

陕西省地方计量技术规范
《微量总有机碳分析仪校准规范》
编写说明

规范起草组

2018年12月10日

陕西省地方计量技术规范《微量总有机碳分析仪校准规范》

编写说明

一、任务来源

根据《陕西省质量技术监督局关于同意制定微量进样器等地方计量检定规程/校准规范的批复》（陕质量函〔2018〕28号）文件要求，由陕西省计量科学研究院作为主要起草单位、西安热工研究院有限公司作为参加起草单位制定陕西省地方计量技术规范《微量总有机碳分析仪校准规范》。

二、制修订标准的时间

2018.5.30 至 2018.12.31。

三、目的意义

水汽中有机物对设备的安全运行构成威胁。水汽中的有机物分解会产生无机酸腐蚀设备的水汽系统；有机物在高温氧化条件下会分解为二氧化碳和有机酸，如果没有得到及时有效的中和，也会引起设备腐蚀。

因此有机物是电厂化学和制药领域大型设备日常监督的重要工作。国外很多电力机构制定了火电厂水汽中有机物标准，如美国 EPRI、德国 VGB、各汽轮机制造厂及很多电力公司。EPRI 在 1999 年 10 月份再版的补给水处理导则中，将火电机组补给水的 TOC 定为 300 $\mu\text{g/L}$ 。VGB 在 1999 年举行的会议中，建议除盐补给水中的 TOC 不得超过 200 $\mu\text{g/L}$ 。我国 2016 年颁布的 GB/T 12145《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量》标准中对锅炉给水中 TOC 含量做了明确规定。随着 GB/T 12145 的推广和实施，TOC 已经成为超临界、超超临界电厂水汽系统需要监督的重要指标。

目前虽然各种标准中对给水中有机物含量做了明确规定，但由于缺乏相应的检测方法，所有用户只能根据仪器厂家提供的方法进行测量。由于每个单位使用的仪器不同导致测量方法不同、结果也无法保持一致，因此制定《微量总有机碳分析仪校准规范》对统一量值，为生产部门提供技术支持和依据有着重要的意义。

四、国内外总有机碳分析仪的研究现状

首先，根据标准的制修订程序，查阅了国内外的有关文献资料及标准，其中

有美国材料试验方法(ASTM)、ISO 标准及国内有关标准,对这些标准的内容进行了汇总、分析和比较（见表 1）

表 1：查阅标准的资料汇总

资料来源	测定方法要点
ISO 8245-1999 水质--总有机碳 (TOC) 和溶解性有机碳(DOC)测定指南	标准中规定采用特定方法（提及高温氧化、高温氧化辅助氧化剂及紫外氧化法）氧化水中的有机物，使用检测器（提及非色散红外检测法、电导法、膜法等方法）测量产生的二氧化碳含量。其测量原理是水中的总碳通过氧化后全部转换为二氧化碳，通过测量二氧化碳测出总碳含量；通过酸化、脱气或分离测量的方法测量水中的无机碳含量，总碳含量减无机碳含量即为总有机碳含量。标准规定的测量范围为 0.3mg/L-1000 mg/L。
GB/T11446.8-1997 电子级水中总有机碳的测试方法	标准中采用磷酸调节水样 pH 小于 2，通过氧化器进行氧化后，水中的有机物被氧化为二氧化碳，用红外线分析仪检测产生的二氧化碳含量，从而计算出水中总有机碳含量。标准中未规定检测范围，但针对 100μg/L 的样品进行了精密度试验，相对标准偏差小于 10%，100μg/L 标样回收率在 80%-12%。
HJ 501-2009 水质总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法	标准中采用高温氧化非色散红外检测法测量水中 TOC 含量，选择邻苯二甲酸氢钾作为标准物质。其测量原理是水总的有机物在高温下被氧化为二氧化碳，使用非色散红外检测器检测产生的二氧化碳含量，从而计算出水中总有机碳含量。标准规定的最低检测限为 0.5mg/L，主要在环境检测中用来测量各种水质中的总有机碳。
ASTM D5997-1996(2009) 用紫外线、过硫酸盐氧化和膜电导率检测法在线监测水中总碳、无机碳的试验方法	该方法主要是针对美国 GE 公司的专利产品而制定的分析方法（发明专利在 TOC 仪中使用特殊选择性透过膜，只允许二氧化碳透过）。标准的主要原理是使用紫外过硫酸盐氧化法测量水中总有机碳，水中总有机碳经氧化后生成二氧化碳，其通过特殊的选择性膜进入到去离子水中，通过测量去离子水电导率的变化就可计算出生成的二氧化碳，从而计算出水中的总有机碳。标准规定的检测限为 0.5mg/L-30 mg/L。其测量仪器具有局限性、测量范围也不适用于电厂，所以未采用此方法。

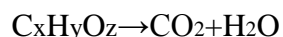
上述方法中检测下限最低到 0.3mg/L，而对于电厂水汽系统微量有机物测量

和制药领域水系统微量有机物的测量并不适用。本方法参考国内外相关标准和有关文献资料,结合现阶段微量总有机碳检测技术发展的现状和特点建立本校准方法。

五、国内外总有机碳的测量原理及技术指标

5.1 微量总有机物的测定原理

水中的有机物在通过氧化器后发生如下反应:



有机物氧化后产生的二氧化碳与水中总有机碳含量成正比关系,通过测定氧化器进出口二氧化碳值的变化就可计算出有机物中的碳含量。

5.2 测量的标准物质

目前使用较多的 TOC 测定仪都是一些进口仪器,仪器中往往都自带标准物质,如梅特勒公司和美国 GE 公司都有使用蔗糖配制的 TOC 标准液,在 HJ 501-2009 中使用的 TOC 标准物质是邻苯二甲酸氢钾,主要用于监测环境污水样品。由于水汽系统、电子及医药用水中有机物基本为非电离性有机物(氢电导率小于 0.15 μ S/cm),使用蔗糖比邻苯二甲酸氢钾做为有机物测量的标准物质更能代表实际运行工况,且蔗糖主要由碳氢氧组成,测量的 TOC 数值相同。

