

关键字

燃烧

加热的过硫酸盐

总有机碳 (TOC)

在 1997 年匹兹堡分析
化学和应用实验室光谱会
议上展出, 亚特兰大市, 乔治
亚洲, 1997 年 3 月
16-21 日



在 USP 标准和制药用水分析中应用的几种总有机碳 (TOC) 分析仪

简介

以测量制药行业用水中的有机物这一新的 USP 专论为指南, 比较两种总有机碳 (TOC) 分析仪——湿法氧化分析仪和燃烧法分析仪。按照 USP 的要求校准这两台分析仪, 它们将分析标准、系统适应性标准和制药用水。最终我们将比较这两种分析仪的结果, 以及每种仪器的优点和缺点。

TOC 是什么?

在探讨 TOC 分析的各个方面之前, 有必要为 TOC 的术语做一些定义。下面是一个 TOC 缩略词的列表。

TC = 总碳

TOC = 总有机碳

TIC = 总无机碳

POC = 可吹出的有机碳

NPOC = 不可吹出的有机碳

总碳 (TC) 定义为样品中所有碳的总量, 包括无机的、有机的以及挥发性的, 取决于其存在的形态。在水中存在的碳为有机的和无机的碳。

总有机碳 (TOC) 定义为以有机物形态存在的碳, 在无机碳 (TIC) 被去除或减去后, 通过氧化能够转化为二氧化碳。(在某些情况下, 二氧化碳被转化为甲烷, 而由 FID 测量生成的甲烷, 从而得到 TOC 的值。) 注意, 这个定义是定义了一个过程, 而不只是一个定义。因为很多的物质都属于这一类型, 因此很难得到一个简明的定义。通常 TOC 的数值以 mgC/L 或 ppmC 表示。TOC 可以被归类为能够被氧化的碳, 包括:

- 生物系统的天然产物,
- 生物系统的其它产物 (腐植物、油类、气体), 或者
- 人造的或者合成的物质。

为了检测 TOC, 有机物必须被氧化; 因此, 有时 TOC 也可称为总可氧化的碳。

总无机碳 (TIC) 定义为能够完全被氧化的碳, 以下列形态存在:

二氧化碳 - $\text{CO}_2(\text{aq})$
碳酸氢根离子 - HCO_3^-
碳酸根离子 - CO_3^{2-}

在关于环境的论著中，TOC 以 POC 和 NPOC 进行论述。可吹出的有机碳（POC）是指在指定的吹扫条件（未标准化）下，能够由一股气体从溶液中吹出的有机碳。不可吹出的有机碳（NPOC）定义为在指定的吹扫条件下，由一股气体吹扫完样品之后，仍然保留在溶液中的有机碳。由于常规的方法需要酸化并且在氧化有机物之前吹扫掉 TIC，NPOC 通常可以表示为 TOC。对于样品中挥发性的或者可吹出的有机物能够忽略不计的样品而言，这个替代是有效的。

根据 TOC 术语的定义，能够得到一些极其重要的关系式以帮助检测样品中的 TOC。这些重要的关系式为：

$$\text{TC} = \text{TIC} + \text{TOC}$$
$$\text{TOC} = \text{POC} + \text{NPOC}$$

TOC 的检测方法

目前存在两种基本的 TOC 分析方法——燃烧氧化和湿法化学氧化。而燃烧方法又分为——低温（680℃）和高温（800–950℃）或者经典的燃烧方法。对于绝大多数物质而言，这两个不同方法的 TOC 的回收率是相当的。

在氧化方法中，样品中的碳在高温（680–950℃）的富氧环境下被催化燃烧。从而生成二氧化碳，并被非分散的红外检测器（NDIR）进行检测（见图 1）。这个方法中使用的最主要的催化剂可以是氧化铝小球表面的铂，涂覆铂的石英棉，或者是压碎的石英。催化剂的选择主要取决于燃烧的温度和应用。

燃烧法分析的结果是 TC。而 TIC 的分析单独被执行，TC 的数值减去得到的 TIC 的数值，得到 TOC 的数值。可以通过预酸化以及预吹扫样品的方法去除 TIC。因此燃烧法的分析实际上得到的是 NPOC 的数值。

