

采用静压浓度分析技术的高温总有机碳（TOC）分析仪对盐水进行分析

摘要

海水中有机碳快速分析的需要越来越多，由于海水具有复杂的基体，导致在分析的过程中对仪器消耗较大，维护成本也的所增加，所以对此方法的研究具有较大挑战性，本方法主要是针对解决以上的问题而开发的对海水中有机碳快速分析。

引言

人们对海水中的有机碳的浓度非常感兴趣。

TeledyneTekmar 公司生产的高温 TOC 分析仪 - Torch，主要设计用于对海水中有机碳快速分析，该设备的一些特性可以解决盐水样品复杂基体所带来的问题。

目前对海水分析主要是采用低温氧化 - 过硫酸盐法 TOC 分析仪，但由于海水中存在大量氯离子，氯离子会消耗氧化过程关键物质的自由基，明显降低氧化效率，导致氧化时间延长。另外，氯离子容易被氧化成氯单质，破坏检测器。所以低温紫外-过硫酸盐氧化法 TOC 分析仪并不适合于盐水分析。Torch 高温燃烧 TOC 分析仪 r 的特殊设计避免氯离子对反应速率的影响，并且在较高的温度下氯离子也不能形成氯气，是目前海水中有机碳分析最佳选择。

另外，在低温氧化法中，海水中的钠以及其它阳离子的存在也会对结果带来了干扰。同时钠离子会使石英玻璃失去光泽，温度越高越严重。高温时氯化钠也会融化在催化剂上，降低氧化效率，并且难以清除。然而，通过对饮用水TOC分析标准方法进行轻微的改变，使用不同的催化剂这些影响就能够降低到可以接受的程度。Torch采用了特殊的催化剂（部件编号：511-914，8.5 g）就能解决以上问题。本方法对10个盐水样品进行检测，每个样品检测重复3次，实验证明结果稳定可靠。而且我们检测75 - 100个盐水样品（每个样品重复3次测定）才需要进行一次仪器维护，大大的降低维护成本。

Torch 采用静压浓度(SPC) 检测技术结合非色散红外(NDIR)检测器对CO₂ 进行检测定量。SPC技术是NDIR 对探测器内的CO₂进行测量过程的一个步骤。碳的氧化过程在高温催化燃烧管内进行。检测器出口按照检测器内CO₂预先设定的压力值密封。一旦压力达到设定值，CO₂检测开始。测定的CO₂的量与样品中碳含量相关²。

仪器条件

水样品检测的方法参数参照饮用水标准检测方法，对一些参数进行设置与更改：默认进样体积由0.5ml



改为0.3ml。

0.3mL的进样量是盐水分析的理想体积，即提供给催化剂足够的碳又保证体积足够小可进行多次重复测定。默认的1.0ml体积的水用于进样后冲洗进样管路清洗颗粒和盐分。下面是该分析设定的确切参数设置：
方法

名称： 饮用水 TOC (TOC)			
版本： 8		操作： Torch	
版本创建： 2011/09/19 08:25			
说明：			
参数	设定值	高级参数	设定值
进样体积	0.3 mL	小瓶喷洗功能	必须安装非必选的喷洗部件
后续注水体积	1.00 mL	进样针冲洗体积	2.5 mL
稀释比	1:1	小瓶初始体积	2.0 mL
注射进样管线清洗次数	1	IC 进样初始体积	2.0 mL
注射进样管线清洗	on	基线稳定时间	0.25 mins
注射进样管线清洗体积	0.50 mL	检测器增压流速	175 mL/min
酸体积	1.0 mL	注射器排废速度	10
IC 喷洗流速	300mL/min	注射器加酸速度	7
载气延迟时间	0.40 mins	注射器加蒸馏水速度	7
IC 喷洗时间	1.00 mins	NDIR 增压	50 psig
检测器吹扫流速	500mL/min	注射器进样分流速度	7
加热炉吹扫时间	1.00 mins	注射器进样吸入速度	7
系统流速	200mL/min	注射器 IC 分流速度	7
		注射器 IC 吸入速度	5
		NDIR 压力稳定	0.60 mins
		注入加热炉分流速度	3
		加热炉吸气速度	5
		加热炉温度	750°C

