

燃烧氧化-非分散红外吸收测定水中总有机碳方法的改进

俞梁敏

(昆山市环境监测站, 江苏 苏州 215316)

摘 要: 总有机碳测定的方法分为差减法 and 直接法。现对测定方法进行改进, 将差减法和直接法测定结果结合, 先将样品进行酸化初步吹扫, 再使用差减法测定总有机碳。试验结果显示, 无论在标准曲线、精密度试验、加标回收试验还是标准样品测定方面, 改进法均优于直接法测定结果, 且能较好地缩短测量时间。

关键词: 总有机碳; 测定方法; 改进

中图分类号: X832

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-03-0038-02

Improved Method for Determination of Total Organic in Water Using Combustion Oxidation Nondispersive Infrared Absorption Method

YU Liang-min

(Kunshan Environmental Monitoring Station, Suzhou, Jiangsu 215316, China)

ABSTRACT: Total organic carbon determination method is divided into subtraction and direct method, which applied respectively in water with high volatile organic matter and high inorganic matter. Direct method to determine the total organic carbon is inadequate in the following two aspects: if the total inorganic carbon content too high, it will take a long time to sweep; while if the sample contains the inorganic carbon that cannot exist under acidification or the organic carbon which may lose after a long time of sweep, it will cause the result deviation. Now the determination method was improved, and combined the subtraction with the direct method to determine the results. First, samples under acidification were swept, and then we use subtraction to determine the total organic carbon. The results showed that, no matter in aspects of standard curve, the accuracy test, labeled recovery or standard test for samples, improvement of the method is much better than the direct method and meanwhile shortened the testing time.

KEY WORDS: total organic; determination method; improve

《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》(HJ 501—2009)是测定水中总有机碳(TOC)的国家环境保护标准方法。该标准分为差减法和直接法^[1],分别适用于水中挥发性有机物含量较高和无机碳含量相对较高时的水样。差减法测定总有机碳的原理是将试样连同净化气体分别导入高温燃烧管和低温反应管中,经高温燃烧管的试样被高温催化氧化,其中的有机碳和无机碳均转化为二氧化碳,经低温反应管的试样被酸化后,其中的无机碳分解成为二氧化碳,两个管中碳测定的差值即为总有机碳。直接法测定总有机碳的原理是试样经过较长时间的酸化曝气,其中的无机碳转化为二氧化碳被去除,再将试样注入高温燃烧管中,直接测定总有机碳,该方法测得的总有机碳值为不可吹扫有机碳(NPOC)。一般地表水和饮用水源等水质样品中总无机碳(TIC)含量较高,而总有机碳含量较低,推荐使用直接法测定总有机

碳。但是使用直接法测定,有两个不足,一是如果样品中TIC含量很高或者未知,将花费很长的时间(不少于10 min)来完全吹出二氧化碳,导致测量时间过长;二是如果样品中存在部分无法酸化形成二氧化碳的无机碳,会造成结果偏高,如果长时间吹扫,使一些其他有机碳被吹出,会造成结果偏低。现将差减法和直接法测定总有机碳结合起来,先将样品酸化进行初步吹扫,使大部分二氧化碳被吹出,再使用差减法测定,两者之差即为总有机碳。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

N/C 3100 总有机碳分析仪, 出厂编号 N3 -

收稿日期: 2012-02-16; 修订日期: 2012-03-26

作者简介: 俞梁敏(1975—),男,高级工程师,本科,从事环境监测与管理工作。

137/I,德国耶拿仪器公司。

1 000 mg/L 水中有机碳溶液标准物质 (GBW (E)080650),中国计量科学研究院;环境标准样品 (206503、206506),环境保护部标准样品研究所;硫酸(优级纯),国药集团化学试剂有限公司;饮用纯净水,杭州娃哈哈集团有限公司。

1.2 实验条件

直接法:催化温度 800℃,吹扫时间 600 s,总有机碳积分时间 180 s,进样体积 1 000 μL,清洗体积 2 000 μL;改进法:催化温度 800℃,吹扫时间 180 s,无机碳积分时间 180 s,总碳积分时间 180 s,进样体积 1 000 μL,清洗体积 2 000 μL。

