

**เทคนิคการตรวจวัด
สารอินทรีย์คาร์บอน (ในน้ำ)
(Total Organic Carbon Analysis)**

What TOC?

Total Organic Carbon (TOC)

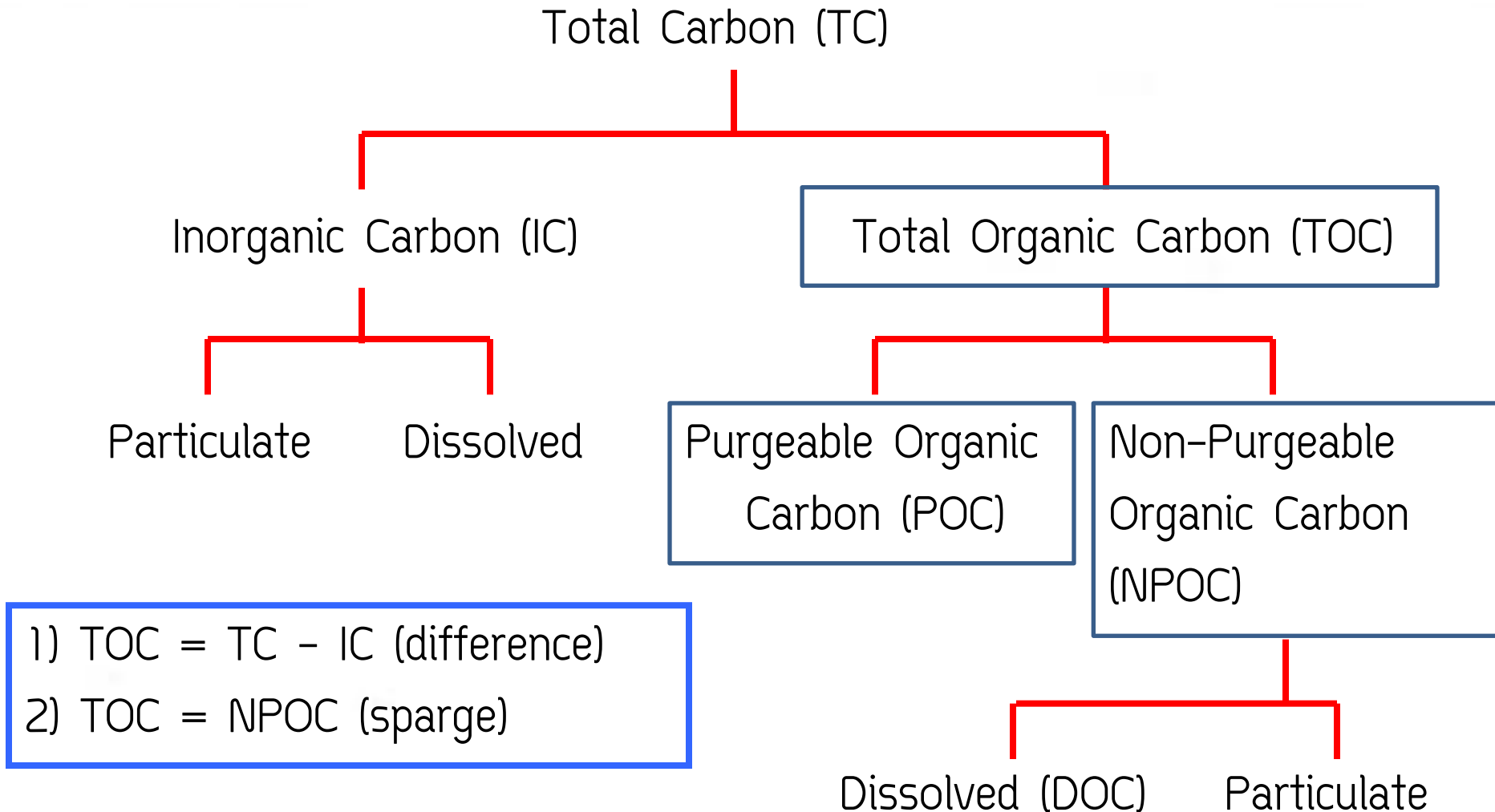
อินทรีย์คาร์บอนรวม (Total Organic Carbon) คือค่าศัพท์ที่ใช้อธิบายถึงสารอินทรีย์ (ที่พื้นฐานมีคาร์บอน) ซึ่งปนเปื้อนอยู่ในระบบน้ำ การปนเปื้อนสารอินทรีย์อาจเกิดจากแหล่งกำเนิดที่หลากหลาย เนื่องจาก "สารอินทรีย์" เป็นสารประกอบ เช่น น้ำตาลซูโครส แอลกอฮอล์ ปิโตรเลียม ฟีวีซี ซีเมนต์ และสารกำจัดศัตรูพืช เป็นต้น

What TOC?

