

DOI:10.3969/j.issn.1004-6933.2014.06.014

水样保存方法及保存时间对黄河水体中 总有机碳测定的影响

郭 豪,温慧娜,宋庆国,穆伊舟

(黄河流域水环境监测中心,河南 郑州 450004)

摘要:水环境监测中,对于总有机碳的测量,国内外相关标准和规范对其水样保存条件缺乏统一要求。结合黄河水体的水质特点,重点选择 pH 值、保存时间、保存温度、前处理和水样浓度 5 个方面评估水样保存条件对总有机碳测试结果造成的影响。结果表明,在采样后 24 h 内不能及时测试的水样,必须改进保存方法,使水样的 pH 值小于 2、水样运输及保存过程中以 4℃ 冷藏、样品测试前充分混匀、避光密封保存。

关键词:总有机碳;水质样品;保存条件;黄河水体

中图分类号:X132 **文献标志码:**B **文章编号:**1004-6933(2014)06-0067-04

Effects of preservation method and holding time of water samples on detection of total organic carbon (TOC) in Yellow River water

GUO Hao, WEN Huina, SONG Qingguo, MU Yizhou

(Water Environmental Monitoring Center of Yellow River Basin, Zhengzhou 450004, China)

Abstract: In water environmental monitoring, there is no unified demand for water sample preservation in terms of the detection of total organic carbon (TOC) according to related domestic and international standards. The effects of the water samples' preservation conditions, including the pH value, holding time, preservation temperature, pretreatment, and water sample concentration, on the detection of TOC were assessed based on the water quality characteristics of the Yellow River. The results show that, if the samples could not be tested in 24 hours, they have to be acidified to $\text{pH} \leq 2$, refrigerated at 4℃ in a refrigerator, homogenized in a blender before detection, and protected from light and atmospheric oxygen.

Key words: total organic carbon (TOC); water samples; preservation conditions; Yellow River water

总有机碳(total organic carbon, TOC),表示溶解或悬浮在水中的有机物含碳量,以碳量表示水中有机物总量的指标。TOC 与 COD、BOD₅、COD_{Mn}相比能更准确、直接、全面地反映水体中总有机物的含量,能直接反映水体被有机物污染的程度。目前,TOC 测定已经广泛应用于海洋、河流、湖泊、地下水等水体的水质监测中^[1-2]。

为保证 TOC 检测数据的准确性及可靠性,水利部门及环保部门发布了 HJ501—2009《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》等相应的

技术规范,对水样的采集和保存条件进行了规范。美国环保署(EPA)对总有机碳测定中的水样保存方法及保存条件的建议为,采样后 2 h 内不能及时测定的水样,应加入浓硫酸或浓盐酸,调整 pH 值小于 2,并密封以隔绝环境空气中的氧气,避光保存,在 28 d 以内测定完毕;未酸化的水样应在采样后 7 d 内测定完毕。但在实际采样及监测工作中,常常由于采样断面所在位置较为偏远,水样运输过程中缺乏完备的冷藏条件等,对准确测定水样中的 TOC 浓度造成较大困难^[3-6]。同时,针对黄河及其他多泥沙

作者简介:郭豪(1984—),男,工程师,博士,主要从事水资源保护研究工作。E-mail:cassie_gh@126.com

河流水样的 TOC 测定,国内外尚没有相关的标准及规范对其水样的前处理及保存方法进行明确。

准确的水质监测数据是掌握目标水域水环境质量的重要前提和数据支撑。现有的测试方法及仪器已经能够对水环境中 TOC 的浓度进行准确测定,但针对水样的保存方法及保存条件的深入研究较为缺乏。本文针对黄河水体中 TOC 测定水样的保存不同条件进行研究,并对水样测定结果的影响因素进行了深入分析。

