



中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1164—2006

台式气相色谱-质谱联用仪校准规范

Calibration Specification for Bench Top Gas
Chromatography-Mass Spectrometers

2006-12-08 发布

2007-03-08 实施

国家质量监督检验检疫总局 发布

台式气相色谱-质谱联用仪
校准规范

JJF 1164—2006

Calibration Specification for Bench Top Gas
Chromatography-Mass Spectrometers

本规范经国家质量监督检验检疫总局于 2006 年 12 月 8 日批准，并自 2007 年 3 月 8 日起施行。

归口单位：全国物理化学计量技术委员会

起草单位：中国计量科学研究院

本规范由全国物理化学计量技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

邵明武 (中国计量科学研究院)

陈大舟 (中国计量科学研究院)

参加起草人：

徐 蓓 (中国计量科学研究院)

徐锐锋 (中国计量科学研究院)

目 录

1 范围	(1)
2 引用文献	(1)
3 术语和计量单位	(1)
4 概述	(1)
5 计量特性	(2)
6 校准条件	(2)
6.1 实验室环境	(2)
6.2 标准物质和试剂	(2)
6.3 校准设备	(3)
7 校准项目和校准方法	(3)
7.1 外观检查	(3)
7.2 分辨力	(3)
7.3 质量范围	(3)
7.4 信噪比	(3)
7.5 质量准确性	(3)
7.6 测量重复性	(4)
7.7 气相色谱柱箱温度控制	(4)
7.8 谱库检索	(4)
8 校准结果处理	(5)
9 复校时间间隔	(5)
附录 A 校准记录格式 (供参考)	(6)
附录 B 校准证书格式 (供参考)	(8)
附录 C 气相色谱和质谱参数	(11)
附录 D 不确定度评定	(12)
附录 E 硬脂酸甲酯主要离子峰理论值	(13)
附录 F 全氟三丁胺主要离子峰值	(14)

台式气相色谱-质谱联用仪校准规范

1 范围

本规范适用于离子阱和四极杆型台式气相色谱-质谱联用仪（以下简称台式 GC-MS）的校准，其他类型台式 GC-MS 的校准可参照此规范进行。

2 引用文献

JJF 1001—1998 《通用计量术语及定义》

JJF 1059—1999 《测量不确定度评定与表示》

GB/T 15481—2000 《检测和校准实验室能力的通用要求》

GB/T 6041—2002 《质谱分析方法通则》

JJG（教委）003—1996 《有机质谱仪检定规程》

JJG 700—1999 《气相色谱仪检定规程》

OIML/TC16/SC2/R83 Gas chromatograph/mass spectrometer system for analysis of organic pollutants in water

使用本规范时，应注意使用上述引用文献的现行有效版本。

3 术语和计量单位

3.1 分辨力 (resolution)

分辨两个相邻质谱峰的能力，对于台式 GC-MS 以某离子峰峰高 50% 处的峰宽度（简称半峰宽）表示，记为 $W_{1/2}$ ，单位 u 。

3.2 基线噪声 (baseline noise)

基线峰底与峰谷之间的宽度，单位计数。

3.3 信噪比 (signal-to-noise ratio)

待测样品信号强度与基线噪声的比值，记为 S/N 。

3.4 质量色谱图 (mass chromatogram)

质谱仪在一定质量范围内自动重复扫描所获得的质谱数据，可以不同形式再现，其中以—个或多个离子强度随时间变化的谱图，称为质量色谱图。

3.5 质量准确性 (mass accuracy)

仪器测量值对理论值的偏差。

3.6 u (atomic mass unit)

原子质量单位。

4 概述

气相色谱-质谱联用仪是将气相色谱仪与质谱仪通过一定接口耦合到一起的分析仪器。样品通过气相色谱分离后的各个组分依次进入质谱检测器，组分在离子源被电离，

产生带有一定电荷、质量数不同的离子。不同离子在电场和/或磁场中的运动行为不同,采用不同质量分析器把带电离子按质荷比 (m/z) 分开,得到依质量顺序排列的质谱图。通过对质谱图的分析处理,可以得到样品的定性、定量结果。气相色谱-质谱联用仪主要包括气相色谱系统(一般不带检测器)、离子源、质量分析器、检测器、真空系统和计算机系统这几部分。

