

两种测定海洋沉积物中总有机碳方法的比较

Comparison of Two Methods for Determining Total Organic Carbon Content in Marine Sediment

黄颖华¹, 张 浩²

HUANG Ying-hua¹, ZHANG Hao²

(1. 国家海洋局南海环境监测中心, 广东广州 510300; 2. 国家海洋局珠海海洋环境监测中心, 广东珠海 519000)

(1. South China Sea Environmental Monitoring Center, SOA, Guangzhou, Guangdong, 510300, China; 2. Zhu Hai Sea Environmental Monitoring Center, SOA, Zhuhai, Guangdong, 519000, China)

摘要:为了筛选出优越的测定海洋沉积物中有机碳的方法, 分别用重铬酸钾氧化-还原容量法(简称重铬酸钾法)和高温催化燃烧-非色散红外测定法(简称高温催化燃烧法)测定海洋沉积物中总有机碳的含量。比较分析得出: 高温催化燃烧法测定结果的相对偏差较小, 测值较集中, 回收率比重铬酸钾法的高。说明高温催化燃烧法用来测定海洋沉积物中总有机碳含量的准确性、稳定性和精密度都较重铬酸钾法好。

关键词:海洋沉积物 总有机碳 高温催化燃烧法 重铬酸钾法

中图分类号: X145 文献标识码: A 文章编号: 1002-7378(2013)04-0227-03

Abstract: Total organic carbon in marine sediment was analyzed by potassium dichromate redox-volumetry method (potassium dichromate method for short) and high temperature catalytic combustion non-dispersion infrared method (high temperature catalytic combustion method for short) respectively. After comparison, the results showed that high temperature catalytic combustion method is less relative deviation, more centralized numerical value and higher recovery rate. This indicated that the accuracy, stability and precision of high temperature catalytic combustion method for determining total organic carbon in marine sediment was better than that of potassium dichromate method.

Key words: marine sediment, total organic carbon, high temperature catalytic combustion method, potassium dichromate method

海洋沉积物或沉降颗粒物中的有机碳含量及其变化是研究海洋地球化学过程、海洋碳循环、海洋环境、全球变化的重要测定参数或内容之一^[1], 如何对其进行准确的分析测定值得海洋化学研究工作者关注。

目前国内对海水中总有机碳(TOC)的测定已经比较成熟, 而对海洋沉积物中有机碳的分析和研

究方面却较少有报道^[2]。本文对传统测定方法(重铬酸钾氧化-还原容量法)以及用高温催化燃烧-非色散红外测定法测定海洋沉积物中有机碳进行比较和探讨。

1 材料与方法

1.1 样品采集

共采集广海湾附近海域 15 个沉积物样品。用塑料勺从采泥器耳盖中仔细取上部 0~5cm 的表层沉积物, 样品用聚乙烯袋装好冰冻保存, 带回实验室待测^[3]。

收稿日期: 2013-06-10

修回日期: 2013-06-25

作者简介: 黄颖华(1979-), 女, 助理工程师, 主要从事海洋环境监测与评价方面的研究。

1.2 样品前处理

先将沉积物样品风干、研磨,每个样品分别称取 0.3000g 各 4 份,备用。

1.3 主要仪器与试剂

1.3.1 主要仪器及测定方法

分别用重铬酸钾氧化-还原容量法以及高温催化燃烧-非色散红外测定法测定样品有机碳的含量。使用的主要仪器见表 1。

表 1 主要仪器及测定方法

序号	测定方法	主要仪器	引用标准
1	重铬酸钾氧化-还原容量法	油浴锅等加热和滴定装置	GB17378-2007 ^[4]
2	高温催化燃烧-非色散红外测定法	日本岛津 TOC-Vcph 总有机碳测定仪;SSM-5000A 型固态样品测量仪	USEPA-5310B ^[5]

1.3.2 主要试剂

重铬酸钾-硫酸标准溶液:用重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$, 优级纯)和硫酸(H_2SO_4 , $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$, 优级纯)配制^[4]。硫酸亚铁标准溶液:用硫酸亚铁($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 化学纯)和硫酸(H_2SO_4 , $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$, 化学纯)配制^[4]。葡萄糖,化学纯,使用时在 103°C 干燥 2h,于干燥器中冷却至室温。碳酸钠,化学纯。

