

反应色谱法测定水中总有机碳*

焦玉英 李 忠 朱天和 胡克源

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本工作采用催化氧化,催化还原和气相色谱的氢焰检测结合的反应色谱系统,测定水中 TOC。着重研究了反应色谱法测定水中 TOC 的主要影响因素,找到了较佳测定条件,测定误差在 $\pm 6\%$ 。最小检出量为 20 毫微克碳。可以满足一般水质检测的要求。

水中总有机碳(TOC)是评价水质和检测水处理水平的重要综合指标之一。与 COD 和 BOD 的测定比较,具有快速、准确和操作简单等优点。

测定 TOC 的原理是在高温和有氧化催化剂存在下将水样中的有机碳转化为二氧化碳,此时水样中的碳酸盐亦分解生成二氧化碳,由生成二氧化碳的总量,得总碳量。从总碳量中扣除通过酸化床测得的无机碳量,即得总有机碳(TOC)。在 TOC 的测定中,二氧化碳的定量方法主要有两种^[1],其一是非色散红外仪直接检测;另一是反应色谱法将二氧化碳转化成甲烷,用氢焰检测器检测甲烷的量^[2]。后者的优点是:可以排除水样燃烧后其它气体例如二氧化硫,氮氧化物等的干扰,并可利用气相色谱仪加上一套反应装置即可测定 TOC,无需另购专门设备。

本工作是在北京化工研究院试验流程的基础上,着重研究了反应色谱法测定水中总有机碳量的主要影响因素。对不同类型的含碳物质和实际有机废水进行了测定,找到了较佳测定条件。测定误差为 $\pm 6\%$,最小检出量为 20 毫微克碳。可以满足一般水质检测和废水处理工艺过程检测的要求。

实 验 部 分

(一) 流程

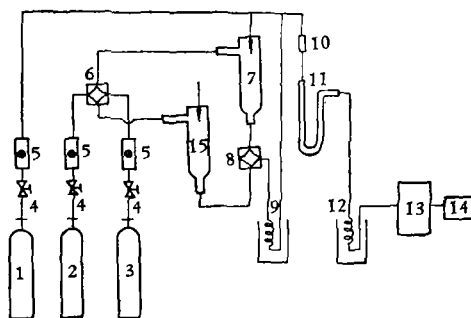


图1 TOC测定装置示意图

1.氢气钢瓶 2.普氮钢瓶 3.空气钢瓶 4.针形阀
5.气体流量计 6、8.转换阀 7.氧化催化床 9、12.
冷阱 10.还原床进样口 11.还原催化床 13.色谱
仪氢焰检测器 14.记录仪 15.酸化床

(二) 主要设备

1. SP-2305E 型气相色谱仪
2. 氧化床 $\phi 10 \times 330$ 毫米的石英管, 立式, 氧化催化剂三氧化二铬装填高度 10—12 厘米, 空余部分填入石英碎片。用电器温

* 王菊思同志主持了装置的筹备工作。

度调节仪控温,变化范围 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。

3. 酸化床 $\phi 10 \times 330$ 毫米的普通玻璃管,立式,内装碎瓷片,装填高度约 15 厘米,用分析纯磷酸浸淋,用电器温度调节仪控温,控温变化范围 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

4. 还原床 $\phi 3 \times 500$ 毫米的不锈钢管弯成 U 形,镍催化剂填装高度 2×11.5 厘米,空余部分填入 $\phi 1$ 毫米左右的砂粒。用可控硅温度调节仪控温,控温变化范围 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

以上三个反应床的进样处均用硅橡胶密封。

5. 冷凝器 $\phi 5$ 毫米的普通玻璃管吹制成的螺旋形管,用冰水致冷。

(三) 催化剂制备及所用试剂

1. 氧化催化剂 分析纯的粉状三氧化二铬,用可溶性淀粉溶液调湿,不可粘结,在油压机上 200 公斤压力下成形, 120°C 烘干后,放入马福炉 800°C 焙烧六小时,自然冷却,粉碎成小粒,筛取 $\phi 1-2$ 毫米的颗粒待用。装柱后在 900°C 通空气活化四小时。

