

《环境空气 挥发性有机物的测定 质子转移反应质谱法》（征求意见稿）

编制说明

《环境空气 挥发性有机物的测定
质子转移反应质谱法》编制组

二〇二六年四月

项目名称：环境空气 挥发性有机物的测定 质子转移反应质谱法

项目统一编号：XXXX

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，南京拓服工坊科技有限公司，北京英格海德分析技术有限公司，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

目 录

1 任务来源, 起草单位, 主要起草人	6
1.1 任务来源	6
1.2 起草单位	6
1.3 主要起草人	6
2 标准制定的必要性与意义	6
2.1 挥发性有机物的危害与来源	6
2.2 相关环保工作及环保标准的需要	7
2.3 现行污染物分析方法实施情况和存在问题	8
2.4 国内外相关技术/研究现状	8
3 主要工作过程	9
4 标准制订的原则和依据	10
4.1 标准制订的基本原则	10
4.2 标准制订的依据	10
4.2.1 标准编制依据的法规政策文件	10
4.2.2 与现有标准的关系	11
5 标准内容简介 (主要条款的说明, 主要技术指标、参数、实验验证的论述) ...	11
5.1 文件内容框架	11
5.2 适用范围	11
5.3 规范性引用文件	12
5.4 术语和定义	12
5.4.1 试剂离子 reagent ion	12
5.4.2 液相进样校准装置 liquid calibration unit, LCU	12
5.5 方法原理	12
5.6 试剂和材料	13
5.6.1 标准气体	13
5.6.2 合成空气	13
5.6.3 样品传输管路	13
5.7 仪器和设备	13
5.7.1 仪器系统构成	13
5.7.2 采样单元	14

5.7.3 分析单元	14
5.7.4 控制和数据处理单元	15
5.7.5 质控单元	15
5.8 样品采集	15
5.9 分析步骤	16
5.9.1 仪器参考条件	16
5.9.2 校准与标定	16
5.9.2.1 质量轴校正	16
5.9.2.2 标准曲线	16
5.9.2.3 空白测试	17
5.9.2.4 湿度校正	17
5.10 结果与表示	18
5.10.1 定性分析	18
5.10.2 定量分析	18
5.10.3 结果表示	18
5.11 精密度和正确度	18
5.11.1 精密度	18
5.11.2 正确度	18
5.12 质量保证和质量控制	19
5.12.1 质量轴	19
5.12.1.1 质量准确性	19
5.12.1.2 质量稳定性	19
5.12.1.3 质量轴校正	19
5.12.2 标准曲线	20
5.12.2.1 标定实验	20
5.12.2.2 浓度示值误差	20
5.12.3 方法检出限	20
5.12.4 湿度校正方法	21
5.13 注意事项	21
6 重大意见分歧的处理依据和结果	22
7 与国内外同类标准水平的对比情况	22
7.1 国外同类标准水平情况	22

7.2 国内同类标准水平情况	23
参考文献:	27

《环境空气 挥发性有机物的测定 质子转移反应质谱法》

编制说明

1 任务来源，起草单位，主要起草人

1.1 任务来源

为贯彻落实《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，改善环境质量，保障人体健康，规范挥发性有机物快速监测方法，促进挥发性有机物防治技术进步，制定本标准。

1.2 起草单位

本文件由广东省环境科学学会提出并归口。

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。

1.3 主要起草人

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。

2 标准制定的必要性与意义

2.1 挥发性有机物的危害与来源

挥发性有机物（VOCs）对环境危害体现在两个方面，首先大多数 VOCs 本身具有一定毒性，尤其是苯系物对人体健康会产生较大危害，对人体肝脏、肾脏、血液健康有着深重的影响，同时三氯甲烷、四氯乙烯、苯等已被 WHO 确定为对动物具有致畸致癌的作用。另一方面，VOCs 在大气中能够参与一系列复杂反应，对臭氧（O₃）和细颗粒物（PM_{2.5}）产生不利影响。

对臭氧的贡献体现在 VOCs 在大气中被·OH 氧化后生成·RO₂，·RO₂通过与 NO 反应间接抑制了 O₃ 消耗，提高了 O₃ 浓度。而该反应还加快·OH 到·HO₂ 的转化，加之部分含氧 VOCs 光照释放·HO₂，从而加快·HO₂ 与 NO 的进一步反应，进一步推高 O₃ 浓度。此外已有研究表明，京津冀地区是明显的 VOCs 控制（VOC-limited）区域，即如果不控制 VOCs 而单纯削减氮氧化物，会导致大气 O₃ 上升。

对 PM_{2.5} 的贡献主要体现在部分高碳类 VOCs 在白天被氧化形成·RO₂ 后经过进一步光化学反应、成核过程、凝结和气-粒分配过程及非均相反应等复杂步骤最终形成二次有机气溶胶（Secondary Organic Aerosols, SOA），成为了 PM_{2.5} 的一部分。在夜间 VOCs 也会与·NO₃ 发生反应进一步推高 PM_{2.5}，并通过长距离传输影响区域环境。

VOCs 的来源主要有为人源和天然源，就全球尺度而言，天然源对 VOCs 的贡献超过了人为源。天然源包括植物释放、火山喷发、森林草原火灾等，其中最主要的源是森林和灌木林，最重要的排放物是异戊二烯和单萜烯。人为源可分为固定源、流动源和无组织排放源三类，固定源包括化石燃料燃烧、溶剂（涂料、清洁剂等）的使用、固体废弃物燃烧、石油存储和转运以及石油化工、钢铁工业、金属冶炼的排放等；流动源包括机动车、飞机和轮船等交通工具的排放，以及非道路排放源的排放；无组织源包括生物质燃烧以及汽油、涂料等溶剂挥发。每个城市 VOCs 来源和情况均有所不同。