1.4 实验方法

1.4.1 重铬酸钾氧化-还原容量法

在浓硫酸介质中,加入一定量的标准重铬酸钾,在加热条件下将样品中有机碳氧化成二氧化碳。剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液回滴,按重铬酸钾的消耗量,计算样品中有机碳的含量^[4]。按照海洋监测规范^[4]的要求用重铬酸钾氧化-还原容量法测定沉积物中有机碳含量。

1.4.2 高温催化燃烧-非色散红外测定法

利用日本岛津 TOC-Vcph 总有机碳测定仪和 SSM-5000A 型固态样品测量仪组合来测定沉积物样品。泥样中碳存在形态为有机碳与无机碳。实验将样品中的总有机碳氧化为二氧化碳,并且测定其含量。利用二氧化碳与总有机碳之间碳含量的对应关系,从而对样品中总有机碳进行测定^[5,6]。称一定量样品于一燃烧舟,将燃烧舟置于 SSM-5000A 装置的 900°C 炉中。按照 EPA^[5] 和楼成林^[6] 以及钟江宁等人^[7] 介绍的方法测定沉积物中总有机碳的含量。

1.4.3 回收率的计算

每个样品分别称取 0.3000g 各 10 份,其中 5 份分别定量加入葡萄糖,另外 5 份不加,用重铬酸钾氧化-还原容量法测定其中的有机碳含量。加入有机碳的回收率计算如下:回收率($\%$)=(加入葡萄糖样品的有机碳含量-样品本底的有机碳含量)/加入葡萄糖样品的有机碳含量 $\times 100\%$ (有机碳单位为百分比($\%$))。

高温催化燃烧-非色散红外测定法回收率的测定和计算同上。

回收率相对标准偏差^[8](RSD)=标准偏差(SD)/计算结果的算术平均值(X) $\times 100\%$

2 结果与分析

2.1 两种方法测定有机碳含量结果比较

两种方法测定结果见表 2。从表 2 看到,高温催化燃烧法中有机碳平均含量范围是 $0.54\% \sim 1.18\%$,相对偏差范围是 $0.65\% \sim 2.48\%$ 。重铬酸钾法中有机碳平均含量范围是 $0.71\% \sim 1.21\%$,相对偏差范围是 $1.09\% \sim 3.95\%$ 。

表 2 两种方法测定有机碳含量结果比较($\%$)

样品	高温催化燃烧法 (TOC 分析仪)		重铬酸钾法	
	平均含量	相对偏差	平均含量	相对偏差
1	0.97	1.03	0.90	1.11
2	0.91	2.20	0.98	3.06
3	0.54	1.85	0.71	2.82
4	0.82	1.84	0.84	2.38
5	0.75	2.01	1.11	2.70
6	1.18	1.69	1.06	1.89
7	0.78	0.65	0.76	1.32
8	1.14	0.88	0.90	1.68
9	0.94	1.60	0.88	2.86
10	1.08	0.93	0.96	1.57
11	0.61	2.48	0.76	3.95
12	1.00	1.51	0.92	1.09
13	0.85	1.18	0.97	3.63
14	1.07	2.35	1.04	3.85
15	1.17	2.17	1.21	3.31

注:设测定值为 X_1, X_2 , 相对偏差($\%$)= $[ABS(X_1 - X_2)/(X_1 + X_2)] \times 100\%$ 。

将有机碳平均值含量以及相对偏差分别绘制成图 1 和图 2,进行进一步对比。高温催化燃烧-非色散红外测定法简称“高”,重铬酸钾氧化-还原容量法简称“重”,下同。从图 1 可知,两种方法测定的有机碳平均含量中样品 3、样品 5、样品 8 和样品 11 的值相差较大(相差均大于 20%),样品 6 和样品 10 的值相差为 10.2% 和 11.6% ,其余样品的测值相差

不大,均在 10% 以下。

从图 2 得知,两种方法测定值的相对偏差差别较大,重铬酸钾法的偏差明显高于高温催化燃烧法。测值中高温催化燃烧法的相对偏差除样品 2、样品 5、样品 11、样品 14 和样品 15 的偏差大于 2% 以外,其他样品的偏差较小,而且偏差的值较集中;重铬酸钾法的偏差都在 1% 以上,而且偏差值的跳跃性较大。说明高温催化燃烧法的准确性和稳定性都较重铬酸钾法好。

