



# 中华人民共和国国家计量技术规范

JJF ××××-××××

## 环境空气挥发性有机物质子转移反应 质谱监测仪校准规范

Calibration Specification of Proton-transfer-reaction Mass Spectrometer  
Monitor for Ambient Air Volatile Organic Compounds

(征求意见稿)

××××-××-××发布

××××-××-××实施

国家市场监督管理总局发布

---

环境空气挥发性有机物质子  
转移反应质谱监测仪校准规范

JJF××××-××××

Calibration Specification of Proton-transfer-reaction

Mass Spectrometer Monitor for Ambient Air Volatile Organic Compounds

---

归口单位：全国生态环境监管专用计量测试技术委员会

主要起草单位：中国环境监测总站

中国计量科学研究院

中国科学院合肥物质科学研究院

北京雪迪龙科技股份有限公司

参加起草单位：

本规范委托全国生态环境监管专用计量测试技术委员会负责解释

**本规范主要起草人：**

师耀龙（中国环境监测总站）

毕 哲（中国计量科学研究院）

沈成银（中国科学院合肥物质科学研究院）

魏 文（北京雪迪龙科技股份有限公司）

**参加起草人：**

# 目 录

1 范围.....	1
2 术语.....	1
3 概述.....	1
4 计量特性.....	2
5 校准条件.....	2
6 校准项目和校准方法.....	3
6.1 质量分辨率.....	3
6.2 质量准确性.....	3
6.3 质量稳定性.....	3
6.4 信噪比.....	4
6.5 浓度示值误差.....	4
6.6 浓度示值重复性.....	4
6.7 浓度示值稳定性.....	5
7 校准结果表达.....	5
8 复校时间间隔.....	6
附录 A.....	7
附录 B.....	11
附录 C.....	13

## 引言

JJF 1071《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1059.1《测量不确定度评定与表示》和JJF 1001《通用计量术语及定义》等共同构成支撑本规范的基础性系列标准。

本规范的校准方法和技术指标主要参考了 JJF 1164-2018《气相色谱-质谱联用仪校准规范》、JJF1528-2015《飞行时间质谱仪校准规范》、T/CIMA 0019-2019《质子转移反应质谱仪》、DB31/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》等标准中内容。

本规范为首次发布。

# 环境空气挥发性有机物质子转移反应质谱监测仪校准规范

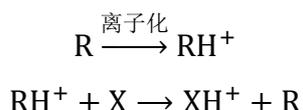
## 1 范围

本规范适用于环境空气、工业园区挥发性有机物质子转移反应质谱监测仪的实验室校准和现场校准。环境空气挥发性有机物测量范围为（0~10）nmol/mol，工业园区测量范围为（0~200）nmol/mol，其它测量范围的环境空气挥发性有机物质子转移反应质谱监测仪可参照本规范。

## 2 术语

### 2.1 质子转移反应离子化 proton transfer reactionization

反应试剂（R）在质子化离子发生器内生成质子化离子（RH<sup>+</sup>），RH<sup>+</sup>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<sup>+</sup>）。反应式为：



反应试剂通常使用 H<sub>2</sub>O,也可以使用丙酮、乙醇等。

### 2.2 走航监测 cruise monitoring

利用车载式快速监测设备在行进中连续自动监测，结合定点监测，对污染物进行定性定量分析，并基于地理信息显示沿行进路线污染物空间连续分布。

## 3 概述

环境空气挥发性有机物质子转移反应质谱监测仪（以下简称监测仪）是基于质子转移反应离子化质谱技术用于环境空气中挥发性有机物测量的监测设备。主要适用于环境空气挥发性有机物的园区监测预警、走航监测与高时空分辨率 VOCs/臭氧来源解析等。监测仪由采样单元、离子源、质量分析器、真空系统、数据采集及处理单元和质控单元组成。监测仪结构见图 1。

监测仪的工作原理为：采样单元采集到的样品进入到离子源，离子源用于产生水合氢离子或其他试剂离子，并电离待测物质形成质子化离子，质量分析器用于实现质子化离子的定性定量分析，数据采集及处理单元将测量结果进行分析、计算、存储和传输，真空系统用于建立和维持质谱仪运行所需的真空条件，质控单元用于配合仪器完成校准

