

# 海水中溶解有机碳的测定方法\*

杨鹤鸣 孙作庆 纪明侯

(中国科学院海洋研究所)

海水中溶解有机碳(DOC)的测定方法主要有过硫酸盐氧化法<sup>[6-8]</sup>;紫外光氧化法<sup>[1,2]</sup>和高温氧化法<sup>[4,5]</sup>。近年来,随着仪器分析的进步,国外已出现能自动连续测定DOC的商售设备<sup>[3]</sup>。

Menzel等发展的过硫酸钾氧化法,由于设备简单,容易实施,至今仍为很多人采用。但该法的缺点是测定结果的变动性较大<sup>[6]</sup>,另外我们还认为该法中某些环节难以适应大量样品的测定。为克服这些缺点,我们作了适当的改进,得到了较满意的结果。

## 一、实验设备与方法

### 1. 主要设备和试剂

(1) 红外线CO<sub>2</sub>分析仪:北京分析仪器厂产(QGD-07型),配10mV记录仪(XWC-100A)。

(2) 流量控制器:KL-01型。

(3) 转子流量计:量程0—1000ml气体/min。

(4) 过滤装置:由100ml医用注射器、1英寸滤膜支持器和玻璃纤维膜<sup>1)</sup>(Whatman GF/C)组成。

(5) 10ml玻璃安瓿瓶:使用前于550°C处理4小时以上。

(6) 高纯氮。

(7) 过硫酸钾溶液:将过硫酸钾(A.R.)重结晶一次,使用前用新蒸馏的无碳水配成4%溶液。

(8) 无碳水:在全玻璃的回流蒸馏装置中加入2000ml蒸馏水、4ml浓H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和20g过硫酸钾,回流4小时后开始蒸馏,至少二次弃去最初蒸出的200ml液体,然后将馏出物接受在用N<sub>2</sub>吹洗过的玻璃容器中。蒸馏装置通过

活性碳-碱石棉U形管与大气相通。无碳水用以配制过硫酸钾溶液和标准溶液。

(9) KI溶液:在200ml洗气瓶中加入135ml蒸馏水,徐徐加入15ml浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,冷却后加入60g KI,通N<sub>2</sub>使其溶解,同时赶走溶解的CO<sub>2</sub>。

用于净化处理的还有粒状活性碳、金属梯、无水高氯酸镁、碱石棉和分子筛(5A)等。

### 2. 样品制备

(1) 过滤:将50ml海水用前述过滤装置过滤到磨口玻璃锥形瓶中,加入H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>使pH为2—3,若样品不能立即使用,可放冰箱中暂时保存。

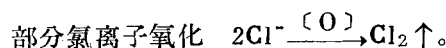
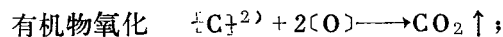
(2) 脱无机碳:通N<sub>2</sub>8分钟,以赶走样品酸化时生成的CO<sub>2</sub>,见图1。

(3) 封管:用医用注射器分别吸取

4ml海水和2ml4%过硫酸钾溶液,注入10ml安瓿瓶中,将安瓿瓶与装有碱石棉的三通管相连,向瓶中通N<sub>2</sub>吹扫半分钟,立即用喷灯将安瓿瓶融封。

(4) 氧化:当一批安瓿瓶被封好后,放入水浴中沸腾加热两小时,此时完成如下反应:

