MASS SPECTROMETRY INSTRUMENTS LIMITED

# GD90TraceRF
# 分析技术
# 白皮书

*固体直接分析、高分辨质量分离*
*与定量结果解释*




基本原理 / 仪器设计 / 测量实践 / 分析应用

从样品制备、辉光放电溅射到质量分离、检测与结果解释，系统阐述完整测量链的技术原理。

MSI-WP-001 | Rev 2.2 | 中文译本
2026 年 9 月

**范围与适用性**。规定性能适用于所述仪器配置、样品和分析方法。代表性测量分别说明其采集条件。操作说明、安全程序及安装要求另行提供。

概述

# 摘要

GD90TraceRF 将慢速流辉光放电离子源、射频激发与双聚焦磁扇形分析器相结合，直接分析固体材料的元素组成。其测量链集成了样品呈现、溅射、原子输运、电离、引出、质量分离、检测和数据处理。该平台支持体相杂质分析，以及涂层和层状材料的时间分辨研究。[1，第 1—4 节]

分析性能取决于上述环节的相互配合。离子源模式与样品导电性和几何形状相匹配；样品制备控制污染和材料暴露区域；质量分辨本领与同位素选择用于处理质谱干扰。互补的法拉第与电子倍增器通道提供经校准的信号测量，相对灵敏度因子则将元素响应与浓度联系起来。

本白皮书阐述这些功能所依据的物理原理、仪器架构和测量实践，并结合分析条件给出规定的灵敏度、背景、检出限及重复性。铜稳定性、钽中 C/N/O 响应、硅片分析结果及元素剖面展示了该测量链的分析应用。[1，12—15]

# 目录

**摘要** ..... **2**

目录 ..... 3

**目的与分析框架** ..... **4**

1.1 相互衔接的测量链 ..... 4
1.2 范围与适用性 ..... 4

**从固体样品到引出离子** ..... **5**

2.1 样品表面的溅射 ..... 5
2.2 原子化与电离是不同阶段 ..... 5
2.3 确定体相分析区间 ..... 5

**DC、RF 与材料适配方法** ..... **6**

3.1 直接 RF 分析与粘结剂辅助分析 ..... 6
3.2 方法定义 ..... 6
3.3 高纯石墨 ..... 6

**样品几何形状与样品接口** ..... **7**

4.1 针状与片状样品 ..... 7
4.2 接触材料与污染控制 ..... 7

**导电粘结剂与粉末样品** ..... **8**

4.3 铟辅助样品制备 ..... 8
4.4 装载、暴露与溅射穿透 ..... 8

**热管理与背景控制** ..... **9**

5.1 低温离子源性能 ..... 9
5.2 碳、氮和氧的来源贡献 ..... 9

**双聚焦离子光学** ..... **10**

6.1 能量、动量与质荷比 ..... 10
6.2 狭缝与透镜配置 ..... 10

**分辨本领与质谱干扰** ..... **11**

6.3 分辨本领定义 ..... 11
6.4 谱峰识别与同位素选择 ..... 11
6.5 质量间隔与分析分离 ..... 11

**质量选择、扫描与透过率** ..... **12**

6.6 分析器运行特性 ..... 12
6.7 分析方法中的分辨本领选择 ..... 12
6.8 扫描与分析时序 ..... 12

**检测架构与响应尺度** ..... **13**

7.1 互补通道及其重叠区 ..... 13

7.2 电压、离子电流与计数率 13
7.3 交叉校准与定量连续性 13

**灵敏度、背景与动态范围 14**

7.4 规定的分析响应 14
7.5 铜中的丰度灵敏度 14

**真空、气体与实验室条件 15**

8.1 压力监测与隔离 15
8.2 实验室条件与配套设施 15

**相对灵敏度因子与校准 16**

9.1 响应比与因子约定 16
9.2 标准因子与基体专用方法 16
9.3 有证标准物质分析性能 16

**检测能力与空白定义 17**

10.1 检出限估算 17
10.2 基体专用方法评价 17

**基体专用分析性能 18**

10.3 规定方法检出限 18
低水平样品结果：铜中的硼 18

**浓度精密度与重复性 19**

10.4 内部与外部重复性 19
10.5 规定浓度精密度 19
10.6 重复测量的解释 19

**仪器稳定性与统计报告 20**

10.7 规定稳定性特征 20
10.8 统计处理 20
10.9 数据复核与处理决策 20

**时间分辨响应与物理深度标尺 21**

11.1 采集、时间与深度坐标 21
11.2 深度增量与界面分辨率 21
11.3 响应归一化与组成 21

**方法设计、流程与分析通量 22**

12.1 可重复的分析流程 22
12.2 采集时间与样品通量 22
12.3 源数据与结果可追溯性 22

**实测峰形 23**

**铜信号与峰位稳定性 24**

13.1 Cu-63 短期响应 24

**钽中的碳、氮和氧 ..... 25**

13.2 六次分析的响应重复性 ..... 25
响应水平与序列行为 ..... 25

**硅片多元素分析 ..... 26**

13.3 直接 DC-GDMS 杂质筛查 ..... 26

**连续元素响应剖面 ..... 27**

13.4 镓、氮、铝和硅 ..... 27

**主要特征及其分析意义 ..... 28**

14.1 总结 ..... 28

**术语与报告约定 ..... 29**

**测量条件与来源 ..... 30**

**参考文献 ..... 31**

**文件控制与法律声明 ..... 32**

修订记录 ..... 32
法律声明及适用范围 ..... 32
版权及使用 ..... 32
制造商联系方式 ..... 32

01 / 范围

# 目的与分析框架

当分析目标涉及体相杂质、材料不同区域之间的差异，或涂层去除过程中的组成变化时，固体直接分析具有实际价值。在 GD90TraceRF 平台中，样品本身构成放电系统的一部分，而不是以溶液形式引入独立的原子化器。因此，样品装载方式既影响实际放电过程，也影响被采样的材料。[1，第 1—3 节]

## 1.1 相互衔接的测量链

测量链将进入放电区的材料与最终报告的元素结果联系起来。样品性质、仪器设置和定量处理在不同环节对结果产生影响。有效的方法设计围绕目标分析物、浓度范围和材料形态协调这些环节。[1，第 1.1、9.7 节；2，第 5—13 页]

| 环节 | 分析功能 | 测量控制 |
| --- | --- | --- |
| 样品与支架 | 将所选材料呈现于放电区。 | 代表性区域、表面状态及可靠装载。 |
| 溅射与等离子体 | 释放原子并形成离子。 | 稳定放电及适配的样品条件。 |
| 离子光学与分析器 | 传输离子并分离相近质荷比的信号。 | 谱峰身份及与相邻组分的充分分离。 |
| 检测 | 通过经校准的通道测量弱、强离子束。 | 信号尺度、增益及检测器响应。 |
| 处理与校准 | 信号积分并应用所选定量方法。 | 同位素选择、背景处理及适用的 RSF。 |
| 报告 | 给出结果及其解释所需的信息。 | 可追溯至采集、校准和处理记录。 |

## 1.2 范围与适用性

本白皮书的技术讨论涵盖 GD90TraceRF 测量原理、样品接口、DC 与 RF 激发、质量分离、检测、定量及代表性应用。相关章节列出部分性能规格及其适用条件；完整产品配置见 MSI-DS-001 Rev 1.7。[1]

分析结果取决于样品制备、放电条件、所选同位素、检测器校准、定量因子及数据处理。仪器操作、高压与低温系统、化学清洗及安装遵循适用的设备说明和实验室程序。[1—4]

> **分析性能。**仪器响应、经校准的方法性能以及单个样品的结果分别在各自层面进行评价。本文的规定值与实测示例均保留对应的配置、样品和报告依据。

02 / 基本原理

# 从固体样品到引出离子

## 2.1 样品表面的溅射

在 DC 运行模式下，导电样品相对于放电池体充当阴极。向放电池通入氩气，并协调电压、电流和供气条件以建立辉光放电。对暴露表面的轰击使样品物质释放；离开表面的原子进入放电区，随后可被电离。[1，第 2 节；2，第 9—13 页]

DC 离子源的电压可在 0 至 3 kV 范围内调节，电流可在 0 至 10 mA 范围内调节。这些范围界定了运行包络。暴露面积、电接触、密封和材料特性共同决定实现稳定放电所需的电压、电流与氩气流量组合。[1，第 2、10.1 节；2，第 50—51 页]

## 2.2 原子化与电离是不同阶段

原子化发生在样品表面，离子形成则发生在等离子体中。这种空间分离是辉光放电质谱的一项核心特征。相对灵敏度因子建立不同元素测量响应之间的关系，适用校准则考虑元素、基体及离子源条件之间的差异。[2，第 12—13 页；1，第 8 节]

DC 辉光放电模型描述了溅射原子的输运，以及潘宁电离和电荷转移过程。各过程的贡献取决于粒子种类和放电条件。因此，相对灵敏度反映的是整体采样与离子形成过程，而不是单一、普适的电离概率。[8]

## 2.3 确定体相分析区间

对于体相杂质分析，预溅射用于调理暴露区域，降低制备后表面对测量的贡献。监测基体峰和元素变化趋势有助于识别稳定的体相分析区间。所需调理时间取决于材料和放电条件，而不只是固定的等待时长。[2，第 50—51、88、97 页]

涂层或近表面研究具有不同的目标。如果在记录之前去除初始层，可能丢失关注区域。因此，采集方案须明确：初始表面区间是作为调理阶段予以排除，还是作为剖面的一部分保留。[1，第 3、9.7 节]

> **体相分析区间。**放电稳定性与组成稳定性分别评价。稳定的电学条件确定放电状态；元素趋势则反映表面相关贡献是否仍然存在，或材料响应是否随溅射发生变化。

后续分析环节决定观察哪些离子以及如何解释其响应。最终浓度结果的质量既取决于离子源，也取决于这些后续选择。因此，尽管仪器直接对固体采样，样品制备和数据复核仍是分析方法的组成部分。[1，第 8—9 节]

03 / 激发方式

# DC、RF 与材料适配方法

GD90TraceRF 配置在通用 GD90 Trace 平台上增加 RF 离子源及相应控制。导电样品可通过适宜的 DC 放电进行分析；对于无法维持所需直流电学特性的样品，RF 提供另一种分析路径。模式选择依据材料、几何形状和分析目的，而不只是材料名称。[1，封面、第 1.2—3 节]

| 样品类别 | 分析路径 | 方法考虑因素 |
| --- | --- | --- |
| 导电金属及合金 | DC 模式，配合适宜的针状或片状组件。 | 电接触、表面制备及稳定的体相区间。 |
| 半导体 | 根据实际放电行为选择 DC 或 RF。 | 放电行为及可用的导电路径。 |
| 绝缘材料 | 直接 RF 溅射；适宜的体相应用可采用辅助阴极或粘结剂方法。 | RF 与粘结剂辅助分析属于不同的制备和校准路径。 |
| 粉末与颗粒 | 容纳式夹具、适宜压片或导电粘结剂制备。 | 成型性、材料保持、污染及放电稳定性。 |
| 低熔点材料 | 适配冷却及专用支撑。 | 分析过程中保持适宜的热接触及样品形状。 |
| 涂层与层状材料 | 片状样品溅射与连续采集。 | 与材料层匹配的离子源模式及独立深度标尺。 |

