比较在纯水测试中的总有机碳分析和美国药典的氧化物质测试

应用文档 04400397

关键字
氧化物质测试
制药
TOC 分析
水质

在匹兹堡分析化学和应用实验室光谱会议上展出，亚特兰大市，乔治亚洲，1993 年 3 月 8-12 日

简介

随着生物技术的发展，对水质越来越重视了。制药行业尤其关心痕量的有机污染物对于其产品以及生产这个产品的相关过程的有害性（例如，在产品之间的注射水及容器的清洁）。从而导致迫切地需要准确地分析这些水中的有机碳。

1990 年的美国药典第 22 版（USP）(1)指定氧化物质测试（OST）作为水质的监测。在这个方法中，一份加入定量高锰酸钾溶液的水样被酸化并被煮沸。当高锰酸盐与水样混合后，样品变为浅粉色。样品被放置一定的时间，使高锰酸盐氧化有机物。在高锰酸盐氧化有机物的过程中，二价的锰离子减少，使样品的粉颜色变浅。原则上，如果样品中有机物足够多的话，粉颜色将完全消失，水样测试失败。

这个检测水质的方法不能准确地、精密地测量样品中真实的有机物质。有几个因素会影响测试的结果。最直观的一点就是：由于其它一些潜在的化学物质的干扰以及分析人员的人为误差导致错误。另外，因为高锰酸钾不是一种强氧化剂，它不可能氧化样品中的所有有机物质。

总有机碳（TOC）是监测含碳污染物的一个被广泛接受的参数。将含碳的物质氧化为二氧化碳（CO_2），然后定量其为 TOC，这个结果正比于样品流的有机物。这是一个无偏差的、准确的和精密的测量样品中有机碳浓度的方法。

TOC 分析仪的应用是各不相同的，从超纯水到污水到海水。水样的 TOC 分析在不到十分钟之内就能够完成，每个样品的总的分析时间比氧化物质测试要短。TOC 分析的简便性以及优良的性价比，使其成为当今最普遍使用的水质检测技术之一。

方法

OST 方法根据需要测试水样类型的不同而改变。每种测试的参数见表 1。在每种情况下，每份水样加入 10mL 2N 的硫酸。样品被加热至沸腾状态，然后加入一份 0.1N 的 $KMnO_4$。样品煮沸 5-10 分钟。在煮沸之后，如果其仍然维持粉色，样品通过测试；如果颜色消失，测试失败。要得到更加定量的结果，分析人员必须以不同浓度进行重复的测试，以获得一个导致测试失败或通过的浓度值。

在这个试验中，采用一台 OI 分析仪器公司的 700 型 TOC 分析仪*用于检测样品中的总有机碳（见图 1）。700 型 TOC 分析仪采用 100℃/过硫酸盐的方法氧化样品中的碳(2)。在这个方法中，样品中的无机碳（TIC）通过将样品酸化到 pH 为 2-3，转化为 CO_2。然后 CO_2 被从样品中吹扫出来，捕集到一个分子筛捕集阱中。当所有的无机碳被从样品中去除完毕之后，捕集阱被热解析至一个非分散红外检测器（NDIR），检测 CO_2 的峰高值。这个量正比于样品中 TIC 的量。然后过硫酸盐形式的氧化剂（$S_2O_8^{-2}$），加入到 100℃的样品中。在此条件下，产生的氧气（$Na_2S_2O_8^{-2}$ 分解的产物）与样品中的碳快速反应，形成 CO_2。这个有机碳生成的 CO_2 被吹扫到分子筛捕集阱中，然后被解析到 NDIR。表 2 显示了 TOC 分析仪的分析条件。

水的类型	样品体积	2 N H_2SO_4	0.1 N $KMnO_4$*	煮沸时间
消毒水	1-50 mL	10 mL	0.4 mL	5 分钟
消毒水	51-100mL	10 mL	0.2 mL	5 分钟
纯化水	100 mL	10 mL	0.1 mL	10 分钟

* 在样品煮沸之后，加入到样品和硫酸中。

表 1 USP 的氧化物质测试的参数

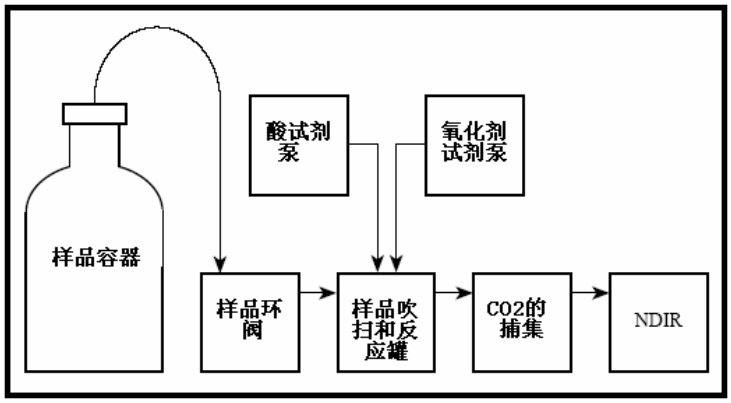

图 1 700 型 TOC 分析仪的流程图

样品体积	变量（取决于浓度）
酸体积	200 μL
氧化剂体积	1000 μL
消解块温度	100 ℃
TOC 分析时间	3:30 分钟

表 2 分析条件

试验

采用 TOC 分析和 USP 用于纯化水的氧化物质测试，检测四种浓度不同的物质（邻苯二甲酸氢钾（KHP）、氯丁三醇、D-葡萄糖和十二烷基苯磺酸（DBSA））。除了 DBSA 配制成 200 ppmC 外，每种物质首先配制成 1000 ppmC。如果某种物质不能通过 USP 的氧化物质测试，稀释储备溶液直到其通过测试。如果这种物质通过了测试，配制浓度稍高的标准使其测试失败。

