

## 土壤/沉积物样品中有机碳含量的快速测定\*

梁重山<sup>1</sup> 党志<sup>2</sup> 刘丛强<sup>1</sup>

(1 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

(2 华南理工大学应用化学系, 广州 510641)

**摘要** 采用微波密闭消解样品的方法来测定土壤/沉积物中有机碳的含量。与重铬酸钾氧化法的结果相比,微波消化法具有操作简单、污染小、快速准确的优点。经 *F* 检验法及 *t* 检验法检验,两种方法的分析结果无明显差异。

**关键词** 有机碳,微波消化方法,重铬酸钾氧化法

**中图分类号** S153.6

对土壤而言,有机碳(TOC)含量是一项重要的物化性质指标。由于全球变化过程中二氧化碳的温室效应,预计在未来几年的全球变化研究中,碳循环将处于一个极其重要的核心地位<sup>[1]</sup>。土壤有机质是全球碳循环的重要组成部分,对大气二氧化碳的固定(有机质的富集)或释放(有机质的氧化或微生物对有机质的分解)有较大的影响<sup>[2]</sup>。土壤有机质是土壤中各种营养元素特别是氮、磷的重要来源,会对土壤的通气性、渗透性、吸附性和缓冲性等产生影响。还通过改善土壤结构、土壤胶体状况,影响土壤水动力学的主要参数,起到调控水分运动的作用<sup>[3]</sup>。一般来说,土壤中有机碳含量越高,土壤吸附污染物的能力就越强,是土壤自净能力高低的一个重要指标。对沉积物而言,有机碳含量的高低还能直接反映水体受污染的程度。可见对其准确测定在土壤学和环境科学中具有重要的意义。

现行的测定有机碳的标准方法重铬酸钾—外加热氧化法存在操作复杂、费时、费电、污染环境、氧化不完全等缺点,加上校正系数取的是各种类型土壤的平均值 1.1,因此实验结果会有较大的系统误差。近年发展起来的微波密闭消解技术广泛应用于环境科学领域<sup>[4-7]</sup>,如傅大放等人<sup>[4]</sup>应用微波密封消解技术改进了测定水体化学需氧量(COD)的方法;高岐<sup>[5]</sup>也对测定土壤有机碳方法进行了改进,只是存在操作不规范、结果不够可靠的缺点。本项研究中,我们用美国 CEM 公司 MDS-2000 型专用微波炉对土壤和沉积物样品的有机碳含量进行测定,试图简化和规范测定土壤有机碳的手续,并且提高了分析方法的准确性。

## 1 样品和实验

### 1.1 样品

实验用土壤样品采自贵阳市郊红枫湖上游及周围地区,这里是贵州省主要的工业区,分布着化工

\* 国家自然科学基金项目“95-预-39”5-4 专题资助

收稿日期:2000-04-03;收到修改稿日期:2001-04-18

厂、化肥厂、砂轮厂等。在每一个采样点上,我们分三层采样,湖泊沉积物样品用自制采样器采集。样品在室温下风干,过100目筛后分成两份,一份放入已预热至 $105(\pm 2)^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中烘烤12h,计算水分换算系数,另一份测定有机碳。表1给出的是样品的一些物化性质参数。

表1 样品分布及物化性质一览表

Table 1 Distribution and basic properties of the samples studied

采样点 Sampling site	样号 No.	采样深度 Depth (cm)	样品 pH 值 pH	水分换算系数 Moisture content
化肥厂区山地	A1	30	4.03	3.489
	A2	60	4.25	3.990
	A3	90	4.30	3.857
小河镇旱地	B1	30	7.64	3.149
	B2	60	6.07	3.221
	B3	90	5.07	3.363
红枫湾生态站	C1	30	4.38	2.251
	C2	60	4.37	3.334
	C3	90	4.48	2.319
红枫湾沉积物	CJW	—	7.22	2.452

## 1.2 仪器

美国 CEM 公司 MDS-2000 型专用微波炉,频率 2450MHz,输出功率 0~630W,从 0%~100% 按 1% 精度可调。炉内配有 TPTA (Teflon-perfluoroalkoxy) 震荡旋转架,可同时放置 12 个带有安全膜片的 TPTA 消化容器。其中一个可与压力传感器及光导纤维温度传感器相连,以便对容器内的压力和温度进行监测和控制。容器容积 100mL,最大操作压力 1.38MPa,最高操作温度 200 $^{\circ}\text{C}$ ,消化时间设置从 1s~60min,可反复多次进行样品的消化;所有玻璃器皿用洗液清洗,静置过夜,然后依次用自来水、二次蒸馏水冲洗。

## 1.3 试剂

0.80mol L<sup>-1</sup>重铬酸钾标准溶液,0.2mol L<sup>-1</sup>硫酸亚铁溶液,邻啡罗啉指示剂,浓硫酸。以上试剂均为分析纯,石英亚沸高纯水蒸馏器制备的二次蒸馏水。

