

水质监测与分析

总有机碳

有机物综合指标比较

总有机碳 (Total Organic Carbon)

概念:

总有机碳 (TOC) 是以碳的含量表示水中有机物质的总量, 结果以碳 (C) 的mg/L表示。

环境意义:

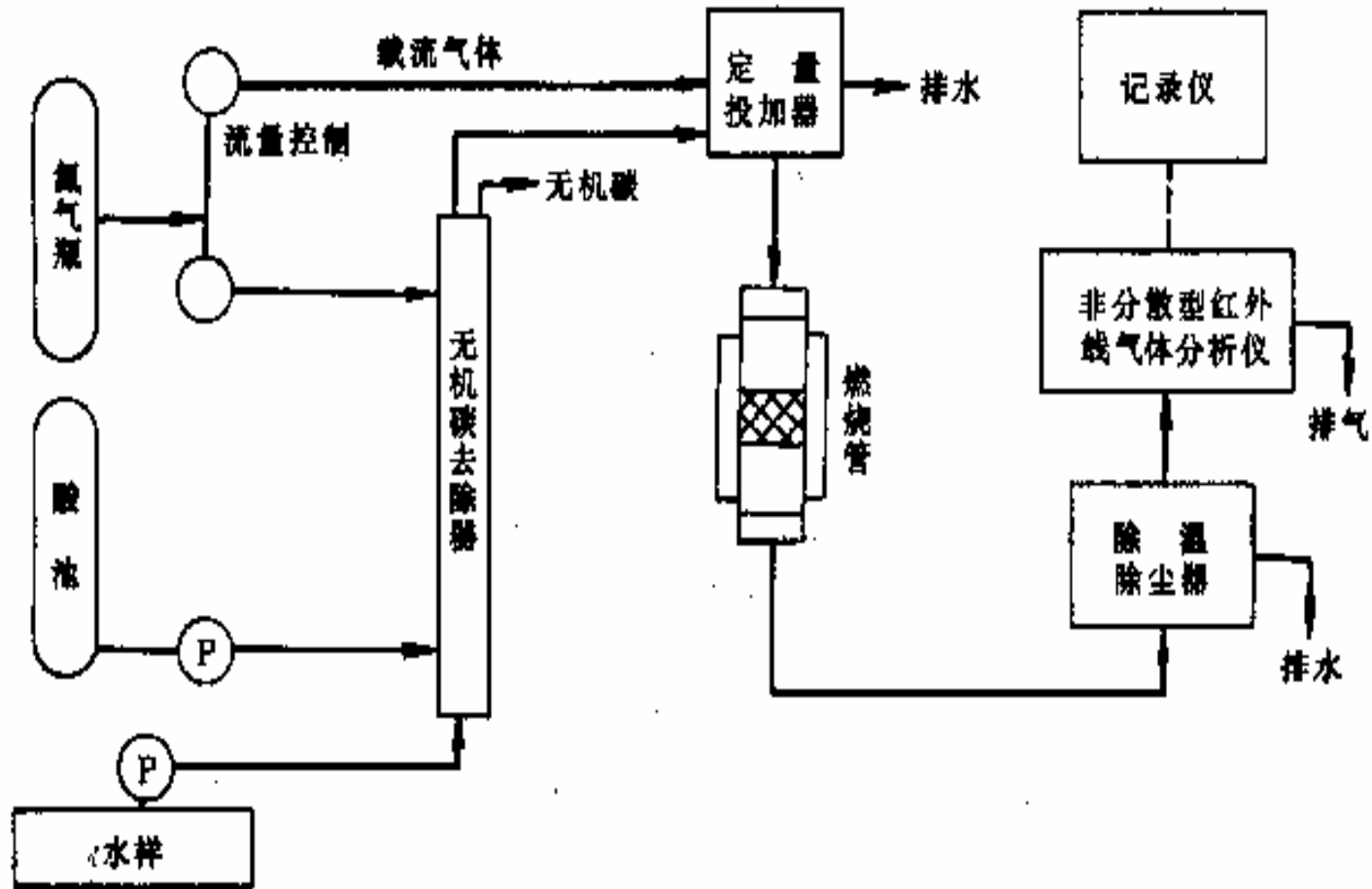
碳是一切有机物的共同成份，组成有机物的主要元素，水的TOC值越高，说明水中有机物含量越高，因此，TOC可以作为评价水质有机污染的指标。

