

# 室内空气总挥发性有机物检测的热解吸参数优化

李孜军 孙瑞雪\*

(中南大学资源与安全工程学院,长沙 410083)

**摘要** 总挥发性有机物(TVOC)是评价室内空气质量最重要的指标。为了提高TVOC检测的准确度,选取解吸气流量、热解吸温度、进样时间和热解吸时间四项因素设计正交实验,以热解吸率作为指标,对TVOC的热解吸过程进行了优化。并讨论在优化后参数的控制下,TVOC各组分的检测准确度。实验结果表明,优化的热解吸条件下各参数指标分别为解吸气流量40 mL/min、热解吸温度280℃、进样时间120 s、热解吸时间30 s。检测准确度的结果表明,在优化热解吸参数的控制下,各组分的回收率在90.3%~97.3%之间,满足TVOC的实际检测需求。

**关键词** TVOC 热解吸率 优化 准确度

中图分类号 X851 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2012)10-3689-04

## Optimization of thermal desorption parameters during indoor air total volatile organic compound detection

Li Zijun Sun Ruixue

(School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract** Total volatile organic compound(TVOC) is the most important index of indoor air quality evaluation. The purpose of this study is to optimize the thermal desorption conditions and to improve accuracy of TVOC detection. The thermal desorption parameters such as gas feed rate, temperature, periods of sampling and desorption were evaluated through orthogonal experiments based on thermal desorption rate. The detection accuracy for different groups of TVOC was also inspected under optimized thermal desorption conditions. The results indicated that the optimal conditions of thermal desorption were as follows: gas feed rate of 40 mL/min, thermal desorption temperature of 280℃, period of sampling of 120 s, and period of desorption of 30 s. Under optimized thermal desorption conditions, recovery rates for different groups of TVOC were between 90.3% and 97.3%, which can meet actual demand of TVOC detection.

**Key words** TVOC; thermal desorption rate; optimization; accuracy

近年来,大量使用装饰装修材料与日用化学品所产生的室内污染气体严重危害了人体健康,引起了相关人员的广泛关注<sup>[1,2]</sup>。总挥发性有机物(TVOC),即液体或固体自然挥发出来的有机物<sup>[3]</sup>,是评价室内空气质量的重要指标,当其浓度过高时容易导致皮肤过敏、头疼、咽疼及乏力等状况<sup>[4]</sup>,因而成为室内气体染污监测与防控的重要研究方向。根据《民用建筑工程室内环境污染控制规范》(GB50325-2010)与《室内空气质量标准》(GB/T18883-2002)的相关规定,TVOC检测的主要对象包括苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对(间)二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯和正十一烷等,其浓度反映了室内空气中多种挥发性有机化合物的总体污染水平<sup>[5]</sup>。

目前对于TVOC的检测方法通常采用Tenax热解吸-毛细管气相色谱法<sup>[6,7]</sup>,主要思路是选择合适的吸附剂(Tenax-GC或Tenax-TA),用吸附管采集一定体积的空气样品,空气流中的挥发性有机化合物保留在吸附管中。采样后,通过热解吸装置加热吸附管得到挥发性有机化合物的解吸气体,将其注入毛细管气相色谱仪,进行色谱分析,以保留时间定性,峰高或峰面积定量。《民用建筑工程室内环境

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51074181)

收稿日期:2012-03-19;修订日期:2012-05-30

作者简介:李孜军(1967~),男,博士,副教授,从事安全与环保研究。E-mail:zjzjli@mail.csu.edu.cn

\*通讯联系人,E-mail:kuailenvhaixue@163.com

污染控制规范》附录 G (GB 50325-2001) 及《室内空气质量标准》附录 C (GB/T18883-2002) 明确规定了该方法的色谱柱工作条件,但对热解吸过程参数的设定尚无明确规定,热解吸参数通过影响热解吸率决定了实际样品的 TVOC 检测结果的准确度,其不确定性通常导致 TVOC 分析结果与真实值产生一定的偏离。为确定 TVOC 检测中的热解吸参数,本文采用  $L_9(3^4)$  正交表<sup>[8]</sup>法,通过实验探讨了热解吸参数的优化选择方案,包括解吸气流速、热解吸温度、进样时间和热解吸时间,进而分析了优化热解吸条件下 TVOC 检测的准确度,从而为室内 TVOC 的准确检测提供方法与实践上的指导。

