

水质 总有机碳（TOC）的测定  
燃烧氧化—非分散红外吸收法  
（征求意见稿）

编制说明

大连市环境监测中心

2008年3月

# 目 次

1	前言.....	1
1.1	意义.....	1
1.2	任务来源.....	1
1.3	标准起草单位和主要起草人.....	1
1.4	标准起草单位所做的工作.....	1
2	国内外标准概况.....	1
3	编制原则.....	2
4	编制依据.....	2
5	标准的主要内容说明.....	3
5.1	英文名称.....	3
5.2	适用范围.....	3
5.3	测定范围.....	3
5.4	术语和定义.....	4
5.5	无二氧化碳水.....	4
5.6	试剂和材料.....	4
5.7	仪器.....	6
5.8	校准曲线系列.....	6
5.9	准确度和精密度.....	7
5.10	质量保证和质量控制.....	7
6	方法的验证结果.....	8
6.1	校准曲线.....	8
6.2	检出限和测定下限.....	8
6.3	无二氧化碳水的 TOC 浓度.....	8
6.4	准确度.....	8
6.5	精密度.....	9
6.6	加标回收率.....	9
6.7	曲线校核验证.....	9
7	结论.....	9
8	参考文献.....	10

## 1 前言

### 1.1 意义

针对水质中总有机碳的测定，GB13193-91《水质 总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法》和 HJ/T71-2001《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》的实验方法、原理等基本相同，但是这两个方法都存在测定范围不明确、校准曲线表述不清晰、无质量保证措施等问题，因此有必要对两个方法进行整合并加以细化，使其更具有操作性。

### 1.2 任务来源

2006年国家质检总局(国质检财函[2006]909号)和2007年国家质检总局(国质检财函[2007]971号)下达了《水质 总有机碳(TOC)的测定 燃烧氧化—非分散红外吸收法》国家环保标准制修订计划，整合修订GB 13193-91《水质 总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法》和HJ/T 71-2001《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化-非分散红外吸收法》，项目统一编号为1207.15，任务承担单位为大连市环境监测中心。

### 1.3 标准起草单位和主要起草人

本标准由大连市环境监测中心独立起草。

### 1.4 标准起草单位所做的工作

1.4.1 进行标准分析方法的调研、查阅文献、收集资料、确定建立标准分析方法的技术路线。

1.4.2 将GB13193-91和HJ/T71-2001同国内外相关标准方法进行分析比较，补充了有关内容并对某些章节进行细化。

1.4.3 进行分析方法验证实验。

1.4.4 起草标准分析方法征求意见稿及编制说明。

## 2 国内外标准概况

国际标准化组织于 1987 年发布了 IS08245-1987《水质 总有机碳(TOC)的测定 导则》，于 1999 年发布了 IS08245-1999《水质 总有机碳(TOC)和

可溶性有机碳（DOC）的测定 导则》，替代了 IS08245-1987，增加了可溶性有机碳（DOC）的测定方法，同时规范了样品及试剂保存条件等内容。2005 年，美国环保总局推出总有机碳的测定方法标准 EPA METHOD 415.3 《DETERMINATION OF TOTAL ORGANIC CARBON AND SPECIFIC UV ABSORBANCE AT 254 nm IN SOURCE WATER AND DRINKING WATER》，对 IS08245-1999 进行细化。

我国现行的水质中总有机碳的标准分析方法有 GB13193-91《水质 总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法》(1992 年 6 月 1 日起执行)、HJ/T71-2001《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化—非分散红外吸收法》(2002 年 1 月 1 日起执行)和 GB/T5750.7-2006《生活饮用水标准检验方法 总有机碳》(2007 年 7 月 1 日执行)。其中，GB13193-91 参照采用 IS08245-1987 进行编制。

IS08245-1999和EPA METHOD 415.3同国内现行两个标准的原理、分析方法、数据报出等基本一致，只是IS08245-1999和EPA METHOD 415.3增加了可溶性有机碳(DOC)的测定部分。GB/T5750.7-2006《生活饮用水标准检验方法 总有机碳》是卫生部发布的标准，主要用于生活饮用水中TOC的测定。GB13193-91和HJ/T71-2001方法基本相同，应予以整合，补充和细化相关内容后，可用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中TOC的测定。

