

电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定海洋浮游生物中总磷的方法优化

孙玲玲^{1,4}, 宋金明^{1,2,3,4}, 刘瑶^{1,4}, 于颖^{1,4}, 孙萱^{1,4}

(1. 中国科学院海洋研究所 所级公共技术中心, 山东 青岛 266071; 2. 中国科学院海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 山东 青岛 266071; 3. 青岛海洋国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 山东 青岛 266237; 4. 中国科学院海洋大科学中心, 山东 青岛 266071)

摘要: 磷作为海洋浮游生物生长必需营养元素之一, 其准确测定对海洋生态系统元素循环过程的研究具有重要意义。目前, 文献中对于海洋浮游生物中总磷的测定方法报道不多。由于海洋浮游生物生存的高盐海洋环境, 高盐基体的存在导致常规检测方法不能准确测定磷的含量。为剔除高盐基体效应及干扰, 本文运用微波密闭消解预处理样品, 采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 联合标准加入法建立工作曲线, 同时结合样品的特异性, 对 ICP-OES 分析谱线、射频功率、雾化气流速、观测高度、蠕动泵泵速和观测方式等仪器参数进行优化, 构建确定了准确测定海洋浮游生物中总磷的优化条件和技术流程。实验结果显示, ICP-OES 最佳工作条件为分析谱线 P213.617 nm, 射频功率 1 300 W, 雾化气流量 0.8 L/min, 观测高度 14 mm, 进样泵速 1.5 mL/min, 观测方式轴向。标准加入法标准曲线相关系数大于 0.999, 相对标准偏差为 1.36%~1.67%, 加标回收率为 92.6%~94.3%, 方法检出限为 0.010 mg/L, 检测结果具有较高的准确度和精密度, 可为海洋浮游生物及其它高盐基体生物样品中磷含量的准确测定提供技术支持。

关键词: 磷; 海洋浮游生物; 标准加入法; 电感耦合等离子体发射光谱法

中图分类号: O657.31 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2020)03-0085-08

DOI: 10.11759/hyxx20190918001

海洋浮游生物作为海洋生态系统物质循环和能量流动的重要环节, 在海洋生态系统元素循环过程中起着关键作用。磷作为海洋浮游生物生长所必需的生源要素, 是海洋浮游生物乃至整个海洋生态系统的物质基础, 是海洋生物体有机物元素构成的重要组成部分之一, 并且磷的含量及其与碳、氮等营养元素的组成比例与重要的生态功能密切相关, 不仅会影响整个海洋食物网, 还是海洋生物地球化学循环变化的重要驱动因素之一^[1-6]。因此, 建立一种能准确、快速测定海洋浮游生物中总磷含量的方法显得尤为重要, 亦对更加深入了解营养元素循环过程具有重要意义。

目前, 样品中总磷含量的测定方法主要包括分光光度法、流动注射 (FIA)、离子色谱 (IC) 和电感耦合等离子体发射光谱法 (inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, ICP-OES)^[7-10]。其中, 分光光度法是我国多个行业现行的总磷检测标准方法, 且多以磷酸盐为测定主体, 但该方法测定步骤繁琐, 需进行色度-浊度补偿, 试剂需求种类多, 方

法中所用还原剂对苯二酚是剧毒物质, 对实验人员和环境均有极大的危害, 线性范围也比较窄。流动注射法虽可实现自动在线消解, 但所需试剂种类亦较多, 且试剂消耗量也比较多、容易引起二次污染。离子色谱法检出限高, 不能满足磷含量低的样品的检出要求。ICP-OES 作为一种在发射光谱法基础上发展起来的一种新技术, 与上述检测方法相比, 具有测定快速、线性范围宽、灵敏度高、检出限低、稳定性好、干扰小及多元素同时测定等优点, 已成为准确测定金属元素和部分非金属元素的重要检测工具^[11-13]。

文献中对于海洋浮游生物样品中总磷的测定方

收稿日期: 2019-09-18; 修回日期: 2019-10-21

基金项目: 中科院仪器设备功能开发技术创新项目 (ghy201701)

[Foundation: Technology Innovation Project of the Instrument and Equipment of the CAS, No. ghy201701]

作者简介: 孙玲玲(1982-), 女, 山东平度人, 博士, 高级工程师, 从事海洋环境检测与评价工作, E-mail: sunll@qdio.ac.cn; 宋金明(1964-), 通信作者, 男, 博士生导师, 研究员, 从事海洋生物地球化学研究, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