1 实验部分

1.1 实验仪器

TOC V-cph 总有机碳测定仪,自动进样器配有磁力搅拌系统(日本岛津),aquapro 超纯水机(艾科浦)。

1.2 水样

共选择 4 个采样点,其中 1 号、2 号采样点位于黄河干流,水质较好, $\rho(\text{TOC}) < 5 \text{ mg/L}$ 。3 号采样点为支流入黄口,4 号采样点为某大型炼化企业的废水排污口,3 号和 4 号这两个采样点水质较差, $\rho(\text{TOC}) > 10 \text{ mg/L}$ 。

水样采集及运输过程按照 SL 219—1998《环境监测规范》和 HJ 501—2009《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》的要求进行。

1.3 实验条件

水样测试时室温 20 ~ 25℃,冷藏温度 4℃。第 1 组水样被分成 3 份,保存时间分别为 1 d、3 d、7 d;每份水样再分别分成室温保存,4℃冷藏保存。第 2 组水样被分成 2 份,分别为酸化和不酸化。第 3 组水样被分成 2 份,分别为测定前静置和测定前混匀。第 2 组和第 3 组水样的温度及保存时间严格按照 SL219—1998《环境监测规范》和 HJ501—2009《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》的要求,调整 pH<2,4℃保存,1 d 内完成测试。所有水样的测定结果都是取 3 次测试结果的平均值。

2 结果与讨论

2.1 水样测试保存因素的选择

国内外现有规范及标准对 TOC 水样测试保存条件的规定见表 1。

影响 TOC 浓度测试结果的因素主要有保存时间、保存温度、pH 值、前处理方法等。国内外不同的标准和规范均要求水样应避光并隔绝空气保存,但对其他保存条件的要求并不一致,因此该研究重点考虑从水样 pH 值、保存时间、保存温度、前处理及水样浓度 5 个方面评估对样品浓度测试结果造成的影响。

表 1 不同规范标准对 TOC 测试保存条件的要求

规范或标准名称	pH 值	保存温度	保存时间	前处理	储存条件
HJ501—2009	<2	4℃	7 d	无	棕色玻璃瓶、不留顶空、避光
《水和废水监测分析方法》(第 4 版)	原水 2	常温 4℃	24 h 7 d	无	无
EPA method 415.1	原水	4±2℃	7 d	测试前搅拌,使水样充分混匀	避光并隔绝空气,避免氧化
EPA method 9060A	<2	4±2℃	28 d	测试前搅拌,使水样充分混匀	避光并隔绝空气,避免氧化

2.2 不同保存条件对 TOC 浓度检测值的影响

在本次试验中除保存温度、保存时间和 pH 值外,其他参数均按照国标 HJ501—2009 的要求设定。水样测试前静置 30 min,取上层清液测试。TOC 质量浓度检测结果见表 2,水样在不同条件下 TOC 浓度检测值损失率见表 3。

表 2 不同保存条件下的 TOC 质量浓度测定值

采样点	pH 值	温度	$\rho(\text{TOC})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$			pH 值	温度	$\rho(\text{TOC})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
			保存 1 d	保存 3 d	保存 7 d			保存 1 d	保存 3 d	保存 7 d
1	<2	室温	3.5	3.6	3.4	7.9	室温	3.6	3.2	3.0
		4℃	3.7	3.7	3.5		4℃	3.5	3.4	3.2
2	<2	室温	4.1	4.0	3.6	7.9	室温	4.1	4.0	3.2
		4℃	4.2	4.0	4.0		4℃	4.1	4.1	3.5
3	<2	室温	14.5	13.3	12.5	7.5	室温	14.6	13.5	11.6
		4℃	14.4	13.0	12.8		4℃	14.3	14.1	12.0
4	<2	室温	28.8	27.1	25.5	7.6	室温	28.5	28.6	24.3
		4℃	28.0	26.8	24.8		4℃	28.0	27.1	25.6

