

基于紫外吸收光谱法的海水总有机碳浓度原位测量

毕卫红^{1,2}, 樊俊波^{1,2}, 李喆^{1,2}, 李煜^{1,2}, 王思远^{1,2}, 王昊^{1,2}, 付广伟^{1,2}, 张保军^{1,2}

1. 燕山大学信息科学与工程学院, 燕山大学海洋科学与工程研究院, 河北 秦皇岛 066004
2. 燕山大学河北省特种光纤与光纤传感重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 总有机碳(TOC)是指溶解和悬浮在水中的有机物的总含碳量,是以含碳量表示水体中有机物总量的综合指标。TOC的测定通常采用的是国标燃烧法和湿化学法,但这两种传统方法都具有测试方法复杂、测量时间长、速度慢等缺点,对大气环境会产生一定污染且仅能在实验室内完成,无法进行海水的原位在线测量。而该研究采用紫外吸收光谱法测量TOC,通过燕山大学自主研发的光谱技术与集成电路相结合研制的TOC光学原位传感器,能够快速、不添加试剂、不产生二次污染的测量海水中总有机碳的浓度,且可以不受实验室环境的制约实现海水TOC的在线原位测量。将基于该方法研制的传感器进行实地下海实验,测量不同海域(河北沧州黄骅港周边海域、秦皇岛市周边海域)的TOC值,将传感器测量的结果与国标法测量结果的相关性、一致性、误差等方面进行对比。结果表明:在黄骅港海域采取的13个不同水样和秦皇岛周边海域采取的14个不同水样用国标法和TOC光学原位传感器测量的浓度值变化趋势基本一致,有较好的相关性和一致性,存在极个别水样产生偏离整体样本曲线的情况。实验数据经过线性拟合结果显示相关性较好,对两处不同海域的数据拟合曲线和常规残差分析,显示黄骅港海域水样的拟合相关系数 r 为0.859 0,残差平方和数值为0.165 4,秦皇岛周边海域水样的拟合相关系数 r 为0.939 9,残差平方和为3.513 1。由于相关系数 $r=0.939 9>r=0.859 0$,所以秦皇岛周边海域的水样线性拟合效果好于黄骅港实验。常规残差 $0.165 4<3.513 1$,是因为秦皇岛周边一些样本如河流入海口是污染的重灾区,生活污水和工业污水使水质存在更多干扰因素,这些干扰因素对海洋TOC光学原位传感器的准确性和稳定性造成了一定的影响。由于基于紫外吸收光谱法研制的TOC光学原位传感器与传统的国标法测量原理不同,样本集比较少,样本浓度覆盖面不大,海洋环境复杂多变,存在多种影响因素,如浊度、温度、pH、浮游生物等,传感器无法彻底消除所有影响因素引起的误差,所以测量结果与国标法结果存在一定的误差。后续工作如何消除海洋环境复杂干扰因素的影响,减小传感器测量值的误差,使测量结果更加精确和真实,需要进一步讨论和更加详细的分析和研究。

关键词 TOC; 紫外吸收光谱; 在线; 光学原位传感器; 拟合曲线

中图分类号: O439 **文献标识码:** B **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2484-06

引言

海水总有机碳(total organic carbon, TOC)是指溶解和悬浮在水中的有机物的总含碳量,是以含碳量表示水体中有机物总量的综合指标,反映了有机物对水体的污染程度^[1-3]。TOC分析方法有多种,通常采用的是国标燃烧法测定TOC,燃烧法几乎能把所有有机物氧化,故此方法的回收率最高,测定值最接近实际值^[4-6]。然而由于海水中含有大量无机盐类,燃烧法会产生盐类结垢,影响测量结果^[7-8]。为此有了后来的湿法氧化法,就是过硫酸钾氧化法,但过硫酸钾氧化法

