

总有机碳测定仪 TOC - 5000A 与 Aurora 1030W 性能的比较

王戎, 彭辉, 路神通, 曹军, 蒙冰君 (北京大学城市与环境学院, 北京 100871)

摘要: 从仪器精密密度、方法检出限、准确度、工作曲线线性范围等角度对总有机碳测定仪 TOC - 5000A (高温燃烧 + 非分散红外法) 与 Aurora 1030W (湿式氧化) 的性能进行比较。研究结果显示, TOC - 5000A 方法检出限 (0.535ppm) 高于 Aurora 1030W (0.047ppm), 且在较低有机碳浓度下 (1ppm) 精密密度差于 Aurora 1030W。但在较高有机碳浓度条件下 (10ppm), TOC - 5000A 精密密度优于 Aurora 1030W。在不同水样中加入标准物质后计算方法回收率, 两台仪器的测试结果均大于 90%。在样品量较低的情况下, 碳加入量与两台仪器响应值的线性关系均较差, 响应因子随碳加入量的增加呈现显著降低的趋势, 并分别在升至 2 μ g (Aurora 1030W) 与 0.16 μ g (TOC - 5000A) 后达到稳定。

关键词: 高温燃烧; 湿式氧化; 精密密度; 方法检出限; 精确度

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1002-6002(2008)06-0052-04

Performance Assessment of TOC - 5000A and Aurora 1030W

WANG Rong, et al (College of Urban and Environmental Science, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: Instrument performance (precision, accuracy, method detection limit, and linear range of calibration curve) of TOC - 5000A (combustion/non - dispersive infrared gas analysis method) and Aurora 1030W (wet oxidation) were compared. Method detection limit of TOC - 5000A was 0.535ppm, being higher than that of Aurora 1030W (0.047ppm), and its precision was worse at TOC level of 1ppm, but better at TOC level of 10ppm. Instrument's accuracy was evaluated by the recovery of added standard substance in various categories of water samples, and all the recoveries were above 90%. While low amount of organic carbon added, the relationship between carbon amount and instrumental responds was non - linear. Responds factor decreased while more carbon added, and then keep constant beyond carbon levels of 2 μ g (Aurora 1030W) and 0.16 μ g (TOC - 5000A) respectively.

Key words: Combustion oxidation; Wet oxidation; Precision; Accuracy; Method detection limit

总有机碳 (TOC) 是以碳含量表示环境介质中有机物质总量的指标。化学工业迅猛发展下所排放废水中的成分日益复杂, 与化学需氧量 (COD)、生物需氧量 (BOD) 相比, TOC 分析方法简便快捷, 自动化水平高, 且可更真实地反映水体有机污染状况, 因而被广泛用于水体环境介质中有机物质总量的测定。此外, 对于某一类特定样品, TOC 与 COD、BOD 之间存在较好的线性关系, 可通过 TOC 的测定来推测样品的 COD、BOD^[1]。目前, TOC 分析方法已被逐渐接受作为水体中有机物污染的评价指标, 其分析方法也被列入标准方法^[2]。

TOC 测定方法分为两个步骤, 首先将样品中的有机组分通过氧化反应生成二氧化碳, 之后通过对二氧化碳的测定定量估计样品中含碳量。其

中氧化手段可选用高温燃烧 (干式氧化), 加热过硫酸氧化 (湿式氧化), 紫外线加过硫酸氧化和紫外线氧化法等; 二氧化碳的测定可采用非分散红外探测法, 薄膜电导率探测法, 或将二氧化碳转化为甲烷后通过 GC - FID 或 GC - TCD 进行测定。其中高温燃烧, 加热过硫酸氧化 + 非分散红外探测法是目前市场上 TOC 测试仪器中最常用的模式。徐涛^[2]等介绍了市场主要 TOC 分析仪器的方法原理, 对分析范围、适用方法标准、主要产品等进行整理和比较, 并阐述 TOC 检测技术的最新进展。李国刚^[3]、孙宗光^[4]等人详细介绍了这几种方法的原理与主要性能, 并分别从理论与实测的角度对 TOC 燃烧氧化法与化学需氧量测定方法的氧化率进行比较。研究结果显示, 前者的

