

中华人民共和国国家标准化指导性技术文件

GB/T XXXX-XXXX / ISO 20177:2018

真空技术 真空计 放气率的测试和报告 程序

Vacuum technology — Vacuum gauges — Procedures to measure and report
outgassing rates

(ISO/TS 20177:2018, 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

目次.....	I
前言.....	III
引言.....	IV
真空技术 真空计 放气率的测试和报告程序.....	1
1 范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 术语和定义.....	2
4 符号和缩略语.....	3
5 测试系统.....	4
5.1 概述.....	4
5.1.1 综述.....	4
5.1.2 对系统的要求.....	4
5.1.3 真空室和真空泵.....	5
5.1.4 真空计.....	6
5.1.5 气体纯度.....	6
5.2 应用流量法的测试系统.....	6
5.2.1 概述.....	6
5.2.2 用作流量比较器的连续膨胀系统.....	6
5.2.3 具有已计算流导元件的流量系统.....	8
5.2.4 具有已测有效抽速的流量系统.....	10
5.2.5 具有已调节流导元件的流量系统.....	12
5.3 累积系统.....	13
5.3.1 概述.....	13
5.3.2 基本累积系统.....	13
5.3.3 具有气体分析系统的累积系统（扩展累积系统）.....	13
6 测试方法.....	14
6.1 概述.....	14
6.2 推荐的样品制备方式.....	15
6.3 测试的流程和时间.....	15
6.4 测试程序.....	16
6.4.1 用作流量比较器的连续膨胀系统的测试程序.....	16
6.4.2 具有已计算流导元件的流量系统的测试程序（差压系统）.....	17
6.4.3 具有已测有效抽速的流量系统测试程序.....	18
6.4.4 具有可调流导元件的流量系统的测试程序.....	19
6.4.5 累积系统的测试程序.....	19
7 测量不确定度.....	21

7.1 概述.....	21
7.2 用作流量比较器的连续膨胀系统（5.2.2）.....	22
7.3 具有已计算流导元件的流量系统（5.2.3）.....	22
7.4 具有已测有效抽速的流量系统（5.2.4）.....	22
7.5 具有已调节流导元件的流量系统（5.2.5）.....	23
7.6 基本累积系统（5.3.2）.....	23
7.7 具有气体分析系统的累积系统（5.3.3）.....	23
8 测试报告.....	26
附录 A（资料性附录） 各种测试系统的原理图.....	28
附录 B（资料性附录） 不同测试系统的特征和适用性.....	35
附录 C（资料性附录） 不同测量系统对 SI 的可追溯性.....	36
参考文献.....	37

前 言

本指导性技术文件按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本指导性技术文件使用翻译法等同采用 ISO/TS 20177:2018《真空技术 真空计 放气率的测试和报告程序》。

与本指导性技术文件规范引用的国际文件有一致性对应关系的我国文件如下：

——GB/T 3163-2007 真空技术 术语（ISO 3529:1981，MOD）

——GB/T 27025-2008 检测和校准实验室能力的通用要求（ISO / IEC 17025: 2005，IDT）

本指导性技术文件做了下列编辑性修改：

——用“本指导性技术文件”代替“本国际标准”；

——小数点符号用“.”代替“，”；

——删除了 ISO/TS 20177:2018 的前言。

本指导性技术文件由中国机械工业联合会提出。

本指导性技术文件由全国真空技术标准化技术委员会（SAC/TC 18）归口。

本指导性技术文件起草单位：北京卫星环境工程研究所，沈阳真空技术研究所有限公司。

本指导性技术文件主要起草人：孙立臣、赵月帅、孙立志、袁翠平、綦磊、潘颖、王玲玲。

引 言

真空室内壁及真空室内组件的放气限制了真空系统的极限压力及其清洁度。对于科研设备（如加速器）、需确保表面清洁的设备（如分子束外延设备）或者需长时间无泵保持高真空的设备（如发射装置或X射线管、医疗仪器、表面分析仪器或者绝热板等）而言，极限压力是一个重要的技术指标。在很多工业应用中，如镀膜、极紫外光刻、催化、制药或食品工业中的干燥过程，以及加速器、聚变反应器等，真空清洁度（即完全不含某种气体或蒸气，或者这种气体或蒸气的分压足够低）是一个重要的技术指标。因此，在真空技术中，放气率的测试是一个重要的质量保证工具。本指导性技术文件规定了放气率的测试程序，使得放气率的测量结果具有可追溯性。

附录A列出了各种测试系统的原理图。

真空技术 真空计 放气率的测试和报告程序

1 范围

本指导性技术文件规定了真空室整体及其组件的放气率测试程序。本指导性技术文件所涉及的放气率应由适用于高真空或超高真空应用的设备产生，在23℃时应小于 $10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ($10^{-2}\text{Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)，放气产生的各种气体或蒸气的分子量均应小于300u。

总放气率的上限 $10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 与放气材料的尺寸、总表面积、材质或者状态无关。标称放气率（单位面积放气率）中的面积，采用标称几何表面积，而非包括表面粗糙度的比表面积。对于难以确定标称几何表面积样品，如粉末、多孔材料、非常粗糙的表面或者复杂的设备等，应采用单位质量放气率（如每克放气率）。

对于很多实际应用的情况，只需确定总放气率。如果使用的测试仪器的灵敏度与气体种类有关，总放气率应以等效氮气放气率的形式给出。对于总放气率很高的情况，则需辨别出混合气体中干扰气体组分并且测试其放气率，以改善样品材料。本指导性技术文件对以上两种情况均适用。

某些放气分子能够被表面吸附并且其滞留时间远长于总测试时间。不在直接视线范围内时，测试仪器无法检测到这些分子。这种情况应当被视为一种表面效应，此时进行表面分析研究远比进行常规放气率测试更加有用。同时，通过紫外光或X射线的照射方从表面释放的分子，超出了本指导性技术文件的范围。

本指导性技术文件的编写是为了使放气率的测试标准化，使得在不同实验室和采用不同方法获得的测试值具有可比性。为此，本指导性技术文件中的每种方法中的最重要的参数均可依据计量水平溯源到国际基本单位（SI）。

质量损失法是一种与气体种类无关的放气率测试方法，这种方法主要用于航天器及卫星材料的放气率测试。在可接受的测试时间范围内，质量损失法可测试的放气率 ($>10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) 明显高于典型高真空和超高真空组件的放气率。而且，由于天平不适用于真空环境下应用，考虑到真空室的重量，不可能原位测试样品。因此，本指导性技术文件未考虑质量损失法。

本指导性技术文件假定使用者熟悉高真空和超高真空技术以及相应的测试仪器，例如电离真空计和四极质谱仪等。

2 规范性引用文件

下列文件对于本指导性技术文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本指导性技术文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本指导性技术文件。

ISO 3529（所有部分） 真空技术 术语（Vacuum technology — Vocabulary）

ISO 14291 真空计 四极质谱仪的定义与规范 (Vacuum gauges — Definitions and specifications for quadrupole mass spectrometers)

ISO/IEC 17025 检测和校准实验室能力的通用要求 (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories)

ISO/TS 20175 真空技术 真空计 用于分压力测量的四极质谱仪特性 (Vacuum technology — Vacuum gauges — Characterization of quadrupole mass spectrometers for partial pressure measurement)

ISO 27894 真空技术 真空计 热阴极电离真空计的规范 (Vacuum technology — Vacuum gauges — Specifications for hot cathode ionization gauges)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本指导性技术文件。

3.1

放气率 outgassing rate

23℃时，真空环境中单位时间脱离表面的气体量（测试或者等效计算），采用流量单位。

注1：从科学的角度来说，本指导性技术文件所涉及的放气可区分为解吸和放气。解吸是一种表面效应，放气是一种体积（扩散）效应。然而，许多测试程序无法区分这两种效应。要测试真实放气率，应通过烘烤或者类似的程序将所有的分子从表面中去除。然而，在很多应用特别是在工业应用中，烘烤是不可能或不可取的。因此，在本指导性技术文件中，术语“放气率”包括解吸率和放气率。

注2：样品或测试容器的温度可能并非 23℃，但应按照样品释放气体的温度为 23℃来计算采用流量单位的放气率测试值。采用这种方法，即使样品温度为 150℃，同样可以采 23℃时的放气率测试值来说明。

注3：在真空应用中，放气率通常采用流量单位，但若释放气体种类已知，也可以使用质量流量单位，例如 g/s。

注4：在某些情况下，当样品释放的某种气体分子容易吸附在测试系统的内表面时，放气率可区分为固有放气率和测试放气率。固有放气率指的是样品表面的放气率。当壁面上的吸附和解吸没有达到平衡时，固有放气率高于测试放气率。在本指导性技术文件中，均假设已达到平衡状态。但是，对于吸附性气体（如水蒸气等），这种假设可能并不正确。

3.2

几何表面积 geometrical surface area

根据几何尺寸确定的表面积，不包括表面粗糙度。

3.3

放气的质量数范围 mass range of outgassing

四极质谱仪的质量数测试范围，从1到所有已测量或预估的放气气体种类的最高质荷比m/z。

注：在本指导性技术文件中，放气的质量数范围为300。

3.4

等效氮气放气率 nitrogen equivalent outgassing rate

样品释放的所有气体都假设为氮气时的放气率（3.1）。

注：为了保持一致，若压力是以等效氮气压力测试的，则物理方程中涉及的所有量（例如流导和抽速）均需以等效氮气的形式给出。否则，即使真空计具有相同的等效氮气压力读数，实际的气体量也可能并不相同，这和气体的种类有关（见下例）。例如，如果氢气流量是通过 $p_{N_2}C$ 测试的，其中 p_{N_2} 为压力，以等效氮气压力测试， C 是有效流导（抽速）。则 C 应是以氮气进行计算或确定的值，而不是氢气。

3.5

烘烤时间 bake-out time

样品或试验箱保持在规定（烘烤）温度下的时间。

注：烘烤时间不包括预热和冷却阶段。

4 符号和缩略语

符号	名称	单位
ψ	灵敏度和有效抽速的组合校准系数	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}\text{A}^{-1}$
$C_{eff,i}$	组分气体 i 的有效流导或者抽速	$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$
D	圆柱形容器的直径	m
f	碎裂系数	1
i	组分气体	
I	分压力下 p 的离子流	A
I_0	残余压力 p_0 下的离子流	A
l	圆柱形容器的长度	m
m	质量	kg
M	分子量	kg mol^{-1}
p_{MDPP}	最小可检分压力	Pa
p	压力或者分压力	Pa
p_0	残余压力或者残余分压力	Pa
p_{N_2}	等效氮气压力	Pa
q_{pV}	流量	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\text{Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$
q_{out}	放气率	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\text{Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$
q_{out,N_2}	等效氮气放气率	$\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\text{Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$
r_x	相对灵敏度 特定气体“ x ”的灵敏度除以氮的灵敏度 S_{N_2}	1
R	通用气体常数	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
S	灵敏度（系数）	$\text{A}\cdot\text{Pa}^{-1}$
S_{N_2}	对氮气的灵敏度	$\text{A}\cdot\text{Pa}^{-1}$

t	时间	s
T	温度	K
V	体积	m ³ 或 L
z	电离后的带电状态	
CDG	电容薄膜真空计	
QMS	四极质谱仪	
SEM	二次电子倍增器	
SI	国际标准单位制	
SRG	转子真空计	

5 测试系统

5.1 概述

5.1.1 综述

本指导性技术文件特意给出了多种放气率测试系统以供选择。因为在现阶段，只要这些方法能通过某种方式保证可以溯源到国际基本单位（SI），就没有科学的理由认定某一方法优于其它方法。在过去，缺乏可追溯性是测试系统和程序的一大缺陷。本指导性技术文件所列出的所有测试系统都确保了可以溯源到国际基本单位（SI）。很明显计量等级越高，可追溯性越直接，可追溯物理量的测量不确定度越低。每种系统的可追溯物理量在附件 C 中给出。

将来，当本指导性技术文件已经完成，并对不同系统进行比较时，可能会发现由于其它原因导致的某些方法的可追溯性不足或者数据可靠差，使得某些系统应被优先选择。本指导性技术文件将进行修订。

5.1.2 对系统的要求

选择最为适用的系统，应依据的条件如下：

- a)需要测试放气率随时间的变化规律；
- b)需要辨别放气气体的种类；
- c)大量的释放蒸气(如水蒸气)；
- d)预估的放气率；
- e)所需的测试精度或测量不确定度；
- f)工作量、预算和经验。

附录B给出了特定条件下系统适用与否的概述。

如果需要测试放气率随时间的变化规律，则应在 5.2.2 到 5.2.4 中描述的流量法测试系统中选择其一。5.2.5 中描述的流量法测试系统无法用于测量放气率随时间的变化规律。

