

HJ

中华人民共和国环境保护行业标准

HJ/T 71—2001

水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法

Water quality—Determination of total organic carbon—
Nondispersive infrared absorption method

2001-09-29 发布

2002-01-01 实施

国家环境保护总局 发布

前 言

为了配合《污水综合排放标准》等有关标准的贯彻实施,制定本标准。

本标准适用于地表水、生活污水、工业废水总有机碳(TOC)的测定。

本标准由国家环境保护总局科技标准司提出并归口。

本标准由中国环境监测总站负责起草。

本标准委托中国环境监测总站负责解释。

水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法

1 范围

1.1 主题内容

本标准规定了测定地表水和废水中总有机碳(TOC)的燃烧氧化-非分散红外吸收法。

1.2 适用范围

本标准适用于地表水和废水中总有机碳(TOC)的测定,检测下限为 0.5 mg/L。本方法测定 TOC,分为差减法(3.1)和直接法(3.2)。当水样中易挥发性有机物含量较大时,宜用差减法测定;水样中无机碳(IC)含量过大时,宜用直接法测定。

2 定义

总有机碳(TOC):表示溶解或悬浮在水中有机的含碳量(以质量浓度表示),是以碳量表示水体中有机物质总量的综合指标。

3 原理

3.1 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和低温反应管中,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。生成的二氧化碳依次被引入非分散红外检测器。由于二氧化碳能选择吸收一定波长的红外线,且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)和无机碳进行定量测定。

总碳与无机碳的差值,即为总有机碳。

3.2 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。

4 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。

4.1 无二氧化碳蒸馏水:将重蒸馏水在烧杯中煮沸蒸发(蒸发量约 10%),冷却后备用。

4.2 邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$):优级纯,使用时应预先在 110~120℃下干燥 2 h,并置于干燥器中冷却至室温。

4.3 无水碳酸钠(Na_2CO_3):优级纯,使用时应预先在 105℃下干燥 2 h,并置于干燥器中冷却至室温。

4.4 碳酸氢钠(NaHCO_3):优级纯,使用时应预先在干燥器中干燥。

4.5 有机碳标准贮备溶液: $c=400\text{ mg/L}$,称取邻苯二甲酸氢钾(4.2)0.850 0 g,溶解于水(4.1)中,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水(4.1)稀释至标线,混匀,在低温(4℃)冷藏条件下可保存 48 d。

4.6 有机碳标准溶液: $c=100\text{ mg/L}$,准确吸取 25.00 mL 有机碳标准贮备溶液(4.5),置于 100 mL 容量瓶中,用水(4.1)稀释至标线,混匀。此溶液用时现配。

4.7 无机碳标准贮备溶液: $c=400\text{ mg/L}$,称取碳酸氢钠(4.4)1.400 g 和无水碳酸钠(4.3)1.770 g,溶

解于水(4.1)中,移入1 000 mL容量瓶中,用水(4.1)稀释至标线,混匀。

4.8 无机碳标准溶液: $c=100\text{ mg/L}$,准确吸取25.00 mL无机碳标准贮备溶液(4.7)置于100 mL容量瓶中,用水(4.1)稀释至标线,混匀。此溶液用时现配。

5 仪器及工作条件

一般实验室仪器及:

5.1 非分散红外吸收 TOC 分析仪。工作条件:

5.1.1 环境温度: $5\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.1.2 工作电压:仪器额定电压,交流电。

5.1.3 总碳燃烧管及无机碳反应管温度选定:按仪器说明书规定的仪器条件设置。

5.1.4 载气及流量:无 CO_2 氮气或空气, $150\sim 180\text{ mL/min}$ 。

5.2 单笔记录仪:与仪器匹配。工作条件:

5.2.1 工作电压:仪器额定电压,直流电。

5.2.2 记录纸速: 15 mm/min 。

5.3 微量注射器: $50.00\text{ }\mu\text{L}$ 。

6 样品

水样采集后,必须贮存于棕色玻璃瓶中,常温下可保存24 h。

如不能及时分析,水样可加硫酸将其酸化至 $\text{pH}=2\sim 3$,于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏,可保存7 d。

7 操作步骤

7.1 仪器的调试

按说明书调试 TOC 分析仪(5.1)及记录仪(5.2),选择好灵敏度、测量范围档、总碳燃烧管温度及载气流量,仪器通电预热至红外线分析仪输出时记录仪上的基线趋于稳定。

7.2 干扰的排除

水样中常见共存离子超过下列浓度(mg/L)时: $\text{SO}_4^{2-} 400$; $\text{Cl}^- 400$; $\text{NO}_3^- 100$; $\text{PO}_4^{3-} 100$; $\text{S}^{2-} 100$,会影响红外线的吸收,对测定有干扰。这种情况下,必须进行适当的前处理,以消除对测定的干扰影响,可用无二氧化碳蒸馏水(4.1)稀释水样,至诸共存离子浓度低于其干扰允许浓度后,再进行分析。

水样含大颗粒悬浮物时,由于受水样注射器针孔的限制,测定结果不包括全部颗粒态有机碳。

7.3 TOC 的测定

7.3.1 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 $50.00\text{ }\mu\text{L}$ 微量注射器(5.3)分别准确吸取混匀水样 $20.0\text{ }\mu\text{L}$,依次注入总碳燃烧管和无机碳反应管,测量记录仪上出现的相应的吸收峰峰高(或峰面积,下同)。

7.3.2 直接测定法

将测定前酸化至 pH 为 $2\sim 3$ 的水样约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无二氧化碳的氮气约10 min,以除去无机碳。吸取 $20.0\text{ }\mu\text{L}$ 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。

7.4 空白试验

按7.3条所述步骤进行空白试验,用 $20.0\text{ }\mu\text{L}$ 水(4.1)代替试样。

7.5 校准

校准曲线的绘制:

分别在一组六个50 mL容量瓶中,加入0.00、2.50、5.00、10.00、20.00、50.00 mL有机碳标准溶液

(4.6)、无机碳标准溶液(4.8),用蒸馏水(4.1)稀释至标线,混匀。配制成 0.0、5.0、10.0、20.0、40.0、100.0 mg/L 的有机碳和无机碳标准系列溶液。然后按 7.3 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,计算出校准曲线的回归方程。

7.6 计算方法

7.6.1 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(c_{TC} , mg/L)和无机碳(c_{IC} , mg/L)值,总碳与无机碳之差值,即为样品总有机碳(c_{TOC} , mg/L)的浓度:

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

7.6.2 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(c_{TC} , mg/L)值,即为样品总有机碳(c_{TOC} , mg/L)的浓度:

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

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。

测定结果以小数点后一位或三位有效数字表示。

8 方法精密度和准确度

8.1 六个实验室测定含 TOC 24.0 mg/L 的统一分发标准溶液,按 7.3 条步骤测定结果如下:

8.1.1 重复性:六个实验室内相对标准偏差 2.9%。

8.1.2 再现性:六个实验室间相对标准偏差 3.9%。

8.1.3 准确度:相对误差在-2.9%~6.25%之间。

8.2 加标回收试验:对废水如制药厂、造纸厂、食品厂、化工厂、印染厂、钢管厂、医院废水等,地表水如江水、河水、水库水等进行加标回收试验,结果见表 1。

表 1 六个实验室加标回收率

测定 TOC 方法	回收率范围
差减法	91.0%~109.0%
直接法	93.0%~109.0%