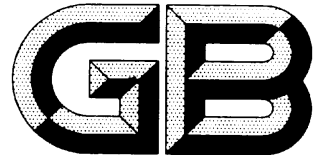


ICS 23.160

J 78



中华人民共和国国家标准化指导性技术文件

GB/T XXXX-XXXX / ISO 210175:2018

真空技术-真空计-用于分压力测量的四极质谱计特性

Vacuum technology — Vacuum gauges — Characterization of
quadrupole mass spectrometers for partial pressure measurement

(ISO/TS 20175:2018, IDT)

(征求意见稿)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

目次

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 前言 | III |
| 引言 | IV |
| 真空技术-真空计-用于分压力测量的四极质谱计特性 | 1 |
| 1 范围 | 1 |
| 2 引用标准..... | 2 |
| 3 术语与定义..... | 2 |
| 4 符号和缩写术语..... | 4 |
| 5 不同应用程序，质谱计特征需要或者建议的参数..... | 5 |
| 5.1 一般要求..... | 5 |
| 5.2 QMS的一般特性 | 6 |
| 5.3 漏率测量与监测（氦气泄漏） | 6 |
| 5.4 漏率监测（空气泄漏） | 6 |
| 5.5 漏率监测（水泄漏） | 7 |
| 5.6 残余气体分析..... | 7 |
| 5.7 出气率测试..... | 8 |
| 6 表征QMS特性的真空系统..... | 8 |
| 6.1 一般要求..... | 9 |
| 6.2 单一气体真空系统特性..... | 9 |
| 6.2.1 连续膨胀系统（小孔流导系统） | 9 |
| 6.2.2 依据ISO 3567:2012 的校准系统 | 9 |
| 6.2.3 现场校准系统..... | 10 |
| 6.3 真空系统中混合气体的特性..... | 11 |
| 6.3.1 多级膨胀系统（小孔流导系统） | 11 |
| 6.3.2 混合气体的现场校准系统..... | 12 |
| 7 特征描述与校准程序..... | 13 |
| 7.1 一般要求..... | 13 |
| 7.2 质量分辨本领..... | 14 |
| 7.3 最小可检分压力(P_{MDPP})..... | 15 |
| 7.4 最小可检浓度(C_{MDC})..... | 16 |
| 7.5 动态范围..... | 16 |
| 7.6 灵敏度与干涉效应比..... | 17 |
| 7.7 线性响应范围..... | 18 |
| 7.8 相对灵敏度因子..... | 19 |
| 7.9 图形系数（丰度系数） | 19 |
| 7.10 QMS的出气率 | 20 |
| 7.11 QMS的抽速 | 21 |
| 8 测量不确定度..... | 22 |
| 8.1 一般要求..... | 22 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| 8.2 质量分辨本领不确定度..... | 22 |
| 8.3 P_{MDPP} 的不确定度..... | 22 |
| 8.4 最小可检浓度的不确定度 (C_{MDC}) | 22 |
| 8.5 动态范围的不确定度..... | 22 |
| 8.6 灵敏度的不确定度..... | 22 |
| 8.7 线性响应范围的不确定度..... | 23 |
| 8.8 相对灵敏度因子的不确定度..... | 23 |
| 8.9 图样系数的不确定度..... | 23 |
| 8.10 出气率和泵抽气速度的不确定度..... | 23 |
| 8.11 四极质谱仪特征参数的长期稳定性..... | 24 |
| 9 报告结果..... | 24 |
| 附件A | 26 |
| 文献目录..... | 28 |

前言

本标准按照 GB/T 1.1-2009 给出的规则起草。

本标准使用翻译法等同采用 ISO/TS 20175:2018《真空技术 真空计 用于分压力测量的四极质谱计特性》。

与本标准中规范性引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 34873-2017 真空计 与标准真空计直接比较校准（ISO 3567:2011,IDT）；

本标准做了下列编辑性修改：

删除了国际标准的前言，重新起草了前言；

将国际标准的“本文档”一词改为“本标准”；

将国际标准中某些标点符号修改为符合中文习惯的标点符号；

本标准由中国机械工业联合会提出。

本标准由全国真空技术标准化技术委员会（SAC/TC 18）归口。

本标准起草单位：北京卫星环境工程研究所，沈阳真空技术研究有限公司。

本标准主要起草人：孙立臣、任国华、闫荣鑫、崔寓溟、周雪茜、王莉娜、王玲玲。

引言

四极质谱计（QMSs）现在不仅仅用于真空技术中的泄漏监测和残余气体分析，而且作为工业过程中的一种仪器，来提供过程中定量分析和工业过程控制，如物理和化学气相沉积和腐蚀过程。四极质谱计用于材料出气率的定量测试，材料的出气率是真空元器件的重要特性，比如在 EUV 光刻、半导体和医疗行业。

全压力、混合气体的组成、QMSs 的设置和使用历史等均会对 QMSs 的测量信号、不确定度和灵敏度产生显著的影响。为此，对 QMS 的所有可能应用进行校准是不现实的。相反，QMS 必须根据使用时的特殊条件或者标准条件进行校准。本标准的目的就是建立这些条件。

为了确保使用者能够比较不同 QMSs 制造商和正确使用，建立该标准。

本标准 of QMSs 的一些重要应用提供了标准化的校准程序，这些程序是从 2013 年开展的国际项目 EMRP（欧洲计量研究项目）IND12 的调查结果中选择的。本调查包括四极质谱计的制造商、经销商和用户。

真空技术-真空计-用于分压力测量的四极质谱计特性

1 范围

本标准描述了四极质谱计的特性，该质谱计的离子源是电子轰击型，质荷比 $m/z < 300$ 。

本标准不适用于其他类型离子源的四极质谱计，比如化学电离型离子源、光电离型离子源或场电离型离子源，以及主要用于分析测量质荷比 m/z 较大有机材料的质谱计。

根据已出版的文献可知，四极质谱计的计量特性依赖于仪器的设置、总压力和混合气体成分，因此，对四极质谱计的所有可能使用方式进行校准是不现实的。本标准所描述的特征方法覆盖真空系统的长时间泄漏监测、采用示漏气体的漏率测量、残余气体分析、材料出气率测试。使用者可以在合适其需要情况下选择这种特征的方法。其他应用情况也可以参照本标准的特性方法。

四极质谱计部分参数的稳定性较差，尤其是灵敏度。因此，一个校准过的参数，当需要精度更高时，该参数仍需要重复进行校准。这只能通过现场校准来实现。因此，本标准不仅描述了校准实验室或者国家计量机构如何校准四极质谱计，并可以直接溯源到国际系统（SI），而且也描述了如何在现场检查和维护系统参数。

根据其物理原理，四极质谱计需要高真空环境。通过减小尺寸或通过特殊离子源与差分泵相结合，四极质谱计的操作范围可以扩大到更高的压力，直至大气压力。本标准不包括采用差分泵技术的四极质谱计。因此，本标准中四极质谱计的入口压力范围不超过 1Pa。

本标准不说明制造商或者经销商如何调整四极质谱计的初始参数。这些初始参数主要用来提供一个准确的 m/z 值、恒定的质量分辨本领、恒定的传输系数，这是设备的基本参数。本标准假设存在一个制造商的重新调整参数程序，使用者可以在现场执行。该程序确保四极质谱计的特性参数处于一个最优状态。

本标准的目的是使用户从四极质谱计中获得尽量好的计量特性。通过调查可知，在大多数情况下，可以通过“扫描模式”来实现。柱状图也可能获得足够的计

量特性，这主要取决于四极质谱计的软件。然而，在质量尺度上，峰值的变化引起的离子流变化，会导致质谱图上引入额外的不确定度。因此，在本标准中，扫描模式是最好的测量程序。

