

《质子转移反应飞行时间质谱仪性能测试方法（征求意见稿）》团体标准编制说明

《质子转移反应飞行时间质谱仪性能测试方法》团体标准编制组

2024 年 7 月

目录

1 项目简况	3
1.1 项目来源	3
1.2 工作组情况	3
1.3 国内外情况	5
1.4 制修订的基本原则	5
2 标准的研制情况	6
2.1 制修订的主要工作内容	6
2.2 标准制修订的基本过程	22
2.3 解决的主要问题	23
3 主要试验（或验证）情况分析	23
4 标准中涉及的专利	24
5 预期达到的社会效益	25
6 采用国际标准和国外先进标准情况	25
7 与现行有关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性	25
8 重大分歧意见的处理经过和依据	25
9 标准性质的建议说明	26
10 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡方法、实施日期等） ...	26
11 废止现行相关标准的建议	26
12 其他应予说明的事项	26

《质子转移反应飞行时间质谱仪性能测试方法（征求意见稿）》团体标准编制说明

1 项目简况

1.1 项目来源

本标准根据中国计量测试学会公布的 2023 年第一批团体标准立项通知（量学发【2023】75 号），本项目名称为 质子转移反应飞行时间质谱仪性能测试方法。

本标准由中国测试技术研究院化学研究所牵头起草。

1.2 工作组情况

2023年3月，该项目任务下达后，中国测试技术研究院化学研究所作为项目承担单位，召集协作单位四川大学、成都艾立本科技有限公司、中国计量科学研究院、成都市环境保护科学研究院、北京雪迪龙科技股份有限公司、万盈美(天津)健康科技有限公司、杭州谱育科技发展有限公司相关人员，成立了标准编制组，各起草单位的具体分工见表1，主要起草人及其承担的工作见表2。

表1 起草单位分工

序号	单位名称	主要工作
1	中国测试技术研究院化学研究所	负责完成工作组草案稿和编制说明，组织各起草单位开展验证试验及标准编写工作
2	四川大学	协助牵头单位完成工作组草案稿
3	成都艾立本科技有限公司	协助牵头单位整理征求意见稿，承担验证试验工作
4	北京雪迪龙科技股份有限公司	承担验证试验工作
5	万盈美（天津）健康科技有限公司	承担验证试验工作
6	杭州谱育科技发展有限公司	承担验证试验工作
7	中国计量科学研究院	协助牵头单位完成各阶段草案稿的修改
8	成都市环境保护科学研究院	协助牵头单位完成各阶段草案稿的修改

表 2 标准起草人及其承担的工作情况列表

序号	姓名	职务/职称	单位	分工
1	谢琪	高级工程师	中国测试技术研究院 化学研究所	负责测试方案的制定、组织协调、实施推进、数据分析与草案的统稿
2	潘义	副所长/研究员	中国测试技术研究院 化学研究所	负责研究思路的把关与组织协调
3	李怀平	副院长/研究员	中国测试技术研究院 化学研究所	负责研究思路的把关与组织协调
4	李晗	工程师	中国测试技术研究院 化学研究所	负责配合完成起草任务
5	魏正宁	工程师	中国测试技术研究院 化学研究所	负责配合完成起草任务
6	潘祖帮	工程师	中国测试技术研究院 化学研究所	负责配合完成起草任务
7	王思聪	工程师	中国测试技术研究院 化学研究所	负责配合完成起草任务
8	陈劼靖	工程师	中国测试技术研究院 化学研究所	负责配合完成起草任务
9	陈宇	工程师	中国测试技术研究院 化学研究所	负责配合完成起草任务
10	段忆翔	教授	四川大学	负责配合完成起草任务
11	赵忠俊	副研究员	四川大学	负责配合完成起草任务
12	杨燕婷	总经理	成都艾立本科技有限公司	负责配合完成起草任务
13	郭星	博士	成都艾立本科技有限公司	负责配合完成起草任务
14	吴海	主任/研究员	中国计量科学研究院	负责配合完成起草任务
15	冯淼	副所长/ 高级工程师	成都市环境保护科学研究院	负责配合完成起草任务
16	胡丹	高级工程师	北京雪迪龙科技股份有限公司	负责配合完成起草任务
17	魏文	高级工程师	北京雪迪龙科技股份有限公司	负责配合完成起草任务
18	李迎新	首席科学家/教授	万盈美（天津）健康 科技有限公司	负责配合完成起草任务
19	李鹏	管理者代表/ 高级工程师	万盈美（天津）健康 科技有限公司	负责配合完成起草任务
20	孙运	高级工程师	杭州谱育科技发展有 限公司	负责配合完成起草任务
21	姜建秋	工程师	杭州谱育科技发展有 限公司	负责配合完成起草任务

1.3 国内外情况

质谱仪器技术是发达国家的战略核心技术，其作为高端分析仪器设备在科学研究和国防安全等方面都有着重要应用，常年被国外公司垄断。英国的 Kore Technology Limited 早在 2002 年就设计出了世界上第一台飞行时间质谱仪，将其与质子转移反应室相结合，发展创新了质子转移反应飞行时间质谱仪（PTR-TOF-MS）。PTR-TOF-MS 是一种快速高灵敏分析仪器，可在数秒内对 ppt 量级的 VOCs 等化合物进行定性定量分析，具有响应速度快、灵敏度高和检出限低、可实时在线监测等显著优势。

PTR-TOF-MS 仪器可以满足大气中 VOCs 监测、人体呼气中气态疾病标志物的发掘、炸药环境快速筛查等工作需求，在环境监测、临床医学、安全防护、食品加工等领域都有着广泛应用。近年来，随着国家政策的大力支持和国产科学仪器厂家的发展，国产 PTR-TOF-MS 逐步发展成熟。

目前国际上已制定了多项关于 PTR-TOF-MS 仪器相关的标准，例如，美国 ASTM D8460-22 是采用质子转移反应质谱方法定量测定挥发性有机化合物，也对 PTR-TOF-MS 仪器的通用性能参数做出详细的要求。2021 年 6 月正式实施的长江三角洲区域统一标准—DB31/T 310002-2021、DB32/T 310002-2021、DB33/T 310002-2021《长三角生态绿色一体化发展示范区挥发性有机物走航监测技术规范》中监测设备也包含了采用质子转移反应技术为离子源的质谱仪。

目前，质子转移反应飞行时间质谱仪比较典型的有 Ionicon 公司的 PTR-TOF 1000 型、成都艾立本科技有限公司的 PTR-TOFMS 2000 型、杭州谱育科技发展有限公司的 TRACE 8000 型、北京雪迪龙科技股份有限公司的 PTR-TOF 4000c 型等。

1.4 制修订的基本原则

本标准按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

2 标准的研制情况

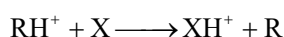
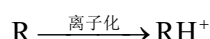
2.1 制修订的主要工作内容

2.1.1 测试对象的研究

质子转移反应飞行时间质谱仪主要包括质子转移反应离子源、离子传输区、飞行时间质量分析检测器等几个部分。

质子转移反应离子源的工作原理：反应试剂（R）在质子化离子发生器内生成质子化离子（RH⁺），RH⁺与待测物分子（X）在漂移管中发生质子转移反应，将质子转移给待测物分子生成质子化离子（XH⁺）。

反应式为：



反应试剂通常使用 H₂O，也可以使用 NH₃、N₂H₄ 等。

2.1.2 测试条件的优化

2.1.2.1 测试环境条件的选择

标准编制组对标准各参与单位生产/使用的质子转移反应飞行时间质谱仪的正常工作条件也进行了调研，见表 3。

表 3 部分质子转移反应飞行时间质谱仪正常工作条件

仪器生产商	型号	正常工作条件			
		环境温度	相对湿度	供电电源	其他
Ionicon	PTR-TOF 1000	(15~30) °C	≤90%	a.c. 220V 50Hz	无
成都艾立本科技有限公司	PTR-TOFMS 2000	(0~45) °C	20%~80%	交流电源电压 AC220 V±22 V，频率 50 Hz±1 Hz，接地良好	附近无强电磁场，无剧烈震动，无腐蚀性气体
杭州谱育科技发展有限公司	TRACE 8000	(25±5) °C	≤85%	AC 220±22V 50±1Hz	无

北京雪迪龙科技股份有限公司	PTR-TOF 4000c	(5~35) °C	<85%	AC 220±22V 50±1Hz	无
---------------	------------------	-----------	------	----------------------	---

根据前期调研的情况，结合文献资料，最终确定本标准的测试环境条件，具体见表 4。

表 4 本标准的测试环境条件

环境温度	(20~30) °C，温度波动不大于 2°C
相对湿度	20%~80%，相对湿度波动不大于 5%
供电电源	交流供电电源：电压 (220±22) V，频率 (50±1) Hz
其他	室内应清洁无尘，排风良好，无易燃、易爆、腐蚀性气体； 质谱仪应平稳放置于工作台，周围无强烈机械震动和电磁干扰。