5 计量特性

台式 GC-MS 各项技术指标见表 1。

表 1 台式 GC-MS 主要技术指标

技术指标		要 求
质量范围		不低于 600 u
质量准确性**		± 0.3 u
分辨力 (R)**		$W_{1/2} < 1$ u
信噪比**	EI	100 pg 八氟萘, m/z 272 处 $S/N \geq 10:1$ (峰峰值)
	正 CI	10.0 ng 苯甲酮, m/z 183 处 $S/N \geq 10:1$ (峰峰值)
	负 CI	100 pg 八氟萘, m/z 272 处 $S/N \geq 100:1$ (峰峰值)
测量重复性*		$RSD \leq 10\%$
谱库检索		10 ng 硬脂酸甲酯, 相似度 $\geq 75\%$
气相色谱柱箱温度控制		柱箱温度稳定性 (10 min) 优于 0.5% 程序升温重复性优于 2%
注: 1 标**的为必须校准的项目;		
2 用于定性测试时, 标*的可不做, 用于定量测试时, 标*的必须做, 但可使用客户自己的工作标准溶液, 指标也可根据用户使用要求而定;		
3 本技术指标仅供参考, 不作为合格性判断依据。		

6 校准条件

6.1 实验室环境

6.1.1 仪器室内不得有强烈的机械振动和电磁干扰, 不得存放与实验无关的易燃、易爆和强腐蚀性气体或试剂。

6.1.2 实验室温度: (15~27)℃。

6.1.3 相对湿度: $\leq 75\%$ 。

6.2 标准物质和试剂

- 6.2.1 八氟萘-异辛烷溶液标准物质：100 pg/ μ L；
 6.2.2 苯甲酮-异辛烷溶液标准物质：10.0 ng/ μ L；
 6.2.3 六氯苯-异辛烷溶液标准物质：10.0 ng/ μ L；
 6.2.4 硬脂酸甲酯-异辛烷测试溶液：10.0 ng/ μ L；
 6.2.5 异辛烷或正己烷：液相色谱级或同等级别。

6.3 校准设备

- 6.3.1 微量注射器：10 μ L；
 6.3.2 气相色谱仪检定专用测量仪。

7 校准项目和校准方法

7.1 外观检查

仪器不能有影响校准的外观缺陷，按键开关、调节旋钮等各部件工作正常。

7.2 分辨力

仪器稳定后，执行 Autotune 命令进行自动调谐，直到调谐通过，打印调谐报告，得到半峰宽 $W_{1/2}$ 。

注：

- 1 调谐通常使用的样品为全氟三丁胺 (FC-43)；
- 2 也可采用手动调谐；
- 3 对于不能打印调谐报告的仪器，可以根据调谐结果测量并计算半峰宽 $W_{1/2}$ 。

7.3 质量范围

以全氟三丁胺为调谐样品进行调谐，质量数设定达到 600 以上，观察是否出现质量数 600 以上（含 600）的质谱峰。

7.4 信噪比

7.4.1 EI 源

仪器调谐通过后，参照附录 C 条件，注入 100 pg/ μ L 的八氟萘-异辛烷溶液 1.0 μ L，提取 $m/z = 272$ 离子，再现质量色谱图，根据公式 (1) 计算 S/N 。

$$S/N = H_{272}/H_{\text{噪声}} \quad (1)$$

式中： H_{272} ——提取离子 (m/z) 的峰高；

$H_{\text{噪声}}$ ——基线噪声。

7.4.2 正 CI 源

参照 7.4.1 条件，注入 10.0 ng/ μ L 的苯甲酮-异辛烷溶液 1.0 μ L，提取 $m/z = 183$ 离子，再现质量色谱图，根据公式 (1) 计算 S/N 。

7.4.3 负 CI 源

参照 7.4.1 条件，注入 100 pg/ μ L 的八氟萘-异辛烷溶液 1.0 μ L，提取 $m/z = 272$ 离子，再现质量色谱图，根据公式 (1) 计算 S/N 。

7.5 质量准确性

参照 7.4.1 条件，注入 10.0 ng/ μ L 的硬脂酸甲酯-异辛烷溶液 1.0 μ L，记录 74，143，199，255 和 298 等硬脂酸甲酯主要离子的实测质量数，有效数值保留到小数点后