本标准的目的不是确定每个四极质谱计的全部参数。但是，如果给定或测量了本标准中所述的参数值（如用于检测测试），则应按照标准规定的程序执行。

本标准认为用户熟悉四极质谱计的操作和高真空、超高真空技术。

2 引用标准

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件，其随后所有的修改单或修订版均不适用于本标准，凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括任何修订）适用于本标准。

GB/T 34873-2017 真空计 与标准真空计直接比较校准（ISO 3567:2011, IDT）。

ISO 14291 真空技术-真空计-四极质谱计的定义和规范（Vacuum technology — Vacuum gauges — Definitions and specification for quadrupole mass spectrometer）。

3 术语与定义

ISO 14291 确立的以及下列术语和定义适用于本文件。

ISO 和 IEC 术语数据库，在如下地址查询：

——ISO 在线浏览平台：<http://www.iso.org/obp>

——IEC 电子百科：<http://www.electropedia.org/>

3.1

基质气体 **matrix gas**

占据气体总压强中重要组成部分的气体或者气体混合物。

3.2

等效氮气压力 **equivalent nitrogen pressure**

测试气体在真空计上的读数和氮气在真空计上的读数相同的气体压力。

【来源：ISO 3529-3:2014, 2.3.5, 已修订】

注 1：等效氮气压力依赖于真空计的类型，不同的真空计具有不同的相对灵敏度，因此这个术语要和真空计的类型共同使用。

3.3

传输系数 **transmission probability**

从四极滤质器中通过的一定质荷比电子流与进入 QMS 的相同质荷比的离子电流的比值。

3.4

扫描速度 **scan speed**

扫描速度是 $u(\Delta m/z)$ / 次 对应一定数量信号点 $u(\Delta m/z=1)$

3.5

线性范围 **linear response range**

分压力在刨除非线性范围的一个特定限制内。

注 1：本标准是限制在平均值的 $\pm 10\%$ 。

注 2：线性响应范围也依赖于输出电流信号到显示值的转换，有时一个数字位在一个电流的下限上显示同一个值。

【来源：ISO14291：2012，2.2.18，修订版】

3.6

漏率测量 **leak rate measurement**

示漏气体通过小孔的定量测量。

3.7

漏率监测 **leak rate monitoring**

在真空系统中，相对于正常背景，对一种或几种选定的气体进行连续的监测，用来测量泄漏引起的变化。

例 1 在加速管中，监测氩气来确定从空气中的泄漏。

例 2 在聚变反应堆中，监测水的峰值来测量从冷却系统中的泄漏。

3.8

图样系数 **fragmentation pattern**

在一个给定的情况下，特定气体在特定的质谱计上产生的离子特征图形（种类和相对数量）。

注 1：这个定义包括同位素和同分异构体。

[来源：ISO 14291:2012,修订—注释更正。]

3.9

相对灵敏度 **interference effect ratio**

比值 S_i'/S_i ，其中

S_i' 是在一个混合干扰气体或者一个干扰气体中，分压力为 p_i 的特定气体成分 i 的灵敏度。

S_i 是当仅存在气体 i 时，相同分压力 p_i 的灵敏度。

3.10

干扰气体 **interference gas**

加到纯净气体中可能引起干扰效应的气体种类。

3.11

干扰混合气体混合物 **interference gas mixture**

加入到纯净气体中引起干扰效应的多种混合气体。

3.12

动态范围 **dynamic range**

频谱中最大信号和最小信号之比。

注 1：在 ISO14291 中定义的最小可检浓度 C_{MDC} 与动态范围之间的区别在于，对于 C_{MDC} ，优化次要成分的信噪比是可以接受的，而动态范围则不可能做到这一点。

4 符号和缩写术语

| 符号 | 定义 | 单位 |
|-----------|--------------------|--------------------------|
| C_{eff} | 管道的有效流导或者泵的有效抽速 | m ³ /s 或者 L/S |
| R_{dyn} | 动态范围 | 1 |
| f | 图形系数 | 1 |
| I | 分压力为 P 时的离子流 | A |
| I_0 | 残余气体压力 P_0 时的离子流 | A |
| m | 一个原子质量单位的分子量 | u |

| | | |
|------------|-----------------------------------|-------------------------------------|
| M | 分子质量 | Kg |
| C_{MDC} | 最小可检浓度 | 1 |
| P_{MDPP} | 最小可检分压力 | Pa |
| p | 压力或者分压力 | Pa |
| p_0 | 残余气体压力或者残余气体分压力 | Pa |
| r_x | 特定气体“x”的灵敏度相对其氮气的灵敏度 S_{N_2} | 1 |
| $q_{V,i}$ | 特定气体 <i>i</i> 流入真空泵的流率（泵的抽速） | m ³ /s 或者 L/S |
| R | 摩尔气体常数 | J mol ⁻¹ K ⁻¹ |
| S | 灵敏度（系数） | A/Pa |
| SI | 国际单位制 | |
| S_{N_2} | 氮气的灵敏度 | A/Pa |
| T | 温度 | K |
| T_p | 传输率 | 1 |
| z | 分子的离子状态 | 1 |
| Δm | 在 ISO14291 中定义的质量分辨本领 | u |
| CEM | 连续电子倍增器 | |
| MCP | 微通道板 | |
| QMS | 四极质谱计 | |
| SEM | 二次电子倍增器 | |

注意 参数 m 表示 u 中分子质量， m/z 表示在四极质谱计的质谱图中，分子质量为 m 所在的位置，它与质荷比呈正比，也同 m/z 呈正比。

5 不同应用程序，质谱计特征需要或者建议的参数

5.1 一般要求

ISO14291 要求制造商预先设定一定的参数，以满足质谱计的一般特征，这将在 5.1 中介绍。还建议将一般特性应用于单个 QMS 的特性，并在其生命周期

内监测其性能。建议确定以下章节所述的参数，提高 QMS 在特殊应用情况下的准确性和可靠性。

这些特征的扩展程度必须适应于应用程序，而因为经济原因，这些特性制造商通常无法实现。

5.2 QMS 的一般特性

在 ISO14291 中，对于一般特性，要求制造商给出下列参数：

- a) 纯氮气的线性响应范围；
- b) 测量结果 a) 响应范围内测量纯氮气的灵敏度；
- c) 氮气和氦气的最小可检分压力；
- d) 动态范围；

此外，作为 QMS 特性的一部分，以下这些参数需要提供：

e) 在氮气环境中，氦气的最小可检浓度（氮气的分压力在最高工作压力的 10% 左右或者 10^{-3}Pa ，以较低为准）；

f) $m/z=4$ 时的质量分辨本领， $m/z=28$ 以及 136（氙气）的质量分辨本领；

注意 传统的 QMSs 线性响应范围的上限一般低于 10^{-4}Pa ，特殊设计的 QMSs，其压力上限高于 10^{-2}Pa 的除外。

5.3 漏率测量与监测（氦气泄漏）

- a) 纯氮气的线性响应范围；
- b) 测量结果 a) 响应范围内测量纯氮气的灵敏度；
- c) 在应用中，引入分压力为 10^{-3}Pa 的氮气或者特有工作压力的氮气，造成对纯氮气线性响应范围干扰的影响；
- d) 在 c) 的测量结果中，氮气在氮环境下的线性响应范围；
- e) 氮气的最小可检分压力；
- f) 在氮环境下（氮的分压力在 10^{-3}Pa 左右），氮的最小可检浓度；
- g) 动态范围；

5.4 漏率监测（空气泄漏）

这种类型的特性取决于特殊的应用需求。尤其是，作为一个高能加速器的干净极高真空系统或者一个高真空系统中的多种成分（如核聚变或者等离子体反应堆）需要监测时是非常重要的。