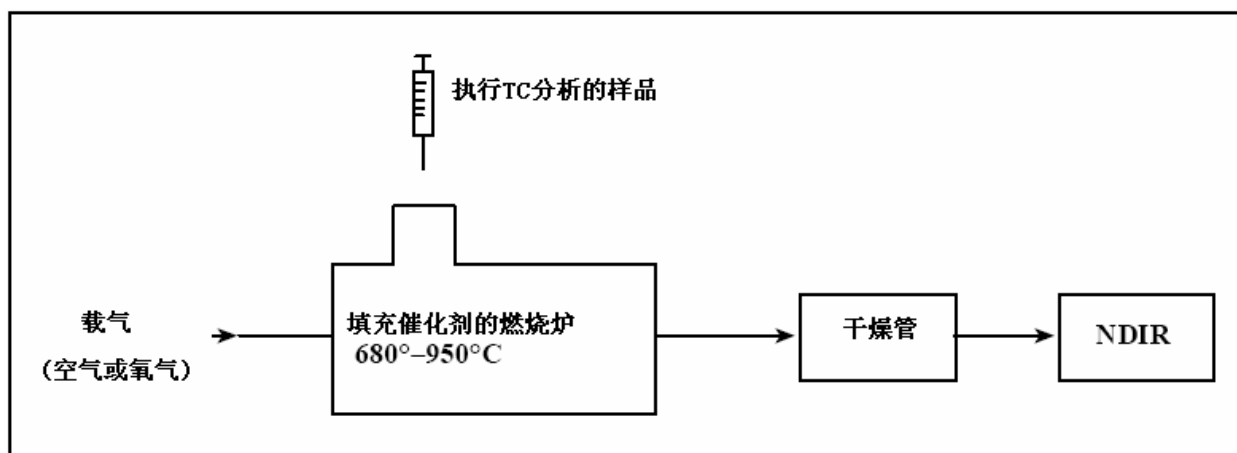


图 1 燃烧法

湿法化学氧化 TOC 方法包括几种类型。得到批准的而且是最广泛使用的方法是紫外裂解过硫酸盐（UV/过硫酸盐）氧化和加热的过硫酸盐（100℃/过硫酸盐）。其它湿法化学氧化方法，由于其方法的局

限性不能广泛地被使用，例如紫外（UV）氧化和紫外-二氧化钛（UV/TiO₂）氧化方法。

每个方法的简要描述如下。在每个方法中，在 TOC 分析步骤之前去除了 TIC：

UV/过硫酸盐 - 在一个紫外裂解的容器中，过硫酸盐（钠、钾或者铵）加入到样品中，有机碳被转化为二氧化碳，由 NDIR 检测器或电导率检测器进行检测（见图 2）。

100°C/过硫酸盐或加热的过硫酸盐 - 在一个被加热到 95-100°C 的容器中，过硫酸盐（钠或钾）加入到样品中，有机碳被转化为二氧化碳，由 NDIR 检测器进行检测（见图 3）。