### 3 编制原则

保持原标准基本原理和操作步骤不变，在借鉴国内外标准的基础上，细化补充相关内容，使其更具操作性。

### 4 编制依据

GB/T20001.4-2001《标准编写规则 第4部分：化学分析方法》

GB/T1379-1986《方法的精密度 通过实验室间确定标准测试方法的重复性和再现性》

HJ/T168-2004《环境监测分析方法标准制定导则》

GB13193-91《水质 总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法》

HJ/T71-2001《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化—非分散红外吸收法》

GB/T5750.7-2006《生活饮用水标准检验方法 总有机碳》

IS08245-1999《水质 总有机碳(TOC)和可溶性有机碳(DOC)的测定 导

则》

EPA METHOD 415.3 《DETERMINATION OF TOTAL ORGANIC CARBON AND SPECIFIC UV ABSORBANCE AT 254 nm IN SOURCE WATER AND DRINKING WATER》

## 5 标准的主要内容说明

### 5.1 英文名称

标准的中文标题为水质 总有机碳（TOC）的测定 燃烧氧化—非分散红外吸收法，在标准英文标题中增加了“燃烧氧化”一词，采用 Combustion oxidation 进行表述，该英文词引用了论文“Combustion Oxidation-non-dispersive Infrared Absorption Method for Total Organic Carbon”<sup>[1]</sup>中的说法，故本标准采用“Water quality-Determination of TOC-Combustion oxidation nondispersive infrared absorption method”作为英文标题。

### 5.2 适用范围

5.2.1 标准GB13193-91规定的测定范围为“地面水”，HJ/T71-2001规定的测定范围为“地表水和废水”。虽然目前我国现行的环境质量评价标准中，没有对地表水、地下水中总有机碳含量的评价指标，但以后有可能制定，考虑到本方法实际上可以用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中总有机碳的测定，因此，将标准的测定范围修改为“地表水、地下水、生活污水和工业废水”。

5.2.2 为了明确差减法 and 直接法的使用范围，参考了GB/T5750.7-2006，在测定范围添加下列内容：当水样中含有苯、甲苯、环己烷和三氯甲烷等挥发性有机物时，宜用差减法测定；当水样中二氧化碳和碳酸根的含碳量大于总有机碳时，宜用直接法测定。当元素碳微粒（煤烟）、碳化物、氰化物、氰酸盐和硫氰酸盐存在时，可与有机碳同时测出。

### 5.3 测定范围

#### 5.3.1 检出限

根据实际样品测定，差减法测定总有机碳的检出限为 0.09 mg/L，直接法测定总有机碳的检出限为 0.06 mg/L，上述国内方法中均未给出方法检出限，主要原因在于所用仪器不同，其检出限也不一致，故不宜规定统一的方法检出限，但均应测定仪器检出限，确定仪器满足方法测定下限的要求。

### 5.3.2 测定下限

原标准 GB13193-91 和 HJ/T71-2001 中的测定下限均为 0.5 mg/L，通过实验验证，差减法的测定下限为 0.36 mg/L；直接法的测定下限为 0.24 mg/L，均低于上述测定下限，考虑到仪器的不同，采取就高不就低的原则，本标准保留测定下限为 0.5 mg/L 的规定，同时，GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》附录 A 生活饮用水水质参考指标及限值中 TOC 的标准为 5 mg/L，GB8978-1996《污水综合排放标准》中 TOC 的一级标准为 20 mg/L，因此本方法规定的测定下限是较合理的。

### 5.3.3 测定上限

本标准取消了 GB13193-91 中 60 mg/L 的测定上限，增加了“对于 TOC 浓度大于校准曲线测定范围的水样，可经适当稀释后进行测定”，主要是因为测定样品种类的不同，以及测定同类样品的仪器不同，会使用不同的校准曲线，如有的仪器可以有高低两种浓度曲线，每条曲线都有它的最高浓度点，所以不能规定方法的测定上限。但是，超过所使用的校准曲线测定范围（最高浓度点）的样品，应当稀释测定。

