

中华人民共和国国家标准

水质 总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法

GB 13193—91

Water quality—Determination of TOC by nondispersive
infrared absorption method

本标准参照采用国际标准 ISO 8245—1987《水质——总有机碳(TOC)的测定——导则》。

1 主题内容和适用范围

1.1 本标准规定了测定地面水中总有机碳的非色散红外线吸收法。

1.2 测定范围

本标准适用于地面水中总有机碳的测定,测定浓度范围为 0.5~60 mg/L,检测下限为 0.5 mg/L。

1.3 干扰

地面水中常见共存离子超过下列含量(mg/L)时,对测定有干扰,应作适当的前处理,以消除对测定的干扰影响: SO_4^{2-} 400; Cl^- 400; NO_3^- 100; PO_4^{3-} 100; S^{2-} 100。水样含大颗粒悬浮物时,由于受水样注射器针孔的限制,测定结果往往不包括全部颗粒态有机碳。

2 原理

2.1 差减法测定总有机碳

将试样连同净化空气(干燥并除去二氧化碳)分别导入高温燃烧管(900 °C)和低温反应管(160 °C)中,经高温燃烧管的水样受高温催化氧化,使有机化合物和无机碳酸盐均转化成为二氧化碳,经低温反应管的水样受酸化而使无机碳酸盐分解成二氧化碳,其所生成的二氧化碳依次引入非色散红外线检测器。由于一定波长的红外线被二氧化碳选择吸收,在一定浓度范围内二氧化碳对红外线吸收的强度与二氧化碳的浓度成正比,故可对水样总碳(TC)和无机碳(IC)进行定量测定。

总碳与无机碳的差值,即为总有机碳。

2.2 直接法测定总有机碳

将水样酸化后曝气,将无机碳酸盐分解生成二氧化碳驱除,再注入高温燃烧管中,可直接测定总有机碳。

3 试剂

除另有说明外,均为分析纯试剂,所用水均为无二氧化碳蒸馏水。

3.1 无二氧化碳蒸馏水:将重蒸馏水在烧杯中煮沸蒸发(蒸发量 10%)稍冷,装入插有碱石灰管的下口瓶中备用。

3.2 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$):优质纯。

3.3 无水碳酸钠(Na_2CO_3):优质纯。

3.4 碳酸氢钠(NaHCO_3):优质纯,存放于干燥器中。

3.5 有机碳标准贮备溶液: $c=400$ mg/L。

国家环境保护局 1991-08-31 批准

1992-06-01 实施

称取邻苯二甲酸氢钾(3.2)(预先在110~120℃干燥2h,置于干燥器中冷却至室温)0.8500g,溶解于水(3.1)中,移入1000mL容量瓶内,用水(3.1)稀释至标线,混匀,在低温(4℃)冷藏条件下可保存48d。

3.6 有机碳标准溶液: $c=80\text{ mg/L}$ 。

准确吸取10.00mL有机碳标准溶液(3.5),置于50mL容量瓶内,用水(3.1)稀释至标线混匀。此溶液用时现配。

3.7 无机碳标准储备溶液: $c=400\text{ mg/L}$ 。

称取碳酸氢钠(3.4)(预先在干燥器中干燥)1.400g和无水碳酸钠(3.3)(预先在105℃干燥2h,置于干燥器中,冷却至室温)1.770g,溶解于水(3.1)中,转入1000mL容量瓶内,用水(3.1)稀释至标线,混匀。

3.8 无机碳标准溶液: $c=80\text{ mg/L}$ 。

准确吸取10.00mL无机碳标准储备溶液(3.7),置于50mL容量瓶中,用水(3.1)稀释至标线,混匀。此溶液用时现配。

4 仪器

一般实验室仪器及:

4.1 非色散红外吸收TOC分析仪。工作条件:

4.1.1 环境温度:5~35℃。

4.1.2 工作电压:仪器额定电压,交流电。

4.1.3 总碳燃烧管温度选定:900℃;无机碳反应管温度控制:160±5℃。

4.1.4 载气流量:180mL/min。

4.2 单笔记录仪:与仪器匹配。工作条件:

4.2.1 工作电压:仪器额定电压,直流电。

4.2.2 记录纸速:2.5mm/min。

4.3 微量注射器:50.00μL。

4.4 具塞比色管:10mL。

5 采样及样品

水样采集后,必须贮存于棕色玻璃瓶中。

常温下水样可保存24h,如不能及时分析,水样可加硫酸将其pH调至≤2,于4℃冷藏,可保存7d。

6 操作步骤

6.1 仪器的调试

按说明书调试TOC分析仪(4.1)及记录仪(4.2);选择好灵敏度、测量范围档、总碳燃烧管温度及载气流量,仪器通电预热2h,至红外线分析仪的输出,记录仪上的基线趋于稳定。