## 1 实验仪器与方法

### 1.1 实验仪器及试剂

本文采用的实验仪器与试剂主要包括:

(1)GC122 型气相色谱仪:上海精密科学仪器有限公司产;柱箱控温精度:优于  $+0.1^\circ\text{C}$ ;

色谱柱规格:柱型号 OV-101、最高温度为  $320^\circ\text{C}$ 、毛细管柱为  $50\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 0.18\text{ }\mu\text{m}$ ;

FID 检测器:检测限不大于  $1 \times 10^{-11}\text{ g/s}$ ,基线漂移不大于  $6 \times 10^{-13}\text{ A/h}$ ,线性范围大于  $10^6$ ;

HD-D 型热解吸仪:上海精密科学仪器有限公司产,与 GC122 型气相色谱仪连用;

CAH-2 型氢气空气发生器:武汉科林分析仪器有限公司产,输出流量氢气  $0 \sim 300\text{ mL/min}$ ,空气  $0 \sim 2\text{ 000 mL/min}$ ,输出压力  $0 \sim 0.4\text{ MPa}$ ,氢气纯度优于 99.999%,空气优于无油三级;

N2000 色谱数据工作站:浙江大学智达信息工程有限公司产;

进样器:0.5、1.5、10 和  $100\text{ }\mu\text{L}$  液体微量进样器;

Tenax-TA 采样管:外径 50 mm,内径 40 mm,长 160 mm 的不锈钢管,内装 Tenax-TA,两端用防护帽保护。

(2)TVOC 混合标准溶液:上海师范大学生命与环境科学学院研制,由苯、甲苯、乙酸丁酯、乙苯、对(间)二甲苯、苯乙烯、邻二甲苯和正十一烷组成,浓度分别为 0.01、0.1、1 和  $10\text{ mg/mL}$ ,溶剂为二硫化碳。

(3)载气-氮气(纯度不小于 99.99%)。

### 1.2 实验方法

本实验流程如图 1 所示。

首先对 TVOC 标准样品进行直接进样,根据标准样品峰面积和 TVOC 浓度绘制出标准曲线。然后 TVOC 标样被 Tenax-TA 采样管吸附,进行热解吸,继而采用热解吸直接进样方式进行气相色谱分析。

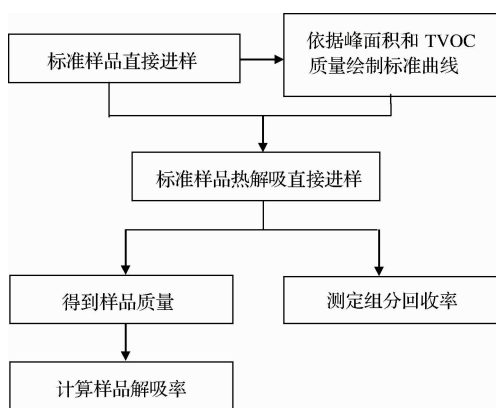


图 1 实验流程图

Fig. 1 Flow chart of experiment

用氮气作载气,将 Tenax-TA 采样管装入热解吸仪中,进样完成后,以一定的热解吸参数解吸采样管,解吸气体随载气进入气相色谱仪中,在色谱工作条件下记录峰面积,通过标准曲线求出 TVOC 样品的浓度(质量)。对比测出的样品浓度(质量)与直接进样的标准浓度(质量)求出热解吸率,并测定各组分回收率。

