

初探如何消除水中颗粒物对TOC检测的干扰

赵辰 陈玲璐

(苏州市自来水公司, 江苏苏州 215002)

摘要: 总有机碳 (TOC) 是水体被有机物质污染程度的重要指标。湿式氧化法作为检测TOC的常用方法之一, 在检测原水等浑浊度较高且还有颗粒的水样时, 常出现检测相对偏差大以及容易堵塞进样针头等弊端。本文拟采用三种不同方法预处理水样, 以解决上述问题, 结果表明采用强酸消解的方法预处理水样, 能够得到较为理想的测量结果与较低的相对标准偏差。

关键词: 总有机碳 (TOC); 湿式氧化法; 预处理

1、前言

总有机碳 (Total Organic Carbon, TOC) 是表征水体中有机物质总量的综合指标之一, 它代表了水体中所含有机物质的总和, 直接反映了水体被有机物质污染的程度^[1]。目前, TOC测量已经广泛地应用到江河、湖泊以及海洋监测等方面, 对于地表水、饮用水、工业用水等方面的质量控制, TOC同样是重要的测量参数。实际上TOC测量已经成为世界上水质控制的主要检测手段。2003年国家四部委在新颁布的排污费征收标准管理办法中, 已经把TOC正式列入水污染物污染当量值表。由于TOC的测定采用燃烧法或湿式氧化法, 能将有机物全部氧化, 它比BOD₅或者COD能更直接的表示有机物的总量, 因此常常被用来评价水中有机物的污染程度。本文讨论的检测方法为100℃湿式氧化法。

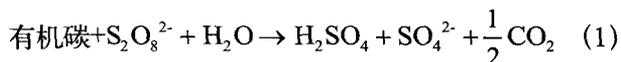
本文中讨论的原水取自太湖, 此处的水在夏季常常会有很多蓝藻, 而在冬季则会出现长时间的浑浊。有文献报道^[2], 在浑浊度较高的地表水中, 含有较多的颗粒物, 会导致样品的不均匀, 从而严重影响水样TOC检测的准确度和精密度。本文采用的OI公司的1030W型TOC分析仪, 配有1088自动进样器自动进样, 考虑到进样时, 针头会穿刺过样品瓶的密封垫, 为延长其密封垫寿命, 提高分析成功率, 该自动进样器中进样针入口设计在针的侧面, 针的底部是密闭的, 这样能够防止穿刺密封垫的时候引起针头堵塞。然而一旦样品中含有大颗粒, 则会直接堵塞针口, 将很难利用工具将其疏通, 而这些颗粒往往又含有有机碳的成分, 因此在使用100℃湿式氧化法检测这样的水样时, 很有必要开发一种预处理的方法, 解决上述

两个问题。

2、实验

2.1原理

水样经H₃PO₄处理去除无机碳后, 以过硫酸钾 (K₂S₂O₈) 为氧化剂, 在高温高压条件下, K₂S₂O₈氧化有机物质生成CO₂, 将生成的CO₂依次导入非色散红外探测器 (NDIR), 通过NDIR对CO₂进行测量, 从而计算得到TOC 的浓度。氧化机理可用下面的反应式 (1) 表示^[3]:



2.2实验仪器及条件

TOC测量采用OI公司的1030W型TOC分析仪, NDIR检测器, 自动进样; 气体为高纯氮气 (纯度大于99.99%), 出口压力0.5MPa; 采用美国Millipore Gradient 纯水机制备稀释用水 (TOC含量小于0.05 mg·L⁻¹); 浑浊度测量采用Hach公司2100N浊度仪。

2.3 分析方法

据文献^[4]报道, 太湖原水的COD_{Mn}数值一般2.0 mg·L⁻¹到4.0mg·L⁻¹之间, 根据汤峰等^[5]的经验, 可以估算出其TOC值应该在10mg·L⁻¹之内, 根据此条件, 绘制一条TOC浓度在0mg·L⁻¹到10mg·L⁻¹的标准曲线, 选取0mg·L⁻¹, 1mg·L⁻¹, 2mg·L⁻¹, 5mg·L⁻¹, 10mg·L⁻¹共5个标准点, 然后在曲线中代入标准点1 mg·L⁻¹, 进行稳定性的检测。