2.2 相关环保工作及环保标准的需要

由于对大气臭氧及二次有机颗粒物的重要作用及其健康效应风险，近年来针对 VOCs 的控制逐渐提上日程。2010 年《关于推进大气污染联防联控工作改善区域空气质量的指导意见》中挥发性有机物首次被列为重点防控的大气污染物。此后 2013 年《大气污染防治行动计划》和 2014 年《大气污染防治行动计划实施情况考核办法（实行）实施细则》进一步明确了挥发性有机物控制要求。2016 年 1 月《大气污染防治法》（新修订）首次将挥发性有机物纳入监管，使挥发性有机物治理有法可依。2017 年北京市发布了地方标准《大气污染物综合排放标准》对挥发性有机物的无组织排放提出了限值要求。生态环境部 2018、2019 连续两年印发《环境空气挥发性有机物监测方案》，要求对重点地区开展环境空气 VOCs 监测。我国对 VOCs 的监测工作日益重视，监测组分和地区呈增加趋势。2018 年北京市新修订的《北京市大气污染防治条例》对挥发性有机物排放控制提出了要求。2019 年国家发布《挥发性有机物无组织排放控制标准》从全国层面对挥发性有机物无组织排放进行了限定。2019 年 6 月底，生态环境部印发了《重点行业挥发性有机物综合治理方案》，提出“石化、化工类工业园区应建设监测预警监控体系，具备条件的，开展移动监测、网格化监测以及溯源分析等工作”。2020 年，生态环境部陆续发布《2020 年挥发性有机物治理攻坚方案》（环办便函〔2020〕141 号）、《关于组织开展夏季臭氧污染防治强化监督帮扶工作的通知》（环办执法函〔2020〕321 号）、《关于开展夏季挥发性有机物走航监测的通知》（监测函〔2020〕23 号）、《关于加强挥发性有机物监测工作的通知》（环办监测函〔2020〕335 号）等文件，要求各省做好 VOCs 监测工作，并充分利用 VOCs 走航监测先进模式，

切实做好污染防治攻坚支撑保障。2021 年生态环境部提出“十四五”期间，空气质量考核指标将做出调整。在污染物排放指标方面，将原来的二氧化硫换成了挥发性有机物。对于挥发性有机物的控制是下一步 PM_{2.5}和臭氧协同减排的重要基础。

针对 VOCs 的排放管理需求，国家陆续出台了一系列相关行业的 VOCs 排放标准，涉及的污染源种类多、VOCs 组分多，因此对 VOCs 的监测技术和标准化也提出了要求。我国现行 VOCs 相关大气污染排放标准有《大气综合排放标准》（GB 16297）、《恶臭污染物排放标准》（GB 14554）、《储油库大气污染物排放标准》（GB 18483）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572）、《挥发性有机物无组织排放控制标准》（GB 37822）、《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570）等。

2.3 现行污染物分析方法实施情况和存在问题

目前国内针对挥发性有机物监测的标准方法以离线的气相色谱-质谱（GC-MS）法为主，该方法要经过 GC 分离过程，无法满足实时分析的需求，在实际应用中难以兼顾时间和空间分辨率，大大限制了该方法的性能，从而限制了该方法在追踪挥发性有机物成分变化方面的适用性。质子转移反应质谱（PTR-MS）无需复杂的样品制备程序和质谱检测器分析前的分离阶段，在相对较短的时间内可提供大量的测量数据，能快速判断某一区域和某一点位 VOCs 的污染状况，应用于大气环境中 VOCs 监测分析的研究显著增加。

目前相关计量技术规范主要正针对气相色谱/气相色谱-质谱联用原理，而针对质子转移反应质谱原理的挥发性有机物监测仪的测定规范仍处于空白。不利于保障其监测数据的准确性和计量溯源性，亟需制订环境空气挥发性有机物质子转移反应质谱监测仪测定规范。

2.4 国内外相关技术/研究现状

外国学者 Haggén-Smit 在 1952 年研究并提出大气中 VOCs 主要来源于汽车尾气。Willian A.Lonneman 等人在 1970-1982 年在 Lincoln 隧道对非甲烷总烃进行监测研究，发现非甲烷总烃 1982 年含量比 1970 年降低四倍，说明对汽车排放的治理可以有效促进非甲烷总烃浓度下降。Arriaga Colina 等在 1992-2001 年间对墨西哥城 VOC 浓度进行观测分析，发现浓度呈现下降趋势。Borbon 等人在 1997 年-2001 年对法国北部城市里尔的交通点和生活区进行监测，发现汽车尾气是里尔市非甲烷总烃的主要来源。Barbaba barletta 等人在 1998-1999 年对卡拉奇 VOCs 进行监测，发现 VOCs 体积浓度在下午较高，而其城市主要排放源是机动车和石油天然气挥发。Ankur Kansal 对印度的非甲烷总烃进行了研究，发现其 2006 年非甲烷总烃来源主要是生物质燃烧，占比 69.6%。Maryam Sarkhosh 等发现德黑兰

VOC 来源主要包括：汽车尾气源、燃油源、天然气挥发源、生物来源和工业溶剂挥发源，占比分别为 61%，12%，17%，8%，和 2%。Vaga 等通过 CMB 分析墨西哥环境空气源解析，发现其 VOC 来源汽车占比最大，达到 58.7%，其次是液化石油气挥发源，占比达到 24.2%。

