

# 总有机碳分析仪测定常见水的 TOC

吴启航, 崔明超

(广州大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006)

**摘要:**水体有机物污染程度的综合指标有  $COD_{Cr}$ 、 $COD_{Mn}$ 、 $BOD_5$ 、TOC 等, 其中 TOC 指标是以碳的含量表示水体中有机物总量的综合指标, 我国目前尚未将 TOC 列为常规监测项目, 但是 TOC 作为水体重要指标将越来越受到重视。采集广州地区的常见水样: 珠江水、池塘水、河涌水、污水厂进水、污水厂出水各 10 份用岛津公司的 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪来分析, 通过测定样品总碳和无机碳含量, 计算二者的差值得到总有机碳的测定值; 用重铬酸钾氧化法(GB11914-89)测定了常见水样的 COD。讨论了 TOC 和 COD 之间的关系, 求出常见水样的 COD 和 TOC 一元回归方程, 数据表明 TOC 和 COD 之间存在比较好的线性关系, 可以用 TOC 指标代替或者计算出 COD 值。

**关键词:** 化学分析; 测定; 总有机碳(TOC); 化学需氧量(COD)

中图分类号: X832; TQ127.1\*1

文献标识码: A

文章编号: 1674-5124(2009)03-0090-03

## Analysis of ordinary water TOC with shimadzu TOC analyzer

WU Qi-hang, CUI Ming-chao

(School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006)

**Abstract:** Synthesis index of water organism pollution has  $COD_{Cr}$ ,  $COD_{Mn}$ ,  $BOD_5$ , TOC, etc. TOC is the most important. Collecting ordinary water sample in Guangzhou, such as Zhujiang Water, Pond Water, River Water, Sewage Water, analyzed them with Shimadzu TOC-VCPH Organic Carbon Analyzer. TOC concentration could be obtained by subtracting the TIC (Total Inorganic Carbon) concentration from the TC (Total Carbon) concentration. The results show that TOC has a very good correlation with COD, by means of TOC regression equations. It shows that the COD numerical value can be deduced from TOC determination. The TOC numerical value can be used as rapid pollution monitoring for the water. It can be used as a fast and cheap parameter of index of organic pollution.

**Key words:** Chemical analysis; Determination; TOC(Total Organic Carbon); COD(Chemical Oxygen Demand)

## 1 引言

总有机碳<sup>[1]</sup>(Total Organic Carbon, TOC)是有机物所含碳的总量, 以  $C$  mg/L 来表示。TOC 的测定采用燃烧法将有机物全部氧化, 比化学需氧量(COD)和生化需氧量(BOD)更全面、准确表征有机物的总量, 我国在新的污水综合排放标准中也增加了 TOC 项目。目前测定 TOC 的总有机碳分析仪有多种规格和品牌, 选取岛津公司的 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪为例测定几种常见水的 TOC 含量, 并讨论了 TOC 和 COD 之间的关系。

岛津公司的 TOC-VCPH 型总有机碳分析仪是用于分析海水、污水、地表水等水性样品中总碳(TC)、总无机碳(TIC)、总有机碳(TOC)、不可吹出有机碳(NPOC)和总有机氮(TN)的自动化仪器。样品环管进样系统使分析仪可在大范围的浓度范围内进行重现性极好的分析。TOC-VCPH 总有机碳分析仪在非常宽的浓度范围中。

## 2 TOC-VCPH 分析仪工作原理和性能特点<sup>[2]</sup>

采用燃烧-非分散红外方式进行工作。以高纯空气( $N_2+O_2$ )作载气, 将水样分别定量注射到 TOC-VCPH 中的 TC 和 TIC 反应管中, 在各自的工作条件下测定出 TC 和 TIC, 然后计算出 TOC 的测定值。

当含碳化合物进入装有铂等高性能氧化催化

收稿日期: 2008-09-16; 收到修改稿日期: 2008-11-25

基金项目: 广州市属高校科技计划项目(62060)