过硫酸钾分解



\* 使用前于400°C处理,时间不得小于4小时。

1) 中国科学院海洋研究所调查研究报告第889号。

2) 以[C]表示有机物中的碳。

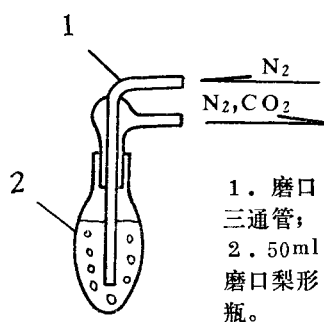


图1 脱无机碳示意

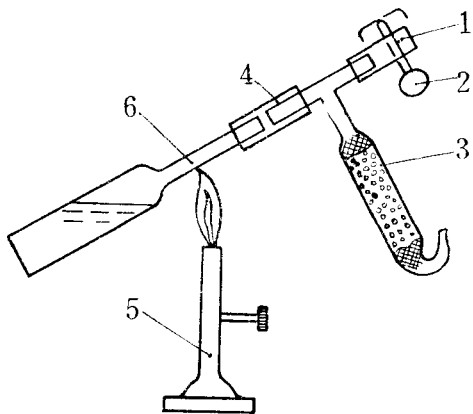


图2 封管示意

1. 硅橡胶管；2. 弹簧夹；3. 碱石棉三通管；4. 硅橡胶连接管；5. 喷灯；6. 安瓿瓶。

### 3. 样品测定

按图3所示，来自钢瓶的 $N_2$ 经氧气表(2)减压后进入流量控制器(3)，流量自动调整在500ml/min。分析前分析仪(14)至少要预热两小时，待仪器稳定后，分别用 $N_2$ 和 $CO_2$ 标准气进行零点和满量程调节，调整完毕即可分析。此时通 $N_2$ 使分析仪回到零点。将装有样品的安瓿瓶顶端用尖嘴钳夹破，立即将不锈钢导管(7)插入安瓿瓶的底部(10)，通入 $N_2$ 将生成的 $CO_2$ 和 $Cl_2$ 带出，经密封装置(8)进入洗气瓶(11)，在此带出的 $Cl_2$ 将KI氧化成 $I_2$ ： $2KI + Cl_2 \rightarrow 2KCl + I_2$ 。挥发出

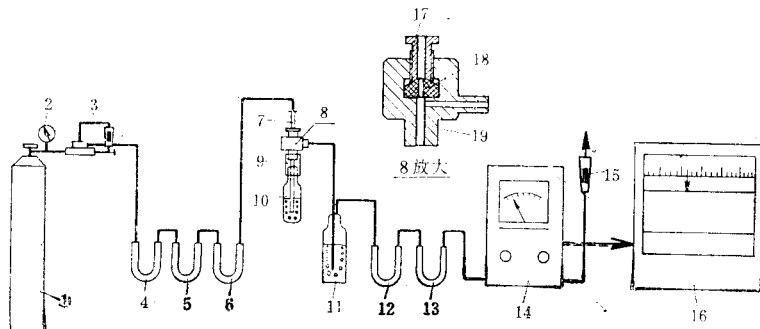


图3 测定海水中DOC的设备流程

1.  $N_2$  钢瓶；2. 氧气表；3. 流量控制器；4. 活性炭吸收管；5. 分子筛(5A)干燥管；6. 碱石棉吸收管；7. 不锈钢导管( $\phi 2 \times 0.5$ )；8. 滑动密封装置；9. 透明弹性胶管；10. 安瓿瓶；11. KI洗瓶；12. 金属镉吸收管；13. 高氯酸镁干燥管；14. 红外气体分析仪；15. 转子流量计；16. 记录仪；17. 拧紧螺杆；18. 锥形弹性密封垫；19. 密封体。

的 $I_2$ 在吸收管(12)中被金属镉吸收。被测 $CO_2$ 在干燥管(13)中充分干燥后进入分析仪(14)，在此产生的与载气中 $CO_2$ 浓度有关的电信号经放大后输至记录仪(16)。为防止系统漏气，安装了转子流量计(15)，它与流量控制器(3)指示的流量必须一致，否则应查找漏气原因。待仪器指针回到零点时可换上新安瓿瓶，按上述步骤重新测定，这样每小时至少可测20个样品。KI吸收液， $Mg(ClO_4)_2$ 需每天更换一次。

## 二、实验结果与讨论

### 1. DOC含量的计算

用无碳水分别配制0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0mg C/L 邻苯二甲酸氢钾标准溶液，分别加入3%的于500°C处理4小时的NaCl，按上述方法氧化和测定，记下不同浓度的峰高，在

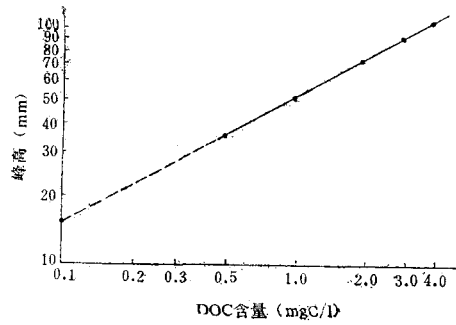


图4 DOC含量标准曲线

双对数坐标纸上，以峰高对浓度作图得标准曲线，见图4。由图4得知，在0.5—4mgC/L的范围内，峰高和标准溶液的浓度具有线性关系。利用标准曲线由样品的峰高可求出DOC的含量。

