

# 总有机碳（TOC）分析技术及仪器的计量标准现状

马康<sup>1</sup> 谷雪蕾<sup>2</sup> 黎朋<sup>3</sup>

（<sup>1</sup>中国计量科学研究院，北京市北三环东 18 号，100013；<sup>2</sup>通用电气（中国）有限公司，北京朝阳区光华路 1 号，100020；<sup>3</sup>默克密理博（中国）有限公司，北京市朝阳区曙光西里甲 5 号，100028）

## 1. 概述

总有机碳 TOC（Total Organic Carbon），是水中有机碳的总量，是水体中有机污染物总量的综合指标，通常以 mg/L（ppm）或  $\mu\text{g/L}$ （ppb）为单位表示。TOC 能准确和直接的表示有机物总量，但不能反映水中所含有机物质的种类和组成，TOC 测量方法有多种，具有灵敏、快速、低成本等优点，因此在世界范围内 TOC 检测广泛用于环境监测、自来水、海水处理、氯碱工业、污水处理、石化行业、制药工业、微电子及半导体、电厂等行业。近年来，随着我国医药、电子等行业的迅猛发展，与之相关的国家标准、行业标准和技术法规相继出台。由于各行业对 TOC 检测的要求不同，测量方式、浓度范围、准确度及精确度等方面有较大差异，这对不同应用的 TOC 分析仪的校准及检定提出了更高的要求。

## 2. TOC 分析技术及应用

目前，TOC 的分析多为仪器分析。测量方式有在线监测与离线检测（实验室检测）。根据不同的应用行业，TOC 仪器的设计原理各不相同。TOC 分析的基本原理是将水中的有机物氧化为二氧化碳，然后对二氧化碳进行检测。各种 TOC 分析仪的设计原理上的差异，主要体现在有机物氧化方式不同和二氧化碳检测方式不同二方面。

目前商品化的 TOC 分析仪中，氧化方式主要有 7 种：即高温燃烧氧化、超临界水氧化、紫外氧化、紫外加二氧化钛氧化、加热过硫酸盐氧化、紫外加过硫酸盐氧化、加热紫外过硫酸盐氧化。不同的氧化方式，有其各自的优缺点及适用范围，下面主要介绍前三种。

### 1) 高温燃烧氧化

使用燃烧炉，炉内有燃烧管，管内装催化剂（如铂金）。水样进入燃烧管，有机物在高温（680–950 °C），载气（高纯氧气或高纯空气）的存在下，被催化氧化为二氧化碳。此方法的优点是氧化效率高且能氧化颗粒。缺点是盐份在高温下融熔，腐蚀催化剂与燃烧管，催化剂会中毒失效；必须使用试剂、载气和酸；有空白污染；TOC 浓度很低的样品不能测量。主要应用在环境监测、自来水、海水处理、氯碱工业、污水处理、石化等行业的离线检测与在线监测。

### 2) 超临界水氧化 SCWO（Supercritical Water Oxidation）

将氧化室加温加压至水的超临界状态，即 375 °C 及 3200 psi。水样中的有机物在超临界状态被氧化剂氧化为二氧化碳。此方法的优点是对颗粒物氧化完全，能快速氧化难氧化的有机物。特别适用处理高盐份水样，无盐份腐蚀残留等问题。缺点是 TOC 浓度很低的样品不能测量。主要应用在环境监测、自来水、海水处理、氯碱工业、污水处理、石化等行业的离线检测与在线监测。

### 3) 紫外氧化

水中的有机物在紫外灯照射下，被氧化为二氧化碳。此方法的优点是无试剂；无催化剂中毒；保养简单。缺点是对较高浓度的 TOC

氧化能力不足，通常仅适用于 TOC 低于 2.5 mg/L 的水样；对颗粒物氧化不完全；需更换灯管。主要应用在制药工业的注射用水/纯化水、微电子及半导体、电厂等行业的离线检测与在线监测。

二氧化碳检测方式主要有 3 种：即非分散红外探测（NDIR, Non-Dispersive Infrared）、直接电导率检测、选择性薄膜电导率检测。

#### 1) 非分散红外检测（NDIR, Non-Dispersive Infrared）

有机物被氧化生成二氧化碳，进入红外检测室，二氧化碳吸收 4.25  $\mu\text{m}$  的光，检测器将检测到该波长上光强的变化，即吸光度。根据朗波-比尔定律计算得到二氧化碳的浓度。

