

RGA 五组分混合气定量方法研究：RSF 反推、工况稳健性与取样几何效应

作者：刘宁 | 上海睿米仪器仪表有限公司 (RealMeter Instruments)

摘要

四极质谱残余气体分析仪 (RGA) 输出的离子流强度不等于气体含量，两者之间需要相对灵敏度因子 (RSF) 换算；而 RSF 因设备而异、随工况漂移，是 RGA 定量链条中最不确定的一环。本文整合三轮实验：第一轮以 He、N₂、Ar、Kr、Xe 各约 20% 的混合气（氙为富集 ¹³²Xe，下称 132 混合气）经漏孔渗入为对象，用两批次样品与配套本底反推了 Inficon Transpector 2 H200M 的实测 RSF，并对气体配比做了验证；第二轮以同一比例的混合气经漏孔渗入，通过“同一漏孔反复开关”“两漏孔切换”“关闭并重启离子源灯丝”三次实验，考察测量条件对定量结果的影响；第三轮专门考察取样几何——同一对漏孔分别接近源口/近泵口（实验四），以及同一只漏孔经三通阀组切换上/下进气口（实验五）。

结果表明：以 Ar 为基准、含同位素丰度修正的 RSF 在同一工况下具备良好的可复现性——研究一两批次独立反推的差异不超过 2.5%（Ar 通道最大），研究二同一轮内三次实验的交叉偏差约 6%（最大 6.1%）；两批次混合气经实测 RSF 校正后的配比与给定值偏差不超过 ±0.17%；两漏孔漏率差异只改变信号绝对量级（约 1%~4%），不改变组分比例关系；离子源灯丝的开关循环对本底结构影响很小（净信号偏差总体在 5% 以内），但伴随约 2%~4% 的灵敏度小幅漂移。

第三轮则给出了量级完全不同的结果：同一股气流仅因进气位置不同，净信号差 1.22~1.74 倍（重气体饱和于约 1.5~1.75），比值随平均热速率单调上升、随质量趋于饱和；以 Ar 为基准的 RSF 同样随接法改变（He 上/下口差约 18%，Kr 反向差约 10%）——取样几何是比漏率、灯丝扰动大一个数量级以上的系统因素，是定量测量必须最先固定的条件。He 的 RSF 显著高于其他气体，且对取值口径与进气位置双重敏感，其绝对定量须每次现场标定。

关键词：残余气体分析；四极质谱；相对灵敏度因子；同位素丰度修正；漏孔；离子源灯丝；取样几何；进气位置效应

1 引言

在真空工艺、半导体设备、特气输送等场景中，残余气体分析仪是判断“腔体里现在有什么气体、各占多少”的常规手段。它把气体电离、按质荷比分离，最终给出一条 m/z -强度谱。工程上常见的误用，是直接把某个峰的高度当作该气体的含量——这在物理上并不成立。

原因有三层：其一，不同气体的电离效率、在四极杆中的传输效率并不相同，同一分压下给出的信号可以相差数倍；其二，真空腔本身有本底（残留水汽、漏入空气等），测到的信号是样品与背景的叠加；其三，同一种元素的不同同位素会分裂成多个峰，只取主峰会丢掉其余同位素的贡献。

把上述三层逐一修正，才能从谱图回到含量。第一、三层的修正共同收敛为一个参数——相对灵敏度因子（RSF）。但 RSF 并非普适常数：它由具体这台仪器的离子源状态、四极杆传输特性、检测器增益共同决定，厂家给出的通用灵敏度表往往与实际相差数倍。值得注意的是，主流厂家 RSF 表的早期来源可溯源至数十年前的电离规（而非质谱计）数据，经跨型号复用沿用至今，表值与具体仪器响应的偏差可能是结构性的。这一判断与近期文献一致：Daresbury 实验室对 11 台同型号 RGA 的比对发现灵敏度系数逐台不可移植 [7]；Marshall 等人进一步系统证明了灵敏度系数的不可移植性与现场校准的必要性 [9]。

更完整的图景是：一次可复现的 RGA 定量测量依赖五个变量——气体、仪器个体、运行参数、日期、安装几何。前四元决定仪器响应；第五元（几何）在一阶近似下以独立因子相乘——几何不改变 RSF 的定义，但改变被测分压本身的定义。本文三轮实验恰好构成对这一框架的逐级检验：第一轮标定仪器响应，第二轮检验参数与工况维的稳健性，第三轮直接测量几何效应。

全文实验编号如下：研究一为配比验证与 RSF 反推；研究二含实验一（同漏孔重复）、实验二（两漏孔切换）、实验三（灯丝开关）；研究三含实验四（两漏孔异位接法）、实验五（同一漏孔三通切换）。下文行文固定使用“研究 n / 实验 n ”。

2 测量原理与数据处理方法

2.1 从离子流到分压

四极质谱仪的工作原理可概括为：气体分子被电子轰击电离，不同 m/z 的离子在四极电场中按质量依次通过，检测器记录每种 m/z 的离子流。因此谱图的横轴是 m/z （单位 amu），纵轴是离子流强度（记为 Y ，单位 A）。 Y 是“探测到的信号量”，不是分压。要把 Y 换算为分压，必须乘以该气体在这台仪器上的 RSF：

$$\text{真实分压} = Y_{\text{净}} \times \text{RSF}$$

RSF 越大，说明同等分压下该气体给出的信号越弱（电离效率低或传输损耗大），需要乘一个更大的系数才能还原；RSF 越小则相反。

本文全部测量在分子流条件下进行（混合气经漏孔渗入，腔内处于高真空）。需要补充的是（研究三将展开）：上式隐含“被测分压唯一存在”的前提。分子流态下腔内沿“源（进气口）→汇（泵口）”存在数密度梯度，RGA 接在不同位置测到的并不是同一个分压。完整写法是： $Y_{\text{净}} = \text{几何因子} \times \text{仪器响应} \times \text{真实供气}$ ——几何因子是安装的属性，仪器响应是仪器个体的属性，两者分别标定。

2.2 扣除本底

本底指关闭样品气、在同样真空条件下测到的谱。样品谱与本底谱的关系是简单的叠加，因此：

$$Y_{\text{净}}(m/z) = Y_{\text{样品}}(m/z) - Y_{\text{本底}}(m/z)$$

实际操作中采用积分窗口而非逐点相减：在每个气体主峰附近划定 m/z 区间，分别求样品与本底在该区间的面积后相减。本工作使用的窗口为：He 3.6–4.6、 N_2 27.6–28.6、Ar 39.6–40.6、Kr 78.0–86.6（整簇同位素）、Xe 128.0–136.6（整簇同位素）。

扣本底的必要性在本工作的数据中体现得很直接：研究一的 N_2 本底为 6.50×10^{-7} A，与样品信号 1.10×10^{-6} A 处于同一量级，不扣除则 N_2 的结果会被系统性抬高；而 Kr、Xe 的本底仅 10^{-9} 量级，扣除前后变化很小。这说明本底对不同气体的影响并不均衡，必须逐气体处理。

2.3 峰强度的取值口径

同一个峰，可以用”峰高”（窗口内最大强度）或”峰面积”（窗口内积分）来表征，两者相差约 3 倍，且该倍数随气体不同（实测第一批次面积/峰高比：He 3.15、Ar 3.48）——根源是四极杆质量分辨下峰宽随 m/z 变化。因此口径切换会改变气体间的相对权重（同一组数据改用峰高表征时，He 相对 Ar 的权重上升约 10%）。本文三轮工作分别采用了两种口径：研究一用面积积分（对整簇同位素求和），研究二与研究三用峰高（目标质量数 ± 0.2 amu 内取最大值）。**标定与使用必须使用同一口径，跨口径比较须先换算。**

此外，五个监测峰位（ m/z 4、28、40、84、132）处未观察到来自双电荷离子或碎片峰的干扰。源谱中确实存在 m/z 14、20、42、66 的较强峰（量级 10^{-8} A），其峰位分别与 N_2^{2+} 、 Ar^{2+} 、 Kr^{2+} 、 Xe^{2+} 一致，与监测峰不重叠，不影响本工作的取值。

2.4 同位素丰度修正

当监测峰只是某元素的一个同位素时，该峰只代表元素总量的一部分。此时需要用”监测峰丰度” a 对它做修正，把有效分压比写作组分比 C 与丰度 a 的乘积 $C \times a$ 。

这一步在本工作中不可省略。以 Kr 为例，天然氪中 ^{84}Kr 约占 57%，若不做修正，Kr 的 RSF 会由约 1.15 被高估至约 2.0，偏差超过 70%。同理，本工作使用的 132 混合气中，氙为富集 ^{132}Xe ，其丰度由气源规格给定（报告值 94.421%），是配制前即已知的前提条件。在该前提下， m/z 132 峰必然显著高于天然丰度时的预期，属已知配比的必然结果；数据处理中直接按给定丰度计入修正即可，无需另行解释。

三轮工作使用的丰度取值如下（表 1）：

表 1 监测峰丰度取值

监测峰	丰度 a	来源
Xe-132	94.42%	提纯富集，气源规格给定 (报告值 94.421%)
Kr-84	56.99%	天然丰度 [2] (修正取值；气源报告值 56.564%，两者相差 0.43 个百分点、相对约 0.75%，计入 Kr 通道不确定度)
Ar-40	99.96%	天然丰度 [2]
He-4	≈100%	天然丰度 [2]
N ₂ -28	99.27%	¹⁴ N ¹⁴ N 天然丰度 [2]