收稿日期: 2007-08-27

基金项目: 北京大学校长基金项目

作者简介: 王戎 (1987 -), 男, 安徽人, 北京大学环境科学专业本科生。

通讯作者: 曹军

TOC 测定值是理论值的 80% ~ 105%, 而针对某些有机组分如苯、醛类物质, 重铬酸钾氧化法测定 COD 的氧化率不足 50%^[4]。

本研究拟以日本岛津公司生产的 TOC 5000A (高温燃烧 + 非分散红外法) 与美国 IO 公司生产的 Aurora 1030W (湿式氧化 + 非分散红外法) 两台仪器为例, 分别对两种检测方法的精密度、准确度、工作曲线线性范围、方法检出限等指标进行比

较, 深入了解两台仪器的特点与适用情况。

1 方法

1.1 仪器与主要技术指标

实验中所使用的总有机碳测定仪分别为 TOC 5000A 与 Aurora 1030W, 两台仪器的主要技术指标列于表 1。

表 1 TOC 5000A 与 Aurora 1030W 的主要技术指标

	TOC-5000A	Aurora 1030W
方法	高温燃烧 + 非分散红外	湿式氧化 + 非分散红外
测量参数	TC, IC, TOC, NPOC	TC, TOC, TIC, POC
反应温度	680	70 ~ 100 (POC: 350 ~ 400)
测量范围	4 ppb ~ 4000 ppm (TC) 和 4 ppb ~ 5000 ppm (IC)	2 ppb ~ 30,000 ppm (TC, TOC, TIC); 500 ppb ~ 30,000 ppm (POC)
精密度	浓度低于 2000 ppm (IC, 2500 ppm), 标准偏差 < 1%; 浓度 2000 ~ 4000 ppm (IC, 2500 ~ 5000 ppm), 标准偏差 < 2%	标准偏差 < 2% 或 ±2 ppb C
进样量	50 ~ 2000 μl (2500 μl 注射器); 4 ~ 250 μl (250 μl 注射器)	10 μl ~ 10 ml

1.2 试剂与样品

总碳 (TC) 标准溶液: 准确称取 2.125g 邻苯二甲酸氢钾 (80 ~ 90 烘 2 小时), 用高纯水溶解后转移到 1L 容量瓶中, 稀释至标线, 得到浓度为 1000ppm 的 TC 标准溶液。

无机碳 (IC) 标准溶液: 准确称取 3.50g 碳酸氢钠 (105 烘 1 小时) 与 4.41g 碳酸钠 (285 烘 1 小时), 用高纯水溶解后转移到 1L 容量瓶中, 稀释至标线, 得到浓度为 1000ppm 的 IC 标准溶液。

新鲜制备的高纯水。

待测水样分别来自: (1) 新鲜的自来水; (2) 北京大学未名湖水; (3) 从土壤中提取的富里酸溶液。样品测定前均经过 0.45 μm 滤膜过滤, 保证天然有机物以溶解态存在于样品中。

1.3 仪器性能的比较

本研究参考许书道^[5]在文献中所提供的定量分析的评价方法, 分别从仪器精密度、方法准确度、工作曲线线性范围与方法检出限四个方面对两台仪器的性能进行比较。

1.3.1 仪器精密度

仪器精密度是指在相同的实验条件下多次重复测定的结果彼此相符合的程度, 通常用测定结果的相对标准偏差 (RSD) 来表示 (公式 1)。配置 1 ppm 与 10ppm 的邻苯二甲酸氢钾标准溶液, 分别使用两台仪器连续测定 10 次 (Aurora 1030W: 进