对于一个干净极高真空系统，建议下列参数需要测量：

- a) 氮气、氧气、氩气以及每种气体的线性响应范围；
- b) 测量结果 a) 响应范围内测量氮气、氧气和氩气的灵敏度；
- c) 测量结果 a) 中氮气和氧气的图样系数；
- d) 测量结果 a) 中氧气和氩气的相对灵敏度因子；
- e) 动态范围。

对于其他主要气体成分 m （比如氩气）为本底的高真空系统中，建议测量下列参数：

1) 在主要气体成分为 m ，在其最高工作压力（等效氮压力）中，监测空气成分（氮、氧、氩，以任何一种气体为准）作为气体的灵敏度，这个最高工作压力处于分压力为 10^{-7}Pa 和最高工作压力（等效氮压力）之间。

- 2) 测量结果 a) 监测气体的相对灵敏度因子；
- 3) 测量结果 a) 中监测气体的图样系数；
- 4) 在主要气体成分中，监测气体的最小可检浓度；
- 5) 动态范围。

5.5 漏率监测（水泄漏）

- a) 在 10^{-5}Pa 附近，水蒸气的灵敏度；
- b) 测量结果 a) 中水蒸气的图样系数；
- c) 在引入氮气或其他工作中主要残余气体的压力为 10^{-3}Pa 或者在应用中的工作压力时，水蒸气分压力在 10^{-5}Pa 时的干扰影响；
- d) 测量结果 c) 中，水蒸气在氮气或者残余气体的线性响应范围；
- e) 测量结果 c) 中水蒸气的图样系数；
- f) 在氮气或者残余气体（分压力为 10^{-3}Pa 或者使用过程中的工作压力）中，水蒸气的最小可检浓度。

注 1 当残余气体是水蒸气时，干扰影响的特性是不需要的。

注 2 由于表面区域，达到平衡可能需要多个小时。

5.6 残余气体分析

- a) 在经过烘烤和选取关心气体出气率后，剩余等效氮气压力下，QMS 的总出气率；

b) 在总压力 10^{-5} Pa (等效氮气压力) 下, 氢气、甲烷、氮气和二氧化碳的灵敏度, 这个混合气体的组成是 70% 的氢气、5% 的甲烷、20% 的氮气和 5% 的二氧化碳;

c) 在 10^{-5} Pa, 氢气、甲烷、氮气和二氧化碳的图样系数;

d) 此外, 可以从真空容器中额外的测量预期的气体分子灵敏度, 例如水蒸气或者十二烷作为易于处理的碳氢化合物的代表。

注 1 氮的干扰效应可以通过一般特性和测量 b) 的灵敏度比较来确定。

上述混合物应以测量容器内部的混合物为准, 见附件 A。

如果在上述的混合物中没有氢, 可以单独使用氢泄漏来获得所需的分压力, 这也有助于安全问题。

注 2 在混合物中加入水蒸气是可取的, 但目前阶段过于复杂而无法实现。

注 3 上述混合物的选择与烘烤后残余气体的气体成分相似。还需要进一步研究的是, 混合物是否对没有烘烤过的真空容器或者样品有足够的影响。

5.7 出气率测试

a) 在经过烘烤和选取关心气体出气率后, 剩余等效氮气压力下, QMS 的总出气率 (见 7.10);

b) 氮气、氢气和水蒸气的有效抽速 (见 7.11);

c) 在总压力 10^{-5} Pa (等效氮压力) 下, 氢气、甲烷、氮气和二氧化碳的灵敏度, 这个混合气体的组成是 70% 的氢气、5% 的甲烷、20% 的氮气和 5% 的二氧化碳;

d) 在 10^{-5} Pa 下, 甲烷、氮气、二氧化碳的图样系数;

e) 此外, 可以从待测样品中测量到额外气体分子的灵敏度, 例如水蒸气或者十二烷作为易于处理的碳氢化合物的代表。

参考 5.6 的注意事项 1 到 3。

注 氮的干扰效应可以通过一般特性和测量 b) 的灵敏度比较来确定。

设备的出气率是由设计、材料选择和设备的状态决定的, 而且 QMS 的热灯丝在真空室内也会引起明显的出气, 尤其是它们被污染过。在这个意义上, 测量样品的出气率之前, 就应该反复测量设备的出气率。

6 表征 QMS 特性的真空系统

6.1 一般要求

在第 7 章描述的大部分特征和校准都能够在真空系统中进行,该真空系统的压力可以由单一气体来确定。然而,一个重要部分的特征只能在已知至少两种气体分压力的系统中进行,这是由于干扰效应。在 6.2 中描述了单一气体系统,在 6.3 中描述了混合气体系统。这种系统通常可以由国家计量机构或大型研究机构提供,并为 SI 提供最直接的支撑。

由于 QMS 某些参数的不稳定性,在使用过程中,需要现场反复测量,这种用于现场校准的设备在 6.2.3 和 6.3.2 中描述,适用于任何需要使用 QMS 获得定量结果的地方,但实现这一目标的努力具有成本效益。

在所有的系统中, QMS 都应该安装在没有任何其他离子源的直线视线范围内,这些离子源包括电离计或者其他 QMS。任何参考 QMS 或者真空计,以及待研究的 QMS 均应该安装在具有相同气体密度的不同地方。这可以通过应用对称性考虑或设置合适的进气口和出气口来实现。

真空系统的温度应该是 23℃,但是若环境条件要求,允许偏离这个值 7K, QMS 的特性允许这个温度。在测量过程中,温度的变化不应该超过 1k。

6.2 单一气体真空系统特性

6.2.1 连续膨胀系统(小孔流导系统)

国家计量机构或者计量水平较高的校准实验室均设有连续膨胀系统。校准压力由注入到校准室的气体流量和孔对泵流导的比值计算得到。流量由流量计确定,流量计有定压式或者定容式。流导是由物理第一性原理决定的。在对连续膨胀系统的改造中,使用了被称作分压器的系统。这些基于这样一个事实,通过限流小孔的压力比与压力无关。

当使用质量管理体系的用户要求在校准实验室对其质量管理体系进行特性表述时,建议选择相关的国家计量机构或基于 ISO17025 认证的校准实验室。

6.2.2 依据 ISO 3567:2012 的校准系统

ISO 3567 描述了一种通过与基准真空计直接比较来校准真空计的系统。根据 ISO 3567:2012.6.1a),校准室的体积应该考虑到大型 QMS。可以应用静态平衡法(ISO 3567:2012,7.1.5 b)。如 ISO 3567:2012 所述,基准真空计可溯源到 SI。本标准建议使用热阴极电离真空计作为基准。热阴极电离真空计校准参数的稳定

性可以用磁悬浮转子真空计来检测。磁悬浮转子真空计作为基准真空计时，压力一般 $>10^4\text{Pa}$ 。另外，电容薄膜真空计可以应用在压力 $>10^2\text{Pa}$ 。

注 1 电容薄膜真空计不经过预热，对气体没有灵敏度。加热过的电容真空计的读数在 0.1Pa 到 100Pa 范围内，由于热膨胀因素，读数与气体有关。

注 2 磁悬浮转子真空计的调节系数随气体种类的不同而变化，与氮的测定值相差约 5%。鉴于此，只要分子质量设定为合适的气体种类，控制器显示值将是在正确压力值的 5%之内。

注 3 热阴极电离真空计的灵敏度与气体种类有关，需要设置相应的校准因子。这些可以从产品手册或者制造商的规格书中得到。关于不确定度的说明见第 8 章。

6.2.3 现场校准系统

在这种方法中，使用一个经过校准的真空计作为基准真空计，特定气体 i 来计算泵的有效抽速。比较已知气体流量 $q_{pV,i,ref}$ 的单一气体 i ，有效泵抽速 $C_{eff,i}$ 可由下式 (1) 得到。

$$C_{eff,i} = \frac{q_{pV,i,ref}}{p_{i,ref}} \quad (1)$$

式中 $p_{i,ref}$ 是分子质量为 M_i 的纯单一气体在真空计上的显示值。当压力 $p_i < 10^2\text{Pa}$ 时，气体在这个压力范围内是分子流。 $C_{eff,i}$ 与压力无关。这就使得用户在没有参考真空计读数时，可以使用 $C_{eff,i}$ 。

