

高温燃烧法测定海水中的溶解有机碳*

王江涛 赵卫红[†] 谭丽菊

(青岛海洋大学化学化工学院 青岛 266003)

[†](中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 1997年5月在莱州湾、1997年7月在东海、1997年11月在胶州湾采集了海水样品,用高温燃烧法测定了这些水样中的溶解有机碳(DOC)浓度,讨论了系统空白和标准曲线的选择对高温燃烧法测定结果的影响,并与紫外/过硫酸钾法的测定结果进行了比较。在准确测定和校正系统空白的条件下,用高温燃烧法对东海、莱州湾和胶州湾水样DOC的测定结果与紫外/过硫酸钾法基本相同。

关键词 溶解有机碳 测定 高温燃烧法 紫外/过硫酸钾法

学科分类号 P734

海水中溶解有机碳(DOC)的测定,是海洋化学研究中的一个困难问题,关于海水中DOC测定的氧化效率和空白问题,至今仍存在争论。目前有许多研究比较了高温催化氧化法与湿化学氧化法对DOC的测定结果(Ogawa *et al.*, 1992; Sharp *et al.*, 1995; Peltzer *et al.*, 1996),但另一种湿氧化法——紫外/过硫酸钾法与高温催化氧化法对DOC测定结果的比较,则研究相对较少。由于高温催化氧化法中催化剂的作用目前还不很清楚,因此应将其称为高温燃烧法(Sharp *et al.*, 1995)。本研究用高温燃烧法测定了海水中的溶解有机碳,讨论了影响高温燃烧法测定结果的一些因素,并将测定结果与紫外/过硫酸钾法进行了比较。

1 取样和分析方法

1.1 取样和保存

DOC测定所用的水样分别取自莱州湾、东海和胶州湾,用Niskin采水器采集。东海水样采集后,未过滤,直接加入HgCl₂,密封于60ml贮样瓶中,在4℃下保存。渤海和胶州湾水样采集后,用450℃下预灼烧过的GF/F玻璃纤维滤膜在全玻璃过滤器中过滤,最初滤出部分约1000ml被弃掉,将其后的滤液移入60ml玻璃瓶中,加入HgCl₂溶液,在4℃下密闭保存。玻璃贮样瓶在出海前先用高纯蒸馏水淋洗,并在450℃下烘6h,以除去玻璃瓶中可能存在的有机污染物。

1.2 测定方法

高温燃烧法(HTC)所用的仪器为岛津TOC 5000A总有机碳分析仪。水样在酸化和

* 国家自然科学基金资助项目,49606074号。王江涛,男,出生于1967年6月,副教授, Fax: 0086-0532-2032799

收稿日期: 1998-04-05, 收修改稿日期: 1999-03-18

除去无机碳后,由玻璃注射器将水样注射入一个垂直放置的燃烧管中。燃烧管由石英做成,用催化剂填充,工作温度固定在 680°C 。催化剂由岛津公司提供,是 0.5% 的 $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。本实验中,水样的进样量固定为 $100\mu\text{l}$ 。大体积的进样可以得到更高的精度,但大量的盐分会很快堵塞氧化管并降低催化效率。氧化产物二氧化碳由非色散红外气体分析仪测定,测定信号为峰面积,有机碳浓度根据四点标准曲线自动计算。每个水样至少测定 3 次,相对偏差小于 2%,在空白被准确确定的条件下,这种方法的精度为 0.005mg/L 。

紫外/过硫酸钾法见文献(Wang *et al*, 1997),方法精度为 2%。紫外/过硫酸钾法与湿化学氧化法相比,有下面 3 个优点:(1)易于实现连续自动测定;(2)湿化学氧化法在进行氧化时,海水中一些易挥发有机物可能逃逸到安瓿瓶的顶空气体中,不能与氧化剂接触,从而影响氧化效率;(3)湿化学氧化法同高温催化氧化法一样,存在空白校正问题,而紫外/过硫酸钾法的空白校正则相对简单。

