

关键字

Aurora 1030W
只检测 NPOC
并列双腔体
单腔体
TOC
总有机碳



采用加热的过硫酸盐氧化方法改进 含有难以氧化物质的海水基体中的 TOC 分析

简介

总有机碳（TOC）的分析已经广泛应用于检测大量的工业过程和污水排放过程。从历史上来讲，这些液流含有高浓度的盐，需要通过稀释进行样品的预处理。这样的稀释降低或者消除了盐对于化学氧化分析系统产生的影响，使高温燃烧系统需要的停机维护时间减少，能够得到更多可靠的数据。

对于燃烧分析仪的改进，尤其是 680°C 催化剂技术的开发，为分析提供了更为可靠的系统。虽然如此，这些分析仪仍然存在盐沉积在燃烧管内部（以及样品流路中）的问题，而且危害到了催化剂。更多的盐进入反应器导致需要更多的维护，从而由于下面的原因造成更高的成本支出：

1. 加速了消耗品的使用
2. 降低了仪器的可靠性

这些问题将导致实验室的效率大大降低。



图1 Aurora 1030W TOC 分析仪

加热的过硫酸盐湿法氧化技术，开发之初是用于检测盐水基体甚至是海水。采用这种较低温度（100℃）的湿法氧化技术，相对于通常采用高温燃烧分析含盐的方法将大大减少其存在的问题：

1. 堵塞
2. 催化剂被毒化
3. 由于燃烧产生的挥发的副产物可能涂覆在 NDIR 内部的光学部件上

在低温系统中处理含盐基体包括海水的能力，已经被证明是很有价值的。

近来在湿法氧化 TOC 分析仪应用上的一项改进，使仪器能够执行基体中含有难以氧化物质包括盐水的 TOC 分析。由 OI 分析仪器公司开发，修改了氧化试剂的浓度，使湿法氧化应用能够扩展到盐水的分析。采用这项成果，能够分析高盐基体中 TOC 的结果，而不需要在燃烧方法中的大量维护（和费用支出）。

