

元素分析仪快速测定海洋沉积物 TOC 和 TN 的条件优化

孙 萱, 宋金明, 于 颖, 孙玲玲

(中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 报道了在优化样品前处理、燃烧温度、最小加氧量和最佳称样量的基础上, 综合构建优化了直接固体进样 varioMACRO cube 元素分析仪同时测定海洋沉积物样品中总有机碳(TOC)和总氮(TN)的条件, 即准确称取20~30 mg 沉积物样品用1 mol/L 盐酸除去无机碳后, 直接进样在燃烧管温度960 °C, 次级燃烧管温度830 °C, 还原管温度900 °C, 氨气压力0.12 MPa, 流量600 mL/min, 氧气压力0.20 MPa, 加氧量22.5 mL 仪器条件下, 用标准曲线法峰面积获取 TOC 和 TN 浓度。结果表明, 海洋沉积物中 TOC 和 TN 测定的检出限分别为0.0508%和0.0146%, 回收率分别为97.7%~100.9%和97.2%~101.1%, 对4个实际外海沉积物样测定总有机碳和总氮结果的相对标准偏差(RSD)为0.83%~3.06%和1.33%~3.49% (n=12)。该方法操作简便快速、灵敏度高, 具有较好的精密度和准确度, 可准确可靠地用于海洋沉积物中总有机碳和总氮含量的测定。

关键词: 总有机碳; 总氮; 海洋沉积物; 元素分析仪

中图分类号: P734.4 文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2014)07-0014-06

doi: 10.11759/hyxx20130801001

海洋沉积物处于水圈、生物圈和岩石圈的交汇地带, 是有机质沉积和埋藏保存的重要储库, 海洋沉积物作为生源要素碳、氮的重要源与汇, 在其生物地球化学循环中起着至关重要的作用。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。碳循环直接关系到海洋对气候变化的调节能力和海洋初级生产力的大小^[1]。近几十年来, 人类活动每年向大气排放的 CO₂ 以碳计为 5.5 Gt C (1 Gt=10⁹t), 由于温室气体排放等造成的全球气候变暖及海平面上升等问题已受到普遍关注^[2-3]。氮是生物生命活动必需的营养要素, 海洋沉积物中的氮作为海水中氮的重要供给源是海洋生物赖以生存的重要物质基础, 对维持海洋生态平衡、修复失衡的海洋生态环境具有重要意义^[4]。从土壤或沉积物中流失的氮元素(主要以方式 NO₃ 存在)是引发江河湖泊和海洋等水体富营养化的最关键因素^[5]。近年来, 自全球海洋通量联合研究(JGOFS)计划实施以来, 海洋碳循环和陆地生态系统的研究取得了重大进展^[6]。国内外专家学者对碳、氮相关方面作了许多研究^[7-8]。

作为目前国际地学前海洋生物地球化学过程研究所必须关注的关键参数, 海洋沉积物中总有机碳 TOC 和总氮 TN 的准确测定备受关注。传统测定

沉积物中有机碳的方法是 K₂CrO₇-H₂SO₄ 溶液氧化法^[9], 但该法受到 Cl⁻ 的干扰, 测定的准确度低^[10]。一般而言, 海洋沉积物均吸附了一定量的 Cl⁻, 在 180 °C 时可能造成部分氧化, 使结果偏高。近年来, 由于仪器的发展, 微波密封消解技术^[11-12]、非分散红外吸收有机碳分析技术^[13]等新方法不断涌现, 大大改进了 TOC 测定中的一些问题。对沉积物中的 TN 而言, 传统的测定海洋沉积物样品中的氮所采用的凯氏定氮法和湿法氧化比色法因其操作繁琐、速度慢、工作强度大, 无法满足大量样本的快速测定要求^[14-15]。2007 年国家颁布的海洋监测规范(GB17378.4-2007)沉积物分析中总有机碳测定方法为重铬酸钾氧化-还原容量法和热导法。总氮的测定方法为凯氏滴定法。

经过几十年的发展, 海洋沉积物中碳氮的测定方法从主要依赖手工操作逐步发展为精密仪器检测, 且测定越来越灵敏和快速简单, 所得数据也越来越精确。元素分析仪测定碳、氮的原理是在富氧的条件下, 试样高温燃烧分解, 释放出的碳、氮分别被氧

收稿日期: 2013-08-01; 修回日期: 2013-11-21

基金项目: 中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(yg2012055)

