

海水中各种化学形态磷的测定方法

蓝 伟 光 陈 霓 杨 孙 楷

(厦门水产学院)

(厦门大学)

摘 要

磷是海水中重要的营养元素之一,海水中不同形态的磷对水体营养化的影响是不一样的.本文利用磷的络合物(极谱)吸附波对海水中不同形态的磷进行了较系统的分析,并通过对近岸海水的实际测试,将所得到的有关形态分析的数据,经过数理统计处理,表明本分析流程所得的结果符合调查海域的实际情况.方法灵敏快速,操作方便,有利推广.

磷作为一种海水中主要的营养元素,在通常情况下,尽管它的含量很低,但它是海洋富营养化的限制性元素^[1].由于近代人类的活动,海水中磷的含量剧增,这可能是引起赤潮现象的一种因素.一般认为,只有无机正磷酸盐才能被海洋生物直接吸收利用.但最近的研究表明,有些赤潮生物,不仅能吸收利用无机态磷酸盐,也能吸收利用有机态的磷酸盐,如甘油磷酸盐、胞苷酸、腺苷酸等.有机态磷酸盐远比无机态磷酸盐更能使一些赤潮生物如褐毛藻类等大量繁殖^[2].近年来,由于工农业发展,含磷污染物源源排入海洋,在近岸海水中缩合态的磷酸盐占有相当的比重,它们在结合糖酯和参与能量转换过程方面,都起着重要的作用^[3].因此,进行海水中磷的化学形态研究,对于评价海水质量状况,研究赤潮的产生机制,治理水体的富营养化,以至保护海洋生态环境都有其重要意义.

关于磷的化学形态的分析(包括水体、土壤与沉积物),有不少总结性的文献报道^[4,5].但这些多用磷钼蓝分光光度法测定,由于砷对磷钼蓝分光光度法的干扰较为严重^[6],水样的色度与混浊亦影响测定的结果^[7],所以实际应用中受到一定程度的限制.本文利用磷的络合物(极谱)吸附波测定快速、灵敏、选择性高等特点,结合有效的不同状态磷的转化处理步骤,建立了测定溶解态无机磷、聚合磷,总溶解磷和总磷的分析方法,着重研究了溶解态聚合磷的水解条件,进而把溶解态有机磷和聚合磷加以区分,拟定了海水中磷的化学形态分析流程,并对近岸海水中不同形态的磷进行了系统的测试分析,结果符合调查海域的实际情况,客观地反映了海水中磷的存在形态.

一、实验部分

(一) 主要仪器和试剂

1. JP-1A型示波极谱仪(成都仪器厂).

本文于1989年6月16日收到,修改稿于1989年10月30日收到.

2. 磷标准溶液. 准确称取1.088g经110℃烘干的 KH_2PO_4 (GR)溶于水, 定容至1000ml, 此为含P8.00mmol/l 贮备液, 使用时稀释成所需浓度。

3. 酒石酸锶钾溶液(0.002mol/l). 称取0.33g酒石酸锶钾溶于水, 定容至500ml。

4. 钼酸铵溶液(0.1mol/l). 称取4.4g四水合钼酸铵溶于水, 定容至500ml。

5. 混合底液. 移取上述3、4溶液各150ml、6mol/lHCl (GR)105ml混合而成。

6. 焦磷酸钠溶液. 称取1.44g $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶于水, 定容至1000ml, 此为含P6.5 mmol/l贮备液, 取此贮备液1 ml 稀释100倍配成含P65 $\mu\text{mol/l}$ 使用液. 于4℃下保存。

7. 六偏磷酸钠溶液. 称取0.66g $(\text{NaPO}_3)_6$ 同6方法配成含P65 $\mu\text{mol/l}$ 使用液. 于4℃下保存。

8. 多聚偏磷酸钠溶液. 称取0.66g $(\text{NaPO}_3)_n$ 同6方法配成含P65 $\mu\text{mol/l}$ 使用液. 于4℃下保存。