和质控工作。按质量分析器的不同，可分为质子转移反应飞行时间质谱监测仪（PTR-TOFMS），质子转移反应四级杆质谱监测仪（PTR-QMS）等。

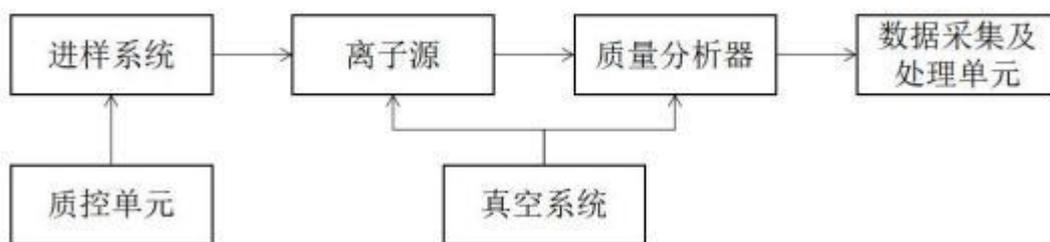


图1 质子转移反应质谱监测仪结构示意图

#### 4 计量特性

监测仪的计量特性见表1。

表1 监测仪计量特性

计量特性	PTR-TOFMS	PTR-QMS
质量分辨率	>3000	>100
质量准确性	$\pm 0.01u$	$\pm 0.1u$
质量稳定性	$\pm 0.05u(4h)$	$\pm 0.2u(4h)$
信噪比	$\geq 50:1$	
浓度示值误差	$\leq 10nmol/mol, \pm 20\%$ $> 10nmol/mol, \pm 15\%$	
浓度示值重复性	$\leq 5.0\%$	
浓度示值稳定性	$\leq 10\% (4h)$	

#### 5 校准条件

##### 5.1 环境条件

5.1.1 环境温度：（10~35）℃；

5.1.2 相对湿度： $\leq 85\%$ ；

5.1.3 大气压：（80~106）kPa；

5.1.4 供电电压：（220 $\pm$ 22）V AC，供电频率（50 $\pm$ 1）Hz。

##### 5.2 测量标准及其他设备

5.2.1 气体标准质：氮气中异戊二烯、甲苯、乙醛、丙酮、乙酸乙酯等挥发性有机物气体有证标准物质（ $U_{\text{rel}} \leq 5\%$ ， $k=2$ ），并在有效期内使用。稀释后的工作标气浓度  $U_{\text{rel}} \leq 6\%$ （ $k=2$ ）。

5.2.2 零空气、高纯氮气或合成空气：用于动态稀释气体标准物质至校准所需浓度。零空气由零气发生器产生。高纯氮气纯度应优于 99.999%，组成合成空气的高纯氮气与氧气纯度均应优于 99.999%，并通过除烃管进一步去除其中的碳氢化合物。

5.2.3 气体动态稀释仪：稀释比的最大稀释倍数应不小于 1000 倍。

## 6 校准项目和校准方法

### 6.1 质量分辨率

按操作说明运行监测仪，待稳定后，通入浓度约为默认范围 20% 的甲苯标准气体进样测试，设定测试时间 1min。测量  $\text{C}_7\text{H}_9^+$  质谱峰 50% 峰高处的峰宽  $W_{1/2}$ 。按公式（1）计算质量分辨率。

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

式中：

$R$ ——质量分辨率，单峰法计算，无量纲；

$M$ —— $\text{C}_7\text{H}_9^+$  质谱峰对应的质荷比， $u$ ；

$W_{1/2}$ —— $\text{C}_7\text{H}_9^+$  质谱峰 50% 峰高处的峰宽， $u$ 。

### 6.2 质量准确性

通入浓度约为默认范围 20% 的甲苯标准气体进样测试，设定测试时间 1min，记录  $\text{C}_7\text{H}_9^+$  质谱峰质荷比的实际测量值，PTR-TOFMS 保留小数点后 3 位，PTR-QMS 保留小数点后 1 位，重复测试 3 次。按公式（2）计算质量准确性。

$$D_A = \bar{M} - M_S \quad (2)$$

式中：

$D_A$ ——质量准确性， $u$ ；

$\bar{M}$ —— $\text{C}_7\text{H}_9^+$  质谱峰质荷比平均值， $u$ ；

$M_S$ —— $\text{C}_7\text{H}_9^+$  理论质荷比， $u$ 。

### 6.3 质量稳定性

通入浓度约为默认范围 20% 的甲苯标准气体进样测试，设定测试时间 1min，记录每次  $C_7H_9^+$  质谱峰质荷比的实际测量值，PTR-TOFMS 保留小数点后 3 位，PTR-QMS 保留小数点后 1 位。每 30min 测量一次，连续测试 4h，按公式 (3) 计算质量稳定性。