实验

执行 TOC 分析的是 OI 分析仪器公司的 Aurora 1030W TOC 分析仪（图 1）。

实验 1 利用默认的配置和一个适当的方法建立基本数据。基本方法利用只检测 NPOC（不可吹出的有机碳）模式、采用内部吹扫和默认的试剂体积进行分析。

来自基线配置的数据与利用 OI 分析仪器公司修改的氧化试剂得到的数据进行比较。这个实验采用的默认方法参数请参考图 2。

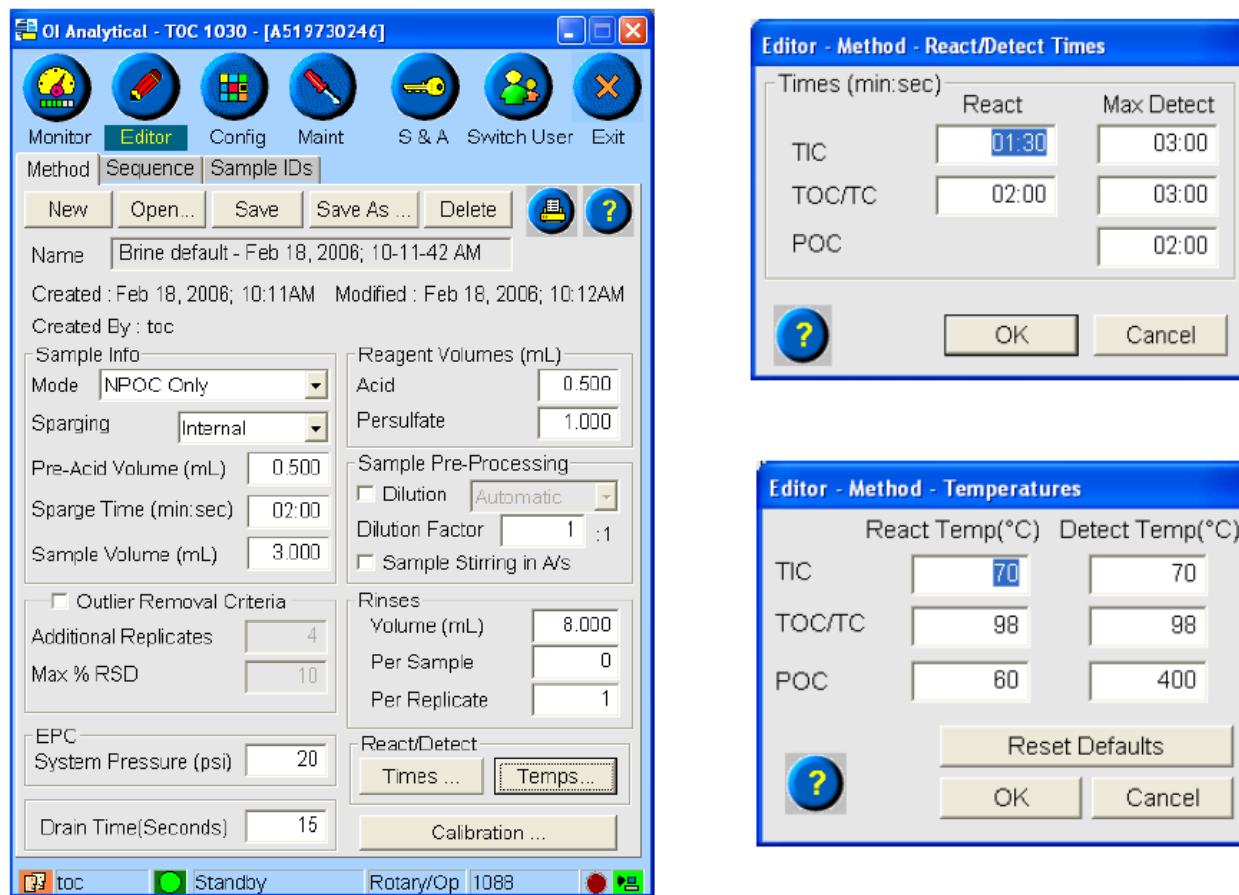


图2 Aurora 1030W 的默认配置-采用经过调整的3mL 样品体积

图 3 显示了两个 KHP 标准样品采用标准配置得到的仪器结果：

1. 10 ppm C KHP 标准，基体是去离子水；
2. 10 ppm C KHP 标准，基体加入了 10% NaCl。

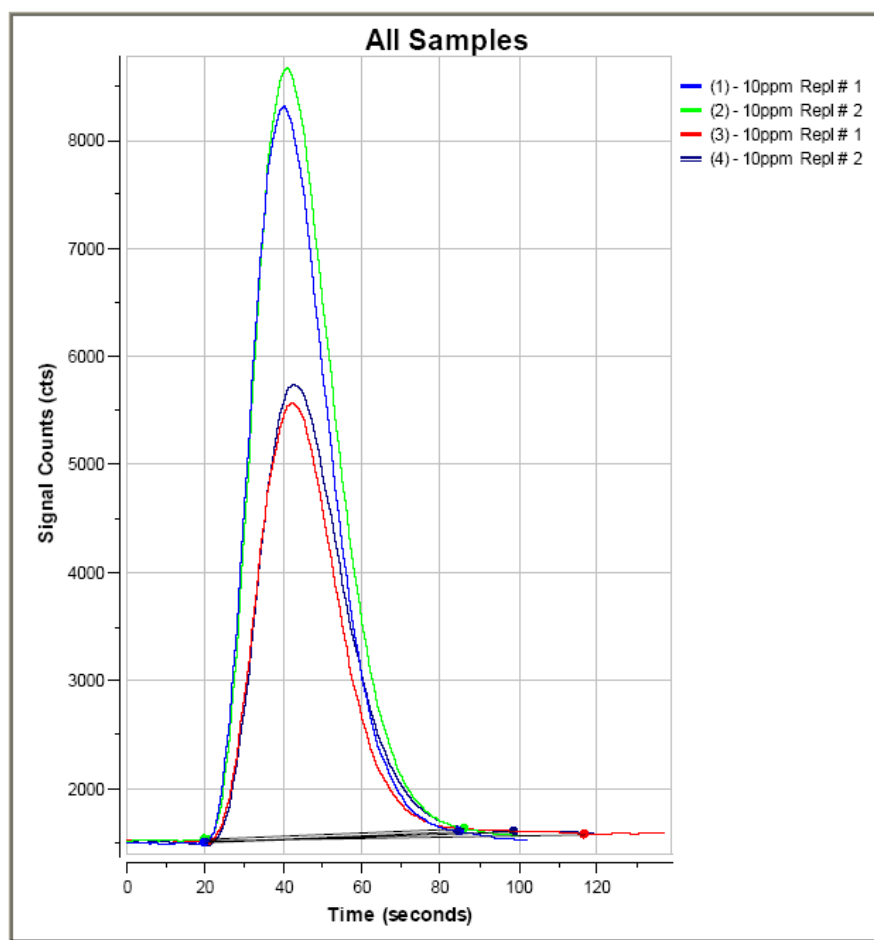


图3 实验1 结果 – 10ppm KHP 和 10ppm KHP + 10% NaCl

样品 1 和样品 2 是 KHP 标准样品；样品 3 和 4 含有相同浓度的碳，但是由于盐基体的效应，其回收率只有 40%。

单独改变一些配置参数并且以不同的组合观察其运行超过 100 个样品得到的，整个系统的改进性能和 TOC 回收率的效果。

1. 反应器温度 – 温度从 93°C 调整为 110°C。在这个测试中观察到的情况是当温度上升超过 98°C，将得到黄色的溶液。虽然没有直接的关系，但是这个反应类似于 Maillard 反应¹。小的 C 分子，例如糖以及类似的物质，能够通过 N 物质与其键合在一起。这通常发生在更高的温度下，在这种情况下，发生在加热器的周围形成气泡的地方。在加热器的这些位置，由于气泡的形成，水没有的，可能导致在这些位置产生局部的受热点，使局部温度达到将近 250°C，这些能量足以使碳和氮的链接发生（图 4）。



