



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107328906 A

(43)申请公布日 2017. 11. 07

(21)申请号 201710735253.7

(22)申请日 2017.08.24

(71)申请人 山东省城市供排水水质监测中心

地址 250021 山东省济南市市中区纬五路
68号

(72)发明人 贾瑞宝 孙韶华 冯桂学 辛晓东
赵清华

(74)专利代理机构 济南诚智商标专利事务所有
限公司 37105

代理人 黎明

(51)Int.Cl.

G01N 33/18(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种水中总有机物含量的测定方法

(57)摘要

本发明公开了一种水中总有机物含量的测定方法,包括:采用反渗透技术对水样进行处理,然后对浓缩水样进行冷冻干燥、高温灼烧,测定水样中的总有机物含量。本发明采用反渗透-冷冻干燥-高温灼烧方法测定水中的总有机物含量,可以对水中的有机物进行准确的总量分析,解决了水中总有机物含量不能直接、准确地进行定量的难题。本方法准确度高、低毒无污染、效率高、费时少,能够对水中总有机物污染状况准确定量,有利于提升供水安全和饮用水安全保障能力,为确保人民群众饮水水质安全,构建和谐社会提供安全保障。

1. 一种水中总有机物含量的测定方法,其特征在于,采用反渗透技术对水样进行处理,然后对浓缩水样进行冷冻干燥、高温灼烧,测定水样中的总有机物含量;具体步骤如下:

(1) 反渗透处理:将水样经过反渗透膜进行反渗透处理,收集反渗透浓水,计算水样反渗透的富集倍数;

(2) 冷冻干燥:将反渗透后的浓水混合均匀后,取样100mL于瓷坩埚中并放入冰箱中进行冷冻;然后采用真空冷冻干燥机对其进行冷冻干燥,然后取出置于干燥器中,待恢复至室温后,用天平称量样品与容器的质量,得到质量 m_1 ;

(3) 高温灼烧:取上述步骤(2)得到的冷冻干燥残留物放入马弗炉中灼烧,灼烧后取出置于干燥器中待冷却至室温后,用天平称量样品与容器的质量,得到质量 m_2 ;

(4) 由上述步骤(2)和(3)得出的质量之差: $m_1 - m_2$,即为步骤(2)所取浓水水样中的有机物质量,根据反渗透的浓缩倍数通过计算得出步骤(1)所取水样中总有机物的含量,计算公式为:

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000 \times 10}{N}$$

式中: ρ —水中有机物的浓度,mg/L;

m_1 —冷冻干燥后样品与容器的质量,g;

m_2 —高温灼烧后样品与容器的质量,g;

1000—g与mg的换算倍数;

10—100mL与1L的换算倍数;

N—水样反渗透的富集倍数。

2. 根据权利要求1所述的水中总有机物含量的测定方法,其特征在于,步骤(1)所述的反渗透处理流程为:反渗透膜清洗—水样反渗透处理—反渗透浓水回收,具体步骤如下:

① 反渗透膜清洗:将高纯水打入水箱,开启反渗透循环泵进行冲洗,循环完成后,将含有保护液及杂质的浓水排净;重复以上过程,至反渗透膜中的保护液及其他杂质清洗干净;

② 水样反渗透处理:将水样打入水箱中,开启反渗透循环泵,对水样浓缩富集;

③ 反渗透浓水回收:将浓缩富集的浓水完全回收并用量筒定量,计算水样富集倍数。

3. 根据权利要求2所述的水中总有机物含量的测定方法,其特征在于,步骤①中所述高纯水的用量为15-20L,电导率 $<1\mu\text{s}/\text{cm}$;冲洗时的流速为6-15LPM,每次清洗的时间为10min,重复清洗3-4次。

4. 根据权利要求1或2所述的水中总有机物含量的测定方法,其特征在于,所述的反渗透膜为用于自来水或达到国家地表水环境标准的原水脱盐的超低压芳香族聚酰胺复合膜。

5. 根据权利要求1所述的水中总有机物含量的测定方法,其特征在于,步骤(1)中所述水样的量为100L,反渗透处理时水样的流速为8L/min,得到经反渗透后的浓水3-4L。

