根据 EN 1484、USEPA 415.1 和 9060A 测定城市废水中的 TOC (0-1000ppm) 和 TN_b (0-100 ppm)

背景

- TOC 是城市废水 (WW) 监测中的一个有价值的总和参数。在工艺控制的 COD 分析中，可将其用作更具成本效益的无毒替代物，这样也可以避免产生有毒废物。TOC 也适用于外排水控制，在一些国家/地区是必要的报告参数。
- 根据欧盟指令（根据 NEN-ISO 20236 和 ASTM D8083），可在进行 TOC 测量的同时测定流入水（用于工艺控制）和外排水（用于监测）中的 TN_b。
- 可以在不干扰其他参数的情况下，对有机碳含量进行可靠、快速和直接的检测。
- 处理大量工业排放物的 WWTP 可以监测高有机负载的流入水并作出相应的反应。
- Hach® QP1680 是一款基于催化高温燃烧技术的实验室 TOC 分析仪。其先进的维护理念使操作更加简单，只需几个简单快速的步骤即可完成。
- 在某些地区，监测外排水中的 TOC 需要标准化的测定。

方法

主要有两种测量 TOC 的方法。

NPOC

- 如果不存在挥发性有机物，则使用该方法。当使用 NPOC 方法的 QP1680 标准设置进行测量时，将 650µl 的 3N 盐酸 (HCl) 注入样品瓶中。然后，氧气会在样品中鼓泡 600 秒。这会清除样品中的所有 IC。随后将样品注入烘箱中，并测量 TOC。
- 确保将样品酸化至 pH 值 < 2。测量前，样品的碱度和 pH 值可能需要额外的样品制备才能达到。
- 通过测试加入 IC 的等分量样品，确保已从样品中充分地清除了所有 IC。
- 当 VOC 和 POC 不存在时，NPOC 等于 TOC。

TOC = TC – IC 差异方法

- 如果存在挥发性有机物或如果 TOC ≥ IC，则使用该方法。如果 IC > TOC，则避免使用该方法。对于该方法，IC 和 TC 都要测量。然后根据两个单独的测量值计算 TOC。
- 当 QP1680 使用标准设置测量 IC 时，将 100µl HCl (3N) 添加到 500µl 样品中，然后通过氧气在样品中鼓泡从样品中清除 IC。通过测试加入 IC 的等分量样品，确保已从样品中清除了所有 IC。
- 该方法的准确度是两次单独测量的准确度之和。这意味着，它通常不如 NPOC 方法准确。因此，如果 IC > TOC，则应避免使用差异方法。

这两种方法都适合使用 3N HCl 酸、1N H_3PO_4 或 1.5N H_2SO_4（详细信息请参见 Xpert 手册）来测定 TOC。

TN_b

- TN_b 分析基于高温燃烧下测得的无机和有机结合氮的总和。在测量 TC 或 NPOC 时，可以同时进行分析。
- 一般情况下，建议选择校准范围，以便大多数测量值将接近范围的中间。
- TOC 典型范围：0-400 mg/L
- TN 典型范围：0-100 mg/L

建议的 TC/NPOC 校准范围	建议的 IC 校准范围	建议的 TN 校准范围
0 – 1000 mg/L	0 – 1000 mg/L	0 – 250 mg/L

分析仪

QP1680 实验室 TOC（高温燃烧）

设置 QP1680

- 1000µl 注射器，针头内径 0.8 mm
- 随附的自动进样器
- 样品玻璃瓶（用超纯水清洁并在 250°C 下加热 2 小时）



必要的实验室设备

- 用于超纯水 (UPW) 的水预处理系统（水纯度最小 18.2 MΩ•cm，最大 1-2 ppb TOC），例如 Millipore、ELGA 等。1 类水（参见标准）
- 玻璃器皿：带瓶塞的容量瓶（适当尺寸）
- 覆盖样品瓶的铝箔（零件号 SM…）；或者，隔膜瓶（零件号 SM…）