不能完全氧化水中的有机物,回收率大约达到70%~80%,并且不同有机物回收率有所差异^[9-10]。燃烧法和湿化学法都是国家标准承认的方法^[11],这两种方法存在的主要问题是测试方法复杂,使用化学试剂会造成二次污染,测量时间长、速度慢等,且这些方法仅能在实验室完成,无法实现TOC的原位测量。

采用的紫外吸收光谱法测量TOC,传感器最大的优点是不进行化学氧化,此方法耗能低,不添加试剂,不产生盐类结垢,测定速度快,不产生二次污染,而且能够脱离实验室的束缚等限制条件,能用于海水原位在线测量,回收率虽然不如燃烧法高,但比湿化学氧化法回收率高^[12-13]。综上所述

收稿日期: 2019-07-09, 修订日期: 2019-11-15

基金项目: 国家科技部重点专项(2017YFC1403800)资助

作者简介: 毕卫红,女,1960年生,燕山大学信息科学与工程学院教授 e-mail: bwhong@ysu.edu.cn

述,随着时代的进步与发展,光谱法是目前优势比较明显的测定方法,也是 TOC 测定技术的发展方向^[14]。本研究基于紫外吸收光谱法的海水总有机碳浓度原位测量实验,海水紫外光谱与 TOC 含量存在一定关系,应用光谱解析、及其学习与模型动态校正技术,通过自主研发“波分控分联用、光谱并行探测、数据多维解析”的海水 TOC 光学原位传感器,运用紫外吸收光谱、集成电路等硬件模块和 TOC 浓度实时监测软件相结合的方法,原位测量了河北省沧州市黄骅港周边海域和河北省秦皇岛市(老虎石公园海域、汤河入海口海域、戴河入海口海域和体育基地周边海域)等周边区域海水的 TOC 浓度,在短时间内用国标燃烧法测定同一地点同一深度的水样,对两种不同的检测方法结果作对比,客观评价了光谱法与传统国标法之间的差异,为进一步优化自主研制的传感器样机,如何消除海洋环境复杂干扰因素的影响,减小传感器测量值的误差,使两种不同方法在测量海洋 TOC 浓度结果的相关性、一致性更加精确、客观、符合实际打下了坚实的基础。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

两次出海实验的设备仪器有自主研发的 TOC 光学原位传感器一台(燕山大学信息科学与工程学院);传感器 GPRS 通信盒(燕山大学信息科学与工程学院),保证传感器采集的数据能够实时有效的传至服务器;笔记本电脑一台,实时显示传感器的测量值并进行数据存储;传感器固定支架(燕山大学信息科学与工程学院),由 304 不锈钢制成,承担固定传感器及承重下潜作用;牵引绳 20 m;氯化汞溶液,固定样本,防止发生变质;用于采取固定深度水样的海水取样器(有机玻璃采水器有机玻璃采样器 JC-800);用于盛装国标法测定水样的 250 mL 无铅玻璃瓶,以及为了保证水样不受外界空气杂质干扰起密封作用的玻璃封口膜等。

1.2 样品

实验总共分两批次,第一批样品总共为 13 个采样点,2019 年 4 月 21 日—23 日,前往河北省沧州市黄骅港周边海域进行实地原位监测,从黄骅港港口乘船出发,分三天沿 W 型路线采取 13 个样品,利用氯化汞固定后标号封装,同时利用海洋 TOC 光学传感器深入水下原位测量其浓度值,待传回的数据稳定后进行保存,采样点位置如图 1。

第二批样品总共分为 14 个样品点,团队于 2019 年 5 月 23 日—24 日前往河北省秦皇岛市典型河流入海口出海实验进行实地原位监测,从秦皇岛种植资源保护区港口乘船出发,沿陆地岸边依次取样标号封装,同时下潜传感器同步测量 TOC 的浓度值,待客户端显示数据稳定后进行保存,采样点位置如图 2。

1.3 方法

出海前把海洋 TOC 光学原位传感器、通信盒模块和传感器固定支架等仪器设备依次放入防护箱内,打印设备仪器清单列表,用手机 app 提前在地图标记出出海采样地点的经纬度及采样点的顺序和行船路线。对玻璃器皿进行酸洗消