来源：[1，第 2—3 节；4]。

## 3.1 直接 RF 分析与粘结剂辅助分析

导电粘结剂会改变进入放电区的样品。它引入另一种材料，因此须考虑其杂质和响应。直接 RF 溅射不需要建立相同的直流导电路径，但仍要求适配的夹具、污染控制和方法专用校准。[1，第 2—3 节；4，第 1—2 页]

GD90TraceRF 对非导电涂层进行深度剖析时采用 RF 激发。粘结剂辅助体相分析引入附加材料和不同的样品几何形状，不等同于对原始涂层顺序进行剖析。因此，离子源与制样方式的选择既取决于样品的电学特性，也取决于分析目的。[1，第 3 节]

## 3.2 方法定义

分析方法明确离子源模式、样品形态、夹具、暴露区域、冷却及采集设置。即使使用同一仪器和同位素列表，从片状金属改为载体支撑的粉末也会改变制备与校准要求。可用的离子源和软件控制功能取决于实际安装配置。[1，第 9.1—9.4 节；2，第 72—76、82 页]

## 3.3 高纯石墨

GD90TraceRF 的增强分析配置支持分析质量纯度≥99.90%的石墨。样品制备与装载方式根据材料形态选择；暴露面积、接触材料、预溅射及基体专用定量处理由相应分析方法规定。

04 / 样品制备

# 样品几何形状与样品接口

样品接口承担三项相互关联的任务：固定材料、建立放电几何结构，以及提供所需绝缘与密封。样品能够装入夹具，并不必然意味着适合分析；其暴露表面和支撑部件还须与所选放电池组件相匹配。[1，第 2.2 节]

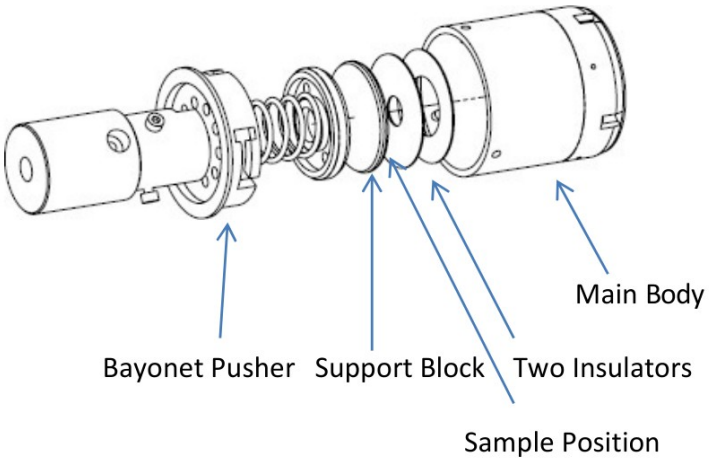



图 1. 片状样品支架部件与样品支撑结构。支架尺寸和孔径取决于实际安装组件。来源：[2，第 93 页]。
图中术语：Main Body—主体；Bayonet Pusher—卡口推杆；Support Block—支撑块；Two Insulators—两个绝缘件；Sample Position—样品位置。

## 4.1 针状与片状样品

针状样品通过适宜的卡盘定位并建立电连接。样品对中和露出长度决定其在放电区的位置。典型制备尺寸为 2 × 2 × 20 mm，或直径约 Ø1—Ø3.5 mm、长度 20 mm，具体取决于所选支架尺寸。[1，第 2 节]

在片状组件中，孔径限定暴露区域，样品覆盖密封面。典型样品尺寸约为 15 × 15 mm，厚度大于 1 mm；实际尺寸由支架和孔径确定。表面制备方式根据材料及目标分析物选择。[1，第 2 节]

## 4.2 接触材料与污染控制

放电组件采用可重复使用的高纯钽部件和陶瓷绝缘件。增强配置提供高纯钽分析接口与透镜。可更换的样品接触部件支持针对不同材料的制备和清洁，同时保持基本样品接口结构不变。[1，第 2.2—2.3 节]

粉末分析中，绝缘表面附近的松散材料可能引起短路。在制样说明所述的铟支撑组件中，粉末与 AlN 绝缘环重叠还可能提高铝的报告响应。因此，对异常元素信号的判断应包括实际支架部件的组成及暴露情况。[4，第 8—11 页]

04 / 样品制备

# 导电粘结剂与粉末样品

## 4.3 铟辅助样品制备

对于难以直接装载或建立放电的样品，铟可提供易于变形的导电支撑。制备方式包括片状粘结剂、掩膜、载体支撑的压片及针状样品。使用前评价铟的杂质含量，并根据目标分析物浓度要求及粘结剂对分析的贡献选择其纯度。[4，第 1—2、6—16 页]

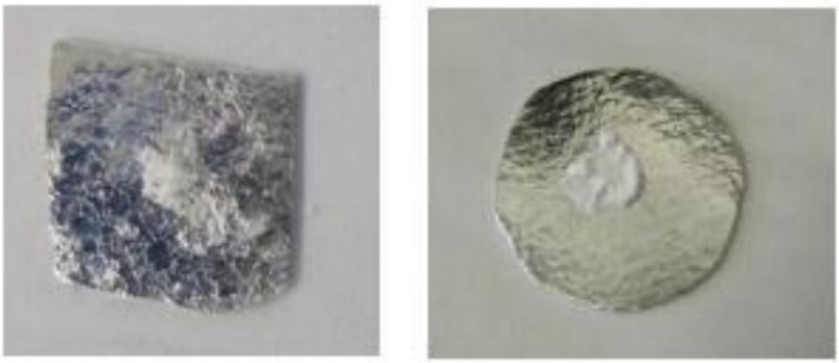


图 2. 片状铟粘结剂支撑的粉末样品。来源：[4，第 8 页]。

分析中的粘结剂与基体比值描述报告浓度关系中粘结剂的相对贡献，与称量混合比不同。当结果以样品材料为基准表示时，较高的粘结剂贡献会增加粘结剂杂质的影响。因此，粘结剂标识、制备路径及空白信息均属于定量方法的组成部分。[4，第 2 页]

## 4.4 装载、暴露与溅射穿透

粉末限定在预定暴露区域内，并固定以防脱落到绝缘件上。铟支撑样品的背面可放置钽背衬片。钽响应升高可能表明溅射已到达背衬，但结果解释也应考虑样品本身可能含有的钽。[4，第 8—12 页]

容纳式夹具、压片样品和铟支撑制备是不同的装载方式。选择时兼顾材料保持、放电稳定性，以及接触材料对目标分析物的贡献。对于适配样品，可采用容纳方式或合适的压片制备。[1，第 2—3 节]

> **制样控制。**综合评价粘结剂、附着情况、绝缘间隙和背衬材料暴露。化学制备及清洗遵循适用的作业指导文件和实验室程序。[4]

05 / 热控制

# 热管理与背景控制

相对布置的冷却块从放电组件两侧带走热量。液氮冷却支持热敏感样品和低熔点材料，包括镓和铟。专用片状镓支架支撑样品凝固与装载，并在局部软化时保持材料位置。[1，第 2.3 节；5，第 29—30 页]

## 5.1 低温离子源性能

| 特征 | 规定能力与配置 |
| --- | --- |
| 放电池与样品冷却 | 采用液氮冷却配置时，温度低于−178 °C。 |
| 低熔点材料 | 采用适配冷却样品组件分析镓和铟。 |
| 冷却几何结构 | 相对布置的冷却块与专用样品支撑，保持热稳定性和尺寸稳定性。 |

性能与配置：[1，第 2.3、10.2 节]。

冷却保持样品形状、热接触和放电几何结构。温度值对应规定的测量位置与运行条件：冷却块、带载样品及暴露表面的温度分别描述热系统的不同部分。液氮供给与仪器连接方式匹配所选冷却配置。[1，第 2.3、6.3 节；3，第 5.6 节]

## 5.2 碳、氮和氧的来源贡献

碳、氮、氧响应可来自样品、氩气杂质、泄漏及离子源状态。低温冷却是控制大气来源气体背景的一部分。因此，结果解释结合样品历史、气路、离子源及冷却信息。[5，第 9 页；3，第 5.6 节]

| 可能的贡献来源 | 分析信息 |
| --- | --- |
| 样品与表面 | 材料标识、制备历史及溅射中的元素变化趋势。 |
| 粘结剂与接触部件 | 粘结剂纯度、支架组成及暴露或穿透迹象。 |
| 气路与离子源 | 氩气品质、减压器状态、泄漏及清洁历史。 |
| 冷却与运行状态 | 冷却配置、相关读回值及整个序列的稳定性。 |

背景控制与质谱分离相互补充。离子源调理可降低部分贡献，同位素选择、分辨本领和谱峰复核则用于处理残余干扰。第 13.2 节的钽示例展示了规定 DC 与 RSF 方法下的 C/N/O 响应监测。[1，第 9.5 节；13]

06 / 质量分离

# 双聚焦离子光学

GD90TraceRF 采用正向几何双聚焦结构：沿离子路径，静电扇区位于磁扇区之前。静电扇区偏转角为 90°、半径为 381 mm；磁扇区偏转角为 90°、半径为 305 mm。[1，第 4 节；2，第 4—8 页]

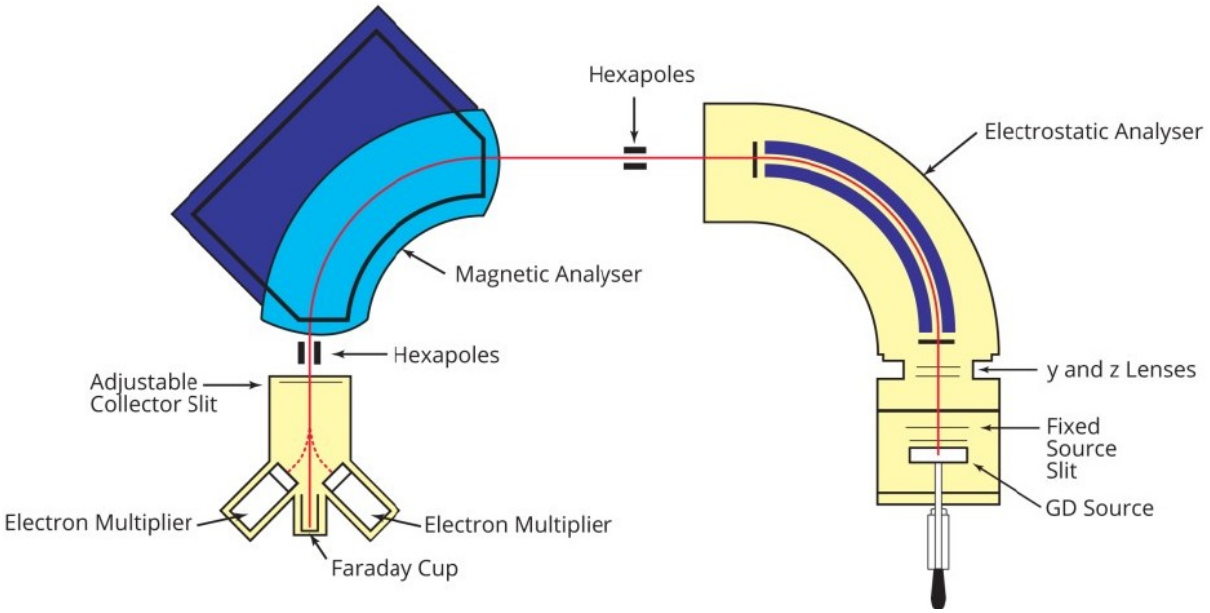



图 **3.** 离子光学布局，包含法拉第杯及两个电子倍增器位置。基础收集器配置安装一个 **SEM**，第二位置可加装一个 **SEM**。来源：**[1，第 1.2、4 节]**。