UV - 样品中的有机物在紫外光照射下被转化为二氧化碳。有机物的浓度由电导率的改变进行检测。

UV/TiO₂ - 与 UV/过硫酸盐方法相同，但是使用二氧化钛作为试剂。

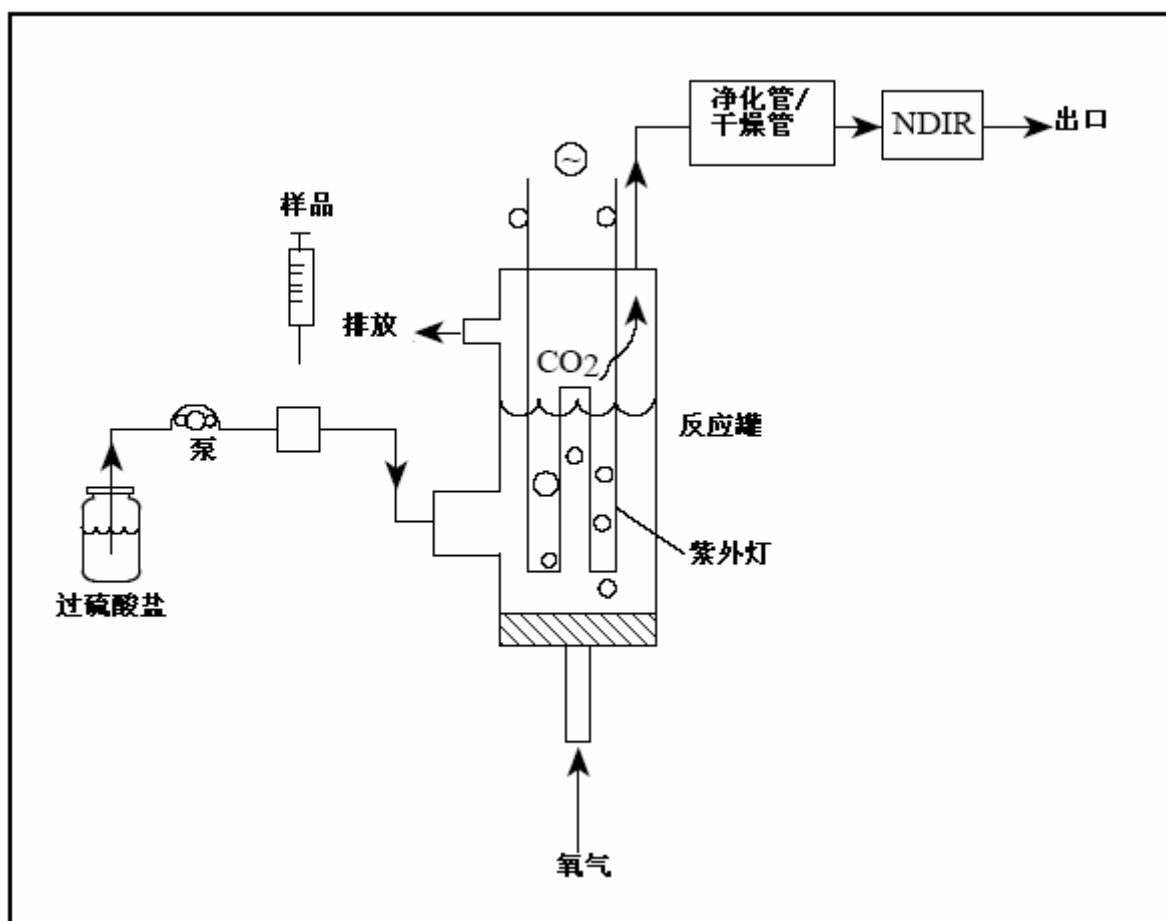


图 2 UV/过硫酸盐方法

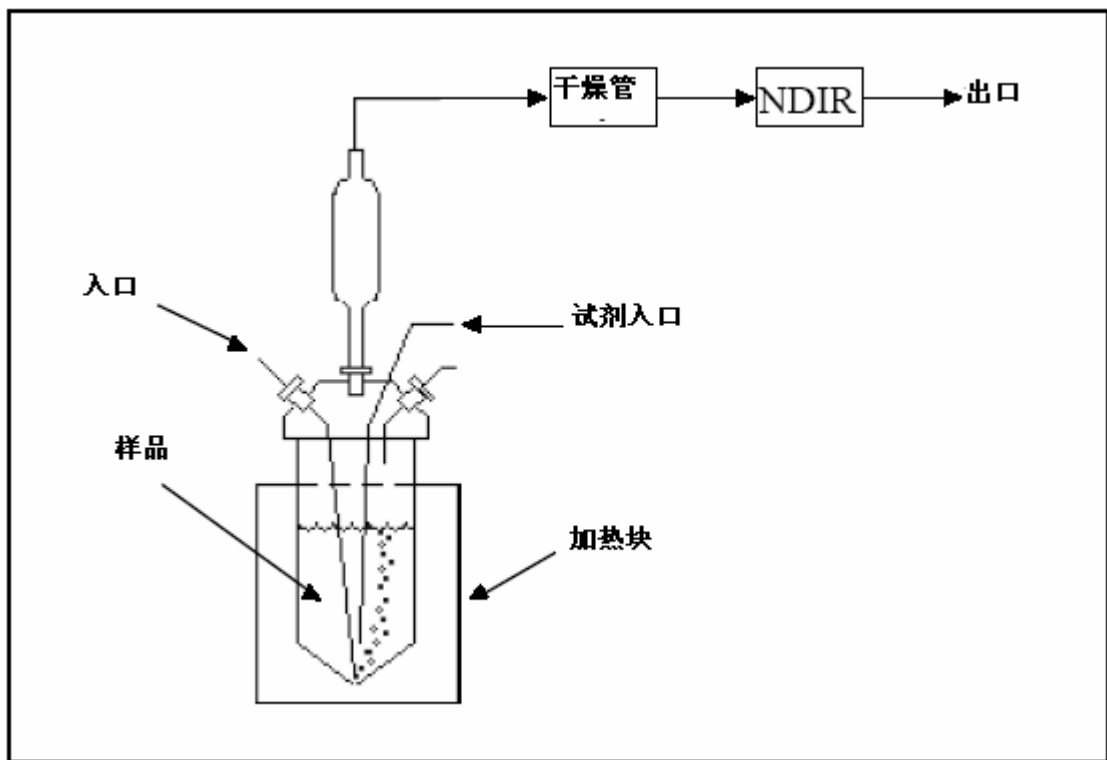


图 3 100℃/过硫酸盐方法

检测器

TOC 分析中的另外一个重要的因素是检测器的类型。目前，TOC 分析仪的制造厂家主要采用两种类型的检测器——NDIR 检测器和电导率检测器。

燃烧法的 TOC 分析仪一般使用 NDIR 检测器。而这两种类型的检测器在当前市场上的湿法化学氧化的 TOC 分析仪中都有采用。NDIR 检测器由于其已经被公认的技术性能，成为最广泛使用的检测器，它能够检测氧化过程中生成的气态的二氧化碳。由于通过氧化过程生成的二氧化碳正比于样品中碳的浓度，得到的结果为样品中的碳提供了准确的测量。在 TOC 分析仪中使用的 NDIR 检测器是针对于二氧化碳的；因此，其他物质的干扰是不存在的。NDIR 检测器的唯一缺点是水蒸气可能干扰检测过程，因为它阻挡了检测器内部的红外光线，使其不能正常工作。