2 结果和讨论

2.1 空白测定

在海水中溶解有机碳测定分析中,空白的确定对最后的测定结果有着极为重要的影响。在紫外/过硫酸钾法中,空白包括高纯水空白、试剂空白和硅胶管可能析出的污染物。对于紫外/过硫酸钾法这种自动连续测定系统,基线包含了所有空白的总和。在正常条件下,基线是稳定的,亦即空白是稳定的。当进行水样测定时,高纯水的空白没有了。因为峰高的参考标准是冲洗阶段的基线,因此高纯水的空白必须加入到水样的测定值中。高纯水的空白可用载气(高纯氮气)代替高纯水进行测定。

在高温燃烧法中,向燃烧管中直接注射高纯水得到的空白包括两部分,即仪器空白和高纯水中含有的碳量。如果将这种测定得到的总空白从海水样品测定值中减掉,得到的 DOC 结果要比实际值低,其降低值等于高纯水的空白。因为高纯水的空白目前还不能直接测定,因此必须先确定仪器空白。仪器空白可通过两种方法进行测定。传统的方法是通过注射不同体积的高纯水来测定仪器空白,将 20— $100\mu\text{l}$ 不同体积的高纯水或海水分别注射入燃烧管,结果如图 1 所示。将测定结果外推到进样体积为零,即可得到仪器空白。由图 1 可见,根据这种方法确定的空白较低,峰面积约为 50(相当于有机碳浓度为 0.01mg/L),峰面积和进样体积之间呈线性关系,且对于高纯水和海水来说,其截距基本相同。

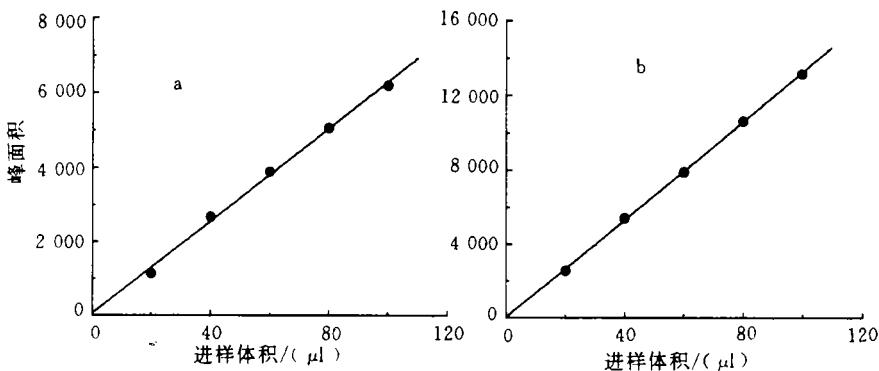


图1 峰面积(无量纲)与进样体积间的关系(a. 高纯水; b. 海水)

Fig.1 Relationship between peak area (nondimension) and sample volume for: (a) ultrapure water; and (b) seawater

高温燃烧法中,在进样过程中,水样由室温进入 680℃ 的燃烧管中,会迅速蒸发膨胀,气体的这种膨胀可能会带来空白。有报道认为,进样体积越大,水汽膨胀就越剧烈,仪器空白也就越高,因此从峰面积与进样体积之间的关系进行外推而得到的仪器空白值可能偏低(Sharp *et al*, 1995)。早期的高温燃烧法多采用这种方法确定仪器空白,因用此方法测定的仪器空白很低,因此 1993 年以前用高温燃烧法报告的 DOC 数据几乎都未对空白进行校正,这可能是导致当时许多研究者报告的 DOC 测定数据较高的主要原因。

岛津 TOC 5000A 总有机碳分析仪提供了另外一种测量仪器空白的方法,这种方法是 将已经高温燃烧过的高纯水收集到一个玻璃收集器中,然后再自动进行内循环,测定这种水的信号值。由于收集在玻璃收集器中的水已经经过了高温催化氧化,可以认为其含碳量为零,且这一操作过程是在密封下进行的,避免了外来的可能污染。因此根据这种方法测定的空白即为仪器空白。对于新的 Pt/ Al₂O₃ 催化剂,仪器空白很高,峰面积可达 6 500 (相当有机碳浓度为 1mg/ L)。随着用高纯水不断注射清洗氧化管,仪器空白值逐渐降低,并最终稳定在峰面积 2 350 左右(相当于有机碳浓度为 0.36mg/ L)。在以后的使用中,仪器空白没有继续降低的趋势。本实验采用该方法来测定仪器空白。在实验过程中作者发现要一直保持空白的稳定是很困难的,每次实验前必须对催化剂进行处理。为保证测定结果的准确,在实验中以深海陈化海水为基准,因其所含 DOC 性质稳定。每次实验均要测定几次基准,以检验仪器在每次实验中及各次实验间的一致性和可靠性。

