

文章编号: 0254 - 5357 (2007) 03 - 0205 - 04

## 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

刘昌岭, 朱志刚, 贺行良, 张 波, 夏 宁  
(青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 采用重铬酸钾氧化 - 硫酸亚铁滴定法, 建立了一套快速测定海洋沉积物中有机碳含量的方法。选择了海洋沉积物样品的粒径大小、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。方法是对国标 GB/T 17378.5—1998 的合理改进, 大大地缩短了实验流程, 降低了测定成本。对国家标准物质进行测定, 并与仪器分析结果比对, 证明本法可靠准确。

**关键词:** 氧化滴定法; 有机碳; 快速测定; 海洋沉积物

**中图分类号:** O655.23; O613.71; P736.211 **文献标识码:** B

## Rapid Determination of Organic Carbon in Marine Sediment Samples by Potassium Dichromate Oxidation-Ferrous Sulphate Titrimetry

LIU Chang-ling, ZHU Zhi-gang, HE Xing-liang, ZHANG Bo, XIA Ning  
(Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, China)

**Abstract:** A rapid method for the determination of organic carbon in marine sediments by potassium dichromate oxidation-ferrous sulphate titrimetry was developed. Some important analytical parameters, such as sample grain size, drying temperature and time, were optimized. The dosage of catalyst as well as the interference from  $\text{Cl}^-$  and the interference elimination were also discussed. This method, derived from the National Standard (GB/T 17378.5—1998) and modified reasonably, can greatly shorten the experimental procedure and reduce the cost. The accuracy and reliability of this method have been proved by analysis of National Standard Reference samples and comparison with other analytical methods.

**Key words:** oxidation titrimetry; organic carbon; rapid determination; marine sediment

近岸及河口沉积物中总有机碳 (TOC) 的含量, 是一重要的有机污染综合指标, 可以直接反映有机污染的程度, 在环保领域得到广泛的应用。而海岸带及深海沉积物中有机碳的含量, 则被作为判断有机地球化学异常的重要指标, 是进行海洋油气地球化学勘探的必测项目。目前, 本所正在进行国土资源大调查项目, 承担大量海洋沉积物样品中有机碳

含量的测定任务, 时间短, 任务重, 建立一套简单、经济、快速、准确的有机碳测定方法迫在眉睫。

传统测定土壤中有机碳的方法是  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液氧化法<sup>[1]</sup>, 但该方法没有考虑到  $\text{Cl}^-$  的干扰<sup>[2]</sup>。海洋沉积物由于其吸附一定量的  $\text{Cl}^-$ , 在 180 时可能造成部分氧化, 使结果偏高。近年来,

收稿日期: 2006-08-28; 修订日期: 2006-11-21

基金项目: 国家科技部科技基础性工作专项资金项目 (2002DEB20070)

作者简介: 刘昌岭 (1966 - ), 男, 山东威海市人, 研究员, 主要从事实验测试技术及海洋环境研究。

E-mail: qdliuchangling@163.com

由于仪器的发展,微波密封消解技术<sup>[3-6]</sup>、非分散红外吸收有机碳分析技术<sup>[5-8]</sup>等新方法不断涌现。本文针对海洋沉积物的特点,对国标 GB/T 17378.5—1998 的测定方法<sup>[1]</sup>进行了合理改进,探讨沉积物的粒度、空白样品对结果的影响以及  $Cl^-$  的干扰和消除方法。对海洋沉积物国家一级标准物质进行了测定,并与仪器分析结果进行比对,误差在允许范围之内。建立了一套快速准确、经济有效的海洋沉积物中有机碳的测定方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和装置

$K_2C_2O_7 - H_2SO_4$  标准溶液 [ $c(1/6 K_2C_2O_7) = 0.4000 \text{ mol/L}$ ]。

$FeSO_4$  标准溶液 (0.2 mol/L): 每次使用时用  $K_2C_2O_7 - H_2SO_4$  标准溶液标定。

$Ag_2SO_4$ ,  $AgNO_3$ , 邻菲罗啉指示剂,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ 。以上试剂均为分析纯。

高纯碳酸钙;小瓷舟。

### 1.2 样品

在大批海洋沉积物中选择一系列有机碳含量高、中、低有代表性的样品,外观分别为黑色、灰色和黄色,分别研磨成 0.175 mm (80 目)、0.147 mm (100 目) 和 0.09 mm (160 目),进行样品的干燥温度、空白样品灼烧温度、催化剂加入量、 $Cl^-$  的干扰及消除方法实验。

