

DOI: 10.16788/j.hddz.32-1865/P.2021.04.014

引用格式:程婷婷,刘建坤,沈加林. 地表水中总有机碳含量测定的优化研究与应用[J]. 华东地质, 2021, 42(4): 483-486.

地表水中总有机碳含量测定的优化研究与应用

程婷婷, 刘建坤, 沈加林

(中国地质调查局南京地质调查中心, 江苏 南京 210016)

摘要: 利用 multi N/C3100 型总有机碳/总氮分析仪直接测定环境水样中的总有机碳(total organic carbon, TOC)含量, 简便快捷, 但是能否完全去除无机碳, 这对结果的准确性有一定影响。文章研究了不同吹扫时间对环境水样中 TOC 测定值的影响, 对南京市湖泊水 TOC 含量进行连续 6 天测定。结果表明: 吹扫时间为 4 min 时, 无机碳去除完全, 方法的检出限为 0.05 mg/L, 准确度及精密度均可满足日常生产需要。总有机碳分析仪直接测定环境水样中的总有机碳含量, 简便快捷, 灵敏度高, 重复性好, 准确可靠, 适用于环境水样中总有机碳的日常测定。

关键词: 总有机碳; 优化; 地表水

中图分类号: X524

文献标识码: A

文章编号: 2096-1871(2021)04-483-04

城市湖泊水是城市景观和水资源的重要组成部分, 与人类生活息息相关^[1], 饮用水安全问题是社会关注的热点, 2006 年中国全面实施《GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准》^[2]。南京市居民饮用的自来水基本来自地表水和地下水, 而城市发展离不开工业化, 随着现代工业的迅速发展, 工业化排放的污水呈复杂化、多样化, 污水中的污染物直接进入地表水系统, 通过土壤渗透到地下从而污染水资源, 影响居民用水安全^[3]。反映水体受有机污染程度的指标一般为总有机碳(total organic carbon, TOC)和化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)。虽然化学需氧量测定是经典的分析方法, 但是其操作繁琐, 分析时间长, 需要加热回流和滴定, 氧化反应受氧化还原电位影响, 结果会有偏差, 使用的高锰酸盐将对环境造成二次污染, 且只能反映被氧化有机污染物的浓度, 不能反映高沸点、难降解的有机污染物浓度^[4-6]。总有机碳是水体中溶解性和悬浮性有机物的含碳总量, 其在水中含量的高低直接影响水的质量, 一般环境水中的总有机碳含量变化不大, 突发性的总有机碳含量增加标志着水源受到污染^[7-9]。水中有机物种类多且不能完全

分离, 而总有机碳分析仪采用高温燃烧氧化或催化氧化, 氧化能力强, 能将水中有机物全部氧化, 不会对环境造成二次污染, TOC 的检测比 COD 方便、快捷、准确, 是直接测量水中有机污染物较好的方法, 总有机碳的测定对环境水源监测也具有重要意义^[10-12]。本文分析了不同吹扫时间对 TOC 测定值的影响, 选择最优分析条件, 发现该方法检出限低、准确度与精密度好, 利用该方法对南京市湖泊水 TOC 含量进行测定, 有利于政府对水源污染实施进一步监测。

1 实验测试

1.1 实验方法

根据工作原理不同, 测定水中总有机碳的方法主要有燃烧氧化-非色散红外吸收法、电导法、气相色谱法、湿法氧化-非色散红外吸收法^[13-14]。燃烧氧化-非色散红外吸收法为测定 TOC 的常用方法, 样品进入填充反应管中的高温区, 使用专用催化剂通过热催化高温氧化反应进行消解后, 有机碳和无机碳均转化为二氧化碳, 二氧化碳被导入非色散红外检测器, 二氧化碳浓度每秒被测定几次, 可以获得

