对决

4.4.1 反推方法与窗口绑定的前置声明

在证书配比（各组分约20%）成立的约束下，本机RSF可由净信号反推：以 N_2 为基准， $\text{RSF}(\text{g}) = \text{Y}(\text{N}_2)/\text{Y}(\text{g})$ 。两批平均结果为He 2.663、Ar 0.972、Kr 1.110、Xe 1.067（批间差异0.6–2.8%）。比较之前必须声明一个限定：本文RSF与积分窗口定义绑定。 N_2 窗口只收m/z 28主峰，漏掉m/z 14碎片——实测m/z 14净信号为m/z 28的19.2%；Ar窗口只收m/z 40，漏掉m/z 20处的 Ar^{2+} ——实测为m/z 40的17.9%（另有 $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ 未计入）。以 N_2 为基准时其信号被低估约19%，全体RSF因此系统性偏大约19%。固定窗口下这不影响任何比较与监控用途，但它意味着本文RSF不能与"总灵敏度"口径的表值直接混用——口径意识是接下来整场对决的前提。

4.4.2 统一口径的对决表

厂家随附RSF表 ($N_2=1$) 给出He 0.14、Ar 1.20、Kr 0.50、Xe 0.27。该表为灵敏度口径（单位分压产生的相对信号，记为S），与本文RSF互为倒数。统一换算为S口径 ($S = Y(g)/Y(N_2) = 1/RSF$) 后，对决结果如下；实测S以第一批为基准批。

表4-5 本机RSF与厂家表对决表（统一为灵敏度口径S, $N_2=1$ ）

气体	本机RSF（两批平均）	本机实测S（第一批净信号比，基准批）	厂家表S	实测/厂家
He	2.663	0.374	0.14	$2.7\times$
Ar	0.972	1.014	1.20	$0.85\times$
Kr	1.110	0.893	0.50	$1.8\times$
Xe	1.067	0.926	0.27	$3.4\times$

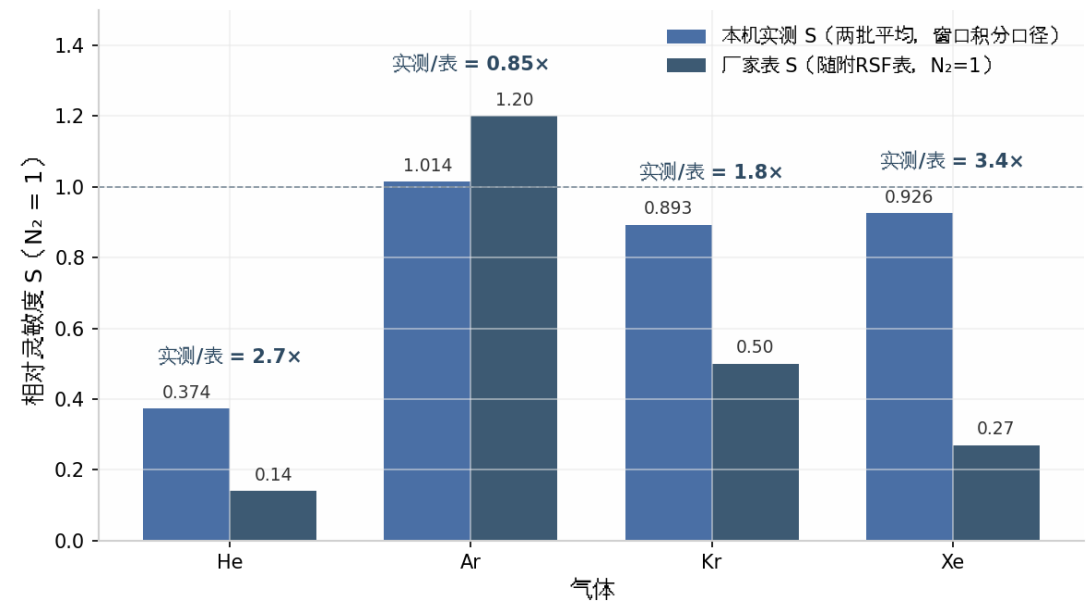


图4-4 本机实测S与厂家表S的对决。数据来源：本白皮书实验（窗口积分口径，第一批基准批）与H200M随附RSF表；虚线为 N_2 基准 $S=1$ 。注意偏差方向不一致——Ar实测反而低于表值。

表4-5是本章的中心判决。四种气体上，通用表与本机实测的偏差为0.85–3.4倍，且方向不一：He实测是表值的2.7倍，Xe是3.4倍，而Ar反而只有表值的0.85倍。方向不一这一点比偏差大小更致命——若表值只是系统地偏大或偏小，尚可乘一个常数修正；方向混杂意味着不存在任何全局修正因子，唯一的出路是逐台仪器、逐气体实测。此处再作一次口径说明：表4-5中实测S取第一批净信号比（基准批）；若取两批平均口径，S为He 0.376、Ar 1.028、Kr 0.901、Xe 0.937，对应实测/厂家为 $2.7\times/0.86\times/1.8\times/3.5\times$ ，结论不变。偏差量级与行业官方口径互证：Hidden应用笔记282明确写道，未经本机校准的RSF估算“通常只能保证在就地实测值的两倍因子（a factor of two）以内”^[4]；日本隼鸟2号深空探测任务在使用Inficon手册RSF时，也只能为其赋±50%的不确定度并放弃绝对分压、仅报峰强比^[20]。本次实测的0.85–3.4 $\times$ 恰好落在这一官方承认的离散带上——第2、3章的文献论断，在本机上被实物复现。He偏差的物理来源同样清楚：表值0.14接近70 eV纯电离截面比，不含探

测器项，而本机SEM对轻离子的速度增益抬高了He通道效率，实测0.374正是"截面×传输×探测"全链条的结果——表值与本机的差距，就是第3章五因子乘积中被表值省略的那几项的实测大小。

4.4.3 口径陷阱：批判者的算术也必须经得起审查

此处必须记录一次自我纠错。本项目初审报告曾直接以 $2.663 \div 0.14 = 19.0 \times$ 作比较，并据此写下"厂家表与本机差1-20倍"的结论。独立复算指出：这是把一个量和它的倒数相除——本文RSF定义为 $Y(N_2)/Y(g)$ ，厂家表是 $S=Y(g)/Y(N_2)$ ，二者互为倒数，直接相除得到的"19倍"是概念错误的产物。统一到S口径后，真实差异是 $0.85-3.4 \times$ 。纠正后的结论依然成立且依然有力——通用表不可用于本机定量——但"19倍"必须撤回。这一插曲写进白皮书，是因为它示范了一条纪律：对不可溯源数据的批判，其本身必须可溯源、可复算。若批判者的算术经不起审查，批判便与它所批判的表一样，只是一个数字。最终表述因此是克制的：通用RSF表与本机实测差异 $0.85-3.4$ 倍、方向不一，定量必须采用本机标定的RSF——这一结论不因口径纠正而削弱，反而因经受住纠正而成立。

4.5 ppm显示的解剖：三重硬伤

商用RGA软件普遍提供ppm（体积分数， 10^{-6} ）直读显示。用本次实验的实测信号级，可以对其给出定量的、逐项可复算的判决。

表4-6 ppm显示三重硬伤定量表（全部信号级为本机实测）

硬伤	定量算式	数值结果	含义
① 系数错	$\text{ppm} = \text{离子电流} \times \text{厂家RSF表} \times \text{未标定总压读数}$	三层级联，仅RSF一层即 $0.85-3.4 \times$ 且方向不一	换算链条无可溯源环节
② 噪声墙	20%组分 $\rightarrow$ 窗口信号约 $4 \times 10^{-7} \text{ A}$ ；1 ppm对应信号 = $4 \times 10^{-7} \times 10^{-6} \div 0.2 \approx 2 \times 10^{-12} \text{ A}$ ；谱噪声底（m/z 60-70、124-126空区） $\pm 2 \sim 5 \times 10^{-12} \text{ A}$	1 ppm信号埋在噪声底内	干净质量数单次扫描检测限约10-100 ppm
③ 本底淹没	m/z 28本底约 $2 \times 10^{-7} \text{ A}$ ，按1%稳定性 $\rightarrow$ 可分辨限 $2 \times 10^{-9} \text{ A}$ ； $\div 2 \times 10^{-12} \text{ A/ppm}$	$\approx 1 \times 10^3 \text{ ppm}$ ，稳定性稍差即达数千ppm	m/z 18/28/32/40/44 等工艺关键位全部失效

表4-6的三行构成一个完整的否定链。第一行是溯源层面的：ppm读数由"原始电流×RSF表×总压读数"三层级联产生，其中RSF表不可溯源（4.4节已证 $0.85-3.4 \times$ 且方向不一），总压读数未经标定，三层中没有一层有溯源文件——输出的不是一个带不确定度的测量结果，而是一个显示值。第二行是物理层面的：主组分20%产生的窗口信号约 $4 \times 10^{-7} \text{ A}$ ，线性外推到1 ppm只剩约 $2 \times 10^{-12} \text{ A}$ ，而谱图空白区的噪声底就有 $\pm 2 \sim 5 \times 10^{-12} \text{ A}$ ——1 ppm的信号整个埋在噪声里，单次扫描、干净质量数（如m/z 4、84、132）的实际检测限约为10-100 ppm。第三行是环境层面的：在有本底的质量数上，限制进一步恶化——m/z 28处本底约 $2 \times 10^{-7} \text{ A}$ ，按1%的本底稳定性，等效检测限约 $1 \times 10^3 \text{ ppm}$ 量级，本底稳定性稍差即达数千ppm；而m/z 18（H₂O）、28（N₂/CO）、32（O₂）、40（Ar）、44（CO₂）恰恰是真空工艺最关心的杂质位置。三个层次的结论汇合为一句：RGA的ppm显示不是"不准确"，而是非测量值——在工艺最关心的那些质量数上，它与真实浓度之间隔着三个数量级的盲区。

4.6 方法论的诚实：本次分析自身的循环论证警示

4.6.1 $\pm 0.17\%$ 不是准确度

用两批平均RSF回代校正后，两批次的校正占比与证书给定占比的偏差全部小于 $\pm 0.17\%$ （如第一批He校正后20.09对给定19.96， N_2 20.15对20.07）。初审报告曾将此表述为“验证了1:1:1:1:1配比”。独立复算否定了这一表述：本文RSF是在“配比恰为证书值”的假设下反推的，若用各批次自身数据反推，校正占比将被数学强制为恰好20.00%，与真实配比无关——这是恒等式，不是验证。采用两批平均RSF后出现的 $\pm 0.17\%$ 残差，只含两种成分：批间仪器重复性，以及给定占比自身偏离20.00%（最大0.10%）的混合，它不含任何关于绝对配比正确性的独立信息。把算法残差读作准确度，与本白皮书批判的“把显示值读作测量值”是同构的错误。同理，初审报告“ N_2 本底占17%”的笔误（任何口径下复算均为59%，本底/净信号144%）也一并在此更正：它曾把基准通道的系统不确定度轻描淡写了一个量级。

