全新热脱附进样系统---- 使分析结果更准确

珀金埃尔默仪器（上海）有限公司北京代表处　祝立群

1.　前言

随着人们对环境分析和材料检测的需求的不断增长，热脱附自动进样器在分析气体和固体中挥发性有机物的应用中的作用越来越重要。自 2003 年以来，我国对公共场所室内空气质量的关注度在不断提高，发布了《室内空气质量标准》（GB/T18883—2002）和加强公共场所室内空气质量监督管理的通知，其中对分析苯类及总挥发性有机物含量要求使用热脱附进样方式和气相色谱法检测，而对热脱附进样器的要求在标准中明确要求要具有二次热脱附的功能。

1981 年珀金埃尔默公司英国分公司为配合当时环境部门对空气中挥发性有机物的分析在全球首先推出了第一台热脱附进样器（TD50）。之后，随着热脱附进样技术的不断改进，珀金埃尔默公司先后在 1990 年和 2000 年分别推出了 50 管的热脱附自动进样器（ATD400）和带多语言图形化触摸彩屏的 TurboMatrix TD 和 ATD 热脱附自动进样器。2005 年，为进一步改善热脱附进样系统的准确度，珀金埃尔默公司最新推出了带电子流量控制气路和样品回收功能的 TurboMatrix 650 ATD 全自动热脱附进样器，从而始终保持着珀金埃尔默公司在热脱附进样技术方面的领先地位。

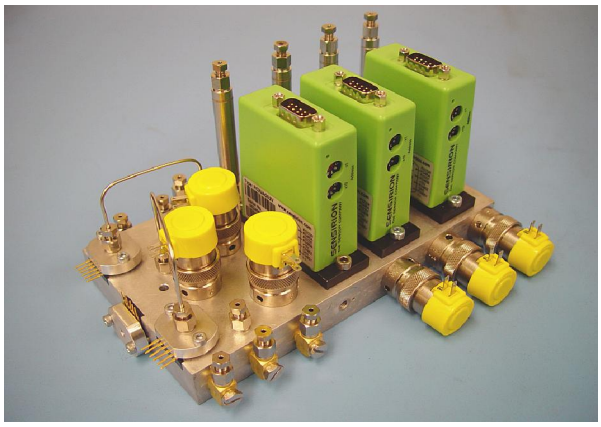
2．改善热脱附进样技术分析准确度的途径

在之前人们使用热脱附进样技术时，在很多时候发现分析的进样准确度受到很多方面的影响，包括采样过程采样管中吸附填料物质装填效果的好坏、样品采集过程中水份的影响、热脱附系统中的污染、流量精度的控制等等。同时，在对实验结果有疑问时，人们通常希望进行重复性实验，以进一步确证实验结果。所有这些实际需求都对热脱附进样系统提出了更高的要求，为此珀金埃尔默公司最新推出的带电子流量控制气路和样品回收功能的 TurboMatrix 650 ATD 全自动热脱附进样器在以下几方面改善了热脱附进样系统的性能：

Ø　独特的模块式气路设计

在热脱附进样系统最新的气路设计中使用了独特的模块式设计，将所有关键气路的连接、控制组件集中于一体，包括质量流量计、电磁阀等，从而减少连接件的数量和可能的泄漏，使气路的连接更加方便，保证有良好的气密性，特别改善了在与 GCMS 联用时的性能，使用特有的 MS 操作模式，在与质谱仪联机时消除内部阀件和气路中空气、水份和有机物对分析的影响。

在气路控制方面，TurboMatrix 650 ATD 全自动热脱附进样器选择全电子流量控制，气路的压力，流量、线速度或分流比可在方法中设定，并可实时监测流量的变化，使用质量流量计取代针型阀和至流阀，能够不受温度、压力的变化控制气体流量。脉冲式冷阱脱附过程可通过改变冷阱脱附过程中载气压力的变化改善脱附效率和色谱峰型，提高回收率。使用样品序列表可以在同一次分析中使用不同的压力和流速优化方法，

