

水质监测中总有机碳测定方法之比较

殷旭慧

(厦门市城市排水监测站, 福建 厦门 361004)

[摘要] 研究了水质监测中总有机碳测定时, 采用直接法和差减法测定结果的差异, 结果表明对于自来水、天然水样和部分污水水样, 采用直接法测定总有机碳更准确。

[关键词] 总有机碳; 直接法; 差减法

[中图分类号] 0657.33 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1005-829X(2007)08-0056-03

Comparison of the analytical methods of total organic carbon for water quality monitoring

Yin Xuhui

(Xiamen Municipal Sewage Monitoring Center, Xiamen 361004, China)

Abstract: The difference between the direct method and subtractive method in the determination of TOC is discussed. It's more precise to apply direct method to analyze the samples of tap water, natural water and some wastewater.

Key words: total organic carbon; direct method; subtractive method

总有机碳(TOC)能够较全面反映水的有机污染程度, 是日常水质监测的一个重要指标。目前 TOC 的测定分析仪主要采用燃烧氧化—非分散红外吸收

法。该法又分为差减法和直接法, 目前常用差减法, 但经实验研究, 采用差减法测定某些水样会使测定结果不准确, 此时应采用直接法测定水样中的

较高的耐热性能, 试验中国产和进口两种耐高温阳离子交换树脂在 95、90℃下进行 100、200 h 耐温试验中均不发生分解, 体积交换容量下降率均为 0。

两种阳离子交换树脂主要性能见表 2。

表 2 两种耐高温阳离子交换树脂主要性能

项目	国产阳离子交换树脂	进口阳离子交换树脂
体积交换容量/ (mol·L ⁻¹)	1.97	1.81
渗磨圆球率/%	98.8	95.8

由表 2 可以看出, 同进口耐高温阳离子交换树脂相比, 国产阳离子交换树脂体积交换容量和机械强度明显提高。

3 结论

对《水处理用强碱性阴离子交换树脂耐热性能测定方法》(DL/T 771—2001 附录 C)进行了改进, 并在此基础上提出了离子交换树脂最高耐热温度确定方法, 用在耐高温树脂性能测定中, 重现性好, 可操

作性强, 可以作为评价该类离子交换树脂的方法之一。

通过对国产和进口两种耐高温离子交换树脂性能比较和研究表明, 国产耐高温阴离子交换树脂体积交换容量和耐热性能有较大幅度提高, 机械强度和最高运行温度也明显优于试验用进口树脂, 只在粒度均匀性方面略差; 国产耐高温阳离子交换树脂体积交换容量和机械强度也明显优于试验用进口树脂, 其他主要性能指标接近。

[参考文献]

- [1] 刘俊峰. 浅谈空冷机组化学专业的几个问题[J]. 华北电力技术, 2004, 12(5): 23-24.
- [2] 施燮钧, 王蒙聚, 肖作善. 热力发电厂水处理[M]. 北京: 中国电力出版社, 1998: 177.

[作者简介] 郝树宏(1974—), 1997年毕业于太原理工大学, 硕士, 高级工程师, 从事水处理和电厂化学工作。电话: 0351-4215442, E-mail: haoshuhong@sina.com。

[收稿日期] 2007-04-02(修改稿)

TOC。

1 试验部分

1.1 试验原理

TOC 差减测定法及原理:将试样连同净化空气(干燥并除去 CO₂)分别导入高温燃烧管和低温燃烧管中,使有机化合物和无机化合物分解转化成为 CO₂,将生成的 CO₂ 依次通入非色散红外线检测器,对总碳(TC)和无机碳(IC)分别进行测定。TC 和 IC 的差值就是 TOC,即 TOC = TC - IC。

TOC 直接测定法及原理:用硫酸⁽¹⁾或盐酸⁽²⁾调节水样 pH 至 ≤2,将无机碳酸盐分解成 CO₂,曝气驱除,再注入高温燃烧管中,可直接测定 TOC。由于采用直接法测定 TOC 时,曝气过程会去除一部分挥发性有机碳,因此该法测得的 TOC 被称为 NPOC,即不可去除的有机碳,以区别于差减法中的 TC、IC、TOC, TOC = NPOC⁽¹⁾。

1.2 主要仪器与试剂

岛津 TOC-5000 型总有机碳分析仪;总碳(TC)标准储备液,1 000 mg/L;无机碳(IC)标准储备液,1 000 mg/L;优级纯盐酸;实验用水为 Millipore 高纯去离子水。

