

岛津总有机碳分析仪

TOC-V基本操作



| 仪器配置 | 序列号 | 安装日期 |
|-------|-----|------|
| TOC-V | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |
| | | |

| | 工程师 | 维修或维护内容 | 维修日期 |
|---|-----|---------|------|
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| 4 | | | |
| 5 | | | |
| 6 | | | |
| 7 | | | |
| 8 | | | |

目 录

测量原理

1. TC 测量原理.....1
2. IC 测量原理.....1
3. NPOC 测量原理.....2
4. POC 测量原理.....3
5. TOC 测量原理.....3
6. TN 测量原理.....4

软件基本操作

1. 仪器开机.....5
2. 工作曲线参数设定.....5
3. 样品测量顺序编辑.....11
4. 关机.....16

TOC-V 操作指南

测定原理

水中存在总有机碳和无机碳两种碳。总有机碳称为 Total Organic Carbon (TOC)，与氢或氧等结合构成有机化合物。无机碳称为 Inorganic Carbon (IC 或 TIC)，是碳酸气，碳酸离子、碳酸氢根等无机化合物的构成元素。它们合起来称为总碳 (Total Carbon、TC)，成立 $TC=TOC+IC$ 的关系。

另外一方，关于氮在水中也存在有机和无机氮，它们的总称是总氮 (Total Nitrogen、TN)。以下说明 TOC 和 TN 的测定原理。

TC (总碳) 的测定原理

TOC-V 是使用调节阀和流量控制阀控制在 150mL/min 流量的载气在预先填充氧化催化剂的加热至 680°C 的燃烧管中流通。试样注入燃烧管内时，试样中的 TC 燃烧或分解为二氧化碳。含二氧化碳等燃烧生成物的载气，由燃烧管向除湿器 (电子冷却器) 移动，进行冷却、除湿。然后通过卤素洗涤器到达非散射型红外线气体分析部 (NDIR) 的测量池，检测二氧化碳。NDIR 的检测信号 (模拟信号) 形成峰的形状，此峰的面积在数据处理部进行测定。

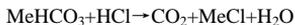
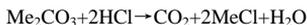
峰面积与试样中的 TC 浓度成比例。因此，如果预先使用标准液求出峰面积的关系式 (校准线式)，就可测定试样中的 TC 浓度。

IC (无机碳) 的测定原理

IC 的测定方法有在进样器的注射器内测定的标准方法和使用选购件 IC 反应器的测定方法两种。无论使用哪种方法，IC 的对象是碳酸根、碳酸氢根和水中溶解的二氧化碳。

IC 是什么?

所谓 TOC 测定的 IC (无机碳)，严格地讲是指水中溶解的二氧化碳和碳酸根。试样中添加少量盐酸，达到 PH3 以下时，按下边的反应，碳酸盐中全部二氧化碳 (CO₂) 游离。



试样中的二氧化碳和溶解的二氧化碳通过不含氮或二氧化碳的空气时，向气体中游离。

使用 IC 反应器的测定方法 (H 型)

TOC-V 的 IC 反应器中的 IC 反应液 (IC 反应液为酸性液), 载气形成小气泡通过。向这 IC 反应器内注入试样时, 只有试样中的 IC 变换成二氧化碳, 使用 NDIR 进行检测。以下, 与 TC 同样, 测定试样中的 IC 浓度。

注射器内测定的方法 (N 型)

在注射器内试样添加盐酸形成酸性 (pH3 以下), 载气通过时, 只有试样中的 IC 变换成二氧化碳, 使用 NDIR 进行检测。以下, 与 TC 同样测定试样中的 IC 浓度。

NPOC (不挥发性有机碳) 的测定原理

试样中加酸成为酸性 (PH3 以下, PH2~3 适宜) 后通喷射气体。试样中的 IC 成为二氧化碳, 从试样中除去。像这样采用测定经除去 IC 处理后的试样的求 TOC 的方法, 它的测定值一般也称为 TOC。但是, 在 TOC-V 上, 为了与采用 TC 和 IC 差求出的 TOC 相区别, 称为 NPOC。NPOC 是 Non-Purgeable Organic Carbon 的简称, 是不挥发性有机碳。

