

自动电位滴定仪应用于测定海洋沉积物中有机碳的可行性研究

王兵, 高丰蕾, 杨佩华, 孙承君, 韩彬*
(国家海洋局第一海洋研究所, 山东青岛 266061)

摘要: 自动电位滴定仪具有操作简便、测定速度快的优势,减少了人为操作的影响,本文使用自动电位滴定仪测定海洋沉积物中有机碳的含量,并与国家标准(GB 17378.5—2007)中根据滴定过程中溶液颜色变化用肉眼判定滴定终点的方法进行了对比分析,确定通过仪器自动判断滴定终点实现准确测定的可行性。结果表明:自动电位滴定的方法检出限为0.029%,人工肉眼判定终点的方法检出限为0.086%,在滴定终点判定方面两种方法无显著性差异,但自动电位滴定仪的准确度和精密度更优,在一定程度上可代替肉眼判定滴定终点。实际应用过程中也发现,当滴定的溶液体系由于氧化还原反应、络合作用等影响因素使电位变化较为复杂时,自动电位滴定仪有可能会得到多个等当点而无法判断哪个等当点是真正的目标等当点,此时需要利用肉眼进行辅助确定。

关键词: 海洋沉积物; 有机碳; 自动电位滴定仪; 滴定终点判定; 氧化还原电位

中图分类号: P736.211; O613.71; O655.23

文献标识码: A

目前,全球碳循环的研究已经成为国际地学的主要研究课题。海洋作为地球系统中除岩石圈以外最大碳库,碳储量高达 38×10^{12} 吨^[1]。海洋中有机碳是全球碳循环的重要组成部分,是衡量水体中有机污染程度的一项综合指标^[2],对它的研究可以指导维持海洋生产力开发和海洋环境保护的平衡^[3]。且由于有机碳测定过程干扰较少,测定精密度和准确度高^[4],因此海洋中的有机碳一直是国内外学者研究的焦点^[5]。海洋沉积物作为人类污染的贮存库,可以被用来监测污染的时空分布^[6],海洋沉积物中有机质的测定更是对全球海洋养分的平衡具有重要意义^[7]。而海洋沉积物或沉降颗粒物中的有机碳含量及其变化是研究海洋地球化学过程、海洋碳循环、海洋环境、全球变化的重要测定参数或内容之一^[8],是判断有机地球化学异常的重要指标,也是目前进行海洋油气地球化学勘探的必测项目^[9]。因此,如何对其进行准确的分析测定值得海洋化学研究工作者关注^[10]。

对于海洋有机碳的研究最早始于二十世纪六七

十年代^[11],海洋沉积物中有机碳的测定方法一般可归纳为:①干烧法:分为灼烧失重法和高温燃烧法,即测定燃烧产物 CO_2 的方法;②湿氧化法:分为重铬酸钾氧化法、过硫酸钾氧化法和重铬酸钾氧化-还原容量法(也称重铬酸钾-硫酸亚铁法)。上述方法中,重铬酸钾氧化-还原容量法精密度为标准偏差 $\leq \pm 0.02\%$,高温燃烧法为 $\leq \pm 0.03\%$,过硫酸钾氧化法为 $\leq \pm 0.02\%$ 。经过几十年的发展,海洋沉积物中有机碳的测定方法从主要依赖手工操作逐步发展为精密仪器检测,且越来越灵敏和快速简便,所得数据也越来越精确^[12]。在目前测定海洋沉积物有机碳的国标方法(GB 17378.5—2007)中,重铬酸钾氧化-还原容量法比较常用,此方法的滴定终点是依据指示剂的颜色变化用肉眼判断,由此造成滴定中的人为误差相对较大。当前,电位滴定法实现了利用仪器来完成滴定^[13],它是基于定量化学反应,依据待测离子的活度与其电极电位之间的关系,并通过测量滴定过程中电池电动势的变化确定终点的滴定分析方法^[14]。自动电位仪节约了分析时间,

收稿日期: 2016-02-25; 修回日期: 2016-05-05; 接受日期: 2016-05-20

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(2013G11, 2011T10); 青岛市创新人才资金(13-CX-20); 山东省泰山学者海外特聘人才项目

