

# GCMS 结合大气浓缩仪测定洁净室内空气中 65 种 VOCs

## GCMS-527

**摘要：** 本文利用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合液氮制冷型大气浓缩仪，建立了芯片制造厂洁净室内空气中 65 种挥发性有机物（VOCs）的测定方法。结果显示：在 0.1~6.0 nmol/mol 浓度范围内，各组标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。以浓度为 0.5 nmol/mol 的标气连续进样 6 次，各组峰面积 RSD% 范围在 1.71~6.34% 之间，精密度良好。该方法操作简单，定量数据准确可靠，可用于芯片制造厂洁净室内空气中 VOCs 的检测。

**关键词：** GCMS 大气浓缩仪 芯片厂 洁净室 挥发性有机物

### 技术特点：

- ❖ 一针进样同时分析 65 种 VOCs。
- ❖ 液氮制冷型大气浓缩仪可以有效捕集低沸点 VOCs。

芯片作为人类文明目前最精密的工业产品，其生产过程对于杂质污染极其敏感，尤其是纳米级的先进制程，超痕量的污染物也会影响芯片制造的良品率。因此芯片的生产必须在一个绝对干净且稳定的环境中进行，这就是芯片的生产环境——洁净室。对洁净室内环境空气污染物的监控成为芯片制造厂的主要关注点。

洁净室内环境空气中的污染物种类繁多，有厂外环境带来的，也有生产过程中使用的化学试剂等产生的。其中洁净室内的挥发性有机物能够粘附在晶圆表面，形成有机物薄膜，导致晶圆表面产生非预期的疏

水性质，阻止清洗液达到晶圆表面，从而影响离子型及其金属型杂质的清洗效果。同时也会增加晶圆表面粗糙度、产生雾化表面、破坏外延层的生长等，从而影响芯片生产的良品率。因此对于洁净室内的 VOCs 进行监控显得尤为重要。

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合大气预浓缩仪，建立了芯片制造厂洁净室内 65 种 VOCs 的测定方法。结果显示，本方法操作简单、可靠，完全满足芯片制造厂洁净室内空气中 VOCs 的检测需求。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

液氮制冷型大气浓缩仪：Nutech 8910

### 1.2 分析条件

大气浓缩仪条件：

Trap1 捕集温度：-170°C

Trap1 捕集流速：50 mL/min

Trap1 解析温度：30°C

Trap1 解析时间：2 min

Trap2 捕集温度：-50°C

Trap2 解析温度：230°C

Trap2 解析时间：1 min

Trap3 聚焦温度：-180°C

Trap3 解析温度：80°C

Trap3 解析时间：1 min

## GCMS 条件:

色 谱 柱 : SH-I-624 Sil MS, 60 m × 0.25 mm × 1.4 μm  
 升 温 程 序 : 35°C (3 min)\_2°C /min\_60°C (3 min)\_8°C /min\_170°C (3 min)\_15°C /min\_230°C (3 min)  
 进 样 方 式 : 分流 离子化方式 : EI  
 分 流 比 : 10:1 离子源温度 : 230°C  
 进 样 口 温 度 : 220°C 接 口 温 度 : 250°C  
 载 气 控 制 方 式 : 恒流 检 测 器 电 压 : 调谐电压 +0.2 kV  
 色 谱 柱 流 量 : 1 mL/min 采 集 模 式 : SIM, 选择离子信息见表 1

## 1.3 标准使用气的配制

使用气体稀释装置, 用高纯氮气将标准气 (浓度为 1.0 μmol/mol) 稀释到不锈钢采样罐中, 获得浓度为 10 nmol/mol 的标准使用气体。

## 1.4 样品前处理

使用配套的压力计验收已采样送回实验室的不锈钢采样罐, 将不锈钢采样罐安装到自动进样器的对应位置, 大气浓缩仪抽取一定体积样品进行浓缩, 按照 1.2 分析条件进行测定。

