

固体进样——总有机碳分析仪法直接测定海水中的颗粒有机碳

孙 萱, 宋金明, 温廷宇, 李 琛

(中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 海水中的颗粒有机碳(POC)是联系海洋生命与非生命过程最重要的参数之一, 其在全球碳循环的作用异常重要, 准确获取海水中颗粒有机碳的含量是揭示其重要作用的前提。目前, 元素分析仪测定 POC 是其准确测定最常用的方法, 但元素分析仪分析海水中颗粒有机碳过滤的膜样时, 存在包样困难、滤膜对反应管损坏严重、灰分难以清理等问题, 严重影响仪器的正常使用。本文采用总有机碳分析仪固体进样装置建立了海水中颗粒有机碳的分析方法, 优化了样品前处理过程, 对玻璃纤维膜进行了空白校正, 考察了酸化方式和时间对测定结果的影响, 方法检出限为 $C_L(C)=0.019\%$ 。对青岛近海三个不同采样站位海水样品 POC 的测定结果相对标准偏差(RSD)为 $0.95\%\sim 2.66\%$ ($n=12$), 结果重复性好, 精密度高, 经国家标准样品水系沉积物 GDS-9 验证, 结果与标准值符合, 表明方法准确可靠, 能满足海水中的颗粒有机碳(POC)的准确测定要求。所建立的方法完全克服了常规元素分析仪测定 POC 的弊端, 同时降低了仪器的维护成本。

关键词: 固体进样模块; 总有机碳分析仪; 海水颗粒有机碳(POC)

中图分类号: P734.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2017)07-0059-05

DOI: 10.11759/hyxx20161018002

海洋有机碳循环是全球碳循环的重要组成部分。海洋中的有机碳包括溶解有机碳(DOC)、颗粒有机碳(POC)和挥发性有机碳(VOC)。颗粒有机碳一般是指直径大于 $0.7\ \mu\text{m}$ 的有机碳, 包括海洋中有生命和无生命的悬浮颗粒和沉积物颗粒^[1]。POC 占海洋有机碳中总量的 10%左右, 是生物食物链中一个重要的物质基础, 它与生物的生命过程、初级生产力密切相关, 是评价海区生产力的一个重要参数。同时它还是海水中碳的同化和迁移输出的主要形式。研究表明, 全球海洋每年 POC 的输出通量为 $(9.5\pm 1.0)\text{Gt}^{[2, 3]}$, 海水中的 POC 在整个海洋碳循环及海洋生态系统中举足轻重, 它不仅在一定程度上控制着海水中溶解有机碳(DOC)、胶体有机碳(COC)以及溶解无机碳(DIC)的行为, 而且还是生物摄食-代谢中的主体, 对海洋生态系统食物链结构影响巨大, 所以研究海洋中 POC 的生物地球化学机制意义重大。海水中颗粒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, 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工作者所关注^[4-5]。

颗粒有机碳含量的测定方法所依据的基本原理为将得到的过滤物质中的颗粒有机物氧化, 使含碳的有机物氧化为 CO_2 进行测量。颗粒有机物氧化为

CO_2 有湿法和干法两种, 湿法氧化采用的氧化剂有高锰酸钾、重铬酸钾、银催化的重铬酸钾或银催化的过硫酸钾等。干法氧化是将得到的固体样品连同膜一起高温灼烧, 把各种形态的有机碳都转化为 CO_2 , 通过测定 CO_2 的含量而换算出碳的含量。但在实际应用中, 湿法氧化操作比较复杂、费工费时、污染环境, 而且还存在氧化不完全等缺点, 这使得实验结果会产生较大的系统误差。近年来, POC 的测定方法相对规范成熟, 基本沿袭了 Sharp^[6]改进的以元素分析仪测定的方法^[7], 仅在其前处理中还存在一定争议, 其 POC 测定有两种办法, 1)采用直接海水样品进样, 通过测定 TOC 与 DOC 的差值获得 POC, 即间接法测定 POC; 2)直接将过滤后的含 POC 滤膜进入燃烧管, 即干烧法获取 POC 含量。干烧法在一定程度上简化了测量程序, 提高了分析的准确度, 但传统的进样方法将滤膜直接进入常规液体进样的燃

