

第七章

TOC-V 实验步骤



内 容

- 1. 标准溶液的制备
- 2. 样品预处理
- 3. 仪器分析准备
- 4. 仪器操作步骤
- 5. 固体样品测量组件SSM-5000A



1 标准溶液的制备

TOC 测定的标准物质：

- ▶ **邻苯二甲酸氢钾 (KHP)** 用于TC 标准。
- ▶ **碳酸钠**用于IC 标准。
- ▶ **碳酸氢钠**用于IC 标准。



TC 标准的制备

1000 ppm TC 标准溶液

- 1) 邻苯二甲酸氢钾 (KHP) 在105—120 °C 下干燥约 1小时, 在干燥器内冷却。
- 2) 准确称量2.125g。
- 3) 溶解后装入1L容量瓶中。
- 4) 加零水至容量瓶标线。
- 5) 密闭并在4 °C 下保存。溶液可稳定 2 个月。



IC 标准的制备

1000 ppm IC 标准溶液

- 1) 碳酸氢钠 NaHCO_3 预先在硅胶干燥器中干燥2小时；碳酸钠 Na_2CO_3 预先在280—290 °C下干燥约1小时，在干燥器内冷却。
- 2) 准确称量碳酸氢钠3.50g及碳酸钠4.41g。
- 3) 溶解后装入1L容量瓶中。
- 4) 加零水至容量瓶标线。
- 5) 密闭并在4 °C下保存。溶液可稳定2个月。



TN 标准的制备

1000 ppm TN 标准溶液

- 1) 硝酸钾 KNO_3 在不高于105-110 干燥 3 小时，在干燥器内冷却。
- 2) 准确称量硝酸钾7.219g。
- 3) 溶解后装入1L容量瓶中。
- 4) 加零水至容量瓶标线。
- 5) 密闭并在4 下保存。溶液可稳定 2 个月。



TC 和 TN 标准的制备

100 ppm TC和100 ppm TN

- 1) 1000 ppm TC标准溶液和1000 ppm TN标准溶液各100 ml装入1 L容量瓶中。
- 2) 加25 ml的2 M HCl (最终浓度0.05 M)。
- 3) 加零水至容量瓶标线。
- 4) 密闭并在4 °C下保存。溶液可稳定 2 个月。



2M HCl的制备

- 1) 取浓 HCl（约37%，相当于12 M）50mL，加入250mL蒸馏水，即稀释6倍。混合均匀。
- 2) 转移溶液到 250 ml 瓶（标准附件）中。
- 3) 加盖盖紧。



25% (w/w) H_3PO_4 的制备

- 1) 将浓 H_3PO_4 (85% , 比重约1.69) 稀释5倍。
- 2) 比如取50ml磷酸移入250ml容量瓶中 , 用零水定容到容量瓶刻度。
- 3) 转移溶液到 250 ml 瓶 (标准附件) 中。
- 4) 加盖盖紧。



过硫酸钠溶液（用于湿法）

- （1）将60g过硫酸钠与15mL磷酸溶于纯水中。
- （2）加水至500mL。

刚配制好时，空白值高。若作高灵敏度分析，建议使用前先在阴凉、黑暗处保存24小时。



磷酸溶液（用于湿法）

将100mL分析纯浓磷酸（85%），用纯水稀释至总体积500mL。



2 样品预处理



采 样

- 收集有代表性的样品。
- 样品收集到洁净的玻璃容器中，容器带有合适的密封箔片，避免有机物质污染样品。



- 灌满采样容器，尽可能减少顶部空间。
- 样品储存在 2-5 的冰箱中，避光。



样品的保存

- 样品在 1 周之内分析。
- 尽可能立即分析样品。避免储存。防止氧化或细菌的滋生。
- 样品应该避光和防止被大气中的氧气氧化。
- 样品应该在 4°C 保存。
- *如果预期可能会有细菌活动或如果分析将在 2 小时以后才能进行用HCl酸化到 pH 2。*



分层的样品

- 如果样品有漂浮的有机物质，在分析之前不要混合样品。
- 充分混合的样品或者仅有机层本身，就可能超过TOC 仪器的测定范围并损坏催化剂。
- 在把样品加入到TOC分析仪中之前，用户必须确认哪一层是水。