在现场标定系统中，当校准室和真空泵系统之间采用已知形状的孔或者其他微小流导元件时，可以从几何形状上计算出有效抽速 $C_{eff,i}$ 。

在以下部分，QMS 的校准需要已知的分压力。为此，一个已知的气体流量 $q_{pV,i}$ 需要引入现场校准系统。这可以通过商用质量流量计、商用标准漏孔，或通过从已知压力下的泄漏元件中泄漏所需气体种类或混合气体来实现。SCE 元件是一个例子，气体以分子流的形式通过 SCE 元件，以至于任何气体都可以通过计算得到通过 SCE 元件的流导，这类似于 $C_{eff,i}$ 。特定气体 i 的压力 p_i 可以通过公式 (2) 得到。

$$p_i = \frac{q_{pV,i}}{C_{eff,i}} \quad (2)$$

上述测定 $C_{eff,i}$ 的方法具有足够的准确性, $C_{eff,i}$ 应该使用气体 i 来测量, 这是 QMS 的参数需要。如果基准真空计 $p_{i,ref}$ 不能通过气体 i 得到【公式 1】, 在抽速 q_{v,N_2} 和 $q_{v,i}$ 已知的情况下, $C_{eff,i}$ 可有以下方式得到:

- 1) 测量氮的 C_{eff,N_2} ;
- 2) 依据公式 (3) 计算气体通过短管到达泵的流导 $C_{tube,i}$;

$$C_{tube,N_2} = \left(\frac{1}{C_{eff,N_2}} - \frac{1}{q_{v,N_2}} \right)^{-1} \quad (3)$$

3) 在 $C_{eff,i}$ 未知的情况下, 根据气体 i 的相对分子量 M_i , 利用公式 (4) 来计算 $C_{tube,i}$;

$$C_{tube,i} = C_{tube,N_2} \sqrt{\frac{28}{M_i}} \quad (4)$$

- 4) 利用公式 (5) 得到 $C_{eff,i}$

$$C_{eff,i} = \left(\frac{1}{C_{tube,i}} + \frac{1}{q_{v,i}} \right)^{-1} \quad (5)$$

注 q_{v,N_2} 一般由制造商提供, 如果制造商没有提供 $q_{v,i}$ 的话, 可以测量得到。

6.3 真空系统中混合气体的特性

6.3.1 多级膨胀系统 (小孔流导系统)

这些校准系统应该能够在高真空和超高真空中, 设定好纯气体的总压力, 或者至少的两种气体 且这几种气体的分压力已知。因此, 在高真空和超高真空中, 不能使用二级标准。

在 6.2.1 中描述的多级膨胀系统能够实现这个目标。该系统可以按照以下方式扩展:

- a) 在基本方法中有一些流量计——分压力由公式 (2) 确定;
- b) 在校准用流导 (泄漏元件) 引入校准室前, 每种气体均具有一个恒定的

流导和已知压力；

c) 在校准流导之前，有一个恒定且已知压力的混合气体。

在最后一种情况，重要的是要校准室内配置一种已知定量成分的混合物。这个可以通过以分子流的形式流入校准室进出口的气体来得到。对于 b) 和 c) 的分压力可以通过以下公式 (6) 得到。

$$p_i = \frac{p_{R,i} C_{R,i}(p_{R,i})}{C_{eff,i}} \quad (6)$$

式中， $p_{R,i}$ 是累积容器中的压力（在情况 c 下的分压力）， $C_{R,i}$ 是气体 i 通过泄漏元件在压力 $p_{R,i}$ 下的流导。

6.3.2 混合气体的现场校准系统

在 6.2.3 中描述的这个方法可以扩展到混合气体，混合气体由 6.3.1 所描述的方式引入的几种气体产生，或者可以通过一个进气系统生产，这个进气系统的气体是已知分压力的混合气体。6.3.2 所述的系统可以通过修改成为一个混合气体的现场校准系统。这种修改包括增加一些标准漏孔，或者已知气体流量的多路进气系统。在混合气体通过多路进气系统进入校准容器内之前配置完成。

对于气体 i ，可以根据有效泵抽速 $C_{eff,i}$ ，将标准漏孔的漏率 $q_{pV,i}$ 转变成分压力。 $C_{eff,i}$ 可以根据 6.2.3 中的公式 (1) 测量得到，或者通过以下方式得到，在泵的抽速 $q_{v,N2}$ 和 $q_{v,i}$ 已知的情况下， $C_{eff,i}$ 可有以下方式得到：

- 1) 测量氮的 $C_{eff,N2}$ ；
- 2) 依据公式 (7) 计算气体通过短管到达泵的流导 $C_{tube,i}$ ；

$$C_{tube,N2} = \left(\frac{1}{C_{eff,N2}} - \frac{1}{q_{v,N2}} \right)^{-1} \quad (7)$$

3) 在 $C_{eff,i}$ 未知的情况下，根据气体 i 的相对分子量 M_i ，利用公式 (8) 来计算 $C_{tube,i}$ ；

$$C_{tube,i} = C_{tube,N2} \sqrt{\frac{28}{M_i}} \quad (8)$$

4) 利用公式 (9) 得到 $C_{eff,i}$

$$C_{eff,i} = \left(\frac{1}{C_{tube,i}} + \frac{1}{q_{v,i}} \right)^{-1} \quad (9)$$

分压力由公式 (2) 决定。

在已知泵的特性参数情况下, $q_{v,i}$ 中的氮气可以由任何气体 j 替换。在这种情况下, 公式 (8) 中, 氮气的相对分子量 28 应该替换成 M_j 。

注 1 q_{v,N_2} 一般由制造商提供, 如果制造商没有提供 $q_{v,i}$ 的话, 可以测量得到。

注 2 如果一个带有气源的标准漏孔, 该气源里面的示漏气体是混合气体, 当泄漏是分子流时, 漏孔中气源组分会随着时间的变化而变化。由于小的气体分子具有更高的流导, 则气源中小分子气体的量会逐渐变小。

7 特征描述与校准程序

7.1 一般要求

对于以下程序, 有必要对四极质谱计 (QMS) 进行调整。调整后的参数不得改变。

一些用户可能会有特殊的调整程序, 因为他们已经获得了很多使用设备的经验, 并为他们的应用程序进行了优化。如果这些用户需要他人校准, 他们需要沟通这些调整程序, 以便四极质谱计 (QMS) 在应用过程中使用相同的程序进行校准。对于经验较少的用户, 建议他们使用制造商推荐的调整程序。

应记录测量过程中使用的所有操作参数。不同的四极质谱计可能具有不同的参数, 这些参数可以由用户更改或记录。这些参数包括:

- 发射电流;
- 电子能量;
- 提取电压;
- 聚焦电压;
- 场轴电位(又称离子能);
- SEM 电压;
- 分辨率设置;
- 用户可以调整的任何其他参数

如果制造商建议在定期基础上(每天到每年)或改变一些参数(如发射电流)后需进行“校准”或“调整”(如大规模调准或分辨率设置)。另外,静电计的重新调零可能是(重新)调整程序的一部分。

一般来说,为了达到精确测量和校准的目的,二次电子倍增器的使用应尽可能避免,众所周知,由于表面和老化的影响,电子放大率是不稳定的。然而,这取决于要测量的量,采用扫描电镜设备测量最小可检测压力时使用电子倍增器是必要的。当使用扫描电镜和法拉第杯时,建议测量扫描电镜的增益。

