

# 福建省地方计量技术规范

JJF (闽) 1032—2010

---

## 液相色谱-质谱联用仪校准规范

Calibration Specification for Liquid Chromatography — Mass  
Spectrometers

2010—03—01 发布

2010—03—10 实施

---

福建省质量技术监督局

# 液相色谱-质谱联用 仪校准规范

JJF (闽) 1032—2010

**Calibration Specification for Liquid**

**Chromatography — Mass spectrometers**

---

本规范经福建省质量技术监督局于 2010 年 03 月 01 日批准，并自 2010 年 03 月 10 日起施行。

归口单位：福建省质量技术监督局

起草单位：福建省计量科学技术研究所

本规范由起草单位负责解释

**本规范主要起草人：**

许 航（福建省计量科学技术研究所）

**参加起草人：**

杨乙强（泉州市产品质量检验所）

林 峰（福建省计量科学技术研究所）

陈小燕（福建省计量科学技术研究所）

蔡泽兵（漳州市计量所）

罗 峰（福建省计量科学技术研究所）

## 目 录

1 范围	(1)
2 引用文献	(1)
3 术语和计量单位	(1)
3.1 大气压离子化 (atmospheric pressure ionization, API)	(1)
3.2 质荷比; $m/z$	(1)
3.3 质量范围 (mass range)	(1)
3.4 原子质量单位 $u$ (atomic mass unit)	(1)
3.5 分辨力 (resolution)	(1)
3.6 信噪比 (signal-to-noise ratio, S/N)	(1)
4 概述	(2)
5 计量性能要求	(2)
6 校准条件	(3)
6.1 实验室环境要求	(3)
6.2 校准设备及标准物质	(3)
7 校准项目和校准方法	(3)
7.1 分辨力	(3)
7.2 质量准确性	(3)
7.3 质量范围	(3)
7.4 信噪比	(3)
7.4.1 ESI 正离子	(4)
7.4.2 ESI 负离子	(4)
7.4.3 APCI 正离子	(4)
7.5 整机定量及定性重复性	(4)
8 校准结果的处理	(4)
9 复校时间间隔	(5)

附录 A 校准证书内页格式 (供参考) .....	(6)
附录 B 校准记录格式.....	(7)
液相色谱—质谱联用仪校准记录.....	(7)
液相色谱—质谱联用仪校准记录 (续页) .....	(8)
附录 C 不确定度评定.....	(9)
附录 D 碘化铯钠 (NaCSI) 离子质量 (m/z) .....	(10)

# 液相色谱—质谱联用仪校准规范

## 1 范围

本规范适用于离子阱(QIT)、单级四极杆(Q)和三重四级杆(Q-Q-Q)液相色谱—大气压离子化质谱联用仪(Liquid Chromatography — Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometers, 简称 LC-APIMS)的校准。其他类型液相色谱—质谱联用仪的校准检测可参照此规范进行。

## 2 引用文献

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》

JJS K0136-2004 《高效液相色谱法-质谱分析法一般规则》

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 大气压离子化 (atmospheric pressure ionization, API)

指在大气压条件下的质谱离子化技术的总称, 主要包括电喷雾离子化 (electrospray ionization ESI) 和大气压化学离子化 (atmospheric chemical ionization, APCI)。

### 3.2 质荷比; $m/z$

离子的质量数和核电荷数之比。

### 3.3 质量范围 (mass range)

质谱仪能检测的最低和最高质荷比。

### 3.4 原子质量单位 $u$ (atomic mass unit)

以 $^{12}\text{C}$ 质量的  $1/12$  为一个质量单位。

### 3.5 分辨力 (resolution)

分辨两个相邻质谱峰的能力( $R$ )。以某离子峰高 50%处的宽度 (简称半峰宽) 表示, 记为  $W_{1/2}$ , 单位  $u$ 。

### 3.6 信噪比 (signal-to-noise ratio, $S/N$ )

在质量色谱图中, 待测样品信号强度与基线噪声的比值, 记为  $S/N$ 。

## 4 概述

液相色谱—大气压离子化质谱联用仪(Liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry, LC-APIMS), 主要由高效液相色谱仪, 离子源, 质量分析器, 检测器, 数据采集及分析系统组成(如图 1.)。样品经色谱柱分离, 由离子源离子化产生带有一定电荷、质量数的离子, 离子在不同场中的运动行为不同, 各种类型的质量分析器利用该原理把电离子按质荷比( $m/z$ )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, 进行定性、定量分析。

