

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF 1164—2018

气相色谱-质谱联用仪校准规范

Calibration Specification for Gas Chromatography-Mass Spectrometries

2018-12-25 发布

2019-03-25 实施

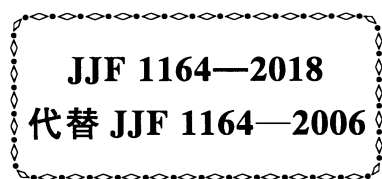
国家市场监督管理总局 发布

气相色谱-质谱联

用仪校准规范

Calibration Specification for Gas

Chromatography-Mass Spectrometries



归口单位：全国物理化学计量技术委员会

主要起草单位：中国计量科学研究院

广州计量检测技术研究院

参加起草单位：北京航天计量测试技术研究所

河南省计量科学研究院

本规范委托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）

何海红（中国计量科学研究院）

何 欣（广州计量检测技术研究院）

参加起草人：

冯志军（北京航天计量测试技术研究所）

徐锐锋（中国计量科学研究院）

赵迎晨（河南省计量科学研究院）

目 录

引言	(II)
1 范围	(1)
2 引用文件	(1)
3 术语和计量单位	(1)
4 概述	(2)
5 计量特性	(2)
6 校准条件	(3)
6.1 实验室环境	(3)
6.2 测量标准和试剂	(3)
7 校准项目和校准方法	(3)
7.1 质量范围	(3)
7.2 质量分辨力	(3)
7.3 质量准确性	(4)
7.4 信噪比	(5)
7.5 峰面积重复性	(5)
7.6 保留时间重复性	(6)
7.7 气相色谱柱箱温度控制	(6)
7.8 谱库检索	(7)
8 校准结果	(7)
9 复校时间间隔	(7)
附录 A 全氟三丁胺主要离子峰值	(8)
附录 B 硬脂酸甲酯主要离子峰理论值	(10)
附录 C GC-MS 校准原始记录格式 (供参考)	(11)
附录 D 校准证书内页格式 (供参考)	(13)
附录 E 信噪比的不确定度评定	(15)

引 言

本规范参考 GB/T 32264—2015《气相色谱-单四极质谱仪性能测定方法》、GB/T 32267—2015《分析仪器性能测定术语》，对 JJF 1164—2006《台式气相色谱-质谱联用仪校准规范》进行修订。

与 JJF 1164—2006 相比，除编辑性修改外，主要技术内容变化如下：

- 规范名称修改为“气相色谱-质谱联用仪校准规范”（见封面）；
- 适用范围增加了三重四极杆、飞行时间和静电场轨道阱型气相色谱-质谱联用仪（见第 1 章）；
- 对引用文件进行了调整（见第 2 章）；
- 术语和计量单位，修改“分辨力”为“质量分辨率”，增加“质荷比”、“多反应监测”和“选择反应监测”等术语，原子质量单位改为用 u 表示（见第 3 章）；
- 计量特性中“测量重复性”修改为“峰面积重复性”，增加“保留时间重复性”（见第 5 章中的表 1）；
- “标准物质”修改为“有证标准物质”，增加“八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯混合溶液标准物质”（见 6.2 表 2）；
- 在校准设备中，增加了容量瓶、移液器或移液管等校准设备（见 6.2.2 表 3）；
- 计量特性中删除了“外观检查”；
- 修订了“负化学电离源信噪比”的校准方法和计量特性指标（见 7.4 和第 5 章中的表 1）；
- 校准方法中将“峰面积重复性”与“信噪比”采用相同的标准物质（见 7.4 和 7.5）。

本规范的历次版本发布情况：

- JJF 1164—2006。

气相色谱-质谱联用仪校准规范

1 范围

本规范适用于实验室使用的质量分析器为离子阱、单四极杆、三重四极杆、飞行时间和静电场轨道阱型气相色谱-质谱联用仪的校准。

2 引用文件

本规范引用了下列文件：

GB/T 32264—2015 气相色谱-单四极质谱仪性能测定方法

GB/T 32267—2015 分析仪器性能测定术语

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范；凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 术语和计量单位

GB/T 32267—2015 界定的及以下术语和定义适用于本规范。

3.1 原子质量单位 atomic mass unit [GB/T 32267—2015]

核素 ^{12}C 的一个中性原子处于基态时静止质量的 $1/12$ ，记为 u 。

3.2 质量分辨率 mass resolution [GB/T 32267—2015]

质谱仪分辨两个相邻质谱峰的质量差的能力，本规范以某离子峰峰高 50% 处的峰宽度（简称半峰宽）表示，记为 $W_{1/2}$ ，单位 u 。

3.3 质荷比 mass charge ratio; m/Z [GB/T 32267—2015]