样量 2ml, 模式为 NPOC; TOC-5000A: 进样量分别为 16 与 80 μl, 模式为 TC-IC), 计算测定结果的相对标准偏差 RSD, 对仪器精密度水平进行比较。

$$RSD = \sqrt{(x_i - \bar{x})^2 / n - 1 / \bar{x}} \quad (1)$$

式中, x_i 为测定值; \bar{x} 为 n 次测定的平均值; n 为测定次数。

1.3.2 方法检出限

方法检出限 (MDL) 指“能够被检出并在分析物浓度大于零时能以 99% 置信区间度报告的物质的最低浓度”^[6], 水质分析研究中通常采用空白实验来确定, 即重复测定 (至少 7 次) 低浓度加标样品 (预期 MDL 值的 1 ~ 5 倍, 本研究中使用高纯水), 根据测定结果的标准差计算方法检出限:

$$MDL = S \times t_{n-1, 1-\alpha=0.99} \quad (2)$$

式中, n 为重复测定的加标样品数; S 为 n 次测定浓度的标准差; t 为 student's t 值; $1-\alpha$ 为置信水平。实验中分别使用两台仪器重复测定 21 个高纯水样品 (Aurora 1030W: 进样量 2ml, 模式为 NPOC; TOC-5000A: 进样量 80 μl, 模式为 TC-IC), 为避免测定过程中引进污染, 样品瓶加盖 (Aurora 1030W) 或用铝箔纸密封样品瓶口 (TOC 5000A)。

1.3.3 方法准确度

方法准确度是指仪器测定结果与标准值的符合程度。研究中分别使用两台仪器, 通过标准加

入法计算方法回收率对分析方法的准确度进行评价。具体方法:首先测定待测水样(自来水、湖水、富里酸溶液)中 TOC 浓度(Aurora 1030W:进样量 2ml,模式为 NPOC;TOC - 5000A:进样量 16~80 μ l,根据响应值与显示比例进行调整,模式为 TC - IC),之后向待测水样中加入一定浓度 TC 标准溶液(即将 5ml 1000ppm 邻苯二甲酸氢钾标准溶液用上述水样稀释至 500ml),测定加标水样中 TOC 浓度,根据测定结果前后差异与邻苯二甲酸氢钾加入浓度计算标准回收率,对方法准确性进行判断。

1.3.4 工作曲线线性范围

配置系列 TC(邻苯二甲酸氢钾)与 IC(碳酸氢钠/碳酸钠)标准溶液(25、50、100、200、500ppb,1、2.5、10、20、50ppm),使用 Aurora 1030W 分别测定 TC 与 IC 值(浓度低于 1ppm 时,进样量为 7.5ml;浓度大于等于 1ppm 时,进样量为 2ml,模式分别采用 NPOC 与 IC)。由于 TOC 5000A 未配置高效催化剂,检出限无法达到表 1 所列仪器检出限,标准溶液浓度水平只设置 1、2、5、10、20、50ppm(进样量 16~80 μ l,根据响应值与显示比例进行调整,模式分别采用 TC 和 IC)。根据样品中碳加入量与仪器响应值(出峰面积)绘制工作曲线,通过对实验数据的统计分析求得方法的线性范围,并进行仪器间的比较。

2 结果与讨论

2.1 仪器精密度

分别采用两台仪器连续 10 次测定 1ppm 与 10ppm 的 TC(邻苯二甲酸氢钾)标准溶液,测定数据的统计分析结果显示(表 2),在较高的样品浓度(10ppm)下,由于仪器 TOC 5000A 采用燃烧氧化法,对有机碳的氧化更为彻底,测定结果表现出较好的稳定性,RSD 为 0.48%,符合表 1 所列出的技术指标。由于 TOC 5000A 未配备高效催化剂,当样品浓度为 1ppm 时,稳定性下降,RSD 上升到 7.21%;相比之下,样品浓度在此范围内的变化对 Aurora 1030W 的精密度没有显著的影响,RSD 分别为 1.89%(1ppm)和 1.30%(10ppm),符合表 1 所列出的技术指标。此外,两台仪器的进样量差别较大,而进样量的不确定度也将影响到仪器精密度、准确度等指标。

