

# 团 体 标 准

T/GDSES XX—XXXX

## 环境空气 挥发性有机物的测定 质子转移反应质谱法

Ambient air-Determination of volatile organic compounds-  
Proton-transfer-reaction Mass Spectrometry

202X-XX-XX 发布

202X-XX-XX 实施

广东省环境科学学会 发 布



目 次

前言 ..... III

1 范围 ..... 1

2 规范性引用文件 ..... 1

3 术语与定义 ..... 1

4 方法原理 ..... 1

5 分类 ..... 2

6 试剂和材料 ..... 2

7 仪器和设备 ..... 2

8 样品采集 ..... 3

9 分析步骤 ..... 3

10 结果与表示 ..... 4

11 精密度和准确度 ..... 4

12 质量保证和质量控制 ..... 5

13 注意事项 ..... 6

附录 A（资料性） 利用  $\text{H}_3\text{O}^+$  作为反应剂离子的 PTR-MS 标准气体物种成分的建议清单 ..... 7

附录 B（规范性） 部分 PTR-MS 仪器的甲苯、乙醛及丙酮的检出限、精密度和准确度 ..... 10



## 前 言

本文件按照GB/T1.1-2020《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。

本文件由暨南大学提出。

本文件由广东省环境科学学会归口。

本文件起草单位：暨南大学、南京信息工程大学、广东省生态环境监测中心、中国科学院合肥物质科学研究院、广东省广州生态环境监测中心站、香港科技大学、澳门科技大学、北京英格海德分析技术有限公司、南京拓服工坊科技有限公司、北京雪迪龙科技股份有限公司、杭州谱育科技发展有限公司。

本文件主要起草人：邵敏，袁斌，皇甫宜博，黄山，王鸣，翟宇虹，沈成银，梁宝玲，顾达萨，游燕，赵智，朱亮，胡丹，刘立鹏，王思行，宋鑫。

本文件首次制定。



# 环境空气 挥发性有机物的测定 质子转移反应质谱法

## 1 范围

本文件规定了测量环境空气中挥发性有机物（VOCs）的质子转移反应质谱法。

本文件适用于在无需对空气样品进行预处理的情况下，对环境空气中芳香烃、含氧挥发性有机物、异戊二烯、单萜烯等VOCs的直接测量。质子转移反应质谱法部分可测量的VOCs参考附录A。

## 2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 33864 质谱仪通用规范

HJ 168 环境监测分析方法标准制订技术导则

T/CIMA 0019 质子转移反应质谱仪

## 3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

### 3.1

**试剂离子 reagent ion**

试剂离子又称母离子，用于与待测VOCs组分发生化学电离反应，本文件中指的试剂离子是水合氢离子（ $\text{H}_3\text{O}^+$ ）。

### 3.2

**液相进样校准装置 liquid calibration unit, LCU**

一种用于气体分析仪器校准的设备，它通过蒸发水性标准品来产生特定浓度的气体流，用于精确校准痕量气体分析仪。

## 4 方法原理

环境空气样品进入离子源，其中的待测VOCs分子与试剂离子发生质子转移反应，待测分子转化为质子化离子，随后被质量分析器检测，实现样品中不同VOCs的定性和定量分析。质子转移反应的反应式为：



