

水环境磷的灰化法测定中不同灰化助剂的效果比较

周毅,张福绥,杨红生,马锡年(中国科学院海洋研究所,青岛 266071, E-mail: yizhou@ms.qdio.ac.cn)
摘要:以磷酸二氢钠和偏磷酸钠为磷标样,对加入不同盐试剂(灰化助剂)经不同温度(150℃~550℃)灼烧后磷的回收率进行了比较.所研究的灰化助剂除文献中报道过的 $MgSO_4$ 和 $Mg(NO_3)_2$ 外,还对 $MgCl_2$ 等 10 余种盐试剂进行了实验.结果发现,磷酸二氢钠和偏磷酸钠加入 $MgSO_4$ 在常规的灼烧温度下灼烧,用 0.2 mol/L HCl 于 80℃ 浸提 0.5 h 不能使磷全部回收,而 $MgCl_2$ 、 $MgAc_2$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $CaCl_2$ 等助剂,却都能使灼烧后的磷易于且完全回收.本研究认为,在利用目前已被广泛应用的由 Solórzano 和 Sharp 提出的 $MgSO_4$ 高温灰化法分析水体中的颗粒磷和总磷或有机体中的磷时,应当用 $MgCl_2$ (或 $MgAc_2$) 取代 $MgSO_4$ 作为灰化助剂.尽管 $Mg(NO_3)_2$ 也是高效的灰化辅助剂,但其应用的危险性及较多的手工操作限制了其广泛应用.

关键词:磷;灰化法;测定;磷酸二氢钠;偏磷酸钠;灰化助剂

中图分类号:X832.02 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2002)04-06-01 07

A Comparison of Efficiency of Different Auxiliaries Used in Phosphorus Determination by Ignition Method

Zhou Yi, Zhang Fusui, Yang Hongsheng, Ma Xinian (Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao, 266071, China E-mail: yizhou@ms.qdio.ac.cn)

Abstract: Researches on phosphorus recoveries from NaH_2PO_4 and $(NaPO_3)_n (n \geq 2)$ after ignition at temperature from 150℃ to 550℃ with auxiliary, such as $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $MgAc_2$, $CaCl_2$ and so on, were finished. It was found that the phosphorus can not be completely recovered when NaH_2PO_4 or $(NaPO_3)_n (n \geq 2)$ was ignited together with $MgSO_4$ at routine ashing temperature (500℃) with the final mixture extracted with 0.2 mol/L HCl at 80℃ for 0.5 h. In contrast, $MgCl_2$, $MgAc_2$, $Mg(NO_3)_2$ and $CaCl_2$ can all make the phosphorus recoveries completely. $MgCl_2$ (or $MgAc_2$) rather than $MgSO_4$ in the research was suggested. To be utilized as ashing auxiliary in the phosphorus determination with ignition method. Although $Mg(NO_3)_2$ is a highly effective auxiliary, yet danger of explosion, toxicity of nitrogen dioxide and more manipulation steps may impede its widespread utilization.

Keywords: phosphorus; ignition method; determination; sodium phosphate monobasic; sodium metaphosphate; ashing auxiliary

在全球海洋中,从长时间尺度看,磷(而不是氮)是限制生物量和生产速率的营养元素^[1].应用灰化法分析试样中的磷,最受关注的问题在于是否能够简便且完全地提取灼烧后残渣中的磷.而灰化助剂的使用有助于提高方法的准确性和简便性^[2].文献[2]提出了分析自然水体中溶解总磷和颗粒磷的 $MgSO_4$ 高温灰化法.目前这种方法的应用已相当广泛^[3].而且上述颗粒磷的分析方法还被广泛地用于测定水体中生命有机体中的磷^[4,5].Ames 运用 $Mg(NO_3)_2$ 的高温处理方法分析生物样品中的磷^[6].Cembella 等^[7]对这一方法进行了改进,提出了用以分析海水样品的 $Mg(NO_3)_2$ 高温氧化法.

文献[8]将该方法与其他方法如紫外线处理法、 $MgSO_4$ 高温处理法、酸性和碱性过硫酸钾氧化法等进行了对比,对其准确程度进行了肯定.但由于该方法的缺陷,目前尚未被广泛接受.