图4 碳没有被完全转化

¹ Wikipedia – “Maillard 反应” en. [Wikipedia.org/wiki/Maillard_reaction](https://en.wikipedia.org/wiki/Maillard_reaction)

2. 反应时间 – 时间从默认的 2 分钟调整为 10 分钟。以 1 分钟的间隔作出的调整，对于样品的回收率没有明显的影响。
3. 试剂体积 – 酸和过硫酸盐体积的改变对于样品回收率没有明显的影响。

这项测试工作的所有结果都是相对于 10%盐基体的基本回收率来说的，在最佳仪器配置条件下，含有相同碳浓度的样品相对于基体中不含盐的，只有 60%的回收率。回收率下降的原因在于氯化物和碳之间对于羟基的争夺。由于化学和热反应，氯化物被分解为钠和氢。这样硫酸根将碳转化为二氧化碳的反应能力掠夺过来²。这个基团优先与氯化物离子反应形成氯产物。这样，我们就需要在样品的氧化过程中，优先改变基团使其与碳发生反应。

为了解决这个问题，OI 分析仪器公司建立了一种经过修改的特殊的过硫酸钠溶液，它提供优先的基团按照上述的方式发生改变，使当存在氯化物时依然能够完全氧化有机物质。一个提醒，这个溶液是“经过修改的”，因为这个溶液的最终配方并不完全适用于含盐浓度的所有范围。当前这个试剂只适用于某些应用。

实验 2 利用优化的配置和来自实验 1 的方法建立基本数据。基本方法中，只检测 NPOC 模式是不改变的，过硫酸盐被改变为修改后的过硫酸钠试剂，系统会自动执行灌注。