表 2 10 次测量值的均值、范围、标准差与相对标准偏差

n = 10	TOC - 5000A		Aurora 1030W	
	1ppm	10ppm	1ppm	10ppm
均值	1.00	10.09	1.00	10.00
范围	0.91~1.16	9.99~10.15	0.97~1.02	9.88~10.25
相对标准偏差	7.21%	0.48%	1.89%	1.30%

2.2 方法检出限

实验中分别使用两台仪器重复测定 21 个高纯水样品,当 $n = 21$,置信水平为 99% 时, $t = 2.845$ 。据公式(2)计算,两台仪器的检出限分别为 0.535 ppm(TOC - 5000A)与 0.047ppm(Aurora 1030W)。由于进样量较大,Aurora 1030W 检出限较 TOC - 5000A 低一个数量级,可完成低浓度样品的测定工作。但如配备高效催化剂,TOC - 5000A 亦有望达到更低的检出限。此外,实验室条件的局限性使得分析测试环境、高纯水、试剂等介质中有机碳本底浓度无法降到非常低的水平,背景干扰较大,使得方法检出限无法达到表 1 中所列理论上可达到的仪器检出限水平。

2.3 方法准确度

样品基质的改变会造成仪器响应因子的变化,如采用工作曲线法,可能造成浓度值测定结果与实际浓度之间产生系统偏差。实验选用不同来源的水样,包括自来水、湖水与富里酸溶液。首先测定水样中 TOC 浓度,加入一定量邻苯二甲酸氢钾标准溶液后再测定 TOC 浓度,计算稀释过程中浓度发生的变化,将浓度差与加入邻苯二甲酸氢钾浓度相比较,计算方法回收率,以判断方法准确性并对两台仪器进行比较。测定结果显示,Aurora 1030W 仪器对于自来水、湖水与富里酸溶液样品的方法回收率分别为 94.67%、96.96% 和 93.58%,TOC - 5000A 仪器对于自来水、湖水与富里酸溶液样品的方法回收率分别为 76.5%、94.5% 和 91.36%,说明在上述样品基质条件下,仪器响应因子较高纯水基质中有所下降,但变化幅度有限,可满足一般实验要求。如对实验结果准确度要求较高,可考虑选用标准加入法,以得到更准确的结果。

2.4 工作曲线线性范围

样品 TC 或 IC 的浓度同样会对仪器响应因子产生影响,分别使用两台仪器测定不同浓度水平的 TC 与 IC 标准溶液,绘制标准曲线(图 1,图 2)。结果显示,Aurora 1030W 仪器响应值与碳加入量呈现较好的线性相关关系, r^2 分别达到 0.9968

(TC) 与 0.9996 (IC)。其中 TC 校正曲线的最后一个点 (200 μg) 偏离较大, 如去掉这一点, r^2 可达 0.9997。当碳加入量较低, 待测溶液中 TC 或 IC 碳加入量 3.75 μg 时, r^2 分别下降至 0.9683 (TC) 与 0.9868 (IC)。考虑到 TOC - 5000A 较高的检出限 (0.535ppm), 浓度水平设置在 1ppm 到 100ppm 之间 (图 2), 此范围内仪器响应与碳加入量间体现了较好的线性关系, r^2 分别达到 0.9982 (TC) 与 0.9998 (IC)。同 Aurora 1030W 测定情况类似, 当

碳加入量较低, 待测溶液中 TC 或 IC 碳加入量 0.08 μg 时, r^2 分别下降至 0.9821 (TC) 与 0.9979 (IC)。低浓度水平下, 两台仪器的响应因子均随碳加入质量的增加呈现明显的下降趋势 (图 3), 分别在降至 2 μg (Aurora 1030W) 与 0.16 μg (TOC - 5000A) 后趋于稳定。由于仪器在低浓度水平下线性范围较窄, 样品含碳量较低的情况下, 测量时需特别注意, 尽量在样品浓度范围附近进行标准曲线的校正, 或采用非线性拟合工作曲线进行校正。