#### 1.2.1 采样

Tenax-TA 吸附管使用前插入热脱附仪加热活化,活化温度高于解吸温度,活化时间大于 30 min,至无杂质峰为止。取下吸附管,立即在两端套上防护帽,妥善保存备用。采样时将吸附管按一定方向放入热解吸仪中,用微量进样器取  $1\text{ }\mu\text{L}$  浓度为  $1\text{ mg/mL}$  的 TVOC 标样注入到热解吸仪的进样口,进行热解吸直接进样。

#### 1.2.2 热解吸过程

热解吸过程受多项因素的影响,热解吸温度过低可能会因为样品中组分解吸不完全导致回收率低;温度过高则可能会因为某些组分热的不稳定性而降低回收率。此外,热解吸的时间越长,解吸气散失越多,组分解吸率下降<sup>[9]</sup>;热解吸时间过短,对于其中分子极性增加、分子量大的成分来说,解吸率又会降低<sup>[10]</sup>。

#### 1.2.3 实验条件

依据《民用建筑工程室内环境污染控制规范》附录 G 中对室内 TVOC 检测色谱工作条件的规定,采用一阶程序升温:初始温度为  $50^\circ\text{C}$ ,保留时间 10 min,毛细管柱程序升温为  $5^\circ\text{C/min}$ ,终止温度为  $250^\circ\text{C}$ ,保留时间 2 min,分流比为 1:1。进样口温度为  $200^\circ\text{C}$ ,检测器温度为  $250^\circ\text{C}$ ,氢气流量为  $30\text{ mL/min}$ ,空气流量为  $300\text{ mL/min}$ ,载气( $\text{N}_2$ )流量为  $40\text{ mL/min}$ 。

## 2 实验内容与结果

### 2.1 标准曲线绘制

在色谱工作条件下,分别取 0.6、1、2 和 4  $\mu\text{L}$  浓度为 1 mg/mL 的标准溶液直接进样,得到各质量点的峰面积。以峰面积为纵坐标,以 TVOC 对应组分的质量为横坐标,求出各组分标准曲线方程见表 1。

通过用同一浓度不同体积的 TVOC 标准样品对 TVOC 各组分的标准曲线进行绘制,绘制所得的各组分标准曲线的线性相关系数  $R^2$  均大于 0.9880,能够满足实际应用中的检测需求。

表 1 TVOC 标准样品各组分标准曲线工作方程

Table 1 Standard curve equation for different groups of TVOC standard sample

组分名称	标准曲线	相关系数 $R^2$
苯	$y = 394409x$	0.9988
甲苯	$y = 354748x$	0.9987
乙酸丁酯	$y = 142603x$	0.9992
乙苯	$y = 321029x$	0.9996
对(间)二甲苯	$y = 339492x$	0.9990
苯乙烯	$y = 301510x$	0.9986
邻二甲苯	$y = 325881x$	0.9992
正十一烷	$y = 258409x$	0.9880

注: $x$  为 TVOC 对应组分的质量; $y$  为 TVOC 对应组分的峰面积。

### 2.2 热解吸过程参数选择的正交实验

按照  $L_9(3^4)$  正交表进行实验,在 9 种参数条件下分别用浓度为 1 mg/mL 的 TVOC 标准品进样 1  $\mu\text{L}$ ,进行热解吸参数的优化选择。因素与水平如表 2 所示,正交表  $L_9(3^4)$  实验方案如表 3 所示。分别记录 9 种热解吸参数下的样品质量和解吸率,其中实验 5、9 的色谱流出曲线分别见图 2、图 3。实验 5 的条件为解吸气流量 40 mL/min、热解吸温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 、进样时间 120 s、热解吸时间 30 s,实验 9 的条件为解吸气流量 50 mL/min、热解吸温度 300 $^{\circ}\text{C}$ 、进样时间 60 s、热解吸时间 30 s。

表 2 因素水平

Table 2 Factors and levels

水平	因素			
	A 解吸气流量 (mL/min)	B 热解吸温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	C 进样时间 (s)	D 热解吸时间 (s)
1	30	250	30	30
2	40	280	60	60
3	50	300	120	120