需要说明：Kr-84 的丰度修正统一采用天然丰度 56.99%；气源报告值（56.564%）与本文实测值（56.02%，见 § 3.3）均与之接近但不相同，三者的差异（<0.75%）作为 Kr 通道的不确定度分量处理，不影响任何结论的方向。

2.5 RSF 的定义与基准无关性

设第 i 种气体的净信号为 S(i) (≡ Y_净(i))、组分为 C(i)、监测峰丰度为 a(i)。在” 各组分有效分压比等于组分比” 的假设下（该假设来自混合气标称等分配比，见 § 3.1），有：

单位分压响应 $R(i) = S(i) / [C(i) \times a(i)]$

$RSF(i) = R(\text{参考气体}) / R(i)$

本文三轮工作分别以 N₂ 和 Ar 作为参考气体（参考气体的 RSF 定义为 1）。需要强调的是，基准的选择不改变任何定量结论。以 Ar 基准为例：

$$RSF_{Ar(g)} = Y_{净}(Ar) / Y_{净}(g)$$

$$Y_{净}(g) \times RSF_{Ar(g)} = Y_{净}(Ar) \text{ (常数)}$$

也就是说，换基准后五种气体校正后的数值仍然彼此相等，占比计算结果完全不变。

§ 3.6 用实测数据验证了这一结论。

必须明确：上述流程反演的 RSF 是”表观 RSF”。混合气各组分摩尔比相等，但漏孔在分子流态下各组分流量 $\propto C_i/\sqrt{m_i}$ ，腔内稳态分压还受泵组对各气体有效抽速差异的影响——因此反演结果除仪器灵敏度外，还吸收了漏孔流导 ($\propto 1/\sqrt{m}$) 与差分抽速因子。其成立条件是”标定链路和使用链路一致”（同一漏孔类型、同一腔体、同一泵组工况）。表观 RSF 与厂家灵敏度表（纯仪器量）不是同一物理量，两者的倍数差异不能直接全部归因于仪器偏差；但作为工程标定量，表观 RSF 是自洽且够用的。全文”实测 RSF”均指表观 RSF。

3 研究一：132 混合气的配比验证与 RSF 反推

3.1 样品与数据

实验对象为 132 混合气（“132”得名于氙富集同位素 ^{132}Xe 的监测峰位），标称配比 $\text{He} : \text{N}_2 : \text{Ar} : \text{Kr} : \text{Xe} = 1 : 1 : 1 : 1 : 1$ 。气源方给出的实际占比为：第一批 He 19.96%、 N_2 20.07%、 Ar 19.95%、 Kr 19.93%、 Xe 20.09%；第二批 He 20.00%、 N_2 19.96%、 Ar 19.97%、 Kr 19.97%、 Xe 20.10%。两批总和均为 100%。

测量使用 Inficon Transpector 2 H200M [1]，混合气经漏孔渗入。数据为四个 xlsx 文件 [3]：两批次混气样品谱与两批次配套本底谱，全部覆盖 m/z 0.6–150，步长 0.2 amu。样品谱信号量级为 10^{-7} A，本底谱各通道在 10^{-9} ~ 10^{-7} A 之间（ N_2 通道最高）。

本轮采集时离子源发射电流（Emission Current）为 2000 μA ，两批次在同一设定下完成；除发射电流外，其余离子源参数与研究二相同（见 § 4.1）。研究一与研究二/三的发射电流不同（2000 μA vs 1000 μA ），跨研究比较 RSF 绝对值时须注意这一点（见 § 4.5 末与附录四）。

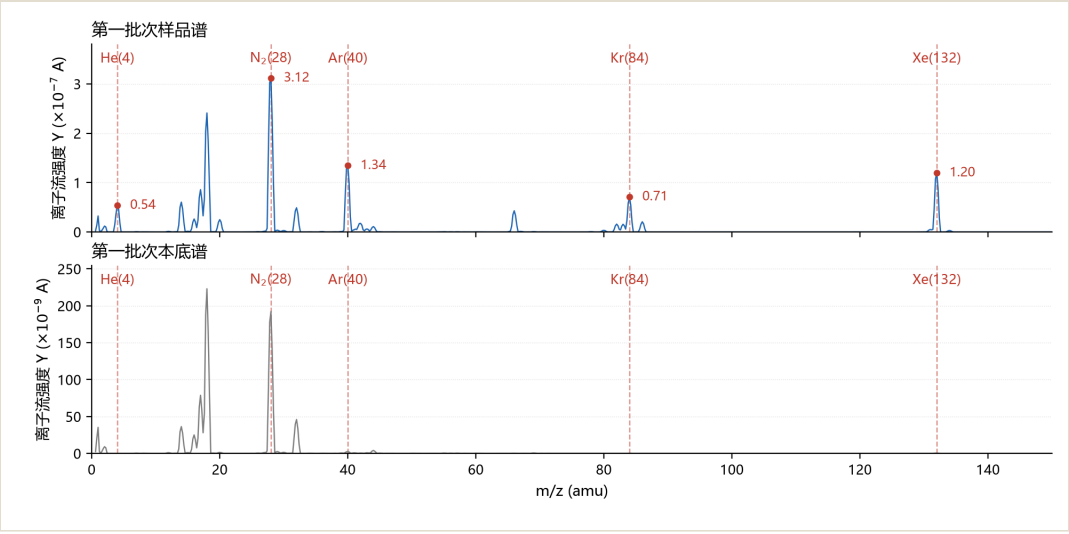


图 1 第一批次样品谱（上）与本底谱（下）（m/z 0–150，纵轴为实际离子流强度；虚线为五组分监测峰位置）

3.2 扣除本底后的净信号

按 § 2.2 的积分窗口法处理，两批次的净信号如表 2（单位：A）：

表 2 研究一净信号（面积积分口径）

气体	m/z 窗口	第一批样品	第一批本底	Y_净（第一批）	Y_净（第二批）
He	3.6–4.6	1.696×10^{-7}	9.782×10^{-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}	8.593×10^{-9}	4.591×10^{-7}	4.482×10^{-7}
Kr	78.0–86.6	4.066×10^{-7}	2.255×10^{-9}	4.043×10^{-7}	3.907×10^{-7}
Xe	128.0–136.6	4.209×10^{-7}	1.658×10^{-9}	4.193×10^{-7}	4.074×10^{-7}

两批次净信号量级一致（相差 2%~5%）。未校正时五气体的信号占比明显不是各 20%——He 仅约 9%，N₂、Ar、Kr、Xe 在 21%~24% 之间——这正是电离效率差异的直接体现，也是必须引入 RSF 的原因（图 2）。

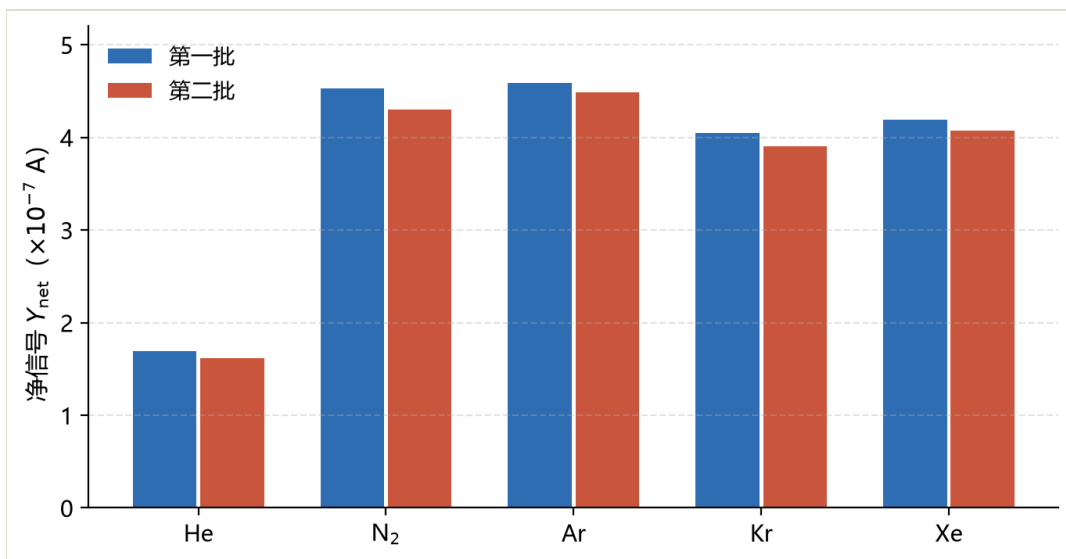


图 2 两批次五组分净信号对比（面积积分口径，由原始谱图数据计算）

3.3 同位素丰度：一项独立于 RSF 的自检

在反推 RSF 之前，可以先做一项不依赖任何 RSF 假设的检验。同一元素各同位素的 RSF 近似相等，因此把同一元素所有同位素峰的强度归一化后，得到的比例应近似等于该元素内部的同位素丰度。这一检验只用到了”同位素之间”的信号比，不涉及跨元素换算；其绝对精度受四极杆质量歧视限制（本工作约 $\pm 1\%$ ）。