带悬浮固体的样品

各种分析方法

- 1) 如果不关心悬浮固体和样品容器内的沉积物，则仅分析上层清液。
- 2) 过滤样品和测定DOC。
- 3) 在分析中连续搅拌样品，例如用电磁搅拌器。电磁搅拌器是ASI-5000 (A) 和ASI-V的选购件。



带悬浮固体的样品

- 4) 细的固体均匀地分布在整个样品中，形成均匀的样品。
- 5) 对包含颗粒的样品溶液，采用悬浮颗粒组件，其配管尺寸较大，防止流路的堵塞。
- 6) 如果沉积物是纤维状的或含有重的泥浆，则使用固体进样装置。



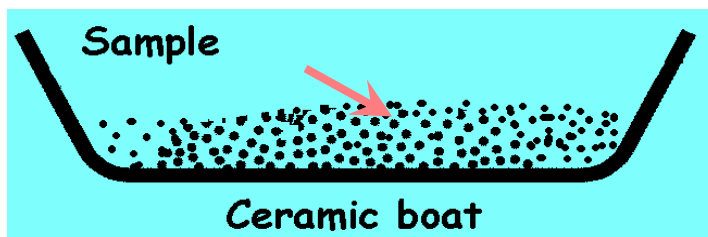
含酸、碱和盐的样品

- 500ppm以上的酸、碱和盐类样品会加速仪器的损耗。
- 样品应该稀释到低于5%（推荐稀释到0.1%）。
- 使用普通灵敏度的催化剂（如果可能）。

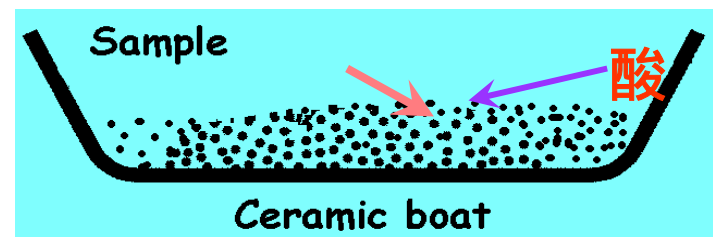


固体样品

- TC 和 IC 测定中，液体样品可分别直接注入到燃烧管或酸样品室中。
- 然而，固体样品（如泥浆）需先放在陶瓷舟中，然后把陶瓷舟放入加热样品室中。
- 在固体样品 IC 测定时，样品也放在陶瓷舟中。先加酸到样品中，然后再放到加热的样品室中。



TC 测定



IC 测定

高灵敏度分析

- 通常 0.5 ppm (500 ppb) 或更低。
- 注意事项:
 - 使用高灵敏度催化剂。避免分析高浓度样品，即使分析低浓度样品也要避免相同的催化剂既分析碱性的或酸性的样品又分析含盐的样品。
 - 使用 NPOC，因为TC-IC 方法误差大。
 - 使用新鲜的纯化水制备标准/样品。
 - 在测定之前，执行5次以上的酸化水（2-3滴 1 M HCl/100 ml）测定，稳定系统以期获得稳定的峰。



TC 和 IC 的氧化室

正常灵敏度的 Pt 催化剂

- 担体铝珠上0.5% 铂
- TOC 分析：500 ppb 或更高

高灵敏度的 Pt 催化剂

- 石英棉上 0.5% 铂
- TOC分析：< 500 ppb

IC 反应溶液

- 25% (w/w) H_3PO_4
- 稀释50 ml 85% H_3PO_4 到总体积 250 ml。



自动进样器 ASI-V

- 用于 TOC-V 系列。
- 三类样品容器容量可用于各种类型样品。
 - 24 ml × 93（正常样品）
 - 40 ml × 68（正常和低水准 TOC）
 - 125 ml × 24（超纯水）