## 1.4 实验步骤

准确称取 0.2~0.5g 样品,用重铬酸钾氧化法<sup>9</sup>测定有机碳。

称取 0.2~0.5g 样品,置于微波消解罐的内衬杯中,加入 5ml 标准溶液,然后用注射器注入 5ml 浓硫酸,小心摇匀。密封好后超声波震荡 2min,然后放入微波炉内以单步消解的方式消解(6个罐)在微波功率 50% (320W)、罐内压力 200kPa 的条件下消解 10min。待程序执行完毕罐内压力消除后,敞开消解罐,用蒸馏水洗消解液到 250ml 锥形瓶中,加入 3 滴指示剂后,用 0.2mol L<sup>-1</sup>硫酸亚铁溶液滴定至终点。每批样品中用灼烧过的土壤(在 750 $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉内灼烧 2h)进行两个空白测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验条件的选择

条件实验中选用了两个土壤样品:小河镇旱地的 B1 样品和 Chelsea (M.I., U.S.A.) 地区的表层土壤样品。小河镇旱地的 B1 样品用重铬酸钾氧化法<sup>10</sup>测定了有机碳

( $30.3 \text{ g kg}^{-1}$ ); Chelsea 地区的土壤样品用高温燃烧法<sup>[1]</sup> (CHN-1000 analyzer, Leco, Inc.) 测定了有机碳 ( $56.0 \text{ g kg}^{-1}$ )。每次实验放入 6 个消解罐, 压力定为 200kPa; 选择微波加热时间是: 7, 10, 13min; 功率选择分别为 50%, 70%。实验结果列于表 2。Chelsea 样品在微波功率为 50% (320W), 加热 10min 条件下, 有机碳的测定值是 5.58% (RSD 是 0.92%), 最接近高温燃烧法的测定值 5.60%, 而且相对标准偏差很小。加热时间过长 (13min), 或微波功率过大 (440W), 易使重铬酸钾氧化分解导致测定值偏小, 相对标准偏差较大; 加热时间过短 (7min), 不能完全氧化土壤有机质。最后实验选择单步消解的方式 (6 个罐) 在微波功率 50% (320W)、罐内压力 200kPa 的条件下消解 10min 来处理样品。

表 2 微波测定法的最佳实验条件

Table 2 Optimal conditions of microwave digestion

样品 Samples	功率(6个罐) Power( six cans)	消化时间 Time(min)	有机碳含量 <sup>1)</sup> TOC content ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	相对标准偏差 <sup>2)</sup> RSD(%)
Chelsea	320W(50%)	7	$51.7 \pm 1.6$	1.20
	320W(50%)	10	$55.8 \pm 1.3$	0.92
	320W(50%)	13	$54.8 \pm 1.4$	1.02
B1	320W(50%)	7	$28.6 \pm 1.0$	1.34
	320W(50%)	10	$32.4 \pm 0.9$	1.12
	320W(50%)	13	$32.1 \pm 0.7$	0.89
Chelsea	440W(70%)	7	$51.4 \pm 2.3$	1.80
	440W(70%)	10	$55.0 \pm 2.4$	1.70
	440W(70%)	13	$54.1 \pm 2.0$	1.48
B1	440W(70%)	7	$30.8 \pm 1.5$	1.91
	440W(70%)	10	$32.3 \pm 1.3$	1.58
	440W(70%)	13	$31.7 \pm 1.2$	1.43

1) 置信度是 95%; 2) 相对标准偏差,  $n=3$ 。

## 2.2 测定结果与其检测

对所有样品分别用微波消化法和重铬酸钾氧化法进行了测定。从表 3 可以发现微波消化法测定结果的相对标准偏差普遍比重铬酸钾氧化法来的小, 说明微波消化法的测定精确度要高一些。两种方法测定结果的平均比值是 1.12, 因此对实验样品, 用重铬酸钾氧化法测定有机碳时, 校正系数应是 1.12, 而不是常用的平均值 1.1, 湖泊沉积物有机碳的校正系数也是 1.12。

按照文献<sup>[1]</sup>推荐的方法对测定结果进行了显著性检验, 结果发现两种方法没有明显差异。回归分析确定两种方法标准曲线的回归方程是:  $y = 1.1236x + 0.0127$ , 其中  $x$  和  $y$  分别指重铬酸钾氧化法和微波消化法的测定结果。相关系数  $R = 0.9979$ , 接近于 1, 说明两种方法测定结果的相关性很高。

[1] 李龙泉, 林长山, 江万等. 定量化学分析. (中国科学技术大学应用化学系教材) 1993

表 3 微波法与重铬酸钾氧化法测定土壤/沉积物有机碳的结果比较

Table 3 Comparison of potassium dichromate oxidation with microwave digestion method