两位，理论值见附录 E，根据公式 (2) 计算实测值与理论值之差，以此评价质量准确性。

$$\Delta M = \overline{M}_{i\text{测}} - M_{i\text{理}} \quad (2)$$

式中： $\overline{M}_{i\text{测}}$ ——第 i 个离子三次测量平均值， u ；

$M_{i\text{理}}$ ——第 i 个离子理论值， u 。

注：

- 1 以最高点及其左右两点的三次扫描所得到的质量数平均值作为实测结果；
- 2 以实测值与理论值之差绝对值最大的一个作为评价质量准确性数据。

7.6 测量重复性

参照 7.4.1 条件，前面例如 7.2 注入 1.0 μL 质量浓度为 10.0 $\text{ng}/\mu\text{L}$ 的六氯苯-异辛烷溶液，连续六次，提取六氯苯特征离子 $m/z = 284$ ，再现质量色谱图，按质量色谱峰进行面积积分，根据公式 (3) 计算 RSD：

$$\text{RSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (x_i - \bar{x})^2}{6-1}} \times \frac{1}{\bar{x}} \times 100\% \quad (3)$$

式中：RSD——相对标准偏差，%；

x_i ——六氯苯第 i 次测量峰面积；

\bar{x} ——六氯苯 6 次测量峰面积算术平均值；

i ——测量序号。

注：对于 CI 源，可采用相应的测试灵敏度的标准物质进行重复性测量。

7.7 气相色谱柱箱温度控制

7.7.1 柱箱温度稳定性

把铂电阻温度计的连线连接到数字多用表（或色谱仪检定专用测量仪）上，然后把温度计的探头固定在柱箱中部，设定柱箱温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 。加热升温，待温度稳定后，观察 10 min，每变化一个数记录一次，求出数字多用表最大值与最小值所对应的温度差值，其差值与 10 min 内温度测量的算术平均值的比值，即为柱箱温度稳定性。

7.7.2 程序升温重复性

按 7.7.1 的校准条件和方法进行程序升温重复性校准。选定初温 50 $^{\circ}\text{C}$ ，终温 200 $^{\circ}\text{C}$ 。升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 左右。待初温稳定后，开始程序升温，每分钟记录数据一次，直至终温稳定。此实验重复 2~3 次，求出相应点的最大相对偏差 (R_d)，其值应 $\leq 2\%$ ，结果按下式计算。

$$R_d = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{\bar{t}} \times 100\%$$

式中： t_{\max} ——相应点的最大温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

t_{\min} ——相应点的最小温度， $^{\circ}\text{C}$ ；

\bar{t} ——相应点的平均温度， $^{\circ}\text{C}$ 。

7.8 谱库检索

根据 7.5 质量准确性测试总离子流色谱图，得到硬脂酸甲酯质谱图，扣除本底后，

在系统提供的谱库内对硬脂酸甲酯进行检索。

8 校准结果处理

根据校准结果，发校准证书，所有校准项目及其结果均应在证书中反映。校准结果的表达按照 JJF 1071—2000 技术规范的要求，包含标题、实验室名称和地址、送校单位的名称和地址、校准日期、校准所用测量标准的溯源性及有效性说明、校准环境等方面内容。

9 复校时间间隔

台式气相色谱-质谱联用仪的复校时间间隔由用户自定，建议不超过 2 年，更换重要部件、维修或对仪器性能有怀疑时，应随时校准。

附录 A

校准记录格式 (供参考)