9. 聚合磷酸盐混合标准液. 移取上述6、7、8使用液各10ml混合并定容至100ml, 于4℃下保存。

10. 过硫酸钾氧化液. 称取5g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶于15ml 4.5mol/l H_2SO_4 中, 定容至100ml. 贮于聚乙烯瓶中, 于4℃下保存。

未注明的试剂均为分析纯, 所用水为全玻璃蒸馏器二次水。

(二) 分析方法

1. 溶解态无机磷 (DIP) 的测定

(1) 分析步骤

取经0.45 μm 微孔滤膜滤过的海水10.00ml, 加入5 ml 丙酮, 3 ml混合底液, 混匀, 定容至25ml, 摇匀, 全部倾入电解池. 调仪器原点电位于-0.30V (VS.S.C.E.)作导数极谱分析, 记录峰电位及峰电流值, 以标准加入法(多点法)进行测定, 求得磷含量。

(2) 精密度与回收率

取同一海水试样分成若干份, 按分析步骤进行测定, 结果见表1。

表1 海水中DIP测定精密度 ($\mu\text{mol/l}$)

海水试样	测定次序						平均值	标准偏差	变异系数
	1	2	3	4	5	6			
No. 1	0.702	0.712	0.718	0.720	0.698	0.705	0.709	8.91×10^{-3}	1.3%
No. 2	0.293	0.288	0.301	0.290	0.302	0.288	0.294	6.34×10^{-3}	2.2%

取已知含DIP量的海水试样10.00ml, 依次加入不同含量的磷标准溶液, 按分析步骤进行测定, 结果见表2。

表2 海水中DIP测定回收率 ($\mu\text{mol/l}$)

海水中DIP含量	加入标准磷量	回收磷量	回收率 (%)
0.709	0.322	0.302	94
0.709	0.645	0.658	102
0.709	0.967	0.950	98

2. 溶解态聚合磷 (DPP) 的测定

为了有效区分溶解态聚合磷酸盐与溶解有机态磷(DOP),本文选择添加适量 H_2SO_4 ,在常压热解的条件下,使聚合态磷酸盐完全水解,而有机态磷不致氧化为正磷酸盐^[8].从而测定溶解态聚合磷(DPP).

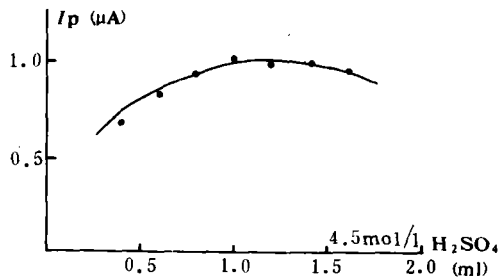


图 1 I_p — H_2SO_4 用量的关系

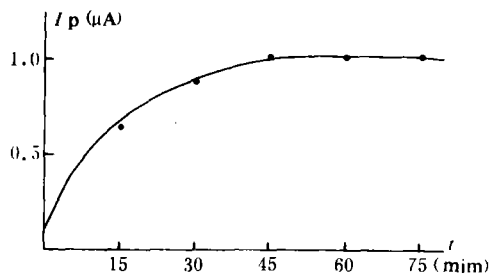


图 2 I_p —水解时间的关系

取同一海水试样分成若干份,按分析步骤进行测定,结果见表3.

表 3 海水中DPP测定精密度 ($\mu\text{mol/l}$)

海水试样	测 定 次 序						平均值	标准偏差	变异系数
	1	2	3	4	5	6			
No. 1	0.308	0.316	0.310	0.298	0.302	0.296	0.305	7.67×10^{-3}	2.5%
No. 2	0.158	0.144	0.160	0.146	0.160	0.149	0.153	7.33×10^{-3}	4.8%

取已知DPP含量的海水试样10.00ml,依次添加不同量的磷标准溶液进行测定,结果见表4.

