

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

祝孟博^{1,2}, 宋建中^{1,*}, 彭平安¹

(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, 广州 510640; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 总有机碳(TOC)是土壤、沉积物以及降尘等固体样品的重要指标,对其含量和稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)进行准确测定具有重要的科学意义。在测定过程中,样品的预处理方法可能会对测定值产生一定影响。本文主要从酸处理方式、干燥方式等方面研究了预处理方法对不同类型样品的 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的影响。其中酸处理方式选取了盐酸酸化/分离、红外碳硫坩埚、Ag 杯直接酸化等三种方式,干燥方式包括加热干燥和真空冷冻干燥等。研究结果显示:酸处理方式对 TOC 含量测定的影响很大,Ag 杯和盐酸酸化/分离未去除残留酸液两组实验所测得 TOC 含量明显大于其他组,其中降尘样品 TOC 的损失量可达 20%。这种明显的差异可能是样品酸处理过程中水溶性有机碳(DOC)的损失所造成的。对于 $\delta^{13}\text{C}$ 测定来说,该两组实验所测得 $\delta^{13}\text{C}$ 相对于其他组略微偏重,其中地表土壤样品偏重约为 0.8%~2%。另外加热干燥和真空冷冻干燥方式测定的 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值没有明显的变化,表明了挥发性有机物(VOC)对本次实验所选用样品的有机碳分析影响甚微。综合来看,对于不同类型样品,特别是 DOC 含量高的样品,使用 Ag 杯的酸处理方式相对比盐酸酸化离心分离酸处理方式能更大限度的保留 DOC,使 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定较为准确可靠,同时操作起来也更加简便快捷。

关键词: 有机碳含量; 稳定碳同位素; Ag 杯直接酸化; 水溶性有机碳

中图分类号: P597⁺.2 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2015)04-0476-07 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2015.04.015

总有机碳(TOC)是土壤、沉积物以及降尘的一个重要指标和参数,在土壤、沉积物和降尘的地球化学和环境科学研究中具有非常重要的科学意义。对于古老沉积物,TOC 的含量和稳定碳同位素可以反映当时的生物量、气候环境以及可能来源^[1]。对于现代土壤、沉积物以及降尘,TOC 分析也是我们研究碳的生物地球化学过程以及环境过程等的重要手段。TOC 的分析方法很多,发展至今大致分为三类:(1)湿式氧化法,使用一定量的氧化剂如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 对样品进行处理,一种对生成 CO_2 直接测定^[2-3],另一种是对剩余氧化剂进行返滴定^[4],间接得出 TOC 含量;(2)热氧化法,将样品进行高温煅烧,一般认为有机碳在 500 °C 下煅烧 2 h 就可以去除^[5],因此煅烧温度一般选在 450~600 °C,再对煅烧前后的样品用元素分析仪进行测定,通过其差值算出 TOC 含量^[6-7];(3)酸处理法,使用酸液如

HCl、 H_3PO_4 等去除样品中的无机碳,再用元素分析仪进行测定有机碳含量^[8-10]。虽然这些方法都得到了应用,但三种方法都存在一些缺陷:湿式氧化法其氧化过程具有不确定性,一些稳定性高的有机质不能氧化完全^[11];热氧化法中高镁碳酸盐在 400 °C 以下会发生分解^[12],一些难降解的有机物,要在 1 050 °C 以上才能被氧化^[13];酸处理法在酸处理的过程中大约有 5%~45% 的水溶性有机碳(DOC)损失^[14],烘干的过程也会有一部分挥发性有机物(VOC)损失。在这三种方法中,酸处理法操作比较简单,因此得到了最广泛的应用。

近年来,针对酸处理方法的流程和各种影响因素,已经做了一些研究,来对酸处理方法进行改进和完善。例如采用酸液熏蒸样品来直接去除无机碳^[15-16]、调整酸液浓度^[17-18]或加入碱液中和剩余酸液^[19]等。尽管相关专家已经做了很多努力,但酸

收稿日期:2014-11-26;改回日期:2015-01-06

基金项目:科技部 973 项目课题(2012CB822000);国家自然科学基金项目(41173110)。

第一作者简介:祝孟博(1988-),女,在读硕士,环境工程专业。E-mail:qq450422498@163.com.