Kr 簇的实测结果如表 3（I_{peak} 取 ± 0.2 amu 窗口内最大值）：

表 3 Kr 同位素簇占比

Kr 同位素	m/z	第一批 I _{peak} (A)	第一批占比	第二批占比	报告 atom%	偏差（第一批）
Kr-78	78	5.267×10^{-10}	0.417%	0.413%	0.335%	+0.082%
Kr-80	80	3.274×10^{-9}	2.591%	2.594%	2.209%	+0.382%
Kr-82	82	1.575×10^{-8}	12.463%	12.626%	11.302%	+1.161%
Kr-83	83	1.550×10^{-8}	12.269%	12.261%	11.869%	+0.400%
Kr-84	84	7.080×10^{-8}	56.024%	56.025%	56.564%	-0.540%
Kr-86	86	2.052×10^{-8}	16.236%	16.080%	17.721%	-1.485%

Xe 簇的实测结果如表 4：

表 4 Xe 同位素簇占比

Xe 同位素	m/z	第一批 I_peak (A)	第一批占比	第二批占比	报告 atom%	偏差（第一批）
Xe-124	124	0	0.000%	0.001%	0.001%	-0.001%
Xe-126	126	0	0.000%	0.000%	0.002%	-0.002%
Xe-128	128	4.775×10^{-12}	0.004%	0.004%	0.362%	-0.358%
Xe-129	129	1.006×10^{-11}	0.008%	0.009%	0.007%	+0.001%
Xe-130	130	1.383×10^{-10}	0.109%	0.114%	0.010%	+0.099%
Xe-131	131	4.804×10^{-9}	3.780%	3.749%	2.886%	+0.894%
Xe-132	132	1.192×10^{-7}	93.835%	93.831%	94.421%	-0.586%
Xe-134	134	2.875×10^{-9}	2.262%	2.289%	2.306%	-0.044%
Xe-136	136	2.315×10^{-12}	0.002%	0.002%	0.004%	-0.002%

主要结论有两点。第一，Kr-84 在 Kr 中的实测占比为 56.024%（第一批）与 56.025%（第二批），报告值 56.564%，偏差 0.54%，小于 0.6%；主峰占比在两批次间的重复性优于 0.01%。第二，Xe-132 在 Xe 中的实测占比为 93.835% 与 93.831%，报告值 94.421%，偏差约 -0.6%。低丰度同位素（Xe-124/126/136）在 RGA 上低于检测限而被记为 0%，Xe-128 实测 0.004%、报告 0.362%，反映的是四极质谱对低丰度弱峰的灵敏度不足，而非气源问题。

按”主峰 = 100%“归一化后，两批次的跨同位素比值同样稳定（表 5）：

表 5 同位素相对比值（主峰 = 100%）

比值	报告丰度	第一批实测	第二批实测
$^{82}\text{Kr} / ^{84}\text{Kr}$	19.98	22.25	22.54
$^{83}\text{Kr} / ^{84}\text{Kr}$	20.98	21.90	21.88
$^{86}\text{Kr} / ^{84}\text{Kr}$	31.33	28.98	28.70
$^{129}\text{Xe} / ^{132}\text{Xe}$	0.01	0.01	0.01
$^{131}\text{Xe} / ^{132}\text{Xe}$	3.06	4.03	4.00
$^{134}\text{Xe} / ^{132}\text{Xe}$	2.44	2.41	2.44

$^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ 两批次分别落在 2.41 与 2.44（报告 2.44），吻合良好； $^{82}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ 与 $^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$ 相对报告值的偏移为 $-7.5\%\sim+11.4\%$ ，属于四极质谱质量歧视的常见量级。

两批次的同位素分布一致，说明气源在配制环节执行了同一配方，批次之间没有成分出入。

3.4 实测 RSF 与厂家灵敏度表

以 N_2 为基准 ($\text{RSF}_{\text{N}_2} \equiv 1$)，用 § 3.2 的净信号按 § 2.5 公式反推，结果与厂家灵敏度表对比如表 6：

表 6 实测表观 RSF (N_2 基准) 与厂家灵敏度表

气体	厂家灵敏度表	第一批反推	第二批反推	两批平均 (推荐)	实测 / 厂家表
He	0.14	2.671	2.654	2.663	$19.0\times$
N_2	1.00	1.000	1.000	1.000	$1.0\times$
Ar	1.20	0.986	0.959	0.972	$0.8\times$
Kr	0.50	1.119	1.100	1.110	$2.2\times$
Xe	0.27	1.080	1.055	1.067	$4.0\times$

两批次独立反推的 RSF 差异均不超过 2.5%（Ar 通道最大，约 2.8%/复算约 2.2%），同工况重复性良好。与厂家表相比，差异从 0.8 倍（Ar）到 19.0 倍（He）不等。如 § 2.5 所述，该倍数同时包含仪器响应与输运/抽运因子（例如 He 的 $19.0\times$ 中约 $2.6\times$ 来自漏孔分子流流导 $\sqrt{(28/4)}$ ），不能全部归因于仪器偏差；但无论如何，厂家给出的通用灵敏度表不能直接用于这台 H200M 的定量，必须用自有仪器与自有样品现场反推（图 3）。这一结论与近期文献一致 [7][9]。

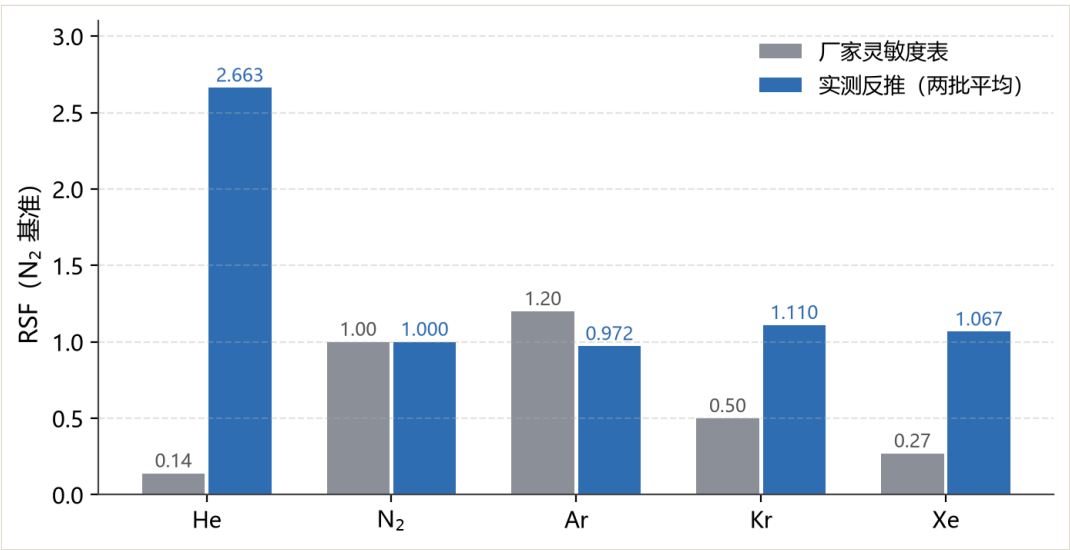


图 3 实测 RSF（N₂ 基准，两批平均）与厂家灵敏度表对比

3.5 校正后配比与给定配比的偏差

把两批平均 RSF 代入，按占比 = $Y_{\text{净}}(g) \times \text{RSF}(g) \div \sum[Y_{\text{净}}(g) \times \text{RSF}(g)] \times 100\%$ 计算，并与气源方给定的实际占比对比（表 7）：

表 7 校正后配比与给定配比

气体	第一批校正	第一批给定	偏差	第二批校正	第二批给定	偏差
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%

两批次所有气体的偏差都落在 $\pm 0.17\%$ 以内，最大两项为 Xe（第一批 -0.17% ）与 Ar（第二批 $+0.16\%$ ）。用实测 RSF 校正后，RGA 测得的配比与给定值一致。**需要说明本检验的性质：RSF 由两批平均信号反推，回算偏差小在很大程度上是构造的必然——它验证的是计算链路的自治性，不构成对准确度的独立验证。**独立验证需以单批反演的 RSF 回算另一批，或以独立标气复测，列入后续工作计划。需要单独提示的是 N_2 通道——本底中 m/z 28 的信号与样品处于同一量级（本底约为净信号的 1.4 倍，其他通道本底占比 $<2\%$ ），扣减后残差对净信号的贡献比其他通道高约两个量级，该通道的不确定度结构性地更高，应通过标准气体单独复核。

3.6 换基准的稳健性验证

为检验结论是否依赖基准选择，改用 Ar-40 为基准（ $RSF_{Ar} \equiv 1$ ）重新反推（表 8）：

表 8 Ar 基准反推（研究一）

气体	Y_净（第一批）	Y_净（第二批）	RSF_Ar（第一批）	RSF_Ar（第二批）	两批平均
He	1.695×10^{-7}	1.619×10^{-7}	2.7088	2.7685	2.7387
N_2	4.526×10^{-7}	4.298×10^{-7}	1.0142	1.0430	1.0286
Ar	4.591×10^{-7}	4.482×10^{-7}	1.0000	1.0000	1.0000
Kr	4.043×10^{-7}	3.907×10^{-7}	1.1353	1.1472	1.1413
Xe	4.193×10^{-7}	4.074×10^{-7}	1.0949	1.1004	1.0976