来自三个去离子水源的纯化水和来自得克萨斯州 College Station 市的自来水，执行 TOC 分析和 OST 检测。另外，注射用的消毒水也采用这两种方法进行测试。

结果和讨论

从 2 ppmC（5 pmm 的葡萄糖）到 1800 ppmC（4537.8 ppm 的氯丁三醇），样品中的碳量都通过了 OST 测试。这些物质的试验结果显示于表 3。根据这四个物质得到的结果得出一个结论是：OST 不能提供水质的正确指示。这个测试是不灵敏的，而且由于高锰酸盐性能的偏差，或根本不能够氧化水样中可能存在的各种不同的有机物。

* 700 型 TOC 分析仪已经被 1010 型 TOC 分析仪替代，这些结果是完全有效的。

KHP 碳浓度（μgC/mL）	KHP 物质浓度（μg/m）	测试结果	
		OST – 通过/失败 *	TOC（μgC/mL） **
400	851.2	通过（粉色变浅）	399.3
425	904.4	通过（粉色变浅）	425.8
450	957.6	失败	450.4
500	1064	失败	499.7
1000	2128	失败	1006

氯丁三醇 碳浓度（μgC/mL）	氯丁三醇 物质浓度（μg/m）	测试结果	
		OST – 通过/失败 *	TOC（μgC/mL） **
1000	2521	通过（粉色变浅）	950.1
1800	4537.8	通过（粉色变浅）	1660
1900	4789.9	失败	1780
2000	5042	失败	1889

葡萄糖 碳浓度（μgC/mL）	葡萄糖 物质浓度（μg/m）	测试结果	
		OST – 通过/失败 *	TOC（μgC/mL） **
1	2.5	通过（粉色变浅）	1.03
2	5	通过（粉色）	2.02
3	7.5	失败	2.99
5	12.5	失败	4.92
100	250	失败	98.8
1000	2500	失败	1000

DBSA 碳浓度（μgC/mL）	DBSA 物质浓度（μg/m）	测试结果	
		OST – 通过/失败 *	TOC（μgC/mL） **
20	32.2	通过（浅粉色）	14.1
25	40.25	通过（浅粉色）	17.7
30	48.3	失败	21.2
200	322	失败	136

* 通过表示样品不能够与所有粉色的 MnO_4^- 溶液反应，
失败表示样品能够将所有的 MnO_4^- 改变为无色。

** 检测到的氧化的碳量（CO_2）

表 3 四种物质的试验结果

对于纯化水，所有未加标的水样都通过 OST 的测试，即使每个样品中实际可氧化的有机碳已经变化很大了。纯化水和自来水的结果显示与表 4。去离子水的浓度从 24-71 ppbC，自来水的浓度为 229 ppbC。来自纯化水源的样品由 TOC 分析仪重复分析 7 次,其中一个纯化水源的百分相对标准偏差为 1.44%。消毒水也通过了 OST 测试。消毒水样的 TOC 检测数值为 941 ppbC，百分相对标准偏差为 0.75%。

水源	水的类型	OST 结果（通过/失败）	TOC 结果（ppbC）
1	纯化水	通过（深粉色）	24
2	纯化水	通过（深粉色）	71
3	纯化水	通过（深粉色）	29
4	自来水	通过（深粉色）	229
5	消毒水（用于注射）	通过（深粉色）	941

表 4 水分析结果

一个有意义的注释，消毒水的测试比用于纯化水的测试需要更少的水样，因为消毒水的测试需要两倍量的高锰酸钾。因此，消毒水样品需要比纯化水样存在更大量的可氧化的有机污染物，才能够将高锰酸盐减到无色。

结论

虽然 USP 的氧化物质测试是一种简便的、便宜的测试水中污染物的方法，但是得到的结果是含糊的而且是变化极大的。而总有机碳分析仪用于测量水样中存在的可氧化的有机碳，却能够提供样品中实际存在的更加准确和精密的检测结果。

参考书目

1. 美国药典，第 22 版，Mack 出版公司；Easton，PA，1990 年，1456-1457 页。
2. Vickers,Allen K.;Wright,Lowell M.;Heimbach,Donald W.,Ⅲ。“加热的（100℃）过硫酸盐氧化方法的总有机碳回收率的研究”，于 1990 年匹兹堡会议和展览上公布；纽约，纽约州，1990 年 3 月 5-9 日。

O·I·Analytical

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