

TOC 检测技术的新进展及工业应用选型参数

刘建伟 莫德举

(北京化工大学信息科学与技术学院 北京 邮编 100029)

摘要 本文介绍了近几年 TOC 检测技术及其发展,并阐明了主要的两种 TOC 氧化技术的优劣,并针对用户的需要提出了基本的选型建议

关键词 燃烧氧化法 紫外线氧化法 总有机碳 总有机碳分析

1 引言

总有机碳 (TOC) 分析测量广泛地应用在各个领域:地表水(江河水、湖水、溪水)、市政饮用水、市政废水、海水、工业用水、工业废水、厌氧废水、冷却水、锅炉给水、去离子水、制药用水、超纯水、颗粒状样品、土壤、油泥(sludge)、悬浮物、工业原料。TOC 检测技术已成为世界上水处理和实验室质量控制的骨干检测手段。

TOC 代表了水中所含有机物的总合,它是废水需氧量的指标,TOC 测量是一种全面反映水质的工具。相对于 BOD 和 COD 测量 TOC 更容易被接受,也更精确和更适合于检测控制水质的要求。

2 TOC 检测技术的现状^{1,10}

2.1 国际上测量 TOC 的分析技术根据所使用的氧化技术的不同主要分为两大类,即燃烧氧化法和 UV/过硫酸盐氧化法,又根据检测氧化产生的 CO₂ 检测技术的不同,可细分为 8 种,其中第 1,第 2 两种方法已很少采用,8 种方法如下表 1 所示。

表 1 TOC 检测技术一览表

氧化方法	检测技术	分析范围	方法的标准
1 燃烧氧化法	热导检测仪 (TCD)	0.5% ~ 100%	AOAC 955.07
2 燃烧氧化法	库仑滴定法(电量分析法)	1% ~ 100%	ASTM D4129
3 紫外线/过硫酸盐氧化法	NDIR(非色散的红外线检测法)	0.002-10,000mg/l	EPA415.1,9060A Standard Method5310c ASTMD2579,ISO (Draft)8245, AOAC973,USP643

续表

氧化方法	检测技术	分析范围	方法的标准
4 加热的过硫酸盐氧化法	NDIR	0.002-1,000mg/l	EPA415.1,9060A Standard Method5310c ASTMD2579,ISO (Draft)8245, AOAC973,USP643
5 燃烧氧化法	NDIR	0.004-25,000mg/l	EPA415.1,9060A Standard Method5310c ASTMD2579,ISO (Draft)8245, AOAC973,USP643
6 紫外线/过硫酸盐氧化法	膜/电导法	0.0005-50mg/l	Standard Method5310c USP 643
7 紫外线法	电导或 NDIR	0.0005-0.5mg/l	USP 643
8 紫外线/二氧化钛电极法	电导或 NDIR	0.002-1,000mg/l	

2.2 TOC 的几种主要检测技术

2.2.1 燃烧氧化法 (Combustion oxidization)^{2,4}

燃烧氧化法测试 TOC 是一种非连续的测试技术,采用载煤气体催化剂 (Catalyst)、针形阀,蠕动泵等设备,借助非色散的红外线检测技术,即 NDIR (Non Dispersive Infrared Detector) 方法测量 CO₂ 含量,这种方法把含碳的样品放在 680℃ 到 1000℃ 的氧气中燃烧,产生的 CO₂ 用 NDIR 检测,从而确定样品中碳的含量。该法能够快速精确地检测样品中的 TOC 含量,但不能用于海水分析,因为海水中的氯化物干扰了燃烧法气体分析的过程。此外,NDIR 法在大测量范围内的非线性也限制了应用,现在人们通常经过实验找出 TOC 非线性补偿关系,对非线性进行校正。

如何使 NDIR 分析系统更有效地测量各种类型的样品是现在 NDIR 法检测研究的课题。有报道称,已研制出更换样品类型无需稀释或更换测量样品管路的测量 TOC 仪器。对于燃烧氧化法的另一个研究方法是用空气代替氧气作为载煤气

体, 由于用氧气有不安全因素, 这时将使用涤气器或含二氧化碳低的空气, 否则将影响 TOC 分析范围。含盐量高的样品, 需要催化剂清洗, 以便去除燃烧管上盐垢, 提高 TOC 仪器的性能。