两套基准之间的换算关系为 $RSF_{Ar}(g) = RSF_{N_2}(g) \div RSF_{N_2}(Ar)$ 。以 He 为例： $2.6626 \div 0.9724 = 2.7382$ ，与表中两批平均 2.7387 一致。由 § 2.5 的推导可知，换基准后各气体校正值仍彼此相等，校正占比不变。

3.7 小结

研究一确认了三件事：这台 H200M 的实测表观 RSF 与厂家表相差 0.8~19.0 倍（含输运/抽运因子），不能套用通用值；用实测 RSF 校正后，两批次混合气的配比与给定值自治（ $\pm 0.17\%$ ）；同位素分布在两批次间高度一致，支持气源配制环节无出入的结论。

4 研究二：漏孔与灯丝工况对定量结果的影响

研究一回答的是”RSF 是多少”。但如果测量条件本身会改变 RSF，那么标定结果就只能在标定当时的条件下成立。研究二同样以漏孔为气源，通过漏孔的反复开关与切换、灯丝的关闭与重启，专门考察这一点。需要预先说明：研究二的两个漏孔接在腔体同一位置上——这是研究三判定位置效应时至关重要的对照基线。

4.1 实验设计

三次实验使用同一比例的混合气（He、N₂、Ar、Kr、Xe 各约 20%），经漏孔渗入 RGA，采集 m/z 0.6–150 全谱 [4]。差异在于漏孔对象与灯丝状态（表 9）：

表 9 研究二三次实验设计

对照项	实验一（同漏孔重复）	实验二（两漏孔切换，同位接法）	实验三（灯丝开关）
漏孔对象	011002 × 3 次	011002、011027 各 × 3 次	011002、011027 各 × 3 次
进气位置	同一位置	同一位置（关键对照条件）	同一位置
灯丝状态	常规测量流程	一直打开	每次测前关闭再开启
本底数据	单独采集	灯丝常开状态采集	每次测量前单独采集
监测峰	He 4 / N ₂ 28 / Ar 40 / Kr 84 / Xe 132	同左	同左
分析重点	设备单孔重复性	漏孔间一致性	灯丝开关对定量的影响

两只漏孔标称漏率相近；由 § 4.3 的实测数据，两者的信号差约 1.3%~4.0%，可视作”近似等漏率”的一对。三次实验的设备工作参数完全一致（表 10），这是数据可以横向对比的前提：

表 10 离子源工作参数（研究二/三统一）

参数	设定值	含义
Emission Current	1000 μ A	灯丝发射电流
Electron Energy	102 eV	电离电子能量
Focus	27 V	离子聚焦电压
Ion Energy	10000 meV	离子入射能量 (10 eV)
Sensitivity Mass Factor	1	质量数灵敏度因子
Sensitivity	7.9588×10^{-5}	设备灵敏度 (信号—分压换算系数, 单位见设备手册 [1])

数据处理链路统一为四步：峰位取值（目标质量数 ± 0.2 amu 内取最大值）→ 扣除本底 → 同位素丰度修正 → 以 Ar 为参考归一化计算 RSF。

4.2 实验一：单漏孔重复性

同一混气经 011002 漏孔渗入，漏孔反复开关共测量三次，本底单独采集。净信号如表 11（单位：A）：

表 11 实验一净信号（011002，三次重复）

气体	第一次	第二次	第三次
He (4)	1.591×10^{-8}	1.541×10^{-8}	1.542×10^{-8}
N ₂ (28)	1.017×10^{-7}	9.690×10^{-8}	9.320×10^{-8}
Ar (40)	1.019×10^{-7}	1.003×10^{-7}	9.838×10^{-8}
Kr (84)	5.055×10^{-8}	4.939×10^{-8}	4.841×10^{-8}
Xe (132)	8.626×10^{-8}	8.415×10^{-8}	8.272×10^{-8}

由净信号推算的 RSF（Ar = 1）：He 6.41~6.51、N₂ 1.00~1.05、Kr 1.15~1.16、Xe 1.12~1.13；He/Kr/Xe 三次偏差在 $\pm 1.5\%$ 以内，N₂ 约 $\pm 3\%$ 。数据同时呈现”首次偏高、逐次缓降”的一致趋势（多数气体约 3%~5%，N₂ 通道达 8.4%），与设备单孔重复测量稳定、可作为标定依据的结论相符。该趋势的可能来源有二：一是进样后腔体-管路

系统需要时间常数 $\tau = V/S_{\text{eff}}$ 量级的平衡时间，二是灯丝开启后离子源存在热稳态过程（两种归因均为推测，趋势本身可靠）；建议在采集前等待不少于 5 倍响应时间常数，或统一取稳定段数据（见建议 3）。

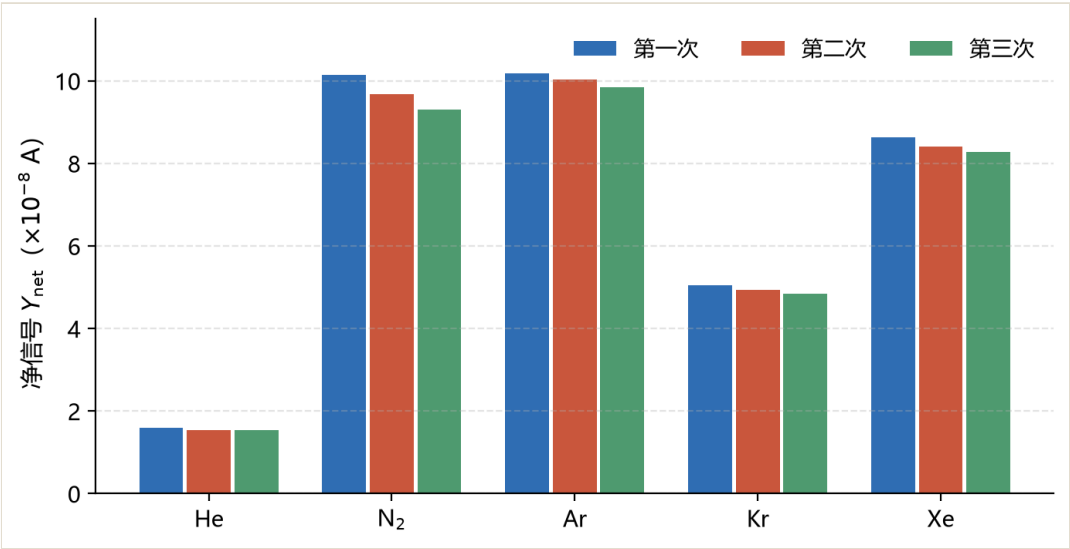


图 4 实验一：011002 漏孔三次重复测量的净信号（峰高口径，逐次呈现）

4.3 实验二：两漏孔一致性（同位接法）

离子源灯丝全程保持打开，011002 与 011027 两个漏孔在同一进气位置切换测量、各三次，本底在灯丝常开状态下采集。六次测量的净信号如表 12（单位：A）：

表 12 实验二净信号（两漏孔，同位接法）

气体	011002 第一次	011002 第二次	011002 第三次	011027 第一次	011027 第二次	011027 第三次
He (4)	1.672×10^{-8}	1.603×10^{-8}	1.572×10^{-8}	1.653×10^{-8}	1.570×10^{-8}	1.561×10^{-8}
N ₂ (28)	1.141×10^{-7}	1.034×10^{-7}	1.008×10^{-7}	1.056×10^{-7}	1.006×10^{-7}	9.985×10^{-8}
Ar (40)	1.105×10^{-7}	1.059×10^{-7}	1.055×10^{-7}	1.063×10^{-7}	1.043×10^{-7}	1.048×10^{-7}
Kr (84)	5.387×10^{-8}	5.115×10^{-8}	5.079×10^{-8}	5.182×10^{-8}	5.027×10^{-8}	5.030×10^{-8}
Xe (132)	9.281×10^{-8}	8.695×10^{-8}	8.579×10^{-8}	8.796×10^{-8}	8.503×10^{-8}	8.503×10^{-8}

三次均值的漏孔间比值为：He 1.013、N₂ 1.040、Ar 1.021、Kr 1.022、Xe 1.029。五种气体的比值高度接近，说明 011002 的信号整体略高约 1%~4%，差异来自漏率，而非某一组分的选择性渗透。两个漏孔各自独立标定的 RSF 互验一致（He 约 6.6、Kr 1.18、Xe 1.15），偏差小于 1%。六次测量同样呈”首次偏高、逐次缓降”趋势。

这一组比值（1.013~1.040）在研究三中具有判据地位：它标定了”同一对漏孔、同一位置”的差异带宽——漏率差只改变比值的高度，不改变其形态（五种气体等高）。若实验四中两漏孔换到不同位置后比值随气体系统性变化，则超出此带宽的部分只能归因于位置（见 § 5.1）。