2.2 标准曲线

岛津 TOC 5000A 总有机碳分析仪采用 4 点标准,如图 2 所示。由于目前还不可能得

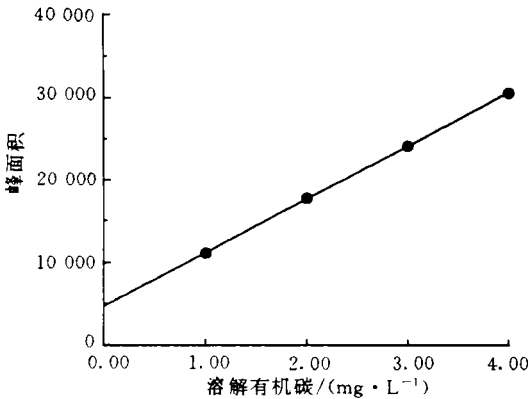


图2 溶解有机碳测定的标准曲线

Fig.2 Calibration curve of DOC determination

到零碳水,因此配制标准的高纯水中含有空白。将高纯水直接注射入燃烧管中得到的空白与标准曲线的截距相等,这一空白包括仪器空白和高纯水中含有的碳量。对于标准和待测水样来说,仪器空白均存在,因此在标准曲线中应包括仪器空白,但不能含有高纯水空白。若用图 2 的标准曲线计算待测水样的 DOC 浓度,所得浓度将比实际值偏低,偏低值相当于高纯水的空白。将标准曲线下移使其通过原点,以此来计算 DOC 的浓度,计算结果将比实际值偏高,偏高值相当于仪器空白。因此无论用哪种标

准曲线进行计算,都需对计算结果进行校正。由于高纯水的空白无法知道,作者采用通过原点的标准来计算 DOC 的浓度,计算结果再减去仪器空白值,即可得到真正的海水 DOC 浓度。这里再次体现出准确测定仪器空白的重要性。

2.3 高温燃烧法和紫外 / 过硫酸钾法的比较

用高温燃烧法和紫外 / 过硫酸钾法对东海两个站位 M1 (125° 00' E, 24° 18' N) 和 M2 (124° 12' E, 25° 00' N) 的 DOC 垂直分布进行了测定,结果如图 3 所示。这两个站位的

DOC 浓度均为表层高，底层低，在 50m 层出现极大值。用两种方法测定的 DOC 垂直分布基本相同，但 M2 站位两种方法测定浓度间的相符程度较 M1 站位要差。为了进一步对这