1.3 试验方法

总有机碳分析仪经仪器预热,记录仪上的基线

走稳后可进样测定。首先配制 TC 和 IC 系列标准溶液,从测得的标准系列溶液吸收峰峰高(减去空白实验吸收峰峰高)与对应的标准系列浓度分别绘制 TC 和 IC 标准曲线,分别计算出 TC 和 IC 标准曲线的直线回归方程。

差减测定法:仪器自动进样或用微量注射器将试样依次注入总碳燃烧管和无机碳燃烧管,测定记录仪上出现的相应吸收峰峰高和峰面积。

直接测定法:将用酸调至 pH ≤2 的水样移入 50 mL 烧杯中,向烧杯中通入无 CO₂ 的氮气(氧气)或在磁力搅拌器上剧烈搅拌几分钟,以去除 IC,直接吸取经去除 IC 的试样注入总碳燃烧管,测定记录仪上出现的相应吸收峰峰高和峰面积⁽¹⁾。

根据文献[1]报道,当地表水中 IC 含量远高于 TOC 时,会影响 TOC 的测定精度,对 IC 和 TOC 的合成样品(其中 IC 与 TOC 的倍数相差几倍)进行回收试验的结果表明,用差减法测定地表水中的 TOC,其测定精度是可以接受的,但该实验中未说明 IC 与 TOC 具体相差多少倍。在实际检测过程中,水样中 IC 与 TOC 可相差很高倍数,还会出现 IC 大于 TC 的情况。笔者用 TC、IC 标准液配制成含不同浓度 TC、IC 的水样,分别用差减法和直接法测定它们的 TOC,测定结果见表 1。

表 1 TC、IC 不同质量浓度下 TOC 的回收率

项目	水样标准值		差减法测定值				直接法测定值	
	TC/(mg·L ⁻¹)	IC/(mg·L ⁻¹)	TC/(mg·L ⁻¹)	IC/(mg·L ⁻¹)	TOC/(mg·L ⁻¹)	TOC回收率/%	NPOC/(mg·L ⁻¹)	TOC回收率/%
低浓度系列	10.00	10.00	20.42	9.92	10.50	105.0	10.12	101.0
	5.00	10.00	14.49	9.87	4.62	92.4	4.93	98.6
	2.00	10.00	11.28	9.77	1.51	75.5	1.88	94.0
	1.00	10.00	10.45	9.81	0.64	64.0	0.91	91.0
高浓度系列	200.00	200.00	407.30	198.50	208.80	104.0	204.30	102.0
	100.00	200.00	289.80	197.60	92.20	92.2	103.80	104.0
	40.00	200.00	228.50	197.70	30.80	77.0	38.26	95.7
	20.00	200.00	209.30	197.90	11.40	57.0	18.55	92.3

由表 1 可知,随着 IC 与 TOC 的比值增大,用差减法测定的 TOC 回收率会明显降低,尤其在 IC 与 TOC 的比值大于 5 时,用差减法测定 TOC 的回收率出现明显偏差。

差减法和直接法测定清洁水样和污水水样 TOC 结果比较见表 2。

由表 2 可知,对地表水、自来水和湖水等清洁水样,经检测水样中所含有的挥发性有机物含量小于方法检测极限,对测定 NPOC 的影响可忽略不计,但

表 2 差减法和直接法对不同水样 TOC 的测定结果

序号	水样来源	TC/(mg·L ⁻¹)	IC/(mg·L ⁻¹)	差减法 TOC/(mg·L ⁻¹)	直接法 NPOC/(mg·L ⁻¹)
1	地表水	23.140	17.260	5.880	4.232
2	自来水	6.706	3.526	3.180	2.958
3	湖水	14.250	9.874	4.376	3.335
4	污水处理厂出水 1	103.200	77.110	26.090	26.770
5	污水处理厂出水 2	246.300	242.400	39.900	22.990
6	污水处理厂出水 3	247.700	273.300		33.280

从表 2 测定结果看,用差减法 and 直接法测定的 TOC 的结果有一定差别。对自来水和天然水样如河水、湖水、海水和地下水,要想精确测定 TOC 值,应采用直接法测定,才能得到满意的结果^[2]。

对污水处理厂出水 1,在 IC 与 TOC 差别不大的情况下,采用直接法和差减法测定结果一致,但对于污水处理厂出水 2,IC 值远大于 TOC 值,采用差减法测定就会得出错误的结果,而对于污水处理厂出水 3,IC 大于 TC,则不能采用差减法测定 TOC,应采用直接法。