此技术是很成熟，可检测去离子水和非去离子水中 TOC；对  $\text{CO}_2$  的响应时间快；可用于清洁验证和 USP 制药用水；被 ASTM 认可。缺点是检测器易漂移，需要频繁校准；线性动力学范围有限，下限高，不易准确测定低 TOC 浓度的水样；必须去除载气中的水份；使用高纯载气。主要应用在环境监测、市政/自来水、海水研究/处理、氯碱工业、污水处理、石化等行业的离线检测与在线监测。

#### 2) 直接电导率检测

有机物氧化生成的二氧化碳与水产生弱的电离反应，生成碳酸氢根离子与氢离子，使水的电导率升高。增高的电导率表征了二氧化碳的浓度。

此方法的优点是系统简单，无需载气和干燥器等；校准稳定。缺点是选择性差，无法去除  $\text{CO}_2$  以外的其它离子的干扰；不符合 cGMP、ICH 分析方法验证标准；不能用于清洁验证；没有被 ASTM 认可。

### 3) 选择性薄膜电导率检测

有机物被氧化生成的二氧化碳，从样品水一侧穿过对二氧化碳的有选择性渗透膜，进入到仅含去离子水的另一侧。电离反应生成碳酸氢根离子与氢离子，使水的电导率升高。测定此时的电导率升高变化，表征了二氧化碳的浓度。

此方法的优点是可检测去离子水和非去离子水；灵敏度高，选择性和精确度好；适用于在线与非在线检测；校准稳定；适用于清洁验证和 USP 制药用水；被 ASTM (ASTM5904、ASTM5997、ASTM6317)，并录入美国 EPA 标准方法 (5310C)；符合 cGMP、ICH 分析方法验证标准。可用于制药工业的注射用水/纯化水及清洁验证、微电子及半导体、电厂等行业。由于有效地排除了杂离子的影响，选择性薄膜电导率检测法在保留了电导率法非常高的灵敏度的同时，实现了对二氧化碳的选择性检测。是目前对低 TOC 浓度水样最适合的检测方法之一。

### 3. 中国实施 TOC 检测的标准

随着 TOC 应用领域的不断扩大，我国有关环境、饮用水、制药、电子、电厂等行业的相关标准已经陆续出台。

2003 年国家四部委在新颁布的排污费征收标准管理办法中，把 TOC 正式列入水污染物污染当量值表，成为环境监测的重要指标。我国目前的污水标准主要执行的是《污水综合排放标准》(GB8978-1996) 和《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)。在《污水综合排放标准》中，最高允许排放浓度

(即一级标准)为 20 mg/L。在《城镇污水处理厂污染物排放标准》及《海水水质标准》(GB 3097-1997)中,目前只有 COD 化学需氧量与 BOD 生化需氧量的要求,还没有引入 TOC。

在饮用水行业,目前执行的是国家卫生部 2006 年发布的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006),TOC 项目在 2006 年新增入附录,TOC 限值为 5 mg/L。

在制药行业,国际方面《日本药典》、《美国药典》、《欧洲药典》分别在 1991、1998、1999 年正式将 TOC 作为检测项目。要求检测的品种范围各有不同。美国药典要求所有的注射用水与纯化水都必须检测 TOC,欧洲药典仅对注射用水要求检测 TOC,纯化水可在易氧化物与 TOC 项目中任选一项。日本药典要求用 RO 方法反渗透制备的注射用水,必须检测 TOC。在 2011 年即将实施的第 16 版日本药典中,要求将 TOC 检测扩展至所有的注射用水及纯化水,并按包装规格分别提出要求,包装小于 10 mL,要求 TOC < 1500 µg/L; 包装大于 10 mL, TOC < 1000µg/L。将包装材料,尤其是塑料包装袋所释放出的 TOC,也考虑到对制药用水的污染当中。

我国 2005 年版《中国药典》新引入 TOC 检测方法,见药典《附录 VIII R 制药用水中总有机碳测定法》,但 TOC 检测未对任何品种提出要求。2010 年版《中国药典》作了改进,要求各制药企业必须检测注射用水的 TOC 含量;对纯化水,可在易氧化物与 TOC 项目中,任选一项。注射用水与纯化水的合格限均为 500 µg/L;用于 TOC 检测的质量控制实验用水要求 TOC 限值为 100µg/L。