标准起草组对标准各参与单位生产/使用的质子转移反应飞行时间质谱仪的性能也进行了调研，见表 5。

表 5 部分质子转移反应飞行时间质谱仪性能概况

仪器 生产商	型号	质量 范围	质量 分辨率	质量 准确性	质量 稳定性	灵敏度	检测限	线性范围	重复性	试剂离子 纯度
Ionicon	PTR-TOF1000	(1~500) u	>2000	优于 ±0.3 u	优于 ±0.3 u/24 h	苯> 70 cps/ppb; 三氯苯> 180 cps/ppb	<10 ppt	无	<3%	-
成都艾立本 科技有限公 司	PTR-TOFMS 2000	(1~1000)u	≥ 2500 FWHM, 对 质荷比 107 的离子峰	优于 ±0.01 u	优于 ±0.01 u/24 h	-	<10 pptv (二甲苯)	50 pptv~ 5 ppmv	<5%	<0.1‰
杭州谱育科 技发展有限 公司	TRACE 8000	(1~1000)u	≥ 3000 FWHM@ m/z 93	优于 ±0.01 u	优于 ±0.01 u/8 h	甲苯> 3000 cps/ppb	<10 ppt (甲苯)	10 ppt~1 ppm	<5%	<0.1‰
北京雪迪龙 科技股份有 限公司	PTR-TOF 4000c	(1~1000)u	优于 3000 FWHM@ m/z 93	优于 ±0.01 u	优于 ±0.01 u/8 h	甲苯> 1000 cps/ppb	<10 ppt (甲苯)	10 ppt~ 10 ppm	<5%	-

2.1.2.2 测试用标准物质及设备的选择

随着我国对生态环境日益关注，挥发性有机物（VOCs）成为十四五期间重点监测和减排的污染物种之一。近几年来，国家和各地方政府都将“VOCs 走航监测”作为 VOCs 污染问题排查的重要技术和监察手段。质子转移反应飞行时间质谱仪（PTR-TOFMS）是一种实时高性能监测分析仪器，具有灵敏度高、选择性好、可在线分析监测等显著优势，非常适用于该类监测。

2021 年 6 月正式实施的长江三角洲区域统一标准—DB31/T 310002-2021、DB32/T 310002-2021、DB33/T 310002-2021《长三角生态绿色一体化发展示范区挥发性有机物走航监测技术规范》中规定的挥发性有机物走航监测必测目标物见表 6，选测目标物见表 7。

表 6 挥发性有机物走航监测必测目标物

序号	化合物名称	摩尔质量 g/mol	CAS NO
1	苯	78	71-43-2
2	甲苯	92	108-88-3
3	苯乙烯	104	100-42-5
4	邻-/间-/对-二甲苯、乙苯	106	95-47-6、108-38-3、106-42-3、100-41-4

表 7 挥发性有机物走航监测选测目标物

序号	化合物名称	摩尔质量 g/mol	CAS NO
1	甲醇	32	67-56-1
2	乙腈	41	75-05-8
3	乙醛	44	75-07-0
4	二甲胺	45	124-40-3
5	甲硫醇	48	74-93-1
6	丙烯腈	53	107-13-1
7	丙烯醛	56	107-02-8
8	1-丁烯、顺-/反-2-丁烯、异丁烯	56	106-98-9、590-18-1、624-64-6、115-11-7
9	丙酮	58	67-64-1
10	甲硫醚	62	75-18-3
11	2-丁酮	72	78-93-3
12	二氯甲烷	85	75-09-2
13	正己烷	86	110-54-3
14	乙酸乙酯	88	141-78-6
15	乙硫醚	90	352-93-2
16	二甲基二硫醚	94	624-92-0
17	环己酮	98	108-94-1
18	1,1-/1,2-二氯乙烷	99	75-34-3、107-06-2

19	甲基丙烯酸甲酯	100	80-62-6
20	甲基异丁基酮	100	108-10-1
21	正庚烷	100	142-82-5
22	氯苯	112	108-90-7
23	正辛烷	114	111-65-9
24	乙酸丁酯	116	123-86-4
25	三氯乙烯	130	79-01-6
26	邻-/间-/对-二氯苯	147	95-50-1、541-73-1、106-46-7
27	十一烷	156	1120-21-4
28	十二烷	170	112-40-3
29	1,2,4-三氯苯	181.5	87-61-6

考虑到 PTR-TOF-MS 在走航监测的应用及标准物质的可获取性，本标准各测试项目采用的标准物质见表 8。

表 8 测试项目及测试用标准物质

序号	测试项目	测试用标准物质
1	质量分辨率	100 nmol/mol 的甲苯气体标准物质
2	质量准确性	100 nmol/mol 的甲苯气体标准物质
3	质量稳定性	100 nmol/mol 的甲苯气体标准物质
4	质量范围	-
5	灵敏度	1 nmol/mol、5 nmol/mol、10 nmol/mol、20 nmol/mol、50 nmol/mol 的甲苯气体标准物质
6	检测限	1 nmol/mol、5 nmol/mol、10 nmol/mol、20 nmol/mol、50 nmol/mol 的甲苯气体标准物质、高纯氮气
7	线性范围	仪器测量范围内取至少 5 个浓度点的甲苯气体标准物质
8	重复性	100 nmol/mol 的甲苯气体标准物质
9	试剂离子纯度	100 nmol/mol 的甲苯气体标准物质

2.1.3 测试项目的选择

2.1.3.1 质量分辨率

分辨率即分辨本领，是质谱仪对不同质量离子分离和对相同质量离子聚焦两种能力的综合表征。如果两个离子峰的质量数分别为 m_1 和 m_2 ，两个离子峰的质量之差 $\Delta m = m_1 - m_2$ ，当仪器能把这两个离子峰刚好分开时，则定义仪器的分辨率为 $R = m_1 / \Delta m$ 。

所述两个离子峰刚好分开是指前一个离子峰的峰尾和后一个离子峰的起点相连，且连接点刚好落在基线上，或者说两个离子峰的中心距 Δx 等于两个离子峰的平均宽度 $W = (W_1 + W_2) / 2$ （如图 1 所示）

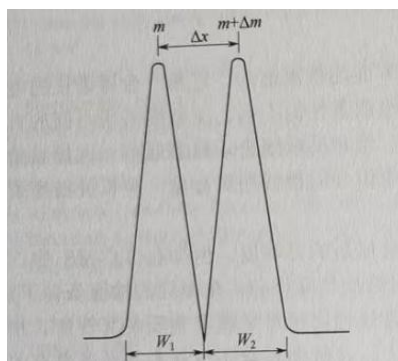


图 1 分辨率的定义

假设两离子峰的质量数 (m) 分别为 100 和 101, 当两个离子峰刚好分开时, 分辨率 $R = m_1 / \Delta m = 100 / (101-100) = 100$; 如果两离子峰的质量数 (m) 分别为 100.0 和 100.1, 当两个离子峰刚好分开时, 分辨率 $R = 100.0 / (100.1-100.0) = 1000$ 。换言之, 如果要将质量数 (m) 分别为 100.0 和 100.1 的两个离子峰分开, 仪器的分辨率 (R) 至少达到 1000。由此可见, 分辨率的物理意义是质谱仪在质量数 m 附近能够分辨的最小相对质量差。

分辨率 (R) 为 100, 表示在质量数 (m) 100 附近, 仪器能够分辨的质量差 (Δm) 为 1u; 分辨率 (R) 为 1000, 表示在质量数 (m) 100 附近, 仪器能够分辨的质量差 (Δm) 为 0.1u, 而在质量数 (m) 1000 附近, 仪器能够分辨的质量差 (Δm) 为 1u。同样是分辨 1u 的质量差 (Δm), 离子质量数 (m) 越大, 要求仪器的分辨率 (R) 越高。

在相同离子质量数 (m) 上, 分辨率 (R) 越高, 能够分辨的质量差 (Δm) 越小, 测定的质量精度越高。这说明质量测量精度既与仪器的分辨率 (R) 有关, 又与被测离子的质量 (m) 有关。

在相同的分辨率 (R) 下, 测量低质量离子的质量精度高, 而测量高质量离子的质量精度低。如果在相同的质量精度要求下, 测量较高质量离子, 则要求更高的仪器分辨率。

在实际测量仪器分辨率时, 找到两个刚好分开的离子峰往往比较困难, 因此, 可以任意选择两个分开的离子峰, 或选择有部分重叠的离子峰。则分辨率 R 可表示为:

$$R = \frac{m}{\Delta m} \times \frac{a}{b}$$

式中, a 为两离子峰的中心距; b 为平均峰宽 (当两离子峰相隔不远时, 可

近似为其中任一离子峰的峰宽)。

现在国际上规定使用 10%峰谷作为测量分辨率的标准。10%峰谷是指相邻的两个相等峰高的峰谷高度为峰高的 10%，如图 2 所示，即两离子峰分别以 5%峰高重叠。此时，峰宽 b 的测量点确定为 5%峰高处。

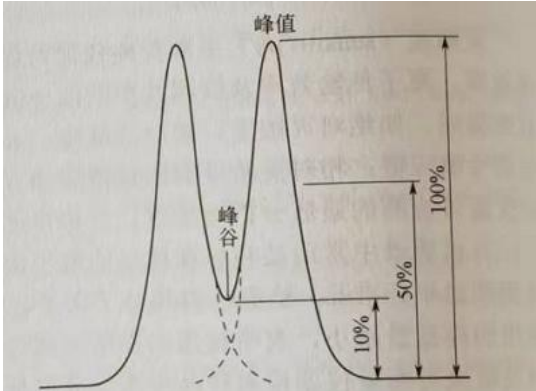


图 2 分辨率的测量

在 GB/T32267-2015《分析仪器性能测定术语》、GB/T33864-2017《质谱仪通用规范》、GB/T6041-2020《质谱分析方法通则》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中，都对分辨率/质量分辨率进行了定义，详见表 9；在 T/CIMA0019-2019《质子转移反应质谱仪》、GB/T33864-2017《质谱仪通用规范》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中，分辨率/质量分辨率的测试及计算方法均采用单峰法，详见表 10。