校准

在校准 QP1680 之前，请确保空白值低于 50,000 AE，并且没有表现出明显的漂移。为确保这一点，至少进行 10 次空白测量。

将使用校准向导完成校准。

HACH®

Be Right™

TC 和 NPOC 校准

右侧的 KHP (苯二甲酸氢钾) 标准溶液可用于 TC 和 NPOC 校准 , 具体取决于所需的校准范围。

标准溶液的确切浓度可能与标称值略有不同 , 浓度可在容器或瓶子的标签上找到。为获得最佳结果 , 请使用相应标准液的实际浓度进行校准。所有标准溶液均含有 HCl , 因此在室温下可保持稳定 1 个月。

产品编号	浓度
LCW844	10 mg/L C 标准溶液 (1 L)
LCW842	25 mg/L C 标准溶液 (1 L)
LCW843	100 mg/L C 标准溶液 (1 L)
LCW848	250 mg/L C 标准溶液 (1 L)
LCW846	500 mg/L C 标准溶液 (1 L)
2791505	1000 mg/L C 标准溶液 5 份 , 20mL 玻璃瓶

IC 校准

对于 IC 校准 , Hach 提供了标准溶液 (右侧) , 在打开后的几天内均有效 :

使用碳酸氢钠 $NaHCO_3$ 的混合物来配制更高浓度的 IC 储备溶液 :

TIC 标准储备溶液 1000 mg/L C。

向超纯水中加入 7.04 g 质量分数为 99.5% 的碳酸氢钠 $NaHCO_3$。加入足量的水使溶液正好达到 1 L。混匀 , 直至所有 $NaHCO_3$ 都溶于水中。

产品编号	浓度
18149	240 mg/L IC 钠碳酸盐标准溶液 , 0.02 N , 500 mL

TN 校准

根据所需的校准范围 , 以下标准溶液可用于 TN 校准。

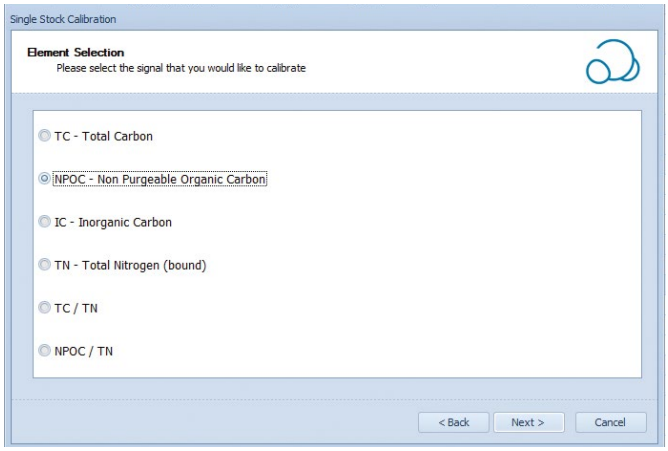
产品编号	浓度
204649	1 mg/L NO_3 标准溶液 (500 mL)
30749	10 mg/L NO_3 标准溶液 (500 mL) (该溶液含 TOC)
194749	100 mg/L NO_3 标准溶液 (500 mL)

校准程序

- 打开单个储备液校准向导。
- 选择要校准的方法 , 例如 , NPOC , 用于 NPOC 校准。对于差异方法 (TOC=TC–IC) 的校准 , TC 和 IC 都必须校准。TC 最好使用 KHP 标准溶液进行校准。IC 必须使用碳酸盐标准溶液进行校准。
- 单击“Next”(下一步)。
- 填写以下参数 :
  - 储备溶液的浓度 (例如 500 mg/L)
  - 填写储备溶液瓶的位置
  - 选择要使用的方法 ➔