### 1.3 测定方法

海洋沉积物样品经低温 ( $< 60^\circ C$ ) 烘干后,研磨至 0.175 mm (80 目),在 80 干燥 3 h,称取 0.4000 g 样品于 50 mL 玻璃试管中,加少许固体  $Ag_2SO_4$  及 10.00 mL  $K_2C_2O_7 - H_2SO_4$  标准溶液,将一批试管置于铁丝笼中 (内有一空白样品),然后将其放入 185~190 石蜡浴锅中,于  $(175 \pm 5)^\circ C$  加热,待试管内溶液沸腾 5 min 后,取出,擦净石蜡,将试管中的溶液及残渣倒入 250 mL 锥形瓶中,加入 2~3 滴邻菲罗啉指示剂,用  $FeSO_4$  标准溶液滴定至溶液由浅绿色突变到亮绿色再到砖红色即为终点。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品粒径及烘样温度对测定结果的影响

国家标准 (GB/T 17378.5—1998)<sup>[1]</sup> 规定测定有机碳用风干的样品,每个样品需同时测定其吸附水的含量,测得的有机碳结果再进行吸附水校正,整

个流程所需的时间长,步骤繁琐。标准<sup>[1]</sup>还要求样品的粒径为 0.175 mm,生油岩国家标准物质也都要求样品粒径为 0.147~0.175 mm (80~100 目),但本实验常用的沉积物样品及国家标准物质粒径都小于 0.09 mm (160 目)。

烘样是否对测定结果产生影响?如果有,是否在误差范围之内?样品粒径对测定结果有何影响?为此,选择有机碳含量高、中、低的样品,分别研磨至 0.175 mm、0.147 mm 和 0.09 mm,在 80 和 105 温度下进行样品烘干试验。表 1 结果显示,样品烘干后测定结果与风干样结果十分接近,表明沉积物样品在低温烘干过程中基本不会造成有机碳的损失。对有机碳含量低的样品,三种粒径的测定结果偏差在允许范围内;对含量高的样品,粒径为 0.175 mm 与 0.147 mm 时测定结果差别不大,但粒径为 0.09 mm 的样品结果偏高 20%~30%。多次重复实验表明,粒度越小,有机碳测定结果偏高。这可能是由于有机碳含量高的样品都处于还原环境中,里面含有其他的还原物质,样品粒径越小,越容易被氧化,从而造成结果偏高。考虑到海洋沉积物中有机碳含量一般在 0.2%~0.6%,高含量的样品少,而且为了与国标一致,故可选择将样品研磨至 0.175 mm,同时也缩短了碎样时间,减少了在碎样过程中有机碳的损失。

表 1 不同干燥温度下测定样品中的有机碳

Table 1 Analytical results of organic carbon in samples at different drying temperatures

干燥条件	粒径 /mm	$w_{\text{有机碳}} / 10^{-2}$		
		黑色样品	灰色样品	黄色样品
风干	0.175 (80 目)	1.40	0.27	0.24
	0.147 (100 目)	1.51	0.28	0.25
	0.090 (160 目)	1.80	0.32	0.27
80	0.175 (80 目)	1.40	0.28	0.24
	0.147 (100 目)	1.53	0.28	0.25
	0.090 (160 目)	1.83	0.33	0.25
105	0.175 (80 目)	1.41	0.28	0.27
	0.147 (100 目)	1.52	0.28	0.26
	0.090 (160 目)	1.81	0.34	0.28

对三种类型的样品进行了 80 的含水实验,先在 80 烘干一定的时间恒重后,再在 105 恒重,测定 80 的含水量。测定结果表明,样品的有机碳含量越高、样品越细,水分含量越高。本实验选择

粒径为 0.175 mm 的样品,测定结果表明,样品经 80 °C 干燥 3 h 后,水分的含量最高仅为 0.22%,如此低的含水量基本不会对测定结果产生影响。因此,在海洋沉积物样品有机碳测定中,本实验选择粒径为 0.175 mm 的样品,在 80 °C 干燥 3 h。

## 2.2 硫酸银的加入量

$\text{Ag}_2\text{SO}_4$  作为反应的催化剂,国标 GB/T 17378.5—1998<sup>[1]</sup> 确定的用量为 0.1 g,但由于  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  价格昂贵,其使用量直接关系到测定成本。