磷酸二氢钠和偏磷酸钠存在于陆地水体和沿岸海水中.偏焦磷酸盐被广泛用作软水剂、乳化石、发酵剂.本文以这 2 种无机磷酸盐为磷标样,观察不同助剂在不同灰化温度下的作用差

基金项目:国家自然科学基金项目(30100139;30170742);国家重点基础研究规划项目(G1999012012);中国科学院知识创新工程项目(KZCX-403.211)

作者简介:周毅(1968~),男,理学博士,副研究员,主要从事海洋生态与环境研究.

收稿日期:2001-08-24;修订日期:2001-10-06

异,以期寻求效果更佳的灰化助剂,进而提高水环境磷的灰化法测定的准确性和简便性.

1 实验部分

1.1 试剂

用蒸馏水配置磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和偏磷酸钠($(\text{NaPO}_3)_n, n \geq 2$)溶液 1000 mL,其浓度分别为 0.29 和 0.40 mol/L,加 1 mL 氯仿,用棕色玻璃瓶常温贮存.

选取 10 余种分析纯(AR)盐试剂作为助剂,包括钠盐、钾盐:氯化钠(NaCl)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硝酸钠(NaNO_3)、亚硝酸钠(NaNO_2)、氯化钾(KCl)、硝酸钾(KNO_3)和醋酸钠/醋酸($\text{NaAc}/\text{HAc}; \text{pH} = 4.7$);镁盐、钙盐:氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、醋酸镁($\text{Mg}(\text{Ac})_2$)、氯化钙(CaCl_2)、硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).用蒸馏水配置盐溶液,钠盐、钾盐的浓度为 0.2 mol/L,镁盐、钙盐的浓度为 0.1 mol/L.

1.2 实验方法

取 1 mL 磷标样溶液(或 10 mL 海水样品;或 100 ~ 300 mg 沉积物样品;或 30 ~ 50 mg 生物样品)于规格为 30 mm × 50 mm 的称量瓶^[2],加入 1 mL 灰化助剂或蒸馏水,摇匀并烘干(95℃);然后放入马弗炉灼烧;冷却后加浸提液(酸或蒸馏水)10 mL,于 80℃浸提 0.5 h 或常温浸提 1 h;如果是磷标样,则将浸提液稀释至 100 mL,取 50 mL 用磷钼蓝分光光度法进行磷分析^[9](50 mm 比色槽).如果是实际样品,则将浸提液混合物离心并稀释 10 倍后分析.以上实验均做 3 样平行重复.在对磷标准化合物研究的基础上,本文对实际样品(水样、沉积物和生物体)进行了方法验证.

2 结果与讨论

2.1 结果

NaH_2PO_4 中加入不同灰化助剂在不同温度下灼烧后,对残渣用 0.2 mol/L HCl 于 80℃浸提 0.5 h,磷的回收率列于表 1 中.可以看出:①不加盐试剂,灼烧温度从 150℃至 550℃,均

不能使磷全部回收,且灼烧温度高于 300℃时,磷回收率低于 25%.对 NaH_2PO_4 进行了 100℃和 120℃的灼烧实验,结果 NaH_2PO_4 加 NaCl 于 120℃灼烧后,磷的回收率仅为 86.3%,且在 100℃灼烧,磷的回收率也只有 90.7%;但加入 MgCl_2 或 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 后灼烧,却能使磷完全回收.这说明 NaH_2PO_4 在 100℃就进行了脱水反应,结果使磷不易回收.②灼烧温度从 150℃至 550℃,即使灼烧后的残渣于常温下处理 15 min, MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaCl_2 、 NaAc 等盐试剂仍均使磷的回收率达到 100%.这说明加入这些助剂灼烧后,所形成的含磷化合物溶于提取液后便很快且非常容易地转化为正磷酸盐.另外,在 500℃灼烧, $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 同样能使磷回收率达到 100%.③加入 MgSO_4 ,灼烧温度 250℃~400℃,磷的回收率为 60%~70%,显然不能使磷全部回收;尽管在 450℃以上灼烧,磷回收率有较大地提高(图 1),但仍有少部分磷不能回收.④加入 NaCl 、 Na_2SO_4 和 KCl ,灼烧温度 200~500℃,磷回收率均低于 50%.⑤ NaH_2PO_4 中加入 NaCl 或 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 在 500℃灼烧后,磷回收率与浸提液显色时间之间的关系见图 2.可以看出,加入 NaCl 灼烧后,磷回收率随浸提液显色时间的增长而增高.用标准的钼蓝分光光度法,即在显色 5 min 后立即比色测定,所得到的磷回收率为 31.6%;而显色 48 h 后再测定吸光值,对应的磷回收率几乎是前者的 2 倍,为 62.8%.对比之下,加入 MgCl_2 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 等盐试剂,磷的回收率并不随显色时间的延长而发生变化.说明磷标样与 MgCl_2 一起灰化,残渣中的含磷聚合物经酸浸提后全部转化为正磷酸盐;而与 NaCl 一起灰化,仅有部分转化为正磷酸盐.