这种方法与采用 TOC 测定的世界公认试验法 (JIS 或 ASTM、EPA、EN) 等中记载的氧化法、通气处理法 (IC 除去法) 的 TOC 测定法相同。试样中存在挥发性有机物时, 由于在通气处理中有可能从试样中消失, 因此这种方式测定的 TOC 可称为 NPOC。但是, 在对水溶解度大的挥发性有机物时, 通气处理中挥发量有限。一般的自然环境水和公用水、纯水等由于含的挥发性有机物少, NPOC 可认作 TOC。

表 6.1: 通气处理 (氮气) 的挥发性有机物的残留率 118℃

| 有机物 | 通气处理前浓度 (ppm) | 通气处理后浓度 (ppm) | 残留率 (%) |
|------|---------------|---------------|---------|
| 甲醇 | 117.5 | 116 | 98.6 |
| 乙醇 | 106.5 | 105 | 98.5 |
| 异丙醇 | 129 | 127 | 98.5 |
| n-丁醇 | 117 | 115 | 98.3 |
| 丙酮 | 106 | 101 | 95.3 |
| 乙醛 | 130 | 117 | 90.0 |
| 醋酸乙酯 | 102 | 88 | 86.3 |
| 酷氨酸 | 117 | 116.5 | 99.5 |
| 苯 | 85 | 2.5 | 2.9 |
| 环己烷 | 79 | 2 | 2.5 |

POC（挥发性有机碳）的测定原理

在 NPOC 测定时,通气处理中与喷射气一起逸散从试样中消失的有机物中的 TOC 是 POC 测定。然而 NPOC+POC 是原来的 TOC。

POC 测定进行如下:

进行试样通气处理的喷射气,通过 CO₂ 吸收器除去从试样的 IC 中产生的二氧化碳。然后,在燃烧管中 POC 燃烧氧化形成二氧化碳,使用 NDIR 进行检测。

通气处理中是否与喷射气一起逸散,逸散程度多大,取决于有机成分的种类和浓度,当然,根据处理时的温度和与喷射气的气液接触的效率而变化。本仪器的 POC 完全是用于 NPOC 测定的通气处理中逸散的 POC 的测定。

是否挥发不完全取决于该成分的沸点。乙醇、甲醇等水溶解度大的挥发性有机物由于在通气处理中挥发量不太大,几乎不产生峰。(参照 NPOC 测定原理)但是,二甲甲烷和三氯甲烷等水溶解度小的有机物,POC 测定时产生尖锐而且大的峰。另外,丙酮、和甲基异丁基酮等产生非常宽的峰或长时间的拖尾,也有在规定时间内峰不结束的物质。

其次,本仪器为除去在试样吹气时与 POC 成分一起产生的碳酸气,连接填充氢氧化锂的 CO₂ 吸收器。因此,在容易被 CO₂ 吸收器捕集的 POC 成分(酯等)上显示低值。从而,使用本仪器所得的测定结果,作为挥发性有机碳不是绝对的,请看成是本仪器的使用条件下的测定结果。而且,POC 没有明确所指。

TOC（总有机碳）的测定原理

TOC-V 采用的 TOC 测定法有下列 3 种。

- 由 TC 和 IC 的差求出的 TOC (=TC-IC 法)
- 采用酸性化通气处理法测出的 TOC (=NPOC 法)
- NPOC 上加 POC 的 TOC (=POC+NPOC 法)

TC-IC 法

由 TC 和 IC 的差求出 TOC 方法。但是,一般都采用测定简便而且时间也短的 NPOC 法。特别是与 TOC 相比 IC 多的试样(IC 几乎占 TC 全部的试样),用差求出的 TOC (TC 比 IC 小的值)。包含有 TC 测定的误差和 IC 测定的误差。由于 TOC 测定的误差大,最好使用 NPOC 法。

另外，使用 TOC/TN 催化剂、TOC 测定用高灵敏度催化剂时，由于在使用 TOC/TN 催化剂时含 IC 超过 10ppm，而使用 TOC 测定用高灵敏度催化剂时含 IC 超过 5ppm 的试样进行 TC 测定时检出率有下降的倾向，因此最好使用 NPOC 法。

NPOC 法

最一般的 TOC 测定方法。但是，在 NPOC 测定的通气处理中试样起泡，试样的一部分成为泡有从注射器向外流出倾向的试样时，由于 TOC 成分在泡的部分浓缩，留在注射器内的试样中的 TOC 有下降的倾向，因此，请使用 TC-IC 法。