表 3 正交实验设计方案与结果分析

Table 3 Design scheme and results and analyses of orthogonal experiments

实验次数	因素				样品质量 ( $\mu\text{g}$ )	解吸率 (%)
	A	B	C	D		
1	1	1	1	1	5.05	56.1
2	1	2	2	2	6.11	67.9
3	1	3	3	3	7.57	84.1
4	2	1	2	3	7.21	80.1
5	2	2	3	1	8.69	96.6
6	2	3	1	2	6.66	74.0
7	3	1	3	2	7.18	79.8
8	3	2	1	3	6.32	70.2
9	3	3	2	1	7.94	88.2

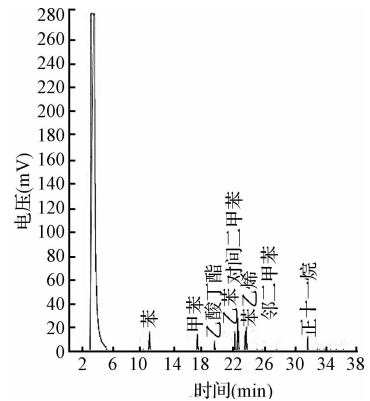


图 2 实验 5 条件下的 TVOC 标准品的色谱流出曲线

Fig. 2 Elution profile of TVOC standard sample in Lab5

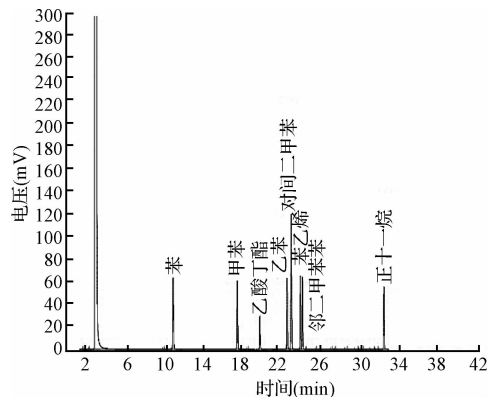


图 3 实验 9 条件下的 TVOC 标准品的色谱流出曲线

Fig. 3 Elution profile of TVOC standard sample in Lab9

结果分析表明:选择使样品解吸率最大的热解吸参数作为实际检测中的热解吸工作条件,得出实验 5 中解吸气流量 40 mL/min、热解吸温度 280 $^{\circ}\text{C}$ 、进样时间 120 s、热解吸时间 30 s 为优化所得的热解吸条件。

### 2.3 优化热解吸参数下 TVOC 检测的准确度分析

在优化热解吸条件下,分别取浓度为 1 mg/mL 的标准溶液 0.2、1 和 2  $\mu\text{L}$  热解吸直接进样,得到优

化条件下 TVOC 标准品各组分标准曲线工作方程, 各组分标准曲线的线性相关系数  $R^2$  均大于 0.9882, 能够满足实际应用中的检测需求。将其与直接进样得到的标准曲线方程进行对比, 分析优化热解吸参数下 TVOC 检测的准确度, 计算得出 TVOC 各组分的回收率在 90.3% ~ 97.3% 之间, 如表 4 所示。满足 TVOC 的实际检测需求, 热解吸参数的准确度良好。

表 4 优化条件下 TVOC 标准品各组分标准曲线工作方程及回收率

Table 4 Standard curve equation and recovery rates for different groups of TVOC standard sample under optimized conditions

组分名称	标准曲线	相关系数 $R^2$	回收率 (%)
苯	$y = 367740x$	0.9992	93.2
甲苯	$y = 345310x$	0.9945	97.3
乙酸丁酯	$y = 131037x$	0.9988	91.9
乙苯	$y = 297626x$	0.9956	92.7
对(间)二甲苯	$y = 322716x$	0.9927	95.1
苯乙烯	$y = 282058x$	0.9991	93.5
邻二甲苯	$y = 294097x$	0.9997	90.3
正十一烷	$y = 249245x$	0.9882	96.5

