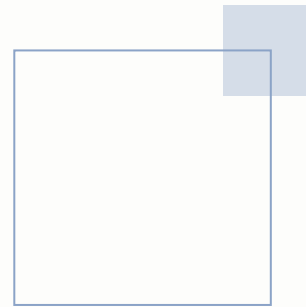


REALMETER INSTRUMENTS

上海睿米仪器仪表有限公司



技术白皮书 · PART II

RGA定量化白皮书 · Part II

有机蒸气

碎裂比的条件依赖性与"指纹"的边界
——正十二烷标准漏孔谱图争议的受控对照检验

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 初稿 V0.3 2026-09-15

目录

摘要（本卷）	3
1. 从永久气体到有机蒸气：问题的升级	4
2. 案例：正十二烷标准漏孔的谱图争议	5
3. 受控对照实验	7
4. 两个附带发现	11
5. 机理解释与待补实验	12
6. 本卷结论	14
7. 与 Part I 的关系	15
附录：本卷数据表	16

本卷为《RGA量化白皮书——从指纹分析到可溯源测量》（Part I）的续篇。Part I 处理永久气体（He/N₂/Ar/Kr/Xe）：证明了厂家 RSF 表不可溯源，并给出以标准漏孔为锚的本机校准范式。本卷处理有机蒸气：证明在此体系中问题不止于“灵敏度不可移植”，而是**连碎裂比（指纹本身的强度关系）都不可移植**——RSF 的概念在此近乎失效。状态：初稿 V0.3，2026-09-15 修订（V0.2：拆分本机与客户仪器采集条件，修正表 P2-3 口径；补充 90 eV 标称值对机理假设的支持性说明。V0.3：补入图 P2-1~P2-5；NIST 库谱 43/57 数值经谱库核对由约 0.66 更正为 0.78，并补出来源脚注）。标注【待补】处为尚未完成的数据，成稿前须补齐。

摘要（本卷）

有机蒸气在四极杆 RGA 上的定量问题，比永久气体严重一个层级。永久气体只有一条主电离通道与极少的碎片，其不确定度集中在“绝对灵敏度”一项；而有机分子拥有数十条能量相近的解离通道，碎片之间的强度分配对离子源条件高度敏感——**即便电子能量标称值相同，不同仪器给出的碎裂比也不同，甚至可以改变碎片之间的主次顺序。**

本卷以正十二烷（n-dodecane, $C_{12}H_{26}$, CAS 112-40-3）标准漏孔为对象，记录一次完整的争议与闭环。争议由客户提出：其系统测得的十二烷谱图中， m/z 43 高于 m/z 57，而 NIST 标准谱库中正十二烷以 m/z 57 为基峰，两者“差异很大”，据此怀疑介质中混入异构十二烷。由于同批次产品已有上百套在客户系统运行中，该疑问具有事故级风险。

本卷给出两条不依赖新实验即可成立的判据，证明该怀疑不成立；继而通过一次受控对照实验——以中国计量科学研究院有证标准物质 GBW06162（纯度 99.5%， $U=0.3\%$ ， $k=2$ ）与国产试剂级正十二烷分别制作标准漏孔，在同一台仪器、同一套参数下比对——给出 0.9997 的谱图吻合度，完成闭环。结论是：差异来自仪器条件而非介质成分。

本卷同时给出两个附带发现（质量轴整体偏移 +0.2 amu、水本底达基峰的 84%），并提出一条可证伪的机理解释与一项待补的判据性实验。

1. 从永久气体到有机蒸气：问题的升级

1.1 Part I 的结论及其适用边界

Part I 建立了两个命题：

其一，厂家随附的 RSF 表源自 1969 年电离规文献，不可溯源；在本机实测中，其与真实灵敏度的偏差为 0.85–3.4 倍且方向不一，不存在全局修正因子。

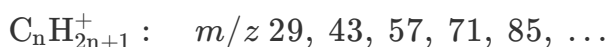
其二，以标准漏孔为锚的本机自校准可使 RGA 定量恢复可溯源性；其核心是以已知漏率的进样反推响应系数，固定积分窗口，定期复校。