图中术语：GD Source—辉光放电离子源；Fixed Source Slit—固定源狭缝；Y and Z Lenses—Y、Z 透镜；Electrostatic Analyser—静电分析器；Magnetic Analyser—磁分析器；Hexapoles—六极杆；Adjustable Collector Slit—可调收集狭缝；Faraday Cup—法拉第杯；Electron Multiplier—电子倍增器。

## 6.1 能量、动量与质荷比

静电扇区根据单位电荷能量选择离子轨迹，磁扇区则根据单位电荷动量使离子偏转。两者组合的几何结构补偿能量色散，并将具有角度发散的离子束聚焦到收集端，从而形成双聚焦条件。[2，第 6—8 页]

$$qV_a = \tfrac{1}{2}mv^2 \quad ; \quad mv/q = Br \quad ; \quad m/q = B^2r^2/(2V_a)$$

理想轨迹关系：q 为离子电荷，m 为离子质量，v 为离子速度，r 为磁轨道半径，B 为磁通密度，$V_a$ 为加速电势。[2，第 6—7 页]

## 6.2 狭缝与透镜配置

源狭缝保持固定开放设置，收集狭缝连续调节分辨本领。Y、Z 透镜可调，六极杆元件采用固定电压。软件控制的狭缝配置支持在采集过程中按程序改变分辨本领。[1，第 4 节]

分析目的在于获得所选同位素所需的分离效果，同时保留有效信号。因此，束流对中、狭缝选择和测量窗口需综合考虑，而不是将最高可用分辨本领视为所有分析的最佳设置。[1，第 4、9.5 节]

06 / 质量分离

# 分辨本领与质谱干扰

## 6.3 分辨本领定义

GD90TraceRF 峰扫描的分辨本领按单峰峰高 10%处的峰宽评价。这一定义不同于用于两个相邻峰的 10%峰谷判据。分辨本领比较要求采用相同的测量定义。[1，第 10.1 节；2，第 61 页；6]

$R = (m/z) / \Delta(m/z)$　［峰高 10%处的峰宽］

报告分辨本领时，同时注明采用的峰宽或峰谷判据。软件显示值、规格与已发表测量结果仅在定义一致时具有可比性。第 13 节展示了实测峰形及其对应检测器和显示分辨本领。

## 6.4 谱峰识别与同位素选择

软件显示所选质量附近可能存在的原子离子、多电荷离子及分子离子。谱峰识别结合实测位置、相邻特征及同位素信息。候选列表辅助这一判断，实测谱图则决定哪些贡献与观测相符。[1，第 9.5 节；2，第 58—63、83—86 页]

| 干扰类型 | 分析意义 | 方法控制 |
| --- | --- | --- |
| 相邻元素或同位素信号 | 仅凭名义质量可能无法区分分析物。 | 检查精确质量位置、峰形及其他可用同位素。 |
| 多电荷离子 | 基体或主量组分可能出现在较低 m/z 位置。 | 解释邻近谱图时考虑电荷态。 |
| 分子离子 | 基体和气体相关组分可能出现在分析物质量附近。 | 检查候选组分并选择适宜积分区域。 |
| 相邻强峰拖尾 | 较小的残余贡献也可能显著影响弱分析物信号。 | 除名义峰分离外，还评价拖尾与背景行为。 |

## 6.5 质量间隔与分析分离

对于 m/z 102.9055 处的 Rh 信号和 m/z 102.8920 处的 Cu – Ar 候选干扰，按所列近似质量值计算的间隔为 0.0135，对应的一阶 $m/\Delta m$ 估算约为 $7.6 \times 10^{3}$。该质量间隔计算是分辨本领选择的起点；实际分离还取决于峰形及两种信号的相对强度。[5，第 21 页]

方法还需确定适宜的信号强度、检测器响应和积分边界。分辨本领变化可能改变离子透过率。因此，相对透过率测量明确比较的两个分辨本领设置，并采用共同响应尺度。[1，第 4、6.1 节]

06 / 质量分离

# 质量选择、扫描与透过率

## 6.6 分析器运行特性

质量选择、校准和分辨本领描述分析器的不同特性。所选质量区间确定可寻址的谱峰，校准确定这些谱峰的位置，收集狭缝设置则决定适用的质量分离能力。[1，第 4、9.2、10.1 节]

| 特征 | 规定值 | 定义或运行条件 |
| --- | --- | --- |
| 质量选择 | m/z 1 – 300 | 平台选择能力；经校准的采集范围按所配置方法确定。包括氢测量能力。 |
| 分辨本领 | 名义 R 300 – 10,000 | 收集狭缝连续可调；按单峰峰高 10%处的峰宽评价。 |
| 质量校准 | 相对偏差在 50 ppm 以内 | 采用已识别参考峰，对工作范围进行校准。 |
| 磁场扫描 | m/z 7 → 238 → 7<br><220 ms | 往返磁场扫描时间。 |
| 相对透过率：低分辨至中分辨 | 100% | 所述分辨本领设置之间的相对传输响应。 |
| 相对透过率：中分辨至高分辨 | >80% | 所述分辨本领设置之间的相对传输响应。 |

规定的分析器特性：[1，第 10.1 节]。

## 6.7 分析方法中的分辨本领选择

固定源狭缝和可调收集狭缝支持根据各分析问题选择所需分离能力。软件控制的狭缝配置支持采集期间按程序切换分辨本领。束流对中、峰形、检测器选择和积分边界均为相应方法的组成部分。[1，第 4 节]

相对透过率通过在共同响应尺度上比较参考与目标分辨本领设置下的信号进行评价。所报告的比值不同于离子源至检测器的绝对效率。比较离子透过率时，校准和离子源条件保持一致。[1，第 4、6.1 节]

## 6.8 扫描与分析时序

磁场扫描时间是采集过程的一个组成部分。稳定等待、谱峰采样、检测器选择和积分也计入同位素序列所需时间。第 12 节的标准与步进采集示例说明了这些设置与完整方法时长之间的关系。[1，第 9.2—9.3 节]

07 / 检测

# 检测架构与响应尺度

收集器配置由测量强离子束的法拉第杯和测量弱信号的离散打拿极二次电子倍增器组成。通过离子束偏转选择检测器。系统安装一个 SEM，第二位置支持根据配置扩展。[1，第 1.2、6、10.1 节]

## 7.1 互补通道及其重叠区

法拉第通道测量约 $10^{-13}$至 $10^{-8}$ A 的离子电流。脉冲计数倍增器覆盖更弱离子束，从约 $4 \times 10^{-13}$ A 延伸至每秒单离子量级。两个通道的重叠区用于交叉校准。强信号首先在法拉第通道上评价，以减少倍增器不必要的强信号暴露。[1，第 6.1 节]

组合工作范围取决于各通道内的线性响应及重叠区的一致校准。其评价包括规定采集条件下可用的低端信号、线性响应上限及通道切换。

| 显示量 | 含义 | 比较依据 |
| --- | --- | --- |
| 电压（V） | 所选放大器/增益尺度上的电输出。 | 适用的放大器响应及基线。 |
| 离子电流（A） | 单位时间收集的电荷。 | 收集器标识、增益、偏置及采集条件。 |
| 计数率（cps） | 单位时间检测到的脉冲事件。 | 计数时间、检测器状态及适用的响应校准。 |
| 经校准响应 | 转换至共同定量尺度的信号。 | 这些通道实际采用的交叉校准。 |

来源：[1，第 6.1 节；2，第 57、60 页]。

## 7.2 电压、离子电流与计数率

电压、电流和计数是可选的显示量。电压表示指定放大器尺度上的输出；离子电流表示单位时间收集的电荷；计数率表示单位时间检测到的事件数。这些量之间的换算须采用相应增益、基线和检测器校准。[1，第 6.1 节；2，第 57 页]

## 7.3 交叉校准与定量连续性

检测器选择、增益和交叉校准与采集条件一并记录。重叠区校准建立共同的定量尺度，并支持通道切换检查。当基体与痕量元素信号由不同检测器测量时，这一点尤为重要。[1，第 6—6.1 节；2，第 53 页]

> 定量连续性。信号检测、线性响应和浓度校准属于不同评价阶段。一致的分析方法建立三者之间的关系。

07 / 检测

# 灵敏度、背景与动态范围

## 7.4 规定的分析响应

收集器将电流测量、脉冲计数与检测器自动选择相结合。增益交叉校准使不同检测器的响应处于共同分析尺度。灵敏度和背景规格均保留与各数值对应的样品、分辨本领条件和信号量定义。[1，第 6.1、10.2 节]

| 特征 | 规定值 | 条件/测量依据 |
| --- | --- | --- |
| 铜灵敏度：离子电流 | $\geqslant 1.5 \times 10^{-9}$ A | 片状铜样品；R ⩾4000。 |
| 铜灵敏度：峰高响应 | $\geqslant 10^{10}$ cps | 片状铜样品；R ⩾4000；铜灵敏度规格的 cps 表达。 |
| RF 硅响应 | $>5 \times 10^{-11}$ A | $SiO_2$ 玻璃样品；RF 激发。 |
| 平均检测器暗计数 | <0.1 cps | 检测器无离子信号条件下的平均计数率。 |
| 平均无信号基线 | <0.1 cps | 未检测到离子束信号的质量位置处的平均基线。 |
| 组合线性动态范围 | $>10^{12}$ | 检测器自动选择及增益交叉校准。 |

灵敏度、暗计数与动态范围：[1，第 10.2 节]。无信号基线：[5，第 5 页]。

电流和 cps 条目分别给出铜灵敏度规格的响应表达。电流、显示电压与计数率响应之间的换算采用适用的放大器增益及检测器校准。暗计数和无信号基线描述不同的测量条件，两者的规定值均小于 0.1 cps。[1，第 6.1 节；5，第 5 页]