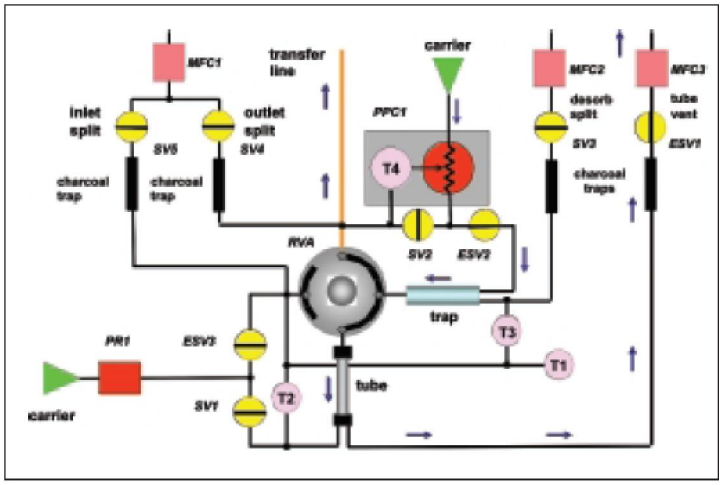


全面改进的系统检漏功能保证样品在分析中不会丢失，系统具有三种检漏功能：在每个吸附管加载后立即进行检漏；在吸附管检漏完成后，冷阱立即进行检漏；新装色谱柱检漏的检漏功能。

Ø　样品回收功能，可进行重复性实验

TurboMatrix 650 ATD 全自动热脱附进样器可以将进样时分流掉的样品回收到同一根吸附管或新老化好的吸附管上，这一功能可将热脱附进样技术的功能大大扩展。如果样品中所关心组分的含量相差很大，则可利用这一功能分别使用不同的分流比对同一样品进行重复分析，可保证所有样品的分析精度。另外，这一功能的好处还有可以对同一样品在不同实验室进行分析、数据确认。如果对实验结果有疑问，或样品是在突发事件中采集的，对浓度范围不了解，而且样品无法重复再采集，则可利用此功能重复分析，优化和确认结果。该样品回收功能可以在同一仪器上实现，大大节约仪器和操作成本。

图 2 为在样品回收操作模式下，TurboMatrix 650 ATD 全自动热脱附进样器的气路控制图，从冷阱解吸出来的样品，一部分进入色谱柱，其余则通过出口分流质量流量计 MFC3 的控制进入原吸附管或是一个新老化好的吸附管。表一给出了不同组分回收的理论值和实际值的比较，图 3 为样品多次回收重复进样的叠加显示结果，表二为十一种化合物十九次重复进样所得的重现性结果，RSD 不超过 4%。这是市场上唯一一家可提供这样样品回收重现性数据的全自动热脱附进样器。



图二，样品回收操作模式下气路控制图

表一 不同组分回收的理论值和实际值

Table 2. Comparison Between Experimental and Predicted Peak-Area Ratios.

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	o,p-xylene	m-xylene
Standard	148991	170832	193878	385604	193572
Re-collected	142854	165531	188891	371894	186047
Calculated re-collection	141896	162697	184646	367242	184354
% Re-collected	95.9	96.9	97.4	96.4	96.1
% Expected re-collection	95.2	95.2	95.2	95.2	95.2