## ■ 结果与讨论

## 2.1 标准气体色谱图

标准气体色谱图如图 1 所示, 各组分信息详见表 1, 部分化合物质量色谱图见图 2。

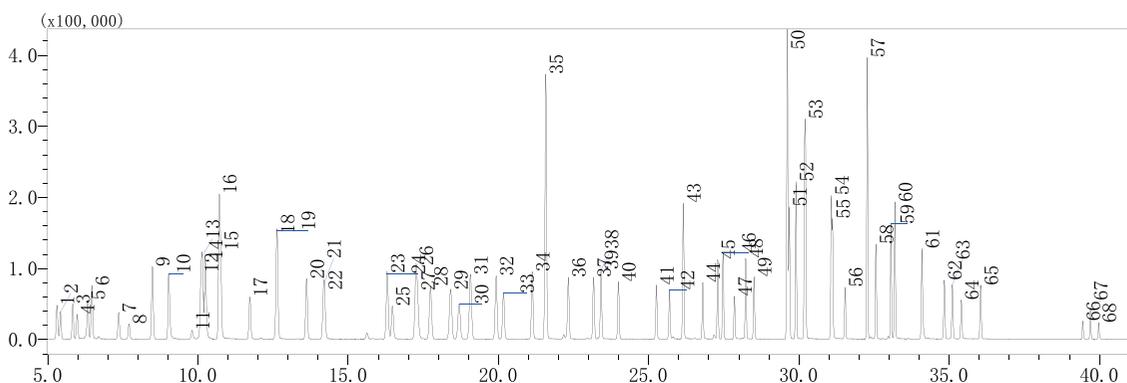


图 1 标准气体色谱图 (1.0 nmol/mol)

表 1 各 VOCs 组分和内标组分信息

No.	中文名称	英文名称	保留时间 (min)	CAS 号	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	丙烯	propylene	5.303	115-07-1	41	39, 42
2	二氟二氯甲烷	Difluorodichloromethane	5.417	75-71-8	85	87, 50
3	1,1,2,2- 四氟 -1,2- 二氯乙烷	1,1,2,2, -tetrafluoro-1, 2-dichloroethane	5.831	76-14-2	85	135, 87
4	一氯甲烷	chloromethane	5.974	74-87-3	50	52, 49
5	氯乙烯	Vinyl chloride	6.351	75-01-4	62	64, 61

6	1,3- 丁二烯	1,3-butadiene	6.462	106-99-0	39	54, 53
7	溴甲烷	bromomethane	7.371	74-83-9	94	96, 93
8	氯乙烷	chloroethane	7.702	75-00-3	64	66, 49
9	一氟三氯甲烷	fluoro-trichloromethane	8.479	75-69-4	101	103, 66
10	乙醇	Ethyl alcohol	9.026	64-17-5	45	46, 43
11	丙烯醛	acrolein	9.799	107-02-8	56	55, 53
12	1,1- 二氯乙烷	1, 1-dichloroethylene	10.094	75-35-4	61	96, 98
13	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	1,2, 2-trifluoro-1, 1-2-trichloroethane	10.143	76-13-1	101	151,103
14	丙酮	acetone	10.239	67-64-1	43	58, 42
15	二硫化碳	Carbon disulfide	10.766	75-15-0	76	44, 78
16	异丙醇	Isopropyl alcohol	10.712	67-63-0	45	43, 41
17	二氯甲烷	dichloromethane	11.732	75-09-2	49	84, 86
18	顺 -1,2- 二氯乙烯	Cis-1, 2-dichloroethylene	12.635	156-59-2	61	96, 98
19	2- 甲氧基 - 甲基丙烷	2-methoxy-methylpropane	12.618	1634-04-4	73	41, 57
20	正己烷	n-hexane	13.611	110-54-3	57	41, 56
21	1,1- 二氯乙烷	1, 1-dichloroethane	14.177	75-34-3	63	65, 83
22	乙酸乙烯酯	Vinyl acetate	14.216	108-05-4	43	86, 42
23	反 -1,2- 二氯乙烯	Trans-1, 2-dichloroethylene	16.302	156-60-5	61	96, 98
24	2- 丁酮	2-butanone	16.282	78-93-3	43	72, 57
25	乙酸乙酯	Ethyl acetate	16.468	141-78-6	43	41, 56
26	溴氯甲烷 (内标)	Bromochloromethane	17.255	74-97-5	49	130,128
27	四氢呋喃	tetrahydrofuran	17.301	109-99-9	42	41, 72
28	氯仿	chloroform	17.736	67-66-3	83	85, 47
29	1,1,1- 三氯乙烷	1,1, 1-trichloroethane	18.409	71-55-6	97	99, 61
30	环己烷	cyclohexane	18.687	110-82-7	56	84, 41
31	四氯化碳	Carbon tetrachloride	19.067	56-23-5	117	119,121
32	苯	benzene	19.928	71-43-2	78	77, 52
33	1,2- 二氯乙烷	1, 2-dichloroethane	20.167	107-06-2	62	49, 64
34	正庚烷	Normal heptane	21.122	142-82-5	43	41, 71
35	1,4- 二氟苯 (内标)	1, 4-difluorobenzene	21.574	540-36-3	114	63, 88
36	三氯乙烯	trichloroethylene	22.325	79-01-6	95	130,132
37	1,2- 二氯丙烷	1, 2-dichloropropane	23.166	78-87-5	63	62, 41
38	甲基丙烯酸甲酯	Methyl methacrylate	23.412	80-62-6	41	69, 39
39	1,4- 二恶烷	1, 4-dioxane	23.402	123-91-1	88	58, 43
40	一溴二氯甲烷	Bromodichloromethane	23.992	75-27-4	83	85, 47