作者简介: 孙萱(1983-), 女, 山东青岛人, 硕士, 工程师, 主要从事有机碳和元素分析研究, 电话: 82893867, E-mail: sunxuan525@163.com; 宋金明, 通信作者, 研究员, 博士生导师, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

化为二氧化碳和氮氧化物,通过还原铜(同时吸收过量的氧气)后,氮氧化物被还原为氮气,氮气和二氧化碳进入色谱柱分离后,由热导检测器检测。商品化元素分析仪具有灵敏度高、精密度好、取样量少、分析速度快、操作程序简便、自动化程度高等特点而应用于海洋沉积物样品的碳氮分析中^[16]。

本文针对目前测定海洋沉积物中 TOC 和 TN 存在的问题,充分考虑了海洋沉积物的特性,详细研究了其测定条件,对国标(GB17378.4-2007)元素分析仪测定 TOC 和 TN 的测定方法进行了优化改进,确定了样品的最优化前处理条件、最佳燃烧温度、最小分析时间和最佳称样量,建立了一套准确、快速测定海洋沉积物样品中 TOC 和 TN 的基于元素分析仪的测定方法,测定误差小,测定结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

元素分析仪: varioMACRO cube 元素分析仪(德国 Elementar 公司);

电子天平: NewClassic MS 型十万分之一分析天平(瑞士梅特勒-托利多公司);

银舟: 6mm×6mm×12mm(德国 Elementar 公司);

土壤标准物质含量为 C 0.732%、N 0.064%(德国 Analysentechnike.K 公司);

外海沉积物样品(海阳临港工业规划海洋环境现状调查)1#~5#: 取 100 g 左右样品放在烘箱中于 80℃ 烘干,冷却后样品采用氮化硅球磨机加工,交叉混磨后过 74 μm(200目)筛,混匀分装,在 110℃ 烘干 2 h,放入干燥器内,冷却后备用;

氧气、氦气: 纯度均为 99.999%。

1.2 仪器工作参数

燃烧管温度: 900~1 100℃; 次级燃烧管温度 830℃; 还原管温度: 900℃; 氦气压力 0.12 MPa, 流量 600 mL/min, 氧气压力 0.20 MPa, 加氧量 10~30 mL。

1.3 实验方法

无机碳的去除: 准确称取一定量(20~30 mg)的海洋沉积物样品于 6 mm×6 mm×12 mm 银舟中,用去离子水配置 1 mol/L 盐酸,小心加入到银舟中至不再产生气泡为止(2~3 滴),放入 60℃ 烘箱烘干。

样品烘干后,紧密包裹,放入自动进样盘中进样。样品进入燃烧管(960℃),在氧气流中快速完全燃烧后,燃烧产物通过次级燃烧管(830℃)并进一步

被氧化,生成的气体 CO₂、H₂O 和 NO_x 等随后被净化,除杂。用高纯氦气做载气。在氮氧化物被还原后,混合气体被吸附/解吸附柱按组分分离,并依次通过热导检测器(TCD)检测。根据样品的重量和存储的校正曲线给出元素的百分比含量值。样品测定之前需要扣除空白值。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

绘制曲线所选的标准物质要求:(1)C、N 的含量与样品接近;(2)和样品基体相同。元素分析仪随机带的标准物质苯丙氨酸 CN 含量值过高,与沉积物的组成差别较大,因此不适合用来绘制标准曲线。本实验选取德国 Analysentechnike.K 公司土壤标准物质含量为 C 0.732%、N 0.064%,取得了满意的效果。碳的校准方程为 $y = -1234x + 1401$,其中 x 为碳含量(%), y 为仪器测得的碳浓度对应的峰面积,相关系数为 0.9965。氮的校准方程为 $y = -1504x + 1458$,其中 x 为氮含量(%), y 为仪器测得的氮浓度对应的峰面积,相关系数为 0.997 5。