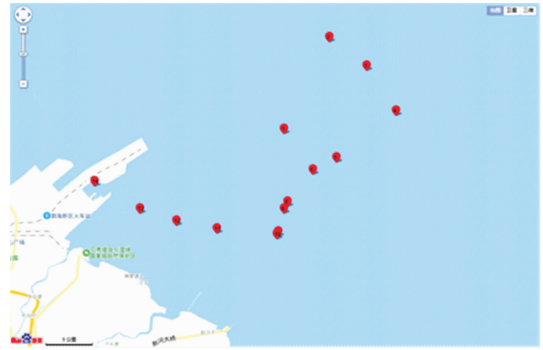


图 1 黄骅港周边海域取样图

Fig. 1 Sampling maps of the surrounding waters of Huanghua Port



图 2 秦皇岛周边海域取样图

Fig. 2 Sampling maps of the sea area around Qinhuangdao

毒,再用蒸馏水依次轮流各清洗三遍,并进行消毒风干,确保无其他杂质的干扰,使测量结果更加精确。到达指定海域地点前,打开海洋 TOC 光学原位传感器和通讯盒模块试运行,完成传感器下海测量前调试准备工作,待传感器正常工作及通讯模块信号与服务器连接成功无误后,组装传感器固定支架并固定传感器,连接牵引绳,下放传感器于水面下 3 m 深并在 10 min 内连续测量,待电脑显示浓度值稳定后保存测量值并作记录;与此同时利用海水取样器取同一地点及深度的海水放入玻璃瓶保存,加入少许氯化汞固定剂固定溶液后用封口膜密封保存,待取样结束返回后用国标燃烧法测其 TOC 浓度的标准值并作记录,所有样品数据整理完成采用 OriginPro2018 进行实验数据的对比、拟合、分析和结果。

2 结果与讨论

从图 3 可知:从 2019 年 4 月 21 日—23 日在黄骅港周边海域采取的 13 个不同水样用国标燃烧法和 TOC 光学原位传感器测量的浓度值变化趋势整体基本一致,但第 4 个采样点(东经 118°16'14"北纬 38°24'14")和第 12 个采样点(东经 117°59'12"北纬 38°17'20")TOC 光学原位传感器测量的数值分别为 2.13 和 2.25 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,均小于国标燃烧法测量浓度值的 2.32 和 2.30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,且偏离了国标燃烧法测量本海域 TOC 浓度值的变化曲线,与海洋 TOC 光学原位传感器测量的其他浓度值产生较大偏差。在一定合理范围内允许极个别

误差出现,为此列表 1,根据黄骅港周边海域水样 TOC 浓度测量实验水样的详细结果,计算相对误差和绝对误差,并进一步分析讨论和研究。

如表 1 所示,为黄骅港周边海域出海实验海洋 TOC 光学原位传感器与国标法测得的海水 TOC 浓度的具体数值与绝对误差和相对误差。由表可见海洋 TOC 光学原位传感器的测量浓度值在 $2.13 \sim 3.29 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,国标燃烧法检测的浓度值在 $2.30 \sim 2.94 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间,海洋 TOC 光学传感器测量的数据比国标法测量的数据整体偏大一些,且相对误差在 $2.17\% \sim 21.72\%$ 的范围内,这是由于这两种方法的测量原理不同,国标燃烧法能够几乎完全燃烧样品,使有机物充分氧化,而 TOC 光学原位传感器受海洋环境复杂多变的影响,存在多种干扰因素,如浊度、温度、pH、各种各样的海洋生物等,所以与真实的 TOC 浓度值存在一定的误差。