* 收稿日期: 2019-11-11 修订日期: 2020-05-25 责任编辑: 谭桂丽

第一作者简介: 程婷婷, 1992 年生, 女, 助理工程师, 主要从事实验测试工作。Email: chengtingting_u@163.com。

信号随时间变化的峰图^[15]。TOC 的测量方法又分为 NPOC 法(不可吹扫有机碳法)和 TOC 差减法。

样品在注入分析仪前,先用 2 mol/L 盐酸进行酸化(pH 值为 2)并吹出产生的二氧化碳,剩余的碳通过燃烧法测定,易挥发性有机化合物与二氧化碳一起被除去,对含易挥发性的有机物质不能进行 NPOC 法分析。地表水易挥发性有机碳含量较少,对测定 TOC 的影响可忽略不计^[16-18],考虑无机碳对 TOC 的影响,本文采用 NPOC 法(不可吹扫有机碳法)测定 TOC。

1.2 实验仪器及试剂

1.2.1 实验仪器及分析条件

德国耶拿 multi N/C3100 分析仪。

默克密理博 Milli-Q IQ 7000 型超纯水仪。

进样体积为 300 μL ,炉体温度为 800 $^{\circ}\text{C}$,载气为 99.99% 氧气,吹扫时间为 240 s,检测器为 NDIR。

1.2.2 实验试剂

超纯水、 CeO_2 催化剂、2 mol/L 盐酸(优级纯)、邻苯二甲酸氢钾(分析纯)。

1.2.3 总有机碳标准储备液

制备储备液的浓度为 1 000 mg/L,准确称取(预先在 105~120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 1.5 h,置于干燥器中冷却至室温)纯邻苯二甲酸氢钾 2.125 4 g 完全溶解于纯水中,转移至 1 000 ml 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

在 1 000 mg/L 贮备液中分别取 25 mL 溶液于 250 mL 容量瓶中定容至刻度,配成浓度为 100 mg/L 标准使用液,分别取 1 mL、5 mL、10 mL、15 mL、20 mL、40 mL、80 mL 定容到 100 mL 容量瓶中,浓度分别为 1 mg/L、5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L、20 mg/L、40 mg/L、80 mg/L。

1.3 实验步骤与结果

1.3.1 水样采集

对南京市某湖泊水连续进行 7 天水样采集,水样存放在棕色玻璃瓶中并充满采样瓶,记录采样点水体周围环境质量情况、水面感官状况及附近排入水源情况,每次水样采集结束后 24 h 内完成测试工作。

1.3.2 水样保存

水样采集后尽量当天分析,如不能当天进行分

析,分析时间与采样时间相差天数多,需要加硫酸使其 pH 值 <2 ,在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下保存 7 天^[18]。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制

总有机碳标准曲线如图 1 所示。NPOC 回归方程 $y=1\,360.6x+294.19$,相关系数 $R^2=0.999\,9$,说明积分面积与浓度呈良好的线性关系。

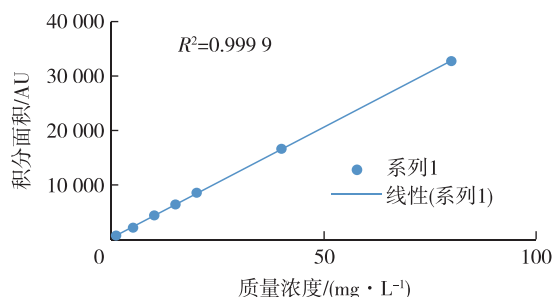


图 1 TOC 标准曲线

Fig. 1 TOC calibration curve

2.2 方法的优化

用不可吹扫有机碳法(NPOC)实际测定 TOC 的过程中,无机碳是否去除完全将影响测定结果,故吹扫时间对 TOC 测定结果将产生影响。因此,研究不同吹扫时间对 TOC 测定值的影响,取试验水样 20 mL 置于分析瓶中,在相同分析条件和外部条件下,依次设置吹扫时间为 1 min、2 min、3 min、4 min、5 min 和 6 min,得出不同吹扫时间对 TOC 测定值的影响(图 2)。