41	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	Cis-1, 3-dichloro-1-propene	25.255	10061-01-5	75	39, 77
42	4- 甲基 -2- 戊酮	4-methyl-2-pentanone	25.688	108-10-1	43	58, 57
43	甲苯	toluene	26.150	108-88-3	91	92, 65
44	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	Trans-1, 3-dichloro-1-propene	26.798	10061-02-6	75	39, 77
45	1,1,2- 三氯乙烷	1,1, 2-trichloroethane	27.296	79-00-5	97	83, 61
46	四氯乙烯	tetrachloroethylene	27.474	127-18-4	166	164,129
47	2- 己酮	2-hexanone	27.850	591-78-6	43	58, 41
48	二溴一氯甲烷	dibromochloromethane	28.227	124-48-1	129	127, 48
49	1,2- 二溴乙烷	1, 2-dibromoethane	28.505	106-93-4	107	109, 93
50	氯苯 -d <sub>5</sub> (内标)	Chlorobenzen-d <sub>5</sub>	29.610	3114-55-4	117	82,119
51	氯苯	chlorobenzene	29.678	108-90-7	112	77,114
52	乙苯	ethylbenzene	29.900	100-41-4	91	106, 51
53	间 / 对 - 二甲苯	m-xylene / p-xylene	30.201	108-38-3 106-42-3	91	106,105
54	邻 - 二甲苯	o-xylene	31.072	95-47-6	91	106,105
55	苯乙烯	styrene	31.116	100-42-5	104	78,103
56	三溴甲烷	tribromomethane	31.536	75-25-2	173	171,175
57	4- 溴氟苯 (内标)	4-bromofluorobenzene	32.272	460-00-4	95	174,176
58	四氯乙烯	Tetrachloroethane	32.562	79-34-5	83	85, 95
59	对乙基甲苯	p-ethyltoluene	33.061	622-96-8	105	120, 77
60	1,3,5- 三甲苯	1,3, 5-tritylene	33.191	108-67-8	105	120, 77
61	1,2,4- 三甲苯	1,2, 4-tritylene	34.090	95-63-6	105	120, 77
62	1,3- 二氯苯	1, 3-dichlorobenzene	34.838	541-73-1	146	148, 111
63	1,4- 二氯苯	1, 4-dichlorobenzene	35.103	106-46-7	146	148, 111
64	氯代甲苯	Toluene chloride	35.403	100-44-7	91	126, 65
65	1,2- 二氯苯	1, 2-dichlorobenzene	36.044	95-50-1	146	148, 111
66	1,2,4- 三氯苯	1,2, 4-trichlorobenzene	39.444	120-82-1	180	182, 74
67	六氯丁二烯	Hexachloroprene	39.696	87-68-3	225	223, 227
68	萘	naphthalene	39.973	465-73-6	128	51,127

