

文章编号:1001-5051(2008)04-0441-04

## 总有机碳分析技术的研究现状及进展

杨丹, 潘建明

(国家海洋局第二海洋研究所, 国家海洋局海洋生态系统与生物地球化学重点实验室, 浙江杭州 310012)

**摘要:**对总有机碳(TOC)的分析方法(主要为高温催化氧化和湿法氧化的非色散红外探测法)进行了详细阐述,并对测定过程中测定方法的局限性及仪器的新进展进行了探讨和介绍,对目前新颖的氧化技术(半导体光催化氧化法、臭氧类氧化法)和检测技术方法(紫外光谱检测技术)做了简要评述。

**关键词:**总有机碳;高温催化氧化;湿法氧化;非色散红外探测法

中图分类号:X834

文献标识码:A

### Progress and study on analytical approach of total organic carbon

YANG Dan, PAN Jianming

(Second Institute of Oceanography, SOA, Laboratory of Marine Ecosystem and Biogeochemistry, SOA, Hangzhou Zhejiang 310012, China)

**Abstract:** Total organic carbon (TOC) had been an important parameter to evaluate the organic pollution of water. Firstly, it was introduced analytical approaches of TOC, such as catalysis and oxidation by high temperature, wet oxidation. Secondly, some problems were discussed about applications and limitations of different analysis. Then, the discussion of such problems were surveyed by new instruments. Lastly, it was introduced briefly the new technologies of oxidation and measure.

**Key words:** total organic carbon; high temperature oxidation; wet oxidation; non-dispersive infrared absorption method

为评价水体有机物的污染程度,长期以来,国内外表征水体中有机污染物含量的指标有化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)、五日生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)、高锰酸盐指数(COD<sub>Mn</sub>)和总有机碳(TOC)<sup>[1]</sup>.由于TOC表征不同的碳化合物和氧化状态物,对各种有机物的氧化效率也高,与前三者相比能更准确、直接、全面地反映水体中总有机物的含量<sup>[2,3]</sup>.因而,在国际上TOC被作为评价水体中有机物污染程度的一项重要参考指标.2003年国家四部委在新颁布的排污费征收标准管理办法中,已经把TOC正式列入水污染物

污染当量值表<sup>[4]</sup>.

面对复杂的水体环境和环境污染形势,获得现场、实时的环境数据已经成为了解和掌握多介质水体环境综合质量状况及其变化规律的必然途径.因此,传统的TOC测量方式已经不能满足现时环境监测与保护的需要,实时环境数据的获取必须依靠先进的现场测量技术的支持,现场、实时、连续的TOC测量方式已显得十分重要,并有着更为广阔的发展前景<sup>[5]</sup>.

收文日期:2008-03-11;修订日期:2008-04-30

基金项目:国家海洋局第二海洋研究所基本科研业务费专项资助项目(JG200823)

作者简介:杨丹(1977-),女,浙江乐清市人,硕士研究生.研究方向:海洋地球化学.

## 1 TOC 测定方法

目前,TOC 测定已经广泛地应用到江河、湖泊以及海洋环境监测等方面<sup>[6]</sup>,对于地表水、饮用水、工业用水等方面的质量控制<sup>[7,8]</sup>,TOC 同样也是重要的测量参数. TOC 测量已经成为世界上水质控制的主要检测手段.

TOC 测定涉及有机物的氧化和二氧化碳的检测. 其中,有机物的氧化方法主要有高温燃烧氧化、辅助湿法氧化、紫外氧化和光催化氧化等. 虽然,美国 USP643 中对前三者明确规定了其法定地位,紫外氧化在日本药局已获得认证并已在日本广泛地应用,但是目前仍以高温燃烧氧化技术为主. CO<sub>2</sub> 的检测有非色散红外探测法(NDIR)、薄膜电导率探测法、热导池法、容量法、重量法、压力计法、近红外光谱法、库仑滴定法、火焰离子化检测法、电位分析法、浊度测定法、离子色谱和气相色谱法等<sup>[9]</sup>. 但到目前为止,只有前两种 CO<sub>2</sub> 的检测方法被美国试验材料科学会(ASTM)所认证. 其中,非色散红外探测法(NDIR)应用最成熟、最方便,是探测技术的主流,我国目前推荐和使用的就是非色散红外探测法.