## 5.4 术语和定义

本标准在术语和定义中参考 GB/T5750.7-2006，增加了总碳（TC）和无机碳（IC）定义。

## 5.5 无二氧化碳水

本标准增加了无二氧化碳水的 TOC 限值，规定了需要临用现制，主要目的是对无二氧化碳水进行质量控制，降低测定的空白本底值，防止空气中的二氧化碳对实验用水污染。

通过实验证实，临用现制的蒸发后重蒸馏水、纯水或超纯水中的总有机碳含量均低于本标准的测定下限。

## 5.6 试剂和材料

本标准增加了硫酸和氢氧化钠两种试剂，修改了配制标准贮备液时试剂的用量。

### 5.6.1 硫酸和氢氧化钠

硫酸主要用于样品采集时样品的固定，氢氧化钠用于分析前调节样品 pH 值。原标准中未列出这两种试剂。

### 5.6.2 有机碳贮备液

原两个标准中，邻苯二甲酸氢钾 ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ) 的用量错误，原标准称量 0.8500 g，应为 0.8502 g。计算过程如下：

$$m = 400 \times 204.224 / (12.011 \times 8) / 1000 = 0.8502 \text{ g}$$

式中：

400——有机碳标准贮备液浓度，mg/L。

204.224——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量 g/mol。

12.011——元素碳的摩尔质量 g/mol。

8——一分子邻苯二甲酸氢钾中碳元素数量。

### 5.6.3 无机碳贮备液

无水碳酸钠和碳酸氢钠的取样量与邻苯二甲酸氢钾的精度不同，按原标准的药品用量（精确到 1 mg），所配得的溶液浓度为 400.7 mg/L，会造成一定的误差。因此，无水碳酸钠和碳酸氢钠的取样量应分别为 1.7634 g 和 1.4000 g，精确到 0.1 mg。计算过程如下：

$$\rho = [1.4000 \times 12.011 / 84.007 + 1.7634 \times 12.011 / 105.987] \times 1000 / 1 = 400 \text{ mg/L}$$

式中：

12.011——元素碳的摩尔质量 g/mol。

84.007——碳酸氢钠的摩尔质量 g/mol。

204.224——邻苯二甲酸氢钾的摩尔质量 g/mol。

105.987——无水碳酸钠的摩尔质量 g/mol。

### 5.6.4 差减法使用液和直接法使用液

GB13193-91 和 HJ/T71-2001 在标准曲线绘制时对无机碳使用液和有机碳使用液的加入量及加入方法叙述模糊，容易造成歧义。

考虑到不同仪器关于差减法测定时工作站处理方式不同，如有的仪器计算出总碳减去无机碳的浓度曲线，试样的总有机碳浓度从曲线上直接查得；有的仪器分别计算总碳和无机碳两条浓度曲线，从曲线上查得试样的总碳和无机碳浓度后相减求出总有机碳浓度，所以在使用液配制时，应分别配制差减法使用液和直接

法使用液，差减法使用液是将有机碳贮备液和无机碳贮备液混合配制，直接法使用液就是有机碳的使用液，这样表述更为清晰明确，而且适用于工作站处理方式不同的分析仪器操作。

## 5.6.5 试剂的保存条件

### 5.6.5.1 标准贮备液

原标准 GB13193-91《水质 总有机碳(TOC)的测定 非色散红外线吸收法》编写时参照采用国际标准 IS08245-1987《水质 总有机碳(TOC)的测定 导则》，规定有机碳标准贮备液的保存条件为“在低温(4℃)冷藏条件下保存48天”，无机碳贮备液保存条件未作要求。

本标准中，贮备液的保存条件引用 IS08245-1999 的要求，将有机碳标准贮备液的保存条件修改为“在4℃条件下可保存两个月”，无机碳标准贮备液的保存条件修改为“在4℃条件下可保存两周”。

### 5.6.5.2 标准使用液

原标准中对于标准使用溶液的保存条件未做规定，本标准引用 IS08245-1999 的要求，将差减法标准使用液及直接法标准使用液的保存条件均规定为“在4℃条件下贮存可稳定保存一周”。

### 5.6.5.3 载气

HJ/T71-2001中，对于载气规定为“无二氧化碳氮气或空气”，GB13193-91和HJ/T71-2001对载气流量做出了具体规定。因为现有的TOC分析仪均使用氧气或氮气作为载气，不再使用空气作为载气，且纯度要求为99.99%以上，因此本标准规定了载气为“氮气或氧气，纯度大于99.99%”；另外，不同仪器对载气的流量要求不同，故本标准对载气流量不作规定。

