

OI 分析仪器公司的 TOC1010 总有机碳分析仪完全符合美国 《20 版水和废水检测的标准方法》的 5310C 部分

下面是 5310C 部分的中译文

5310C. 过硫酸盐-紫外或加热的 过硫酸盐氧化方法

1. 概述

目前很多仪器采用过硫酸盐氧化有机碳的氧化方法。它们依靠加热或者紫外裂解激活试剂。这些氧化方法为快速准确检测水中痕量的有机碳提供了一种有效的方法。

a. *原理*: 过硫酸盐通过加热或紫外灯, 将有机碳氧化为二氧化碳, CO_2 。产生的 CO_2 被从样品中吹扫出来, 除湿, 并由载气吹扫到非分散红外 (NDIR) 分析仪, 或库仑滴定仪, 或通过膜 (只允许 CO_2 进入高纯水中) 将其从液流中分离出来, 检测通过膜的 CO_2 的电导率的改变。

一些仪器利用一根紫外灯插入到一个连续流动的气体吹扫的反应器 (充满恒速流动的过硫酸盐溶液) 中。样品通过自动进样器或由手动注入, 顺序引入到反应器中。生成的 CO_2 连续从溶液中释放出来, 由气流吹扫到一个调谐到特定吸收波长的红外分析仪中。仪器的微处理器计算分析仪生成的峰面积, 并且与存储在内存中的校准标准的峰面积进行比较, 以毫克每升为单位输出计算得到的有机碳数值。

另外一些紫外-过硫酸盐仪器采用连续流动技术将样品注入到仪器中。采用额外配置的真空除气装置去除无机碳。样品被酸化并加入过硫酸盐。样品流被分开; 一路流过延迟圈, 而另一路流过紫外反应器。每个流路中的 CO_2 被对 CO_2 选择性渗透的膜从样品流中分离出来, 通过的 CO_2 进入高纯水, 测量水中电导率的改变。而未通过紫外裂解流路中的 CO_2 代表无机碳。通过裂解流路中的 CO_2 代表 TC。仪器自动将检测器的信号转换为以 (mg/L 或 $\mu\text{g/L}$) 为单位的浓度。TOC 由 TC 与无机碳的差值计算得到。

加热的过硫酸盐仪器利用加热到 95 至 100°C 的消解罐。样品通过直接注入、采样环注入或自动进样器注入。当无机碳通过酸化并被吹扫去除后, 特定量的过硫酸盐溶液加入到样品中。氧化阶段完成之后, 生成的 CO_2 从溶液中吹扫出来并载入到一个调谐到 CO_2 特定吸收波长的红外分析仪中。仪器的微处理器根据存储的校准数据, 将检测器信号转换为以 mg/L 计的有机碳浓度。

b. *干扰*: 见 5310B.1 节。酸化不够将导致 CO_2 释放不完全。

紫外光到达样品基体的强度可能由于样品的浊度很高或紫外光源的寿命问题而减弱, 导致氧化过程减慢或不完全。由于过硫酸盐的氧化速度是一定的, 大的有机颗粒或很大的、复杂的有机分子, 例如丹宁酸、木质素以及腐殖酸的氧化可能很慢。虽然如此, 很多大生物分子, 例如蛋白质和单克隆抗体的

氧化却是很快的。因为有机碳转化为 CO₂ 的效率会受到很多因素的影响，因此需要选择能够代表所分析样品基体的、具有代表性的物质，来检查氧化效率。

一些仪器在特定条件下对于某些难以氧化的物质只能给出低的结果。如下的物质是很难氧化的，其能够完全溶解于水中，并且能够在痕量浓度下准确地测量：尿素、尼古丁酸、吡啶、正丁醇、醋酸、亮氨酸、乙腈、辛苯聚糖、酒石酸、1,10-菲啰啉、l-glutonic acid、异丙醇和十二烷基苯磺酸钠。采用这些物质作为基体加标，以评估氧化效率。

含有大量浓度的氯化物的样品，由于优先氧化氯化物，导致其有机分子的过硫酸盐氧化变慢；当氯化物的浓度超过 0.05% 时，有机物的氧化被禁止。要去除这些干扰，对于紫外-过硫酸盐仪器，将硝酸汞*#(1) 加入到过硫酸盐溶液中；对于加热的过硫酸盐仪器，可延长反应时间和/或增加过硫酸盐溶液的浓度。

对于很多有机碳的测量，样品操作和处理的过程很可能是干扰的来源。对于痕量的分析，这是尤其可能的。对于低于 1mg/L TOC 样品的分析，请格外注意其采样和处理。

c. **最小检出浓度**：如果将样品的污染和方法的背景减少到最小程度的话，某些仪器能够测量到 0.01mg/L TOC 浓度。见 1030 节评估指定仪器的 MDL 的过程。采用高温燃烧方法 (B) 用于高浓度 TOC 的分析或稀释样品，并且确保稀释过程不会污染样品。

d. **采样和存储**：见 5310B. 1d 部分。

2. 装置

- a. **总有机碳分析仪**，应用过硫酸盐氧化原理。
- b. **采样和注入附件**，按照仪器制造商的规定。

3. 试剂

- a. **试剂列表**见 5310B. 3 部分。
- b. **过硫酸盐溶液**：各个仪器制造商推荐不同类型和浓度的过硫酸盐。典型的制备方法如下：
 - 1) **过硫酸钠**，10%：溶解 100 克试剂于水中，定容至 1 升。
 - 2) **过硫酸氨**，15%：溶解 150 克试剂于水中，定容至 1 升。
 - 3) **过硫酸钾**，2%：溶解 20 克试剂于水中，定容至 1 升。
 检查来自试剂的空白值，如果空白值偏高，需要纯化试剂或使用高纯的物质。