表 9 分辨率/质量分辨率定义

标准名称	GB/T32267-2015 分析仪器性能测定术语	GB/T33864-2017 质谱仪通用规范	GB/T6041-2020 质谱分析方法通则	GB/T37849-2019 液相色谱飞行时间质谱 联用仪性能测试方法
章节	4.15 质量分辨率	3.4 质量分辨率	2.6 分辨率	3.1 分辨率
内容	质谱仪分辨两个相邻质谱峰的质量差的能力。 $R=M/\Delta M$ （两种计算方法：1.双峰法： M 是两个相邻峰的平均质量， ΔM 是相邻峰的质量差，相邻两个峰的峰谷为 10%；2.单峰法： M 是最大峰值处的质量， ΔM 是最大峰值半峰高处的峰宽 [FWHM]）	质谱仪分辨两个相邻质谱峰的能力（两种计算方法：1.双峰法：选取两个相邻峰进行计算；2.单峰法：使用单一峰进行计算）	在给定的样品条件下，仪器对相邻的两个质谱峰的区分能力。相邻等高的两个质谱峰，其峰谷不大于峰高的 10%时，就定义为可以区分。两个峰的分辨能力 R 的表示法是当峰谷为峰高的 10%时，两峰所表示的质量的平均值与质量差的比值。当描述所用的质谱峰的质荷比时，列出对应的分辨能力数据是适宜的，因为不同的仪器，其分辨本领随质荷比的不同而有变化。	仪器对相邻两个质谱峰的区分能力（两种计算方法：1.双峰法：选取两个相邻峰进行计算；2.单峰法：使用单一峰进行计算）

表 10 质量分辨率测试及计算方法

标准名称	T/CIMA0019-2019 质子转移反应质谱仪	GB/T33864-2017 质谱仪通用规范	GB/T37849-2019 液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法
章节	6.4.2 质量分辨率	6.3.4 质量分辨率	6.2 分辨率
内容	质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用浓度不小于 1μmol/mol 的苯标准气体进行测试，获得并记录质谱图。测量 C₆H₇⁺ 质谱峰 50%峰高处的峰宽 $W_{1/2}$，按式（1）计算质量分辨率 R。 $R=M/ W_{1/2}..... (1)$ 式中： R—质谱仪的质量分辨率，单峰法计算，无量纲； M—C₆H₇⁺ 质谱峰对应的质荷比； $W_{1/2}$—C₆H₇⁺ 质谱峰 50%峰高处的峰宽。	质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用相关标准或制造商确定的标准物质进行测试，获得并记录质谱图。可选用单峰法或双峰法之一进行计算，应标注使用的计算方法及质谱峰质荷比 M： a) 单峰法 在质谱图的全质量范围内高、中、低端各选取 1 个质荷比的质谱峰，测量质荷比 M 对应的质谱峰 50%峰高处的峰宽 $W_{1/2}$，按式（1）分别计算不同质谱峰对应的分辨率 R_s，取其中最大值作为质量分辨率。 $R_s=M/ W_{1/2}..... (1)$ 式中： R_s—质量分辨率，单峰法计算，无量纲； M—质谱峰对应的质荷比； $W_{1/2}$—质谱峰 50%峰高处的峰宽。 b) 双峰法 在质谱图的全质量范围内高、中、低端各选取 1 个质荷比的质谱峰，以及其相邻的质谱峰，相邻两个峰的峰谷为 10%。按式（2）分别计算不同质谱峰对应的分辨率 R，取其中最大值作为质量分辨率。 $R_d= \overline{M} / \Delta M..... (2)$ 式中： R_d—质量分辨率，双峰法计算，无量纲； $\overline{M}$ —两相邻质谱峰的质荷比平均值； ΔM—两相邻质谱峰的质荷比之差。	通过流动注入方式以 10μL/min 流速注入一定浓度利血平标准物质，采集一级质谱和二级质谱图，采用单峰法计算分辨率。一级质谱以质荷比 609.2807 处峰根据式（1）计算，二级质谱以质荷比 195.0652 或 397.2122 处峰根据式（1）进行计算。 $R=M/\Delta M..... (1)$ 式中： R—分辨率； M—离子峰的质荷比； ΔM—离子峰的半宽度。

本标准中质量分辨率的测试方法为：

质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用浓度为 100 nmol/mol 的甲苯气体标准物质进行测试，积分时间 60 s，获得并记录质谱图，按式（1）计算质量分辨率 R 。

$$R=\frac{M}{W_{1/2}} \quad (1)$$

式中：

R ——质谱仪的质量分辨率，单峰法计算，无量纲；

M —— $C_7H_9^+$ 质谱峰对应的质荷比，单位为原子质量单位（u）；

$W_{1/2}$ —— $C_7H_9^+$ 质谱峰 50%峰高处的峰宽，单位为原子质量单位（u）。

2.1.3.2 质量准确性

在 GB/T32267-2015《分析仪器性能测定术语》、GB/T33864-2017《质谱仪通用规范》、GB/T6041-2020《质谱分析方法通则》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中，都对质量准确性进行了定义，详见表 11；在 T/CIMA0019-2019《质子转移反应质谱仪》、GB/T33864-2017《质谱仪通用规范》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中质量准确性的测试及计算方法列于表 12。

表 11 质量准确性定义

标准名称	GB/T32267-2015 分析仪器性能测定术语	GB/T33864-2017 质谱仪通用规范	GB/T6041-2020 质谱分析方法通则	GB/T37849-2019 液相色谱飞行时间质谱 联用仪性能测试方法
章节	4.5 质量准确性	3.2 质量准确性	2.7 质量准确性	3.6 质量准确性
内容	质量测定准确性。质谱仪对离子质量的测量值与理论值之间的偏差。	质谱仪测量得到某离子的质量与理论值的偏差。	某种离子的测量质荷比与实际（理论）质荷比的偏离程度。	离子质荷比测量值与理论值之间的偏差。

表 12 质量准确性测试及计算方法

标准名称	T/CIMA0019-2019 质子转移反应质谱仪	GB/T33864-2017 质谱仪通用规范	GB/T37849-2019 液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法
章节	6.4.3 质量准确性	6.3.2 质量准确性	6.7 质量准确性
内容	质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用浓度为 $1\mu\text{mol/mol}$ 的苯标准气体进行测试，获得并记录质谱图。同样操作重复测试 3 次。记录 $C_6H_7^+$ 质谱峰-峰位的实际测量值，PTR-TOFMS 保留正负符号及小数点后 3 位，PTR-QMS 保留正负符号及小数点后 2 位，计算 3 次测量平均值，按式（1）计算质谱仪的质量准确性 D_A。 $D_A = \bar{M} - M_0 \dots\dots\dots (1)$ 式中： D_A——质量准确性，单位为原子质量单位（u）； $\bar{M}$——三次测量的 $C_6H_7^+$ 质谱峰的质荷比平均值，单位为原子质量单位（u）； M_0——$C_6H_7^+$ 的理论质荷比。	质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用相关标准或制造商确定的标准物质进行测试，获得并记录质谱图。同样操作重复测试 3 次。 在质谱图的全质量范围内高、中、低端各选取 1 个质荷比的质谱峰，分别计算各自位置实测数值的 3 次测量平均值，按式（1）计算。选取计算结果绝对值最大的数值，保留正负符号及 2 位有效数字作为质量准确性。 $D_{Ai} = \bar{M}_i - M_{0i} \dots\dots\dots (1)$ 式中： D_{Ai}——第 i 个质谱峰的质量准确性，单位为原子质量单位（u）； $\bar{M}_i$——第 i 个质谱峰 3 次测量的平均值，单位为原子质量单位（u）； M_{0i}——第 i 个质谱峰的理论值，理论值采用物质组成元素计算数值，	仪器稳定后，按照附录 A 色谱条件，注入适当浓度（例如 $1\text{pmol}/\mu\text{L}$）的利血平溶液，扫描获得一级质谱或二级高分辨质谱图，记录一级质谱（m/z 609.2807）或二级质谱（m/z 195.0652 和 m/z 397.2122）离子测量值，进行 3 次以上，计算离子实际测量值与理论值的差，选取其中绝对值最大的一个，保留正负符号，作为质量准确性。

		单位为原子质量单位（u）。	
--	--	---------------	--

本标准中质量准确性的测试方法为：

质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用浓度为 100 nmol/mol 的甲苯气体标准物质进行测试，积分时间 60 s，获得并记录质谱图。重复测试 3 次，按式（2）计算质谱仪的质量准确性 D_A 。

$$D_A=\overline{M}-M_0 \tag{2}$$

式中：

D_A ——质量准确性，单位为原子质量单位（u）；

$\overline{M}$ ——三次测量 $C_7H_9^+$ 质谱峰的质荷比平均值，单位为原子质量单位（u）；

M_0 —— $C_7H_9^+$ 的理论质荷比，单位为原子质量单位（u）。

2.1.3.3 质量稳定性

质量稳定性是指质谱仪在工作时质量稳定的情况，通常用一定时间内质量漂移的质量单位来表示。

在 GB/T32267-2015《分析仪器性能测定术语》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中，都对质量稳定性进行了定义，详见表 13；在 T/CIMA0019-2019《质子转移反应质谱仪》、GB/T33864-2017《质谱仪通用规范》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中质量稳定性的测试及计算方法列于表 14。