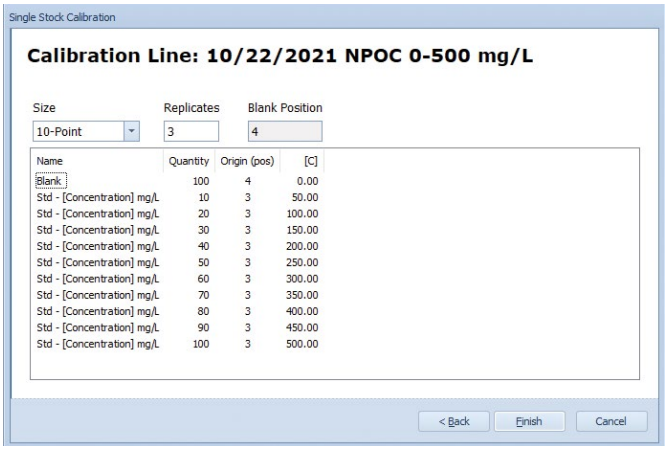






HACH®
Be Right™

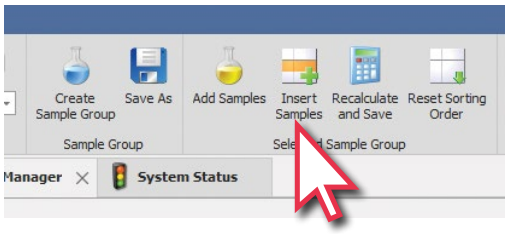
- 填写校准点数 (建议 10 点)。
- 填写每个点的运行重复次数 (建议至少 3 次)。
- 空白测量不是校准所必需的 , 但有必要事先调节分析仪。
- 单击“Finish” (完成)。



- 现在 , 您将看到一张空校准列表。

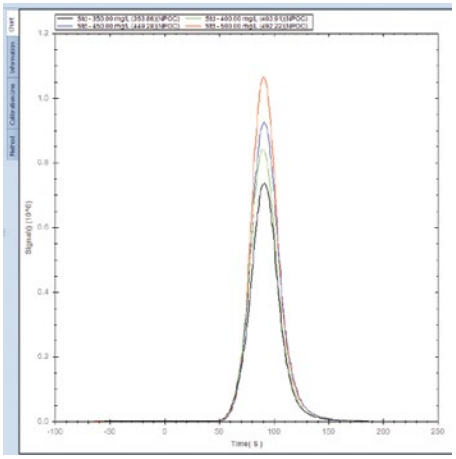
	Status	Sample ...	Outlier	Sig...	Name	Concen...	Concent...	Mean	RSD	SD	Area	SampleType	Real ...	Quantity	Quanti...	Analyst	Densi...	Dilution	Calibration Line	Analysis Date
1	Not anal...	2		NPOC	Std - 0.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
2	Not anal...	2		NPOC	Std - 0.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
3	Not anal...	2		NPOC	Std - 0.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
4	Not anal...	1		NPOC	Std - 50.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	50.00	100	µL	Lab manager	1	1		
5	Not anal...	1		NPOC	Std - 50.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	50.00	100	µL	Lab manager	1	1		
6	Not anal...	1		NPOC	Std - 50.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	50.00	100	µL	Lab manager	1	1		
7	Not anal...	1		NPOC	Std - 100.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	100.00	100	µL	Lab manager	1	1		
8	Not anal...	1		NPOC	Std - 100.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	100.00	100	µL	Lab manager	1	1		
9	Not anal...	1		NPOC	Std - 100.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	100.00	100	µL	Lab manager	1	1		
10	Not anal...	1		NPOC	Std - 150.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	150.00	100	µL	Lab manager	1	1		
11	Not anal...	1		NPOC	Std - 150.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	150.00	100	µL	Lab manager	1	1		
12	Not anal...	1		NPOC	Std - 150.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	150.00	100	µL	Lab manager	1	1		
13	Not anal...	1		NPOC	Std - 200.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	200.00	100	µL	Lab manager	1	1		
14	Not anal...	1		NPOC	Std - 200.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	200.00	100	µL	Lab manager	1	1		
15	Not anal...	1		NPOC	Std - 200.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	200.00	100	µL	Lab manager	1	1		
16	Not anal...	1		NPOC	Std - 250.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	250.00	100	µL	Lab manager	1	1		
17	Not anal...	1		NPOC	Std - 250.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	250.00	100	µL	Lab manager	1	1		
18	Not anal...	1		NPOC	Std - 250.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	250.00	100	µL	Lab manager	1	1		
19	Not anal...	1		NPOC	Std - 300.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	300.00	100	µL	Lab manager	1	1		
20	Not anal...	1		NPOC	Std - 300.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	300.00	100	µL	Lab manager	1	1		
21	Not anal...	1		NPOC	Std - 300.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	300.00	100	µL	Lab manager	1	1		
22	Not anal...	1		NPOC	Std - 350.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	350.00	100	µL	Lab manager	1	1		
23	Not anal...	1		NPOC	Std - 350.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	350.00	100	µL	Lab manager	1	1		
24	Not anal...	1		NPOC	Std - 350.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	350.00	100	µL	Lab manager	1	1		
25	Not anal...	1		NPOC	Std - 400.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	400.00	100	µL	Lab manager	1	1		
26	Not anal...	1		NPOC	Std - 400.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	400.00	100	µL	Lab manager	1	1		
27	Not anal...	1		NPOC	Std - 400.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	400.00	100	µL	Lab manager	1	1		
28	Not anal...	1		NPOC	Std - 450.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	450.00	100	µL	Lab manager	1	1		
29	Not anal...	1		NPOC	Std - 450.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	450.00	100	µL	Lab manager	1	1		
30	Not anal...	1		NPOC	Std - 450.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	450.00	100	µL	Lab manager	1	1		
31	Not anal...	1		NPOC	Std - 500.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	500.00	100	µL	Lab manager	1	1		
32	Not anal...	1		NPOC	Std - 500.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	500.00	100	µL	Lab manager	1	1		
33	Not anal...	1		NPOC	Std - 500.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	500.00	100	µL	Lab manager	1	1		