## 5.7 仪器

GB13193-91中对于仪器的燃烧管温度和反应管温度作了具体规定，同样，由于仪器不同，燃烧管和反应管温度要求也不同，因此本标准对于燃烧管和反应管温度不作规定。

## 5.8 校准曲线系列

GB13193-91 中标准曲线的最高点为 60 mg/L，HJ/T71-2001 中标准曲线的最高点为 100 mg/L，实际上，现有的分析仪器测定范围都能够达到 100 mg/L，在

某些型号的仪器中，高于 100 mg/L 需要更换强氧化能力的氧化管，而且大部分实际样品浓度都在 100 mg/L 以下，因此本标准规定曲线最高点为 100 mg/L。同时为了保证低浓度或更高浓度样品测定的准确度，可以根据分析样品种类的不同而改变校准曲线范围，所以增加“上述校准曲线浓度范围可根据仪器和测定样品种类的不同进行调整”一条，增强方法的实用性。

## 5.9 准确度和精密度

由于本标准修订时对于原标准在原理和分析步骤上没有原则性改变，方法准确度、精密度和加标回收率引用 HJ/T71-2001 的数据。

经验证，整合后的方法准确度和精密度能够满足要求。

## 5.10 质量保证和质量控制

质量保证和质量控制部分增加了三部分内容：一是无二氧化碳水的TOC含量检验；二是曲线校核；三是质控结果的记录。

### 5.10.1 无二氧化碳水的TOC含量检验

空白中的TOC含量对于样品特别是低浓度样品有较大影响，在ISO8245-1999中，测定TOC含量在10 mg/L以下的样品时，要求空白水TOC含量小于0.3 mg/L；样品TOC含量在10 mg/L ~ 100 mg/L时，空白水TOC含量小于0.5 mg/L；样品TOC含量大于100 mg/L时，空白水TOC含量小于1.0 mg/L。TOC含量小于0.3 mg/L的空白水是用紫外消解或超纯水机制备，TOC含量小于0.5 mg/L的空白水是用高锰酸钾或重铬酸钾重蒸馏制备，TOC含量小于1.0 mg/L的空白水是一次蒸馏水。考虑到我国现有的检测能力水平，以及生活饮用水卫生标准中TOC的限值（5 mg/L）相对于空白水较高，所以用0.5 mg/L作为空白水的TOC限值，从质量保证和经济性两方面来说，都是较合适的，而且经实验证明，本标准制备的无二氧化碳水能满足小于0.5 mg/L的指标要求。

### 5.10.2 曲线校核

曲线校核对于保证每次实验的分析质量至关重要，在 EPA METHOD 415.3 和 ISO8245-1999 均有要求，EPA METHOD 415.3 中要求当校准样品浓度在 1 mg/L ~ 5 mg/L 时，其测定值与真值之间的差值要在 20% 以内，校准样品浓度在 5 mg/L ~ 50 mg/L 时，其测定值与真值之间的差值要在 15% 以内。《环境水质监测质量保证手册》中一般项目加标回收率在 85% ~ 115% 之间，所以当样品中 TOC 浓度

大于 50 mg/L 时，其校核标准的允许偏差在 15% 以内也是较合理的。故本标准确定“每次试验应带一个曲线校核点，与原校准曲线的相同浓度点进行校核，当校核标准浓度在 1 mg/L ~ 5 mg/L 时，其测定值与真值之间的差值要在 20% 以内；当校核标准浓度大于 5 mg/L 时，其测定值与真值之间的差值要在 15% 以内。”

经过实际样品测定，曲线校核能够满足本标准的要求。

### 5.10.3 质控结果的记录

在现行的国家标准中，对于质控结果是否记录未有明确规定，因此，部分分析人员不记录质控结果，所以不能够确定其是否进行了质控样品的分析，很难确保结果的准确性，故本标准中对质控结果的记录作了要求。