4. 过程

- a. **仪器操作**：按照制造商的说明进行安装、测试、校准和操作。
- b. **样品制备**：如果样品含有大量的颗粒或不溶物质，均化直至其有效部分不会堵塞注射器针头、自动进样器管线或连续在线监测仪的样品注入系统。

如果要检测溶解的有机碳，用 0.45 μm 的过滤器过滤样品和试剂水。已经证明：采用 HPLC 级的注射器过滤水，不会造成污染。也可以采用玻璃纤维或银膜过滤器。定期检查过滤器空白值。

要检测不可吹出的有机碳，加入 15 至 30mL 样品至烧瓶或测试管，并酸化至 pH 为 2。按照制造商推荐的方法进行吹扫。对于某些仪器，这些操作是在仪器内部完成的。将每种基体的样品分成两份，以测试无机碳的去除效率；其中一份水样，加无机碳至与样品相同的浓度。TOC 的数值将是一致的。如果数值不一致，调整各项条件，例如样品容器、样品体积、pH、吹扫气体流量和吹扫时间，以保证无机碳能够完全去除。

- c. **样品的注入**：见 5310B. 4c 部分。
- d. **标准曲线制备**：根据样品所含有机碳浓度的范围配制一个有机碳标准系列。运行标准和空白，

记录仪器的响应。检测每个标准和空白的仪器响应。除非被捕集和解析的二氧化碳产生一致的峰高度，否则由于标准和样品氧化速率的不同，会导致根据峰高度进行检测是不适当的。减去试剂水的空白值以修正标准的仪器响应，并根据以毫克每升表示的有机碳浓度与修正过的仪器响应，绘制曲线。对于能够给出计算的浓度数值的仪器，上述步骤是不必要的。确认仪器的算法包含空白修正和响应线性化。分析一些高于和低于样品检测浓度的标准，并以同样的基体进行制备，以保证仪器的正确的操作。

5. 计算

见 5310B.5 部分，或者采用仪器制造商提供的步骤。

6. 质控

见 5310B.6 部分。

7. 精密度和偏差

采用过硫酸盐和/或紫外以及非分散红外检测的方法的实验室间的研究，已经在 0.1mg/L 至 4000mg/L 之间执行过。最终的有机碳、单个操作者的精密度的方程为：

$$S_o = 0.04x + 0.1$$

整个的精密度表达为：

$$S_t = 0.08x + 0.1$$

这里：

S_o = 单个操作者的精密度，

S_t = 整个的精密度，和

x = TOC 的浓度，mg/L。

对于膜电导率方法*(2)的实验室间的研究，涵盖了从 1 到 25mg/L 有机碳浓度的样品。最终的有机碳、单个操作者的精密度的方程为：

$$S_o = 0.012x - 0.022$$

整个的精密度表达为：

$$S_o = 0.027x + 0.09$$

这里的参数定义同上。

8. 参考资料

1. **美国测试和材料协会**，1994 年。采用紫外或过硫酸盐氧化，或者同时采用，以及红外检测，测量水中总碳的标准测试方法，D4839-88。ASTM 标准的年度出版物。美国测试和材料协会，费城，宾夕法尼亚州。

9. 参考书目

BEATTIE, J., C. BRICKER & D. GARVIN, 1961 年。光解作用检测水中痕量有机物质，*分析化学*, 33:1890。
ARMSTRONG, F.A.J., P.M. William and J.D.H. STRICKLAND. 1996 年。采用紫外裂解，光氧化海水中的有机物质的分析其它的应用。*自然*, 211:481。

BRAMER, H.C., M.J. WALSH & S.C. CARUSO. 1966 年，监测水中痕量有机物质的仪器。*Water Sewage Works*, 113:275。

DOBBS, R.A., R.H. WISE & R.B. DEAN. 1967 年，采用氢火焰光度检测器测量水中的有机碳。*分析*

化学, 39P:1255。

MONTGOMERY, H. A. C. & N. S. THOM. 1967 年。水中低浓度有机碳的检测。《分析学家》, 87:689。

ARMSTRONG, F. A. J. & S. TIBBITS. 1968 年。采用光化学燃烧有机物质, 检测海水中的氮、磷和碳。*J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 48:143。

JONES, R. H. & A. F. DAGEFORD. 1968 年。高灵敏度总有机碳分析仪的应用。*Proc. Instr. Soc. Amer.* 6:43。

TAKAHASHI, Y., R. T. MOORE & R. J. JOYCE. 1972 年。通过还原、高温分解, 直接检测水中的有机碳。《美国实验室》, 4:31。

COLLINS, K. J. & P. J. LEB. WILLIAMS. 1977 年。自动光化学方法检测海水和河口水中溶解的有机碳。*Mar. Chem.* 5:123。

GRAVELET-BLONDIN, L. R., H. R. VAN VLIET & P. A. MYNHARDT. 1980 年。检测净水中溶解的有机碳的自动方法。*Water SA.* 6:138。

OAKE, R. J. 1981 年。回顾光氧化检测水中总有机碳的历史。水研究中心, 技术部 (TR 160)。Medmenham, 英国。

VAN STEENDEREN, R. A. & J. S. LIN. 1981 年。检测水中溶解的有机碳。《分析化学》, 53:2157。

AIKEN, G. R. 1992 年。采用湿法氧化方法分析溶解的有机碳过程中存在的氯化物干扰。《环境科技》, 26:2435。

GODEC, R., K. O EIL, R. HUTTE. 1992 年。水中分析的最新技术, 《超纯水》, 9(9):17。