表 3 不同保存条件下的 TOC 质量浓度检测值损失率

采样点	pH 值	温度	检测值损失率/%		pH 值	温度	检测值损失率/%	
			保存 3 d	保存 7 d			保存 3 d	保存 7 d
1	<2	室温	-2.86	2.86	7.90	室温	11.11	16.67
		4℃	0	5.40		4℃	2.86	8.57
2	<2	室温	2.44	12.20	7.96	室温	2.44	21.95
		4℃	4.76	4.76		4℃	0	14.63
3	<2	室温	8.28	13.80	7.50	室温	7.53	20.55
		4℃	9.72	11.11		4℃	1.40	16.08
4	<2	室温	5.90	11.46	7.60	室温	-0.35	14.74
		4℃	4.28	11.43		4℃	3.21	8.57
最大检测值 损失率			9.72	13.80	最大检测值 损失率			11.11 21.95
最小检测值 损失率			-2.86	2.86	最小检测值 损失率			0 8.57

2.2.1 保存时间

在保存温度和 pH 值一样的条件下,随着保存时间的延长,水样的浓度检测值呈显著下降趋势。从表 3 可以看出,与保存 1 d 的检测值相比,所有 4 个采样点的水样在保存了 3 d 时的浓度检测值损失率在 0 ~ 11.11%。水样酸化条件下,随着保存时间

延长到 7 d,损失率为 2.86% ~ 13.80%,水样不酸化条件下,3 d 的浓度检测值损失率在 0 ~ 11.11% 之间。7 d 的损失率在 8.57% ~ 21.95%,随着保存时间的延长到 7 d,样品的浓度检测值损失率显著升高。

2.2.2 保存温度

同一个水样无论酸化与否,随着保存时间的延长,检测值呈明显下降趋势,但冷藏条件下的下降趋势要弱于室温条件下的下降趋势。从表 3 可以看出,如采样点 1,水样酸化的情况下,室温保存 3 d 和 7 d 时的浓度检测值比保存 1 d 的检测值分别下降了 -2.86%、2.86%。而在冷藏条件下仅分别下降了 0、5.40%。水样不酸化的情况下,室温保存 3 d 和 7 d 时的浓度检测值比保存 1 d 的检测值分别下降了 11.11%、16.67%,冷藏保存条件下分别下降了 2.86%、8.57%。

如采样点 3,在水样酸化的情况下,室温保存 3 d 和 7 d 时的浓度检测值比保存 1 d 的检测值分别下降了 8.28%、13.80%;而在冷藏条件下,分别下降了 9.72%、11.11%。在水样不酸化的情况下,室温保存 3 d 和 7 d 时的浓度检测值比保存 1 d 的检测值分别下降了 7.53%、20.55%;而冷藏条件下仅分别下降了 1.40%、16.08%。

其他 2 个采样点也表现出了类似的趋势,室温保存条件下的水样浓度检测值比冷藏保存条件下的水样显示出了更大的下降幅度。如果采样之后不能及时测试,水样在运输和保存过程中的冷藏就显得十分必要。

2.2.3 pH 值

由表 3 可以得知,在保存时间、保存温度一致的情况下,酸化水样的浓度检测值损失率要低于原水的检测值。在 3 d 以内,酸化水样可以把检测值损失率保持在 10% 以下,而不调节水样 pH 值的检测值损失率则在 0 ~ 11.11%。在 7 d 以内,酸化的水样浓度检测值损失率仍可保持在 15% 以下,而原水检测值损失率则基本在 10% 以上,最高达到 21.95%。

2.3 前处理方法对水样浓度检测值的影响

水样中的有机碳是以多种形式存在的,包括溶解型和不可溶解型有机碳,其中不可溶解型一般为悬浮物、颗粒物、石油类等。本次测试所用的 TOC 测定仪的流路管径为 0.5 mm,为了避免水样中的不溶性颗粒物和泥沙阻塞仪器的流路系统,损害检测器,仪器厂商建议测试前对水样进行简单的前处理,常用的前处理方法有静置沉淀、过滤、离心等,最后取清液测试。而美国 EPA method 9060A 则规定,TOC 水样测试前都应使用搅拌器使水样充分混匀,防止因