样品 Samples	重铬酸钾氧化法(A)		微波消化法(B)		Correction factor B/A
	Potassium dichromate oxidation		Microwave digestion method		
	测定值 Mean( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	相对标准偏差 <sup>2)</sup> RSD(%)	测定值 Mean( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	相对标准偏差 <sup>2)</sup> RSD(%)	
A1	42.9 ± 2.1	1.98	47.7 ± 1.2	0.98	1.11
A2	17.9 ± 1.1	2.51	20.1 ± 0.6	1.11	1.12
A3	8.4 ± 0.4	1.68	9.6 ± 0.3	0.65	1.12
B1	27.5 ± 1.9	2.78	32.4 ± 0.9	1.12	1.15
B2	18.8 ± 1.0	2.01	21.4 ± 0.5	0.87	1.14
B3	14.3 ± 0.9	2.61	16.2 ± 0.5	1.02	1.13
C1	21.9 ± 1.5	2.70	24.1 ± 0.6	0.89	1.10
C2	12.1 ± 0.5	1.58	13.2 ± 0.3	0.83	1.09
C3	9.2 ± 0.7	2.88	10.2 ± 0.2	0.79	1.11
B/A 的平均比值(Mean):					1.12
CJW	26.9 ± 2.7	3.96	30.1 ± 1.4	1.88	1.12

1) 计算有机碳时没有乘校正系数 1.1; 2) 相对标准偏差,  $n=3$ 。

### 3 结 论

微波消化法操作过程简单、迅速,样品不易被污染,由于能彻底氧化样品中有机质,因此测定结果准确,还具有较高的精确度。实验中选择微波功率 50 W (320W)、罐内压力 200kPa 的条件下消解 10min 处理 6 个样品,具有最佳的测定值,相对标准偏差也很小。该分析方法还有一些问题值得作更加深入的分析研究,如分析过程中密封罐内适宜的压力和温度等,以便将它作为测定土壤/沉积物中有机碳的标准方法。

致 谢 感谢美国密西根大学土木与环境工程系提供(Chelsea(M.I., U.S.A.)地区表层土壤样品

### 参 考 文 献

- 1 Lawler A. Global change fights off a chill. Science, 1998, 280: 1682 ~ 1684
- 2 万国江, 王云鹏, 白占国等. 硫酸盐岩与环境(卷一). 北京:地质出版社, 1995. 5 ~ 7
- 3 单秀枝, 魏山庆, 严慧峻等. 土壤有机质含量与土壤水动力学参数的关系. 土壤学报, 1998, 35(1): 1 ~ 9
- 4 傅大放, 邹路易, 邹宗柏. 不加催化剂和掩蔽剂的微波密封消解法测定 COD. 中国环境科学, 1998, 18(2): 154 ~ 157
- 5 王春娜. 微波消解无汞盐光度法测定 COD. 北京农学院学报, 1999, 14(2): 50 ~ 53
- 6 Kokot S, King G, Keller H R, et al. Microwave digestion: an analysis of procedures. Analytica Chimica Acta, 1992, 259: 267 ~ 279
- 7 Schramel P, Hasse S. Destruction of organic materials by pressurized microwave digestion. Fresenius' J. Anal. Chem., 1993, 346(6-9): 794 ~ 799
- 8 高 岐, 范彩玲, 黄晓书. 微波加热快速测定土壤中有机碳的研究. 土壤通报, 1995, 26(4): 190 ~ 191
- 9 刘光松, 蒋能慧, 张连第等. 土壤理化分析与剖面描述. 北京:中国标准出版社, 1996. 166 ~ 167

- 10 Huang W L, Young T M, Schlantman M A, et al. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31:1703-1710

## RAPID DETERMINATION OF TOTAL ORGANIC CARBON IN SOIL/ SEDIMENT SAMPLES

Liang Chong-shan<sup>1</sup> Dang Zhi<sup>2</sup> Lin Cong-qiang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Lab of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

(<sup>2</sup> Department of Applied Chemistry, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

### Summary

A simple method for determination of total organic carbon in soil/sediment samples using microwave digestion has been developed. The method shows the advantages of simple operation, less pollution, high analytical speed, better accuracy and precision over the traditional potassium dichromate oxidation method. *F*-test and *t*-test prove that the method is reliable.

**Key words** Total organic carbon, Microwave digestion, Potassium dichromate oxidation

## 启 事

因支付审稿费和邮费的需要,《土壤学报》编辑部拟从2002年1月1日起,对来稿一律征收稿件审处费。每篇稿件的审处费为60元。请作者在寄出稿件的同时汇寄。为避免延误时间,请通过邮局汇寄。编辑部收到审处费后,稿件才能进入审处程序。

邮汇地址为:210008 南京市北京东路71号 中国科学院南京土壤研究所内  
《土壤学报》编辑部收。注明稿件的第1作者和寄出日期。

E-mail 联系:jfqian@issas.ac.cn, yguo@issas.ac.cn 或 actapedo@issas.ac.cn

《土壤学报》编辑部