TOC的测定:

采用仪器法，按工作原理不同，可分为燃烧氧化-非分散红外吸收法、电导法、湿法氧化-非分散红外吸收法等。

其中燃烧氧化-非分散红外吸收法流程简单、重现性好、灵敏度高，在国内外被广泛采用。我国早在1991年就颁布了《水质 总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法》(GB 13193-91)。

TOC分析仪结构



燃烧氧化-非分散红外吸收法

燃烧氧化-非分散红外吸收法测定TOC又分为差减法 and 直接法两种。

由于个别含碳有机物在高温下也不易被燃烧氧化，因此所测得的TOC值常稍低于理论值。

差减法

原理:

将一定体积的水样连同净化氧气或空气(干燥并除去二氧化碳)分别导入高温燃烧管(900-950℃)和低温反应管(150℃)中,经高温燃烧管的水样在催化剂(铂和二氧化钴或三氧化二铬)和载气中氧的作用下,使有机化合物转化成为二氧化碳;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。

其所生成的二氧化碳依次进入非色散红外线检测器。由于一定波长的红外线被二氧化碳选择吸收，并在一定浓度范围内，二氧化碳对红外线吸收的强度与二氧化碳的浓度成正比，故可对水样中的总碳 (TC) 和无机碳 (IC) 进行分别定量测定。

总碳与无机碳的差值，即为总有机碳。因此，TOC可由下式计算得到：

$$TOC = TC - IC$$

测试要点:

邻苯二甲酸氢钾 ($KHC_8H_4O_4$ 基准试剂) 作为水中有机物的标准试剂, 无水碳酸钠 (Na_2CO_3) 和碳酸氢钠 ($NaHCO_3$) 作为水中无机物的标准试剂。

两类试剂均先配制成浓度为 400mg/L (以C计) 的贮备液;

由标准贮备液逐级稀释配制不同浓度的有机物、无机物标准系列溶液，分别注入燃烧管和反应管，根据吸收峰高对应浓度的关系，绘制标准工作曲线；

取适量水样分别注入TOC的高温燃烧管和低温反应管，所得TC和IC峰高可由标准工作曲线和计算公式得到水样的TOC值，或由仪器直接给出结果值。

差减法分析流程

分析邻苯二甲酸氢钾系列标准得到TC/TOC标准曲线



分析碳酸钠系列标准溶液得到IC标准曲线



分析样品



得到样品TC、IC、TOC值

直接法

原理:

将水样加酸酸化至 $\text{pH} < 2$ ，通入氮气曝气，使无机碳酸盐转变为二氧化碳并被吹脱而去除。再将水样注入高温燃烧管，便可直接测得总有机碳。除需要先将水样中的无机碳先吹脱去除之外，其他原理同差减法。

该方法由于通氮气吹脱无机物产生的 CO_2 ，同时会使挥发性有机物有所损失，从而影响测定结果，对含挥发性有机物高的水样不适用。

测试要点:

先将水样加酸酸化至 $\text{pH} < 2$ ，通入氮气曝气，使无机碳酸盐转变为二氧化碳并被完全吹脱。

其余步骤同差减法。

总有机碳测定的局限性：

含N、S或P等元素的有机物在燃烧氧化过程中，同样参与了氧化反应，但TOC以C计结果中并不能反映出这部分有机物的含量。

采用针孔进样的进样方式会阻碍大颗粒物进入注射器的细针头。有些细小颗粒物的沉淀还会堵塞针头和仪器中气泵的管道，为防止堵塞，对浑浊样品需进行离心或者过滤后测定。因此所测水样往往不包括全部颗粒态有机碳。对于含悬浮物较多的水样TOC就无法对总有机物的含量有准确的测定。