Total Organic Carbon (TOC)

เป็นการวัดปริมาณอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมดในตัวอย่างที่สามารถถูก Oxidize ไปเป็น CO_2 ได้ (บางครั้งอาจเรียกว่า “Total Oxidizable Carbon”) โดยสามารถวิเคราะห์ได้ทั้งตัวอย่างที่เป็นของเหลว และของแข็ง

Flow Chart





TOC สามารถแบ่งได้เป็น 2 ส่วน คือ

- Purgeable Organic Carbon (POC) คือ สารอินทรีย์คาร์บอนในตัวอย่างที่สามารถระเหยได้เมื่อทำปฏิกิริยากับกรด หรือบางครั้งอาจเรียกว่า Volatile Organic Carbon
- Non-Purgeable Organic Carbon (NPOC) คือ สารอินทรีย์คาร์บอนในตัวอย่างส่วนที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากับกรด

Why TOC Measurement ?

ในปัจจุบันการวิเคราะห์ค่า TOC ถูกใช้เป็น non specific parameter ในการบ่งบอกถึงคุณภาพน้ำควบคู่กับการวิเคราะห์ ค่า BOD และ COD เนื่องจากเป็นการวิเคราะห์ที่มีความถูกต้อง แม่นยำ รวดเร็ว และไม่ต้องใช้สารเคมีที่เป็นอันตราย นอกจากนี้ การวิเคราะห์ค่า TOC ยังถูกนำไปใช้ในการควบคุมคุณภาพน้ำใน อุตสาหกรรมการผลิตน้ำดื่ม ยา และชิ้นส่วนอิเล็กทรอนิกส์ ควบคุมคุณภาพน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมก่อนปล่อยสู่แหล่ง น้ำธรรมชาติ หรือแม้กระทั่งใช้ในการวัดปริมาณอินทรีย์วัตถุในดิน เพื่อประโยชน์ทางการเกษตร โดยทั่วไปแล้ว สารอินทรีย์ปนเปื้อนไม่มีประจุ จึงไม่สามารถตรวจพบได้ด้วยการวัดค่าการนำไฟฟ้ามาตรฐาน ดังนั้น การวัดค่าการนำไฟฟ้า ในระบบน้ำบริสุทธิ์สูง อาจไม่สามารถตรวจพบ TOC ระดับสูงได้

Why TOC Measurement ?

นอกจากนี้เพื่อให้เป็นไปตามข้อกำหนด UPS<643> และ EP 2.2.44 คือขั้นตอนการวัดที่จำเป็นสำหรับอุตสาหกรรมเภสัชกรรมเมื่อทำการผลิตน้ำบริสุทธิ์ (Purified water) และ Water for injection(WFI)

น้ำที่มี TOC ในระดับสูงสามารถ:

- ลดประสิทธิภาพของระบบการทำน้ำให้บริสุทธิ์
- ลดการปนเปื้อนของกระบวนการผลิตของเคมีคอนดักเตอร์
- ปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์ยาและเวชภัณฑ์
- ทำให้อุปกรณ์ให้กำเนิดไฟฟ้าและไอน้ำเสียหาย
- ปนเปื้อนในแหล่งน้ำธรรมชาติ เกิด Algae blooms

TOC Applications

TOC ถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบคุณภาพและประสิทธิภาพของอุปกรณ์ในระบบการบำบัดน้ำให้บริสุทธิ์หลายกระบวนการด้วยกัน โดยใช้ในอุตสาหกรรมและการใช้งานหลายรูปแบบได้แก่:

- Source waters (environmental testing)
 - Drinking water
 - Ground Water
 - Surface Water
- Reversed Osmosis Water (RO-water)/Cooling water
- Efficiency of water polishing plant (Control)
- High Purity Water or Purified Water (PW)
- Pharmaceutical Grade Water, WFI (Water For Injection)
- Clean In Place (CIP)