$$D_s = M_{\max} - M_{\min} \quad (3)$$

式中：

$D_s$  —— 质量稳定性，u；

$M_{\max}$  ——  $C_7H_9^+$  质谱峰荷质比测量最大值，u；

$M_{\min}$  ——  $C_7H_9^+$  质谱峰荷质比测量最小值，u；

#### 6.4 信噪比

通入浓度约为默认范围 20% 的甲苯标准气体进样测试，设定测试时间 1min，记录特征峰高和基线噪声，噪声选取特征离子峰前后不含质谱峰且宽度不小于 0.5u 的基线噪声最大值，根据公式 (4) 计算信噪比。

$$\beta = H_{m/z} / H_N \quad (4)$$

式中：

$\beta$  —— 信噪比；

$H_{m/z}$  —— 特征峰高；

$H_N$  —— 基线噪声最大值。

#### 6.5 浓度示值误差

依次通入浓度约为默认范围 20%、50%、80% 的异戊二烯、甲苯、乙醛、丙酮、乙酸乙酯的标准气体，设定测试时间 1min，记录仪器示值，每个浓度点重复测量 6 次，按式 (5) 计算各校准点浓度示值误差。

$$C_A = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (5)$$

式中：

$C_A$  —— 浓度示值误差，%；

$\bar{C}$  —— 标准气体浓度值，nmol/mol；

$C_s$  —— 6 次示值的算术平均值，nmol/mol。

#### 6.6 浓度示值重复性

测量方法同 6.5，按照公式 (6) 计算浓度示值重复性。

$$S_r = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n-1}} \times 100\% \quad (6)$$

式中：

$S_r$ ——浓度示值重复性，%。

$C_i$ ——第*i*次浓度示值，nmol/mol；

$\bar{C}$ ——连续多次浓度示值的平均值，nmol/mol；

## 6.7 浓度示值稳定性

通入浓度约为默认范围 20%的甲苯标准气体进样测试，设定测试时间 1min，记录仪器示值。每 30min 测量一次，连续测试 4h，期间不进行浓度示值校准，按照公式（7）计算浓度示值稳定性。

$$C_s = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_0} \times 100\% \quad (7)$$

式中：

$C_s$ ——浓度示值稳定性，%；

$C_{\max}$ ——浓度测量最大值，nmol/mol；

$C_{\min}$ ——浓度测量最小值，nmol/mol；

$C_0$ ——浓度测量初始值，nmol/mol。

## 7 校准结果表达

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应至少包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行现场校准的地点（如果与实验室的地址不同）；
- d) 证书或报告的唯一性标识（如编号），每页及总页数的标识；
- e) 客户的名称和地址；
- f) 被校对象的描述和明确标识；
- g) 进行校准的日期，如果与校准结果的有效性和应用有关时，应说明被校对象的接收日期；
- h) 如果与校准结果的有效性和应用有关时，应对被校样品的抽样程序进行说明；
- i) 校准所依据的技术规范的标识，包括名称及代号；

- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明;
- k) 校准环境的描述;
- l) 校准结果及其测量不确定度的说明;
- m) 对校准规范偏离的说明;
- n) 校准证书签发人的签名、职务或等效标识以及签发日期;
- o) 校准结果仅对被校对象有效的声明;
- p) 未经实验室书面批准, 不得部分复制证书或报告的声明。

## 8 复校时间间隔

送检单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔, 建议复校时间间隔一般不超过 1 年, 如果监测仪经维修、更换重要部件或对监测仪性能有怀疑时, 应重新校准。

## 附录 A

### 浓度示值误差的测量不确定度评定示例

#### A.1 概述

A.1.1 环境条件：符合本校准规范规定的环境条件。

A.1.2 测量标准：氮气中异戊二烯、甲苯、乙醛、丙酮、乙酸乙酯标准气体，相对扩展不确定度  $U_{rel}=5\%$ ， $k=2$ 。

A.1.3 被校系统：质子转移反应质谱监测仪。环境空气默认测量范围（0-10）nmol/mol，工业园区默认测量范围是（0-200）nmol/mol。

A.1.4 测量方法：监测仪运行稳定后，沿采样管路依次通入浓度约为默认范围 20%、50%、80% 的异戊二烯、甲苯、乙醛、丙酮、乙酸乙酯的标准气体。测试时间 1min，记录质谱图。待浓度示值稳定后，记录仪器示值，每个浓度点重复测量 6 次，计算各校准点浓度示值误差。

