

海水中溶解有机碳测定方法评述*

REVIEW OF DOC DETERMINATION METHODS IN SEAWATER

王江涛 谭丽菊

(青岛海洋大学化学化工学院 266003)

海水中的有机物主要是以溶解形式存在的,溶解有机碳(DOC)在全球碳循环中有重要的作用,对于化学海洋学和生物海洋学的研究具有十分重要的意义。Sugimura 和 Suzuki 1988 年用高温催化氧化法(HTCO)测定海水中的溶解有机碳(DOC)得到的测定数据比过去传统方法的高2~4倍,这一结果在海洋学界引起人们极大兴趣。然而在1991年国际 DOC 测定互校工作后,Suzuki 修订了他早期的工作。近几年来,通过对 DOC 测定方法的重新评价,结果发现用高温催化氧化法和传统的湿氧化法测得的 DOC 数据相似,但下面几个问题有必要进行讨论:(1) 10 a 来,在 DOC 的测定研究上取得的进展;(2) 近年来根据高温催化氧化法得到的数据的评价;(3) 决定海水中 DOC 测定结果正确与否的关键因素。

1 海水中 DOC 测定方法的发展

海水中溶解有机碳的研究,始于100 a 前 Natterer 对希腊外海海水中 DOC 的测定。海水分析中 DOC 测定的第一个相对可靠的方法是 Krogh 和 Keys 1934 年提出的。他们用 H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的混合物作为氧化剂,后来 Plunkett 1955 年和 Duursma 等 1961 年作了改进。这些早期的湿化学氧化法过程冗长,极耗时间。1964 年 Menzel 等采用了一种相对简单和快速的方法进行海水中 DOC 的测定。这种方法用过硫酸钾作氧化剂,用非色散红外分析仪来测定氧化产物 CO_2 。过硫酸钾氧化法是60年代到80年代最常用的海水中 DOC 的测定方法。Ehrbandt 1969 年提出一种紫外法来测定海水中的溶解有机碳,后经 Collins 等 1977 年的完善,发展成为一种可自动分析的紫外/过硫酸钾氧化法。该方法快速可靠,测定结果与过硫酸钾法类似。几乎与此同时在前苏联采用了一种干燃烧法,该方法先将待测水样干燥,然后对得到的干盐进行高温氧化。虽然这种方法较湿氧化法测出了相对较高的 DOC 数值,但是该方法没有在其他地方得到应

用。此后另外一些基于高温燃烧法(HTC)进行的实验也给出了相对较高的 DOC 测定值,然而这些高的 DOC 测定值常常被认为是受到污染的结果,因此并没有对海洋地球化学研究产生很大的影响。只是在 Suzuki 有关高温催化氧化法的工作发表后,才使得海洋学界对较高的 DOC 浓度测定值重视起来。

2 DOC 测定方法的分类

在 Sharp 最近的综述中,将海水中 DOC 的测定方法分为两类,即湿化学氧化法(WCO)和高温燃烧法(HTC)^[7]。湿化学氧化法实际上包括两种方法,一种单独依靠化学氧化剂(过硫酸钾)对 DOC 进行氧化,另一种依靠紫外光和过硫酸钾的共同作用对海水中的 DOC 进行氧化,这两种方法在空白的测定和扣除上有很大不同。实际上空白能否得到正确的测定和扣除,是决定海水中 DOC 测定数据能否正确的关键因素之一,因此将这两种方法分开,前者称为过硫酸钾氧化法(或湿化学氧化法),后者称为紫外/过硫酸钾氧化法(或光化学氧化法)。高温燃烧法(HTC)从操作步骤上也可分为两种,一种是先将样品干燥,再将得到的干盐进行高温燃烧^[2],这种方法由于水样受到污染的可能性极大,因此目前应用不多。另一种方法是将除去无机碳的水样直接注入装有催化剂的高温燃烧管中进行高温氧化,这一方法由于 Suzuki 的工作而得到迅速推广。该方法最初被 Suzuki 称为高温催化氧化法(HTCO),Sharp 等认为在该方法中,催化剂的作用并不清楚,应将高温催化氧化法称为高温燃烧法^[8]。在本文中,将 DOC 的测定方法分为3类,即过硫酸钾法、紫外/过硫酸钾法和高温燃烧法。

