

# 利用精确控温电热消解器 测定海洋沉积物有机碳含量的研究<sup>\*</sup>

张亮<sup>1,2</sup>, 张绍萍<sup>1,2</sup>, 王尽文<sup>1,2</sup>, 宿凯<sup>1,2</sup>, 孙滨<sup>1,2</sup>, 屈文<sup>1,2</sup>, 陶卉卉<sup>1,2</sup>, 张乃星<sup>1,2</sup>

(1. 山东省海洋生态环境与防灾减灾重点实验室 青岛 266061;

2. 国家海洋局北海预报中心青岛海洋环境监测中心站 青岛 266061)

**摘要:** 为了避免传统油浴加热法测定有机碳含量方法中存在的较多问题,首次尝试利用精确控温电热消解器用于海洋沉积物有机碳的测定,并对测定条件进行探索,结果发现:利用精确控温电热消解器消解样品测定海洋沉积物有机碳含量的方法是可行的,与传统的油浴加热方法分析结果无明显差异;最佳消解温度为180℃,最佳消解时间为5 min,所需硫酸银的最佳用量为0.15 g,且可在80℃条件下预处理样品。

**关键词:** 精确控温电热消解器;海洋沉积物;有机碳

中图分类号:F592.7;P74

文献标志码:A

文章编号:1005-9857(2015)09-0049-04

海洋沉积物是海洋生态系统的重要组成部分,是各种污染物时空迁移的归宿,其质量直接关系到海域环境状况优劣。有机碳作为海洋沉积物中的一个重要组成成分,常用于指示沉积物中有机质含量,判断有机质的来源,反映表层水体的初级生产力状况和陆源有机物的输入状况,是沉积物质量研究中一项十分重要的指标<sup>[1]</sup>。海洋沉积物中的有机碳含量及其变化也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,因此如何对其进行准确的分析测定一直为许多海洋生物地球化学研究工作者和海洋环境监测者所关注。

按照《海洋监测规范》(GB17378.5-2007)<sup>[2]</sup>沉积物有机碳测定方法是重铬酸钾氧化-还原容量法,该方法需要采用油浴(石蜡)加热,该方法虽然氧化效果比较好,但温度不易控制,油浴锅各位置的受热情况不同,导致各管样品的受热不一致。另外,在海洋沉积物分析中,有机碳含量常需要集中、大批量的检测,石蜡油毒性大,且加热过的消化管壁外面会留下一层石蜡,很难清除等,因此该方法在测定过程中存在较多的问题。目前国内外关于沉积物有机碳方面的研究

大都是对土壤中有机的研究,对海洋沉积物有机碳含量的研究较少,King等的研究发现,在不同国家的10个实验室对同一个海洋沉积物和颗粒物样品的有机碳含量进行了测定,比较测定结果发现,不同的实验室、不同的前处理过程或方法所得到的测定结果仍存在显著差异<sup>[3]</sup>;国内也有许多研究者对土壤有机碳的测定方法和条件进行了相关的探索,梁重山等采用微波密闭消解样品的方法来测定土壤和湖泊沉积物中有机碳的含量,与重铬酸钾氧化法的结果相比,微波消化法具有操作简单、污染小、快速准确的优点,经检验两种方法的分析结果无明显差异<sup>[4]</sup>;邵敏以重铬酸钾为氧化剂,选用油浴、磷酸浴、电沙浴、微波消解加热消解土壤有机质,比较有机质测得量,结果表明:微波法有机碳氧化率最高,精密度和准确度最高<sup>[5]</sup>。在海洋沉积物有机碳研究方面,于雯泉等针对目前国际通用沉积物有机碳检测方法的样品前处理过程进行了一系列的实验,发现用冷冻真空干燥法替代目前流行使用的热烘干法,所测样品的有机碳含量值都比使用烘干法所得值高出20%以上<sup>[6]</sup>;刘昌岭等采用重铬酸钾氧化-硫酸亚铁滴定法通过选择海洋沉积物

<sup>\*</sup> 基金项目:国家海洋局海洋公益性行业科研专项经费项目(201205036-07)。

样品的粒径大小、干燥温度和干燥时间,探讨了催化剂的用量及氯离子的干扰和消除方法,对测定海洋沉积物中有机碳的方法进行了合理改进,大大缩短了实验流程,降低了测定成本,建立了一套快速测定海洋沉积物中有机碳含量的方法<sup>[1]</sup>。但目前国内尚未见利用精确控温电热消解器进行海洋沉积物中有机碳含量的研究,因此,我们首次尝试利用精确控温电热消解器用于海洋沉积物有机碳的测定,并对测定条件进行探索,提高分析的准确度,提高实验效率。