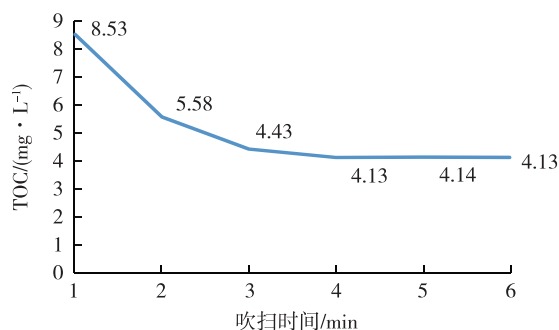


图 2 吹扫时间对 TOC 测定值的影响

Fig. 2 Influence of purge time on TOC measurement

由图 2 可知:吹扫时间为 1 min 时,TOC 测定值为 8.53 mg/L;吹扫时间为 2 min 时,TOC 测定值减少至 5.58 mg/L;吹扫时间从 2 min 到 4 min 时,TOC 测定值随吹扫时间延长继续降低;吹扫时间为 4 min 时,TOC 测定值降到最低,继续增加吹扫时间,发现 TOC 测定值与吹扫时间 4 min 时的测定值基本相同,说明吹扫时间为 4 min 时,无机碳去除完全,测得的 TOC 值更准确。

表 1 总有机碳的检出限系列值
Table 1 Detection limit values of total organic carbon

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
积分面积/AU	644.3	615.8	603.8	633.3	590.6	595.0	596.9	579.5	568.0	587.2
标准偏差						23.68				
检出限/(mg·L ⁻¹)						0.05				

2.4 精密度和准确度测定

取国家标准物质 BWZ6914—2016 连续测 6 次,统计结果如表 2 所示。6 次测定结果的相对标准偏差为 0.94%,国家标准物质 BWZ 6914—2016 测定值在范围内,说明该方法的精密度和准确度较好,符合国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》^[20]要求。

表 2 精密度和准确度测试结果
Table 2 Result of precision and accuracy

次数	标准物质 测定值/ (mg·L ⁻¹)	平均值/ (mg·L ⁻¹)	推荐值/ (mg·L ⁻¹)	标准 偏差	相对标准 偏差/%
1	47.64				
2	47.31				
3	47.82	47.90	49.35±3.26	0.45	0.94
4	48.54				
5	47.82				
6	48.30				

2.5 实际样品测定

对南京市某湖水连续取样,取样周期为 1 次/天,直接法测定环境水样总有机碳(表 3)。由表 3 可知:该湖水每天 TOC 的测定值变化不大,说明没有外源性污染物,水质状况良好。一周内 TOC 的平均测定值为 4.21 mg/L,符合《GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准》^[2]。

2.3 方法检出限

直接法测定总有机碳检出限浓度为 3 倍标准偏差除以斜率所对应的浓度值^[19],对其测定 10 次,计算的标准偏差为 23.68。若以 3 倍标准偏差除以斜率计算,方法的检出限为 0.05 mg/L,说明直接法具有检出限低、灵敏度高等优点,总有机碳的检出限系列值如表 1 所示。

表 3 环境水样 TOC 测试结果

Table 3 TOC test results of environmental water samples

测定次数	测试结果/(mg·L ⁻¹)		
1	4.67	4.56	4.10
2	4.19	4.22	4.20
3	4.08	4.03	4.09
4	4.22	4.18	4.06
5	4.11	4.10	4.62
6	4.06	4.12	4.20

3 结论

(1)总有机碳分析仪测定环境水中的总有机碳含量,仪器自动化程度高,优化了直接法测定环境水中总有机碳的试验条件,验证了该方法的准确度。吹扫时间为 4 min 时,TOC 测定值降到最低,无机碳被去除完全,测得的 TOC 值更准确。方法检出限为 0.05 mg/L,检出限低,简便快捷,灵敏度高,重复性好,准确可靠,适用于环境水样中总有机碳的日常测定。

(2)南京市湖泊地表水 TOC 值较低且稳定,有机污染少,水质较好,没有外源性污染物侵入,满足国家生活饮用水卫生标准要求。

参考文献

[1] 俞佳,戴万宏,鲍家泽.城市景观湖泊水体总有机碳的研究[J].中国水土保持,2009(10):33-35.