实验选择粒径为 0.175 mm 的三种不同有机碳含量的海洋沉积物,分别加入 0、0.05、0.1、0.2 g 固体  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,测定样品中有机碳的含量。结果表明,对有机碳含量低的样品,固体  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  的加入量影响不大;但对有机碳含量高的样品,固体  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  的加入量有一定的影响。考虑到海洋沉积物中有机碳含量普遍较低以及成本问题,对大部分样品,只需加入少量的固体  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  (<0.05 g) 即可;对个别含量高的样品(颜色较深),可考虑加入 0.1~0.2 g 固体  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ 。

## 2.3 氯离子的干扰及消除

研究表明<sup>[2]</sup>,样品中存在的游离  $\text{Cl}^-$  可能部分氧化,对测定结果产生影响。海洋沉积物由于在取样的过程中吸附海水,样品在干燥的过程中不可避免地残留游离  $\text{Cl}^-$ 。为了验证游离  $\text{Cl}^-$  的干扰,以陆地土壤样品为参照,与海洋沉积物一起,分别在 350、650 和 1000 °C 下灼烧 5 h 以上,测定样品燃烧后有机碳的含量。结果表明,海洋沉积物中有机碳的含量一般比陆地土壤样品高 0.5%~1.0% (相对值),这说明  $\text{Cl}^-$  确实有一部分在 180 °C 被氧化,对实验结果产生正干扰。

本实验尝试用  $\text{AgNO}_3$  溶液来消除游离  $\text{Cl}^-$  的干扰。选择 0.175 mm 的三种海底沉积物,在一系列样品中,分别加入 0.59 mol/L  $\text{AgNO}_3$  溶液 0.05、1.0、2.0 mL,测定样品中有机碳的含量。实验表明,测定结果重现性差,可能是由于样品中加入了不同量的  $\text{AgNO}_3$  溶液,测定条件不易控制;而且,  $\text{AgNO}_3$  价格昂贵,测定成本高。总之,采用加  $\text{AgNO}_3$  溶液(0.59 mol/L)消除  $\text{Cl}^-$  干扰的方法不值得推荐。

## 2.4 空白样品的选择

空白样品的选择原则是与测定样品的基体保持一致。由于海洋沉积物中的游离  $\text{Cl}^-$  难以找到合适的方法消除,故空白样品应含有与测定样品一

致的游离  $\text{Cl}^-$ 。实验采用灼烧后粒径为 0.175 mm 的海底沉积物样品作为空白样品,本法的关键是选择合适的灼烧温度与时间,充分烧尽有机碳的同时,又不损失样品中的游离  $\text{Cl}^-$ 。为此,以粒径为 0.175 mm 的陆地土壤样品为参照,分别在 350、650 和 1000 °C 下灼烧不同的时间,以检查有机碳燃烧是否完全及  $\text{Cl}^-$  的损失。结果表明,海洋沉积物样品在 650 °C 灼烧 6 h 以上,有机碳基本燃烧完全而  $\text{Cl}^-$  损失很小。实验中从每批样品中抽出少部分组合成空白样品,在 650 °C 灼烧 7 h,尽可能与样品的基体保持一致,以扣除  $\text{Cl}^-$  的干扰。

## 2.5 与仪器测定结果的对比

用本法测定了海洋沉积物、生油岩等国家一级标准物质和实际海洋沉积物样品,并与采用德国耶拿公司 MultiC/N3100 总有机碳/总氮分析仪(附固体 HT 1300 试样燃烧装置)的测定结果进行了对比(表 2)。

表 2 标准物质和实际样品中有机碳的测定

Table 2 Analytical results of organic carbon in National Standard Reference Materials and practical samples

样品	标准值	本法	总有机碳分析法	
			过滤法	加酸蒸干法
GBW 07334 (海洋沉积物)	0.85	0.86 ± 0.05	0.84 ± 0.04	
GBW 07116 (生油岩)	0.80 ± 0.17	0.82 ± 0.03	1.04 ± 0.10	
GBW 07117 (生油岩)	1.98 ± 0.12	1.92 ± 0.02	2.26 ± 0.20	
GSW 07303 (水系沉积物)	0.58	0.60 ± 0.03	0.62 ± 0.04	
样品 1		3.53 ± 0.05	3.96 ± 0.19	3.82 ± 0.22
样品 2		13.8 ± 0.28	14.08 ± 0.19	
样品 3		0.52 ± 0.02	0.53 ± 0.06	
样品 4		0.85 ± 0.05	0.88 ± 0.06	0.83 ± 0.15

测定次数  $n=3$ 。

仪器测定时以高纯碳酸钙作为标准曲线,燃烧温度为 1000 °C,用红外光谱法测定碳原子。样品前处理主要采用过滤方法:称取一定量的样品,放入烧杯中,加入稀 HCl,加热去掉无机碳,过滤,烘干。该法操作繁琐,流程长,不适合大批样品的测定。另取个别样品采用加酸蒸干的前处理方法:称取一定量的样品直接放入小瓷舟中,置于低温电热板上,滴加稀 HCl 直至去掉无机碳,蒸干。该法简便、易操作,