注:  $x, y$  的意义同表 1。

### 3 结论

(1) 本文采用  $L_9(3^4)$  正交表方法, 通过对比实验研究了 TVOC 检测中热解吸参数的优化选择方法。研究表明, 在 9 组对比实验中, 当解吸气流速 40 mL/min、热解吸温度 280℃、进样时间 120 s、热解吸时间 30 s 时, 得到的样品解吸率为 96.6%, 远远大于 GB50325-2001 中规定的样品解吸率, 为所有对比实验中的较优热解吸参数。

(2) 优化后热解吸参数的 TVOC 检测准确度的检验结果表明, 各组分的回收率在 90.3% ~ 97.3% 之间, 优化后解吸参数的准确度符合室内空气中 TVOC 分析的要求, 满足 TVOC 的实际检测需求。

进行 TVOC 样品测定时, 通过优化实验探讨热解吸过程中的参数, 提高热解吸率, 可有效降低检测的误差, 提高 TVOC 分析的准确度, 使实验数据更加真实可靠, 也为今后同类型问题的解决提供有益的思路。

### 参考文献

[1] 宁占武, 张艳妮, 刘杰民, 等. 二次热解吸一气相色谱一

质谱分析室内挥发性有机化合物. 环境工程学报, 2008, 2(3):391-394

Ning Zhanwu, Zhang Yanni, Liu Jiemin, et al. Determination of volatile organic compounds in indoor air by two-stage thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(3):391-394 (in Chinese)

[2] 赵春禄, 王培霞, 张鹏. 光催化降解模拟室内挥发性有机污染物研究. 环境工程学报, 2008, 2(2):249-252

Zhao Chunlu, Wang Peixia, Zhang Peng. Study on photocatalytic degradation of VOCs. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2008, 2(2):249-252 (in Chinese)

[3] Jae-Yoon An, Sumin Kim, Hyun-Joong Kim, et al. Emission behavior of formaldehyde and TVOC from engineered flooring in under heating and air circulation systems. Building and Environment, 2010, 45(8):1826-1833

[4] Sumin Kim. Control of formaldehyde and TVOC emission from wood-based flooring composites at various manufacturing processes by surface finishing. Journal of Hazardous Materials, 2010, 176(1):14-19

[5] 郭婧, 刘钟, 周佳美, 等. 二次热解吸测定室内空气中 TVOC 的方法研究. 分析化学, 2009, 37(增刊):235

[6] 杨秀培. 室内空气总挥发性有机物的热解吸气相色谱测定法. 中华劳动卫生职业病杂志, 2004, 22(4):305-306

Yang Xiupei. Determination of total volatile organics in the air by gas chromatography. Chinese Journal Hygiene and Occupational Disease, 2004, 22(4):305-306 (in Chinese)

[7] Mastrogiacomo A. R., Pierini E., Sampalo L. A comparison of the critical parameters of some adsorbents employed in trapping and the thermal desorption of organic pollutants. Chromatographia, 1995, 41(10):599-604

[8] 崔晓丽. 毛细管气相色谱法测定室内空气中 TVOC 含量的研究与应用. 青岛: 青岛大学硕士学位论文, 2010

[9] 黄克玲, 陈倩, 杜桂荣. 气相色谱法测定室内空气中 TVOC 的影响因素. 湿法冶金, 2009, 28(3):183-186

Huang Keling, Chen Qian, Du Guirong. Influencing factors of determination TVOC in indoor air by gas chromatography. Hydrometallurgy of China, 2009, 28(3):183-186 (in Chinese)

[10] 郭雅男, 汪慧灵, 陈德. 毛细管气相色谱法测定室内空气中 TVOC 浓度的研究. 环境工程, 2005, 23(3):60-62

Guo Yanan, Wang Huiling, Chen De. Study on determining concentration of total volatile organic compound in indoor air by capillary gas chromatography. Environmental Engineering, 2005, 23(3):60-62 (in Chinese)