* 通讯作者:宋建中(1975-),副研究员,硕士生导师。E-mail:songjzh@gig.ac.cn.

处理方法仍然存在一些问题和不足之处,并未得到解决,特别是在酸处理过程中造成的 DOC 流失。这部分损失的 DOC 不但会影响样品中 TOC 含量测定的准确性,也可能会影响到采用酸处理方法分离的样品的稳定碳同位素($\delta^{13}\text{C}$)组成。另外,样品经过酸处理,都需要在一定温度($60\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$)进行加热干燥,这种热干燥过程可能也会造成样品中的挥发性有机碳的挥发或者热不稳定有机碳的分解,从而使样品的 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 产生一定的影响。针对这些问题,本文主要从酸处理方法和干燥方式两个方面对不同类型样品中 TOC 的定量方法进行了对比研究,同时也分析了这些处理方式对有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的影响,研究结果对于准确的测定不同类型样品中 TOC 的含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有一定的科学意义。

1 材料与方法

1.1 样品选择

在本研究中,共选择了8种不同类型的样品作为研究对象来分析预处理过程对其 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的影响。这些样品包括:1)一个大气降尘样品,采自广州市天河区;2)三种现代土壤样品,分别采自惠州市周边的菜地、水稻田、山林地,其中山林中植被以杉木为主;3)两种表层沉积物样品,分别为海洋沉积物和珠江河流沉积物;4)两种古老沉积样品,分别采自黑龙江省哈尔滨东滨县乌河剖面,所属年代为白垩系下统青山口组,距今90 Ma左右^[20]。

1.2 预处理流程

1.2.1 酸处理流程

酸处理方式主要包括三类,具体流程如下(图1)。

(1) 盐酸酸化/分离法(M-1):分别称取200 mg样品放入50 mL离心管中,用6 mol/L HCl浸泡12 h^[9]。考虑到酸洗会去除水溶性有机碳,本研究进行了两组实验进行对比。第一组(M-1a):样品酸化后,用去离子水清洗样品,然后离心(4 000 r/min, 10 min),去除上清液,重复清洗3次,然后将样品转移到经恒重称重后的坩埚中,在60 $^{\circ}\text{C}$ 加热烘干。第二组(M-1b):样品酸化后,首先放入80 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅中将酸液蒸至半干,然后将样品转移到经恒重称重后的坩埚中,在60 $^{\circ}\text{C}$ 加热烘干。

(2) 红外碳硫坩埚法(M-2):红外碳硫坩埚是红外碳硫分析仪专用坩埚,该坩埚 SiO_2 含量80%, Al_2O_3 含量20%,耐高温可达1 200 $^{\circ}\text{C}$,坩埚材质的最大特点为液体可透过性,废酸液可以慢慢渗透除去。在本研究中,分别称取100 mg左右样品放入可渗透坩埚中,用6 mol/L HCl浸泡12 h,再用去离子水洗至中性。

(3) Ag杯法(M-3):在本研究中选用的Ag杯规格为 $\varphi 4.5\text{ mm}\times 6\text{ mm}$,称取约10 mg样品放入Ag杯中,向杯中滴入6 mol/L HCl反应12 h,反应结束后,装有样品的Ag杯在60 $^{\circ}\text{C}$ 加热烘干。

1.2.2 干燥处理流程

本研究主要对两种干燥方式进行对比:60 $^{\circ}\text{C}$ 加热烘干(M-1a)和冷冻干燥(M-1c)。具体为:M-1a组样品酸化、清洗后,放入烘箱中60 $^{\circ}\text{C}$ 干燥;M-1c组样品酸化、清洗后,放入真空冷冻干燥器中,在-45 $^{\circ}\text{C}$ 下真空冷冻干燥。