国内学者对中国人为源 VOCs 排放情况进行了研究，建立了人为源清单，认为 2000 年全国人为源 VOCs 排放总量 8273Gg，流动源占 32.8%，溶剂使用占 26%，燃烧源占 19.3%。杨辉等运用 PMF 受体模型对南京市 VOCs 进行了源解析，结果显示南京市夏季 VOCs 主要来源分别是交通尾气（33.1%）、燃料挥发（25.8%）、工业排放（23.2%）、有机溶剂挥发（8.1%）。韩萌等发现天津市 VOCs 来源主要是汽车尾气和汽油挥发和工业排放，其中汽车尾气占 25.09%，汽油挥发占 26.92%，工业排放占 23.59%。蔡长杰对上海市夏季空气 VOCs 进行源解析，发现尾气排放占比 34%，汽油天然气等挥发占 24%，溶剂使用占 16%，工业生产占 14%，生物质燃烧占 12%。其中芳香烃主要来源依次为溶剂使用（35%）、尾气排放（26%）、和工业生产（22%）。烯烃主要来源依次是尾气排放（49%）和汽油天然气挥发（40%）烷烃主要来源依次是尾气排放（45%）、汽油天然气挥发（32%）。另有学者研究认为杭州市环境空气中苯系物污染已经十分严重，主要来源是机动车尾气排放。Guo 等对香港 NMHC 进行源解析，发现汽车排放，溶剂使用，以及石油天然气泄露和工业排放是最主要的排放源，总体来说一般认为人为源主要是机动车排放，石油和天然气挥发，有机溶剂挥发，生物质燃烧，工业排放等。Feng 等利用香港地区 2005-2010 年连续在线监测 VOCs 数据进行源解析分析，结果表明机动车尾气排放是香港地区主要的 VOCs 污染源，在 2005 年-2010 年机动车尾气排放对 VOCs 贡献呈现增加趋势，溶剂使用贡献率降低。整体来看溶剂源、工业源和机动车源是 VOCs 最主要的来源。

3 主要工作过程

2023 年 9 月，收到《关于征集 2023 年度第二批广东省环境科学学会标准项目的通知》(粤环学(2023)22 号)，征集相关标准。牵头单位暨南大学组织开展《环境空气 挥发性有机物的测定 质子转移反应质谱法》立项前期研究工作。

2023 年 12 月 7 日，暨南大学和广东省环境科学学会成立《环境空气 挥发性有机物的测定 质子转移反应质谱法》编制工作组，召开编制工作启动会，明确主要技术规范内容，部署任务分工。

2024 年 1-4 月，查阅国内外相关技术规范和文献资料，结合我国挥发性有机物(VOCs)质子转移反应质谱法的现状，确定技术规范编制技术路线，形成技术规范文本框架。

2024 年 5-9 月，调研现有挥发性有机物质子转移反应质谱法设备厂家，并开展相关技

术测试，掌握挥发性有机物质子转移反应质谱法系统的关键参数，对比多种监测设备的性能差异，梳理质保质控流程。

2024 年 10-11 月，编写初稿并开展编制组内部讨论，在广东省环境科学学会的统一领导下，进一步修改文本细节，并补充相关实验，开展已有数据分析提炼工作，形成标准草稿，并以多种方式征求业内专家意见，对文本进行修改。

2024 年 12 月 24 日，编制完成《环境空气 挥发性有机物的测定 质子转移反应质谱法》标准立项申报材料，提交广东省环境科学学会申请立项。

2025 年 1 月 16 日，广东省环境科学学会在广州市组织召开《土壤和沉积物 溴代二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》等 5 项团体标准立项论证会。专家组听取了标准起草单位的汇报，审阅了相关资料，经认真讨论，给出了同意立项的结论，同时提出修改意见和建议，主要有：1.进一步优化适用挥发性有机物的种类；2.简化术语、原理等内容。

2025 年 2 月 10 日，广东省环境科学学会印发了《关于《土壤和沉积物 溴代二噁英类的测定 同位素稀释高分辨气相色谱-高分辨质谱法》等 5 项团体标准立项的通知》(粤环学函(2025)1 号)，《环境空气 挥发性有机物的测定 质子转移反应质谱法》正式立项。

2025 年 2-11 月，编制牵头单位组织参与单位进行多次讨论，就标准中适用挥发性有机物的种类、方法原理等关键问题进行研讨，根据前期数据结论成果及专家意见，形成标准征求意见稿和编制说明。

4 标准制订的原则和依据

4.1 标准制订的基本原则

a) 本规范编写格式应符合 JJF1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF1059-2012《测量不确定度评定与表示》等规范的规定。

b) 本规范要与国家的节能政策、环境保护政策等相一致；

c) 本规范要与已颁布实施的相关标准规范进行衔接；

d) 本规范规定的技术内容及要求应科学、合理，具有适用性和可操作性。

4.2 标准制订的依据

4.2.1 标准编制依据的法规政策文件

《中华人民共和国环境保护法》第二十八条明确地方各级人民政府应当根据环境保护目标和治理任务，采取有效措施，改善环境质量。未达到国家环境质量标准的重点区域、流域的有关地方人民政府，应当制定限期达标规划，并采取措施按期达标。

《中华人民共和国大气污染防治法（主席令第三十一号）》第三条规定县级以上人民政府应当将大气污染防治工作纳入国民经济和社会发展规划，加大对大气污染防治的财政投入。地方各级人民政府应当对本行政区域的大气环境质量负责，制定规划，采取措施，控制或者逐步削减大气污染物的排放量，使大气环境质量达到规定标准并逐步改善。