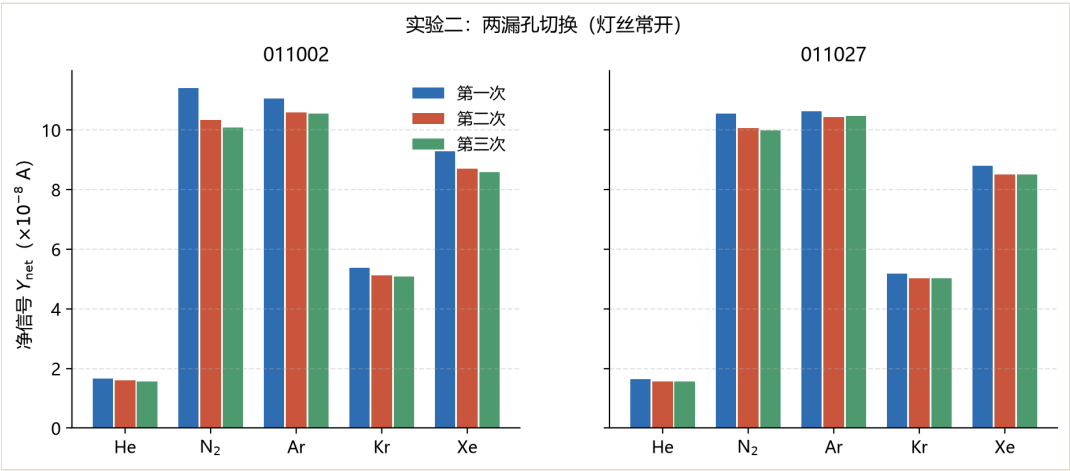


图 5 实验二：两漏孔各三次测量的净信号（灯丝常开，同一进气位置）

4.4 实验三：灯丝开关循环

实验三使用与实验二相同的混气与两个漏孔，但每次测量前先关闭离子源灯丝再重新开启，并在每次测量前单独采集本底。净信号如表 13（单位：A）：

表 13 实验三净信号（灯丝关闭后重新开启）

气体	011002 第一次	011002 第二次	011002 第三次	011027 第一次	011027 第二次	011027 第三次
He (4)	1.651×10^{-8}	1.604×10^{-8}	1.592×10^{-8}	1.684×10^{-8}	1.604×10^{-8}	1.577×10^{-8}
N ₂ (28)	1.082×10^{-7}	1.060×10^{-7}	1.050×10^{-7}	1.087×10^{-7}	1.060×10^{-7}	1.063×10^{-7}
Ar (40)	1.123×10^{-7}	1.083×10^{-7}	1.075×10^{-7}	1.132×10^{-7}	1.098×10^{-7}	1.088×10^{-7}
Kr (84)	5.362×10^{-8}	5.118×10^{-8}	5.100×10^{-8}	5.407×10^{-8}	5.196×10^{-8}	5.153×10^{-8}
Xe (132)	8.965×10^{-8}	8.621×10^{-8}	8.514×10^{-8}	9.117×10^{-8}	8.752×10^{-8}	8.685×10^{-8}

灯丝开关前后的本底对比如表 14（单位：A）：

表 14 灯丝开关前后本底对比

气体	实验二本底（灯丝常开）	实验三本底（开关后，6 次均值）	变化
He	5.1×10^{-11}	4.2×10^{-11}	量级不变
N ₂	1.61×10^{-7}	1.67×10^{-7}	+4%，量级不变
Ar	1.9×10^{-9}	1.9×10^{-9}	不变
Kr	1.2×10^{-10}	8.9×10^{-11}	略低，绝对量极小
Xe	2.0×10^{-10}	1.8×10^{-10}	略低，绝对量极小

本底结构未因开关灯丝而改变：量级完全保持，仅 Kr、Xe 略降（绝对量在 10^{-11} ~ 10^{-10} 量级，对结果无影响），N₂ 通道受残留空气影响上升 4%。

净信号与 RSF 的对比（表 15）：分漏孔看，011002 支各气体净信号比（实验三/实验二）为 0.98~1.02，011027 支为 1.02~1.05；两孔合并总体偏差在 5% 以内。

表 15 灯丝开关对净信号与 RSF 的影响

气体	净信号比（实验三/实验二，011002 支）	净信号比（011027 支）	RSF·实验二	RSF·实验三
He	1.00	1.02	6.60~6.65	6.77~6.83
N ₂	1.00	1.05	1.01~1.03	1.03
Ar	1.02	1.05	1.00（基准）	1.00（基准）
Kr	1.00	1.03	1.18	1.20
Xe	0.98~0.99	1.03	1.15~1.16	1.19~1.20

RSF 整体上移约 2%~4%（He 6.6 → 6.8），与实验之间的正常漂移处于同一量级。工程含义是明确的：灯丝开关不改变数据可用性，但开关后应等待信号稳定再测，并像实验三一样在每次测量前单独采集本底。

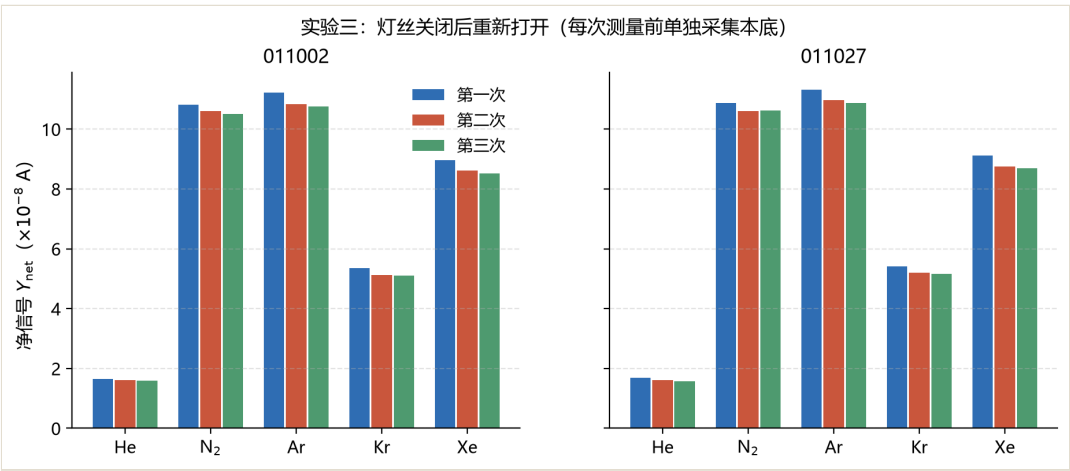


图 6 实验三：灯丝关闭后重新打开的净信号（每次测量前单独采集本底）

4.5 跨实验 RSF 交叉互验

把三次实验的 RSF 放在同一基准（Ar = 1）下比较（表 16）：

表 16 研究二跨实验 RSF（Ar = 1）

气体（监测峰）	实验一 RSF	实验二 RSF	实验三 RSF	最大偏差
He (m/z 4)	6.44	6.65	6.78	+5.3%
N ₂ (m/z 28)	1.03	1.01	1.03	-1.9%
Ar (m/z 40)	1.00	1.00	1.00	基准
Kr (m/z 84)	1.155	1.178	1.199	+3.8%
Xe (m/z 132)	1.126	1.154	1.195	+6.1%

跨实验最大交叉偏差约 6%（Xe 6.1%、He 5.3%），其余气体在 4% 以内。相对灵敏度的排序在所有实验中都保持一致：He 远高于其他气体，Kr 与 Xe 接近，N₂ 与 Ar 接近。就本研究的目的而言，RSF 在三次实验之间具备可复现性，可以作为该设备在相近工况下的定量修正参数。但请注意这一结论的边界：三次实验均在同一进气位置、同一发射电流（1000 μA）下完成——“RSF 可复现”在工况固定时成立；研究三将表明，位置一旦改变，RSF 的变化远超此处的 6%。

跨研究的 RSF 对照（须显式说明）：研究一在 2000 μA 发射电流、面积积分口径下反演的 He RSF（Ar 基准）为 2.74，而研究二/三在 1000 μA、峰高口径下为 6.4~6.8，相差约 2.4 倍；N₂/Kr/Xe 跨研究差异则仅 2%~6%。口径差异只能解释其中约 10%，主体差异与发射电流及离子源状态的系统性改变相关，He 通道对该改变异常敏感（可能涉及离子源饱和或空间电荷效应，其确切原因列为待查问题）。因此：**RSF 数值只在参数固定时有效，跨发射电流、跨口径的比较无效；本文不同研究的 RSF 绝对值不横向混用。**

4.6 小结

研究二得到三条结论：单漏孔三次重复的 RSF 偏差小（He/Kr/Xe ±1.5% 以内，N₂ 约 ±3%）；两漏孔同位切换时五气体信号比 1.013~1.040，差异纯来自漏率，未见组分选择性渗透；关闭并重启灯丝后本底量级不变、净信号总体偏差在 5% 以内，RSF 仅上移

约 2%~4%，离子源开关循环对定量结果影响很小。

5 研究三：进气位置效应——同一股气流，换个位置，信号差 1.2~1.75 倍

前两轮全部在同一进气位置完成，结论是”漏率与灯丝都只造成百分之几的扰动”。研究三考察此前从未隔离过的变量：进气位置。腔体有两个进气口——上口近 RGA 离子源（近源），下口近分子泵（近泵）。两轮递进实验：

- **实验四：**研究二的同一对漏孔（011002、011027，记为 1 号、2 号），1 号接下口（近泵）、2 号接上口（近源），灯丝常开，各测 3 次，每次紧跟独立本底段（共 6 段）；数据处理口径与研究二一致（ ± 0.2 amu 峰高，净信号 = 样品 - 配对本底）。
- **实验五：**同一只漏孔经三通 + 阀组切换，同一股气流分别从上口、下口进入，各测 3 次；每次测量连续扫描两遍取平均，配对 6 段本底（上口测量与下口测量分别配对其对应时段的本底）。漏率因素被实验设计直接排除——同一漏孔、同一气流，任何差异只能来自位置。三通两支路的流导差异未独立标定，假定其对称；切换后的平衡时间遵循建议 3。