作者简介: 王兵, 硕士研究生, 主要从事海洋生物化学方面的研究。E-mail: wangbingcool@yeah.net。

通讯作者: 韩彬, 博士, 助理研究员, 主要从事海洋化学方面的研究。E-mail: hanbin@fio.org.cn。

减少了人为操作的影响^[15],从而可以进行方便而快速的分析^[16]。本文基于重铬酸钾氧化-还原滴定法的原理,首先对人工操作中由肉眼判定终点和仪器操作中自动判定终点的准确度和精密度进行了探讨,然后将两种终点判定方法应用于实际样品分析过程,通过对测定结果的比较,提出了应用自动电位滴定仪并辅以肉眼判定滴定终点准确测定海洋沉积物中有机碳的分析方法。

1 实验部分

1.1 方法主要原理

在浓硫酸介质中,加入一定量的标准重铬酸钾,在加热条件下将样品中有机碳氧化成二氧化碳。剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁标准溶液回滴,按重铬酸钾的消耗量,计算样品中有机碳的含量^[17]。按下式计算沉积物样中有机碳的百分含量。

$$w = \frac{c_{\text{Fe}^{2+}}(V_1 - V_2) \times 0.0030}{m(1 - w_{\text{H}_2\text{O}})}$$

式中: w —沉积物干样中有机碳的含量(%); $c_{\text{Fe}^{2+}}$ —硫酸亚铁标准溶液的浓度(mol/L); V_1 —滴定空白样时,硫酸亚铁标准溶液的用量(mL); V_2 —滴定样品时,硫酸亚铁标准溶液的用量(mL); m —样品的称取量(g); $w_{\text{H}_2\text{O}}$ —风干样品的含水率(%)。

1.2 仪器和主要试剂

瑞士万通 848 Titrino plus 自动电位滴定仪(10 mL滴定管加液单元),瑞士万通 6.0451.100 铂环复合氧化还原电极,雷磁 PHBJ-260 型便携式电位仪。

主要试剂:重铬酸钾(优级纯,国药集团化学试剂有限公司);硫酸(莱阳经济技术开发区精细化工厂);硫酸亚铁铵(优级纯,天津市科密欧化学试剂有限公司);硫酸银(天津市风船化学试剂科技有限公司);苯基代邻氨基苯甲酸(天津市光复精细化工研究所)。

实验所需磷酸溶液、重铬酸钾-硫酸标准溶液、硫酸亚铁标准溶液、苯基代邻氨基苯甲酸指示剂均按照 GB 17378.5—2007(海洋监测规范 第5部分:沉积物分析)制备。

1.3 标准物质和实际样品

海洋沉积物成分分析标准物质 GBW07335:购自北京谱朋科技有限公司,有机碳含量为 0.6%。

6份海洋沉积物样品:采集自青岛市黄岛区唐岛湾,主要为黑色黏土。样品编号为 1~6。

1.4 国标方法肉眼判定终点和自动电位仪测量方法

1.4.1 两种终点判定方法的准确度和精密度测定

取海洋沉积物标准品进行冻干并研磨过筛等预处理过程,精密称量 1.0000 g,并按照下述(a)与(b)两种终点判定方案进行有机碳含量滴定。各平行滴定 3次,记录消耗硫酸亚铁标准溶液体积并计算有机碳含量平均值。分析计算结果与理论值的差异,并将两种方法的精密度进行对比。

(a)肉眼根据颜色变化判定滴定终点:取 1.0000 g预处理好的海洋沉积物标准品置于试管中,加 0.1 g 硫酸银和 10.00 mL 重铬酸钾-硫酸标准溶液。将试管插入铁丝笼置于油浴锅中,于 $175 \pm 5^\circ\text{C}$ 加热,待沸腾 5 min 后移出试管内溶液及残渣于烧杯中,加 5 mL 磷酸,用硫酸亚铁标准溶液滴定至黄色大部分褪去,加入 2~3 滴苯基代邻氨基苯甲酸指示剂溶液,继续滴至溶液由紫色突变到绿色即为终点,记录下消耗的硫酸亚铁标准溶液体积。