## 6 方法的验证结果

### 6.1 校准曲线

校准曲线的回归系数均能达到 0.999 以上。汇总见附表 1-1、附表 1-2 和附表 1-3。

### 6.2 检出限和测定下限

本方法的检出限定义为：做一批试剂空白，测量空白值，并换算为样品中的总有机碳浓度，由标准偏差（S）按照下式计算出检出限。

$MDL = S \times t(n-1, 0.95)$ （如果连续分析 7 个样品，在 95% 的置信区间，七个值均是一样的，此时  $t(6, 0.95) = 1.943$ ）其中： $t(n-1, 0.95)$  为置信度为 95%，自由度为  $n-1$  时的  $t$  值， $n$  为重复分析的样品数。

以 4 倍检出限（MDL）为测定下限（RQL），其测定值的相对标准偏差约为 10%。

本标准经实际验证，差减法的检出限为 0.09 mg/L，直接法的检出限为 0.06 mg/L；差减法的测定下限为 0.36 mg/L；直接法的测定下限为 0.24 mg/L。结果见附表 2。

### 6.3 无二氧化碳水的 TOC 浓度

无二氧化碳水的 TOC 浓度均小于 0.5 mg/L。结果见附表 3。

### 6.4 准确度

#### 6.4.1 差减法

同一实验室平行六次测定 TOC 浓度为  $10.1 \text{ mg/L} \pm 0.7 \text{ mg/L}$  的标准样品，相对误差为  $-4.0\%$ ；测定 TOC 浓度为  $60.0 \text{ mg/L} \pm 2.5 \text{ mg/L}$  的标准样品，相对误差为  $-1.8\%$ 。结果见附表 4-1。

#### 6.4.2 直接法

同一实验室平行六次测定 TOC 浓度为  $10.1 \text{ mg/L} \pm 0.7 \text{ mg/L}$  的标准样品，相对误差为  $-2.0\%$ ；测定 TOC 浓度为  $60.0 \text{ mg/L} \pm 2.5 \text{ mg/L}$  的标准样品，相对误差为  $-0.8\%$ 。结果见附表 4-2。

### 6.5 精密度

#### 6.5.1 差减法

同一实验室平行六次测定 TOC 浓度为  $10.1 \text{ mg/L} \pm 0.7 \text{ mg/L}$  的标准样品，相对标准偏差为  $1.3\%$ ；测定 TOC 浓度为  $60.0 \text{ mg/L} \pm 2.5 \text{ mg/L}$  的标准样品，相对标准偏差为  $0.4\%$ 。结果见附表 4-1。

#### 6.5.2 直接法

同一实验室平行六次测定 TOC 浓度为  $10.1 \text{ mg/L} \pm 0.7 \text{ mg/L}$  的标准样品，相对标准偏差为  $0.4\%$ ；测定 TOC 浓度为  $60.0 \text{ mg/L} \pm 2.5 \text{ mg/L}$  的标准样品，相对误差为  $0.6\%$ 。结果见附表 4-2。

### 6.6 加标回收率

本实验分别在  $50 \text{ mL}$  地表水中分别加入  $120 \mu\text{g}$ 、 $240 \mu\text{g}$  标准物质，在  $50 \text{ mL}$  浓度为  $10.1 \text{ mg/L} \pm 0.7 \text{ mg/L}$  的标准样品中分别加入  $60 \mu\text{g}$ 、 $180 \mu\text{g}$  标准物质，经测定，差减法的加标回收率在  $91.1\% \sim 108\%$  之间；直接法的加标回收率在  $96.1\% \sim 109\%$  之间。结果见附表 5-1、附表 5-2、附表 5-3 和附表 5-4。

### 6.7 曲线校核验证

本实验通过分别对曲线  $20 \text{ mg/L}$  和  $40 \text{ mg/L}$  的浓度点进行校核，差减法测定值和真值之间的差值在  $-3.0\% \sim 3.0\%$  之间，直接法测定值和真值之间的差值在  $-4.0\% \sim 7.0\%$  之间。结果见附表 6-1 和附表 6-2。

## 7 结论

本标准以 GB13193-91《水质 总有机碳（TOC）的测定 非色散红外线吸收

法》和HJ/T71-2001《水质 总有机碳的测定 燃烧氧化—非分散红外吸收法》为基础,参考引用了ISO8245-1999《水质 总有机碳(TOC)和可溶性有机碳(DOC)的测定 导则》、GB/T5750.7-2006《生活饮用水标准检验方法 总有机碳》和EPA METHOD 415.3《DETERMINATION OF TOTAL ORGANIC CARBON AND SPECIFIC UV ABSORBANCE AT 254 nm IN SOURCE WATER AND DRINKING WATER》的有关内容,在测定范围、操作过程、质量保证措施等方面进行了细化和补充,并经过了实验验证。