作者简介: 吴启航(1977-), 男, 陕西咸阳市人, 实验师, 主要从事水土污染修复工作。

剂燃烧炉中,水样在 680 °C 的高温下燃烧分解成二氧化碳和水,水蒸气通过冷凝器冷却后被除去,非散射性红外检测器(NDIR)检测 CO<sub>2</sub> 的量,并转化为样品中的总碳(TC)含量。TIC 反应管内装磷酸,样品被酸化,当 pH 值降低时,样品中的碳酸根和碳酸氢根转化成 CO<sub>2</sub>,CO<sub>2</sub> 被吹出,并进入非散射性红外检测器(NDIR),检测出的 CO<sub>2</sub> 量被转化成总无机碳(TIC)的含量。将 TC 和 TIC 的值相减,即得到总有机碳(TOC)的值。当样品被预酸化,并吹扫后,可除去样品中的总无机碳(TIC)和可吹出有机碳(POC),然后检测样品的 TC 值,即可得到不可吹出有机碳(NPOC)的值。可吹出有机碳(POC)的值通过浓缩和捕集可吹出有机物,然后将可吹出有机物释放到燃烧炉中。燃烧炉将有机物转化为 CO<sub>2</sub>,并由非散射性红外检测器(NDIR)检测。

TOC-VCPH 总有机碳分析仪采用催化燃烧-非分散红外线气体分析法,可测定范围:TC 为 0 mg/L~25 000 mg/L, TIC 为 0 mg/L~30 000 mg/L,检出限可达 4 μg/L,燃烧温度 680 °C,设置了自动校正功能,即可以自动设定最佳工作条件,自动选择最佳工作曲线。再现率:CV 为 1.5%,测定时间:TC 约为 3 min, TIC 约为 4 min,注入样品容积在 10 μL~2 000 μL (液体)可以调节。样品前处理方便,TIC 可在装置内自动进行酸添加并吹扫。TOC-VCPH 总有机碳分析仪采用化学发光法还可快速测定 TN。测定范围为 0 mg/L~4 000 mg/L。测定时间约为 4 min。

TOC-VCPH 分析仪操作简单,自动化程度高,测量范围宽,采用高温催化燃烧氧化,因为高温燃烧相对彻底,可以用于污染较重的工业废水、海水以及江河等水体。对腐殖酸、高分子量化合物等难以氧化的样品也适合。采用 680 °C 的温度下催化燃烧可延长仪器的使用寿命。可以在线进样的吸入式进样,注射式进样测定的总有机碳不包括全部颗粒态有机碳<sup>[3]</sup>,因为这种进样方式会阻碍大颗粒物进入注射器的细针头。对于含悬浮物较多的水样 TOC 就无法对总有机物的含量有准确的测定。并且预留自动进样器附件接口,悬浮试样测定附件接口以及固体试样测定附件接口,方便仪器扩大仪器使用范围。

### 3 实验

#### 3.1 采样

2007 年 2 月和 8 月在广州的西部、中部、东部三个采样点分别采集了珠江水、池塘水、河涌水、污水厂进水、污水厂出水各 20 份。以邻苯二甲酸氢钾

作有机标准试剂有机碳标准溶液,内标法建立工作曲线,加标回收率在 90%~105%之间。样品 24 h 内 TOC-VCPH 对以分析测定。整个分析过程的质量保证和质量控制<sup>[4]</sup>(QA/QC)依照《地表水和污水监测技术规范(HJ/T 91-2002)》和《环境水质监测质量保证手册》执行。

#### 3.2 TOC 基准试剂

超纯水,邻苯二甲酸氢钾(KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(优级纯),无水碳酸钠(分析纯),碳酸氢钠(分析纯)。

(1)标准贮备液的制备:有机碳标准储备溶液(C = 1 000 mg/L):称取 2.125 4 g 邻苯二甲酸氢钾在 120 °C 干燥 2 h,用超纯水溶解后于 1 000 mL 的容量瓶中定容,溶液有机碳浓度为 1 000 mg/L。