### 2. 回收率、重复性和最低检测限

取4ml不同浓度的邻苯二甲酸氢钾的海水溶液按上述步骤氧化和测定，表1列出了其理论含碳量和实测值，由此计

表1 不同浓度下邻苯二甲酸氢钾的回收率

标准物浓度 (mgC/L)	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	平均
理论含碳量 ( $10^{-3}$ mgC)	2.00	4.00	8.00	12.00	16.00	
实测含碳量 ( $10^{-3}$ mgC)	1.94	4.20	7.74	10.80	15.80	
回收率(%)	97.0	105.0	96.7	90.1	98.7	97.5

表2 海水样品测定的重复性

瓶号	1	2	3	4	5	6	平均	相对标准偏差 (%)
峰高 (mm)	29.0	28.5	28.5	30.5	29.0	28.5	29.0	
DOC含量 (mgC/L)	0.70	0.69	0.69	0.72	0.70	0.69	0.70	1.67

表3 空白和测定下限

瓶号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均	2S. D.
峰高 (mm)	5.0	5.0	6.0	5.5	6.5	5.0	6.0	5.0	8.0	5.8	2.00
空白 (mg C/L)	0.083	0.083	0.099	0.092	0.108	0.083	0.099	0.083	0.133	0.095	0.034

算出在 0.5—4.0mgC/L 浓度范围内平均回收率为 97.5%。

取 2ml 同一海水样品分别注入 6 个安瓿瓶中, 按上述步骤氧化和测定, 结果见表 2。由表 2 得知, 用本法测定海水 DOC 时相对标准偏差可为 1.67%, 一般都可达到  $< 5\%$ 。

为作空白试验, 取 2ml 4% 过硫酸钾溶液, 按上述步骤氧化和测定, 测定结果见表 3。本方法测定下限取决于空白值的大小, 由表 3 可知 9 次重复测定的平均空白值为 0.095mgC/L。如果取空白值的标准偏差的 2 倍作为测定下限, 则其值应为 0.034mgC/L, 因此本方法的空白可作到  $< 0.1$ mgC/L, 最低检测限  $< 0.05$ mgC/L。

### 3. 挥发性有机碳的损失

水样在通  $N_2$  脱无机碳的过程中, 部分挥发性有机物会随  $N_2$  一起被带走。但据报道, 因此而损失的部分在多数海区仅占 DOC 的一小部分 ( $< 5\%$ )。本法分两次吹  $N_2$  即加  $H_3PO_4$  后吹  $N_2$  8 分钟, 然后加氧化剂再吹 0.5 分钟。这样避免在有氧化剂存在下长时间通  $N_2$  可能造成有机物损失。

## 三、结 语

本方法设备简单, 容易建立, 经过二年实践证明适于大量海水样品的 DOC 测定, 只要在样品收集、贮存、处理和制备各步骤中严格地防止外界污染, 就能得到满意的测定结果。

## 主要参考文献

- [1] Collins, K. J. and P. J. LeB. Williams, 1977. *Mar. Chem.* 5:123—141.
- [2] Ehrhardt, M., 1969. *Deep-Sea Res.* 16:393—397.
- [3] ENVIROTECH DOHRMANN, 1980. *Anal. Chem.* 5(12):1231A.
- [4] Gordon, D. C. Jr., and W. H. Jr. Sutcliffe, 1973. *Mar. Chem.* 1:231—244.
- [5] Mackinnon, M. O., 1978. *Mar. Chem.* 7:17—37.
- [6] Menzel, A. D. and R. F. Vaccaro, 1964. *Limnol. Oceanogr.* 9:138—142.
- [7] Sharp, J. H., 1973. *Mar. Chem.* 1:211—229.
- [8] Strickland, J. D. H. and T. R. Parsons, 1972. *Bull. Fish. Res. Board Can.* 167:153—158.

## DETERMINATION OF DISSOLVED ORGANIC CARBON IN SEAWATER

Yang Heming, Sun Zuoqing and Ji Minghou

*(Institute of Oceanology, Academia Sinica)*

### Abstract

This article presents an improved method for the determination of dissolved organic carbon (DOC) in seawater with an infrared CO<sub>2</sub> gas analyzer as proposed by Menzel and Vaccaro<sup>[6]</sup>. Within the concentration range of DOC from 0.5 to 4 mgC/L, the relative standard deviation, the recovery, blank and the lowest limit of the determination are <5%, >97%, 0.1 mgC/L and 0.05 mgC/L, respectively. At least 20 samples can be analyzed in an hour with this method.