委托单位 _____

单位地址 _____ 联系人 _____

联系电话 _____ 校准日期 _____

仪器型号 _____ 制造厂 _____

出厂编号 _____ 设备编号 _____

大气压 _____ 环境温度 _____ 环境湿度 _____

1 外观检查 _____

2 气相色谱柱箱温度控制
柱箱温控稳定性: _____
程序升温重复性: _____

3 质量范围 _____

4 分辨率 _____

样品 _____ 质谱类型 _____ 电离方式 _____

调节方式 _____ 结果 _____

5 信噪比 _____

标准物质 _____ 质量浓度 _____ 进样量 _____ 进样方式 _____

扫描范围 _____ 电离方式 _____

提取离子 m/z : _____ S/N : _____

6 质量准确性 _____

样品 _____ 质量浓度 _____ 进样量 _____ 进样方式 _____

m/z m/z m/z m/z m/z

理论值 _____

实测值 _____

7 测量重复性

标准物质 _____ 质量浓度 _____ 进样量 _____ 进样方式 _____

面积1 _____ 2 _____ 3 _____ 4 _____

5 _____ 6 _____ RSD _____

8 谱库检索

样品 _____ 进样量 _____ 谱库名 _____

谱库检索命中次序 _____ 谱图相似度 _____

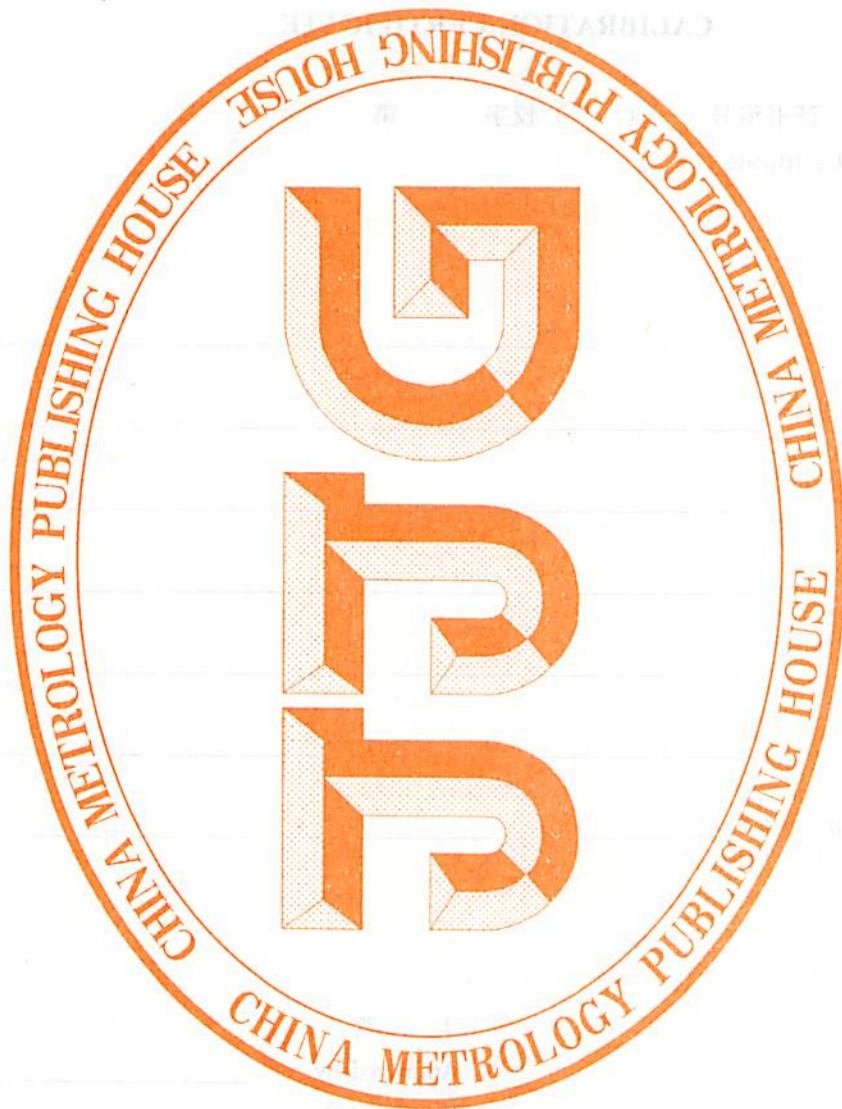
9 主要试验条件

1 页

(本条) 为附件五

为附件五

附件五



校准员 _____

核验员 _____

附录 B

校准证书格式 (供参考)

校准证书封面格式

校 准 证 书

CALIBRATION CERTIFICATE

证书编号 () 校字 第 号
Certificate No.

委托单位

Client

委托单位地址

Address

计量器具名称

Description

型号规格

Model/Type

制 造 厂

Manufacturer

编 号

Serial No

结 论

Conclusion/Opinion

主 管

Approved by

核 验 员

Inspected by

校 准 员

Calibrated by

校准日期

年 月 日

Issued date

Y M D

建议再校准日期

年 月 日

Due date

Y M D

校准证书内页格式

校准说明

DESCRIPTION OF CALIBRATION

1. ××××* 是国家质量监督检验检疫总局直属的国家法定计量检定机构, 计量授权证书号: ××××* is the statutory body of metrology authorized by AQSIQ** . The accreditation certificate No.			
2. 本证书所出具的数据均可溯源至国家或国际计量基准。 All data issued by the certificate are traceable to national or international standards of measurement.			
3. 本次校准的技术依据: Reference documents for calibration:			
4. 本次校准使用的主要计量器具: Main standards used for calibration:			
5. 校准结果的扩展不确定度:		包含因子:	
Expanded uncertainty of calibration results:		Coverage factor:	
6. 校准地点, 环境条件: Location and ambient conditions for calibration:			
地点 Location	温度 (°C) Temperature	相对湿度 (%) RH	大气压 (kPa) Atmosphere