式中，

R ——待测 VOCs 分子；

$\text{H}_3\text{O}^+$ ——水合氢离子即试剂离子；

$\text{RH}^+$ ——待测分子的质子化离子；

$\text{H}_2\text{O}$ ——水分子。

## 5 分类

质子转移反应质谱仪（以下简称质谱仪）可按质量分析器分为：

- a) 质子转移反应飞行时间质谱仪，简称 PTR-ToFMS；
- b) 质子转移反应四极杆质谱仪，简称 PTR-QMS。

## 6 试剂和材料

### 6.1 标准气体

含已知种类和浓度的挥发性有机物。为有证标准气体或有资质单位生产的标准气体。宜使用标准气体成分见附录表 A.1。

### 6.2 合成空气

氧气和氮气的纯度应达到 $\geq 99.999\%$ ，并经除烃装置去除烃类物种。

### 6.3 管路部件

采样管路、阀门及连接件应选用不吸附待测化合物、不与待测化合物发生化学反应、不释放干扰物质的材质，宜使用聚四氟乙烯材料。

## 7 仪器和设备

### 7.1 仪器系统构成

仪器系统由采样单元、分析单元、控制和数据处理单元、质控单元等组成。

### 7.2 采样单元

采集单元实现环境空气VOCs样品的连续自动采样，可采用满足要求的直接进样管路，也可采用多支路采样总管，VOCs采样支管应设置于采样总管的最前部，样品采集具体要求见8。

### 7.3 分析单元

用于VOCs自动分析，核心部件包括离子源、漂移管、质量分析器、信号放大器等。

### 7.4 控制和数据处理单元

用于控制仪器、处理和存储测量数据，并按指令传输监测数据和仪器设备工作状态信息。

### 7.5 质控单元

主要由标准气体、合成空气和稀释系统等组成，用于对质谱仪进行校准和标定。具体要求见T/CIMA



0019 质子转移反应质谱仪。

## 8 样品采集

### 8.1 采样前检查

样品采集前应检查确定所需试剂和材料（6）完备、仪器和设备（7）工作状态正常。

### 8.2 采样方法

环境空气样品采集为直接采样方式，不需对环境空气进行预处理。

### 8.3 采样要求

- a) 传输管路长度不宜超过10 m，宜使用外径为6.35 mm的管路；
- b) 采样口前应加装滤膜用于过滤空气中的颗粒物，孔径范围宜为2  $\mu\text{m}$ 以下；
- c) 样品传输管路宜搭载引流泵，使空气样品快速到达仪器位置，引流泵流量宜设置为1000 ml/min；
- d) 为避免室内外温差导致的管路内壁结露，所有进样管路均应由保温管包裹，室内采样管路应采用加热带进行加热，管路加热温度宜为40~50℃；
- e) 样品采集过程流量应恒定。

## 9 分析步骤

### 9.1 测量

空气样品经过滤膜过滤颗粒物，通过管路传输至仪器进样系统，进入仪器反应室进行测量。

### 9.2 仪器参考条件：

- a) 质子转移反应室电场强度与单位体积的分子数的比值 (E/N)：120  $\times 10^{-21}$  V·m<sup>2</sup>。
- b) 漂移管压力范围：200 Pa ~400 Pa。
- c) 仪器进样流量：100 ml/min。
- d) 反应室温度范围：60℃~120℃。
- e) 时间分辨率：10 s；
- f) 应配备不间断电源，其续航供电时间应不少于1小时。

### 9.3 校准与标定

#### 9.3.1 质量轴校正

使用已知质量的标准物质对质谱仪的质量轴进行校准，使测量质荷比与理论值的偏差在允许范围内，确保质量准确性和质量稳定性。具体方法及要求见12.1。

#### 9.3.2 标准曲线

通过标定实验使得仪器测量已知的标准或参考物质，获取质谱仪响应信号强度与VOCs浓度之间的数学关系，获得标准曲线，进而实现样品定量，并计算浓度示值误差。具体方法及要求见12.2。

### 9.3.3 空白测试

在监测系统工作正常时，连续测量期间，将合成空气（6.2）或VOC催化剂催化后的无VOC的环境空气通入质谱仪至各物种信号稳定，以该段信号均值作为仪器空白背景信号，宜选每小时进行一次空白测试。

### 9.3.4 湿度校正

为避免因湿度变化导致质谱仪对VOCs物种的灵敏度漂移，进而引起定量偏差，当测量时段内环境空气相对湿度变化超过±10%时，应进行湿度校正。具体方法及要求见12.4。