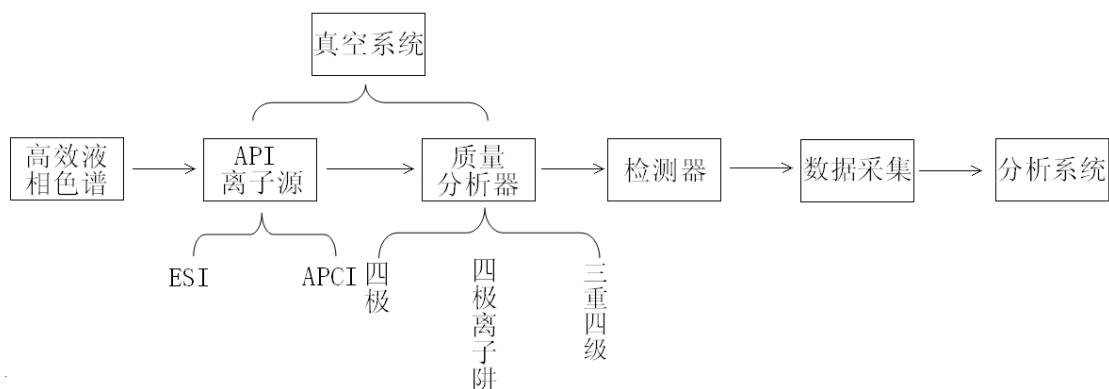


图 1. LC-APIMS 组成框图

## 5 计量性能要求

LC-APIMS 各项技术指标见表 1

表 1 LC-APIMS 主要技术指标

技术指标		要 求
分辨力 (R)		$\leq 1 u$
质量准确性 ( $\Delta M$ )		$\pm 0.5 u$
质量范围*		上限不低于 1000 u
信 噪 比	ESI 正离子	10 pg 利血平, $S/N \geq 50: 1$
		10 pg 利血平, $S/N \geq 50: 1$
	APCI 正离子	10 pg 利血平, $S/N \geq 20: 1$
		10 pg 利血平, $S/N \geq 20: 1$
	ESI 负离子	100 pg 氯霉素, $S/N \geq 20: 1$
		100 pg 氯霉素, $S/N \geq 20: 1$
整机定量重复性*		$RSD \leq 6\%$
整机定性重复性*		$RSD \leq 2\%$

\*注: 此处质量范围指分辨力和质量准确性均满足技术指标要求的仪器质荷比范围。

## 6 校准条件

### 6.1 实验室环境要求

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：20℃～30℃；相对湿度：≤70%。

### 6.2 校准设备及标准物质

6.2.1 利血平-70%乙腈水溶液：10.0 pg/μL；

6.2.2 氯霉素-70%乙腈水溶液：10.0 pg/μL；

6.2.3 碘化铯钠-异丙醇水溶液：2 μg/μL 碘化钠，50 ng/μL 碘化铯溶于 50%异丙醇水溶液；

6.2.4 微量注射器：10 μL，分度为 0.1 uL。

## 7 校准项目和校准方法

仪器稳定后，执行自动调谐，直到自动调谐通过后，开始以下校准。

### 7.1 分辨力

按照调谐的条件，注入调谐液，考察附录 D 中 3~5 个主要离子峰的分辨力，以半峰宽的最大值为仪器的分辨力  $W_{1/2}$ 。

### 7.2 质量准确性

仪器调谐过后，按照调谐的条件，注入碘化铯钠调谐液，记录附录 D 中的主要离子的实测质荷比，根据公式 (1) 计算质量准确性。

$$\Delta M = \bar{M}_{i\text{测量}} - M_{i\text{理论}} \quad (1)$$

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

$M_{i\text{理论}}$ ——第 i 个离子理论值，u。

### 7.3 质量范围

将碘化铯钠调谐溶液由质谱进样口注入，并调入该类型的质量校准文件进行调谐和校准。使用标准荷质比范围 (m/z 为 50-2200)，选择 SCAN 模式，以碘化铯钠溶液为调谐液进行全范围扫描，考察分辨力和质量准确性均满足技术指标要求的质荷比范围。