- [2] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京:中国标准出版社,2006:1-8.
- [3] 何秀红,张立意,王慧丽,等.环境水样中总有机碳的测定[J].现代仪器,2006(6):66-68.
- [4] 崔建升,郭玉凤,王振川,等.市政污水 TOC 与 COD 相关性[J].城市环境与城市生态,2003,16(6):107-108.
- [5] 蒋文捷.宝钢废水中总有机碳测定的研究[J].宝钢技术,2007(4):56-59.
- [6] 王月红,喻龙,周海炳,等.垃圾渗滤液中 TOC 和 COD_{Cr} 的相关性[J].环境科技,2009,22(增刊):15-16.
- [7] 周述琼,章骅,但德忠.水中总有机碳测定方法研究进展[J].四川环境,2006,25(2):111-115.
- [8] 李少艾,刘德全,周密,等.深圳市饮用水源中 COD_{Mn} 与 TOC 的相关性研究[J].中国环境监测,2005,21(6):30-33.
- [9] 常慧敏,杨青惠,齐翔.TOC-L 总有机碳分析仪测定总有机碳的实验方法[J].科技创新与生产力,2017(11):118-120.
- [10] BATIOU B, CHRISTELLE L, BARTOLOME A, et al. Use of Total Organic Carbon (TOC) as tracer of diffuse infiltration in a dolomitic karstic system: The Nerja Cave (Andalusia, southern Spain)[J]. Geophysical Research Letters, 2003, 30(22):2179-2181.
- [11] 付洁,蒋建宏.测定饮用水中总有机碳新方法的研究[J].广州化学,2012,37(3):10-13.
- [12] 刘强,袁菊,陈凤凰,等.贵阳市集中饮用水源中总有机碳和无机碳的测定[J].分析仪器,2010(1):84-87.
- [13] 钱亚平,金星.直接法测定地表水中总有机碳的优化研究[J].环境科技,2017,30(3):52-55.
- [14] 刘岩,孙继昌,侯广利,等.应用超声空化效应多泡声致发光技术测量海水总有机碳(TOC)[J].海洋环境科学,2007,26(2):182-184.
- [15] 尤佳,秦浩,秦雪.测定水质中 TOC 的分析技术研究进展[J].化学工程师,2015(12):45-47.
- [16] 殷旭慧.水质监测中总有机碳测定方法之比较[J].工业水处理,2007,27(8):56-58.
- [17] 黄韵行.总有机碳分析仪测定水质中 TOC 的方法比较[J].环境,2010(增刊):75-76.
- [18] 国家环境保护部. 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].北京:中国环境科学出版社,2010:1-4.
- [19] 俞佳,戴万宏,鲍家泽.芜湖市区主要湖泊水体总有机碳的初步研究[J].安徽农业通报,2009,15(8):94-95.
- [20] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002:2-772.

Optimization research and application of determination of total organic carbon content in surface water

CHENG Tingting, LIU Jiankun, SHEN Jialin

(Nanjing Center, China Geological Survey, Nanjing 210016, Jiangsu, China)

Abstract: Using multi N/C3100 total organic carbon/total nitrogen analyzer for the determination of total organic carbon in environmental water samples is simple and rapid. However, whether inorganic carbon can be completely removed will affect the accuracy of the result to some extent. In this paper, the influence of different purging time on the TOC determination in environmental water samples was investigated by testing the TOC content of lake samples from Nanjing for 6 consecutive days. The result shows that the inorganic carbon could be completely removed when purge time is 4 minutes with the low detection limit of 0.05 mg/L. The accuracy and precision of the method can fully meet the daily test demands. In summary, the method is simple and rapid with high sensitive, good reproducible and high accuracy. It could be applied to daily determination of TOC in environmental water samples.

Key words: total organic carbon; optimization; surface water