

### 空气和废气 总挥发性有机物（TVOC）的测定 冷冻浓缩/气相色谱-质谱法

Air and exhaust gas-Determination of total volatile organic compounds by  
Cryo-concentration/GC-MS

2018 - 04 - 03 发布

2018 - 07 - 03 实施

---

福建省质量技术监督局

发布



# 目 次

前言 .....	II
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 试剂和耗材 .....	2
6 仪器和设备 .....	2
7 采样 .....	2
8 分析步骤 .....	3
9 结果计算与表示 .....	5
10 精密度和准确度 .....	6
11 质量保证和质量控制 .....	7
12 其他 .....	7
附录 A（规范性附录） 方法检测限和测定下限 .....	8
附录 B（资料性附录） 挥发性有机物总离子流图 .....	10



## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

本标准由厦门市环境保护局提出。

本标准由福建省环境保护厅归口。

本标准由厦门市环境监测中心站负责起草，厦门市标准化研究院参加起草。

本标准主要起草人：梁榕源、李振良、庄马展、林国辉、张志刚、刘丽华、洪振椿、王灵剑。



# 空气和废气 总挥发性有机物（TVOC）的测定

## 冷冻浓缩/气相色谱-质谱法

### 1 范围

本标准规定了测定室内空气、环境空气、厂界无组织排放气体和固定污染源废气(温度低于150 ℃的固定污染源)中总挥发性有机物（TVOC）的冷冻浓缩/气相色谱-质谱方法。

本标准适用于室内空气、环境空气和固定污染源废气(温度低于150 ℃的固定污染源)中61种挥发性有机物的测定以及总挥发性有机物（TVOC）的总量计算，其它挥发性有机物如果通过方法验证，也可采用本标准测定。

取样量为200 mL时，全扫描模式下，本标准中61种挥发性有机物的检出限及测定下限详见附录A。

### 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅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。

HJ 732-2014 固定污染源废气 挥发性有机物的采样 气袋法

HJ 759-2015 环境空气 挥发性有机物的测定 罐采样/气相色谱-质谱法

### 3 术语与定义

下列术语和定义适用于本文件。

#### 3.1

**挥发性有机物** *volatile organic compounds*

参与大气光化学反应的有机化合物，或者根据规定的方法测量或核算确定的有机化合物。

注：挥发性有机物简称VOCs。

#### 3.2

**总挥发性有机物** *total volatile organic compounds*

指按照本标准方法测出的所有挥发性有机物的算术和。

注：总挥发性有机物简称TVOC。

### 4 方法原理

用内壁惰性化处理的不锈钢罐或化学惰性优良的氟聚合物薄膜气袋采集室内空气、环境空气和固定污染源废气样品，经冷冻浓缩、热解析后，进入气相色谱分离，用质谱检测器进行检测，根据保留时间、质谱图或特征离子定性，内标法或外标法定量，其中无校准信息的物质根据保留时间分别以二氯甲烷、甲苯和对二氯苯的校准信息定量，总挥发性有机物的浓度即所有检测出的挥发性有机物浓度总和，包括无校准信息物质的浓度。

## 5 试剂和耗材

- 5.1 标准气体：高压钢瓶保存，购买有证标准气体或在有资质单位定制合适的混合标准气体。
- 5.2 内标气体：4种内标气体溴氯甲烷、1,4-二氟苯、氯苯-D5、4-溴氟苯，高压钢瓶保存，购买有证标准气体。
- 5.3 4-溴氟苯（BFB）：质谱性能检查气体，购买有证标准物质。
- 5.4 氦气：≥99.999%。
- 5.5 高纯氮气：≥99.999%。
- 5.6 液氮：市售。