1.3 仪器测定

1.3.1 有机碳含量测定

盐酸酸化/分离法(M-1a、M-1b、M-1c)和Ag杯法(M-3)处理后的样品,使用德国Elementar公司

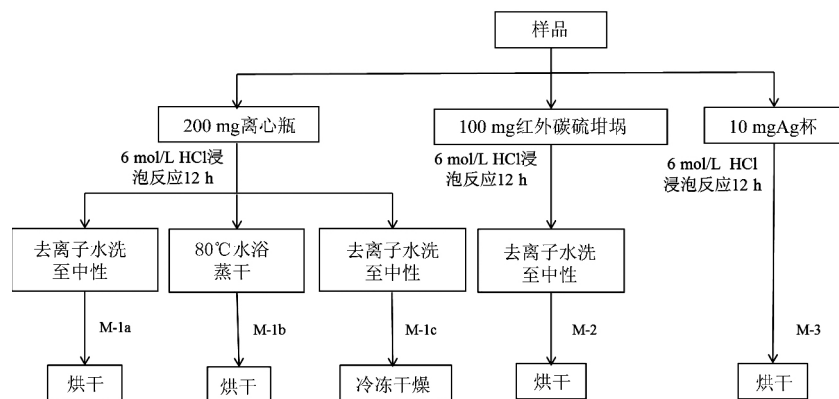


图1 酸处理实验流程图

Fig. 1 A flowchart of experimental procedure for acid treatment of different samples

生产的 Vario EL CUBE 型 CHN 元素分析仪测定碳含量,仪器燃烧温度为 950 °C,加纯氧。

红外碳硫坩埚法(M-2)处理得到的样品,使用由美国 Leco 公司生产的型号为 CS230 的碳硫分析仪进行测定,仪器以氮气作为载气,加纯氧。

为了对这两种仪器进行对比,我们以同一种酸处理方法处理了蔬菜地、海洋沉积物和乌河-1 古老沉积物样品,分别用两种仪器进行 TOC 测定,两种仪器的所测得的 TOC 基本一致,具有良好的可比性。

1.3.2 稳定碳同位素测定

样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值使用美国 Thermo 公司生产的 Thermo Quest Finnigan DELTA plus XL 同位素质谱仪进行测定,采取分馏模式,每个样品选取五个重复样,每个重复样碳含量在 300~400 μg ,测定过程采用 VPDB 标准,仪器分析误差为 $\pm 0.5\%$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 预处理过程对不同类型样品中 TOC 含量测定的影响

2.1.1 酸处理方式

对于不同类型样品中 TOC 含量的测定来说,酸处理来去除样品中无机碳是必需的步骤。然而盐酸酸化/分离方式可能会导致 DOC 组分不同程度的损失,从而导致测定的样品 TOC 值偏低。针对这个问题,本文对不同的酸处理方法进行了综合对比,讨论了酸处理方式对样品 TOC 测定的影响。

四组实验的 TOC 测定结果见图 2,由图中可以看出,不同的酸化预处理方法对样品的 TOC 测定结果产生了明显的影响。总体来说,采用方法 M-1a 和 M-2 预处理方法测定的样品 TOC 含量相对较低,并具有一定的可比性。这种结果可归因于这两种方法都会造成 DOC 的损失,从而使得 TOC 测定值偏低。对于盐酸酸化/分离法 M-1a 来说,DOC 会伴随着废酸溶液被弃去,而红外碳硫坩埚由于其材料的液体可透过性,DOC 也会随着废酸溶液流失。作为对比,采用预处理方法 M-1b 和 M-3 测定的样品 TOC 含量相对较高,并具有一定的可比性,可以归结于这两种方法都很好保留了酸解后的 DOC。

