

海洋沉积物中有机碳、无机碳连续测定法

——过硫酸钾-非水溶液滴定法*

李亮歌 许金树

(福建海洋研究所)

1961年, Wilsion 提出以过硫酸盐氧化法测定有机碳, 引起了人们的关注。首先 Menzel 等经过改进用于测定海水中溶解的和颗粒有机碳。后来 Mills 等^[2]和 Froelich 等^[3]又应用于海洋沉积物中有机碳的测定。但都需要分离碳酸盐。操作繁琐, 费时较长。

我们设计了一种新的双球反应器, 并以 Ag_2SO_4 为催化剂, 结合非水溶液滴定法^[1]测定沉积物样品所产生的二氧化碳。

本法操作简便, 同时可用一个样品连续分别测定有机碳和无机碳含量, 不需要分离除去碳酸盐, 大大缩短了分析时间。尤其对高碳酸盐沉积物样品的测定, 更为适宜。

一、实验部分

(一) 试剂、仪器及装置

1. 所使用的试剂均为分析纯或优级纯。
2. 非水溶液的配制 将 60ml 乙醇胺、0.30克酚酞、0.60克百里香酚酞和一定量的氢

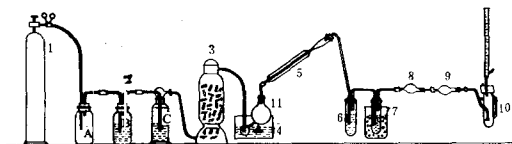


图1 仪器装置

(1) 氮气瓶; (2) 洗气瓶; A. 安全瓶; B. 氢氧化钠溶液; C. 蒸馏水; (3) 干燥塔; 5A 分子筛; (4) 恒温油浴装置; (5) 冷凝管; (6) 40% FeCl_2 酸性溶液; (7) 冷却管; (8) 固体高氯酸镁; (9) 活性颗粒 MnO_2 ; (10) 定碳吸收器; (11) 双球反应器。

氧化钾加入 2000ml 无水乙醇中。

3. 仪器及装置 25ml 碱式自动滴定管; 定碳吸收器; 恒温油浴装置; 洗气瓶及除干扰系统装置 (如图 1)。

(二) 原理

先加入一定量的磷酸与之作用, 加热通氮气赶出碳酸盐所产生的 CO_2 , 同时用非水溶液滴定, 等定量完成后, 得出无机碳含量。然后加入一定量氧化剂 (K_2SO_4) 和催化剂 (Ag_2SO_4), 控制一定温度使样品中有机碳氧化成 CO_2 , 用氮气为载气带出 CO_2 , 用乙醇-乙醇胺碱性溶液吸收并滴定。测得有机碳含量。

(三) 操作步骤

1. 按图 1 安装好仪器, 需严密不漏气。油浴升温至所需温度 ($120-130^\circ\text{C}$), 通氮气驱赶系统内的 CO_2 , 调好定碳吸收杯内非水溶液为终点色——浅紫蓝色。以后每次滴定终点的颜色均以此为准。

2. 准确称取 0.1—0.5 克样品 (按样品实际含碳量而定), 倒入洗净、干燥的反应器下球。然后往反应器的上球加入 20ml 3M H_3PO_4 , 塞好带导管的橡皮塞, 使酸流入下球, 通氮气, 流速控制在 $100-200\text{ml/min}$ 为宜; 把反应器放入油浴锅内加热, 随着 CO_2 的生成, 不断滴加非水溶液, 直至终点。约需 5 分钟即可定量完成。记下读数, 计算无机碳含量。

* 福建海洋研究所调查研究报告第 8501 号

3. 取下反应器, 往上球加入 2 克 $K_2S_2O_8$ (可增减) 及 0.1 克 Ag_2SO_4 , 然后再放入油浴锅内加热, 淹没下球即可, 通氮气 10 分钟, 流速为 100—200 ml/min, 滴定至终点, 记下非水溶液毫升数, 计算有机碳含量。

二、结果与讨论

(一) 反应温度

在不同温度下反应, 测定结果见图 2。

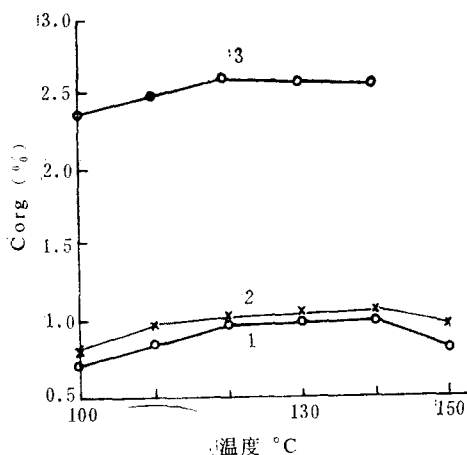


图 2 反应温度与有机碳氧化分解关系

注: 曲线 1, 2, 3 代表不同样品的燃烧曲线。

从图 2 可看出, 不同样品结构不同, 故氧化分解曲线不同。但温度不宜过高, 高温 $K_2S_2O_8$ 的分解速率加快。经多次试验, 选择 120—130°C 较为合适。120°C 以下有机碳可能氧化不完全。