TOC Instrumentation Technologies

Oxidation Techniques

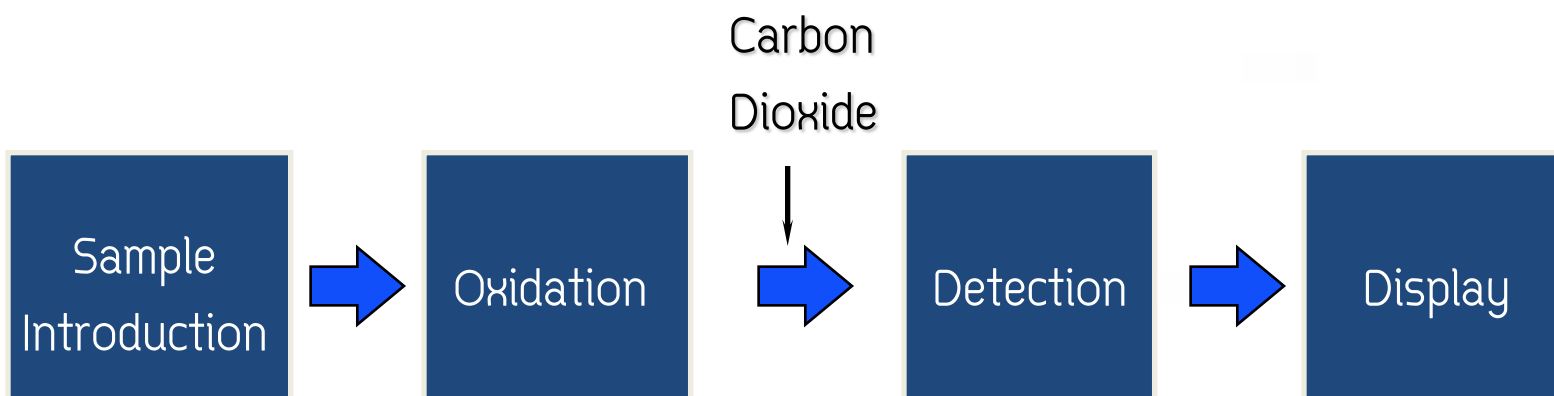
Oxidation Techniques คือ เทคนิคการตรวจวัดที่ใช้
ปฏิกิริยา Oxidation โดยมีตัว Oxidize ทำหน้าที่ Oxidize
คาร์บอนในตัวอย่างให้กลายเป็น CO_2



Oxidation Techniques

- Combustion
- Heated Persulfate
- Ultraviolet & Persulfate
- Ultraviolet and Titanium dioxide
- Ultraviolet

Basic Building Blocks of TOC Analysis



1. Syringe
2. Process / On-line
3. Sample loop
4. Autosampler
5. Solids option

1. Combustion
2. UV/Persulfate
3. Persulfate at 100°C
4. UV Only
5. UV / TiO₂

1. Non-dispersive Infrared Detector
2. Conductivity
3. Coulometric

1. Display
2. Printout
3. Computer

Combustion Oxidation

High temperature furnace + air/O₂ + Pt catalyst

Advantages

High oxidation efficiency

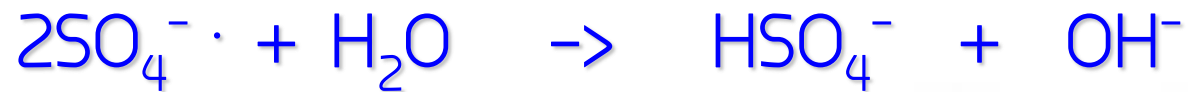
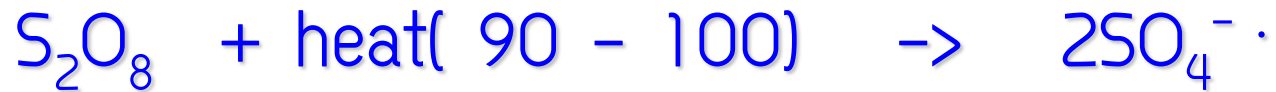
Oxidize some particles

