

总有机碳 TOC 对比紫外吸收—体积排阻色谱

简介

体积排阻色谱法（SEC，Size Exclusion Chromatography）是将样品分子按照尺寸大小来分开的分析方法。流动相以填充有多孔珠状材料的色谱柱来承载样品分子，样品分子可以在孔和空隙（即填充物周围的空间）之间自由移动¹。小分子在孔空间中停留的时间较长，大分子在孔空间中停留的时间较短，因此能够按照分子的大小将其分开¹。

SEC 系统可以方便地同其它监测方法（如 TOC、吸光度、荧光检测等）搭配使用²⁻⁴，结果数据显示分子量（MW，Molecular Weight）与强度（即 TOC 浓度、吸光度、荧光特征）的详细比较色谱图。结果数据可以用来表征有机物（OM，Organic Matter），并帮助我们深入了解水处理工艺²⁻⁴。

有机物和分子尺寸

在批量水处理工艺中，需要测量 TOC 和吸光度来满足法规要求，但这些技术只能将有机物的复杂性简化成为单一数据点，来代表批量水系统的成分⁵。然而水中的有机物由许多复杂分子的组成，分子大小和分子量都差别很大，从小于 500 道尔顿到大于 2 万道尔顿²⁻⁵。人们按照分子量来分类有机分子，例如最大分子量的分子为生物分子（分子量大于 2 万道尔顿）²，中等分子量的分子为腐殖物分子（分子量为 500 - 3000 道尔顿）⁶。有机分子的大小决定了其某些性质，例如能否反应产生消毒副产物，以及是否易于在水处理过程（即膜过滤、凝聚）中被去除²⁻⁴。

SEC 搭配 TOC 和吸光度检测

在过去的几十年，有机物的 SEC 分析法越来越流行。如今 SEC 分析法已广泛用于研究和工业领域。早期的

SEC 分析法用紫外吸光度作为主要检测方法²⁻⁴。但吸光度仅适用于发色分子，而大量的非发色有机物无法被吸光度检测到，从而导致人们对水质的误判^{3,4}。

近年来，SEC 分析法采用 TOC 作为检测方法。SEC 和 TOC 搭配使用，能够检测出给定样品中的所有有机物^{3,4}。就像批量水分析一样，将 SEC-TOC 数据同 SEC-吸光度数据一起使用，就能得出有机物性质的信息（即有机物中的脂肪族与芳香族的比例）²⁻⁴。

SEC-TOC-吸光度的工业用途

有机物的 SEC 分析提供了有关有机物表征和水处理工艺效果的详细数据。不同的水处理过程会对不同分子量和类型的有机分子产生不同的处理效果^{3,4}，因此上述数据极具实用价值。例如膜过滤只能去除大于特定分子量的有机分子，凝聚能从腐殖质中去除芳香族分子（即发色分子），臭氧氧化能将较大的芳香族分子分解为较小的脂肪族分子。

与批量水分析相比，在监测水处理过程中的有机物变化方面，SEC 分析具有明显优势。有机物表征能够帮助我们预测和确认处理工艺对水中的特定有机物的处理效果，以及哪种处理工艺最有效^{3,4}。后面的“性能数据”部分中的示例显示了用 SEC 分析来表征有机物并跟踪水处理过程中有机物含量变化的能力。

解决方案

Sievers* M9 TOC 分析仪有在线运行模式，可以作为检测器同 HPLC-SEC 系统搭配使用。

优点

- 样品制备和仪器操作便捷

- SEC-TOC 系统可以与其它类型的检测器（如吸光度、荧光特征等）搭配使用，一次运行即可获得多组数据
- 结果数据显示分子量与 TOC 的详细色谱

表 1: 比较 SEC-TOC 分析与批量水-TOC 分析

SEC-TOC 分析与批量水-TOC 分析		
	SEC	批量水
可用于了解和优化水处理工艺	是	是
可按分子量进行样品分类	是	否
可将单个系统同多台检测器搭配使用	是	否
必须符合法规要求	否	是

性能数据

下面是用 HPLC-SEC 来表征有机样品和水处理工艺效果的示例。用 HPLC-SEC 系统搭配吸光度（Agilent 1260 Infinity II 多波长检测器）和 TOC（Sievers M9 TOC 分析仪）来分析样品。本文着重讨论结果数据所显示的几个要点。