## 6 仪器和设备

- 6.1 气相色谱-质谱仪：气相部分能对载气进行电子压力控制，可程序升温；质谱部分具有电子轰击(EI)电离源，有全扫描/选择离子扫描、手动/自动调谐、数据采集、定量分析及谱库检索等功能。
- 6.2 色谱柱：可以根据需要选择内径 0.18 mm、0.25 mm、0.32 mm，1.0 μm 或 1.4 μm 膜厚，30 m~60 m 长的 100%甲基聚硅氧烷毛细柱（色谱柱-1）或等效柱。
- 6.3 冷冻浓缩仪：具有定量取样及添加标准气体、内标的功能。至少具有二级冷阱：第一级冷阱能冷却到-150℃，第二级冷阱能冷却到-150℃；若有第三级冷阱（能冷却到-180℃）更好。连接管路均使用惰性材质，能在 50℃~150℃ 范围内加热。
- 6.4 浓缩仪自动进样器。
- 6.5 罐清洗装置：能将采样罐抽至真空（小于 10 Pa），具有加温、加湿、加压清洗功能。
- 6.6 气体稀释装置。
- 6.7 采样罐：内壁惰性化处理的不锈钢采样罐。
- 6.8 液氮罐：不锈钢材质，容积 100 L 以上。
- 6.9 玻璃棉过滤头：过滤固定源排气中颗粒物的装置。
- 6.10 数显真空压力表：监控采样罐压力。
- 6.11 采样管：有加热功能，内壁应为不锈钢或内衬聚四氟乙烯材料（Teflon）或石英玻璃的采样管。
- 6.12 采样气袋：低吸附性和低气体渗透率，不释放干扰物质，经验证所监测的目标物质在气袋中能稳定保存的氟聚合物薄膜气袋。采样气袋的容积至少 1 L。

## 7 采样

### 7.1 采样罐采样法

- 7.1.1 适用于室内空气、环境空气和厂界无组织排放气体的采样，具体操作按照 HJ 759-2015。
- 7.1.2 采样罐使用前经罐清洗装置清洗。采样分为负压采样和加压采样，负压采样一般用于瞬时采样或恒定流量采样，采集大体积样品时采用加压采样。
- 7.1.3 采样罐采集的样品在常温下保存，采样后尽快分析，可保存 20 d。
- 7.1.4 样品分析前，须测定采样罐内的压力，若罐内压力小于 83 kPa（12 psig），要用高纯氮气加压到 137 kPa（20 psig），以保证有足够的样品分析，按式（1）计算稀释因子。

注：1 kPa= 0.145 psig。



$$D_f = Y_a / X_a \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$D_f$ ——稀释因子，无量纲；

$X_a$ ——稀释前的采样罐压力，kPa；

$Y_a$ ——稀释后的采样罐压力，kPa。

样品分析完成后，被测得的挥发性有机物浓度须乘以稀释因子得到样品中的测定浓度。

## 7.2 气袋采样法

7.2.1 适用于固定污染源废气的采样，具体操作按照 HJ 732-2014。

7.2.2 采样前，应对采样系统进行气密性检查；如果排气筒内废气温度高于环境温度，应加热采样管到 120 °C，正式采样前，应用样品清洗气袋及采样系统三次，使样品气体老化气袋内表面，降低气袋内表面吸附导致的样品损失干扰。

7.2.3 采样结束后气袋样品立即放入避光保温容器内，样品须及时分析，一般在采样后 8 h 以内进行分析，如要延长保存时间，可将气袋样品转移至清洁采样罐。在样品分析前须观察样品气袋内壁，如有液滴凝结现象，应将气袋放入加热箱中，液滴凝结消除后，立即分析样品。

## 7.3 空白样品

两种采样方式，都应制备实验室空白和全程序空白样品，与同批次采集的样品一起分析。

## 8 分析步骤

### 8.1 仪器分析参考条件

#### 8.1.1 冷冻浓缩仪参考条件

根据样品中化合物浓度，取样检测体积可在 50 mL~1000 mL 范围调整，当取样体积 200 mL 时，可参考以下条件：

##### a) 一级冷阱：

- 1) 捕集温度：-20 °C；
- 2) 捕集流速：100 mL/min；
- 3) 解析温度：10 °C；
- 4) 阀温：100 °C；
- 5) 烘烤温度：150 °C；
- 6) 烘烤时间：15 min。

##### b) 二级冷阱：

- 1) 捕集温度：-40 °C；
- 2) 捕集流速：100 mL/min；
- 3) 捕集时间：2 min；
- 4) 解析温度：210 °C；
- 5) 解析时间：4 min；
- 6) 烘烤温度：220 °C；
- 7) 烘烤时间：15 min。

##### c) 三级聚焦：

- 1) 捕集温度: -150 °C;
- 2) 解析时间: 3 min;
- 3) 解析温度: 80 °C;
- 4) 烘烤温度: 90 °C;
- 5) 烘烤时间: 10 min。

### 8.1.2 毛细管柱气相色谱仪参考条件

进样口温度: 120 °C; 柱流量(恒流模式): 1.0 mL/min; 升温程序: 初始温度30 °C, 保持5 min, 以5 °C/min 的速度升温至140 °C, 以15 °C/min 的速度升至220 °C, 在220 °C保持5 min。

