

硫酸预加热-容量法测定含氯地质样品中的有机碳

王 昕^{1,2} 张金明^{1,2*} 杨金荣^{1,2} 袁志为^{1,2} 高 璐^{1,2} 葛 敏^{1,2}

(1. 河北省地质实验测试中心,河北 保定 071051;

2. 河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室,河北 保定 071051)

摘 要 氯离子的存在影响有机碳的测定,导致结果偏高。采用硫酸预加热-重铬酸钾氧化的溶矿体系处理样品,在预加热过程中氯离子转化为氯化氢挥发,消除了氯离子的干扰;恒温电热板消解样品,避免了油浴对样品及环境的污染。通过对氯离子干扰定量实验、预加热温度、预加热时间等条件进行探讨,确定了最佳实验条件。在不影响有机碳与重铬酸钾正常反应的前提下,有效地消除了氯离子对有机碳测定的干扰,实现了含氯地质样品中有机碳的准确测定。通过土壤标准物质、海洋沉积物等含氯国家标准物质进行验证,相对误差小于 1.5%,相对标准偏差小于 7.3%,结果重现性好,准确度高,且操作简便,对环境无二次污染,易于推广应用。

关键词 硫酸预加热;含氯地质样品;有机碳

中图分类号:O655.2

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)05-0044-06

Determination of Organic Carbon in Chlorine-containing Geological Samples by Sulfuric Acid Pre-heating and Volumetric Method

WANG Xin^{1,2}, ZHANG Jinming^{1,2*}, YANG Jinrong^{1,2}, YUAN Zhiwei^{1,2}, GAO Lu^{1,2}, GE Min^{1,2}

(1. Hebei Research Center for Geoanalysis, Baoding, Hebei 071051, China;

2. Key laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring, Baoding, Hebei 071051, China)

Abstract The presence of chloride ion affects the determination of organic carbon which leads to higher results. The samples were dissolved in ore system which was preheated by sulfuric acid and oxidized by potassium dichromate. And in the process, the chloride ions were converted into hydrogen chloride and volatilized, thus eliminating the interference of chloride ions. The constant temperature electro-thermal plate digestion avoided the pollution of oil bath to sample and environment. Based on the quantitative test of chloride ion interference, pre-heating temperature, time and other conditions, the best experimental conditions were determined. On the premise of not affecting the normal reaction of organic carbon and

收稿日期:2021-04-21 修回日期:2021-06-10

基金项目:河北省地质调查局项目(454-0601-YBN-DONH)

作者简介:王昕,女,高级工程师,主要从事实验测试研究。E-mail:42361569@qq.com

* 通信作者:张金明,男,工程师,主要从事实验测试研究。E-mail:zjm-10@qq.com

引用格式:王昕,张金明,杨金荣,等. 硫酸预加热-容量法测定含氯地质样品中的有机碳[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(5):44-49.

WANG Xin, ZHANG Jinming, YANG Jinrong, et al. Determination of Organic Carbon in Chlorine-containing Geological Samples by Sulfuric Acid Pre-heating and Volumetric Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(5):44-49.

potassium dichromate, the interference of chlorine ion on the determination of organic carbon is effectively eliminated, and the accurate determination of organic carbon in geological samples containing chlorine is realized. After the determination of the national standard chlorine-containing reference materials such as soil reference materials and marine sediments, the relative error was less than 1.5% and the relative standard deviation was less than 7.3%. This method which has good reproducibility, high accuracy, simple operation and no secondary pollution to the environment, is easy to spread and apply.