表 13 质量稳定性定义

标准名称	GB/T32267-2015 分析仪器性能测定术语	GB/T37849-2019 液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法
章节	4.8 质量稳定性	3.5 质量稳定性
内容	质量标尺稳定性。质谱仪以标准物标定的质量标尺，在一段时间内，对指定离子质量测量值的变化。 注：常用原子质量单位每小时（amu）表示。	一段时间内，质谱仪对离子质荷比测量值的变化。

表 14 质量稳定性测试及计算方法

标准名称	T/CIMA0019-2019 质子转移反应质谱仪	GB/T33864-2017 质谱仪通用规范	GB/T37849-2019 液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法
章节	6.4.4 质量稳定性	6.3.3 质量稳定性	6.6 质量稳定性
内容	质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用浓度为 1μmol/mol 的苯标准气体进行测试，获得并记录质谱图。每小时至少测量 1 次，进行 8 次以上的多次测试，测试时间间隔均匀分布，测试过程中不允许进行调谐或质量校准。选取 $C_6H_7^+$ 质谱峰，每次按式（1）分别计算偏差，取多次	质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用相关标准或制造商确定的标准物质进行测试，获得并记录质谱图。每小时至少测量 1 次，进行 8 次以上的多次测试，测试时间间隔均匀分布，测试过程中不允许进行调谐。选取同质量准确性测试中同样的质荷比的质谱峰，每次按式（1）分别	按照附录 A 色谱条件，注入适当浓度的利血平溶液，每 2h 进一次样，重复不低于 6 次。记录一级质谱（m/z 609.2807）离子质荷比测量值，计算离子质荷比实际测量值的极差，作为稳定性测试结果。

测试中计算结果绝对值最大的数值作为质谱仪的质量稳定性，保留正负符号及小数点后 2 位，并标注测试时间。 $D_{si}=M_i-M_{0i} \dots\dots\dots (1)$ 式中： D_{si}—第 i 次测量的质量偏差，单位为原子质量单位（u）； M_i—第 i 次测量的 $C_6H_7^+$ 质谱峰的质荷比，单位为原子质量单位（u）； M_{0i}—$C_6H_7^+$ 的理论质荷比。	计算偏差，取多次测试中计算结果绝对值最大的数值，保留正负符号及 2 位有效数字作为质量稳定性。 $D_{si}=M_i-M_{0i} \dots\dots\dots (1)$ 式中： D_{si}—本次第 i 个质谱峰实测后的质量偏差，单位为原子质量单位（u）； M_i—本次第 i 个质谱峰的实测质荷比，单位为原子质量单位（u）； M_{0i}—本次第 i 个质谱峰的理论值，理论值采用物质组成元素计算数值，单位为原子质量单位（u）。	
---	---	--

本标准中质量稳定性的测试方法为：

质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用浓度为 100 nmol/mol 的甲苯气体标准物质进行测试，积分时间 60 s，获得并记录质谱图。每小时测试 1 次，进行不低于 8 次的多次测试，测试时间间隔均匀分布，测试过程中不允许进行调谐或质量校准。选取 $C_7H_9^+$ 质谱峰，每次按式（3）分别计算偏差，取多次测试中计算结果绝对值最大的数值作为质谱仪的质量稳定性。

$$D_{si}=M_i-M_0$$

(3)

式中：

- D_{si} ——第 i 次测量的质量偏差，单位为原子质量单位（u）；
- M_i ——第 i 次测量 $C_7H_9^+$ 质谱峰的质荷比，单位为原子质量单位（u）；
- M_0 —— $C_7H_9^+$ 的理论质荷比，单位为原子质量单位（u）。

2.1.3.4 质量范围

质量范围是指一台质谱仪能够测量的离子质量下限与上限之间的一个范围，是质谱仪一个非常重要的参数，它决定了可测量样品的分子量。

在 GB/T32267-2015《分析仪器性能测定术语》、GB/T33864-2017《质谱仪通用规范》、GB/T6041-2020《质谱分析方法通则》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中，都对质量范围进行了定义，详见表 15；在 T/CIMA0019-2019《质子转移反应质谱仪》、GB/T33864-2017《质谱仪通用规范》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中质量范围的测试方法列于表 16。

表 15 质量范围定义

标准	GB/T32267-2015	GB/T33864-2017	GB/T6041-2020	GB/T37849-2019
----	----------------	----------------	---------------	----------------

名称	分析仪器性能测定术语	质谱仪通用规范	质谱分析方法通则	液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法
章节	4.7 质量范围	3.3 质量范围	2.4 质量范围	3.3 质量范围
内容	质谱仪所能测量的质荷比下限和质荷比上限之间的范围。	质谱仪能够测定的最低到最高质荷比的范围，表示为“最低质荷比~最高质荷比”。	质谱仪能测量的质荷比下限与上限之间的一个范围。	在正常状态下可测定的离子的质荷比范围。

表 16 质量范围测试方法

标准名称	T/CIMA0019-2019 质子转移反应质谱仪	GB/T33864-2017 质谱仪通用规范	GB/T37849-2019 液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法
章节	6.4.1 质量范围(19u~260u)	6.3.1 质量范围	6.4 质量范围
内容	质谱仪按操作说明运行，使用 H ₂ O 作为反应试剂。待质谱仪稳定后，使用浓度不小于 1μmol/mol 的六氯-1,3-丁二烯标准气体对质谱仪进行测试，获得并记录质谱图。在质谱图中可观察到 H ₃ O ⁺ 的峰和 C ₄ Cl ₆ H ⁺ 质量数大于 260u 的同位素峰。	质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用相关标准或制造商确定的标准物质进行测试，获得并记录质谱图。在质谱图中可检测到的质荷比的最大值和最小值区间为质量范围。最大值允许外延 10%以内取整。 注：最大值和最小值可分别测试获得。	将质量数设在仪器可测范围（m/z 50~1250），进行全质量范围扫描，观察是否出现特定质谱峰，离子出峰的质荷比最小值和最大值之间，为质量范围。 示例：例如用聚乙二醇校准仪器需要观察如下特征峰是否出现：m/z59.0491，m/z175.1329，m/z233.1747，m/z326.2537，m/z442.3374，m/z500.3793，m/z616.4630，m/z674.5048，m/z906.6729，m/z1196.8816。可根据不同实际情况选择不同样品。

本标准中质量范围的测试方法为：

质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用相关标准物质/试剂进行测试，获得并记录质谱图。在质谱图中可检测到的质荷比的最大值和最小值区间为质量范围。最大值允许外延 10%以内取整，最大值和最小值可分别测试获得。

示例：质谱仪（质量范围：19 u~700 u）按操作说明运行，使用 H₂O 作为反应试剂。待质谱仪稳定后，使用一定浓度的全氟三正丁胺对质谱仪进行测试，获得并记录质谱图。在质谱图中可观察到 H₃O⁺的峰和 N(C₄F₉)₃H⁺的峰。

2.1.3.5 检出限/检测限

在 GB/T32267-2015《分析仪器性能测定术语》、GB/T33864-2017《质谱仪通用规范》中，都对检出限/检测限进行了定义，详见表 17；在 T/CIMA0019-2019《质子转移反应质谱仪》、GB/T33864-2017《质谱仪通用规范》中检测限的测试及计算方法列于表 18。

表 17 检出限/检测限定义

标准名称	GB/T32267-2015 分析仪器性能测定术语	GB/T33864-2017 质谱仪通用规范
章节	2.1 检出限	3.5 检测限

内容	在一定的置信度下由特定的分析方法能够检出的可分辨的最小分析信号 x_L 求得的最低浓度 c_L 或质量 q_L。 $c_L \text{ (或者 } q_L) = (\bar{x}_L - \bar{x}_b) / m = \frac{k \times s_b}{m}$ 式中： $\bar{x}_L$ —最小分析信号平均值； $\bar{x}_b$ —空白信号平均值； m—标准曲线在低浓度范围内的斜率； k—与置信度有关的因子； s_b —空白信号值的标准偏差。 注：国际理论和应用化学联合会（IUPAC）规定，$\bar{x}_b$ 和 s_b 通过实验以足够多的测量次数 $n \geq 10$ 求出。推荐 $k=3$，在测定值遵从正态分布的条件下，置信度为 99.73%，3 倍空白信号值的标准偏差所对应的浓度（或质量）即为检出限。	在信噪比不低于 3 时，可测定样品的最小量值。
----	---	-------------------------