收稿日期: 2016-10-18; 修回日期: 2017-02-15

基金项目: 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(yg2012055)

[Foundation: Technology Innovation Project of the Instrument and Equipment of the CAS, No. yg2015055]

作者简介: 孙萱(1983-), 女, 山东青岛人, 工程师, 硕士, 主要从事有机碳和元素分析研究, 电话: 0532-82873867, E-mail: sunxuan@qdio.ac.cn, 宋金明, 通信作者, 研究员, 博士生导师, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

烧管中, 存在样品体积过大、进样困难和样品燃烧后残存物附着燃烧管等缺点^[8-9]。

本文针对目前测定海水中颗粒有机碳存在的问题, 考虑样品的特性, 优化测定条件, 对传统的海水中 POC 的测定方法进行改进, 利用总有机碳分析仪加装固体模块的方法, 建立了一套准确、快速测定海水中 POC 含量的方法, 该方法不仅大大简化了 POC 的测量步骤, 还明显提高了分析方法的准确度和精密度, 测定误差小, 测定结果满意。

1 仪器工作原理

MultiN/C 2100S 总有机碳分析仪主要适用于测量海水样品中的总有机碳(TOC)和总无机碳(TIC)含量^[10]。它具有样品用量少、分析精度高、操作简单等特点, 并且一次进样可同时完成 TOC 和 TIC 两项测定。虽然该仪器主要是针对液体样品设计的, 但如果在仪器上增加一个固体进样装置, 则完全可以测量各种固体样品中的有机碳含量。基于这一原理, 加入固体燃烧模块 HT1300, 形成具有独特结构的双炉燃烧系统, 可在一个系统中测量固体和液体样品, 且固体和液体样品分析之间的转换极为方便快捷。改进之后, 将滤膜通过水平进样直接进入所增加固体模块内燃烧, 而不通过常规的液体燃烧管, 彻底解决了膜样品在进样过程中存在的难题。样品在燃烧炉内高温燃烧被氧化成 CO_2 , 产生的混合气体通过卤素吸收管和干燥管除去杂质气体, 得到纯净 CO_2 气体, 通过 NDIR(非分散红外技术)检测器定量测定 CO_2 含量, 即可计算出 POC 含量。固体进样模块联入总有机碳分析仪的示意图见图 1。

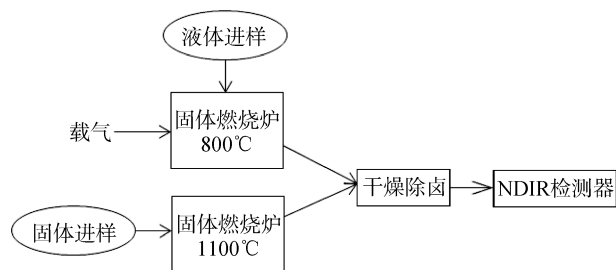


图 1 固体进样模块联入总有机碳分析仪

Fig. 1 Diagram of solid sampling module into the total organic carbon analyzer

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

MultiN/C 2100S 总有机碳分析仪(德国耶拿仪器

公司); 固体进样模块 HT1300(德国耶拿仪器公司); HG-9053A 型热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); BS110 电子天平(德国 Sartorius 公司); 马弗炉(6kW, 北京美诚科学仪器公司)。

高纯氧气(纯度为 99.999%); 陶瓷样品舟(德国耶拿仪器公司); 玻璃纤维膜(whatman GF/F 直径为 25 mm, 孔径为 0.7 μm); 碳酸钙基准物质(上海山浦化工有限公司); 盐酸(分析纯, 国药集团); 水系沉积物成分分析标准物质 GSD-9、GDS-13(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所); 青岛近海不同采样站位海水 POC 样品。

2.2 实验方法

2.2.1 仪器测定条件

氧化炉温度为 1100℃, 单个样品测试时间 3 min。陶瓷样品舟经 2 mol/L 盐酸浸泡 20 min 后将酸洗净, 再用蒸馏水洗, 烘干后放入 900℃ 的马弗炉中灼烧 30 min, 冷却后放入干燥器中待用。