## 7.5 铜中的丰度灵敏度

| 表达方式 | 规定值 | 条件 |
| --- | --- | --- |
| 质量数 62/Cu-63 响应比 | $<15 \times 10^{-9}$ | 铜基体；R ⩾4000；相邻响应和参考响应采用共同尺度。 |
| 铜基体浓度表达 | <15 µg/kg | 铜分析方法中的丰度灵敏度报告，采用适用的定量校准。 |

丰度灵敏度规格及表达方式：[1，第 10.2 节]。

丰度灵敏度评价强基体峰附近的残余响应。信号比值与浓度表达具有不同的报告依据；浓度报告包含响应至浓度的校准。方法检出限还取决于空白波动和分析物灵敏度，详见第 10 节。

08 / 运行环境

# 真空、气体与实验室条件

放电池需要受控的气体环境，分析器和收集器则在高真空下运行。四台涡轮分子泵及一台无油涡旋前级泵维持各独立压力区域。增强配置的分析器规定工作压力为<5 × $10^{-8}$ mbar。[1，第 6.2、10.2 节]

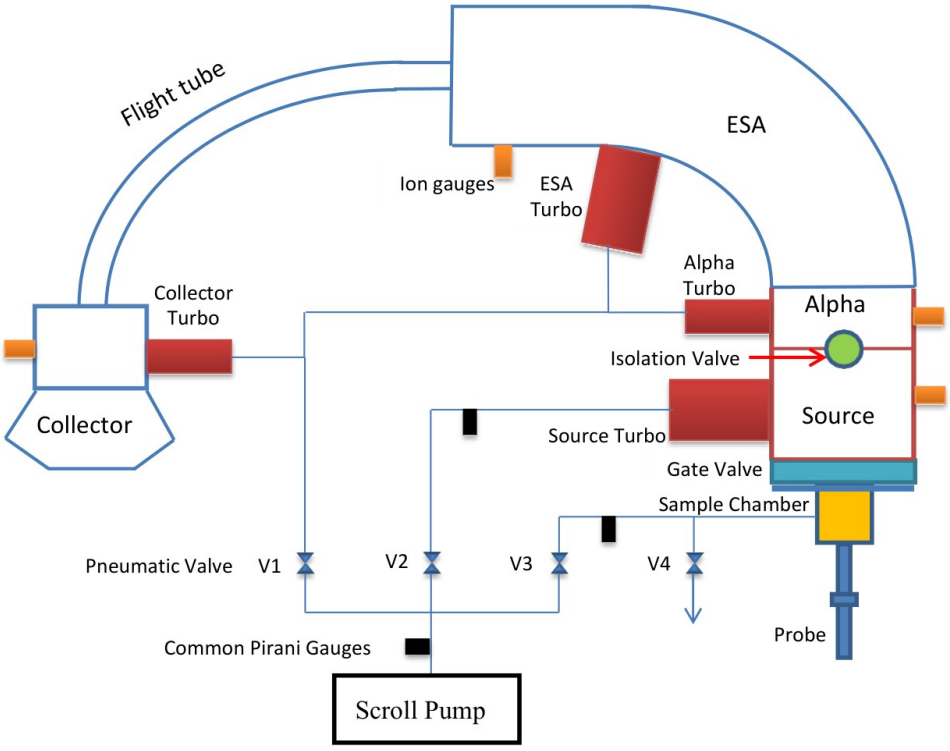



图 4. 真空系统示意图，显示离子源、Alpha、分析器/ESA 及收集区的抽气分区，以及共用的涡旋前级泵。来源：[2，第 15 页]。图中术语：Flight tube—飞行管；ESA—静电分析器；Ion gauges—电离真空规；Turbo—涡轮分子泵；Collector—收集器；Source—离子源；Isolation Valve—隔离阀；Gate Valve—闸阀；Sample Chamber—样品室；Probe—进样杆；Pneumatic Valve—气动阀；Common Pirani Gauges—共用皮拉尼真空规；Scroll Pump—涡旋泵。

## 8.1 压力监测与隔离

样品真空锁允许在分析器保持真空的情况下更换样品。压力、泵状态和样品位置条件用于受保护的操作序列，离子源真空异常时关闭隔离阀。引用压力值须注明对应真空规和运行状态；放电池压力不同于离子源腔室真空规读数。[1，第 6.2 节]

## 8.2 实验室条件与配套设施

实验室温度、振动、杂散磁场、供气、冷却、排气及维护通道共同支持稳定运行。液氮供给与所选冷却配置相匹配。具体配套数值要求和连接方式由实际交付配置的安装文件规定。[3，第 2、4—7 节及低温冷却附录]

日常工况记录通过离子源、分析器、Alpha 及收集区的压力读数和相关阀门状态，将分析变化与仪器状态联系起来。维护后，恢复分析前检查质量校准、峰形及参考样品响应。[2，第 24 页；1，第 6.5 节]

09 / 定量

# 相对灵敏度因子与校准

标准及基体专用 RSF 文件、同位素选择、谱峰积分和背景校正支持筛查与经校准的定量分析。所选因子文件定义元素响应与浓度基准之间的关系，并与分析方法一并保存。[1，第 8—9 节；2，第 82 页]

## 9.1 响应比与因子约定

采用乘法因子约定时，$S_i$和 $S_M$表示分析物 i 与参考组分或基体 M 在共同检测器尺度上，经背景校正、同位素丰度校正和采集归一化后的响应。对应质量分数为 $w_i$和 $w_M$。相对因子定义为：

$$f_{i,M} = (w_i / w_M) / (S_i / S_M)$$

$$w_i / w_M = f_{i,M} \times S_i / S_M$$

因子约定：$f_{i,M}$与响应比相乘得到质量分数比。采用倒数因子约定时使用除法。因子定义、丰度处理和浓度基准随校准方法注明。

标准物质提供已知浓度比，对其测量得到响应比。应用所得因子时保持同位素丰度处理、离子源模式和检测器校准一致。因子约定发生变化时，计算方式作相应调整。

## 9.2 标准因子与基体专用方法

标准及基体专用 RSF 文件支持定性、半定量和经校准的定量分析。适用的因子集取决于基体、分析物和浓度范围。采用铟支撑硅标准物质的慢速流 GDMS 研究考察了不同放电条件下的 RSF，说明了记录离子源设置和参考值依据的重要性。[1，第 9 节；7]

## 9.3 有证标准物质分析性能

对于国家有证高纯铟及高纯硅标准物质（两者质量纯度均≥99.999%），所配置的经校准方法的规定准确度覆盖以下 24 种杂质元素，各元素的测定结果均处于其适用证书量值规定的不确定度范围内。

**Li、Be、B、F、Na、Mg、P、Cl、K、Ca、Cr、Mn、**
**Fe、Cu、Zn、Ga、Ge、Sn、Se、Br、As、Ag、Ta、W。**

各分析物分别依据其适用的证书量值及不确定度进行评价。标准物质选择、同位素选择、背景处理及 RSF 由相应基体方法规定。

| 评价内容 | 方法依据 |
| --- | --- |
| 参考值比较 | 适用的分析物证书值及其不确定度区间。 |
| 定量方法 | 基体专用分析物范围、同位素选择、背景处理及 RSF。 |
| 结果解释 | 测量结果、测量不确定度及规定的验收判据。 |

计量相容性考虑测量结果之差的不确定度，并考虑结果间的相关性。对于载体支撑粉末，报告基准注明浓度是针对原始样品还是组合制样体，并相应计入粘结剂贡献。[9，条目 2.47；4，第 2 页]

10 / 测量质量

# 检测能力与空白定义

检测器暗计数、质谱基线、丰度灵敏度和方法检出限描述低水平分析的不同方面。检测器相关量表征测量通道；方法相关量还包含基体、样品制备、背景和校准。[1，第 8.1、10.2 节]

| 量 | 测量定义 | 评价依据 |
| --- | --- | --- |
| 检测器暗计数 | 规定无信号条件下检测到的事件。 | 检测器运行状态及计数时间。 |
| 无信号质谱基线 | 所选无信号质谱区域中的响应。 | 质量区域、检测器尺度及采集设置。 |
| 基体或制样空白 | 由规定基体和制备过程产生的响应。 | 基体、粘结剂、支架、制备及重复测定条件。 |
| 丰度灵敏度 | 相邻响应相对于强参考峰的比值。 | 质量位置、分辨本领及共同信号尺度；浓度等效表达需经校准。 |
| 方法检测能力 | 规定方法区分低水平分析物的能力。 | 空白波动、灵敏度及统计判定模型。 |

## 10.1 检出限估算

对于局部线性响应，3s/b 约定根据规定空白或低水平响应的波动，以及校准灵敏度，估算以浓度单位表示的检出限：

$$c_{LOD} \approx 3s_{blank} / b$$

式中，分子采用规定低水平或空白响应的标准偏差，b 为相同尺度上每单位浓度对应的响应灵敏度。须注明相应总体、独立测定次数、积分条件、空白校正及 b 的来源。该近似式本身不定义假阳性和假阴性概率，也不涵盖所有低计数情形。

配置专用方法检出限：[1，第 8.1 节]。方法验证与空白选择指南：[10，11]。

## 10.2 基体专用方法评价

基体专用方法将样品及其制备与规定的背景、标准物质、校准和采集程序相结合。空白总体、重复测定条件、灵敏度确定方式、离子源状态及检测器设置界定方法的适用性。铜、铋和铑的规定性能见第 10.3 节。[1，第 8.1 节]

低浓度报告值与检出限估算回答不同问题。前者是样品测量的输出；后者表征规定统计和分析程序下的低水平检测能力。

10 / 测量质量

# 基体专用分析性能

## 10.3 规定方法检出限

以下方法检出限适用于增强分析配置及对应的经校准方法。基体纯度、样品制备、背景定义和定量校准均为分析条件的组成部分。[1，第 8.1 节]

**高纯铜：质量纯度≥99.9999%（≥6N）**

| 分析物 | 规定方法检出限 |
|---|---|
| 硼（B） | <1 µg/kg |
| 磷（P） | <5 µg/kg |
| 硫（S） | <10 µg/kg |
| 碳（C） | <500 µg/kg |
| 氮（N） | <500 µg/kg |
| 氧（O） | <500 µg/kg |

**铋及采用干扰控制的铑分析方法**

| 基体与最低纯度 | 分析物 | 规定方法检出限 |
|---|---|---|
| 铋：质量纯度≥99.99% | 银（Ag） | <0.001%（质量分数） |
| 铜：质量纯度≥99.999%（≥5N） | 铑（Rh） | <50 µg/kg |
| 铝：质量纯度≥99.999%（≥5N） | 铑（Rh） | <50 µg/kg |

规定分析性能：[1，第 8.1 节]。铑分析采用对应的基体专用干扰控制方法。

方法检出限表征规定程序下的检测能力。信号水平、相邻谱峰、背景处理和响应至浓度的关系需综合评价。铜和铝中铑的规格分别对应各自基体方法；仅凭质量间隔计算不能确定任一方法检出限。[1，第 8.1 节；5，第 21 页]