但 Part I 的实验对象是五种永久气体，其电子轰击产物极为简单：惰性气体仅产生单电荷与少数多电荷离子， N_2 仅产生 N_2^+ 与少量 N^+ 。在这种情形下，“某气体的信号”几乎等价于“某气体的总量”，灵敏度虽不可移植，但**谱图的形状是稳定的**——它主要由同位素丰度决定，而同位素丰度是核性质，不随仪器改变。

有机分子不满足这个前提。

1.2 有机蒸气的额外自由度：解离通道的能级密度

以正十二烷为例。70 eV 电子轰击下， $C_{12}H_{26}$ 的主要产物为一系列碳氢碎片离子：



以及烯基系列的 $C_nH_{2n-1}^+$ (m/z 27、41、55...)。每一条通道都有各自的出现电位与能量依赖曲线。与双原子分子只有一条解离阈 ($N_2 \rightarrow N^+$ 为 24.3 eV) 不同，长链烷烃拥有**数十条阈值分布在 10–20 eV 区间的平行解离通道**。

这意味着：

1. **碎裂比不再是核性质，而是动力学结果**——它取决于各通道在有效电子能量分布下的竞争；
2. 电子能量分布的任何差异（标称值偏差、空间电荷引起的展宽、灯丝状态）都会在碎片比上被**放大**，因为竞争通道密集；
3. 当碎片能量相近时，微小扰动即可**改变主次顺序**——这正是本卷案例的核心现象。

Part I 的表 3-2 已经为此提供了第一个征兆：同一台仪器上， N^+/N_2^+ 实测 19.2% 对 NIST 13.8%， Ar^{2+}/Ar^+ 实测 17.9% 对 NIST 14.6%，两个高阈通道同向偏大。在双原子/单原子体系中，这表现为若干百分点的偏差；在有机体系中，同一机制将表现为主次易位。

2. 案例：正十二烷标准漏孔的谱图争议

2.1 事件与风险

客户在其真空系统上对正十二烷标准漏孔进行质谱采集，发现所得谱图与 NIST 标准谱库存在显著差异：NIST 谱中正十二烷以 m/z 57 为基峰、 m/z 43 次之；而实测谱中 m/z 43 强于 m/z 57。

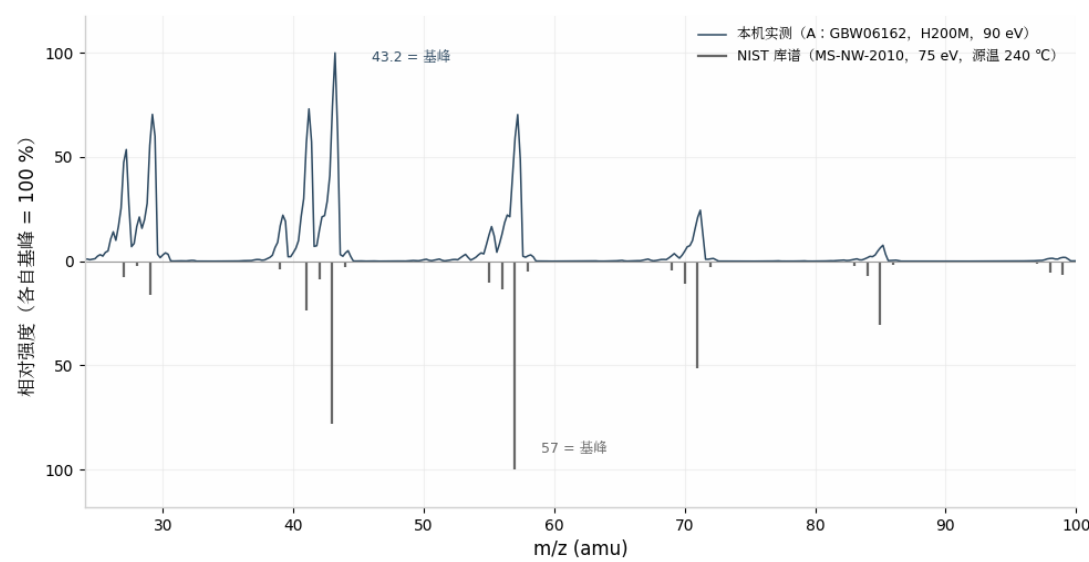
客户的推断是：介质中含有**异构十二烷**（分子式相同、结构不同的支化同分异构体）。