《2020 年挥发性有机物治理攻坚方案》中提出了由生态环境部组织重点区域各省（市）对重点工业园区和企业集群开展走航监测，排查突出问题，评估挥发性有机物整治效果。

4.2.2 与现有标准的关系

挥发性有机物的相关标准以固定色谱法为主，涉及质子转移反应质谱法的国家标准和行业标准均未发布，具体情况如下：

《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法》内容要求主要集中在质量分辨率、质量准确性、质量稳定性、信噪比、浓度示值误差、重复性、检出限等特性上，所包含的内容无法涵盖挥发性有机物质子转移反应质谱法应用的所有场景，且不包含其他原理的监测方法。

《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》是地区性标准，其根据长三角的实际情况给出了相关技术要求。但其中关于评价方式的规定较少，且不能完全适用于各市的实际情况。

本次编制工作在已有相关标准规范的基础上，基于实际情况和技术现状，对挥发性有机物车载移动监测体系进行了全面规范，从包括测量原理、测量物种、设备性能、质保质控以及评价规范等多维度进行了明确，为更好推进相关技术的应用和发展，支撑 VOCs 污染精准防控。

5 标准内容简介（主要条款的说明，主要技术指标、参数、实验验证的论述）

5.1 文件内容框架

本文件包括：适用范围，规范性引用文件，术语和定义，方法原理，试剂和材料，仪器和设备，监测前准备，样品，分析步骤，结果与表示，精密度和准确度，质量保证和质量控制和注意事项等共十三个部分，以及附录（规范性附录）利用 H_3O^+ 作为反应剂离子的 PTR-MS 标准气体物种成分建议清单及其检出限、精密度与精密度建议要求值。

5.2 适用范围

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，对环境空气中重要的芳香烃、含氧挥发性有机物、异戊二烯、单萜烯等 VOCs 的直接测量。

5.3 规范性引用文件

本标准引用了下列文件或其中的条款。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。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

5.4 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

5.4.1 试剂离子 reagent ion

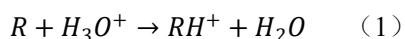
试剂离子又称母离子，通常用于与待测 VOCs 组分发生反应。PTR-MS 常用的母离子是 H_3O^+ （水合氢离子），通过在离子源中对水分子进行放电产生的，它能够与大多数 VOCs 发生质子转移反应，从而将 VOCs 离子化。PTR-MS 的离子源中主要的母离子是 H_3O^+ ，也可以根据需要使用 NH_4^+ 和 NO^+ 等其他类型的母离子。

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

液相进样校准装置简称 LCU，是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。液相标准品根据组分溶解性质不同，可以是水溶液或者正己烷溶液。LCU 通过优化的蒸发技术，将液态标准品蒸发成气体，适用于挥发性和半挥发性化合物的校准。并且已用于多种化合物和宽浓度范围的校准，具有很高的适用性。

5.5 方法原理

本部分介绍了质子转移反应质谱法的经典结构和测量原理。质子转移反应质谱主要由三部分构成：离子源、漂移管和质量分析器，水分子在离子源中经空心阴极放电被转化成高浓度的试剂离子（ H_3O^+ ）。 H_3O^+ 在电场的作用下进入漂移管中与待测物质（R）发生质子转移反应，公式（1），将待测组份转化为质子化的带电离子（ RH^+ ）。



其中，R 表示挥发性有机化合物（VOCs），在这个过程中，试剂离子（ H_3O^+ ）失去一个质子，而目标 VOCs 分子获得一个质子，形成质子化分子离子。这些离子随后被质量分析器检测和分析，以确定样品中不同化合物的组成和浓度。

5.6 试剂和材料

5.6.1 标准气体

指已知浓度的气体混合物，用于校准仪器以确定其对特定 VOCs 的灵敏度。这些气体可以是单一化合物，也可以是包含多种 VOCs 的混合物。标准气体应能溯源至国家标准物质（GBW 和 GBW-E）、国家标准样品（GSB），或能溯源至国际权威计量机构。

5.6.2 合成空气

配置的空气中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。用于在标定中校准仪器的背景信号，并作为稀释气体用于生成不同浓度梯度的标准气体。

5.6.3 样品传输管路

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，宜采用聚四氟乙烯（PTFE）管输送，以减少管路对 VOCs 浓度的影响。

5.7 仪器和设备

5.7.1 仪器系统构成

PTR-MS 是上世纪 90 年代，因斯布鲁克大学的 Lindinger 教授团队主导开发的基于质子转移反应（化学电离方法）的化学电离质谱。在该仪器中，离子对大多数常见的有机微量成分进行非解离质子转移，但不与清洁空气中的任何成分发生反应。早期大多数仪器均是使用四极杆质谱来分析反应漂移管中产生的产物离子。由于四极杆质谱存在质量分辨率低的问题，使得传统的 PTR-MS 难以分辨同量异位离子，VOCs 成分的识别并不明确。飞行时间质谱（ToF-MS）的应用则使得质量分辨率和灵敏度进一步提高，使得 PTR-ToF-MS 拥有了明确物种鉴定和单独定量同量异位离子的能力，满足了大气化学研究中的实际要求。另外，PTR-ToF-MS 主要使用水合氢离子（ H_3O^+ ）作为离子源来检测 VOCs。 H_3O^+ 能够与大多数 VOCs 发生质子转移反应，生成相应的质子化分子离子。除 H_3O^+ 模式外，PTR-ToF-MS 还可以使用其他离子源进行检测，这些离子源包括但不限于： NO^+ 模式、 O_2^+ 模式和 NH_4^+ 模式，根据需要，PTR-ToF-MS 还可以使用其他离子源，如氯离子（ Cl^- ）等。