对于不同的样品来说,由于 DOC 含量的不同,不同预处理方法测定的样品 TOC 含量的差异也是明显不同的。首先对这 8 种环境样品来说 DOC 的相对含量最高的为降尘,约占总碳的 20%;然后是现代土壤,其中蔬菜土壤、稻田土壤约占总碳的 11%,山林土壤约占总碳的 8%;珠江沉积物和海洋沉积物,约占总碳的 7%;含量最低的为 2 个古老沉积物样品,约占总碳的 1%~2%。如图 2 所示,对于 DOC 含量最高的降尘来说,不同预处理方法测定的 TOC 值差异最大,M-1b 和 M-3 方法测定的降尘样品 TOC 值远远高于 M-1a 和 M-2 方法测定值。对于 DOC 含量相对较低的三种土壤样品(蔬菜土壤、稻田土壤和山林地土壤)和两种现代沉积物样品(珠江沉积物和海洋沉积物)来说,不同的预处理方法测定的 TOC 值也具有一定差异,但相对较小。

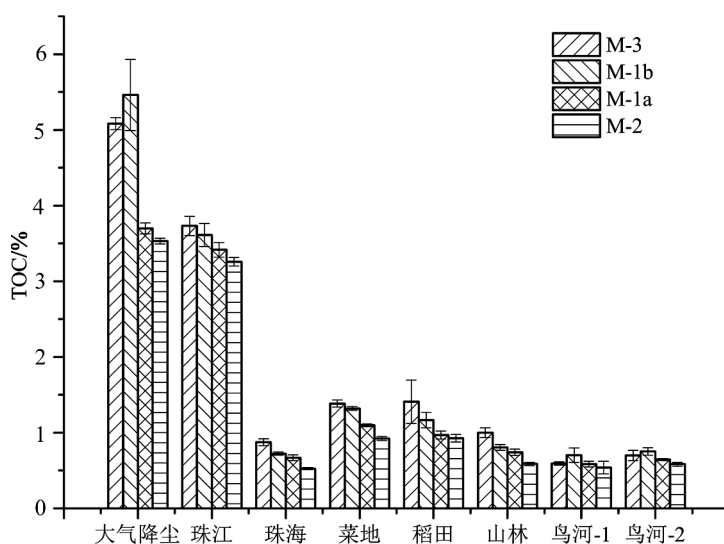


图 2 不同酸处理方法测定的不同类型样品 TOC 含量

Fig. 2 TOC contents of different samples determined with different acid pretreat procedures

两种古老沉积物样品(乌河-1和乌河-2),不同预处理方法测定 TOC 值没有明显的差异。这种不同样品间的差异正好反映了 DOC 的损失是影响不同的酸化预处理方法测定准确度的主要因素。在 M-1a 和 M-2 方法中,DOC 被不断地洗脱,从而造成了所测定 TOC 结果的偏低,而 M-1b 和 M-3 方法由于保留了原始样品中的 DOC,从而 TOC 测定值较准确,反映了原始样品的总有机碳含量。虽然 M-1b 和 M-3 两种方法都可以较好的保留 DOC,使得 TOC 的测定分析比较准确。但是盐酸酸解未去除酸液方法 M-1b 存在较大的缺陷:首先该方法中涉及到大量残留酸溶液的蒸发,对干燥设备损伤较大;另外烘干后的样品中含有大量含氯离子的盐类,研磨的过程中样品吸湿性很强^[14],导致样品研磨不均匀。而 Ag 杯直接酸化法 M-3 由于使用样品很少,酸溶液使用很少,对设备损伤小,操作比较简单,因此可以作为不同类型样品 TOC 测定的较好选择。