5.1 实验四：同一对漏孔，仅接样位置不同

两漏孔各三次的净信号见图 7。以三次均值计，近源口（2 号）对近泵口（1 号）的净信号比值如表 17：

表 17 实验四净信号比值（近源/近泵，三次均值）

气体	He	N ₂	Ar	Kr	Xe
比值（2 号/1 号）	1.22	1.59	1.50	1.57	1.58

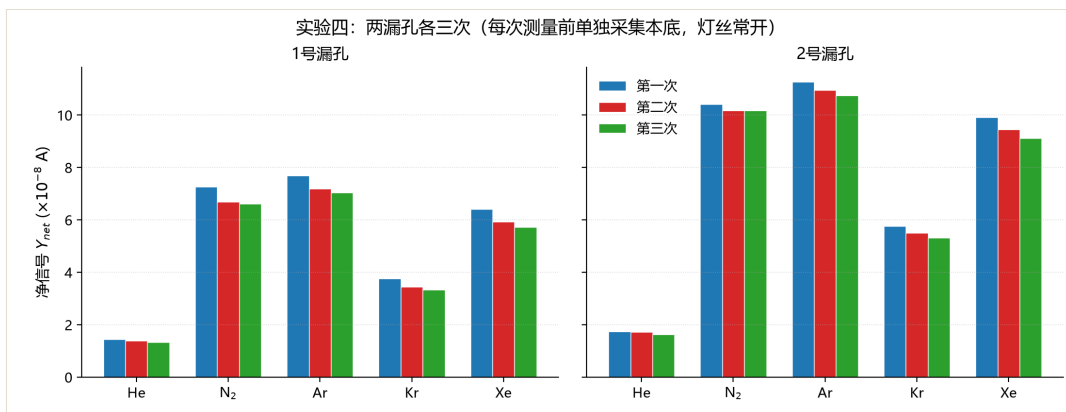


图7 实验四：两漏孔各三次净信号（1号近泵下口，2号近源上口；灯丝常开，逐次配对独立本底）

判据先行（§ 4.3）：若差异只是漏率不同，五气体比值应整体落在同位接法带宽（1.013~1.040）内、基本等高。实测比值 1.22~1.59、跨度 0.37，且随气体系统性变化（图 8）——超出同位接法带宽一个数量级以上，只能归因于进气位置。轮内重复性（对三次均值的最大偏离）不超过约 10%，远小于 22%~59% 的口间差异。以 Ar 为例：近泵约 7.3、近源约 11.0（ $\times 10^{-8}$ A）。

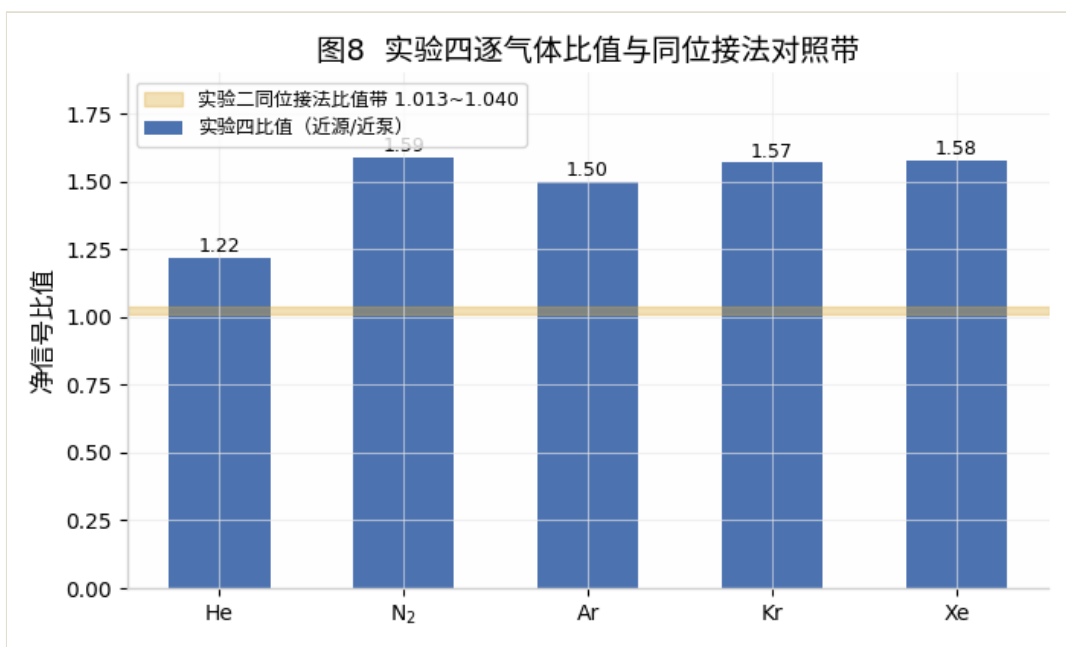


图8 实验四逐气体比值（蓝柱）与研究二实验二同位接法比值带（黄色 1.013~1.040）

5.2 实验五：同一漏孔三通切换——位置效应的直接证实

实验四还有一个替代解释：两只漏孔的漏率差也许恰好”长得像位置效应”。实验五用同一只漏孔排除该替代解释。上/下口各三次的净信号见图 9，逐次比值与均值如表 18：

表 18 实验五净信号比值（上口/下口，三次均值）

气体	He	N ₂	Ar	Kr	Xe
上/下净信号比	1.34	1.51	1.57	1.74	1.69

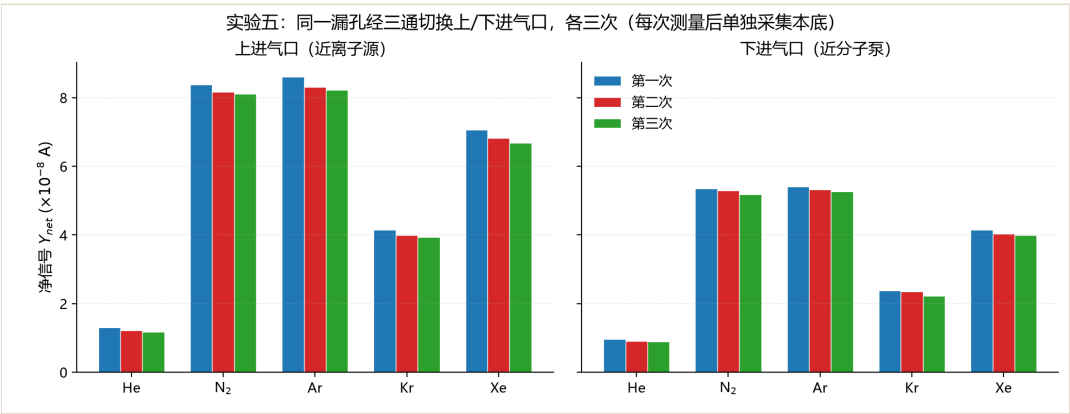


图 9 实验五：同一漏孔经三通切换上/下进气口的净信号（各三次，每次双扫描取平均，逐段配对独立本底）

三轮逐次比值对均值的偏离在约 5% 以内；需要如实记录的是，五种气体的逐次比值均呈一致的缓慢单调下降（如 Xe 1.744→1.682→1.653），与腔体-管路系统的持续平衡过程相符，不影响均值结论。

两组实验的量级与形态一致（图 10）：实验五的比值对 He/Ar/Kr/Xe 系统性高 4%~11%（两轮实验本底水平不同所致），N₂ 通道因本底干扰不遵循此规律（实验五反而低约 5%）——位置效应在”换漏孔”与”不换漏孔”两个方向上都成立。同一股气流，仅因进入位置不同，净信号差 1.22~1.74 倍；Kr/Xe 比值间约 3% 的差（1.74 vs 1.69，实验四为 1.57 vs 1.58）小于轮内重复性（极差约 5%），二者在不确定度内不可区分，不解释为真实排序。对比研究二：漏率差约 1%~4%（实验二），灯丝开关总体 5% 以内（实验三）——位置效应比本系统内漏孔漏率差与灯丝循环引入的扰动大一个数量级以上。