表 18 检出限/检测限测试及计算方法

标准名称	T/CIMA0019-2019 质子转移反应质谱仪	GB/T33864-2017 质谱仪通用规范
章节	6.4.6 检测限	6.3.5 检测限
内容	使用苯标准气体，取 1nmol/mol、2nmol/mol、5nmol/mol、10nmol/mol、20nmol/mol 共 5 个浓度点分别进样，测量并记录 $C_6H_7^+$ 质谱峰的峰高或者峰面积，并以此计算拟合标准曲线的斜率。在同样的质谱条件下，使用高纯氮气连续进样 11 次，测量并记录 $C_6H_7^+$ 质谱峰的峰高或者峰面积作为空白，并以此计算空白标准偏差。按公式（1）计算检测限。 $D_L = \frac{3s_B}{C} \dots\dots\dots (1)$ 式中： D_L —检测限； s_B —连续 11 次测量的空白标准偏差； C—拟合标准曲线的斜率。	质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用相关标准或制造商确定的标准物质进行测试，调整进样量使得信噪比不低于 3: 1，该最小量值为检测限。

本标准中检测限的测试方法为：

质谱仪按操作说明运行，待稳定后，分别对浓度为 1 nmol/mol、5 nmol/mol、10 nmol/mol、20 nmol/mol、50 nmol/mol 的甲苯气体标准物质进行测试，积分时间 60 s，每个浓度点分别进行 3 次 $C_7H_9^+$ 质谱峰信号强度重复测试，取三次测试的平均值后，按线性回归法求出工作曲线的斜率（ b ），即为仪器测定甲苯的灵敏度（ S ）。对高纯氮气进行 11 次重复测试，积分时间 60 s，记录 $C_7H_9^+$ 质谱峰信号强度，按式（4）计算单次测量的标准偏差，按式（5）计算仪器测定甲苯的检测限。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{11} (I_i - \bar{I})^2}{11-1}} \quad (4)$$

$$D_L = \frac{3s}{b} \quad (5)$$

式中：

s ——单次测量的标准偏差；

I_i ——第 i 次测量 $C_7H_9^+$ 质谱峰的信号强度；

$\bar{I}$ ——11 次测量 $C_7H_9^+$ 质谱峰信号强度的算术平均值；

D_L ——检测限，单位为 nmol/mol；

b ——工作曲线的斜率。

2.1.3.6 线性范围

在 GB/T13966-2013《分析仪器术语》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中，都对线性范围进行了定义，详见表 19；在 T/CIMA0019-2019《质子转移反应质谱仪》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中线性范围的测试及计算方法列于表 20。

表 19 线性范围定义

标准名称 章节	GB/T13966-2013 分析仪器术语 2.90 线性范围	GB/T37849-2019 液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法 3.4 线性范围
内容	仪器的输出与输入保持线性的输入量的范围。也可以用该范围的最大值与最小值之比来表示。	响应值与待测物浓度呈线性关系的浓度范围

表 20 线性范围测试及计算方法

标准名称 章节	T/CIMA0019-2019 质子转移反应质谱仪 6.4.5 线性范围	GB/T37849-2019 液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法 6.5 线性范围
内容	使用苯标准气体，在测量范围内取至少 5 个浓度点分别进样，测量并记录 $C_6H_7^+$ 质谱峰的峰高或者峰面积，计算线性相关系数 r 。 r 不小于 0.98 时，最大浓度与最小浓度的比值即为线性范围。	宜采用选择离子检测方式，参照附录 A 色谱条件，从低到高依次注入不同浓度的利血平溶液，一级质谱取 m/z 609.2807，二级质谱取 m/z 195.0652 的离子峰，计算测试浓度范围内，峰高或者峰面积与浓度间的线性相关系数 R^2 ，并得到 $R^2=0.9$ 、0.99、0.999 或 0.9999 的浓度范围。

本标准中线性范围的测试方法为：

质谱仪按操作说明运行，待稳定后，在仪器测量范围内取至少 5 个浓度点的甲苯气体标准物质进行测试，积分时间 60 s，每个浓度点分别进行 3 次 $C_7H_9^+$ 质谱峰信号强度重复测试，按式（6）计算线性相关系数 r 。当 r 不小于 0.99 时，最大浓度与最小浓度的比值即为线性范围。

$$r = \frac{S_{CI}}{\sqrt{S_{CC}S_{II}}} \quad (6)$$

$$S_{CC} = \sum_{i=1}^n c_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n c_i\right)^2}{n} \quad (7)$$

$$S_{II} = \sum_{i=1}^n \bar{I}_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n \bar{I}_i\right)^2}{n} \quad (8)$$

$$S_{CI} = \sum_{i=1}^n c_i \bar{I}_i - \frac{\sum_{i=1}^n c_i \sum_{i=1}^n \bar{I}_i}{n} \quad (9)$$

式中：

$\bar{I}_i$ —第 i 个浓度点 3 次测量 $C_7H_9^+$ 质谱峰信号强度算术平均值；

c_i —第 i 个浓度点的浓度；

n —浓度点个数。

2.1.3.7 重复性

在 GB/T13966-2013《分析仪器术语》、GB/T33864-2017《质谱仪通用规范》中，都对重复性进行了定义，详见表 21；在 T/CIMA0019-2019《质子转移反应质谱仪》、GB/T37849-2019《液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法》中**线性范围**的测试及计算方法列于表 22。

表 21 重复性定义

标准名称	GB/T13966-2013 分析仪器术语	GB/T33864-2017 质谱仪通用规范
章节	2.83 重复性	3.6 重复性
内容	用相同的方法、相同的试样，在相同的条件下测得的一系列结果之间的一致程度。通常用相对标准偏差表示。相同的条件指同一操作者、同一仪器、同一实验室和短暂的时间间隔。	在相同的测试条件下，对相同进样量的待测物进行连续或间隔多次重复测量，得到质谱图中指定峰的峰高或峰面积的一致性。

表 22 重复性测试及计算方法

标准	T/CIMA0019-2019	GB/T37849-2019
----	-----------------	----------------

名称	质子转移反应质谱仪	液相色谱飞行时间质谱联用仪性能测试方法
章节	6.4.7 重复性	6.8 定量重复性
内容	使用浓度为 $1 \mu\text{mol/mol}$ 的苯标准气体进行测试，单次进样方式，连续重复进样 7 次，记录 C_6H_7^+ 质谱峰的峰高或者峰面积，按公式（1）计算相对标准偏差 RSD，有效数值保留到小数点后 1 位作为重复性。 $RSD = \frac{1}{\bar{H}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (H_i - \bar{H})^2}{6}} \times 100\% \quad \text{..... (1)}$ 式中： RSD — 相对标准偏差； H_i — 第 i 次峰高或峰面积； $\bar{H}$ — 连续 7 次峰高或峰面积的平均值。	仪器稳定后，根据实际灵敏度，注入 $1.0 \mu\text{L}$ 适当浓度的利血平溶液，连续 6 次以上，提取相应特征离子，再现质量色谱图，按质量色谱峰高（峰面积）进行面积积分，根据公式（1）计算相对标准偏差(RSD)，得到定量重复性。 $RSD = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \quad \text{..... (1)}$ 式中： RSD — 相对标准偏差； x_i — 相应化合物第 i 次测量峰面积； $\bar{x}$ — 相应化合物 n 次测量峰面积算术平均值； i — 测量序号； n — 测量次数。

本标准中重复性的测试方法为：

质谱仪按操作说明运行，待稳定后，使用浓度为 100 nmol/mol 的甲苯气体标准物质进行测试，积分时间 60 s ，获得并记录质谱图。重复测试 7 次，按式（10）计算相对标准偏差 RSD 作为重复性。

$$RSD = \frac{1}{\bar{I}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^7 (I_i - \bar{I})^2}{7-1}} \times 100\% \quad (10)$$

式中：

I_i —— 第 i 次测量 C_7H_9^+ 质谱峰的信号强度；

$\bar{I}$ —— 7 次测量 C_7H_9^+ 质谱峰信号强度的算术平均值。

2.1.3.8 试剂离子纯度

试剂离子是指用来电离气相中的样品分子的离子。这些离子通常是由预先确定的试剂（如 H_2O ）在一个离子源中电离产生的。然后试剂离子与样品分子反应，转移质子以形成新的离子种类。产生的离子被质谱仪检测和分析，以确定其化学成分和丰度。

O_2^+ 和 NO^+ 是电离过程中最主要的两个污染离子，这两种污染离子主要产生在离子源部份。离子源部份主要包括试剂离子发生器和反应管，其中试剂离子发生器为 H_3O^+ 的产生部位，反应管为样品电离区域。当反应管设计不当时，反应管中的空气会回流至试剂离子发生器中，并在此发生电离从而生成 O_2^+ 和 NO^+ ，造成试剂离子纯度降低，并且导致反应管中同时发生样品与试剂离子的质子转移

反应以及样品与污染离子的电荷转移反应。

测试试剂离子纯度时,为了避免不同厂家离子传输系统的质量歧视造成直接测试污染离子强度的不准确性,用标准物质产生的电荷转移峰信号强度与标准物质的质子转移反应峰强度比值间接表征。

本标准中试剂离子纯度的测试方法为:

质谱仪按操作说明运行,待稳定后,使用浓度为 100 nmol/mol 的甲苯气体标准物质进行测试,积分时间 60 s,获得并记录质谱图,按式(11)计算试剂离子纯度。

$$Q = \frac{I_{C_7H_8^+}}{I_{C_7H_9^+}} \times 100\% \quad (11)$$

式中:

Q ——试剂离子纯度;

$I_{C_7H_8^+}$ —— $C_7H_8^+$ 质谱峰的信号强度;