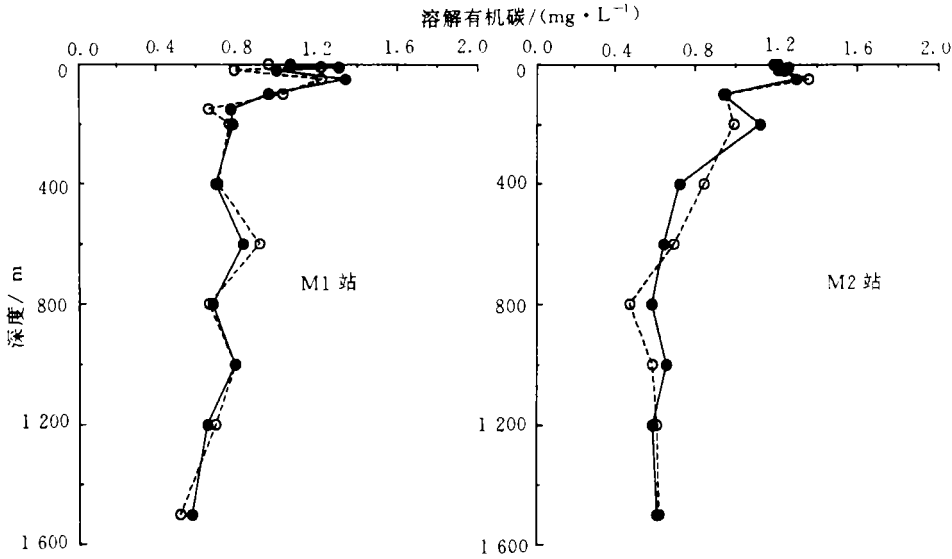


图3 用高温燃烧法和紫外/过硫酸钾法测得的东海两个站位的DOC垂直剖面图

Fig.3 Vertical profiles of DOC in two stations in the East China Sea by the UV/persulphate and HTC methods

实线为高温燃烧法；虚线为紫外/过硫酸钾法

表1 用高温燃烧法和紫外/过硫酸钾法测定的DOC浓度

Tab.1 DOC concentrations determined by HTC and UV/persulphate methods

站位	水深 (m)	DOC (mg · L ⁻¹)		站位	水深 (m)	DOC (mg · L ⁻¹)	
		HTC法	UV法			HTC法	UV法
东海M1站	0	1.07	0.96	东海M2站	0	1.19	1.21
	10	1.31	1.22		10	1.26	1.21
	20	1.00	0.79		20	1.24	1.21
	50	1.34	1.22		50	1.30	1.36
	100	0.96	1.03		100	0.94	0.95
	150	0.77	0.66		200	1.12	0.99
	200	0.78	0.76		400	0.72	0.84
	400	0.69	0.70		600	0.69	0.69
	600	0.83	0.91		800	0.58	0.47
	800	0.68	0.66		1000	0.65	0.58
	1000	0.79	0.79		1200	0.58	0.60
1200	0.65	0.69	1500	0.60	0.61		
1500	0.57	0.51					
莱州湾E1站	0	8.02	8.03	胶州湾3站	0	1.38	1.45
	0.4	6.60	6.53	5	1.39	1.36	
莱州湾E7站	0	5.24	5.14	胶州湾7站	0	1.35	1.36
	0.4	7.26	7.34	胶州湾9站	0	1.31	1.17
			5	1.66	1.73		

两种方法测定结果进行比较,作者又分别用这两种方法对渤海和胶州湾的部分水样进行了测定,连同东海两个站位的测定结果,一起列于表1。在总共测定的34个水样中,两者

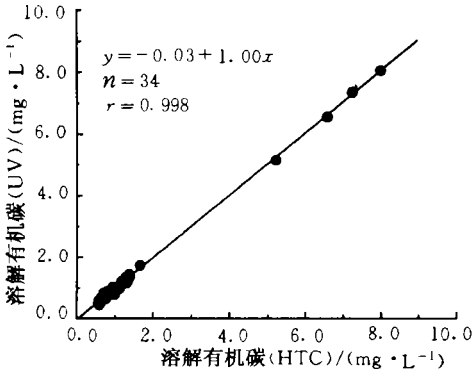


图4 紫外/过硫酸钾法(UV)与高温燃烧法(HTC)测得的DOC浓度间的关系

Fig. 4 Scatter-plot of DOC concentrations measured by the UV / persulphate method vs. HTC methods

间最大偏差为0.21mg/L,绝大部分偏差小于0.10mg/L,这两种方法测得的DOC浓度基本是相同的。

以紫外/过硫酸钾法测得的DOC浓度对高温燃烧法测得的DOC浓度作图,可以判断这两种方法间是否存在系统误差以及误差的来源。在这种关系图中,若回归线的截矩不等于零,说明这两种方法间的差别是由于空白问题造成的,若回归线的斜率不等于1,则说明这两种方法间的差别是由于氧化效率不同造成的。在图4中,回归线的斜率 b 为1,截矩 a 为-0.03。

用化学计量学的方法对图4中的回归线进行分析

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} = 0.18 \quad (1)$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = 0.04 \quad (2)$$