图 1 为标准物质的图谱,图中显示 C、N 的峰可以完全分开,互相没有干扰。

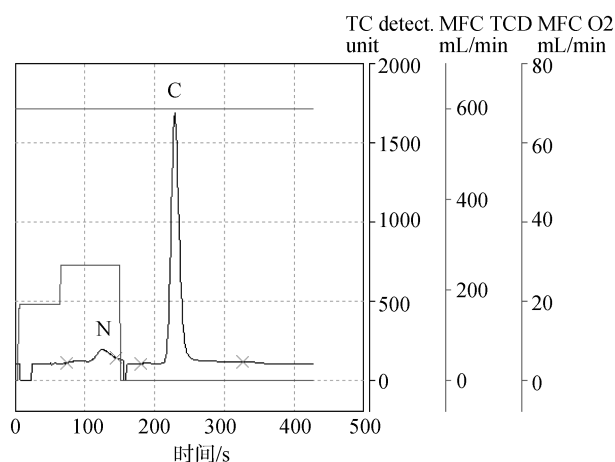


图 1 土壤标准物质的图谱

Fig.1 Chromatography of standard substance

2.2 燃烧管温度的选择

元素分析仪测定碳氮首先要保证不同形式的碳、氮完全分解,所以燃烧管温度的选择十分重要,仪器操作手册推荐的测定碳、氮的温度为 960℃。

按照 1.3 节实验方法,准确称取 30.00 mg 外海沉积物 1#样品多份进行试验,考察燃烧管温度对碳、氮

测定的影响。除碳酸钡在 1 450℃分解外,其他形态的碳氮在 960℃都可以完全分解氧化。为了使碳酸盐充分分解,就要提高燃烧管的温度。但是并非温度越高越好,原因是如果温度太高,就会减少石英管的使用寿命,增加生产成本。实验表明,燃烧管温度高于 960℃时,碳、氮峰面积变化较小(表 1),可以满足测试要求。考虑到海洋沉积物样品成分的复杂性和生产成本,参考国内外的有关文献,选择 960℃作为日常沉积物分析的温度。

表 1 不同燃烧管温度对碳氮测定结果的影响
Tab.1 The relationship between the combustion tube temperature and peak area of C and N

燃烧管温度(℃)	峰面积(信号积分值)	
	C	N
900	616	333
960	629	351
1 000	624	357
1 050	632	355
1 100	628	348

2.3 氧气加入量的选择

在元素分析仪样品分析中,一般分两阶段加氧,氧气流量(mL/min)和加氧时间(s)分别可调。第一阶段要保证在进样期间燃烧管内富氧,通常对于同一类型样品,这期间的氧气流量和加氧时间一般是采用经验值而不变化。第二阶段加氧是保证样品的完全燃烧,加氧时间(s)和氧气流量(mL/min)往往根据样品的性质和进样量进行改变,把两阶段加氧的总体积计算之和即为加氧量(mL)。氧气的加入量关系到试样在燃烧过程中能否完全分解以及还原铜的寿命。若氧气的加入量不足,样品的燃烧使氧化铜被还原,影响其使用寿命。未完全燃烧的样品残渣保留在灰分管内,影响下个样品的测定,使结果偏低;若氧气加入量过度,样品燃烧后的富余的氧气将和还原管的铜反应,使铜氧化为氧化铜,减少还原铜丝的寿命。选择 4#样

品进行实验,研究氧气加入量对测试结果的影响,结果见图 2。由图 2 可见,氧气加入量低于 20 mL 时,燃烧不完全,测定结果偏低;氧气加入量大于 20 mL,试样能够燃烧完全,碳氮的测定结果基本稳定。考虑到海洋沉积物样品基体比较复杂(有些样品有机质含量较高),并且不同类型沉积物性质差别较大,为确保不同类型沉积物样品中碳素和氮素燃烧完全,以及还原铜丝的寿命,氧气的加入量选择 22.5 mL。

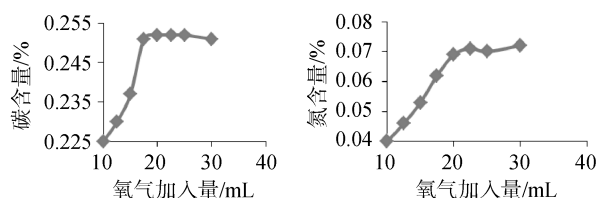


图 2 氧气加入量对测试结果的影响
Fig.2 Effect of oxygen injection flow on test results of C and N

2.4 样品量的选择

海洋沉积物样品中总有机碳和总氮含量较低,一般小于 2%。一般样品中总有机碳含量较高,总氮的含量较低,而且热导检测器(TCD)对 CO₂ 的响应灵敏度又远高于氮气,称样量应首先保证氮有较高的峰面积强度。因此测定样品时尽量加大称样量,以保证有较高的峰面积强度。但是如果称样量太大,则耗氧量加大,试样可能会燃烧不充分,而且在石英反应管中样品熔融残存物过多,会导致气流通过受阻,加快更换石英管的频次,从而增加实验成本。在实际测试过程中,由于银舟尺寸的影响,为了在除无机碳的加酸过程中不使酸溢出,造成样品在处理过程中的损失,称样量控制在 20~30 mg 为宜。同时由于海洋沉积物样品含盐分较高,易吸水潮解,所以称样要迅速,保持室内环境干燥,并使天平保持良好状态,尽量减少称量误差。选取 4#样品进行试验,研究不同称样量对测试结果的影响,结果见表 2。