(b)自动电位滴定仪判定滴定终点:自动电位滴定仪采用动态电位滴定模式(DET U)。取 1.0000 g预处理好的海洋沉积物标准品置于试管中,加 0.1 g 硫酸银和 10.00 mL 重铬酸钾-硫酸标准溶液。将试管插入铁丝笼置于油浴锅中,于 $175 \pm 5^\circ\text{C}$ 加热,待沸腾 5 min 后移出试管内溶液及残渣于烧杯中,加 5 mL 磷酸,将氧化还原电极完全浸入溶液中,按下开始键,仪器自动加入硫酸亚铁标准溶液,通过计算电位突跃的最大值,在识别到滴定终点后,自动停止滴定,并给出硫酸亚铁标准溶液滴定终点的消耗体积及计算结果。

1.4.2 两种终点判定方法的检出限测定

精密称量经冻干并研磨过筛等预处理的海洋沉积物标准品 12 份,每份 1.0000 g。应用 1.4.1 节中(a)和(b)方法进行滴定。记录消耗的硫酸亚铁标准溶液体积,并计算人工操作肉眼判定终点方法与自动电位滴定仪自动判定终点的方法检出限。

1.4.3 实际海洋沉积物样品中有机碳含量测定

分别应用 1.4.1 节中(a)和(b)两种方法测定唐岛湾的 6 份海洋沉积物样品,每份平行滴定 3 次,计算出有机碳含量和相对偏差。

1.4.4 自动电位滴定仪滴定原理和影响因素的探讨

由于在自动电位滴定仪滴定海洋沉积物样品过程中(1.4.3 节)发现:第 4 和第 6 号样品滴定时,仪器给出了两个等当点;而第 1、2、3 号和第 5 号样品滴定时,仪器只给出了一个等当点,因此称取相同质量的 3 号和 4 号样品各 3 份分别进行实验,

过程如下。

观察滴定过程颜色变化:将称好的3、4号样品置于试管中,按照1.4.1节(a)的方法进行滴定,在滴加硫酸亚铁标准溶液的过程中观察颜色变化,测定并记录该体系中的氧化还原电位,平行滴定3次取平均值,并与1.4.3节中自动电位滴定仪所给出的等当点体积进行比较。

2 结果与讨论

2.1 两种终点判定方法测定国家标准物质的准确度和精密度比较

应用两种滴定终点判断方法,测定海洋沉积物标准物质 GBW07335 的有机碳含量的结果列于表1中。从表1可以得出:自动电位滴定仪根据电位判定滴定终点的准确度以及精密度要优于肉眼根据颜色变化判定滴定终点。因此认为自动电位滴定仪得出的数据是可靠、准确的。

表1 两种滴定终点判定方法测定海洋沉积物标准物质中有机碳含量的结果比较

Table 1 Comparison of the organic carbon content in the marine sediments standards obtained by two titration end-point determination methods

方法	GBW07335 的 有机碳含量		测定值与参考值 的标准偏差(%)	相对标准 偏差(%)
	测定值 (%)	参考值 (%)		
方法 a(根据颜色变化 判定滴定终点)	0.586	0.6	2.33	3.94
方法 b(自动电位滴定仪 判定滴定终点)	0.592	0.6	1.33	1.62

2.2 两种终点判定方法的检出限比较

方法检出限是指一个给定的分析方法在特定条件下能以合理的置信水平检出被测物的最小浓度,它是表征分析方法的最主要的参数之一。为了能反映分析方法在整个分析处理过程的误差,可采用已知结果的标准物质或样品按照分析步骤进行测量,通过分析12份已知结果的实际样品来计算方法检出限(C_L),计算公式如下^[18]:

$$C_L = k_t s_i \frac{c}{\bar{x}}$$

式中: C_L —方法的检出限; k_t —置信因子(一般取值3); s_i —样品测量读数的标准偏差; c —样品含量值; \bar{x} —样品测量读数平均值。