无机碳标准储备溶液(C = 1 000 mg/L):称取 3.500 g 经硅胶干燥碳酸氢钠和无水碳酸钠,用超纯水溶解后于 1 000 mL 的容量瓶中定容,溶液无机碳浓度为 1 000 mg/L。

(2)标准曲线的绘制:仪器将标准储备溶液自动稀释成标准系列进行标准样品测定,并绘制 TC、IC 校准曲线,储存于仪器中,以备调用。

#### 3.3 COD 基准试剂

重铬酸钾溶液(1/6K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> = 0.250 0 mol/L):称取预先在 120 °C 烘干 2 h 的基准或优级纯重铬酸钾 12.258 g 溶于水中,用超纯水溶解后于 1 000 mL 的容量瓶中定容。重铬酸钾氧化法(GB 11914-89),加硫酸—硫酸银溶液加热回流 2 h,用硫酸亚铁铵溶液滴定。

## 4 结果与讨论

### 4.1 TOC 和 COD 含量

表 1 是采集广州地区珠江水、池塘水、河涌水、污水厂进水、污水厂出水 10 份样品的 TOC 和 COD 含量。总体上所采水样 TOC 和 COD 值均处于较低水平,其中珠江水、池塘水、河涌水的 COD 值低于或者接近国家相关标准,可能是采样时间为 8 月份,

表 1 常见水水样 TOC 和 COD 含量 mg/L

项目	珠江水		池塘水		河涌水		污水厂进水		污水厂出水	
	TOC	COD	TOC	COD	TOC	COD	TOC	COD	TOC	COD
样品 1	9.97	28.75	8.05	22.05	7.1	21.92	80.19	290.52	22.52	51.22
样品 2	7.85	19.26	7.89	23.8	7.69	20.86	97.56	320.77	26.57	61.33
样品 3	2.58	7.53	6.83	20.79	6.41	19.63	63.37	231.72	17.32	31.71
样品 4	5.66	15.85	15.84	38.61	6.02	20.26	68.23	213.31	18.67	41.12
样品 5	3.32	9.83	7.89	20.8	6.56	17.86	73.63	270.59	17.3	49.58
样品 6	10.31	32.58	6.83	20.71	5.81	16.89	55.68	190.85	13.77	37.31
样品 7	8.05	26.05	10.13	30.88	12.55	30.89	126.53	380.56	30.32	73.4
样品 8	7.09	25.8	5.89	16.02	10.61	27.89	110.37	330.98	22.65	55.71
样品 9	12.83	38.79	3.72	9.35	15.76	38.32	79.63	290.16	20.63	44.62
样品 10	5.81	14.61	9.22	30.56	13.67	33.26	120.26	350.61	25.69	58.92

广州8月降雨较多,对水体中的有机污染物稀释。和其他地区比较,广州地区的珠江水、池塘水、河涌水中 TOC 和 COD 值低于我国东北地区河流水体的 TOC 和 COD 值<sup>[9]</sup>,此问题需进一步研究比较其中的原因。

#### 4.2 TOC 与 COD 关系讨论

通过数据整理我们发现 TOC 与 COD 存在着明显的线性关系。表达式可以用如下方程表述:  $COD=a \cdot TOC+b, r=c$ 。根据极值原理,可用最小二乘法求出上述方程中的  $a, b, c$  值。如果单纯讨论 COD/TOC 比值,我们发现在本研究中 COD/TOC 比值在 1.83~3.65 之间,比值最高的和最低分别是污水厂出水和污水厂进水,而珠江水、池塘水、河涌水的 COD/TOC 比值居中,和国内其他地区河流湖泊水体的 COD/TOC 比值接近<sup>[4-8]</sup>。