累积系统不适用于测试可吸附在内壁上的气体或蒸气(例如水蒸气), 因为这将低估放气率。

如果有大量的蒸气(特别是水蒸气)从样品中释放, 则应采用 5.2 中描述的流量法的一种。

如果待测样品为烘烤后的且适用于超高真空的样品, 则应采用 5.3 中描述的累积法中的一种。通常, 与流量法相比, 累积法更加精确的同时工作量更少。对于极低放气率($<10^{-12}\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), 累积法也适用, 但需要更长的测试周期。如果要避免这种情况, 则应使用 5.2.2、5.2.3 或 5.2.5 中描述的流量法测试系统。

5.3.2 中描述的系统无法应用于辨别出样品释放气体的种类, 该系统适合于测试总放气率。

除 5.2.3 中描述的双通道系统和 5.2.5 中描述的系统外, 所有系统都可用于 $>10^{-9}\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 的放气率测试。对于 $<10^{-9}\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 的放气率的测试, 应使用 5.2.3 和 5.2.5 中描述的两种测试系统或 5.3 中描述的累积系统。

建立和运行 5.2.2、5.2.3、5.2.5 和 5.3.3 中描述的系统, 需具备大量的经验。

建立和验证系统的预算及复杂度大致按下列顺序递增:

- 基本累积系统(5.3.2);
- 具有已测有效抽速的流量系统(5.2.4);
- 具有已计算流导元件的流量系统, 尤其是双通道系统更加昂贵(5.2.3);
- 具有气体分析系统的累积系统(扩展累积系统) (5.3.3) ;
- 具有已调节流导元件的流量系统(5.2.5);
- 用作流量比较器的连续膨胀系统(5.2.2)。

利用基本累积系统, 可以使等效氮气总放气率的测量不确定度最小。测量不确定度一般按以下顺序递增:

- 基本累积系统(5.3.2);
- 用作流量比较器的连续膨胀系统(5.2.2);
- 具有已调节流导元件的流量系统(5.2.5);
- 具有已计算流导元件的流量系统, 双通道系统在低放气率时更加精确 (5.2.3) ;
- 具有气体分析系统的累积系统(扩展累积系统) (5.3.3) ;
- 具有已测有效抽速的流量系统(5.2.4)。

质量损失法即测试出放气样品的质量变化或测试出样品中释放的气体的质量变化, 这种方法适用于航天器和卫星材料[3]的测试。对高真空和超高真空的应用而言, 这种方法灵敏度不够, 因此在本指导性技术文件涉及的放气率范围内(放气率 $<10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), 不推荐采用这种方法。对于典型的 $10^{-7}\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 的放气率, 采用质量损失法需要超过 1000 小时的测试时间。

5.1.3 真空室和真空泵

真空室应进行预处理, 确保本底值(p_0 或 I_0)应小于或者等于被测样品在测试期间的最低放气率所引起的示值增量($p-p_0$ 或 $I-I_0$)。最基础的测试系统至少应包含测试容器(含真空机组)及适当的真空计。此外, 其它可能用到的设备还有: 独立的样品室、预处理系统

及泵腔等。如果选配独立的样品室，则样品室应单独配置真空机组，真空机组与样品室中间应配有阀门。样品室与测试容器间的流导不小于 2L/s（氮气）。

注 1：采用独立的样品室装载样品可使测试容器始终处于本底工况，也可以使样品和测试容器可以分别进行相互独立的烘烤。

注 2：若流导小于 2L/s，并不会对测量结果产生影响，但会导致松弛时间延长，并影响放气率随时间的变化规律的测试。

所有用于测试放气率的系统均应采用全金属系统。对于某些需要测试大样品的大型测试容器，其大门和容器的密封可以采用橡胶密封。采用橡胶密封的系统通常比较适合测试预期放气率相对较高（典型放气率 $>10^{-8}\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ）的样品。若橡胶密封的渗漏过高，可以采用双重密封。此外，不与外部空气接触的阀座密封结构可以采用橡胶密封。

所有系统均应配备抽速稳定且不释放先前被抽除气体的高真空泵。因此，推荐使用涡轮分子泵和低温泵，也可以使用扩散泵。仅在确保抽速的变化或先前被抽除气体的释放不影响测量结果的情况下，方可使用离子吸气剂泵、升华泵或被动吸气剂泵。若需要测试低分子量碳氢化合物的放气率或者被测样品需要无油环境时，应当使用干泵系统。

注 3：低温泵的抽速在某种程度上也会改变，这和低温泵已经抽除的气体量有关。

5.1.4 真空计

用于测试放气率或校准 QMS 灵敏度的真空计应依据 ISO/IEC 17025 进行校准。

QMS 用于辨别气体种类并测试其放气率。无论是在单独的系统中，还是在放气率测试系统中的原位，QMS 的校准均应依据 ISO/TS 20175 进行。如果 QMS 是在单独的系统中进行校准的，则必须随后进行原位校准检查。

如果测试程序需要对真空计进行原位校准，则相互比对的真空计应当安装在气体进气口和真空泵抽气口之间的对称位置上，电离真空计和 QMS 应与任何其它真空计均无视线关系。

5.1.5 气体纯度

本指导性技术文件所涉及的纯气体指的是纯度 $>99,9\%$ 的气体。

5.2 应用流量法的测试系统

5.2.1 概述

这些方法均基于利用测试系统测量一个稳定的流量。

5.2.2 用作流量比较器的连续膨胀系统

本方法具有高计量等级。

连续膨胀系统的工作原理是：通过引入已知流量的气体（此处，流量为 $q_{pV,i}$ ），在真空中建立可测的压力或分压，并通过已知流导为 $C_{eff,i}$ [3]的短管将气体抽出真空室。已知流量的气体可由流量计产生，或由储气容器（见图 A.1）引出气流产生。储气容器的体积为 V_R ，其内充满压力为 $p_{R,i}$ 的气体，气体通过一个已知流导为 $C_{R,i}$ 的元件引出，如公式（1）所示：

$$q_{pV,i} = p_{R,i} C_{R,i} \quad (1)$$

气流也可以通过分流法提供，其中在分子流状态下，限流元件两端的压力比与压力无关。

注：产生可溯源到国际基本单位（SI）的已知大小的流量是系统的一部分，开展这部分工作需要真空计量和综合设备研制方面具有大量的经验。

该流量 $q_{pV,i}$ 通过公式（2）在连续膨胀容器中产生气体 i 的分压 p_i ：

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

式中， $C_{eff,i}$ 是真空机组对气体 i 的有效流导。

以相同的方式，具有放气率 $q_{out,i} = q_{pV,i}$ 的样品将在测试容器中产生相同的分压 p_i ，并且可以通过 QMS 记录。通过该记录，连续膨胀系统充当未知流量 $q_{out,i}$ 和已知流量 $q_{pV,i}$ 之间的流量比较器。如果流量不相同， $q_{out,i}$ 将产生分压 p'_i ，见公式（3）：

$$q_{out,i} = p'_i C_{eff,i} \quad (3)$$

最终， $q_{out,i}$ 按公式（4）计算：

$$q_{out,i} = \frac{p'_i}{p_i} q_{pV,i} \quad (4)$$

分压应通过 QMS 测试，总压力通过全压真空计测试。可按公式（4）分析各种气体的放气情况。由于 QMS 的示值通常是电流 I_i ，考虑到本指导性技术文件的需要，有必要通过公式（5）定义校准系数 ψ_i ：

$$\psi_i = \frac{q_{pV,i}}{(I_i - I_{i,0})} = \frac{C_{eff,i}}{S(p_i)} \quad (5)$$

式中：

$S(p_i)$ 灵敏度，在 ISO14291 中定义；

I_i 压力 p_i 时，QMS 的输出值；

$I_{i,0}$ 在残余压力状态时，QMS 的输出值。

根据定义，可以通过 QMS 的示值计算放气率，见公式（6）：

$$q_{out,i} = \psi_i (I'_i - I_{i,0}) = q_{pV,i} \frac{(I'_i - I_{i,0})}{(I_i - I_{i,0})} \quad (6)$$

式中， $I'_{i,0}$ 为在压力为 p'_i 时，QMS 的输出值。如果仅使用全压真空计，则可以使用公式（7）确定等效氮气总放气率：

$$q_{out,N2} = \frac{p'_{N2}}{p_{N2}} q_{pV,N2} \quad (7)$$

校准气体的进气口位置应满足特定要求，即在通入气体和样品放气可在 QMS 上得到相同示值时，通过该位置的校准气体流量应与样品释放的气体流量相同。可以使用圆柱形容器，使流导元件在圆柱形容器的一个端面，所有的校准气体进气口和样品进气口均位于垂直于圆柱容器轴线的同一平面上。

一套基本的放气率测试系统，应当具备同时测试其真空室中至少三种气体分压的能力。这三种气体应与放气样品释放的三种主要组分气体（如果适用）相对应。按照公式（5），QMS 应针对这一至三种主要组分气体和其它感兴趣的组分气体进行原位校准。

测试容器的体积至少应为所有真空计和与之相连管道总体积的 4 倍（例如，弯管应视为真空计体积的一部分）。应额外提供样品室，该容器应采用阀门与测试容器隔开，并用于容纳样品。引入的 $q_{pV,i}$ 在 30 分钟内其变化不可超过 1%。该系统应是可烘烤的。

当需要在样品处于不烘烤状态时测试微小放气率，应使用预处理室载入样品。在其它所有情况下，强烈推荐采用预处理室。

5.2.3 具有已计算流导元件的流量系统

5.2.3.1 概述

根据系统的复杂度（见下文），该方法可具备中计量等级或高计量等级。此系统也可叫做单通道设计的差压系统(5.2.3.2)或双通道设计的差压系统(5.2.3.3)。

5.2.3.2 单通道系统设计

具有已计算流导元件的流量系统的思想为：测量通过位于两容器之间的小孔、短管（长度小于或等于直径）或其它已知流导的元件（流导为 C ）的压差 Δp 。上游压力 p_1 可以通过测量得到，下游压力 p_2 即可通过测量也可估算获得。尤其管道下游的抽速远大于管道的流导（ >20 倍），则可以忽略下游压力。在这种情况下，可选择是否设置下游容器。

若样品的尺寸和形状允许，上游测试容器应是直径为 D 、长度为 l 的圆柱体，其体积至少应为所有真空计和与之相连管道总体积的 4 倍（例如，弯管应视为真空计体积的一部分）。 l/D 的值应 ≥ 1.5 且 ≤ 3 。系统应当是可烘烤的。上游容器中用于测量真空度的法兰应位于小孔平面上方的高度 $D/2$ 处，其中 D 是圆柱容器的直径。下游容器（泵腔）应是与上游容器相同直径的圆柱体，为了对称，下游容器中用于测量真空度的法兰应位于小孔平面下方的 $D/2$ 高度处。

注 1：如果 l/D 符合 ISO 21360-1 的要求，则在 $D/2$ 处具有真空度测量口的圆柱形容器的设计允许使用 ISO 21360-1:2012, 5.2 中规定的封头。下游容器应当可以倒置。圆柱容器的中间需设置额外的法兰，内部需设置样品台。

如果必须测试下游压力 p_2 ，则应设置带有两个阀门的旁通管道（建议使用金属阀门），并在两个阀门之间安装测试仪器（QMS 和/或全压真空计）。打开相应的阀，可以使用同一仪器测试上游或下游压力。

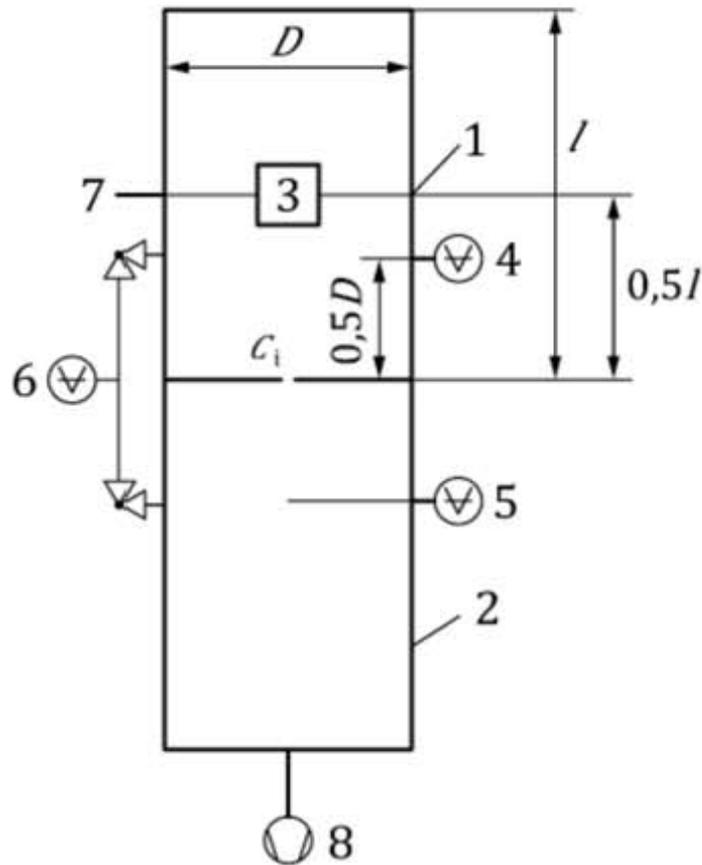
上游压力 p_1 应使用经过校准的全压真空计测试或经过校准的 QMS（可选）测试。校准证书应至少说明对氮气的灵敏度。