表 1 黄骅港水样 TOC 实验水样详细结果

Table 1 Detailed results of TOC test water samples in Huanghua Port

序号	经度	纬度	TOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TOC(国标)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	绝对误差	相对误差%
1	E118°7'31"	N38°23'6"	3.11	2.62	0.49	18.70
2	E118°11'4"	N38°28'49"	3.05	2.51	0.54	21.51
3	E118°13'57"	N38°27'3"	2.49	2.33	0.16	6.87
4	E118°16'14"	N38°24'14"	2.13	2.32	0.17	7.39
5	E118°11'36"	N38°21'16"	2.78	2.4	0.38	15.83
6	E118°9'47"	N38°20'32"	2.97	2.44	0.53	21.72
7	E118°7'4"	N38°16'39"	3.23	2.86	0.37	12.94
8	E118°7'31"	N38°18'6"	3.27	2.89	0.38	13.15
9	E118°7'47"	N38°18'32"	3.29	2.94	0.35	11.90
10	E118°6'58"	N38°16'29"	3.11	2.65	0.46	17.36
11	E118°2'20"	N38°16'50"	2.82	2.43	0.39	16.05
12	E117°59'12"	N38°17'20"	2.25	2.30	0.05	2.17
13	E117°56'23"	N38°18'5"	2.76	2.38	0.38	16.00

图 4 和图 5 分别是本次出海实验结果的拟合曲线和常规残差图,从图中可知 TOC 光学原位传感器与国标法的拟合结果显示黄骅港周边海域的常规残差在 $-0.2 \sim +0.2$ 之间,不带系统趋势,无规则的散落分布在图中。通过拟合计算相关系数 $r=0.8590$,残差平方和数值为 0.1654 ,可见水样拟

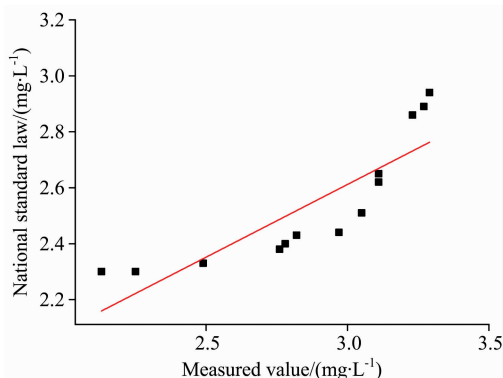


图 4 黄骅港周边海域测量结果拟合图

Fig. 4 Fitting chart of measurement results in the surrounding waters of Huanghua Port

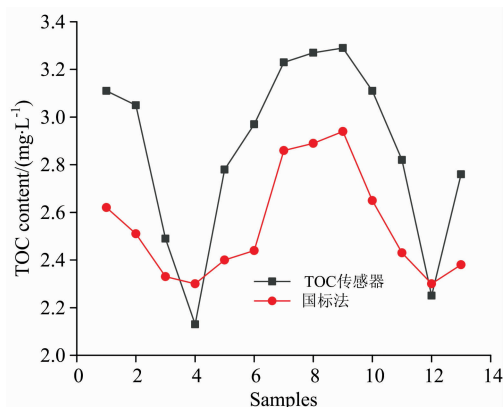


图 3 黄骅港周边海域样本测量结果对比图

Fig. 3 Comparisons of measurement results of samples in the surrounding waters of Huanghua Port

合性检验具有较好线性相关性和一致性,较为实际客观真实,能够反映 TOC 光学原位传感器与国标燃烧法测量结果之间的关系,为后续继续优化样机、减少海洋环境干扰因素带来的误差具有重要意义。

