

# 测量水中的 TOC 总有机碳

有机碳化合物种类繁多，由于碳有形成长链分子的能力，有机化合物的种类几乎是无限的。气相色谱仪(GC) 或高效液相色谱仪(HPLC)可以用来定量分析特定的有机化合物，当然前提是要知道分析什么物质。

测量总有机碳(TOC)并不分析某种特定的有机化合物，实际测量的样品中往往非常复杂，含有多种混合的有机物质，总有机碳(TOC)表征的就是所有这类物质的总和。测量 TOC 的原因不外乎过程控制或法规限制，以下是一些常见的 TOC 测量应用：

- ❖ **自来水厂：**有机碳与消毒剂例如氯或臭氧形成消毒副产物(DBP)，有可能有致癌性。在消毒前减少有机碳含量可以大大降低消毒副产物(DBP)对公众健康的危害。
- ❖ **市政污水处理厂：**监测进水的 TOC 含量测量，有助于指导工艺控制，提高处理效率。出水的 TOC 含量需要达到相应标准才能排放到地表水系中。
- ❖ **工业污水处理：**监测出水的 TOC 含量，确保达标排放。
- ❖ **发电厂：**过程水中的 TOC 含量测量和控制，有助于减少腐蚀性成分对昂贵设备的损害。
- ❖ **制药厂：**监测并控制水中的 TOC 含量，阻止有害细菌的生长。
- ❖ **半导体厂：**芯片生产需要超纯水，集成度越高的芯片，对水的纯度要求越高，也需要监测其中的 TOC 含量。

## TOC 的相关概念

无机碳只与氧原子结合，例如二氧化碳，碳酸氢盐或碳酸盐。有机碳可以与不同的原子结合，例如氢原子，氮原子或其它碳原子。下面是关于有机碳的常用概念：

**TC: 总碳**

**TOC: 总有机碳**

**TIC: 总无机碳**

**DOC: 总溶解有机碳**

**POC: 可清除有机碳**（也叫 VOC 挥发性有机碳）

**NPOC: 不可清除有机碳**

总有机碳可以用总碳减去总无机碳来计算，写成公式如下：

$$TC - TIC = TOC$$

## TOC 测量方法

总有机碳的测量，主要有两类方法。一是直接测量法，即对待测样品中的有机碳进行氧化，测量产生的二氧化碳量，确定有机碳含量。二是间接测量法，例如测量有机碳对紫外光的吸收，根据吸收光谱，计算有机碳含量。

常见的氧化方法包括化学氧化剂法（例如过氧化氢）；燃烧法（通常有辅助催化剂）；加热；电离辐射（例如紫外光照射）等，或者这些方法的组合。对于二氧化碳的测量，常用的方法是电导率测量法和非发散红外(NDIR)测量法。电导率测量法是基于二氧化碳的增加可以增加碳酸根和碳酸氢根，导致电导率变化。非发散红外方法是测量特定频率的红外光对二氧化碳的吸收。

总体而言，成分复杂的高浓度有机废水，或工业废水宜用氧化法，特别是燃烧法近年来呈现流行趋势。但氧化法设备复杂昂贵，需要试剂或大量运营维护。

对于饮用水来说，总有机碳主要来源于不挥发的腐殖酸等大分子有机物；半导体、制药和电力等超纯水应用也基本不存在挥发性有机物。市政污水出水和地表水，成分不那么复杂。这些应用适合紫外光吸收法，可以做到实时在线维护量低，无试剂。

### 原位法在线紫外-可见光连续光谱分析仪



在线连续光谱分析仪无需采样和预处理，可以用同一原理同时测量 COD、BOD、TOC 和 DOC（溶解有机物）等参数。即使在悬浮物浓度很高，达到数克每升（g/L）的含量的情况下，也可以通过独特的悬浮物/浊度光谱补偿算法，准确测量所需的参数，其测量精度通常高于柜式在线分析仪的测量。

采用连续光谱测量方法的优势是直接观测相关的有机物吸收谱线，对于 TOC/DOC，这种方法测量的数据离散性较低，而传统实验室化学测量方法对于 TOC/DOC 的测量数据始终没有很大把握（尤其是低量程情况下），因此采用 UV/VIS（紫外-可见光）连续光谱法可以得到更小的测量下限，更高的测量精度。