2.2.2 紫外线 (Ultraviolet) /过硫酸盐混合氧化法⁵

这种测量 TOC 的技术可以是连续的或非连续的, 所用装置包括试剂、泵、载媒气体以及紫外线灯。可以采用 NDIR 测试或电导法测量 CO₂ 含量。后者易受样品中卤化物的干扰, 无法应用在水样非常不纯时对 TOC 的检测。当氧化过程中有过硫酸钠或过硫酸钾时, 有卤化物的样品将引起仪器元件的腐蚀, 并且氯离子直接与过硫酸盐离子中的碳竞争, 从而干扰 TOC 的分析过程。在测量含有卤化物的样品时, 卤气如氟、溴、氯在氧化阶段必须被去除。去除的方法之一是在氯化阶段用收集器收集吸收这些物质, 例如在样品中含有很高的氯, 诸如海水和氯化铝, 氧化过程产生的 Cl₂ 气, 可以在 Cl₂ 气流通道上放一些铜粒, 铜容易与 Cl₂ 键合成氯化铜, 这样便可阻止氯气损坏仪器。

2.2.3 过硫酸盐/100℃检测 TOC 方法⁶

这种方法与第二种方法不同的是对样品的氧化反应采取了加热措施, 将过硫酸盐到 100℃加热能更好的分解过氧化物, 产生更好的氧化作用, 使之能够分解难氧化的有机物和微生物, 真正实现有机物 100% 的转化为 CO₂。这种仪器使用 KHP (Potassium acid phthalate) 标准校验 TOC 检测仪。

2.2.4 紫外线氧化方法检测 TOC⁷

这种方法可以是连续或非连续的检测技术, 所用氧化装置为 185nm 的紫外线灯, 检测样品氧化前和氧化后电导率的改变来完成 TOC 的检测, 这种方法的缺陷是只能用于低电导值的水样。

水样首先通过传感器—1, 检测样品流的电导和温度, 样品流经过紫外线氧化室时, 185nm 的紫外光经过石英玻璃管照射水样, 使水样含的有机物被氧化, 有机物被氧化为有机酸, 有机酸的出现带来了水样中电导率的增加, 这种变化被传感器—2 测量到, 通过计算水样中氧化前和氧化后电导率的改变, 可测知水样中总有机碳的含量。

2.2.5 紫外线/二氧化钛电极法测量总有机碳⁸

半导体二氧化钛与紫外线或低于 400nm 波长的光反应, 产生正极性的空穴, 在水中产生氢氧

根, 这是一种具有强烈氧化作用的物质, 能使所有的有机物 (包括无环开链化合物、脂肪和芳香族化合物) 迅速分解成 CO₂。因此, 可利用半导体二氧化钛的光催化氧化过程 PCO (Photo Catalytic Oxidation) 来测试样品中 TOC 的含量。

与过硫酸盐氧化法相比, 此法无害, 操作无危险也无废物排弃。另外相对于紫外线方法, 由于 PCO 过程发生在接近紫外光波长, 低于 400nm 波长, 便宜的硼硅酸盐玻璃可用于长寿命的光源, 此类反应室根除了使用压缩气体, 不需要气源发生装置。

具体过程是: 液体蠕动泵使溶液周期地循环, 溶液回路中包含两个玻璃螺旋管, 液体是由 pH 值为 3.5, 含有 0.2% wt/mol 二氧化钛催化剂的水溶液组成, 紫外线光源在玻璃螺旋管周围照射水样, 气体蠕动泵导入以确保样品和催化悬浮物的搅拌, 产生一个好的氧化过程。经过几分钟的循环和光催化氧化, 整个密闭回路达到平衡, 所有有机物被氧化, 溶解物和二氧化碳气相物建立了平衡。这种方法把所有有机物和含有有害菌及难氧化的物质如腐植酸都能被氧化。有很高的回收率。

3 TOC 检测仪的选型⁹

随着氧化方法的不同, 各种各样的 TOC 检测仪被开发出来, 实际应用中 TOC 的选型是用户所关心的。当我们选择 TOC 检测仪时, 有四个方面的参数必须考虑, 即仪器的测量空白附加值 (背景值)、仪器的回收率、样品中颗粒含量, 以及检测的上下限。

3.1 仪器的测量空白附加值 (背景值)

一般的工业排水检测 TOC 不需担心仪器的背景值, 只在低水平 TOC 测量诸如地表水, 饮用水, 高纯水, 注射用水 (WFI), 才需考虑。

仪器的测量背景值来源于仪器本身, 如基于燃烧法 TOC 检测仪的催化剂, 基于湿化学氧化法 TOC 检测仪的过硫酸盐或酸以及稀释水, 仪器的测量背景值以及稳定性对仪器的检测上下限及仪器的重复性有影响。