6. 根据权利要求1所述的水中总有机物含量的测定方法,其特征在于,步骤(2)中所述冰箱冷冻的温度为 -18°C ,冷冻时间为12-16h。

7. 根据权利要求1所述的水中总有机物含量的测定方法,其特征在于,步骤(2)中真空冷冻干燥机的温度为 -40°C 以下,真空度为10-40Pa,冷冻干燥时间为36-40h。

8. 根据权利要求1所述的水中总有机物含量的测定方法,其特征在于,步骤(3)所述马弗炉中灼烧的温度为 450°C ,时间为2h。

9. 根据权利要求1所述的水中总有机物含量的测定方法,其特征在于,步骤(2)或(3)中所述的天平为万分之一电子天平。

一种水中总有机物含量的测定方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水中总有机物含量的测定方法,具体涉及一种采用反渗透-冷冻干燥-高温灼烧方法准确测定水中总有机物含量的方法。

背景技术

[0002] 饮用水水质安全是国家公共安全体系重要组成部分,与人民身体健康和社会稳定息息相关。水中的有机物污染主要是指腐殖酸、聚羧酸化合物、动植物纤维、油脂、糖类、生活及工业用水排放的有机物等。这些有机物污染水体后会水质恶化,它们进行生物氧化分解时需要消耗水中的氧气,同时还会发酵,至使细菌滋长,甚至很多有机物属于“致畸”、“致突变”和“致癌”的三致物质,会对水源产生严重破坏。因此人们常采用各种技术与手段对水质进行评价,以有效应对水质污染引起的人类健康风险。

[0003] 对水中总有机物的评价,水质分析中一般采用总有机碳(TOC)、化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)等指标进行测定。但是这些评价指标仅仅是间接的反映水质受到有机物污染的程度,并不能准确测定水中的总有机物含量。色谱、质谱类大型仪器测定水中的有机物仅仅是测定一种、几种或某一类有机物的含量,并不能对水中的总有机物含量进行准确测定。大孔树脂分离纯化技术虽可以对水中有机物进行富集,但其分离纯化时间较长,污染较重,且不同类型的树脂只能针对某种特性的有机物,并不能对水中的所有类型有机物进行纯化。水中活性炭氯仿抽取物(CCE)方法测定水中的总有机物含量(谢志平.水源异臭和给水除臭[M].中国城镇供水协会安徽分会,1989.),被世界各国在进行水质测定时采用,是指将水通过活性炭滤层,用活性炭来吸附水中微量有机物后,用氯仿做溶媒,采用索式提取方式将被活性炭吸附的有机物溶出,再通过蒸发,抽出溶媒中有机物,对这些抽出物进行测定和分析。但该方法所用的活性炭吸附技术不能吸附水中的全部有机物,且只适用于含溶解形态有机物的测定;作为溶媒的氯仿属于三致试剂,毒性较大,对人体健康存在潜在危害;索氏提取所需时间较长,且吸附在活性炭上的有机物不能被氯仿全部解析,效率较低;氯仿蒸发时,大量挥发及半挥发性的有机物也会挥发,对测量造成较大误差。因此,用以上所述方法测定水中的总有机物含量势必使结果产生较大偏差。发明人在进行水中总有机物测定的试验中发现,TOC、COD、BOD、大型仪器、CCE等测定水中总有机物的方法存在操作繁琐、数据不准确、污染较重、效率较低等缺点。综合以上原因,发明一种简便、省时高效、无污染、准确度高的测定水中总有机物含量的方法势在必行。

发明内容

[0004] 本发明针对上述水中总有机物含量测定方法的不足,提供了一种新型的准确测定水中总有机物含量的方法,即反渗透-冷冻干燥-高温灼烧方法。该方法通过对水样进行反渗透处理后,再进行真空冷冻干燥、高温灼烧,从而能更为准确、简便、高效的测定水中的总有机物含量。

[0005] 其具体技术方案如下:

[0006] 一种水中总有机物含量的测定方法,采用反渗透技术对水样进行处理,然后对浓缩水样进行冷冻干燥、高温灼烧,测定水样中的总有机物含量;具体步骤如下:

[0007] (1) 反渗透处理:将水样经过反渗透膜进行反渗透处理,收集反渗透浓水,计算水样反渗透的富集倍数;

