

海水中总磷的测定

孙林枫

(山东海洋学院海洋化学系)

海水中总磷的含量,是研究海洋生态环境、海洋水产以及近岸海洋污染的一项重要参数。本文仅介绍目前三种测定海水中总磷的方法。

一、酸性消解法

早期采用的消解剂包括硫酸、硫酸-过氧化氢和高氯酸等。其消解过程时间较长、本底值较高且变动较大、重现性较差。后来有人^[4]采用一种混合消解剂($\text{HgO-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$)₂它能同时测定天然水中的总磷和总氮含量。其测定过程是,将水样在控温消解器中蒸干(200℃, 1h),再进一步升温消解(360℃, 20min),用蒸馏水溶解残渣,水样中的磷转变成正磷酸盐。该法可测定较低浓度的总磷。但由于汞对环境的污染,限制了该法的应用。

Strickland 和 Parsons^[2] (1972)对高氯酸消解法进行改进,并使之规范化,成为一种较好的总磷测定方法。其方法是首先用盐酸和高氯酸混合液将消解烧瓶和助沸金刚沙煮沸回流1h,消除由污染引起的高本底值;其次,根据盐度,在50ml水样中,加入一定量的高氯酸,加热蒸发,驱除以氯化氢形式存在的氯离子,从而消除水样在高温消解过程中氧化生成的游离氯对磷酸盐产生的干扰,这一过程同时也消除砷酸盐的干扰。经以上处理,该法的精密度得到提高,在浓度水平为 $0.5\mu\text{g-at/L}$ 时测量n次,平均值为 $\pm 0.08/n^{1/2}\mu\text{g-at/L}$ 。基本测定过程是:在水样中加入一定量的高氯酸,加热沸腾蒸发,当水样体积减少到15—20ml时,加入2—3滴15%碘化钾溶液,然后继续加热蒸发,

待氯化氢蒸气和水蒸气以及大部分砷被驱除后,进一步升温(约400℃, 10min)使水样消解完全。用蒸馏水溶解残渣,水样中的磷即转变成正磷酸盐。

Solorzano 等^[5] (1980)提出,用硫酸镁溶液作消解剂,在10ml水样中加入0.2ml 0.17 mol/L的硫酸镁溶液,加热蒸干(95℃, 2.5h),再在马福炉中高温消解(450—500℃, 2h),残渣用0.75mol/L盐酸溶液加热水解(80℃, 20min)。用该法测定15种标准磷化合物,回收率为95—103%,5组 $6\mu\text{mol/L}$ ATP的精密度实验表明,其相对标准偏差的平均值为1%。实验表明硫酸镁对样品的消解程度和回收率具有重大影响。这里硫酸镁溶液作为酸性溶液,加入水样后pH值约为3。另外,盐酸加热水解对缩合磷混合物残渣的充分水解是必不可少的(见表1)。

表1 添加硫酸镁和盐酸水解测定总磷的回收率

回收率(%) 化合物	处理方法		
	未加硫酸镁 未经 盐酸水解	未加硫酸镁 经过 盐酸水解	添加硫酸镁 经过 盐酸水解
磷酸氢二钠	15	58	100*
维生素 B ₂ 磷酸盐	29	66	100
甘油磷酸钠	10	100	100
三磷酸腺苷(ATP)	12	40	100
苯基磷酸钠	16	84	100

* 100表示理论回收率的95—105%。

二、光化学氧化法

在用光化学氧化法测定海水中有机碳的研究中,发现该法能氧化破坏有机磷化合物,释出无机磷。此法^[6]用1200W Hg灯作为紫外光

源,把盛水样的石英槽绕置于紫外灯的周围,外层加一水浴外套,温度保持在 60—80℃。在有机磷化合物转变成正磷酸盐的光化学过程中,在水样中加入 1—2 滴 30% H_2O_2 ,紫外照射 1—2h,许多有机磷化合物如 β -甘油磷酸盐等含有 C-P 键的化合物能较完全地转变成正磷酸盐。但不能转变象多聚磷酸盐、ATP、ADP 等聚合态磷的化合物。