经过整合修订,本标准定义更为准确,范围更加明确,操作步骤更加清晰,增加的质控措施更加有力地保障了数据的准确,符合我国现有的监测能力现状和环境管理要求。验证结果表明,本标准适用范围广泛,测定结果准确可靠,可在全国范围内使用。

## 8 参考文献

[1] 毛丽哈阿合买提. 燃烧氧化—非色散红外吸收法测定污水中总有机碳. 现代科学仪器. 2007卷3期

附表

附表1-1 差减法总碳曲线

序号		标准溶液浓度					
		空白	1	2	3	4	5
1	含量 (mg/L)	0.00	10.00	20.00	40.00	80.00	200.0
	峰面积	0.5556	35.66	66.66	130.7	268.0	664.9
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.322x + 0.086$					
		空白	1	2	3	4	5
2	含量 (mg/L)	0.00	10.00	20.00	40.00	80.00	200.0
	峰面积	0.5786	35.64	67.72	129.8	260.4	659.6
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.289x - 0.177$					
		空白	1	2	3	4	5
3	含量 (mg/L)	0.00	10.00	20.00	40.00	80.00	200.0
	峰面积	0.7637	35.27	64.85	131.8	267.6	659.7
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.297x + 0.294$					
		空白	1	2	3	4	5
4	含量 (mg/L)	0.00	10.00	20.00	40.00	80.00	200.0
	峰面积	0.6311	35.96	66.24	133.4	261.2	663.7
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.309x - 0.160$					
		空白	1	2	3	4	5
5	含量 (mg/L)	0.00	10.00	20.00	40.00	80.00	200.0
	峰面积	0.7783	36.09	66.97	128.9	257.8	654.1
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.259x - 0.185$					
		空白	1	2	3	4	5

附表1-2 差减法无机碳曲线

序号		标准溶液浓度					
		空白	1	2	3	4	5
1	含量 (mg/L)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	100.0
	峰面积	0.5459	17.20	32.86	64.80	126.9	330.1
	校准曲线	$r = 0.9998$ $y = 3.290x - 0.569$					
		空白	1	2	3	4	5
2	含量 (mg/L)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	100.0
	峰面积	0.6072	16.55	33.76	65.92	130.0	332.6
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.318x - 0.216$					
		空白	1	2	3	4	5
3	含量 (mg/L)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	100.0
	峰面积	0.7422	16.45	32.88	64.20	128.4	330.9
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.303x - 0.751$					
		空白	1	2	3	4	5
4	含量 (mg/L)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	100.0
	峰面积	0.6085	16.20	32.90	65.83	129.8	331.2
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.308x - 0.385$					
		空白	1	2	3	4	5

5		空白	1	2	3	4	5
	含量 (mg/L)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	100.0
	峰面积	0.6532	17.46	32.88	64.76	128.0	330.8
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.298x - 0.428$					

附表1-3 直接法总有机碳曲线

序号	标准溶液浓度						
	空白	1	2	3	4	5	
1	含量 (mg/L)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	100.0
	峰面积	0.6576	17.13	32.37	64.64	128.9	328.7
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.281x - 0.287$					
		空白	1	2	3	4	5
2	含量 (mg/L)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	100.0
	峰面积	0.7660	17.98	31.95	63.44	128.1	329.2
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.284x - 0.539$					
		空白	1	2	3	4	5
3	含量 (mg/L)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	100.0
	峰面积	0.7523	17.65	32.57	64.72	128.0	328.0
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.269x - 0.076$					
		空白	1	2	3	4	5
4	含量 (mg/L)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	100.0
	峰面积	0.7632	16.57	32.01	63.22	128.5	327.4
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.271x - 0.669$					
		空白	1	2	3	4	5
5	含量 (mg/L)	0.00	5.00	10.00	20.00	40.00	100.0
	峰面积	0.6892	17.01	32.30	63.86	128.9	328.4
	校准曲线	$r = 0.9999$ $y = 3.279x - 0.449$					
		空白	1	2	3	4	5

