



## TD-01 热解析仪在 TVOC 检测中的应用

提要：本文论述了通过用TD-01 热解析仪和色谱联用分析TVOC 的过程和方法。在此过程中，TD-01 作为气相色谱仪的进样装置将吸附富集在解析管中的挥发性有机物解析出来进入气相色谱仪进行分析。试验结果表明，TD-01 热解析仪能够满足GB/T-18883 和GB-50325 的要求，在对TVOC 的检测中表现出较好的性能。

关键词：热解析仪 气相色谱 TVOC

热解析是一种气相色谱前处理方法，能有效的对痕量的挥发性有机物进行富集，并在较短的时间内释放使其进入气相色谱进行分析，能显著提高对一些痕量的有机物的检测限。从吸附理论可知，温度越低，吸附剂与被吸附物之间的吸附力越强；随着温度的升高，吸附剂与被吸附物之间的吸附力越弱。因此，加热可以使吸附在吸附剂上的欲测组分解吸下来。

目前人们对环境质量问题非常关心，对测量环境、室内、办公室环境中的挥发性有机化合物非常重视。对这种检测系统的需要不断增长。在经过主动和被动的采样后，热解析技术也提供一种通用、简单并且经济的测量空气中污染物的方法。此外，热解析方法能对塑料、药物、食物和颜料中的挥发性和半挥发性的物质进行质量控制分析。

热解吸仪是一种样品前处理装置，可与气相色谱仪配用或与GC/MS等联用。有机化合物最小检测浓度可达ppb甚至ppt级。新型TD-01型热解吸仪是北京东西分析仪器有限公司于2005年研制具有自主知识产权的产品，可以广泛的应用于民用建筑工程室内环境污染控制规范中TVOC浓度的检测，职业安全、工业卫生和环境监测，不明大气有机物的快速鉴定，香料、香精气味分析，有毒物质环境事故评估以及化学武器库房的周界环境监测等等领域。

### 1. 试验部分

#### 1.1 所用仪器和药品

GC4000(两台)、TD-01 热解析仪、SE-30  $\Phi 0.25\text{mm} \times 37\text{m}$  毛细管柱、高纯氮。配制浓度各为 $1000 \mu\text{g/ml}$ 、 $100 \mu\text{g/ml}$  的5 组分（苯、甲苯、二甲苯、乙酸正丁酯、正十一烷）测试样品。

## 1.2 分析条件

柱箱采用程序升温：50℃保持10min，而后以10℃/min 的速率升温至250℃。

汽化室温度：200℃

检测器FID 温度：250℃

柱前分流比为8~10:1

解吸炉温度：250℃

解吸时间15min

热解析送样管线温度：200℃

FID 检测器高阻置高档、衰减1

## 1.3 实验原理及步骤

### 1.3.1 制备样品管

我们采用液体样品，按标准要求应在色谱仪上制备样品管，也就是把液体样品中的目标物质转移到样品管内的TenaxGC/TA 吸附剂中，这一过程要使用色谱仪的汽化室和载气系统。

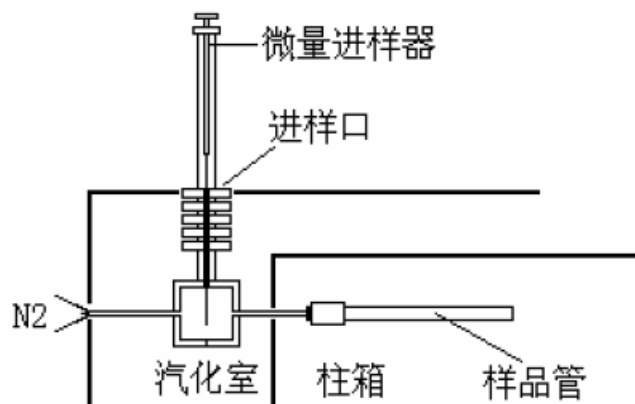


图 1 制备样品管系统图

样品管装在汽化室的出口，管的另一端在柱箱内放空，注意管接头的密封；载气流量约100ml/min；用微量进样器把液体样品从汽化室试样进口注入，进样器连同针头在进样口保留1min 后拔出，继续用载气吹扫4min，可认为液体样品在汽化室汽化后被载气带入样品管中，在管中被TenaxGC/TA 吸附。为了将较高沸点的组分充分汽化并转移到样品管内，设汽化室的温度为50℃，敞开柱箱门，样品管常温吸附。