Disadvantages

Catalyst lifetime

Reagents required

Heated Persulfate Oxidation



Advantages

High oxidation efficiency

No catalyst required

Appropriate – Cleaning Validation

Disadvantages

Reagents required

Ultraviolet



Advantages

No reagents

Disadvantages

Low oxidation efficiency

Can not oxidize particles

Lamp replacement

Subtraction for TOC

UV Persulfate Oxidation



Advantages

Expensive Reagents not required

Disadvantages

Low Oxidation Efficiency

Required pre-screening of samples

Lamp replacement – Expensive

Does not oxidize particles

Oxidation Techniques

<i>Technique</i>	<i>Range</i>	<i>Oxidation Efficiency</i>
Combustion	500 ppb – 5000 ppm	very high
Heated Persulfate	2 ppb – 125 ppm (automatic)	high
	2 ppb – 10% (syringe)	high
Ultraviolet & Persulfate	<1 ppb – 1 ppm (unscreened)	low
	< 1 ppb – 40 ppm (prescreened)	low
Ultraviolet /TiO ₂	2 ppb – 1 ppm	low
Ultraviolet	5 ppb – 1 ppm	very low

The Aurora 1030



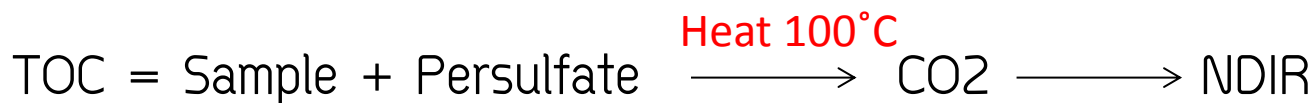
Heated Sodium Persulfate

**Combustion
(High Temperature)**

Heated Persulfate Oxidation

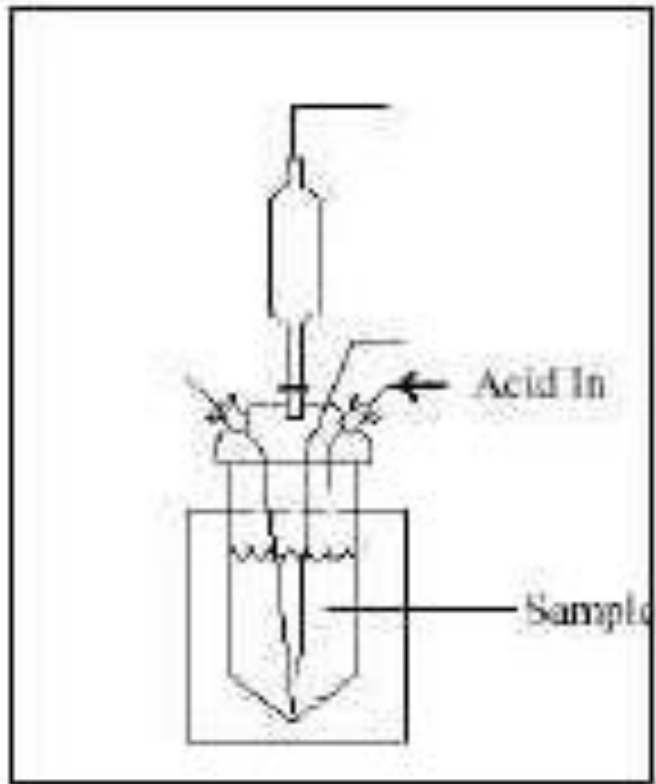
หลักการวิเคราะห์แบบ Heated Persulfate คือการวิเคราะห์ค่า TOC ที่กำจัด TIC ออกทั้งหมดก่อน จากนั้นวิเคราะห์ตัวอย่างที่เหลือโดยการให้ตัวอย่างทำปฏิกิริยากับ สารละลายโพแทสเซียมเปอร์ซัลเฟต เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันโดยมีการ Heated ที่อุณหภูมิ 100°C เพื่อเปลี่ยนธาตุคาร์บอนที่มีอยู่ในตัวอย่างให้อยู่ในรูปของ $\text{CO}_2(\text{g})$ แล้วจึงไล่ ออกด้วย N_2