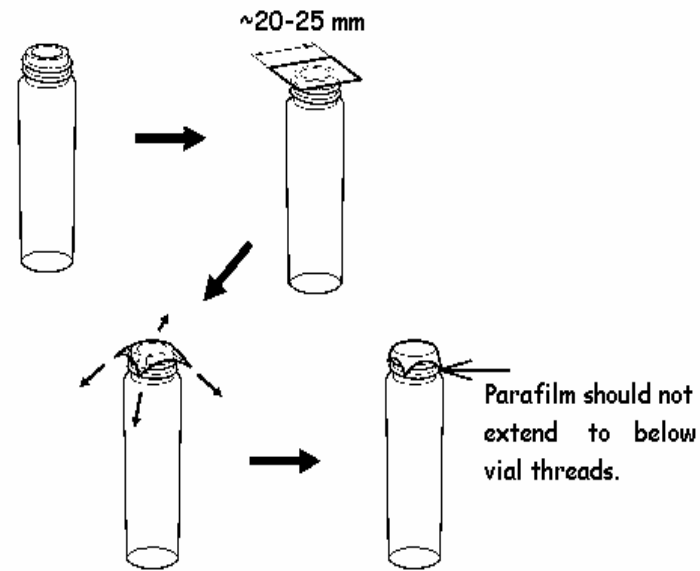
自动进样器样品容器的密封

- 下列样品分析的容器应该密封：
 - NPOC 分析
 - IC 分析
 - POC 分析
 - 低浓度样品（约10 mg/l）
 - 碱性的样品（pH 7 或更高）
 - 样品组成中包含挥发性有机碳氢化合物
 - 大量的样品，需要长的分析时间。



样品容器的密封

- 除了使用提供的盖子，也可使用其他市售的产品，例如 Parafilm。
- 对 ASI-5000 (A) 正常灵敏度的试样瓶和所有 TOC-V 容器，切割密封片到约 25 × 25 mm。
- 对 ASI-5000 (A) 高灵敏度试样瓶，把密封片放在瓶顶并盖上塑料盖。



NPOC分析

酸化

- 样品用 HCl 酸化（通常2M）直至到 pH 2—3。可使用pH 试纸检查。
- 在分析之前可用户手动加入酸，也可用自动进样器加入酸。
- 对于样品有约 10 ppb NPOC，最好手动酸化。因为自动进样器的进样针在密封膜上穿孔，容易受到大气中 CO₂ 的污染。