离子的质量 (m) 与它所带电荷数 (Z) 的比值。

3.4 基线噪声 baseline noise

基线峰底与峰谷之间的宽度，单位计数。

3.5 信噪比 signal-to-noise ratio [GB/T 32267—2015]

被测样品信号强度 S 与基线噪声强度 N 的比值，记为 β 。

3.6 质量色谱图 mass chromatogram [GB/T 32267—2015]

色质联用分析时，特定质量离子的强度随时间或扫描次数变化的曲线。

3.7 质量准确性 mass accuracy [GB/T 32267—2015]

质谱仪对离子质量的测量值与理论值之间的偏差。

3.8 多反应监测 multi-reactions monitoring; MRM [GB/T 32267—2015]

在串联质谱分析中，母离子经过诱导碰撞活化产生一系列子离子，选择多个母离子及其对应的特定子离子质量进行监测的过程。

3.9 选择反应监测 selected-reaction monitoring; SRM [GB/T 32267—2015]

在串联质谱分析中，母离子经过诱导碰撞活化产生一系列子离子，选择一个母离子及其产生的某一特定子离子质量进行监测的过程。

4 概述

气相色谱-质谱联用仪（以下简称 GC-MS）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。气相色谱仪主要包括气路系统、进样系统、柱箱和色谱柱等。质谱仪主要包括离子源、质量分析器、检测器、真空系统和数据采集处理系统等。GC-MS 的基本工作原理是样品中各个组分通过气相色谱仪分离后依次进入质谱仪，组分在离子源中被电离，产生带有一定电荷、质量不同的离子，不同离子在电场和/或磁场中的运动行为不同，用质量分析器把不同带电离子按质荷比（ m/Z ）分开，得到质量色谱图。通过对质量色谱图的分析处理，可以得到样品的定性、定量结果。

实验室常用的 GC-MS，根据质量分析器的类型，可分为气相色谱-离子阱质谱联用仪（简称离子阱）、气相色谱-单四极杆质谱联用仪（简称单四极杆）、气相色谱-三重串联四极杆质谱联用仪（简称三重四极杆）、气相色谱-飞行时间质谱联用仪（简称飞行时间）、气相色谱-静电场轨道阱质谱联用仪（简称静电场轨道阱）。

5 计量特性

GC-MS 的计量特性见表 1。

表 1 GC-MS 计量特性

计量特性		离子阱	单四极杆	三重四极杆	飞行时间	静电场轨道阱
质量范围		≥600 u				
质量分辨率		W _{1/2} <1 u			W _{1/2} <0.05 u	
质量准确性		不超过±0.3 u			不超过±0.02 u	
信噪比	电子轰击源（EI ⁺ ）	≥10：1			≥50：1	
	正化学电离源（CI ⁺ ）	≥10：1			——	——
	负化学电离源（CI ⁻ ）	≥10：1	——	——	——	——
峰面积重复性*		≤10%				
保留时间重复性		R _t ≤1.0%				
气相色谱柱箱温度控制： 柱箱温度稳定性（10 min）		优于0.5%				
气相色谱柱箱温度控制： 程序升温重复性		优于2%				
谱库检索		相似度≥75%			——	
注：						
1 “质量准确性”“谱库检索”项目只在 EI ⁺ 模式下测量，对于没有谱库的数据处理系统“谱库检索”项目可以不做。						
2 用于定性测试的质谱仪，标*的可不做。						
3 以上指标不是用于合格性判别，仅供参考。						

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 测量标准和试剂

6.2.1 有证标准物质

校准应使用经国家计量行政部门批准的有证标准物质，见表2。

表2 有证标准物质

标准物质名称	浓度标称值	相对扩展不确定度
八氟萘-异辛烷溶液	100 pg/ μL	$\leq 3.0\%$, $k=2$
苯甲酮-异辛烷溶液	10 ng/ μL	$\leq 3.0\%$, $k=2$
六氯苯-异辛烷溶液	10 ng/ μL	$\leq 3.0\%$, $k=2$
硬脂酸甲酯-异辛烷溶液	10 ng/ μL	$\leq 3.0\%$, $k=2$
八氟萘、六氯苯、 硬脂酸甲酯混合溶液	3 ng/ μL	$\leq 3.0\%$, $k=2$

6.2.2 校准设备

校准使用的设备见表3。

表3 校准用设备

设备名称	量程	技术指标
微量注射器	10 μL	MPE: $\pm 12\%$ (1 μL)
移液器或移液管	100 μL 或 1 000 μL	MPE: $\pm 2.0\%$ (100 μL)、 $\pm 1.0\%$ (1 000 μL) 或 A 级
容量瓶	10 mL	A 级