如图 6 所示,从 2019 年 5 月 23 日—24 日在秦皇岛周边海域如老虎石公园海域、汤河入海口海域、戴河入海口海域和体育基地周边海域等地采取 14 个不同水样,用国标燃烧法和 TOC 光学原位传感器测量其浓度值并对测量结果进行分析对比,由两种不同方法测得的海水 TOC 浓度变化曲线变化趋势和高低变化走向基本一致,第二个采样点(东经 $119^{\circ}31'57''$,北纬 $39^{\circ}49'24''$)传感器的测量数值发生突变,测量结果为 $0.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,远低于此处水样用国标法测量的数值 $2.03 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。分析产生这种情况的原因是由于外界光或海水污染物干扰传感器进光口,遮挡探测器探测信号使其产生较大误差;同时,在第 11~13 处采样点(东经 $119^{\circ}25'52''$,北纬 $39^{\circ}48'13''$;东经 $119^{\circ}24'11''$,北纬 $39^{\circ}47'11''$;东经 $119^{\circ}25'42''$,北纬 $39^{\circ}48'17''$;东经 $119^{\circ}33'53''$,北纬 $39^{\circ}54'18''$)的 TOC 浓度测量值突然升高且高于前几个测量样本,在第 14 个样本处(东经 $119^{\circ}34'1''$ 北纬 $39^{\circ}55'19''$)又较大幅度的

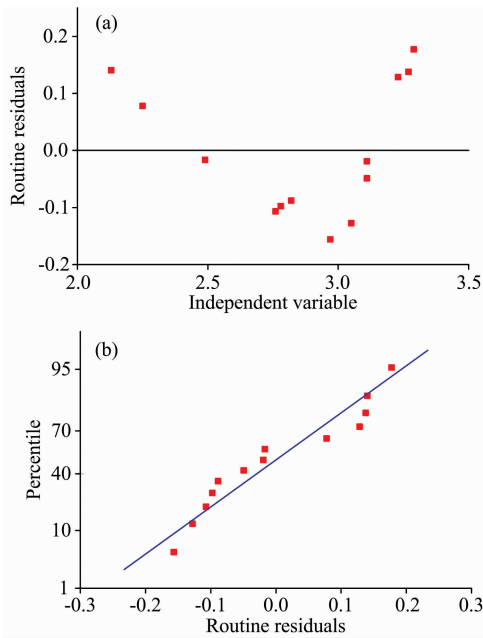


图 5 黄骅港周边海域测量结果常规残差图

Fig. 5 Routine error maps of measurement results in the surrounding waters of Huanghua Port

降低。产生此种现象的原因分析：这几处采样点均为河流入海口区域，由于人类活动干预，产生的生活污水和工业废水直接或间接地把物质或能量引入河流环境，损坏河水和河流环境质量，产生危害人类健康等有害的影响，使河流的污染程度要远高于海水。被人类活动污染的河流污染程度随时间变化，而且扩散快，污染影响较大，所以河流及其入海口的 TOC 浓度值会远高于普通海水，导致测量的 TOC 浓度产生较大变化。为此列表 2，根据秦皇岛周边海域水样 TOC 实验

水样详细结果，计算相对误差和绝对误差，进一步分析讨论和研究。

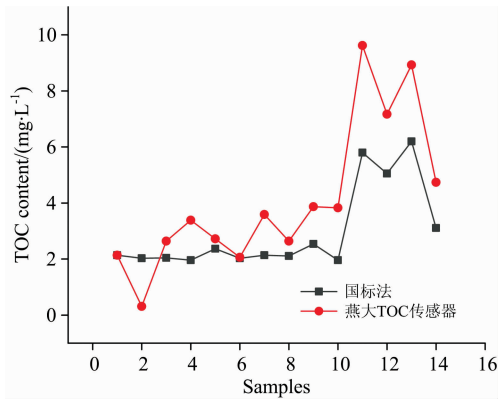


图 6 秦皇岛周边海域样本测量结果对比图

Fig. 6 Comparison of measurement results of sea samples around Qinhuangdao

如表 2 所示，为秦皇岛周边海域实验海洋 TOC 光学原位传感器与国标燃烧法测得的海水 TOC 浓度的具体数值与绝对误差和相对误差，由表可见由海洋 TOC 光学原位传感器测量的浓度值在 $0.31 \sim 9.62 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间，国标燃烧法检测的 TOC 浓度值在 $1.96 \sim 5.80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。且与黄骅港海域实验数据相比，本次出海实验的海洋 TOC 光学原位传感器测量结果与国标燃烧法的测量结果相对误差相比较较大，这是因为秦皇岛周边一些样本如河流入海口是污染的重灾区，生活污水工业污水使水质存在更多干扰因素，海水与受人类活动污染的河流相比更加清澈，有机物含量更低一些，这些复杂因素对海洋 TOC 光学原位传感器的原位测量不可避免的带来一定误差，对其准确性和稳定性造成了一定的干扰。