2.2.2 滤膜的前处理

将玻璃纤维膜放入马弗炉内, 460℃ 下灼烧 6 h, 除去上面可能存在的含碳有机物, 避免再用手接触, 取用时使用专用的金属镊子, 称量空白膜质量并记录。

2.2.3 样品采集与保存

海水样品用 Niskin 采水器采集, 水样采集后立即用玻璃纤维膜进行过滤(视水体浑浊程度过滤体积在 1.5~2 L 之间), 滤完用少量去离子水对滤膜进行洗盐, 并将滤膜用锡纸包好后置于 -20℃ 冰箱保存, 用于测定 POC。

2.2.4 POC 样品的测定

所得滤膜使用冷冻干燥机冷冻干燥 24 h 后称重, 减去空白膜重量后得到总悬浮物(TSM)净重, 除以过滤水体积后即得 TSM 的质量浓度。然后将滤膜置于密闭的干燥器中浓盐酸熏蒸 12 h 以除去样品中的无机碳酸盐类, 而后置于烘箱中 50℃ 低温烘干 24 h。将处理好的膜样放入陶瓷样品舟中送入燃烧炉测量。待检测完毕后, 将陶瓷舟从燃烧炉取出。每个样品均测定 2 个平行样取平均值, 每 20 个样品运行一个标准样以检测仪器的稳定性, 每 10 个样品做 1 次空白测试。之后由公式 $c(\text{POC})=m(\text{TSM})/V$ (过滤海水体积) $\times \text{POC}\%$ 计算出 POC 体积浓度。

3 结果与讨论

3.1 标准曲线的绘制

分别称取 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mg 的碳

酸钙基准试剂于陶瓷舟中均匀铺开, 绝对含碳量分别为 0.12、0.24、0.36、0.48、0.6 mg, 待仪器准备就绪后, 将样品放入仪器中分别测出相应的信号响应值, 得到 TC 的标准曲线。碳的校准方程为 $y = 14816x + 1360$, 其中 x 为碳含量(mg), y 为仪器测得的碳浓度对应的峰面积积分值, 相关系数为 0.998 3。实验结果如图 2 所示。

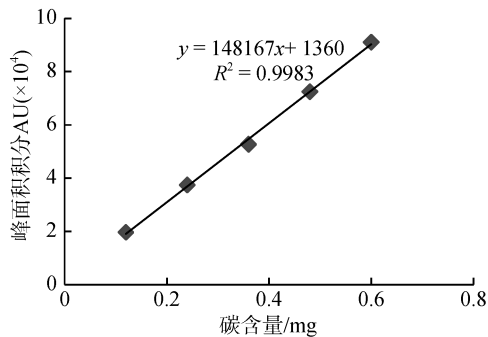


图 2 碳含量标准曲线

Fig. 2 Standard curve of carbon

3.2 空白校准

样品的测试过程中得到的是 POC 和滤膜总的峰面积, 每张滤膜的空白不能准确测出, 所以滤膜在

表 1 膜空白测试结果

Tab. 1 Membrane blank results

空白膜	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	平均值
峰面积 AU	5863	6604	6176	7263	5797	5978	7131	5402	5632	5830	6637	5287	6133
含碳量(mg)	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

表 2 不同酸化方式 POC 测定结果的影响

Tab. 2 Effect of different acidification methods on POC test results

酸化方式	POC(mg/L)
直接与稀盐酸反应	0.74
酸蒸 6 h, 干燥 24 h	0.85
酸蒸 6 h, 干燥 48 h	0.89
酸蒸 12 h, 干燥 24 h	0.88
酸蒸 12 h, 干燥 48 h	0.79

表 3 信号强度峰面积的平均值和标准偏差

Tab. 3 Average value and standard deviation of signal peak area

峰面积范围 (信号积分值 AU)	平均值	标准偏差
10722~15031	13823	1010

POC 的整个测试过程中存在一个系统误差。取同品牌同材质同批次滤膜随机抽取 12 片, 按 2.2.2 滤膜的前处理方法对空白滤膜进行处理, 上机测试后取平均值得滤膜的含碳量本底值。因此, 在采样、样品保存及样品处理过程中, 需注意各步骤中的具体操作, 以防滤膜被污染而使测定值偏高。