## 10 结果与表示

### 10.1 定性分析

质量轴校正后，根据质谱仪测得的质荷比所对应的离子峰信息，定性识别VOCs分子。

### 10.2 定量分析

对VOCs质子化离子信号强度的测量数据进行空白背景信号（9.3.3）扣除和湿度校正（9.3.4）后，得到空气干燥状态下VOCs的信号响应，采用标准曲线（9.3.2）计算得到不同VOCs的环境浓度。

### 10.3 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限一致，最多保留3位有效数字。

## 11 精密度和准确度

### 11.1 精密度

参考GB/T 33864要求，精密度使用标准偏差或相对标准偏差来表示，标准偏差值越小，说明测定结果的重复性越好，精密度越高。

a) 标准偏差计算公式为：

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (11.1)$$

式中：

SD——标准偏差；

$x_i$  ——各次测量值；

$\bar{x}$  ——测量值的平均值；

n ——测量次数。

b) 无量纲比值相对标准偏差计算公式为：

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \quad (11.2)$$

式中：

RSD——标准偏差；

SD ——标准偏差；

$\bar{x}$  ——测量值的平均值；

### 11.2 正确度

按HJ168-2020要求验证正确度，加标回收率计算公式如下：

$$P = \frac{y-x}{\mu} \times 100\% \quad (11.3)$$

式中：

$P$  ——加标回收率；

$\mu$  ——加标量；

$x$  ——样品原始测定值；

$y$  ——加标样品测定值。

### 11.3 试验结果

精密度和正确度试验的参考结果见表B.1。

## 12 质量保证和质量控制

### 12.1 质量轴

#### 12.1.1 质量准确性

仪器运行稳定后，通入浓度约为默认量程20%的甲苯标准气体进样测试，测试时间1min，记录质谱图，每30 min测量一次，连续测试4 h，记录每次 $C_7H_9^+$ 质谱峰质荷比的实际测量值，PTR-ToF-MS保留小数点后3位，PTR-QMS保留小数点后1位。

按公式（2）计算质量偏差，取计算结果绝对值最大的数值作为质谱仪的质量稳定性。参照T/CIMA 0019要求，规定PTR-ToF-MS的质量准确性不超过 $\pm 0.03u$ ，PTR-QMS的质量准确性不超过 $\pm 0.2u$ 。

$$D_A = \overline{M} - M_s \quad (11.4)$$

式中，

$D_A$ ——质量准确性，单位为 $u$ ；

$\overline{M}$ —— $C_7H_9^+$ 质谱峰质荷比平均值，单位为 $u$ ；

$M_s$ —— $C_7H_9^+$ 理论质荷比，单位为 $u$ 。

#### 12.1.2 质量稳定性

取测量结果最大值与最小值差值作为质谱仪的质量稳定性。参照T/CIMA 0019要求，规定PTR-ToF-MS的质量稳定性不超过 $\pm 0.05u$ ，PTR-QMS的质量稳定性不超过 $\pm 0.1u$ 。

#### 12.1.3 质量轴校正

质量轴准确性较差需要对仪器进行质量轴校正。仪器运行稳定后，通入浓度约为默认量程 20%的甲醛、甲苯和单萜烯标准气体进样测试，测试时间 1min，记录质谱图，连续测试 6 次，记录每次甲醛、甲苯和单萜烯产物离子质谱峰质荷比的实际测量值。根据三个物种质荷比测量值和实际值对质谱图进行质量轴校正。

### 12.2 标准曲线

#### 12.2.1 标定实验

A) 用动态稀释仪将气体标准物质按梯度稀释 5 个浓度，从高到低依次通入 10、8、6、4、2、0 nmol/mol 的标准气体，制作标准曲线。

B) 调用制作好的标准曲线，依次通入浓度为默认量程 20%、50%、80%的异戊二烯、甲苯、乙醛、

丙酮、乙酸乙酯等挥发性有机物气体标准气体，测试时间 3 min，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。