2. 还原催化剂 镍催化剂(南京化学公司)捣碎后,筛取 20—40 目的待用。装柱后在 420°C 通氢气活化 4 小时。

3. 实验所用基准物为分析纯试剂或高纯气体,其它试剂为分析纯或化学纯。测定 TOC 以甘油为基准物。测定还原率以甲烷作基准物。测定氧化效率以二氧化碳作基准物。测定无机碳值用无水碳酸钠作基准物。

(四) 计量方法与色谱条件

经过实验,当条件略有改变,进样点不同,或进不同类型的物质时,相同进样量所显示的峰高常不相等,但峰面积的值总是相当接近。因此,本工作采用峰面积进行计量。

通过实验,选择的色谱条件如下: H_2 流量为 50 毫升/分, N_2 流量为 60 毫升/分,空气流量为 430 毫升/分,检测室温度: 180°C ,纯速 3000 毫米/小时,衰减 10。

实验结果与讨论

(一) 还原效率及其影响因素

1. 每天测定前还原床的活化处理

比较了两种情况的还原率。一种是还原床新装催化剂后,通纯氢气活化,在每天测定前不经再处理就进二氧化碳,测定其还原率。另一种是每天测定前再通氢气在 420°C 活化两小时后,进二氧化碳,测定其还原率。由还原床进 0.02% 的二氧化碳 1 毫升,与同碳量的甲烷对照。

由图 2 所示结果看,还原床新装催化剂需通氢气活化外,在每天测定前也必须再通氢气进行活化处理。

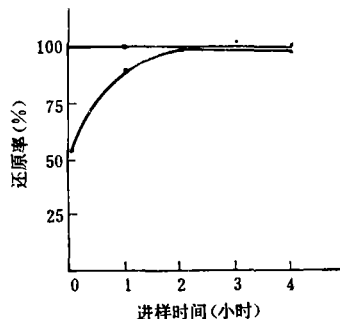


图 2 还原床的还原率

●—● 经再活化 ▲—▲ 未经再活化

2. 还原床温度的影响

调节还原床温度,由 300°C 升至 350°C , 400°C , 420°C , 在各温度处均保持半小时后,由还原床进 0.08% 的二氧化碳 1 毫升。与同碳量的甲烷对照,测定各温度时的还原率。

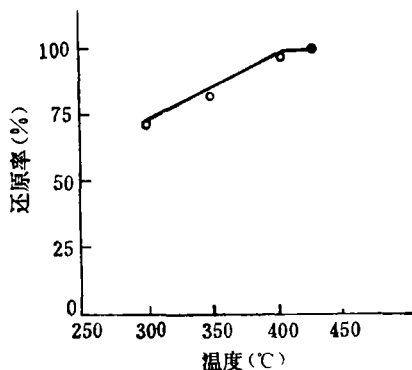


图 3-1 不同还原床温度的还原率

由图 3-1 和 3-2 结果看, 选用 420℃ 作为还原床温度是较佳的。

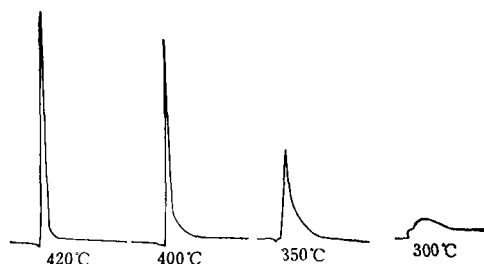


图 3-2 不同还原床温度时二氧化碳的峰形图

3. 进样量对还原率的影响

为了求得还原床一次进样的极限量, 用 0.04%, 0.08%, 0.1% 的二氧化碳各 1 毫升, 由还原床进样, 和同碳量的甲烷对照, 测定其

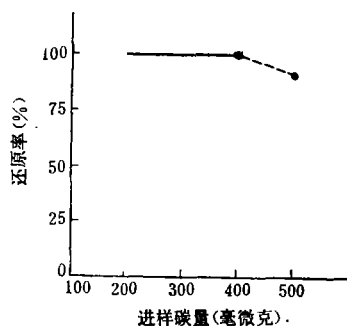


图 4 不同量的二氧化碳的还原率

还原率。

由图 4 看, 在本实验的装置和条件下, 还原床的一次极限进样量约为 400 毫微克碳, 可以保证 100% 转化。碳量高于 400 毫微克时, 还原率出现下降的趋势。