4.6.2 数据真正独立支持的结论

剔除循环论证之后，本次实验的数据仍然独立支持三个结论。其一，两批次配比一致：两批独立反推的RSF相差0.6–2.8%，而证书表明两批真实配比差异 $\leq 0.55\%$ ，故观察到的差异主体是仪器重复性——本方法（单次扫描、配对扣本底）的精密密度为百分级，“ $\pm 0.17\%$ ”只是平均算法的人造残差。其二，气体身份与配方确认：Kr同位素呈天然分布且偏差方向符合质量歧视， ^{132}Xe 实测93.84%对证书94 atom%——这是不依赖配比假设的硬证据。其三，绝对配比的仲裁依据仍是称量法证书；本文RSF是在证书约束下的自校准结果，可用于本机监控，不可外推为独立定值。正确的定位表述因此是“自校准+一致性确认+称量法仲裁”的三层结构，缺一层都不成立。

最后，本次实验还证明了另一条路的存在。同一套装置——可溯源标气加标准漏孔——在保组分流态下提供的正是“已知分漏率的进样”，由此可直接计算RGA的绝对响应系数 $R = \text{净电流} / \text{分漏率}$ ：本机实测He 3.74×10^{-2} 、 N_2 9.93×10^{-2} 、Ar 1.01×10^{-1} 、Kr 8.93×10^{-2} 、Xe 9.19×10^{-2} A/(Pa·m³/s)（第一批），批间漂移2–4%，且响应比与RSF自洽（He响应为 N_2 的0.38倍，与表4-5的0.374一致）。若再知腔体有效抽速，即可由 $P = Q/S$ 把电流换算为绝对分压——例如S取70 L/s时， N_2 分压约 6.5×10^{-5} Pa，正处RGA正常工作区。这意味着“电流→分压→浓度”的可溯源链条在原理上已经打通：检验厂家表的那把尺子，转过来就是校准本机的那把尺子。这套“标气+漏孔”的组合并不新鲜——它为何四十年来未被引入RGA行业，是第5章要回答的归因问题。这正是AVS推荐实践中“分子漏孔已知流量现场进样”校准路线的当代实现^[14]，也是第6章将要展开的RMI-CAL校准方法学的实验基础。

5. 无锚的四十年：错误为何能存活

第2至第4章论证了一个事实：厂家RSF表编译自1969年的电离规文献，本机实测偏差0.85–3.4倍，由其换算出的ppm读数不是测量值。剩下的是一个历史问题：一张不可溯源的表，为何能存活四十年而不被证伪？本章的归因是结构性的——**RGA定量是一个"无锚"体系**：计量学意义上的锚是标准器加溯源链，而这个行业长期缺少把已知分压的纯净气体送进离子源的标准手段。没有锚，错误的数据与正确的数据在数学上无法区分；不是错误被容忍了，而是检验错误的工具从未存在。

5.1 定量的前提：已知分压的纯净进样

定量测量的完整定义包含三个要素：数值、不确定度、溯源链。对RGA而言，三者共同的物理基础只有一个——在离子源处建立一个**已知分压的纯净气体**，测其离子流，二者之比才是灵敏度。这个"已知"必须独立于被检验的仪器：它要么来自初级标准（已知体积、压力、时间推出的已知流量），要么来自可溯源到国家计量基准的传递标准。任何以仪器自身读数为基准的"校准"，本质上都是用待证之物证明自身。

厂商手册与专业文献其实把这个前提写得很清楚。SRS的RGA手册给出的灵敏度测定规程是："将纯气以已知或可计算的压力（典型约 10^{-6} Torr）引入真空系统，测量输出信号，信号与压力之比即灵敏度因子"^[5]。AVS（美国真空学会）分压质谱计校准推荐实践中的方法#4，则是"经分子漏孔以已知低流量现场（in situ）进样"^[14]；Ellefson发表的四种现场校准方法同样以"受控流量通入已知纯气"为基础，并要求校准链可溯源至国家计量标准^[21]。方法学从来没有缺位；缺位的是让普通工业用户执行这些方法的标准进样器具——已知流量的分子漏孔、已知配比的纯净气源，以及把它们与分压读数连接起来的溯源服务。

5.1.1 没有标准进样，连检验表格真伪的工具都不存在

由此产生的问题比"数据不准"更深一层："准"本身没有定义。一张RSF表既不给不确定度，也不给测量条件与溯源链，要证伪它，需要一个独立于该表的已知分压源去复测。本白皮书的五组分标气实验（第4章）正是用这样一把外部尺子——称量法定值的混合气与分漏率可溯源的标准漏孔——才首次在本机上量出0.85–3.4倍的偏差。反推四十年：在这把尺子出现之前，任何一台RGA读出的分压与厂家表互为印证，偏差无从显现。错误的长期存活不需要任何人的疏忽，只需要检验手段的缺席。

5.2 标准漏孔的缺位史

耐人寻味的是，标准漏孔本身并不年轻：它早已是被国际标准、国家规范与国家计量机构层层定义的成熟计量器具——只是这把尺子在历史上一一直被锁在另一个房间里。

5.2.1 标准漏孔长期只服务于检漏仪校准

标准漏孔的制度化应用几乎完全围绕**检漏仪**展开。ISO 3530:1979《真空技术 质谱检漏仪校准》规定以校准漏孔测定检漏仪灵敏度，中国以GB/T 18193-2000等同采用，其正文给出"校准漏孔/标准漏孔"的法定定义；ASTM则形成了E493、E498、E499、E1603覆盖各检漏模式的标准族^[12]。漏率量值本身的溯源链同样完备：NIST的国家基准校准服务^[8]、BIPM关键比对级别的国际互认^[9]、ISO

20486:2017与GB/T 40336-2021确立的比较法与体积法两类校准方法^[10]，以及纳入中国法定量传体系的JJF 1833-2020^[11]，共同构成一条从国际比对到工业用户的完整量传通道——该链条的环节、方法原理与不确定度详见第6章6.1节表6-1，此处不再展开。需要强调的只是：这条链条早已成熟运行数十年，漏孔计量不存在任何待建环节。但整条链条服务的对象始终是"漏率"这一量值与检漏仪这一仪器——没有任何一环被转化为RGA分压定量的标准进样手段。

5.2.2 服务目录中的缺席：分压校准长期是研究级工作

与之对照，RGA分压校准在国家计量机构层面长期处于"有研究、无服务"的状态。NIST校准服务用户指南（1989/1991版）在低压/真空/漏率类目下只列真空规（电离规、SRG等）校准与漏孔漏率校准，其中未见RGA分压或组分分析的常规校准服务^[8]。需要说明的是，这是服务目录中的**缺席证据**，而非NIST声明不提供此类服务；但缺席本身是稳定的：分压测量标准直到2010年代才以研究装置形态出现（PTB分压测量标准^[28]、欧洲EMRP IND12 "Vacuum"项目的多国QMS表征^[30]），且限于研究与国际比对层面。权威教科书对此的表述更为直白：最准确的分压校准须用连续流初级标准与多台流量计，"这种方法或许只有国家计量实验室才能实施"^[27]。换言之，对占RGA保有量绝大多数的工业用户而言，可负担的分压溯源通道在整个历史时期内并不存在。

5.2.3 "RGAs should never be used as a working standard"

仪器自身的计量特性进一步堵死了"以RGA校准RGA"的替代路径。由NIST人员参与撰写的电离规校准推荐实践在JVST A上明言："RGAs should never be used as a working standard. Their calibration highly depends on the various settings of the device, they have poor long-term stability, and can be highly non-linear."^[7]长期漂移亦有实测支撑：对一组四极质谱计的跟踪表明，单组分气体灵敏度在220天内变化可达2倍^[25]。这意味着锚不能由任何一台RGA充当，只能来自外部——而外部锚点恰恰缺位。体系由此闭合：仪器不能自证，外部无器可证。

5.3 平行镜鉴：电离规修正因子

RGA并非真空领域唯一一张不可溯源的表。电离真空规的气体修正因子（gas correction factor）提供了平行的镜鉴，且在历史上与RGA的RSF表直接耦合。

5.3.1 厂商的免责声明早已写明

Solar Manufacturing《Understanding Vacuum and Vacuum Measurement》真空测量教材（引述真空文献）对BA电离规修正因子给出正式告诫："标称相对灵敏度因子不可用于准确测量（cannot be relied upon for accurate measurements），因为已知它们在看似相同的规管之间都差异显著"，常见气体的报告测量分歧可达10%，非常规气体超过20%，且在 10^{-5} Torr以上尤其不可靠^[13]。同一教材还指出，Varian规管手册中的气体修正因子表与RGA手册中的灵敏度表同出一源——Summers的NASA TN D-5285（1969）^[13]。也就是说，第2章揭示的"厂家RSF表编译自1969年电离规文献"并非孤例：电离规修正因子表本身就是那张1969年的表，RGA表是它的衍生物。

5.3.2 两张表的级联：同一张表既当运动员又当裁判

级联效应发生在"已知压力"的建立环节。按厂商规程（5.1节），测RGA灵敏度须"充纯气到已知压力"；在工业现场，这个"已知压力"几乎总是由电离规读数给出。而电离规按氮气校准，对非氮气体必须经修

正因子换算——修正因子出自Summers 1969^[13]。于是历史形成闭环：用1969年表换算电离规读数得到"已知压力"，再用它去标定RGA灵敏度表，而RGA表的电离概率项同样编译自1969年文献^[1]——INFICON手册甚至直接注明其电离概率因子"与电离规相对灵敏度近似相同"^[1]。同一张1969年的表，既是被检验的对象，又是检验所依据的基准；既当运动员，又当裁判。全行业分压定量的不确定度地基，就此建立在一张从未被独立检验过的文献汇编之上。本白皮书实测的0.85–3.4倍偏差能存活数十年不被发现，其结构性原因正在于此：不是无人测量，而是每一次"测量"都在同一个循环内部自治。

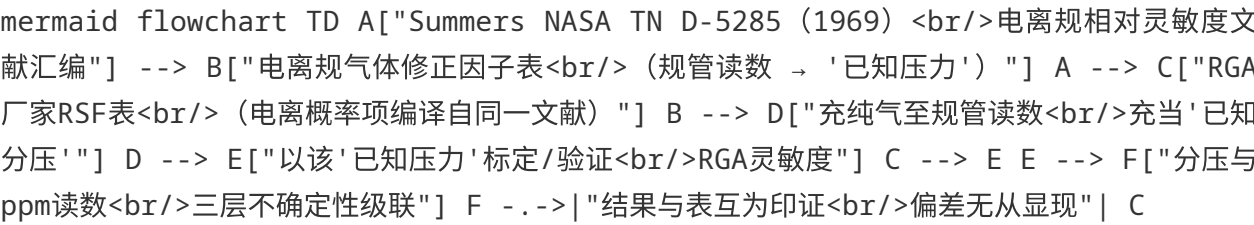


图5-1 两张不可靠表的级联结构。虚线为历史实践中形成的自治闭环：检验所依据的"已知压力"与被检验的表格同源，偏差在闭环内部不可见。资料来源：文献^{[1][13]}及本章5.3节分析。