### 7.4 信噪比

以自动或手动调谐时确定的最佳值作为校准参数。采用 70: 30 乙腈水溶液为

流动相，使用 C<sub>18</sub> 或相当者为色谱分离柱。

#### 7.4.1 ESI 正离子

注入 10 pg 的利血平溶液，选择 SIM 模式（或 MRM 模式），提取  $m/z = 609$  特征离子（或  $m/z 609$  特征离子的  $m/z 195$  子离子），根据公式（2）计算信噪比。

$$S / N = H / H_{\text{噪声}} \quad (2)$$

式中： $H_{609}$ ——提取离子（ $m/z = 609$ ）的峰高；

$H_{\text{噪声}}$ ——基线噪声。

#### 7.4.2 ESI 负离子

注入 100 pg 的氯霉素溶液，选择 SIM 模式（或 MRM 模式），提取  $m/z 321$  特征离子（或  $m/z 321$  特征离子的  $m/z 152$  子离子），根据公式（2）计算信噪比。

#### 7.4.3 APCI 正离子

注入 10 pg 的利血平溶液，选择 SIM 模式（或 MRM 模式），提取  $m/z = 609$  特征离子（或  $m/z 609$  特征离子的  $m/z 195$  子离子），根据公式（2）计算信噪比。

#### 7.5 整机定量及定性重复性

以 C<sub>18</sub> 或相当者为色谱分离柱，采用 70:30 乙腈水溶液为流动相，参照 7.4 的条件进行测量，分别记录质量色谱图中相应的峰面积和保留时间，重复测量 6 次，根据公式（3），以峰面积的相对标准偏差计算定量重复性，以保留时间的相对标准偏差计算定性重复性：

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

式中： $RSD$ ——相对标准偏差，%；

$x_i$ ——第  $i$  次测量峰面积或保留时间；

$\bar{x}$ ——峰面积或保留时间的算术平均值。

### 8 校准结果的处理

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

液相色谱-质谱联用仪的复校时间间隔由客户自定, 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

### 校准证书内页格式（供参考）

#### 本次校准所使用的主要计量标准器具

名称	型号规格	不确定度/准确度	证书编号
----	------	----------	------

#### 校准地点及环境条件

地点：

温度：

相对湿度：

其它：

本次校准所依据的技术规范(代号、名称)：

#### 校准数据/结果：

电离源：

质量分析器类型：

1. 质量范围
  2. 质量准确性
  3. 分辨力
  4. 信噪比
  5. 定量重复性
  6. 定性重复性
-

## 附录 B

## 校准记录格式

## 液相色谱—质谱联用仪校准记录

委托单位				记录编号		
样品	名称			型号规格		
	生产厂			出厂编号		
标准器	名称	型号规格	仪器号	证书编号	技术特征	
技术依据			温度	℃	校准地点	
			相对湿度	%		
校准项目:						
电离源类型:						
质量分析器类型:						
1. 分辨力:						
2. 质量准确性:						
理论值(u)	实测值(u)			平均值(u)	误差(u)	
校准		校准日期		核验		证书编号

(共 2 页 第 1 页)

## 液相色谱—质谱联用仪校准记录 (续页)

委托单位							记录编号		
理论值(u)	实测值(u)						平均值(u)	误差(u)	
3. 质量范围:									
6. 信噪比 S/N:									
7. 定量重复性:									
测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD	
峰面积									
8. 定性重复性:									
测量次数	1	2	3	4	5	6	平均值	RSD	
迁移时间									
备注:									
本液相色谱—质谱联用仪信噪比测量结果的不确定度: $U =$ , $k=2$ 。									
不确定度计算依据: MLYJS-EX-XXXX 液相色谱—质谱联用仪信噪比的测量不确定度评定。									

## 附录 C

### 不确定度评定

液相色谱-质谱联用仪校准的各项指标中，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  $U_{\text{扩展}}$ ：

$$U_{\text{扩展}} = k u_c$$

---

## 附录 D

碘化铯钠 (NaCsI) 离子质量 ( $m/z$ )

正离子质量数 ( $m/z$ )	负离子质量数 ( $m/z$ )
118.09	112.99
322.05	431.98
622.03	601.98
922.01	1033.99
1521.91	1633.95
2121.93	2233.91
2721..89	2833.87