水处理工艺的效果

以下是来自水处理厂的示例数据。在示例中，水经过凝聚，然后经过膜过滤。表 2 中显示了同一样品的批量水分析数据。图 1a 和 b 显示了 SEC 分析的色谱数据。

表 2: 水处理工艺效果，批量水 TOC 和紫外吸光度数据

批量水分析		
样品名称	DOC* (ppm)	紫外吸光度 (cm ⁻¹)
处理前	7.41	0.0951
凝聚后	5.87	0.0697
膜过滤后	5.21	0.0723

*DOC —Dissolved Organic Carbon, 溶解有机碳

图 1a: 水处理工艺效果的 SEC-TOC 色谱图

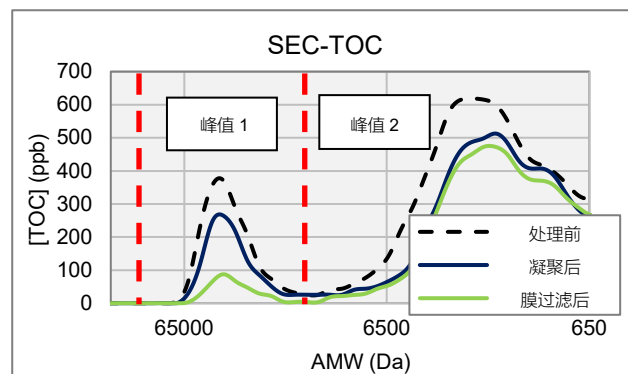


图 1b: 水处理工艺效果的 SEC-UV 色谱图

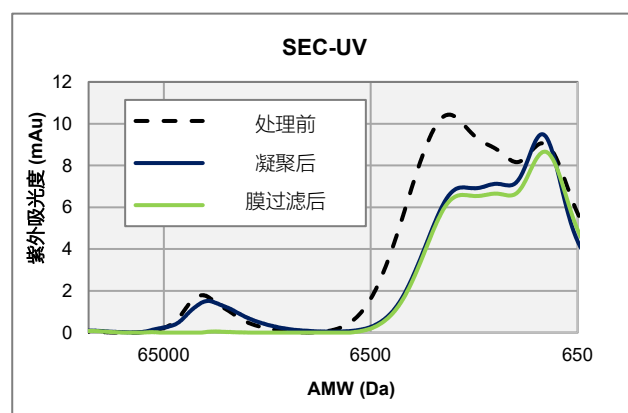


表 3: 臭氧处理批量水 TOC 和紫外吸光度数据

批量水分析		
样品名称	DOC (ppm)	紫外吸光度 (cm ⁻¹)
剂量 0	5.00	0.0982
剂量 1	5.00	0.0270
剂量 2	5.00	0.0109

图 2a: 臭氧处理的 SEC-TOC 色谱图

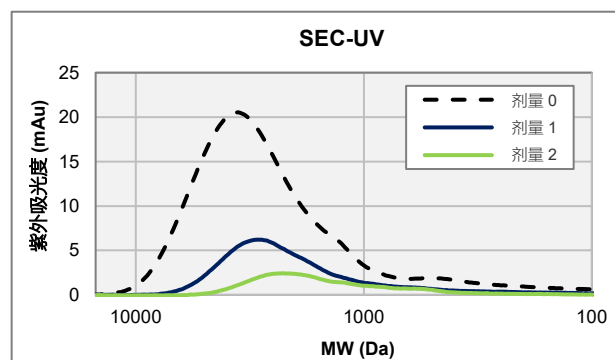
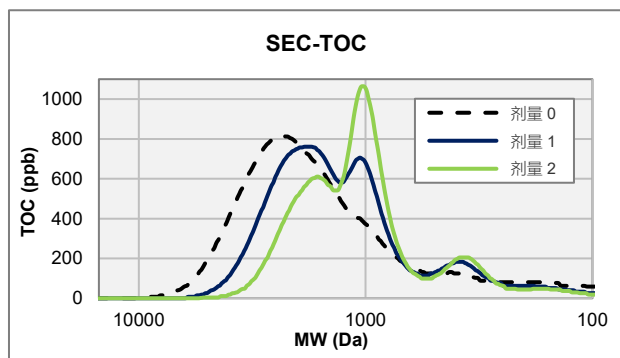