表 4 海水中DPP测定回收率 ($\mu\text{mol/l}$)

海水中DPP含量	加入标准磷量	回收磷量	回收率 (%)
0.305	0.322	0.334	104
0.305	0.645	0.630	98
0.305	0.967	0.941	97

(1) 水解条件的探讨

酸度的影响:取1 ml聚合磷酸盐混合标准溶液于25ml锥形瓶中,分别加入不同量的 $4.5\text{ mol/l } H_2SO_4$,于 90°C 水浴中水解45分钟,取出置于冷水中冷却至室温后加入适量 6 mol/l NaOH 中和至pH约为8(用试纸检验),然后按DIP测定步骤进行,结果(图1)表明,选择用 $1.00\text{ ml } 4.5\text{ mol/l } H_2SO_4$ 水解最为完全.

水解时间的影响:取1 ml聚合磷酸盐混合标准液于25ml锥形瓶中,加入 $4.5\text{ mol/l } H_2SO_4$ 1.00 ml ,于 90°C 水浴中水解,一定时间后取出,并于冷水中冷却至室温后,加入适量 6 mol/l NaOH 中和至pH约为8(用试纸检验),然后按DIP测定步骤进行,结果如图2所示,水解时间定为45min.

(2) 分析步骤

取经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤的海水 10.00

3. 总溶解磷 (TDP) 的测定

(1) 分析步骤

取经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤的海水 10.00ml ，加 1ml 过硫酸钾氧化液，置于聚四氟乙烯高压消化釜中，旋紧釜盖，置 180°C 烘箱中加热消解一小时后取出，待冷却至室温后，旋开釜盖，用 0.5mol/l NaOH调溶液pH约为8（用试纸检验），然后将釜内容物全部转移至 25ml 容量瓶中，定容，再按DIP测定步骤进行。

(2) 精密度与回收率

取同一海水试样，分成若干份，按分析步骤进行测定，结果见表5。

表5 海水中TDP测定精密度 ($\mu\text{mol/l}$)

海水试样	测定次序						平均值	标准偏差	变异系数
	1	2	3	4	5	6			
No. 1	1.108	1.112	1.103	1.098	1.115	1.114	1.108	6.71×10^{-3}	0.6%
No. 2	0.668	0.680	0.675	0.684	0.665	0.673	0.674	7.14×10^{-3}	1.1%

取已知TDP含量的海水试样 10.00ml ，依次添加不同量的磷标准溶液，按分析步骤进行测定，结果见表6。

表6 海水中TDP测定回收率 ($\mu\text{mol/l}$)

海水中TDP含量	加入标准磷量	回收磷量	回收率 (%)
1.108	0.645	0.605	94
1.108	1.290	1.082	84
1.108	1.613	1.702	106

4. 总磷 (TP) 的测定

(1) 分析步骤

取未经过滤的海水试样 10.00ml ，按TDP分析步骤进行消化测定。

(2) 精密度与回收率

取同一海水试样分成若干份，按分析步骤进行测定，结果见表7。

表7 海水中TP测定精密度 ($\mu\text{mol/l}$)

海水试样	测定次序						平均值	标准偏差	变异系数
	1	2	3	4	5	6			
No. 1	1.389	1.375	1.398	1.385	1.394	1.372	1.386	1.03×10^{-2}	0.7%
No. 2	0.910	0.928	0.914	0.920	0.923	0.908	0.917	7.81×10^{-3}	0.8%

取已知TP量的海水试样 10.00ml ，依次加入不同含量的磷标准溶液，按分析步骤进行测定，结果见表8。

表8 海水中TP测定回收率 ($\mu\text{mol/l}$)

海水中TP含量	加入标准磷量	回收磷量	回收率 (%)
1.386	0.645	0.618	96
1.386	1.290	1.118	87
1.386	1.613	1.682	104