## 1 材料与方法

### 1.1 样品来源

实验样品采用本实验室保存的采集自青岛和东营近海的海洋沉积物样品,分析过程使用黄海海洋沉积物成分分析标准物质(GBW07333)作内控样进行质量控制。

### 1.2 精确控温电热消解器消解样品方法

称取0.1~0.5 g样品于50 mL比色管中,加0.1 g硫酸银,10.0 mL重铬酸钾-硫酸标准溶液,在加入1~3 mL上述溶液时,应将样品摇散,勿使结块。在比色管口放一小漏斗,以防止加热时溶液溅出。将3个平行样品比色管插入分别升温至140℃、160℃、180℃和200℃的精确控温电热消解器(北京安南科技有限公司,DV4000)的加热孔中,待比色管内溶物沸腾5 min后,取出比色管,将比色管内的溶液及残渣倒入250 mL烧杯中,将冲洗小漏斗及比色管的水洗液并入烧杯中(控制总体积为60~70 mL),加入5 mL磷酸溶液,用硫酸亚铁标准溶液滴定至黄色大部分褪去,加入2~3滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂溶液,继续滴至溶液由紫色突变到绿色即为终点。记录滴定所需硫酸亚铁标准溶液体积,计算沉积物样中有机碳的百分含量,每个样品做3次重复。

### 1.3 精确控温电热消解器消解样品条件的选择和优化

精确控温电热消解器消解样品反应温度的选择,分别在140℃、160℃、180℃和200℃下消解样品5 min,以确定最佳反应温度;在确定反应温度后,在最佳消解温度下,分别反应1 min、3 min、5 min和7 min,以确定最佳反应时间。

### 1.4 样品预处理干燥条件的优化

按照《海洋监测规范》(GB17378.5-2007)<sup>[2]</sup>沉积物有机碳重铬酸钾氧化-还原容量法测定方法中规定,测定沉积物有机碳的样品预处理需要将样品摊放在搪瓷盘内,置于室内阴凉的通风处制成风干样品。风干样品需要较长时间,实验效率低下,因此,本实验尝试将样品在不同的温度下烘干处理,分析不同烘干温度下对测定结果的影响,以确定样品预处理干燥条件。

### 1.5 硫酸银用量的优化

硫酸银作为反应催化剂,按照《海洋监测规范》(GB17378.5-2007)<sup>[2]</sup>规定用量为0.1 g,为确定该计量是否满足利用精确控温电热消解器消解样品催化的要求,分别加入0.05 g、0.1 g、0.15 g和0.2 g硫酸银,以确定最佳硫酸银用量。

### 1.6 油浴锅加热法和精确控温电热消解器消解法的比较

利用传统的油浴锅加热法和精确控温电热消解器消解法测定多个样品,对比两种结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 精确控温电热消解器消解样品条件的选择和优化

#### 2.1.1 消解样品反应温度的选择

称取3份0.3 g左右的黄海海洋沉积物成分分析标准物质(GBW07333)样品于3个50 mL比色管中,分别加0.1 g硫酸银,10.0 mL重铬酸钾-硫酸标准溶液。在比色管口放一小漏斗,以防止加热时溶液溅出。继续按1.2节方法步骤进行操作,最终使溶液由紫色突变到绿色即为终点。记录滴定所需硫酸亚铁标准溶液体积,计算沉积物样中有机碳的百分含量(图1)。从图1可见,随着反应温度的增加,有机碳含量测定结果先升高后降低,在180℃时,测定结果最高;在反应温度低于180℃时,由于温度低样品消解不完全,造成测定结果偏低;当反应温度高于180℃后,结果略有偏低,且标准偏差较大,这可能是消解温度过高造成重铬酸钾氧化分解导致的。梁重山采用微波密闭消解样品的方法来测定土壤沉积物中有机碳的含量,研究发现,消解微波功率过大(440 W),易使重铬酸钾氧化分解导致测定值偏小<sup>[4]</sup>;林培喜等研究了用微波消解取代油

浴消解或灼烧法来测定土壤中有机的含量,详细讨论了微波消解法的有关测定条件,研究发现:微波消解功率低,消解不完全,结果偏低,功率100%(即800 W)时,结果也是不稳定,这也可能是 $K_2Cr_2O_7$ 的分解所造成,功率80%(即640 W)时,结果比较接近油浴法,选取功率为80%<sup>[7]</sup>。他们的研究结果与我们的研究结果趋势一致。因此,最终确定精确控温电热消解器消解样品温度为180℃。