样品可以放置在上游容器中。然而，使用独立的样品室的优势在于可以在样品测试前后分别测试来自容器的放气本底。因样品室放气而增加的本底应在单独试验中确定。

如果使用独立的样品室，其连接法兰应位于 $l/2$ 处， l 是圆柱容器的最大长度。此外，所有的样品台均应处于接近 $l/2$ 的相同高度。如果样品放置在上游容器内，则应将其定位在小孔平面上方至少 $D/2$ 的高度。建议高度为 $l/2$ 。

注 2：样品台的位置过低会导致计算流导偏小。这会导致样品释放的大量分子无法到达 QMS 或真空计。

见图 1。



其中：

- 1 ——上游容器
- 2 ——下游容器（抽气容器）
- 3 ——建议的样品位置
- 4, 5, 6 ——真空规或 QMS
- 7 ——独立的样品室进气口
- 8 ——真空机组

图 1 具有已计算流导元件的流量系统的测试容器原理图

采用独立的样品室，既可将待测的放气气流引入上游容器，也可以将其引入下游容器。经过这种修改的系统被称为双通道系统（见 5.3.3）。当上游容器安装有已校准的标准漏孔（至少对于氮气）时，该系统的作用更大。也可以安装具有可变已知流速的气体引入管路。这使使用者能够检查全压真空计和可选 QMS 的稳定性，并可原位检查或测量流导。在这种情况下，系统具有高计量等级，与 5.2.2 中描述的系统非常相似。

当需要在样品处于不烘烤状态时测试微小放气率，应使用预处理室载入样品。在其它情况下，推荐采用预处理室。

如果没有微取样部件的 QMS 或没有流导元件，则在测试期间，系统任意部位的压力应始终 $< 0.01 \text{ Pa}$ 。

流导元件的 C 值应通过几何测量获得（首选方案），或者通过安装于真空室的标准漏孔进行原位测试，标准漏孔对氮气的漏率 q_{pV} 范围为 $10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 至 $10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

标准漏孔应当有阀门而且应安装在离样品尽可能近的地方。在这种情况下，对氮气的流导 C 可用公式（8）计算：

$$C_{\text{N}_2} = \frac{q_{pV}}{p_1 - p_2} \quad (8)$$

式中， p_1 和 p_2 为等效氮气压力。需要根据来自测试系统和真空计本身的本底值校正相应的压力。

由于流动是分子流，因此其它组分气体 i (分子量为 M_i) 的有效流导 C_i 可以通过公式（9）由氮气的流导计算得出：

$$C_i = C_{\text{N}_2} \sqrt{\frac{28}{M_i}} \quad (9)$$

注 3：即使在通过流导元件的净流量会被流导元件下游的真空泵抽气所影响的情况下，本公式同样适用。这种影响可以通过测试流导元件两端的压差来补偿。

等效氮气总放气率可以按公式（10）计算：

$$q_{\text{out},\text{N}_2} = C_{\text{N}_2} (p_1 - p_2) \quad (10)$$

特定组分气体 i 的放气率按公式（11）计算：

$$q_{\text{out},i} = C_i (p_{1,i} - p_{2,i}) \quad (11)$$

5.2.3.3 双通道系统设计

在双通道系统中，需要使用对称的下游测试容器。放气气流可通过全金属阀“**A**”（见图 A.3）引入上游容器，从而产生压力 p_{1A} ，并通过全金属阀“**B**”引入下游容器（见图 A.3）使得在上游容器中产生压力 p_{1B} 。入口 12 的位置应尽可能靠近流导元件。这两种情况将产生相等的下游压力，以使之相互抵消。因此，仅在上游（“上部”）测试容器上安装 QMS 和校准后的真空计即可。但是，也建议在下游容器中安装一个全压真空计，以便进行监测。

放气样品或测试容器的等效氮气总放气率按公式（12）计算：

$$q_{\text{out},\text{N}_2} = C_{\text{N}_2} (p_{1A} - p_{1B}) \quad (12)$$

特定组分气体 i 的放气率按公式（13）进行计算：

$$q_{\text{out},i} = C_i (p_{1A,i} - p_{1B,i}) \quad (13)$$

双通道系统具有高计量等级，最适合于测试极低放气率，因为它消除了由于放气和 X 射线引起的真空计的固有残余压力。

5.2.4 具有已测有效抽速的流量系统

本方法具备低和中计量等级，取决于容器的形状和计量的复杂程度。

这种流量测试系统是最灵活，要求最低的系统。实验设备配置最低，但仍可确保可追溯性。其关键点如下：

- 系统内气流状态为分子流；
- 对氮气的有效抽速 C_{eff} 用氮气标准漏孔校准；
- 使用经过校准的真空计（高真空计或超高真空计或 QMS（可选））用于测试等效氮气总压力 P 或分压力 p_i ；

测试系统至少应配置高真空计和超高真空计（最少应对氮气校准），同时可选配 QMS。QMS 应采用全压真空计及对氮气流量 q_{pV} 在 $10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 至 $10^{-2}\text{Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间的标准漏孔进行原位校准。

注：离子真空计的外部校准和 QMS 的原位校准不仅对获得可追溯性很重要，而且对于获得真空计和 QMS 的线性度信息也很重要。

如果没有微取样部件的 QMS 或没有流导元件，则在测试期间，系统任意部位的压力应始终 $<0.01\text{Pa}$ 。

放气样品优先放置在独立的真空室（样品室）内，样品室与测试容器之间用阀门连接。如果放气样品直接放置在测试容器内，放气率的本底较难测试，同时，可靠性较低。

本方法同样适用于测试真空室的放气率，此时，放气容器既是样品也是测试系统。

当需要在样品处于不烘烤状态时测试微小放气率，应使用预处理室载入样品。在其它情况下，推荐采用预处理室。

系统对氮气的有效抽速通过一个对氮气漏率 q_{pV} 为 $10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 至 $10^{-2}\text{Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间的标准漏孔测试，标准漏孔应当具有阀门，并且应安装在离样品尽可能近的位置。如果要测试真空室本身的放气量，标准漏孔应安装在靠近容器中朝向真空泵的直线最长路径的中间位置。流量应使得压力值 P 约为残余压力 p_0 的 100 倍。使用公式（14）计算 C_{eff} ：

$$C_{eff} = q_{pV} / (P - p_0) \quad (14)$$

其中：

P 标准漏孔打开时，校准过的高真空计的示值；

p_0 阀门关闭后，校准过的高真空计的示值。

与具有已计算流导元件的流量系统相比，通常情况下，已知的真空泵对氮气的有效抽速 C_{eff} 不能外推到其它气体，因为真空泵对不同气体的有效抽速不同。因此，在真空室上使用相应气体的标准漏孔，QMS（选用）才可使用。

等效氮气总放气率按公式（15）进行计算：

$$q_{out,N_2} = C_{eff} (P_{N_2} - p_0) \quad (15)$$

其中：

C_{eff} 对氮气的有效抽速，按公式（14）计算；

P_{N_2} 对氮气的总压力；

p_0 当样品阀门关闭或者无样品时的本底压力。

如果容器也是放气样品，则无法确定 p_0 的初始读数，应根据制造商的说明书或校准证书进行估算。还应考虑真空泵的极限压力。尤其是当放气率对应的压力较低时 ($p_{N_2} < 10^{-6}$ Pa)，这种估算可能导致较高的测量不确定度。

如果安装了 QMS，组分气体 i 的放气率按公式 (16) 进行计算：

$$q_{out, i} = \frac{p_i - p_{0, i}}{p'_i - p'_{0, i}} q_{pV, i} \quad (16)$$

其中：

p_i 组分气体 i 的分压力；

$p_{0, i}$ 当样品阀门关闭或无样品时的本底压力；

p'_i 和 $p'_{0, i}$ 流量为 $q_{pV, i}$ 的标准漏孔安装在容器上时的总压力及分压力。

理想情况下， $p_{0, i} = p'_{0, i}$ 。如果校准证书中未注明组分气体 i 的灵敏度，则可以从制造商的手册中估算其相对灵敏度系数。通过与经过校准的高真空计和超高真空计进行比较，可获知氮的灵敏度系数。

5.2.5 具有已调节流导元件的流量系统

本方法具备中或高计量等级。

在本方法中^{[6][7][8][9]}，要获得高计量等级，系统内至少应设置两个已知流导的元件（流导分别为 C_1 和 C_2 ），并且可在不破坏真空的情况下进行切换。本方法的优点是可以消除真空泵抽速的影响。本方法的一个显著缺点是难以测试放气率随时间的变化，因为对于每个测试点，都必须在两个流导元件之间进行切换，并且每次都需要等待系统平衡。因此，当放气率随时间变化量较大时，不建议使用此测试系统。

若样品的尺寸和形状允许，测试容器应为圆柱体且其体积至少应为所有真空计和与之相连管道总体积的 4 倍（例如，弯管应视为真空计体积的一部分）。 l/D 的值应 ≥ 1.5 且 ≤ 3 。系统应当为可烘烤的。用于测量真空度的法兰应位于较小流导的小孔平面上方的 $D/2$ 高度处。

当测试容器经由对氮气流导为 C_1 和 C_2 的元件进行抽气时，对应的等效氮气压力分别为 p_1 和 p_2 。放气率由式 (17) 给出：

$$q_{out, N_2} = \frac{p_1 - p_2}{C_1^{-1} - C_2^{-1}} \quad (17)$$

当使用了 QMS 且相关组分气体的流导均已知时，本方法可以扩展到对气体的各组分进行放气率测试。在这种情况下，组分气体 i 的放气率由公式 (18) 给出：

$$q_{out, i} = \frac{p_{1, i} - p_{2, i}}{C_{1, i}^{-1} - C_{2, i}^{-1}} \quad (18)$$

测试的复杂度很高。采用三个不同的流导元件可以提高测试准确性，但会使测试的复杂度更大。

本方法若只需获得较低的计量等级,可以用高真空泵全开时的有效抽速 S_{eff} 代替较大的流导元件^[8]。在这种情况下,需确定有效抽速 S_{eff} , 若需测试等效氮气放气率则需确定对氮气的有效抽速, 若需测试各组分气体的放气率, 则需确定所有相关种类气体的有效抽速。

5.3 累积系统

5.3.1 概述

根据评定和校准的复杂度,这些系统可以被认为具有高计量等级或中计量等级。在 5.3.2 中,描述了中计量等级,在 5.3.3 中,描述了对高计量等级的补充。

5.3.2 基本累积系统

放气样品放置在已知体积 V 、可烘烤的封闭容器中,累积气体量 $\sum_i (dp_i / dt)V$ 通过真空计进行测量,真空计应对氮气校准且没有吸放气效应(如 SRG 或 CDG)。不得使用任何类型的电离真空计。如果放气率要以氮气以外的其它气体(如氢气)等效的方式给出,则提供该种气体的校准证书有助于提升测试精度。

等效氮气总放气率按公式(19)给出:

$$q_{out,N_2} = \left(\frac{\Delta p_{N_2}}{\Delta t} - \frac{\Delta p'_{N_2}}{\Delta t'} \right) V \quad (19)$$

其中:

Δp_{N_2} 在 Δt 时间内,含样品时的压升量;

$\Delta p'_{N_2}$ $\Delta t'$ 空载时的压升量及时间。

如果样品体积较大,则应从总体积 V 中减去样品的体积。

当需要在样品处于不烘烤状态时测试微小放气率,应使用预处理室载入样品。在其它情况下,推荐采用预处理室。

当累积容器作为样品时,无需减除本底数据,见公式(20):

$$q_{out,N_2} = \frac{\Delta p_{N_2}}{\Delta t} V \quad (20)$$

也可能存在样品是容器的情况。容器连接到具有体积 V_m 的测试容器,其包含测量压升的真空计。在这种情况下,两个容器应使用阀门隔开,若压升是在已知体积 $V + V_m$ 中测量时,应当从总放气率中减去测试容器的放气率。

5.3.3 具有气体分析系统的累积系统(扩展累积系统)