经过对12份测量值结果的计算,得出人工肉眼

判定终点方法的检出限为0.086%,自动电位滴定仪自动判定终点方法的检出限为0.029%。

2.3 两种终点判定方法测定实际样品的比较

将两种终点判定方法得到的有机碳含量平均值和相对偏差分别绘制成图1,进行进一步对比。从图1a能够很明显地看出,两种滴定终点判定方法得到的有机碳含量的平均值相差不大。但是从图1b中可以明显看出,除3号样品外,其余样品中,肉眼判定终点所得结果的相对偏差均大于自动电位滴定仪判定终点所得结果的相对偏差。为了进一步检验两种终点判定方法所得结果是否有显著性差异,用SPSS软件对两种方法所得6组有机碳平均值数据进行独立样本 t 检验(置信水平为95%),结果得出 $p = 0.909 > 0.05$,表明两组数据无显著性差异。

综上所述可以看出:在实际样品测定中,自动电位滴定仪判定终点与肉眼判定终点所得结果没有显著性差异,但稳定性要略优于肉眼判定法。

3 自动电位滴定仪判定终点的原理和问题分析

3.1 滴定过程中颜色变化和氧化还原电位的测定

将两个样品溶液滴定过程中的电位变化绘制成图2。从图2a中可以看出:3号样品溶液电位变化的趋势是平缓阶段(AB段),然后小幅度降低(BC段),再是突跃降低(CD段),最后是平缓阶段(DE段)。根据颜色观察发现:CD突跃阶段的溶液颜色变化是由紫色突变为绿色。与自动电位滴定仪滴定3号样品所得等当点体积进行对比发现:自动电位滴定仪滴定3号样品时所得的等当点体积恰好位于该突跃体积范围内。由此可以看出自动电位滴定仪给出的等当点是正确的。

从图2b中可以看出:4号样品溶液电位变化的趋势是平缓阶段(AB段),然后存在一个程度较小的突跃降低(BC段),再是一个程度较大的突跃降低(CD段),最后是平缓阶段(DE段)。

根据颜色观察发现:BC小程度突跃阶段溶液颜色变化是由棕色渐变为紫色;CD大程度突跃阶段溶液颜色变化是由紫色突变为绿色,根据国标GB 17378.5—2007可知,此处是真正的滴定终点。与自动电位滴定仪所得等当点体积对比发现:自动电位滴定仪滴定4号样品时所得的第一个等当点体积恰好位于BC小程度突跃阶段体积范围内;自动电位滴定仪滴定4号样品时所得的第二个等当点体积

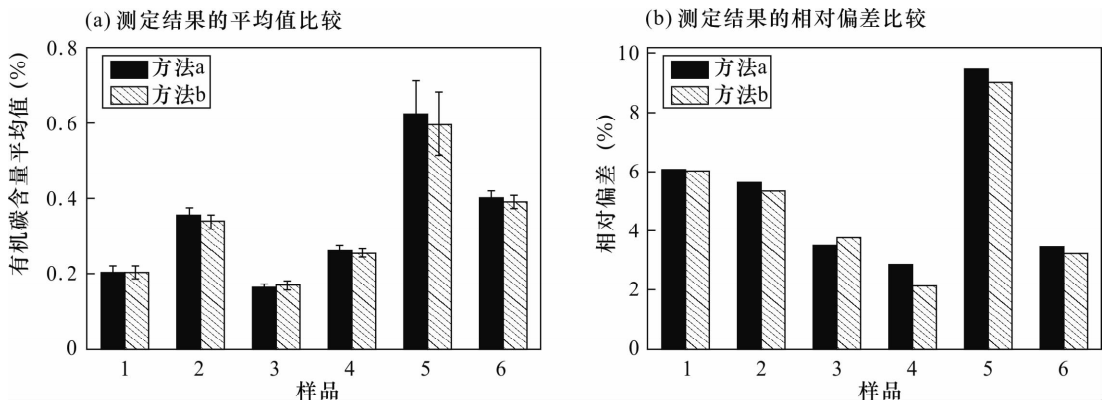


图1 两种滴定终点判定方法所得的结果平均值和相对偏差比较

Fig.1 Comparison of average values and relative deviation of analytical results obtained by two titration end-point determination methods