测定 TOC 的方法很多,传统分析方法主要有湿法氧化-非色散红外探测法、高温燃烧氧化-非色散红外探测法;新颖的 TOC 分析方法有电阻法、电导法、紫外吸收法、臭氧氧化发光法、超声空化声致发光法<sup>[10]</sup>和流动注射-化学发光法<sup>[11]</sup>等.

## 2 总有机碳分析仪的现状存在问题

虽然国家标准中还采用重铬酸钾氧化-还容容量法(传统手工法),但随着分析仪器的的发展和进步,样品中总有机碳(TOC)的测定已由传统手工操作变为由专门的仪器——总有机碳(TOC)分析仪<sup>[12]</sup>来完成. 虽然测定 TOC 的仪器有很多,但所有总有机碳分析仪的设计思路都是基于完全相同的测定原理:将样品中的总有机碳氧化为二氧化碳,并且测定其含量,利用二氧化碳与总有机碳之间碳含量的对应关系,从而对样品中的总有机碳进行定量.

根据有机物质的氧化方法和二氧化碳的检测手段的不同,不同的厂家设计了不同型号的 TOC 分析仪. 按工作原理不同,可分为湿法氧化-非色散红外探测(NDIR)法、高温燃烧氧化-NDIR 法、紫外线氧化-NDIR 法、离子选择电极(ISE)法、电导法、气相色谱法等. 其中,以 NDIR 法技术开发的 TOC 分析仪在国内外应用最为广泛. 而 NDIR 法中,以高温燃烧氧化-NDIR 法开发的 TOC 分析仪为主.

虽然 NDIR 法是 TOC 检测技术的主流,但也存在一些问题. 因此,下面将对非色散红外探测(NDIR)法中湿法氧化、高温燃烧氧化 2 种方法进行简要评述.

### 2.1 湿法氧化-非色散红外探测法

湿法氧化-非色散红外吸收法测定水中 TOC 的影响

因素包括:输入电源电压的稳定性对仪器基线的影响;水样保存时间、保存剂加入量的影响;实验用水、试剂和载气纯度的影响;试剂量、反应温度、反应时间、氮气流量、曝气时间的影响;仪器清洗和泄漏的影响<sup>[13]</sup>.

与燃烧氧化法相比较,其优点是进样体积较大、检出限较低,缺点是分析速度慢(需 15 min)、操作复杂(需进行样品前处理)、不能氧化难消解的有机碳(如腐植质)、分析成本高(需过硫酸盐等试剂、紫外灯)等.

### 2.2 高温燃烧氧化-非色散红外探测法

近年来国内外已经研制出各种类型的 TOC 分析仪. 与湿法氧化法相比较,燃烧法具有以下优势:需要的样品量较少、对于难消解的有机碳有最好的消解能力、易于分析高含量 TOC 样品、可快速分析(2~4 min). 该方法由于流程简单、氧化率高(对高分子有机物更是如此)、重现性好、灵敏度高、准确性好等特点,因而被国内外广为采用. 按测定 TOC 值的不同原理又可分为差减法 and 直接法 2 种<sup>[14]</sup>.

差减测定法是通过总碳(TC)减去无机碳(IC)得到 TOC. 优点是可得出完整的 TOC 数值. 缺点是需 2 次进样,会造成分析误差累加而不能准确给出最终的 TOC 分析误差或分析精度.

直接测定法一般是通过将 IC 除去后测定 TC 的方法. 但由于样品酸化后在曝气过程中会造成水样中挥发性有机物的损失而产生测定误差,因此其测定结果只是不可吹出的有机碳值(NPOC). 优点是一次进样分析即可得出 TOC 的数值. 由于总有机碳由 2 种形态组成:NPOC(non-purgeable organic carbon)和 POC(purgeable organic carbon),NPOC 为不可吹出总有机碳,POC 为可吹出总有机碳(如汽油、小分子量的醛类、醇类物质等),即  $TOC = NPOC + POC$ . 如果样品中有 POC 时,在去除总无机碳(TIC)吹扫过程中,通常 POC 也很易同时被去除,所以实际测量的是 NPOC,即  $TOC = NPOC$ . 由此可见,用直接法测定 TOC 时,仅在 POC 为零或很小的情况下才能得到较为准确的结果.