5.4 对照行业：GC-MS怎么做的

要判断RGA行业的缺位是"必然如此"还是"历史偶然"，最有力的办法是看一个物理机制几乎相同的成熟行业。气相色谱-质谱联用（GC-MS）同样依赖70 eV电子轰击电离、同样面对仪器相关的碎裂与响应，而它给出的答案是：谱库归谱库，定量归定量。

5.4.1 谱库从不承诺定量

NIST官方对EI谱库的功能界定是明确的：电子电离质谱参考谱库"被广泛而常规地用于鉴定（identify）经气相色谱分离的化合物"^[19]。在法规方法层面，EPA合同实验室计划（CLP）体系进一步把界限写成操作条文：对校准标准品中不包含的组分，谱库检索结果仅为**暂定定性**（tentative identification, TIC）；凡要报告定量结果，必须持有该组分的校准标准^[19]。谱库的价值在于"没有认证标准品时特别有用"^[19]——这句话的反面正是定量逻辑本身：有定量需求时，标准品不可替代。

5.4.2 RGA缺的不是谱库，是标准品这一环

GC-MS的定量体系由两条腿构成：NIST/EPA/NIH谱库负责定性检索，认证标准品加校准曲线（外标、内标或标准加入法）负责定量。RGA行业在形式上有一条对应的"谱库"——厂家RSF表——却把它同时当成了定量依据；而真正承担定量职能的那条腿，即可溯源的标准进样，长期不存在。下表对两个体系作环节对照。

表5-1 RGA定量与GC-MS定量的体系对照

体系环节	GC-MS（有机分析）	RGA（残余气体分析）
标准品/标准进样	认证标准物质、已知浓度标准样品，商业可得	长期缺位；已知分压纯净进样仅限国家计量院初级装置 ^[14]
谱库角色	NIST/EPA/NIH EI谱库，仅定性检索，检索结果为暂定定性 ^[19]	厂家RSF表充当"谱库"，却被直接用于ppm定量换算 ^[1]

校准实践	标准品+校准曲线（外标/内标/标准加入法）， 每批样品带校准	出厂表格直读；ISO 14291建议RSF每次测量前实测，但 现场缺乏执行手段 ^[14]
计量溯源	标准物质溯源链至国家计量机构，成熟运行	国家计量机构服务目录中无RGA分压常规校准；仅研究级 工作 ^[8]

表5-1的对照揭示了一个不对称：两个行业共享同一物理事实——谱图相对丰度与绝对响应都依赖具体仪器——却发展出相反的制度安排。GC-MS行业把仪器相关性当作定量的边界条件，用标准品和校准曲线把每台仪器的响应锚定在可溯源的标准物质上；RGA行业则把仪器相关性隐藏在一张通用表格背后，用"谱库有用"替代了"定量可信"。关键证据在表中第三行：ISO 14291早已建议RSF在每次测量前实测^[14]，说明标准制定者清楚问题所在；但"实测"需要已知分压的进样手段，在标准进样缺位的条件下，这一建议对工业用户长期无法执行，表格直读遂成为事实上的默认实践。缺失的从来不是认识，而是器具。

四十年的历史至此可以收束为一个判断：RSF表的错误能够存活，不是因为行业集体失察，而是因为体系无锚——标准漏孔被限定在检漏仪校准的用途上，分压校准停留在国家计量院的研究层面，电离规修正因子与RSF表同源互证形成闭环。这个判断同时指明了出路：缺位的东西并非不存在，只是尚未被引入。漏率溯源链与漏孔校准标准体系已完整建成（环节与不确定度详见第6章6.1节表6-1）^{[8][9][10][11]}，AVS推荐实践也早已把"分子漏孔已知流量现场进样"写为分压校准的正式方法^[14]。把这套成熟的标准漏孔体系从检漏仪校准平移到RGA定量，补上空缺四十年的锚点，是顺理成章的下一步——这正是第6章的主题。

5.5 公开文献中的量化工作与本白皮书的定位

"锚的缺位"是一个需要举证的全称判断。为避免以偏概全，本节把截至2026年9月可检索到的公开工作按"锚的形式"列成对照表，由读者自行核验这个判断是否成立。

表5-2 公开文献中的RGA/QMS量化工作对照表

工作	锚/进样手段	组分范围	形态	与本白皮书的关系
EMRP IND12 七国比对 （Elkamis et al. 2020） ^[30]	各国计量院初级标准装置	单组分为主，两年稳定性表征	国家计量院研究装置	测定了漂移的量级（3个月10%-30%）；锚本身不可工业部署
ISO/TS 20175:2018 （GB/Z 42625-2023等同采用） ^[32]	规定表征程序：混气系统、RSF、原位复校	程序性标准	国际标准	解决"怎么做"，未提供"用什么做锚"；标准自承"不可能为所有用途校准QMS"、须频繁原位复校
混气校准研究（Sun et al. 2020） ^[31]	实验室混气进样	二元混气、单点配比	实验室研究	混气方向已被注意；该文自述配比改变后灵敏度须逐点重测，未见溯源锚与同位素诊断
国家基准装置（NIM， Dong et al. 2020） ^[33]	UHV标准，具备分压标准选项	单组分为主	国家计量基准	准确度层级最高；非工业现场形态

PTB分压测量标准（Jousten et al. 2015） ^[28]	连续流初级标准	单组分/分压	国家计量院研究装置	同上，限研究与比对层面
基质干扰机理（Nemanič et al. 2018/2021） ^[34]	二元混气实验	Ar-N ₂ 、Ar-CO等	机理研究	揭示干扰效应并提供修正思路；未导向工业校准方案
本白皮书（2026）	称量法五组分标气+可溯源混气标准漏孔	五组分+同位素内标	工业现场形态：泵组+漏孔+笔记本	把锚从计量院装置变为市售标准品

表5-2需要三点说明以免误读。其一，此表不含任何贬低：计量院装置的准确度层级始终高于本白皮书方案，两者不在同一赛道，第6章的方法恰恰要求用户定期回溯到这条链上。其二，缺口在**形态而非知识**：漂移、基质干扰、校准程序，学术界与标准组织早已认识清楚（ISO/TS 20175甚至把混气表征系统写成了标准条文），缺的是一件工业现场买得起、用得上的进样标准器。其三，据此可以给出本白皮书的可证伪定位：**据我们检索的公开文献（截至2026年9月），以可溯源混气标准漏孔为锚、以工业现场部署为形态的RGA量化完整方案，此前未见公开报道——这是一个限定范围的判断，欢迎以更早的公开文献证伪。**

6. 范式转移：标准漏孔驱动的RGA量化

第5章的归因是结构性的：RGA定量是一个无锚体系，而锚——可溯源的漏率标准器——在计量学中早已存在，只是从未被引入这一用途。本章完成"立"的部分：论证标准漏孔如何使RGA从定性指纹仪器转变为可溯源测量仪器，并以本白皮书实验数据给出完整的方法学闭环。全章的论证顺序是：先确立漏率本身的可溯源性（6.1），再给出从进样到读数的方法学五步法（6.2），然后演示"漏率→电流→分压"的绝对响应链如何打通（6.3），最后落到产线可执行的标准操作规程（6.4）与混气标准漏孔这一关键使能器具（6.5）。

6.1 标准漏孔：可溯源的第一把尺子

第5章5.2节已交代了标准漏孔被锁定在检漏仪校准用途上的历史；本节要回答的是更根本的问题：这把尺子本身是否足够可靠，能否充当RGA定量的锚。答案由两层证据构成——国家计量机构建立的漏率溯源链，和国际/国家标准固化的校准方法学。

6.1.1 漏率溯源链：一条已经运行四十年的量传通道

漏率不是厂商自报的参数，而是可逐级溯源至国家基准与国际互认体系的导出量。表6-1汇总了这条链条的主要环节。

表6-1 漏率溯源链与国家/国际标准体系

环节	机构/文件	覆盖范围	不确定度量级	溯源性质
国家基准与对外服务	NIST漏孔校准服务（SP 250-38，1986年起） ^[8]	氦渗透漏孔 $10^{-8}\sim 10^{-11}$ mol/s	总不确定度 $\pm 5\%\sim \pm 15\%$ (3σ) ^[8]	基于初级漏率标准（恒压流量计）的绝对测量
国际互认	BIPM关键比对CCM.P-K12（2007–2009，PTB主导） ^[9]	漏率关键比对，NIM、NIST等十国计量院参加	PTB单次标准不确定度约0.3%~0.4% ^[9]	CIPM互认框架下 "Approved for equivalence"
国际标准方法	ISO 20486:2017；GB/T 40336-2021（修改采用） ^[10]	气体参考漏孔校准全类	由方法条款规定	比较法（相对）与体积法（绝对）两大方法族
国家量传规范	JJF 1833-2020（中国计量院起草） ^[11]	$10^{-10}\sim 10^{-4}$ Pa·m ³ /s，六个数量级	流量计法优于10%（k=2），相对比较法优于20%（k=2） ^[11]	国家计量技术规范，纳入法定量传体系

表6-1值得注意的不仅是各环节的存在，而是它们的**层次完备性**：顶端是BIPM关键比对级别的国际等效（主导实验室自身达到0.3%~0.4%的单次标准不确定度），中间是国家基准的绝对测量服务（NIST自1986年延续至今），底层是面向工业用户的国家规范与商用校准服务（JJF 1833覆盖的六个数量级恰好包含RGA定量所需的 $10^{-6}\sim 10^{-5}$ Pa·m³/s量级）。换言之，漏率的溯源链在深度（不确定度）与广度

（量程）两个维度上都没有缺口。RGA定量缺的从来不是一条待建的链条，而是把这条已建成的链条接到RGA进样口上的那一段管路——这正是第5章所述"有研究、无服务"状态在器具层面的解法。

6.1.2 方法学：测的是时间、体积、压力

标准漏孔的量值之所以可信，根本原因在于其校准方法测量的是基本物理量而非仪器读数。ISO 20486与GB/T 40336-2021将参考漏孔校准系统化为两类方法^[10]：**体积法**（绝对法）与**比较法**（相对法）。体积法的典型实现是定容升压法——漏孔向已知容积 V 的抽空腔体漏气，以高精度压力计监测压升速率，由

$$Q = V \cdot \frac{dP}{dt}$$

直接计算漏率，测量链上只有体积、压力、时间三个基本量；其变体定压法则保持压力恒定、以活塞或波纹管流量计测量体积变化率，NIST初级漏率标准即采用恒压式流量计方案^[8]。比较法则以经初级标准校准的传递漏孔为基准，用同一台仪器比较被测漏孔与参考漏孔的信号^{[10][11]}。

这里有一个常被忽略的细节：在比较法装置中，四极质谱计的角色是**比较器**而非基准——PTB的漏孔校准实践即以初级气体流量计为基准、令QMS仅作两股流量的比较仪器^[29]。这与第5章引用的计量学忠告"RGAs should never be used as a working standard"^[7]完全同向：标准漏孔体系的成功恰恰建立在"不让RGA充当标准"的纪律之上。本章提出的范式转移并不违反这条纪律，而是它的镜像——RGA不能当标准器，但它可以被标准器校准；被校准之后的RGA读数，才开始具有测量值的资格。