Keywords sulfuric acid pre-heating; chlorine-containing geological samples; organic carbon

前言

有机碳是指存在于土壤、沉积物等样品中所有含碳的有机物质,它不仅是评价土壤肥力的一项重要指标^[1],也是评判地球化学异常的重要指标。在土壤及沉积物的地球化学和环境科学研究中具有非常重要的科学意义^[2]。目前有机碳的测定通常采用海洋沉积物及森林土壤标准进行^[3-4],在进行实际样品测定时发现,重铬酸钾氧化-容量法受样品中氯离子等还原性物质干扰,测定结果与标准物质认定值相差偏大,结果偏高,样品中存在氯离子时,应予以消除。标准 LY/T 1237—1999 中指出土壤中氯离子量不多时,加入硫酸银可消除部分干扰,但效果并不理想,凡遇到含氯多的土壤,亦可采用水洗的方法来消除氯离子干扰,但经水洗处理后测定出的土壤有机质总量不包括水溶性有机碳组分,不能充分代表有机碳的含量。海洋沉积物中测定有机碳的标准中没有提到氯离子的干扰^[4-5],由于氯离子的存在,消解的过程中造成部分氧化,使结果偏高^[5]。查到的文献中测定有机碳除氯主要有硫酸-硫酸汞、硫酸银、室温浸泡等方法进行预处理方法^[5-12]。其中宋瑞强^[10]加入硫酸汞代替硫酸银来消除氯,由于汞离子与氯离子有更大的络合稳定常数,因此消除更为彻底,但分析后的溶液易对环境造成二次污染;康金华^[11]采用浓硫酸室温浸泡 16 h 的方法,消除氯离子干扰,经实验发现此方法受外界环境温度影响较大,对于高含量的氯离子消除不彻底,致使数据不够理想。

本方法在前人研究的基础上,利用硫酸预加热法氧化消除氯,称量试样后,加入 10 mL 浓硫酸,100 °C 预加热 10 min,消除氯的正干扰,而不影响有机碳的结果。冷却后加入重铬酸钾,采用恒温电热板代替油浴消解样品,避免了样品易污染,操作繁琐的弊端。本法操作简便,结果准确,精密度、准确度高,对环境无二次污染,适用于含氯地质样品有机碳

的测定。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

150 mL 锥形瓶,酸式滴定管 50 mL, WBIE46-1 型智能电热板。

重铬酸钾标准溶液 [$c(1/6K_2Cr_2O_7) = 0.4000 \text{ mol/L}$]:称取 19.615 g 重铬酸钾(优级纯,研细并在 120 °C 烘干 4 h,保存于干燥器中)于 1 000 mL 烧杯中,加入 250 mL 水,微热溶解,冷却后转入 1 000 mL 容量瓶,稀释至刻度,摇匀。

硫酸亚铁标准溶液 [$c(FeSO_4) \approx 0.1 \text{ mol/L}$]:称取 28 g 七水硫酸亚铁溶于 500 mL 水中,在不断搅拌下加入 135 mL 硫酸,冷却后,转入 1 000 mL 棕色容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,避光保存。

1,10-邻二氮菲指示剂(18.45 g/L):称取 1,10-邻二氮菲 1.845 g 溶于 100 mL 硫酸亚铁溶液(6.95 g/L)中,储存于棕色试剂瓶中。

氯化钾(国药试剂,西陇科学化工,分析纯),1 mg 氧化钾相当于 0.475 6 mg 氯;硫酸($\rho = 1.84 \text{ g/mL}$)。

1.2 实验方法

称取经风干、研磨的样品 0.2~0.5 g(精确至 0.000 1 g,称样量根据有机碳含量范围而定)于 150 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 硫酸,摇匀,置于已升温至 100 °C 恒温电热板上加热 10 min,取下冷却。加入 0.400 0 mol/L 重铬酸钾标准溶液 10 mL,置于已升温至 220 °C 恒温电热板上,盖上表面皿,从沸腾开始计时 5 min。取下稍冷,冲洗表面皿,用蒸馏水稀释至 70 mL 左右。冷却后,加入 4 滴 1,10-邻二氮菲指示剂,用硫酸亚铁标准溶液滴至棕红色即为终点。若消解后的样品颜色为绿色,则应减少称样量重做。记录消耗硫酸亚铁标准溶液体积,计算样品中有机碳含量。每批样品同时做 3 个空白实验,其他步骤与样品分析相同。