6.2.3 试剂

异辛烷或正己烷：色谱级。

7 校准项目和校准方法

7.1 质量范围

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

7.2 质量分辨力

7.2.1 离子阱、单四极杆、三重四极杆

仪器稳定后,执行自动调谐命令或以手动方式进行调谐,直到调谐通过,根据调谐报告结果得到半峰宽 $W_{1/2}$,或通过人工测量计算获得 $W_{1/2}$ (计算方法见附录 A 图 A.1),以此值作为仪器的质量分辨力。

注:调谐通常使用的样品为全氟三丁胺 (FC-43),主要离子峰值见附录 A 表 A.1。

7.2.2 飞行时间、静电场轨道阱

参照表 4 与表 5 要求,设定气相色谱与质谱参数,扫描方式采用轮廓图,注入 $1.0\ \mu\text{L}$ 浓度为 $10\ \text{pg}/\mu\text{L}$ 的八氟萘-异辛烷溶液,得到质量色谱图。提取 $m/Z = 271.9867\ \text{u}$ 特征离子的质量色谱图,点击该质量色谱图后得到八氟萘质谱轮廓图,据此计算 $m/Z = 271.9867\ \text{u}$ 的半峰宽,以此值作为仪器的质量分辨力。

7.3 质量准确性

参照表 4 的要求,设定气相色谱与质谱参数,扫描范围设定为 $m/Z = (50 \sim 350)\ \text{u}$,注入 $1.0\ \mu\text{L}$ 浓度为 $10\ \text{ng}/\mu\text{L}$ 的硬脂酸甲酯-异辛烷溶液,得到质量色谱图和质谱棒状图。记录 $m/Z = 74\ \text{u}$, $143\ \text{u}$, $199\ \text{u}$, $255\ \text{u}$ 和 $298\ \text{u}$ 等硬脂酸甲酯 5 个特征离子的实测质量,以质量色谱图中最高点及其前后点代表的三次扫描所得到的质量平均值作为实测质量,其中三重四极杆质谱仪对第一极 ($Q1$) 和 (或) 第三极 ($Q3$) 质量分析器进行测试。离子阱、单四极杆和三重四极杆质谱仪有效数值保留到小数点后两位,飞行时间和静电场轨道阱质谱仪有效数值保留到小数点后四位。根据公式 (1) 计算 5 个特征离子的实测质量与其理论值 (见附录 B) 之差 ΔM ,以 5 个特征离子中绝对值最大的 ΔM 作为仪器的质量准确性:

$$\Delta M = \bar{M}_i - M_{iu} \quad (1)$$

式中:

$\bar{M}_i$ ——第 i 个离子三次测量质量的平均值, u ;

M_{iu} ——第 i 个离子质量的理论值, u 。

表 4 气相色谱和质谱参数条件一览表

设备或参数	建议条件	
色谱柱	DB-5MS, $30\ \text{m} \times 0.25\ \text{mm} \times 0.25\ \mu\text{m}$, 或其他类似色谱柱	
载气及流速	高纯氮, $1.0\ \text{mL}/\text{min}$ (恒流, 无恒流控制部件的可采用恒压)	
进样口温度	$250\ ^\circ\text{C}$	
进样量及方式	$1.0\ \mu\text{L}$, 不分流进样	
柱箱升温程序	八氟萘和苯甲酮	初温 $60\ ^\circ\text{C}$, 保留 $0\ \text{min}$, 以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $220\ ^\circ\text{C}$, 保持 $2\ \text{min}$
	硬脂酸甲酯和六氯苯	初温 $150\ ^\circ\text{C}$, 保留 $0\ \text{min}$, 以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $250\ ^\circ\text{C}$, 保持 $5\ \text{min}$
	八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯混合溶液	初温 $60\ ^\circ\text{C}$, 保留 $0\ \text{min}$, 以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $250\ ^\circ\text{C}$, 保持 $5\ \text{min}$
传输线温度	$270\ ^\circ\text{C}$	

表 4 (续)

设备或参数	建议条件
EI 模式离子化能量	70 eV
CI 模式反应气	根据厂家推荐方法选择载气种类和流量
溶剂延迟	3 min (或根据色谱柱型号与升温程序定)
离子源和质量分析器温度	根据厂家推荐值设定
其他质谱参数	如电子倍增器工作电压, 均以自动或手动调谐时确定的值作为校准参数
注: 表中所列为建议条件, 校准时可视具体情况进行调整。	