6.2 方法学五步法

标准漏孔解决的是"锚"的问题；从锚到可信读数之间，还需要一套消除已知误差源的操作方法学。以下五个步骤均以本白皮书实验（第4章）为验证依据，每一步对应第2至第4章揭示的一类具体误差机制。

6.2.1 差分扣本底：样品谱与本底谱配对采集

第一步是确立净信号的唯一定义：样品谱与本底谱在相同仪器状态、相同扫描参数下配对采集，逐点相减。第4章4.2节已给出其必要性量级：本次实测中 N_2 窗口本底为样品信号的59.0%、为净信号的144%，不扣除本底将引入近60%的系统误差；而He/Kr/Xe窗口本底仅 $10^{-9} \sim 10^{-11}$ A级，扣除与否影响可忽略。差分法由此消除的，是真空腔体残余气体谱与样品谱叠加所造成的误差——对空气成分（ N_2 、 H_2O 、 O_2 、 CO_2 ）相关质量数而言，这是全部误差源中最大的一项。

6.2.2 本机RSF自校准：已知配比标气反推，声明基准与假设

第二步是用已知配比的标气经标准漏孔进样，从净信号反推本机相对灵敏度因子（RSF），并明确声明基准与全部假设。这不是本白皮书的发明：ISO 14291:2012在碎裂因子条目下即建议"相对灵敏度因子应在每次测量前实测"^[14]，标准漏孔只是使这条建议在工业现场首次可执行。自校准必须附带两条诚实声明：其一，基准气体的选择（本次以 $N_2=1$ ）会将其本底不确定度传递至全部气体——本次 N_2 本底批间漂移0.76%，折合净信号不确定度1.1%；其二，反推依赖"标气配比已知"这一外部假设，故自校准RSF的功能是**校正**而非**验证**配比——配比的独立仲裁依据仍是称量法证书（第4章4.6节的循环论证警示在此完整保留）。

6.2.3 固定积分窗口定义：RSF与窗口绑定，随文件发布

第三步是把积分窗口的定义冻结为RSF的一部分。RSF的数值依赖窗口囊括了哪些碎片峰：本次N₂窗口（27.6–28.6 amu）漏掉了m/z 14碎片约19.2%的信号，Ar窗口（39.6–40.6 amu）漏掉了Ar²⁺（m/z 20）约17.9%及³⁶Ar/³⁸Ar的贡献——以N₂为基准时，全体RSF因此系统性偏大19%。这本身不是错误，前提是窗口定义与RSF数值绑定发布、逐台仪器存档；一旦窗口变更，RSF即告失效。由此消除的误差源是"RSF定义的隐性漂移"——同一数值在不同窗口约定下的歧义性复用。

6.2.4 检测限诚实化：按本底稳定性逐质量数标注

第四步是放弃单一检测限数字，按各质量数的本底稳定性分别标注。本次数据给出两种极端：干净质量数（m/z 4、84、132等，本底10⁻⁹ A以下）单次扫描的直接检测限约10~100 ppm；而m/z 28本底高达约2×10⁻⁷ A，按1%本底稳定性折算的等效检测限达数千ppm——恰好落在工艺最关心的杂质质量数上。检测限由此从营销参数回归为统计量：它是本底涨落的函数，随腔体状态逐日变化，必须逐质量数、逐时期标注。

6.2.5 定期复校：以1~3个月周期监测漂移

第五步是承认校准的时效性并制度化复校。文献依据是明确的：对一组四极质谱计的跟踪表明，单组分气体灵敏度在220天内变化可达2倍，电子倍增器（SEM）老化是主因^[25]；本次两批测量的净信号漂移2.4%~5.1%（间隔为数天量级）与之方向一致。以1~3个月为周期用同一标准漏孔复测RSF，可将漂移从"隐性系统误差"转化为"可监测、可修正的已知量"。表6-2汇总五步法要素。

表6-2 RGA量化方法学五步法要素表

步骤	操作要点	消除的误差源
① 差分扣本底	样品谱与本底谱同条件配对采集，逐点相减	残气谱叠加误差（本次N ₂ 通道可达净信号的144%）
② 本机RSF自校准	已知配比标气经标准漏孔进样反推RSF，声明基准与假设；ISO 14291要求每次测量前实测 ^[14]	厂家表不可溯源误差（本机实测与厂家表差0.85~3.4倍）
③ 固定积分窗口	窗口边界与RSF绑定发布、随文件存档；变更窗口须重新校准	RSF定义漂移（碎片峰纳入与否造成约19%系统性差异）
④ 检测限诚实化	按本底稳定性逐质量数标注检测限，定期更新	静态检测限的虚假精度（m/z 28等效检测限实为数千ppm）
⑤ 定期复校	1~3个月周期以同一标准漏孔复测RSF并记录趋势	SEM老化与调谐漂移（文献220天可达2倍 ^[25] ）

表6-2的五步并非并列的操作清单，而是一条误差递减链：差分法消除环境项，自校准消除表格项，窗口绑定消除定义项，检测限诚实化消除解释项，定期复校消除时间项。五项误差源在第2至第4章各有独立的实证支撑，五步法的每一步因此都不是预防性措施，而是对一个已被定量测量过的误差机制的针对性处置。

6.3 从相对到绝对：漏率→电流→分压响应链

前五章与本章前两节的论证都围绕相对量展开：RSF是气体间的相对灵敏度，占比是相对份额。标准漏孔带来的真正增量，是把RGA读数第一次锚定到**绝对量**上——因为漏孔给出的是已知漏率（Pa·m³/s），而非某个未标定的压力读数。

6.3.1 绝对响应系数：本次实测

在保组分流态下（20 bar充压、微通道黏性主导，论证见6.5.2节），各组分分漏率等于配比乘以总漏率，RGA的绝对响应系数由此可直接计算： $R_i = I_i^{净} / Q_i$ ，即净离子流与分漏率之比。本次实测结果见表6-3与图6-1。

表6-3 本机绝对响应系数实测表（单位：A/(Pa·m³/s)）

气体	第一批（漏孔609014）	第二批（漏孔605285）	批间漂移
He	3.74×10^{-2}	3.58×10^{-2}	4.4%
N ₂	9.93×10^{-2}	9.51×10^{-2}	4.3%
Ar	1.01×10^{-1}	9.91×10^{-2}	2.1%
Kr	8.93×10^{-2}	8.64×10^{-2}	3.3%
Xe	9.19×10^{-2}	8.95×10^{-2}	2.6%

注：批间漂移列按"批间差/两批均值"口径计算（取绝对值，无符号）；附录A-5采用"批间差/第一批"带符号口径，两表数值口径不同属正常，直接比较时须注意。计算前提为保组分流态（ $Q_i = x_i \cdot Q_{总}$ ， $Q_{总} \approx 2.27 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ）；积分窗口同表4-2。

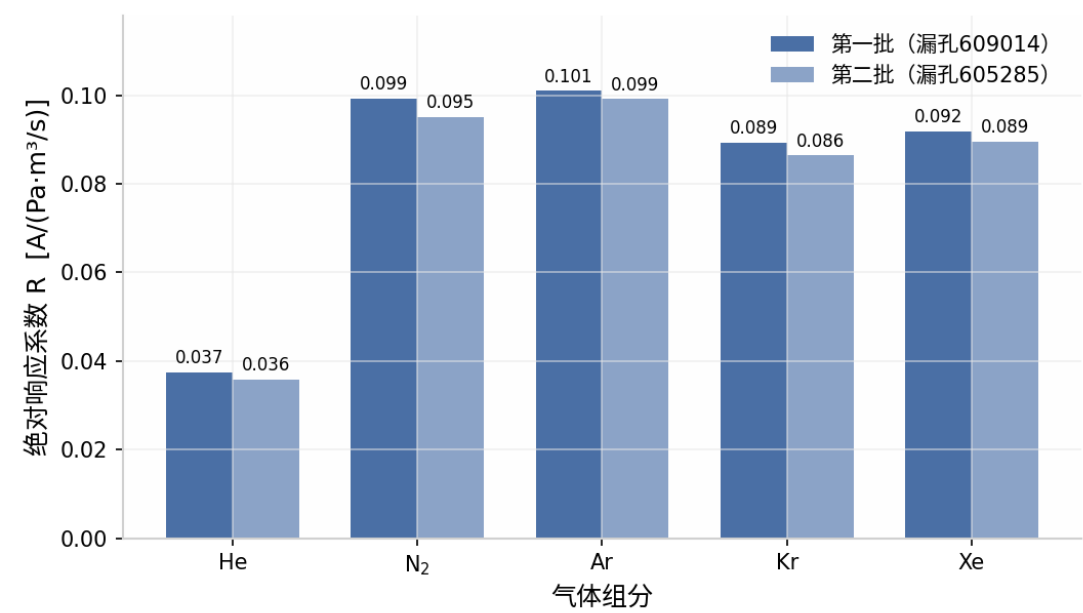


图6-1 五种气体的绝对响应系数（两批测量）。数据来源：本白皮书实验，净信号与分漏率均见附录A。

表6-3呈现三个信息点。其一，响应系数的数值格局与RSF自洽：He响应为N₂的0.38倍，与第4章实测灵敏度比0.374一致——相对与绝对两条路径在同一台仪器上交汇，说明响应链内部没有隐含矛盾。其二，批间漂移2.1%~4.4%与第4章净信号漂移（2.4%~5.1%）同源且量级吻合：漂移主体是进样量与仪器状态，而非漏孔——两只漏孔的N₂分漏率仅差0.88%，已在表中被漂移项淹没，这正是6.4.3节“标准器比仪器稳一个量级”判据的原始数据形态。其三，绝对响应系数的获得不依赖任何离子规读数或厂家表格：等式右端的两个量——电流与漏率——各自独立可溯源，这是它与历史上一切“充纯气到规管读数”式校准（第5章5.3节的级联闭环）的本质区别。

6.3.2 抽速已知名义下：从电流到分压再到ppm

响应系数的量纲提示了通往分压的路径。稳态下，漏率 Q 、有效抽速 S 与分压 P 满足

$$P = \frac{Q}{S}$$

若RGA腔体的有效抽速已知，例如 $S = 70 \text{ L/s}$ ，则本次进样对应的N₂分压为 $P(\text{N}_2) = 4.56 \times 10^{-6} / 0.070 = 6.5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ($6.5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$)，恰在RGA正常工作区内。代入响应系数即得绝对分压灵敏度： $I/P = R \cdot S = 9.93 \times 10^{-2} \times 0.070 = 7.0 \times 10^{-3} \text{ A/Pa}$ 。至此，“电流→分压→ppm”的链条在原理上被打通：电流经分压灵敏度换算为分压，分压与独立测得的总压之比即体积分数。