### 8.1.3 质谱仪参考条件

扫描方式: 全扫描; 扫描范围: 35 amu~350 amu; 离子化能量: 70 eV; 传输线温度: 220°C。

注: 不同仪器的最佳工作条件不同, 本标准给出的只是仪器参考条件。当取样体积200 mL, 此参考条件下测定的61种挥发性有机物及其4种内标物的总离子流图参见附录B。

## 8.2 质谱性能检查

浓度为100 nmol/mol的4-溴氟苯(BFB)进样50 mL, 参照7.1仪器条件进行分析, 得到的BFB质谱图各离子丰度应该符合表1的规定, 否则需对质谱仪的参数进行调整或者考虑清洗离子源等, 直至符合表1的要求。

表1 BFB 进行质谱调谐时各离子的峰及强度

质量数	相对强度	质量数	相对强度
50	质量数95的8.0%~40.0%	174	质量数95的50.0%~120%
75	质量数95的30.0%~66.0%	175	质量数174的4.0%~9.0%
95	基峰, 100%	176	质量数174的93.0%~101%
96	质量数95的5.0%~9.0%	177	质量数176的5.0%~9.0%
173	<质量数174的2.0%	-	-

## 8.3 校准

### 8.3.1 校准曲线

建立两条校准曲线, 一条用的标准使用气体浓度较低适用于室内空气、环境空气、厂界无组织排放气体中总挥发性有机物的测定, 另一条用的标准使用气体浓度较高适用于固定污染源排气中总挥发性有机物的测定。以前者为例建立校准曲线过程如下:

利用气体稀释装置配制标准使用气体浓度为10nmol/mol, 内标标准使用气体浓度为100 nmol/mol, 分别抽取50.0 mL、100 mL、200 mL、400 mL、600 mL标准使用气, 同时加入50.0 mL内标标准使用气。以进样200 mL作为基准计算, 5个校准曲线点挥发性有机物浓度分别为2.50 nmol/mol、5.00 nmol/mol、10.0 nmol/mol、20.0 nmol/mol、30.0 nmol/mol(各校准曲线点取标气体积、浓度可根据实际情况调整), 内标物浓度为25.0 nmol/mol。按照仪器参考条件, 依次从低浓度到高浓度进行分析测定, 根据目标物/内标物质量比和目标物/内标物定量离子峰面积(或峰高)比, 用最小二乘法或者相对响应因子绘制校准曲线。

### 8.3.2 样品分析

将样品连接至浓缩仪自动进样器，取200 mL样品，同时加入50.0 mL内标标准使用气体，按照仪器参考条件，浓缩分析。进样量可按样品浓度在50 mL~1000 mL范围调整，对于固定污染源废气浓度较高的样品，采用预调查预检测，以及预先稀释的方式。

### 8.3.3 定性分析

根据保留时间、质谱图或特征离子比较进行定性。

### 8.3.4 定量分析

如检测出并已识别的物质属于标准气体所含的目标化合物，则根据内标校准曲线法(标准线性相关系数一般应达到0.995)或曲线各点的平均相对响应因子(RRF相对标准偏差RSD≤30%，相对响应因子≥0.010)计算目标组分的含量。如未识别或在标准气体中未含的挥发性有机物，无该挥发性有机物的校准信息，则根据保留时间分别以二氯甲烷、甲苯和对二氯苯的校准信息定量。保留时间在苯之前的化合物以二氯甲烷的校准信息计算，保留时间在苯和乙苯之间的化合物以甲苯的校准信息计算，保留时间在乙苯之后的化合物以对二氯苯的校准信息计算。总挥发性有机物(TVOC)的浓度即所有检测出的挥发性有机物浓度总和，包括无校准信息物质的浓度。

### 8.3.5 空白试验

按与样品分析相同的操作步骤分析实验室空白样品、全程序空白样品。

## 9 结果计算与表示

### 9.1 单一挥发性有机物浓度的计算

单一挥发性有机物浓度按公式(2)进行计算。

$$\rho_i = m_i \times \frac{M}{22.4} \times D_f \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- $\rho_i$  ——样品中单一挥发性有机物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；
- $m_i$  ——样品中单一挥发性有机物的浓度， $\text{nmol}/\text{mol}$ ；
- $M$  ——该有机物的摩尔质量， $\text{g}/\text{mol}$ ；
- 22.4——标准状态下气体的摩尔体积， $\text{L}/\text{mol}$ ；
- $D_f$  ——稀释倍数，无量纲。