2 结果与讨论

2.1 样品中氯离子的干扰

采用氧化-还原法测定样品中的有机碳时,有较

多的干扰元素,其中,氯离子是影响有机碳结果的主要因素。称取含氯地质样品进行氯离子干扰实验,结果发现:在除氯条件下测得有机碳的结果明显低于未除氯条件下测定的结果,如表 1 所示。

表 1 含氯样品测定有机碳结果实验

Table 1 The results of organic carbon in chlorine containing samples

/%

项目	GBW07313		GBW07315		GBW07316		样品 1	样品 2
	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值		
不除氯	0.58	0.25	0.69	0.30	0.56	0.26	0.28	0.16
除氯后	0.24	0.25	0.30	0.30	0.25	0.26	0.11	0.060

由此可以看出,氯离子的干扰导致有机碳的测定结果明显偏高。这是由于重铬酸钾除和有机碳反应外,样品中的氯离子也和重铬酸钾反应^[13],因此予以消除氯离子的影响。

2.2 测定中氯离子最低允许量

实验发现,氯离子的存在对于有机碳产生正干扰,为考察氯离子对有机碳影响的最低含量,称取 0.5000 g 有证标准物质 GBW07450(有机碳标准值 0.34%),向试样中加入不同量的氯化钾,按照实验方法进行实验,结果如表 2 所示。

表 2 氯含量对样品有机碳测定的影响

Table 2 Influence of chlorine content for the determination of organic carbon in sample

加入氯量/mg	0	2.0	2.5	5.0
有机碳测定结果/%	0.34	0.37	0.39	0.44

由表 2 可以看出,称取 0.50 g 样品时,氯的含量达到 2.5 mg 时,测定结果呈偏高趋势;氯含量大于 2.5 mg 时,结果明显偏高,需要对其进行消除,以满足检测的需求。

2.3 预加热温度的选择

硫酸是不挥发性高沸点酸,即高沸点酸存在时,溶液的沸点升高,低沸点酸先蒸发,之后溶液中只剩下高沸点酸^[6],样品经过硫酸预处理后,氯离子转化为挥发性的盐酸除去。为了保证氯根消除完全,而有机碳不被氧化,硫酸预加热温度的控制尤其重要。首先是固定加热时间 30 min,称取 GBW07450 有证标准物质 0.50 g,加入 2.5 mg 氯于 150 mL 锥形瓶中,加入 10 mL 硫酸,分别在室温、40、60、80、100、120、140、160、180、200 °C 恒温电热板上放置 30 min。取下冷却,加入 10 mL 重铬酸钾标准溶液(0.4000 mol/L),置于已到温 220 °C 恒温电热板消解。测定结果见表 3。

由表 3 可知,当预加热温度小于 60 °C 时,测定结果明显偏高,证明氯离子的干扰消除不彻底;预加

热温度在 80~120 °C 时,结果与标准值一致,表明氯离子已完全消除,有机碳的结果与标准值均在误差范围内;温度在 120 °C 以上时,测定结果开始偏低,证明预加热温度越高,一部分有机碳可能被氧化。因此温度选在 100 °C 为宜。

表 3 预加热温度对有机碳结果影响

Table 3 Influence of pre-heating temperature for the detection of organic carbon in sample

预加热温度/°C	室温	40	60	80	100
测定结果/%	0.58	0.46	0.40	0.35	0.34
预加热温度/°C	120	140	160	180	200
测定结果/%	0.33	0.30	0.28	0.27	0.25

2.4 预加热时间的确定

固定加热温度、消解温度、考察预加热时间。称取 0.500 0 g 有证标准物质 GBW07450 于 150 mL 锥形瓶中,加入 2.5 mg 氯,10 mL 硫酸,分别在 80、100 °C 恒温电热板放置 5、10、15、20、25、30 min。取下冷却,加入 10 mL 重铬酸钾标准溶液(0.400 0 mol/L),置于 220 °C 恒温电热板上消解。测定结果见图 1。