## 低水平样品结果：铜中的硼

另一组片状铜样品的 DC 测量得到硼结果 0.497、0.394 和 0.365 µg/kg，报告均值为 0.419 µg/kg，修约为 0.42 µg/kg。这些是在相应积分、基线和 RSF 处理下得到的样品结果。浓度结果和方法检出限保持各自不同的分析含义。[1，第 7 节]

10 / 测量质量

# 浓度精密度与重复性

## 10.4 内部与外部重复性

浓度精密度独立于峰高和峰位稳定性进行评价。GD90TraceRF 方法采用能够代表相关浓度水平的均匀标准物质。内部与外部重复性描述不同的装载和测量操作组合。[1，第 8 节]

| 程序 | 测定次数 | 测量条件 |
|---|---|---|
| 内部重复性 | 10 | 对同一已装载均匀样品进行十次连续测定。 |
| 外部重复性 | 10 | 进行十次完整循环，每次均包括测量条件选择及样品重新装载。 |

## 10.5 规定浓度精密度

| 浓度水平 | 内部 RSD | 外部 RSD |
|---|---|---|
| 主量组分：质量分数 10 – 50% | <3% | <5% |
| 次量组分：质量分数约 0.1% | <5% | <10% |
| 痕量组分：1 – 10 mg/kg | <10% | <20% |

精密度规格及十次测定程序：[1，第 8 节]。

均值和样本标准偏差由同一组纳入统计的十次测定结果计算。RSD 将标准偏差表示为平均浓度的百分比。分析记录保留标准物质、分析物、浓度水平、校准，以及各次测定之间重复执行的操作。

## 10.6 重复测量的解释

| 重复测量的量 | 分析解释 |
|---|---|
| 同一已装载样品的浓度 | 所选校准和处理方法下的单次装样内部重复性。 |
| 重新装样后的浓度 | 包含规定装载和条件选择循环的重复性。 |
| 信号高度、面积或离子电流 | 所述检测器和增益尺度上的仪器响应稳定性。 |
| 谱峰质量位置 | 规定校准和采集序列下的质量位置一致性。 |

精密度比较保留测量之间发生变化的条件。重新装样所评价的贡献不同于不同日期、不同操作人员或实验室间比较。实验设计决定所得统计量代表哪些条件。[9，条目 2.15、2.20—2.25]

第 13.1 节的铜示例通过 30 个读数跟踪仪器响应；第 13.2 节的钽示例通过六次分析跟踪三种元素响应。各自的趋势和统计摘要对规定浓度精密度程序提供补充信息。[12，13]

10 / 测量质量

# 仪器稳定性与统计报告

## 10.7 规定稳定性特征

| 特征 | 规定值 | 评价条件 |
| --- | --- | --- |
| 铜信号稳定性，短序列 | RSD <3% | 10 min 内五个读数；铜样品；R >4000。 |
| 铜信号稳定性，延长序列 | RSD <5% | 30 min 内十五个读数；铜样品；R >4000。 |
| 峰位稳定性 | 30 min 内⩽25 ppm | 采用规定统计方法评价相对峰位变化。 |

稳定性规格：[1，第 10.2 节]。

信号稳定性描述所选检测器尺度上的重复响应，峰位稳定性描述质量坐标的变化。质量校准偏差、分辨本领和浓度精密度是不同的量，各有独立的测量定义。[1，第 4、8、10 节]

## 10.8 统计处理

$$\bar{x} = \Sigma x_j / n$$

$$s = \sqrt{[\Sigma(x_j - \bar{x})^2 / (n - 1)]} \quad ; \quad RSD = 100s / \bar{x}(\%)$$

$$\text{峰位相对标准偏差} = 10^6 s_m / m^{-} \ （ppm）$$

样本标准偏差采用 n − 1 分母，描述纳入观测值的离散程度。最大漂移和首末变化量是不同的量。序列既可能包含有序变化趋势，也可能包含随机波动，因此时间序列与统计摘要一并解释。[12，统计方法]

铜分析应用示例。29 分钟内的 30 个读数得到峰高 RSD 为 1.5139%，峰位相对标准偏差为 13.0428 ppm。代表性 DC/法拉第峰扫描的分辨本领约为 R = 4000（显示值 R = 3787）。第 13.1 节给出对应响应趋势。[12]

## 10.9 数据复核与处理决策

软件允许修订谱峰边界，或将某次测定从处理结果中排除，而不删除已采集数据。积分变更和纳入统计的测次总体与分析记录一并保留。出现较高 RSD 时，应复核离子源行为、谱峰积分、背景和样品响应，而不是自动删除某个读数。[1，第 9.5—9.6 节；2，第 86—87 页]

11 / 深度剖析

# 时间分辨响应与物理深度标尺

连续同位素测量跟踪溅射过程中暴露材料的变化。所得响应可区分涂层与基底之间或其他组成区域之间的过渡。GD90TraceRF 支持导电和半导电涂层分析方法，并通过 RF 方法分析非导电涂层。[1，第 3 节]

## 11.1 采集、时间与深度坐标

| 横坐标 | 依据 | 解释 |
| --- | --- | --- |
| 采集序号 | 已记录循环的顺序。 | 观测的先后顺序。 |
| 经过时间 | 采集序列的实际时序。 | 包含实际循环时长的时间分辨响应。 |
| 物理深度 | 独立的溅射坑深度或膜厚信息，以及所选换算模型。 | 基于材料相关假设的经校准深度解释。 |

对于恒定溅射速率 $v_s$，近似换算为 $z = v_s t$。更一般地，深度由去除速率随时间累积得到。如果速率在不同材料间变化，单一均值可能无法代表每一层。通过独立的溅射坑深度或膜厚测量建立物理深度标尺。[1，第 3 节]

$$z(t) = \int_0^t v_s(\tau)\, d\tau \quad ; \quad \Delta z \approx v_s \times \Delta t$$

式中，$z$ 为深度，$v_s$ 为溅射速率，$\Delta t$ 为相邻观测间隔。速率针对相关材料和放电条件确定；增量关系假定局部速率恒定。

## 11.2 深度增量与界面分辨率

相邻观测之间去除的材料量构成名义深度增量。界面分辨率根据规定浓度过渡的实测宽度评价。膜厚除以采集次数估算的是平均增量，而不是界面过渡宽度。[1，第 3 节]

同位素数量、积分时间和稳定等待时间决定再次观测各同位素的频率。限制同位素集合可提高深度分析的时间采样能力。由于采用顺序采集，一个循环内各元素的观测发生在不同时间。[2，第 88—90 页]

## 11.3 响应归一化与组成

四元素总和归一化将各纳入响应表示为其总和的百分比。对于 Ga、N、Al 和 Si，$P_i = 100R_i/(R_{Ga} + R_N + R_{Al} + R_{Si})$。这些百分比描述相对响应；组成、层厚和界面宽度采用相应的定量与深度校准。[15]

12 / 采集

# 方法设计、流程与分析通量

工作站将样品标识、已保存方法、数据采集和结果处理联系起来。各方法规定基体、同位素、检测器、时序和重复次数。调谐显示用于即时观察离子束，分析采集则生成结果处理与报告所用的记录。[1，第 9 节；2，第 57、72—79 页]

## 12.1 可重复的分析流程

| 环节 | 方法信息 |
| --- | --- |
| 制备与标识 | 样品标识、支架、暴露区域、粘结剂及制备历史。 |
| 建立条件 | 离子源模式、气体/冷却状态，以及稳定、适配的放电。 |
| 调理或剖析 | 初始表面区间纳入剖面，或作为调理阶段排除。 |
| 校准与采集 | 质量校准、分辨本领、同位素列表、检测器设置及重复序列。 |
| 复核与处理 | 谱峰身份、边界、背景、RSF 及测次排除情况。 |
| 报告与保存 | 结果、单位、处理版本及复核所需源数据。 |

来源：[1，第 9.7 节]。

## 12.2 采集时间与样品通量

以下 70 同位素示例比较两个时间设置下的标准和步进采集。总时长还取决于同位素选择、重复次数、稳定等待及其他方法参数。[1，第 9.3 节]

| 同位素数 | 时间设置 | 标准模式 | 步进模式 |
| --- | --- | --- | --- |
| 70 | 4 ms | 9 min | 3.5 min |
| 70 | 40 ms | 18 min | 13 min |

每个同位素的时间设置只是完整序列的一部分。总分析时间还包括制备、装载、冷却、调理、校准、重复采集和处理。因此，样品通量按完整分析流程评价。[1，第 9.3、9.7 节]

## 12.3 源数据与结果可追溯性

Save Result（保存结果）更新所选文件，Save Result As（结果另存为）保存独立的处理版本。处理前保留原始采集副本，可保存后续复核的依据。排除测次会改变统计总体，但不会删除已采集数据。记录将报告结果与样品标识、采集条件、校准和处理决策联系起来。[2，第 78、86 页；1，第 9.6 节]

13 / 测量示例

# 实测峰形

以下测量展示法拉第与离子计数通道上的峰形及显示分辨本领。检测器类型和显示尺度明确各峰形所对应的信号量。[1，第 5 节]

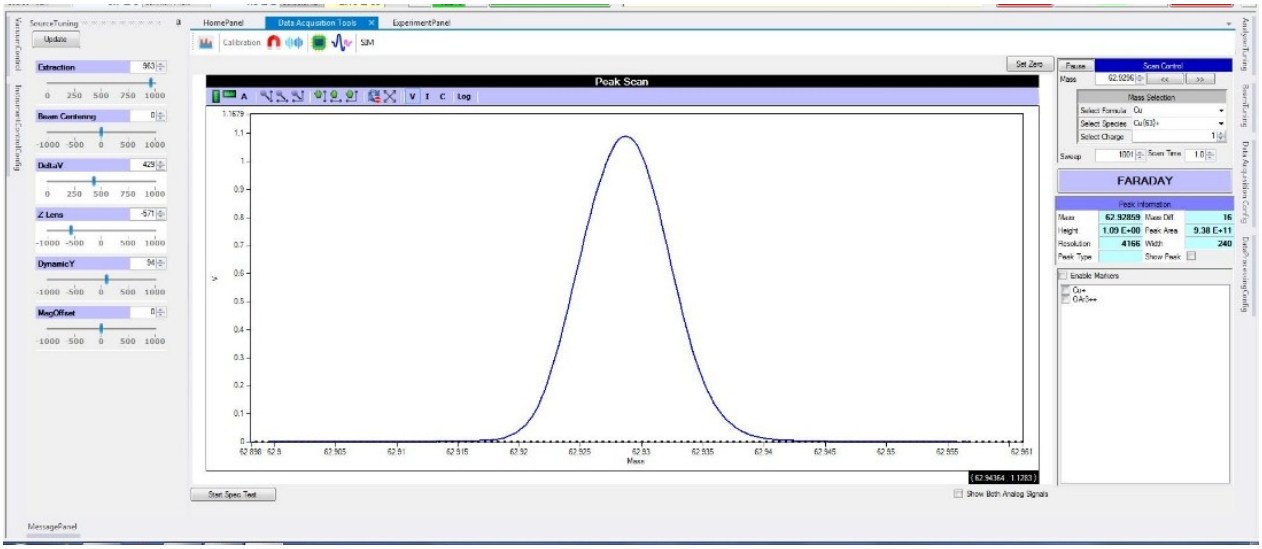



图 **5.** 法拉第检测器测得的 **Cu-63** 峰。显示峰高：**1.09 V**；分辨本领：**R = 4166**。来源：**[1，第 5 节]**。
界面术语：Peak Scan—峰扫描；Faraday—法拉第；Mass—质量位置；Height—峰高；Resolution—分辨本领；Width—峰宽；Peak Area—峰面积。