偏磷酸钠加入不同盐试剂在不同温度下灼烧后,用 0.2 mol/L 盐酸于 80℃浸提残渣 0.5 h,磷的回收率见表 2.可以看出:①不加盐试剂,在任何灼烧温度下,磷的回收率均低于 35%.②灼烧温度在 200℃以上, MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或 CaCl_2 能使磷完全回收(图 3).但在 150℃灼烧均不能使磷完全回收,不过

表 1 NaH_2PO_4 加入不同盐试剂经不同温度灼烧后磷的回收率¹⁾/ %

盐试剂	温度/ $^{\circ}\text{C}$									
	150	200	250	300	350	400	450	500	500(II) ³⁾	550
-	43.6	39.5	25.7	21.3	19.1	21.7	18.0	16.4	99.6	15.7
- ²⁾	-	-	-	-	3.5	-	-	-	-	-
NaCl	64.7	32.4	24.3	15.9	17.5	18.9	20.5	31.6	100.0	50.1
NaCl ²⁾	-	-	2.5	-	6.0	-	-	26.0	-	-
Na_2SO_4	-	41.0	34.9	30.8	29.9	32.4	29.1	31.6	-	28.3
KCl	65.7	-	26.6	15.9	15.2	19.0	40.0	-	-	68.5
NaNO_3	-	20.3	16.5	15.6	45.6	44.1	88.7	99.2	-	99.6
NaNO_2	100.4	100.5	-	100.6	-	100.0	-	100.0	-	99.7
NaAc	-	97.5	100.7	-	100.8	-	101.3	-	-	99.8
$\text{Mg}(\text{Ac})_2$	-	-	-	-	-	-	-	99.5	-	-
MgCl_2	99.2	100.3	100.6	100.5	100.5	100.4	100.0	100.3	100.3	100.1
$\text{MgCl}_2^{2)}$	-	-	99.8	-	99.3	-	-	99.5	-	-
MgSO_4	87.7	89.1	68.0	69.4	67.1	69.1	89.8	88.1	-	94.8
CaCl_2	100.6	100.6	-	99.6	-	100.3	-	99.5	-	98.5
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-	-	-	-	-	-	-	100.2	-	-
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	100.5	100.2	100.3	100.5	100.4	100.2	100.0	100.1	100.2	100.2

1) 灼烧时间同 Na_2HPO_4 , 灼烧后的残渣用 0.2 mol/L HCl 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 提取 0.5 h 2) 灼烧后残渣于 25 $^{\circ}\text{C}$ 下浸提 15 min 3) 表示 500 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧后的残渣经 0.2 mol/L HCl 热压(0.5 h) 处理后所得到的回收率

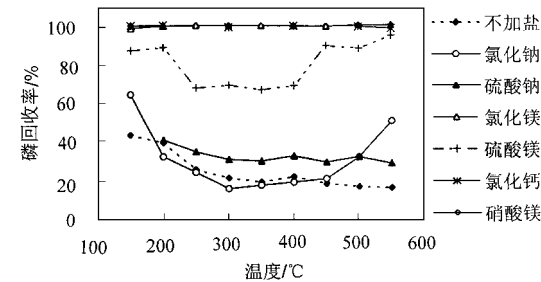


图 1 磷酸二氢钠加入不同灰化助剂经不同温度灼烧后磷回收率的变化

(用 0.2 mol/L 盐酸于 80 $^{\circ}\text{C}$ 浸提残渣 0.5 h)

Fig.1 Changes of P recoveries from standard P compound (NaH_2PO_4) with addition of different auxiliaries with different ashing temperature

