

# TOC-L 对高盐水有机碳含量的测定

## TOC-021

**摘要：**本文介绍了使用总有机碳分析仪 TOC-L 测量高盐水样品中 TOC 的方法。试验结果表明，该方法线性相关系数良好 ( $r>0.999$ )，重复性良好，方法简便，结果准确，适合高盐样品中 TOC 的测量。

**关键词：**高盐 总有机碳

水中总有机碳的测定，是以碳的含量表示水体中的有机物质总量的综合指标。

在氯碱行业 PVC 的生产流程中，高盐水是重要的原料。而高盐水中的有机碳物质对其生产关键设备离子膜系统破坏很大，低 TOC 的高盐水对于延长离子膜系统的寿命非常关键。因此，提高原水洁净程度，把高盐水中的 TOC 含量控制在比较低的水平至关重要。

氯碱行业高盐水中氯化钠含量通常较高，接近饱和，甚至含大量的碳酸盐和碳酸氢盐，因此无机碳含量很高。

如果采用差减法测量 TOC，误差较大，因此推荐采用 NPOC 法 (IC 去除法) 测量。

岛津总有机碳分析仪 TOC-L 采用 680°C 催化燃烧的方法对样品氧化分解。此温度低于大部分盐类的熔点 (如：氯化钠熔点 801°C；氯化钙熔点 772°C；硫酸钠熔点 884°C)，避免在测定过程中，盐类熔融而对催化剂造成不可逆损坏，提高了催化剂的寿命，也减少了盐类分解产生的 Cl<sup>-</sup> 等离子对检测器腐蚀。本文主要介绍利用岛津 TOC-L 对高盐水样品的测定方法。

### 材料和方法

#### 1.1 仪器及试剂

Shimadzu TOC-L<sub>CPII</sub> 型总有机碳分析仪

催化剂：普通灵敏度催化剂

总碳标准品：邻苯二甲酸氢钾 (分析纯)

其他试剂：氯化钠为优级纯

二次蒸馏水

#### 1.2 分析条件

载气：高纯氧气

载气流速：150 mL/min

喷射气流速：80 mL/min

酸添加量：1.5%

喷射时间：1.5 min

#### 1.3 样品溶液配制

利用纯水溶解氯化钠以及邻苯二甲酸氢钾，配制成含 24 % NaCl 的高盐水溶液 (TOC 含量 15 mg/L)。再将此样品用纯水稀释 2 倍，得到含 12 % NaCl 的高盐水溶液 (TOC 含量 7.5 mg/L)。此外，另采集氯碱行业典型高盐水样品进行测试。

氯碱行业样品中除含有大量氯化钠外，还可能含有大量碳酸盐和碳酸氢盐，因此 pH 值通常较高。如直接进样，在仪器酸化条件下无机碳有可能去除不完全，造成总有机碳测定不准确。本方法测试前先利用浓硫酸将调节 pH 值调到 2 以下，采用 NPOC 法测定。

### 结果讨论

#### 2.1 标准曲线

将邻苯二甲酸氢钾作为 TOC 标准物质，采用外标法进行定量分析。制备 0 mg/L，10 mg/L，20 mg/L，40 mg/L 四点标准曲线。测定数据如图 1。NPOC 法的原理是先将样品酸化到 pH 值 2 以下，用气体吹扫的方式将无机碳 (IC) 去除，再进行 TC 测定，所得结果即为总有机碳含量 (TOC)，即 NPOC≈TOC。

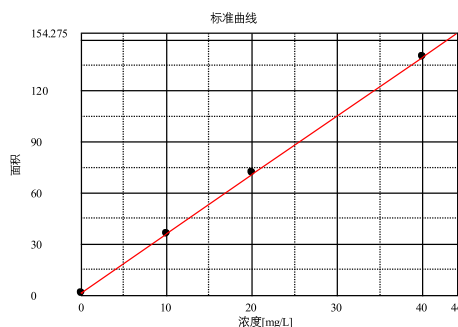


图 1 TC 标准曲线

浓度/C (mg/L)	峰面积/A
0	1.158
10	36.45
20	71.97
40	140.3

$$A=3.476 \cdot C$$

$$r=0.9999$$

## 2.2 高盐样品测定结果及回收率结果

先利用浓硫酸对样品进行中和处理, 调节 pH2 以下, 采用 NPOC 法测试, 连续测试 6 次峰形图如图 2~3, 测试结果如表 1。同时对空白样品进行 10 次测定, 取 3 倍浓度标准偏差除以斜率即为有机碳的检出限 0.027mg/L。为考察此方法的可靠性, 利用氯碱行业典型高盐水样品进行加标回收试验, 结果见表 2。

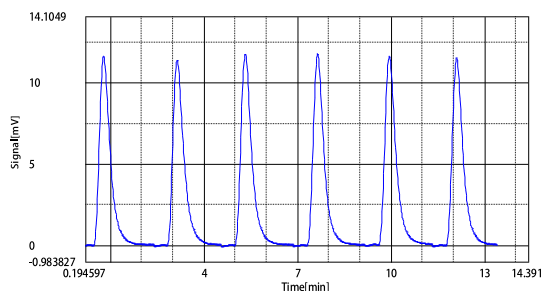


图 2 盐度 12%样品峰形

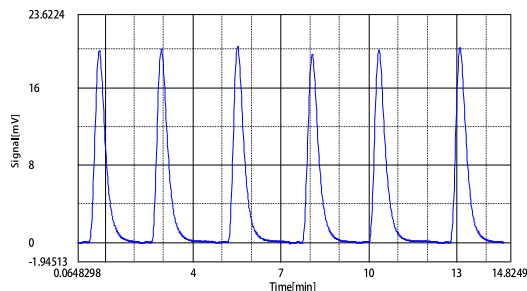


图 3 盐度 24%样品峰形

表 1 高盐样品稳定性测试结果

样品	测定结果 (mg/L)	RSD (%, n=6)
12%盐度	7.48	1.4
24%盐度	14.64	0.94

盐度: 单位质量溶液中含有氯化钠的质量百分比。

表 2 加标回收结果

样品	测定结果 (mg/L)	RSD (%)	添加量 (mg/L)	添加后结果 (mg/L)	RSD (%)	回收率 (%)
氯碱行业水样 1	3.71	1.17	4	7.56	0.38	96.3
氯碱行业水样 2	3.91	0.42	4	7.73	0.64	95.5

## 2.3 结果讨论

在实际检测过程中, 由于长期高盐测定会对催化剂和检测器产生消耗, 因此建议采用自动稀释功能, 将样品适当稀释再进样测定。高盐样品测定完毕后采用催化剂再生功能对催化剂进行活化, 或者将催化剂取出进行水洗酸化, 避免盐类在催化剂表面包裹, 影响催化效果, 同时低盐进样也利于延长卤素脱除器的使用周期。

在进行样品前处理过程中, 某些氯碱行业高盐样品在加入硫酸的同时会析出氯化钠晶体。可能由于硫酸钠的加入打破了溶液中饱和氯化钠在水溶液中的溶解平衡, 使氯化钠的溶解度降低而析出。从回收率结果看, 盐分析出不会影响总有机碳的含量测定。

## ■ 结论

简单酸化前处理的高盐样品, 采用总有机碳分析仪 NPOC 方法测定高盐样品中总有机碳的含量。对于高盐的样品, 重复性好 (RSD<1.5%), 标准添加回收率达到 96% 以上。本方法适合高盐样品中有机碳含量的日常快速检测。