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



Heated Persulfate Oxidation

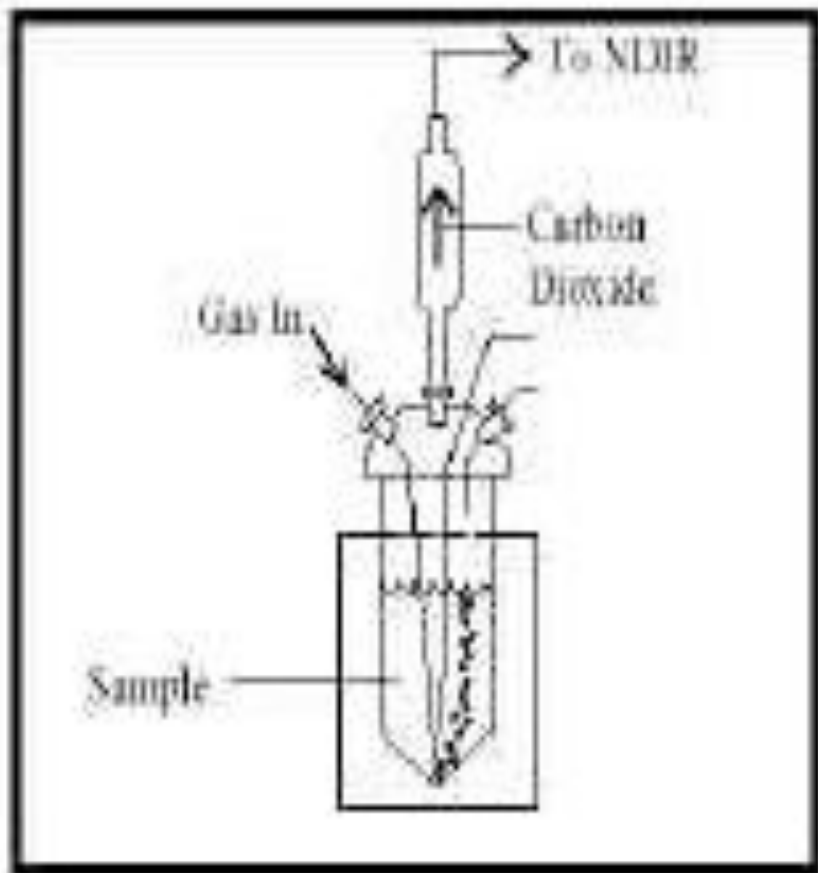
ลำดับการ



สารตัวอย่างจะถูกนำเข้าไปใน Digestion Vessel โดยการฉีดเข้าไปหรือ Sample loop จากนั้นเติมกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 5% ลงไปเพื่อกำจัดคาร์บอนที่อยู่ในรูปของสารประกอบอินทรีย์ (TIC) ออกไปในรูปของ CO₂