7.4 信噪比

参照表 4 与表 5 的要求, 设定气相色谱与质谱参数, 按表 5 要求注入 1.0 μL 相对应的标准溶液, 连续 6 次。采集完成后从总离子流图中提取相应的特征离子, 再现质量色谱图。读取特征离子峰高 (H_S) 和基线噪声 (H_N), 噪声采用峰峰值, 在特征离子峰后 0.5 min~1 min 范围内选取。根据公式 (2) 计算信噪比 β , 以 6 次算术平均值作为信噪比测试结果。

$$\beta = \frac{H_S}{H_N} \quad (2)$$

表 5 信噪比和峰面积重复性测试条件

仪器类型	电离模式	样品	浓度	采集条件	特征离子 (m/Z) 或离子对
单四极杆、离子阱	EI ⁺	八氟萘-异辛烷	100 pg/ μL	$m/Z = (50 \sim 300) \text{ u}$	272
三重四极杆	EI ⁺	八氟萘-异辛烷	10 pg/ μL	MRM 或 SRM	272 (母离子) →222 (子离子)
飞行时间、静电场轨道阱	EI ⁺	八氟萘-异辛烷	10 pg/ μL	$m/Z = (50 \sim 500) \text{ u}$	271.986 7
单四极杆、离子阱	CI ⁺	苯甲酮-异辛烷	10 ng/ μL	$m/Z = (100 \sim 230) \text{ u}$	183
	CI ⁻	八氟萘-异辛烷	10 pg/ μL	$m/Z = (200 \sim 300) \text{ u}$	272
三重四极杆	CI ⁺	苯甲酮-异辛烷	1 ng/ μL	MRM 或 SRM	183 (母离子) →105 (子离子)
注: 对于信噪比低的质谱仪, 可选用 3 ng/ μL 的八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯混合溶液标准物质或 10 ng/ μL 的六氯苯-异辛烷溶液标准物质测试信噪比和峰面积重复性。					

7.5 峰面积重复性

参照表 4 与表 5 的要求, 设定气相色谱与质谱参数。按表 5 要求注入 1.0 μL 相对应的标准溶液, 连续 6 次。采集完成后从总离子流图中提取相应的特征离子, 再现质量

色谱图。按质量色谱峰进行积分，记录峰面积，根据公式（3）计算峰面积重复性 R_A ：

$$R_A = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \cdot \frac{1}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (3)$$

式中：

x_i ——第 i 次测量峰面积；

$\bar{x}$ —— n 次测量峰面积的算术平均值；

n ——测量次数， $n=6$ 。

注：对于 CI 源，可采用相应的测试信噪比的标准物质进行重复性测量。

7.6 保留时间重复性

参照表 4 的要求，设定气相色谱与质谱参数，扫描范围设置为 $m/Z = (50 \sim 300)$ u。待初温稳定后，注入 $1.0 \mu\text{L}$ 浓度为 $3 \text{ ng}/\mu\text{L}$ 八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯混合溶液，连续三次。采集完成后从总离子流图中分别提取八氟萘、六氯苯、硬脂酸甲酯的特征离子 $m/Z = 272 \text{ u}$ 、 284 u 、 298 u ，分别记录 3 个特征离子峰的保留时间。按公式（4）分别计算 3 种化合物的 R_t ，取其中最大值作为保留时间重复性。

$$R_t = \frac{t_{\max 3} - t_{\min 3}}{\bar{t}_3} \times 100\% \quad (4)$$

式中：

R_t ——保留时间重复性；

$t_{\max 3}$ ——特征离子峰保留时间最大值，min；

$t_{\min 3}$ ——特征离子峰保留时间最小值，min；

$\bar{t}_3$ ——特征离子峰保留时间平均值，min。

7.7 气相色谱柱箱温度控制

7.7.1 柱箱温度稳定性

把温度计的探头固定在柱箱中部，设定柱箱温度为 70°C 。待仪器温度稳定后，连续测量 10 min，每分钟记录一个数据。按公式（5）计算柱箱温度稳定性 Δt_1 。

$$\Delta t_1 = \frac{t_{\max} - t_{\min}}{\bar{t}} \quad (5)$$

式中：

$t_{\max}$ ——温度测量的最高值， $^\circ\text{C}$ ；

$t_{\min}$ ——温度测量的最低值， $^\circ\text{C}$ ；

$\bar{t}$ ——温度测量的平均值， $^\circ\text{C}$ 。

7.7.2 程序升温重复性

按 7.7.1 的连接方法，选定初温 60°C ，终温 200°C ，升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。待初温稳定后，开始程序升温，每分钟记录数据一次，直至达到终温。此实验重复 3 次，按公式（6）计算出相应点的相对偏差，取其最大值为程序升温重复性 Δt_2 。

$$\Delta t_2 = \frac{t'_{\max} - t'_{\min}}{\bar{t}'} \quad (6)$$

式中：

$t'_{\max}$ ——相应点的最高温度，℃；

$t'_{\min}$ ——相应点的最低温度，℃；

$\bar{t}'$ ——相应点的平均温度，℃。

7.8 谱库检索

根据 7.3 质量准确性测试获得的总离子流色谱图，得到硬脂酸甲酯质谱棒状图，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