### 2.3 上述 2 种分析方法的实用性、局限性

对于不同的水体,上述每种方法都有其使用的范围. 高温催化燃烧氧化法由于高温燃烧相对彻底、氧化效率高等特点,可以适用于污染较重的江河、海水以及工业废水等水体<sup>[8,12,15]</sup>,例如适用于富含腐殖酸、高分子量化合物等的复杂水体,但是近年来也被应用于饮用水等的 TOC 测定<sup>[7]</sup>. 对于常规水体,如地表水、常规海水,可以采用湿法氧化法<sup>[16,17]</sup>. 此外,紫外湿法(过硫酸盐)氧化法是以上 2 种方法的协同,适用范围更广泛,可以测量污染较重的水体等. 紫外氧化法适用于原水、工业用水等水体<sup>[5]</sup>.

在检测高 TOC 水样时,仪器背景值可以忽略不计. 而对于 TOC 含量较低的地表水、饮用水、高纯水、注射用水

等,背景值的考虑则是很有必要的.在仪器的长期使用过程中,高温催化燃烧氧化法由于非挥发的残留物在仪器中不断积累,使得检测产生不稳定的有漂移的背景值,影响测量的结果.由于过硫酸盐氧化法产生的背景值相对于分析样品来讲很小,而且残留物容易排除,其背景值较为稳定<sup>[18]</sup>.在回收率方面,高温燃烧氧化法比过硫酸盐氧化法有更一致和更高的回收率.

在分析高盐度海水样品时,很多 TOC 分析仪都面临一个挑战.对于高温催化燃烧氧化法,由于盐沉积在高温燃烧管内的催化剂表面而影响催化效率,同时盐沉积过多会影响 TC 的测量.因为盐的沉积会改变燃烧炉内的温度,从而改变炉内气流,导致红外探测器的信号发生改变.而湿法氧化法将有机碳氧化为二氧化碳时,由于分析水样中氯的存在通常会干扰碳的测定.因此,无论基于何种氧化技术(高温催化燃烧氧化还是湿法氧化)的 TOC 分析仪,都有其一定的适用范围和局限性.

### 3 TOC 分析中氧化与检测技术的新进展

TOC 分析方法经过了几十年的发展与完善,已经成为较经典的分析方法,但在使用中都有其一定的适用范围和局限性.在这种现实条件下,新的氧化技术、检测技术应运而生.新的氧化技术有:(1)半导体光催化氧化法;(2)臭氧类氧化法.新的检测技术有紫外光谱检测法等.

#### 3.1 新的氧化技术

##### 3.1.1 半导体光催化氧化法

光催化氧化法是基于 1972 年 Fujishima 和 Honda 首先发现光催化剂在光照下产生表面羟基或水吸附后形成表面活性中心具有强氧化性的特点,通过表面活性中心吸附水中的有机物,使之被氢氧自由基氧化成为二氧化碳.这种方法不需要气源发生装置,无毒副作用,操作无危险,也没有废弃物排出,对腐植酸一类的难氧化物质也能够完全氧化,因而具有较高的回收率<sup>[19]</sup>.

##### 3.1.2 臭氧类氧化法

臭氧类氧化法是利用臭氧具有强氧化能力,在天然元素中其氧化能力仅次于氟而建立的.该方法的优点是反应速度快、无二次污染,缺点是单纯的臭氧氧化常常因为臭氧的利用率较低而导致氧化能力不足.近年来广泛开展了对臭氧氧化效率提高的研究,其中应用较多的是紫外线催化技术和加入双氧水的方法.此方法的应用前景较为可观<sup>[20]</sup>.

#### 3.2 新的检测技术

除了非色散红外探测(NDIR)技术和薄膜电导率探测技术外,近几年来新型的检测技术也在不断地出现.其中,紫外光谱检测技术尤为引人注目,它是由 Bruno Diflandre 等在“紫外光谱技术对纳升级样品总有机碳浓度的检测”实验中发现的<sup>[21]</sup>.他们发现通过测量纳升级水样在

254 nm波长的紫外吸光度,就可以间接获得水样中 TOC 的含量.