必须强调这一换算的**条件性**。有效抽速 S 不是铭牌参数——它依赖泵的实际状态、管路流导与腔体几何，且对不同气体不同（涡轮分子泵对轻气体抽速更低）。 $S = 70 \text{ L/s}$ 在本例中仅为量级示例；实际系统须实测抽速（如压升法），或采用比较法绕开抽速——以已知流量的标准漏孔作现场参照，令待测气体与参照气体在相同抽速条件下比较信号，抽速项即在比值中约去。这也正是AVS分压校准推荐实践强调现场（in situ）校准的原因：校准与使用须共享同一抽速条件^[4]。本白皮书不把任何绝对分压数值宣称为测量结果；我们给出的是链条的结构与其前提条件——前提可检验，链条才可溯源。

6.4 产线监控SOP（已经本次数据验证）

方法学的价值最终由产线检验。以下三级操作规程按“成本递增、精度递增”组织，全部环节已由本次两批数据实际运行过。

6.4.1 日常监控：优先Kr/Xe直接强度比

第一级是免校准监控。同位素丰度比与组分强度比不依赖RSF——比值测量中灵敏度因子近似约去，残余影响仅为质量歧视的缓慢漂移。本次实测中，Kr同位素指纹（⁸⁴Kr占56.02%）与Xe同位素指纹（¹³²Xe占93.84%）两批完全一致，Kr/Xe窗口强度比两批分别为0.964与0.959，漂移仅0.5%，远优于任何单通道信号。对配比型标气的日常监控而言，**直接强度比是最稳定的观测量**：它不要求RSF正确，甚至不要求仪器状态恒定，只要求漂移对分子分母近似共模。

6.4.2 异常初筛：未校正占比区间报警

第二级是以原始数据驱动的快速筛查。未校正占比（各窗口净信号占五窗口总和之比）在本机上的经验区间为：He约9%，N₂/Ar/Kr/Xe约21%~24%。这组数字无需任何校准即可从每份谱图即时算出；偏离区间即触发报警，再进入第三级定量复核。其判据基础是仪器状态与配比的双重稳定性——本次

两批次的未校正占比均落在上述区间内，而厂家表若被误用于此（如Xe灵敏度取0.27），算出的"占比"将偏出数倍，初筛功能即告失效。

6.4.3 精确定量：本机RSF加季度复校

第三级是完整定量：差分净信号经本机RSF（绑定窗口定义）校正后给出组分占比，按1~3个月周期复校，复校记录纳入趋势监控。支撑这一规程的核心定量事实，是本次实验留下的点题对比：**两只标准漏孔的N₂分漏率批间差0.88%，而同一台RGA对之响应的批间漂移约5%**——标准器的重复性比被检仪器好近一个数量级。这是计量学中标准器成立的经典判据：标准器的不确定度应显著小于被检对象的漂移或允差，通常要求三分之一以上裕度。漏孔相对RGA满足这一判据并留有富余；反之，任何"以RGA校准RGA"的方案都在判据的第一步即被否决^[7]。配比较验证的口径在此再次明确：第三级给出的是"自校准校正+批间一致性确认"，绝对配比的仲裁依据仍是称量法证书。

6.5 混气标准漏孔的独特价值

至此的论证对单一气体标准漏孔同样成立；本次实验所用的是更进一步的产品形态——五组分同位素混气标准漏孔。它为RGA校准带来的不是线性改进，而是校准源结构的变化。

6.5.1 一瓶气 = 五组分校准源，同位素标签作内置防伪

传统RGA校准须逐种气体进样：五种组分意味着五次气路切换、五组本底配对、五倍工时，且各校准点之间隔着仪器状态的漂移。混气标准漏孔把五次校准压缩为一次扫描：五种组分按已知配比同时进样，一次差分即得全部五个响应系数与四个RSF——本白皮书表6-3就是这样一次扫描的产物。¹³²Xe同位素标记（94 atom%富集）则提供了第二重功能：128~136 amu质量区在本底谱中完全空置（本次本底仅10⁻⁹ A级），同位素簇构成一组与任何天然气不重叠的"指纹峰位"，峰位归属无混淆；同时，¹³²Xe/¹³¹Xe/¹³⁴Xe丰度比是气体配方的固有属性，实测93.84%对证书94 atom%的一致性使配方真实性可由用户独立复核——校准源第一次携带了可自检的身份标签。

6.5.2 保组分流态：耗散过程配比不漂移，长期校准源成立

混气校准源的成立有一个流体力学前提：气瓶在多年耗散过程中，各组分不得以不同速率流失。本次漏孔充压20 bar，微通道内为黏性主导流态——黏滞流中各组分以混合气整体运动，分漏率严格等于配比乘以总漏率，轻组分（He）不优先逸出。这正是表6-3响应系数可直接计算的前提，也是漏孔标称自然衰减<0.2%/年（温度系数0.1%/°C）能够以"总漏率单参数"形式给出的原因：配比不变，衰减就只是总量的缓慢变化，一次标定的有效期以年计。与之对照，若流态落入分子流区，漏率将按 $1/\sqrt{M}$ 分化，一瓶混气会在使用中悄然改变配方——混气标准漏孔的全部价值都系于"保组分"这三个字上，而这一性质已由本次两批同位素指纹的完全一致得到实测确认。

回到本白皮书的主线。前五章证明的是：RGA不缺精度潜力，缺的是锚；本章证明的是：锚早已建成，接上即可。标准漏孔驱动的校准范式——以可溯源漏孔为标准器、以算法化的差分/自校准/复校流程为方法学——即RealMeter Instruments（睿米）提出并实践的RMI-CAL范式。本次实测为其提供了第一组公开的双批次证据：漏孔批间一致性0.88%对仪器漂移约5%，混气一次扫描完成五组分响应标定，同位素标签完成配方自证。当这样的校准源成为产线常规配置，RGA"只作趋势观察"的四十年惯例就失去了存在的理由——剩下的问题是行业层面的：校准数据如何建档、如何共享、如何形成标准，这是第7章的议题。

7. 行业路线图：三方倡议

前六章完成了从批判到重建的论证闭环：第2章的表格考古证明主流厂家RSF表编译自1969年NASA电离规文献而非质谱计实测^[1]；第4章以五组分同位素标气实测给出本机灵敏度与厂家表0.85–3.4×的偏差；第5章解释了这套"无锚体系"何以存活四十年；第6章给出标准漏孔驱动的五步量化方法学，并在同一标气上完成实证。至此，RGA量化的技术问题已经解决——溯源链存在、方法存在、实证存在。剩下的不是"能不能"，而是"做不做"。本章把方法学转译为对三方——RGA用户、RGA厂家、计量与标准机构——的具体行动倡议，每条倡议均标注其证据出处，构成表7-1所示的路线图。

表7-1 三方倡议对照表

对象	现状问题	倡议行动	预期收益
RGA 用户	厂家RSF表与ppm读数被当作测量值使用，来源不可溯源（第2章考古、第4章实证）	停止以通用表定量；在采购与验收条款中要求供应商提供可溯源校准及完整实测条件（§ 7.1.1）	定量结果从"非测量值"变为带不确定度与溯源链的测量值
RGA 用户	本机校准能力缺位，长期依赖出厂默认值	建立最小配置：可溯源标准漏孔+称量法标气+配对谱采集规程（§ 7.1.2）	以约一台RGA量级的投入获得百分级精密度与漂移监测能力
RGA 厂家	手册表不标注来源与适用条件，跨型号、跨代复用数十年（第2、5章）	标注表格来源、探测器类型、电子能量、分辨率等适用条件；停止跨型号复用（§ 7.2.1）	误用风险显性化，手册从营销附件回归技术文件
RGA 厂家	逐台校准数据已在出厂环节产生，却未随整机交付	开放校准工作流与数据接口；随附逐台实测报告（§ 7.2.2）	出厂数据成为用户本机校准的起点，缩短"开箱到定量"的路径
计量与标准机构	RGA分压/组分校准未进入常规计量服务目录（第5章）	以标准漏孔进样法为基础建立RGA分压校准规范与校准能力（§ 7.3.1）	分压量值溯源链补齐，RGA被纳入国家计量体系
计量与标准机构	实测RSF数据分散于各实验室，无共享与比对机制	建立逐台、全条件标注、版本化更新的实测RSF开放数据库（§ 7.3.2）	行业获得可比对的公共基础设施，校准成本随数据积累下降

表7-1的六条行动按依赖关系排序：用户侧的两条不依赖任何外部条件，今天即可执行；厂家侧的两条不要求新研任何硬件，只要求把已产生的数据按已有规范交付；机构侧的两条周期最长，但其所需的技术储备——漏孔计量体系与标准漏孔进样法——均已成熟数十年，缺的只是立项与组织。三方的行动彼此增强：用户需求创造市场压力，厂家响应降低校准门槛，计量体系与数据库则把个体校准沉淀为行业公共资产。

7.1 致RGA用户

7.1.1 停止把厂家RSF表与ppm读数当作测量值；要求供应商提供可溯源校准

用户侧的第一项行动不是购买任何设备，而是改变口径：在报告、验收与工艺文件中，停止把厂家RSF表换算出的分压与ppm读数标注为测量值。依据已在前文逐级夯实：Inficon手册自证表值"显著变化"、最佳精度须逐台实测^[2]；Hiden承认表值来源不明、"差两倍以内"即属常态^[4]；即便在隼鸟2号样品舱气体分析这样的顶级任务中，使用厂家手册RSF的团队也只能赋±50%不确定度并放弃绝对定量^[20]。文献的结论更为直接：分压与组分分析必须原位标定^[21]，"每台分析器都必须校准（最好原位）才能用于精确分析工作"^[24]，"RGA绝不应被用作工作标准"^[7]——"通用表+默认参数=定量结果"这一行业惯习，在文献中没有任何一个负责任的支持者。

改变口径之后，用户手中并非没有杠杆。在招标与验收条款中要求供应商提供校准证书、溯源链说明与实测条件（探测器类型、电子能量、发射电流、分辨率设置），不可溯源的"精度指标"将自动失去报价资格。第4章实测表明，同一张厂家表在同一台仪器上的偏差可从 $0.85\times$ 跨到 $3.4\times$ 且方向不一——任何基于该表的工艺窗口判定，其置信度都不及一次本机校准的成本。

7.1.2 建立本机校准的最小配置：一只标准漏孔+一瓶已知配比气

本机校准的门槛远低于行业直觉。第6章五步法所需的全部硬件是：一只可溯源标准漏孔、一瓶称量法已知配比的混合气，以及一套配对采集样品谱与本底谱的固定规程。漏孔应选取漏率 $10^{-6} \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$ 量级、证书标注 N_2 分漏率与各组分配比、给出温度系数与年衰减率的入真空型漏孔，其校准可经JJF 1833-2020或ISO 20486体系溯源至国家计量机构^{[10][11]}；混合气按GB/T 5274-2008称量法定值，组分覆盖工艺关注的主要质量数即可；采集规程即第6章所述的配对采集、固定积分窗口、差分扣本底、本机RSF自校准与1-3个月周期复校。