注：溴氯甲烷、1,4- 二氯苯、氯苯 -d<sub>5</sub> 和 4- 溴氟苯是内标。

## 2.2 标准曲线

大气浓缩仪分别抽取一定体积浓度为 10 nmol/mol 的标准使用气，配制目标物浓度分别为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、4.0 和 6.0 nmol/mol 的 VOCs 标准系列，以浓度为横坐标，峰面积为纵坐标建立标准曲线（部分化合物的标准曲线见图 2），表 2 给出了各组分标准曲线的线性相关系数。

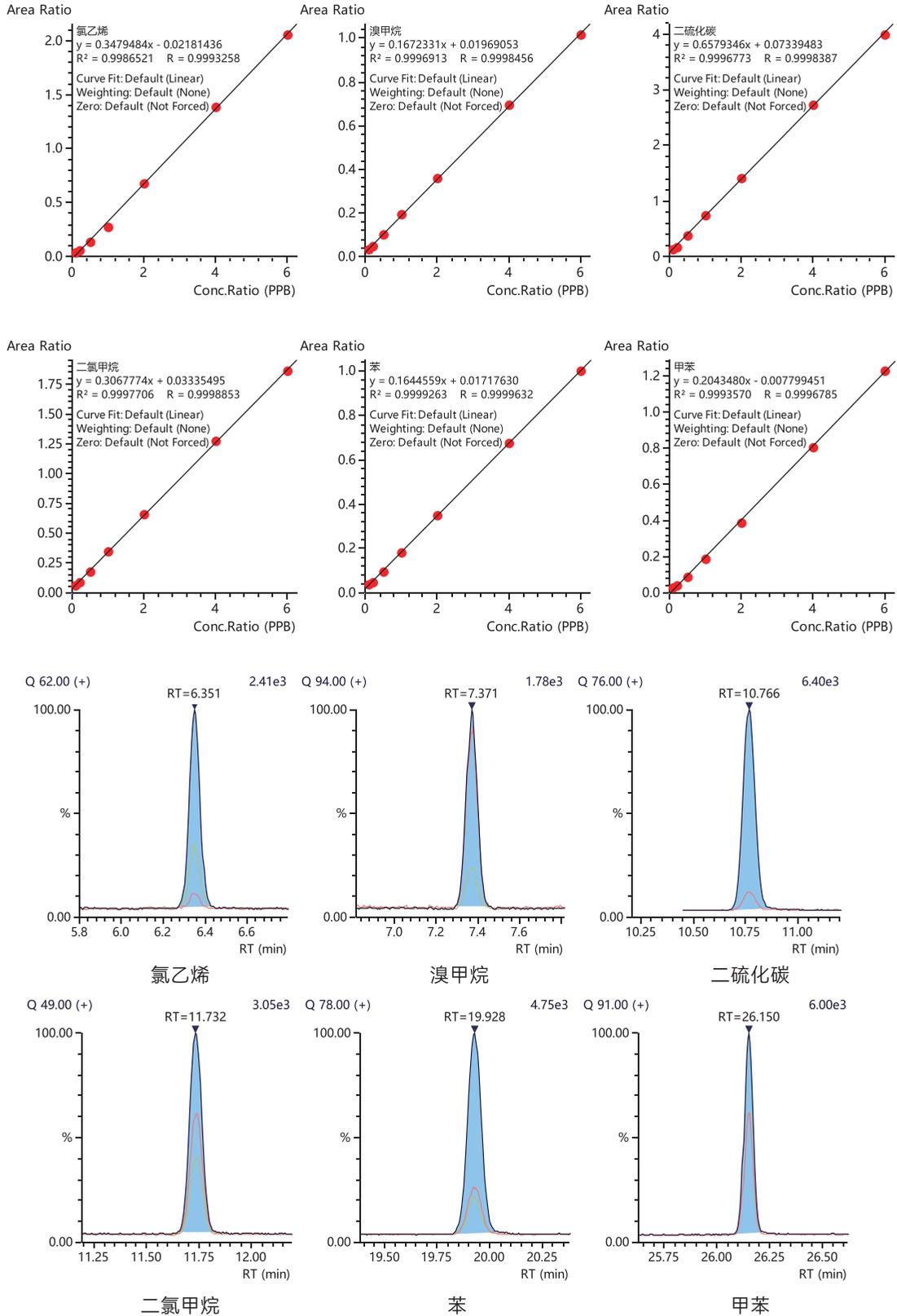


图 2 部分 VOCs 标准曲线及质量色谱图 (0.1 nmol/mol)