这一推断在工程上并非外行。异构十二烷与正十二烷：

性质	正十二烷	支化异构十二烷	是否可用常规手段区分
分子式	$C_{12}H_{26}$	$C_{12}H_{26}$	否
分子量	170.34	170.34	否（质谱母峰相同）
元素质量分数	C 84.61% / H 15.39%	C 84.61% / H 15.39%	否（元素分析完全失效）
沸点	约 216 °C	约 170–190 °C	是（但痕量时不可测）
色谱保留指数	1200	显著更低	是（需色谱）

关键在于第三行：**元素比例完全相同**。因此元素分析（C/H 测定）对异构体杂质完全无识别能力，这是它成为“最难察觉的杂质”的原因，也是客户担忧的合理之处。

风险等级：若介质确有问题，受影响的不是单支漏孔，而是**上百套已在客户系统运行的产品**——涉及召回、复检与信任损失。因此该事件必须查清，而非解释过去。



图P2-1 本机实测谱与NIST库谱对照（镜像图）。上方：本机实测（GBW06162，H200M，90 eV），基峰为 m/z 43.2；下方：NIST库谱（MS-NW-2010，75 eV，源温 240 °C），基峰为 m/z 57。两者的峰族位置一致，但强度关系乃至主次顺序不同；本机各峰整体右移 0.2 amu 亦清晰可见（详见 4.1 节）。

2.2 判据一：碎片方向（无需新实验）

在启动任何检测之前，可以先用一个方向性判据检验“异构体假设”是否自治。

支化烷烃的电子轰击断裂规律：断裂优先发生在支化位点，生成稳定的仲碳或叔碳正离子。对丁基碎片而言，叔丁基离子 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 尤为稳定，因此支化程度越高， m/z 57 (C_4H_9^+) 越强。

典型参照：异辛烷（2,2,4-三甲基戊烷）的 NIST 标准谱以 m/z 57 为基峰， m/z 43 仅约 20–30%。

由此得出判据：

若正十二烷中混有支化异构体，谱图应表现为 m/z 57 相对增强、43/57 比值下降。

而本次实测为 m/z 43 反超 57，方向与假设所预期的结果相反。

因此，仅就碎片方向而言，“异构体导致 43 反超”这一因果链不成立。

这一判据的价值在于：它不需任何新实验即可否掉一个假设，从而避免在错误前提下投入检测资源。它同时也说明了一个更一般的道理——**碎裂模式的方向性规律可以充当定性的证伪工具，即便它不能充当定量的测量工具。**

2.3 判据二：仪器参数（给出可验证的因果链）

客户现场的采集参数记录显示（仪器为 Pfeiffer QMG250，完整参数见附录表 P2-3b），灯丝发射电流设定为 **2000 μA** 。

四极杆残余气体分析仪的发射电流常用工作区间约为 100–1000 μA 。2000 μA 达到上限的 2–20 倍，将引入两类非线性效应：

1. **空间电荷效应：**离子源内离子密度过高，离子云自排斥改变不同质荷比离子的引出与传输效率，且该改变对强峰更为显著；
2. **检测器非线性：**作为最强峰的 m/z 57 率先进入电子倍增器的非线性响应区，增益下降而被压低。