法报道不多^[14-15]。在运用 ICP-OES 检测海洋浮游生物中总磷的技术中, 由于其生存的高盐特殊环境, 体内除含有碳、氮、磷等主要元素外, 还含有大量钾、钙、钠、镁等共存元素, 这些共存元素会对磷的准确测定产生基体抑制效应, 抑制损失发射光谱的信号强度。另外, 磷的四条发射谱线 (P213.617 nm、P214.914 nm、P178.221 nm 和 P177.434 nm) 发射强度都相对较低, 基体效应的存在会导致光谱图基线漂移。上述问题的存在都会导致检测结果的不准确。为解决这些问题, 本文结合样品特异性, 在微波密闭消解预处理样品的基础上, 对 ICP-OES 分析谱线、射频功率、雾化气流速、观测高度、蠕动泵流速和观测方式等方法参数进行优化, 同时联合标准加入法建工作曲线, 增强发射光谱强度, 降低基体抑制效应和基线漂移对测定结果的影响, 消除样品差异性, 构建确定了准确测定海洋浮游生物中总磷的优化条件和技术流程。对方法的加标回收率、精密度、检出限等进行了实验确定, 实现了海洋浮游生物中总磷的准确测定, 同时也为其他海洋生物以及高基体样品中磷元素的准确测定提供科学的实验依据。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

Optima 7300 DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (美国 PerkinElmer 公司); Ethos UP 微波消解仪 (意大利 Milestone 公司); DHG-9053A 型热恒温鼓风干燥箱 (上海精宏实验设备有限公司); BT125D 电子天平 (德国 Sartorius 公司); 移液枪 (100~1 000 μ L、0.5~5 mL, 德国 Eppendorf 公司); Milli-Q Direct 8 超纯水仪 (美国 Millipore 公司)。

HNO₃ (UPS 级高纯, 上海傲班科技有限公司); H₂O₂ (优级纯, 国药集团化学试剂有限公司); 磷单元素标准溶液 (1 000 μ g/mL, 国家有色金属及电子材料分析测试中心); 用于配制标准溶液与样品溶液的超纯水 (电阻率 18.2 M Ω ·cm)。实验中所有器皿均用 20% HNO₃ 浸泡 24 h 后, 用超纯水冲洗 3 次, 晾干备用。

1.2 实验材料

本实验中使用的实验样品包括 5 种浮游植物: 小球藻 (*Chlorella vulgaris*)、三角褐指藻 (*Phaeodactylum tricornerutum*)、中肋骨条藻 (*Skeletonema costatum*)、斜生栅藻 (*Scenedesmus obliquus*)、新月菱形

藻 (*Nitzschia clostetizuma*); 5 种浮游动物: 中华哲水蚤 (*Calanus sinicus*)、褶皱臂尾轮虫 (*Brachionus plicatilis*)、蒙古裸腹水蚤 (*Moina mongolica Daday*)、凶型箭虫 (*Sagitta ferox*)、肥胖箭虫 (*Sagitta enflata*)。生物样品先用自来水仔细冲洗 3 遍, 再用超纯水冲洗 3 遍, 最后置烘箱中 100℃ 烘干, 供微波消解备用。

1.3 测定方法

1.3.1 样品预处理

样品前处理方法采用微波密闭消解法^[16]。具体方法为: 准确称取 0.1000 g 左右样品 (干样) 于消解罐中, 加入 5.0 mL 浓 HNO₃、1.0 mL 浓 H₂O₂, 加盖预消解过夜。次日, 将盛有样品的消解罐置于微波消解仪中, 按设置好的消解程序消解 (表 1)。完全消解后, 待消解罐内温度低于 40℃ 时取出, 置于赶酸仪上赶酸, 至溶液近干时, 加 1 mL HNO₃ 溶液, 微热浸提, 最后将消解液全部转移至 50.0 mL 容量瓶中, 用去离子水洗消解罐 3~4 次, 合并洗涤液, 并以去离子水定容至刻度线, 摇匀上机备用。同法做试剂空白实验。

表 1 微波密闭消解程序

Tab. 1 Conditions for microwave digestion of samples

升温程序	温度/℃	压力 /MPa	升温时间 /min	保持时间 /min	功率 /W
第一步	140	5.0	5	5	1 350
第二步	170	5.0	5	20	1 350
第三步	50	0	1	10	0

1.3.2 仪器工作条件

Optima 7300 DV 电感耦合等离子体原子发射光谱仪具体工作条件如下: 磷检测波长 P213.617 nm, 射频功率 1 300 W, 雾化器压力 97 MPa, 等离子体气流量 15.0 L/min, 辅助气流量 0.2 L/min, 雾化气流量 0.8 L/min, 观测高度 14 mm, 溶液提升量 1.5 mL/min, 积分时间 20 s, 延迟时间 20 s, 观测方式轴向, 重复测定次数 3 次。