$I_{C_7H_9^+}$ —— $C_7H_9^+$ 质谱峰的信号强度。

2.2 标准制修订的基本过程

2.2.1 成立标准编制组

2023 年 4 月,该项目任务下达后,中国测试技术研究院化学研究所作为项目承担单位,召集协作单位四川大学、成都艾立本科技有限公司、中国计量科学研究院、成都市环境保护科学研究院、北京雪迪龙科技股份有限公司、万盈美(天津)健康科技有限公司、杭州谱育科技发展有限公司相关人员,成立了标准编制组,拟定了标准制订的基本原则和技术路线。

2.2.2 调研及资料查询

2023 年 5 月,编制组查询和收集了国内外相关标准和文献资料,并召开讨论会,制定了相关测试项目及测试方法基本方案。

2.2.3 初稿的确定

2023 年 6 月,编制组根据 5 月召开的讨论会会议意见形成标准初稿,并对

标准初稿征求意见；2023 年 9 月，根据反馈的意见对标准初稿修改完善。

2.2.4 试验验证

2023 年 10 月~2024 年 4 月，编制组开展了验证试验，根据试验结果确定标准中测试方法的可行性，在积累了充分试验数据的基础上，完成了标准征求意见稿和编制说明。

2.3 解决的主要问题

本标准围绕 PTR-TOF-MS 仪器制定一套性能测试方法。仪器性能指标主要包括质量范围、质量分辨力、质量准确性、质量稳定性、线性范围、检测限、重复性、试剂离子纯度等。

该标准制定完成之后，可以对 PTR-TOF-MS 仪器的性能测试提供规范的方法，推动仪器开发应用。

3 主要试验（或验证）情况分析

为了验证本标准所规定的测试项目和测试方法的可操作性和适用性，编制组选择成都艾立本科技有限公司、杭州谱育科技发展有限公司、北京雪迪龙科技股份有限公司所生产的 PTR-TOF-MS 进行验证，验证结果表明，本标准规定的测试项目和测试方法具有可操作性和适用性。

实验验证结论汇总如下，部分原始记录见附件 1。

a) 质量范围

型号	编号	质量范围
PTR-TOF-MS 6000	2024-01-0002	19 u~ 700 u
TRACE 8000	881P232000X	19 u~ 700 u
PTR-TOF 4000c	2800	14 u~ 700 u

b) 质量分辨力

型号	编号	质量分辨力
PTR-TOF-MS 6000	2024-01-0002	5387
TRACE 8000	881P232000X	4299
PTR-TOF 4000c	2800	4473

c) 质量准确性

型号	编号	质量准确性
PTR-TOF-MS 6000	2024-01-0002	0.000 u
TRACE 8000	881P232000X	-0.0064 u
PTR-TOF 4000c	2800	-0.0009 u

d) 质量稳定性

型号	编号	质量稳定性
PTR-TOF-MS 6000	2024-01-0002	-0.002 u
TRACE 8000	881P232000X	0.0267 u
PTR-TOF 4000c	2800	0.0009 u

e) 线性范围

型号	编号	线性范围
PTR-TOF-MS 6000	2024-01-0002	400
TRACE 8000	881P232000X	1000
PTR-TOF 4000c	2800	500

f) 检测限

型号	编号	检测限
PTR-TOF-MS 6000	2024-01-0002	3.1 pmol/mol
TRACE 8000	881P232000X	96 pmol/mol
PTR-TOF 4000c	2800	57.2 pmol/mol

g) 重复性

型号	编号	重复性
PTR-TOF-MS 6000	2024-01-0002	0.4%
TRACE 8000	881P232000X	4.81%
PTR-TOF 4000c	2800	0.71%

h) 试剂离子纯度

型号	编号	试剂离子纯度
PTR-TOF-MS 6000	2024-01-0002	0.50%
TRACE 8000	881P232000X	5.2%
PTR-TOF 4000c	2800	4.81%

4 标准中涉及的专利

本标准未涉及到专利内容。

5 预期达到的社会效益

质子转移反应飞行时间质谱仪（PTR-TOF-MS）是一种快速高灵敏分析仪器，可在数秒内对 ppt 量级的挥发性有机物（VOCs）等化合物进行定性定量分析，具有响应速度快、灵敏度高和检出限低、可实时在线监测等显著优势。

随着我国对生态环境日益关注，挥发性有机物（VOCs）成为十四五期间重点监测和减排的污染物种之一。近几年来，国家和各地方政府都将“VOCs 走航监测”作为挥发性有机物（VOCs）污染问题排查的重要技术和监察手段。质子转移反应飞行时间质谱仪（PTR-TOF-MS）具有灵敏度高、选择性好、可在线分析监测等显著优势，非常适用于该类监测。

目前质子转移反应飞行时间质谱仪（PTR-TOF-MS）在环境监测、临床医学、原产地判别、食品检验等领域都有着广泛应用，该标准制定完成后，能够规范对 PTR-TOF-MS 的性能测试方法，促进行业的发展，社会效益显著。

6 采用国际标准和国外先进标准情况

本标准未采用国际标准或国外先进标准。

7 与现行有关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准严格按照GB/T 1.1-2020给出的规则起草，相关测试项目及测试方法符合我国现行相关法律、法规、规章及相关标准要求，与国内现有相关标准方法不冲突。

8 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准的相关测试项目及测试方法参考了我国现行相关标准，满足国内当前

和今后一段时间内的需要，没有重大分歧意见。

9 标准性质的建议说明

本标准属性定义为推荐性标准。

10 贯彻标准的要求和措施建议（包括组织措施、技术措施、过渡方法、实施日期等）

建议在本标准正式实施时保证文本的充足供应，让相关行业的使用者及时得到文本，这是保证新标准贯彻实施的基础。并对标准的使用对象重点地进行培训和宣传。

11 废止现行相关标准的建议

无。

12 其他应予说明的事项

无。

附件 1

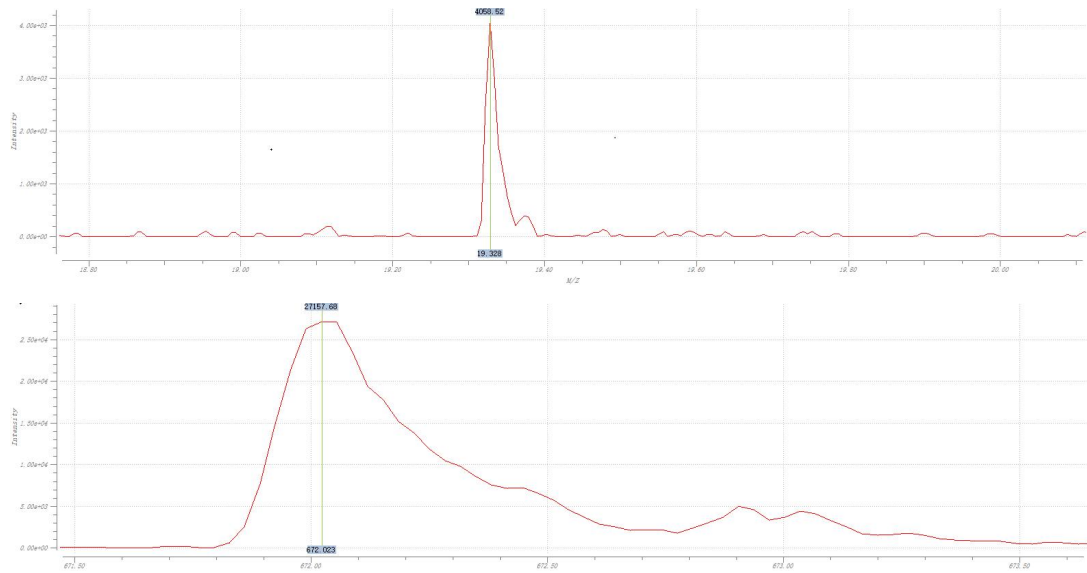
质子转移反应飞行时间质谱仪性能测试原始记录

仪 器 名 称	质子转移反应飞行时间质谱仪
仪 器 型 号	PTR-TOF MS 6000
制 造 单 位	成都艾立本科技有限公司
出 厂 编 号	2024-01-0002
环 境 条 件	地点： 成都艾立本科技有限公司 温度： （22.2~23.0） ℃ 相对湿度 （50~60） %

1.质量范围

质谱仪（质量范围：19 u~700 u）按操作说明运行，使用 H₂O 作为反应试剂。待质谱仪稳定后，对 全氟三丁胺 进行测试，获得并记录质谱图。在质谱图中可观察到 H₃O⁺ 的峰和 N(C₄F₉)₃H⁺ 的峰。