附表2 检出限和测定下限

平行号	差减法	直接法	
	空白	空白	
测定结果 (mg/L)	1	0.21	0.29
	2	0.15	0.32
	3	0.10	0.32
	4	0.10	0.38
	5	0.10	0.30
	6	0.07	0.32
	7	0.12	0.36
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)	0.12	0.33	
标准偏差 $S$ (mg/L)	0.046	0.033	
相对标准偏差 (%)	0.38	10.0	
检出限 (mg/L)	0.09	0.06	
测定下限 (mg/L)	0.36	0.24	

附表3 各实验用水中总有机碳含量

水样	差减法总有机碳含量(mg/L)	直接法总有机碳含量(mg/L)
纯水	0.35	0.37
超纯水	0.37	0.35
蒸发后重蒸馏水	0.35	0.33

附表4-1 差减法的准确度和精密度

平行号		样品	
		c-I	c-II
测定结果 (mg/L)	1	9.5	59.0
	2	9.8	58.6
	3	9.8	58.6
	4	9.8	59.0
	5	9.6	59.1
	6	9.7	59.0
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		9.7	58.9
相对误差 (%)		-4.0	-1.8
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.13	0.22
相对标准偏差 (%)		1.3	0.4
有证标准物质标准值(mg/L)		10.1±0.7	60.0±2.5

附表4-2 直接法的准确度和精密度

平行号		样品	
		c-I	c-II
测定结果 (mg/L)	1	9.9	59.1
	2	9.8	59.6
	3	9.9	59.8
	4	9.9	60.0
	5	9.9	59.4
	6	9.9	59.3
平均值 $\bar{x}$ (mg/L)		9.9	59.5
相对误差 (%)		-2.0	-0.8
标准偏差 $S$ (mg/L)		0.04	0.33
相对标准偏差 (%)		0.4	0.6
有证标准物质标准值(mg/L)		10.1±0.7	60.0±2.5

附表5-1 差减法测定地表水的加标回收率

加入量( $\mu\text{g}$ )	样品量( $\mu\text{g}$ )	测定值( $\mu\text{g}$ )	回收率(%)
120	25.0	155	108
120	25.0	152	106
240	23.9	258	97.5
240	23.9	255	96.3

附表5-2 差减法测定标准样品的加标回收率

加入量( $\mu\text{g}$ )	样品量( $\mu\text{g}$ )	测定值( $\mu\text{g}$ )	回收率(%)
60.0	475	538	105
60.0	475	536	102
180	456	628	95.6
180	456	620	91.1

附表5-3 直接法测定地表水的加标回收率

加入量( $\mu\text{g}$ )	样品量( $\mu\text{g}$ )	测定值( $\mu\text{g}$ )	回收率(%)
120	25.0	156	109
120	25.0	152	106
240	24.4	258	97.3
240	24.4	255	96.1

附表5-4 直接法测定标准样品的加标回收率

加入量( $\mu\text{g}$ )	样品量( $\mu\text{g}$ )	测定值( $\mu\text{g}$ )	回收率(%)
60.0	485	545	100
60.0	485	546	102
180	465	640	97.2
180	465	642	98.3

附表 6-1 差减法曲线校核验证

校核浓度20.0mg/L		校核浓度40.0mg/L	
实际测定浓度(mg/L)	相对误差(%)	实际测定浓度(mg/L)	相对误差(%)
20.6	3.0	40.5	1.3
19.5	-2.5	40.0	0.0
20.1	0.5	40.5	1.3
21.0	5.0	39.1	-2.3
20.2	1.0	40.8	2.0
19.4	-3.0	40.2	0.5

附表 6-2 直接法曲线校核验证

校核浓度20.0mg/L		校核浓度40.0mg/L	
实际测定浓度(mg/L)	相对误差(%)	实际测定浓度(mg/L)	相对误差(%)
19.8	-1.0	40.8	2.0
19.5	-2.5	39.3	-1.8
19.2	-4.0	40.3	0.7
20.1	0.5	41.1	2.8
21.1	5.5	40.5	1.3
21.4	7.0	38.7	-3.2