### 1.3.2 进样分析

- 1) 配好的样品气在常温（22℃）下通过 TENAX 吸附管被吸附。
- 2) 加热TENAX 吸附管到250℃，解吸后通载气（N<sub>2</sub>）5min，将从TENAX 吸附管中被解吸的苯蒸汽吹入色谱仪汽化室实现从热解吸装置向气相色谱的进样。
- 3) 分析数据。

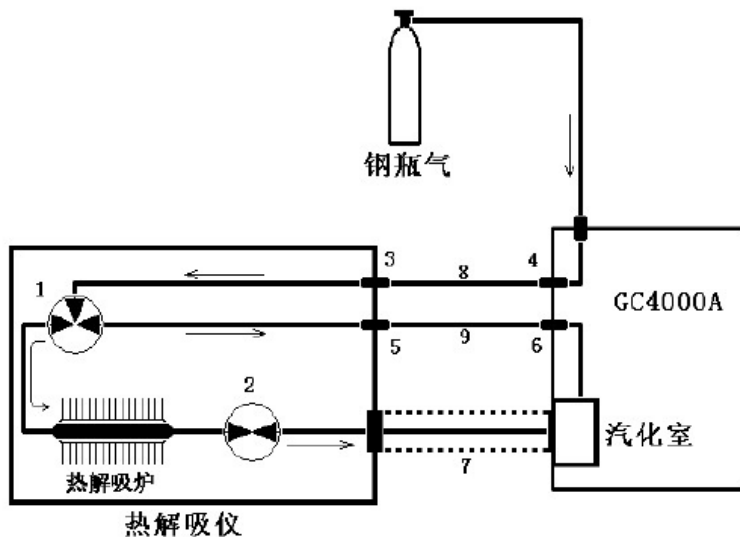


图 2 热解析仪工作时的气路连接图

## 2 试验结果及讨论

在确认了全程序的噪声和杂峰均 $\leq 10\text{mV}$  后，连续10 次测试 $10\mu\text{g}$  样品。色谱图如图3。由图可知几种组分都达到基线分离，峰型也较好。

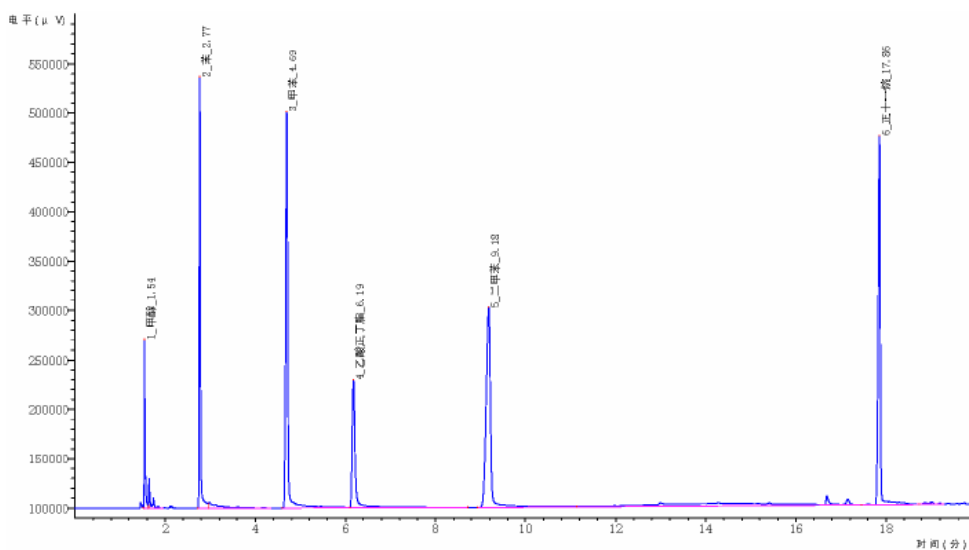


图 3 苯、甲苯、二甲苯、乙酸正丁酯、正十一烷的色谱分离图



重复性精度测试结果如表1。表中还列出了10次检测数据的平均值、标准偏差S和相对标准偏差RSD。从表3中不难看出，以峰高计算的相对标准偏差RSD在2.4~4.5%之间，平均3.06%。以峰面积计算的相对标准偏差RSD在3.0~7.1%之间，平均4.63%。