5. 颗粒磷 (PP) 与溶解有机态磷 (DOP) 的划分

将总磷减去总溶解磷之差值作为颗粒磷 (PP) 的含量。

将总溶解磷减去溶解态聚合磷和正磷酸盐后之差值作为溶解有机态磷 (DOP) 的含量。

根据试验结果, 本文提出的海水中磷的化学形态分析流程如图 3 所示。

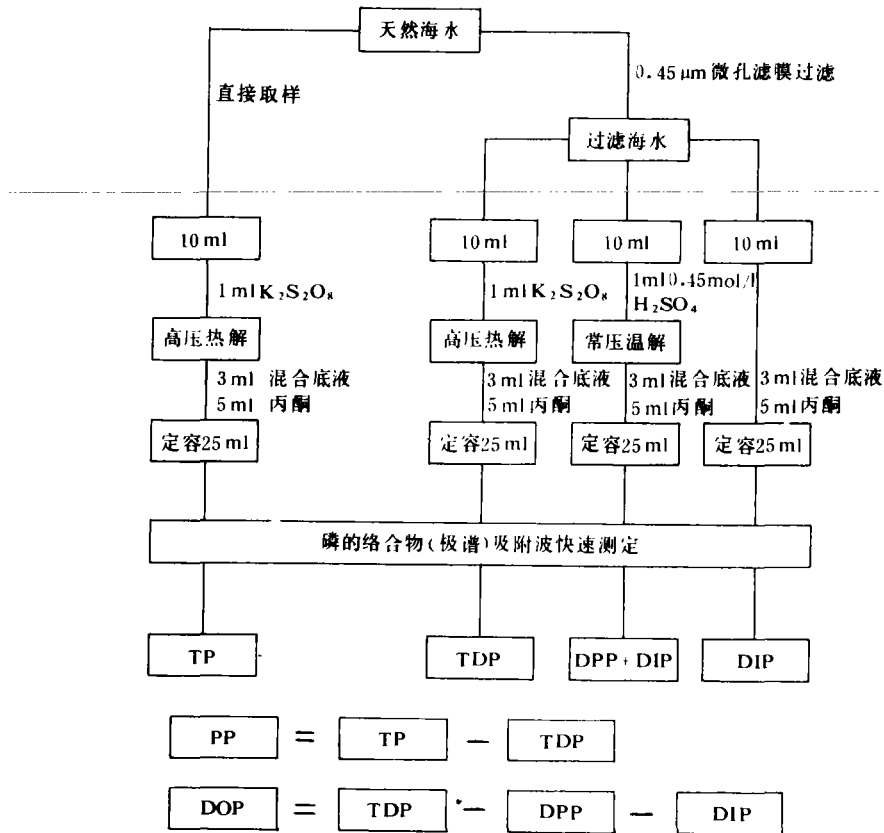


图 3 海水中磷的化学形态分析流程

二、结果与讨论

(一) 海水中磷的化学形态分析结果

按图 3 的形态分析流程进行海水试样分析, 结果符合近岸海水的实际情况 (表 9)。

(二) TDP 与 TP、DPP 与 TDP 的关系

将表 9 的测定结果用最小二乘法原理求出总溶解磷 (TDP) 对总磷 (TP)、溶解态聚合磷 (DPP) 对总溶解磷 (TDP) 的回归方程为:

$$[TDP] = 0.839 [TP] - 0.079, \quad (r = 0.927, n = 8) \quad (\text{单位均为 } \mu\text{mol/l})$$

$$[DPP] = 0.286 [TDP] - 0.032, \quad (r = 0.918, n = 8)$$

表 9 磷的化学形态分析结果 ($\mu\text{mol/l}$)