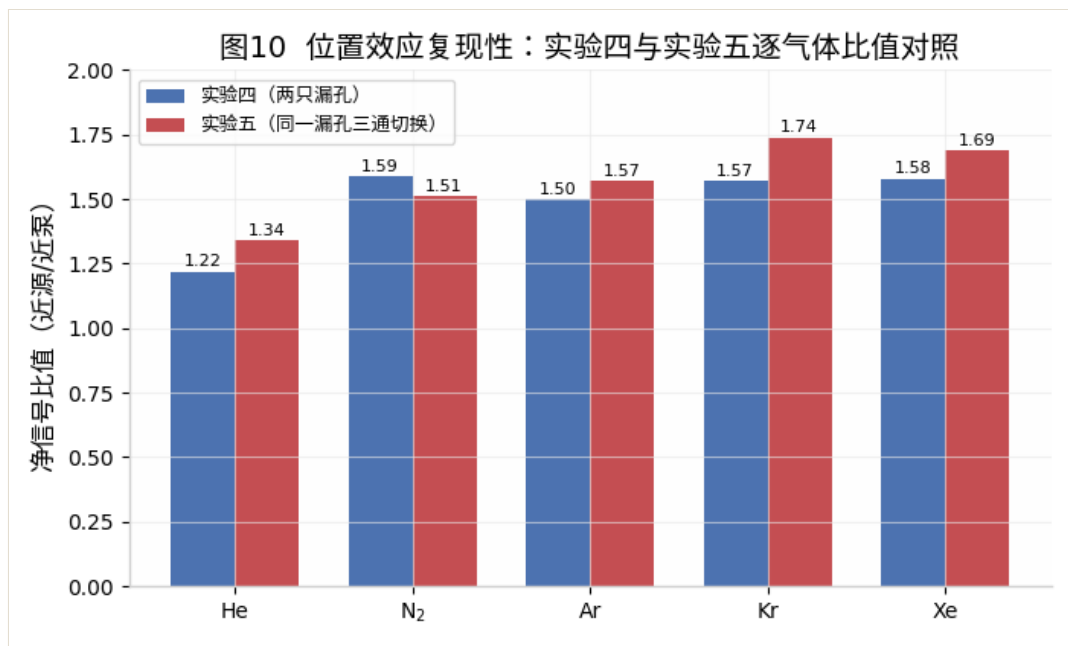


图 10 位置效应复现性：实验四（两漏孔）与实验五（同一漏孔）逐气体比值对照

5.3 规律：比值随平均热速率单调上升、随质量趋于饱和

比值对平均热速率 $\bar{v} = \sqrt{(8kT/\pi m)}$ ($\propto 1/\sqrt{m}$) 单调上升并趋于饱和（图 11； $n=5$ ，相关性仅作趋势指示，不作定量定律）；而对质量本身明显饱和——Kr 与 Xe 质量差 56%，比值差仅 0.00~0.05。25 °C 下平均热速率跨度约 6 倍（He 1256 m/s $\rightarrow$ Xe 220 m/s）。图中经验线”比值 $\approx 1.7 - 0.9/\sqrt{m}$ ” 仅作图示引导，系数不赋物理意义。表观上”越重的气体位置效应越强”，本质是输运特性随气体变化。

机理工作假说（待检验）：分子流态下，电离区的稳态分子密度由”分子到达电离区”与”被分子泵抽走”的竞争决定。近泵口进气时，大部分分子在到达电离区之前即被抽走；近源进气时分子先穿过电离区，被电离概率高——这解释约 1.5 倍的量级差。He 比值偏低（1.22~1.34 而非约 1.6）的方向同样自治：涡轮分子泵对 He 的压缩比低、返流显著，泵口近似部分反射而非理想吸收，返流抹匀了密度梯度；重气体则被泵口近似理想吸收，效应饱和。该假说与全部观测相容，但并非唯一解释（如电离区对 He 的通过概率/驻留时间差异等替代机制未被排除）；**判别性检验为泵口节流实验——预言：节流后 He 比值向约 1.6 抬升、重气体几乎不动**（检验方案见 [10]）。

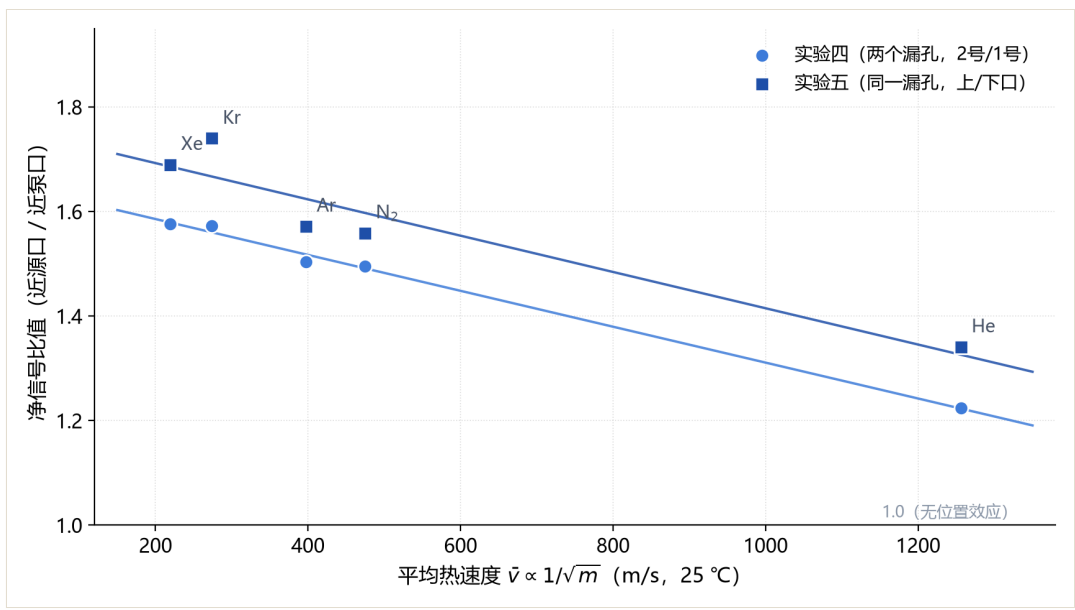


图 11 净信号比值对平均热速率的关系（实验四圆点、实验五方块，经验线仅作引导）

5.4 RSF 也是接法依赖的

以 Ar 为基准、含同位素丰度修正的表观 RSF 如表 19：

表 19 不同接法下的表观 RSF（Ar = 1）

接法	He	N ₂	Kr	Xe
实验四 · 下口（近泵，1 号）	5.27	1.10	1.19	1.14
实验四 · 上口（近源，2 号）	6.48	1.04	1.13	1.10
实验五 · 上口（近源）	6.71	1.02	1.19	1.15
实验五 · 下口（近泵）	5.68	0.98	1.31	1.24

He 上/下口差约 18%（6.71 vs 5.68），Kr 反向差约 10%（1.19 vs 1.31）——位置效应不只是整体增益，它改变气体之间的相对权重。由于本文 RSF 为表观量（§ 2.5），此处的接法依赖同时包含仪器响应与抽运路径的变化，两者在当前实验设计下不作分离。这给出结论 7 中 He 通道”须每次现场标定”之外的第二层约束：He 对取值口径敏感（§ 2.3，约 10%），对进气位置同样最敏感（比值偏离饱和值最远）；两者同源——He

的传输与抽运行为都处在体系的边缘。工程含义：套用厂家表或历史 RSF 换算配比，会引入随接法变化的系统误差；每轮定量须以基准气体现场实测 RSF，且标定接法必须与使用接法一致。

5.5 小结

研究三表明：进气位置改变净信号 1.22~1.74 倍、改变表观 RSF 本身（He 约 18%），量级比漏率差与灯丝扰动大一个数量级以上。计量级工作对此早有防范——Daresbury 的 11 台 RGA 比对特意将注气管与仪器成直角布置以避免束流效应 [7]；本文则给出了位置效应的直接定量与随气体变化的规律。完整的几何框架（构型—位置—方位三层、可凝蒸气放大、发布纪律）见 [10]。

6 结论

1. 厂家灵敏度表不能直接用于本台 H200M。实测表观 RSF 与厂家表相差 0.8~19.0 倍（He 19.0 倍、Xe 4.0 倍、Kr 2.2 倍、Ar 0.8 倍）；该差异同时包含仪器响应与输运/抽运因子，但无论如何表明通用表不可直接套用，必须用自有仪器与自有标气现场标定。主流表值的早期来源可溯至数十年前的电离规数据而非质谱计实测，提示这类偏差可能是结构性的。
2. 以 Ar 为参考、含同位素丰度修正的反推流程在同一工况下稳定可靠。研究一以 N_2 为基准时，两批次独立反推的 RSF 差异不超过 2.5%；研究二三次实验的交叉偏差约 6%（最大 6.1%）。跨工况（发射电流 2000 vs 1000 μA ）时 He 通道 RSF 出现约 2.4 倍漂移，跨工况比较无效。
3. 实测 RSF 校正后的配比与给定值自洽。两批次全部气体的偏差在 $\pm 0.17\%$ 以内，132 混合气可视为满足 1:1:1:1:1；偏差最大项为 Xe (-0.17%) 与 Ar ($+0.16\%$)。该检验为自洽性检验，准确度的独立验证列入后续工作。 N_2 通道因本底占比高，不确定度结构性地高于其他通道，应以标准气体单独复核。
4. 同位素丰度提供了独立于 RSF 的验证。Kr-84 在 Kr 中的实测占比 56.02% 对报告值 56.564%，Xe-132 在 Xe 中的实测占比 93.83% 对报告值 94.421%，偏差均小于 0.6%，且两批次重复性优于 0.01%。该结果支持气源在配制环节无出入；自检的绝对精度受四极杆质量歧视限制（约 $\pm 1\%$ ）。