作为 5.3.2 中描述的基本系统的扩展,可以另外配备 QMS 和电离真空计,放置在容器和真空泵之间。在适当的时间 Δt 之后,打开容器并通过 QMS 测试容器中累积的气体量 $\sum_i p_i V$ 。电离真空计用于控制阀的开关状态,从而不超过 QMS 的最大工作压力。在容器抽空期间 QMS 的示值的时间积分对应于公式(21)中的 $p_i V$:

$$p_i V = \psi_i \int_{t_1}^{t_2} (I_i - I_{i,o}) dt \quad (21)$$

I_i 是从 t_1 到 t_2 的脉冲时间内组分气体 i 的 QMS 读数;

$I_{i,0}$ 是抽气稳定阶段气体的变化量。

公式(5)中定义的值 ψ_i 取决于仪器对组分气体*i*的有效抽速和灵敏度,并且可以通过类似气体量来校准,其中气体量与从中测试的气体量相当,放气样品可根据分子流动情况和制造商的灵敏度规格计算。

强烈建议至少校准 ψ_{N_2} 。应确保在仪器所处的位置用于校准的气体和来自累积容器的气体具有相同的流动特性(气体密度的分布,气体分子的速度)。组分气体*i*的放气率由式(22)给出:

$$q_{out,i} = \frac{p_i V}{\Delta t} \quad (22)$$

或通过式(23)给出的等效氮气放气率:

$$q_{out,N_2} = \frac{p_{N_2} V}{\Delta t} \quad (23)$$

累积系统的缺点在于,当压力读数太低而不能在合理的时长内以足够低的测量不确定度水平确定 dp/dt 时,连续且与时间相关的放气率的测试是不实际的。另外,在有非线性压升的情况下,很难区分再吸附和时间相关放气率。再吸附作用可使累积系统与连续抽气系统得到的不同的放气率。因此,本方法的应用应限于吸附不起重要作用的情况,例如,用于烘烤后的氢气放气。另一方面,不推荐用本方法测试不烘烤样品中水的放气量。

与压力变化相比,记录QMS示值的时间间隔应足够短。

6 测试方法

6.1 概述

总放气率可由以下三种方法确定。

1) 先分别确定检测到的每种组分气体(至少是主要组分气体)的放气率,然后将其相加得到总放气率;

2) 直接由全压真空计(对气体种类敏感)测得的等效氮气放气率确定总放气率;

3) 直接由全压真空计(对气体种类不敏感)确定总放气率。

相较而言,方法二不如另外两种方法精确,因为具有相同真实流量的两种混合气体(具有不同组分气体)在全压真空计上可能得到不同的等效氮气压力读数。方法3最为可靠。

如果另一种等效气体更适合客户,比如其主要工艺气体为氩气,放气率也可以通过特定的气体的等效压力给出。当然,为了保证通用性和可比性,这仅适用于极少数情况。

测试应在环境温度(23±7)°C进行,测试过程中温度波动不能高于2K(峰-峰值)。样品温度可以采用已知的不同温度。

对于以下所有测试程序,QMS必须根据其校准值(采用校准证书中的数值或者设备制造商提供的推荐值)进行校正。一些使用者可能会采用特殊的校正程序,这是因为他们具备大量的设备使用经验,可以针对他们的应用对其进行优化。对于经验较少的使用者,建议使用制造商推荐的校正程序。

为了进行精确的测试,一般应尽可能避免使用二次电子倍增器(SEM)。因为受到表面及

老化影响,这种倍增器的放大率是不稳定的。若必须使用 SEM,建议经常检查 QMS 的增益系数或灵敏度。

如果放气的质量数范围未知或客户未定义,则质量数范围应选择 1 到 100。

QMS 和所有其它真空计在测试前均应进行预热(预热时间见制造商手册),以获得稳定的本底状态。在放气率测试过程中,本底压力下示值的变化应小于预期放气率的变化。预热时间通常为 2 小时。

6.2 推荐的样品制备方式

在测试样品的放气率之前,样品的制备方式应与以后使用时相同。这些制备方式可能包括清洁程序,烘烤程序,但经常也有“保持原状态”的情况,样品无需进一步处理。

当样品在测试前暴露在实验室空气中时,测试前应立即记录相对湿度值和温度值,测量不确定度分别在 $\pm 5\%$ 和 $\pm 1\text{K}$ 之内。

对于橡胶等有机材料,暴露在空气(或任何其它储存气体)的时间很重要。至少记录测试抽气前 48 小时内的储存情况。

如果需要对样品进行烘烤,推荐在样品烘烤之前或者在样品烘烤的同时将整个样品室和测试系统进行烘烤。若样品和样品室需要不同的温度或时间,那么将无法同时进行烘烤。

若系统中放置了许多同类样品,例如电缆、电线、粉末、o 形圈等,则样品应放置的位置不对放气产生明显的屏蔽作用。例如,粉末的厚度应与粉末的颗粒的大小相当。

若容器本身即是样品,且需要烘烤后测试,烘烤应当持续 24h,随后容器降至 30°C 时,方可进行测试。如有必要,应在降温阶段对测试仪器进行除气。

6.3 测试的流程和时间

在正常情况下,测试放气率包含样品表面的解吸率,放气率将随着时间的增加而降低。大样品的放气率也会随着时间的增加而降低,但时间常数会更长。

若非另有约定(尤其是与客户),若放气率随时间的变化规律可测,则应测试 10 小时的放气率。如果使用预处理室,则应尽早的开始测试放气率。建议在预处理室抽空开始($t=0$)后 1 小时内开始测试。如果在 1 小时后未达到测试用电离规和 QMS 所需的压力,则需等待达到所需压力时开始测试。关注压力达到低于 1Pa 的时间。在这种压力下,空气中大多数弱吸附在表面的分子都被释放了。放气率测试开始时,同时应记录总压力。

当放气率与时间相关时,建议在所有测试过程中测试放气率随时间的变化规律,即在每 10 分钟,测试一次放气组分质量数范围内的完整质量谱或进行一次总压力读数。质量谱的扫描速度(ISO/TS 20175)为 1u/s。一小时后,每 20 分钟测试一次完整的质量谱和一次总压力读数即可。

必要的准备时间(包含测试时间和必要的 10h 间隔)和标准的工作日时长并不匹配。如果系统不是自动化的,可以让系统整夜运行,在第二天进行更多的测试,典型时间是测试开始后 22 小时。放气 10 小时内的数据可以通过使用第一天结束时和第二天开始时的数据进行可靠的插值来获得。

注:在样品烘烤后回复到室温 24h 左右,样品预计具有的恒定的放气率。一些参考放气

样品^[11]也表现出恒定的放气率。

6.4 测试程序

6.4.1 用作流量比较器的连续膨胀系统的测试程序

在许多情况下，连续膨胀系统可以对混合物（与样品放出的气体组分相同）原位校准 QMS 或全压真空计。这是本方法的优点。然而，如果样品释放的组分不是处于气态或蒸气状态，或者由于其它原因(工作安全)，难以大量处理这些组分，就不可能进行原位校准了。如果是这种情况，这种组分的放气率应当以等效氮气放气率给出。在这种情况下，本方法具有较低的计量等级。试图选择类似分子量的“副”气体种类没有任何意义，因为 QMS 的灵敏度不单是传输概率所能决定的，电离概率、碎片效应和空间电荷效应均对其有影响。

另一种选择是在检测样品释放的每种气体时，均单独对 QMS 进行原位校准。由于可能产生干扰效应，这种方法的计量等级也较低。

该过程如下所示。

1) 将系统（包括样品室）抽空至残余压力状态。对于较低的放气率的测试，可能需要烘烤；

2) 关闭所有测试放气率不需要的电离真空计或 QMS，并等待它们冷却(通常为 15 分钟)。在系统（包括样品室）残余压力状态下测量在放气的质量数范围内的完整本底谱。同时也应采用电离真空计测量本底水平；

3) 将样品放入预处理室，并记录样品周围的压力低于 1Pa 的时刻。将样品从预处理室移动到样品室。在移动之前，应当关闭测试容器的阀门；

4) 在开始对样品抽空后一小时之内(见 6.3)，打开通向测试容器的阀门，同时开启在放气质量数范围内的 QMS 和全压真空计进行测试，测试时间应满足需求（见 6.3）；

5) 关闭测试容器和样品室之间的阀门；

6) 对放气数据进行初步评定。预先通过氮气的 QMS 校准系数 ψ_{N_2} [公式(5)]，确定 j 组分气体的放气率 $q_{out,I}$ 。测试 1 小时后，用估计的放气率，确定所有的 k 组分气体的放气率，k 组分气体的放气率应超过总放气率 $\sum q_{out,I}$ 的 10%。如果间隔 10h 后测试得到的组分气体与原来的不同，用同样时间重复执行此步骤，并用同样的组分气体进行步骤 7 至 9。如果关注低于 10% 含量的组分气体，也可将其视为大于 10% 的组分气体；

7) 将 QMS 和全压真空计暴露在混合气体中（k 组分气体的预估分压为 p_k ）。如果此时仪表的示值与放气测试过程中的示值的差异超过 2 倍，需重新调整分压 p_k 。如果系统不能产生组分已知的混合物，而只能产生一个单一组分的气体，则应将 QMS 依次分别暴露在每一个组分气体中（对于 k 组分气体，其压力应为 p_k ）。

如果混合气体中 k 组分气体的数量超过系统能够混合气体的数量，建议依次确定 QMS 的 ψ_k ，但始终应采用 k 组分气体的当前最高分压；

8) 确定针对 k 组分气体的 QMS 校准系数 ψ_k [公式(5)]。确定全压真空计对混合气体的相对灵敏度系数；

注：碎片会使 ψ_k 的测定复杂化。

9) 根据确定的校准系数评估放气数据。如果校准系数已知，对分压力 p_i 小于总压力的

10%的 I 组分气体的放气分子，使用校准系数。如果校准系数未知，对剩余的所有未考虑离子流求和。此处应不包含步骤 8 中已经评估过的气体的碎裂峰。该和值与氮气校准系数相乘，即可估计次要组分的放气率。

6.4.2 具有已计算流导元件的流量系统的测试程序 (差压系统)

若具有已计算流导元件的流量系统(压差系统)配备了多个气体入口(可将已知流量的气体引入上游容器)，则可以针对气体混合物原位校准 QMS 或全压真空计。如果并非如此，则当每种组分气体的灵敏度均未知或者混合气体的灵敏度未知(即应用的混合气体与校准证书中的混合气体有很大差异)时，会产生较大的测量不确定度(可达到 10)。至少，应在单一压力下以纯氮对 QMS 和/或全压真空计进行原位校准，以检验其稳定性。

单通道系统的测试流程如下：

1) 将系统(包括可选的样品室)抽空至残余压力状态。对于较低的放气率的测试，可能需要烘烤。在这种情况下，应采用预处理室用于载入样品；

2) 关闭所有测试放气率不需要的电离真空计或 QMS。在系统(包括可选的但尚为空的样品室)残余压力状态下测量在放气的质量数范围内的完整本底谱(上游和下游)以及全压真空计的残余压力；

3) 将样品放入系统，或者在放入样品后，打开上游测试容器和样品室的阀门；

4) 在开始对样品抽空后一小时之内(见 6.3)，同时开启在放气质量数范围内的 QMS (若有)和全压真空计进行测试，测试时间应满足需求(见 6.3)。如果下游压力与上游压力相比不可忽略(应在测试开始时检查)，则应关闭和打开相应的阀门、使用相同的仪表和频谱来测量下游压力；

5) 从测试系统中取出样品。建议在再次达到残余压力后，重复测试本底谱和全压真空计(上游和下游，如有必要)的残余压力读数。若样品包含在样品室中，则将阀门关闭。1 小时后重复测试本底谱和/或全压真空计(上游和下游，如有必要)的残余压力读数；

6) 根据已知的灵敏度评估放气数据。若具备某种气体(该种气体应为放气的某一组分)的标准漏孔或者已知流量的充气装置，则应使用这种装置向上游容器引入已知流量的气体，从而采用同样的方法来确定 QMS 的灵敏度。

双通道系统的测试流程如下：

1) 将系统(包括可选的样品室)抽空至残余压力状态。对于较低的放气率的测试，可能需要烘烤。在这种情况下，应采用预处理室用于载入样品；

2) 关闭所有测试放气率不需要的电离真空计或 QMS。在系统(包括可选的但尚为空的样品室)残余压力状态下测量在放气的质量数范围内的完整本底谱(上游和下游)以及全压真空计的残余压力；

3) 将样品放入系统，或者在放入样品之后，打开上游测试容器和样品室之间的阀门；

4) 在开始对样品抽空后一小时之内(见 6.3)，同时开启在放气质量数范围内的 QMS (若有)和全压真空计进行测试，测试时间应满足需求(见 6.3)。如果下游压力与上游压力相比不可忽略(应在测试开始时检查)，则应关闭和打开相应的阀门、使用相同的仪表和频谱来测量下游压力；