(二) 氧化床效率及其影响因素

1. 每天测定前氧化床的活化处理

为了保证水样中有机物完全氧化, 最好在富氧条件下进行。但大量的氧气又会影响到还原反应。因此, 本实验选用普氮作载气, 依靠普氮中少量的氧气 (0.2—1%) 作助燃气。又氧化催化剂三氧化二铬本身晶格的氧是不参加反应的^[3]。反应所需的氧来自催化剂表面所吸附的氧。为了供应充足的氧, 氧化床除新装氧化催化剂必须活化外, 每天测定前需再通空气于 900℃ 活化两小时。它和不再经活化处理的比较, 用甘油水溶液作样品, 结果见表 1。

由表 1 看, 经再活化处理的峰面积测定值的平行度好, 误差小。所以, 在每天测定前氧化床于 900℃ 通空气活化二小时, 使催化剂表面被氧饱和, 保证氧化反应完全彻底; 同

表 1 氧化催化剂在每天测定前再经活化处理与否对峰面积平行度的影响

处理方法	进样碳量 毫微克	峰面积(毫米 ²)				峰面积(毫米 ² /毫微克碳)		标准偏差 (%)
		测 定 值			平均值	测定值	平均值	
未经再活化	174	310 500	310 320	330	350	2.0	1.7	±13
	435	780 730	740 810	730	750	1.7		
	696	1200 1100	1000 1200	1200	1100	1.7		
	870	1500 1200	1200 1400	1200	1300	1.5		
经再活化	200	450	450	450	450	2.2	2.2	±6.0
	400	950	940	950	940	2.4		
	600	1200	1300	1300	1300	2.2		
	800	1600	1700	1600	1600	2.0		

时使催化剂表面的沾污物烧尽,以保证测定的稳定性。

2. 氧化床温度的影响

氧化床温度由 900℃ 向下降至 800℃、700℃、450℃ 在各温度处均保持半小时后再进 100ppm 碳的甘油水溶液 4 微升,与同碳量的二氧化碳对照。

实验结果是,氧化床温度由 700℃ 到 900℃,甘油的转化率都能达 100%。但温度低时峰形变宽,拖尾较严重,计量误差大。因此氧化床温度选用 900℃。

3. 最大进样量

本工作为考察每次允许的极限进样量,以保证有机物完全转化成二氧化碳。用含 87ppm 碳的甘油水溶液作样品,进不同体积,

表 2 不同进样量和峰面积的关系

进样碳量		峰面积* (毫米 ²)	峰面积 (毫米 ²)/毫微克碳		标准偏差(%)
微升	毫微克		测定值	平均值	
3	261	610	2.3	2.2	±3
4	348	800	2.3		
5	435	1000	2.3		
6	522	1100	2.2		
7	609	1400	2.3		
8	696	1500	2.2		
9	783	1700	2.2		
10	870	1900	2.2		

* 为三次进样的平均值。

表 3 低浓度甘油样品的测定误差*

样品浓度 TOC(ppm)	100	80	60	40	20	16	12	10	8	6
样品碳的总量 (毫微克)	400	320	240	160	80	64	48	40	32	24
*峰面积(毫米 ²) /毫微克碳	14	13	13	13	12	11	11	13	16	17
平均值 (毫米 ²) (毫微克碳)	13			12			14			
标准偏差 (%)	±3			±10			±20			