No.	总磷		颗粒磷		总溶解磷		溶解无机磷		溶解聚合磷		溶解有机磷	
	TP	PP	占TP%	TDP	占TP%	DIP	占TDP%	DPP	占TDP%	DOP	占TDP%	
1	1.386	0.278	20.0	1.108	79.9	0.709	64.0	0.305	27.5	0.094	8.5	
2	0.917	0.243	26.5	0.674	73.5	0.294	43.6	0.153	22.7	0.227	33.7	
3	0.734	0.083	11.3	0.651	88.7	0.204	31.3	0.205	31.5	0.242	37.2	
4	0.993	0.238	24.0	0.755	76.0	0.448	59.3	0.153	20.3	0.154	20.4	
5	0.802	0.103	12.8	0.699	87.2	0.385	55.1	0.127	18.2	0.187	26.8	
6	0.543	0.202	37.2	0.341	62.8	0.191	56.0	0.082	24.0	0.068	19.9	
7	0.903	0.398	44.1	0.505	55.9	0.250	49.5	0.106	21.0	0.149	29.5	
8	0.585	0.190	32.5	0.395	67.5	0.204	51.6	0.078	19.7	0.113	28.6	

表明海水中总溶解磷 (TDP) 与总磷 (TP)、溶解态聚合磷 (DPP) 与总溶解磷 (TDP) 之间存在着良好的正相关关系。本文认为这符合调查海域的实际情况。因为对近岸海水来说, 海水中各种形态的磷含量除了受生物活动影响之外, 更大程度地受到工业排污、农业施肥及含大量洗涤剂的生活污水等影响, 因此当海水中总磷含量高时其总溶解磷含量必然也高, 在实验测得的各种形态的溶解磷中, 溶解态聚合磷占有相当的比重, 并且与总溶解磷的含量有较好的线性关系。

(三) DOP与COD的关系

按图 3 的流程计算得到的溶解态有机磷 (DOP) 含量与通过实验测定的相应海水试样的化学耗氧量 (COD)¹⁾, 结果用最小二乘法求出 DOP 与 COD 的回归方程为:

$$[\text{DOP}] = 0.16 [\text{COD}] + 0.012, \quad (r = 0.89, n = 8)$$

表明溶解态有机磷 (DOP) 与化学耗氧量之间有较好的线性关系, 即溶解态有机磷与海水中有有机物含量有正相关关系。此结果亦与实际情况相符合。

(四) 注意事项

1. 由于本分析方法的电化学响应系属于络合物极谱吸附波, 因此在实际应用中, 必须注意消除表面活性有机物质的干扰, 并控制好电位扫描范围, 以保证测定结果的稳定性与分析方法的灵敏度。

2. 采样时应避免使用聚乙烯瓶 (因为聚乙烯瓶对 PO_4^{3-} 有吸附作用), 而使用事先用浓 H_2SO_4 浸泡过的玻璃采样瓶。

参 考 文 献

- [1] 大连水产学院主编, 海水化学, 农业出版社, 1986, 116.
 [2] 林琼芳, 国外赤潮调查研究概况, 海洋环境科学, 7 (1988), 1: 26-33.

1) 化学耗氧量 (COD) 的测定采用碱性高锰酸钾氧化法。

-
- [3] K. Grasshoff 主编, 陆贤昆等译, 海水分析方法, 科学出版社, 1982, 86.
- [4] Goulden P. D., *Environmental Pollution Analysis*, Heyden & Son Ltd, 1978, 95.
- [5] 蒙飞, 袁秀顺, 天然水中磷的状态分析, 环境化学, **6** (1987), 3: 8-21.
- [6] J. P. 赖利, and G. 斯基罗主编, 吴瑜端等译, 化学海洋学, 第五卷, 海洋出版社, 1984, 454.
- [7] 中国医学科学院卫生研究所编, 水质分析法, 人民卫生出版社, 1972, 113.
- [8] Motomizu, S. *et al.*, Spectrophotometric Determination of phosphate in River Waters with Molybdate and Molachite Greer, *Analyst*, **108** (1983), 361-367.