UV/过硫酸盐氧化法产生的背景值相对于分析的样品来说很小, 残留物被排出, 背景值是稳定的, 而燃烧氧化法在仪器中累积了非挥发的残留物, 所以 UV/过硫酸盐氧化法和加热的过硫酸

盐氧化法对低于 1mg/L 样品仍具有很好的灵敏度。燃烧氧化法样品中的残留有机物的累积效果使得检测产生漂移的, 不稳定的背景值, 增加了实际测量值。

3.2 回收率

这个分析参数已经争论了 10 几年, 各国学者已对过硫酸盐氧化法和燃烧氧化法使用各种难氧化的化合物进行了比较, 结论是:

3.2.1 燃烧氧化法比过硫酸盐氧化法有更一致的回收率

3.2.2 新一代的 UV/过硫酸盐氧化法有更高的回收率, 归因于他的更先进的 UV 灯设计和更高浓度的过硫酸盐的使用。

3.2.3 对于较难氧化的化合物更高浓度的过硫酸盐可以增加回收率。

3.2.4 对 TOC 检测来说, 腐植酸是最难氧化的, 在样品中含有很高浓度的腐植酸, 其含碳量是很难精确测量的, 可用腐植酸来检验分析方法的正确性和分析结果的有效性。

弥勒¹⁰详细地比较了 UV/过硫酸盐氧化法和燃烧氧化法对于各种难氧化的化合物的实验数据, 得出结论:

1. UV/过硫酸盐氧化法比燃烧氧化法回收率低 10ppm;

2. 当颗粒出现在 50ppm 的腐植酸溶液中时, UV/过硫酸盐氧化法难以处理这些颗粒样品。

3.3 样品中颗粒的含量

对 TOC 检测仪来说, 含颗粒的样品是最富挑战性的, 它导致样品的不均匀, 进而影响 TOC 检测仪的重复性和精度, 并且使与颗粒接触的管线和阀门产生阻碍。在标准方法 5310C 中, 通过过滤使样品中的颗粒含量达到最小, 但这种过滤去除了颗粒中所含 TOC, 所以检测到的 TOC 被叫做总溶解有机碳, 许多欧洲标准不允许对样品进行过滤, 他们开发了能够测量含颗粒样品的 TOC, 即 ISO/FDIS 8245 方法。燃烧氧化法测量含颗粒样品的 TOC 有比较优异的性能, 但是, 仪器的样品处理, 样品的搅拌, 样品的加入量均对测量结果有影响。

3.4 仪表检测的上下限

对于 TOC 值小于 1ppm 的样品, TOC 分析仪必须有非常低的空白附加值, 且加入更多的样品。用 UV 氧化法, UV/过硫酸盐氧化法有更低

的空白附加值, UV/过硫酸盐氧化法能分析 20mL 的样品, 从而增加了 TOC 的数量降低了仪表检测的上下限。而燃烧氧化法由于样品的蒸发甚至催化剂本身都会增加空白附加值。而且, 大的样品加入量会冷却催化剂, 限制了样品的加入量, 典型的最大样品加入量是 2mL, 当然, 使用燃烧氧化法测量 TOC 的生产厂家已认识到这个问题, 他们开发了更高灵敏度的催化剂和加长空白值检测过程。

综合以上讨论, 低含量的 TOC 检测宜用 UV/过硫酸盐氧化法, 当然, 也可用燃烧氧化法测量 TOC, 只不过更困难。

3.5 根据以上分析, 表 2 提出了 TOC 用于几种典型水的建议。

表 2 各种情况下 TOC 检测仪的选型建议

应用	TOC 分析方法	注释
高纯水	UV 氧化法或 UV/过硫酸盐氧化法	样品含有小于 50ppb 的 TOC, 综合运行维护容易和更易检测低含量的 TOC, UV/过硫酸盐氧化法是首选方法
注射用水	UV 氧化法或 UV/过硫酸盐氧化法	样品含有小于 500ppb 的 TOC, 燃烧氧化法也能测量, 但 UV/过硫酸盐氧化法仍然是更容易使用的氧化方法
饮用水或地下水	UV/过硫酸盐氧化法或燃烧氧化法	UV/过硫酸盐氧化法是专业化的选择可测 0.50ppm 的低含量。然而, 如果测量颗粒中有机物的 TOC 值变得重要时, 燃烧氧化法将是更好的氧化技术
盐水或海水	燃烧氧化法	
地表水或工业排水	燃烧氧化法	燃烧氧化法被设计用于含颗粒, 含氯, 含难氧化的混合物的场合。