Goosson 等^[7] (1978) 对上述光化学氧化法进行了两方面的改进: (1) 改用 75W-中压, Zn-Cr-Hg 灯作为紫外光源。(2) 在紫外灯和石英槽之间加一层可移动的铝箔。Zn-Cr-Hg 灯在 200—250nm 区域有非常强的紫外发射,可提高氧化效率,缩短照射时间。在硫酸存在条件下,用该灯紫外照射 30min,就可使有机磷转化成无机磷,但仍不能完全转化为聚合态磷的化合物。在紫外灯和石英槽之间加一层铝箔,利用紫外灯加热 (98℃),用硫酸水解水样,可测定酸水解多聚磷酸盐。实验表明,单独使用光化学氧化法或酸水法,都不能完全转化象 ATP 这样的有机聚合磷化合物。将两种方法结合使用,便能获得较好结果。如以硫酸-过氧化氢消解法作为参照方法,得 ATP 和 ADP 的转化率为 95%。但日色和夫等人^[1]在用硫酸-紫外自动消解仪测定不同近岸海水样品时,与硫酸-硝酸消解法相比,发现其消解率仅为 50—60%。

三、过硫酸钾消解法

在以过硫酸钾湿法氧化测定海水有机磷的研究中,发现此法能破坏有机磷键,释出无机磷。因此有人^[8]提出,以过硫酸钾溶液作为消解剂,通过加热消解 (120℃, 0.5h),使水样中的磷转变成正磷酸盐,从而测定海水中总磷的含量。但方法的精密度稍差。此后, Koroleff 对该法进行深入的研究,经改进后提出酸性过硫酸钾消解^[3]和碱性过硫酸钾消解^[9]两种海水中总磷的测定方法,并使之规范化。

酸性过硫酸钾消解法 在原法基础上作了

改进: (1) 用过硫酸钾-硫酸的水溶液和固体过硫酸钾作为消解剂,提高氧化消解能力。(2) 在消解过程中,由于水样中的氯离子氧化成游离氯而对测定有干扰;因此把磷钼蓝法使用的混合显色试剂分成两部分,即抗坏血酸和混合试剂,在消解后的水样中首先加入抗坏血酸还原游离氯,消除干扰;再加入钼酸盐混合试剂作显色测定。该法操作简便,将水样和消解剂封入密闭瓶中,在一般高压消毒锅 (110—120℃) 内消解半小时即可使水样中的磷转变成正磷酸盐。

碱性过硫酸钾消解法 在碱性条件下可同时测定海水中总磷和总氮。由于总氮的测定要求在碱性介质中消解,而总磷则要求酸性介质,因此在同时测定总磷和总氮时,在开始阶段要求消解体系的 pH 值为 9.7,结束阶段的 pH 值为 5—6。采用硼酸-氢氧化钠缓冲体系能满足这一反应条件。该法用过硫酸钾-硼酸-氢氧化钠作消解剂,其它操作与酸性消解法相同。

对酸性和碱性过硫酸钾消解法比较的实验表明^[10],碱性消解法有较高的精密度(见表 2)。用两种方法测定在不同深度的同一水样中的总磷含量,发现深水样品用碱性消解法测得的值高,与同时测得的 $\text{PO}_4\text{-P}$ 值比较,碱性消解法消解较完全(见表 3)。曾对消解剂的稳定性和消解后水样的稳定性进行实验^[10],发现碱性消解剂在不断使用的情况下,储存在密闭棕色瓶中,在室温条件下保存的有效期不少于 6—8 个月;消解后的水样在密封瓶中室温放置 3 个月无明显

表 2 酸性和碱性过硫酸钾消解法测定总磷的精密度比较

项 目	酸性消解法	碱性消解法
标准溶液 ($\mu\text{mol-P/L}$)	3.33	3.33
测定平均值 ($\mu\text{mol-P/L}$)	3.25	3.35
测定值范围 ($\mu\text{mol-P/L}$)	3.16—3.37	3.29—3.41
标准偏差	0.07	0.04
变动系数(%)	2.20	1.30
相对误差(%)	-2.4	0.6

表3 酸性和碱性消解法测定总磷的比较

水深 (m)	酸性消解法 ($\mu\text{mol-P/L}$)	碱性消解法 ($\mu\text{mol-P/L}$)	$\text{PO}_4\text{-P}$ ($\mu\text{mol-P/L}$)
0	0.45	0.36	0.08
20	0.33	0.35	0.04
40	0.44	0.44	0.28
100	2.80	3.38	3.32
200	2.54	3.07	3.04
300	2.47	3.04	3.02
400	2.63	3.08	3.06
440	2.40	3.02	2.99