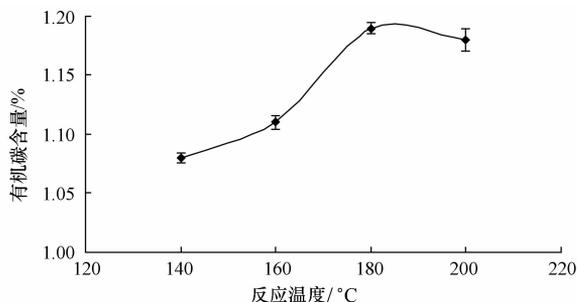


图1 不同消解温度测定结果

### 2.1.2 消解样品反应时间的选择

利用精确控温电热消解器分别在最佳消解温度180℃下消解黄海海洋沉积物成分分析标准物质(GBW07333)1 min、3 min、5 min和7 min,以确定最佳反应时间(图2)。从图2可见,随着反应时间的增加,有机碳含量测定结果先升高后降低,在消解时间少于5 min时,由于消解样品消解不完全,造成测定结果偏低,在反应温度低于180℃时,消解时间多于5 min后,结果略有偏低,这可能是消解时间过长造成重铬酸钾氧化分解导致的。梁重山采用微波密闭消解样品的方法来测定土壤沉积物中有机碳的含量,研究发现,加热时间过长(13 min),易使重铬酸钾氧化分解导致测定值偏小,加热时间过短(7 min),不能完全氧化土壤有机质<sup>[4]</sup>;林培喜等研究了用微波消解取代油浴消解或灼烧法来测定土壤中有机的含量,详细讨论了微波消解法的有关测定条件,研究发现:消解时间小于5 min时,消解不完全,结果偏低,消解时间过长,结果不稳定,这可能是消解液温度大于167℃,造成 $K_2Cr_2O_7$ 分解的原因。消解5~7 min,结果比较接近油浴法,取6 min作为消解时间<sup>[7]</sup>。他们的研究结果与我们的研究结果趋势一致。因此,最终确定精确控

温电热消解器消解样品时间为5 min。

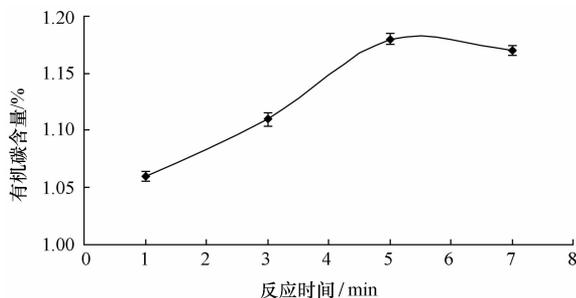


图2 不同反应时间测定结果

### 2.1.3 样品预处理干燥条件的优化

将黄海海洋沉积物成分分析标准物质(GBW07333)样品,本实验室保存的采集自青岛和东营近海的海洋沉积物样品,分别在摊放在搪瓷盘内,置于室内阴凉的通风处制成风干样品,以及在80℃、105℃和120℃下烘干至恒重处理,分析风干样和在不同烘干温度下的有机碳含量(图3)。从图3可见,在自然风干的样品测定结果最高,随着烘干温度的升高,结果逐渐降低,黄海海洋沉积物成分分析标准物质样品,采集自青岛和东营近海的海洋沉积物样品的变化趋势一致,其中黄海海洋沉积物成分分析标准物质样品变化趋势不明显,说明该标准物质样品性质稳定,受温度的影响不大。其中在80℃条件下烘干处理样品的测定结果与自然风干的样品测定结果基本一致,无明显差异,但风干样品需要比80℃条件下烘干至恒重需要更长的时间,实验效率低下,因此在80℃条件下烘干前处理样品是可行的。