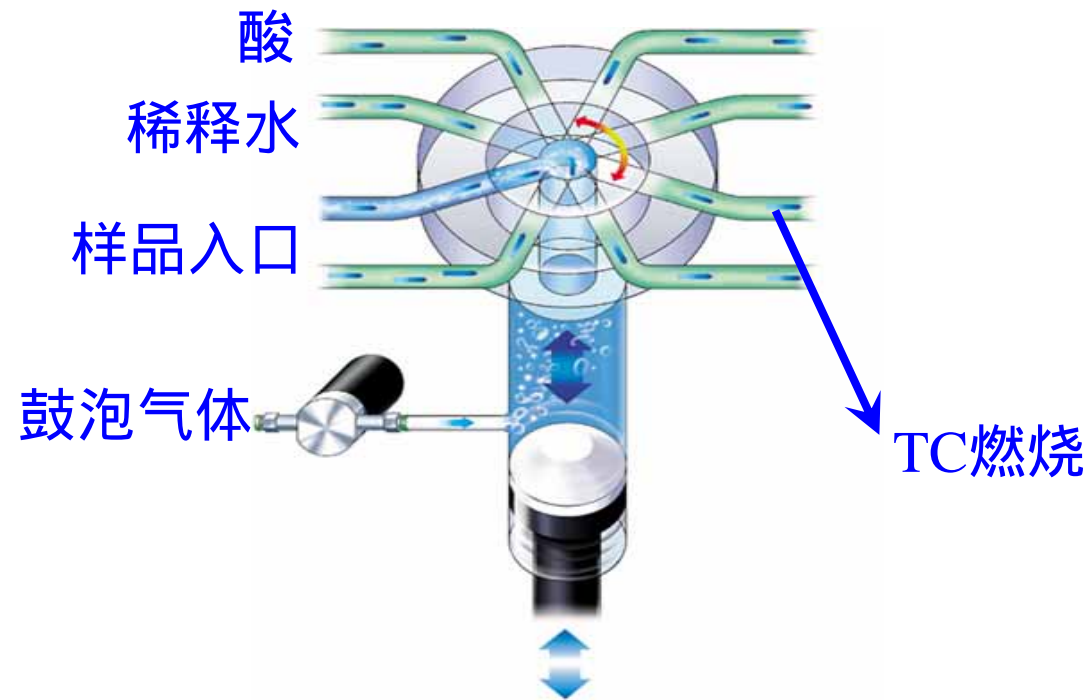
鼓泡

- 酸化样品的鼓泡可在外部执行，也可通过仪器本身经由采样管或自动进样器执行。



TOC-V 测定 NPOC

- 自动或用ASI-V进样，内部注射器可执行样品的鼓泡。



3 仪器分析准备

填充TOC标准催化剂

- (1) 在燃烧管中塞入两片铂网；
- (2) 用催化剂填充杆加入一层约5mm的石英棉；
- (3) 装入TOC标准催化剂，约100mm高度。

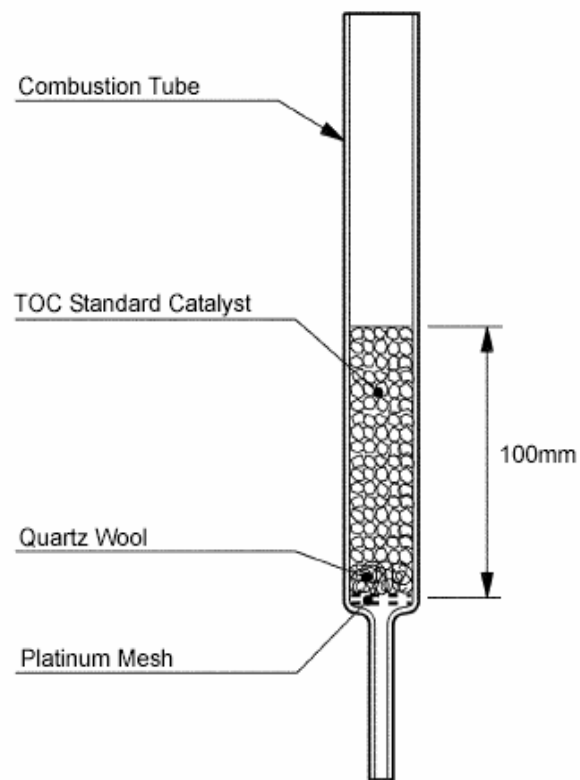


Figure 4.1 Combustion Tube with TOC Standard Catalyst



填充TOC高灵敏度催化剂

- (1) 在燃烧管中塞入两片铂网；
- (2) 将燃烧管的开口与催化剂圆柱形容器开口对在一起；
- (3) 用催化剂填充杆将催化剂从催化剂圆柱形容器的另一端推入燃烧管；
- (4) 装入两管催化剂，最后催化剂高度为130mm。