两者的净效果都是：**压低最强峰、抬高次强峰的相对地位——恰好产生“43 反超 57”的观测结果。**

与判据一不同，这条判据给出了完整的因果链，且可在数分钟内通过复测验证。

3. 受控对照实验

3.1 设计：控制变量

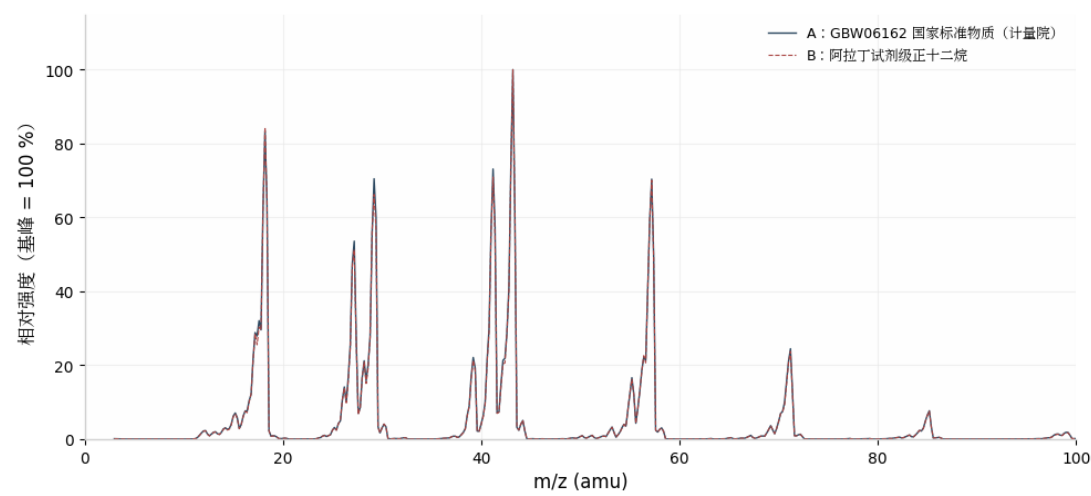
两条判据虽然有力，但都属于“排除性论证”。要给出正面结论，需要一次受控对照：用一瓶**成分无可争议**的正十二烷，在同一台仪器、同一套参数下测一遍。

- **对照组 (A)**：中国计量科学研究院有证标准物质 GBW06162，正十二烷纯度与碳氢含量标准物质，纯度认定值 99.5%，扩展不确定度 $U = 0.3\%$ ($k = 2$)，定值方法为质量平衡法与差示扫描量热法 (DSC) 双路定值，量值溯源至 SI 质量单位。规格 1 mL 安瓿瓶，一次性使用，最小取样量 0.1 mL。
- **被测组 (B)**：国产试剂级正十二烷（阿拉丁，CAS 112-40-3，标称 $\geq 99\%$ ），即日常产品所用介质。

两组分别制成十二烷标准漏孔，接入同一套真空测试台架，在同一台四极杆 RGA（Inficon Transpector 2 H200M，完整采集条件见附录表 P2-3a）上以相同参数采集全谱（0–100 amu，步进 0.2 amu，每谱 486 点）。

唯一变量是介质来源，其余条件全部锁死。

3.2 结果：两张谱图几乎重合

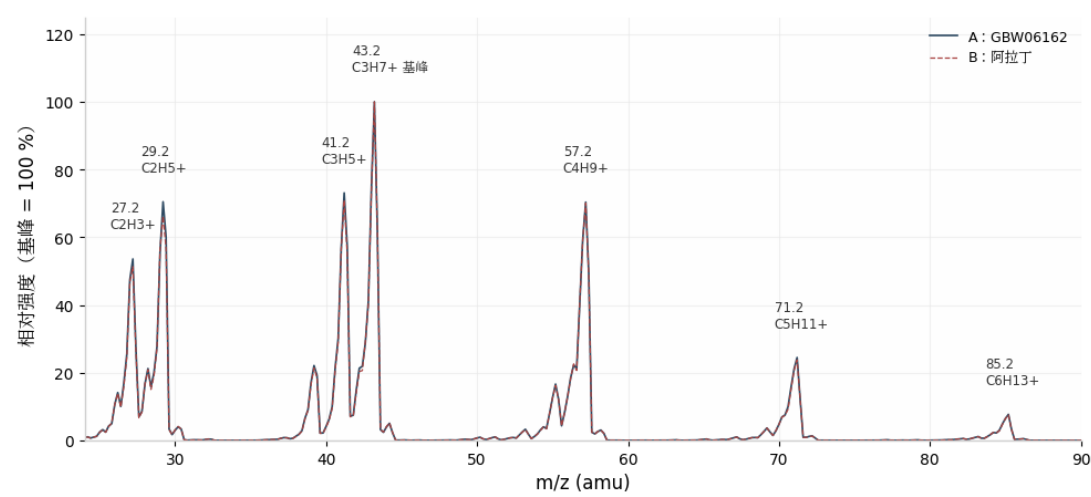


图P2-3 两组介质全谱叠加（0–100 amu，各 486 点，基峰归一）。两条谱线几乎完全重合，Pearson 相关系数 $r = 0.99968$ 。

逐点吻合度（486 个数据点）：Pearson 相关系数 $r = 0.99968$ ；以基峰归一后的逐点平均差异 **0.21%**。

主要碎片相对强度对照（以各自基峰为 100%）：

m/z	归属	A 计量院标准物质	B 阿拉丁试剂	差值（百分点）
18.2	H ₂ O（系统本底）	83.4	84.4	+1.0
27.2	C ₂ H ₃ ⁺	53.6	51.3	-2.3
29.2	C ₂ H ₅ ⁺	70.5	66.2	-4.3
41.2	C ₃ H ₅ ⁺	73.1	70.9	-2.2
43.2	C ₃ H ₇ ⁺ （基峰）	100.0	100.0	—
57.2	C ₄ H ₉ ⁺	70.4	70.0	-0.3
71.2	C ₅ H ₁₁ ⁺	24.5	23.8	-0.7
85.2	C ₆ H ₁₃ ⁺	7.7	7.5	-0.2