Heated Persulfate Oxidation

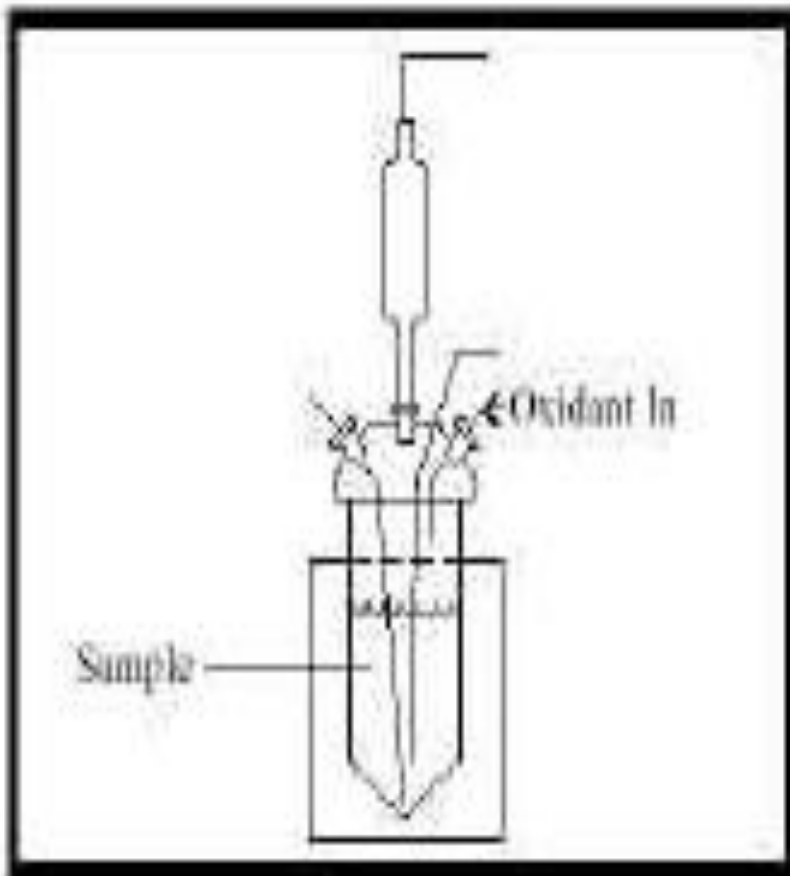
ลำดับการ



CO₂ ที่เกิดขึ้นจะถูกไล่โดยแก๊สไนโตรเจนไปที่ NDIR Detector

Heated Persulfate Oxidation

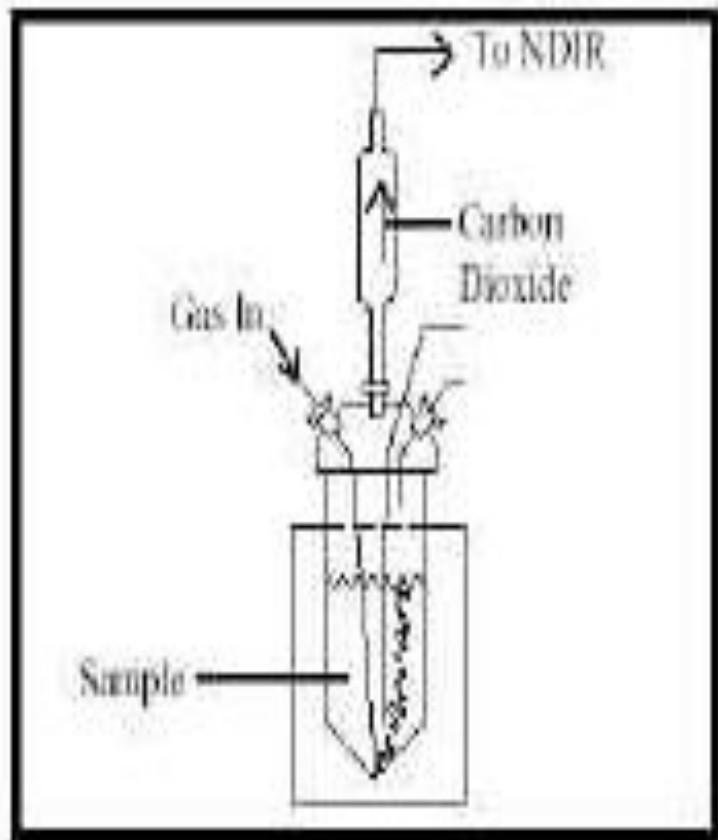
ลำดับการวิเคราะห์



เติมสารละลายโซเดียมเปอร์ซัลเฟต
ลงใน Digestion Vessel ที่อุณหภูมิ 100°C
เปอร์ซัลเฟตจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนที่อยู่ในรูปของ
สารประกอบอินทรีย์ในรูปของ CO_2

Heated Persulfate Oxidation

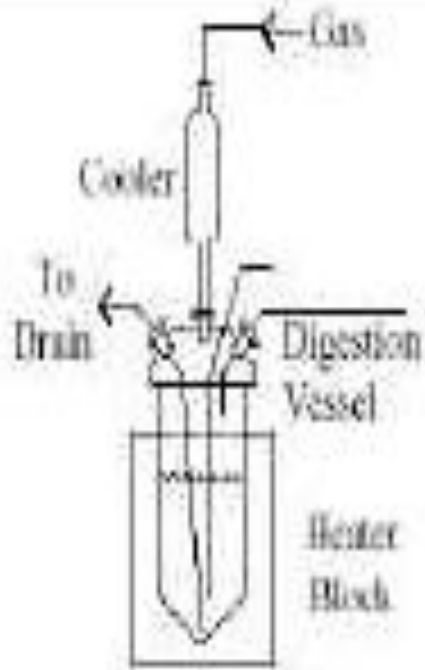
ลำดับการวิเคราะห์



CO₂ ที่เกิดขึ้นจะถูกไล่โดยแก๊สไนโตรเจนไปที่ NDIR Detector พิกซ์ของ CO₂ ที่เกิดขึ้นจะถูกวัดปริมาณจากพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการตรวจวัด ค่าที่ได้จะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าของ TOC ในตัวอย่าง

Heated Persulfate Oxidation

ลำดับการวิเคราะห์



แสดงการทำความสะอาดใน Digestion Vessel โดยมีการใส่ตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์เรียบร้อยแล้ว ออกไปจาก Digestion Vessel เพื่อทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างใหม่ต่อไป