变化。因此,可将水样在船上处理,送回实验室分析,这适用于海洋调查中的批量水样分析。

四、结 语

以上三类总磷测定方法各有不同的优缺点,在酸性消解法中,早期所使用的消解剂虽然试剂简单、操作方便,但消解时间较长、精密度较差。改进后的高氯酸消解法和硫酸镁消解法消解较完全,能排除游离氯和砷酸盐的干扰,有较高的准确度和精密度,但操作步骤烦琐,需要较高的温度和较长的时间,难于在船上操作和进行自动分析。采用高氯酸消解还有发生爆炸性分解的危险。

光化学氧化法所需试剂少,操作简便,容易实现分析自动化。但光化学氧化装置成本较高,而且不能将聚合态磷完全转化成正磷酸盐,造成测定误差。利用光化学氧化装置将酸性水解和光化学氧化结合起来,可提高消解率。利用光化学氧化法不能将聚合态磷转变成正磷酸盐这一特性,采用 1200W Hg 灯作光源,可测定海水中无机多聚磷酸盐和溶解有机磷^[2]。

碱性过硫酸钾消解法可同时测定海水中的总磷和总氮,具有较高的精密度,设备简单,操作方便,消解后样品保存时间较长,适用于船上分析和自动分析。该法的主要缺点是对部分聚合态磷消解不完全,如我们在研究藻类培养液中磷的收支平衡时发现,采用该法消解程度为 60—80%,这是因为培养液中的磷主要存在于活的藻体中。但在一般大洋水中,这种聚合态

磷化合物含量很少,由此产生的误差可略^[3]。因此,在海洋调查中过硫酸钾消解法应是一种值得推荐的总磷测定方法。

此外,还有用白金电极电解法和网状玻璃碳电极电解法测定海水中总磷^[4],但消解率较低,仅为 50—70%,一般很少使用。

海水中总磷的测定方法的进一步研究,应力求寻找一种设备简单、操作方便、消解完全、适用于船上分析和自动分析的测定方法。过硫酸钾消解法已初步具备这些条件,只需在样品的前处理、反应条件、消解剂配制等方面继续改进,才能使之完善。但海洋有机物湿法消解的最终突破,还有待于发现新的更强的消解剂。

主要参考文献

- [1] 日色和夫等, 1984. 海水中的溶存リン定量のための前処理分解法と自動リン分解分析装置の研究. 分析化学 **33**(10): 510—514.
- [2] Strickland J. D. H. and T. R. Parsons, 1972. A practical handbook of seawater analysis, 2nd ed. Bull. Fish. Res. Bd. Can pp. 45—62.
- [3] Koroleff, F., 1983. In: Grasshoff (editor), Methods of seawater analysis. Second, Revised and Extended Edition. pp. 125—138.
- [4] Crowther J., B. Wright and W. Wright, 1980. Semiautomated determination of total phosphorus and total Kjeldahl nitrogen in surface waters. *Analytica Chimica Acta* 119: 313—321.
- [5] Solórzano L. and J. H. Sharp, 1980. Determination of total dissolved phosphorus and particulate phosphorus and particulate phosphorus in natural waters, *Limnol. Oceanogr.*, **25**(4): 754—758.
- [6] Armstrong F. A., P. M. Williams and J. D. H. Strickland, 1966. Photo-oxidation of organic matter in seawater by ultraviolet radiation analytical and other application. *Nature* 211: 481—483.
- [7] Goosson J. T. and J. G. Kloosterboer, 1978. Determination of phosphates in natural and waste waters after photochemical decomposition and acid hydrolysis of organic phosphorus compounds. *Anal. Chem.* 50: 707—711.
- [8] Menzel D. W. and N. Corwin 1965, The measurement of total phosphorus in seawater based on the liberation of organically bound fractions by persulfate oxidation. *Limnol. Oceanogr.* 10: 280—282.
- [9] Koroleff F., 1977. Simultaneous persulfate oxidation of phosphorus and nitrogen compounds in water. In: K. Grasshoff, Report of the Baltic Intercalibration Workshop. Annex. Interim Commission for the Protection of the Environment of Baltic Sea. pp.

52—53.

[10] Valderrama, J. 1981. The simulataneous andlysis of

total nitrogen and total phosphorus in natural waters, *Marine chem* 10: 109—122.