

海水中总有机碳测定方法的研究

The Study on Methods for Determination of TOC in Seawater

彭小燕 李祖华

(北海海洋环境监测中心站 广西北海 536000)

[摘要] 应用岛津 TOC-V_{CPH} 总有机碳分析仪测定海水中总有机碳,通过比较差减法 and 直接法测定结果的差异,结果表明对于清洁海水,采用直接测定法较之差减法,方法简便快速,产生的误差小,准确度和精密性更高,完全能够满足监测技术规范要求。

[关键词] 总有机碳;差减法;直接法;清洁海水

[中图分类号] X 830.2 **[文献标志码]** B

有机碳(TOC)是以碳的含量表示水体中有机物质总量的综合指标^[1]。采用燃烧氧化-非分散红外吸收法测定总有机碳,能将水体中有机碳全部氧化,测量结果准确,且测量时间短,TOC 分析已成为世界许多国家水处理和质量控制的主要手段^[2]。

目前国家颁布的海洋监测规范中总有机碳的测定方法(GB17378.4-2007)分为总有机碳仪器法和过硫酸钾氧化法^[3],其中仪器法的测定即是通过燃烧氧化-非分散红外吸收法测定总有机碳,测定过程为通过测定水样中的总碳(TC)和无机碳(IC)的含量,再由 TC 减去 IC 之差即为有机碳的含量,亦称差减法;同时也提供了用盐酸酸化后曝气去除 IC 的直接测定的方法,即直接法,但此方法仅代表不可吹出的有机碳含量,即 NPOC。本文就这两种方法的测定特点进行比较,并结合清洁海水的实际测定情况进行分析。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

日本岛津 TOC-V_{CPH} 总有机碳分析仪;

超纯水;

盐酸 2 mol/L;

磷酸溶液(25%):25 mL 磷酸,用超纯水稀释至 100 mL(IC 反应液);

总碳(TC)标准储备液(1 000 mg/L):称取预先在 115 ℃ 下干燥 2 h 的邻苯二甲酸氢钾(优级纯) 2.125 0 g,用超纯水溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,混匀;

无机碳(IC)标准储备液(1 000 mg/L):称取 4.410 0 g 碳酸钠(经 500 ℃ 灼烧 30 min,干燥冷却)和 3.500 0 g 碳酸氢钠(经硅胶干燥),用超纯水溶解,转移至 1 000 mL 容量瓶中,稀释至标线,混匀;

总碳(TC)标准使用液(20 mg/L):从 TC 标准储备液中准确移取 2.00 mL 于 100 mL 的容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,该标准使用液的浓度为 20 mg/L;

无机碳(IC)标准使用液(20 mg/L):从 IC 标准储备液中准确移取 2.00 mL 于 100 mL 的容量瓶中,用超纯水稀释至刻度,该标准使用液的浓度为 20 mg/L;

水样来源:广西钦州茅尾海近岸域、北海市近岸海域及涠洲岛近岸海域。

1.2 样品分析

1.2.1 标准曲线的测定

TC 标准曲线制作:取 20 mg/L 的 TC 标准使用液于标准样品瓶中,按设定好的标准工作曲线程序,仪器自动稀释测定标准系列(0.00 mg/L, 2.00 mg/L, 4.00 mg/L, 5.00 mg/L, 10.00 mg/L, 20.00 mg/L);

IC 标准曲线制作:取 20 mg/L 的 IC 标准使用液于标准样品瓶中,按设定好的标准工作曲线程序,仪器自动稀释测定标准系列(0.00 mg/L, 2.00 mg/L, 4.00 mg/L, 5.00 mg/L, 10.00 mg/L, 20.00 mg/L);