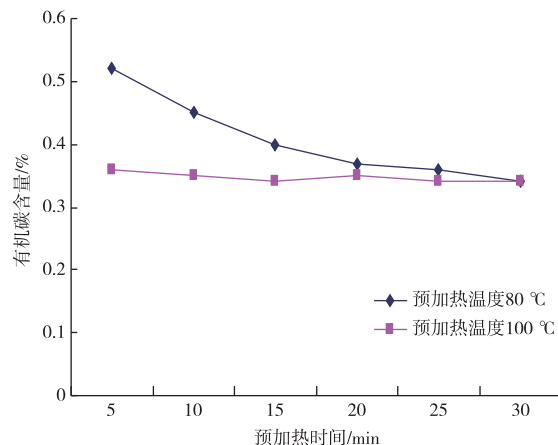


图 1 预加热时间对样品有机碳测定影响

Figure 1 Influence of pre-heating time for the detection of organic carbon in sample.

由图 1 可知,预加热温度为 80 ℃时,需 25 min 测定结果才能与标准值一致;预加热温度为 100 ℃时,10 min 测定结果即与标准值相符。因此,综合考虑实验采用 100 ℃预加热 10 min。

2.5 氯离子消除量实验

固定硫酸的加入量为 10 mL,对氯离子的最大消除能力进行研究,称取 0.500 0 g 标准物质 GBW07450,分别加入 0.005、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g 氯离子,按照实验进行,测定有机碳的含量。结果如表 4 所示。

表 4 氯离子消除量实验

Table 4 Experiment of the chloride ion elimination							
氯的加入量/g	0.005	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
碳的测定值/%	0.34	0.35	0.36	0.36	0.37	0.35	0.35

结果表明,加入与样品相同质量的氯离子,采用

本方法测定的结果与标准值相比均在允许误差范围之内,氯离子的干扰能够完全消除而不影响后续反应的正常进行。

2.6 硫酸预处理对有机碳结果的影响

实验已确定硫酸预加热可消除样品中氯的干扰,预处理温度 100 ℃,加热 10 min,即可满足要求。为验证在此条件下,样品中的有机碳是否也被部分氧化,从而导致有机碳结果偏低。针对岩石、土壤、沉积物及沼泽地等不同类型的样品进行了比对,结果如表 5 所示。

由表 5 可以看出,样品在 100 ℃预处理温度下加热 10 min,仅使有机碳脱水,不会将其氧化,对测定结果没有影响,当继续加入重铬酸钾溶液时,结果与标准方法测定值一致,满足检测需求。因此硫酸预处理不会导致有机碳的结果偏低。方法可行。

表 5 不同基质样品有机碳测定

Table 5 Detection of organic carbon in different matrix of samples												/%
项目	岩石样品			土壤样品			沉积物			沼泽地样品		
	1#	2#	3#	1#	2#	3#	1#	2#	3#	1#	2#	3#
一般方法测定结果	4.36	3.58	2.15	0.68	1.23	3.56	4.76	3.56	2.56	5.86	7.56	10.56
硫酸处理后测定结果	4.38	3.54	2.13	0.66	1.25	3.58	4.73	3.55	2.65	5.90	7.86	10.58

2.7 消解方法

有机碳传统方法是将样品称入试管中,在(175±5) ℃液体石蜡或者植物油中进行消解。此方法优点是受热均匀,测试数据精密度好。不足之处在于液体石蜡或者植物油加热过程中产生的油烟对环境有一定污染;样品消解完成后,需要擦净试管外壁的油渍,样品还需转入锥形瓶才能进行滴定,操作较为繁琐。

由于传统油浴的温度不适用于智能电热板的消解温度,为确定消解温度试验,以有证标准物质 GBW07450 为例,按照实验步骤进行操作,对于不同消解温度进行实验,结果见图 2。