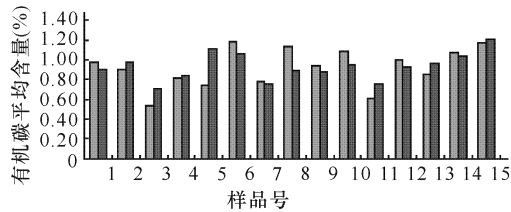


图 1 两种方法测定有机碳平均含量比较

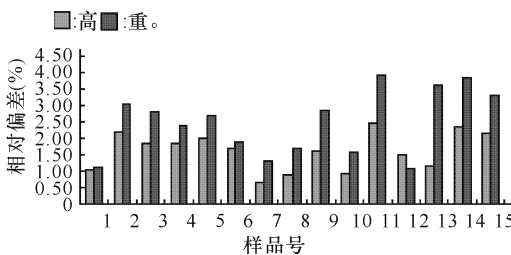


图 2 两种测定方法相对偏差比较

2.2 两种方法测定有机碳的回收率比较

两种方法回收率的结果见表 3。从表 3 可见,高温催化燃烧法的回收率范围是 94.8% ~ 113.5%,平均为 104.2%;相对偏差范围是 0.46% ~ 3.73%,平均为 1.48%。重铬酸钾法的回收率均值范围是 63.1% ~ 91.7%,平均为 79.1%;相对偏差范围是 1.14% ~ 5.64%,平均为 2.93%。

表 3 两种方法测定有机碳回收率(平均值)结果比较(%)

样品号	高温催化燃烧法 (TOC 分析仪)		重铬酸钾法	
	回收率(平均值)	相对偏差	回收率(平均值)	相对偏差
1	98.9	0.46	63.1	4.68
2	102.0	0.93	79.5	2.77
3	105.3	0.81	70.2	1.14
4	97.9	3.73	84.8	2.59
5	105.1	1.67	77.4	2.00
6	110.7	2.44	69.4	4.40
7	94.8	2.90	77.4	2.97
8	113.5	1.32	72.8	2.41
9	104.5	0.77	83.3	2.10
10	108.6	0.55	91.7	2.56
11	101.1	0.94	77.1	1.43
12	100.3	0.70	84.9	3.18
13	101.8	3.39	89.8	3.62
14	107.8	1.16	86.9	5.64
15	111.9	0.49	78.2	2.50

通过比较可知,两种方法的回收率差异较大。高温催化燃烧法的回收率较高,且基本集中在(100 ± 10)% 范围内。重铬酸钾法的回收率较低,波动范围较大,相对偏差值也较高温催化燃烧法的大。说明高温催化燃烧法的准确度比重铬酸钾法高,并且测定结果比重铬酸钾法稳定。

通过计算,得出高温法的 RSD 值为 5.23%,重铬酸钾法的 RSD 值为 10.13%。表明高温法测定的回收率相对标准差的值比重铬酸钾法的小,说明高温法的精密度较高。

3 结论

分别用重铬酸钾氧化-还原容量法和高温催化燃烧-非色散红外测定法(TOC 分析仪)测定海洋沉积物中总有机碳含量。通过比较分析,得知重铬酸钾法测定有机碳含量的相对偏差高于高温催化燃烧法,且偏差值的跳跃性较大。高温法测定的有机碳回收率较高,且基本集中在(100 ± 10)% 范围内;重铬酸钾法的回收率较低,波动范围较大;高温法测定的回收率相对标准差的值较重铬酸钾法的小。因此高温催化燃烧法用来测定海洋沉积物中总有机碳含量的准确性、稳定性和精密度都较重铬酸钾法好。

参考文献:

- [1] 于雯泉,钟少军. 海洋沉积物有机碳分析方法中干燥预处理过程人为误差的发现及其意义[J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 861-867.
- [2] 李小涵,王朝辉. 两种测定土壤有机碳方法的比较[J]. 分析仪器, 2009, 5: 78-80.
- [3] 国家海洋局. GB12763-2007 海洋调查规范 [S]. 北京: 海洋出版社, 2007.
- [4] 国家海洋局. GB17378-2007 海洋监测规范 [S]. 北京: 海洋出版社, 2007.
- [5] USEPA. EPA 方法与标准[S]. USA: Office of Science and Technology, 2006.
- [6] 楼成林. 泥样的总有机碳测定中无机碳的确定[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(2): 129, 133.
- [7] 钟江宁,刘桥,蒋梁中,岛津 TOC-4100 型总有机碳测量仪及其在水质监测中的应用[J]. 机床与液压, 2005 (1): 128-130.
- [8] 《海洋监测质量保证手册》编委会. 海洋监测质量保证手册 [M]. 北京: 海洋出版社, 2011.

(责任编辑:尹 闯)