5) 从测试系统中取出样品。建议在再次达到残余压力后,重复测试本底谱和全压真空计(上游和下游,如有必要)的残余压力读数。若样品包含在样品室中,则将阀门关闭。1小时后重复测试本底谱和/或全压真空计(上游和下游,如有必要)的残余压力读数;

6) 根据已知的灵敏度评估放气数据。若具备某种气体(该种气体应为放气的某一组分)的标准漏孔或者已知流量的充气装置,则应使用这种装置向上游容器引入已知流量的气体,从而采用同样的方法来确定 QMS 的灵敏度;

如果真空计可抽除样品释放气体中的一种或几种气体,放气率将被低估。可以通过采用另一种相应型号的真空计观察关闭和打开 QMS 或者作为全压真空计的电离真空计时的示值变化,来确定这种效应。此外,这种方式也可用于预估测试用真空计本身的放气量。

6.4.3 具有已测有效抽速的流量系统测试程序

在这种系统[11]中,通常不可能在更宽的压力范围或针对不同的组分气体对 QMS 或全压真空计进行原位校准。在最小系统配置情况下,仅在一个压力点,仅针对氮气,可溯源到国际基本单位(SI)。

测试样品放气率的流程如下:

1) 将系统(包括可选的样品室)抽空至残余压力状态。对于较低的放气率的测试,可能需要烘烤。在这种情况下,应采用预处理室用于载入样品;

2) 关闭所有测试放气率不需要的电离真空计或 QMS。在系统(包括可选的但尚为空的样品室)残余压力状态下测量在放气的质量数范围内的完整本底谱以及全压真空计的残余压力;

3) 打开氮气标准漏孔,并测试总压力。根据公式(13)确定 C_{N_2} 。确定在这种压力下 QMS(若有)对氮气的灵敏度。关闭标准漏孔;

4) 将样品放入系统(直接或者借助预处理室),若可用,则打开样品室的阀门。记录样品周围的压力低于 1Pa 的时刻;

5) 在开始对样品抽空后一小时之内(见 6.3),同时开启在放气质量数范围内的 QMS(若有)和全压真空计进行测试,测试时间应满足需求(见 6.3);

6) 从测试系统中取出样品。建议在再次达到残余压力后,重复测试本底谱和全压真空计(上游和下游,如有必要)的残余压力读数。若样品包含在样品室中,则将阀门关闭。1小时后重复测试本底谱和/或全压真空计(上游和下游,如有必要)的残余压力读数;

7) 根据已知的灵敏度评估放气数据。如果具有样品释放气体中的一种气体的标准漏孔,可使用此标准漏孔来确定 QMS 对同一组分气体的灵敏度。

测试测试容器本身的放气的流程如下:

1) 容器抽空至 10^{-2} 帕的压力。可能需要烘烤。只打开放气率测试所需的电离真空计或 QMS;

2) 在规定的测试时间内,使用与放气的质量数范围匹配的 QMS 和全压真空计(见 6.3)开始测试;

3) 完成测试后,打开氮气标准漏孔,并测试总放气量。根据公式(13)确定 C_{N_2} 。确定在这种压力下的 QMS 对氮气的灵敏度;

4) 根据已知的灵敏度评估放气数据。如果具有样品释放气体中的一种气体的标准漏孔,可使用此标准漏孔来确定 QMS 对同一组分气体的灵敏度。

如果采用了高抽速泵,则可以忽略真空计对一种或几种放气组分气体的吸放气效应。应当通过关闭或者打开作为全压真空计的 QMS 或者电离真空计检查测试真空计的放气,同时应使用另外一个对应型号的真空计观察信号。

6.4.4 具有可调流导元件的流量系统的测试程序

如 5.2.5 所述,不建议使用此系统来测试放气率随时间的变化数据。若系统配备了多个气体入口(可将已知流量的气体引入上游容器),则可以针对气体混合物原位校准 QMS 或全压真空计。如果并非如此,则当每种组分气体的灵敏度均未知或者混合气体的灵敏度未知(即应用的混合气体与校准证书中的混合气体有很大差异)时,会产生较大的测量不确定度(可达到 10)。至少,应在单一压力下以纯氮对 QMS 和/或全压真空计进行原位校准,以检验其稳定性。

测试流程如下:

- 1) 将系统抽空至残余压力状态。对于较低的放气率的测试,可能需要烘烤;
- 2) 关闭所有测试放气率不需要的电离真空计或 QMS, 安装第一个流导元件;
- 3) 将样品放入至系统(直接或通过预处理室), 如果可行, 打开与样品容器间的阀门。记录样品周围的压力低于 1Pa 的时刻;
- 4) 等待, 直到全压真空计和/或 QMS 的每 30 分钟读数变动不超过 10%。在这种情况下, 本次测试的放气率可以认为已足够稳定;
- 5) 用与放气的质量数范围匹配的 QMS 和全压真空计开始测试;
- 6) 安装第二个流导元件, 等待, 直到全压真空计和/或 QMS 在 3 分钟内变化不超过 1%;
- 7) 用 QMS (与放气气体质量数范围匹配) 和全压真空计开始测试。重新安装第一个流导元件, 直到全压真空计读数和/或 QMS 的读数在 3 分钟内变化不超过 1%;
- 8) 如有必要, 重复步骤 5 至 7 多次, 以便有足够数量的重复测试数据或得到放气率(缓慢)随时间变化的可靠趋势;
- 9) 根据已知的灵敏度评估放气数据。如果具有样品释放气体中的一种气体的标准漏孔, 可使用此标准漏孔来确定 QMS 对同一组分气体的灵敏度。

如果真空计可抽除样品释放气体中的一种或几种气体, 放气率将被低估。可以通过采用另一种相应型号的真空计观察关闭和打开 QMS 或者作为全压真空计的电离真空计时的示值变化, 来确定这种效应。此外, 这种方式也可用于预估测试用真空计本身的放气量。

6.4.5 累积系统的测试程序

如果没有 5.3.3 中描述的扩展部分, 该系统只允许测试总放气率。如果使用的真空计的灵敏度和气体种类有关, 则测试数据应以等效氮气的方式给出(某种累积中的气体占已知总放气率的 50% 以上的情况除外)。

对于 QMS 和全压真空计, 至少应提供对氮气的校准证书。

在编制测试协议时, 应首先决定样品是在不烘烤状态还是在烘烤状态下测试。

对于不烘烤样品, 在开始放气率测试之前, 需确定样品所需的真空抽气时间(预抽真空

时间 t_{pre} 。

不烘烤样品基本累积系统的测试流程如下：

1) 将样品放入至系统(直接或通过预处理室)。记录样品周围的压力低于 1Pa 的时刻。继续抽气，直到达到抽气时间 t_{pre} ；

2) 关闭样品室并测试压力 $p(t)$ 1 小时。也可根据检测到的压升选择其它合适的时长；

3) 不含样品重复步骤 1(打开预处理室或样品室并暴露大气，时长采用样品放入并持续抽气的时间 t_{pre})；

4) 使用空样品室重复步骤 2，以确定本底 $p_{\text{bg}}(t)$ ；

5) 检查压升是否一直是线性的。如果是这种情况，则通过减去本底变化率来确定氮或上述组分气体的平均总放气率 $V(dp/dt)$ 。如果压升不是线性的，可以通过选取 1 小时内(或其它选定的时长)的两个极端变换率(最小值和最大值)来进行近似。

对于要烘烤的样品,需确定烘烤温度 T_{bake} ，烘烤温度应低于样品的最大允许烘烤温度。如果没有指定其它烘烤温度，则建议使用 $T_{\text{bake}}=150^{\circ}\text{C}$ 。另外，确定烘烤时间。在 $T_{\text{bake}}=150^{\circ}\text{C}$ 时， $t_{\text{bake}}=24\text{h}$ 通常足以将大部分吸附的水分子从表面去除。

烘烤样品的基本累积系统的测试流程如下：

1) 用于压升测试的真空计不得与其电子产品一起烘烤。对于 SRG，应拆除悬架头，只有带转子的测试顶针应与系统一起烘烤；

2) 在系统中放入样品(直接或通过预处理室)。在 T_{bake} 的温度下烘烤样品一段时间 t_{bake} 。样品的烘烤也可以在预处理室中进行。在后一种情况下，测试容器也应预先烘烤或真空抽除几天，以减少测试容器壁释放的水蒸气；

3) 如果真空计在烘烤过程中被取出，允许将样品冷却至室温，并将其真空计的电子器件重新安装在测试容器上。如果样品是在预处理室中烘烤的，请将其转移到测试容器。建议在冷却至室温后 24h 后开始放气率测试；

4) 关闭样品室，测量压力 $p(t)$ 1 小时。也可根据检测到的压升选择其它合适的时长；

5) 如果使用了预处理室，请将样品转移回预处理室。使用空样品室，重复步骤 4，以确定本底值 $p_{\text{bg}}(t)$ 。然后继续执行步骤 9；

6) 如果没有预处理室，并且样品是在测试容器中烘烤的，则打开测试容器，让其暴露大气，然后将样品从测试容器中取出；

7) 如步骤 2，在 T_{bake} 温度重复烘烤空的测试容器一段时间的 t_{bake} ；

8) 让样品室冷却，并用空样品室重复步骤 4 确定本底 $p_{\text{bg}}(t)$ 。烘烤后抽气和开始测试压升的时间间隔，应与有样品时的情况相同；

9) 可以预料的是烘烤后的压升几乎是线性的。如果确实如此，则通过减去本底变化率来确定氮或如上所述气体的平均总放气率 $V(dp/dt)$ 。如果压升不是线性的，可以通过选取 1 小时内(或其它选定的时长)的两个极端变换率(最小值和最大值)来进行近似。

在下游具有 QMS 和/或电离真空计的扩展系统中，可以在累积期结束时，采用压力脉冲技术对累积气体进行分析。

扩展累积系统允许以类似于 6.4.1 所述的方式，采用混合物（与样品放出的气体组分相同）原位校准 QMS 或全压真空计。

测试流程如下:

1) 从初步测试中,应得到预期气体种类信息。将 QMS 设置为跟踪模式以探测预期气体种类的主峰。选择合适的采样时间,以获得压力脉冲中每种气体的至少 20 个数据点。为了区分在同一 m/z (例如 N_2 和 CO)上具有主峰的不同种类的气体,必要时还可以添加碎片离子流。选择合适的采样时间,以获得压力脉冲中每种气体的至少 20 个数据点;

2) 开始测试选定气体种类的 QMS 本底值以及总压力示值随时间的变化。每种气体应记录至少 10 个数据点;

3) 慢慢打开到样品室的阀门并注意不要超过 QMS 线性范围的最大压力。电离真空计可用作测试压力脉冲中最大压力。继续测试选定气体种类的示值和总压力示值随时间的变化,直到达到其原来本底值的 $\pm 10\%$ 范围内;

4) 对放气数据进行初步评定。通过对离子流按照时间积分 $\int_{t_1}^{t_2} (I_i - I_{i,0}) dt$, 确定从脉冲的起始时刻 t_1 至离子流下降到本底值 $\pm 10\%$ 的水平时刻 t_2 , 离子流脉冲的面积;

5) 对离子流的所有积分求和。确定贡献大于 10% 所有 k 组分气体的总和。如果关心低于 10% 含量的气体种类,也可将其视为大于 10% 的气体。 k 组分气体积分占总和的比例与相应组分的浓度近似相等。累积气体的近似浓度和总压力的乘积近似等于 k 组分气体的分压;

6) 以在步骤 5) 中确定的各组分气体的近似分压力,每次将混合气体中的一种校准组分气体 k 引入测试室;

7) 重复步骤 2 至 3。通过对脉冲内高于本底水平的离子流按照步骤 4 那样进行积分,确定 k 组分气体的相应峰值;

8) 使用公式(19)确定该 k 组分气体的 QMS 校准系数 ψ_k ;

9) 如果在 QMS 测试中有两种气体 k 和 j 存在明显的互相干扰,那么应对 k 和 j 的混合气体重复进行步骤 6 至 8 所述的原位校准。由于互相干扰,从混合气体和纯净气体分析会得到不同的校正系数 ψ_k 和/或 ψ_j ;

10) 校准系数 ψ_k 和组分气体 k 在累积气体压力脉冲中的离子流积分的乘积等于该气体的累积放气量;

11) 累计放气量除以累积时间,可以确定 k 组分气体的部分放气率(单位: $p \times V$)。计算出的部分放气率是整个累积时间间隔内部分放气率的平均值;

12) 对于分压低于总压力 10% 的 l 气体(通过校准系数估计,校准系数可从其它试验得到)。如果可从其它实验中获得的话,使用校准系数。如果不可获得,则可综合统计未考虑过的所有剩余的离子流的主峰。计算步骤 4 中的总和的积分。积分与氮校准系数相乘,以估计次要组分的等效氮气放气率。