水样静置沉淀造成检测值低于实际值。

本次试验中 4 个采样点的水样分为静置组和混匀组。静置组进样前静置 30 min,混匀组采用自动进样器自带的磁力搅拌系统,保证检测过程中能使水样充分混匀。从表 4 可以看出,在水样 pH 值都调整为 2 以下时,所有 4 个点位的水样混匀时的质量浓度检测值均比静置沉淀后取上清液的测试值有了一定的升高,升高幅度在 2.71% ~ 15.38% 之间。其中以 3 号采样点的质量浓度升高幅度最大,原因可能是由于 3 号采样点为水量较小的支流,纳污量较大,水样中含有大量的悬浮物、固体颗粒及泥沙,水样测试前的静置沉淀除去了大部分的不溶物,导致浓度检测值降低。而 1 号和 2 号采样点的质量浓度检测值升高幅度在 2.71% ~ 4.88% 之间,1 号和 2 号采样点虽然是黄河干流的水样,有一定的含沙量,但粒径较小,对污染物的吸附能力有限,而且水样中没有大量的悬浮物、固体颗粒等污染物,因此测试前的静置沉淀没有造成检测值的明显降低,检测值基本能反映水样 TOC 浓度的真实值。4 号采样点为某大型炼化企业排污口,废水经过企业污水处理厂处理之后,SS 质量浓度基本稳定在 10mg/L 以下,因此水样静置沉淀也没有造成测定结果明显降低。

表 4 前处理方法对 TOC 质量浓度检测值的影响

采样点	pH 值	保存 温度/℃	$\rho(\text{TOC})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		变化幅度/%
			静置	混匀	
1	<2	4	3.7	3.8	2.71
2	<2	4	4.1	4.3	4.88
3	<2	4	14.3	16.5	15.38
4	<2	4	27.1	29.6	9.23

2.4 TOC 质量浓度对监测值的影响

实际工作中,TOC 质量浓度的大小对水样监测是有影响的,详见表 5 所示。

表 5 TOC 质量浓度在不同保存天数时对测定结果的影响

采样点	pH 值	保存 温度/ ℃	前处理 方法	$\rho(\text{TOC})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		
				保存 1 d	保存 3 d	保存 7 d
1	<2	4	静置	3.7	3.7	3.5
2	<2	4	静置	4.2	4.0	4.0
3	<2	4	静置	13.4	13.0	12.8
4	<2	4	静置	28.0	26.8	24.8

从表 5 中可以看出,TOC 质量浓度高的水样比浓度低的水样有着较高的损失率。质量浓度较低的 1 号和 2 号采样点在保存 3 d 时的损失率为 0 和 4.76%。7 d 时的损失率为 4.76% 和 5.41%。较高质量浓度的 3 号采样点,保存时间为 3 d 和 7 d 时的损失率分别在 2.98% 和 11.94%。而质量浓度最高的 4 号采样点,保存时间为 3 d 和 7 d 时的损失率分

别为 4.28% 和 11.42%。

TOC 质量浓度较低的水样, 损失率在 0 ~ 5.41% 之间, 均低于 6%。而较高 TOC 质量浓度的损失率在 2.98% ~ 11.42%, 随着保存时间的延长, 浓度高的水样损失率增大的趋势更为明显。