2.1.2 干燥方式

在酸化预处理后,样品必须进行干燥,才可以使用元素分析仪测定碳含量。样品的干燥通常采用两种方式:加热烘干和真空冷冻干燥。在研究中,将干燥后的样品研磨均匀后,使用元素分析仪测定其碳含量,结果见图 3。由图中可以看出两组实验所得结果没有明显区别,这与前人研究所得 5%~20% 的误差相符^[21]。这种差异可能是由于本次所选取的八种环境样品中 VOC 含量较低或者样品中易热解组分很少所造成的。

2.2 预处理过程对不同类型样品中 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的影响

2.2.1 酸处理方式

由于红外碳硫坩埚法不适合进行稳定碳同位素测定,因此稳定碳同位素测定的对比研究选取了盐酸酸化/分离法和 Ag 杯法,其中盐酸酸化/分离法又对去除酸液(M-1a)和未除残留酸液(M-1b)两种方式进行了讨论,总共三组实验。

测定结果如图 4 所示,对于同一样品,采用不同酸处理方式所测定的样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值均具有一定差异。其中采用 M-1b 和 M-3 方法处理样品测得的 $\delta^{13}\text{C}$ 值基本相同,均表现出相对较重的特征,而采用 M-1a 法测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 值则表现出偏轻的特征。并且对于不同样品来说,这种不同酸处理方法所带来的样品 $\delta^{13}\text{C}$ 测定值差异性具有类似的规律。这种酸处理方式对样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的影响可以从有机质的复杂性和酸处理方式的不同来解释。首先,对于土壤、沉积物和降尘样品来说,有机质的组成是非常复杂的,具有高度的非均质性。从溶解性角度,样品的有机质可以分为水溶性有机质和非水溶性有机质,这两类有机质在化学性质、结构和碳同位素组成都可能存在一定的差异,样品的总有机碳既包含了水溶性有机碳也包含非水溶性有机碳。在本文所研究的三种方法中,M-1b 和 M-3 两组方法可以较好的保留样品中的水溶性有机碳,从而测定的样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值可以更好地代表总有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。而盐酸酸化去除酸液的预处理方法 M-1a 由于弃去了水溶

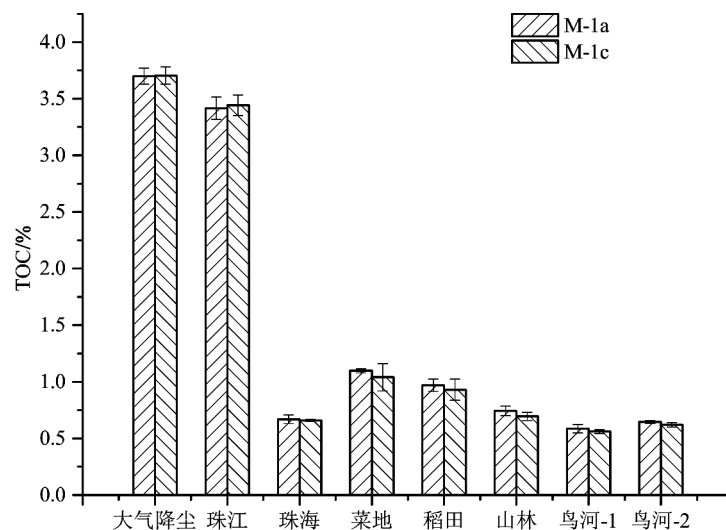


图 3 不同干燥方式测定的不同类型样品 TOC 含量

Fig. 3 TOC contents of different samples determined with different drying procedures