C) 对于有机酸等成分的标定，宜使用液相进样校准装置生成不同梯度的标准气体，开展标定实验。

### 12.2.2 浓度示值误差

结合实际情况，本文件规定PTR-MS量程为（0~100）nmol/mol允许误差为±20%，用于工业园区PTR-MS量程为（0~1000）nmol/mol，允许误差为±15%。

### 12.3 方法检出限

信噪比为3时，对应的待测物种的浓度即为仪器的检测限，计算公式如下：

$$DL_M = \frac{9+3\sqrt{9+8Bt}}{2C_f t} \quad (11.5)$$

式中，

$DL_M$ ——仪器对化合物M的方法检出限；

$C_f$ ——物种M的灵敏度；

$t$ ——仪器测量所用时间分辨率；

$B$ ——物种M的背景信号；

部分成分的仪器检出限可参考附录表B.1。

### 12.4 湿度校正方法

将稀释气加湿后配置恒定浓度标气，在实验室条件下控制水的绝对浓度逐渐从0 mmol/mol升至3 mmol/mol内，再逐渐降至0 mmol/mol，记录仪器在不同湿度下对VOCs物种的信号。

以水的绝对浓度代表湿度作为横坐标，不同物种在不同湿度的响应信号与湿度为0%时的响应信号比值作为纵坐标，绘制散点图。

使用适当的拟合方法（如线性回归）将散点图上的点拟合为一条曲线，即校准曲线用以湿度校正。

## 13 注意事项

13.1 仪器在实验过程中应远离有机溶剂，降低、消除有机溶剂和其它挥发性有机物的本底干扰。

13.2 分析高浓度样品后需要进行空白分析，以消除标定过程中高浓度 VOCs 残留在管路或仪器中的影响。

13.3 每半年或每三个月对 PTR-MS 仪器进行维护和保养，包括清除冷凝水、储水罐加水、清洗离子源、清洗真空规、维护真空泵、检查气路、电路等是否正常工作，以及更换损耗件。如果仪器观测浓度较高或连续长时间运行，维护和保养需提高频次。

13.4 每次实验前，对整个气体管路进行验漏，使用流量计对采样泵及管路各进样口进行测量，并调节至合适流量。

## 附 录 A

(资料性)

利用  $\text{H}_3 \text{O}^+$  作为反应剂离子的 PTR-MS 标准气体物种成分的建议清单表A.1为利用 $\text{H}_3 \text{O}^+$  作为反应剂离子的PTR-MS标准气体物种成分的建议清单。

表 A. 1 建议清单

序号	产物离子 ( $\text{H}^+$ )	化合物名称	相对分子质量 ( $\text{H}^+$ )	化合物 等级
1	$\text{CH}_2\text{OH}$	甲醛	31.02	A
2	$\text{CH}_4\text{OH}$	甲醇	33.03	A
3	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NH}$	乙腈	42.03	A
4	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	乙醛	45.03	A
5	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$	乙醇	47.05	A
6	$\text{C}_3\text{H}_6\text{OH}$	丙酮	59.05	A
7	$\text{C}_6\text{H}_6\text{H}$	苯	79.05	A
8	$\text{C}_7\text{H}_8\text{H}$	甲苯	93.07	A
9	$\text{C}_8\text{H}_8\text{H}$	苯乙烯	105.07	A
10	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{H}$	C8 芳香烃	107.09	A
11	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{H}$	C9 芳香烃	121.10	A
12	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{H}$	单萜烯	137.13	A
13	$\text{HCNH}$	氢氰酸	28.02	B
14	$\text{HNCOH}$	异氰酸	44.01	B
15	$\text{CH}_4\text{SH}$	甲硫醇	49.01	B
16	$\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}$	丙烯醛	57.03	B
17	$\text{C}_4\text{H}_4\text{OH}$	呋喃	69.03	B
18	$\text{C}_5\text{H}_8\text{H}$	异戊二烯	69.07	B
19	$\text{C}_4\text{H}_6\text{OH}$	甲基乙烯基甲酮、甲基丙烯醛	71.05	B
20	$\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}$	丁醛、丁酮、甲基乙基酮、四氢呋喃	73.06	B
21	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2\text{H}$	乙酸甲酯、丙酸、甲酸乙酯、羟基丙酮	75.04	B
22	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OH}$	C5 醛酮	87.08	B
23	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{H}$	乙酸乙酯、丁酸	89.06	B
24	$\text{C}_6\text{H}_6\text{OH}$	苯酚	95.05	B