校准结果应在校准证书上反映。校准证书应包括以下信息：

- a) 标题：“校准证书”；
- b) 实验室名称和地址；
- c) 进行校准的地点；
- d) 校准证书编号、页码及总页数的标识；
- e) 客户名称和地址；
- f) 被校仪器的制造单位、名称、型号及编号；
- g) 校准单位校准专用章；
- h) 校准日期；
- i) 校准所依据的技术规范名称及代号；
- j) 本次校准所用测量标准的溯源性及有效性说明；
- k) 校准时的环境温度、相对湿度；
- l) 校准结果及其测量不确定度；
- m) 对校准规范偏离的说明（若有）；
- n) 复校时间间隔的建议；
- o) “校准证书”的校准人、核验人、批准人签名及签发日期；
- p) 校准结果仅对被校仪器本次测量有效的声明；
- q) 未经实验室书面批准，部分复制证书无效的声明。

9 复校时间间隔

GC-MS 的复校时间间隔由用户自定，建议不超过 2 年。由于复校时间间隔的长短是由仪器的使用情况、使用者、仪器本身质量等诸因素所决定的，因此送校单位可根据实际使用情况自主决定复校时间间隔。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

全氟三丁胺主要离子峰值

表 A.1 全氟三丁胺主要离子峰值

离子质荷比/u	离子质荷比/u	离子质荷比/u
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

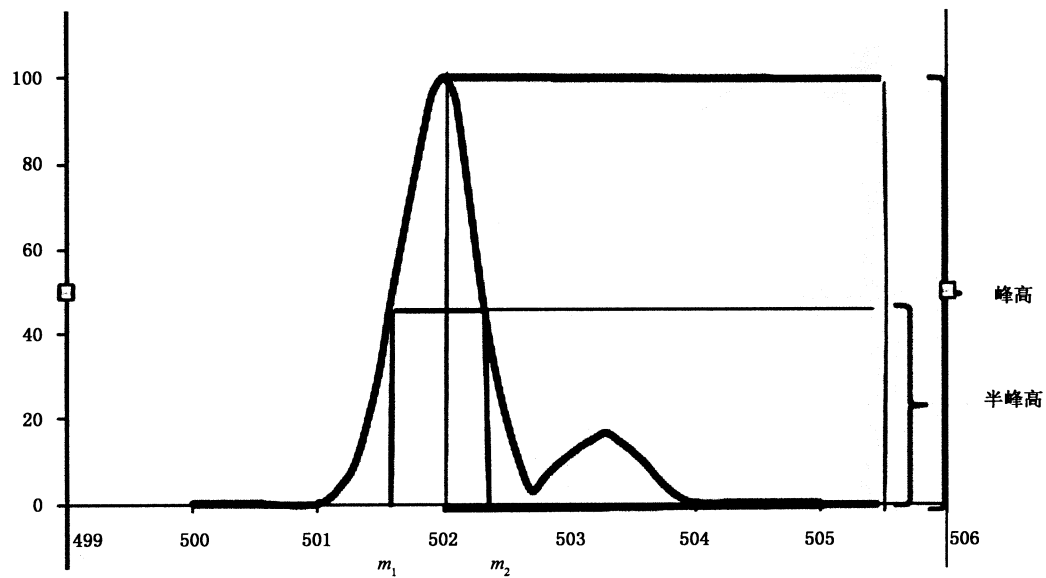


图 A.1 人工测量计算 $W_{1/2}$ 的模拟图

半峰宽计算方式如下：

1. 用尺子量取 m_2 与 m_1 及 503 与 502 之间的线段长度，分别记为 a 和 b ；
2. 按公式 (A. 1) 计算半峰宽 $W_{1/2}$ ：

$$W_{1/2} = \frac{a}{b} \times (503u - 502u) \quad (\text{A. 1})$$

附录 B

硬脂酸甲酯主要离子峰理论值

离子质荷比/ u	理论值/ u
74	74.036 779
87	87.044 604
129	129.091 555
143	143.107 204
199	199.169 805
255	255.232 405
267	267.268 791
298	298.287 180

附录 C

GC-MS 校准原始记录格式 (供参考)

共×页 第×页

委托单位:

单位地址:

联系人及电话:

校准日期:

原始记录编号:

仪器型号:

出厂编号:

制造厂:

环境温度: °C

相对湿度: %

校准依据:

校准用标准和主要配套设备:

1 仪器类型:

2 质量范围:

3 质量分辨率:

样品: 质量分析器: 电离方式: 调节方式: 结果:

4 质量准确性

标准物质: 浓度: 进样量: 进样方式:

质量	m/Z	m/Z	m/Z	m/Z	m/Z
理论值/ μ	74.04	143.11	199.17	255.23	298.29
实测值/ μ					
平均值/ μ					
差值 ΔM					

5 信噪比和峰面积重复性:

标准物质: 浓度: 进样量: 进样方式:

扫描范围: 电离方式: 提取离子 m/Z :

测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值	$R_A/\%$
信号强度							—	—

噪声强度							——	——
β								

测量次数	1	2	3	4	5	6	$R_A/\%$
峰面积							

6 保留时间重复性

标准物质： 浓度： 进样量： 进样方式：

扫描范围： 电离方式：

化合物	八氟萘	六氯苯	硬脂酸甲酯
t_1			
t_2			
t_3			
平均 $\bar{t}_3$			
R_t			

7 谱库检索

标准物质： 浓度： 进样量： 进样方式：

谱库名： 谱库检索命中次序： 谱图相似度：

8 GC-MS 主要参数条件：

校准员：

核验员：

附录 D

校准证书内页格式（供参考）

证书编号：

校准机构授权说明：				
校准所依据/参照的技术文件（代号、名称）				
校准环境条件及地点：				
温 度： ℃ 地 点：				
湿 度： % RH 其 他：				
校准使用的计量基（标）准装置（含标准物质）/主要仪器				
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 (YYYY-MM-DD)

校准结果

证书编号：

质谱分析器

类型：

电离方式：

1 质量范围：

2 质量分辨率

样品：；调节方式：；结果：

3 质量准确性

硬脂酸甲酯的实测值与理论值之差：

4 信噪比

标准物质：；浓度：；进样量：

进样方式：；扫描范围：；电离方式：

结果 $m/Z =$ ； β 为：；信噪比不确定度 $U =$ ， $k = 2$

5 峰面积重复性：

标准物质：；浓度：；进样量：

进样方式：；扫描范围：

电离方式：；提取离子 m/Z ：结果 $R_A =$

6 保留时间重复性：

 $R_{t\text{八氟苯}}$ ：； $R_{t\text{六氯苯}}$ ：； $R_{t\text{硬脂酸甲酯}}$ ：

7 谱库检索

标准物质：；浓度：；进样量：；进样方式：

谱库名：；谱库检索命中次序：；谱图相似度：

以下空白

附录 E

信噪比的不确定度评定

GC-MS 校准，在考察的各项指标中，对信噪比进行不确定度评定。

E.1 测量模型

本校准规范信噪比校准结果测量模型：

$$\beta = \frac{H_S}{H_N} \quad (\text{E. 1})$$

式中：

β ——信噪比；

H_S ——特征离子 (m/Z) 的峰高；

H_N ——基线噪声。

根据校准过程中，对使用的标准物质是否有稀释步骤，不确定度评定公式可分为两种，分别见公式 (E. 3)、(E. 5)。

E.1.1 用未稀释的标准物质进行校准

此时公式 (E. 1) 中 H_S 是与标准物质浓度与进样量有关的量值，用公式 (E. 2) 表示它们的关系：

$$H_S = K \cdot c \cdot V \quad (\text{E. 2})$$

式中：

K ——单位质量响应值，为常数；

c ——所用溶液标准物质的质量浓度；

V ——进样体积。

对公式 (E. 1)、(E. 2) 进行分析，信噪比的相对合成不确定度 $u_{\text{rel}}(\beta)$ 由公式 (E. 3) 计算：

$$u_{\text{rel}}(\beta) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\bar{\beta}) + u_{\text{rel}}^2(c) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(H_N)} \quad (\text{E. 3})$$

式中：

$u_{\text{rel}}(\bar{\beta})$ ——测量重复性引入的不确定度；

$u_{\text{rel}}(c)$ ——溶液标准物质质量浓度引入的不确定度；

$u_{\text{rel}}(V)$ ——进样体积引入的不确定度；

$u_{\text{rel}}(H_N)$ ——基线噪声引入的不确定度。

E.1.2 用标准物质 (母液) 稀释后的标准溶液进行校准

此时公式 (E. 1) 中 H_S 是与标准物质浓度、稀释时取液体积、容量瓶体积与进样体积相关的量值，用公式 (E. 4) 表示：

$$H_S = \frac{KcV_1V}{V_2} \quad (\text{E. 4})$$

式中：

K ——单位质量响应值，为常数；

- c ——所用溶液标准物质的质量浓度；
 V_1 ——稀释时标准物质（母液）的取液体积；
 V_2 ——稀释时所用容量瓶的体积；
 V ——进样体积。

对公式（E.1）、（E.4）进行分析，信噪比的相对合成不确定度 $u_{\text{rel}}(\beta)$ 由公式（E.5）计算：

$$u_{\text{rel}}(\beta) = \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\bar{\beta}) + u_{\text{rel}}^2(c) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(H_N)} \quad (\text{E.5})$$