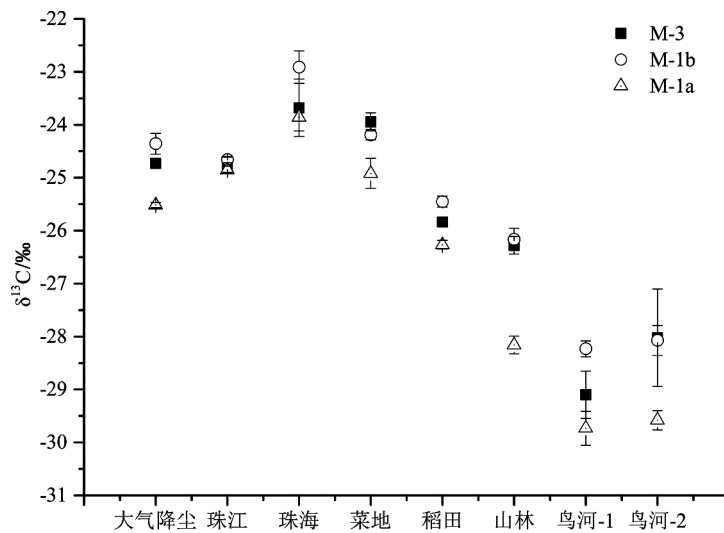


图4 不同酸处理方法测定的不同类型样品总有机碳的稳定碳同位素值

Fig. 4 The $\delta^{13}\text{C}$ values of total organic carbon in different samples determined with different acid pretreat procedures

性有机碳,从而测定的样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值仅为非水溶性有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$ 值。在这些样品中,水溶性有机碳和非水溶性有机碳在 $\delta^{13}\text{C}$ 含量上可能存在差异,从而造成了不同酸处理方法所测得的样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值具有一定的差异。

对于所研究的8种样品,由于有机质的来源和组成是不同的,不同预处理方法测定的样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值的差异也是不同的。采用M-1a方法分离的样品所测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 值均呈现出偏轻的趋势,其中三种地表土壤样品和大气降尘样品尤为明显, $\delta^{13}\text{C}$ 值偏轻约0.8‰~2‰,可能是样品中DOC组分的 $\delta^{13}\text{C}$ 含量较重的缘故。对于三种地表土壤样品来说,DOC主要来源于植物残体的分解。在植物的组成中,纤维素的 $\delta^{13}\text{C}$ 要比木质素重5‰~9‰^[22],而且相对于木质素,纤维素稳定性较差,更容易分解,从而造成DOC组分中可能含有较多 $\delta^{13}\text{C}$ 较重的纤维素来源物质。而对于两种现代沉积物样品来说,采用不同的预处理方法测定的 $\delta^{13}\text{C}$ 值没有明显变化,反映了洗除残留酸液造成的DOC损失对其 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定影响不大。两种古老沉积物样品的 $\delta^{13}\text{C}$ 值表现出同样的趋势,M-1a测定的样品 $\delta^{13}\text{C}$ 值约偏轻1.5‰。我们认为造成这种结果的原因可能是由于露头样品受到污染,有外界DOC引入所造成的,但具体原因尚需进一步研究。

2.2.2 干燥方式

选用与TOC含量测定同样的预处理方法来制备样品,然后将两种不同干燥方式处理过的样品进行稳定同位素测定,所得结果见图5。由图可以看出,两种干燥方式所测得的同位素值基本一致,产生这种结果的原因一种可能是本次实验所选用的样品VOC含量很低或者易热解有机组分较少,对 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定没有造成明显影响。