以下以 H_3O^+ 模式为例：离子源产生高纯度的水合氢离子（ H_3O^+ ），这些离子被引入漂移管进行质子转移反应。在漂移管中，质子亲和性高于 H_2O （691 kJ/mol）的 VOCs 物种（R）可以通过与 H_3O^+ 的质子转移电离，产生产物离子（ RH^+ ）。表达式如公式（1），产物离子与 H_3O^+ 一起传输到质量分析仪进行检测。

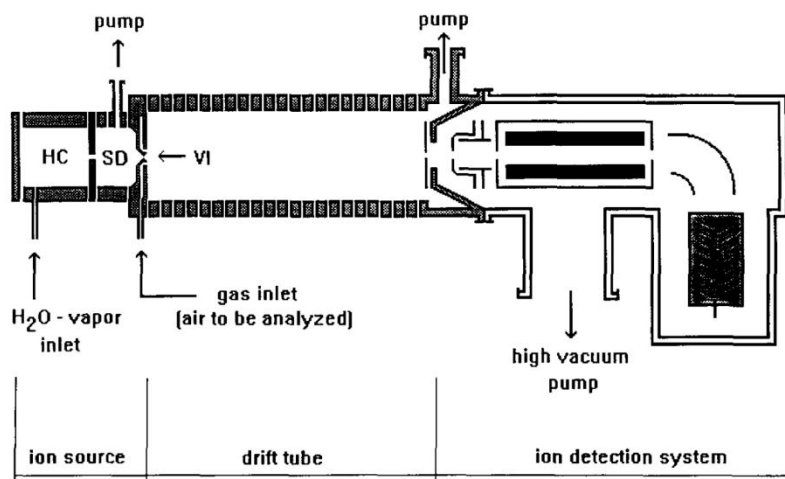


图 1 传统 PTR-MS 仪器结构示意图（Lindinger et al., 1998）

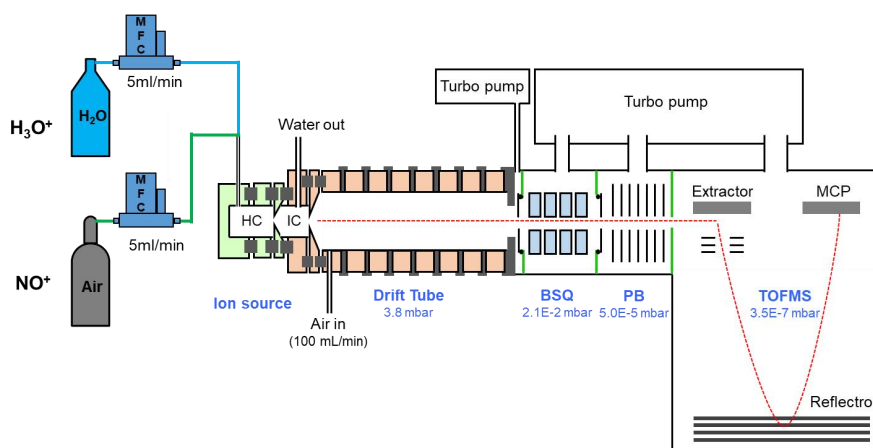


图 2 改进版多离子源的 PTR-ToF-MS 结构示意图（Yuan et al., 2017）

5.7.2 采样单元

主要包括样品传输管线、流量控制设备和采样泵等实现环境空气样品的连续自动采样。

样品传输管线部分宜采用聚四氟乙烯管输送（宜使用外径为 6.35mm 的管路），以特定流速采样泵进行引流（建议流速 $500\sim1000 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ ）。与采样相关的管路和接头均为聚四氟乙烯材质，最大程度减少 VOCs 在管壁和接头上的吸附。同时注意，由于室内外温差导致管路冷凝，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（建议加热温度 $40\sim50^\circ\text{C}$ ）。样品传输管线长度建议尽可能短，建议不超过 10 m，管路过长会影响化学性质活泼的物种和挥发性较低物种的测量浓度。

5.7.3 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。

离子源区包括空心阴极放电区和源漂移区两部分，主要是提供高浓度的 H_3O^+ 。在空心阴极放电区，对 H_2O 进行放电，产生 O^+ ， H^+ ， H_2^+ ， OH^+ ， H_2O^+ 等离子，产生的离子进入到充满水蒸气的源漂移区后，会与水发生一系列复杂反应，这些反应进一步提升 H_3O^+ 的比例，它在全部离子中所占的比例可达到 99.5%以上。这些 H_3O^+ 通过离子源区与反应区之间的小孔，进入到反应区，与 VOCs 发生质子转移反应。

PTR-ToF-MS 的漂移管通常由不同电压的不锈钢环组成，以建立均匀的电场，防止水合氢离子-水团簇的形成。不锈钢环通常由特氟龙环隔开，以密封真空并隔离带电的不锈钢环。漂移管通常长约 10cm，内部通常保持在约 200~400 Pa 的压力下。漂移管的内部通常被均匀施加了 600~700V 的总电压，产物离子在电场力的作用下进入仪器后端的质量分析器。漂移管的温度通常保持在高温（40~60℃），以尽量减少记忆效应，但低于 100℃，以避免损坏 Teflon 环。