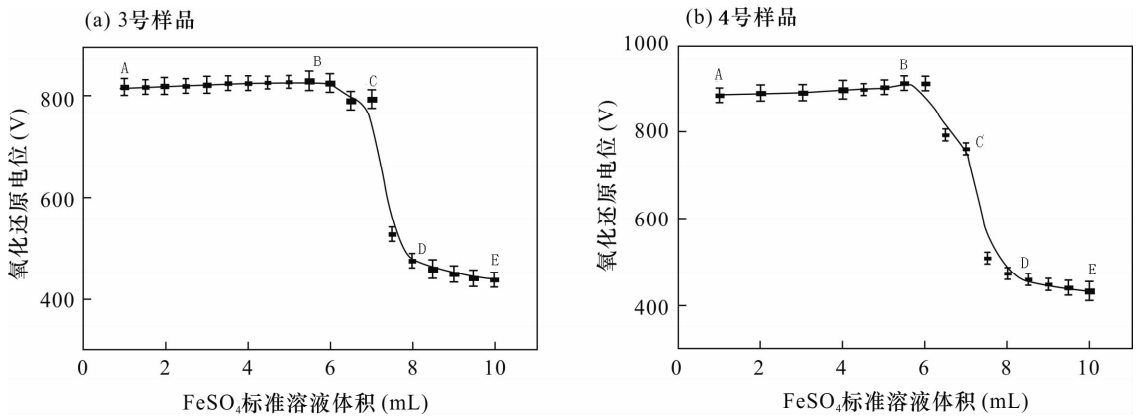


图2 3号(a)和4号(b)样品溶液体系在滴定过程中氧化还原电位的变化

Fig.2 The oxidation-reduction potential changes of (a) No.3 and (b) No.4 sample solution system during the procedure of titration

恰好位于CD大程度突跃体积范围内。由此看出,可能是由于4号样品溶液体系中反应较为复杂,铁离子和亚铁离子动态平衡对体系氧化能力影响较大^[19],两处电位突跃程度较大,导致了仪器会判定出两个等当点。因此,在自动电位滴定仪滴定4号样品时得出的两个等当点中,第二个等当点才是真正的目标等当点。

3.2 滴定过程中的终点判定原理探讨

在整个滴定过程中,溶液体系颜色变化是由橙色经棕红色变成紫色再突变为绿色,其中橙色是氧化有机碳所剩余的重铬酸钾的颜色,棕红色是刚加入苯基代邻氨基苯甲酸指示剂后的溶液颜色,可能是由于该指示剂具有类似苯酚的结构,而苯酚离子易与Fe³⁺络合成为紫色络合物,刚滴加指示剂时,由于硫酸亚铁滴加量较少,亚铁被重铬酸钾氧化产生较少的Fe³⁺,致使其络合物产生较少,紫色不明显,再加上重铬酸钾橙色叠加,致使溶液出现棕红色。而后当溶液渐变为深紫色,滴加Fe²⁺逐渐增

多,被重铬酸钾氧化产生的Fe³⁺达到一定数量级,Fe³⁺数量与Fe²⁺数量比值达到最大,导致紫色络合物占主要部分,致使溶液颜色变为深紫色。继续滴加硫酸亚铁,Fe³⁺数量与Fe²⁺数量比值开始降低,Fe²⁺开始占主要,且此时Cr₂O₇²⁻被Fe²⁺还原转化为绿色的Cr³⁺开始增多,两种离子绿色叠加,且增多的Fe²⁺可能与Fe³⁺发生络合竞争,从而使一开始Fe³⁺络合苯酚离子形成的紫色络合物降低,而形成新的近无色的络合物。综上可以看出,在滴定终点处,溶液体系会突变为绿色。

3.3 自动电位滴定仪滴定过程中的问题分析和解决方案

根据图2发现:氧化还原电位是先缓慢增加一部分后突跃降低,这与溶液体系中Fe³⁺与Fe²⁺的数量比值有关,氧化还原电位值开始有所上升,反映出溶液中氧化态物质(主要是Fe)与还原态物质(主要是Fe²⁺)的比值在不断升高^[20]。后来的降低则是相反的过程。在两个电位突跃降低阶段,由于第