这套配置的投入与一台RGA本体相当，换来的是定量能力本身。本白皮书实验提供了性价比证据：两只标准漏孔的 N_2 分漏率一致性为0.88%，而同一台RGA两次测量的净信号漂移达5.05%——标准器重复性比被校仪器好近一个数量级，校准有效性只依赖标准器的相对稳定；本机RSF批间复现性0.6-2.8%，与仪器自身漂移同量级。方法论上须重申第4、6章的诚实口径：自校准给出的是精密度与一致性确认，绝对配比的仲裁依据仍是称量法证书；任何"用RGA验证标气配比"的表述都会落入循环论证。

7.2 致RGA厂家

7.2.1 标注表格来源与适用条件（探测器类型、能量、分辨率），停止跨型号复用

对厂家的倡议以承认历史为前提。第5章已论证，通用RSF表诞生于一个连检验其真伪的工具都不存在的年代，以文献电离截面比充作灵敏度表是当时条件下可以理解的权宜。但历史成因不构成今天的免责理由：当Inficon手册注明数据编译自1969年Summers的NASA技术报告^[1]、当同一厂家不同手册的Xe表值相差11倍（第2章）、当Horiba在2023年官方新闻稿中承认同型号传感器灵敏度个体差异接近2倍^[22]，厂家其实已经用自己的文件承认了跨型号、跨代复用同一张表在原理上不成立。

本倡议要求的只是把这些承认落到纸面：每张RSF表标注数据出处、测量日期、探测器类型（法拉第杯或电子倍增器）与电压、电子能量、发射电流、分辨率设置及积分窗口定义；未实测的型号不得复用他型号表值。行业内已有诚实范本：SRS手册将灵敏度因子仅对法拉第杯定义并注明完整测量条件

[5]，其RGA120/220/320手册更明言出厂灵敏度参数"不被RGA内部使用"[6]。把这句话印在每一本手册上，就是本倡议的最低实现。

7.2.2 开放校准工作流与数据接口；随附逐台实测报告

第二条厂家倡议指向一个已经存在、只是未被交付的资产。Inficon整机随附逐台校准报告^[1]——厂家在出厂环节已经测得每台仪器的个体响应，知悉个体差异是物理事实而非统计涨落。把逐台实测RSF（注明全部条件）作为标准交付物随整机发出，边际成本接近于零，收益却是把用户"开箱到定量"的路径从数月压缩到数天。与之配套，本白皮书倡议厂家开放校准工作流与数据接口：允许用户导出原始离子电流而非仅导出经内部常数换算的读数，公开固件中从电流到分压的完整换算链，使第三方校准结果可以写入并版本化管理。第4章对ppm显示的解剖表明，正是"原始电流×不可溯源表值×未标定总压"的三重黑箱使读数失去测量学意义；开放接口不要求改变任何硬件，只要求把黑箱变成玻璃箱。

7.3 致计量与标准机构

7.3.1 把RGA分压/组分校准纳入常规计量体系：基于标准漏孔的进样法是现成路径

机构侧的第一条倡议之所以可行，是因为技术路径早已铺就。漏率计量的溯源链完整而成熟：NIST自1986年起提供氢漏孔校准服务（SP 250-38，不确定度±5–15%，3 σ ）^[8]；PTB主导的BIPM关键比对CCM.P-K12（2007–2009）获"等效批准"，含中国计量院在内的十国计量院参加^[9]；ISO 20486:2017与GB/T 40336-2021规定参考漏孔校准方法^[10]；JJF 1833-2020覆盖 10^{-10} – 10^{-4} Pa·m³/s^[11]。进样方法同样不是新发明：AVS分压质谱计校准推荐实践的方法#4即"经分子漏孔以已知流量现场进样"^[14]；ISO 14291:2012更以注释形式建议"相对灵敏度因子应在每次测量前实测"^[14]。缺的只是制度性一环：各国计量服务目录列有真空规与漏孔，却长期没有RGA分压/组分的常规校准能力（第5章）。本白皮书倡议各国计量机构立项RGA分压校准规范、建立标准器能力、组织实验室间比对——这不是从零建设，而是把一根已经通到门口的溯源链接入室内。

7.3.2 实测RSF数据库倡议：逐台仪器、注明全部条件、版本化更新——RealMeter RMI-CAL的开放实践

机构侧的第二项倡议面向行业的长期基础设施。RSF是"气体×仪器×参数×日期"的四元函数（第3、5章），四极质谱计灵敏度的长期漂移在220天内可达2倍^[25]，任何静态表格都注定过期——正确的形态不是一张更好的表，而是一个版本化更新的数据库：每条记录对应一台具体仪器（型号与序列号），注明探测器类型与电压、电子能量、发射电流、分辨率、积分窗口定义、校准气溯源证书、测量日期与合成不确定度，并随复校滚动增补。它使不同实验室的校准结果首次可以互相对比，使漂移规律在群体尺度上显现，也使单次校准成本随数据积累持续下降。

RealMeter Instruments（睿米）以RMI-CAL范式开放这一实践：本白皮书第4章与第6章的全部分析——含窗口定义、本底配对规程、批间复现性、乃至¹²⁹Xe丰度矛盾这一未决问题的如实披露——即按上述记录规范组织，构成本数据库的首批样例记录。作为标准漏孔全球领导者，睿米向计量机构、RGA厂家与终端用户开放该记录规范与校准流程，欢迎行业共建。

回望本章的三方倡议，没有一条要求发明新技术：用户侧要求改变口径与采购条款，厂家侧要求交付已有的数据，机构侧要求启用已有的方法。RGA量化的技术障碍已经消除；剩下的，是行业习惯的改变。第8章将给出本白皮书的结论。

7.4 读者行动指南

倡议是写给行业的，行动是写给读者的。按三类读者给出各自的第一步：

如果您是RGA用户/工艺工程师——今天就可以做的三件事：其一，翻出仪器手册的RSF表，看它标注了测量条件与出处没有（本白皮书第2章的经验是：大概率没有）；其二，在下次采谱时加采一份本底谱做逐点差分，计算主峰的本底占比——若m/z 28处的本底超过净信号的一半，您的ppm读数不应再用于任何定量结论（第4章）；其三，固定并记录扫描参数（电子能量、发射电流、SEM电压、分辨率、积分窗口），这是日后一切校准与复校的前提（第6章6.2节）。

如果您是fab的计量/设备工程师——建议把RGA纳入计量器具管理：按第6章五步法对关键机台做一次本机自校准，建立逐台仪器的响应档案；按第4章的漂移数据设定1-3个月的复校周期；在新机采购条款中加入"随附RSF实测条件声明"的要求（7.1节）——这一条不增加预算，只改变验收口径。

如果您在计量机构或标准组织——本白皮书第6章的方法学与ISO/TS 20175:2018（GB/Z 42625-2023）的表征程序完全兼容，且为其"原位复校"条款提供了一件此前不存在的工业锚具。RealMeter Instruments（睿米）愿以标准漏孔与实验数据参与实验室间比对与方法验证（7.3节）。

RMI-CAL方法学的实施支持、混气标准漏孔（含同位素标记定制）的选型，以及本白皮书实验数据的完整样例，可通过RealMeter Instruments官方渠道获取（附录C）。

8. 结论：从指纹到刻度

8.1 四句话收束

8.1.1 厂家RSF表是1969年电离规数据的考古遗存，不可溯源，定量上与编造等价

这份结论的证据链已在正文中逐环闭合。第2章以手册原文完成来源考古：Inficon手册自证其相对灵敏度表编译自Summers 1969年NASA热阴极电离规技术笔记TN D-5285^[1]，He表值0.14与70 eV电离截面比0.138的指纹吻合确认了这一出处，同一张表跨型号逐字传抄数十年而无一次复测，且全表不标注电子能量、探测器、分辨率与测量日期中的任何一项。计量学判决因此只需照章执行：标称值、不确定度、溯源链三缺其二，这张表从头到尾就不是测量值。而不可溯源的数与编造的数，在定量使用中没有任何可区分的后果——这就是本白皮书对厂家RSF表的最终表述，不多一字，不少一字。

8.1.2 RSF不可移植是物理必然，不是厂家过错——但把不可溯源的数印成表是体系之过

第3章的五环节乘积模型说明，RSF中只有电离截面一项近似属于气体本身，碎裂模式随电子能量改写、四极杆传输随质量与分辨率弯曲、电子倍增器增益随质量按 $M^{-1/2}$ 衰减并逐日老化；第4章本机实测给出实物印证：同一台商用RGA上，通用表与实测值偏差0.85–3.4倍且方向不一，同型号个体差异接近2倍、220天漂移可达2倍均属文献记载。因此必须公允地区分两层责任：RSF逐台、逐参数、逐日不同，是物理结构决定的，任何厂家都造不出一张真正通用的表——这不是过错；但在明知表值不可移植的前提下，仍将其预置进软件、换算成ppm显示给用户，则是体系的失职。本白皮书批判的始终是无锚的体系，而非任何一家企业。

8.1.3 标准漏孔补上了行业缺失四十年的"标准器"，RGA量化的技术障碍已经消除

第5章解释了错误的超长期存活：行业缺少把已知分压纯净气体送进离子源的标准手段，"准"本身无从定义。第6章证明这件标准器从未需要发明——漏率量值经NIST、BIPM关键比对与ISO 20486、JJF 1833构成的体系可溯源至国家基准，AVS推荐实践早已把"分子漏孔已知流量现场进样"列为正式校准方法^[14]。本白皮书实验完成了最后一块拼图：两只标准漏孔的 N_2 分漏率一致性0.88%，对同一台RGA约5%的批间漂移好近一个数量级，一次扫描即完成五组分响应标定。RealMeter Instruments（睿米）以RMI-CAL范式将差分扣本底、本机自校准、窗口绑定、检测限诚实化与定期复校固化为可执行流程。溯源链存在、方法存在、实证存在——技术问题到此为止。

诚实起见，本白皮书的实证边界也应写清楚。其一，实证基于单台在役机型（Inficon Transpector 2 H200M）与两批次短间隔测量，普适性需更多机型与更长复校周期验证，第6章定期复校正为此而设。其二，本文RSF为积分窗口绑定口径，以 N_2 窗口为基准系统性偏大约19%，不可与总灵敏度口径混用。其三，自校准是校正而非验证，绝对配比仲裁仍是对称量法证书。其四， ^{136}Xe 丰度矛盾（厂家0.362%对实测0.004%）截至成稿未决，已挂账待核实。其五，绝对分压链以抽速实测为前提，本文 $S=70\text{ L/s}$ 仅为量级示例。

8.1.4 从指纹到刻度：RGA的下一代定位是可溯源的过程测量仪器

第7章已把方法转译为对用户、厂家与计量机构的三方行动；当这些行动落地，行业图景将发生三处可见的改变。其一，半导体工艺腔的杂质分压将从"屏幕上的显示值"变为带不确定度的工艺参数，分压闭

环控制第一次具备计量学基础；其二，真空计量的溯源链将扁平化——标准漏孔把国家基准的量值直接送到产线腔体，省去层层传递的不确定度累积；其三，逐台、全条件标注、版本化更新的实测RSF数据库将成为行业公共基础设施，校准成本随数据积累持续下降。四十年前，行业把RGA称作真空系统的"耳朵"，用以听声辨物；本白皮书所做的一切，是为这只耳朵配上刻度。耳朵不仅要听见，还要听懂。