从上世纪九十年代开始我国参照美国材料试验协会（ASTM）标准，相继实施的电子级超纯水国家标准、电子与电力半导体工艺用高纯水、火力发电机组水汽质量标准等的行业标准都对 TOC 含量有明确的限值要求。

电力行业，如热力设备方面，国家质量监督检验检疫总局于 2008 年颁布国标《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量》（GB/T12145-2008），水中 TOC 的限值为 200 – 500  $\mu\text{g/L}$ ，非强制检测项目，仅在必要时监测。

对 TOC 的要求最严格来自电子行业。1994 年我国机械工业部发布《电力半导体器件工艺用高纯水》（JB/T 7621-1994），规定特级电子级高纯水 EH-T 与一级电子级高纯水 EH-I 的 TOC 限值分别为 50 与 100  $\mu\text{g/L}$ 。《电子级水》（GB/T11446-1997）中 EW- I 级水要求 TOC 限值为 20  $\mu\text{g/L}$ 。

#### **4. TOC 分析仪的检定校准**

TOC 分析仪的广泛应用为各行业水质控制提供了有效的检测手段，同时也对检定校准等计量标准提出更高要求。为了评定 TOC 分析仪的计量性能，保证量值可靠、准确、一致并具有溯源性，国家颁布《总有机碳分析仪检定规程》（JJG 821-2005）。该规程的实施使 TOC 分析仪的检定工作有了技术依据。但由于此规程制修订过程中 TOC 分析仪在国内的应用领域主要在环境、化工等领域，测量范围仅在（ppm 级）以上，因此 JJG 821-2005 规程的检定范围和相关的国家有证标准物质只覆盖 mg/L 级以上。并不适用于测量范围  $\mu\text{g/L}$ （ppb 级）

TOC 分析仪的检定。

但是，随着近几年医药、电子半导体、电力行业飞速发展，已有上万台  $\mu\text{g/L}$  级离线或在线 TOC 分析仪已迅速投入使用。特别是《中国药典》2010 年版的实施，此类 TOC 分析仪将更广泛的应用于医药企业注射用水产品的检测，包括在线与离线检测。但是 JIG 821-2005 规程的不适用此类 TOC 仪的检定，无法正常检定，使测量结果的准确可靠以及溯源性得不到保证。这将直接影响医药、电子电力行业产品质量的控制。

## 5. 结束语

国家中长期发展规划和“十二五”规划都明确提出加大对医药、电子等高新技术产业的投入。可以预见该产业蓬勃发展的同时，更多  $\mu\text{g/L}$  级 TOC 分析仪将会投入到相关用水的质量控制中，确保生产过程高效流畅，有助于提高产品在国内外市场上的认可度，更具国际竞争力。而此类 TOC 分析仪计量标准的空缺会影响产业的发展，相关标准物质的研制和检定规程的制订已成为计量部门急待解决的问题。

## 参考文献.

1. 国家药典委员会，《中国药典》2005 年版，附录“VIII R 制药用水中总有机碳测定法”，中国化学工业出版社，2005。
2. 国家药典委员会，《中国药典》2010 年版，附录“VIII R 制药用水中总有机碳测定法”；第二部《纯化水》、《注射用水》，中国医药科技

出版社，2010。

3. 国家环境保护总局，《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。
4. 《污水综合排放标准》（GB 8978-1996），国家环境保护总局，1996。
5. 《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB18918-2002），国家环境保护总局，2002。
6. 《海水水质标准》（GB 3097-1997），国家环境保护局及国家技术监督局，1997。
7. 《生活饮用水卫生标准》（GB 5749-2006），中华人民共和国卫生部，2006。
8. 《电力半导体器件工艺用高纯水》（JB-T 7621-1994），中华人民共和国机械工业部，1994。
9. 《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量》（GB T12145-2008），国家质量监督检验检疫总局，2008。
10. 《电子级水》（GB/T11446-1997），中华人民共和国电子工业部，1997。
11. 《总有机碳分析仪》（《JJG 821-2005》，国家质量监督检验检疫总局，2005。