此外,四极质谱计应在测量前进行预热(预热时间见手册)。通常预热 2 小时就足够了。

对于某些参数,通过烘烤可以提高四极质谱计的性能。7.10 和 7.11 中的测量前,强烈建议烘烤除气。四极质谱计应按照其用于排气测量前的相同方式进行调节(在烘烤、脱气等过程中操作)。

7.2 质量分辨本领

根据 6.2 节中的真空系统就足够了。

质量分辨本领 Δm 主要取决于给定几何形状的四极滤波器的四极电压和射频频率的设置。质量分辨率 $m/\Delta m$ 和传输概率 T_p 之间是反相关。通常情况下,四极质谱计整个质量范围中的 Δm 是设置为恒定值。因此,在一个特定的 m/z 处确定 Δm 就足够了。本文件建议在 $m/z=4$ 时使用氦。如果了解质量分辨本领 Δm 的变化很重要,建议使用 m/z 的两个值。本文建议在 $m/z = 4$ 处使用氦,而在 $m/z = 40$ 处使用氩。还可以添加其他 m/z 值。程序步骤如下:

- 1) 使用泵将系统抽至残余压力;
- 2) 选择检测器和四极质谱计的设置以及所需气体种类(m/z);
- 3) 在 10 倍 $(m/z)_j-1 \sim (m/z)_j+1$ 本底谱范围内,以 $m/z \leq 0.05$ 为步长和扫描速度为 1s/u 条件下测量;其中步长如果远大于 0.05,选择最小步长;
- 4) 将四极质谱计置于 $(5 \pm 2) \times 10^{-5}$ Pa 的分压下,所需气体(氦、氩)的分压为 (m/z);
- 5) 在 10 倍 $(m/z)_j-1 \sim (m/z)_j+1$ 范围内,以 1s/u 的扫描速度, $m/z \leq 0.05$ 或最小步长大于 0.05 为步长,测量质谱图;
- 6) 减去本底并确定每次扫描结果在峰值高度 5%处 m/z 的两个值。需要在这

两个点之间插入一个值，这个正差值为 Δm 。

注 有时从数据上看峰高并不明显，因为峰的形状并不光滑。在这种情况下，可以通过拟合程序估计峰值高度。

7.3 最小可检分压力(P_{MDPP})

根据 6.2 节中的真空系统就足够了。

最小可检压力取决于气体种类，因为所选气体种类的 m/z 周围噪声取决于 m/z 的值。此外，对于某些气体种类，残余气体成分可能不允许确定所选气体种类 m/z 周围的噪声。需要禁止任何离子到达探测器，但这一选项通常是不可用的。

氦气的最小可检分压力(P_{MDPP})测定方法为：

- a) 选择检测器和四极质谱计设置；
- b) 在 $10^{-9}\text{Pa}\sim 10^{-5}\text{Pa}$ 范围内，氦分压下的灵敏度 S 的测定（见 7.5 节）
- c) 在 $m/z=5$ 处，取 100 个残余压力值测量噪声，每个值的积分时间为 1s，并确定这些值的样本标准差 σ_i ；
- d) 最小可检分压力(P_{MDPP})由 $P_{MDPPj}=3\sigma_i/S_j$ 给出，式中 j 为气体种类，此处为氦气。

如果四极质谱计不允许设置 1 秒的积分时间，则应该在总时间内取 100 个值，尽可能接近 100 秒。

$m/z<50$ (氦除外)条件下，测定气体种类 j 的最小可检分压力 P_{MDPP} 的方法为：

- 1) 选择检测器和四极质谱计设置；
- 2) 在 $10^{-9}\text{Pa}\sim 10^{-5}\text{Pa}$ 范围内，气体种类 j 分压下的灵敏度 S 的测定（见 7.5 节）；
- 3) 在 $m/z=5$ 处，取 100 个残余压力值测量噪声，每个值的积分时间为 1s，并确定这些值的样本标准差 σ_1 ；
- 4) 在 $m/z=35$ 处，取 100 个残余压力值测量噪声，每个值的积分时间为 1s，并确定这些值的样本标准差 σ_2 ；
- 5) 计算平均值 $\sigma_j=(\sigma_1+\sigma_2)/2$ ；
- 6) 最小可检分压力 P_{MDPP} 由 $P_{MDPPj}=3\sigma_j/S_j$ 给出，式中 j 为气体种类。

在 $m/z\geq 50$ 条件下，气体种类 j 的最小可检分压力 P_{MDPP} 的测定方法如下：

- i) 选择检测器和四极质谱计设置；

ii) 在 $10^{-9}\text{Pa}\sim 10^{-5}\text{Pa}$ 范围内, 气体种类 j 分压下的灵敏度 S 的测定 (见 7.5 节)

iii) 在 $m/z=62$ 处, 取 100 个残余压力值测量噪声, 每个值的积分时间为 1s, 并确定这些值的样本标准差 σ_1 ; 在 $m/z=62$ 处有信号的特殊情况下, 选择最近的没有信号的 m/z ;

iv) 最小可检分压力 P_{MDPP} 由 $P_{\text{MDPP}j}=3\sigma_i/S_j$ 给出, 式中 j 为气体种类。

7.4 最小可检浓度(C_{MDC})

根据 6.3 节中的真空系统。

最小可检浓度取决于被检测气体的种类和本底气体, 因为电离率、空间电荷效应和往返四极滤波器的传输率都起着重要作用。由于氦对泄漏率测量的重要性, 本文件建议确定氦在氮气中的最小可检测浓度作为四极质谱计的一般规范。

方法如下:

- 1) 选择检测器和四极质谱计设置;
- 2) 将四极质谱计置于 $8\times 10^{-4}\text{Pa}$ 至 $2\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的氮气分压力 P_{Nitrogen} (或与 SEM 相容的最大压力或最大操作压力的 10%), 最好在 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的氮气分压。
- 3) 建议对四极质谱计进行调整, 通过测量噪声(见第 4 章)和灵敏度(见第 5 章)使氦的信噪比达到最大值。
- 4) 在第 2 步氮气压力不变时, 测量 100 个 $m/z=5$ 时的电流噪声, 每一个的积分时间为 1s, 并确定这些值样本标准差 σ_j ;
- 5) 保持第 2 步氮气压力不变, 在 $10^{-9}\text{Pa}\sim 10^{-5}\text{Pa}$ 范围内, 氦分压的灵敏度 S 的测定 (见 7.6 节);
- 6) 最小可检分压力 P_{MDPP} , 由 $P_{\text{MDPP}j}=3\sigma_i/S_j$ 给出, 式中 j 为气体种类, 此处为氦气。
- 7) 最小可检浓度 C_{MDC} , 由式 $C_{\text{MDC}}=P_{\text{MDPPHe}}/P_{\text{Nitrogen}}$ 给出。

7.5 动态范围

真空系统依据 6.2 节。

方法如下:

- 1) 选择检测器和四极质谱计设置;
- 2) 将四极质谱计置于低于氮气主峰水平的分压力 P_{Nitrogen} 下;

- 3) 测量氮的主峰离子流;
- 4) 在 $m/z=36$ 处, 取 100 个电流噪声, 每个值的积分时间为 1s, 并确定这些值的样本标准差 σ_j ;
- 5) 动态范围由式 $R_{\text{dyn}}=I_{\text{Nitrogen}}/3\sigma_i$ 给出;
- 6) 将 R_{dyn} 四舍五入到一个有效数字。