#### A.2 测量模型

示值误差测量模型为公式（A.1）

$$\Delta c = \bar{c} - c_s \quad (\text{A.1})$$

式中：

$\Delta c$  — 浓度示值误差；

$\bar{c}$  — 6 次示值的算术平均值；

$c_s$  — 标准气体浓度值。

#### A.3 测量不确定度来源

A.3.1 标准气体引入的不确定度。

A.3.2 环境条件、人员操作、流量控制、被校仪器等各种随机因素引入的不确定度，体现为测量重复性引入的不确定度。

#### A.4 标准不确定度评定

A.4.1 标准气体的定值引入的标准不确定度  $u(c_s)$

标准气体相对扩展不确定度为 6%，包含因子  $k=2$ 。则标准气体定值引入的标准不确定度为：

$$u(c_s) = \frac{c_s \times 6\%}{2} \quad (\text{A.2})$$

在各校准点，标准气体引入的标准不确定度  $u(c_s)$  计算结果见表 A.1。

表 A.1 各校准点标准气体的标准不确定度

测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	$u(c_s)$ nmol/mol
(0~10)	2.00	0.06
	5.00	0.15
	8.00	0.24
测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	$u(c_s)$ nmol/mol
(0~200)	40.0	1.2
	100	3.0
	160	4.8

A.4.2 测量重复性引入的标准不确定度 $u(\bar{c})$ 

通入浓度约为默认范围 20%、50%、80% 的异戊二烯、甲苯、乙醛、丙酮、乙酸乙酯的标准气体。测试时间 1min，记录质谱图。待浓度示值稳定后，记录仪器示值，每个浓度点重复测量 6 次，各校准点测量结果见表 A.2。

表 A.2 各校准点重复性测量结果

测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	仪器示值 nmol/mol					
		1	2	3	4	5	6
(0~10)	2.00	1.88	1.79	1.85	1.86	2.13	2.35
	5.00	4.49	5.04	4.87	5.04	5.36	4.99
	8.00	8.38	7.69	7.17	7.67	8.66	8.19
测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	仪器示值 nmol/mol					
(0~200)	40.0	31.77	33.44	34.92	33.09	35.16	32.53
	100	96.64	102.10	96.47	105.35	105.30	99.31
	160	179.77	181.06	178.59	176.38	177.91	178.66

各校准点式 (A.3) 计算实验标准偏差  $s$ ，相应的标准不确定度按式 (A.4) 计算。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (c_i - \bar{c})^2}{10 - 1}} \quad (\text{A.3})$$

$$u(\bar{c}) = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{s}{\sqrt{6}} \quad (\text{A.4})$$

本规范规定，每个校准点重复测量 6 次，取 6 次示值的算术平均值作为仪器示值，故  $n=6$ 。

各校准点的标准偏差  $s$  与标准不确定度  $u(\bar{c})$  的计算结果见表 A.3。

表 A.3 各校准点的标准偏差与标准不确定度

测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	标准偏差s nmol/mol	标准不确定度 $u(\bar{c})$ nmol/mol
(0~10)	2.00	0.06	0.09
	5.00	0.15	0.12
	8.00	0.24	0.22
测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	标准偏差s nmol/mol	标准不确定度 $u(\bar{c})$ nmol/mol
(0~200)	40.0	1.33	0.54
	100	4.02	1.64
	160	1.60	0.65

## A.5 合成标准不确定度 1.60

## A.5.1 标准不确定度汇总表

各标准不确定度分量汇总见表 A.4。

表 A.4 标准不确定度分量汇总表

测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	标准气体定值引入的标准不 确定度 $u(c_s)$ nmol/mol	测量重复性引入的标准不确 定度 $u(\bar{c})$ nmol/mol
(0~10)	2.00	0.015	0.09
	5.00	0.030	0.12
	8.00	0.060	0.22
测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	标准气体定值引入的标准不 确定度 $u(c_s)$ nmol/mol	测量重复性引入的标准不确 定度 $u(\bar{c})$ nmol/mol
(0~200)	40.0	1.2	0.54
	100	3.0	1.64
	160	4.8	0.65

## A.5.2 合成标准不确定度的计算

计算公式：

$$u_c^2(\Delta c) = \left(\frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}}\right)^2 u^2(\bar{c}) + \left(\frac{\partial \Delta c}{\partial c_s}\right)^2 u^2(c_s)$$