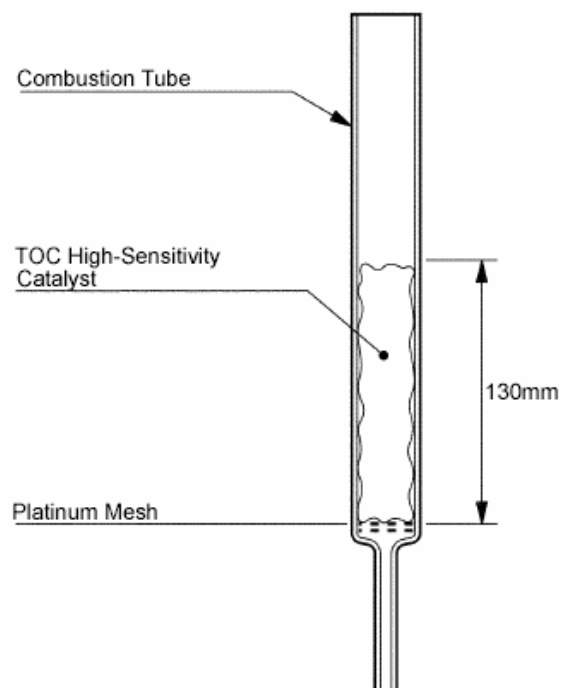


Figure 4.2 Filling of TOC Combustion Tube with High Sensitivity Catalyst



填充TOC/TN催化剂

- (1) 在燃烧管中塞入两片铂网；
- (2) 用催化剂填充杆加入一层约5mm的石英棉；
- (3) 装入TOC标准催化剂，至距离燃烧管顶部140mm的高度；
- (4) 装入少量的陶瓷纤维盖住催化剂；
- (5) 用催化剂填充杆轻压，使陶瓷纤维的高度为10mm。

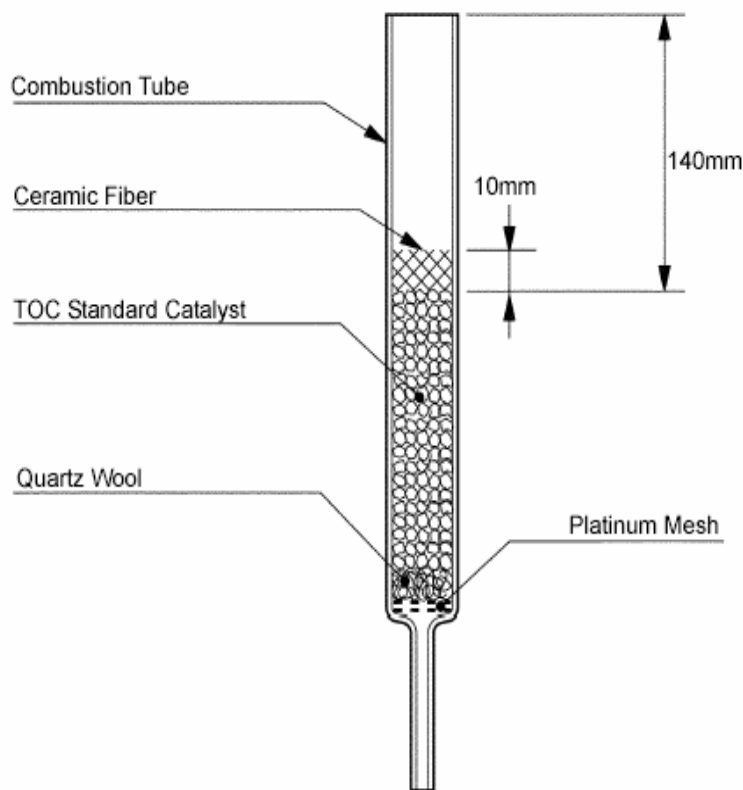


Figure 4.3 Filling Combustion Tube with Catalyst for TOC/TN Analysis

连接燃烧管

- (1) 将填充催化剂的燃烧管细端从上向下，放入电炉中间；
- (2) 如图，将燃烧管的细端插入型铁锁中，调整型铁锁的底部与仪器底板小于1mm，然后用手拧紧型铁锁；