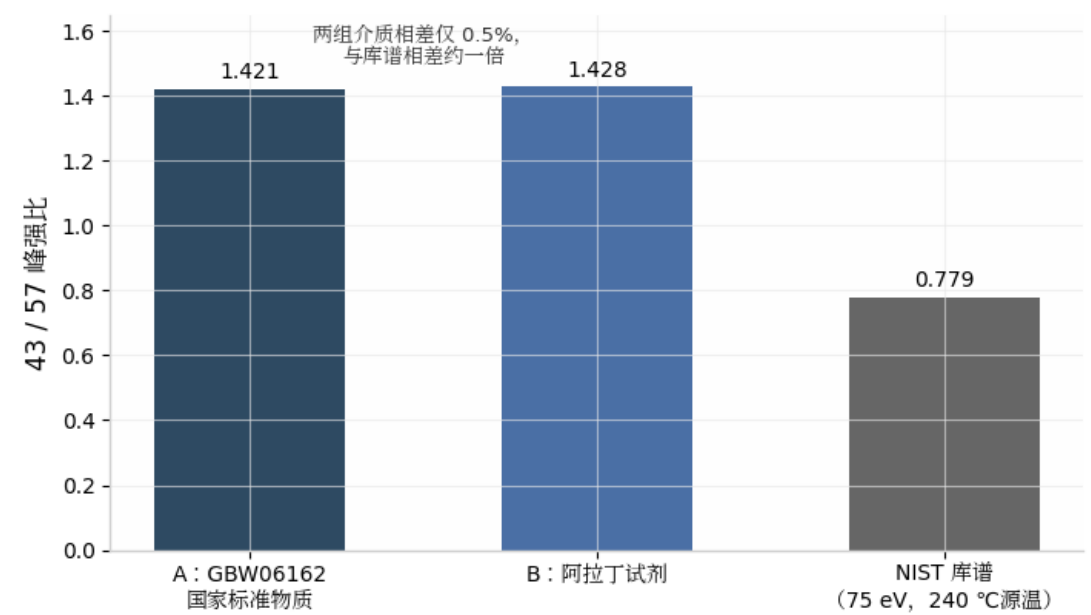


图P2-4 主要碎片区放大 (24–90 amu) 与峰归属。两组介质在全部七个主要碎片上的相对强度一致；注意全部峰位均落在 X.2 处，即质量轴存在 +0.2 amu 系统偏移（详见 4.1 节）。

关键比值：

比值	A 计量院	B 阿拉丁	NIST 标准谱
43 / 57	1.421	1.428	0.78 ^[注1]

两组之差仅 0.5%，而两者与 NIST 库谱的偏差均超过 80%（1.42 对 0.78）。



图P2-5 43/57 峰强比三方对照。两组介质之比相差仅 0.5%，而与 NIST 库谱（0.78）相差约一倍——争议指标上的分歧完全来自仪器条件，与介质来源无关。

3.3 结论

国家标准物质——一瓶纯度经国家级机构定值、成分无可争议的正十二烷——在这台仪器上同样呈现 43 高于 57，且比值与被测样品仅差 0.5%。

因此：

43/57 的偏离与介质来源无关、与纯度等级无关、与异构体无关，它来源于**仪器条件**。被测介质无异常。

这一结论同时完成了对 2.1 节风险的处置：上百套在役介质无需召回或复检。

4. 两个附带发现

4.1 质量轴整体偏移 +0.2 amu

全部碎片峰均出现在 m/z 的 X.2 位置 (43.2、57.2、71.2、85.2、27.2、29.2...)，无一落在整数位。这表明质量轴存在 **+0.2 amu 的系统性偏移**，即仪器未完成质量校准。