5组检测数据中，只有乙酸正丁酯和正十一烷的RSD超过了5%（分别为7.1%和5.67%），其它3组数据均小于5%。综合以峰高和峰面积计算的重复性精度为3.85%左右，可以认为重复性精度基本上达到了要求。

表1 重复性试验结果

组分→	苯	甲苯	乙酸正丁酯	二甲苯	正十一烷	备注
峰高计:						
1 次测	414767	397559	113590	199597	377281	
2 次测	405911	387457	121755	193326	376861	
3 次测	420597	371572	113278	183470	363262	
4 次测	437071	401389	129152	201847	373346	
5 次测	408687	394824	124188	201096	385612	
6 次测	410500	387121	128874	196090	369548	
7 次测	386789	376608	122957	197808	384831	
8 次测	417378	390101	125317	196502	394564	
9 次测	400331	383076	124095	196033	385117	
10 次测	415370	391684	127003	196341	390955	
平均值	411403. 78	387092. 44	124068. 778	195834. 78	380455. 11	
S	13215. 252	9189. 1812	5587. 35414	5168. 7882	9797. 2573	
RSD/%	3. 212234	2. 373898	4. 503433	2. 639362	2. 575141	平 均 3. 06

组分→	苯	甲苯	乙酸正丁酯	二甲苯	正十一烷	备注
峰面积计:						
1 次测	800425	1237253	501155	1349439	1182245	
2 次测	788543	1223895	536979	1394155	1258883	
3 次测	805563	1161038	504822	1246192	1047850	
4 次测	846213	1329608	645689	1329714	1188191	
5 次测	775922	1234493	551804	1324432	1181984	
6 次测	776868	1186290	566182	1299075	1126059	
7 次测	763491	1178737	549949	1282541	1160690	
8 次测	817113	1264407	559547	1335384	1239096	
9 次测	775010	1208818	551991	1304426	1252332	
10 次测	758587	1220726	569736	1325120	1258099	
平均值	790773.5	1223145.8	559633.222	1315671	1190353.8	
S	26929.717	48038.153	39943.3731	39811.557	67460.084	
RSD/%	3.405491	3.927427	7.13742	3.025951	5.66723	平均 4.63



### 最小检出限测试

1) 确定最小检出限计算方法。参考室内空气质量检测的有关资料, 确定最小检出限的计算方法为:  $CZ=3N/S$  其中  $CZ$  为最小检出浓度;  $N$  为噪声;  $S$  为灵敏度。

2) 制备测试样品。配制了浓度为  $100 \mu\text{g/ml}$  的双组分(二甲苯、正十一烷)测试样品, 并采用制备样品管的条件制备了含  $100\text{ng}$ (吸取上述双组分样品  $1 \mu\text{l}$ ) 的测试样品管。所以选择了两个组分就是要兼顾高、低沸点, 保证检出限有一定的代表性。

3) 确认噪声水平。用全程序时间段的噪声来计算最小检出限是不合理的, 应该采用目标物质保留时间段前后约  $20\sim 30$  秒的平均噪声比较合适。经试验测得二甲苯保留时间段的噪声为  $50 \mu\text{V}$ 、正十一烷保留时间段的噪声为  $140 \mu\text{V}$ 。

4) 最小检出限的检测。

连续多次检测  $100\text{ng}$  的测试样品, 计算灵敏度和检出限, 结果如表 2。

表 2 最小检出限的检测结果

检测项目	S 灵敏度	N 噪声	3N	$C_z$ 检出限
	$\mu\text{V}/\text{ng}$	$\mu\text{V}$	MV	ng
二甲苯	73.72	50	150	2.03
正十一烷	527.65	140	420	0.80

从表2 中不难看出, 其最小检出限已经可以达到二次热解吸的水平。

### 3 结论

1. TD-01 热解析仪满足GB/T-18883 和GB-50325 标准中对于热解吸仪与气相色谱仪联机检测室内空气中的TVOC 的要求。

2. 其对大部分TVOC 组分的重复性较好。

3. 检出限能低至二次热解吸的水平, 显示出良好的性能。