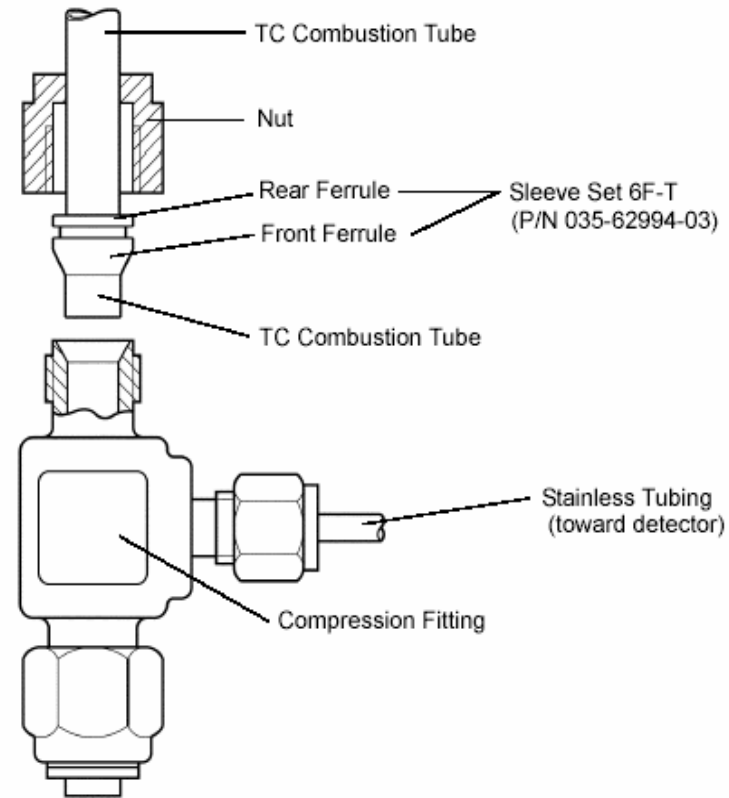


Figure 4.4 Connecting Combustion Tube to the Compression Fitting



连接燃烧管

- (3) 将燃烧管的顶端，插入样品注射器的底部开口；
- (4) 如图，拧紧螺钉，固定样品注射器。

Knurled
Thumbscrew

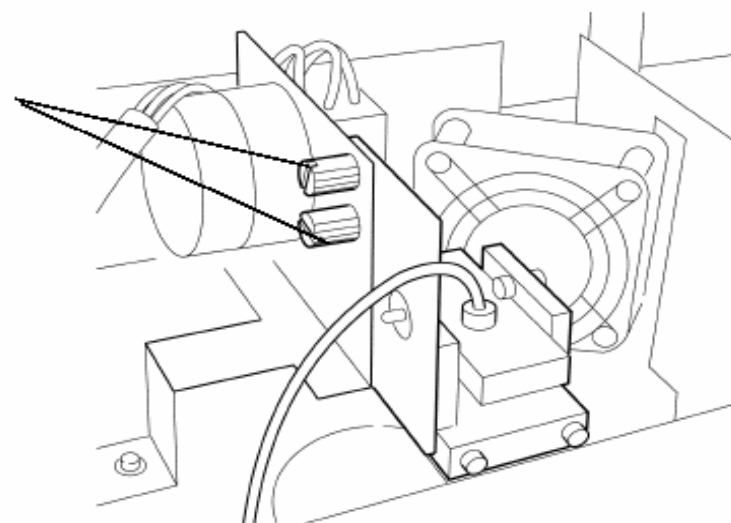


Figure 4.6 Securing the Sample Injector



冷却器排水瓶加水

排水瓶必须注水，以防止载气从排水管中溢出。

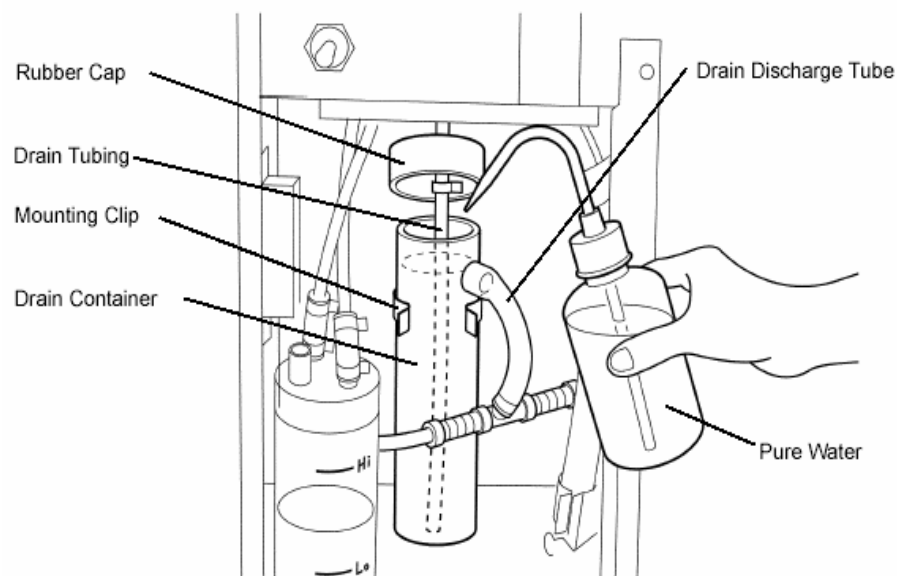


Figure 4.12 Filling the Cooler Drain Container with Water

- (1) 去掉排水瓶的橡皮帽；
- (2) 从固定夹子上取下排水瓶；
- (3) 加入纯水至瓶侧排水管的水平；
- (4) 盖上橡皮帽；
- (5) 放回固定夹上；
- (6) 确认冷却器排水管伸到排水瓶的底部。



