

文章编号 : 0379 - 1726(2001)05 - 0439 - 06

# 沉积物中黑碳的提取和测定方法: 误差分析和回收率实验

王 旭<sup>1,2</sup>, 于赤灵<sup>1</sup>, 彭平安<sup>1</sup>, 丁仲礼<sup>2</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院 地质与地球物理研究所, 北京 100029)

**摘 要:**介绍了从沉积物中提取黑碳的一种误差较小的改进方法, 并对实验误差及引起误差的原因进行了详尽的分析和探讨, 同时给出了方法的回收率。经过未均匀处理样品的平行实验, 得到实验结果的总体偏差为 8.89%, 其中个别样品的偏差可达 10% ~ 20%; 在样品进行了均匀处理后, 得到平行实验的总体偏差为 3.29%, HCl-HF 单步处理的总体偏差为 1.96%, 而  $K_2Cr_2O_7$  氧化处理单步实验的总体偏差为 2.50%。其中回收率实验表明, 黑碳的回收率可达 80% 以上。由此可见, 所取样品具有代表性, 是准确测定沉积物黑碳含量的前提。

**关键词:** 黑碳; 沉积物; 回收率

中图分类号: P599 文献标识码: A

## 0 引 言

尽管黑碳目前还没有一个十分明确的定义, 但总的来说, 它是一种化学性质相对稳定并普遍存在的混合物。它由芳香烃和单质碳或具有石墨结构的碳组成, 富碳而贫氢、氧、硫、氮, 包括木炭、丝碳、烟炱、微晶石墨和碳黑等。它由可燃物的不完全燃烧产生, 例如生物体和化石燃料的燃烧。黑碳具有表面吸附和低温下(400 °C)化学性质稳定的特性, 普遍分布于大气、土壤、冰雪和水成沉积物中<sup>[1-3]</sup>, 这决定了它在环境中的行为。

由于我们能从沉积物中得到几百万年来黑碳变化的完好记录<sup>[4]</sup>, 所以可用黑碳作为过去火灾(尤其是自然火灾)的一个替代性指标, 来重建地质时期火灾的发生历史。但是, 沉积物、土壤等黑碳含量普遍较低, 因此, 迫切需要探索出从沉积物中提取和准确测量黑碳的可靠方法。

目前, 有许多从沉积物中提取黑碳的化学方法<sup>[3, 5-8]</sup>。一般说来, 首先是用 HCl 除去碳酸盐以及一些 Fe、Al 的氧化物, 然后用 HCl-HF 除去硅酸盐,

不溶的剩余物主要为干酪根、黑碳和少量碎屑矿物(主要为金红石), 接着用氧化法去掉干酪根, 不能被氧化的部分为黑碳(元素碳)。有所不同的是, 有些研究者用碱性过氧化氢( $H_2O_2/NaOH$ )作为氧化剂<sup>[5, 6]</sup>, 另一些研究者则选用酸性重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ )去除有机碳<sup>[3, 7, 8]</sup>。众多的实验方法得到的数据误差较大(相对标准偏差为 10% 或 10% 以上), 而且误差来源不明。同时, 至今还没有文献论述这些方法的回收率。对于定量指标来说, 实验方法本身的误差大小是至关重要的, 它将影响该指标揭示某一问题的灵敏度。鉴于上述原因, 在前人的基础上对黑碳的提取和测定方法进行了改进, 提高了分析精度, 对该方法的误差进行了详细的剖析, 同时进行了黑碳回收率的实验, 并且提出了一些提高样品代表性的建议, 希望能对黑碳的精确定量有一定的帮助。

## 1 实验方法

要测量沉积物中的黑碳, 须进行三个阶段的工作。首先, 通过化学处理除去沉积物中的碳酸盐和硅酸盐; 其次, 用热处理方法或化学方法去除有机

收稿日期: 2000 - 10 - 19; 接受日期: 2001 - 03 - 23

基金项目: 国家杰出青年基金项目(49425304; 49525203); 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室科学基金项目(OGL-9903)