灵敏系数： $\frac{\partial \Delta c}{\partial \bar{c}} = 1$ ， $\frac{\partial \Delta c}{\partial c_s} = -1$ ，则：

$$u_c^2(\Delta c) = u^2(\bar{c}) + u^2(c_s) \quad (\text{A.5})$$

合成标准不确定度 $u_c(\Delta c)$ 可按式 (A.6) 计算。

$$u_c(\Delta c) = \sqrt{u^2(\bar{c}) + u^2(c_s)} \quad (\text{A.6})$$

上述计算结果见表 A.5。

表 A.5 合成标准不确定度及扩展不确定度

测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	标准不确定度 nmol/mol		合成标准不确定 度 $u_c(\Delta c)$ nmol/mol	相对标准不确定度 $u_{cr}(\Delta c)$
		$u(c_s)$	$u(\bar{c})$		
(0~10)	2.00	0.015	0.09	0.09	4.50%
	5.00	0.030	0.12	0.12	2.40%
	8.00	0.060	0.22	0.23	2.88%
测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	标准不确定度 nmol/mol		合成标准不确定 度 $u_c(\Delta c)$ nmol/mol	相对标准不确定度 $u_{cr}(\Delta c)$
		$u(c_s)$	$u(\bar{c})$		
(0~200)	40.0	1.2	0.54	1.32	3.30%
	100	3.0	1.64	3.42	3.42%
	160	4.8	0.65	4.84	3.03%

## A.6 扩展不确定度（做成相对不确定度）

取包含因子  $k=2$ ，则各校准点示值误差的扩展不确定度按式（A.7）计算，结果如表 A.7 相对扩展不确定度所示。

$$U = k \cdot u_c(\Delta c) \quad (\text{A.7})$$

表 A.7 相对扩展不确定度

测量范围 nmol/mol	标准气体浓度 nmol/mol	相对标准不确定度 $u_{cr}(\Delta c)$	相对扩展不确定度 $U_{rel}, k=2$
(0~10)	2.00	4.50%	9.0%
	5.00	2.40%	4.8%
	8.00	2.88%	5.8%
(0~200)	40.0	3.30%	6.6%
	100	3.42%	6.9%
	160	3.03%	6.1%

## 附录 B

## 校准原始记录

日期: \_\_\_\_\_ 原始记录: \_\_\_\_\_  
 仪器名称: \_\_\_\_\_ 型号: \_\_\_\_\_  
 生产厂: \_\_\_\_\_ 出厂编号: \_\_\_\_\_  
 设备编号: \_\_\_\_\_ 送检单位: \_\_\_\_\_

校准所依据/参照的技术文件(代号、名称)

JJF XXX-XXXX 环境空气挥发性有机物质子转移反应质谱连续自动监测系统校准规范

校准环境条件及地点:

温度: \_\_\_\_\_ °C 地点: \_\_\_\_\_  
 湿度: \_\_\_\_\_ %RH 其他: 大气压 \_\_\_\_\_ kPa

说明: 根据标准文件和相关技术规范的规定, 通常情况下 12 个月校准一次

所用标准器信息:

名称	测量范围	不确定度 准确度等级	证书编号	证书有效期至

1 质量分辨率:

2 质量准确性

标准气体名称: 甲苯 浓度: \_\_\_\_\_ nmol/mol

理论值/u	实测值/u			平均值/u	质量准确性/u

3 质量稳定性

标准气体名称: 甲苯 浓度: \_\_\_\_\_ nmol/mol

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	质量漂移
实测值/u									

4 信噪比

标准气体名称: 甲苯 浓度: \_\_\_\_\_ nmol/mol

名称	特征峰高	基线噪声最大值	信噪比
实测值/u			

## 5 浓度示值误差与重复性

单位 nmol/mol

标准气体名称	浓度值	1	2	3	4	5	6	平均值	示值误差 %	重复性 %
异戊二烯	20%									
	50%									
	80%									
甲苯	20%									
	50%									
	80%									
乙醛	20%									
	50%									
	80%									
丙酮	20%									
	50%									
	80%									
乙酸乙酯	20%									
	50%									
	80%									

## 6 浓度示值稳定性

标准气体名称： 甲苯

浓度： nmol/mol

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均值	稳定性%
实测值										

校准员

校准日期

核验员

核验日期

## 附录 C

证书内页格式  
校准结果

1 质量分辨率:

2 质量准确性:

3 质量稳定性:

4 信噪比:

5 浓度示值误差

标准气体名称	20%	50%	80%
异戊二烯			
甲苯			
乙醛			
丙酮			
乙酸乙酯			

6 浓度示值重复性

标准气体名称	20%	50%	80%
异戊二烯			
甲苯			
乙醛			
丙酮			
乙酸乙酯			

7 浓度示值稳定性:

以下空白