25	$C_6H_{12}OH$	C6 醛酮	101.10	B
26	$C_5H_{10}O_2H$	乙酸丙酯、丙酸	103.08	B
27	$C_7H_8OH$	甲酚、苯甲醇	109.07	B
28	$C_7H_{14}OH$	C7 醛酮	115.11	B
29	$C_7H_8O_2H$	愈创木酚	125.06	B
30	$C_{10}H_8H$	萘	129.07	B
31	$C_8H_{16}OH$	C8 醛酮	129.13	B
32	$C_{10}H_{14}H$	C10 芳香烃	135.12	B
33	$C_6H_5NO_3H$	硝基苯酚	140.03	B
34	$C_9H_{18}OH$	C9 醛酮	143.14	B
35	$C_7H_7NO_3H$	甲基硝基苯酚	154.05	B
36	$C_6H_{18}O_3Si_3H$	D3 硅氧烷	223.06	B
37	$C_8H_{24}O_4Si_4H$	D4 硅氧烷	297.08	B
38	$C_{10}H_{30}O_5Si_5H$	D5 硅氧烷	371.10	B
39	$CH_3NOH$	甲酰胺	46.03	C
40	$CH_2O_2H$	甲酸	47.01	C
41	$C_3H_3NH$	丙烯腈	54.03	C
42	$C_2H_2O_2H$	乙二醛	59.01	C
43	$C_2H_5NOH$	乙酰胺	60.04	C
44	$C_3H_9NH$	丙胺	60.08	C
45	$C_2H_4O_2H$	乙酸	61.03	C
46	$C_2H_6SH$	二甲基硫醚	63.03	C
47	$C_4H_5NH$	吡咯	68.05	C
48	$C_3H_4O_2H$	甲基乙二醛	73.03	C
49	$C_3H_7NOH$	二甲基甲酰胺	74.06	C
50	$C_4H_6O_2H$	乙酸乙烯酯	87.04	C
51	$C_5H_{12}OH$	甲基叔丁基醚	89.10	C
52	$C_5H_4O_2H$	呋喃甲醛	97.03	C
53	$C_5H_8O_2H$	乙酸丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯	101.06	C
54	$C_7H_6OH$	苯甲醛	107.05	C
55	$C_6H_6O_2H$	邻苯二酚	111.04	C
56	$C_8H_8OH$	苯乙醛	121.07	C
57	$C_6H_5ClH$	氯苯	112.02	C

58	$C_6H_4Cl_2H$	二氯苯	145.98	C
59	$C_6H_3Cl_3H$	三氯苯	179.94	C

注：等级 A 为 PTR-QMS 技术和 PTR-ToFMS 技术能够稳定测量的化合物，通常使用标定进行定量。  
QMS 为四极杆质谱检测仪，ToFMS 为飞行时间质谱检测仪

等级 B 为 PTR-ToFMS 技术能够正常测量的化合物，通常使用标定进行定量

等级 C 为 PTR-ToFMS 技术能够正常测量的化合物，通常采用半定量的方法定量

附 录 B

(规范性)

部分 PTR-MS 仪器的甲苯、乙醛及丙酮的检出限、精密度和准确度

表B.1为部分PTR-MS仪器的甲苯、乙醛及丙酮的检出限、精密度和准确度参考值。

表 B. 1 参考值

化合物名称	10s 检出限 (pmol/mol)	精密度	正确度
		相对标准偏差 (%) (5 nmol/mol)	(5 至 10 nmol/mol)
甲苯	200	5%	95%-105%
乙醛	500	10%	90%-105%
丙酮	200	10%	85%-105%