由图 2 可知,当智能控温电热板设置为 220 ℃,GBW07450 测定结果与标准值 0.34%最为相符,因此实验确定消解温度为 220 ℃。消解温度过低,有机碳氧化不完全,结果偏低;消解温度过高,可能由于部分重铬酸钾分解^[14]等原因导致测定结果偏高。

2.8 准确度与精密度实验

为验证方法的准确度和精密度,称取有证标准

物质 GBW07315(深海沉积物,Cl 含量 3.90%),GBW07449(盐碱土,Cl 含量 4.00%),样品 1(海底沉积物,Cl 含量 2.30%),样品 2(海底沉积物,Cl 含量 2.53%),按照实验操作步骤进行,结果见表 6。

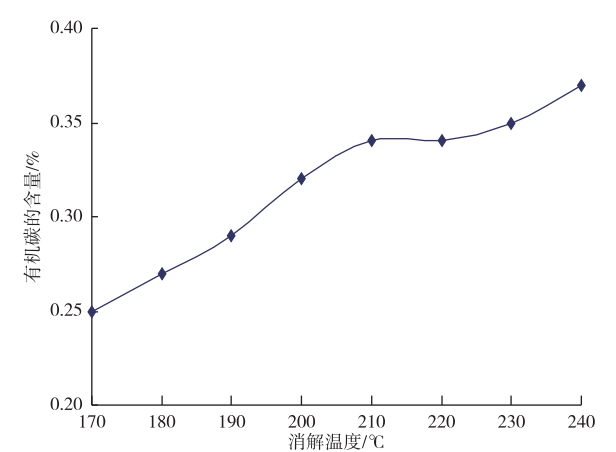


图 2 消解温度对有机碳测定影响
Figure 2 Influence of digestion temperature for the determination of organic carbon.

表 6 精密度与准确度实验($n=6$)Table 6 The accuracy and precision of the organic carbon in this method($n=6$)

/%

样品	测定结果						平均值	标准偏差	相对标准偏差	标准物质认定值	相对误差
GBW07315	0.29	0.30	0.30	0.29	0.30	0.30	0.30	0.006 2	2.1	0.30	-1.33
GBW07449	0.41	0.40	0.40	0.41	0.41	0.41	0.41	0.006 2	1.5	0.40	1.50
样品 1 [#]	0.13	0.11	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12	0.008 4	7.3		
样品 2 [#]	0.066	0.060	0.060	0.054	0.062	0.060	0.060	0.003 8	6.3		

由表 6 可知,对有证标准物质及样品进行测定,相对标准偏差均小于 7.3%,由此可见,方法准确可靠,适合于含氯高的样品中有机碳的测定。

3 结论

建立了含氯地质样品中测定有机碳的最佳方法,硫酸预加热可彻底消除样品中氯离子的干扰,而不影响有机碳的测定;220℃恒温电热板代替油浴消解样品,避免了试样易污染的弊端。该方法流程简单,有效消除了氯离子的干扰,极大地提高了工作效率,避免了对环境的二次污染,同时采用海洋沉积物、土壤等含氯有证标准物质进行测定,其精密度和准确度均满足地质矿产检测的要求,适用于大批量样品的测定。