POC+NPOC 法

在试样中 POC 达到不可忽视的程度时使用本方法。

TN（总氮）的测定原理

与 TC 测定同样，试样注入燃烧管（炉温 720℃）中时，试样中的 TN 分解成为一氧化氮。不过，这时的氮气还不是一氧化氮。这含有一氧化氮的载气在除湿器（电子冷却器）中冷却、除湿后进入化学发光式气体分析部，在这里检测一氧化氮。化学发光式分析部的检测信号变成峰形状，以下可与 TC 一样，测定试样中的 TN 浓度。

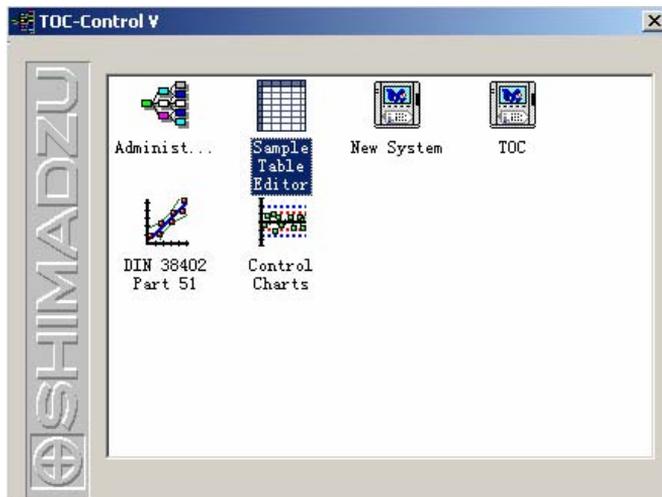
TN 的检出率

在 TN 测定中，试样中氮的存在状态对 TN 的检出率有很大影响。一般硝酸氮、亚硝酸氮、氨氮和有机氮的大部分呈现高检出率。但是，有机氮的一部分，例如，胍类、吡啶啉类、叠氮化合物等按浓度有的也已达 60~10% 的检出率。

软件基本操作

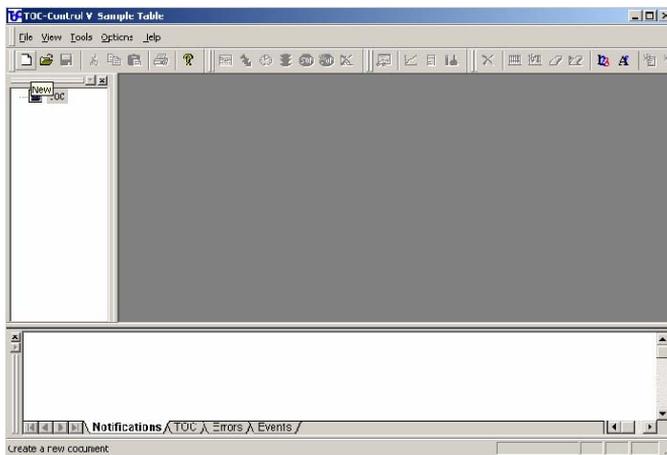
1. 开机

将气瓶打开，压力设置在 300~600kPa，打开主机电源，并启动 PC，进入 TOC-Control V 软件，点击 Sample Table Editor 进入测量画面