作者简介: 王旭(1976 -), 男, 博士研究生, 新生代地质与环境专业。

碳,最后,对剩余物中的黑碳进行分析。本文所采用的方法基本上与 Lim *et al.*<sup>[7]</sup>的一致,同时,也做了一些改动(见表 1)。有一些样品(黄土和红粘土等)的硅酸盐含量较高,为了有效地去除其中的硅酸盐,本方法改用 10 mol/L HF : 1 mol/L HCl 溶液在 24 h 内处理两次的操作。在 Lim *et al.* 的方法中,酸处理和氧化均需烘干和称重,这无疑会存在更大的称量误差,同时,将样品烘干后称量一部分进行氧化处理,会有一些碳漂浮起来,也势必会导致实验误差。因此,在没有特别需要的情况下(如测量总有机碳),本方法采用一次性定量黑碳的流程,从而减小了实验误差。Lim *et al.* 做了两组平行实验,每组选取 3 个样品,结果表明,样品的最小偏差为 3%,最大偏差竟达 18%。相比之下,本实验的总体偏差仅有 3.29%,这表明本方法所做的一些改进是卓有成效的。

## ! " # 样品制备

本实验所采用的样品均为同一海洋沉积物样品。为了干燥和均匀样品,我们将沉积物样品在 60 °C 下烘干,然后用碎样机粉碎,粉碎后的样品再次用研钵研磨(实际上,还会存在一些偏差)。所有样品在化学处理前都要进行烘干和干燥。

## ! " # 酸处理过程

对沉积物的酸处理过程基本上与 Lim *et al.* 的方法一致(见表 1)。有所不同的是,在样品经 3 mol/L HCl 处理后,加入 15 mL 10 mol/L HF : 1 mol/L HCl 溶液在室温下反应 12 h,反应中须多次搅拌(每

次约 2 h)。为了更有效地去除硅酸盐,重复操作上述反应一次。该步骤的改进可以更有效地抑制反应过程中次生氟化物的生成,这是因为样品经 3 mol/L HCl 处理后仍会残余一些 Fe 和 Al 的氧化物,进一步与 10 mol/L HF : 1 mol/L HCl 溶液中的 HCl 反应,降低了酸环境对次生氟化物的抑制。改进后,前 12 h 反应中,10 mol/L HF : 1 mol/L HCl 溶液中的 HCl 会继续去除残余的 Fe 和 Al 的氧化物,而在接下来的 12 h 反应中,新溶液中的 HCl 会更有效地抑制氟化物的生成。

## ! " \$ 氧化处理

经过上述酸处理的样品,在 60 °C 下与 10 mL 0.1 mol/L K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : 2 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液反应 60 h(见 Lim *et al.*<sup>[7]</sup>的方法)。该步反应后,剩余样品仅有 20 mg 左右,为了更精确地称量,须将样品转移到恒重较好的瓷坩埚(其质量变化仅为 0.1 mg 左右)中。转移样品前,将瓷坩埚放入马弗炉内 700 °C 加热 2 次,每次 2 ~ 3 h。在干燥器中冷却后,用精确到克的十万分之一位的天平称重,确保两次质量相差不大时,即可使用。转移时向离心后的样品中加入 5 mL 左右的去离子水,超声振荡 15 min 后,用吸管将含样品的溶液转移到瓷坩埚中。然后,再用 3 ~ 5 mL 的水清洗离心管两次,每次均要超声振荡并将溶液转移至瓷坩埚中。转移后的样品在 60 °C 下烘干,随后在干燥器中过夜冷却,再用天平称重即可得到含黑碳样品的精确质量。

