

水质 TOC 在线自动分析仪的现状

李国刚

(中国环境监测总站, 北京 100029)

摘要: 对水中总有机碳(TOC)在线自动分析仪的方法原理、主要类型、主要技术性能以及主要仪器型号等的发展状况进行了评述。

关键词: TOC; 自动分析仪; 在线

中图分类号: X 853

文献标识码: A

文章编号: 1006-009(2000)06-0018-02

The Development Status of Automatic On-line Total Organic Carbon (TOC) Analyzer

LI Guo-gang

(China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China)

Abstract: The development status of automatic on-line total organic carbon (TOC) analyzer was reviewed, including the method principle, main kinds, main specification and main instrument types.

Key words: TOC; Automatic analyzer; On-line

1 概述

TOC 是指水中总有机碳, 水体中有机物质的总含碳量能反映水体受有机物质污染的程度。目前, 我国仅在《污水综合排放标准》(GB 8978-1996) 中规定了 TOC 的排放限值, 范围为: 20 mg/L~60 mg/L。TOC 的实验室分析方法主要有两种:

(1) 燃烧氧化法(干式氧化法)。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℃)和低温燃烧管(160℃)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二氧化碳(总碳), 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(无机碳), 所生成的二氧化碳依次导入非分散红外检测器。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。总碳与无机碳之差即为总有机碳(TOC), 或者将水样酸化后曝气, 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 TOC。由于在曝气过程中会造成水样中挥发性有机物(VOC)的损失, 因此直接法的测定结果仅能代表不可吹出的有机碳(NPOC)

含量。

(2) 紫外光催化—过硫酸盐氧化法(湿式氧化法)。水样(有时需经 100 μm 滤膜过滤)进入反应器后, 于室温下加入磷酸酸化至 pH < 3, 通过气液分离器除去 IC(无机碳), 在近紫外光(300 nm~400 nm)照射下, 水样中的有机物被催化(催化剂为 TiO₂ 悬浊液)氧化(氧化剂为过硫酸钠)成 CO₂ 和水, 生成的 CO₂ 通过冷凝器后进入双波长非分散红外检测器(NDIR), 氧化反应完成后, 系统中的 CO₂ 达到平衡, 据 CO₂ 的含量换算成水样 TOC 值。氧化的全过程在室温下进行, 氧化反应完成后, 原来密闭的系统将通风使 CO₂ 的浓度恢复到大气水平, 即可进行下一次分析。如果采用过滤系统, 则测定的是水中溶解性的 TOC 含量。

水质 TOC 在线自动分析仪也多采用上述方法原理, 主要仪器类型包括: (1) (催化) 燃烧氧化—非分散红外光度法(NDIR)法; (2) UV 催化—过硫酸

收稿日期: 2000-02-29; 收订日期: 2000-07-02

作者简介: 李国刚(1962-): 男, 安徽明光人, 大学, 研究员, 理学博士, 已发表研究论文 5 篇, 合著 2 本, 曾获国家环保总局科技进步三等奖和 CAIA 二等奖。主要从事水、土壤和固体废物的监测技术和方法研究。

盐氧化-NDIR法;(3)UV-过硫酸盐氧化-离子选择电极法(ISE)法;(4)加热-过硫酸盐氧化-NDIR法;(5)UV-TOC分析仪法。TOC在线自动分析仪的构成一般包括:试样导入单元,无机碳除去单元,反应器单元,检测单元,以及显示记录、数据处理、信号传输单元。如图1所示。

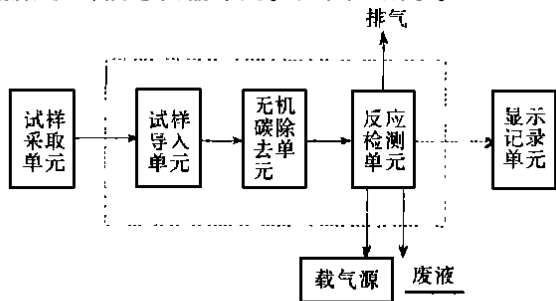


图1 TOC自动分析仪的构成(一例)