表 2 秦皇岛周边海域水样 TOC 实验水样详细结果

Table 2 Detailed results of TOC experimental water samples in the sea area around Qinhuangdao

序号	经度	纬度	TOC/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	TOC(国标)/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	绝对误差	相对误差/%
1	119°26'27"	39°48'5"	2.14	2.10	0.04	1.9
2	119°31'57"	39°49'24"	0.31	2.03	1.72	84.7
3	119°30'18"	39°48'22"	2.64	2.04	0.6	29.4
4	119°29'5"	39°48'13"	3.39	1.96	1.43	72.9
5	119°28'24"	39°48'7"	2.72	2.37	0.35	14.8
6	119°27'35"	39°47'16"	2.06	2.03	0.03	1.48
7	119°26'15"	39°45'50"	3.59	2.14	1.45	67.8
8	119°25'14"	39°46'23"	2.64	2.11	0.53	25.1
9	119°25'1"	39°46'37"	3.87	2.54	1.33	52.3
10	119°25'52"	39°48'13"	3.83	1.96	1.87	95.4
11	119°24'11"	39°47'11"	9.62	5.8	3.82	16.05
12	119°25'42"	39°48'17"	7.17	5.05	2.12	65.9
13	119°33'53"	39°54'18"	8.93	6.2	2.73	44.0
14	119°34'1"	39°55'19"	4.74	3.11	1.63	52.4

秦皇岛周边入海口及其海域的海洋光学 TOC 传感器和国标燃烧法测量数据的拟合结果和常规残差分析如图 7 和图

8 所示。结果表明，拟合结果相关系数 $r=0.9399$ ，残差平方和为 3.5131，可见拟合效果较好，符合实际海域真实情况。

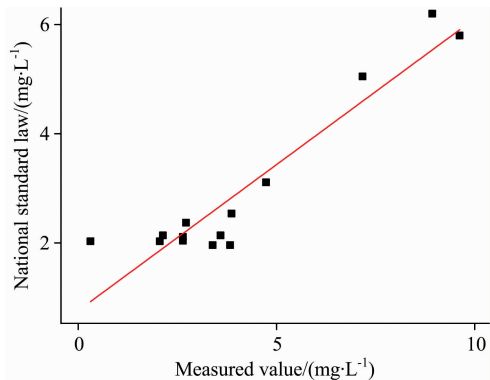


图 7 秦皇岛周边海域测量结果拟合图

Fig. 7 Fitting chart of measurement results in the sea area around Qinhuangdao

此次实验的相关系数与黄骅港海域实验相关系数作比较,有 $r=0.939 9 > r=0.859 0$, 所以秦皇岛周边海域实验比黄骅港周边海域实验线性拟合效果更好一些,这是因为秦皇岛海域采取样本数多,区域跨度较大,不同样本之间有较为明显的 TOC 浓度值的变化,可以更好的测试海洋 TOC 光学传感器的性能,为后续传感器的改进优化奠定进一步的基础。

3 结 论

(1)从 2019 年 4 月 21 日—23 日在黄骅港周边海域采取的 13 个不同水样和从 2019 年 5 月 23 日—24 日在秦皇岛周边海域(老虎石公园海域、汤河入海口海域、戴河入海口海域和体育基地周边海域等地)采取的 14 个不同水样进行实验结果进行分析,用海洋 TOC 光学原位传感器和国标燃烧法测量的 TOC 浓度值变化趋势和曲线走向基本一致,浓度变化曲线有较好的线性相关性和一致性。海洋 TOC 光学传感器测量的数据比国标法测量的数据整体偏大一些,存在个别水样产生较大误差。