5. 漏孔漏率的差异不改变组分比例。两漏孔同位接法五气体信号比为 1.013~1.040, 比值在各气体间高度一致, 未观察到组分选择性渗透; 两漏孔独立标定的 RSF 互验偏差小于 1%。(该结论仅在“同一进气位置”下成立——见结论 8。)
6. 离子源灯丝开关循环对定量影响很小。关闭并重启灯丝后本底量级不变, 净信号总体偏差在 5% 以内 (011002 支 0~2%、011027 支 2~5%), RSF 仅上移约 2%~4%; 但开关后首次测量略偏高, 应等待信号稳定再测。
7. He 通道需单独对待。其表观 RSF 显著高于其他气体 (1000 μA 工况、峰高口径下约 6.4~6.8; 2000 μA 、面积口径下约 2.7, 两者不可直接比较), 对取值口径敏感 (约 10%)、对进气位置的偏离最大 (比值 1.22~1.34, 远离重气体的饱和值约 1.6~1.7)、对发射电流改变异常敏感 (约 2.4 倍)。口径敏感与位置敏感同源——He 的传输与抽运行为都处在体系的边缘。He 的绝对定量须每次现场标定。
8. 进气位置是最大的系统因素。同一股气流仅切换上/下进气口, 净信号差 1.22~1.74 倍 (重气体饱和于约 1.5~1.75), 比值随平均热速率单调上升、随质量趋于饱和; 表观 RSF 随接法改变 (He 约 18%、Kr 反向约 10%)。位置效应比漏率差与灯丝扰动大一个数量级以上, 是定量测量最先要固定的条件; 其机理 (泵口吸收完整度竞争) 为工作假说, 判别性检验为泵口节流实验。
9. 测量链是五元的, 但在一阶近似下可分解。气体 $\times$ 仪器 $\times$ 参数 $\times$ 日期决定仪器响应, 安装几何以独立因子相乘; 本研究测得的上/下口比值是两个几何因子之比 (相对测量, 几何因子的绝对定义需选定参考构型归一化)。“几何 $\times$ 仪器函数”的可分离性为一阶工作假设——研究三证明了几何效应的存在与量级, 但未直接检验其与仪器参数的交叉项 (需发射电流 $\times$ 位置的因子式实验, 列为后续工作); 唯当几何将头部压力推入非线性区或涉及可凝蒸气时, 交叉项预期出现, 须整体重新验证。标定位置必须等于使用位置; 几何随数据发布。
10. 现场标定不是可选项, 而是唯一正确形态。厂家表不可移植 (研究一 + 文献 [7] [9]), 工况与位置都会改写 RSF (研究二/三)——唯一可靠的做法是以可溯源标准漏孔/标气为锚, 在固定几何、固定参数下现场反演, 并定期复校。

7 建议

1. 日常产线监控优先使用 Kr/Xe 的直接强度比。该指标不需要 RSF，也绕开了同位素修正，是本职工作数据中最稳定的量。
2. 精确定量使用实测 RSF，并定期复标。建议以 Ar 为参考、含同位素修正的流程，每 1~3 个月用同一瓶 ^{132}Ar 标气重新标定一次，监测 RSF 漂移；日常核查可用扣除本底后、未校正的占比是否稳定在既有区间作为初筛判据。
3. 正式定量前保证足够的平衡时间。三次实验均出现”首次偏高、逐次缓降”的一致趋势（多数气体约 3%~5%， N_2 通道达 8%），可能源于进样系统的响应时间常数（ $\tau = V/S_{\text{eff}}$ ）与灯丝热稳态过程；建议采集前等待不少于 5τ ，或统一取稳定段数据。
4. 每次测量单独采集本底，尤其是 N_2 通道。本底中 N_2 与样品信号处于同一量级，扣本底的不确定度会被放大，建议用标准气体单独复核 N_2 分量。
5. 关注谱尾的低量级异常峰。研究一数据中， m/z 119 与 m/z 147 附近存在净信号约 $1.2 \times 10^{-11} \text{ A}$ 与 $5.5 \times 10^{-12} \text{ A}$ 的弱峰，较五组分主峰低约 3~4 个数量级，对本次定量没有实质影响；但其峰位不属于五组分气体或其同位素，建议在长期趋势监控中跟踪其变化。
6. 记录并固定离子源参数。按四极质谱灵敏度标定的通行要求（ISO 14291 [5]、ISO/TS 20175 [8]），标定结果须申明发射电流、电子能量与质量分辨设定，这些参数应随每次采集一并记录，保证标定与日常测量在相同工况下进行。
7. 校准气近离子源接入，标定位置 = 使用位置。研究三表明近源/近泵读数差 1.22~1.74 倍；标定用接口一旦选定应固化进操作规程，不得随维护便利性更换；任何”换口”维护都等于换了一台未标定的仪器。
8. 几何随数据发布。任何定量数据应声明取样构型（并联/串联）、进气口与泵口的相对方位；漏孔出口不得正对 RGA 离子源（直视束流可叠加显著偏差，详见 [10]）。
9. 扩展实验计划。跨构型（并联/串联）对比、泵口节流检验（§ 5.3 假说的判别性实验）、以及发射电流×位置的因子式实验（检验可分离性假设）已列入后续实验计划，可在现有三通装置上完成；He 通道对发射电流异常敏感的原因（离子源饱

和?) 列为待查问题。

附录 方法学说明与适用边界

一、数据来源。研究一使用四个 **xlsx** 文件（两批次混气样品谱与配套本底谱）[3]。研究二共使用 23 个 **xlsx** 文件 [4]：实验一 4 个（1 个本底 + 3 个样品）、实验二 7 个（1 个本底 + 6 个样品）、实验三 12 个（6 个本底 + 6 个样品，每次测量前单独采集本底）。研究三共使用 36 个 **xlsx** 文件：实验四 12 个（6 样品 + 6 段本底）、实验五 24 个（上/下口各 3 次 × 双扫描 = 12 样品，本底 6 段 × 双扫描 = 12）。全部文件覆盖 m/z 0.6–150，步长 0.2 amu。原始数据可向作者索取。

二、取值口径差异。研究一对 Kr、Xe 采用整簇同位素面积积分，其数值本身即代表元素总量，无需再乘丰度；研究二与研究三采用主峰峰高并乘以监测峰丰度。两种口径在物理含义上等价（均指向”元素的单位分压响应”），但数值上存在峰形带来的系统性差异（实测面积/峰高比 He 3.15、Ar 3.48）。

三、参考基准。研究一以 N_2 为参考基准，研究二与研究三以 Ar 为参考基准；基准的选择不改变定量结论（见 § 2.5），换算关系已在 § 3.6 用实测数据验证。

四、局限性。本文结论限于本台 H200M 及其在实验期间的工况；RSF 随离子源老化、真空度、检测器增益变化而漂移，跨设备、跨时期使用前应重新标定。研究一与研究二/三发射电流不同（2000 vs 1000 μA ），跨研究 RSF 绝对值不可横向比较（He 通道差异约 2.4 倍，原因待查）。各轮实验日期未系统记录，“日期维稳健性”未在本工作中直接检验，日期作为标定有效期管理项处理。研究三的几何结论限于本腔体的两口布局；“比值随平均热速率单调上升”的规律可迁移，但饱和值（约 1.5~1.75）取决于具体腔体几何与泵组工况，不可迁移。分子流前提以漏孔渗入的高真空工况为依据，未逐项记录腔内压力读数。串联构型下的可凝蒸气行为为依据流量守恒与既有吸附实验的物理推断，对应实验尚未执行（见 [10] 的分界说明）。

五、测量链的完整表述。一次可复现、可比对的定量测量须同时固定五个变量：气体、仪器个体、运行参数、日期、安装几何。在一阶近似下测量链分解为”几何因子 × 仪器四元响应”，两者分别标定、分别携带；该可分离性为工作假设，未经交叉项因子实验直接检验。本研究三轮实验分别对应：仪器响应标定（研究一）、参数/工况维稳健性（研究二）、几何因子比测量（研究三）。

参考文献

- [1] INFICON Inc. Transpector 2 Residual Gas Analyzer User' s Manual [M]. East Syracuse, NY: INFICON, 2020.
- [2] IUPAC. Isotopic Compositions of the Elements 2013 (IUPAC Technical Report) [R]. Pure and Applied Chemistry, 2016, 88(3): 293–306.
- [3] 本项目实验数据. 132 混合气两批次 RGA 质谱数据及配套本底数据 (m/z 0.6–150, 步长 0.2 amu) [DS]. 2026.
- [4] 本项目实验数据. 011002 / 011027 漏孔 RGA 实验数据 (实验一至五, m/z 0.6–150, 步长 0.2 amu) [DS]. 2026.
- [5] ISO 14291:2012, Vacuum gauges — Definitions and specifications for quadrupole mass spectrometers [S]. Geneva: ISO, 2012.
- [6] Stanford Research Systems. Partial Pressure Analysis with RGAs (Application Note) [R/OL]. Sunnyvale, CA: SRS.
- [7] Lieszkovszky L, Filippelli A R, Tilford C R. Metrological characteristics of a group of quadrupole partial pressure analyzers [J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1990, 8(5): 3838–3854. DOI: 10.1116/1.576458.
- [8] ISO/TS 20175:2018. Vacuum technology — Vacuum gauges — Characterization of quadrupole mass spectrometers for partial pressure measurement [S]. 2018.
- [9] Marshall A, Malyshev O, Luff R, et al. Comparison of residual gas analyser sensitivity coefficients in high to ultra-high vacuum [J]. Vacuum, 2025, 241: 114668.
- [10] 上海睿米仪器仪表有限公司. RGA 取样几何技术白皮书——安装方式如何改变你的测量 (RMI-TN-2026-01) [R]. 2026. (公司技术报告, 可向作者索取)