2 水质 TOC 在线自动分析仪的主要类型及特点

2.1 (催化)燃烧氧化-NDIR法

2.1.1 原理

水样酸化后,将水样通过鼓泡器或气液分配管驱除无机碳;处理后的水样由蠕动泵送入高温炉中燃烧(680℃~950℃,以Pt为催化剂),所有的有机化合物均转化成CO₂和H₂O,经碱石灰吸收水分后,用NDIR法测定CO₂量,据此换算成TOC值。

2.1.2 主要技术指标

测量范围:0 mg/L~5 000 mg/L;精密密度:±5% FS;准确度:±5% FS;零点漂移:±2% FS/周;量程漂移:±2% FS/周;测量周期:2 min~7 min;维护周期:<1次/3月。

2.1.3 主要型号

1800型TOC在线自动分析仪(美国产);1000型TOC在线自动分析仪(美国产);TOC-620型TOC在线自动分析仪(日本产);TOC-7A型TOC在线自动分析仪(日本产);TOC-4100型TOC在线自动分析仪(日本产);BF-TOCOR2型TOC在线自动分析仪(北京产)。

2.2 UV催化-过硫酸盐氧化-NDIR法

2.2.1 原理

与实验室分析方法类似。

2.2.2 主要技术指标

测量范围:0.05 mg/L~1 000 mg/L;灵敏度:±1% FS;精密密度:±2% FS;重现性:±3% FS;漂移:±3% FS/周;响应时间:2 min~5 min;进样范

围:10 μL~10 mL;维护周期:<1次/3月。

2.2.3 主要型号

SERES 2000型TOC在线自动分析仪(法国产);PROTOC 200型TOC在线自动分析仪(德国产);ANATOC Series II型TOC在线自动分析仪(澳大利亚产)。

2.3 UV-过硫酸盐氧化-ISE法

2.3.1 原理

采用湿式氧化法氧化水样后,以ISE法测定氧化产物——CO₂,据此换算成TOC值。

2.3.2 主要技术指标

测量范围:0 mg/L~250 mg/L;精密密度:±5% FS;准确度:0.5 mg/L;测量周期:3 min~7 min;维护周期:<1次/3月。

2.3.3 主要型号

COT 9010型TOC在线自动分析仪(法国产)。

2.4 加热-过硫酸盐氧化-NDIR法

2.4.1 原理

在100℃下,采用湿式氧化法氧化水样,以NDIR法测定氧化产物——CO₂,据此换算成TOC值。

2.4.2 主要技术指标

测量范围:0 mg/L~5 000 mg/L;精密密度:±2% FS;准确度:±5% FS;灵敏度:1% FS;测量周期:5 min~9 min;<1次/3月。

2.4.3 主要型号

Ol Analytical 1010型TOC在线自动分析仪(美国产);2000型TOC在线自动分析仪(美国产)。

2.5 UV-TOC分析仪

2.5.1 原理

基于水样TOC值与水样在254 nm处的UV吸收信号大小之间的良好的相关性,以Xe灯(或汞灯)为光源,通过测定水样在254 nm处的UV吸收信号,经线性化校正处理后得到水样的TOC值。

2.5.2 主要技术指标

测量范围:0 Abs/m~1 000 Abs/m或0~2吸光度单位;准确度:±2%~±5%;重线性:±2%;分辨率:0.1 Abs/m。

2.5.3 主要型号

EE720型UV自动监测仪器(TOC计)(英国产);UVT-300型UV自动监测仪器(日本产)。

(下转第28页)

该两种化合物尚无土壤中含量的标准值, 参考我国某些地区有关土壤背景值的调查结果, 以表 3 所列数值作为评价的依据。

表 3 石油类和锌化合物的评价标准 mg/kg

污染程序	石油类	锌化合物
污染起始值	60	60
轻污染	500	160
中污染	1 200	2 000
重污染	5 000	5 000

4.3.1 石油类的污染情况

土壤中石油类的污染在石油化工区是很普遍的, 而且随着设施运行时间的延长, 污染有加重的趋势。从该厂部分厂区土壤的污染情况看, 个别井位地下 1 m 处的最高浓度曾达 20 000 mg/kg, 超过 5 000 mg/kg 的土壤呈小片状出现, 占有一定的区域。