(二) 反应酸度

选用何种酸以及控制酸的浓度是很重要的。由于硝酸、硫酸都有氧化性, 在测定无机碳时, 会使易氧化的有机碳氧化, 使得结果不准确。盐酸会干扰 $K_2S_2O_8$ 氧化有机质的作用。因此硝酸、硫酸和盐酸均不适用于该反应。只好采用无氧化性较为稳定的磷酸^[1]。过硫酸钾在酸性介质中不稳定, 尤其在高酸度介质中分解快。但酸度过低, 氧化能力减弱, 有机碳不易氧化完全。控制在 1—5 M 为宜。当酸度大于 5 M 时结果偏低。见表 1。

(三) 反应时间

样品在 125°C 3 M H_3PO_4 等条件下进行反

表 1 H_3PO_4 浓度对测定值的影响

样 品	5201					
浓度 (M)	0.1	0.5	1	3	5	6
总碳值 (%)	0.90	0.91	0.99	1.02	0.99	0.75

注: 反应温度为 125°C, 20 ml H_3PO_4 , 2 g $K_2S_2O_8$, 通 N_2 气 10 分钟。

应, 经反复试验得出: 无机碳测定只需五分钟便可定量完成; 有机碳需要 10 分钟。

(四) 氧化剂用量

Goulden 等研究无催化剂存在下过硫酸钾氧化有机碳的动力学时指出: 增加过硫酸钾用量比提高反应温度更有利于有机碳氧化。因此, 测定时可适当增加过硫酸钾用量。从现有样品测定中得出过硫酸钾加入量以二克为宜, 与文献^[1]一致。由于大部分样品含有锰, 在 Ag^+ 存在下, 低价锰氧化成 MnO_4^- (紫红色)。若过硫酸钾量不足, MnO_4^- 会重新还原成低价锰, 紫红色消失。

(五) 无机碳、有机碳连续测定

为了测有机碳, 把反应器放在 120—130°C 油浴中进行反应。对实际沉积物样品进行了分析, 结果见表 2。

表 2 无机碳、有机碳连续测定结果

样 品	无机碳 (%)		有机碳 (%)		总碳 (%) ¹⁾	
F ₀₁	0.22	0.21	0.78	0.76	0.98	0.99
F ₁₀	2.31	2.29	0.28	0.29	2.59	2.61
F ₁₆	0.53	0.52	0.44	0.43	1.01	1.03
W ₄	2.08	2.10	0.30	0.28	2.40	2.38

1) 样品一次加入酸和氧化剂 ($K_2S_2O_8$)。

可以看出, 测得结果中总含碳量与分别测定无机碳、有机碳之和是一致的。

(六) 精密度和回收率

对几种沉积物样品进行无机碳、有机碳及总碳含量测定、分析结果, 标准偏差 不大于 ±0.02%。见表 3。

表 3 无机碳、有机碳及总碳量测定

样 品		测 定 值 (%)	平均值 (%)	标准偏差 (%)
J ₃₋₄	总 碳 含 量	0.60 0.59 0.57 0.61 0.61 0.57	0.59	±0.02 (n=12)
		0.57 0.57 0.60 0.58 0.59 0.61		
J ₈₋₃	总 碳 含 量	1.03 1.00 1.04 1.03 1.00 1.02	1.01	±0.02 (n=12)
		1.01 0.98 1.03 1.01 1.00 0.98		
D ₄	无机碳含量	2.11 2.13 2.12 2.10 2.10 2.09	2.10	±0.02 (n=10)
		2.09 2.07 2.10 2.11		
D ₄	有机碳含量	0.42 0.39 0.43 0.40 0.42 0.44	0.41	±0.02 (n=10)
		0.41 0.43 0.39 0.38		

以沉积物样品在1000°C通氧气燃烧, 除去碳的十样为基底, 分别加入一定量的基准苯二甲酸氢钾、乙酰苯胺、蔗糖, 一起研磨过筛混匀配制成有机碳的已知样品, 然后进行分析, 测得回收率分别为100%, 99.3%和102%。

无机碳的已知样品为基准 CaCO_3 , 测得回收率为101%。

参 考 文 献

- [1] 许金树, 李亮歌, 1984. 海洋沉积物中有机碳的测定 (高温燃烧-非水滴定法). 海洋通报 3 (4): 34—37.
- [2] Mills, G. L. and J. G. Qunn., 1979. *Chem. Geol.* 25: 155—162.
- [3] Froelich, P. N., 1980. *Limnol. Oceanogr.* 25 (3): 564—572.

SEQUENTIAL DETERMINATION OF ORGANIC C AND INORGANIC C IN MARINE SEDIMENTS BY PERSULFATE-NONAQUEOUS TITRATIONS

Li Liangge and Xu Jinshu

(Fujian Institute of Oceanology)

Abstract

This paper presents the titrimetry of persulfate-nonaqueous solution with sequential determination of the organic and the inorganic C contents in marine sediments. In a particularly designed paired-ball reactor, the inorganic and organic C contents of a sample was determined separately, yet simultaneously. The carbonates need not be separated beforehand. The Ag_2SO_4 was used as a catalyst and the time of oxidization was shortened considerably.

The optimal conditions have been found. That is, the carbonates of samples are reactivated initially with 3M H_3PO_4 , the inorganic C content is obtained, and then the $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (oxidizer) and Ag_2SO_4 added to the reactor. The reactionary temperature is controlled within 120—130°C and the organic C content is determined.

This method, which is more accurate, simple and rapid, has been successfully applied to the analysis of samples of Oceanic sediments with excellent precision of less than ±0.02%.