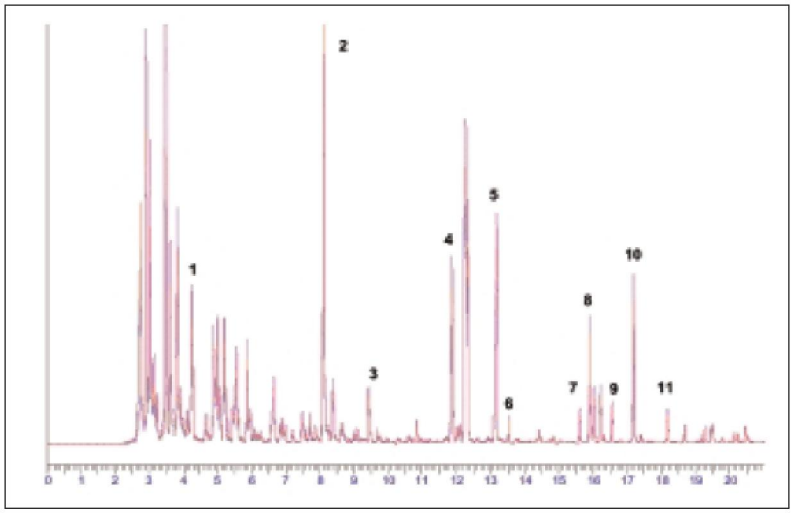


图 3 样品多次回收重复进样的叠加显示结果

表二、十九次重复进样所得的重现性结果

	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Peak 6	Peak 7	Peak 8	Peak 9	Peak 10	Peak 11
Run 1	71.36	246.16	28.69	84.18	10.96	15.86	57.99	16.59	76.49	16.49
Run 2	72.73	266.62	28.39	84.78	10.47	15.74	57.50	16.35	73.57	16.10
Run 3	68.62	261.39	28.36	83.96	10.51	15.76	57.41	16.35	73.53	15.96
Run 4	65.36	246.12	28.85	84.32	10.56	15.81	57.72	16.34	73.80	16.12
Run 5	65.92	268.54	29.06	84.28	10.72	15.73	57.50	16.25	73.69	16.12
Run 6	66.60	246.72	28.87	84.35	10.83	15.72	57.36	16.13	73.13	16.04
Run 7	67.03	246.30	28.88	84.12	10.59	15.75	57.43	16.52	73.28	16.02
Run 8	70.74	247.33	28.73	82.90	10.22	15.75	57.36	17.14	73.20	16.11
Run 9	67.93	256.45	29.05	83.57	10.29	15.84	57.93	17.43	74.36	16.36
Run 10	67.13	244.57	28.86	83.94	10.21	15.74	57.54	16.60	73.34	16.20
Run 11	67.29	246.17	28.98	82.57	10.68	15.76	57.55	16.67	72.62	16.21
Run 12	74.53	246.17	29.11	83.96	10.19	15.71	57.33	16.57	72.10	16.05
Run 13	67.98	246.04	28.68	82.56	10.19	15.75	57.49	16.66	75.53	15.96
Run 14	68.64	246.57	28.72	84.05	10.13	15.77	57.41	16.65	73.22	16.09
Run 15	68.98	246.42	29.08	83.87	10.20	15.77	57.44	17.65	73.36	16.00
Run 16	71.70	245.86	29.00	84.00	10.13	15.78	57.49	16.75	72.32	16.20
Run 17	72.36	262.31	28.75	83.74	10.15	15.77	57.37	16.77	72.77	15.98
Run 18	70.61	245.78	28.98	83.87	10.21	15.77	57.51	16.77	71.90	16.11
Run 19	72.45	261.92	28.75	83.36	10.20	15.81	57.58	16.87	73.55	16.28
Mean	69.37	251.44	28.83	83.81	10.39	15.77	57.52	16.69	73.46	16.13
RSD %	3.80	3.30	0.73	0.71	2.54	0.24	0.31	2.29	1.49	0.87

Ø **检查样品吸附管和吸附冷阱中填充物的填充情况**

吸附管和冷阱中吸附剂的填充情况如何会直接影响到采样和样品解吸时的气流分布情况，从而影响到采样和解吸的效果，热脱附采样和分析过程中保持恒定的采样速率和保持恒定的热脱附气流速率对结果的准确度非常重要。另外，不同吸附管在填充相同填料时的所产生的背压相差很大，如果事先不了解会对实验结果的影响会非常大，如图四所示。同时，记录吸附管和冷阱的使用年限、对吸附管和冷阱制备的质控等等都需要了解吸附管和冷阱中吸附剂的填充情况。