式中：

- $u_{\text{rel}}(\bar{\beta})$ ——测量重复性引入的不确定度；
 $u_{\text{rel}}(c)$ ——标准物质质量浓度引入的不确定度；
 $u_{\text{rel}}(V)$ ——进样体积引入的不确定度；
 $u_{\text{rel}}(V_1)$ ——稀释时标准物质（母液）的取液体积引入的不确定度；
 $u_{\text{rel}}(V_2)$ ——稀释时所用容量瓶的体积引入的不确定度；
 $u_{\text{rel}}(H_N)$ ——基线噪声引入的不确定度。

E.2 不确定度来源与分析

E.2.1 测量重复性引入的不确定度分量 $u_{\text{rel}}(\bar{\beta})$

测量重复性可以通过计算 6 次测量平均值的相对标准偏差得到，其引入的不确定度分量用公式（E.6）计算：

$$u_{\text{rel}}(\bar{\beta}) = \frac{s}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{\bar{\beta}} = \frac{1}{\sqrt{6}} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^6 (\beta_i - \bar{\beta})^2}{6-1}} \cdot \frac{1}{\bar{\beta}} \quad (\text{E.6})$$

式中：

- s ——实验标准偏差；
 $\bar{\beta}$ ——为 6 次信噪比测量值的平均值；
 β_i ——第 i 次测量的信噪比结果。

E.2.2 标准物质引入不确定度分量 $u_{\text{rel}}(c)$

通过标准物质证书查得标准物质质量浓度 c 、扩展不确定度 U 或相对扩展不确定度 U_{rel} 以及包含因子 k ，分别根据式（E.7）计算标准物质的相对标准不确定度：

$$u_{\text{rel}}(c) = \frac{U}{k \cdot c} \text{ 或 } u_{\text{rel}}(c) = \frac{U_{\text{rel}}}{k} \quad (\text{E.7})$$

E.2.3 移液器或移液管取液体积引入的不确定度分量 $u_{\text{rel}}(V_1)$

对于移液器或移液管，分别由 JJG 646《移液器》与 JJG 196《常用玻璃量器》，查得取液体积为 V_1 时的容量最大允许误差为 MPE_1 ，假设其为均匀分布，以公式（E.8）计算相对标准不确定度：

$$u_{\text{rel}}(V_1) = \frac{|\text{MPE}_1|}{\sqrt{3}} \quad (\text{E.8})$$

E.2.4 容量瓶体积引入的不确定度分量 $u_{\text{rel}}(V_2)$

由 JJG 196《常用玻璃量器》，查得标称容量为 V_2 时对应的容量最大允许误差为 MPE_2 ，假设其为均匀分布，以公式 (E. 9) 计算其引入的不确定度：

$$u_{\text{rel}}(V_2) = \frac{|MPE_2|}{\sqrt{3} \cdot V_2} \quad (\text{E. 9})$$

E. 2.5 进样体积的相对不确定度 $u_{\text{rel}}(V)$

一般 GC-MS 通过微量注射器进样，参照 JJG 646《移液器》，查得与进样体积 V 相同的取液体积对应的容量最大允许误差为 MPE_3 ，假设其为均匀分布，以公式 (E. 10) 计算该项不确定度：

$$u_{\text{rel}}(V) = \frac{|MPE_3|}{\sqrt{3}} \quad (\text{E. 10})$$

E. 2.6 噪声强度引入的不确定度分量 $u_{\text{rel}}(H_N)$

噪声强度的 A 类不确定度已经在“信噪比测量重复性”中计算，该项为噪声强度测量的 B 类不确定度。在实际计算中，将谱图放大后从软件上读取噪声强度数值，该项不确定度很小，可忽略。

E. 3 不确定度分量表

将上述不确定度分量列于表 E. 1。

表 E. 1 信噪比测量不确定度分量表

标准不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度	不确定度评定方法
$u_{\text{rel}}(\bar{\beta})$	测量重复性	$\frac{s}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{\bar{\beta}}$	A
$u_{\text{rel}}(c)$	标准物质	$\frac{U}{k \cdot c}$ 或 $\frac{U_{\text{rel}}}{k}$	B
$u_{\text{rel}}(V_1)^*$	取液体积	$\frac{ MPE_1 }{\sqrt{3}}$	B
$u_{\text{rel}}(V_2)^*$	容量瓶体积	$\frac{ MPE_2 }{\sqrt{3} \cdot V_2}$	B
$u_{\text{rel}}(V)$	进样体积	$\frac{ MPE_3 }{\sqrt{3}}$	B
$u_{\text{rel}}(H_N)$	噪声强度	可忽略	B