7.6 灵敏度与干涉效应比

真空系统按 6.2 节规定, 对单一气体是足够的, 当需要添加额外的干扰气体或混合物时, 需要 6.3 节才能测量干扰效应比。

在指定的 m/z 处, 气体种类 j 的灵敏度 S_j 仅在由四极质谱计所有设置组成的特殊条件下定义, 气体 j 的分压和其它分压同时存在, 并暴露于四极质谱计的离子源中。幸运的是, 如果分压力足够低, 那么对于一个与其他分压力无关的更大分压范围, 灵敏度通常是恒定的。一般情况下, 如果所有分压力之和小于 10^{-5} Pa, 则可以假定灵敏度为常数(在 $\pm 10\%$ 以内)。对于许多四极质谱计而言, 所有分压之和达到 10^{-4} Pa 是可以的, 但很少在该值之上。

确定某一分压力点灵敏度的步骤如下:

- 1) 使用泵将系统抽至残余压力条件下;
- 2) 选择探测器和四极质谱计的设置以及所需的气体种类 j , 可能还有一个基质气体或基质气体混合物及其分压;
- 3) 在质量从 1 到 $(m/z)_{\text{kmax}}+2$ 范围内, 测量系统残余压力条件下的全本底谱, 其中 $(m/z)_{\text{kmax}}$ 是气体 j 中最大的同位素或同分异构体;
- 4) 将所需分压力 P_j 的气体 j 引入系统;
- 5) 在质量从 1 到 $(m/z)_{\text{kmax}}+2$ 范围内, 以步长 $m/z \leq 0.1$ 或步长大于 0.1 为最小步长, 扫描速度为 1s/u 条件下测量质谱, 其中 $(m/z)_{\text{kmax}}$ 是气体 j 中最大的同位素或同分异构体, 可以预测气体种类 j ;
- 6) 如有需要, 注入干扰气体或干扰气体混合物, 否则按步骤 8);
- 7) 在质量从 1 到 $(m/z)_{\text{kmax}}+2$ 范围内, 以步长 $m/z \leq 0.1$ 或步长大于 0.1 为最小步长, 扫描速度为 1s/u 条件下测量质谱, 其中 $(m/z)_{\text{kmax}}$ 是气体 j 中最大的同位素或同分体, 可以预测气体种类 j ;
- 8) 从第 5 步和第 7 步测量的频谱中减去本底频谱, 在显著高于本底信号的

$(m/z)_k$ 处记录信号峰值；

9) 依据公式 $S_{jk}=(I_{jk}-I_{0k})/P_j$ 计算灵敏度，式中 I_{jk} 是 $(m/z)_k$ 处气体种类 j 的峰值信号， I_{0k} 是 $(m/z)_k$ 处本底信号。如果使用干扰气体或气体混合物，计算 $S'_{jk}=(I'_{jk}-I_{0k})/P_j$ ，式中 I'_{jk} 是 $(m/z)_k$ 处气体种类 j 的峰值信号； I_{0k} 是 $(m/z)_k$ 处本底信号。干扰效应比由 S'_{jk}/S_{jk} 确定。

估计随机效应的不确定性，如本底信号的离散性和短时性漂移以及仪器的重复性，至少要进行三次独立的测量(在两次测量之间，需要抽真空)。建议在两天内进行 7 次测量。

一些四极质谱计不给出电流作为信号，而是分压力或类似的信号。为了与其他四极质谱计进行比较，建议将其他值转换为电流。如果这是不可能的， S 的单位应该被解释。

注 灵敏度的定义与 ISO14291 中的定义一致，因为仅有气体 p_j 引入系统气体才会被考虑，因此我们可以令 $P_0=0$ ，这是 I_{0k} 的信号。信号的差值 $(I_{jk}-I_{0k})$ 恰好对应于 P_j 的量。

对于气体 j ，灵敏度的测量可以推广到所有的 $(m/z)_k$ 。特别是对于氮，使用 $(m/z)_k=14$ 来区分氮信号和 CO 信号是有帮助的。如果使用的不是主峰，则应注明。

灵敏度在很大程度上取决于探测器和扫描电镜增益。因此，任何测量的灵敏度值都应该用探测器的类型和被测物质的 SEM 增益来说明。

如果要检查气体 j 的纯度，建议在步骤 3 中使用质谱范围达到系统中存在的最高 m/z (例如，如果要检查以前的气体种类是否不再存在于系统中)。

如果无法设置 1u/s 的扫描速度，则应选择类似的值。建议使用扫描模式。其他模式，如条形图也是允许的。

7.7 线性响应范围

真空系统按 6.2 节的规定对单一气体是足够的，当需要添加额外的干扰气体或混合物时，需要 6.3 节才能测量干扰效应比。

确定线性响应范围的步骤如下：

1) 测量纯气体从 9×10^{-9} Pa 或系统最小操作分压达到 3×10^{-3} Pa 或最高工作压力的 10% 的灵敏度。建议每个量级取 2 个点，最好取尾数为 3 和 9 的值。可以将测量范围扩展到较低和较高的压力，但不能扩展到高于最大工作压力的压力。

2) 如果必须添加干扰气体或混合物, 重复 1 中描述的测量方法, 请使用期望压力下存在干扰气体或气体混合物。

3) 线性响应范围是最大的压力范围, 在这个压力范围内, $S_{j,\text{main}}$ 不会偏离最小值和最大值平均值的 10%。k=main 表示最大强度(电流)的峰值。

注 线性响应范围的上限通常与总压力有关。

见 7.6。

7.8 相对灵敏度因子

采用 6.2 所述的真空系统。

气体 j 的相对灵敏度因子 r_j 按照下述测量程序进行:

1) 按照 7.7, 测量氮气主峰的灵敏度和线性相应范围, 并在线性范围内测量平均灵敏度 S_{N_2} 。

2) 按照 7.7, 测量气体 j 主峰的灵敏度和线性相应范围, 并在线性范围内测量平均灵敏度 S_j 。

3) 相对灵敏度因子 r_j , 由下式 $r_j = \frac{S_j}{S_{N_2}}$ 得到。

为了确定随机效应带来的不确定度, 对每种气体至少需要进行 3 次独立测量(抽除测试气体)。建议在不同的 2 天内完成 7 次测量。为了重复测量, 在线性范围内选取三个不同压力点的值。

相对不确定 r_j 的测量可以扩展到全部质荷比为 $\left(\frac{m}{z}\right)_k$ 的气体 j 。在任何情况下, 氮气的主峰在 $\left(\frac{m}{z}\right) = 28$ 应该作为参考标准。如果除了使用气体 j 的主峰作为研究对象, 均需要给出一个明确的注意事项。

7.9 图形系数(丰度系数)

采用 6.2 所述的真空系统。

为了测量碎片因素, 每种质荷比为 $\left(\frac{m}{z}\right)_k$ 气体 j 的相对灵敏度因子 r_{jk} 均需测量, 类似于在 7.8 节中所述的相对灵敏度因子。然而, 气体 j 的确切分压力 p_j 不要测量。

由于图形系数依赖于 p_j , 所以提供不确定度因子为 2 时的 p_j 值。

测量程序按照 7.6 所述，从第 1 步到第 8 步，图形系数可以由下式

$$r_{jk} = \frac{(I_{jk} - I_{0k})}{(I_{jmain} - I_{0main})}$$

得到。 I_{jk} 是气体 j 碎片 k 的峰值信号， I_{jmain} 是气体 j 的主峰。

为了确定随机效应带来的不确定度，至少需要进行 3 次独立测量（抽除测试气体）。

注 r_{jk} 依赖于电子能量和压力。

7.10 QMS 的出气率

采用 6.2 所述的真空系统。

在大部分应用中，QMS 的总出气率采用等效氮气压力。在这种情况下，仅需要一个电离真空计，比如在超高真空系统应用中，每种气体 j 的出气率都是有必要进行测量的。在真空容器上，安装另一个已知 S_j 的 QMS，真空容器的有效抽速 $C_{eff,i}$ 便可以得到（见第 6 章）。总出气率可以按照如下程序得到。