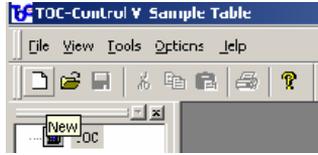


2. 测量参数设定

1. TC 工作曲线的制作



(1) 在测量画面点击，



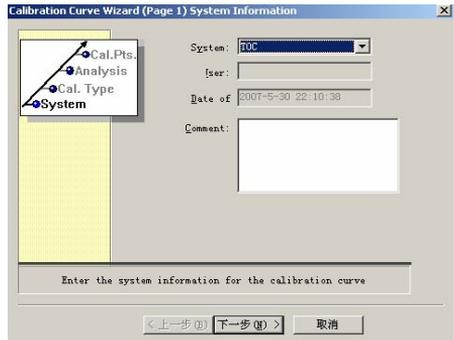
进行参数编辑。

(2) 点击 Calibration Curve 如图
置。

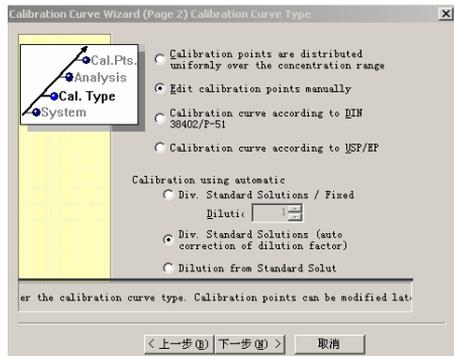


进行工作曲线的条件设置。

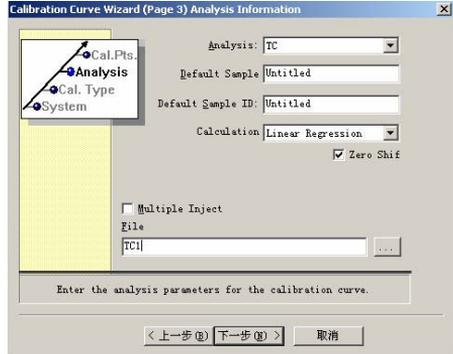
(3) 选择测量系统，点击下一步



(4) 选择编辑参数的方式，点击下一步



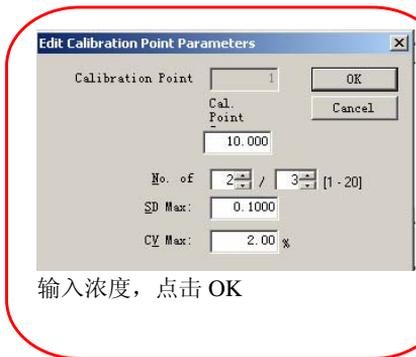
(5) 选择测量 TC，并起文件名如 TC1，
 点击下一步



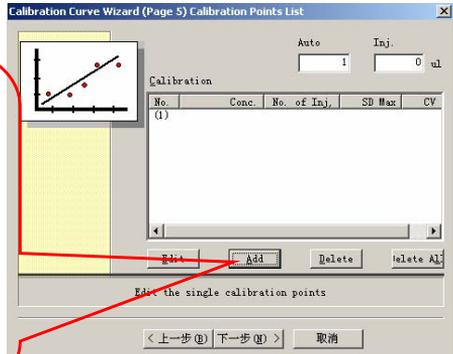
(6) 选择测量单位，测量次数，误差范围，
 点击下一步



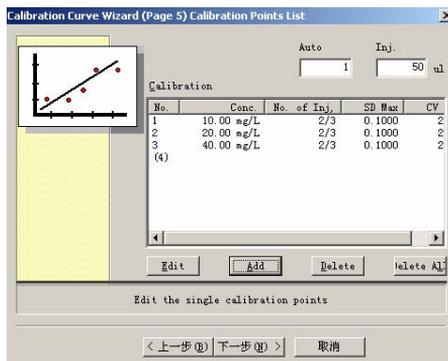
(7) 点击 Add，加入标准样品的浓度



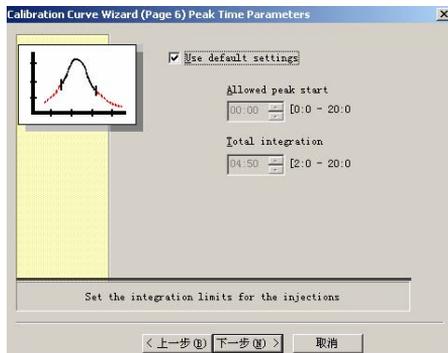
输入浓度，点击 OK



(8) 重复(7)直到全部标准样品浓度输入完毕，点击下一步

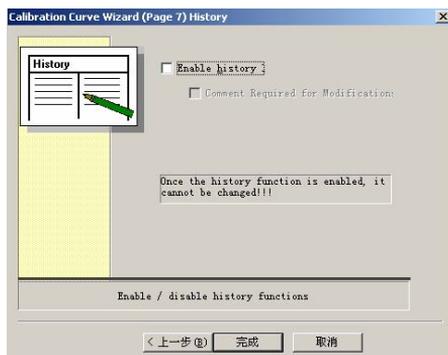


(9) 点击下一步



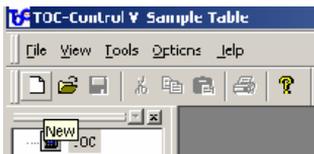