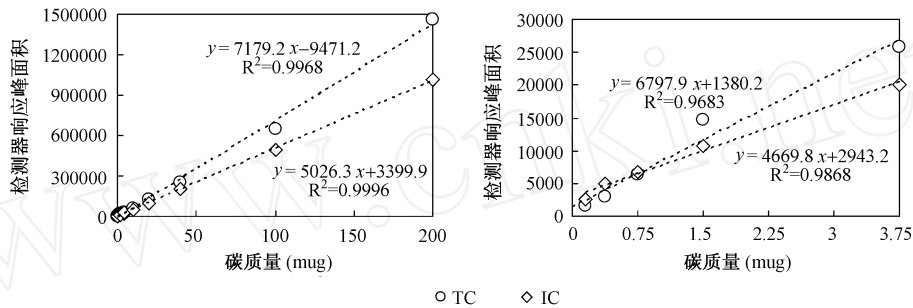


图 1 Aurora 1030W 仪器工作曲线 (TC 与 IC)

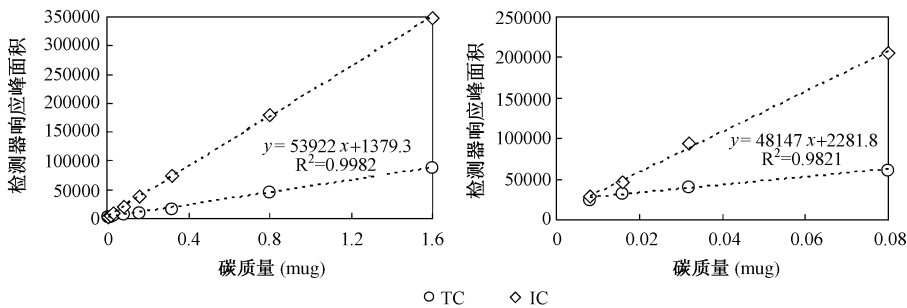


图 2 TOC - 5000A 仪器工作曲线 (TC 与 IC)

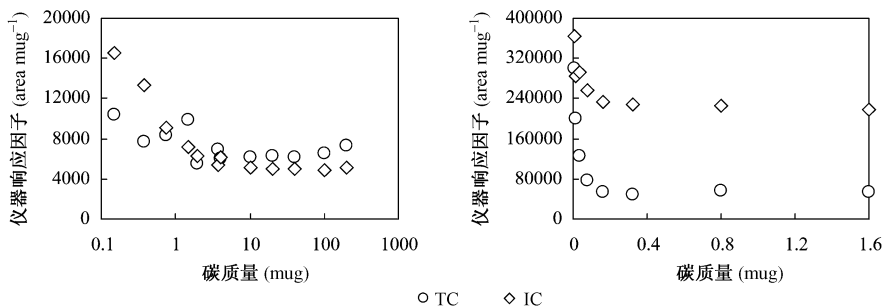


图 3 仪器响应因子与标准物质加入量的关系 (左:Aurora 1030W;右:TOC - 5000A)

3 结论

TOC - 5000A 采用高温燃烧法, 理论上氧化效率高于 Aurora 1030W 所采用的湿化氧化法, 但由于未配置高效催化剂, 检出限相对较高, 为

0.535ppm。Aurora 1030W 因样品加入量相对较大 (表 1), 因此检出限低于前者一个数量级为 0.047ppm。在较高待测物浓度条件下 (10ppm), TOC - 5000A 的精密度优于 Aurora 1030W。通过在不同种类水样中加入标准物质后计算方法回收率比较两者的准确性, 结果均高于 90%, 未见显

福建泉州市东、西湖水体中氮的空间分布研究

陈力, 郭沛涌, 潘朝辉, 李庆华 (华侨大学环境科学与工程系, 福建泉州 362021)