### 9.2 总挥发性有机物(TVOC)浓度的计算

总挥发性有机物(TVOC)浓度按公式(3)进行计算。

$$C_{TVOC} = \sum_{i=1}^n \rho_i \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- $C_{TVOC}$ ——样品中总挥发性有机物的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

### 9.3 使用内标物进行定量时相对响应因子 ( $RRF_i$ ) 和平均相对响应因子 ( $\overline{RRF}$ ) 的计算

#### 9.3.1 目标化合物 i 的相对响应因子 $RRF_i$ 的计算

目标化合物 i 的相对响应因子  $RRF_i$  按公式 (4) 进行计算。

$$S_{RRF_i} = \frac{A_i \times m_{is}}{A_{is} \times m_i} \dots\dots\dots (4)$$

式中:

$A_i$  ——目标化合物 i 的峰面积;

$m_i$  ——目标化合物 i 的含量, nmol/mol;

$A_{is}$  ——内标化合物的峰面积;

$m_{is}$  ——内标化合物的含量, nmol/mol。

#### 9.3.2 目标物的平均相对响应因子 $\overline{RRF}$ 的计算

目标物的平均相对响应因子  $\overline{RRF}$  按公式 (5) 进行计算。

$$S_{\overline{RRF}} = \frac{\sum_{i=1}^n S_{RRF_i}}{n} \dots\dots\dots (5)$$

式中:

n ——校准系列点数。

### 9.4 用平均相对响应因子计算

用平均相对响应因子按公式 (6) 进行计算。

$$m_i = \frac{A_i \times m_{is}}{A_{is} \times S_{\overline{RRF}}} \dots\dots\dots (6)$$

式中:

$A_i$  ——目标化合物 i 的峰面积;

$m_i$  ——目标化合物 i 的含量, nmol/mol;

$A_{is}$  ——内标化合物的峰面积;

$m_{is}$  ——内标化合物的含量, nmol/mol。

### 9.5 结果表示

当测定结果小于 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  时, 分析结果保留小数点后一位; 当测定结果大于 100  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  时, 分析结果保留 3 位有效数字。

## 10 精密度和准确度

对 10.0 nmol/mol 浓度的标准气体样品重复 7 次测量, 实验室内相对标准偏差均小于 8.5%, 对加标量 10.0 nmol/mol 浓度的环境空气样品重复测量 7 次, 加标回收率在 76.6%~108%。

## 11 质量保证和质量控制

### 11.1 实验室空白（容器空白）

采集样品前，应至少抽取10%的采样容器进行空白检测，单个化合物的容器空白与实验室空白水平不应大于方法测定下限。否则应查找原因，采取措施消除干扰或污染。

### 11.2 全程序空白

每批样品应至少做一个全程序空白样品，全程序空白样品中目标化合物的含量过大或可疑时，应对本批数据进行核实和检查。

### 11.3 平行样品测定

每10个样品或每批样品（少于10个样品）分析一个平行样。平行样中化合物的相对偏差应小于等于30%，否则应查找原因并重新分析。

### 11.4 内标

样品中内标的保留时间与当天连续校准或者最近绘制的校准曲线中内标保留时间偏差不应超过20 s，定量离子峰面积变化应在60%~140%之间。

### 11.5 连续校准

每批样品应带一个校核点，校核点可以是校准曲线中间浓度点或者次高点，其测定结果与初始浓度值相对偏差应在30%以内。若超出允许范围，应查找原因或重新绘制校准曲线。

## 12 其他

使用本标准的人员应有实验室工作的经验，熟悉气相色谱质谱仪和各种采样方法，使用者应采取适当的安全和卫生防护措施，并保证符合国家有关法规规定的要求。实验中所使用的标准品为易挥发的有毒化学品，应在通风条件下使用，操作应按规定要求佩戴防护器具，避免吸入或接触皮肤和衣服。