质量分析器用于实现待测离子的定性定量分析。目前在 PTR-MS 中一般使用飞行时间质量分析器和四极杆质量分析器。飞行时间质量分析器将待测离子加速并使其匀速飞行，最终到达检测器，通过离子的飞行时间来计算离子的质荷比，进而确定离子的组成。四极杆质量分析器的电极杆两两分为一组，分别在其上施加射频反相交变电压。从而实现对不同质荷比离子的筛选和剔除。真空系统用于建立和维持质谱仪运行所需的真空条件，多数为涡轮分子泵配合前级泵构成的多级真空系统。

5.7.4 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。主要指控制 PTR-MS 的电脑主机和控制软件等。

5.7.5 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。稀释系统包括气体混合器、质量流量控制器等，用于制备和精确控制标准气体的浓度和流量，以实现仪器的精确校准。具体要求见 T/CIMA 0019 质子转移反应质谱仪。

5.8 样品采集

样品采集为直接采样方式，不需对环境空气进行预处理。样品采集需要加装过滤膜（5，以去除空气中的颗粒物。采样泵的作用下，环境空气快速到达仪器前端，仪器采样口以恒定流量采集环境空气进入仪器内部进行监测。采样要求如下：

- 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。相关参数一方面保证在传输过程中尽可能避免传输损失，一方面方便适配不同的采样环境；

- 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 μm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℃；

样品采集过程流量应恒定。

5.9 分析步骤

5.9.1 仪器参考条件

在开展环境空气的在线观测是，仪器运行条件参考如下：

- 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)： $120 \times 10^{-21} \text{ V} \cdot \text{m}^2$ 。
- 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。

5.9.2 校准与标定

5.9.2.1 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，确保测量质量数与理论值的偏差在允许范围内。

5.9.2.2 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。

为了得到各 VOCs 物种的灵敏度，通常需要进行大量的标定实验。而灵敏度一般是指在单位浓度（如 1 nmol/mol）下 VOCs 物种在仪器中的响应信号强度，由于 PTR-ToF-MS 可以测量得到较多 VOCs 物种，其所能采用的标定方式也有许多，主要包括：基于标准气体的标定和基于 LCU 的标定。

（1）标准气体标定

标准气体标定通常是将一种或多种特定浓度的 VOCs 物种储存于同一高压钢瓶中，利用合成空气作为载气将 VOCs 标准气体稀释到不同的浓度完成标定。

标定的梯度浓度需要覆盖整个测量范围，至少保证有包括 0 nmol/mol 在内的 4-5 个梯

度用于标定曲线的计算。不同浓度的标准气体通过调整质量流量控制器来改变标准气体与稀释用的合成空气的比例（为了保证一定的进气量，通常是改变标准气体的进气流速）来实现。合成空气与标准气体分别通过各自的 MFC 后进行混合稀释后，再与 PTR-MS 进气管路连接，要求进气流量需大于仪器的进气流量，并外接排气口。从而得到 0-5 nmol/mol 浓度范围的混合气体来进行标定，并计算得到灵敏度。

（2）基于 LCU 的标定

在基于液体校准装置的校准技术中，涉及利用精确的液体流量控制器或精密注射泵（精密度优于 5%）将含有目标 VOCs 的液体溶液引入载气气流中，以产生具有精确已知浓度的校准气体完成标定。

该技术适用于标定一些难以在高压钢瓶中稳定保存的有机酸类等物质。LCU 将含水的校准溶液蒸发，形成含有特定浓度目标化合物的气体混合物，用于质谱仪的定量校准。在校准过程中，LCU 通过两个独立的液体流量控制器精确控制校准溶液（一个用于控制超纯水流量，另一个用于控制目标化合物的标准溶液流量）和载气的流量。这些液体样品与载气一同进入定制的雾化器，雾化器的设计有助于加速那些蒸发速率较慢的化合物的蒸发过程，通过增大液滴表面积来增强蒸发效率。在雾化器的顶部，气体和液体标准品混合形成细密的液滴雾，随后被输送至加热的蒸发室，进一步促进标准溶液的完全蒸发。生成的标准气体随后进入 PTR-MS 系统进行仪器响应的标定。

5.9.2.3 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。

5.9.2.4 湿度校正

为了避免仪器对 VOCs 物种灵敏度的变化而导致定量不准确的问题，需将稀释气采用鼓泡法进行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，并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。

5.10 结果与表示

5.10.1 定性分析

使用已知质量的标准物质对质谱仪的质量轴进行校准，确保消除质量轴偏移问题。根据不同 VOCs 与产物离子的对应关系及其质荷比信息识别不同 VOCs 所对应的离子峰信息。最终得到不同离子的信号强度的时间变化序列。

5.10.2 定量分析

对 VOCs 产物离子信号强度的时间变化序列进行空白背景信号扣除和湿度校正后，得到空气干燥状态下 VOCs 的信号响应。采用标定获得的标准曲线中仪器响应与浓度的比值，计算得到不同 VOCs 的环境浓度。

5.10.3 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。

5.11 精密度和正确度

5.11.1 精密度

精密度是指在相同条件下对同一样品进行多次重复测定，所得结果之间的一致程度，主要反映随机误差的大小。其计算通常使用标准偏差（SD）或相对标准偏差（RSD）来表示。参考 GB/T 33864《质谱仪通用规范》。