1.3 样品预处理

水样采集在棕色玻璃瓶中并充满采样瓶,不留顶空,加入硫酸将水样酸化至 pH ≤ 2,在 4℃ 条件下保存。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线

将 1 000 mg/L 的有机碳标准物质用纯净水稀释后,分别配置 0.0、5.0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0 和 100.0 mg/L 的标准溶液系列,分别使用直接法和改进方法注入 TOC 分析仪进行测定,记录相应的响应值,绘制标准曲线,同时对空白值进行测定,测定结果见表 1。

表 1 直接法和改进法测定总有机碳曲线

浓度/ (mg·L ⁻¹)	方法	标准溶液质量浓度/(mg·L ⁻¹)						
		5	10	20	30	40	50	100
积分	直接法	4 412	8 753	17 050	25 310	34 080	41 310	82 092
	改进法	4 621	9 151	17 900	26 180	34 930	43 870	87 125
面积/A	直接法	$Y = 819X + 520$						
	改进法	$Y = 869X + 270$						
相关系数	直接法	$r = 0.999\ 8, RSD = 1.68\%$						
	改进法	$r = 0.999\ 9, RSD = 0.75\%$						

2.2 实际样品精密度结果实验

对同一实际样品分别使用直接法和改进法进行精密度测定,结果见表 2。

表 2 精密度试验结果

测定方法	空白值 ρ/ (mg·L ⁻¹)	测定值 ρ/(mg·L ⁻¹)					均值 ρ/ (mg·L ⁻¹)	RSD/ %
		1	2	3	4	5		
直接法	0.05	5.88	5.60	5.92	6.46	5.96	5.96	5.2
改进法	0.05	6.40	6.52	6.46	6.89	6.17	6.49	4.0

2.3 加标回收

使用上述样品进行加标回收试验,10 mL 样品中分别加标 50 μg/mL 的标准溶液 1 mL 和 2 mL,稀释到 25 mL,测定结果见表 3。

表 3 加标回收试验测定结果

测定方法		加标量/μg		
		0	50	100
直接法	测得值/(μg·mL ⁻¹)	5.96	4.42	6.66
	回收率/%		102	107
改进法	测得值/(μg·mL ⁻¹)	6.49	4.65	6.80
	回收率/%		103	105

2.4 标样测定结果

使用 2 种环境标准样品(样品编号 206503 和 206506),分别使用直接法和改进法进行测定,结果见表 4。

表 4 环境标准样品测定结果

测定方法	标准值/(mg·L ⁻¹)	编号 206503	编号 206506
		24.4 ± 1.5	73.9 ± 3.1
直接法	测得值/(mg·L ⁻¹)	23.5	71.5
	相对偏差/%	1.9	1.7
改进法	测得值/(mg·L ⁻¹)	23.8	74.8
	相对偏差/%	1.2	0.5

3 结语

总有机碳是评价水体被有机物污染程度的重要指标,直接反映了水体被有机物污染的程度^[2]。目前国家分析方法燃烧氧化-非分散红外吸收法中规定了直接法和差减法,通过改变测定程序,结合两种方法,先进行初步酸化吹扫,然后再使用差减法分别测定总碳和总无机碳,可得到总有机碳的含量。试验结果显示,改进方法的相关系数可达到 0.999 9,精密度测定 RSD 小于 5.0%,加标回收在 103%~105%,标样测定相对偏差均小于 1%,达到实验室分析要求,且在精密度、加标回收和标样测定方面均优于直接法测定结果,测定时间也可缩短 240 s 左右。

[参考文献]

[1] HJ 501—2009 水质总有机碳的测定燃烧氧化-非分散红外吸收法[S].
[2] 奚旦立,孙裕生,刘秀英.环境监测[M].北京:高等教育出版社,2004:48-118.

(本栏目编辑 周立平 陆 敏)