7 测量不确定度

7.1 概述

对于数量不等的上述样品,其校准期间的测量不确定度很难评定。另一方面,放气率测量值的精度要求通常为中等。因此,校准期间的测量不确定度仅需粗略评定即可。

测量不确定度与测试系统的类型及其实现方式有关，同时也与测试程序有关。此外，样品本身也可能成为测量不确定度的来源。应当考虑的是，与校准时相同，测试值是对应样品的测试时间给出的。这表明测量不确定度报告中并不包含样品的再现性。因此，应尽可能详细地描述测试前和测试过程中的样品状态。

在下文中，简要描述了不同测试系统中的放气率的测量不确定度的主要来源。表1列出了至少应考虑并报告的所有测量不确定度来源。表2给出了可预期等效氮气测量不确定度的典型范围。

7.2 用作流量比较器的连续膨胀系统 (5.2.2)

多数情况下，流量 $q_{pV,i}$ 是组分气体*i*的放气率测量不确定度的主要来源(公式2)。若流量为 $q_{pV,i}$ 的气流由已知充气压力和流导的储气容器系统产生，相对测量不确定度取决于已知的流导且通常在 10^{-2} 水平[3]。另一方面，只要温度保持恒定，可以不考虑流导 $C_{eff,i}$ 对放气率测量不确定度的影响。与温度有关的相对测量不确定度预计低于 10^{-3} 水平。QMS信号比的测量不确定度很大程度上取决于分压力、气体种类（特别的，当测量需要长松弛时间以达到平衡的气体时，测量不确定度将会增大）和QMS的偏移量及稳定性，可达到 10^{-2} 水平，在某些情况下（例如测量气体为水蒸气时）可达到 10^{-1} 水平。

由于该系统中的所有真空计都用作比较器，因此不需要考虑长期或运输不稳定性。考虑到QMS和真空计的示值的相应变化与来源（样品或已知流体）无关，因此，基于同样的原因，可以忽略QMS或真空计的吸放气效应。

当系统采用5.2.2中描述的对称结构时，可忽略系统中的压力不均匀性。

7.3 具有已计算流导元件的流量系统 (5.2.3)

该系统依赖于预先校准的真空计示值。因此，除了校准证书中指出的测量不确定度和其它测量不确定度之外，还需要考虑长期或运输不稳定性引起的测量不确定度。

给定温度下的流导可以由几何测试（在该流导大小条件下，此测试相当准确）确定，并且通常展现出 10^{-3} 水平的相对测量不确定度。

低放气率时，如果未使用样品室或者样品室与测试系统之间未使用阀门隔离，则本底值的变化是一个重要的测量不确定度来源。

QMS和真空计上的示值取决于它们在真空室中的位置。因此，应当使用在5.2.3中建议的特定位置。如果未使用这个位置，则需要额外的修正及测量不确定度评定。

QMS和真空计上的示值可能取决于样品的位置。使用5.2.3中描述的样品位置可以使这种影响最小化。

应当考虑由QMS或者真空计的吸放气效应引起的测量不确定度，特别是当流导低于5L/s或者放气率低于 $10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ 时。

7.4 具有已测有效抽速的流量系统 (5.2.4)

在该类型的系统中， C_{N_2} 不能单独获得，因而无法检测电离真空计或QMS的稳定性。必须考虑到完整的运输和长期不稳定性。

此外，对于特定组分气体*i*的放气率（包括等效氮气），其重要的测量不确定度的来源如下所示：

对于氮，在没有已计算流导元件的流量系统中，即使在分子流动状态下，有效抽速 C_{eff} 也可能与压力相关。然而，一个压力仅能确定一个。因此，即使可以从校准证书中获得其自身的非线性特征，将QMS作为流量比较器来使用也是受限的[比较公式(11)和(12)]。

因此，也应估算与压力无关 C_{eff} 的测量不确定度。其值与高真空泵和气体种类有关。采用针对待测气体的，具有不同量级漏率的，多个标准漏孔可以有效的降低测量不确定度。

QMS和真空计上的示值将取决于样品的位置，若整个容器即为放气样品，则取决于容器形状。蒙特卡罗模拟可以详细计算这种因素所引起的测量不确定度，但是这种方法相当复杂，出于简化系统的考虑，不适宜采用这种方法。因此，可以采用保守估计的方法，将这种因素对放气率的相对测量不确定度的影响设定为10%（标准测量不确定度）。

由于应用了高有效抽速的抽气系统，QMS或真空计由于吸放气而产生的测量不确定度应忽略不计。但是，当测得的放气率低于 $10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 时，应考虑QMS或真空计本身的吸放气效应。

7.5 具有已调节流导元件的流量系统 (5.2.5)

在高计量等级上，两个或多个流导将由几何测试确定，并且测量不确定度预计可处于 10^{-3} 水平。在中计量等级上，当通过真空室上的有效抽速实现较大的流导时，其测量不确定度水平将在 10^{-2} 水平上。

压力的测量不确定度取决于电离真空计的典型测量不确定度，包括：长期和运输不稳定性，校准证书的测量不确定度，残余压力读数的分散和漂移，分辨力和重复性。此外，还需要考虑建立稳定和稳定流量的测量不确定度，并且对于像水这样的蒸气，这可能是主要来源。

7.6 基本累积系统 (5.3.2)

该系统依赖于以下假设：放气气体物质对积聚容器壁和样品本身的再吸附的影响可忽略不计。如果不是这种情况，那么再吸附可能会明显降低放气率的测试值，并成为测量不确定度的主要组成部分。

对于累积系统，只能使用惰性（非抽气）真空计。因此，放气或抽气，以及真空计与放气气体物质的反应可忽略不计。累积期间的压力与时间通常用计算机记录。压力值的时间戳可采用计算机的内部时钟。累积期通常为几十秒至几小时。用于测试这种时间间隔的计算机时钟的测量不确定度通常足够小并且可以认为是可忽略的。

在再吸附可忽略不计的情况下，放气率的测量不确定度的主要来源为累计容器体积的测量不确定度和压力的测量不确定度。在 10^{-2} 级别上确定体积的相对测量不确定度并不太复杂。压力的测量不确定度取决于转子真空计和/或电容薄膜真空计的标准测量不确定度，包括长期和运输不稳定性，校准证书的测量不确定度，残余压力读数的分散和漂移，分辨力和重复性。

当来自真空室内壁的放气率达到样品放气率的几个百分点时，来自累积容器内壁的本底值是低放气率时测量不确定度的重要来源。本底值和来自样品的放气值，应采用相同的真空计与相同的累积容器进行测试。因此，存在样本值和本底值的相关性，并且明显影响这两个数值的差异的测量不确定度。通常，这种相关性降低了测量不确定度。

7.7 具有气体分析系统的累积系统 (5.3.3)

具有扩展累积系统的样品的总放气率的测试程序与基本累积系统相同，因此具有相同的测量不确定度。

若需要使用扩展累积系统确定气体种类，则需要进行额外的测量不确定度分析。

根据 6.4.5 中描述的流程，QMS 需用已知气体量进行原位校准以确定式 (18) 中所需的 ψ_i 。校准气体量的测量不确定度包括校准气体的储气容器体积、校准气体的压力和校准气体的温度的测量不确定度。如果累积容器同时也用作校准气体的储气容器，并且采用相同的真空计进行压力测试，那么校准气体量的测量不确定度的计算方式与基本累积系统中累积的总气体量的测量不确定度相同。

离子流信号的对时间的积分面积的主要测量不确定度来源是压力脉冲中的离子流的离散采样。QMS 过长的采样时间可能导致脉冲采样不足，并导致大量的离子流信号可能会被排除在积分之外。这种原因导致的测量不确定度可以估计为 $I_{i,\max} \times \Delta t_i$ ，其中 $I_{i,\max}$ 是脉冲中离子流的最大值， Δt_i 是脉冲中两个连续数据点之间的时间间隔。

确定积分面积的另一个测量不确定度的主要来源是离子流信号的噪声（取决于QMS的所选采样时间）。如果脉冲中校准气体的平均分压高于最小可检测分压的10倍以上，则离子流信号噪声的相对测量不确定度贡献不超过 10^{-2} 的水平。

根据压力脉冲中各种气体的离子流信号面积的比率计算气体种类。压力脉冲中的离子流可以跨越数个量级。众所周知，QMS具有明显的非线性，这是被测气体量的测量不确定度的重要来源。如果压力脉冲期间的QMS示值在仪器线性范围的10%以内，那么由非线性引起的离子流信号面积的相对测量不确定度小于 10^{-1} 。

当使用单独的纯气体的压力脉冲(和累积气体的压力脉冲具有几乎相等的最大值和几乎相等的离子流面积)原位校准QMS时，可获得最低的由非线性引起的测量不确定度。在这种情况下，非线性几乎可以完全抵消，并且由QMS非线性引起的测量不确定度可以忽略不计。

然而，当用纯气体原位校准QMS时，混合物中不同气体之间可能存在干扰效应。对于给定的QMS仪器及其操作参数，这种干扰通常是特定的且与压力有关。

在存在干扰的情况下，可能会出现明显的额外误差和测量不确定度，相对测量不确定度可能达到 10^{-1} 水平。如果能够使用与累积组分气体相同的气体混合物原位校准干扰气体，则可以显著减少由于干扰效应引起的测量不确定度。

在扩展累积系统中，使用接近累积组分气体的气体混合物对QMS进行原位校准可以获得最低的测量不确定度，这类似于连续膨胀系统作为流量比较器的测量不确定度。

表 1-在不同方法中最少应当考虑的测量不确定度来源

方法	应当考虑的测量不确定度来源
5.2.2 连续膨胀系统作为流量比较器	$q_{pV,i}$ 流量 (流入), $q_{pV,i}$ T 温度, T p_i/p_i

方法	应当考虑的测量不确定度来源
5.2.3 具有已计算流导元件的流量系统	真空计测量的压力 p_1 (产生测量不确定度的因素: 校准证书, 长期不稳定性, 非线性, 其它气体对氮气的修正系数) 估算或者测量 (通过真空计) 的压力 p_2 (仅针对与单通道系统) C 流导, C
5.2.4 具有已测有效抽速的流量系统	标准漏孔 由于压力未知变化而引起的 C_{N_2} 变化 真空计测量的压力 p_1 (产生测量不确定度的因素: 校准证书, 长期不稳定性, 非线性, 其它气体对氮气的修正系数) 真空计的测试压力 p 真空计或者 QMS 的位置 QMS 的灵敏度
5.2.5 具有已调节流导元件的流量系统	真空计的测量 (产生测量不确定度的因素: 校准证书, 长期不稳定性, 非线性, 其它气体对氮气修正系数) 流导 未完全平衡
5.3.2 基本累积系统	累积容器和样品体积, V 温度, T 累积气体的压力, p 时间间隔, Δt
5.3.3 具有气体分析系统的累积系统 (扩展累积系统)	累积容器和样品体积, V 温度, T 累积气体的压力, p 时间间隔, Δt 校准气体额外容器的体积, V 校准气体的压力, p QMS 的非线性
注: 除此之外, 其它不确定度来源也很重要	

表 2-依据可预计的测量不确定度表示指南 (GUM), 在本指导性技术文件的各工况下, 不同测量系统及其测试程序的标准总测量不确定度范围

方法	工况	23℃时, q_{out, N_2} 和 q_{out, H_2} 的测试值	$u(q_{out})/q_{out}$
----	----	--	----------------------

方法	工况	23°C时, q_{out, N_2} 和 q_{out, H_2} 的测试值	$u(q_{out})/q_{out}$
5.2.2 连续膨胀系统作为流量比较器	电离真空计, N_2 -平衡	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.05
	电离真空计, N_2 -平衡	$5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.03
	QMS, H_2	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.06
	QMS, H_2	$5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.03
5.2.3 具有已计算流导元件的流量系统(单通道系统)	电离真空计, N_2 -平衡	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.08
	电离真空计, N_2 -平衡	$5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.05
	QMS, H_2	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.12
	QMS, H_2	$5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.10
5.2.3 具有已计算流导元件的流量系统(双通道系统)	电离真空计, N_2 -平衡	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.06
	电离真空计, N_2 -平衡	$5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.05
	QMS, H_2	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.12
	QMS, H_2	$5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.10
5.2.4 具有已测有效抽速的流量系统	电离真空计, N_2 -平衡	$1 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.16
	电离真空计, N_2 -平衡	$5 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.10
	QMS, H_2	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.16
	QMS, H_2	$5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.13
5.2.5 具有已调节流导元件的流量系统	电离真空计, N_2 -平衡	$1 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.08
	电离真空计, N_2 -平衡	$5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.06
	QMS, H_2	$1 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.12
	QMS, H_2	$5 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.12
5.3.2 基本累积系统	转子真空计 (SRG)		
	真空室为样品		
	小体积, 0, 1L, N_2 平衡	$1 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.15
	大体积, 10L, N_2 平衡	$1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.03
	小体积, 0, 1L, H_2	$4 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.15
	大体积, 10L, H_2	$4 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.03
	SRG		
	样品在累积容器		
小体积, 0, 1L, N_2 平衡	$1 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.20	
大体积, 10L, N_2 平衡	$1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.03	
小体积, 0, 1L, H_2	$4 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.20	
大体积, 10L, H_2	$4 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.03	
5.2.4 具有气体分析系统的累积系统	QMS, 除 H_2 外任一非吸收性气体		
	法拉第探测器	$1 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.15
	SEM	$1 \times 10^{-14} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.15
	法拉第探测器	$1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.06
	QMS, H_2		
	法拉第探测器	$1 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.15
	SEM	$1 \times 10^{-12} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.15
	法拉第探测器	$1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	0.06