## ! " % 分析技术

样品经过上述处理后,采用元素分析仪 Heraus

表 1 实验流程与比较

Table 1 Comparison of experimental procedures

Lim <i>et al.</i> <sup>[7]</sup> 的方法	本文所采用的方法	改进步骤的优点
称量 1 ~ 3 g 均匀、干燥的样品	称量 3 g 均匀、干燥的样品	
用 15 mL 3 mol/L HCl 去除碳酸盐(反应 24 h)	用 15 mL 3 mol/L HCl 去除碳酸盐(反应 24 h)	
用 15 mL 10 mol/L HF : 1 mol/L HCl 去除硅酸盐(反应 24 h)	用 15 mL 10 mol/L HF : 1 mol/L HCl 去除硅酸盐(反应 2 次,每次 12 h)	有效地去除了硅酸盐,更适合于黄土等含硅酸盐高的样品
用 15 mL 10 mol/L HCl 反应 24 h	用 15 mL 10 mol/L HCl 反应 24 h	
60 °C 下干燥 1 ~ 2 d, 然后称重,取一部分样品做氧化实验		
用 10 mL 0.1 mol/L K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 2 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 在 55 °C 下去除有机碳(反应 60 h)	用 10 mL 0.1 mol/L K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> : 2 mol/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 在 55 °C 下去除有机碳(反应 60 h)	连续操作,提高回收率
在 60 °C 下烘干样品 1 ~ 2 d, 称重	将样品转移到已知质量的瓷坩埚中,在 60 °C 下烘干 1 ~ 2 d, 称重	减少称量次数,可降低操作误差
用库仑滴定测量已知质量样品燃烧产生的 CO <sub>2</sub> 的含量	将样品研磨均匀,称几毫克样品,用元素分析测量黑碳的含量	增加样品的均匀程度,样品用量少,测量误差较小

Elemental Analyser (CHN-O RAPID) 测量黑碳含量。测量所需的样品量取决于待测样品的黑碳含量, 含量较低时所需的样品量也较大(对于含量在 10% 以上的样品, 一般只需称量 1~2 mg 的样品)。元素分析仪具有较高的精度和较强的再现能力, 测量标样为硝基苯胺, 其标准偏差仅有 0.1%。同时, 它可以最优化地分离气体组分, 无拖尾和记忆效应。它的最低检测限因元素的不同而有差别, 碳为  $5 \times 10^{-4}$  mg

## 2 实验结果及误差分析

### 2.1 实验的平行性问题

为了查明实验误差来源, 做了多次条件实验, 每

次实验均选取 6 个平行样品进行。实验结果列于表 2~表 5 中。

表 2 表明, 未均匀处理的样品的黑碳相对误差较大, 这种偏差不该由实验操作本身产生, 可能是由样品不均匀性引起的。为了验证这一点, 我们先将样品去除碳酸盐, 然后测总有机碳 (TOC), 结果发现, 个别样品的不均匀程度可达 10%~20%。由此, 我们又在同一实验流程中处理了更多的平行样 (HCl-HF 处理), 测出了每个样品的总有机碳含量 (TOC), 从中选取数值相近的样品, 充分混合并研磨使之均匀, 然后将其分成 6 个平行样, 重复操作整个实验流程, 得到了很平行的数据(见表 3)。从表中可以看出, 实验误差仅有 3.29%。这个误差可以由以下几种因素导致: HCl-HF 处理及氧化处理的离心过程、样品转移所造成的损失及称量误差(主要是处理后样品的称量)。

同时, 笔者对 HCl-HF 处理和氧化处理两个单步实验的误差进行了验证。其中, HCl-HF 处理的平行实验操作过程如下: 首先, 将多个平行样用 HCl 去碳酸盐, 测量 TOC 值, 然后选取含量相近的样品混合均匀, 分取 6 等分平行样, 进行 HCl-HF 处理, 测量数据见表 4。该实验的总体偏差为 1.96%, 实际上还要比该值小一些, 因为该偏差除由 HCl-HF 处理后的称量过程引起外, 还会由样品转移的损失及称量过程引起。

同样方法, 用 HCl-HF 处理得到均匀样品后, 再用 0.1 mol/L  $K_2Cr_2O_7$ : 2 mol/L  $H_2SO_4$  氧化处理, 测量数据见表 5。这一实验的总体偏差实际上也要比 2.497% 小。

综合以上 3 步平行实验的结果可以看出, 单步实验误差都小于总体偏差, 说明方法的实验误差是稳定和可信的。独立来源的误差累积为:  $E_{total}^2 = E_A^2 + E_B^2 + \dots + E_N^2$ ,