(10) 点击完成

经过以上步骤,TC 的工作曲线条件设置完毕。



2. IC 工作曲线的制作

(1) 在测量画面再次点击,



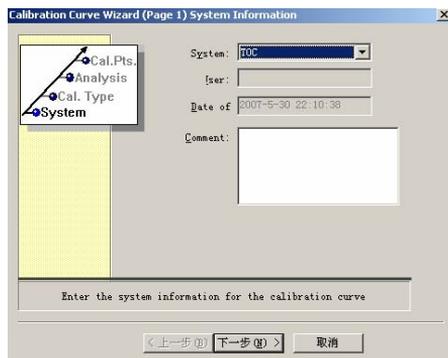
进行参数编辑。

(2) 点击 Calibration Curve 如图设置。



进行工作曲线的条件

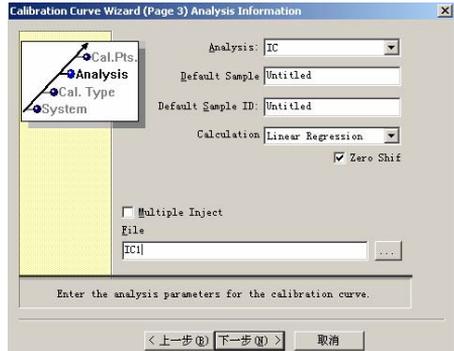
(3) 选择测量系统, 点击下一步



(4) 选择编辑参数的方式，点击下一步



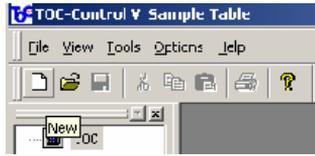
(5) 选择测量 IC，并起文件名如 IC1，点击下一步



(6) 重复 TC 设置步骤 (6) -- (11) 设定 IC 工作曲线的条件

3. 样品测量顺序编辑

(1) 在测量画面点击,



进行参数编辑

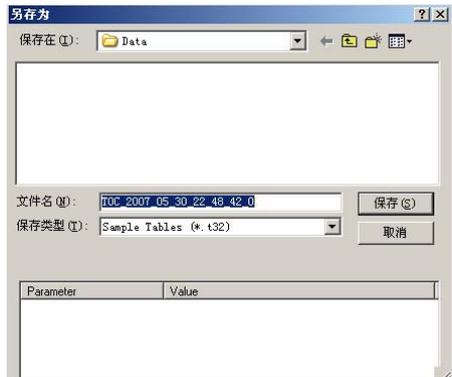
(2) 选择 Sample Run 点击 OK



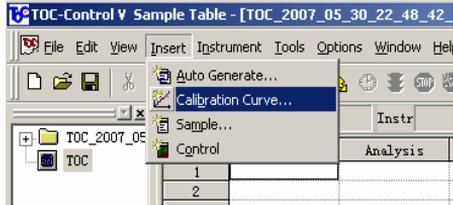
(3) 选择测量系统, 点击确定



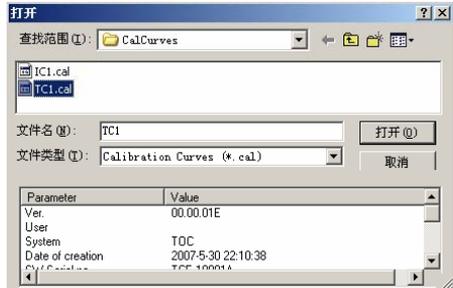
(4) 起文件名, 点击保存。(默认的文件名为编辑参数的日期、时间)



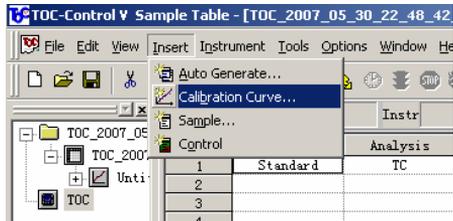
- (5) 在编辑画面点击 Insert，选择 Calibration Curve...