注：标*号的不确定度分量，在采用未稀释的标准物质进行校准时，没有此项分量。

E. 4 相对合成标准不确定度

不确定度 6 个分量是相互独立的，计算相对合成标准不确定度时，不需要考虑彼此间相关性。用未稀释的标准物质进行校准时，采用公式 (E. 3) 计算相对合成标准不确定度；用稀释标准物质进行校准时，采用公式 (E. 5) 计算相对合成标准不确定度。

E. 5 相对扩展不确定度

取包含因子 $k=2$ ，根据公式 (E. 11) 计算信噪比校准结果的相对扩展不确定度 U_{rel} ：

$$U_{\text{rel}} = k \times U_{\text{rel}}(\beta) \quad (\text{E. 11})$$

E. 6 示例

下面以一次三重四极杆 GC-MS 的校准为例，计算信噪比校准结果的不确定度。在进行信噪比校准时对标准物质进行了稀释。

E. 6.1 校准所用仪器、标准物质和试剂

表 E.2 校准所用仪器、标准物质和试剂

校准所用仪器、标准物质和试剂	规格
进样针	1 μL ，容量最大允许误差 MPE_3 为 $\pm 12\%$
标准物质（母液）	八氟萘，100 $\text{pg}/\mu\text{L}$ ， $U_{\text{rel}}=3.0\%$ ， $k=2$
移液器	100 μL ，容量最大允许误差 MPE_3 为 $\pm 2.0\%$
容量瓶	10 mL，A 级，容量最大允许误差 MPE_3 为 $\pm 0.02 \text{ mL}$
注：移液器、移液管参照 JJG 646《移液器》中对于容量为 100 μL 、1.0 μL 容量最大允许误差要求；容量瓶参照 JJG 196《常用玻璃量器》中对于 10 mL 容量最大允许误差的要求。	

E. 6.2 校准过程描述与校准结果

在测试信噪比项目之前先进行溶液稀释，取 100 μL 八氟萘母液到 10 mL 容量瓶中，用异辛烷定容到 10 mL 刻度线，混匀后得到 10 $\text{pg}/\mu\text{L}$ 的八氟萘溶液，用此溶液进行仪器信噪比项目测试，采用不分流进样方式连续进样 6 次，进样体积均为 1.0 μL ，记录每次样品的峰高，通过公式 (E. 1) 计算得到信噪比，6 次结果如表 (E. 3)。

表 E.3 信噪比校准结果表

序号	1	2	3	4	5	6
信噪比 β_i	81	85	89	80	81	83
平均值 $\bar{\beta}$	83					
实验标准偏差	3.4					

E. 6.3 信噪比测量不确定度分量表

表 E.4 信噪比测量不确定度分量表

标准不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度	不确定度评定方法
$u_{\text{rel}}(\bar{\beta})$	测量重复性	$\frac{3.4}{\sqrt{6}} \times \frac{1}{83} = 1.7\%$	A
$u_{\text{rel}}(c)$	标准物质	$\frac{3.0\%}{2} = 1.5\%$	B
$u_{\text{rel}}(V_1)$	取液体积	$\frac{2.0\%}{\sqrt{3}} = 1.2\%$	B
$u_{\text{rel}}(V_2)$	容量瓶体积	$\frac{0.02}{\sqrt{3} \times 10} = 0.12\%$	B

表 E. 4 (续)

标准不确定度分量	不确定度来源	相对标准不确定度	不确定度评定方法
$u_{\text{rel}}(V)$	进样体积	$\frac{12\%}{\sqrt{3}} = 6.9\%$	B
$u_{\text{rel}}(H_N)$	噪声强度	忽略	B

E. 6. 4 相对合成标准不确定度

按公式 (E. 5) 计算相对合成不确定度 $u_{\text{rel}}(\beta)$:

$$\begin{aligned}
 u_{\text{rel}}(\beta) &= \sqrt{u_{\text{rel}}^2(\beta) + u_{\text{rel}}^2(c) + u_{\text{rel}}^2(V) + u_{\text{rel}}^2(V_1) + u_{\text{rel}}^2(V_2) + u_{\text{rel}}^2(H_N)} \\
 &= \sqrt{(1.7\%)^2 + (1.5\%)^2 + (6.9\%)^2 + (1.2\%)^2 + (0.12\%)^2} = 7.4\%
 \end{aligned}$$

E. 6. 5 相对扩展不确定度

按公式 (E. 11) 计算信噪比结果的相对扩展不确定度 U_{rel} :

$$U_{\text{rel}} = k \times u_{\text{rel}}(\beta) = 15\%$$