### 2.3 重复性、检出限和回收率

对浓度为 0.5 nmol/mol 标准使用气重复进行 6 次分析，得到的峰面积重复性数据如表 2 所示。根据 0.1 nmol/mol 标准使用气数据，以 3 倍信噪比计算各化合物的检出限，结果见表 2。在空白样品中添加 65 种 VOCs 混合标气，添加浓度为 0.5 nmol/mol，各组分加标回收率结果见表 2。

表 2 65 种挥发性有机物线性相关系数、重复性结果、检出限及回收率

No.	化合物名称	相关系数 (R)	峰面积 RSD% (n=6)	检出限 (pmol/mol)	回收率 (%)
1	丙烯	0.9995	2.14	61.35	99.71
2	二氟二氯甲烷	0.9986	4.38	3.77	106.02
3	1,1,2,2- 四氟 -1,2- 二氯乙烷	0.9994	1.73	3.01	92.70
4	一氯甲烷	0.9999	2.28	22.32	94.83
5	氯乙烯	0.9993	2.48	3.25	90.34
6	1,3- 丁二烯	0.9955	3.59	9.83	104.43
7	溴甲烷	0.9998	1.71	4.57	94.05
8	氯乙烷	0.9999	2.11	5.49	95.24
9	一氟三氯甲烷	0.9997	2.58	0.86	93.86
10	乙醇	0.9988	3.28	4.66	99.98
11	丙烯醛	0.9976	1.88	15.42	97.73
12	1,1- 二氯乙烯	0.9999	3.13	2.00	94.05
13	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	0.9998	3.54	1.70	93.68
14	丙酮	0.9998	2.87	1.84	96.12
15	二硫化碳	0.9998	3.59	1.15	93.93
16	异丙醇	0.9972	2.06	0.19	104.02
17	二氯甲烷	0.9998	4.28	2.29	93.72
18	顺 -1,2- 二氯乙烯	0.9999	4.93	4.66	94.52
19	2- 甲氧基 - 甲基丙烷	0.9970	2.82	3.09	101.80
20	正己烷	0.9987	2.99	4.96	96.29
21	1,1- 二氯乙烷	0.9999	3.06	1.87	94.40
22	乙酸乙烯酯	0.9968	3.05	10.42	96.95
23	反 -1,2- 二氯乙烯	0.9997	3.38	8.89	94.11
24	2- 丁酮	0.9979	1.76	21.68	97.87
25	乙酸乙酯	0.9985	3.79	6.37	95.67
26	四氢呋喃	0.9992	4.11	21.32	96.63
27	氯仿	0.9996	3.12	2.37	94.42
28	1,1,1- 三氯乙烷	0.9997	3.14	3.46	96.40
29	环己烷	0.9991	2.34	9.73	96.75