3 结 论

a. 保存时间是影响检测结果的一项重要因素。无论水样采取何种前处理手段, 酸化或冷藏, TOC 质量浓度的检测值将随着水样保存时间的延长而降低, 在 3 d 以内损失率最高达到 11.11%, 在 7 d 时损失率最高达到 21.95%。

b. 与室温保存相比, 在保存时间、pH 值不变的情况下, 水样的冷藏可在一定程度上降低损失率。

c. 对于不能在 1 d 内及时测试的水样, 在采样后加入浓盐酸或浓硫酸并调节 $\text{pH} \leq 2$, 有利于降低检测的损失率。

d. 对于黄河这一类的多泥沙河流的水样, 除了在样品运输过程中添加保存剂、进行冷藏之外, 如果水样中没有粒径超过仪器流路管径的泥沙或不溶物, 一般情况下, 进样前不建议采取静置沉淀、离心、过滤等水样前处理手段。与进样前混匀相比, 水样的静置造成 TOC 检测值损失率在 2.71% ~ 15.38% 之间。水样中泥沙、颗粒物、悬浮物等不溶物的含量越高, 前处理对检测结果造成的影响就越大。

e. 在相同的保存条件下 TOC 浓度较高水样的检测值损失率要大于浓度较低的水样。

f. 为保证 TOC 检测的数据质量, 在采样后 24h 内不能及时测试的水样, 必须调节水样 $\text{pH} \leq 2$, 同样, 水样运输及保存过程须 4℃ 冷藏、样品测试前须

充分混匀、避光密封保存。

参考文献:

[1] 吴之庆, 王萍. 总有机碳(TOC)测定及在环境监测中的应用[J]. 海洋环境科学, 1995, 14(1): 44-49. (WU Zhiqing, WANG Ping. The determination and application of total organic carbon(TOC) in the environment monitoring [J]. Marine Environmental Science, 1995, 14(1): 44-49. (in Chinese))

[2] 孙悦. 总有机碳测定方法及最新应用进展[J]. 天津药学, 2012, 24(1): 60-64. (SUN Yue. Progress and new application of the determination of total organic carbon[J]. Tianjin Pharmacy, 2012, 24(1): 60-64. (in Chinese))

[3] JASON B, DAVID V D A, ERAN H. An evaluation of freezing as a preservation technique for analyzing dissolved organic C, N and P in surface water samples[J]. Science of the Total Environment, 2008, 392(2/3): 305-312.

[4] MOORE M T, LOCKE M A. Effect of storage method and associated holding time on nitrogen and phosphorus concentrations in surface water samples [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2013, 91(5): 493-498.

[5] JARVIE H P, WITHERS J A, NEAL C. Review of robust measurement of phosphorus in river water: sampling, storage, fractionation and sensitivity [J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2002, 6(1): 113-132.

[6] GARDOLINSKI P C F C, HANRAHAN G, ACHTERBERG E P, et al. Comparison of sample storage protocols for the determination of nutrients in natural waters [J]. Water Research, 2002, 35(15): 3670-3678.

(收稿日期: 2014-01-23 编辑: 高渭文)

+++++

《水利水电科技进展》征订启事

(邮发代号: 28-244, CN32-1439/TV, ISSN1006-7647, 双月刊, A4 开本)

《水利水电科技进展》由河海大学主办, 是中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊, 全国中文核心期刊, 中国科技核心期刊, RCCSE 核心期刊, 全国水利系统优秀期刊, 华东地区优秀期刊, 江苏省优秀期刊。主要刊登水科学、水工程、水资源、水环境、水管理方面的科技论文, 主要栏目有水问题论坛、研究探讨、工程技术、水管理、专题综述、国外动态等, 适合水科学、水工程、水资源、水环境领域的科研、工程、管理人员以及大专院校师生阅读。

《水利水电科技进展》由邮局发行, 邮发代号: 28-244, 2015 年每期定价 12 元, 全年 6 期共计 72 元。可在全国各地邮局订阅, 也可直接向编辑部订阅。

编辑部地址: 南京市西康路 1 号 河海大学《水利水电科技进展》编辑部
邮政编码: 210098

电话/传真: 025-83786335

E-mail: jz@hhu.edu.cn

http://kkb.hhu.edu.cn/web/indexjz.asp? d_id=5