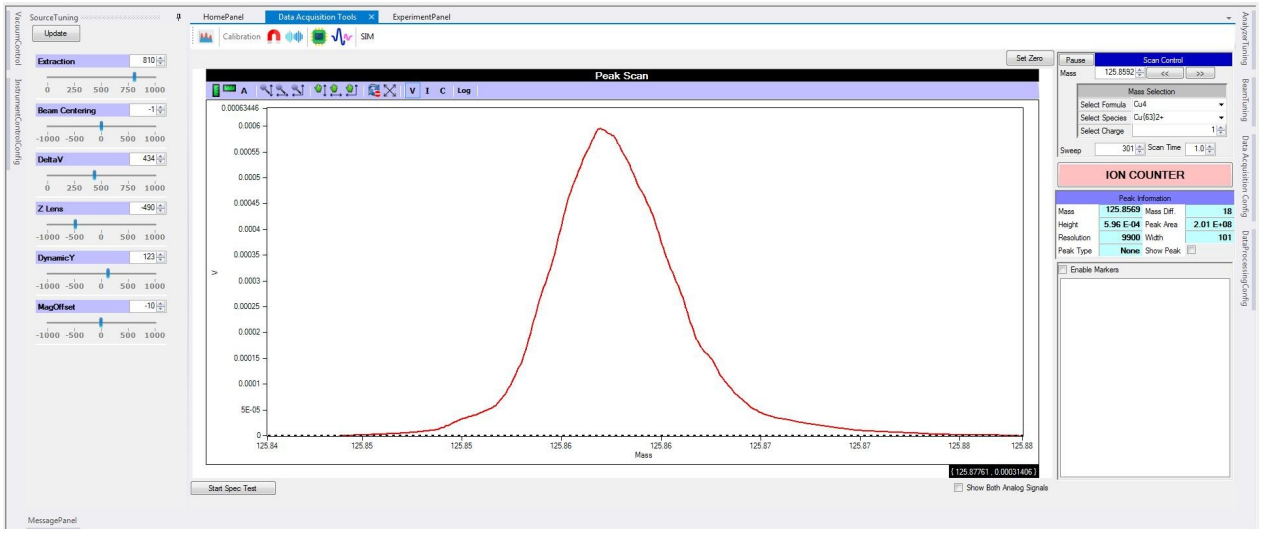



图 **6.** 离子计数器测得的 **m/z 125.86** 附近高分辨峰形。显示分辨本领：**R = 9900**。来源：**[1，第 5 节]**。
界面术语：Ion Counter—离子计数器；Mass—质量位置；Height—峰高；Resolution—分辨本领；Width—峰宽。

这些扫描对应不同信号和检测器条件。法拉第电压通过适用的放大器增益和基线换算为离子电流。透过率比较须在规定离子源及分辨本领设置下，采用共同信号尺度进行测量。

13 / 分析应用

# 铜信号与峰位稳定性

## 13.1 Cu-63 短期响应

从 11:28 至 11:57，以约一分钟间隔记录 30 个铜测量读数，历时 29 分钟。代表性峰扫描采用 DC 激发和法拉第检测，分辨本领约为 R = 4000（显示值 R = 3787）。统计纳入全部 30 个读数，样本标准偏差采用 n − 1 分母计算。[12，第 1—2 页]

| 统计量 | 峰高读数 | 质量位置坐标 |
|---|---|---|
| 均值 | 1.043000 | 62.92955933 |
| 样本标准偏差 | 0.01578956 | 0.0008207773 |
| 相对标准偏差 | 1.5139% | 13.0428 ppm |

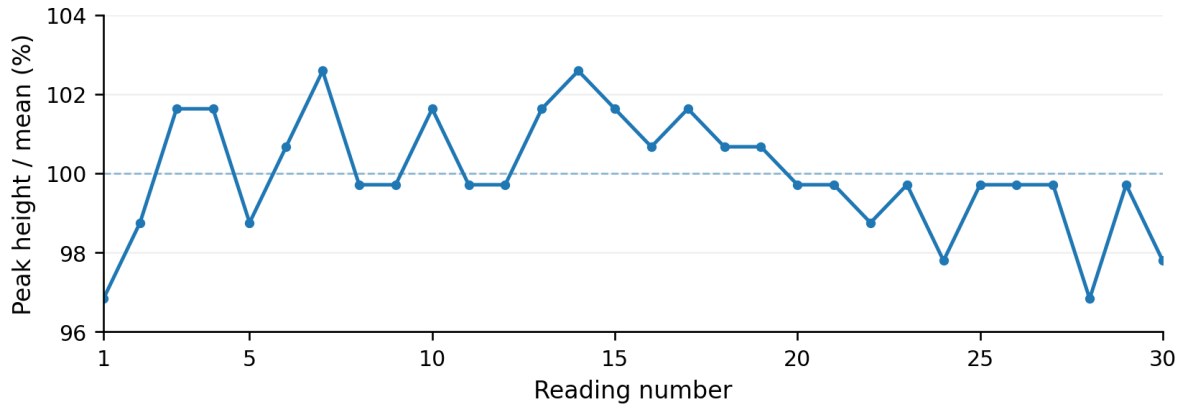



图 7. Cu-63 峰高按 30 个读数的均值归一化。来源：[12，图 2]。
坐标：Reading number—读数序号；Peak height / mean (%)—峰高与均值之比（%）。

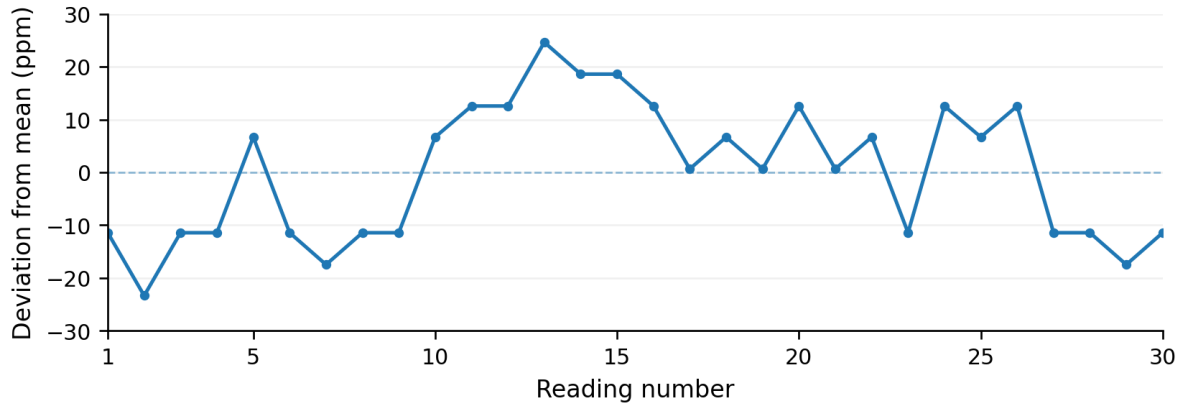



图 8. Cu-63 质量位置相对于序列均值的偏差，单位 ppm。来源：[12，图 3]。
坐标：Reading number—读数序号；Deviation from mean (ppm)—相对于均值的偏差（ppm）。

峰高范围为 1.01 至 1.07，相当于其均值的 96.84—102.59%。峰位偏差范围为−23.35 至+24.64 ppm。有序曲线显示响应在序列中的演变，与两个 RSD 量所描述的整体离散程度相互补充。[12，第 3 页]

13 / 分析应用

# 钽中的碳、氮和氧

## 13.2 六次分析的响应重复性

钽样品采用 DC 模式及 DefaultRSF.csv 因子文件分析。实验名称为 TestCNO_Ta，包含六次连续采集，每次分析的报告运行时长字段均为 00:56。以 ppm 报告的数值表示该处理方法下样品与背景的综合响应。[13，第 1 页]

| 元素 | 平均响应（ppm） | 样本标准偏差（ppm） | RSD（%） |
|---|---|---|---|
| 碳 | 1.0425 | 0.0398 | 3.8166 |
| 氮 | 2.0131 | 0.1065 | 5.2910 |
| 氧 | 2.1999 | 0.1051 | 4.7784 |

统计纳入六次分析，样本标准偏差采用 n − 1 分母计算。[13，表 2]

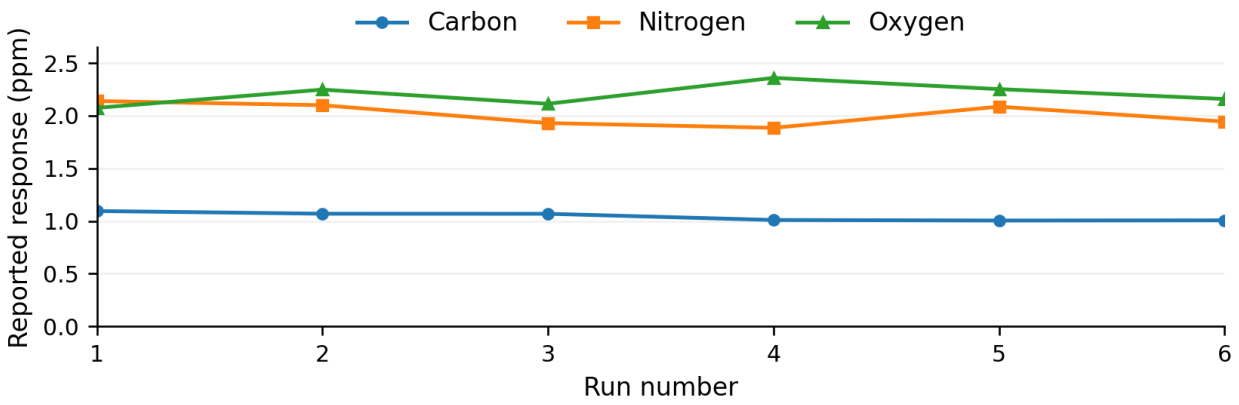



图 9. 钽样品六次分析序列中的 C、N、O 响应。连线表示采集顺序。来源：[13，图 1]。
图中术语：Carbon—碳；Nitrogen—氮；Oxygen—氧；Run number—测次序号；Reported response (ppm)—报告响应（ppm）。