Heated Persulfate Oxidation

คุณสมบัติเด่น

- Good oxidation of organics
- Low and stable system blanks
- Relatively fast sample analysis time
- Dissolved organic carbon analysis
- Particle free (filtered) (or suspended matter <0.15 mm ID (USEPA 415.1))

Heated Persulfate Oxidation

- Easy to validate (QA/QC control (21 CFR part 11))
- High accuracy & precision
- Measuring in inert gas (no interferences) by NDIR
- No cross-contamination
- Low cost of operation
- Lower detection limits
- Lower maintenance
- TOC ppb levels to low ppm, but can be up to 30,000 ppm

Here precision and accuracy at low ppb levels is important

Combustion Oxidation

หลักการวิเคราะห์แบบ Combustion คือการวิเคราะห์หาค่า TOC โดยอาศัยหลักการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง (อุณหภูมิประมาณ 680°C) ร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่สมบูรณ์ เพื่อเปลี่ยนธาตุคาร์บอนที่มีอยู่ในตัวอย่างให้อยู่ในรูปของ $\text{CO}_2(\text{g})$ แล้วจึงไล่ออกด้วย O_2 ซึ่งจะถูกตรวจวัดด้วย NDIR Detector

$\text{TOC} = \text{Sample} + \text{Combustion } 680^{\circ}\text{C} \longrightarrow \text{CO}_2 \longrightarrow \text{NDIR}$

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



Combustion Oxidation

- Good Oxidation of Organics
- Suitable for Dirty Water Samples
- Good Precision & Accuracy at ppm levels
- Good at oxidizing these material, especially hard to oxidize compounds such as leaf material, polystyrene, etc.

Combustion versus Persulfate

Combustion	Persulfate
Dirty Water Samples	Clean Water Samples
High detection limits (ppm)	Lower detection limits (ppb)
Good for difficult to oxidize compound or high molecular weight organics	Used in analysis of drinking water and pharmaceutical water

Lab Technique Vs. On-line Technique

Lab

- Easy to validate (QA/QC control)
- delayed data
- TOC as NPOC
- High Accuracy & Precision (large sample size (0.5-20 ml))
- Measuring in inert gas (No interferences) by NDIR
- Priority sampling
- Fully self serviceable!
- Wide analytical range
- Source, RO, PW, WFI, CIP
- No cross-contamination

On-line

- More difficult to validate (process environment and autom. (PC or ...))
- Real time data
- TOC as TC-IC
- Good precision but worse accuracy (low sample size (nl))
- Interference from Ionic species & Halogenated Org. (Na, K, Cl, O3, NH3...) by Conductivity based detection
- No priority sampling
- Narrow analytical range
- Sensitive for cross-contamination

Reagents used in the analysis

Reagents for the Aurora consist of

- reagent water (recommends using distilled or deionized water containing less than 200 ppb TOC)
- phosphoric acid required (5% Phosphoric acid solution)
- sodium persulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) (required for analysis is a 10% solution, or 100 g/L sodium persulfate)



Examples of Applications

Typical Levels of Carbon in Water

Type of Water	TOC (mg/L)	IC (mg/L)
Groundwater	<1	5–300
Surface Water	<10	~200
Surface Water, Polluted	>10	~200
Process Water (Ultra-High Purity)	0.005–0.1	<0.05
Drinking Water	1–5	~50
Water for Injection (WFI)	0.05–0.5	<1
Clean in Place (CIP)	0.20–50 ppm	<1

