

# 高温氧化法测定高盐样品中总有机碳的含量

俞梁敏<sup>1</sup> 宋春明<sup>2</sup> 李莉<sup>2</sup>

(1. 昆山市环境监测站 江苏 215316)

(2. 德国耶拿分析仪器股份有限公司 北京 100027)

**摘要** 本文介绍一种测定氯化钠和碳酸钠水溶液中总有机碳的新方法, 步骤简单快速, 3min 即可完成一个样品的测定。经过加标回收实验, 回收率为 92%, 证明测定结果准确可靠, 可广泛应用于环境检测和医药行业。

**关键词** 高温氧化 总有机碳 高盐 环境

## 前言

总有机碳 (Total Organic Carbon, 简称 TOC) 是以碳含量表示水体中有机化合物总量的综合指标。近年来, 国内外厂家已经研制出各种类型的 TOC 分析仪, 得到很好应用<sup>[1]</sup>。TOC 氧化条件比 COD 更为强烈, 大部分有机物的氧化率可以达到 99% 以上, 因此, 与 COD 等综合指标相比, TOC 指标更为合理, 更有使用价值<sup>[1-3]</sup>。其中高盐样品中有机碳含量的测定一直倍受关注<sup>[4]</sup>。测知全球海洋中可溶性有机碳 (DOC) 的浓度, 可以评估有机物在全球碳循环中的作用; 很多沿海城市已发现海水侵入他们的淡水系统; 很多工厂必须分析过程中和排水口的含盐水样品。以往人们经常用  $COD_{Cr}$  和  $BOD_5$  来检测水质, 但由于  $COD_{Cr}$  和  $BOD_5$  的测定存在着费时、方法复杂、需要大量的化学试剂、检出限高等缺点, 不适合高盐样品测定分析<sup>[5,6]</sup>。随着人们对生态环境以及产品质量要求的不断提高, 总有机碳分析在环境检测、制药和医药研究、产品加工和质量控制等领域的应用日益广泛<sup>[7]</sup>。有机碳分析逐渐取代  $COD_{Cr}$  和  $BOD_5$  的测试。它被认为是评价水体中有机污染物污染程度的最佳指标之一。

由于高盐背景下的水样 (如海水、油田废水等) 在测定有机污染综合指标时, 盐度干扰是一直困扰分析人员的问题。目前, 高盐样品中总有机碳分析也存在一定局限性, 且此类研究在国内外鲜有报道。本文采用德国耶拿 multi N/C3100 总有机碳分析仪可以准确测定盐水中有机碳含量, 而且它独特的设计和领先的技术很大程度上克服以往的测试局限性。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器 Multi N/C3100 总有机碳分析仪 (德

国耶拿分析仪器股份有限公司)。

1.1.2 试剂 邻苯二甲酸氢钾 (分析纯); 盐酸 (分析纯); 去二氧化碳蒸馏水。

### 1.2 实验方法

1.2.1 标准溶液的配制 称取 2.1254g 邻苯二甲酸氢钾, 定容至 1000mL, 配成 TOC 值为 1000mg/L 的标准溶液。

1.2.2 标准曲线的绘制 配置 2mg/L 邻苯二甲酸氢钾标准溶液, 同一浓度不同体积进样绘制标准曲线, 进样体积分别为 100 $\mu$ L、200 $\mu$ L、400 $\mu$ L、600 $\mu$ L、800  $\mu$ L, 以进样量为横坐标, 以积分面积信号为纵坐标, 绘制校准曲线 (见图 1) (相关系数  $R = 0.9995$ )。

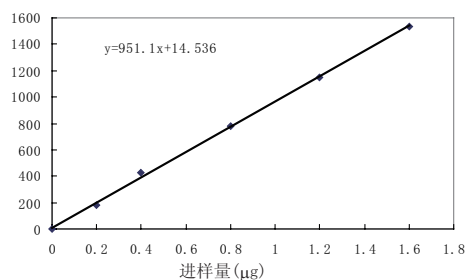


图 1 校准曲线

### 1.3 样品测试

1.3.1 样品处理 取某电子厂出水样品 20.0mL, 其含盐量 (氯化钠和碳酸钠) 约  $3 \times 10^5$ mg/L, 用 2mL 盐酸 (2mol/L) 调节溶液  $pH = 1$ , 然后定容到 100mL, 待测。

1.3.2 测试步骤 采用直接法 (NPOC), 进样量为 300 $\mu$ L, 吹扫 600s, 最大积分时间 240s, 平行测定 3 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 测试结果