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 已经使磷回收率达到了 93.6 % . 另外,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧时, $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 同样能使磷回收率达到 100 % . ③ 加入 MgSO_4 , 磷回收率尽管随着灼烧温度的升高而升高,但即使在 550 $^{\circ}\text{C}$ 仍有部分磷未能回收(回收率约 94 %) . ④ NaCl 、 Na_2SO_4 、 NaAc 、 KCl 和 NaNO_2 对磷回收的作用不大,回收率均低于 50 % . ⑤ 加入不同盐试剂 500 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧后,由浸提液显色 17.7 h 的吸光值所得到的回收率也列于表 2 中,

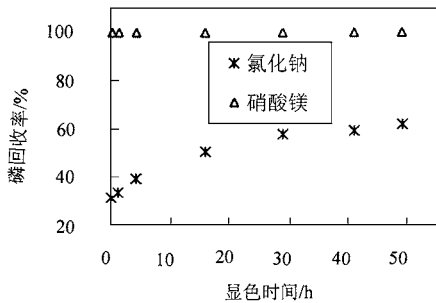


图 2 NaH_2PO_4 灼烧后磷的回收率与显色时间的关系

(NaH_2PO_4 加入氯化钠或氯化镁于 500 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧后,对残渣用 0.2 mol/L HCl 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 浸提 0.5 h,浸提液磷测定于室温进行)

Fig.2 Effects of color development time of phosphomolybdenum blue solution on P recoveries from NaH_2PO_4

可以看出,不加盐试剂或者加入 NaCl 和 MgSO_4 等盐试剂灼烧后,磷回收率随浸提液显色时间的增长而增高.对比之下,加入 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 MgCl_2 等盐试剂,磷回收率并不随显色时间的变化而变化.而 500 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧后,用 0.2 mol/L 盐酸热压处理(115 $^{\circ}\text{C}$ ~ 120 $^{\circ}\text{C}$) 0.5 h,磷的回收率均达到 100 %,说明不加盐试剂,或者加入 NaCl 等盐试剂在灼烧中所形成的含磷化合物需

表 2 (NaPO₃)_n n≥2 加入不同盐试剂经不同温度灼烧后磷的回收率¹⁾/ %

Table 2 Phosphorus recovery after ignition of (NaPO₃)_n n≥2 with addition of different assistants under different ignition temperature

灰化助剂	温度/℃										
	150	200	250	300	350	400	450	500	500(Ⅰ) ³⁾	500(Ⅱ) ⁴⁾	550℃
-	30.9	28.0	29.2	30.9	31.4	26.3	20.7	19.5	35.5	98.9	20.9
- ²⁾	-	5.9	2.5	-	6.6	2.6	2.4	2.9	-	-	-
NaCl	21.2	21.4	18.9	-	22.1	19.8	20.5	21.4	29.7	99.6	48.3
NaCl ²⁾	-	-	4.0	-	5.1	3.1	3.1	5.2	-	-	-
Na ₂ SO ₄	32.8	24.6	25.4	25.3	-	19.8	18.3	-	-	-	31.2
KCl	-	20.3	24.8	23.2	25.1	19.8	22.0	-	-	-	56.6
NaNO ₃	24.1	20.5	18.3	-	17.8	18.6	-	98.3	-	-	99.7
NaNO ₂	-	12.7	13.2	-	21.2	20.0	16.4	52.4	-	-	53.4
NaAC	-	-	-	-	-	-	-	42.6	-	-	-
Mg(Ac) ₂	-	-	-	-	-	-	-	98.9	-	-	-
MgCl ₂	80.6	99.0	97.6	97.5	99.8	100.2	99.7	99.8	100.2	100.5	99.2
MgCl ₂ ²⁾	-	100.5	-	-	97.5	99.7	97.5	97.5	-	-	98.0
MgSO ₄	-	61.0	63.6	65.9	66.3	64.6	82.2	82.9	86.1	100.0	93.8
CaCl ₂	-	-	-	95.9	97.5	97.5	100.0	100.0	100.0	100.2	100.5
Ca(NO ₃) ₂	-	-	-	-	-	-	-	99.3	99.9	100.3	-
Mg(NO ₃) ₂	93.6	100.2	99.2	97.9	99.2	100.2	100.8	100.4	100.4	100.3	99.3

1) 灼烧后用 0.2 mol/L HCl 于 80℃ 浸提提取 0.5h 2) 灼烧后残渣于 25℃ 浸提 15min 3) 由显色 17.7h 后的吸光值所得到的回收率 4) 500℃ 灼烧后的残渣经 0.2 mol/L HCl 热压处理后所得到的回收率