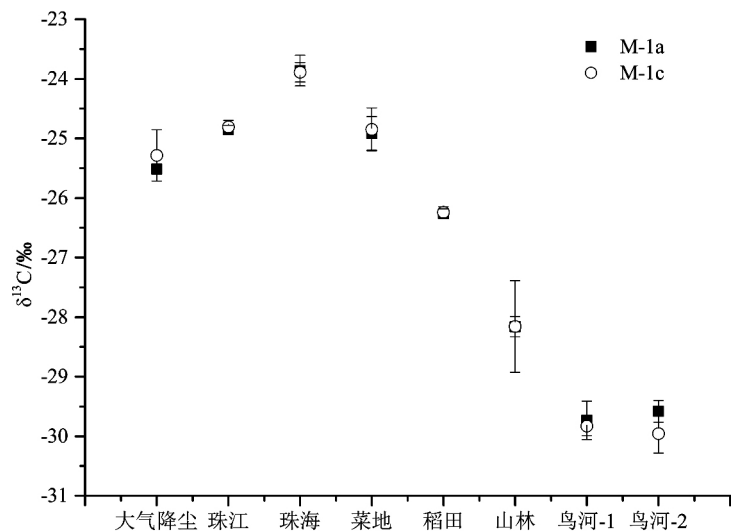


图5 不同干燥方式对测定样品总有机碳中碳同位素的影响

Fig. 5 The $\delta^{13}\text{C}$ values of total organic carbon in different samples determined with different drying procedures

3 结 论

本研究对盐酸酸化/分离、红外碳硫坩埚和 Ag 杯直接酸化等预处理方法对不同类型样品的 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定的影响进行了对比分析,得出以下主要结论:

1) 目前广泛使用的有机碳测定方法即盐酸酸化/分离法中洗除残留酸液的前处理步骤会造成较大的有机碳损失,从而使 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测

定产生一定的误差。

2) Ag 杯直接酸解法由于可以较好的保留 DOC,使得 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定分析比较准确。另外该方法还具有酸液使用量少,操作简单等优点,因此可以作为不同类型样品中 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值测定较好选择。

3) 干燥方式对不同类型样品中 TOC 含量和 $\delta^{13}\text{C}$ 值的测定没有明显的影响。

参 考 文 献

- [1] Dean W E. The carbon cycle and biogeochemical dynamics in lake sediments[J]. *Journal of Paleolimnology*, 1999, 21: 375—393.
- [2] Mills G L, Quinn J G. Determination of organic-carbon in marine-sediments by persulfate oxidation[J]. *Chemical Geology*, 1979, 25: 155—162.
- [3] Simonneau A, Doyenb E, Chapron E, *et al.* Holocene land-use evolution and associated soil erosion in the French Prealps inferred from Lake Paladru sediments and archaeological evidences[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2013, 40: 1 636—1 645.
- [4] Froelich B, Golden, and Pilkey O H. Organic carbon in sediments of the North Carolina continental rise[J]. *Southeastern Geology*, 1971, 13: 91—97.
- [5] Heath G R, Moore T C, Dauphin J P. Organic carbon in deep-sea sediments[A]. In *The Fate of Fossil Fuel CO₂ in the Oceans*[M]. Plenum Press, 1977, 605—625.
- [6] Schrupf M, Schulze E D, Kalser K, *et al.* How accurately can soil organic carbon stocks and stock changes be quantified by soil inventories? [J]. *Biogeosciences Discuss*, 2011, 8: 723—769.
- [7] Anderson N J, Dietz R D, Engstrom D R. Land-use change, not climate, controls organic carbon burial in lakes[J]. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences*, 2013, 280: 20131278.
- [8] Weliky K., Suess E, Ungerer C A, *et al.* Problems with accurate carbon measurements in marine-sediments and particulate matter in seawater—A new approach[J]. *Limnology and Oceanography*, 1983, 28: 1 252—1 259.
- [9] King P, Kennedy H, Newton P P, *et al.* Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: An interlaboratory comparison[J]. *Marine Chemistry*, 1998, 60: 203—216.
- [10] Kim J H, Zarzycka B, Buscail R, *et al.* Contribution of river-borne soil organic carbon to the Gulf of Lions (NW Mediterranean)[J]. *Limnology and Oceanography*, 2010, 55(2): 507—518.
- [11] Froelich P N. Analysis of organic-carbon in marine-sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1980, 25: 564—572.
- [12] 解启来, 周中毅, 陆明勇. 碳酸盐矿物结合有机质一种重要的成烃物质[J]. *矿物学报*, 2000, 20 (1): 59—62.
- [13] Gibbs R J. Effect of combustion temperature and time, and of oxidation agent used in organic-carbon and nitrogen analyses of sediments and dissolved organic material[J]. *Journal of Sedimentary Petrology*, 1977, 47: 547—550.
- [14] Hedges J I, Stern J H. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids[J]. *Limnology and Oceanography*, 1984, 29: 657—663.
- [15] Ryba S A, Burgess R M. Effects of sample preparation on the measurement of organic carbon, hydrogen, nitrogen, sulfur, and oxygen concentrations in marine sediments[J]. *Chemosphere*, 2002, 48: 139—147.
- [16] Tripti Agarwal, Thomas D, Bucheli. Is black carbon a better predictor of polycyclic aromatic hydrocarbon distribution in soil than total organic carbon? [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(1): 64—70.
- [17] 曹蕴宁, 刘卫国, 宁有丰, 等. 土壤有机碳同位素样品制备过程的影响因素讨论[J]. *地球化学*, 2005, 34(4): 395—404.
- [18] 卢凤艳, 安芷生. 鹤庆钻孔沉积物总有机碳-氮含量测定的前处理方法及其环境意义[J]. *地质力学学报*, 2010, 16(4): 393—401.
- [19] Kuhlbusch T A J. Method for determining black carbon in residues of vegetation fires[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29: 2 695—2 702.
- [20] 贾军涛, 王璞珺, 张斌, 等. 哈尔滨东宾县凹陷白垩纪地层层序及其与松辽盆地的对比[J]. *地质通报*, 2006, 25(9-10): 1 143—1 151.
- [21] 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.