该技术简单、快捷、价格低,不会对环境带来二次污染.但是,此法仅仅对成分单一的或组分简单且相对稳定的水体适用.而且,某些因素如溶液中的悬浮物、胶态物质、pH 等对测定结果有较大的影响.对于复杂水体如废水样,往往需要进行必要的预处理.

## 4 TOC 分析仪器的新进展

### 4.1 燃烧氧化-非色散红外吸收法的仪器新进展

国内外大部分厂家生产的 TOC 分析仪依据差减法 and 直接法而设计,在实际的测量中都有内在的局限性.差减法测定会造成分析误差的累加,直接法测得值为不可吹出总有机碳(NPOC)而不能得到准确的 TOC 值.新仪器应保证一次进样测量而避免两次进样分析的误差累加,又能准确测得  $TOC = NPOC + POC$ .德国 ELEMENTAR 公司生产的 LiquiTOC 具备上述特点,样品进入一级燃烧炉后,在 70 °C 微加热情况下,由载气将 POC 带到二级燃烧炉内 800 °C 左右进行快速燃烧,可得到 POC 值;然后加入酸,得到 TIC 值;最后,将样品带入 850 °C 二级燃烧炉进行高温燃烧,得出 NPOC.这样通过一次进样可准确得到 TOC、TC、TIC、DPOC 和 POC 的测量结果.

### 4.2 测定含盐溶液中总有机碳的仪器新进展

对全球海洋中可溶性有机碳(DOC)的深入了解,有助于评估有机物在全球碳循环中十分重要的作用.对含氯化钠样品中的有机和无机碳含量的测定一直倍受关注.

水样中含有大量的可溶性卤化物,例如食盐,会影响 TOC 的测量结果并对分析系统造成伤害.因此,测定海水样品时,很多 TOC 分析仪都面临这个挑战.虽然这些高含盐的样品可通过稀释处理来降低或消除盐对化学氧化分析系统产生的影响,但是稀释样品对实验操作者来说无形中增加了工作量,而且由此也会引起实验误差.

对于湿法氧化方法,经验证明会有氯离子的干扰.例如,用低温氧化法将有机碳氧化为二氧化碳时,分析水样中氯的存在通常会干扰碳的测定.这类仪器通常使用过硫酸盐结合紫外光提高氧化性能.作为氧化媒介的自由基会被氯离子消耗掉,大大增长了反应时间,延长了分析过程,降低了监测工作效率.在反应混合物中加入汞虽在一定程度上能抑制氯的影响,但同时又引起了汞废弃物的处理问题,并且氯离子氧化为氯气后会造成仪器检测器的腐蚀,增加了仪器的维护成本.

在高温燃烧氧化分析仪中,氯离子不会影响反应速度,氯气的浓度也很低,但钠离子沉积(结晶)到燃烧管会影响石英管的使用寿命,当温度升高时石英管会因此损坏.因此,含盐水样测定完后须及时去除燃烧炉内的盐沉积.做高盐水样检测比低盐水样检测所需清洁的次数多.

对含盐溶液进行分析时,燃烧管、去卤管等部件要进行日常拆装维护。

为解决高含盐水样分析的难点,荷兰安米德有限公司生产的 BioTector970 率先采用了先进的氧化方法,用羟基自由基氧化废水中的有机物,所有盐残余物在每个反应循环后被冲洗掉,这样在 BioTector 反应室中就不会有盐晶体累积,BioTector 的数据不受盐类的影响.实验结果表明 BioTector 在盐度高于 25% 的条件下仍能工作。