2.1 过硫酸钾法

过硫酸钾法是60年代到80年代末最为常用的测

* 国家自然科学基金资助项目49606074号。

收稿日期:1998-01-20;修回日期:1998-05-18

定海水中溶解有机碳的方法,这种方法最早由 Menzel 和 Vaccaro 1964年提出,Sharp 1973年对其进行了一些改进。在 Menzel 和 Vaccaro 的方法中,样品的酸化和无机碳的吹出是在过硫酸钾存在的条件下进行的,因此一些易降解的有机物可能在这一过程中被过硫酸钾氧化。Sharp 的方法则是将样品先酸化吹出无机碳后,再加入过硫酸钾,从而避免了易降解有机物的损失,Sharp 的测定结果也因此比 Menzel 偏高约15%~20%,因此对过硫酸钾法来说,实验步骤的具体设计是一个关键的问题。

影响过硫酸钾法的第二个因素是氧化效率问题,有许多研究者认为过硫酸钾法对海水中的 DOC 氧化不完全。这种氧化不完全,主要是由于海水中的氯离子能大量消耗过硫酸根游离基,从而对过硫酸钾法造成很大的干扰。为避免氯离子对过硫酸根的消耗,必须使用高浓度的氧化剂。Mckenna 发现海水样品中 DOC 的测定值会随过硫酸钾加入量的增加而增大,直到过硫酸钾浓度达到一定值后,测得的 DOC 浓度才不再改变^[4]。因此在用过硫酸钾法对海水中 DOC 进行测定时,必须注意氧化剂的加入量。在考虑这一因素后,过硫酸钾法能测得同高温燃烧法一致的结果^[4]。

对过硫酸钾法来说,影响其测定结果的另一个重要因素,是空白的测定问题。Sharp 1993年报道,用同一红外检测器和总共3批重结晶的过硫酸钾,对过硫酸钾法的空白进行测定,发现空白有相当大的变动性,每一次单独测定的空白都有所不同,其大小变化可由-23 μmol/L 到90 μmol/L,空白的这种变化必然对测定结果产生极大的影响。因此若不能控制过硫酸钾法中空白的变化,则用该方法测得的 DOC 数据的准确性是值得怀疑的。

2.2 紫外/过硫酸钾法

紫外/过硫酸钾法在经 Collins 等多人完善,成为一种自动分析系统后得到广泛应用。紫外/过硫酸钾法同过硫酸钾法相比,有两个明显优点,其中之一是氧化剂是连续加入的,因此不会被耗完;另一是化学氧化剂(过硫酸钾)的加入,能够氧化那些不易被光化学过程所产生的氧化剂氧化的化合物。对于紫外/过硫酸钾法来说,最明显的缺点是紫外源随使用时间的增长,其输出呈非线性衰减。此外样品中含有微粒时,光氧化效率明显降低。海水总 DOC 中约有15%~45%为胶体有机碳^[3,5],目前有关紫外/过硫酸钾法对胶体有机碳的氧化效率的研究还很少。在空白校正上,紫外/过硫酸钾法与过硫酸钾法有所不同。过硫酸钾

法的空白是根据“空白”回归线的截距和标准曲线的斜率进行测定的,“空白”回归线可通过测定不同体积高纯水的空白得到。在紫外/过硫酸钾法这种连续流动系统中,载水和氧化剂是连续泵入的,试剂和高纯水空白包含在基线中。当测定海水样品时,高纯水空白不再存在,会导致基线降低,因此用于清洗管路和配制标准的高纯水的空白需要加入到样品的测定值中或从标准中减去^[1]。将水样用不含 CO₂的气体代替即可测定高纯水的空白。在紫外/过硫酸钾法中,空白的变动性较小,对测定结果的影响也相应地较过硫酸钾法小。

2.3 高温燃烧法

Suzuki 对高温燃烧法的改进,促进了海洋中溶解有机碳研究的发展。在80年代末到90年代初,一些论文报告的 DOC 的测定数据与 Suzuki 的量级一致,然而最近的分析工作得到的结果却并不支持这些高 DOC 测定值^[7,10]。

在1991年 DOC 测定方法互校中,不同实验室间测定的 DOC 浓度差别为40%,而且用同一种高温燃烧法测得的结果间的差别与用不同方法测得的结果间的差别几乎同样大。Hedges 等1993年认为这种差别应解释为空白问题,而不是由于不同方法的氧化效率不同造成的。在高温燃烧法中,催化剂是仪器空白的主要贡献者^[9],若不对催化剂进行仔细的处理,仪器空白可能很高而且不稳定。即使对销售的成型仪器来说,也存在同样的问题,其主要原因是由于目前使用的主要是 Pt/Al₂O₃ 催化剂。由于 Al₂O₃ 是两性氧化物,会吸收氧化产物 CO₂而产生“记忆效应”,从而使空白的变动性很大。在高温燃烧法中对空白的不适当测定可导致 DOC 的测定结果高50~100 μmol/L,这是导致许多 DOC 测定值较高的最可能的原因^[1]。在1993年以前,绝大多数高温燃烧法都没有测定和扣除空白,因此许多1993年以前用高温燃烧法测定的 DOC 数据现在看来是不可靠的。