结果

图 4 显示了之前的两个同样的 KHP 标准样品采用 Aurora 1030W 的标准配置得到的仪器响应：

1. 样品 1 和 2 – 10 ppm C KHP
2. 样品 3 和 4 – 10 ppm C KHP，加入 10%的 NaCl。

注意，图 5 显示了去离子水基体和 10% NaCl 溶液中 10ppm 标样的相同响应结果。

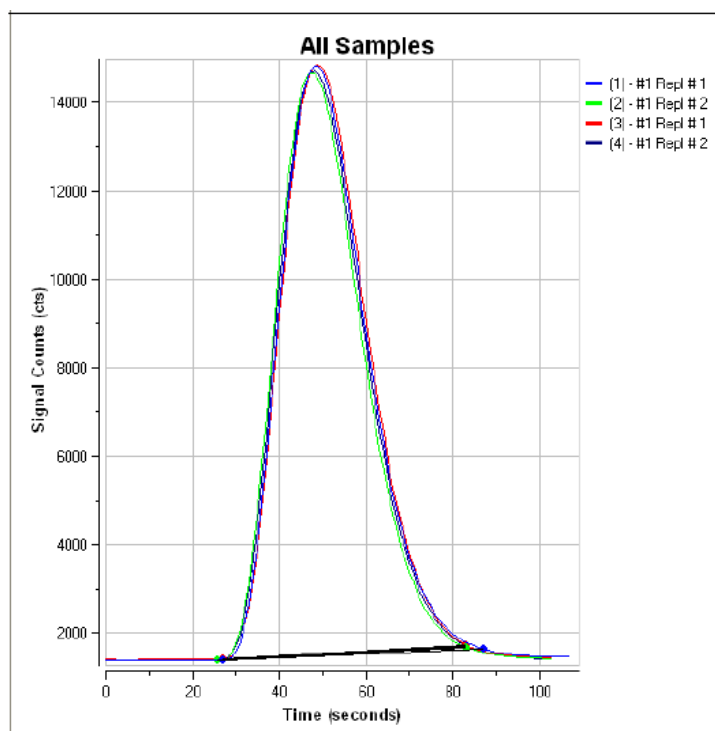


图5 实验 2 结果 – 10ppm KHP 和 10ppm KHP+10% NaCl

² Peyton, Gary R., “过硫酸盐总有机碳分析仪中的游离基化学特性”, 海水化学, 41, (1993 年), 91-103 页.

工作方法被验证之后，我们校准 Aurora 1030W。

图 6 显示了这个分析中采用的最终方法参数的基本设置。TOC 分析仪采用四点的校准曲线、每个标样点重复 3 次进行校准。得到的 0-50ppm C 的线性校准曲线显示于图 7，样品对的图形显示于图 8。