注: Q_{out} 的较低值给出了相应系统的标准下限。测量不确定度取决于系统的具体参数, 如流导大小、体积大小、真空计类型等, 还取决于测量能力。

8 测试报告

放气率的测试报告应包括以下信息：

- a) 样品编号；
- b) 样品说明（几何尺寸、估算的几何表面积、材料、质量、外观、件数、试验前的储存情况等）；
- c) 样品的制备（清洗程序、表面处理）和处理方法；
- d) 测试系统的类型；
- e) 测试系统的简要说明（各小孔的尺寸和流导、真空机组的有效抽速、各真空室的尺寸和形状、QMS 和各全压真空计的类型、各真空计的位置、测试设备的可追溯性）；
- f) 系统中样品放置情况的简要说明（样品台类型、样品台位置、被样品台覆盖的表面、温度控制等），并附上样品照片（最好已放在测试样品室中）；
- g) 测试程序的简要说明；
- h) 使用的公式（确定放气率的方式）；
- i) 测试日期；
- j) 测试前，若样品曾暴露于大气，则需提供实验室的环境条件（湿度、温度）；
- k) 样品（或包含样品的真空室）和测试系统的温度；
- l) 测试系统准备，包括以等效氮气方式同时给出样品的残余本底压力和总本底放气率；
- m) 从开始抽气到样品室压力达到 1Pa 的起止时间；
- n) 从开始抽气到开始测试放气率的起止时间；为提高测试值之间的可比性，应记录这些时长。在这些时长内，某些种类的材料有可能发生重要但尚未被发现的放气；
- o) 1 小时、3 小时和 10 小时的总放气率的测量结果（SI 单位）；若客户没有特殊规定，从开始抽气起，应给出放气率随时间变化的图表或与客户商定的其它形式的结果（如通过累积法获得的结果）；建议给出放气率实测结果与时间关系的拟合方程（大部分为指数型）；
- p) 负责的测试人员名单。

此外，还可能包含以下信息：

— 自抽气开始后 1 小时、3 小时和 10 小时内每个相关的放气组分气体的真实放气率（SI 单位）结果以及每种组分气体的放气率与时间关系图；

— 一种已知气体或一种未知气体或一组未知气体的采用等效氮气的结果；对于未知气体，需要规定 m/z 或 m/z 的范围。利用系统中 QMS 对氮气的灵敏度，将信号（或在一组 m/z 情况下，信号的总和）转换为分压。

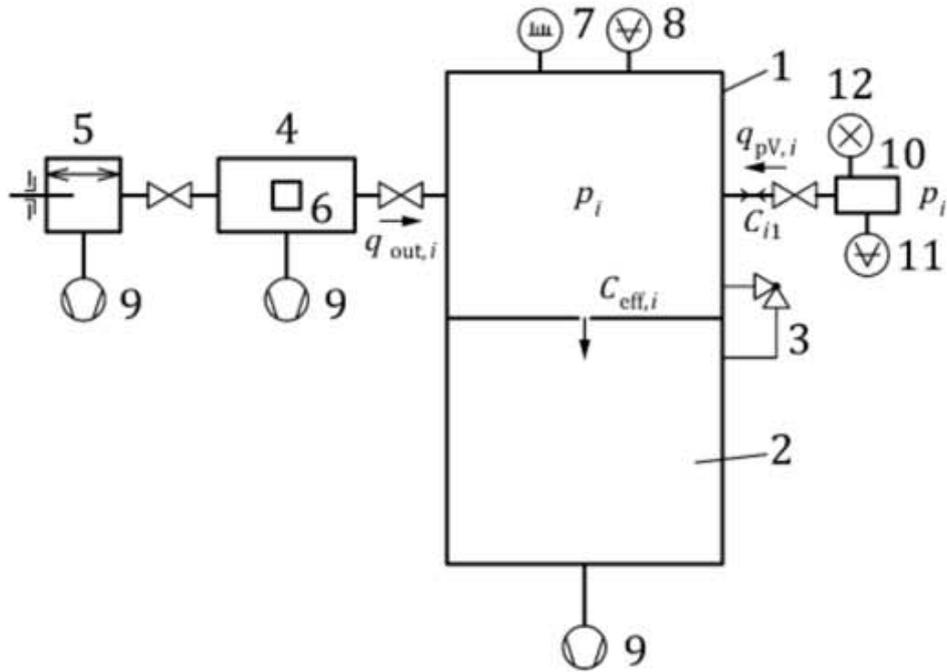
— 以 pV 为单位的放气气体量；

— 每次测试的频谱图；

— 当测试材料释放的气体具备被吸附的特征（例如水蒸气）时，应注意的是，固有的放气率可能明显高于测试的放气率。还应提到的是，在这种情况下，测得的放气率取决于流导或有效抽速。

附录 A
(资料性附录)
各种测试系统的原理图

图 A.1 到 A.7 给出了本文第五章所提出系统的可行范例。也可以采用其它可行设计。

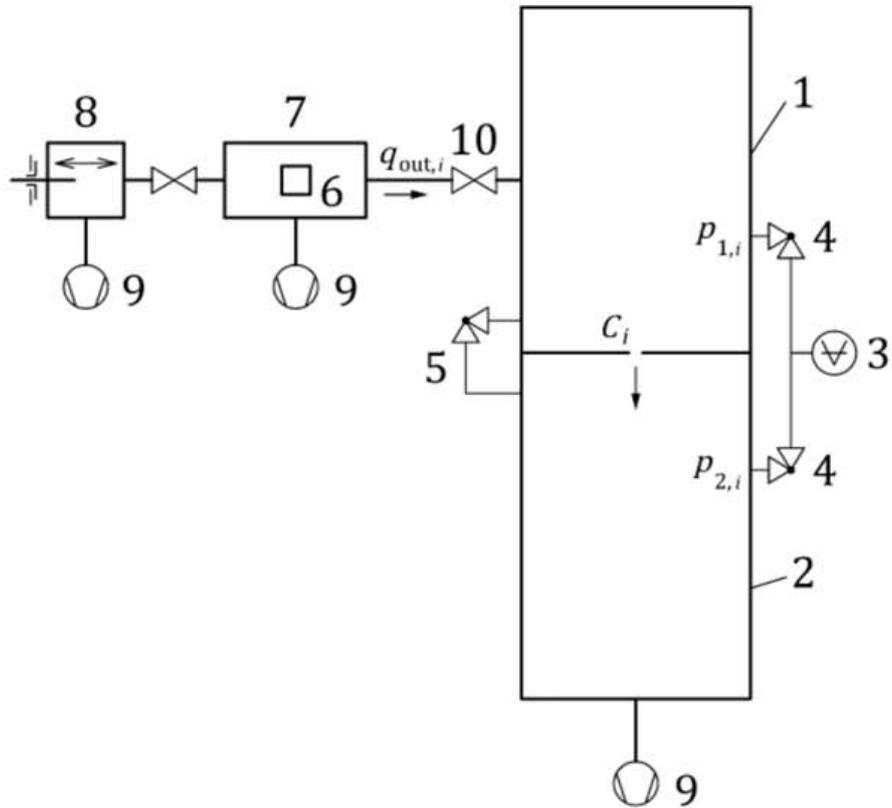


其中：

- 1——测试容器；
- 2——泵腔；
- 3——旁通（可选项）；
- 4——样品室；
- 5——预处理室；
- 6——样品；
- 7——QMS；
- 8——全压真空计；
- 9——真空机组；
- 10——储气容器；
- 11——电容薄膜真空计；
- 12——供气接口。

注：参见5.2.2.

图 A.1-采用连续膨胀法的测试系统原理

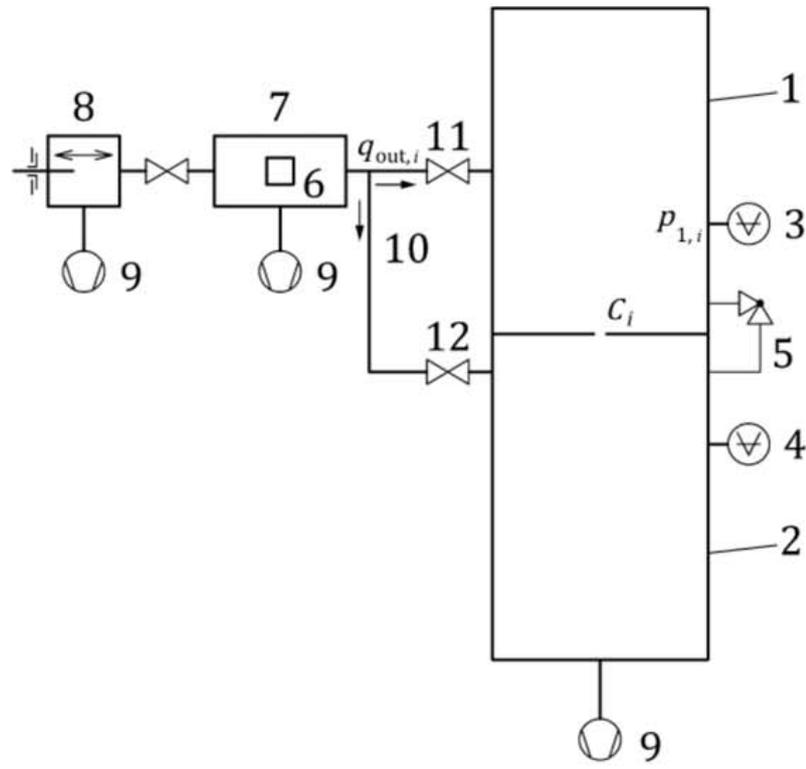


其中：

- 1 ——测试容器
- 2 ——泵腔
- 3 ——真空计和 QMS (可选)
- 4, 10 ——阀门
- 5 ——旁通 (可选)
- 6 ——样品
- 7 ——样品室
- 8 ——预处理室
- 9 ——真空机组

注：参见 5.2.3.2.

图 A.2- 具有已计算流导元件的流量系统 (单通道系统)

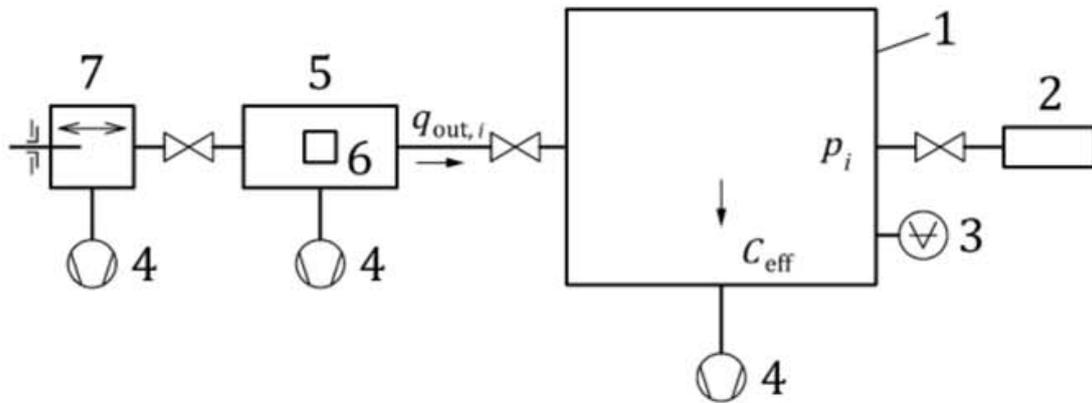


其中：

- 1 —— 测试容器
- 2 —— 泵腔
- 3,4 —— 真空计和 QMS（可选）
- 5 —— 旁通
- 6 —— 样品
- 7 —— 样品室
- 8 —— 预处理室
- 9 —— 真空机组
- 10 —— 第二通道 B
- 11A —— 通道阀门（上游）
- 12B —— 通道阀门（下游）

注：参见 5.2.3.3.