表 2 不同称样量对碳氮测定结果的影响(n=3)
Tab.2 Effect of different sample quantity on test results of C and N

称样量(mg)	C(%)	N(%)	RSD(C)(%)	RSD(N)(%)
10	0.258	0.072	0.789	5.955
20	0.250	0.068	0.527	1.046
30	0.255	0.073	0.381	1.687
40	0.256	0.069	0.269	1.081
50	0.247	0.072	0.629	1.539

2.5 方法的检出限

按文献[17]确定方法的检出限, 选取标准物质, 准确称取 20 mg 沉积物样品平行测定 12 次, 测定结果列于表 3。

表 3 样品中碳、氮含量的测定结果
Tab.3 Results of the concentration of C and N in marine sediment samples

元素	峰面积范围(信号积分值)	平均值	标准偏差
C	1184~1271	1215	28
N	354~448	389	27

方法检出限按式(1)计算:

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

式中: C_L ——方法的检出限;

k ——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, 碳的检测限为 $C_L(C)=0.0508\%$, 氮的检测限为 $C_L(N)=0.0146\%$ 。

2.6 方法的精密度

选择 1-4#海洋沉积物样品, 分别平行称取 12 份, 按照最佳的仪器条件测定碳氮的含量, 计算方法精密度(RSD)。由表 4 结果可见, 方法的精密度为碳 0.83%~3.06%, 氮 1.33%~3.49%。

2.7 回收率试验

回收率可以检验分析方法的准确性^[18]。在样品中加入文中 1.1 提到的一定质量的土壤标准物质(C 0.732%、N 0.064%), 按照质量 1:1 混合, 混合方法如下: 分别称取 1-5#已知含量沉积物样品 15 mg, 按照 1.3 实验方法去除无机碳, 再在每个样品中加入 15 mg 土壤标准物质, 充分混合后进行多份测定, 根据测定结果和理论值计算回收率, 结果表明碳氮的回收率分别在 97.7%~100.9% 和 97.2%~101.1%, 见表 5。

表 4 方法的精密度 ($n=12$)
Tab.4 Precision of the method

样品 编号	C(%)			N(%)		
	测定值范围	平均值	RSD(%)	测定值范围	平均值	RSD(%)
1	0.420~0.446	0.431	1.92	0.069~0.075	0.072	2.72
2	0.476~0.789	0.482	1.10	0.097~0.104	0.102	1.98
3	0.596~0.606	0.598	0.83	0.155~0.163	0.160	1.33
4	0.238~0.265	0.253	3.06	0.068~0.076	0.072	3.49

表 5 海洋沉积物样品总有机碳和总氮的回收率试验结果
Tab.5 Recovery of C and N in marine sediment samples

样品	$w(C)(\%)$		C 回收率(%)	$w(N)(\%)$		N 回收率(%)
	理论值	测定值		理论值	测定值	
1	1.163	1.143	98.3	0.138	0.134	97.2
2	1.213	1.202	99.1	0.166	0.168	101.1
3	1.33	1.342	100.9	0.218	0.216	98.9
4	0.985	0.962	97.7	0.137	0.136	99.4
5	1.542	1.519	98.5	0.201	0.202	100.3

3 结语

本文报道了元素分析仪测定海洋沉积物中总有机碳和总氮的条件优化实验结果, 重点筛选了样品前处理条件、最佳燃烧温度、加氧量和最佳进样量等, 即准确称取 20~30 mg 沉积物样品用 1 mol/L 盐酸除去无机碳后, 直接进样在燃烧管温度 960℃, 次

级燃烧管温度 830℃, 还原管温度 900℃, 氦气压力 0.12 MPa, 流量 600 mL/min, 氧气压力 0.20 MPa, 加氧量 22.5 mL 仪器条件下, 用标准曲线法峰面积获取 TOC 和 TN 浓度。选取 4 种海洋沉积物样品的总有机碳和总氮测定结果的相对标准偏差(RSD)为 0.83%~3.06%和 1.33%~3.49% ($n=12$)。该方法总有机碳和总氮的方法检出限分别为 0.0508%和 0.0146%。