* 不同衰减下的测定值,都换算成衰减 1 时的值。

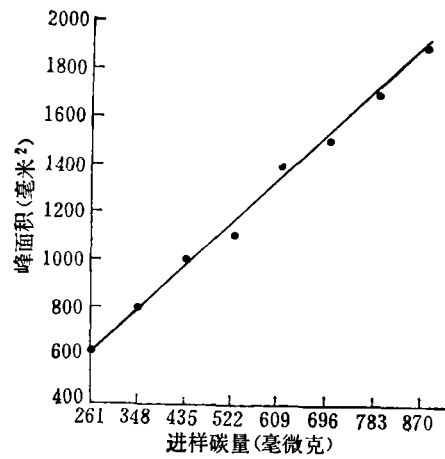


图 5 不同进样量和峰面积的关系

结果见表 2 和图 5。

由表 2 和图 5 看到,进样碳量由 261 毫微克到 870 毫微克所显示的峰面积和碳量之间有较好的线性关系(相关系数为 0.99660)。上节实验已证明,进含碳 400 毫微克碳的甘油溶液时,转化率为 100%。表 2 和图 5 结果又表明允许进样碳量高达 870 毫微克时仍能完全转化。此值显然高于前述的还原床一次进样的极限量(400 毫微克碳)。

本方法色谱峰的特征是:相同碳量的样品,由还原床进二氧化碳所显示的峰形窄而锐,而由氧化床进检测样所显示的峰形宽而平。此点表明相同碳量的样品,由氧化床进样生成二氧化碳产生了纵向扩散,它再通过还原床时的瞬时浓度低于直接由还原床进二氧化碳样的瞬时浓度,因而由氧化床进样的

碳量可大于还原床进样的极限量。本实验所采用的进样极限量均在 400 毫微克碳左右。

4. 低浓度(含碳 100ppm 以下)甘油样品的测定

为了求得低浓度样品的测定误差,对含碳在 100ppm 以下的甘油溶液进行测定。

由表 3 看,随样品浓度降低,测定误差增大。因此,在测低浓度样品时,标样的浓度与待测样的浓度尽量接近,测定误差可以大为降低。

5. 最小检出量的试验

通过实验,进高纯水(用石英蒸馏器蒸馏的二次蒸馏水)也出峰,并显示的峰面积基本不随进样量的变化而改变。根据数据统计和

处理有关痕量分析中最小检出量为空白的平均值加上三倍空白试验的标准偏差值。测得进高纯水得到空白峰面积的平均值为 82 毫米²,空白试验的标准偏差为 ± 6.6 毫米²,故最小检出的峰面积等于 $82 + 3 \times 7 = 103$ 毫米²。当进 5ppm 碳的甘油溶液 4 微升时,显示的平均峰面积为 114 毫米²,因此,最小检出量为 20 毫微克碳。

6. 各种含碳物质的总碳测定

本实验选择了醇、酮、酚、胺、有机盐类和碳酸盐等 10 种样品。分别配成含碳 100ppm 的水溶液,进样 4 微升和同碳量的甘油溶液对照,测定它们各自的含碳浓度,测定误差列于表 4。

表 4 各种类型含碳物质的测定误差

样品名称	计算碳值 ppm	测 定 碳 值 ppm			测定值与计算值之差
		最大值	最小值	平均值*	
甲醇	100	104	101	102	+2
丙烯腈	100	100	99.6	99.8	-0.2
丁酮	100	104	100	101	+1
苯酚	100	99.5	95.2	98.7	-1.1
邻-苯二胺	100	104	94.7	99.2	-0.8
2,4-二硝基苯酚	100	101	96.3	98.3	-1.7
吡啶	100	105	96.0	102	+2
盐酸苯胺	100	104	98.0	99.1	-0.9
碳酸钠	100	106	102	104	+4
苯二甲酸氢钾	100	97.6	87.9	91.9	-8.1