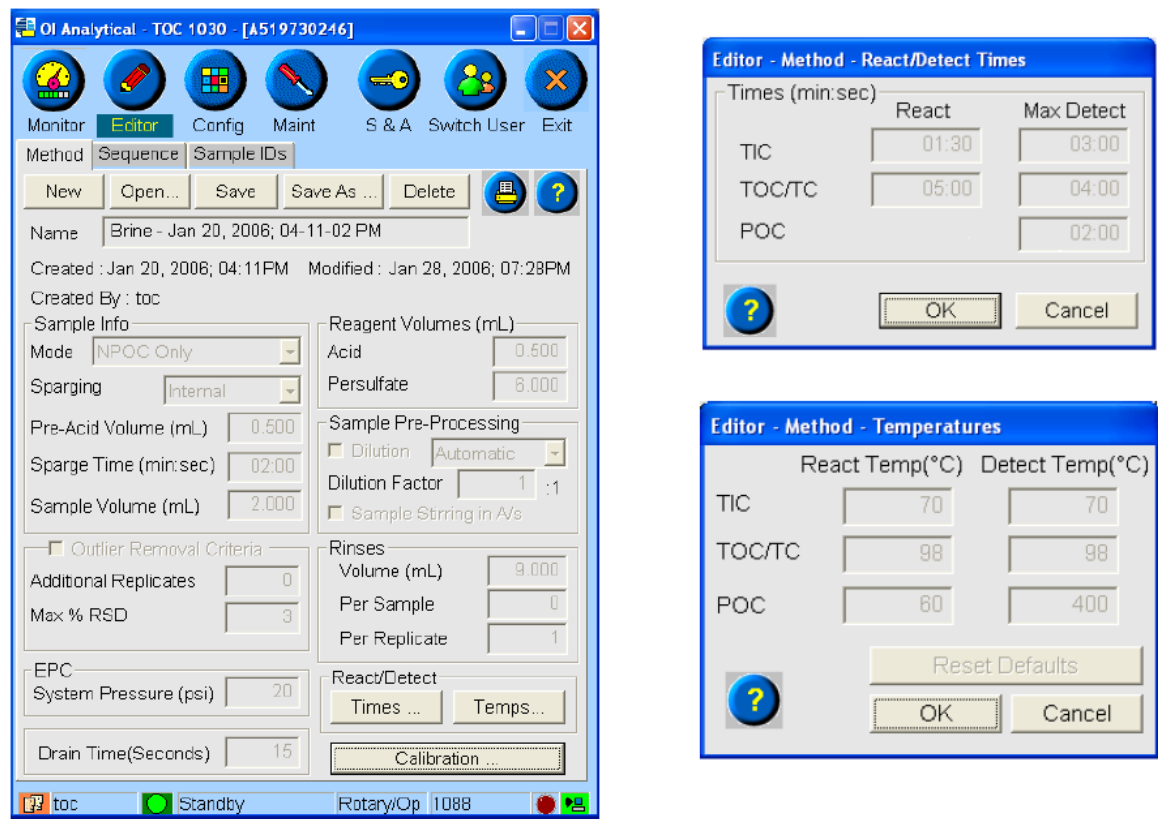


图6 最终方法参数的基本设置

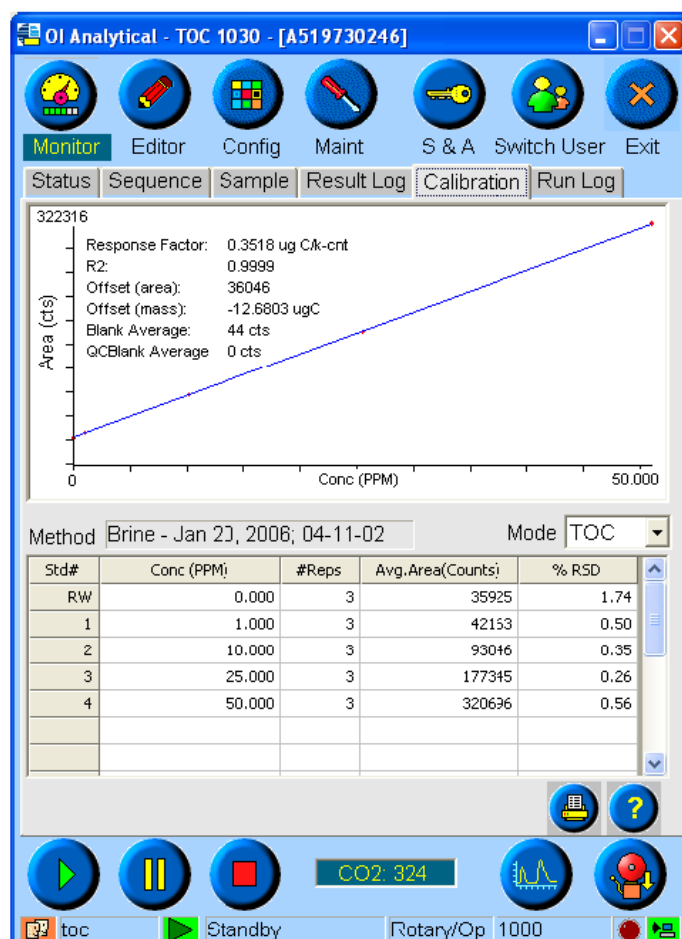


图7 线性校准曲线 - 0-50ppm C

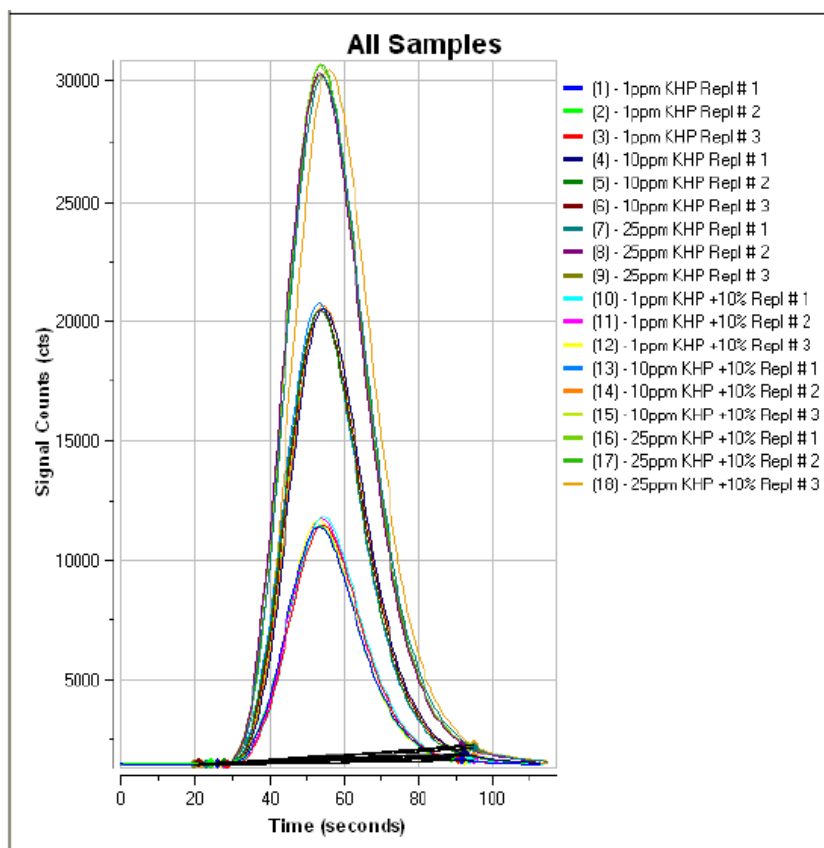


图8 样品对的图形

OI 分析仪器公司修改的这个试剂溶液在 Aurora TOC 分析仪上产生了更高的背景值，即使当只是分析试剂水的时候。高的峰面积数值会被系统的空白算法进行校正，不会影响线性或者样品的回收率，事实证明：在很低浓度的 KHP 标准检测时，其精密度是更好的，相比于采用相同样品体积的标准过硫酸盐溶液的测试结果具有更低的 RSD。

校准曲线建立完成之后，我们需要采用检查标准验证得到的曲线。对于包含 NaCl 和不包含 NaCl 背景的每个标样都重复测试 3 次，见表 1。

注意：加入的 NaCl 大约使碳增加了 0.220ppm 的背景数值。

表 1 包含 NaCl 和不包含 NaCl 背景的标样重复测试 3 次的结果

来自 KHP 的 碳浓度	0% NaCl	加入 10% NaCl	调整后的 NaCl 空白值
1 ppm	0.973	1.245	1.025
10 ppm	10.101	10.419	10.199
25 ppm	25.027	25.307	25.087

结论

采用修改后的过硫酸盐试剂，使 OI 分析仪器公司的 1030W 型 TOC 分析仪扩展了分析含有氯化物的样品的氧化能力。当前这个结果限定检测溶液的盐浓度最高为 10%。虽然如此，早期的研究有力地证明，可以优化这个过程能够方便、准确地检测更高含盐浓度的样品。这些数据将会在后续的报告呈现。



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