30	四氯化碳	0.9997	2.51	2.68	95.39
31	苯	0.9999	3.91	1.99	94.24
32	1,2- 二氯乙烷	0.9998	2.82	3.78	95.37
33	正庚烷	0.9979	4.28	9.92	96.90
34	三氯乙烯	0.9999	4.43	2.91	96.51
35	1,2- 二氯丙烷	0.9969	3.44	2.91	95.45
36	甲基丙烯酸甲酯	0.9980	2.54	15.26	99.74
37	1,4- 二恶烷	0.9991	3.35	11.16	94.77
38	一溴二氯甲烷	0.9998	2.39	1.42	94.49
39	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	0.9990	3.10	3.46	99.44
40	4- 甲基 -2- 戊酮	0.9986	2.23	17.16	103.44
41	甲苯	0.9996	2.66	1.85	93.26
42	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	0.9992	4.16	14.44	96.25
43	1,1,2- 三氯乙烷	0.9999	2.57	7.04	95.81
44	四氯乙烯	0.9999	4.77	3.08	94.92
45	2- 己酮	0.9993	2.16	15.06	101.31
46	二溴一氯甲烷	0.9999	4.66	1.74	95.47
47	1,2- 二溴乙烷	0.9999	2.92	2.03	94.90
48	氯苯	0.9998	2.29	1.21	96.18
49	乙苯	0.9996	4.50	0.82	94.74
50	间 / 对 - 二甲苯	0.9997	2.92	0.98	106.81
51	邻 - 二甲苯	0.9990	5.02	1.92	95.08
52	苯乙烯	0.9991	2.30	3.90	91.19
53	三溴甲烷	0.9999	2.29	2.28	95.84
54	四氯乙烷	0.9999	2.72	6.29	95.47
55	对乙基甲苯	0.9967	3.17	7.17	97.69
56	1,3,5- 三甲苯	0.9990	4.48	7.89	89.97
57	1,2,4- 三甲苯	0.9981	4.12	4.49	101.18
58	1,3- 二氯苯	0.9969	4.18	2.96	98.13
59	1,4- 二氯苯	0.9970	5.17	3.78	99.49
60	氯代甲苯	0.9958	5.36	6.45	105.55
61	1,2- 二氯苯	0.9965	4.45	4.19	98.38
62	1,2,4- 三氯苯	0.9954	5.62	6.40	107.78
63	六氯丁二烯	0.9956	3.57	4.78	103.81
64	萘	0.9951	6.34	3.81	107.76

## 2.4 样品测试

按照 1.4 进行样品前处理，上机测试，样品色谱图如图 3、图 4 所示，样品测定结果见表 3。

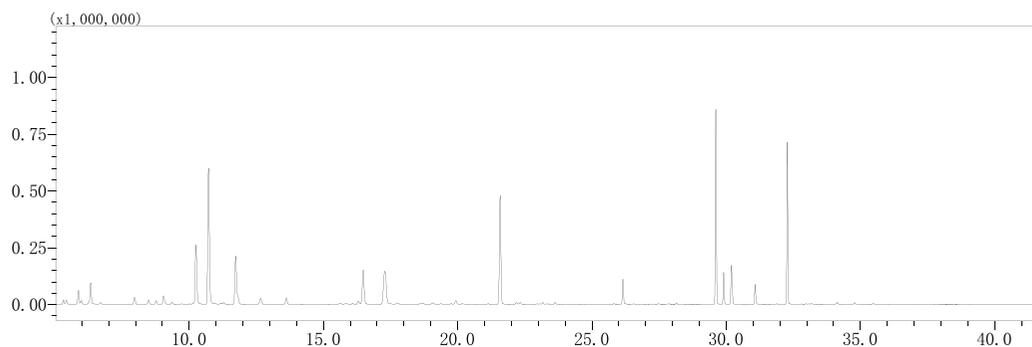


图 3 样品 1 色谱图

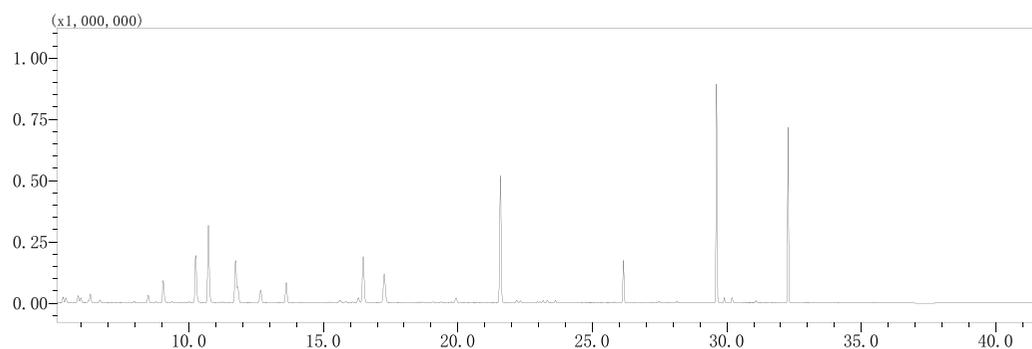


图 4 样品 2 色谱图

表 3 样品测定结果 (nmol/mol)