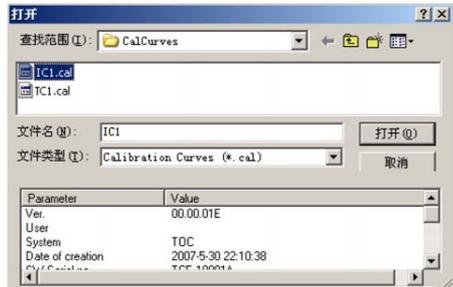
- (6) 选择 TC 工作曲线的文件名 (如 TC1)，点击打开，将 TC 工作曲线插入测量表格。



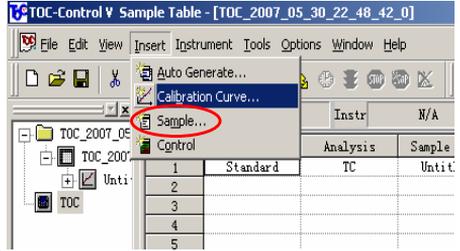
- (7) 在编辑画面点击 Insert，选择 Calibration Curve...



- (8) 选择 IC 工作曲线的文件名 (如 IC1)，点击打开，将 IC 工作曲线插入测量表格。



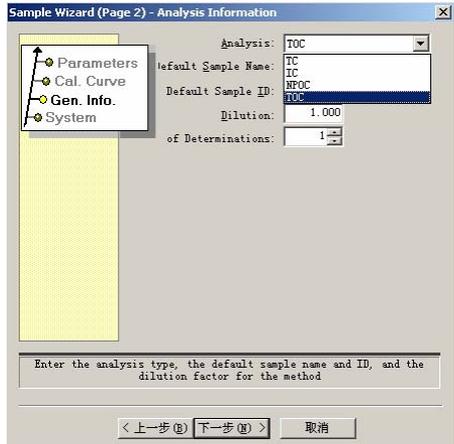
(9) 在编辑画面点击 Insert, 选择 Sample



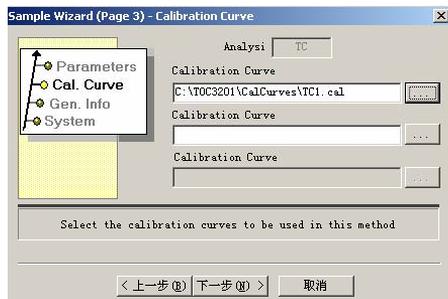
(10) 选择手动编辑参数, 点击下一步



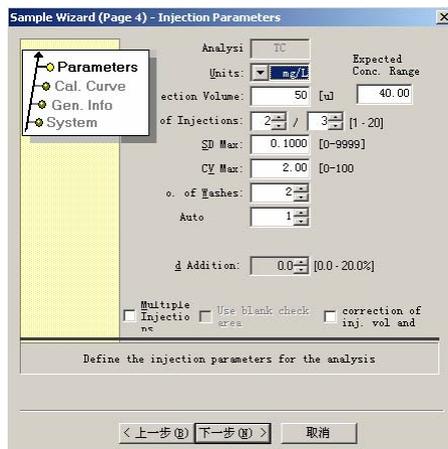
(11) 选择欲分析样品的成分, 如 TOC, 点击下一步



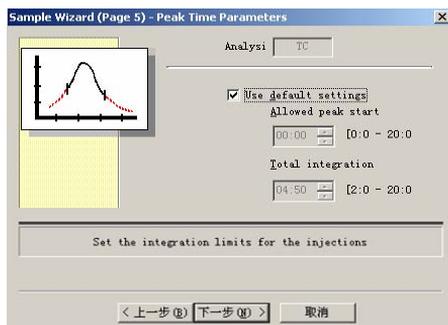
(12) 选择 TC 工作曲线, 如 TC1, 点击
下一步



(13) 设定未知样品的单位, 测量次数等,
点击下一步



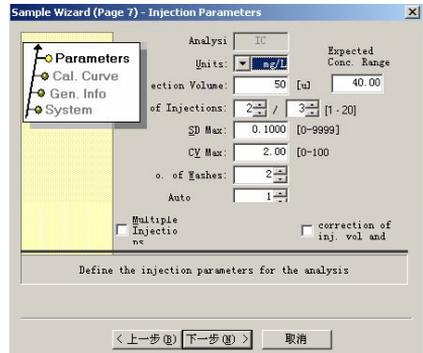
(14) 点击下一步



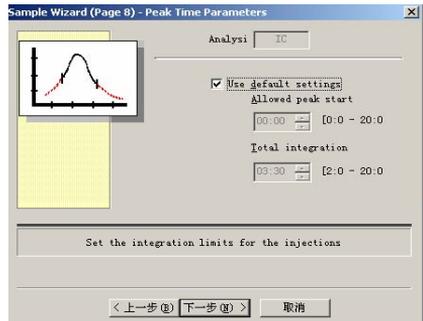
(15) 选择 IC 工作曲线，如 IC1，点击下一步



(16) 设定未知样品的单位，测量次数等，点击下一步



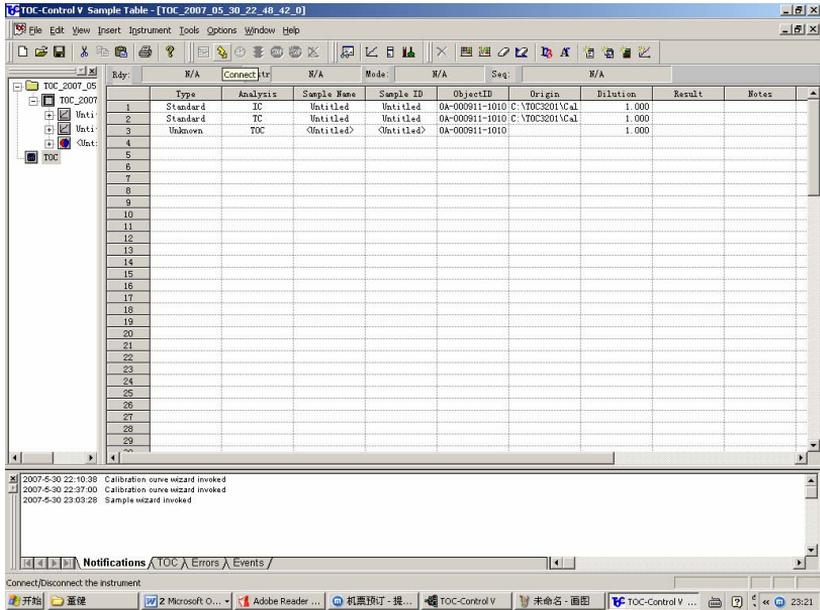
(17) 点击下一步



(18) 点击完成



(19) 重复 (9) -- (18) 编辑所有的未知样品



(19) 点击 Connect，建立主机和 PC 的通讯

(20) 点击 Instrument 下的 Background Monitor...等仪器温度基线稳定后（大约 30 分钟），点击 START，既可开始测量样品。

3. 关机

点击 Instrument 下的 standby...，仪器将进入关机程序，这时可关闭钢瓶、PC 机，待 30 分钟后，仪器将自动关机。



ISO 9001:2008 U006611Q0476R1M

分析仪器的售后技术服务管理体系
通过了ISO9001:2008标准认证

岛津企业管理(中国)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京分公司

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F
电话: (010)8525-2324/2373/2374

上海分公司

上海市淮海西路570号红坊E楼
电话: (021)2201-3601/3602/3603

沈阳分公司

沈阳市和平区南京北街161号嘉润·东方香榭里大厦C座14层
电话: (024)2383-2209

四川分公司

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼B座12层
电话: (028)8619-8421/8422/8423

武汉分公司

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦I座41层4116室
电话: (027)8555-7910

重庆分公司

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702室
电话: (023)6380-6057

深圳分公司

深圳市福田区福华一路98号卓越大厦15楼1号
电话: (0755)8330-5967

用户服务热线电话: 800-810-0439

广州分公司

广州市流花路109号之9达宝广场703-706室
电话: (020)8710-8631

西安分公司

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座
电话: (029)8838-6127

乌鲁木齐分公司

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座
电话: (0991)230-6272

昆明分公司

昆明市青年路432号天恒大酒店908室
电话: (0871)315-2987

南京分公司

南京市中山南路49号商茂世纪广场23层A1座
电话: (025)8689-2490

河南分公司

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
电话: (0371)8663-2981/2983

400-650-0439 (手机用户)