加湿器加水

为保证高灵敏度分析的高分析精度，载气必须加湿。

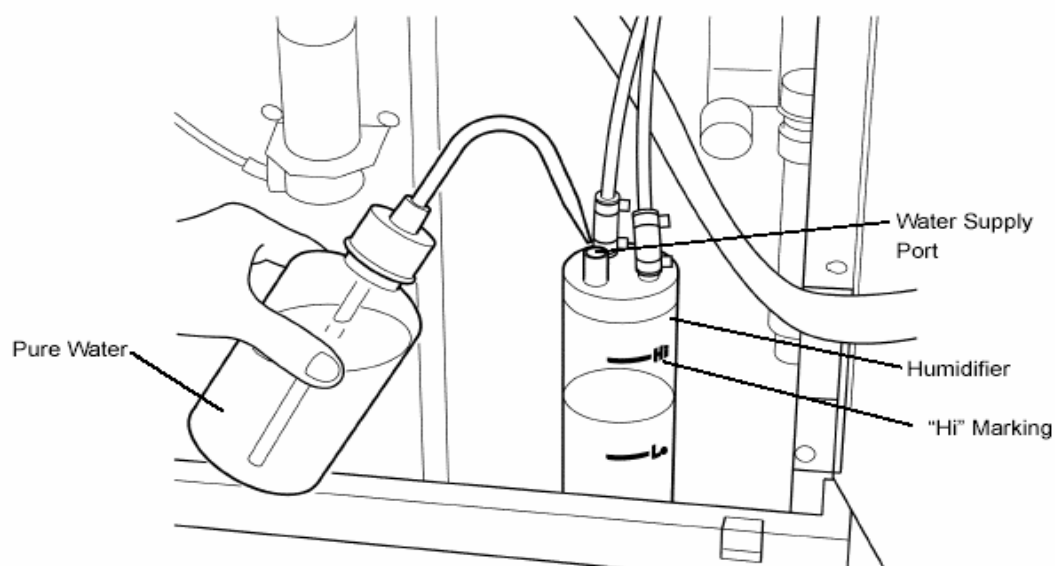


Figure 4.13 Filling the Humidifier with Water

- (1) 去掉排水瓶的橡皮帽；
- (2) 由加水口加入纯水，至瓶侧“Hi”标志。



IC反应器吹扫气流调节（用于湿法）

- (1) 打开仪器前门。
- (2) 从样品表编辑器下，打开[维护] > [调吹扫气流速]（湿化学）。
- (3) 在弹出窗口中点击[开始]。
- (4) 旋转吹扫气调节旋钮，至流速为200mL/min。
- (5) 调节后，点击[停止]键。
- (6) 点击[关闭]。



4 仪器操作步骤

- (1) 打开仪器电源开关。
- (2) 打开载气阀门。高纯空气，流速150ml/min。
- (3) 打开计算机。
- (4) 打开TOC-Control V软件的主菜单。
- (5) 使用New System功能建立需使用的系统；若已经建立则跳过此步骤。
- (6) 从TOC-Control V软件的主菜单中打开Sample Table Editor。
- (7) 联机Connect。（预热时间约30分钟。）