参考文献

1. Furlong, J., Wallace, B., "Total Organic Analysis for Difficult Matrices: An Ultraviolet/Persulfate Approach", Application Note (Tekmar-Dohrmann) Vol. 9, 4, Winter 99
2. Godec, R. O., O'Neill, K., Hutte, R., New Technology for TOC Analysis in Water Ultrapure Water, December 1992, Pages 17-22
3. Zhu, H. W., Craig, C., Advanced Membrane Conductivity Technology for TOC Analysis, American Works Association Journal, June, 1998
4. By P, A. Bennett and S. Beadles "Photocatalytic oxidation: A safe and clean alternative in TOC analysis" American Laboratory: 29
5. Miller, M., "Comparison of Combustion versus UV/ Persulfate TOC Analysis", Application Note (Tekmar-Dohrmann) Vol 7.2, Spring 97

(下转第 28 页)

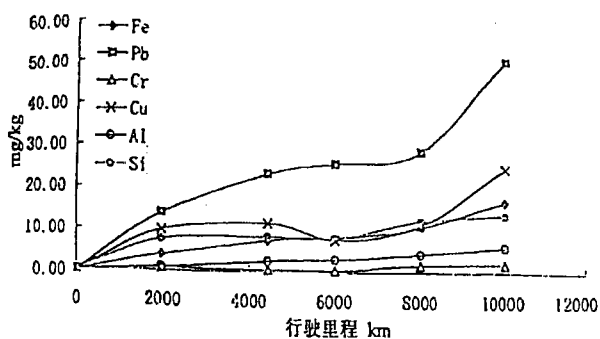


图2 15W/40SJ 行车试验中金属元素变化趋势(2#车)

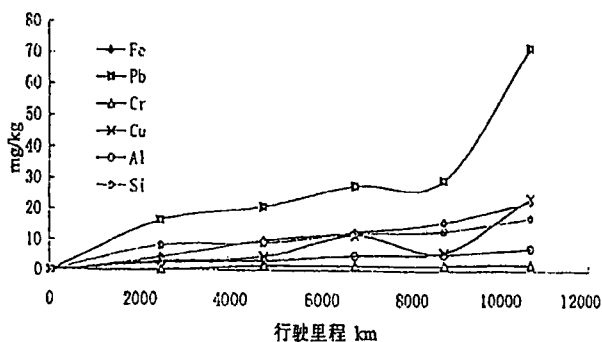


图1 15W/40SJ 行车试验中金属元素变化趋势(1#车)

从以上分析结果可见,发动机润滑油中主要磨损金属 Fe、Pb 均在控制范围内,其它磨损金属 Al、Cr 等也在控制范围内,污染元素 Si 也在控制指标 50mg/kg 以下,但从图中可见磨损金属 Cu 元素的波动较大,但也在控制范围内这有可能是取样及分析带来的误差。在这次行车试验中没有发生异常的磨损,汽车行驶至 10000 公里以上时,发动机工作良好。

3 结论

通过对 15W/40SJ 汽油机油的行车试验,可以利用 MOA 油料仪监测发动机工作情况,获得磨损金属元素的含量,预测发动机故障,分析添加剂损耗及油品的衰变。该仪器的相对误差小于 15%。

致谢:感谢研究所胡刚工程师,在这次行车试验中给予的帮助。

Determination of abrade metal elements in the lube of motor by multi - element oil analyzer

Jin Zhongling

(Great wall lubricating oil co., SYNOPTIC Beijing 100085)

Abstract The abrade metal elements and their content changes in lube of moter were determinated by Multi - element oil analyzer. According to the results, engine fault, lube contaminated element and additive consumption were precisely predicted.

Key words Multi - element Oil analyzer Lube abrade metal elements

(上接第 33 页)

Recent development of TOC detection technology and the principle of selected TOC analyzers in industrial application

Liu Jian-wei Mo De-ju Kou Yu-xiang

(College of Information Science And Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029, China)

Abstract The recent progress of TOC detection technology are described. The advantages and disadvantages of two major TOC Oxidation techniques are reviwed. suggestions for selecting analyzer are offered to users based on their sp-lications.

Key words TOC Total organic carbon analysis Combustion oxidization Ultraviolet oxidization