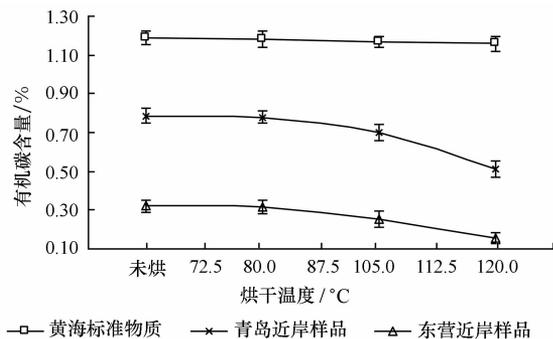


图3 不同前处理条件下测定样品结果

### 2.1.4 硫酸银用量的优化

利用精确控温电热消解器消解黄海海洋沉

积物成分分析标准物质(GBW07333)样品,本实验室保存的采集自青岛和东营近海的海洋沉积物样品,分别加入 0.05 g、0.1 g、0.15 g 和 0.2 g 硫酸银催化剂,在 180℃ 条件下,消解 5 min,用硫酸亚铁标准溶液滴定,记录滴定所需硫酸亚铁标准溶液体积,计算沉积物样中有机碳的百分含量(图 4)。从图 4 可见,不同质量硫酸银催化下,有机碳含量测定结果差别不明显,但加入 0.15 g 硫酸银催化剂时测定结果略高,3 种样品测定结果趋势基本一致。因此,利用精确控温电热消解器消解测定样品时加入 0.15 g 硫酸银催化剂最合适。

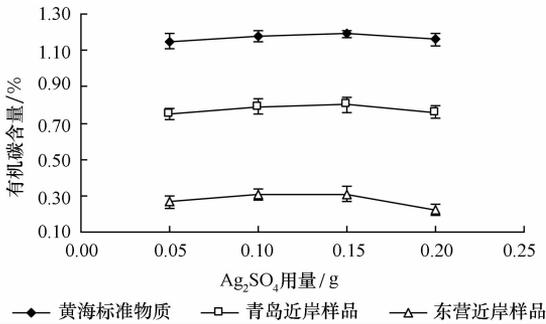


图 4 加入不同质量硫酸银催化剂测定结果

## 2.2 油浴锅加热法和精确控温电热消解器消解法的比较

利用传统的油浴锅加热法和精确控温电热消解器消解法分别测定 10 个样品,利用黄海海洋沉积物成分分析标准物质(GBW07333)作为内控(1.12%~1.24%),其他操作具体见《海洋监测规范》(GB17378.5-2007)<sup>[2]</sup>沉积物有机碳测定。对比两种结果(表 1)。表明,两种方法得到

的结果差别不明显,其标准偏差不大于 0.06。

表 1 精确控温电热消解器消解法与油浴锅加热法测定沉积物有机碳的结果比较

样品编号	精确控温电热消解器/%	油浴锅/%	标准偏差
1	0.65	0.60	0.04
2	0.48	0.52	0.03
3	0.79	0.71	0.05
4	0.78	0.72	0.04
5	0.70	0.76	0.04
6	0.51	0.46	0.04
7	0.32	0.37	0.04
8	0.43	0.49	0.04
9	0.52	0.45	0.05
10	0.94	1.03	0.06
内控 1	1.17	1.20	0.02
内控 2	1.16	1.12	0.03

## 3 结论

① 利用精确控温电热消解器消解样品测定海洋沉积物有机碳含量的最佳消解条件:消解温度为 180℃,消解时间为 5 min,所需硫酸银的用量为 0.15 g。② 在 80℃ 条件下预处理样品与置于室内阴凉的通风处制成风干样品所得有机碳含量差异不明显,可在 80℃ 条件下预处理样品,缩短前处理时间。③ 利用精确控温电热消解器消解样品测定海洋沉积物有机碳含量的方法是可行的,与传统的油浴锅消解方法分析结果无明显差异,且该方法具有操作简单、准确、污染小、改善工作环境等优点。

## 参考文献

- [1] 刘昌岭,朱志刚,贺行良,等.重铬酸钾氧化-硫酸亚铁滴定法快速测定海洋沉积物中有机碳[J].岩矿测试,2007,26(3):205-208.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.(GB17378.5-2007)海洋监测规范[J].2008.
- [3] KING P, HILARY K H, NEWTON P P, et al. Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: an interlaboratory comparison[J]. Marine Chemistry, 1998, 60(3-4): 203-210.
- [4] 梁重山,党志,刘丛强.土壤/沉积物样品中有机碳含量的快速测定[J].土壤学报,2002,39(1):135-139.
- [5] 邵敏.不同消解方法测定土壤有机质含量[J].辽宁农业职业技术学院学报,2009,11(1):36-38.
- [6] 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.
- [7] 林培喜,李德豪,周锡堂.微波消解法快速测定土壤中有机质的含量[J].水土保持研究,2003,10(2):135-136.