* : 校准单位名称。

** : AQSIQ: General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China.

校准单位地址:

邮政编码:

电话、传真:


Add:

Tel and Fax:

E-mail:

校准结果

RESULTS OF CALIBRATION

证书编号 Certificate No.		原始记录编号 Record No.	
校准项目	校准结果		
1. 外观检查 2. 分辨力 3. 质量范围 4. 信噪比 5. 质量准确性 6. 测量重复性 7. 气相色谱柱箱温度控制 8. 谱库检索			

附录 C

气相色谱和质谱参数

C.1 质谱参数

EI 源:

离子化能量: 70 eV;

扫描范围: 信噪比测试, $m/z = 200 \sim 300$; 质量准确性测试, $m/z = 20 \sim 350$; 重复性测试, $m/z = 200 \sim 300$;

溶剂延迟: 3 min (或视具体情况而定);

离子源和四极杆温度根据厂家推荐值设定;

其他参数, 如电子倍增器或光电倍增器工作电压, 均以自动或手动调谐时确定的值作为校准参数。

CI 源:

反应气: 根据厂家推荐方法选择载气种类和流量;

扫描范围: 负化学源信噪比测试, $m/z = 200 \sim 300$; 正化学源信噪比测试, $m/z = 100 \sim 230$; 重复性测试, 根据测试对象确定;

溶剂延迟: 3 min (或视具体情况而定);

离子源和四极杆温度根据厂家推荐值设定;

其他参数, 如电子倍增器或光电倍增器工作电压, 均以自动或手动调谐时确定的值作为校准参数。

C.2 色谱参数 (参考条件)

色谱柱: DB-5MS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m, 或其他类似色谱柱;

进样口温度: 250 $^{\circ}$ C;

传输线温度: 250 $^{\circ}$ C;

程序升温: 八氟萘和苯甲酮, 70 $^{\circ}$ C (2 min) $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 $^{\circ}$ C (5 min);

六氯苯和硬脂酸甲酯, 150 $^{\circ}$ C $\xrightarrow{10^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 250 $^{\circ}$ C (5 min);

进样方式: 不分流进样;

进样量: 1.0 μ L;

载气: 高纯氮;

流速: 1.0 mL/min, 恒流或恒压 (无恒流控制部件)。

注: 当色谱柱不同时, 柱箱温度可作相应改变。

附录 D

不确定度评定

台式 GC-MS 校准, 在考察的各项指标中, 主要对信噪比进行不确定度评价, 不确定度主要来自:

- 1) n 次测量相对标准偏差, A 类, 记为: u_1 ;
- 2) 所采用标准物质的不确定度, B 类, 记为: u_2 。

因此, 得到合成标准不确定度 u_c :

$$u_c = \sqrt{u_1^2 + u_2^2}$$

将合成标准不确定度乘以包含因子 k ($k=2$) 得到扩展不确定度 $U_{\text{扩展}}$:

$$U_{\text{扩展}} = ku_c$$

附录 E

硬脂酸甲酯主要离子峰理论值

离子 (m/z)	理论值
74	74.04
87	87.04
129	129.09
143	143.11
199	199.17
255	255.23
267	267.27
298	298.29

全氟三丁胺主要离子峰值

质量数 (m/z)	质量数 (m/z)	质量数 (m/z)
50	131	265
69	132	314
70	145	326
76	150	352
81	164	376
93	169	414
95	176	415
100	181	426
101	214	464
112	219	502
113	220	503
114	226	614
119	264	615

中华人民共和国
国家计量技术规范
台式气相色谱-质谱联用仪校准规范
JJF 1164—2006
国家质量监督检验检疫总局发布

*

中国计量出版社出版
北京和平里西街甲2号
邮政编码 100013
电话 (010)64275360
<http://www.zgjl.com.cn>
北京市迪鑫印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行
版权所有 不得翻印

*

880 mm×1230 mm 16开本 印张1.25 字数20千字
2007年1月第1版 2007年1月第1次印刷
印数1—2 000
统一书号155026-2204 定价:20.00元