NPOC 的标准曲线可采用 TC 的标准曲线。

1.2.2 样品的测定

1) 分别采用差减法和直接法对样品进行分析,同时测定空白(超纯水)。其中直接法的曝气时间选

择为 5 min。测定结果如表 1 所示。

表 1 差减法与直接法测试结果比较

单位:mg/L					
测定项目 点位	TC	IC	TOC	NPOC	直接法与差 减法的偏差
茅尾海 1#	2.662	0.656 2	2.006	2.427	0.421
茅尾海 2#	3.095	1.271	1.824	1.866	0.042
茅尾海 3#	2.719	0.943 1	1.776	1.933	0.157
茅尾海 4#	2.804	0.855 7	1.948	2.061	0.113
北海 5#	3.107	1.220	1.887	1.981	0.094
北海 6#	3.255	1.175	2.080	2.149	0.069
北海 7#	3.342	1.420	1.922	2.013	0.091
北海 8#	2.111	0.504 1	1.607	2.071	0.464
涠洲岛 9#	1.611	0.554 1	1.057	1.347	0.290
涠洲岛 10#	1.425	0.523 1	0.901 9	1.415	0.513
涠洲岛 11#	1.374	0.487 4	0.886 6	1.373	0.486
涠洲岛 12#	1.275	0.550 1	0.724 9	1.214	0.489
空白	0.438 8	0.422 3	-	0.437 2	-
标样	10.20	0.3949	9.8051	10.15	-

(10.1±0.7)

2) 选择 3 个海水样品,对差减法和直接法进行重复性和加标回收率测定,结果如表 2 所示。

表 2 测定结果相对标准偏差及加标回收率

测定项目 测定次数	茅尾海 1# (mg/L)		北海 5# (mg/L)		涠洲岛 9# (mg/L)	
	TOC	NPOC	TOC	NPOC	TOC	NPOC
1	2.006	2.427	1.887	1.981	1.057	1.347
2	2.118	2.389	1.802	1.974	0.995 6	1.299
3	2.125	2.455	1.914	1.953	1.112	1.348
4	1.836	2.393	1.727	1.897	0.998 7	1.365
5	1.878	2.481	1.705	2.017	0.987 9	1.288
6	1.901	2.401	1.990	2.022	1.185	1.303
RSD%	6.3	1.5	6.1	2.3	7.5	2.4
加标 回收率	加入量 (mg/L)	2.00	2.00	2.00	2.00	1.00
	测定值 (mg/L)	3.863	4.402	3.666	3.830	2.105
	回收率 (%)	94.3	98.9	91.4	92.8	105

2 结果与讨论

1) 从表 1 可知,当水样中的 IC 含量大于 1 mg/L

时,差减法和直接法的测定结果较为接近,偏差范围为 0.042 mg/L ~0.157 mg/L;当水样中的 IC 含量小于 1 mg/L 并接近空白时,差减法与直接法的测定结果偏差较大,范围为 0.290 mg/L ~0.513 mg/L。由于清洁海水中所含的挥发性有机物较少,采用直接法测定 TOC 时,通过加酸曝气基本上能把海水中的无机碳除去;而采用差减法,当海水中的无机碳较少时,测定时因接近空白的测定值,由仪器产生的误差影响较大,导致 TOC 测定结果偏小。从质控样的测定中亦可看出差减法产生的误差较大。则在测定浓度低的海水样品时,由直接法测定的结果更为准确。

2) 从表 2 可知,采用直接法测定海水中的 TOC 的精密性及回收率方面均取得较好的效果,且在测定低浓度海水样的精密性方面更胜于差减法。清洁海水中的 TOC 含量较低,一般低于 5 mg/L,采用差减法测定结果中包含有 TC 和 IC 各自测定的误差,导致测定结果偏差较大。而采用直接法测定,样品相对偏差一般在 2% 左右,室内控样相对偏差为 1%,准确度和精密性均能满足监测技术规范要求。

3 结论

对于清洁海水水样中的总有机碳的测定,采用加酸曝气除去无机碳的直接测定法,较之先测定总碳再测定无机碳的差减法,方法简便快速,产生的误差小,准确度和精密性更高,完全能够满足监测技术规范要求。

参考文献

- [1] 国家环境保护局主编. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 236-239.
- [2] 卢宝光, 陈凌云, 余建恒. 岛津 TOC-5000A 有机碳测定仪测定污废水中的有机碳含量 [J]. 仪器仪表与分析监测, 2000(1): 52-55.
- [3] GB17378. 4-2007. 海洋监测规范第 4 部分: 海水分析 [S]. 北京: 中国标准出版社出版, 2008: 105-107.