要经过特殊的处理才能全部转化为正磷酸盐。在稀酸中重新转化为正磷酸根离子。

2.2 讨论

NaH₂PO₄ 在 100℃ 及 120℃ 灼烧后磷的回收率说明, NaH₂PO₄ 在 100℃ 就可能开始分解, 形成偏磷酸盐。另外, Na₂HPO₄ 在 100℃ 及 120℃ 灼烧后的磷也不易回收*。这一点值得引起重视。当用稀酸浸提法分析沉积物等试样中的无机磷或用 NH₄Cl 等测定弱吸附磷时, 如果样品干燥温度太高, 有产生误差的危险。据此, 从无机磷是否会发生脱水(结构水)的角度, 笔者认为, 干燥温度不应超过 80℃。而文献中常常可以看到研究者在 95℃ 以上干燥样品^[11]。本文还对 KH₂PO₄ 进行了 120℃ 的灼烧实验。KH₂PO₄ 在 NaCl 存在下, 于 120℃ 灼烧, 磷的回收率仍只有 94.3%, 这一点值得引起重视。KH₂PO₄ 作为磷分析的基准物质, 应该按照标准方法进行配制^[9], 即 KH₂PO₄ 经 110℃ 干燥(1~2h 为宜)后, 在配制标准贮备溶液时, 每 100 mL 中加有 1 mL 4.5 mol/L 的 H₂SO₄。标准贮备溶液配好后, 应该放置一段时间(如数天)再使用, 以便使干燥过程中所分解的 KH₂PO₄

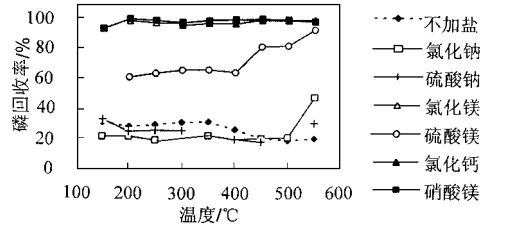


图 3 偏磷酸钠加入不同灰化助剂经不同温度灼烧后磷回收率的变化
(灼烧后的残渣用 0.2 mol/L 盐酸于 80℃ 浸提残渣 0.5h)
Fig.3 Changes of P recoveries from standard P compound ((NaPO₃)_n n≥2) with addition of different auxiliaries with different ashing temperature

在 NaH₂PO₄ 和 (NaPO₃)_n 中加入 MgSO₄ 于 500℃ 灼烧后, 用 0.2 mol/L HCl 于 80℃ 浸提灰化后的残渣 0.5h, 其中的磷不能完全回收(回收率低于 90%)。同样的浸提方式 MgSO₄ 也

* 周毅. 滤食性筏式养殖对浅海生态环境影响的基础研究. 中国科学院博士学位论文, 2000.

不能使 Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaHPO_4 等无机磷化合物和有机磷化合物 dATP 以及无机磷(Na_2HPO_4 或 NaH_2PO_4) 与有机磷(dATP) 混合物中的磷完全回收^{*}. 看来 MgSO_4 并不是很理想的灰化助剂. 之所以 Solórzano & Sharp^[2]观察到 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 或 KH_2PO_4 等化合物(但不包括偏磷酸盐) 加入 MgSO_4 灼烧后磷回收率能达到 100%, 一是由于他们对灰化后的残渣, 用 0.75 mol/L HCl 于 80℃浸提 20 min, 如此相对较高的酸度加速了灰化后的磷化合物向正磷酸盐的转化, 因而提高了磷的回收率; 原因之二, 作者把理论产率的 95% ~ 105% 视为 100%, 可能不妥.