[0008] (2) 冷冻干燥:将反渗透后的浓水混合均匀后,取样100mL于瓷坩埚中并放入冰箱中进行冷冻;然后采用真空冷冻干燥机对其进行冷冻干燥,然后取出置于干燥器中,待恢复至室温后,用天平称量样品与容器的质量,得到质量 m_1 ;

[0009] (3) 高温灼烧:取上述步骤(2)得到的冷冻干燥残留物放入马弗炉中灼烧,灼烧后取出置于干燥器中待冷却至室温后,用天平称量样品与容器的质量,得到质量 m_2 ;

[0010] (4) 由上述步骤(2)和(3)得出的质量之差: $m_1 - m_2$,即为步骤(2)所取浓水水样中的有机物质量,根据反渗透的浓缩倍数通过计算得出步骤(1)所取水样中总有机物的含量,计算公式为:

$$[0011] \quad \rho = \frac{(m_1 - m_2) \times 1000 \times 10}{N}$$

[0012] 式中: ρ —水中有机物的浓度,mg/L;

[0013] m_1 —冷冻干燥后样品与容器的质量,g;

[0014] m_2 —高温灼烧后样品与容器的质量,g;

[0015] 1000—g与mg的换算倍数;

[0016] 10—100mL与1L的换算倍数;

[0017] N—水样反渗透的富集倍数。

[0018] 上述方法中,步骤(1)所述的反渗透处理流程为:反渗透膜清洗—水样反渗透处理—反渗透浓水回收,具体步骤如下:

[0019] ①反渗透膜清洗:将高纯水打入水箱,开启反渗透循环泵进行冲洗,循环完成后,将含有保护液及杂质的浓水排净;重复以上过程,至反渗透膜中的保护液及其他杂质清洗干净;

[0020] 所述高纯水的用量为15-20L,电导率 $<1\mu\text{s}/\text{cm}$;冲洗时的流速为6-15LPM,每次清洗的时间为10min,重复清洗3-4次。

[0021] ②水样反渗透处理:将水样打入水箱中,开启反渗透循环泵,对水样浓缩富集;

[0022] ③反渗透浓水回收:将浓缩富集的浓水完全回收并用量筒定量,计算水样富集倍数。

[0023] 上述方法中,步骤(1)中所述的反渗透膜为用于自来水或达到国家地表水环境标准的原水脱盐的超低压芳香族聚酰胺复合膜。

[0024] 上述方法中,步骤(1)中所述水样的量为100L,反渗透处理时水样的流速为8L/min,得到经反渗透后的浓水3-4L。

[0025] 上述方法中,步骤(2)中所述冰箱冷冻的温度为 -18°C ,冷冻时间为12-16h。

[0026] 上述方法中,步骤(2)中真空冷冻干燥机的温度为 -40°C 以下,真空度为10-40Pa,冷冻干燥时间为36-40h。

[0027] 上述方法中,步骤(3)所述马弗炉中灼烧的温度为 450°C ,时间为2h。

[0028] 上述方法中,步骤(2)或(3)中所述的天平为万分之一电子天平。

[0029] 本发明采用的反渗透-冷冻干燥-高温灼烧方法能够准确的测定水中总有机物含量的原因:对水样进行反渗透处理,反渗透膜不仅截留水中有机物的效率较高,而且对水样进行浓缩后再进行测定使测定结果偏差较小;采用真空冷冻干燥机使水样在低温(-40℃以下)、真空(10-40Pa)条件下进行冷冻干燥后脱水,特别适用于对热敏性、易挥发性、易氧化分解的有机物的干燥,最大限度地保留了水中存在的有机物,且干燥效率较高,能排除95%-99%以上的水分;冷冻干燥后的样品在马弗炉中450℃高温灼烧2h,最大限度地去除了样品中存在的有机物,从而提高了测定水中总有机物含量的准确性,解决了传统方法不能准确评价水中总有机物含量的难题。先对水样进行反渗透浓缩,再对浓缩后水样进行冷冻干燥、高温灼烧,可以更为准确、简便、高效的测定水中的总有机物含量。本方法准确度高、低毒无污染、效率高、费时少,能够对水中总有机物污染状况准确定量,有利于提升给水安全和饮用水安全保障能力。