采用直接法 (NPOC), 得到如下样品分析信号及结果 (见图 2, 表 1)。

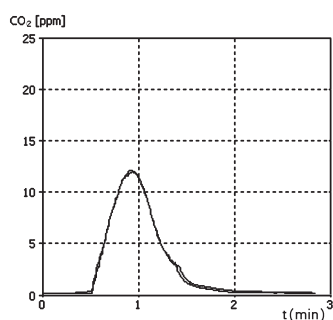


图2 高盐样品的峰形

表1 高盐样品的分析结果

序号	空白值 (mg/L)	单次测量值 (mg/L)	平均值 (mg/L)	未稀释样品最终 测量结果 (mg/L)	RSD(%)
1	0.244	2.58			
2	0.223	2.68	2.38	11.9	2.10
3	0.231	2.59			

## 2.2 加标回收实验

移取 100 $\mu$ L TOC 值为 1000mg/L 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液至 50.0mL 容量瓶中, 用稀释 5 倍的样品定容, 在上述高盐浓度的水样中加入此相当于 2.0mg/L 的标准溶液, 测定结果 (见图 3, 表 2)。

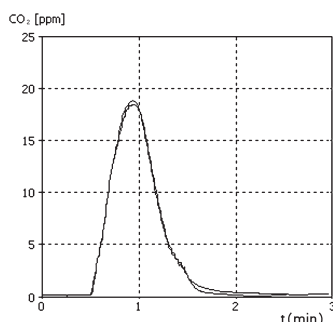


图3 加标样品的峰形

表2 加标回收实验分析结果

序号	空白值 (mg/L)	加标测量值 (mg/L)	加标回收值 (mg/L)	加标回收率 (%)	RSD(%)
1	0.244	4.49	4.246	95.5	
2	0.223	4.43	4.207	87.5	0.78
3	0.231	4.43	4.199	92.0	

文献 [1] 报道, 6 个实验室对水样的加标回收率, 直接法为 93.0%~109.0%, 差减法为 91.0%~109.0%, 本方法的回收率还是令人满意的。

## 2.3 高盐样品准确测定分析

高盐样品通常很难准确测定分析, 主要原因是燃烧氧化不充分, 并且催化剂易发生中毒。针对这个问题, multi N/C3100 总有机碳分析仪使用一种用于分析高盐样品的氧化铈催化剂。它具有耐高温、耐腐蚀、不易发生催化剂中毒, 使用成本低。除此之外, 还具有完美的高温消解系统, 最高温度可达

1000 $^{\circ}$ C, 即便很难氧化消解的样品也能完全分解, 适合含盐溶液的总有机碳分析。

## 2.4 VITA 专利技术

现有普通 TOC 分析中存在这样的问题: 当样品在燃烧、流动过程中产生的快速蒸发或凝固效应, 会使得流速产生相应的波动, 流速的波动, 会使 NDIR 检测器的信号很不稳定, 容易得到毛刺峰, 很难保证好的重现性, 需要频繁地做校正曲线, 并且无法配置低浓度的标样。针对这个问题, 耶拿公司研制 VITA 信号处理技术, 它是平行测定红外吸收信号及测量气的流速, 当流速发生波动时, 首先进行信号补偿, 然后进行信号积分处理。具体说是电子流量计实时监测记录气体流速, 计算机通过滞留时间信号积分校正 NDIR 检测器信号。有 VITA 技术, 就可以用同一浓度标样, 进样不同体积做标准曲线, 避免低浓度标样制备时, 常见的样品污染问题。

## 3 结论

本文采用 multi N/C 3100 测定高盐样品中的总有机碳, 在进样前用惰性气体充分吹扫以赶走样品中的无机碳, 然后直接进行测定。填充特殊催化剂和填充物的燃烧管解决分析高盐样品时存在的易结晶堵塞、氧化不完全等问题, 精密度高, 加标回收率为 92%, 证明分析结果可靠。另外, 由于仪器采用专利的 VITA 技术, 分析工作者可以仅仅配制一个浓度标准溶液, 采用不同体积进样来绘制标准曲线, 相对于传统方法, 大大简化步骤, 降低操作误差和系统玷污, 线性相关系数令人满意。