本实验说明 MgCl_2 是很有效的灰化助剂, 明显优于 MgSO_4 . 而且不仅 NaH_2PO_4 、偏磷酸盐, 其他无机磷标样如 Na_2HPO_4 、 KH_2PO_4 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 CaHPO_4 和有机磷标样如 AMP、dATP 以及果糖 1,6-二磷酸等, 加入 MgCl_2 灼烧后, 同样也能使磷全部回收^{*}. 可见, MgCl_2 是很有效的灰化助剂, 其作用明显优于 MgSO_4 . 此外, $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 也是很好的灰化辅助剂, 不过 $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 的加入增加了氧的需求. 和上述镁盐类同, 钙盐如 CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 也都能使灼烧后的磷完全回收. 然而, 在这些钙盐溶液加入到海洋样品后的蒸干过程中, 有形成 CaSO_4 的可能, 而 CaSO_4 高温灼烧后难溶于稀酸, 这可能会对磷回收构成影响. 从对磷酸二氢钠和偏磷酸钠的实验结果来看, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的确是高效的灰化助剂, 这也与文献[8]的研究一致. 然而 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 作为灰化辅助剂也存在不足. 其使用具有一定的危险性, 与有机物混合在高温下可能会发生燃烧或爆炸. 另外, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 高温分解出棕色有毒的 NO_2 气体. 当然, 根据 Ce mbella 等^[7]所提出的操作程序, NO_2 气体可以通过吸气罩排出. 但由于不宜在马福炉内直接灰化, 因而这种方法需要更多的手工操作. 这阻碍了该方法的广泛应用.

文献[8]认为 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 高温氧化法优于文献[2]所提出的 MgSO_4 高温处理法的主要根

据是鉴于 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 是强氧化剂, 能使氧化温度降低至 300℃左右, 进而降低了试样中的磷在较高灰化温度下挥发现象的可能发生. 然而, 从目前的研究来看, 自然样品在 MgSO_4 、 MgCl_2 等存在下, 发生磷的高温(450℃~550℃) 挥发现象的可能性不大. 根据文献[2]的研究, 海水样品在 MgSO_4 存在下不会发生高温挥发现象. Andersen^[10]和 Aspila^[11]几乎同时提出了用高温(550℃) 灰化法测定自然沉积物中磷, 他们认为沉积物中有足够的盐基成灰物质从而防止了磷的挥发损失. 另一方面, 从对磷标样的实验研究来看, 根据文献[2,8]及本实验结果, 能够代表自然环境绝大多数形态的无机磷和有机磷, 它们在 MgSO_4 或 MgCl_2 等盐存在下不会发生高温挥发现象. 这就意味着, 适当的灰化助剂可以制止自然样品中磷的高温挥发现象的发生.

表 3 MgCl_2 高温灰化法和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 高温灰化法分析
实际样品中的磷的结果比较¹⁾

Table 3 Comparison of concentrations of total phosphorus in different natural samples using MgCl_2 high temperature oxidation method and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ high temperature oxidation method

样品	样品磷含量	
	MgCl_2 高	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 高
	温灰化法	温灰化法
未污染海水/ mol·L ⁻¹	1.10 ± 0.04	1.11 ± 0.03
严重污染的海水/ mol·L ⁻¹	3.05 ± 0.10	3.13 ± 0.14
沉积物/ %	0.011	0.011
生物沉积物/ %	0.161 ± 0.004	0.164
海水悬浮颗粒物/ mol·L ⁻¹	0.606 ± 0.027	0.612 ± 0.020
海带/ %	0.379 ± 0.012	0.383 ± 0.014
软体动物/ %	0.708 ± 0.025	0.701 ± 0.019

1) 表中样品均取自烟台市沿岸海区; 严重污染的海水取自城市污水入海口附近; 软体动物指四十里湾养殖的海湾扇贝

目前关于沉积物灼烧后磷的浸提方式, 普遍使用 Aspila^[11]提出的浸提方法, 即用 1 mol/L HCl 常温下浸提 14 ~ 18 h; 而对于海水颗粒物(加入 MgSO_4) 灰化后磷的浸提方式普遍使用的是文献[2]提出的方法, 即用 0.2 mol/L HCl 于 80℃浸提 0.5 h. 本研究发现, 在 450℃或

* 周毅. 滤食性筏式养殖对浅海生态环境影响的基础研究. 中国科学院博士学位论文, 2000.

450 ℃以上灼烧, MgCl_2 、 MgAc_2 和 CaCl_2 等盐均能使所实验的磷酸二氢钠和偏磷酸钠以及许多无机磷和有机磷标样灼烧后的磷非常容易地回收*, 几乎达到了在常温下用稀酸溶解即可的地步, 这些盐的作用明显优于 MgSO_4 的作用, 它们的加入除了提供足够的盐基成灰物质而防止了磷的挥发损失外, 还使磷在灼烧过程中形成了易于提取和测定的形式. 因而, 如果沉积物中加入 MgCl_2 (或 MgAc_2) 等盐后灰化, 用 0.2 mol/L HCl 于 80 ℃浸提残渣 0.5 h 足以达到分析目的.