3.3 酸化方式及时间对 POC 测定结果的影响

酸化结束后在烘箱中 50℃ 干燥 24 h, 干燥器中恒重后上机。POC 测定过程中样品的前处理过程是引入实验误差的重要来源, 采用何种方式去除样品中的无机碳仍存在一定争议。方法实验中比较了不同的处理方式对青岛近海某 POC 样品测定结果的影响(表 3)。直接用稀酸与颗粒物反应会造成 POC 的损失, 这在文献中已有报道^[6], 用酸蒸气与颗粒物作用可减小损失。综合考虑时间消耗及实验的精密度等因素, 选取酸蒸 12 h, 干燥 24 h 这种酸化方法。

3.4 方法的检出限

为了考察方法的检出限, 选取总碳含量为 0.09% 的水系沉积物标准样品 GDS-13 进行 12 次平行测定, 每次测定时样品称样量为 20 mg。测得 12 次的信号强度峰面积及其平均值和标准偏差列于表 3。

方法检出限按式(1)计算:

$$C_L = k_t s_i \frac{c}{\bar{x}} \quad (1)$$

式中: C_L ——方法的检出限; k_t ——置信因子, 一般取 3; s_i ——样品测量信号强度的标准偏差; c ——样品含量值; $\bar{x}$ ——样品测量读数的平均值。

根据(1)式, 计算出该仪器条件下, 方法的检出限为 $C_L(C)=0.019\%$ 。

3.5 方法的精密度和准确度

为了检验该方法的精密度和准确度, 选取青岛近海三个不同采站位海水 POC 各进行 12 次处理和测定, 同时用水系沉积物标准样品 GDS-9 进行全程质量监控并验证准确度, 计算该方法精密度(RSD)见表 4。由表可见, 方法的精密度为 0.95%~2.66%。本

法经 GDS-9 水系沉积物标准样品验证, 测定结果 TC 含量的平均值 1.60% 与标准值 1.61% 基本符合, 说明本实验建立的方法具有较高的准确度。

表 4 方法的精密度 ($n=12$)

Tab. 4 Evaluation of precision of proposed method

样品编号	POC(mg/L)		RSD(%)
	测定值范围	平均值	
1	0.24~0.36	0.31	0.95
2	0.57~0.72	0.62	2.66
3	0.96~1.31	1.17	1.38

4 结语

本文通过总有机碳分析仪固体模块进样法测定海水中颗粒有机碳, 改变了传统的进样方式, 解决了元素分析法测定海水中 POC 由于玻璃纤维膜样品体积过大, 易引起包样困难, 也会引起进样口堵塞, 样品燃烧灰分过多难以清理等问题。而且样品燃烧后的残存物沉积在反应管中, 反应管的温度梯度会影响后续的样品测定。本法独特设计的高温陶瓷管取代了元素分析仪的不锈钢燃烧管, 采用陶瓷舟进样, 不受样品形态和进样体积的影响, 燃烧灰分易清理, 操作更简单快捷, 更适合应用于海水 POC 的测定。优化了样品前处理过程, 对玻璃纤维膜进行了空白校正, 考察了酸化方式和时间对测定结果的影响, 综合考虑时间消耗及实验的精密度等因素, 选取酸蒸 12 h, 干燥 24 h 的方法。方法的检出限为 $C_L(C)=0.019\%$ 。选取青岛近海三个不同采样点海水测定 POC, 测定结果的相对标准偏差(RSD)为 0.95%~2.66%。经 GDS-9 水系沉积物标准样品验证, 结果与标准值符合说明本实验建立的方法具有较高的准确度。

采用总有机碳分析仪固体进样的方法测定海水中 POC, 方法稳定性好, 操作简便、快速, 准确度和精密度高, 测定一个 POC 样品只需 3 min, 能满足海洋调查大批量试样的分析需要, 测定结果符合海洋调查规范测试的质量要求。为海洋科学研究中碳质颗粒物的研究提供可靠的技术保证, 在海洋环境和资源调查研究中具有一定的推广应用价值。

参考文献:

[1] 张正斌. 海洋化学[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社,

2004: 196-198.

Zhang Zhengbin. Ocean Chemistry[M]. Qingdao: China Ocean University Press, 2004: 196-198.