No.	化合物名称	样品 1	样品 2
1	丙烯	0.62	0.72
2	二氟二氯甲烷	0.77	0.80
3	1,1,2,2- 四氟 -1,2- 二氯乙烷	N.D.	N.D.
4	一氯甲烷	0.78	1.00
5	氯乙烯	N.D.	N.D.
6	1,3- 丁二烯	N.D.	N.D.
7	一溴甲烷	N.D.	N.D.
8	氯乙烷	N.D.	N.D.
9	一氟三氯甲烷	0.34	0.53
10	乙醇	0.62	1.37
11	丙烯醛	N.D.	N.D.
12	1,1- 二氯乙烯	N.D.	N.D.
13	1,2,2- 三氟 -1,1,2- 三氯乙烷	N.D.	N.D.

14	丙酮	3.75	2.70
15	二硫化碳	N.D.	0.05
16	异丙醇	N.D.	3.80
17	二氯甲烷	6.07	4.54
18	顺 -1,2- 二氯乙烯	N.D.	N.D.
19	2- 甲氧基 - 甲基丙烷	N.D.	N.D.
20	正己烷	0.48	1.32
21	1,1- 二氯乙烷	N.D.	N.D.
22	乙酸乙烯酯	N.D.	N.D.
23	反 -1,2- 二氯乙烯	N.D.	N.D.
24	2- 丁酮	0.39	N.D.
25	乙酸乙酯	4.68	5.40
26	四氢呋喃	2.85	0.23
27	氯仿	0.12	N.D.
28	1,1,1- 三氯乙烷	N.D.	N.D.
29	环己烷	0.17	N.D.
30	四氯化碳	0.11	0.07
31	苯	0.30	0.35
32	1,2- 二氯乙烷	N.D.	N.D.
33	正庚烷	N.D.	N.D.
34	三氯乙烯	0.12	0.12
35	1,2- 二氯丙烷	0.14	0.17
36	甲基丙烯酸甲酯	N.D.	N.D.
37	1,4- 二恶烷	N.D.	N.D.
38	一溴二氯甲烷	N.D.	N.D.
39	顺式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	N.D.	N.D.
40	4- 甲基 -2- 戊酮	N.D.	N.D.
41	甲苯	0.87	1.26
42	反式 -1,3- 二氯 -1- 丙烯	N.D.	N.D.
43	1,1,2- 三氯乙烷	N.D.	N.D.
44	四氯乙烯	N.D.	0.08
45	2- 己酮	N.D.	N.D.
46	二溴一氯甲烷	N.D.	N.D.
47	1,2- 二溴乙烷	N.D.	N.D.
48	氯苯	N.D.	N.D.

49	乙苯	0.68	0.10
50	间 / 对 - 二甲苯	1.02	0.12
51	邻 - 二甲苯	0.44	N.D.
52	苯乙烯	N.D.	N.D.
53	三溴甲烷	N.D.	N.D.
54	四氯乙烷	N.D.	N.D.
55	对乙基甲苯	N.D.	N.D.
56	1,3,5- 三甲苯	N.D.	N.D.
57	1,2,4- 三甲苯	N.D.	N.D.
58	1,3- 二氯苯	N.D.	N.D.
59	1,4- 二氯苯	N.D.	N.D.
60	氯代甲苯	N.D.	N.D.
61	1,2- 二氯苯	N.D.	N.D.
62	1,2,4- 三氯苯	N.D.	N.D.
63	六氯丁二烯	N.D.	N.D.
64	萘	N.D.	N.D.

注：N.D. 表示未检出。

## ■ 结论

本文使用岛津 GCMS-QP2020 NX 气质联用仪结合液氮制冷型大气浓缩仪，建立了芯片制造厂洁净室内空气中 65 种 VOCs 的测定方法。结果显示：在 0.1~6.0 nmol/mol 浓度范围内，各组分标准曲线线性良好，相关系数均在 0.995 以上。以浓度为 0.5 nmol/mol 的标气连续进样 6 次，各组分峰面积 RSD% 范围在 1.71~6.34% 之间，精密度良好。加标实验中，加标浓度为 0.5 nmol/mol 时，各组分回收率在 92.70~107.78% 之间。结果显示，本方法操作简单、可靠，完全满足芯片制造厂洁净室内空气中 VOCs 的检测需求。

岛津应用云