前景展望：

TOC的测定简便快速且可以连续自动监测，虽然目前由于仪器价格较贵限制了其广泛应用，但从长远看，仍然有着良好的应用前景。

水质监测与分析

有机物综合指标比较

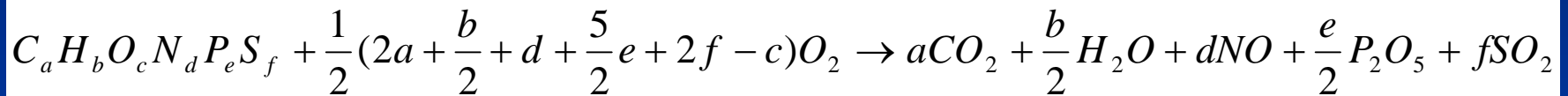
有机物综合测试方法比较

理论耗氧量及氧化率

COD、BOD、TOC和TOD等综合指标的不同之处仅在于氧化方式的不同。

$$\frac{1}{2} \left(2a + \frac{b}{2} + d + \frac{5}{2}e + 2f - c \right)$$

若以经验式泛指一般有机物，理论上其氧化反应可由下式表示：



即1摩尔的有机物 $C_a H_b O_c N_d P_e S_f$ 在氧化反应中要消耗

$\frac{1}{2} \left(2a + \frac{b}{2} + d + \frac{5}{2}e + 2f - c \right)$ 摩尔的氧，由此方法计算的COD值被定义

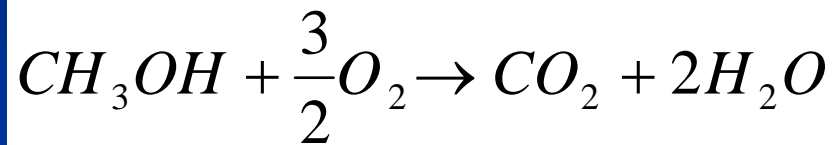
为理论需氧量 (ThOD)。

氧化率是指实际测得的需氧量与理论需氧量的比值，即为 (已COD为例)：

$$\text{氧化率 (\%)} = \frac{COD}{ThOD} \times 100\%$$

以甲醇为例:

在甲醇的氧化反应中, 其ThOD的氧化反应式为:



由甲醇的氧化反应式可知, 1mol甲醇的理论耗氧为 $\frac{3}{2}$ mol, 即每32g甲醇理论上耗氧48g, 或甲醇的 $ThOD = 48/32 = 1.50 g/g$ 。

对50.0mg/L的甲醇溶液, 其理论耗氧为:

$$50.0mg/L \times 1.50 g/g = 75.0mg/L$$

因此，甲醇的 COD_{Cr} 法氧化率为：

$$(72.0 / 75.0) \times 100\% = 96.0\%$$

甲醇的 COD_{Mn} 法氧化率则为：

$$(20.2 / 75.0) \times 100\% = 26.9\%$$

有机物名称	TOC (%)	COD _{Cr} (%)	COD _{Mn} (%)	BOD ₅ (%)
糖类				
葡萄糖	102.7	98	59	56
蔗糖	103.7	95.1	75	59
乳糖	100.6	101	70	59
醇类				
甲醇	102.1	96.0	27	68
乙醇	99.5	95.2	11	72
1,4-丁二醇	—	97.7	20.3	
脂肪酸类				
甲酸	99.6	77.7	14	52
乙酸	102.5	96.3	7	85
丙酸	104.4	96	8	80
芳香族化合物				
苯	—	17.0	0.0	0
苯酚	101.1	92.2	73	61
甲苯	—	22.7	<1	1
苯胺	99.5	133	108	3
氨基酸				
甘氨酸	102.4	104	3	15
谷氨酸	100.1	105	6	58