6.2 干扰的排除

水样中常见共存离子含量超过干扰允许值(1.3)时,会影响红外线的吸收。这种情况下,必须用无二氧化碳蒸馏水(3.1)稀释水样,至诸共存离子含量低于其干扰允许浓度(1.3)后,再行分析。

6.3 进样

6.3.1 差减测定法

经酸化的水样,在测定前应以氢氧化钠溶液中和至中性,用50.00μL微量注射器(4.3)分别准确吸取混匀的水样20.9μL,依次注入总碳燃烧管和无机碳反应管,测定记录仪上出现的相应的吸收峰峰

高。

6.3.2 直接测定法

将已酸化的约 25 mL 水样移入 50 mL 烧杯中,在磁力搅拌器上剧烈搅拌几分钟或向烧杯中通入无二氧化碳的氮气,以除去无机碳。吸取 20 μ L 经除去无机碳的水样注入总碳燃烧管,测量记录仪上出现的吸收峰峰高。

6.4 空白试验

按 6.3 条所述步骤进行空白试验,用 20.0 μ L 水(3.1)代替试样。

6.5 校准

校准曲线的绘制:

在一组七个 10 mL 具塞比色管中,分别加入 0.00,0.50,1.50,3.00,4.50,6.00 及 7.50 mL 有机碳标准溶液(3.6)、无机碳标准溶液(3.8),用蒸馏水(3.1)稀释至标线,混匀。配制成 0.0,4.0,12.0,24.0,36.0,48.0 及 60.0 mg/L 的有机碳和无机碳标准系列溶液。然后按 6.3 叙述的步骤操作。从测得的标准系列溶液吸收峰峰高,减去空白试验吸收峰峰高,得校正吸收峰峰高,由标准系列溶液浓度与对应的校正吸收峰峰高绘制有机碳和无机碳校准曲线。亦可按线性回归方程的方法,计算出校准曲线的直线回归方程。

7 分析结果表述

7.1 计算方法

7.1.1 差减测定法

根据所测试样吸收峰峰高,减去空白试验吸收峰峰高的校正值,从校准曲线上查得或由校准曲线回归方程算得总碳(TC,mg/L)和无机碳(IC,mg/L)值,总碳与无机碳之差值,即为样品总有机碳(TOC,mg/L)的浓度:

$$\text{TOC}(\text{mg/L}) = \text{TC}(\text{mg/L}) - \text{IC}(\text{mg/L})$$

7.1.2 直接测定法

根据所测试样吸收峰峰高,减去空白试验吸收峰峰高的校正值,从校准曲线上查得或由校准曲线回归方程算得总碳(TC,mg/L)值,即为样品总有机碳(TOC,mg/L)的浓度:

$$\text{TOC}(\text{mg/L}) = \text{TC}(\text{mg/L})$$

进样体积为 20.0 μ L,其结果以一位小数表示。

7.2 精密度和准确度

7.2.1 取平行双样测定结果(相对偏差小于 10%)的算术平均值为测定结果。

7.2.2 四个实验室测定含 TOC 10.8mg/L 的统一分发标准溶液按 6.3 条步骤测定结果如下:

7.2.2.1 重复性:实验室内相对标准偏差为 2.1%。

7.2.2.2 再现性:实验室间相对标准偏差为 2.9%。

7.2.2.3 准确度:相对误差为 1.9%。

7.2.3 四个实验室测定含 TOC 39.8 mg/L 的统一分发标准溶液按 6.3 条步骤测定结果如下:

7.2.3.1 重复性:实验室内相对标准偏差为 0.8%。

7.2.3.2 再现性:实验室间相对标准偏差为 0.8%。

7.2.3.3 准确度:相对误差为 4.3%。

附 录 A
本标准一般说明
(参考件)

A1 按仪器厂家说明书规定,定期更换二氧化碳吸收剂,高温燃烧管中的催化剂和低温反应管中的分解剂等。

A2 根据文献报道,当地面水中无机碳含量远高于总有机碳时,会影响有机碳的测定精度。从对含无机碳和有机碳的合成样品(其中无机碳与总有机碳的倍数关系与我国南北方的某些地面水中的倍数关系相接近,一般为几倍)进行的回收结果(95.9%~103.6%)表明,用差减法测定地面水中总有机碳,对测定精度的影响是可以接受的。

A3 直接测定总有机碳的方法即将水样酸化($\text{pH}<4$)后曝气,使各种碳酸盐分解生成二氧化碳而驱除后,再注入高温燃烧管中,可直接测定总有机碳。但由于在曝气过程中会造成水样中挥发性有机物的损失而产生测定误差。因此其测定结果只是不可吹出的有机碳。

附加说明:

本标准由国家环境保护局科技标准司标准处提出。

本标准由武汉市环境监测中心站负责起草。

本标准主要起草人饶春熙。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。