附录A 本次实验完整数据表

本附录汇总本白皮书实验（五组分等比例标气经标准漏孔入真空、Inficon Transpector 2 H200M 四极杆RGA采集）的全部关键数据，供读者查证与复用。采集条件统一为：质量范围0.6–150 amu、步进0.2 amu、每谱748点；每批次按"样品谱一本底谱"配对采集，差分法（样品逐点减本底）得净信号。全部数值为原始xlsx数据的独立复算结果，并与厂家证书、漏孔标签交叉核对一致。

表A-1 积分窗口净信号表（单位：A）

气体	积分窗口/amu	第一批样品	第一批本底	Y净（一）	Y净（二）
He	3.6–4.6	1.696×10^{-7}	9.78×10^{-11}	1.695×10^{-7}	1.619×10^{-7}
N ₂	27.6–28.6	1.103×10^{-6}	6.501×10^{-7}	4.526×10^{-7}	4.298×10^{-7}
Ar	39.6–40.6	4.677×10^{-7}	8.59×10^{-9}	4.591×10^{-7}	4.482×10^{-7}
Kr	78.0–86.6	4.066×10^{-7}	2.26×10^{-9}	4.043×10^{-7}	3.907×10^{-7}
Xe	128.0–136.6	4.209×10^{-7}	1.66×10^{-9}	4.193×10^{-7}	4.074×10^{-7}

口径说明：估计量为窗口内逐点电流求和（窗口积分和），而非单峰峰高；Y净=样品窗口积分-本底窗口积分。Kr、Xe窗口覆盖全部可分辨同位素峰，He/N₂/Ar窗口仅覆盖主峰（N₂窗口漏掉m/z 14碎片约19.2%，Ar窗口漏掉Ar²⁺约17.9%），故本表数值与窗口定义绑定，不可跨定义直接比较。

表A-2 Kr同位素分布对照表（峰高法，atom%）

同位素	天然丰度/atom%	第一批实测/%	第二批实测/%	偏差（一）/pp
⁷⁸ Kr	0.355	0.417	0.413	+0.06
⁸⁰ Kr	2.286	2.591	2.594	+0.31
⁸² Kr	11.593	12.463	12.627	+0.87
⁸³ Kr	11.500	12.269	12.260	+0.77
⁸⁴ Kr	56.987	56.024	56.026	-0.96
⁸⁶ Kr	17.279	16.236	16.080	-1.04

口径说明：估计量为峰高——样品谱逐点减本底谱后，取各同位素峰位±0.2 amu内最大值，再对六同位素归一化。偏差为第一批实测减天然丰度（单位：个百分点，pp）。轻同位素系统性偏高、重同位素偏低，方向与四极杆质量歧视（传输效率随质量数下降）一致；两批结果互差不超过0.17 pp，表明分布测量高度可重复。

表A-3 Xe同位素分布对照表（峰高法，atom%）

同位素	厂家数据/atom%	第一批实测/%	第二批实测/%
-----	------------	---------	---------

¹²⁸ Xe	0.362	0.004	0.004
¹²⁹ Xe	0.007	0.008	0.009
¹³⁰ Xe	0.010	0.109	0.114
¹³¹ Xe	2.886	3.780	3.749
¹³² Xe	94.421	93.836	93.832
¹³⁴ Xe	2.306	2.262	2.289
¹³⁶ Xe	0.004	0.002	0.002

口径说明：采集与估计方法同表A-2。¹³²Xe厂家数据94.421为厂家同位素数据表归一化值；证书标称口径为94 atom%（要求值与生产值），两者并列供对照，不应视为两套相互矛盾的数据。¹³¹Xe实测较厂家数据高0.86–0.89 pp，方向与Kr的轻同位素偏高一致，可由质量歧视解释；¹³²Xe实测93.84%与证书94 atom%相符。¹²⁸Xe为开放问题：厂家数据0.362%应对应约 4.6×10^{-10} A信号（超谱噪声约30倍），实测仅约 1.7×10^{-11} A，相差约两个数量级，截至本白皮书定稿（2026年）尚未获气体厂家解释，暂记为待核实矛盾而非测量错误。

表A-4 RSF反推与厂家表对照表（N₂=1基准）

气体	本机RSF（一）	本机RSF（二）	两批平均RSF	实测S（=1/RSF）	厂家表S	实测÷厂家
He	2.671	2.654	2.663	0.374	0.14	2.7×
N ₂	1.000	1.000	1.000	1.000	1.00	1.0×
Ar	0.986	0.959	0.972	1.014	1.20	0.85×
Kr	1.119	1.100	1.110	0.893	0.50	1.8×
Xe	1.080	1.055	1.067	0.926	0.27	3.4×

口径说明：本机RSF按 $RSF=Y_{\text{净}}(N_2)/Y_{\text{净}}(\text{gas})$ 反推，与厂家表的灵敏度口径 $S=Y(\text{gas})/Y(N_2)$ 互为倒数；比较前已统一至S口径，若以倒数口径直接相比会产生量级假象。厂家表S取自仪器手册通用表^[1]。实测S取第一批净信号比（基准批）；若取两批平均口径，S为He 0.376、Ar 1.028、Kr 0.901、Xe 0.937，对应实测/厂家为2.7×/0.86×/1.8×/3.5×，结论不变。实测S与表A-1的窗口定义绑定：以仅含主峰的N₂窗口为基准，全体RSF系统性偏大约19%，故本表是本机、本参数、本窗口定义下的工作值，不主张普适。

表A-5 绝对响应系数表（单位：A/(Pa·m³/s)）

气体	第一批R	第二批R	批间漂移
He	3.74×10^{-2}	3.58×10^{-2}	−4.3%
N ₂	9.93×10^{-2}	9.51×10^{-2}	−4.2%
Ar	1.01×10^{-1}	9.91×10^{-2}	−2.1%

Kr	8.93×10^{-2}	8.64×10^{-2}	-3.2%
Xe	9.19×10^{-2}	8.95×10^{-2}	-2.6%

口径说明：R=窗口净电流÷该组分分漏率。分漏率成立的前提是漏孔内为保组分流态（20 bar级充压下微通道以黏性流为主），此时各组分分漏率=配比×总漏率，由漏孔标签N₂分漏率（ 4.56×10^{-6} ／ 4.52×10^{-6} Pa·m³/s，入真空口径）与证书配比推算。批间漂移2%–4%反映进样量与仪器状态变化，属仪器重复性而非漏孔不一致（两只漏孔N₂分漏率仅差0.88%）。批间漂移列取"批间差/第一批"口径（带符号）；第6章表6-3取"批间差/两批均值"口径（绝对值），两表口径不同、数值不矛盾。

表A-6 两批平均RSF校正占比与证书给定占比对照表（单位：%，偏差单位：pp）

气体	校正占比（一）	给定占比（一）	偏差（一）	校正占比（二）	给定占比（二）	偏差（二）
He	20.09	19.96	+0.13	19.91	20.00	-0.09
N ₂	20.15	20.07	+0.08	19.85	19.96	-0.11
Ar	19.87	19.95	-0.08	20.13	19.97	+0.16
Kr	19.97	19.93	+0.04	20.03	19.97	+0.06
Xe	19.92	20.09	-0.17	20.08	20.10	-0.02

口径说明：校正占比=以表A-4两批平均RSF对各组分窗口净信号逐一校正后归一化；给定占比取自标气证书（称量法定值）。本表RSF在"配比恰为1:1:1:1:1"假设下反推，±0.17%残差含循环论证成分，不构成对配比的独立验证；其意义在于两批次一致性与证书一致性的呈现。配比确认采用"自校准+一致性确认+称量法仲裁"口径，证书称量法定值为最终仲裁依据。

从数据形态看，十个偏差绝对值均不超过0.17 pp，且两批之间无固定方向的系统偏移：第一批N₂、He偏正而第二批偏负，Ar方向恰相反，说明残差主要由批间进样量与仪器状态波动贡献，而非稳定的校正偏差。Xe在第一批给出最大负偏差-0.17 pp，与Xe窗口涵盖多同位素、质量歧视校正量最大有关，属预期内的末位效应。需再次强调：由于RSF本身以等配比假设反推，本表的良好一致性是方法内部自治的必要条件而非充分证据，独立仲裁只能回到称量法证书。

附录B 术语与符号表

术语	符号/缩写	定义	本书口径说明
残余气体分析仪	RGA	基于四极杆质谱、工作于真空腔内、用于分析残余气体成分的仪器	本书特指四极杆RGA，定义与规格表述参照ISO 14291 ^[1] ⁴⁾
相对灵敏度因子	RSF	某气体与基准气体（本书取N ₂ ）在相同分压下产生离子流之比	本书按RSF=Y(N ₂)/Y(gas)反推；RSF是"气体×仪器×参数×日期"的四元函数，不是气体常数
相对灵敏度	S	RSF的倒数口径，S=Y(gas)/Y(N ₂), N ₂ =1	厂家手册通用表多为S口径 ^[1] ；比较任何两组数值前必须先统一口径
分漏率	q _i	多组分漏孔中单一组分的漏率，单位Pa·m ³ /s	保组分流态下q _i =配比×总漏率；是连接漏孔计量与RGA电流的桥梁量
入真空	—	漏孔出口直接接真空、入口为高压气体的安装方式，漏率在此边界条件下定值	本书漏孔标称值（如N ₂ 4.56×10 ⁻⁶ Pa·m ³ /s）均为入真空口径
原子百分数	atom%	同位素原子数占该元素总原子数的百分比	用于表述同位素丰度（如 ¹³² Xe富集至94 atom%）
差分法（本底扣除）	—	样品谱与本底谱配对采集，逐点相减得净信号的方法	本书全部净信号均由此获得；N ₂ 本底达样品信号的59.0%，差分是定量的前提而非可选优化
积分窗口	—	对指定质量区间内的谱点求和（或取峰高）以提取某组分信号的区间定义	估计量（窗口积分和 vs 峰高）与窗口边界均为方法定义的一部分；实测RSF与窗口定义绑定
质量歧视	—	四极杆传输效率与探测器增益随质量数变化，导致测量强度系统性偏离真实丰度	典型表现为轻同位素偏高、重同位素偏低（见表A-2）；电子倍增器增益约按1/√M变化 ^[16]
出现电位	AP	使气体分子产生某特定离子所需的最低电子能量	如Ar ²⁺ 出现电位约43.5 eV ^[17] ；电子能量设定改变碎裂模式，是RSF随参数漂移的根源之一
¹³² Xe 标记混气	132混合气	以 ¹³² Xe富集气（94 atom%）为示踪组分的五组分等比例校准混合气	本书实验用标气，He:N ₂ :Ar:Kr:Xe≈1:1:1:1:1，称量法定值（GB/T 5274-2008）
标准漏孔	—	在规定条件下提供已知、稳定、可溯源漏率的器件	校准方法见ISO 20486与JJF 1833-2020 ^{[10][11]} ；本书视其为向RGA提供可溯源进样的第一把尺子
溯源链	—	测量结果经不间断的比较链与国家/国际标准关联，且每环均有不确定度的属性	计量学意义上"数值=值+不确定度+溯源链"；缺任一环的读数本书一律称非测量值