2.4 预处理方法

分别采用过滤, 离心和强酸消解3种方法预处理水样。过滤方法为采用普通慢速定量滤纸自然过滤; 离心方法采用DT5-6A型台式离心机, 转速3000



r·min⁻¹, 离心20min; 强酸消解方法为水样中添加1%盐酸并在100℃水浴加热5min。预处理同时做空白对照。

3、结果与讨论

3.1 标准曲线绘制

按照2.3的方法进行, 采用国家标准物质中心GBW(E)080650标准物质配置标准溶液绘制标准曲线, 其各点的数据见表1, 拟合得到的标准曲线如图1所示。

标准曲线实验数据 表1

标准点	标准浓度 (mg·L ⁻¹)	进样体积 (mL)	重复次数	峰面积	标准偏差	RSD%
blank	0.000	5.000	3	4627	276	5.97
1	1.000	5.000	3	32059	571	1.78
2	2.000	5.000	3	58775	369	0.63
3	5.000	5.000	3	129341	1738	1.34
4	10.000	5.000	3	241707	1139	0.47

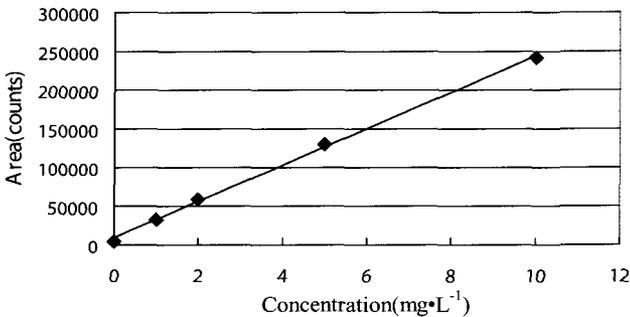


图1 TOC标准曲线

拟合得到的标准曲线方程为 $y=23527x+8605.1$, 其中各点重复性很好, 曲线相关系数达到0.9994, 对1mg·L⁻¹的标样进行连续11次测定, 实验数据见表2。

标样重复测定的数据 表2

实验顺序	浓度(mg·L ⁻¹)	RSD (%)
1	0.919	1.42
2	0.937	
3	0.902	
4	0.905	
5	0.934	
6	0.906	
7	0.937	
8	0.925	
9	0.931	
10	0.913	
11	0.950	

通过表2计算出11次检测所得相对标准偏差RSD值为1.42%, 表现出良好的测量稳定性和重复性。

3.2 原水预处理方法选择

预处理前测定原水的浑浊度为60NTU左右, 含较多颗粒物。分别采用2.4不同的方法预处理水样后

检测其TOC值, 结果如表3所示。

不同预处理方法对测定结果的影响 表3

预处理方法	TOC 检测				RSD %	浑浊度 NTU
	测量结果 1 mg·L ⁻¹	测量结果 2 mg·L ⁻¹	测量结果 3 mg·L ⁻¹	平均值 mg·L ⁻¹		
无	2.823	3.071	3.213	3.036	0.0649	60
滤纸过滤	4.351	4.500	4.592	4.480	0.0272	8.5
离心	3.022	3.163	3.352	3.136	0.0520	51
加酸消解	3.094	3.194	3.232	3.173	0.0224	18

由表3可知, 经过滤纸过滤后, 水样的浑浊度明显下降, 但是TOC值明显的上升, 可能的原因是滤纸的主要成分为碳氢氧化合物, 在过滤过程中滤纸中的部分碳元素会进入到样品中, 从而导致测定结果明显偏高。而另外2种方法对TOC检测结果影响不大, 但是离心以后的水样的浑浊度并没有明显降低, 因此RSD值也没有降低, 可能原因是太湖原水中悬浮的杂质较多, 颗粒物的密度和水的密度相近, 由Stocks定率^[6]

$$v_w = \frac{d^2}{18\mu} (\rho_s - \rho) \omega^2 r \quad (2)$$

在这种情况下会导致离心效果不明显, 所以离心后水样中仍然存在大量的颗粒物, 会导致针孔的堵塞和测定的不稳定。

为进一步验证过滤以后水样中的TOC数值是否会很大程度地增加, 本文选用了—个TOC值较小的水样重复上述部分实验, 测定结果见表4。

不同预处理方法对测定结果的影响 表4

预处理方法	测量结果 1 mg·L ⁻¹	测量结果 2 mg·L ⁻¹	测量结果 3 mg·L ⁻¹	平均值 mg·L ⁻¹	RSD %
无	0.293	0.266	0.265	0.275	0.0390
普通过滤	2.465	2.570	2.611	2.549	0.0281

由表4的数据可以看出, 采用滤纸过滤是不可行的, 第二次实验中它也极大程度的增加了TOC的浓度, 这也在一定程度上证实了前面的假设。综合表3和表4的数据可以看出, 加酸消解的效果较好, 由于它的作用, 使水样的浑浊度变小, 达到相对均匀的程度, 从而导致测量结果RSD明显减小。而离心的方法虽不适用于太湖贡山湾的原水, 但对于其他原水, 还可以进行尝试。

