

### 关键字

21 CFR Part 11

EN 1484

TOC

总有机碳

湿法氧化



# 挑战饮用水中的总有机碳分析标准 (EN 1484 和 ISO 8245): 湿法氧化 模式

## 简介

近年来已经建立了很多的标准用于水质的监测。这里谈到的两个标准包括 EN 1484, 由欧盟建立的标准, 以及 ISO 8245, 由国际标准化组织建立的标准。水质监测的标准化极大地改善了很多领域的水质量的控制, 例如, 饮用水、地下水、地表水、海水以及污水的监测。

因为大量的有机物经常出现于源水中, 因此需要极强的氧化性能已得到最高的  $\text{CO}_2$  回收率。遵照 EN 1484<sup>1</sup> 和 ISO 8245<sup>2</sup> 历史数据的推荐, 多种氧化技术都能够得到期望的回收率。OI 分析仪器公司提供加热的过硫酸盐和燃烧法两种技术满足这一要求。这份应用文章采用 Aurora 1030W 分析仪(见图 1)检测在 EN 1484 和 ISO 8245 中提到的测试物质---铜肽菁四磺酸, 四钠盐---以得到其回收率的数据。湿法氧化分析技术提供了大量的优势, 包括: 低背景值的稳定的数据 (与其它氧化方法相比), 以及很低维护成本, 长期运行只需要更少的部件维修以及耗材更换。

## 背景

根据两个标准(EN 1484 和 ISO 8245)中谈到的四钠盐物质的理论分子量, 其百分碳量为 39.049%; 则 100-ppm C 溶液可以为 0.256 g/L 的四钠



图 1 Aurora 1030W TOC 分析仪

盐。虽然如此，铜试剂分析验证(COA)的批号陈述中，测量的百分碳量为 53.48%。这个物质的可接受碳量范围为 21.4 – 56.6%（根据供应商的标签）。按照来自 COA 测量的百分碳值，0.187 g/L 的铜试剂用于制备 100-ppm C 溶液。

## 方法

Aurora 1030W 通过测量酸化样品以释放出来的二氧化碳，得到总无机碳的浓度(TIC)。随着样品的 pH 降低，碳酸根和碳酸氢根离子转化为二氧化碳。二氧化碳从溶液中吹扫出来，既可以排放到环境中，也可以进入到只对于二氧化碳的波长具有特定吸收的敏感的非分散红外检测器(NDIR)。检测之后，系统计算 TIC 的数值并且以 ppm 或者 ppb 为单位显示出来。NDIR 检测器提供不受样品 pH 或者温度的变化、以及避免来自氯、二氧化氯、二氧化硫或者其它气体的潜在干扰的结果。

系统测量通过化学方法氧化样品中的有机碳而释放出来的二氧化碳，得到总有碳的浓度(TOC)。在去除了 TIC 之后，加入过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )。这一强氧化剂与样品中的有机碳在 100 °C 下快速反应，形成二氧化碳。氧化反应完成之后，二氧化碳从溶液中吹扫出来，采用 NDIR 检测器进行检测。计算得到样品中 TOC 的浓度，以 ppm 或者 ppb 为单位显示出来。这种检测模式意味着：采用一份水样就能够得到 TIC 和 TOC 两个结果。这个方法比采用差减法测量 TOC 的方法更加准确和精密度好，尤其是当样品中含有高浓度 TIC 的时候，而且需要运行两次分析。

Aurora 1030W 既可以采用 Windows®版本的触摸屏，也可以从安装在计算机的操作软件(直接连接或者通过局域网(LAN))完成所有的操作。两种方式都能够使用户方便地操作 TOC 分析仪，包括配置和存储方法、序列、校准结果以及操作参数。这些记录的数据控制都遵照 21 CFR Part 11，数据安全性规定。

## 结果和讨论

所有的样品结果都是在 Aurora 1030W 分析仪上运行得到的。仪器采用邻苯二甲酸氢钾(KHP)做标样，以 0, 1.0, 5.0, 10.0 和 100.0ppm C 浓度进行校准。采用两种不同的 TOC 反应时间进行校准(见表 1)。每个方法的详细参数列于表 2。TOC 反应时间的差别不影响校准结果。