除了对磷标样的实验以外, 还对实际样品进行了方法验证. 结果证明 MgCl_2 作为灰化助剂的有效性以及上述所建议的浸提方式的可行性. 样品取自烟台市沿岸海水, 包括城市排污口附近污染严重的海水、未污染的海水、海底沉积物以及双壳贝类生物沉积物, 样品加入一定量 KH_2PO_4 (或 Na_2HPO_4 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaPO_3 、dATP) 及 MgCl_2 烘干后灰化 3 h (450 ℃ ~ 500 ℃), 分别用 $\text{Aspila}^{[11]}$ 浸提方式和上述所建议的浸提方式浸提残渣. 结果说明 2 种浸提方式没有明显差别, 磷回收率的变化范围为 97 % ~ 101 %; 而且用本文建议的浸提方法分析沉积物无机磷时, 将更能减少有机磷的水解^[12]. 以上样品用 MgCl_2 高温灰化法和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 高温灰化法所测定的磷含量见表 2. 可以看出, 2 种分析方法所测得的数据没有明显的差别.

3 结 论

在水环境磷的灰化法测定中, MgSO_4 并不是很理想的灰化辅助剂. 尽管 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 是高效的灰化辅助剂, 但 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的应用存在一定的缺憾. 由于灼烧过程不能象常规的灰化法一样直接在马福炉内进行, 这就使 *Cembella* 等所提出的分析流程需要较多的手工操作. MgCl_2 同样是很好的灰化辅助剂, 且其使用不存在危险性. 运用 MgCl_2 的高温灰化法 (450 ℃ ~

500 ℃) 可能比 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 高温处理法 (300 ℃) 更易广泛应用. 本研究认为, 如果沉积物中加入 MgCl_2 (或 MgAc_2) 后灰化, 用 0.2 mol/L HCl 于 80 ℃浸提残渣 0.5 h 足以达到分析目的.

参考文献:

- 1 Tyrrel T. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production. *Nature*, 1999, **400**: 525 ~ 531.
- 2 Solórzano L, Sharp J H. Determination of total dissolved phosphorus and particulate phosphorus determination in natural waters. *Limnol. Oceanogr.*, 1980, **25**(4): 754 ~ 758.
- 3 Heiskanen A S, Haaphla J, Gundersen K. Sedimentation and Pelagic Retention of Particulate C, N and P in the Coastal Northern Baltic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1998, **46**: 703 ~ 712.
- 4 Johansson N, Granéli E. Cell density, chemical composition and toxicity of *Chrysochromulina polytypis* (Haptophyta) in relation to different N:P supply ratios. *Mar. Biol.*, 1999, **135**: 209 ~ 217.
- 5 Moore K A, Wetzel R. Seasonal variations in eelgrass (*Zostera marina* L.) responses to nutrient enrichment and reduced light availability in experiment ecosystems. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, 2000, **244**: 1 ~ 28.
- 6 Ames B N. Assay of inorganic phosphate, total phosphate and phosphatases. In: *Methods in Enzymology*, Vol. 8, Colowick S P and Kaplan N O (ed.). New York: Academic Press, 1966. 115 ~ 118.
- 7 Cembella A D, Antia N J, Taylor F J R. The determination of total phosphorus in sea water by nitrate oxidation of organic component. *Wat. Res.*, 1986, **20**: 1197 ~ 1199.
- 8 Ormazábal González F I, Statham P. A comparison of methods for the determination of dissolved and particulate phosphorus in natural waters. *Wat. Res.*, 1996, **30**(11): 2739 ~ 2747.
- 9 Grasshoff K. *Methods of seawater analysis*. Verlag Chemie, Weinheim, Germany, 1983.
- 10 Anderson J M. Ignition method for the determination of total P in lake sediments. *Wat. Res.*, 1976, **10**: 329 ~ 331.
- 11 Aspila K L, Agegian H, Chau A S. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments. *Analyst*, 1976, **10**: 187 ~ 197.
- 12 周毅, 马锡年, 杨红生等. 干燥和浸提方式对海洋沉积物有机磷分析的影响. *海洋环境科学*, 2002, **21**: 60 ~ 62.