5.3 技术指标

国内外不同厂家微量总有机碳分析仪(电导、或膜电导法)性能指标比较

序号	方法	型号	生产厂	应用	量程	准确度	重复性	零点漂移
1	直接电导法	TC-1500/1700	上海元析仪器有限公司	实验室/在线	(1~1500) μ g/L	仪器示值误差: $\pm 10\%$	不大于 5%	5%/30min
2	直接电导法	6000TOC	METTLER TOLEDO	实验室/在线	(0.05~2000) μ g/L	仪器示值误差: $\pm 2\%$	不大于 1%	/
3	膜电导法	9000Series	GE	实验室/在线	(0.03~50000) μ g/L	仪器示值误差: $\pm 2\%$ 或 0.5ppb	不大于 1%	/
4	直接电导法	HTY-DI1500	杭州泰林生物技术有限公司	实验室/在线	(0~1500) μ g/L	仪器示值误差: $\pm 5\%$	不大于 3%	/
5	直接电导法	TPRI-TW	西安热工院有限公司	实验室/在线	(0~1000) μ g/L	仪器示值误差: $\pm 10\%$	不大于 5%	/
6	NDIR	TOC-4200	日本岛津公司	实验室/在线	(0~20000)mg/L	/	/	/

7	NDIR	3100TOC	德国耶拿公司	实验室/ 在线	(0~60000) mg/L	/	不大于 2%	/
8	NDIR	1030W	美国 OI 公司	实验室/ 在线	(2~30000) mg/L	/	/	/
9	NDIR	B3500	美国 HACH 公司	实验室/ 在线	(0~5000) mg/L	/	不大于 2%或 10 μ g/L	/
10	NDIR	Vario TOC cube	德国 elementar	实验室/ 在线	(0~60000) mg/L	/	不大于 1%	/

上述 10 个不同厂家的设备均为最新型号，由统计表可以看出：

(1)、不同厂家的设计原理和方法不尽相同，且国外品牌占大多数，国内仅有 3 家生产 TOC 分析仪。

(2)、不同厂家品牌不同型号仪器测量范围不相同，而且利用膜电导法的测量下限更低，但测量范围较窄，基本在 (0~1000) μ g/L。

(3)、利用燃烧 NDIR 法测量的设备测量范围很宽，能够测量 (mg/L) 的浓度，但是对于浓度较低的 TOC 就无法检测到，这也是 NDIR 法的缺点。

(4)、仪器大多数出厂均未标有零点漂移技术指标，考虑到仪器电器漂移和化学漂移，需要根据经验估计指标，并通过实验加以验证。

(5)、本校准方法主要针对直接电导法和膜电导法的微量总有机碳分析仪进行试验。

六、制定规范主要的参考资料和依据

制定本规范方法和技术指标的主要依据有：

JJF 1071-2010 国家计量校准规范编写规则

JJF 1001-2011 通用计量术语及定义

GB/T 6682-2008 分析实验室用水规格和试验方法

DL/T 1358 火力发电厂水汽分析方法 总有机碳的测定

JJG 821 总有机碳分析仪检定规程

不确定度评定的主要依据有：

JJF 1059.1-2012 《测量不确定度评定与表示》

七、规范的主要内容

本规范为了使微量总有机碳分析仪对社会出具准确、可靠、有效的数据，满

足各行业领域的检测需求并对仪器的计量性能进行较为全面的评价,规范起草小组对仪器的校准项目、校准方法、校准条件、校准用标准物质和设备、校准结果表达及主要性能的技术指标进行了统一、合理、符合实际的规定。主要校准项目和性能指标如下:

主要有以下几项: 仪器零点漂移、示值误差、测量重复性。

7.1 零点漂移

零点漂移是衡量微量总有机碳分析仪电器漂移和化学漂移的重要计量性能指标,是测量结果准确性的重要影响因素。本规范规定 30min 的最大漂移为 $\pm 5 \mu\text{g/L}$,该指标用绝对浓度表示,不受校准量程影响,且不大于最小量程(1000 $\mu\text{g/L}$)的 1%,科学合理。零点漂移的具体校准方法可参见本规范(征求意见稿)。

7.2 示值误差

示值误差是微量总有机碳分析仪的重要技术指标之一,以测量点的相对误差表示:不大于 $\pm 10\%$ 。该指标与目前市场上大部分仪器的误差一致,根据起草小组统计的近 2 年约 50 台仪器的实验记录结果,98%仪器校准结果在此要指标求以内。示值误差校准方法可参见本规范(征求意见稿)。

7.3 测量重复性

测量重复性是保证微量总有机碳分析仪测量结果准确可靠的主要计量性能。在本规范中选用校准量程 40%浓度点对仪器进行校准,具体过程可参见本规范(征求意见稿)。测量重复性指标规定为 $\leq 5\%$,主要参考目前市场上大部分仪器的标称指标。根据起草小组统计的近 2 年约 50 台仪器的实验记录结果,98%仪器校准结果在此要指标求以内。

八、总结

在本规范的制定过程中,我们以国内外资料及相关标准、大量实验数据为技术依据,本着科学合理、易于操作的原则,并结合陕西省化学计量技术委员会专家的意见和建议,严格依照《JJF 1071 国家计量校准规范编写规则》编写,制定了微量总有机碳分析仪校准规范。