4、结论

本文对如何以湿式氧化法去除水中颗粒物对TOC检测的干扰进行了初步的探究, 对检测过程中水样预处理的方法进行了研究, 提出了以强酸消解预处理水样的方法, 采用此方法预处理水样后进行TOC检测能够得到理想的测量结果与较低的标准偏差。相信随着对TOC检测更深入的研究 (下转第64页)



备及支撑系统。城镇应急供水装备研究应结合当地水源的情况,从装备的适应性、机动性、安全性等方面加以考虑,以满足突发事件下应急供水保障反应速度快、持续工作时间长、供水成本低廉、水质安全可靠的需要。

针对上述城镇应急供水系统关键技术的研究,建立突发事件下的应急供水保障技术与装备体系主要有以下几个方面。一是应急供水安全保障装备体系建设;二是应急供水条件下的取水技术与装置;三是膜水净化和水消毒的技术与装置;四是应急输水、运水与分生水技术与装置,以及应对不同饮用水危机事件的应急供水技术与模块组合方式及成套装备。

应急供水安全保障装备体系建设包括制订应急供水保障装备培训、使用、维护、日常保养等预案;建立实施应急供水的技术、物资和人员保障系统及实施方案;建立应急供水装备应对危机事件的实施程序和措施等。

应急供水条件下取水技术与装置的研究包括不同应急情况下的取水技术与装置,如研究干旱时水源少、取水困难和洪灾时水流急,漂浮物多等不同环境的取水装置。其取水装置通常由带预过滤的潜水泵、高效复合旋流分离器、取水管、电缆和移动式撬装外体等部件组成。使取水装置既轻便,又防堵塞,同时实现初步分离,取到水质相对较好的水源水。

膜水净化和水消毒技术与装置的研究主要包括以膜水处理为核心的水处理工艺技术的研究,以适应不同地区、不同污染的多变水源,优化膜水处理工艺的组合运行参数及方式。探索膜产水量变化与清洗频率、清洗强度等参数之间的相互关系,实现水处理膜

的在线自清洗功能。研究多组膜连续制水控制技术 & 故障自诊断技术,简化操作,实现系统自动稳定运行。膜水净化和水消毒系统与装置通常由多组膜、组合式除臭除味系统、加压泵、流量计、压力表、电磁阀管路系统及自动控制系统等组成。

应急输水、运水与分生水技术与装置的研究主要包括针对不同应急保障对象,如以城、镇和自然村的集中供水保障方式、分散小组供水保障方式、零散户供水保障方式等。对不同的应急供水保障方式要采用不同的保障技术,制定不同的应急供水保障方案,研制相应的应急输水、运水与分生水装置。该部分系统与装置主要由运送水罐、输水软管、储、运水囊,饮用水袋装机和分生水阀系统 etc 部件组成。

4、结束语

当前,我国许多城镇面临不同类型的缺水,许多城镇与乡村供水系统相当脆弱,一旦有自然灾害或水污染等事件发生,将会导致居民的饮用水危机,严重时将会影响到人们的生存和城镇的稳定。因此,建立和完善城镇应急供水保障系统,加强城镇应急供水技术与装备研究,已成为当前迫切需要解决和深入研究的问题。

参考文献

- [1] 沈晓娟,徐向阳,刘翔《关于城市应急供水系统建设的思考》,水利发展研究,2007.3,33-36
- [2] 程显斌,城市饮用水水质处理的技术问题,中小企业管理与科技,2007年4期,72-73

作者通联:023-68756397

(上接第53页)

以及更先进的仪器的采用,必将使检测水平大大的提高。

参考文献

- [1] 国家环保局,水和废水监测分析方法[M],北京:中国环境科学出版社,1998,236-239.
- [2] 韦利杭,非色散红外吸收法测定地表水和废水中的总有机碳[J],光谱实验室,2008,21(3):508-509.

[3] 宋金明,詹滨秋,海水中溶解有机碳(DOC)的测定[J],海洋湖沼通报,1992,(1):21-28.

[4] 张霄宇,於建琴,张微,引江济太前后太湖水质变化研究[J],能源环境保护,2008,22(5),60-64

[5] 汤峰,钱益群,巢湖水总有机碳(TOC)---高锰酸钾指数(CODMn)相关性研究[J],重庆环境科学,2001,23(4),48-50

[6] 欧阳平凯,胡永红,生物分离原理及技术[M],北京:化学工业出版社,1999,35-37.

作者通联:013914007727