一个电位突跃是溶液由棕红色变紫色时产生,并不是真正的滴定终点,因此电位变化幅度不大,但在不同溶液体系中该处电位变化不稳定,导致自动电位滴定仪在滴定不同样品溶液时,有的样品会检测到两个等当点,而有的只能得到一个等当点。

由此看出,滴定过程中溶液颜色变化较为复杂,而自动电位滴定仪对滴定终点的判定是根据电位变化进行确定,一定程度上克服了手工滴定中肉眼对颜色敏锐程度把握不同导致的终点误差^[21]。但是在自动电位滴定仪测定过程中,也存在一些影响终点判定准确的因素,如溶液体系内部复杂的化学反应、电位变化等。例如在上述滴定过程中,自动电位滴定仪可能会得出两个等当点,且其无法判断哪个等当点是真正的目标等当点,因此仪器给出了两个等当点。对于自动电位滴定仪找不到理想等当点的情况,之前对自动电位滴定仪的研究也出现过,一般是通过改变仪器的信号漂移值、调节滴定仪参数等手段解决^[13],具有一定的参考价值。本次研究过程中,针对自动电位滴定仪在应用中出现两个等当点的情况,提出了简单的解决方案,即仪器滴定和肉眼根据颜色判定相结合:在自动电位仪滴定开始时,向溶液体系中滴加少量指示剂,并设置自动电位滴定仪的加液终止体积为出现第一个等当点后再加上几毫升。仪器开始滴定时,观察滴定过程中的颜色变化,当颜色由紫色突变为绿色时,记录此时自动电位滴定仪滴加滴定剂的体积,与仪器得出的两个等当点进行比较,相近的那个等当点即为目标等当点。

4 结论

研究表明,测定海洋沉积物中的有机碳含量时,自动电位滴定仪判定终点和人工肉眼判定终点法无显著性差异,但自动电位滴定仪在准确度和精密度方面优于肉眼判定滴定终点的方法。自动电位滴定仪的仪器检出限为0.029%,比人工肉眼判定终点方法的检出限(0.086%)低,且由于自动电位滴定仪操作简便,测定速度快,在一定程度上可以代替肉眼进行终点判定。

同时,本文通过探讨滴定过程中的反应机理,也发现了自动电位滴定仪在应用中可能存在的问题:滴定的溶液体系由于氧化还原反应、络合作用等影响因素,电位变化较为复杂,自动电位滴定仪可能会得到多个等当点而无法判断哪个等当点是真正的目标等当点。针对这个问题,本文提出了解决方案,即结合肉眼颜色判定法可获得准确的目标等当点。此