表 ( 原始样品( 未经处理的样品 ) 的平行实验结果

Table 2 Data of parallel experiment for original sample

原始样品质量(g)	处理后样品质量(mg)	黑碳在处理前样品中的含量(%)	黑碳在处理前样品中的含量(%)	标准偏差(s)	相对标准偏差(%)
3.021 2	27.22	16.466	0.148 353		
3.016 3	26.61	14.219	0.125 441		
3.026 0	26.38	15.092	0.131 569	0.012 268 3	8.89
3.018 0	26.26	14.772	0.128 533		
3.011 7	27.63	14.562	0.133 595		
3.024 7	28.52	16.978	0.160 086		

表 ' 经处理后均匀样品的平行实验结果

Table 3 Data of parallel experiment for homogenized sample

样品质量(经 HCl-HF 均匀处理)(g)	处理后样品质量(mg)	黑碳在处理前样品中的含量(%)	黑碳在处理前样品中的含量(%)	标准偏差(s)	相对标准偏差(%)
0.601 8	42.14	23.323	1.633		
0.602 9	41.62	22.911	1.582		
0.603 6	41.45	22.094	1.517	0.052 91	3.29
0.603 1	42.00	23.441	1.632		
0.602 7	42.55	22.950	1.620		
0.602 7	43.02	23.332	1.665		

表 ! " #%" & 处理平行实验结果

Table 4 Data of parallel experiment for HCl-HF single treated sample

样品质量(经 HCl 处理)(g)	处理后样品质量(g)	有机碳在处理前样品中的含量(%)	有机碳在处理前样品中的含量(%)	标准偏差(s)	相对标准偏差(%)
2.600 7	0.146 83	11.019	0.622 1		
2.604 5	0.144 57	11.008	0.611 0		
2.605 3	0.150 15	10.834	0.624 4	0.012 07	1.96
2.607 9	0.152 58	10.213	0.597 5		
2.603 2	0.147 39	11.076	0.627 1		
2.605 8	0.145 51	10.814	0.603 9		



对于加入时的黑碳量)为 17% (已去除了实验误差的影响)。所以,在回收率实验中,黑碳实际得到的回收率应在 80% 以上。

### 2.3 样品的均匀性问题

为了得到黑碳在不同粒度样品中分布的均匀性,我们将海洋沉积物分别过 63  $\mu\text{m}$  和 41  $\mu\text{m}$  的筛子,选取 63~41  $\mu\text{m}$  以及小于 41  $\mu\text{m}$  的样品进行平行实验。结果表明,黑碳在两种粒度范围内的分布都是不均匀的。原因可能是黑碳以集合体的形式存在于样品中,不同形态结构的矿物对黑碳的吸附和聚集程度不同,从而导致分布不均匀。

与此同时,为了探讨样品的代表性问题,我们先后两次分别从较大的样品中随机抽取出 24 等分样品,对其进行总有机碳含量测定,然后,对测量值进行统计分析,其概率分布曲线如图 1。其中第一批抽样实验的样品经过 HCl 和 HCl-HF 两步处理,而第二批仅经过 HCl 处理。从两个图形中都能看到,除了主峰外,还存在其他峰形,这说明总有机碳在原始样品中可能至少有两种分布形式。由于黑碳同总有机碳是相互吸附而存在的,这也势必会影响黑碳的分布形式,为此,还需要进行深入的工作,对原始样品中其他矿物的结构形态和表面特征进行研究,以便了解这些矿物的吸附能力和其本身的分布形式,从而更清楚地了解造成黑碳分布不均匀的原因。通过对这两批样品的数据进行统计计算,得知第一批样品总有机碳值的相对总体偏差为 4.68%,而第二批样品的相对总体偏差为 3.97%。由此可

知,原始样品中总碳含量的相对偏差大部分在 5% 以内,而实验方法本身的偏差为 3.29%,所以,在原始样品不经过任何均匀处理的情况下,从中提取的黑碳含量的相对偏差大部分在 8% 或 9% 以内,这与最初平行实验得到的黑碳含量的总体相对偏差 8.89%(见表 2)十分吻合。