摘要: 初步探讨了东湖和西湖水体中氮的空间分布特征以及3种不同形态的氮与溶解氧的相关性。结果表明, (1) 泉州东湖、西湖水体中总氮的平均含量分别为 3.396、3.929mg/L, 氨氮的平均含量分别为 1.927、2.182mg/L, 硝酸盐氮的平均含量分别为 1.061、1.236mg/L, 亚硝酸盐氮的平均含量分别为 0.084、0.059 mg/L, 东湖和西湖水体的主要氮素形式均是氨氮。(2) 东湖出水口和位于动物园附近的采样点总氮、氨氮和亚硝酸盐氮浓度较其它采样点高, 入水口、湖区北部及湖心区采样点的氨氮和硝酸盐氮的分布趋势基本一致。西湖东南部采样点总氮、氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的含量都较其它采样点高。(3) 东湖水体的 DO 浓度与氨氮、硝酸盐氮和亚硝酸盐氮的含量都不具有相关性, 而西湖水体的 DO 浓度与这3种形态氮显著相关。

关键词: 氮; 空间分布; 泉州东湖; 泉州西湖

中图分类号: X824 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6002(2008)06-0056-05

Spatial Distribution of Nitrogen in the Water of Donghu and Xihu Lake in Quanzhou, Fujian

CHEN Li, et al (Department of Environmental Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou, 362021, China)

Abstract: Ten sites were selected for water sampling from Donghu Lake and twelve sites from Xihu Lake in Quanzhou in May, 2007. The spatial distribution of nitrogen in the water of Donghu and Xihu Lake and the correlations of 3 different forms of nitrogen with DO in the water were discussed. It was found that: (1) The average contents of TN, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ in Donghu Lake and Xihu lake are 3.396 with 3.929mg/L, 1.927 with 2.182mg/L, 1.061 with 1.236mg/L and 0.084 with 0.059 mg/L. $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ is main in the two lakes. (2) The contents of TN, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ at sampling sites nearby the water outlet and the zoo in Donghu Lake are higher than other sites. The distributed tendency of $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ and $\text{NO}_3^- - \text{N}$ at the water inlet, north and middle of Donghu Lake is almost consistent. The contents of TN, $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, $\text{NO}_3^- - \text{N}$ and $\text{NO}_2^- - \text{N}$ at southeast of Xihu Lake are higher than others. (3) The nitrogen in Donghu Lake doesn't depend on the DO content, but in Xihu Lake the 3 different forms of nitrogen all have good correlations with DO content.

Key words: Nitrogen; Spatial distribution; Donghu Lake in Quanzhou; Xihu Lake in Quanzhou

收稿日期: 2008-05-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(20777021); 福建省自然科学基金计划项目(D0610012); 华侨大学高层次人才科研启动基金项目(04BS312)

作者简介: 陈力(1983-), 女, 福建福州人, 硕士研究生。

通讯作者: 郭沛涌

著差别,且可满足一般情况下的分析要求。样品浓度较低,即碳加入总量较低的情况下(TOC-5000A: 0.08 μg ,浓度 5ppm; Aurora 1030W: 3.75 μg ,浓度 0.5ppm),碳加入量与两台仪器响应的线性关系均较差。响应因子随碳加入量的增加呈现显著降低的趋势。因此如待测物浓度较低,应特别注意工作曲线的选用,必要时需采用非线性拟和的方法。

参考文献:

[1] 施银桃,夏东升,李海燕等. 总有机碳的测定及其在染料废水监测中的应用[J]. 中国环境监测, 2003, 4(19): 39-42.

- [2] 徐涛,高玉成,叶振忠等. 水质 TOC 分析仪器的现状及其检测技术的新进展[J]. 仪器仪表学报, 2002, 23(5) (增刊): 224-227.
- [3] 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): 18-19, 21.
- [4] 孙宗光,齐文启,付德黔. 总有机碳的测定及其在环境监测中的应用[J]. 现代科学仪器, 1998(6): 45-48.
- [5] 许书道. 定量分析方法评价[J]. 化学分析计量, 2002, 11(1): 30-31.
- [6] USEPA, Contract laboratory program national functional guidelines for inorganic data review, USEPA, Washington, DC., 2004, p134.