表 1 校准数据

TOC 反应时间(分钟)	样品	重复次数	峰面积平均值	% RSD	校准曲线相关系数 $R^2$	响应因子 ( $\mu\text{g C/k-cnt}$ )
2:00	0 ppm C KHP	3	2,062	12.28	0.9998	0.2570
	1 ppm C KHP	3	10,813	0.83		
	5 ppm C KHP	3	48,115	0.58		
	10 ppm C KHP	3	90,085	0.21		
	100 ppm C KHP	3	783,966	0.06		
6:00	0 ppm C KHP	3	3,985	9.51	0.9999	0.2457
	1 ppm C KHP	3	12,057	0.82		
	5 ppm C KHP	3	50,152	0.23		
	10 ppm C KHP	3	92,458	0.42		
	100 ppm C KHP	3	820,509	0.28		

表 2 方法的详细参数

TOC 反应时间(分钟)	模式	样品体积 (mL)	酸体积 (mL)	氧化剂体积 (mL)	系统压力 (psi)
2:00	NPOC Only	2.0	0.5	8.0	20
6:00	NPOC Only	2.0	0.5	8.0	20

从表 3 中的数据可以看出，将默认的 2 分钟 TOC 反应时间调整到 6 分钟之后，百分回收率大大改进了。这些数据清晰的表明：在湿法氧化模式下，Aurora 1030W 分析仪对于 10ppm 和 100ppm C 浓度能够得到超过 98%的回收率。这些百分比数据清楚地表明：加热的过硫酸盐氧化技术具有杰出的氧化效率。相比于燃烧氧化技术，这些回收率数据同样显示出杰出的性能（湿法氧化的性能相比于 1030 TOC 分析仪的燃烧模式的性能，请参考 OI 分析仪器公司的应用文章 #2819）。

理论数据是基于合成这些物质的化学计量公式的。因此在大多数情况下，理论数据通常大于实际数据。实际数据，如在上一页“背景”中谈到的，是来自于制造商的标签，表明其合成效率的差别。

表 3 回收率结果

TOC 反应时间(分钟)	样品	重复次数	峰面积平均值	% RSD	实际回收率	理论回收率
2:00	10 ppm C KHP	3	90,384	0.08	93.02%	122.85%
	10 ppm C 理论	3	111,037	0.12		
	10 ppm C 实际	3	84,079	0.56		
	100 ppm C KHP	3	782,838	0.11	97.17%	126.32%
	100 ppm C 理论	3	988,916	0.3		
	100 ppm C 实际	3	760,661	0.67		
6:00	10 ppm C KHP	3	92,360	0.77	98.09%	127.28%
	10 ppm C 理论	3	117,557	0.33		
	10 ppm C 实际	3	90,599	0.94		
	100 ppm C KHP	3	817,257	0.54	98.31%	129.09%
	100 ppm C 理论	3	1,055,010	0.33		
	100 ppm C 实际	3	803,413	0.16		

## 结论

在使用铜肽菁-四钠盐制备标样之前，总需要考虑分析验证(COA)用于操作检查。试剂的制备应总是基于 COA 中声明的百分碳含量，而不是铜肽菁-四钠盐中的理论百分碳含量。

Aurora 1030W TOC 分析仪的灵活性能够对于很多复杂的应用进行优化，例如铜肽菁-四磺酸，四钠盐的分析。

## 参考

1. EN 1484: 1997 年。水质分析。总有机碳(TOC)和溶解性有机碳(DOC)的检测指南。
2. ISO 8245。水质 - 总有机碳(TOC)和溶解性有机碳(DOC)的检测指南；1999-03-01。
3. 电子记录；电子签名；最终法规。联邦法规，Part 11, Title 21; 1997 年。



P.O. Box 9010  
College Station, TX 77842-9010  
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • www.oico.com