## 参考文献

- 1 国家环境保护总局等编. 水和废水监测分析方法 (第四版), 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- 2 何秀红, 张立意, 王慧丽等. 环境水样中总有机碳的测定, 现代仪器, 2006, 12 (6): 66~68
- 3 刘建伟, 莫德举. TOC 监测技术的新进展及工业应用选型参数, 现代仪器, 2000, 7 (6): 31~33
- 4 R.Sempere, C.Panagiotopoulos, R. Lafont, B. Marroni, F. Van Wambeke. Total organic carbon dynamics in the Aegean Sea. Journal of Marine System. 2002; 33~34
- 5 朱杏冬, 涂金珠, 崔绍荣等. 养殖水中总有机碳与化学需氧量和生化需氧量相关性的研究, 农业工程学报, 1999, 3(15): 196~198
- 6 彭宝香, 张业明. 总有机碳分析仪在 COD 监测中的应用, 工业水处理, 2007, (7): 71~73
- 7 沈良骏. 总有机碳技术在制药工业中的初步应用, 上海医药, 2001, (10): 470

(下转第25页)

### 3 小结

本工作利用加水标定方法确定  $^1\text{H}$  NMR 谱中水峰相对积分面积与重水溶剂中的含水量存在着稳定的线性关系, 并据此设计一种定量加水调制对重水氘代率进行测量的实验方法。该方法具有操作环节少、试剂消耗量低、加水量可调范围较宽(只要含水量不大于 10% 均可)的特点, 而且采用相对积分面积作为测试数据, 因而对内标要求不高, 容易实施定量控制。实例测试结果表明, 通过两次  $^1\text{H}$  NMR 的测定, 附上简单的数学推导即可准确获取重水溶剂的氘代率。所建立的测试方法稳定可靠, 能够满足普通核磁共振实验室常规重水溶剂评估检测的需要。此外, 本工作的设计思路对其他氘代试剂的质量评估也具有借鉴意义。

### 参考文献

- 1 Guido F. Pauli, qNMR — A Versatile Concept for the Validation of Natural Product Reference Compounds, *Phytochem. Anal.*, 2001, 12 : 28-42
- 2 贺义惠, 宋红英. 重水和氘化药物的药理学应用前景, *国外医学·流行病学传染病学分册*, 2005, 32(4) : 255~256
- 3 曾红, 张文焕, 傅文庆. 低浓度重水对小鼠寿命及 SOD 酶活影响的研究, *中国老年学杂志*, 2000, 20(2) : 112~113
- 4 欧阳捷, 乔堃, 张巍等. 水峰调制下的 3,4-Seco-olean-11,13-dien-4,15 $\alpha$ ,22 $\beta$ ,24-tetraol-3-oic Acid 的 NMR 结构解析, *化学学报*, 2008, 66(11) : 1327 ~ 1332
- 5 毛希安. 现代核磁共振实用技术及应用, 北京: 科学技术文献出版社, 2000
- 6 欧阳捷, 张巍, 李林等. 浓度对“微量”样品 NMR 信号影响, *现代仪器*, 2006, 12(1) : 25~28

## Determination of isotopic purity in deuterated water by NMR

Zhao Yu<sup>1</sup> Ouyang Jie<sup>1</sup> Meng Yong<sup>2</sup> Zhou Xiaoping<sup>2</sup> Deng Zhiwei<sup>1\*</sup>

(1. Analytical & Testing Center, Beijing Normal University, Beijing 100875)

(2. Beijing Chongxi Science and Technology Incubator Co. LTD., Beijing 100122)

**Abstract** Here, an NMR method, combining with the quantitative adjustment of water content, was suggested for the determination of the deuterated yield of Heavy This method was well supported by the experimental and theoretical analysis. Since there were only few steps involved, the experiment was easy to be handled quantitatively, and so that the result obtained should be reliable. The real sample test showed that this method can meet with the requirement for the evaluation of heavy water in normal NMR Labs.

**Key words** NMR Deuterated solvent Deuterated yield

(上接第22页)

## Determination of the total organic carbon content of high-salt samples by high-temperature oxidation

Yu Liangmin<sup>1</sup> Song Chunming<sup>2</sup> Li Li<sup>2</sup>

(1. Kunshan Environmental Monitoring Station, Jiangsu 215316)

(2. AnalytikjenaAG, Beijing 100027)

**Abstract** A new method for determining total organic carbon (TOC) in sodium chloride solution and sodium carbonate solution is developed. It is simple and time-saving that a measurement can be finished within three minutes. The method is proved accurate and reliable by spiking test with 92% recovery, and can be widely used in fields of environmental monitoring and pharmacy.

**Key words** High temperature oxidation Total organic carbon(TOC) High salt content Environmental monitoring