具体实施方式

[0030] 下面通过具体实施例对本发明进行进一步的阐述,下述说明仅是为了解释本发明,并不对其内容进行限定。

[0031] 实施例1

[0032] 以某水库水源水为例,比较传统CCE方法与本发明的方法测定其总有机物的情况:

[0033] (一)采用本发明的方法测定水源水中总有机物:首先用高纯水对反渗透膜进行反复循环冲洗,冲洗干净后,取水源水100L,以8L/min的速度用反渗透膜进行反渗透处理,得到反渗透浓水3.3L;取反渗透后的富集浓水100mL,放入-18℃冷冻冰箱中冷冻14h后取出,放入真空冷冻干燥机中冷冻干燥38h,取出后放入干燥器中待恢复至室温后进行称量,质量为140.1240g(m_1);将称量后的样品放入马弗炉中,450℃灼烧2h后取出放入干燥器中,待冷却至室温后进行称量,质量为139.8664g(m_2)。所取100mL浓水中有机物的质量为 $m_1 - m_2 = 140.1240g - 139.8664g = 0.2576g$,根据公式换算为水源水中有机物的含量为85.02mg/L。

[0034] (二)采用传统的CCE方法测定同一水源水中总有机物的含量为0.27mg/L。然而,采用总有机碳分析仪实际测定该水源水中的TOC为2.1mg/L,远远大于CCE方法测得的总有机物的含量。可见,传统的CCE方法在测定水中总有机物时,存在活性炭吸附不完全、索式提取效率不高、三氯甲烷蒸发时损失较大等缺点。

[0035] 由此可见,经本发明测定的水源水中的总有机物含量更加准确、可靠。

[0036] 实施例2

[0037] 本具体实施例采用如下步骤:

[0038] (1)取某管网水100L,以8L/min的速度采用反渗透膜进行反渗透处理,得到反渗透浓水3.3L;

[0039] (2)取反渗透后的富集浓水100mL,放入-18℃冷冻冰箱中冷冻14h后取出,放入真空冷冻干燥机中冷冻干燥38h,取出后放入干燥器中待恢复至室温后进行称量;

[0040] (3)将称量后的样品放入马弗炉中,450℃灼烧2h后取出放入干燥器中,待冷却至室温后进行称量;

[0041] (4)管网水设5个平行,测得其总有机物含量分别为10.6mg/L、10.1 mg/L、9.8mg/L、10.4mg/L、10.2mg/L,总有机物平均含量为10.2mg/L,相对标准偏差为3.0%。

[0042] 由此可见,本发明的方法测定管网水中的总有机物含量稳定性较好。

[0043] 实施例3

[0044] 本具体实施例采用如下步骤:

[0045] (1) 取某水源水100L,以8L/min的速度采用反渗透膜进行反渗透处理,得到反渗透浓水3.3L;

[0046] (2) 取反渗透后的富集浓水100mL,放入-18℃冷冻冰箱中冷冻14h后取出,放入冷冻干燥机中冷冻干燥38h,取出后放入干燥器中待恢复至室温后进行称量;

[0047] (3) 将称量后的样品放入马弗炉中,450℃灼烧2h后取出放入干燥器中,待冷却至室温后进行称量;

[0048] (4) 水源水设5个平行,测得其总有机物含量分别为90.5mg/L、86.7 mg/L、88.9mg/L、85.4mg/L、87.8mg/L,总有机物平均含量为87.9mg/L,相对标准偏差为2.2%。

[0049] 实施例4

[0050] 本具体实施例采用如下步骤:

[0051] (1) 取某地表水、某管网水各100L,以8L/min的速度采用反渗透膜进行反渗透处理,得到反渗透浓水3.3L;

[0052] (2) 取反渗透后的富集浓水100mL,放入-18℃冷冻冰箱中冷冻14h后取出,放入冷冻干燥机中冷冻干燥38h,取出后放入干燥器中待恢复至室温后进行称量;

[0053] (3) 将称量后的样品放入马弗炉中,450℃灼烧2h后取出放入干燥器中,待冷却至室温后进行称量;

[0054] (4) 测得此地表水中的总有机物含量为84.2mg/L,此管网水中的总有机物含量为9.4mg/L。