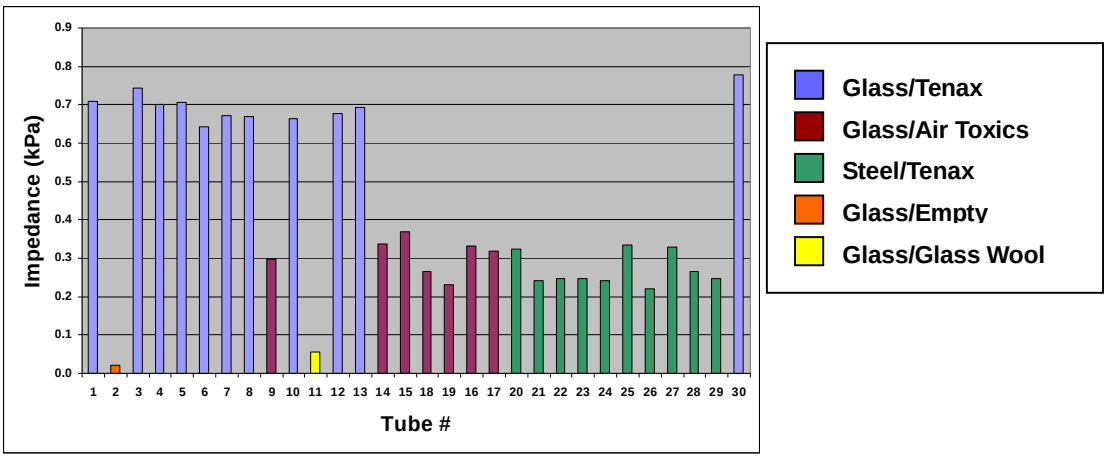


图 4、不同吸附管的压力阻抗测定结果

如果使用手动方法测定吸附管和冷阱中吸附剂的填充情况，在操作上和装置上都非常麻烦，一般用户很少自己测定，这样实验的不确定性大大增加。TurboMatrix 650 ATD 全自动热脱附进样器是目前市场上唯一一台可以提供自动检测吸附管和冷阱中吸附剂的填充情况的热脱附进样系统，为提高热脱附进样的准确性提供了良好的工具。

Ø **消除样品采集过程中的水份**

众所周知，在潮湿空气中采集样品时即便使用憎水性的吸附剂也不可避免的将空气中的水份留在吸附管中，这些水份如果不能有效除去将会对分析造成很大影响。干吹方法是热脱附进样器普遍使用的水份消除方法，但如何提高水份消除的效率一直是技术的关键。TurboMatrix 650 ATD 全自动热脱附进样器使用了最新的 PerkinElmer 专利技术，如图 5 所示，独特的双通道气路设计能保证在解吸时，高温的解吸气体不会将在干吹过程中冷凝在冷阱出口端的少量水份重新带入冷阱。

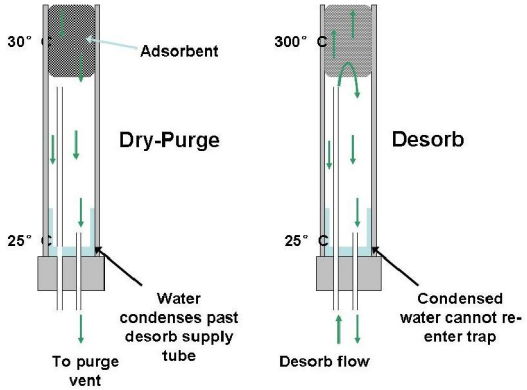


图 5、干吹过程水份的消除

3、结论

一系列的独特技术保证了 TurboMatrix 650 ATD 全自动热脱附进样器在市场上领先地位，大大提高了热脱附进样技术的进样精度和准确性，使用者可以对分析结果的控制更有信心。而所有这些都可以通过方法设定，在同一台全自动热脱附进样器上自动完成，即减少了人为的误差，也提高了效率和准确度。