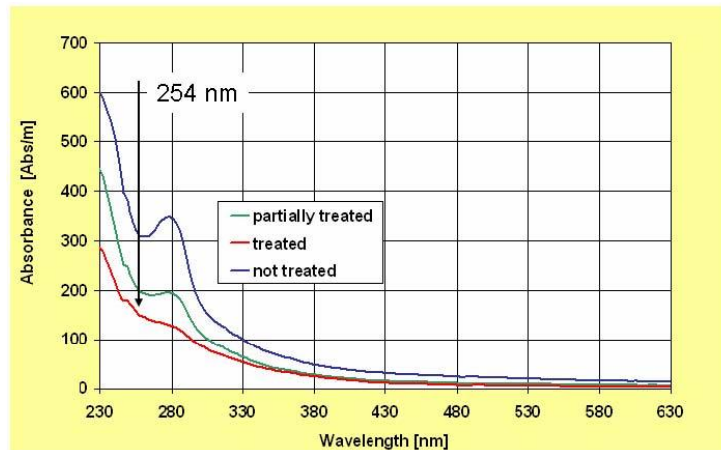


图1：典型UV/VIS连续光谱，有机物的最大吸收并不都在254 nm

UV254 (254 nm吸收光谱)是长时间以来公认的有机碳指标参数，通常用于饮用水（标准DIN38404）。这个波长的选择更多的是基于历史应用习惯而非分析过程需要，很多情况下，有机物会在其它波长产生最强的吸收峰值，图1所示的是造纸污水处理厂进水连续光谱，有机物吸收峰在280nm，代表了可以降解的有机物。由于生物降解作用，我们看到了有机物从原水（蓝色）到中间处理（绿色）再到最终排放（红色）被成功地降解。此类应用情况下，单独测量UV254无法准确得到所需的有机物参数，因为在254nm处的吸收与有机物含量相关性不足，红绿蓝三条线的变化更多的是由于悬浮物浓度/浊度变化引起的。进一步讲，DOC（溶解有机物）的测量必须在悬浮物浓度/浊度全光谱补偿之后进行，传统的双波长紫外法（除254nm外，在可见光区域选择一个波长的吸收用于浊度补偿）无法准确测量复杂水体的水质参数，因为可见光区域单一波长的吸收很难具有全面的代表性，悬浮物浓度/浊度容易受颗粒物性质和颜色变化影响。

SA-9连续光谱探头采用了标准化的光谱算法，引入整个吸收谱线测量TOC和DOC等有机物水质参数（对于UV/Vis紫外到可见光探头是200-750nm；对于紫外UV探头是200-400nm），更为独特是采用悬浮物浓度/浊度全光谱补偿法，使测量完全不需要进行水样预处理。

经过现场验证的出厂标定数据，以及测量每个参数时都考虑多个波长（连续光谱），大大提高了测量可靠性与准确度。利用连续吸收光谱特性和先进的算法，可以区分不同种类的有机碳物质，建立特定光谱区域与生物降解性或者特定有机物的关系。这种关系可以用来优化减少有机物的处理工艺，例如污水处理厂的生物处理过程。

对于TOC/DOC等常规水质参数的测量，连续光谱分析原理是一种很先进的测量方法，直接测量无试剂，目前已经有不少关于这种测量方法的科学论文而且被许多用户采用。这种测量是基于不同有机物或有机物群与吸收光谱的相关性，在相应的光谱区域确定后，多个波长的组合被用于计算所测参数的浓度值，这是因为对于感兴趣的有机物分子来说，只有特定的部分吸收光，需要找出吸收光与不吸收光的有机物部分之间的关系，这就需要做一些参比测量来确认测量结果，这点与传统UV紫外测量方法不同。

Delta-Phase公司光谱探头为标准化应用内置了出厂预标定数据库，这意味着对于常规测量通常不需要初始标定，但是公司推荐条件允许的情况下进行现场标定以得到更好的测量精

度。

使用连续光谱测量方法主要有两大好处：首先是得益于独特的悬浮物浓度/浊度全光谱补偿，测量溶解有机物DOC的性能远远高于传统测量方法，无论是柜式化学法还是双波长UV法。图2是SA-9光谱探头测量与柜式化学法测量仪的比较，后者需要先通过机械预处理装置过滤掉悬浮颗粒，但在连续在线运行的情况下，维护量与运行费用是惊人的。

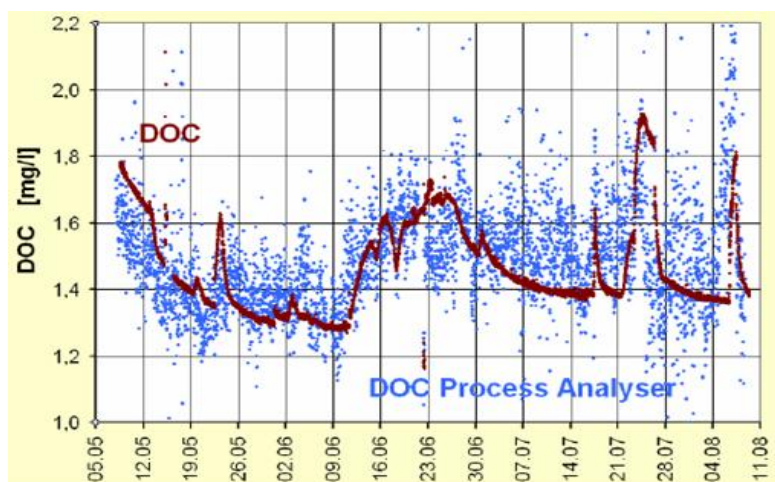


图2：在线DOC测量比较——连续光谱分析仪（褐色）对柜式分析仪（蓝色）

其次，由于测量系统是纯粹的光学分析仪，只需要干净的压缩空气作为吹扫附件，无需分析小屋、采样与预处理装置、化学药剂等等，使启动和运行费用都大大降低。正常的维护周期是6个月，也优于传统分析仪。