电导率检测器检测由离子流引起的电导率的改变，它来自于水流中的二氧化碳。因为测量的是液体中的电导率，因此不存在水的干扰。虽然如此，如果离子的来源不是由于样品流中的二氧化碳引起的，就会有干扰存在。这些离子可能是与样品共存的，或者是 TOC 氧化过程的副产品。例如，在生理性的样品中，氯是氧化过程的副产品，它将干扰电导率的测量。电导率检测器的校准也会存在一些问题。

讨论

每种分析方法都有其优点和缺点。

燃烧法的优点

- 对于难以控制的有机碳具有很好的氧化能力
- 高浓度 TOC 的分析能力很好
- 极快的分析速度（2-3 分钟）

- 很少的样品消耗

燃烧法的缺点

- 由于样品体积小，只能分析中间浓度到高浓度的样品
- TOC 采用差减方法得到 (TC-TIC)
- 催化剂将产生一定的系统空白
- 催化剂会被毒化

湿法氧化方法的优点

- 由于使用更大的样品体积 (10mL)，因此能够分析低浓度的 TOC，从而提高了灵敏度
- 根据方法和检测器类型的不同，能够容易地分析含有盐份和颗粒物的样品
- 直接得到 TOC 的数值 - 不需要采用差减法 (TC-TIC)