## 3 结 论

一系列平行实验的结果表明,本文从沉积物中定量提取黑碳的方法与 Lim *et al.*<sup>[7]</sup> 的实验方法相比较有较大的优点,其相对总体偏差仅为 3.29%,经误差传递公式的计算表明这一偏差是可信的,而我们对不同气候时期样品(黄土和古土壤)的黑碳含量测定得到样品之间的差别可达到 20% 或更多,因此,该方法完全可以用于精确定量黑碳并将其作为恢复古火灾演化历史的替代性指标。同时,通过回收率实验得知该方法至少可以从土壤中回收 80% 以上的黑碳,鉴于这一较大的回收率和较好的平行性,它也能用于较精确地估算黑碳对土壤中某些化学反应的贡献率以及黑碳在全球碳循环中的作用。当然,自然样品的代表性也会对实验结果产生一定的影响,但增加待测样品的质量、提高样品的均匀程度(增加研磨时间)等可以消除一部分这方面的影响。为了探讨样品中黑碳分布不均匀的原因,对原始样品进行了两次随机抽样分析,结果表明,黑碳可能在原始样品中有两种或两种以上的分布形式,这两种分布形式导致抽样样品黑碳含量的偏差大部分在

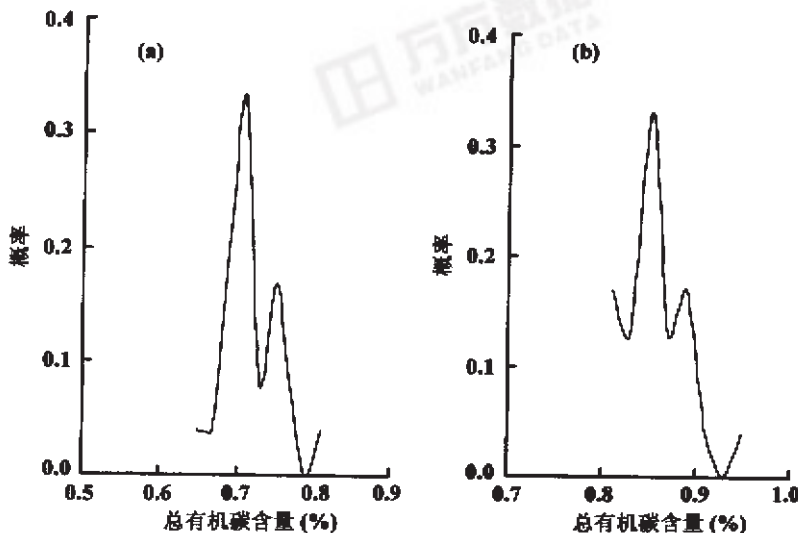


图 1 样品总有机碳含量的概率分布曲线

Fig. 1 Probability distribution of TOC content in samples

a. 第一批随机抽样实验结果; b. 第二批随机抽样实验结果。

&' 之内 ,为用黑碳作为定量指标来探讨某些问题时所要切入的尺度提供了参考。

感谢贾国东对前期工作的指导和张惠之老师对样品测试工作的帮助与支持。

参考文献：

- !"# ( ) \* + , - . ( / 0 1 2 3 ) 4 5 6 7 8 9 3 : ; < / + 3 0 3 = 3 , > ? @ ) 2 / , \* , ? / @ < > @ = @ ) \* , 3 < 3 1 \* = 3 , > ! - # 7 A \* = , / 0 B ? 3 @ , 4 ) . " C D & . \$ E F G & H I G H % 7
- ! \$ # ( / 0 1 2 3 ) 4 5 6 7 J 0 @ ? K L @ ) 2 / , \* , > 9 3 5 , M \* ) / , = 3 , > N ) / 0 3 > \* 3 < @ , 1 6 \* < > \* 2 : > \* / , ! P # 7 Q 3 R S / ) K F - / 9 , T \* 0 3 U . " C V & 7 " I & 7
- ! % # T / 0 2 @ ? 9 T W . X , 1 3 ) < 5 7 @ . 5 2 6 0 T d ( V ) T j . 5 2 6 0 T d ( & V ) T j . 5 2 6 0 T d 3 T d ( & V ) T j V