以等效氮气压力表示出气率：

- a) 系统在期望状态下（一般是烘烤之前），抽到残余气体的压力；
- b) 选择 QMS 的设置，同时打开 QMS，QMS 预热 2h；
- c) 记录电离真空计的压力 p_{QMS} ，建议电离真空计采用氮气进行校准。
- d) 关闭 QMS，等待 15min；
- e) 记录电离真空计的显示压力值 p_0 ；
- f) 出气率可以由公式 $q_{out} = (p_{QMS} - p_0)C_{eff}$ 确定。

气体 j 的出气率（QMS1 的出气率由 QMS2 确定）

- 1) 在 150℃ 经过 24h 烘烤结束后，将真空系统抽至残余气体的压力；
- 2) 选择 QMS1 的设置，同时打开 QMS，QMS 预热 2h；
- 3) 使用质量数范围是 1 到 100 的 QMS2，测量系统极限压力下本底的质谱图，记录全部相关峰 I_j ；
- 4) 关闭 QMS1，等待 15min；
- 5) 使用质量数范围是 1 到 100 的 QMS2，测量系统极限压力下本底的质谱

图，记录全部相关峰 I_{0j} ；

6) 气体 j (氮气和氢气) 的抽速，可以由公式 $q_{out,j} = \frac{(I_j - I_{0j})}{S_j} C_{eff,N2}$ 得到。

出气率的测试应该在 QMS 尽可能低的出气情况下进行。由于样品的出气率一般不会超过一定的极限，因此使用出气率尽可能小的 QMS，获得样品最差情况下的出气率。

注 对于氢气，要求等待时间超过 15min。

7.11 QMS 的抽速

采用 6.2 所述的真空系统。

在一些出气率测试系统中，测量小流导的压力差。QMS 的抽速可能会对出气率的测试造成很大的影响。用户需要根据使用情况，所选择气体 j 和分压力 p_j ，确定抽速。另外一个对气体 j 已知 S_j 的 QMS，安装在真空容器上。真空容器的有效抽速 $C_{eff,i}$ 是可以得到的（见第 6 章）。所选择气体的分压力应该足够高，以便能够消除 QMS 出气的影响。建议压力在 10^{-6} Pa 到 10^{-5} Pa。确定抽速的程序如下：

气体 j 的抽速（QMS1 的抽速由 QMS2 确定）：

- 1) 在 150°C 经过 24h 烘烤结束后，将真空系统抽至残余气体的压力；
- 2) 选择 QMS1 的设置，同时打开 QMS，QMS 预热 2h；
- 3) 使 QMS 暴露于 p_j 的环境下，使用 QMS2 在相关质量范围内，测量相应的质谱图，显示信号为 I_{2j} ；

- 4) 关闭 QMS1，等待 15min；

- 5) 使用 QMS2 测量质谱图（气体以相同的流速引入系统）。显示信号是 I_{1j} ；

6) 气体 j (氮气和氢气) 的抽速，可以由公式 $C_j = \frac{(I_{2j} - I_{1j})}{S_j P_j} C_{eff,j}$ 得到。

如果这个特性的目的是比较不同的 QMS，那么建议选择氢气和氮气，且分压力为 10^{-6} Pa。

8 测量不确定度

8.1 一般要求

上述不同参数（量）校准过程中的测量不确定性，一方面因影响因素较多而难以评估。另一方面，所需的准确度通常是适中的。因此，对校准过程中的测量不确定度进行粗略估计就足够了。

注 1 不确定度在校准时给出，不包括数据的稳定性。不稳定性在以后的使用中可能是一个重要的额外不确定因素，需要通过重复的测量和经验进行评估。

注 2 对于几个参数，不确定性不是一个重要的信息，因为不确定性要么非常小(例如对于质量分辨本领)，要么是一个粗略的值，对用户来说就足够了(例如对于 P_{MDPP})。

依赖于不确定性参数(数量)决定。具体考虑不确定因素如下：

8.2 质量分辨本领不确定度

该不确定度由本底信号（噪声、稳定性）的不确定性，10 个测量值（其依赖于曲线的斜率和峰值）的标准偏差 Δm ，以及步长 m/z 决定。通常情况下，10 个测量值的相对标准偏差占不确定性的主导，并被充分的报道。相对不确定度通常小于 2%。

8.3 P_{MDPP} 的不确定度

这种不确定性由灵敏度的不确定性以及噪声信号的不确定性和稳定性决定。由于已经进行了 100 次测量，因此噪声的相对不确定度相当小。但考虑到 $10^{-9}\text{Pa}\sim 10^{-5}\text{Pa}$ 范围内非线性的影响，灵敏度的相对不确定度在 2 倍以内，因此 P_{MDPP} 的准确度在 2 倍以内。

8.4 最小可检浓度的不确定度 (C_{MDC})

该不确定度由 P_{MDPP} 的不确定度(见上文)和氮气压力的不确定度决定。测定氮气压力的不确定度在 5% 左右，与 P_{MDPP} 的不确定性相比可以忽略不计。因此， C_{MDC} 的准确度也在 2 倍以内。

8.5 动态范围的不确定度

此值应四舍五入为一位有效数字。根据本标准执行时，测量值的不确定度将小于 50%。

8.6 灵敏度的不确定度

这种不确定度由背景信号 I_{0k} (噪声、稳定性)的不确定度、信号 I_{jk} 的不确定度以及相关分压 P_j 的不确定度决定。虽然最后一个量(P_j)不能通过重复测量来评估,但是前两个量最好通过重复测量来评估。 P_j 的相对标准不确定度很大程度上取决于校准系统,但很少低于 5%。如果不做进一步的分析,重复测量结果的相对标准不确定度低于 10%,建议使用氮的相对标准不确定度为 10%,其他常见的非吸收气体(如蒸汽或碳氢化合物)的相对标准不确定度为 15%。

8.7 线性响应范围的不确定度

虽然线性响应范围的相对不确定性较小,但由于线性响应范围不是其他模型方程中使用的量,所以不需要给出数值。

8.8 相对灵敏度因子的不确定度

这种不确定度是由观测到的氮气 S_{N_2} 和气体 j 的灵敏度 S_j 的不确定度决定的。由随机效应引起的标准不确定度可以通过重复测量来评估。然而,这并不包括 P_j 和 P_{N_2} 的不确定度,它们很少小于 5%。 P_j 和 P_{N_2} 的一些不确定度贡献可能是相关的(例如流导或质量流控制器被用于两种气体,相同的参考标准)。如果没有做进一步的分析,重复测量结果的相对标准不确定度低于 10%,对于非吸收气体(如蒸汽或碳氢化合物)建议使用 15%的相对标准不确定度。这个值考虑了 S_{N_2} 和 S_j 的测量值之间的一些相关性。

8.9 图样系数的不确定度

不确定度 $u(r_{jk})$ 由两个信号读数 I_{jk} 和 $I_{j,\text{main}}$ 在共同分压 P_j 下的不确定度决定。因此, P_j 的不确定度对图样系数的不确定度并没有贡献。本底水平的不确定度包含在重复测量平均值的标准差中,从而得到总的标准不确定性。

注 1 信号响应中的任何非线性都是四极质谱计固有的,没有额外的不确定度。然而,由于这个原因, r_{jk} 是特定于单个四极质谱计的,不能在不考虑额外不确定度的情况下,用于同一类型四极质谱计的其他部位或另一种四极质谱计;

注 2 图样系数可能与压力和干扰气体有关。

8.10 出气率和泵抽气速度的不确定度

可以预料,这些值有很大的不确定度。严格的不确定度评价是困难的,但只需要在特殊情况下,一般来说,假设泵抽气速度和出气率的相对标准不确定度均为 2 (-50% + 100%)。