其影响有二：其一，直接降低谱图与库谱比对时的可比性；其二，在设定积分窗口时，固定宽度的窗口可能部分切掉真实峰位，引入与峰形相关的系统误差。建议在定量工作前以标准调谐气（如 PFTBA）完成质量轴校准。

4.2 水本底达基峰的 84%

m/z 18 (H_2O) 的相对强度达 83–84%。两个样品一致，指向真空系统自身的水汽本底（烘烤不充分或管路吸附），而非样品带水。

值得注意的量级：水峰与主组分碎片同量级，意味着在本底扣除前，任何涉及 m/z 17、18 的判据都不可靠；同时也印证 Part I 6.2.1 节“差分扣本底是不可选项”的结论。

5. 机理解释与待补实验

5.1 与 Part I 的统一解释

Part I 第 3.3.1 节提出一条可证伪假设：本机离子源的有效电子能量分布较标准谱库条件偏高或展宽，使高阈通道份额系统性抬高。其证据是 N^+/N_2^+ 与 Ar^{2+}/Ar^+ 两个高阈通道同向偏大。

本卷的现象可以纳入同一框架：

体系	高阈通道	NIST 参考	本机实测	方向
N_2	N^+/N_2^+ (阈值 24.3 eV)	13.8%	19.2%	偏大
Ar	Ar^{2+}/Ar^+ (出现电位 43.5 eV)	14.6%	17.9%	偏大
$C_{12}H_{26}$	$C_3H_7^+(43)/C_4H_9^+(57)$	0.78 ^[注1]	1.42	主次易位

三个体系、三个不同的能量门槛，偏差方向一致，且**随通道能级数增加而放大**——有机分子拥有数十条平行解离通道，放大效应最显著，最终表现为主次易位而非比例偏移。

这为 Part I 的假设提供了跨体系的独立支持，也解释了为什么"指纹"在有机体系中尤其不可靠。

值得记录的一个事实是：本次对照实验所用台架的电子能量设定为 **90 eV**，高于 NIST 库谱的标称 70 eV。电子能量升高使深断键（生成更小碎片）通道的份额上升， m/z 43 相对 m/z 57 增强正是这一方向的预期结果——本机观测到的主次易位，与"有效电子能量偏高"的假设在标称值层面就已经定性一致。当然，标称值偏高只是候选机制之一，它与"能量分布展宽""空间电荷"无法仅凭单点数据区分，这正是 5.2 节梯度实验要回答的问题。

5.2 【待补】判据性实验：发射电流梯度

上述解释虽自洽，但目前的实证基础是**单一参数点**。要把它从"自洽解释"提升为"被验证的机制"，需要一条梯度曲线：

梯度实验应在本机（H200M）上执行，以本机当前工作点为锚：

发射电流 (μA)	100	200	500	1000	本机工作点【待补】
43/57 比值	【待补】	【待补】	【待补】	【待补】	1.42

并建议增加第二个正交扫描——电子能量 70 / 80 / 90 eV 三点（发射电流固定于本机工作点），用于区分"能量均值偏移"与"空间电荷展宽"两个候选机制。

预期：若机制成立，43/57 应随发射电流（或电子能量）单调变化，并在低电流、70 eV 端趋近 NIST 库谱的 0.78。客户仪器（QMG250，2000 μA）同样观测到 43 高于 57，与该趋势定性一致，但其参数体系与本机不同，不并入同一曲线。