检测限	LOD	可可靠区分于本底的最小信号对应的浓度	本书按本底稳定性而非静态本底值定义：如m/z 28处按1%本底稳定性等效检测限约数千ppm，干净质量数单次扫描约10–100 ppm
-----	-----	--------------------	--

附录C RealMeter Instruments 溯源资质与产品信息

本附录为商业信息，与正文的技术论证相互独立；正文的全部结论不依赖本附录的任何内容。

C.1 关于本白皮书的实验样品

本白皮书第4章与第6章实验所用的两只混气标准漏孔（编号609014、605285），均为RealMeter Instruments（睿米）市售PSOZV系列标准品，非为本实验特制的样品。这意味着书中呈现的全部性能数据——两只漏孔N₂分漏率0.88%的一致性、0.1%/°C的温度系数（20.4°C标定）、小于0.2%/年的自然衰减——即为市售商品的实测表现，读者采购的同型号产品应预期达到同等水平。实验用五组分等比例标气（He：N₂：Ar：Kr：Xe≈1：1：1：1：1，含¹³²Xe 94 atom%富集标记）按GB/T 5274-2008称量法定值，由气体厂家配制，RealMeter提供配比设计与漏孔集成。

C.2 混气标准漏孔能力（本白皮书实例规格）

项目	本白皮书实例	说明
型号系列	PSOZV（零体积常闭气动阀型）	气动驱动，无阀体死体积
组分	He / N ₂ / Ar / Kr / Xe 五组分	组分数与种类可按需定制
同位素标记	¹³² Xe富集94 atom%	可按需定制其他标记方案
N ₂ 分漏率（入真空）	4.56 / 4.52 × 10 ⁻⁶ Pa·m ³ /s	逐组分分漏率列于证书
上游压力	20.3 / 20.0 bar绝压	按漏率需求设计
温度系数	0.1%/°C（20.4°C标定）	附温度修正公式
自然衰减	<0.2%/年	长周期复校成本低
两只一致性	0.88%（N ₂ 分漏率）	本白皮书实测

C.3 溯源与证书

漏孔校准纳入JJF 1833-2020量传体系，方法符合ISO 20486与GB/T 40336-2021，量值可溯源至国家漏率计量基准；每只漏孔随附逐组分分漏率与配比证书。称量法标气证书由气体厂家出具，两条溯源链（气体配比链与漏率链）各自独立、在漏孔处汇合——本白皮书第4章表4-1的“谱系”即按此结构组织。

C.4 RMI-CAL校准方法学

RMI-CAL是RealMeter Instruments将本白皮书第6章五步法产品化的校准方法学：差分扣本底→本机RSF自校准→固定积分窗口→检测限诚实化→定期复校。其交付形态包括混气标准漏孔（硬件）、采集与分析规程（SOP）、逐台仪器响应档案与版本化记录规范（7.3.2节，向行业开放共建）。截至本版发布，RMI-CAL配套的混气标准漏孔方案已在国内头部半导体设备制造企业实现百套量级的产线部署，覆盖工艺腔体残余气体的常态化定量监控。

C.5 资料索取与联系方式

完整产品选型表、证书样式、应用笔记与RMI-CAL实施支持，可通过RealMeter Instruments官方渠道索取。本附录的详细产品资料将随白皮书V1.2版补充更新。

上海睿米仪器仪表有限公司 RealMeter Instruments (Shanghai)

- 邮箱: contact@realmeter.cn
- 电话: 13601764364 (微信同号)

参考文献

- [1] [1] INFICON. Transpector SPS gas analysis system operating manual: PN 074-691-P1A [EB/OL]. <https://www.inficon.com/media/4297/download/074-691-P1A-Transpector-SPS-OM.pdf>; 另见 Transpector MPH operating manual: PN 074-555-P1C [EB/OL]. <https://www.inficon.com/media/4281/download/074-555-P1C-Transpector-MPH-Operating-Manual.pdf>.
- [2] [2] INFICON. Transpector SPS gas analysis system operating manual: PN 074-691-P1A [EB/OL]. <https://www.inficon.com/media/4297/download/074-691-P1A-Transpector-SPS-OM.pdf>.
- [3] [3] RAPP D, ENGLANDER-GOLDEN P. Total cross sections for ionization and attachment in gases by electron impact. I. Positive ionization [J]. The Journal of Chemical Physics, 1965, 43(5): 1464-1479. DOI: 10.1063/1.1696957.
- [4] [4] Hiden Analytical. Gas analysis application note 282: Relative sensitivity, RS measurements of gases [EB/OL]. https://www.hiden.de/wp-content/uploads/pdf/RS_Measurement_of_Gases_-_Hiden_Analytical_App_Note_282.pdf.
- [5] [5] Stanford Research Systems. Models RGA100, RGA200, RGA300 residual gas analyzer operating and programming manual [EB/OL]. <https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/manuals/RGAm.pdf>.
- [6] [6] Stanford Research Systems. Models RGA120, RGA220, RGA320 RGA user manual [EB/OL]. <https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/manuals/RGA120m.pdf>.
- [7] [7] Recommended practice for calibrating vacuum gauges of the ionization type [J/OL]. Journal of Vacuum Science & Technology A. <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6513016/>.
- [8] [8] NIST. NIST calibration services for helium leak artifacts: NIST Special Publication 250-38 [R]. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology.
- [9] [9] BIPM/PTB. 漏率国际关键比对 CCM.P-K12 (2007—2009, 10国参加) [R].
- [10] [10] ISO 20486:2017 Non-destructive testing — Leak testing — Calibration of reference leaks for gases [S]. Geneva: ISO, 2017; GB/T 40336-2021 无损检测 泄漏检测 气体参考漏孔的校准 [S]. 2021.
- [11] [11] JJF 1833-2020 真空氮漏孔校准规范 [S]. 2020.
- [12] [12] ISO 3530:1979 Vacuum technology — Mass-spectrometer-type leak-detector calibration [S]. Geneva: ISO, 1979; GB/T 18193-2000 真空技术 质谱检漏仪校准 [S]. 2000; ASTM E493/E498/E499/E1603 检漏标准族 [S].
- [13] [13] Solar Manufacturing. Understanding vacuum and vacuum measurement [EB/OL]. <https://solarmfg.com/uploads/Understanding-Vacuum-9.pdf>; 另见 Varian Multi-Gauge 手册气体修正因子表.
- [14] [14] ISO 14291:2012 Vacuum gauges — Definitions and specifications for quadrupole mass spectrometers [S/OL]. Geneva: ISO, 2012. <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:54567:en>.
- [15] [15] Stanford Research Systems. Models RGA100, RGA200, RGA300 residual gas analyzer operating and programming manual [EB/OL]. <https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/manuals/RGAm.pdf>.
- [16] [16] KREMS M, ZIRBEL J, THOMASON M, et al. Ion detection efficiency of microchannel plates and channel electron multipliers [J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(9): 093305. DOI: 10.1063/1.2052052.
- [17] [17] INFICON Transpector 系列操作手册; Kurt J. Lesker Company 真空技术手册 (引 Bleakney 1930 经典出现电位曲线) [EB/OL]. <https://www.inficon.com/media/4297/download/074-691-P1A-Transpector-SPS-OM.pdf>.

- [18] [18] NIST. NIST Chemistry WebBook (出现电位与 70 eV 标准 EI 谱数据) [EB/OL].
<https://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [19] [19] NIST. NIST/EPA/NIH mass spectral library [EB/OL]. <https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-1a>; U.S. EPA. Contract Laboratory Program (CLP) [EB/OL].
<https://www.epa.gov/clp>.
- [20] [20] MIURA Y N, OKAZAKI R, TAKANO Y, et al. The GAs Extraction and Analyses system (GAEA) for immediate extraction and measurements of volatiles in the Hayabusa2 sample container [J]. Earth, Planets and Space, 2022, 74: 76. DOI: 10.1186/s40623-022-01638-x.
- [21] [21] ELLEFSON R E, et al. Methods for in situ QMS calibration for partial pressure and composition analysis [J]. Vacuum, 2013.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0042207X13003047>.
- [22] [22] Horiba. Release of the MICROPOLE system QL series quadrupole mass analyzer [EB/OL]. 2023.
<https://www.horiba.com/int/company/news/detail/news/3/2023/release-of-the-micropole-system-ql-series-quadrupole-mass-analyzer/>.
- [23] [23] CHEW A D. Pressure measurement in high vacuum [D]. York: University of York, 1993.
<https://etheses.whiterose.ac.uk/id/eprint/10874/1/317722.pdf>.
- [24] [24] REID R J. Vacuum system design and maintenance [EB/OL]. STFC/ASTeC, 2018.
https://cdn.eventsforce.net/files/ef-q5vmtsq56tk6/website/1213/pressure_measurement.pdf.
- [25] [25] BLANCHARD W R, MCCARTHY P J, DYLLA H F, et al. Long-term changes in the sensitivity of quadrupole mass spectrometers [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1986, 4(3): 1715-1719.
<https://www.osti.gov/biblio/5608621>.
- [26] [27] LAFFERTY J M. Foundations of vacuum science and technology [M]. New York: John Wiley & Sons / AVS, 1998. <http://vacmarket.com/assets/Technical-Library/Foundations-of-vacuum-science-and-technology/Foundations-of-vacuum-science-and-technology-1998.pdf>.
- [27] [28] 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 A, 2015, 33(6): 061603. DOI: 10.1116/1.4935432.
- [28] [29] BECKER U, et al. Method to test linearity of quadrupole mass spectrometers by use of a flowmeter and a standard leak [J]. Vacuum, 2014.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0042207X13002248>.
- [29] [30] ELKAMIS A, et al. Time stability characterization of quadrupole mass spectrometers [J]. Measurement, 2020, 165: 108143. DOI: 10.1016/j.measurement.2020.108143.
- [30] [31] SUN W, WU C, CHENG Y, et al. Study on calibrating the quadrupole mass spectrometers with gas mixture [J]. Measurement, 2020, 164: 108099. DOI: 10.1016/j.measurement.2020.108099.
- [31] [32] ISO/TS 20175:2018. Vacuum technology — Vacuum gauges — Characterization of quadrupole mass spectrometers for partial pressure measurement [S]. 2018.
<https://www.iso.org/standard/67207.html>; 中国等同采用: GB/Z 42625-2023.
- [32] [33] DONG M, SUN W, WU C, et al. A UHV standard with option to be used as partial pressure standard [J]. Metrologia, 2020, 57(2): 025017.
- [33] [34] NEMANIČ V, ŽUMER M. Argon impact on the quantification accuracy of a QMS in gas mixtures with nitrogen or carbon monoxide at very low partial pressures [J]. AIP Advances, 2018, 8: 015128; 另见: NEMANIČ V, et al. Reduction of measurement error due to the interference effect in a quadrupole mass spectrometer [J]. Measurement, 2021, 184: 109987.