本研究中常见水样的 COD 和 TOC 一元回归方程分别为:

$$\text{珠江水: } COD=3.1022TOC-0.887 \quad R^2=0.9409$$

$$\text{池塘水: } COD=2.4442TOC+3.2435 \quad R^2=0.9012$$

$$\text{河涌水: } COD=1.9893TOC+6.4406 \quad R^2=0.9774$$

$$\text{污水厂进水: } COD=2.4239TOC+69.931$$

$$R^2=0.9295$$

$$\text{污水厂出水: } COD=2.2705TOC+1.5853$$

$$R^2=0.8398$$

从以上回归方程我们可以看出,所研究样品的 COD 和 TOC 的关联性比较高,珠江水、池塘水、河涌水、污水厂进水样品的  $R^2$  均大于 0.9000,污水厂出水  $R^2$  也达到 0.8398。污水厂出水  $R^2$  偏低可能是因为污水厂出水处理受人为因素影响较大,不同时间段所加的药剂和反应时间有差异。对于同一类污染水体,当水体中有机物的组成相对稳定时,在相同的污染源排放、采样、检测方法下,可以通过 TOC 与 COD 之间相对稳定的线性关系<sup>[6-14]</sup>,测定 TOC 可以快速得到 COD 的数值。目前国内外监测机构和科研院所已普及使用 TOC,使得测定过程简便、准确,提高了水样测定的效率,节省了化学药品费用,不产生二次污染<sup>[9]</sup>,具有很好的经济效益、社会效益和环境效益。但是我们也应该看到,在 COD 和 TOC 的公式换算中特定的一元回归方程对应特定的水体,如果水体发生变化,其中的污染物发生改

变,那就需要对 COD 和 TOC 一元回归方程进行修改后再应用。

#### 5 结束语

TOC 是以碳的含量表示水体中有机物质总量的综合指标,发达国家如美国主要以总有机碳指标来监测水体中的有机物含量,日本在七十年代初期也把 TOC 指标列入日本工业标准。随着的 TOC 技术的发展,其测量时间进一步减少,速度逐步满足实时性要求,随着推广普及,将来可能用 TOC 替代 COD 成为主要控制指标,利用 TOC 与 COD 之间相对稳定的线性关系,监测水体污染。

#### 参考文献

- [1] 国家环保总局水和废水监测分析方法编委会.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.
- [2] Maccraith B,Orattan K T V,Connolly D,et al. Results of a cross comparion study:optical monitoring of total organic carbon (TOC)of a limited range of samples[J]. Sensors and Actuators,1994(22):149-153.
- [3] 石爱军,李振声,庄树春,等.废水中有机污染指标监测方法的选择[J].中国环境监测,2002,18(2):4-7.
- [4] 沈叔平.环境水质监测质量保证手册[M].北京:化学工业出版社,1994:293-294.
- [5] 袁 懋,董德明,花修艺,等.吉林省不同水系的高锰酸盐指数、化学需氧量和总有机碳的相关关系比较[J].地理科学,2008,28(2):286-290.
- [6] 南海涛,曾 杰,王新霞.城市污水中 TOC 与 COD 的关系[J].中国给水排水,2002,18(6):80-81.
- [7] 袁海珠.化工污水 TOC 值与 CODer 值的相关性[J].分析仪器,1995(4):18-22.
- [8] 张书林.TOC、COD、BOD 相关性[J].河北理工学院学报,2003,8(3):135-137.
- [9] 陈学群.张恒崧.制革废水 TOC 与 COD 的相关性分析[J].西部皮革,2003,25(4):39-41.
- [10] 林 晶.纺织印染废水 COD 值和 TOC 值的相关性研究[J].青海环境,2004,14(3):97-100.
- [11] 林 琦.有机废水中 COD 与 TOC 的比值的探讨[J].福建分析测试,2006,15(3):46-49.
- [12] 李国刚.水质 TOC 在线自动分析仪的现状[J].环境监测管理与技术,2000,12(6):12-14.
- [13] 周 珊.北京市生活饮用水和源水中总有机碳(TOC)调查与水质评估[J].中国卫生工程学,1998,7(3):104.
- [14] 罗晓鸿.绍兴市富营养化水源水中有机物特性研究[J].环境科学,1997,18(3):14-16.