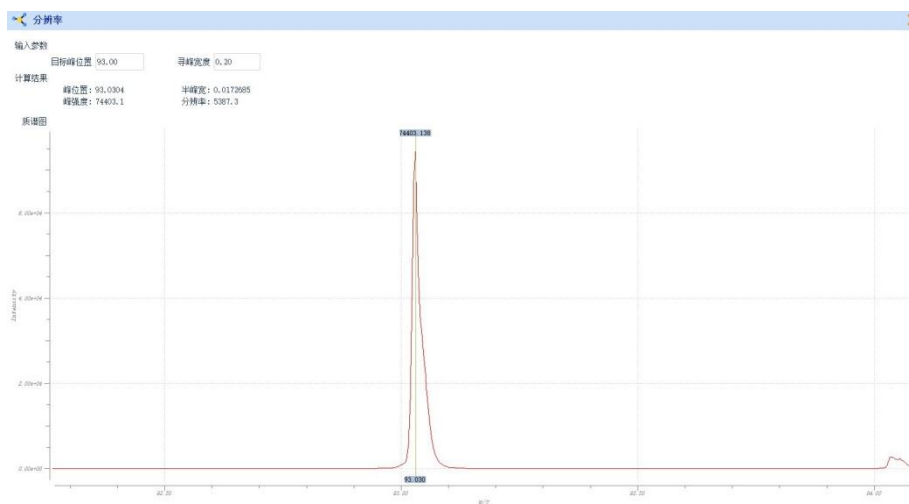
附质谱图：



2.质量分辨率

<i>M</i>	<i>W</i> _{1/2}	<i>R</i>
93.068 u	0.017 u	5387

附质谱图：



3.质量准确性

M_i	$\overline{M}$	M_0	D_A
93.068 u	93.070 u	93.070 u	0.000 u
93.068 u			
93.074 u			

4.质量稳定性

M_i	M_0	D_{si}
93.068 u	93.070 u	-0.002 u
93.068 u	93.070 u	-0.002 u
93.068 u	93.070 u	-0.002 u
93.068 u	93.070 u	-0.002 u
93.068 u	93.070 u	-0.002 u
93.068 u	93.070 u	-0.002 u
93.068 u	93.070 u	-0.002 u
93.068 u	93.070 u	-0.002 u

5.检测限

甲苯气体标准物质浓度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度			平均值	斜率
1nmol/mol	12382	12517	12409	12436.0	1638.9
5 nmol/mol	20612	20612	20612	20612.0	
10 nmol/mol	30031	30088	30925	30348.0	
20 nmol/mol	48015	48193	49650	48619.3	
50 nmol/mol	95080	93706	92041	93609.0	

高纯氮气 C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度				标准偏差	检测限
11.665	11.000	9.000	12.450	1.658	3.1 pmol/mol
10.000	10.000	13.000	9.000		
9.555	9.000	7.555	/		

6.线性范围

甲苯气体标准物质浓度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度			相关系数	线性范围
0.5 nmol/mol	10988	11161	11342	r=0.995	400
1nmol/mol	12382	12517	12409		
5 nmol/mol	20612	20612	20612		
10 nmol/mol	30031	30088	30925		
20 nmol/mol	48015	48193	49650		
50 nmol/mol	92041	93706	95080		
100 nmol/mol	167827	161952	161208		
200 nmol/mol	264734	264749	277323		

7.重复性

甲苯气体标准物质浓度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度				平均值	标准偏差	相对标准偏差
100 nmol/mol	168631	166573	166738	167401	167286.6	751.156	0.4%
	167227	167827	166609	/			

8. 试剂离子纯度

C ₇ H ₈ ⁺ 质谱峰的信号强度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰的信号强度	试剂离子纯度
808.564	161208.048	0.50%

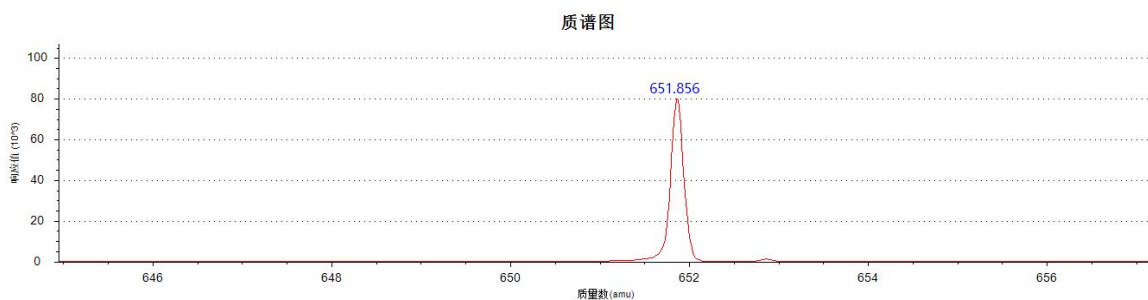
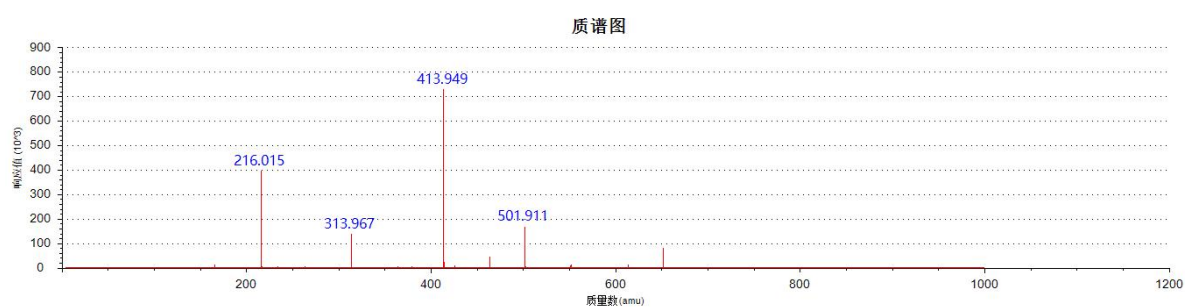
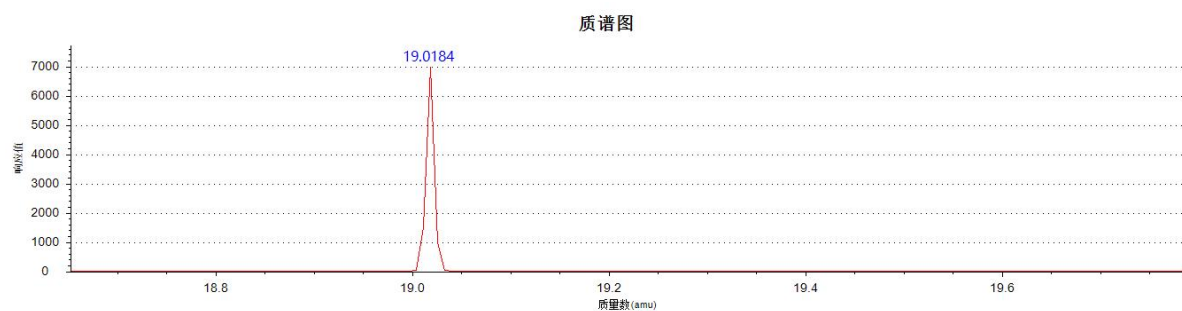
质子转移反应飞行时间质谱仪性能测试原始记录

仪 器 名 称	质子转移反应飞行时间质谱仪
仪 器 型 号	TRACE 8000
制 造 单 位	杭州谱育科技发展有限公司
出 厂 编 号	881P232000X
环 境 条 件	地点： 杭州谱育科技发展有限公司实验室内 温度： 22 °C 相对湿度 25 %

1. 质量范围

质谱仪（质量范围：19 u~ 700 u）按操作说明运行，使用 H_2O 作为反应试剂。待质谱仪稳定后，对浓度为 100 nmol/mol 的 全氟三丁胺 进行测试，获得并记录质谱图。在质谱图中可观察到 H_3O^+ 的峰和 $\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9)_2\text{C}_4\text{F}_8^+$ 的峰。

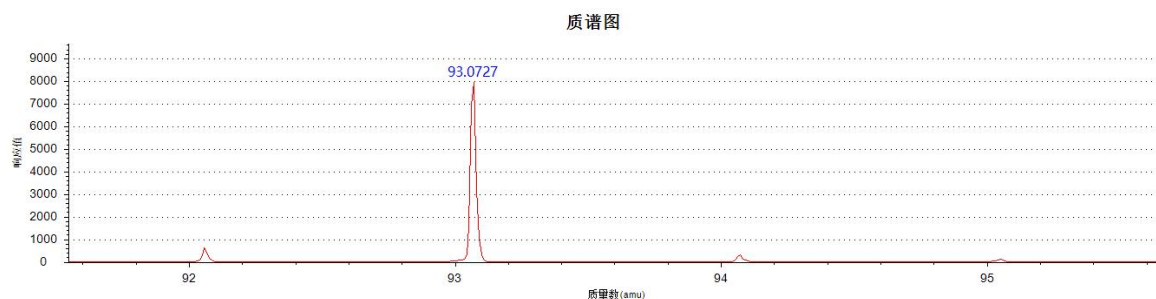
附质谱图：



2.质量分辨率

M	$W_{1/2}$	R
93.0727 u	0.0216 u	4299

附质谱图：



3.质量准确性

M_i	$\overline{M}$	M_0	D_A
93.0768 u	93.0768 u	93.0704 u	-0.0064 u
93.0768 u			
93.0768 u			

4.质量稳定性

M_i	M_0	D_{si}
93.0701 u	93.0704 u	-0.0003 u
93.0880 u	93.0704 u	0.0176 u
93.0929 u	93.0704 u	0.0225 u
93.0962 u	93.0704 u	0.0258 u
93.0971 u	93.0704 u	0.0267 u
93.0924 u	93.0704 u	0.0220 u
93.0843 u	93.0704 u	0.0139 u
93.0748 u	93.0704 u	0.0044 u

5.检测限

甲苯气体标准物质浓度	$C_7H_9^+$ 质谱峰信号强度			平均值	斜率
1 nmol/mol	158	149	153	153	241
5 nmol/mol	1203	1153	1126	1161	
10 nmol/mol	2245	2075	2148	2156	
20 nmol/mol	4593	4465	4696	4584	
50 nmol/mol	12069	11863	12264	12065	