[2] Schlitzer R. Export and sequestration of particulate organic carbon in the North Pacific from inverse modeling[R]. Sapporo: Workshop of the JGOFS North Pacific Process Study Synthesis Group, 2002.

[3] 张乃星, 宋金明, 贺志鹏. 海水颗粒有机碳(POC)变化的生物地球化学机制[J]. 生态学报, 2006, 26(7): 2328-2339.

Zhang Naixing, Song Jinming, He Zhipeng. The biogeochemical mechanism of organic carbon (POC) changes in seawater particles[J]. Journal of Ecology, 2006, 26(7): 2328-2339.

[4] 刘文臣, 王荣. 海水中颗粒有机碳研究概述[J]. 海洋科学, 1996, 5: 21-23.

Liu Wenchen, Wang Rong. Studies on the study of particulate organic carbon in seawater[J]. Marine Science, 1996, 5: 21-23.

[5] 孙作庆, 杨鹤鸣, 纪明侯. 海水中颗粒有机碳的测定方法[J]. 海洋湖沼通报, 1983, 1: 39-43.

Sun Zuoqing, Yang Heming, Ji Minghou. Determination of Granular Organic Carbon in Seawater[J]. Marine Lakes Bulletin, 1983, 1: 39-43.

[6] Sharp J H. Improved analysis for "particulate" organic carbon and nitrogen from seawater. Limnology and Oceanography, 1974, 19: 984-989.

[7] Ehrhardt M, Koeve G. Determination of particulate organic carbon and nitrogen. In: Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M, editors. Methods of Seawater Analysis, Verlag Chemie, Weinheim, 1999: 437-444.

[8] Wangersky P J. Particulate organic carbon in the Atlantic and Pacific Oceans[J]. Deep Sea Research and Oceanographic Abstrac, 1976, 23(5): 457-465.

[9] 孙萱, 宋金明, 于颖, 等. 元素分析仪快速测定海洋沉积物 TOC 和 TN 的条件优化[J]. 海洋化学, 2014, 38(7): 14-19.

SUN Xuan, Song Jinming, YU Ying, et al. Optimization of TOC and TN for Marine Sediments by Elemental Analyzer[J]. Ocean Chemistry, 2014, 38 (7): 14-19.

[10] 孙萱, 宋金明, 于颖, 等. 燃烧氧化-非分散红外吸收总有机碳分析仪测定海水 DOC 的不确定度分析[J]. 海洋化学, 2013, 37(9): 72-76.

SUN Xuan, Song Jinming, YU Ying, et al. Uncertainty Analysis of Determination of Seawater DOC by Combustion Oxidation-Non-dispersive Infrared Absorption Total Organic Carbon Analyzer[J]. Ocean Chemistry, 2013, 37(9): 72-76.

Solid sampling—Determination of particulate organic carbon in seawater by total organic carbon analyzer

SUN Xuan, SONG Jin-ming, WEN Ting-yu, LI Cheng

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Oct. 18, 2016

Key words: solid sampling device; total organic carbon analyzer; particulate organic carbon in seawater (POC)

Abstract: Particulate organic carbon in seawater (POC) is one of the most important parameters in both living and non-living marine processes. As a critical factor in the global carbon cycle, obtaining accurate POC contents is a fundamental requirement for assessing its important role. The elemental analyzer is the most commonly used method for accurately determining POC, but it has a number of limitations, such as difficulty with sample packaging, damage to the reaction tube by the membrane, and difficulty in cleaning up the ash, all of which seriously affect routine use of the instrument. In this paper, we propose a novel analytical method for determining POC using the solid sampling device of the total organic carbon analyzer, which optimizes the sample pretreatment process and corrects the glass fiber membrane blank. We investigated the effects of acidification mode and time on the POC determination results and found the detection limit of this method to be $C_L(C) = 0.019\%$. The relative standard deviations (RSDs) of three POC samples taken from different sampling stations in Qingdao coastal seawater ranged between 0.95–2.66% ($n = 12$). Along with its good repeatability and high precision, the POC results accord with the standard values of the GDS-9 validation of the national standard sample stream sediments. Our proposed method completely overcomes the disadvantages of the conventional elemental analyzer for POC determination and reduces instrument maintenance costs.

(本文编辑: 康亦兼)