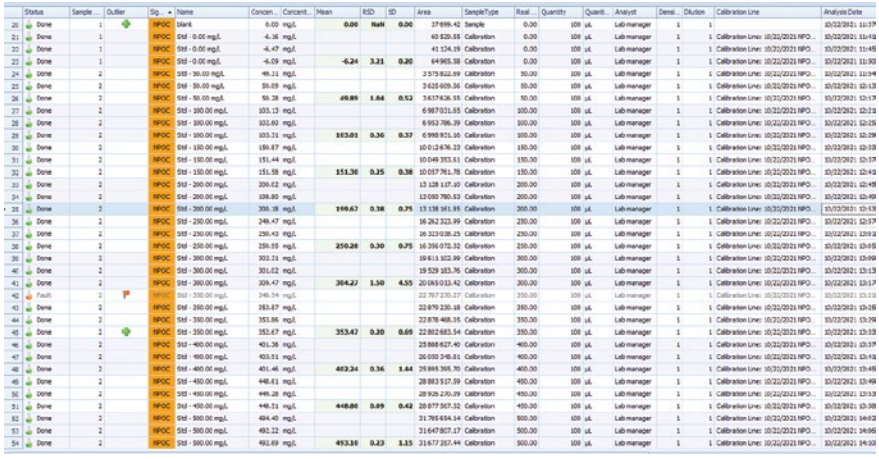
- 添加一个“空白”样品作为默认样品，至少重复 15 次。



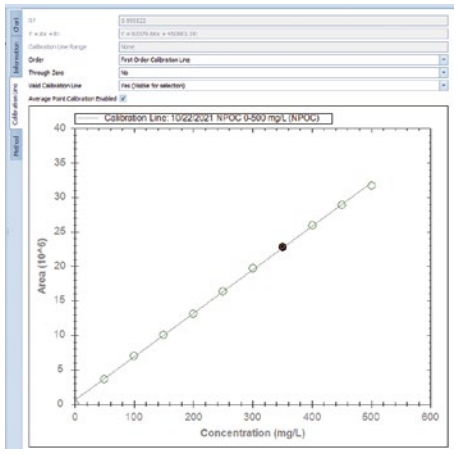
	Status	Sample ...	Outlier	Sig...	Name	Concen...	Concent...	Mean	RSD	SD	Area	SampleType	Real ...	Quantity	Quanti...	Analyst	Densi...	Dilution	Calibration Line	Analysis Dat
1	Not anal...	2		NPOC	blank	0.00	mg/L				0.00	Sample	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
2	Not anal...	2		NPOC	blank	0.00	mg/L				0.00	Sample	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
3	Not anal...	2		NPOC	blank	0.00	mg/L				0.00	Sample	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
4	Not anal...	2		NPOC	blank	0.00	mg/L				0.00	Sample	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
5	Not anal...	2		NPOC	blank	0.00	mg/L				0.00	Sample	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
6	Not anal...	2		NPOC	blank	0.00	mg/L				0.00	Sample	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
7	Not anal...	2		NPOC	blank	0.00	mg/L				0.00	Sample	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
8	Not anal...	2		NPOC	blank	0.00	mg/L				0.00	Sample	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
9	Not anal...	2		NPOC	blank	0.00	mg/L				0.00	Sample	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
10	Not anal...	2		NPOC	blank	0.00	mg/L				0.00	Sample	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
11	Not anal...	2		NPOC	Std - 0.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
12	Not anal...	2		NPOC	Std - 0.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
13	Not anal...	2		NPOC	Std - 0.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	0.00	100	µL	Lab manager	1	1		
14	Not anal...	1		NPOC	Std - 50.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	50.00	100	µL	Lab manager	1	1		