采用直接法和差减法测定不同水样的 TOC 的回收率比较见表 3。

表 3 直接法和差减法测定不同水样的 TOC 回收率

水样来源	TC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	IC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	差减法		直接法	
			TOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%	NPOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率/%
地表水 1*	18.64	14.72	3.92	96.2	3.458	108.0
河水 2*	23.01	18.33	4.68	103.0	3.411	94.2
污水处理厂出水 3*	112.20	92.58	9.32	85.8	12.820	103.0
污水处理厂出水 4*	223.90	210.10	13.80	80.6	17.740	101.0

由表 3 可知,对于 IC 与 TOC 相差不大水样(1*、2*),采用差减法和直接法测定回收率均在要求范围内,但对于 IC 和 TOC 相差较大水样(3*、4*),采用差减法测定的回收率不能达到要求的范围,而采用直接法测定比较准确。

采用直接法测定水样 NPOC 时,要将水样调 pH 后经曝气处理再测定,推荐加酸量每 100 mL 水样加 0.04 mL (1+1) 硫酸^[1],TOC-5000 型总有机碳分析仪加 2 mol/L 盐酸^[2]。操作时注意盛放样品的容器越高,曝气时间越短。测定样品的取样量越大,曝气

时间越长,曝气时间的长短和酸用量还与水样 IC 大小有关,当 IC 较高时,应增加曝气时间,增加用酸量。

酸用量和曝气时间对 NPOC 的影响见表 4。

表 4 酸用量和曝气时间对 NPOC 的影响

曝气时间/min	NPOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	盐酸用量/mL	NPOC/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
2	168.80	0.04	203.20
5	127.60	0.10	128.80
10	67.74	0.20	78.54
12	33.94	0.30	33.28
15	33.81	0.50	33.31

注:(1)水样 TC=243.2 mg/L, IC=238.7 mg/L;(2)考察曝气时间的影响时,100 mL 水样加盐酸 0.3 mL;(3)考察盐酸用量时,100 mL 水样统一曝气时间 15 min。

由表 4 可看出,曝气时间在 12 min 以上,水样中 IC 才能被完全去除,得到稳定的 NPOC。在 100 mL 水样中加入 0.3 mL 盐酸后,才能完全去除 IC(在酸用量增加的情况下,计算 TOC 浓度时应将用酸体积考虑进去)。

2 结论

测定水样中的 TOC 时,对于 IC 与 TOC 的比值 < 5 倍的水样,采用差减法和直接法测定可得到基本一致的结果,随着 IC 与 TOC 差距增大,采用差减法测定 TOC 相对误差会增大。对于 IC 较高并且与 TC 接近的水样,必须采用直接法测定。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局.水和废水分析监测方法[M].第 4 版.北京:中国环境出版社,2002:236-239.
- [2] 中上英人.废水监测用在线 TOC 测定仪的开发[J].国外分析仪器技术与应用,1997(4):39-45.

[作者简介] 殷旭慧(1974—),1995 年毕业于厦门大学,工程师。电话:0592-8888167。

[收稿日期] 2007-03-20(修改稿)

· 会 讯 ·

关于召开“工业生物技术研发、生产生物质能和生物基化学品技术交流与发展研讨会”的通知

为了促进生物质能及生物基化学品的技术进步和产业化,交流技术成果,研讨其今后发展方向,中国化工学会生物化工专业委员会拟于 2007 年 10 月份在南京市召开“工业生物技术研发、生产生物质能、生物基化学品技术交流与发展研讨会”,欢迎国内外有关专家、学者、科研人员及企业人士参会。

这次会议期间,还将召开“中国化工学会生物化工专业委员会第五届第一次会议”。

请于 2007 年 9 月 15 日前将论文成果提交中国化工学

会生物化工专业委员会秘书处,将电子文本直接发至:bio3410@sina.com。

会议时间:2007 年 10 月 12 日报到,10 月 13—14 日开会

会议地点:南京仙人湖度假村(南京市幕府东路 109 号,位于南京城城北)

宾馆电话:025-85600399

联系地址:北京安外安华里五区十八号楼(100011)

中国化工学会生物化工专业委员会秘书处

联系电话:010-64262499,64262348

传 真:010-64262348 电子信箱:bio3410@sina.com

联系人:宋宗文 戎志梅