附 录 A  
(规范性附录)  
方法检测限和测定下限

当取样量为200 mL时，全扫描模式下，方法检测限和测定下限见表A.1。

表A.1 方法检测限和测定下限

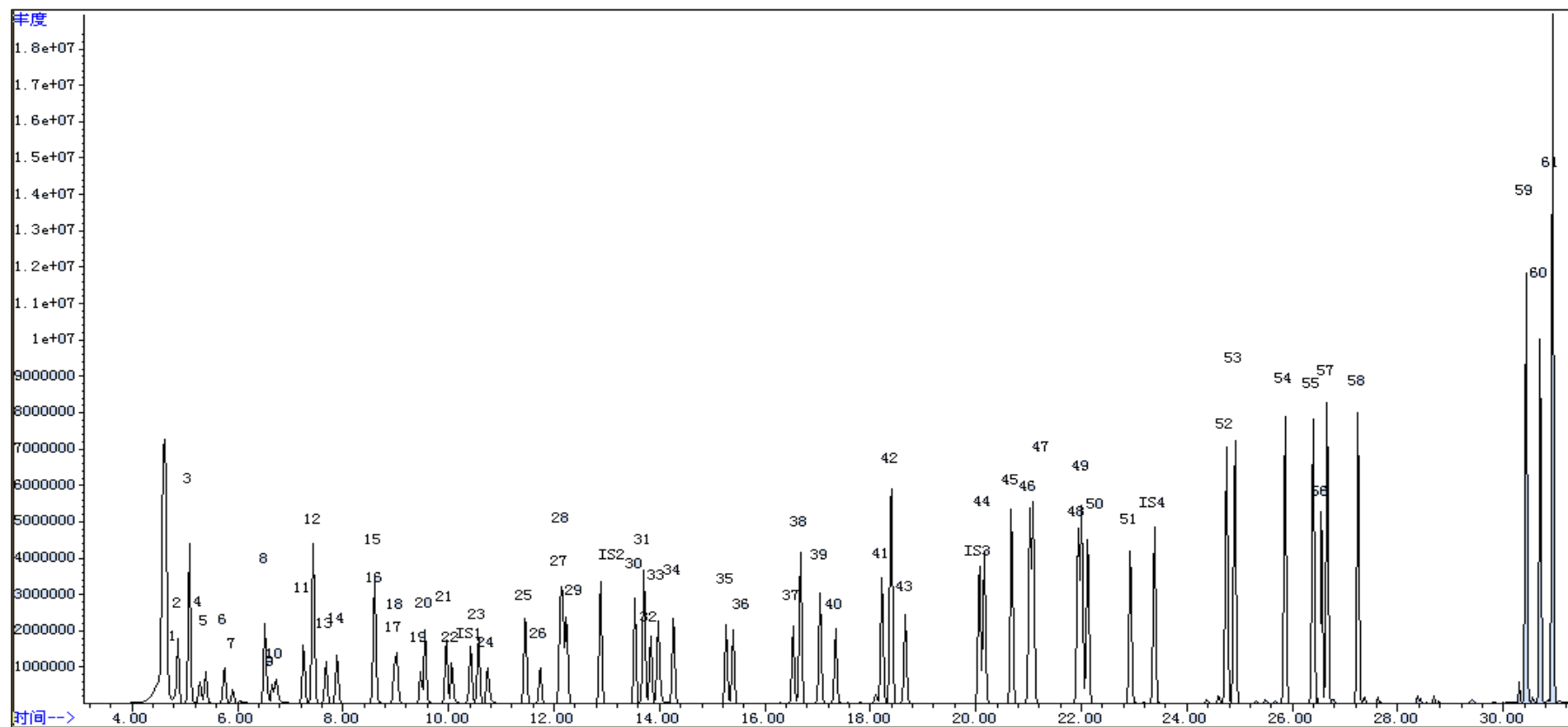
序 号	目标化合物	检测限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	丙烯	0.3	1.2
2	二氟二氯甲烷	0.5	2.0
3	1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷	0.8	3.2
4	氯乙烯	0.5	2.0
5	丁二烯	0.4	1.6
6	溴甲烷	0.6	2.4
7	氯乙烷	1.0	4.0
8	一氟三氯甲烷	0.8	3.2
9	丙烯醛	0.6	2.4
10	丙酮	0.8	3.2
11	1,1-二氯乙烯	0.6	2.4
12	1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷	0.8	3.2
13	二硫化碳	0.5	2.0
14	二氯甲烷	0.5	2.0
15	异丙醇	0.8	3.2
16	顺1,2-二氯乙烯	0.6	2.4
17	亚乙基二氯	0.8	3.2
18	乙酸乙烯酯	0.6	2.4
19	正己烷	0.2	0.8
20	2-丁酮	0.6	2.4
21	反1,2-二氯乙烯	0.8	3.2
22	乙酸乙酯	0.4	1.6
23	氯仿	0.5	2.0
24	四氢呋喃	0.8	3.2
25	1,1,1-三氯乙烷	0.5	2.0
26	1,2-二氯乙烷	0.6	2.4
27	四氯化碳	0.5	2.0
28	环己烷	0.6	2.4
29	苯	0.2	0.8
30	正庚烷	0.5	2.0