(2)两次出海的实验数据经过线性拟合结果显示相关性较好,由于基于紫外吸收光谱法研制的海洋 TOC 光学原位传感器与传统的国标燃烧法测量原理不同,样本集比较少,

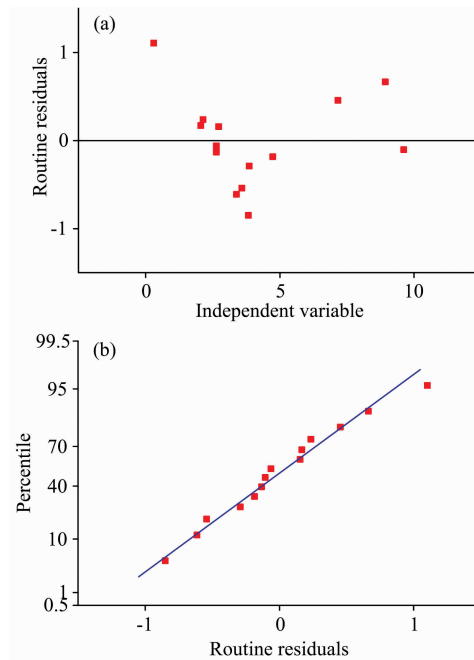


图 8 秦皇岛周边海域测量结果常规残差图

Fig. 8 Routine error maps of measurement results in the sea area around Qinhuangdao

样本浓度覆盖面不大,海洋环境复杂多变,例如秦皇岛周边一些样本如河流入海口是污染的重灾区,生活污水和工业废水使水质存在更多干扰因素,这些复杂因素对海洋 TOC 光学原位传感器的准确性和稳定性造成了一定的干扰。海洋环境也存在多种影响因素,如浊度、温度、pH、各种各样的浮游生物等,海洋 TOC 光学传感器无法彻底消除所有影响因素引起的误差,导致与海洋 TOC 浓度的真实值有一定偏差,所以测量结果与国标法结果在合理范围内存在一定的误差。

(3)针对海洋 TOC 光学原位传感器与传统的国标燃烧法之间存在的一定误差等问题,如何消除海洋环境复杂干扰因素的影响,减小传感器测量值的误差,使两种不同方法在测量海洋 TOC 浓度结果的相关性、一致性更加精确、客观符合实际,需要进一步讨论和更加详细的分析和研究。

References

- [1] Zhang T, Ellis G S, Ruppel S C, et al. *Organic Geochemistry*, 2012, 47: 120.
- [2] SUN Yue(孙悦). *Tianjin Pharmacy(天津药学)*, 2012, 24(1): 60.
- [3] Visco G, Campanella L, Nobili V. *Microchemical Journal*, 2005, 79(1-2): 185.
- [4] Benner R, Vonbodungen B, Farrington J, et al. *Mar. Chem.*, 1993, 41: 5.
- [5] Bisutti I, Hilke I, Raessler M. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2004, 23(10-11): 716.
- [6] ZHANG Jian, FAN Bao-lei(张健, 范宝磊). *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry(中国无机分析化学)*, 2012, (1): 34.
- [7] LI Hai-feng, SHI Nai-jie(李海峰, 史乃捷). *Journal of China University of Metrology(中国计量大学学报)*, 2009, 20(2): 122.
- [8] Gelman F, Binstock R, Halicz L. *Fuel*, 2012, 96: 608.
- [9] DAI Hai, MA Ling, ZHOU Zhi-yong, et al(代海, 马铃, 周智勇, 等). *Guangzhou Chemical Industry(广州化工)*, 2016, 44(23): 102.
- [10] Koji Kosaka, Harumi Yamao, et al. *Water Research*, 2001, 35(15): 3587.