研究结果对于扩大自动电位滴定仪的应用范围提供了一定的借鉴。

5 参考文献

- [1] 曲建升,孙成权,张志强,等. 全球变化科学中的碳循环研究进展与趋向[J]. 地球科学进展,2003,18(6): 980-987.
Qu J S, Sun C Q, Zhang Z Q, et al. Trends and Advances of the Global Change Studies on Carbon Cycle [J]. Advance in Earth Sciences, 2003, 18(6): 980-987.
- [2] Ni H G, Lu F H, Luo X L, et al. Riverine Inputs of Total Organic Carbon and Suspended Particulate Matter from the Pearl River Delta to the Coastal Ocean off South China[J]. Marine Pollution Bulletin, 2008, 56(6): 1150-1157.
- [3] Ziegler M, Jilbert T, de Lange G J, et al. Bromine Counts from XRF Scanning as an Estimate of the Marine Organic Carbon Content of Sediment Cores [J]. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 2008, 9(5): 303-307.
- [4] 周述琼,章骅,但德忠. 水中总有机碳测定方法研究进展[J]. 四川环境,2006,25(2):111-115.
Zhou S Q, Zhang H, Dan D Z. Progress on Methods for Determination of TOC in Water [J]. Sichuan Environment, 2006, 25(2): 111-115.
- [5] Hansell D A, Peltzer E T. Spatial and Temporal Variations of Total Organic Carbon in the Arabian Sea [J]. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, 1998, 45(10): 2171-2193.
- [6] Martinez-Soto M C, Martínez G. Organic Carbon, Phosphorus and Nitrogen in Surface Sediments of the Marine-Coastal Region North and South of the Paria Peninsula, Venezuela [J]. Environmental Earth Sciences, 2012, 65(2): 429-439.
- [7] Stolpovsky K, Dale A W, Wallmann K. Toward a Parameterization of Global-scale Organic Carbon Mineralization Kinetics in Surface Marine Sediments [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2015, 29: 812-829.
- [8] 于雯泉, 钟少军. 海洋沉积物有机碳分析方法中干燥预处理过程人为误差的发现及其意义 [J]. 环境科学学报, 2007, 27(5): 861-867.
Yu W Q, Zhong S J. Freeze-drying Pretreatment Improves Organic Carbon Determination of Marine Sediments [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(5): 861-867.
- [9] 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]. 岩矿测试, 2007, 26(3): 205-208.
Liu C L, Zhu Z G, He X L, 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.
- [10] 黄颖华,张浩.两种测定海洋沉积物中总有机碳方法的比较[J]. *广西科学院学报*, 2013, 29(4): 227-229.
Huang Y H, Zhang H. Comparison of Two Methods for Determining Total Organic Carbon Content in Marine Sediment[J]. *Journal of Guangxi Academy of Sciences*, 2013, 29(4): 227-229.
- [11] Shi X F, Shen S X, Yi H, et al. Modern Sedimentary Environments and Dynamic Depositional Systems in the Southern Yellow Sea [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2003, 48(1): 1-7.
- [12] 孙莹,宋金明,于颖,等.元素分析仪快速测定海洋沉积物 TOC 和 TN 的条件优化[J]. *海洋科学*, 2014, 38(7): 14-19.
Sun X, Song J M, Yu Y, et al. A Rapid Method for Determining the Total Organic Carbon and Total Nitrogen in Marine Sediments with an Elemental Analyzer[J]. *Marine Sciences*, 2014, 38(7): 14-19.
- [13] 马德起,谷松海,张国胜,等.自动电位滴定测定锰矿石中锰的方法研究[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(4): 595-599.
Ma D Q, Gu S H, Zhang G S, et al. Determination of Total Manganese in Manganese Ores with an Automatic Potentiometric Titration Method[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(4): 595-599.
- [14] 郝会军,杨俐苹,金继运.自动电位滴定法测定土壤有机质含量[J]. *中国土壤与肥料*, 2011(1): 83-87.
Hao H J, Yang L P, Jin J Y. Determination of Soil Organic Matter by Automatically Potentiometric Titration Method[J]. *Soils and Fertilizers Sciences in China*, 2011(1): 83-87.
- [15] Cristiano B F G, Delgado J U, da Silva J W S, et al. Semi-automated Potentiometric Titration Method for Uranium Characterization [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2012, 70(7): 1373-1375.
- [16] Medwick T, Kirschner E. Evaluation of Automatic Potentiometric Titrator in Nonaqueous Titrations [J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1966, 55(11): 1296-1300.
- [17] 李小涵,王朝辉.两种测定土壤有机碳方法的比较[J]. *分析仪器*, 2009(5): 78-80.
Li X H, Wang Z H. Comparison of Two Soil Organic Carbon Determination Methods [J]. *Analytical Instrumentation*, 2009(5): 78-80.
- [18] 徐金龙,刘中勇,华斌,等.分析化学中检出限问题探讨[J]. *检验检疫学刊*, 2012, 22(6): 74-76.
Xu J L, Liu Z Y, Hua B, et al. Discussion of Detection Limit Concept Question in Analytical Chemistry [J]. *Journal of Inspection and Quarantine*, 2012, 22(6): 74-76.
- [19] 周作明,周琪. Fe(II)-EDTA/K₂S₂O₈ 降解苯酚及反应动力学分析[J]. *化工进展*, 2012, 31(5): 1154-1159.
Zhou Z M, Zhou Q. Mechanism and Kinetics Analysis of the Phenol Degradation by Fe(II)-EDTA/K₂S₂O₈ Process [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(5): 1154-1159.
- [20] 高迎新,张昱,杨敏. Fenton 反应中氧化还原电势的变化规律[J]. *环境化学*, 2004, 23(2): 135-139.
Gao Y X, Zhang Y, Yang M. Characteristics of ORP in Fenton's Reaction [J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(2): 135-139.
- [21] 赵怀颖,吕庆斌,巩爱华,等.自动电位滴定技术精确测定铜矿石中高含量铜的方法研究[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(6): 672-677.
Zhao H Y, Lü Q B, Gong A H, et al. Accurate Measurement of High Copper in Copper Ores with Automatic Potentiometric Titration Technique [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34(6): 672-677.