表 A.1 (续)

序号	目标化合物	检测限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	测定下限 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
31	三氯乙烯	0.8	3.2
32	1,2-二氯丙烷	0.7	2.8
33	甲基丙烯酸甲酯	0.6	2.4
34	一溴二氯甲烷	0.6	2.4
35	顺式-1,3-二氯-1-丙烯	0.8	3.2
36	4-甲基-2-戊酮	0.8	3.2
37	反式-1,3-二氯-1-丙烯	0.6	2.4
38	甲苯	0.4	1.6
39	1,1,2-三氯乙烷	0.5	2.0
40	2-己酮	0.9	3.6
41	二溴一氯甲烷	0.8	3.2
42	四氯乙烯	0.9	3.6
43	1,2-二溴乙烷	2.0	8.0
44	氯苯	0.6	2.4
45	乙苯	0.6	2.4
46	间二甲苯	0.6	2.4
47	对二甲苯	0.6	2.4
48	苯乙烯	0.6	2.4
49	邻二甲苯	0.6	2.4
50	三溴甲烷	0.9	3.6
51	四氯乙烷	1.1	4.4
52	1,3,5-三甲苯	1	4.0
53	4-乙基甲苯	1	4.0
54	1,2,4-三甲苯	0.8	3.2
55	1,3-二氯苯	0.6	2.4
56	氯代甲苯	0.8	3.2
57	对二氯苯	0.8	3.2
58	邻二氯苯	2	8.0
59	1,2,4-三氯苯	1	4.0
60	萘	0.8	3.2
61	六氯-1,3-丁二烯	1.5	6.0

附录 B  
(资料性附录)  
挥发性有机物总离子流图

图B.1给出了在8.1参考条件下测定的61种挥发性有机物及其4种内标物的总离子流图，取样体积200 mL。





说明:

- |                          |                            |                               |
|--------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1——丙烯;                   | 22——乙酸乙酯; IS1. 溴氯甲烷(内标);   | 43——1,2-二溴乙烷; IS3. 氯苯-D5(内标); |
| 2——二氟二氯甲烷;               | 23——氯仿;                    | 44——氯苯;                       |
| 3——1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷;  | 24——四氢呋喃;                  | 45——乙苯;                       |
| 4——氯乙烯;                  | 25——1,1,1-三氯乙烷;            | 46——间二甲苯;                     |
| 5——丁二烯;                  | 26——1,2-二氯乙烷;              | 47——对二甲苯;                     |
| 6——溴甲烷;                  | 27——苯;                     | 48——苯乙烯;                      |
| 7——氯乙烷;                  | 28——四氯化碳;                  | 49——邻二甲苯;                     |
| 8——一氟三氯甲烷;               | 29——环己烷; IS2. 1,4-二氟苯(内标); | 50——三溴甲烷;                     |
| 9——丙酮;                   | 30——正庚烷;                   | 51——四氯乙烯; IS4. 4-溴氟苯(内标);     |
| 10——丙烯醛;                 | 31——三氯乙烯;                  | 52——4-乙基甲苯;                   |
| 11——1,1-二氯乙烯;            | 32——1,2-二氯丙烷;              | 53——1,3,5-三甲苯;                |
| 12——1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷; | 33——甲基丙烯酸甲酯;               | 54——1,2,4-三甲苯;                |
| 13——二氯甲烷;                | 34——一溴二氯甲烷;                | 55——1,3-二氯苯;                  |
| 14——二硫化碳;                | 35——4-甲基-2-戊酮;             | 56——氯代甲苯;                     |
| 15——异丙醇;                 | 36——顺式-1,3-二氯-1-丙烯;        | 57——对二氯苯;                     |
| 16——顺1,2-二氯乙烯;           | 37——反式-1,3-二氯-1-丙烯;        | 58——邻二氯苯;                     |
| 17——乙酸乙酯;                | 38——甲苯;                    | 59——1,2,4-三氯苯;                |
| 18——亚乙基二氯;               | 39——1,1,2-三氯乙烷;            | 60——萘;                        |
| 19——2-丁酮;                | 40——2-己酮;                  | 61——1,1,2,3,4,4-六氯-1,3-丁二烯。   |
| 20——正己烷;                 | 41——二溴一氯甲烷;                |                               |
| 21——反1,2-二氯乙烯;           | 42——四氯乙烯;                  |                               |

图B.1 61种挥发性有机物和4种内标总离子流图