1. 标准偏差（SD）计算公式为：

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

其中 x_i 为各次测量值， \bar{x} 为测量值的平均值， n 为测量次数。标准偏差值越小，说明测定结果的重复性越好，精密度越高。

2. 相对标准偏差（RSD）计算公式为：

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

这是一个无量纲的比值，便于比较不同水平测量值的精密度。

5.11.2 正确度

正确度以加标回收率量化，加标回收率计算公式如下：

$$P = \frac{y-x}{\mu} \times 100\% \quad (3)$$

式中：

P ——加标回收率；

μ ——加标量；

x ——样品原始测定值；

y ——加标样品测定值。

5.12 质量保证和质量控制

5.12.1 质量轴

5.12.1.1 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 $\pm 0.2u$ 。

$$D_A = \overline{M} - M_s \quad (2)$$

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 。

5.12.1.2 质量稳定性

质量稳定性同样也是影响仪器定性分析的重要因素，飞行时间质量分析器通过测量离子的飞行时间以确定质荷比（ m/z ），质谱仪的环境温度变化，导致机械零件的热膨胀和电子组件（电压供应）的热诱导漂移，从而最终导致给定物种的离子的所测量飞行时间发生改变，影响挥发性有机物的定性。故本文件测量质量稳定性计量特性。待监测仪运行稳定后，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 1 min，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。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。结合实际情况，本文件规定 PTR-ToF-MS 的质量稳定性不超过 $\pm 0.05 u$ ，PTR-QMS 的质量稳定性不超过 $\pm 0.1 u$ 。

5.12.1.3 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。

5.12.2 标准曲线

5.12.2.1 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。

5.12.2.2 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 $\pm 20\%$, 用于工业园区 PTR-MS 量程为 (0~1000) nmol/mol, 允许误差为 $\pm 15\%$ 。

5.12.3 方法检出限

方法检出限是仪器在给定的置信度内可从样品中定性检出待测物质的最小浓度。由于信号为离子计数, 那么信号的统计特征符合泊松分布, 即 N 个离子的计数误差为 \sqrt{N} 。对于某一物种 X , 其在 PTR-MS 中的灵敏度为 $C_f (s^{-1}/(nmol/mol))$, 背景信号为 $B (s^{-1})$, 则在 $t (s)$ 测量周期内, 浓度为 $[X] (nmol/mol)$ 的该物种产生的信号强度 $S (s^{-1})$ 为:

$$S = C_f[X]t = S_{ambient} - S_{background} = (C_f[X]t + Bt) - Bt$$

由于信号为离子计数, 那么信号的统计特征符合泊松分布, 则由信号引起的不确定性 (随机误差), 也称为噪声:

$$Noise = \sigma_S = \sqrt{S}$$

根据随机误差传递公式:

$$\text{若 } R = A - B, \text{ 则 } \sigma_R = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2},$$

结合

$$\sigma_{S_{ambient}} = \sigma_{C_f[X]t+Bt} = \sqrt{C_f[X]t + Bt}$$

$$\sigma_{S_{background}} = \sigma_{Bt} = \sqrt{Bt}$$

可得

$$Noise = \sqrt{\left(\sqrt{C_f[X]t + Bt}\right)^2 + \sqrt{Bt}^2} = \sqrt{C_f[X]t + 2Bt}$$

所以，仪器的信噪比：

$$\frac{S}{N} = \frac{C_f[X]t}{\sqrt{C_f[X]t + 2Bt}}$$

通常情况下，信噪比为 3 时，对应的待测物种的浓度即为仪器的检测限。所以当公式上式中 S/N=3 时，可得到化合物 M 的检出限计算公式如下：

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

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。

5.12.4 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。

5.13 注意事项

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。

所有样品经过的金属管路和接头均需进行惰性化处理，并保温以消除样品吸附、冷凝和交叉污染。

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。

大多数情况下，样品可以直接进样，无需复杂的前处理步骤。但是，环境样品中含有大量颗粒物或非挥发性物质的样品，需要在进样口上游安装过滤器以避免污染离子源或影响仪器性能。

定期对 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。

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。

6 重大意见分歧的处理依据和结果

无

7 与国内外同类标准水平的对比情况

7.1 国外同类标准水平情况

20 世纪 90 年代，美国在《清洁空气法》中的环境空气质量监测法规修改条例中规定，各州或地方，在臭氧持续超过国家空气质量标准的地区联合开展关于 O_3 及其前体物的更广泛的监测，因此 EPA 在 24 个城市地区建立了光化学评估监测站网络（Photochemical Assessment Monitoring Stations, PAMS）。该项目以臭氧（ O_3 ）、氮氧化物（ NO_x ）、NMHCs、部分含氧有机物和气象参数为监测目标建立相应的监测网络，建立空气质量的数据库，以获得对臭氧及其前体物更全面的信息，分析环境空气质量变化的趋势，利用 PAMS 的数据对光化学模式性能进行改善和评估，制定臭氧控制的相关策略。美国管理部门根据监测的要求给出了技术指南，指南中对光化学评估站的建立、相应的监测指标的技术方法、质量控制体系等都给出了详细的规定。2017 年底美国将 PAMS 目标化合物确定为 27 个优先控制组分和 37 个选测组分。并且从 2019 年开始，除羰基化合物以外均强烈建议使用在线连续监测系统。

欧洲环境保护署为规范污染物监测体系，出台了一系列针对污染物测量的技术指导文件，其中 TGN M8 和 TGN M16 分别总结了环境大气中 VOCs 污染物浓度和工业排放 VOCs 的测量技术。我国台湾地区环境主管部门在 2011 年颁布了《空气中挥发性有机化合物检测方法——不锈钢采样筒/气相层析质谱仪法》（NIEA A715.14B），是对 EPA TO-15 方法进行的改进；2013 年颁布了《空气中有机光化学前驱物检测方法-气相层析/火焰离子化检测法》（NIEA A505.12B），规定了 56 种臭氧前体物 VOCs 组分的离线/连续 GC-FID 方法。