校准

通过自动稀释含碳量50mg/L的邻苯二甲酸氢钾母液来测定校准曲线，校准点为1.0,5.0,10,25和50mg/LC。每个校准点分析三次得到图1所示的校准数据。

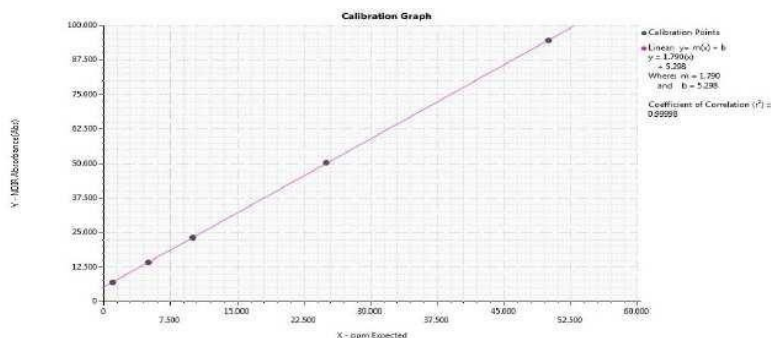


图1: Torch TOC 分析仪制作的线性校准数据 (ABS vs. mg/L C), $r = 0.99975$

结果 & 讨论

本应用使用的样品取自Myrtle 海滩，盐分大约为 3.5% 1。所有分析都在TOC 模块内进行，在这里样品中加酸，然后吹洗除去无机碳。

进样体积0.3mL 和净化水体积 1.0mL 用于保证进样量达到检测器需求并减少进样管路积盐量。检测器正常压力设定为 50psig和 750°C 的炉温是根据样品中的盐分设定的。

下列表格中的数据为107次Myrtle 海滩海水样品分析后得出的结果，每个样品重复检测三次，每五个样品检测后进行一次校准核查：

样品信息	进样次数	TOC 值 (平均) (mg/L C)	平均 %RSD
Myrtle 海滩海水	107	2.0123	8.7531
10ppm KHP QC核查	22	10.294	1.6031

样品检测的%RSD 由于样品低有机碳含量和海水基质的影响而增大。

海水样品加入1ppm, 5ppm, 和10ppm KHP。得到的结果如下所示：

样品	TOC 值(mg/L C)	TOC 减去 SW TOC
海水 (SW)	2.8725	
SW+1ppm C/KHP	4.037	1.1645
SW+5ppm C/KHP	7.8159	4.9434
SW+10ppm C/KHP	12.3731	9.5006

海水TOC 测定结果为2.87mg/L C。从加标海水的测定结果减去海水的测定结果得到：1.16mg/L C, 4.94mg/L C和9.50mg/L C。催化剂上盐分的沉积最终降低了对有机物的响应，导致结果的偏差3。一旦出现这种状况燃烧管就应该降温，仍然装满盐的话使用去离子水进行冲洗并在150°C 的加热炉内烘干一小时。适当保养后，燃烧管的寿命会得到增长。

Torch TOC 分析仪设计用于简单样品分析。燃烧管固定在加热炉内，即使在样品分析过程中也不对接近的物体造成伤害。卤素洗瓶等日常维护项目维护方法简便。Torch TOC分析仪无疑是海水TOC分析的最佳选择。

参考文献

1. Rhode Island Sea Grant Fact Sheet <http://seagrant.gso.uri.edu/factsheets/salt.html>
2. TOC Torch Manual
3. Booth, R.A, "Measuring Carbon in Salty Waters" Application note, Tekmar, Mason, OH