湿法氧化方法的缺点

- 分析时间长 (6-15 分钟)
- 难以分析高浓度的 TOC

虽然燃烧法是两种分析方法中速度最快的，但是由于其不能将大体积的样品引入分析仪，因此检测低浓度有机污染物的性能是较差的。而采用湿法氧化方法，能够引入大体积的样品，因此能够执行极低浓度的分析。虽然湿法氧化方法需要更长的分析时间，但是在制药用水的分析中，需要很低的检测浓度以及在低浓度时极高的灵敏度，使其远远胜过了燃烧法分析仪分析速度的优势。

设备

在这个实验中，使用两种 TOC 分析仪。一台分析仪是 1010 型湿法化学氧化 (100°C/过硫酸盐) TOC 分析仪，另外一台是 1020 型燃烧法 TOC 分析仪。这两台设备都是由 OI 分析仪器公司生产的。所用的化学品包括蔗糖，来自于 EM Science 公司，Gibbstown，新泽西州，和 1,4-苯醌，来自于 Aldrich 化学品公司，密尔沃基，威斯康星州。

测试过程

在分析其它标准或样品之前，两台设备都按照制造商的要求执行了必要的分析准备。执行如下的制备和测试：

- 制备三个蔗糖标准 - 0 ppmC(水)，0.5 ppmC 和 1.0 ppmC。
- 1010 型分析仪采用这 3 个标准进行校准。
- 1020 型分析仪采用这 3 个标准进行校准。
- 制备一个 1,4-苯醌的 500 ppbC 的系统适应性标准。
- 采用 1010 型分析仪将系统适应性标准作为检查标准进行分析。
- 采用 1020 型分析仪将系统适应性标准作为检查标准进行分析。
- 采用 1010 型分析仪将一个注射用水 (WFI) 作为样品进行分析。
- 采用 1010 型分析仪将一个 WFI 样品作为样品进行分析。

结果

分析结果见下表。表 1 显示 1010 型湿法氧化分析仪的测试结果，表 2 显示 1020 型燃烧法分析仪的测试结果。

表 1 1010 型湿法氧化分析仪的测试结果

标准序列	理论浓度	平均的 TOC 峰面积	% RSD
1	0.000 ppmC (水)	682	3.11%
2	0.500 ppmC	4967	1.58%
3	1.000 ppmC	9282	0.29%

校准 - 蔗糖 (每个标准重复测试 3 次)

检查标准	平均的实际 TOC 浓度	平均的 TOC 峰面积	% RSD
1	0.448 ppmC	4535	1.39%

系统适应性标准 - 500 ppbC 的 1,4-苯醌 (重复测试 3 次)

样品序列	平均的 TOC 浓度	平均的 TOC 峰面积	% RSD
1	0.584 ppmC	5160	1.12%

分析 WFI 样品 (重复测试 3 次)

表 2 1020 型燃烧法分析仪的测试结果

标准序列	理论浓度	平均的 TOC 峰面积	% RSD
1	0.000 ppmC (水)	625	3.00%
2	0.500 ppmC	2088	6.80%
3	1.000 ppmC	3398	1.10%

校准 - 蔗糖 (每个标准重复测试 3 次)

检查标准	平均的实际 TOC 浓度	平均的 TOC 峰面积	% RSD
1	0.510 ppmC	2064	1.18%

系统适应性标准 - 500 ppbC 的 1,4-苯醌 (重复测试 3 次)

样品序列	平均的 TOC 浓度	平均的 TOC 峰面积	% RSD
1	0.892 ppmC	2486	1.37%

分析 WFI 样品 (重复测试 3 次)

结论

虽然这两台设备都能够胜任标准和样品的分析,但是湿法氧化分析仪在分析标准和样品时表现更好。这能够从分析的重现性和准确度上清楚地看到,尤其是 WFI 样品。

从表中能够看到燃烧法和湿法氧化法 TOC 分析仪的典型响应。对于这种低浓度的样品,燃烧法分析仪被局限于其测量范围的低端。而对于湿法氧化系统,这些样品恰恰符合它的分析范围。



P.O. Box 9010
College Station, Texas 77842-9010
Tel: (979) 690-1711 • FAX: (979) 690-0440 • www.oico.com