8.11 四极质谱仪特征参数的长期稳定性

一般情况，四极质谱仪的重要参数可能会随着时间发生较大变化^[2]。有些变化可能与它们的使用（电极表面的污染）、校准的变化、老化的影响（主要的 SEM 和灯丝）以及保养（灯丝或离子发生器的变化）有关，但是许多变化不能被清晰地解释^[3]。本标准的目的之一是帮助那些需要四极质谱计具有合理准确性的用户，能够通过现场校准来监视这些变化，这将有助于采用比下面给出的不确定度要低，而这个不确定度是由于使用和时间影响而产生的。

下表粗略估计了一些重要的四极质谱计参数的相对长期不稳定性，当四极质谱计在相对清洁的超高真空条件下运行时（仅短期暴露于潮湿的大气环境，氮气和稀有气体），其间没有进行任何调整，特别是以下参数没有改变：发射电流、电子能量、引出电压、轴势场(离子能)、SEM 电压或分辨率设置。

下面给出的值为典型值。

- 法拉第杯收集器对氮的灵敏度:一年内达到 50%，提高了 2 倍并不罕见。
 - SEM 增益:1~4 年的 SEM 在一年内降低约 30%，在第一年大幅增加。
- 注 SEM 增益的变化主要依赖于电荷的积累。
- 质量分辨本领：一年内 $\Delta m < 0.05$ （这个期间无调整）。
 - 峰值位置：一年内变化 0.1μ （这个期间无调整）。
 - 氮气的图样系数：一年内的图样系数为 15%。
 - P_{MDPP} ：一年 50% 以内。

9 报告结果

出具报告或者校准证书时，应当载明下列内容：

- 简要说明校准系统包括其测量设备及其溯源性，例如当气体混合物经认证时，其来源相同；
- 四极质谱仪的类型，制造商和序列号以及其可能配备的其他设备；
- 以前使用的调整程序(如使用)；
- 仪器的所有设置(见第 7 章的介绍)。如果使用 SEM，必须测量增益，如果可能，并写入报告；
- 环境温度，包括其在校准期间的变化，测量前校准室总残余压力；
- 校准气体混合物（如使用)；

— 参照本标准测量的参数。

如果报告了目录中的值或通过简单程序(例如质量分辨本领)获得的测量值,则可以声明“根据 ISO TS 20175 获得的值”。

附件 A

(信息)

根据不同流动条件下，存储容器内已知混合气体的泄漏原理，估计测量室内气体成分。

重要的是要看到，一种已知气体成分的混合物从一个容器内注入高真空室内，在同一真空室中可能具有不同的气体组分。

就本文件而言，有四种情况需要考虑：

- a) 分子流形式流进和流出腔室，室外流导不受泵的影响。
- b) 分子流形式流进和流出腔室，室外流导受泵的影响。
- c) 粘性流形式进入和分子流形式流出腔室，室外流导不受泵的影响。
- d) 粘性流形式进入和分子流形式流出腔室，室外流导受泵的影响。

假设可以应用理想气体定律和道尔顿定律，则容器内的混合物确实含有 N 种物质（其变量用 i 表示），其分压为 P_{iR} 和总压 P_R ，如公式 (A.1) 所示。

$$P_R = \sum_{i=1}^N P_{iR} = \left(\sum_{i=1}^N \frac{P_{iR}}{P_R} \right) P_R = \sum_{i=1}^N c_{iR} P_R \quad (\text{A.1})$$

c_{iR} 为容器内的相对浓度。真空室的分压 P_{iC} 如公式 (A.2) 所示。

$$P_{iC} = P_{iR} \frac{C_{iR}}{C_{iC}} \quad (\text{A.2})$$

c_{iR} 从容器到真空室的流导， c_{iC} 真空室外的等效流导。

案例 a:

假设对于所有物质的 C_{iR}/C_{iC} 的比例是相同的，因此容器内和真空室内的气体成分在任何时候都是一样的。当使用管道或毛细管时，管道或毛细管壁上不同气体成分的吸附系数不同，则会出现例外。然而，这是一个相当罕见的事件，特别是当涉及氦或氖，管道或管的内表面是由玻璃或高度抛光材料组成的。

案例 b:

在这种情况下， C_{iC} 会受到泵抽速 $q_{v,i}$ 的影响，而对小得多的 C_{iR} 则不是这样。在这种情况下，必须应用与 6.3.2 节中描述的类似的修正，如公式 (A.3) 所示。

$$C_{iC} = \left(\frac{1}{C_{i,duct}} + \frac{1}{q_{V,i}} \right)^{-1} \quad (\text{A.3})$$

$C_{i,duct}$ 是真空室的流导，其由真空室外导管的几何形状决定。真空室的分压 P_{iC} 由公式 (A.2) 决定，真空室中的相对浓度 C_{iC} 如公式 (A.4) 所示。

$$C_{iC} = \frac{P_{iC}}{\sum_{i=1}^N P_{iC}} \quad (\text{A.4})$$

注 1 在 a 和 b 这两种情况下，由于较轻的气体比较重的气体具有更高的流导，因此其在容器中的成分会随时间增长而减小。

案例 c:

在这种情况下， C_{iR} 对于所有 i 都是一样的，除了 C_{iC} 的尺度与分子质量平方根的倒数相等。这意味着真空室中的气体成分将与容器中的气体成分发生变化。分压是由公式 (A.2) 决定的，而相对浓度是由公式 (A.3) 决定的。

案例 d:

在这种情况下， C_{iR} 对于所有 i 都是一样的。 C_{iC} 尺度不仅与分子质量的平方根成反比，而且还受到泵的抽速 $q_{V,i}$ 的影响。 C_{iC} 必须采用公式 (A.3) 计算。容器内的气体成分将与真空室内的气体成分发生变化。分压是由公式 (A.2) 决定的，而相对浓度是由 (A.4) 决定的。

注 2 案例 c) 和 d) 中，容器中的成分将不会随时间而变化。

文献目录

- [1] YOSHIDA H. et al., New leak element using sintered stainless steel filter for in-situ calibration of ionization gauges and quadrupole mass spectrometers, *Vacuum* **86** (2012), 838-842
- [2] LIESZKOVSKY L., FILIPPELLI A. R., TILFORD C. R. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8** (5), 3838-3854 (1990)
- [3] Long-term investigation of QMS; EMRP IND12 investigation to be published.
- Additional literature:
- [4] Recommended practice for process sampling for partial pressure analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **25**, 167 (2007)
- [5] Recommended Practice for the Calibration of Mass Spectrometers for Partial Pressure Analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, A22 (1993)
- [6] TENTATIVE STANDARDS 2.3 AVS Procedure for Calibrating Gas Analyzers of the Mass Spectrometer Type, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 1260 (1972)
- [7] TENTATIVE STANDARDS 2.1 AVS Calibration of Leak detectors of the Mass Spectrometer Type
- [8] DIN 28410, Vacuum technology "Mass Spectrometer Partial Pressure Gauges: *Definitions, Characteristics, Operating Conditions*", (1968)
- [9] DAWSON P.H. *Quadrupole Mass Spectrometry and its application*, Elsevier (1976)
- [10] MITCHELL D. *J. Vac. Sci. Technol. A* **3** (3), 527-532 (1984)
- [11] LAFFERTY J. M. *Foundations of Vacuum Science and technology*, John Wiley and Sons, Inc. (1998)
- [12] Hu B., WANG R., ZHOU S. *J. Vac. Sci. Technol.*, **20**(4) 1031-1033 (1982)
- [13] Standard Definitions Of Terms Relating To Mass Spectrometry. (IUPAC Recommendations 2006)
- [14] IUPAC Gold book: <http://goldbook.iupac.org/index.html>; Resolution in mass spectroscopy: <http://goldbook.iupac.org/R05318.html>; Resolving power in mass spectroscopy: <http://goldbook.iupac.org/R05321.html>
- [15] ISO/IEC Guide 98-3:2008, *Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM: 1995)*