该项实验成本极低（一次参数扫描，数小时内可完成），但判据价值极高：

- 若曲线成立 → 机制被证实，本卷结论从"排除性"升级为"机制性"；
- 若曲线平坦 → 主因应转向离子源温度或传输条件，需另行设计实验。

建议优先完成此实验后再定稿。 同样地，Part I 若补做该梯度实验，可一并回应"单一参数集"的审稿质疑。

6. 本卷结论

1. **在有机蒸气体系中，不可移植的不只是绝对灵敏度，而是碎裂比本身。** RGA 的"指纹"只能用于判断峰的位置与簇形，其强度关系不具备跨仪器、跨条件的可比性。这意味着：凡以峰强比匹配库谱作为定性依据的做法，在有机体系中都可能给出错误结论——包括"检出杂质"这种肯定性判断。
2. **异构体假设在本案中方向判据否认。** 支化异构体应使 m/z 57 增强，实测为 43 增强，方向相反。方向性规律虽不能定量，却可充当有效的证伪工具——这在缺乏判据性实验的早期阶段尤其宝贵。
3. **受控对照实验是处置此类争议的标准动作。** 以有证标准物质在同一条件下平行测试，可将"介质问题"与"仪器问题"在一天内分清。本卷中，0.9997 的吻合度使结论无需依赖任何解释性论证。
4. **RSF 的概念在有机蒸气中近乎失效。** Part I 指出 RSF 是"气体×仪器×参数×日期"的四元函数；本卷进一步表明，在有机体系中连"气体的碎裂模式"这一元都不是常数。因此有机蒸气的定量不能沿用"单一 RSF × 主峰信号"的框架，而必须采用**本机参考指纹 + 固定条件 + 定期复校**的模式，且参考指纹应记录**全谱**而非单一比值。

7. 与 Part I 的关系

	Part I (永久气体)	Part II (有机蒸气)
不可移植的层次	绝对灵敏度	绝对灵敏度 + 碎裂比
主要误差机制	探测器增益、四极杆传输	离子源有效电子能量 (解离通道竞争)
判据	本机实测 vs 厂家表 (0.85–3.4×)	碎片方向 + 受控对照 (r = 0.9997)
校准范式	本机 RSF 自校准	本机全谱参考指纹 (单一比值不足)
锚	标准漏孔 (已知漏率)	标准漏孔 + 有证标准物质

两卷合起来覆盖 RGA 定量的两类对象，并给出同一个方法学内核：**以可溯源的标准器，在用户自己的仪器与条件下，建立参考；不信任任何外部标称值。**

附录：本卷数据表

表 P2-1 两份谱图数据文件

样品	数据文件	点数	扫描范围
A 计量院标准物质 GBW06162	中国计量科学研究院样品数据.xlsx	486	0–100 amu
B 阿拉丁正十二烷	阿拉丁样品数据.xlsx	486	0–100 amu

表 P2-2 吻合度统计

统计量	数值
Pearson 相关系数 r	0.99968
逐点平均差异（基峰归一）	0.21%
逐点最大差异	6.2%（低质量本底区）
43/57 比值之差	0.5%

表 P2-3a 本机采集条件（本卷全部谱图数据的来源）

项目	数值
仪器型号	Inficon Transpector 2 H200M
电子能量	90 eV
倍增器电压	1000 V
聚焦电压	27 V
离子能量	10 eV
扫描范围 / 步长	0–100 amu（有效数据 3–100 amu） / 0.2 amu，486 点
环境条件	23.5 °C，相对湿度 66%
发射电流	【待补】
离子源温度	【待补】
进样压力	【待补】

表 P2-3b 客户仪器参数（争议背景，仅为客户报告值，非本卷数据来源）

项目	数值
仪器型号	Pfeiffer QMG250

发射电流	2000 μ A
电子能量	70 eV
阳极电压	250 V
聚焦电压	10 V
离子能量	8 eV (8000 meV)
驻留时间 (dwell)	32 ms

说明：本卷曾将两台仪器的参数混录于一表（客户 QMG250 的 70 eV / 2000 μ A 与本机 H200M 的 90 eV 台架条件），本次修订已拆分——采集条件必须与数据来源一一对应，这正是 Part I 6.2.3 节“窗口与条件须随 RSF 一同发布”所强调的同一条纪律。表 P2-3a 中的空缺项须在定稿前补齐，否则本卷数据无法被第三方复现。两台仪器在各自不同的参数体系下均观测到 43 高于 57，这一现象的跨仪器一致性本身即支持“差异源于仪器条件”的结论，但也提示：单点参数不足以唯一确定机制，须以 5.2 节的梯度实验收口。

注释

[注1] NIST 谱库正十二烷电子轰击质谱 (MS-NW-2010, 75 eV, 源温 240 °C, reservoir 进样) : m/z 43 相对强度 77.9、m/z 57 为基峰 100, 故 $43/57 = 0.78$ 。谱图经 NIST Chemistry WebBook (CAS 112-40-3) 及其镜像站点核对。库谱采集条件 (GC-MS、标准离子源几何、240 °C源温) 与 RGA 直进样条件完全不同源, 其数值仅作定性参照, 不可作跨仪器判定依据——这正是本卷的主题。