### 响应水平与序列行为

碳的相对变化最小，RSD 为 3.82%，主要在第 1 至第 4 次采集之间下降。氮和氧的绝对标准偏差相近，分别为 0.1065 和 0.1051 ppm，但由于平均响应不同，RSD 也不同。氮在第 1 次分析中达到最大值，氧在第 4 次分析中达到最大值。[13，第 2—3 页]

平均响应、绝对标准偏差和有序趋势，为在等效方法下比较离子源调理及样品制备提供互补信息。该结果表征本序列内低 ppm 水平响应的重复性。样品浓度和方法检出限通过各自对应的背景及灵敏度校准确定。[13，第 3 页]

13 / 分析应用

# 硅片多元素分析

## 13.3 直接 DC-GDMS 杂质筛查

硅片采用 DC-GDMS 及 Default DC RSF 方法分析。75 元素报告包含硅基体、12 项数值型杂质结果和 62 项带报告阈值限定的结果，未报告氮和氧。质量分数以 mg/kg 表示。[14，第 1 页]

| 元素 | 结果（mg/kg） | 元素 | 结果（mg/kg） |
|---|---|---|---|
| B | 2.49 | P | 4.2 |
| C | 3.0 | Al | 0.073 |
| As | 0.030 | Fe | 0.006 |
| Na | 0.002 | Mg | 0.002 |
| K | 0.003 | Cu | 0.003 |
| Cr | 0.002 | Ni | 0.002 |

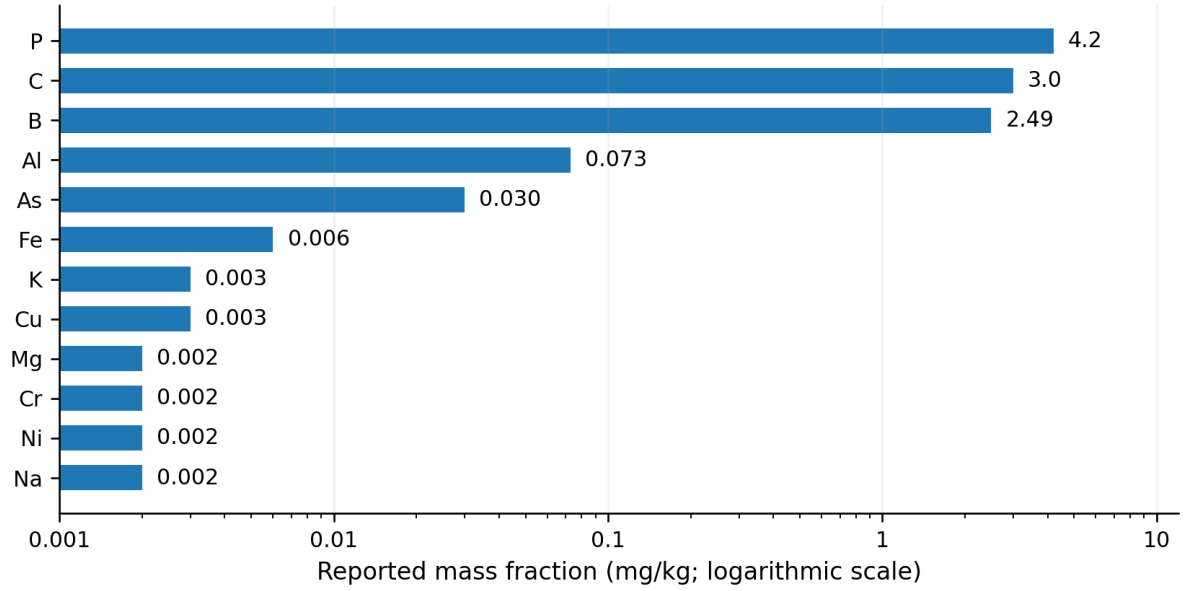



图 **10.** 以对数质量分数尺度表示的硅片数值型杂质结果。来源：**[14，图 1]**。
坐标：Reported mass fraction (mg/kg; logarithmic scale)—报告质量分数（mg/kg；对数尺度）。元素符号与上表一致。

磷、碳、硼的数值型杂质结果最高。铝和砷分别报告为 73 及 30 µg/kg，其他数值型金属杂质结果位于 2 至 6 µg/kg 之间。这些结果共同支持宽杂质范围的筛查。[14，第 3 页]

小于号条目保留各自的报告阈值：钴为<0.001 mg/kg，氟为<1 mg/kg，钽为<5 mg/kg。这些是带阈值限定的结果，而不是零值。包含硅基体结果 999990.19 mg/kg 在内的完整报告见 MSI-AN-003。所报告的基体值不代表有证纯度等级。[14，第 3—4 页]

13 / 分析应用

# 连续元素响应剖面

## 13.4 镓、氮、铝和硅

两件样品分别经过 385 次和 834 次采集监测。每次采集的 Ga、N、Al、Si 响应归一化至总和 100%。图中保留采集序号轴，描述相对响应，而不是经校准的质量分数或原子分数。[15，第 1 页]

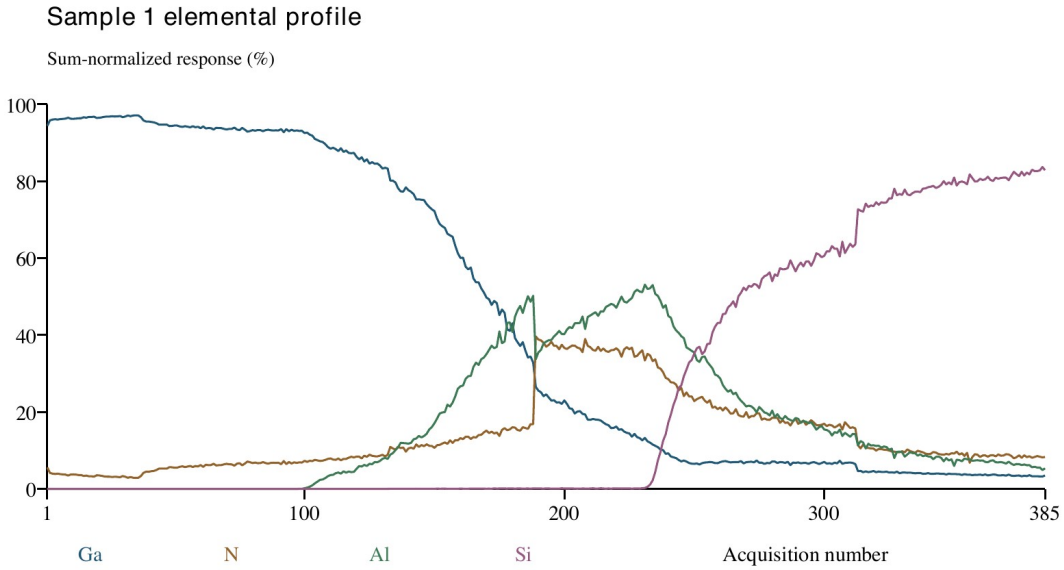



图 **11.** 样品 **1**：**385** 次采集的四元素响应剖面。来源：**[15，**图 **1]**。
图中术语：Sample 1 elemental profile—样品 1 元素剖面；Sum-normalised response (%)—总和归一化响应（%）；Acquisition number—采集序号；Ga—镓；N—氮；Al—铝；Si—硅。

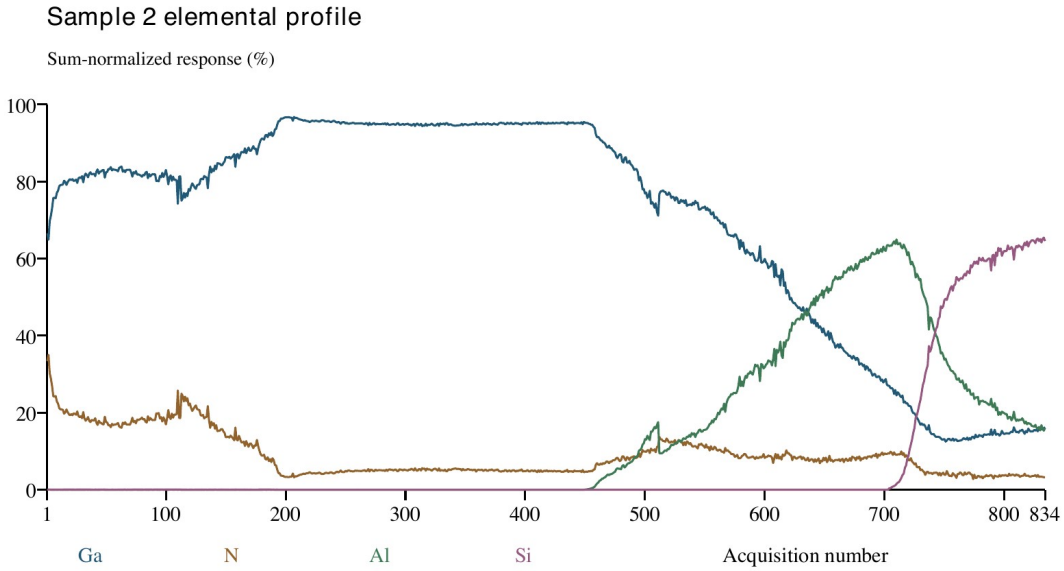



图 **12.** 样品 **2**：**834** 次采集的四元素响应剖面。来源：**[15，**图 **2]**。
图中术语：Sample 2 elemental profile—样品 2 元素剖面；Sum-normalised response (%)—总和归一化响应（%）；Acquisition number—采集序号。

两组剖面均显示初始 Ga 主导区、中间 Al 特征，以及后期 Si 响应增加。最终 Si 贡献分别为 82.86%和 64.53%。物理深度比较采用相应溅射时间记录及材料专用深度校准。[15，第 3—4 页]

14 / 平台总结

# 主要特征及其分析意义

该平台将固体采样、质量分离和经校准检测，与体相、低水平和时间分辨分析方法相结合。以下特征将平台设计与本文讨论的分析量联系起来。[1]

| 平台特征 | 分析功能与规定能力 |
| --- | --- |
| 慢速流 DC 与 RF 离子源 | 对导电材料进行固体直接溅射；对无法维持适宜 DC 放电的样品提供相应 RF 配置方法。 |
| 样品接口与材料 | 针状、片状及载体支撑样品组件；可重复使用的高纯钽部件，以及增强配置的高纯钽分析接口和透镜。 |
| 低温热管理 | 相对布置的冷却结构；放电池与样品冷却至低于−178 °C；配套 Ga 和 In 适用夹具。 |
| 双聚焦质量分析器 | 90°静电扇区与 90°磁扇区，半径分别为 381 和 305 mm；按峰高 10%处峰宽评价，名义 R 300 – 10,000。 |
| 质量选择与校准 | 平台质量选择范围 m/z 1 – 300；经校准方法；质量校准相对偏差在 50 ppm 以内。 |
| 互补检测 | 法拉第与脉冲计数 SEM，配合检测器自动选择、增益交叉校准，组合线性动态范围>$10^{12}$。 |
| 低背景响应 | 平均检测器暗计数<0.1 cps，无信号质量位置处的平均基线<0.1 cps。 |
| 基体专用分析方法 | 规定的铜、铋和铑方法检出限及随浓度水平确定的重复性，见第 10 节。 |
| 连续采集与报告 | 方法保存、谱图复核、RSF 处理及原始数据保留；标准与步进采集。 |