沉积物样品总有机碳和总氮的回收率分别为 97.7%~100.9%和 97.2%~101.1%。

采用元素分析仪直接固体进样测定海洋沉积物中的总有机碳和总氮,方法稳定性好、操作简便、快速,测定一个样品中的总有机碳和总氮同时测定只需 8 分钟。该方法具有较好的精密度和准确度,可准确可靠地对海洋沉积物样品中的总有机碳和总氮含量进行测定。优化后的元素分析仪测定海洋沉积物中总有机碳和总氮方法可更好地在海洋环境调查和研究中应用,并对测定土壤、煤炭、软泥和其他地球化学环境样品中碳、氮也的具有借鉴价值。

参考文献:

- [1] 郝玉, 龙江平. 北极楚科奇海海底表层沉积物有机碳的生物地球化学特征[J]. 海洋科学进展, 2007, 25(1): 63-72.
- [2] 张远辉, 王伟强, 陈立奇. 海洋二氧化碳的研究进展[J]. 地球科学进展, 2000, 15(5): 559-564.
- [3] 严国安, 刘永定. 水生生态系统的碳循环及对大气 CO₂ 的汇[J]. 生态学报, 2001, 21(5): 827-833.
- [4] Galloway J N. The global nitrogen cycle: Changes and consequences[J]. Environmental Pollution (Supp.1), 1998, 102(1): 15-24.
- [5] 宋金明, 马红波, 吕晓霞, 等. 渤海沉积物氮的生物地球化学功能[J]. 海洋科学集刊, 2003, 45: 86-100.
- [6] 李学刚, 宋金明. 海洋沉积物中碳的来源、迁移和转化[J]. 海洋科学集刊, 2004, 46: 106-117.
- [7] Ruhlemann C, Frank M, Hale W, et al. Late quaternary productivity changes in the western equatorial Atlantic: Evidence from ²³⁰Th-normalized carbonate and organic carbon accumulation rates[J]. Marine Geology, 1996, 135: 127-152.
- [8] 高学鲁, 宋金明, 李学刚. 中国近海碳循环研究的主要进展及关键影响因素分析[J]. 海洋科学, 2008, 32(3): 83-90.
- [9] GB/T 17378. 5-1998. 海洋监测规范第 5 部分: 沉积物分析[S].
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 高岐, 范彩玲, 黄晓书. 微波加热快速测定土壤中有有机碳的研究[J]. 土壤通报, 1995, 26 (4): 190-191.
- [13] 于兆水, 胡外英, 张勤. 多目标地球化学调查土壤样品中氮和碳的快速测定[J]. 岩矿测试, 2007, 26(3): 235-237.
- [14] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[S]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 146.
- [15] 文启孝. 土壤有机质研究法[S]. 北京: 农业出版社, 1984: 19-47.
- [16] 江伟, 李心清, 蒋倩, 等. 凯氏蒸馏法和元素分析仪法测定沉积物中全氮含量的异同及其意义[J]. 地球化学, 2006, 35(3): 221-226.
- [17] 田强兵. 分析化学中检出限和测定下限的探讨[J]. 化学分析计量, 2007, 16(3): 72-73.
- [18] 冯秀文, 高俊琴. 用回收率检验分析方法的准确度[J]. 光谱学与光谱分析, 1995, 15(3): 87-90.

A rapid method for determining the total organic carbon and total nitrogen in marine sediments with an Elemental Analyzer

SUN Xuan, SONG Jin-ming, YU Ying, SUN Ling-ling

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

Received: Aug., 1, 2013

Key words: total organic carbon; total nitrogen; marine sediments; elemental analyzer

Abstract: A method for determining the total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) in marine sediment samples by simultaneously injecting solid sample into vario MACRO cube elemental analyzer was reported. The determination conditions were optimized by sample pretreatment, combustion temperature, the oxygen volume and sample weight et al. Twenty (20)-30mg accurately weighed sediment samples with 1mol/L hydrochloric acid to remove inorganic carbon were injected directly to the elemental analyzer. The concentrations of TOC and TN were calculated by standard curves with combustion tube temperature at 960°C, post combustion tube temperature at 830°C, reduction tube temperature at 900°C, helium pressure 0.12 MPa, flow 600 mL/min, oxygen pressure 0.20 MPa, and oxygen volume 22.5 mL. The detection limits of TOC and TN were 0.0508% and 0.0146%, and the recoveries were 97.7%~100.9% and 97.2%~101.1%, respectively. The RSDs of TOC and TN in four marine sediment samples ($n=12$) were 0.83%~3.06% and 1.33%~3.49%, respectively. The method was simple, fast, sensitive, precise, and accurate, and is suitable for analysis of TOC and TN in marine sediment samples.

(本文编辑: 康亦兼)