* 甘油为标样,五次平均值。

由表 4 看,只有苯二甲酸氢钾测定值偏低,误差较大。对于此类样品,如果进样量降低,测定误差可以减小。

(三) 酸化床温度选择

酸化床温度由 150℃ 向下降至 125℃、100℃、75℃,在各温度处均保持半小时后,由酸化床进含碳 100ppm 的碳酸钠水溶液 1—5 微升。

试验结果:酸化床温度由 100℃ 到 150℃,显示的平均峰面积相差不大,本实验选用 120℃ 为酸化床温度。

(四) 样品分析

1. 混样的 TOC 测定

取邻-苯二胺、2,4-二硝基苯酚、甲醇、乙酸、丙烯腈、丁酮、吡啶及碳酸钠的含碳为 100ppm 的水溶液各 5 毫升混合均匀,称混

表 5 混样的总碳浓度的测定及误差

碳 量 (ppm)			标准偏差 %
计算值	测 定 值	平均值	
100	107 103 100	101	±3
	100 98.6 102		
	95.8 98.9 101		
	98.7 103		

样。

混样的总碳测定,由氧化床进 100ppm 碳的甘油水溶液(标样)和混样各 4 微升,测得混样的总碳浓度列于表 5。

由表 5 看,本方法的测定误差为 $\pm 3\%$,相隔数天,再测混样的总碳浓度分别为 99 ppm 和 101ppm,表明本方法的重复性和准确度均较好。

混样中无机碳的测定,由酸化床进标样(12ppm 碳的碳酸钠溶液)和混样各 4 微升,测得无机碳浓度为 12.7ppm(混样无机碳的计算值为 12.5ppm 碳)。

由以上测得:混样的 TOC 为 88ppm(混样中 TOC 的计算值为 87.5ppm),测定误差为 $\pm 1\%$ 。

2. 实际样品测定结果列于表 6

3. 除以上各点外,还考察了仪器的负荷能力,在本实验的装置和操作条件下,连续测定约 30 个样品以内(每个样进样三次),结果稳定。在 30 个样品以上,则测定结果可能出现较大波动,此种情况预示催化剂需重新进行活化处理。

本方法由于流程长,影响因素多,不采用

上接 52 页

(30ppm 以下),或在各试验点变化不大的情况下,回归方程 $C_{\text{H}} = aC_{\text{A}} + b$ 是适用的。

室内栽培试验也确证了上述结果:人工在土壤中浇 NaF 溶液,使土壤中水溶氟达 64—235ppm 时,加杨叶中氟比未浇者增高 19—76%。

表 6 实际样品测定 TOC 值的精密度

样品名称	TOC 值 (ppm)			标准偏差 (%)
	测定值	平均值		
丁酮水样	2010 2050 2030	2030		±1.0
富醛水*	5400 5000 5000	5100		±4.5
洗酸水*	5800 6100 5600	5800		±4.3
聚乙二醇-2 万水样	1080 1050 1180	1100		±6.2
中关村 1# 水样	57 49 53	53		±4.0
中关村 2# 水样	55 59 57	57		±4.0
氧化处理后丁酮水样	90 94 89	91		±3.0

* 山东胜利石化总厂橡胶厂丁烯脱氢废水。

工作曲线来定量,而是每天测定时进标样换算。

结 论

1. 采用反应色谱法以普氮作载气,待测样经两次催化转化后测定水中 TOC 是可行的,其测定误差在色谱测定的允许范围内。

2. 为确保结果稳定可靠,每天测定前催化床需经再活化处理,进样总碳量应限制在一定水平以下,并以色谱峰面积计量。

本工作得到北京化工研究院五室分析组同志的热情帮助,谨致谢意。

主要参考文献

- [1] 小川浩、大森正男, PPM/公害对策と技術開発, 9 (7), 34(1978)。
- [2] 田村孝章, 三鷹市北野 2-5-7, 公開特許公報, 昭 53—19892。
- [3] S.Roy Morrison *Journal Of Catalysis* 47, 69—78, (1977)。

参 考 文 献

- [1] 菅井隆一, ふッ素化物による環境汚染の実態。
- [2] National Academy of Sciences, *Fluoride*, N. A. S, Whashington, D. C. (1971)。
- [3] NAS: Fluoride Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants, Washington, D. C..