但该法引入了大量的 Cl<sup>-</sup> 而无机碳不能蒸发完全, 高温燃烧时对仪器管路产生严重影响, 铜丝很容易变黑, 管路中的填充剂需经常更换, 成本高。

从表 2 可知, K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 氧化 - FeSO<sub>4</sub> 滴定法与仪器法测定结果都在误差范围之内, 且标准物质的测定结果与标准值十分接近, 说明本法准确可靠。

### 3 结语

对国标 GB/T 17378.5—1998<sup>[1]</sup> 中测定海洋沉积物中有机碳的方法进行了改进, 采用粒径 0.147 ~ 0.175 mm 的样品在 80 °C 干燥 3 h, 可以有效地除去水分而不损失有机碳, 大大地缩短了实验流程。根据海洋沉积物样品中有机碳的含量, 尽可能地减少固体 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的用量, 降低了实验成本。从待测样品中组合空白样品, 使其基体成分基本相似, 有效地扣除了 Cl<sup>-</sup> 的干扰。对国家一级标准物质进行测定, 并与仪器分析结果比对, 证明本法可靠准确。方法具有经济可靠、简便快速的特点, 已用于大批量海洋沉积物样品的测定, 取得了满意的结果。

### 4 参考文献

- [1] GB/T 17378.5—1998, 海洋监测规范第 5 部分: 沉积物分析 [S].
- [2] 潘淑颖, 高瑞杰, 马洪翠. 关于《NY 481—2002》中有机质含量测定方法的探讨 [J]. 山东农业科学, 2003 (2): 45 - 47.
- [3] 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.
- [4] 高岐, 范彩玲, 黄晓书. 微波加热快速测定土壤中有机碳的研究 [J]. 土壤通报, 1995, 26 (4): 190 - 191.
- [5] 庞奖励, 张健, 黄春长. High TOC 分析仪快速测定土壤和黄土样品中的有机碳 [J]. 分析仪器, 2003 (1): 34 - 37.
- [6] 周述琼, 章骅, 但德忠. 水中总有机碳测定方法研究进展 [J]. 四川环境, 2006, 25 (2): 111 - 115.
- [7] 黄宏, 宗利强, 颜文伟. 燃烧氧化 - 非分散性红外吸收法测定海水中的碳 [J]. 辽宁城乡环境科技, 1999, 19 (3): 66 - 69.
- [8] 楼成林. 泥样的总有机碳测定中的无机碳的确定 [J]. 环境科学与管理, 2006, 31 (2): 129 - 133.

## 书 讯

## 电感耦合等离子体质谱原理和应用

李 冰 杨红霞 编著

内容简介: 本书全面介绍了电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 的仪器结构和基本原理, 以四极杆 ICP-MS 为主, 同时对近年来发展的其他类型的 ICP-MS 仪器进行了简要介绍。以地质应用为主, 介绍了几种痕量超痕量元素分析方法及应用。全书共分 12 章: 绪论; 包括 ICP-MS 的起源、现状与发展趋势; ICP-QMS 仪器结构和基本原理; ICP-MS 分析性能与基本概念; 扇形磁场等离子体质谱仪; 飞行时间等离子体质谱; 激光剥蚀电感耦合等离子体质谱; ICP-MS 中的干扰; 常用的地质样品处理方法; 地质样品中痕量超痕量元素分析; 铂族元素分析; 同位素比值分析; ICP-MS 联用技术在形态分析中的应用。

本书提供了 6 个非常实用的附录资料: 天然同位素表; 常用同位素标准物质比值; ICP-QMS 多原子离子干扰汇总表; 电感耦合等离子体质谱分析方法 (ICP-MS) 通则; 电感耦合等离子体四极杆质谱仪 (ICP-QMS) 检定规程; 不同型号 ICP-MS 仪器技术指标。

本书可供地质、环境、农业、冶金、医药、生物、海洋、建材、核工业等领域从事 ICP-MS 的分析工作者参考, 亦可作为大专院校相关专业师生的教学参考书。

本书 42 6 万字, 16 开, 每册定价 50.00 元。欲购买者请与国家地质实验测试中心技术方法室联系。

联系人: 杨红霞 刘 崑 电话: 010 - 68999573

E-mail: yanghongxial@sina.com hattieliu@126.com