仪器操作步骤

(8) 若要作标准曲线，则先从New中选Calibration Curve建立标准曲线模板；

若要作未知样品，则先从New中选Method，建立方法模板；（也可以不在此建立，从Insert插入Sample，然后使用其他标准曲线的参数设置或手动设置。）


若要作控制样品，则先从New中选Control Sample Template，建立控制样品模板。

若已经建立好所需模板，则跳过此步骤。

(9) 打开新的样品表。从New中选Sample Run，建立新的样品表。软件自动给出新的样品表名。



仪器操作步骤

- (10) 根据测定需要，从Insert中插入Calibration Curve、Sample 或者Control，分别对应测定标准曲线、未知样品，或者控制样品。
- (11) 软件联机，点击 。
- (12) 点击Start，开始测定。
- (13) 从View中选择Sample Window，可实时看到样品出峰情况。
- (14) 实验结束。结果自动保存。
- (15) 关机。从Instrument中选择Standby，确定后载气立刻停止，可以关闭载气阀门。炉内自动降温，半小时后仪器电源自动关闭。



TOC测量方法总结

催化剂类型	普通催化剂	高灵敏度催化剂	TC/TN
测量范围	150ppb ~ 25,000 ppm	20ppb ~ 25,000 ppm	同时测TC/TN TN: 0.1—4000ppm
炉温	680	680	720
测量方法	TOC=TC-IC NPOC (当TC IC时)	TOC=TC-IC NPOC (当TC IC , 及TOC低时)	TOC=TC-IC TN
标准曲线	TC、IC两条标准 曲线	NPOC标准曲线 (使用TC标准溶液, 0、400ppb两点校准 。)	TC、IC、TN三 条标准曲线



5 固体样品测量组件SSM-5000A

SSM-5000A载气

- **SSM-5000A**
 - 载气：高纯氧气
 - 流速：500mL/min
- **SSM-5000A与TOC-V必须同时通气。**
 - TOC-V CPH：高纯空气 150mL/min
 - TOC-V WP：高纯氮气 200mL/min



TC分析准备

■ TC分析准备

- 将镊子用电炉或气灯烧至尖端发红。
- 样品舟900 下，20分钟。
- 陶瓷纤维900 下，20分钟。
- 石英玻璃滤纸600 ，20分钟。



IC分析准备

■ IC分析准备

- 将样品舟泡在2-3M盐酸中，10分钟。
- 洗净，干燥。



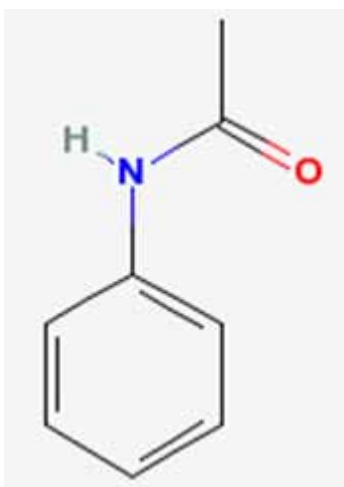
IC用磷酸

- 可用未稀释磷酸（85%，14.60mol/L）。
- 为降低其粘性，可将其与水以1：2比例稀释（4.87mol/L）。
- 加酸时，注意观察酸流路，是否真正加入。否则补加。
- IC样品口内常期放置一样品舟，避免酸液误入，腐蚀仪器。



TC标准物质

- 葡萄糖



- 乙酰苯胺



- Acetoanilide、N-phenylacetamide

- CAS Number : 103-84-4

IC标准物质

- 碳酸钠 Na_2CO_3
- 碳酸钙 CaCO_3



标准曲线

- **30mg C的TC标准曲线**
 - 称取75mg无水葡萄糖
 - 称取82.5mg一水葡萄糖

- **20mg C的IC标准曲线**
 - 称取176.7mg 碳酸钠



SSM-5000A 空气峰

- 关上TC/IC样品口后，稍等2分钟。
- 在 [Background Monitor]上观察基线，2分钟后出一小峰，此为空气峰。
- 此时，基线波动。等重新平稳后，再在界面上点击开始。



IC 测定

- 加酸后，反应立即开始。
- 迅速将样品舟推入炉内。
- 反应后，检查是否被酸完全浸泡。反应是否完全。
- 若仍冒泡，则反应未完全。



测定范围

- **TC : 0.1 ~ 30mg**
 - **高灵敏度 : 1-20 μ g**
- **IC : 0.1 ~ 20mg C**
- **最大进样量 : 1g (水分含有量 : 0.5g以内)**