图 A.3-具有已计算流导元件的流量系统（双通道系统）

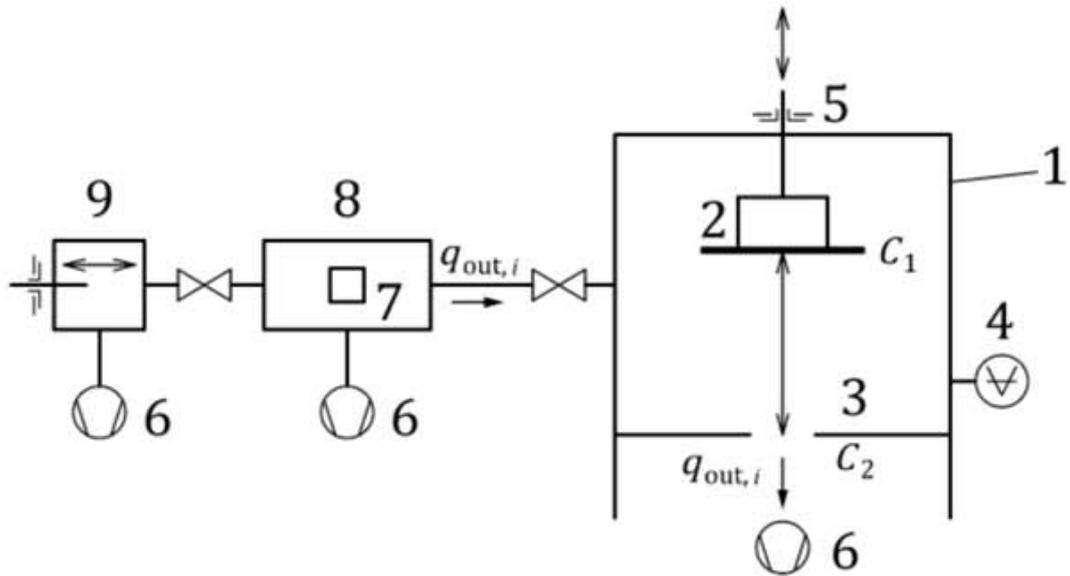


其中：

- 1 ——测试容器
- 2 ——标准漏孔
- 3 ——真空计和 QMS（可选）
- 4 ——真空机组
- 5 ——样品室
- 6 ——样品
- 7 ——通道 B 的阀门（下游）

注：参见 5.2.4

图 A.4-具有已测有效抽速的流量系统

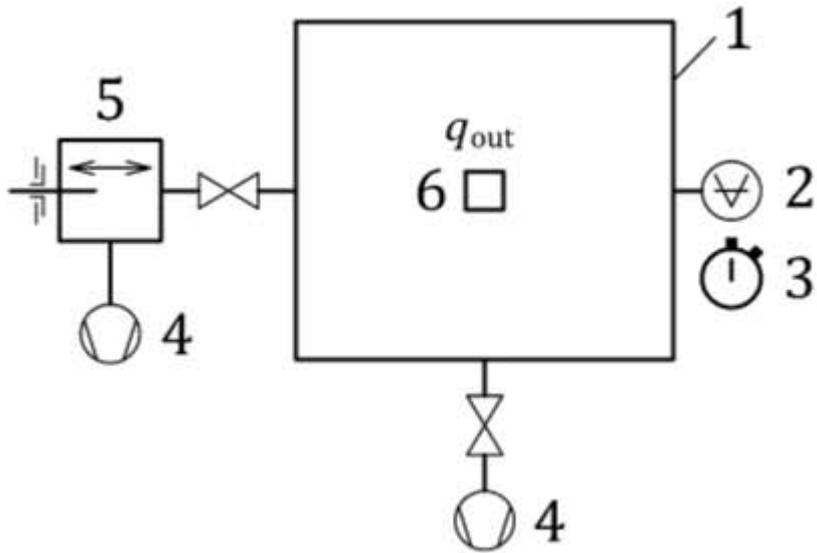


其中:

- 1——测试容器
- 2——第一流导元件和维持器
- 3——第二流导元件
- 4——真空计和 QMS (可选)
- 5——线性穿舱接头
- 6——真空机组
- 7——样品
- 8——样品室
- 9——预处理室

注: 参见 5.2.5

图 A.5-具有已调节流导元件的流量系统

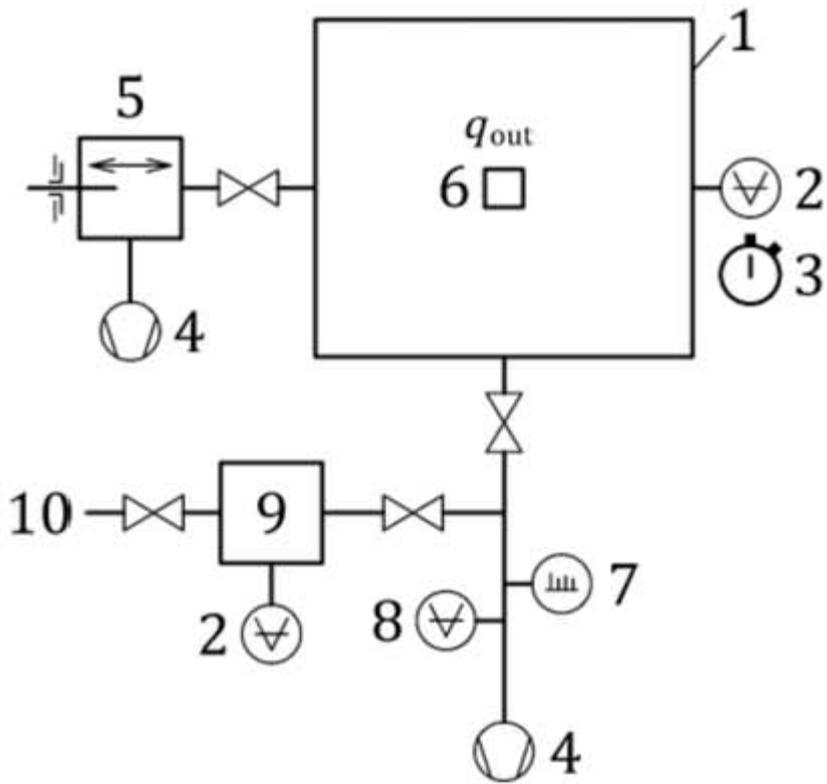


其中：

- 1 —— 已知体积的测试容器
- 2 —— 惰性真空计
- 3 —— 时间测量
- 4 —— 真空机组
- 5 —— 预处理室
- 6 —— 样品

注：参见 5.3.2

图 A.6-基本累积系统



其中：

- 1 —— 已知体积的测试容器
- 2 —— 惰性真空计
- 3 —— 时间测量
- 4 —— 真空机组
- 5 —— 预处理室
- 6 —— 样品
- 7 —— QMS
- 8 —— 电离真空计
- 9 —— 校准气体体积（也可以连接到真空室 1）
- 10 —— 连接到气瓶

注：参见 5.3.3

图 A.7- 具有气体分析系统的累积系统

附录 B
(资料性附录)

不同测试系统的特征和适用性

表 B.1 概述了第 5 章中描述的不同测试系统的适用性，并且是决定使用哪个系统的指南。

表 B.1 -不同测试系统的特征和适用性

表 B.1-不同测试系统的特征和适用性

系统	蒸气放气率	放气率随时间的变化规律	分子量确定能力	放气率 $>10^{-9}$ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	放气率 $\leq 10^{-9}$ $\text{Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	精度	复杂度，经 验要求	样品即容 器
5.2.2 连续膨胀系统作为流量比较器	+	++	++	+	-	++	极高	+
5.2.3.2 具有已计算流导元件的流量系统（单通道系统）	+	++	++	+	+	+	高	+
5.2.3.3 具有已计算流导元件的流量系统（双通道系统）	+	-	++	+	++	+	高	+
5.2.4 具有已测有效抽速的流量系统	+	++	+	+	-	--	低	+
5.2.5 具有已调节流导元件的流量系统	-	-	++	+	++	+	高	+
5.3.2 基本累积系统	--	-	--	+	++	+	低	++
5.3.3 具有气体分析系统的累积系统	--	-	+	+	++	+	高	+

++非常适合

+适合

- 不太适合

--不适合

附录 C
(资料性附录)

不同测量系统对SI的可追溯性

表 C.1- 在不同的测量系统中，通过这些量，可以确定放气率（全部或部分）对 SI 的可追溯性。

方法	可追溯的物理量	单位	可追溯的设备	备注
5.2.2 连续膨胀系统 作为流量比较器	C	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 10^3 \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	一个或者多个流导元件	特定的气体种类
	p_i	Pa	中、粗真空真空计，优选与气体种类无关的真空计	用二级标准测量储气容器中气体种类 i 的压力
5.2.3 具有已计算流 导元件的流量系统	C	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 10^3 \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	孔板或者短管	特定的气体种类
	p	Pa	高、超高真空真空计	对氮气校准
	p_i	Pa	四极质谱仪	可选，组分气体 i 的灵敏度，用氮气灵敏性进行稳定性检查
5.2.4 具有已测有效 抽速的流量系统	q_{pV}	$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	氮气标准漏孔	确定 C_{eff}
	p	Pa	高、超高真空真空计	对氮气校准
	$q_{pV,i}$	$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	组分气体 i 的标准漏孔	可选，如果使用了 QMS，确定 $C_{\text{eff},i}$
5.2.5 具有已调节流 导元件的流量系统	C	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 10^3 \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$	两孔板或者短管	特定的气体种类
	p	Pa	高、超高真空真空计	对氮气校准
	p_i	Pa	四极质谱仪	可选，组分气体 i 的灵敏度，用氮气灵敏性进行稳定性检查
5.3.2 基本累积系 统	V	m^3	容器体积	
	p	Pa	中、高真空真空计	氮气校准
	t	s	时钟	
5.3.3 具有气体分 析系统的累积系统	V	m^3	容器体积	
	p	Pa	中、高真空真空计	对氮气校准
	t	s	时钟	
	p_i	Pa	四极质谱仪	组分气体 i 的灵敏度

参 考 文 献

- [1] ISO/IEC Guide 98-3:2008, *Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995)*
- [2] ISO 21360-1:2012, *Vacuum technology — Standard methods for measuring vacuum-pump performance — Part 1: General description*
- [3] ASTM E595-93, *Standard test method for total mass loss and collected volatile condensable materials from outgassing in a vacuum environment*
- [4] Jousten K., Putzke S., Buthig J. ,*Partial pressure measurement standard for characterizing partial pressure analyzers and measuring outgassing rates*, J. Vac. Sci. Technol. A 33, 061603 (2015); doi: 10.1116/1.4935432
- [5] Saito K, & Sato Y S Inayoshi and S Tsukahara, *Measurement system for low outgassing materials by switching between two pumping paths*, Vacuum, vol.47, 6-8, pages 749 to 752 (1996)
- [6] *Recommended practice for measuring and reporting outgassing data*, J. Vac. Sci. Technol. A 20, 1667 (2002)
- [7] Terada K., & Okano T. ,*Conductance modulation method for the measurement of the pumping speed and outgassing rate of pumps in ultrahigh vacuum*, J. Vac. Sci. Technol. A 7, 2397 (1989)
- [8] H. Yoshida H, K. Arai, T. Kobata , *In-situ calibration method for ionization gauges and quadrupole mass spectrometers by combining the standard conductance element and the conductance modulation method (SCE-CM method)*, Vacuum 101 (2014) 433-439
- [9] Minato Michio, & Itoh Yoshio , *Vacuum characteristics of titanium*,Journal of Vacuum Science & Technology A 13, 540 (1995)
- [10] Kurisu H., Muranaka T., Wada N., Yamamoto S., Matsuura M., Hesaka M. ,*Titanium alloy material with very low outgassing*, Journal of Vacuum Science & Technology A 21, L10 (2003)
- [11] Patent pending DE102014200907 A1, Referenzausgasungsprobe
- [12] Akaishi K., Kubota Y., Motojima O., Nakasuga M., Funato Y., Mushiaki M. *Experimental study on the scaling law of the outgassing rate with a pumping parameter*, J. Vac. Sci. Technol. A 15, 258 (1997)
- [13] “ Recommended practice for process sampling for partial pressure analysis”, J. Vac. Sci. Technol. A 25, 167 (2007)
- [14] SCE publication by H. Yoshida. Vacuum 2012)
- [15] “Recommended Practice for the Calibration of Mass Spectrometers for Partial Pressure Analysis”, J. Vac. Sci. Technol. A 11, A22 (1993)
- [16] Tentative Standards AVS 2.3 “Procedure for Calibrating Gas Analyzers of the Mass Spectrometer Type”, J. Vac. Sci. Technol. 9, 1260 (1972)