- [11] HJ 501—2009, Standard of Environment Protection of the People's Republic of China(中华人民共和国国家环境保护标准). Water Quality—Determination of Total Organic Carbon—Combustion Oxidation Nondispersive Infrared Absorption Method(水质. 总有机碳的测定. 燃烧氧化-非分散红外吸收法).
- [12] ZHOU Kun-peng, BAI Xu-fang, BI Wei-hong(周昆鹏, 白旭芳, 毕卫红). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2018, 55(11): 477.
- [13] ZHAO You-quan, LI Xia, LIU Xiao, et al(赵友全, 李霞, 刘潇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(11): 3592.
- [14] ZHO Shu-qiong, ZHANG Hua, DAN De-zhong(周述琼, 章骅, 但德忠). Sichuan Environment(四川环境), 2006, (2): 111.

In-Situ Measurement of Total Organic Carbon Concentration in Seawater Based on Ultraviolet Absorption Spectrometry

BI Wei-hong^{1,2}, FAN Jun-bo^{1,2}, LI Zhe^{1,2}, LI Yu^{1,2}, WANG Si-yuan^{1,2}, WANG Hao^{1,2}, FU Guang-wei^{1,2}, ZHANG Bao-jun^{1,2}

1. School of Information Science and Engineering, Yanshan University, Institute of Ocean Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China
2. Key Laboratory of Special Optical Fiber and Optical Fiber Sensing, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

Abstract Total Organic Carbon(TOC) refers to the total carbon content of the organic substances dissolved and suspended in water, which is a comprehensive indicator for the total amount of organic substances in water. The traditional measurement technologies of TOC are the national standard combustion method and the wet chemical method, which always involves complicated test methods, long measurement time, slow speed, some atmospheric environment, and can only be completed in the laboratory and not available to the seawater online in-situ measurement. The concentration of TOC in seawater is measured with ultraviolet absorption spectroscopy technology using the optical in-situ sensor developed by our research team, which achieves online in-situ quick measurement of TOC without adding reagents, doesn't induce secondary pollution, and is not restricted by the laboratory environment. In this paper, the sensor developed by our research team is used to real underground seawater TOC measurements for different sea areas (the sea area around Huanghua Port and Qinhuangdao City, in Hebei Province), and comparison of correlation, consistent and measurement error between sensor measurement method and national standard method is conducted, which shows that: The evolution trend of the concentration of TOC from the 13 different seawater samples in the Huanghua Port area and the 14 different seawater samples in the area around Qinhuangdao obtained using TOC optical in-situ sensor are basically consistent with that obtained from the national standard method. Better linear correlation and consistency is demonstrated, and there are very few water samples that deviate from the overall sample curve. The experimental data shows a good correlation through the linear fitting, and the data fitting curves and conventional error are analyzed for two different sea areas. The correlation coefficient of the linear fitting for the water sample of Huanghua Port is $r=0.859\ 0$, and the sum of squared residuals is $0.165\ 4$. The correlation coefficient of the linear fitting for the water sample around Qinhuangdao is $r=0.939\ 9$, and the sum of squared residuals is 3.5131 . Because the correlation coefficient $r=0.939\ 9 > r=0.859\ 0$, which means that the linear fitting effect of water samples around Qinhuangdao is better than that of Huanghua Port experiment. The conventional error is $0.165\ 4 < 3.513\ 1$, which is caused by more serious pollution induced by some samples around river estuaries in Qinhuangdao city. Domestic sewage and industrial wastewater induce more interfering factors in water quality, which cause certain influence to the accuracy and stability of marine TOC optical in-situ sensors; TOC in-situ optical sensors based on ultraviolet absorption spectroscopy technology and traditional methods are different from the national standard method, which uses smaller sample set and sample concentration coverage, however, the marine environment is complicated and changeable, and the sensor cannot completely avoid the influence of all other factors, such as turbidity, temperature, PH, plankton, etc., which is the main source of the measurement error. The future exploration is how to eliminate the influence of complicate interference factors in the marine environment, reduce the error of sensor measurement values, make the measurement results more accurate and true.

Keywords TOC; Ultraviolet absorption spectrum; On-line; Optical in-situ sensor; Curve fitting