产品特征：[1，第 1—10 节]。无信号基线：[5，第 5 页]。

## 14.1 总结

对于体相分析，样品制备和稳定溅射区间确定测量区域。对于低水平分析，空白定义、质谱干扰及定量校准决定弱响应的解释。对于层状材料，采集时序和独立深度校准将元素变化与物理深度标尺联系起来。

铜、钽、硅及元素剖面示例在各自所述方法下展示了这些分析视角。规定性能值描述相应配置的能力，应用结果描述单独的测量序列。两者共同建立仪器设计与可重复分析实践之间的联系。[12—15]

附录 A

# 术语与报告约定

| 术语 | 定义与约定 |
| --- | --- |
| m/z | 用于谱峰位置的质荷比表示；组分识别还需明确同位素及电荷态。 |
| 分辨本领，R | (m/z)/Δ(m/z)；按照 GD90TraceRF 峰扫描约定，峰宽在单峰峰高 10%处评价。 |
| 峰高/峰面积 | 规定检测器及显示尺度上的最大响应/规定区域内的积分响应。 |
| cps | 每秒计数。脉冲计数响应记录检测到的事件；与电流或电压比较时采用适用的检测器及放大器校准。 |
| 平均检测器暗计数 | 规定无离子信号条件下检测器的平均计数率。 |
| 平均无信号基线 | 在所述采集条件下，未检测到离子束信号的质量位置处的平均信号。 |
| RSF | 针对参考组分、浓度基准和因子约定定义的相对灵敏度因子。第 9 节采用乘法因子形式。 |
| RSD | 100s/x̄；以百分比表示；s 为根据纳入观测值、采用 n − 1 自由度计算的样本标准偏差。 |
| 峰位相对标准偏差 | 规定质量位置序列的相对离散程度；采用样本标准偏差约定时为 $10^6 s_m/\bar{m}$；单位 ppm。 |
| 丰度灵敏度 | 在规定质量位置、分辨本领和共同响应尺度下，相邻响应相对于强参考峰的比值；浓度报告包含定量校准。 |
| 方法检出限 | 与规定基体、空白、灵敏度及统计程序相关的方法依赖性浓度限值。 |
| 内部/外部重复性 | 内部：对同一已装载均匀样品连续测定。外部：包括条件选择及重新装样的完整循环。 |
| 深度增量/界面宽度 | 相邻观测之间估算去除的材料厚度/校准深度轴上规定浓度过渡的实测宽度。 |
| 总和归一化响应 | 各纳入元素响应除以纳入响应之和，并以百分比表示；不同于经校准的组成。 |
| 质量分数单位 | 1 mg/kg = $10^{-6}$（质量分数）；1 µg/kg = $10^{-9}$（质量分数）。使用 ppm 或 ppb 时注明质量分数基准。 |

产品与软件术语：[1，第 3—10 节；2，第 57—63、82—90 页]。分辨本领与计量学定义：[6，9]。应用报告约定：[12—15]。

附录 B

# 测量条件与来源

图形及数值示例保留以下样品、检测器和报告条件。仪器规格、单个样品结果和计算质量间隔分别描述不同的分析量。

| 项目 | 来源与条件 | 测量依据 |
| --- | --- | --- |
| 封面；图 3 | [1]，封面及第 4 节。仪器照片与离子光学布局。 | 产品架构和收集器位置。 |
| 图 1 | [2]，第 93 页。片状支架组件图。 | 样品支撑、绝缘及密封几何结构。 |
| 图 2 | [4]，第 8 页。铟支撑粉末样品。 | 导电粘结剂制备与样品暴露区域。 |
| 图 4 | [2]，第 15 页。四台涡轮分子泵及涡旋前级泵。 | 抽气分区与隔离。 |
| 图 5 | [1]，第 5 节。Cu-63；法拉第；1.09 V；R = 4166。 | 显示电压尺度上的峰形。 |
| 图 6 | [1]，第 5 节。离子计数器；m/z ≈125.86；R = 9900。 | 高分辨峰形。 |
| 图 7—8；第 13.1 节 | [12]。Cu-63；29 min 内 30 个读数；代表性 DC/法拉第扫描约 4000（显示 3787）。 | 峰高与质量位置统计；纳入全部 30 个读数。 |
| 图 9；第 13.2 节 | [13]。钽；DC；DefaultRSF.csv；六次采集；运行时长字段 00:56。 | 样品与背景的综合响应，单位 ppm；样本标准偏差及 RSD。 |
| 图 10；第 13.3 节 | [14]。硅片；DC；Default DC RSF；质量分数以 mg/kg 表示。 | 75 元素报告；12 项数值型杂质；62 项带阈值限定的结果。 |
| 图 11—12；第 13.4 节 | [15]。Ga、N、Al、Si；385 和 834 次采集。 | 四元素响应总和归一化值随采集序号的变化。 |
| 铜中的硼，第 10.3 节 | [1]，第 7 节。片状铜，DC；三个报告值。 | 样品浓度结果；报告均值 0.419 µg/kg。 |
| 70 同位素时序，第 12 节 | [1]，第 9.3 节。4 及 40 ms 设置下的标准和步进模式。 | 方法时长比较。 |
| Rh/Cu – Ar 间隔，第 6.5 节 | [5]，第 21 页。修约后的质量值为 102.9055 及 102.8920。 | 计算质量间隔示例。 |
| 规定性能表 | [1]，第 8、8.1、10 节；无信号基线见[5]，第 5 页。 | 配置专用性能及相关分析条件。 |

分析记录将样品标识与采集设置、校准、积分及纳入测次联系起来。完整的铜、钽、硅及剖面结果见 MSI-AN-001 至 MSI-AN-004。[12—15]

## 参考文献

### 参考文献

仪器技术文件

**[1]** Mass Spectrometry Instruments Limited. GD90TraceRF 产品技术规格。MSI-DS-001，Rev 1.7。

**[2]** Mass Spectrometry Instruments Limited. GD90 Trace：高分辨辉光放电质谱仪——操作手册。

**[3]** Mass Spectrometry Instruments. 高分辨辉光放电质谱仪——场地要求指南。

**[4]** Mass Spectrometry Instruments. 铟导电粘结剂使用作业指导书。R01。

**[5]** Mass Spectrometry Instruments Limited. GD90 Trace——设备组成及详细技术参数。中英文版。

科学与方法学文献

**[6]** IUPAC. 《化学术语汇编》（Gold Book）。“分辨率”，DOI: 10.1351/goldbook.R05318；“分辨率：10%峰谷定义”，DOI: 10.1351/goldbook.12553。

**[7]** Paudel, G.; Di Sabatino, M. 通过放电气体定量优化慢速流辉光放电质谱（GDMS）相对灵敏度因子（RSF）测定的放电参数。Journal of Analytical Atomic Spectrometry 35 (2020), 2748 – 2757. DOI: 10.1039/D0JA00281J。

**[8]** Bogaerts, A.; Gijbels, R. 辉光放电质谱中的相对灵敏度因子：电荷转移电离的作用。Journal of Analytical Atomic Spectrometry 11 (1996), 841 – 847. DOI: 10.1039/JA9961100841。

**[9]** JCGM 200:2012. 《国际计量学词汇——基本和通用概念及相关术语》（VIM）。DOI: 10.59161/JCGM200-2012。带注释的 VIM3，条目 2.15、2.20—2.25 及 2.47。

**[10]** Cantwell, H.（编）. 《分析方法的适用性——方法验证及相关主题实验室指南》。Eurachem 指南，第 3 版，2025 年。

**[11]** Cantwell, H.（编）. 《方法验证中的空白——Eurachem〈分析方法的适用性〉指南补充文件》。第 2 版，2025 年。

应用说明

**[12]** Mass Spectrometry Instruments Limited. 铜信号与峰位稳定性。应用说明 001，MSI-AN-001。GD90TraceRF。

**[13]** Mass Spectrometry Instruments Limited. 钽中碳、氮、氧响应重复性。应用说明 002，MSI-AN-002。GD90TraceRF。

**[14]** Mass Spectrometry Instruments Limited. 硅片多元素分析。应用说明 003，MSI-AN-003。GD90TraceRF。

**[15]** Mass Spectrometry Instruments Limited. GDMS 深度剖析中的元素响应剖面。应用说明 004，MSI-AN-004。GD90TraceRF。

文件信息

# 文件控制与法律声明

| | |
|---|---|
| 文件 | MSI-WP-001 | GD90TraceRF 分析技术白皮书 |
| 修订号及月份 | Rev 2.2 | 2026 年 9 月 |
| 语种版本 | 中文译本；对应英文版 MSI-WP-001 Rev 2.2 |
| 制造商 | Mass Spectrometry Instruments Limited |

## 修订记录

| 修订号 | 月份 | 修订摘要 |
|---|---|---|
| 2.0 | 2026 年 9 月 | 围绕固体取样、质量分离、检测、定量与分析应用重新组织技术框架。 |
| 2.1 | 2026 年 9 月 | 补充规定性能表，整合铜、钽、硅及连续元素剖面应用案例。 |
| 2.2 | 2026 年 9 月 | 扩充了基体专项分析性能与有证标准物质方法学内容；补充文件控制信息。 |

## 法律声明及适用范围

规定性能适用于所述仪器配置、样品及分析方法。应用案例保留各自的采集、处理与报告条件。操作、维护及安全要求由相应独立文件规定。

具体设备的供货责任由书面供货协议及制造商明确承诺确定。本声明不排除、限制或变更上述责任及适用的强制性法定权利。后续文件修订本身不改变既有供货约定的性能或配置。

## 版权及使用

© 2026 Mass Spectrometry Instruments Limited。第三方资料及标识的相关权利归各自权利人所有。复制、翻译及分发受适用法律以及明确的书面授权、许可或协议约束。本声明不限制依据上述规定已授予的使用方式或权利。

## 制造商联系方式

**Mass Spectrometry Instruments Limited**
Victoria Mills, Mill Street East, Dewsbury, West Yorkshire WF12 9AQ, United Kingdom
英国西约克郡迪斯伯里 Mill Street East，Victoria Mills；邮编 WF12 9AQ
电话：+44 1924 466555 | 传真：+44 1924 565894
电子邮箱：info@massint.co.uk | 网站：https://www.massint.co.uk
在英格兰及威尔士注册 | 公司注册号：05576203