3 3种分析方法测定结果的比较

过硫酸钾法、紫外/过硫酸钾法和高温燃烧法是先后发展起来的。每一种新方法建立时,都获得了比以前方法更高的测定结果,但随着方法的逐步完善,这些方法测得的结果有越来越接近的趋势。最近的研究结果表明,在对实验条件仔细控制的条件下,例如增加过硫酸钾法和紫外/过硫酸钾法中氧化剂的浓度,准确测定并扣除 HTC 法的空白等,这3种方法的测定结果相差不大^[7,8,11]。

Sharp 等用高温燃烧法(3种 HTC 仪器,一种为

Shimazu-TOC 5000分析仪,一种为自制仪器,一种为 Ionics 555分析仪)和 WCO 法对赤道太平洋的 DOC 进行了测定比较,测定结果差别为 $\pm 7.5\%$,赤道太平洋表层水 DOC 浓度为 $60\sim 70\ \mu\text{mol/L}$,深层水为 $35\sim 40\ \mu\text{mol/L}$ ^[3]。Willams 等1993年用紫外/过硫酸钾法测得大西洋和太平洋深层水的 DOC 浓度为 $35\sim 45\ \mu\text{mol/L}$,Peltzer 等用高温燃烧法测得赤道太平洋深层水 DOC 浓度为 $43\sim 46\ \mu\text{mol/L}$ ^[6]。Thomas 等用高温燃烧法测得赤道大西洋和赤道太平洋深层水 DOC 浓度为 $42\sim 48\ \mu\text{mol/L}$ ^[10]。以上结果表明,近期用不同方法测得的深层海水中 DOC 浓度具有相当的一致性,不同大洋深层水中 DOC 的浓度是接近的,而且浓度分布是均匀的。

4 分析结果的可靠性

Suzuki 对 DOC 的测定精度为 $<3\%$,绝大多数早期的 DOC 测定方法对单一水样进行重复测定也都能得到较高的精度。然而与最近的测定结果不同,绝大多数早期工作报告的不同海区深层水中 DOC 的浓度数据在相当程度上是不同的,这可能是由于仪器及方法的不可靠性造成。Sharp1993年曾报告对同一批水样在第1天测定得到的结果可能与第2天有很大不同,尽管这两天的测定精度都很高。在 DOC 分析中,不适当的空白校正及仪器的不可靠性是导致分析结果不可靠的主要原因,要保证海水中 DOC 测定结果的正确性,必须保证下面3个条件:(1)使用统一的无碳水

或低碳水来确定仪器空白;(2)使用深层海水作为参考水样来检查仪器的每天运行状况;(3)保证方法和仪器的重现性。

5 结论

十多年来,海水中 DOC 的测定在精度上有了较大的提高,对高温燃烧法的研究,使得分析学者进一步认识了 DOC 测定中空白的重要性,最近一些研究者报告的 DOC 数据也表明分析学者已经注意控制仪器每天运行的可靠性。若仔细控制实验条件,过硫酸钾法、紫外/过硫酸钾法和高温燃烧法对海水中 DOC 的测定可得到相似的结果。

参考文献

- 1 Cauwet, G., *Mar. Chem.*, 1994, 47:55~64
- 2 Fry, B. *et al.*. *Mar. Chem.*, 1996, 54:191~201
- 3 Guo Laodong *et al.*. *Mar. Chem.*, 1994, 45:105~119
- 4 Mckenna, J. H. *et al.*. *Mar. Chem.*, 1995, 48:109~114
- 5 Minhan Dai *et al.*. *Mar. Chem.*, 1995, 51:159~175
- 6 Peltzer, E. T. *et al.*. *Deep-Sea Res.*, 1996, 43:1 155~1 180
- 7 Sharp, J. H. *et al.*. *Mar. Chem.*, 1997, 56:265~277
- 8 Sharp, J. H. *et al.*. *Mar. Chem.*, 1995, 48:91~108
- 9 Skoog, A. *et al.*. *Mar. Chem.*, 1997, 56:39~44
- 10 Thomas, C. *et al.*. *Mar. Chem.*, 1995, 49:155~169
- 11 Wang Jiangtao *et al.*. *Chin. J. Oceanol. Limnol.*, 1997, 15:25~31