15	Not anal...	1		NPOC	Std - 50.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	50.00	100	µL	Lab manager	1	1		
16	Not anal...	1		NPOC	Std - 50.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	50.00	100	µL	Lab manager	1	1		
17	Not anal...	1		NPOC	Std - 100.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	100.00	100	µL	Lab manager	1	1		
18	Not anal...	1		NPOC	Std - 100.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	100.00	100	µL	Lab manager	1	1		
19	Not anal...	1		NPOC	Std - 100.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	100.00	100	µL	Lab manager	1	1		
20	Not anal...	1		NPOC	Std - 150.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	150.00	100	µL	Lab manager	1	1		
21	Not anal...	1		NPOC	Std - 150.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	150.00	100	µL	Lab manager	1	1		
22	Not anal...	1		NPOC	Std - 150.00 mg/L	0.00	mg/L				0.00	Calibration	150.00	100	µL	Lab manager	1	1		

- 现在您可以运行校准。





- 在数据旁，您还可以看到峰值和校准线。



HACH®
Be Right™

建议

- 最佳做法是在样品瓶中添加搅拌棒，以确保在测量过程中保持良好的均质性。当样品中存在颗粒时，这一点尤为重要。
- 粒度大于 800µm 的颗粒可能会堵塞针头，应在分析前予以去除。
- 在校准和采样之前，通过运行适当数量的空白水样品，将系统污染降至最低。空白值应低于 50,000 AU 且保持稳定。
- 有必要定期（至少每天一次）运行质量控制标准，以检查校准的有效性。对样品运行文件范围内持续质量控制的标准进行定标。

维护

- 每天更新 UPW 瓶和加湿器中的 UPW。
- 每周更新酸瓶中的酸（使用 3N HCl）。
- 更新试剂后，请务必运行系统方法“在管路取样器中加入液体”。



- 每天：在分析样品之前，通过在熔炉口上滴一滴水来检查注射口是否存在泄漏。如果看到气泡，请清洁注射口并再次测试。如果仍有气体从熔炉口中流出，请更换熔炉口。本手册的第 17.14 节介绍了注射口的维护。
- 如果盐或其他固体积聚在外侧，请小心地清洁样品针。
- 如果盐或其他固体积聚在 IC 和废液口上，请予以清洁。
- 样品的标准添加（加标）和/或稀释方法可用于了解基体效应。
- 如果质量控制测量显示恢复率过低，则需要重新校准仪器。最终需要完全更换熔炉和/或催化剂。

合规性

TOC/NPOC：
ASTM D7573
EN 1484
EPA 415.1
EPA 9060A
ISO 8245
SM 5310B
NEN-ISO 20236

TN_b：
ASTM D8083
EN 12260
ISO11905-2
NEN-ISO 20236

DOC042.80.20331.Oct21