## 5 结 论

TOC 的测量已经成为环境检测领域必不可少的项目,广泛应用于污染源、海水、工业废水、制药业、电子制造业

等方面.根据不同的氧化技术和检测方法,各种各样的总有机碳分析仪被研究开发出来,并广泛地应用于各个监测领域.目前世界上 TOC 分析仪的氧化技术以高温氧化为主,但是美国药典 USP643 中也明确规定了过硫酸盐氧化法、紫外氧化法的法定地位.无论高温燃烧氧化还是湿法氧化都有其一定的适用范围和局限性.在二氧化碳的检测技术方面,薄膜电导率检测虽然在世界范围内已经获得认可,但是非色散红外检测仍然是目前检测技术的主流.虽然半导体光催化氧化法在实际中已得到了运用,但至今仍未获得美国试验材料科学会(ASTM)的认证.而臭氧类氧化法和紫外光谱法虽然极具优越性,目前仍处于实验室的研究阶段。

## 参考文献:

- [1]王严,杜红,盛金妹.北京市饮用水 TOC 标准的研究[J].中国卫生工程学,2005,4(5):290-292.
- [2]陈亚妍,张宏陶,陈宋建,等.生活饮用水检验规范注解[M].北京:科学技术文献出版社,2001:153-155.
- [3]国家环保局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1998:236-239.
- [4]中华人民共和国国家发展计划委员会,中华人民共和国财政部,中华人民共和国国家环境保护总局.中华人民共和国国家经济贸易委员会第 31 号令:排污费征收标准管理办法[EB/OL].(2003-02-28).<http://www.zhb.gov.cn/epi-sepa/zcfg/w3/ling2003-31.htm>.
- [5]刘岩,侯广利,孙继昌,等.水质总有机碳(TOC)分析方法的研究[J].山东科学,2005,18(5):1-5.
- [6]赵元凤,吕景才,吴益春,等.海水中总有机碳(TOC)对牙铉铜、铅、镉吸收的影响[J].农业工程学报,2004,20(3):234-238.
- [7]韩熔红.燃烧氧化-非分散红外吸收法测定饮用水中总有机碳[J].中国公共卫生,2002,18(12):1507.
- [8]韦利杭.非色散红外吸收法测定地表水和废水中的总有机碳[J].光谱实验室,2004,21(3):507-510.
- [9]周述琼,章骅,但德忠.水中总有机碳测定方法研究进展[J].四川环境,2006,25(2):111-115.
- [10]刘岩,孙继昌,侯广利,等.应用超声空化效应多泡声致发光技术测量海水总有机碳(TOC)[J].海洋环境科学,2007,26(2):182-184.
- [11]Fan Shunli,Qu Fang,Zhao Lixia,et al. Flow-injection analysis for the determination of total inorganic carbon and total organic carbon in water using the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-luminol-uranine chemiluminescent reaction[J]. Anal Bional Chem,2006,386(78):2175-2182.
- [12]张业明,彭宝香,陈志量,等.TOC 分析仪在化学有机污染物中的监测与应用[J].装备环境工程,2007,4(1):52-55.
- [13]幸梅.湿法氧化-非分散红外吸收法测定水中 TOC(总有机碳)的影响因素[J].重庆环境科学,2003,25(11):105-107.
- [14]董振芳,刘峰,姚乔尔.过硫酸钾氧化法测定水中总有机碳[J].黄渤海海洋,2002,20(2):113-117.
- [15]毛丽哈·阿合买提,阿不都拉·艾尼瓦尔,杜曼·加勒卡森.燃烧氧化-非色散红外吸收法测定污水中总有机碳[J].现代科学仪器,2007(3):112-113.
- [16]石爱军,李振声,庄树春,等.废水中有机污染指标监测方法的选择[J].中国环境监测,2002,18(2):4-7.
- [17]朱志勤,魏建荣.非分散红外法测定水中总有机碳[J].中国卫生检验杂志,2005,15(3):326-359.
- [18]徐涛,李名兆.水中总有机碳检测技术的进展[J].工业计量,2007(增刊1):149-152.
- [19]Fujishima A,Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode[J]. Nature,1972,238(5358):37-38.
- [20]Prengle H W,Mark C E. New technology:Ozone/UV chemical oxidation wastewater process for metal complexes,organic species and disinfection[J]. AIChE Symposium Series,1978,74:178-228.
- [21]Bruno Deflandre,Jean Pierre Fafne. Estimation of Dissolved Organic Carbon (DOC) Concentrations in Nanoliter Samples Using UV Spectroscopy[J]. Water Research,2001,35(13):3057-3062.

(责任编辑 薛 荣)