参考文献

- [1] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京, 中国农业科学技术出版社, 2000:106-108.
LU Rukun. Analytical methods of soil agrochemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000:106-108.
- [2] 祝孟博, 宋建中, 彭平安. 预处理过程对不同类型样品中有机碳含量和稳定碳同位素测定的影响[J]. 地球与环境, 2015, 43(4):476-482.
ZHU Mengbo, SONG Jianzhong, PENG Ping'an. Influences of pretreatment procedures on determination of total organic carbon and stable carbon isotope in different samples[J]. Earth and Environment, 2015, 43(4):476-482.
- [3] 中国林业科学研究院林业研究所. 森林土壤有机质的测定及碳氮比的计算:LY/T1237-1999[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
Research Institute of Forestry Chinese Academy of Forestry. Determination of organic matter in forest soil and calculation carbon-nitrogen ratio: LY/T1237-1999[S]. Beijing: China Standards Press, 1999.
- [4] 全国海洋标准化技术委员会. 海洋监测规范第 5 部分: 沉积物分析:GB/T17378.5-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
National Technical Committee on Ocean of Standardization Administration. The specification for marine monitoring, Part 5: Sediment analysis: GB/T17378.5-2007[S]. Beijing: China Standard Press, 2008.
- [5] 刘昌岭, 朱志刚, 贺行良, 等. 重铬酸钾氧化-硫酸亚铁滴定法快速测定海洋沉积物中有机碳[J]. 岩矿分析, 2007, 26(3):205-208.
LIU Changling, ZHU Zhigang, HE Xingliang, et al. Rapid determination of organic carbon in marine sediment samples by potassium dichromate oxidation-ferrous sulphate titrimetry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26(3):205-208.
- [6] 郑敏辉, 胡新, 李子萍. 重铬酸钾滴定法测定铝酸钠溶液中有机碳的预处理方法[J]. 冶金分析, 2013, 33(3):55-59.
ZHENG Minhui, HU Xin, LI Ziping. Pretreatment method for the determination of total organic carbon in sodium aluminate solution by potassium dichromate titrimetry[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(3):55-59.
- [7] 吴才武, 夏建新, 段峥嵘. 土壤有机质测定方法述评与展望[J]. 土壤, 2015, 47(3):453-460.
WU Caiwu, XIA Jianxin, Duan Zhenrong. Review on detection methods of soil organic matter (SOM) [J]. Soils, 2015, 47(3):453-460.
- [8] 张明怡, 杜庆伟, 刘颖, 等. 三种常用土壤有机质测定方法的比较[J]. 黑龙江农业科学, 2014(12):163.
ZHANG Mingyi, DU Qingwei, LIU Ying, et al. Comparison of three methods of soil organic matter[J]. Heilongjiang Agricultural Sciences, 2014(12):163.
- [9] 余晓兰. 油浴法测定土壤有机质消煮方式的改进研究[J]. 江苏农业科学, 2018, 46(19):328-330.
YU Xiaolan. Improvement method for the determination of soil organic by oil bath[J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2018, 46(19):328-330.
- [10] 宋瑞强. 氧化还原容量法测定海洋沉积物中有机碳的主要影响因子及消除方法[J]. 仪器仪表与分析检测, 2019(1):36-39.
SONG Ruiqiang. Main factors affecting the determination of organic carbon in marine sediments by redox volumetric method and their elimination method[J]. Instrumentation Analysis Monitoring, 2019(1):36-39.

- [11] 康金花,郝丽. 硫酸除氯在含氯土壤有机质测定中的应用[J]. 干旱区研究,2004,21(3):67-71.
KANG Jinhua,HAO Li. Measurement of the content of organic matter in the soils containing Cl^- [J]. Arid Zone Research,2004,21(3):67-71.
- [12] 李超群,刘立平,郭斌,等. 土壤有机质的重铬酸钾氧化测定方法评述和应用[J]. 冶金工程,2017,4(4):251-259.
LI Chaoqun,LIU Liping, GUO Bin, et al. Potassium dichromate oxidation methods review and application for determination of soil organic matter[J]. Metallurgical Engineering,2017,4(4):251-259.
- [13] 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):46-47.
- PAN Shuying, GAO Ruijie, MA Hongcui. Discussion on determination method of organic matter content in “NY 481—2002”[J]. Shandong Agricultural Sciences, 2003(2):46-47.
- [14] 张亮,张绍萍,王尽文,等. 利用精确控温电热消解器测定海洋沉积物有机碳含量的研究[J]. 海洋开发和管理,2015(9):49-52.
ZHANG Liang, ZHANG Shaoping, WANG Jinwen, et al. Study on determination of organic carbon in marine sediments by accurate temperature-controlled electrothermal digestion [J]. Ocean Development and Management,2015(9):49-52.