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} = 0.07 \quad (3)$$

其中 x_i 和 y_i 为测定值, \bar{x} 为 x_i 的平均值, \hat{y}_i 是回归方程的计算值, n 为测定水样数。 S_a 和 S_b 可用于计算斜率和截矩的置信限,斜率为 $b \pm tS_b$,截矩为 $a \pm tS_a$,其中 t 为自由度,是 $n-2$ 时的某置信度(显著性水平)下的 t 值。当置信度为95%时,查 t 检验表得自由度为32($n-2$)时的 t 值为2.03,则截矩和斜率的置信限分别为: $a = -0.03 \pm 0.08$; $b = 1.00 \pm 0.14$ 。由此可见,斜率 b 和截矩 a 与“理想值”1及0并无显著性差别,因此这两种方法之间没有存在系统误差。

3 结语

氧化效率和空白校正是决定海水中溶解有机碳测定结果的关键因素。在高温燃烧法中,仪器空白的测定方法有两种:其一,向燃烧管中注射不同体积的高纯水,将测定结果外推到进样体积为零,得到仪器空白,这种方法可能低估了仪器空白;其二,TOC 5000A总有有机碳分析仪采用内循环法来测定仪器空白,本文采用了这种测定仪器空白的方法。在高

温燃烧法中,若不对催化剂进行处理,系统空白很高。在仔细确定仪器空白的条件下,用高温燃烧法和紫外/过硫酸钾法对东海、莱州湾和胶州湾的 34 个水样进行了测定,这两种方法测定结果间最大偏差为 0.21mg/L,绝大部分水样测定偏差小于 0.10mg/L。统计计算结果表明,这两种方法之间没有存在系统误差。

参 考 文 献

- Ogawa H, Ogura N, 1992. Comparison of two methods for measuring dissolved organic carbon in seawater. *Nature*, 356: 696—698
- Peltzer E T, Ery B, Dowering P H *et al*, 1996. A comparison of method for the measurement of dissolved organic carbon in natural waters. *Mar Chem*, 54: 85—96
- Sharp J H, Benner R, Bennett L *et al*, 1995. Analyses of dissolved organic carbon in sea water: the JGOFS EqPac methods comparison. *Mar Chem*, 48: 91—108
- Wang Jiangtao, Zhang Zhengbin, Liu Liangsheng, 1997. Determination of dissolved organic carbon in sea water using UV / persulphate method and HTO method. *Chin J Oceanol Limnol*, 15: 25—31

HTC METHOD FOR DISSOLVED ORGANIC CARBON ANALYSIS IN SEAWATER

WANG Jiang-tao, ZHAO Wei-hong[†], TAN Li-ju

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of Qingdao, Qingdao, 266003)

[†](Institute of Oceanology, The Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071)

Abstract Seawater samples were collected from the East China Sea (in July, 1997), Laizhou Bay (in May, 1997) and Jiaozhou Bay (in November, 1997) and dissolved organic carbon (DOC) were determined by the high-temperature combustion method (HTC). The influence of estimation of system blank and choice of calibration curve on determined DOC values by HTC was discussed. The derived DOC values were compared with the values obtained by the UV / persulphate method. The instrument blank of HTC could be determined by two methods. One is by injecting ultra-pure water of different volumes into a combustion tube. The instrument blank was obtained by extrapolating injecting volumes to zero. This method might underestimate the instrument blank. The TOC 5000A Analyzer can use another method, internal cycling method, to determine instrument blank. This method was used in this study. The system blank was very high in HTC method if the catalyst was not pretreated. 34 samples in the East China Sea, Laizhou Bay and Jiaozhou Bay were determined by the HTC method and the UV / persulphate method after the instrument blank was carefully determined. The highest deviation between the two methods was 0.21mg / L. For most samples the difference of determined values between the two methods was less than 0.10mg / L. Statistical calculation shows that there was no system error between the two methods. It was concluded that the DOC values determined by the HTC and UV / persulphate methods were almost the same after the blank was well estimated and a correction was made.

Key words DOC Determination HTC method UV / persulphate method

Subject classification number P734