COD_{Cr}与COD_{Mn}之间的比较

COD_{Cr}和COD_{Mn}是采用两种不同的氧化剂在各自的氧化条件下测定的。COD_{Cr}在强氧化剂重铬酸钾和146°C反应温度等条件下反应，而COD_{Mn}则在氧化性相对较弱的高锰酸钾和97°C反应温度等条件下反应。

总体而言，COD_{Cr}氧化率可达90%、而COD_{Mn}的氧化率仅为50%，两者均未达到完全氧化。根据氧化率比较可得到COD_{Cr} > COD_{Mn}。

对于同一种水样， COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 之间存在一定的线性关系性，其线性回归方程式如下：

$$COD_{Cr} = kCOD_{Mn} + b$$

b 表示可被 COD_{Cr} 法氧化而不被 COD_{Mn} 法氧化的那一部分物质的 COD_{Cr} 值； k 反应水样中的还原性物质用两种不同方法测定时，每单位 COD_{Mn} 值所引起的 COD_{Cr} 值的变化。一般来说， $1.5 < k < 4.0$ 。

不同类型的水样之间， COD_{Cr} 与 COD_{Mn} 的相关性很难确定，可比性也很差。

COD_{Cr}、COD_{Mn}、BOD₅之间的比较

COD_{Cr}、COD_{Mn}和BOD都是利用定量的数值来间接、相对地表示水中有机物质的总量。

COD_{Cr}和COD_{Mn}是利用化学强氧化剂氧化水中的有机物，BOD₅则是利用微生物氧化水中有机物。

对同一种废水而言，一般有： $COD_{Cr} > BOD_u > BOD_5 > COD_{Mn}$ 。它们之间的具体比值因水质不同而异。

BOD₅、COD_{Cr}和COD_{Mn}测试方法的比较

项目	BOD ₅	COD _{Cr}	COD _{Mn}
定义	在有氧的条件下，可分解的有机物被微生物氧化分解所需的氧量 (O ₂ mg/L)	在一定条件下，有机物被 K ₂ Cr ₂ O ₇ 氧化所需的氧量 (O ₂ mg/L)	在一定条件下，有机物被KMnO ₄ 氧化所需的氧量 (O ₂ mg/L)
氧化动力	微生物的生物氧化作用	强氧化剂的化学氧化作用	
氧源	水中的溶解氧 (分子态氧)	强氧化剂中的化合态氧	
反应温度	20℃	146℃	97℃
测定所需时间	5 天	3 小时 (半天)	1 小时
被测定有机物的范围	不含氮有机物 含氮有机物中的碳素部分	不含氮有机物 含氮有机物 (但芳香烃和杂环类除外)	一部分不含氮有机物
适用范围	河湖水、生活污水、一般工业废水	河湖水、生活污水、工业废水	较清洁的水

TOC与COD、BOD₅之间的比较

由于测定TOC所采用的是燃烧法，能将有机物几乎全部氧化，比COD和BOD₅测定时有机物氧化得更为彻底，因此，TOC更能直接表示水中有机物质的总量。

另外，TOC的测定不像COD与BOD₅的测定受许多因素的影响，干扰较少，只要用非常少量的水样（通常仅20 μl），在很短的时间（数分钟）就可得到测定结果。

对大多数同种废水来讲，TOC和COD、BOD₅之间都存在一定的相关关系，如果通过实验取得它们之间的具体比值，就可以利用简便、易测的TOC数据去推算COD、BOD₅的数值，这将会对废水处理工作的科研设计、运行管理和水质监测等带来很多方便。

综合指标对于各种物质的适应性

化学物质	BOD	COD	TOC
有机碳	有	有	有
有机氮	有	无	无
芳香族化合物	有	有	有
ABS塑料	无	有	有
纤维素	无	有	有
氨氮	有	无	无
亚硝酸盐	有	有	无
碳酸盐	无	无	有
二氧化碳	有	无	有
亚铁盐	有	有	无
硫化物	有	有	无
亚硫酸盐	有	有	无
氯化物	—	有	无
硫酸盐	无	无	无
磷酸盐	无	无	无
硝酸盐	无	无	无
溶解氧	—	无	无
氰化物	—	无	有