但上述方法多为实验室或者气相色谱 GC 分析方法，响应时间较长，无法满足实时分析的需求，在实际应用中难以兼顾时间和空间分辨率，大大弱化了该方法的性能，从而限

制了该方法在追踪挥发性有机物成分变化方面的适用性。

7.2 国内同类标准水平情况

我国对 VOCs 的相关研究也较为深入，其中手工监测应用最为广泛，挥发性有机物主要通过苏玛罐、固体吸附等手段在现场采集样品，采集样品时间多为瞬时或 24h，然后送回实验室采用气相色谱法（GC）或气相色谱-质谱联用法(GC-MS)测定。为规范手工监测国家出台了一系列标准见表 7-1。

表 7-1 我国 VOCs 主要监测方法标准

项目	监测方法	方法编号	进样方式	检测器
苯、甲苯、二甲苯	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734	热脱附	MSD*
	环境空气 苯系物的测定 固体吸附/热脱附-气相色谱法	HJ 583	热脱附	FID**
	环境空气 苯系物的测定 活性炭吸附/二硫化碳解吸-气相色谱法	HJ 584	液体进样	MSD
	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644	热脱附	MSD
	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD
苯系物	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 644	热脱附	MSD
	环境空气 挥发性有机物的测定 吸附管采样-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734	热脱附	MSD
	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD
非甲烷总烃	固定污染源排气中非甲烷总烃的测定 气相色谱法	HJ/T 38	气体进样	FID
苯并（a）芘	固定污染源排气中苯并（a）芘的测定 高效液相色谱法	HJ/T 40	HPLC***	HPLC
	环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 气相色谱-质谱法	HJ 646	液体进样	MSD
	环境空气和废气 气相和颗粒物中多环芳烃的测定 高效液相色谱法	HJ 647	HPLC	HPLC
	环境空气 苯并[a]芘的测定 高效液相色谱法	GB/T 15439	HPLC	HPLC
丙烯腈	固定污染源排气中丙烯腈的测定 气相色谱法	HJ/T 37	活性炭-液体进样	FID
氯乙烯	固定污染源排气中氯乙烯的测定 气相色谱法	HJ/T 34	气体进样	FID
	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD
丙烯醛	固定污染源排气中丙烯醛的测定 气相色谱法	HJ/T 36	气体进样	FID
	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683	HPLC	HPLC
	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD
乙醛	固定污染源排气中乙醛的测定 气相色谱法	HJ/T 35	吸收-液体进样	FID
	环境空气 醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法	HJ 683	HPLC	HPLC
硝基苯类	空气质量 硝基苯类（一硝基和二硝基化合物）的测定 锌还原-盐酸萘	GB/T 15501	—	—

项目	监测方法	方法编号	进样方式	检测器
	乙二胺分光光度法			
	环境空气硝基苯类化合物的测定气相色谱法	HJ 738	液体进样	FID
	环境空气 硝基苯类化合物的测定气相色谱-质谱法	HJ 739	液体进样	MSD
苯胺类	大气固定污染源 苯胺类的测定 气相色谱法	HJ/T 68	液体进样	FID
	空气质量 苯胺类的测定 盐酸萘乙二胺分光光度法	GB/T 15502	—	—
甲醇	固定污染源排气中甲醇的测定气相色谱法	HJ/T 33	气体进样	FID
三氯甲烷/三氯乙烯/四氯乙烯/1, 2-二氯乙烷/1, 1-二氯乙烷	环境空气 挥发性卤代烃的测定 活性炭吸附-二硫化碳解吸/气相色谱法	HJ 645	液体进样	FID
	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD
异丙醇/丙酮/正己烷/乙酸丁酯/苯甲醛	固定污染源废气挥发性有机物的测定固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734	热脱附	MSD
乙酸乙酯	环境空气 挥发性有机物的测定罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD
	固定污染源废气 挥发性有机物的测定 固相吸附-热脱附/气相色谱-质谱法	HJ 734	热脱附	MSD
氯甲烷/二氯甲烷/1,3-丁二烯/甲基丙烯酸甲酯/乙酸乙烯酯/甲基异丁基酮（4-甲基-2戊酮）	环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法	HJ 759	苏玛罐	MSD

注释：*MSD：质谱检测器；**FID：火焰离子化检测器；***HPLC：高效液相色谱。

随着技术水平的发展，一些研究院所和环境监测部门开始应用连续监测技术监测环境空气中挥发性有机物，实现快速、连续、量化监测，我国也随之发布了《环境空气挥发性有机物气相色谱连续监测系统技术要求及检测方法(HJ 1010-2018)》，《国家环境空气监测网环境空气挥发性有机物连续自动监测质量控制技术规范》等相关规范，保证了 VOCs 连续自动监测工作的有序开展。

整体来看本技术规范相对于上述标准具有较大创新性，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制定完成后，可以从量值源头保障监测数据的准确，指导和规范该类监测系统的现场校准工作，保障环境空气挥发性有机物连续自动监测系统量值的准

确、统一。

参考文献:

- Lindinger, W., Hansel, A., Jordan, A., 1998. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 173, 191-241. [https://doi.org/10.1016/S0168-1176\(97\)00281-4](https://doi.org/10.1016/S0168-1176(97)00281-4).
- Yuan, B., Koss, A.R., Warneke, C., Coggon, M., Sekimoto, K., de Gouw, J.A., 2017. Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences. *Chem. Rev.* 117, 13187-13229. [10.1021/acs.chemrev.7b00325](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00325).