高纯氮气 C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度				标准偏差	检测限
33	39	48	30	7.721	0.096 nmol/mol
52	46	41	56		
45	43	48			

6.线性范围

甲苯气体标准物质浓度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度			相关系数	线性范围
1 nmol/mol	145	152	126	0.996	1000
50 nmol/mol	12108	12136	10119		
100 nmol/mol	22754	25519	25367		
200 nmol/mol	49862	51953	48165		
300nmol/mol	68152	67942	70994		
1000nmol/mol	185143	182615	181598		

7.重复性

甲苯气体标准物质浓度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度				平均值	相对标准偏差
100 nmol/mol	24082	24064	23453	22936	22853	4.81%
	21163	22043	22231			

8. 试剂离子纯度

C ₇ H ₈ ⁺ 质谱峰的信号强度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰的信号强度	试剂离子纯度
1181	22718	5.2%

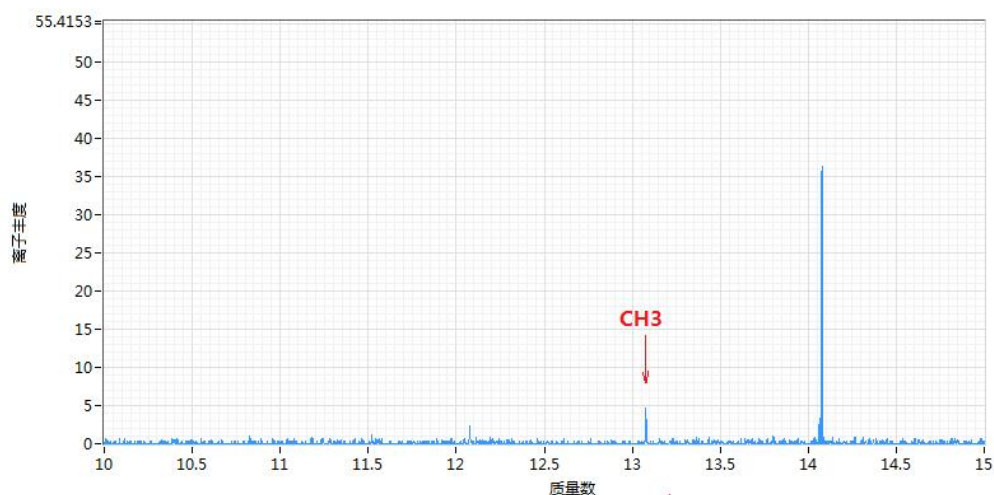
质子转移反应飞行时间质谱仪性能测试原始记录

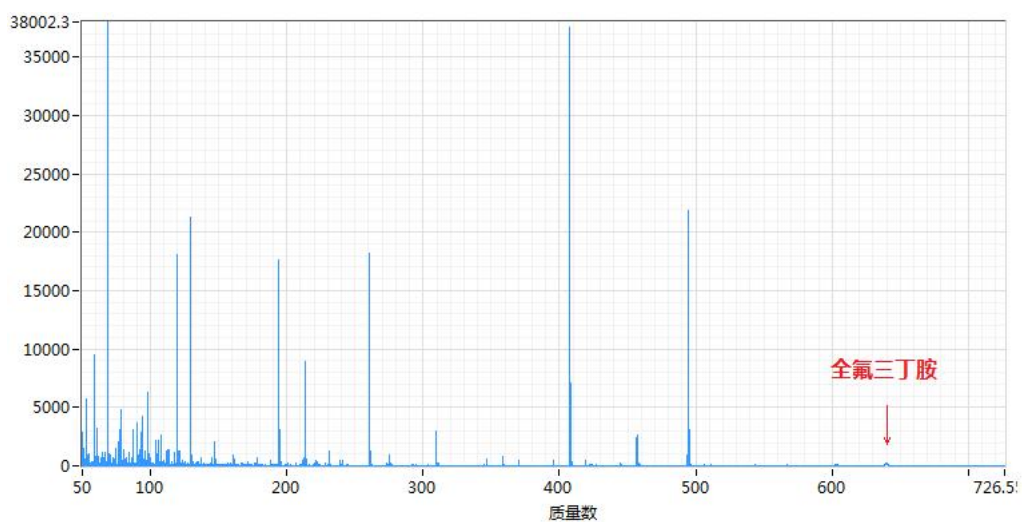
仪 器 名 称	质子转移反应飞行时间质谱仪
仪 器 型 号	PTR-TOF 4000c
制 造 单 位	北京雪迪龙科技股份有限公司
出 厂 编 号	2800
环 境 条 件	地点： 研发中心质谱室 温度： 21 °C 相对湿度 30 %

1. 质量范围

质谱仪（质量范围： 14 u~ 700 u）按操作说明运行，使用 H₂O 作为反应试剂。待质谱仪稳定后，对浓度为 1ppm 的 全氟三丁胺 进行测试，获得并记录质谱图。在质谱图中可观察到 质荷比为 13.0078amu 的峰和 质荷比为 651.88amu 的峰。

附质谱图：

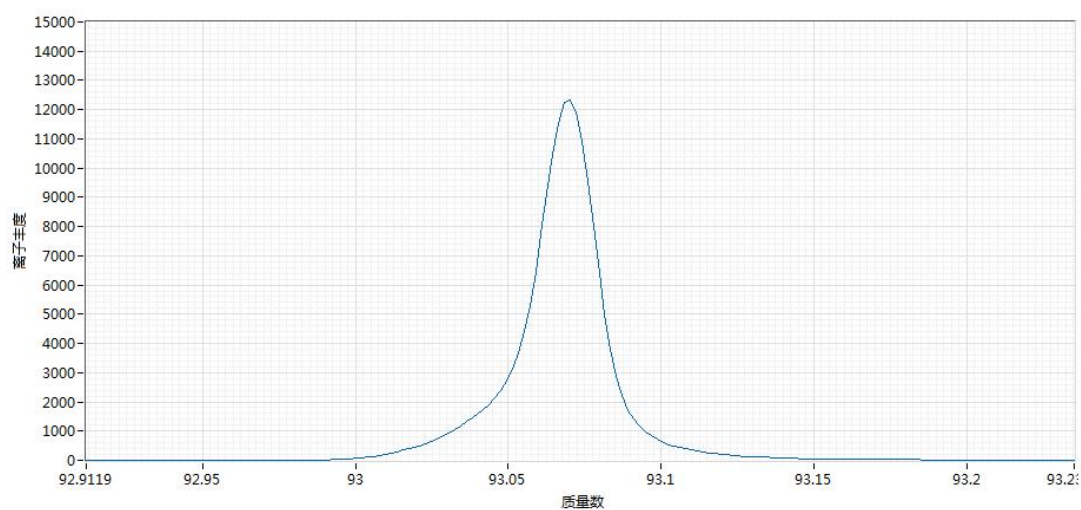




2. 质量分辨率

M	$W_{1/2}$	R
93.0703 u	0.0208 u	4473.33

附质谱图：



3. 质量准确性

M_i	$\overline{M}$	M_0	D_A
93.0698 u	93.0695 u	93.0704 u	-0.0009 u
93.0694 u			
93.0692 u			

4. 质量稳定性

M_i	M_0	D_{si}
93.0701 u	93.0704 u	-0.0003 u
93.0708 u	93.0704 u	0.0004 u

93.0705 u	93.0704 u	0.0001 u
93.0707 u	93.0704 u	0.0003 u
93.0711 u	93.0704 u	0.0007 u
93.0704 u	93.0704 u	0 u
93.0713 u	93.0704 u	0.0009 u
93.0702 u	93.0704 u	-0.0002 u

5.检测限

甲苯气体标准物质浓度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度			平均值	斜率
2ppb	5733	5763	5789	5762	1949
10ppb	25457	24268	23883	24536	
20ppb	45393	43360	43392	44048	
40ppb	88056	83461	83333	84950	
100ppb	204417	194968	195476	198287	

高纯氮气 C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度				标准偏差	检测限
984	980	908	923	37.18	0.0572ppb
919	882	917	874		
909	955	887			

6.线性范围

低浓度（0-100ppb）

甲苯气体标准物质浓度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度			相关系数	线性范围
0.2ppb	3170	3297	3259	0.9995	500
5 ppb	10594	10417	10418		
10 ppb	18982	18902	19086		
20 ppb	37537	37122	37447		
50 ppb	99035	98776	99486		
100 ppb	200081	197446	197593		

高浓度（0-5ppm）

甲苯气体标准物质浓度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度			相关系数	线性范围
0.01ppm	1829	1652	1801	0.9955	500
0.1 ppm	15477	15657	15799		
0.2 ppm	33691	33700	33948		
1 ppm	169096	168828	169338		

2 ppm	320827	320560	319883		
5 ppm	661205	659980	660196		

7.重复性

甲苯气体标准物质浓度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰信号强度				平均值	相对标准偏差
100 ppb	184765	186226	186668	188071	186984	0.71%
	186820	187512	188826			

8. 试剂离子纯度

C ₇ H ₈ ⁺ 质谱峰的信号强度	C ₇ H ₉ ⁺ 质谱峰的信号强度	试剂离子纯度
8881	184607	4.81%