Feasibility Study on the Application of Automatic Potentiometric Titrator in the Measurement of Organic Carbon in Marine Sediments

WANG Bing, GAO Feng-lei, YANG Pei-hua, SUN Cheng-jun, HAN Bin*

(The First Institute of Oceanography, State Oceanic Administration, Qingdao 266061, China)

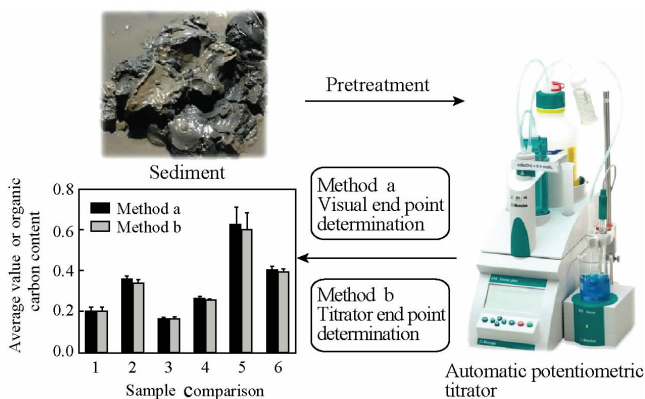
Highlight

- Automatic potentiometric titrator can be applied in measuring the organic carbon content in the marine sediments.
- Automatic potentiometric titrator can excel visual aided manual operation in accuracy, detection limits and precision.
- Automatic potentiometric titrator might fail in accurate titration end-point determination when facing complex electrical potential change during titration.
- Visual aid can help end-point determination when the automatic potentiometric titrator is unable to accurately determine the target titration end-point.

Abstract: The automatic potentiometric titrator has the advantages of being simple to operate and giving fast measurement results, which could reduce artificial influence due to manual operation. In this study, organic carbon content of marine sediments was determined by Automatic Potentiometric Titrator. In order to investigate if the Automatic Potentiometric Titrator could accurately determine the titration end-point, this method was compared with the national standard method (GB 17378.5—2007) in which the titration end-point was visually determined through color change.

Results show that the detection limits of the automatic potentiometric titrator and manual methods were 0.029% and 0.086%, respectively. There are no significant differences between the two methods in titration end-point determination. However, the Automatic Potentiometric Titrator has better accuracy and precision than manual operation. Therefore, under certain circumstances, Automatic Potentiometric Titrator can take over the visual method to determine the titration end-point. It is also noteworthy that there are some problems in measuring real samples. For example, the Automatic Potentiometric Titrator might be unable to accurately determine the target titration end-point when there are complex electrical potential changes due to redox reactions and chelating interactions in the reaction system. On this occasion, the titration end-point can be determined visually.

Key words: marine sediments; organic carbon; Automatic Potentiometric Titrator; determination of the titration end-point; redox potential



本文引用格式: 王兵, 高丰蕾, 杨佩华, 等. 自动电位滴定仪应用于测定海洋沉积物中有机碳的可行性研究[J]. 岩矿测试, 2016, 35(4): 402-408.

WANG Bing, GAO Feng-lei, YANG Pei-hua, et al. Feasibility Study on the Application of Automatic Potentiometric Titrator in the Measurement of Organic Carbon in Marine Sediments [J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(4): 402-408. DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2016.04.011.