图 2b: 用臭氧处理的 SEC-TOC 色谱



讨论

- SEC-TOC 和 SEC-紫外色谱图看上去不同，这是因为 SEC-TOC 检测所有有机分子中的总碳浓度，而 SEC-UV 只检测吸收光的有机分子（即发色有机物，只占总有机物中的一部分）。
- SEC 色谱图将一维的批量水数据点扩展为分子量与 TOC 或紫外吸光强度的详细显示。我们无法从批量水分析中得到其它具体结论。
- 两个主要的分子量峰值部分（见图 1a 中的“峰值 1”和“峰值 2”）代表有机物。
- 峰值 1 位置的有机物吸光度较弱，基本上属于脂肪族。峰值 2 位置的有机物吸光度较强，基本上属于芳香族。
- 凝聚去除峰值 1 和峰值 2 的有机物。
- 凝聚只去除峰值 2 的发色有机物（即芳香族分子）。
- 膜过滤只去除峰值 1 的有机物，由此可知峰 2 的有机分子小于本研究所采用的膜过滤分子量截止值。

臭氧处理的效果

本文还显示了用臭氧在 2 个剂量下（从“剂量 1”增加到“剂量 2”）处理有机物的示例。我们用前面示例中所描述的 SEC 系统进行分析。表 3、图 2a 和 2b 列出了结果数据。

讨论

- 臭氧处理可以分解高分子量的有机物，产生低分

子量的有机物。

- 随着臭氧用量的增加，产生的处理效果增强。
- 新产生的分子位于约 1000 道尔顿的独特峰值处。
- 臭氧处理破坏发色分子（即芳香族分子）。
- 不产生新的发色分子（即芳香族分子）。
- 新产生的低分子量分子（峰值在约 1000 道尔顿处）是脂肪族分子（不吸收紫外线）。

结论

SEC-TOC 分析对分析有机物非常有用，能够大大扩展从批量水分析中得到的数据。分析结果提供了分子量与 TOC 的详细比较色谱。此分析系统可以方便地与其它类型的检测器（如紫外吸光度检测器）搭配使用，结果数据可用于表征有机物，帮助我们深入了解水处理过程，优化水处理工艺。Sievers M9 TOC 分析仪可以在线模式来进行 SEC 检测，实现更好的水处理工艺表征和控制。

参考文献

1. Striegel, A. M., Yau, W. W., Kirkland, J. J., & Bly, D. D. (2009). Modern size-exclusion liquid chromatography: Practice of gel permeation and gel filtration chromatography. Hoboken, NJ: Wiley.
2. Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J., & Yoon, Y. (2003). Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. Water Research, 37(17), 4295-4303. doi:10.1016/s0043-1354(03)00317-8
3. Her, N., Amy, G., Foss, D., Cho, J., Yoon, Y., & Kosenka, P. (2002). Optimization of Method for Detecting and Characterizing NOM by HPLC-Size Exclusion Chromatography with UV and On-Line DOC Detection. Environmental Science & Technology, 36(5), 1069-1076. doi:10.1021/es015505j
4. Allpike, B. P., Heitz, A., Joll, C. A., Kagi, R. I., Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H., . . . Amy, G. (2005). Size Exclusion Chromatography To Characterize DOC Removal in Drinking Water Treatment. Environmental Science & Technology, 39(7), 2334-2342. doi:10.1021/es0496468
5. Chin, Y., Aiken, G., & O'loughlin, E. (1994). Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances. Environmental Science & Technology, 28(11), 1853-1858. doi:10.1021/es00060a015
6. Perdue, E.M., Ritchie, J. D., (2003). Dissolved Organic Matter in Freshwaters. In H. D. Holland, K. K. Turekian, Treatise of Geochemistry (pp. 273-318). Elsevier Science.
7. Leenheer, J.A. (2009). Systematic Approaches to Comprehensive Analysis of Natural Organic Matter, Annals of Environmental Science, 3, 1-130