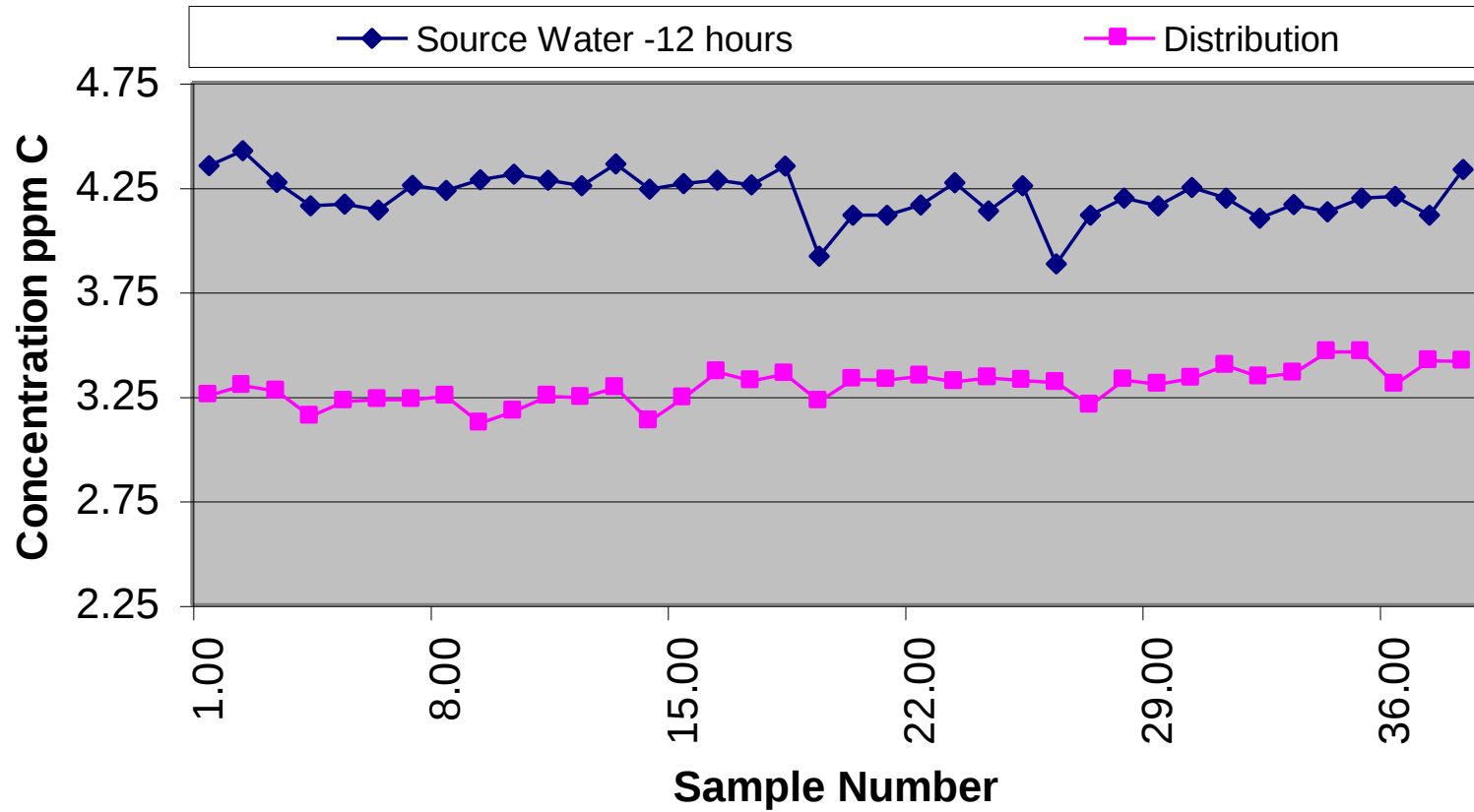
Ultrapure (Distilled) Water

NPOC only Internal					
<i>TIC Sparge</i>	2:00		<i>Sample Vol.</i>	8mL	
<i>TOC React</i>	2:00		<i>Acid Vol.</i>	0.5mL	
<i>TOC Detect</i>	3:00		<i>Persulfate Vol.</i>	1mL	
20psi EPC standby and detect					
120mL/min EFC					
RW subtraction					
RW	866	5.40		RF	0.3639
1ppm	22921	0.37		R2	1.000
5ppm	110581	0.32		Offset	887
10ppm	220905	0.10		RB	752

Ultrapure (Distilled) Water

<u>Distilled Water</u>			
<i>Results</i>			
	ppm	%RSD	ppb error
1	0.049	8.10	3.97
2	0.045	2.56	1.15
3	0.043	2.71	1.17
4	0.042	4.46	1.87
5	0.043	3.09	1.33
6	0.040	1.83	0.73
7	0.040	6.67	2.67
8	0.044	1.58	0.70
9	0.041	4.55	1.87
10	0.042	2.02	0.85
11	0.041	2.53	1.04
12	0.039	3.22	1.26
13	0.041	1.74	0.71
14	0.042	3.48	1.46
15	0.041	3.14	1.29
16	0.043	3.36	1.44
17	0.042	2.59	1.09
18	0.042	2.86	1.20
19	0.042	1.34	0.56
20	0.042	2.93	1.23
Average (omitting #1)	0.042	2.98	1.24
incl #1	0.042	3.24	1.38

Drinking Water: Continuous Monitoring





Thank You