- [22] Czimczik C I, Preston C M, Schmidt M W I, *et al.* Effects of charring on mass, organic carbon, and stable carbon isotope composition of wood[J]. *Organic Geochemistry*, 2002, 33: 1 207–1 223.

Influences of Pretreatment Procedures on Determination of Total Organic Carbon and Stable Carbon Isotope in Different Samples

ZHU Mengbo^{1,2}, SONG Jianzhong¹, PENG Pingan¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Graduation School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: As important properties of soils, sediments and atmospheric dust, it is very important to accurately quantify the total organic carbon (TOC) contents and stable carbon stable carbon isotope ($\delta^{13}\text{C}$) in these samples. In fact, the pretreatment procedures may have certain impacts on the measured results of TOC and $\delta^{13}\text{C}$. In this study, the influences of pretreatment procedures on the determination of TOC and $\delta^{13}\text{C}$ in different samples were investigated by two ways: acid treatments and dry methods. The tested acid treatment procedure includes hydrochloric acidification/separation, infrared carbon and sulfur crucible, and *in-situ* Ag cup acidification. The tested drying method include heat drying and vacuum freeze drying. Results show that the acid treatment has important effects on the determination of TOC in different samples. The TOC values determined using methods of hydrochloric acidification/separation method but reserving residual acid and *in-situ* Ag cup acidification are significantly higher than those of other groups, especially for the atmospheric dust sample which increased 20% of TOC. These differences can be explained by the fact that dissolved organic carbons (DOC) are removed during the acid treatment process. The $\delta^{13}\text{C}$ values determined with these two methods are slightly positive than those of other groups, especially for surface soil samples those increase around 0.8‰–2‰. However the drying method of heat drying and vacuum freeze drying does not have observable effects on the determination of TOC and $\delta^{13}\text{C}$ in different samples, which may indicate that the influences of volatile organic carbon (VOC) on the determination of TOC and $\delta^{13}\text{C}$ in these tested samples are ignorable. In summary, the *in-situ* Ag cup acidification method has many advantages such as time saving, operation easy, and more accurate, thus it may be a good method to measure the TOC contents and $\delta^{13}\text{C}$ in different samples, especially for the samples with high levels of DOC.

Key words: total organic carbon content, $\delta^{13}\text{C}$ value, Ag cup acidification, dissolved organic carbons