随地层深度的不同, 石油类的污染有着明显的差别。如地下 2 m 处, 超过 5 000 mg/kg 的区域只剩 1 个小片; 地下 3 m 处, 超过 5 000 mg/kg 的小片所占的区域明显缩小; 小于 60 mg/kg (即低于污染起始值) 的区域占了绝大部分。

4.3.2 锌化合物的污染

由于该厂区域的 1 个车间生产含锌的有机化合物, 所以锌成为该厂址的特征污染物。锌化合物的起始污染值, 是参考了上海和沈阳的土壤背景值调查结果而选定的。

在地下 1 m 处, 锌化合物轻度污染 (超过 160 mg/kg), 并占有一定的区域; 在地下 2 m 处, 轻污染区域则很小。可局部呈重污染的区域却在地下 3 m 处出现, 说明锌化合物的渗透能力是很强的, 应注意它对地下水的污染。

其他区域锌化合物的浓度均低于 60 mg/kg, 说明锌化合物污染局限于某些区域。

(上接第 19 页)

3 讨论

目前, 除 UV-TOC 计外, 水质 TOC 在线自动分析仪的氧化方式主要有两种: 干式氧化法和湿式氧化法。氧化产物 (CO₂) 的检测方式虽然有用 ISE 法的, 但主要为 NDIR 法。除了上述主要技术性能外, 一般还具有以下主要功能特点, 即自动清洗、自动校标、时间设置、断电保护、故障报警、自动恢复以及数据处理与传输功能。当然, 各类仪器也存在一定的差异:

(1) 从方法原理上讲, 干式氧化法更接近国标方法, 但湿式氧化法在欧美等国也是法定方法。无论采用何种氧化方式, 标准方法的检测方式均为 NDIR 法。因此, 以在线自动 TOC 分析仪获得的数据在环境监督执法上比在线自动 COD 分析仪获得的数据更具有法律效应。将 UV 计用于表征水质 TOC, 虽然在日本已得到较广泛的应用, 但在欧美各国尚未得到行政主管部门的认可, 在我国尚需开展相关的研究。

(2) 从分析性能上讲, TOC 在线自动分析仪的测量范围一般在 0 mg/L~1 000 mg/L (湿式氧化法) 或 0 mg/L~5 000 mg/L (干式氧化法), 我国目前的 TOC 环境标准值范围为: 20 mg/L~

60 mg/L。因此, 目前的 TOC 在线自动分析仪完全能够满足污染源在线自动监测的需要, 并且由于其检测限较低, 应用于地表水的自动监测也是可行的。另外, TOC 自动分析仪器的分析周期一般较短 (3 min~10 min)。

(3) 从仪器结构上讲, 除了增加无机碳去除单元外, 各类 TOC 在线自动分析仪的结构一般比 COD 在线自动分析仪的结构简单一些。表现在试剂种类更少, 试剂加入系统简单 (泵、管更少), 在操作上更方便, 运行可靠性更好, 维护量也更少一些。

(4) 从售价与应用情况上讲, TOC 在线自动分析仪器的售价一般在 (2~4) 万美元之间。如此高的售价, 很难在我国推广应用。目前, 国家环境保护总局正在长江、淮河、太湖、黄河和松花江流域的 10 个重点省界断面进行水质自动监测的试点工作, 涉及的该类 TOC 在线自动分析仪器包括: 1800 型、TOC-620 型、SERES 2000 型、PROTOC 200 型、OI Analytical 1010 型及 UVT-300 型 UV 自动监测仪器和 BF-TOCOR 2 型 TOC 在线自动分析仪。其中, 最后一种型号的 TOC 在线自动分析仪由北京生产, 售价可望接近 10 万元人民币, 因此在我国推广国产化的 TOC 在线自动分析仪已具备了硬件条件。

本栏目责任编辑: 聂明浩