1.3.3 标准加入法曲线的设计与绘制

标准加入法是一种有效校正基体干扰的分析方法。当难以配制与样品溶液相似的标准溶液, 或样品基体成分很高且变化不定时, 采用标准加入法能够消除样品差异性, 有效解决高盐基体干扰, 提高分析方法的准确性。

标准加入法是分取数份体积相同的待测试样, 其中一份待测试样中不加标准溶液, 其余各份待测

试样中分别加入不同已知量的被测元素标准溶液,按照绘制标准曲线的步骤依次进行测量。以加入的被测元素标准液浓度为横坐标,对应的光谱强度为纵坐标,绘制标准曲线,用外推法(延长标准曲线和横坐标相交的数值绝对值)可得待测样品溶液浓度。

本实验标准溶液的配制:

取 1.0 mL 浓度为 1 000 $\mu\text{g/mL}$ 的磷标准溶液于 100 mL 容量瓶中,用 Milli-Q 去离子水定容至刻度,摇匀,即得浓度为 10.0 mg/L 的磷标准溶液。

在 5 个 10 mL 容量瓶中分别加入 9.0 mL 已消解好的样品溶液(见 1.3.1),然后分别加入 0.0、0.2、0.4、0.6 mL 浓度为 10.0 mg/L 的磷标准溶液,用样品溶液定容至刻度,摇匀,得到浓度分别为 0.0、0.2、0.4、0.6 mg/L 的磷系列标准溶液。按照优化好的仪器工作条件,选取 P213.617 nm 分析谱线,用 ICP-OES 依次对磷系列标准溶液进行测定,以磷标准溶液的浓度 0.0、0.2、0.4、0.6 mg/L 为横坐标,对应的发射光谱强度为纵坐标作图,得到磷元素标准加入法标准曲线,曲线回归方程为 $A = 1463C + 297.3$,相关系数 $r = 0.999348$,曲线线性关系良好(图 1)。将曲线反向延长与横坐标轴相交,其交点即为样品溶液中磷的浓度,该浓度为 0.203 mg/L,乘以定容体积 50 mL,除以样品质量 0.1134 g,即得本实验中海洋浮游生物样品中磷的浓度为 89.51 mg/kg。在此方法基础上,可依次进行其他样品的测定,得到不同海洋浮游生物中磷含量。

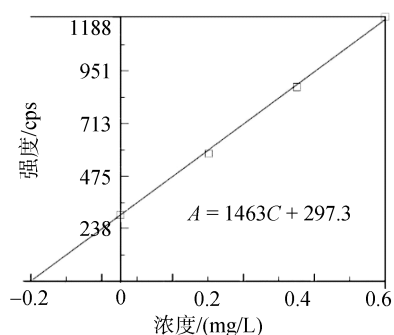


图 1 磷元素标准加入法的校准曲线

Fig. 1 Calibration curve of standard addition method for P

2 结果与讨论

2.1 仪器工作参数的优化

分析谱线和仪器工作条件的选择优化是 ICP-OES 光谱分析中的两个最重要的环节,两者会影响

样品分析结果的准确度。本文针对目标元素的分析特点,结合样品的特异性,对 ICP-OES 分析谱线、射频功率、雾化气流速、观测高度、蠕动泵泵速和观测方式进行优化选择,以获得准确测定海洋浮游生物样品中磷的最佳技术方法。

2.1.1 分析谱线的选择

分析谱线的选择应遵循谱线发射强度高、干扰少、稳定性好,灵敏度高、检出限低以及背景等效浓度低等原则。由 ICP-OES 仪器软件 WinLab32 推荐的磷分析谱线有 4 条,分别是: P213.617 nm、P214.914 nm、P177.434 nm 和 P178.221 nm。由于 P177.434 nm 和 P178.221 nm 两条谱线处于真空紫外区,在不使用氮气吹扫或氩气吹扫的常规检测模式下,氧气会对 P177.434 nm 和 P178.221 nm 谱线吸收,导致两条谱线均无信号响应。即使仪器光路室通入氮气或高纯氩气进行长时间吹扫(低流量 2 mL/min 吹扫通常需要 8h 以上,高流量 5 mL/min 吹扫至少需要 2 h 以上),由于这两条谱线发射强度极低,1.0 mg/L 的磷标准溶液谱线的发射净强度仅有 59.9 (P177.434 nm)和 101.2 (P178.221 nm) (图 2),在耗时耗气的情况下所得的检测结果并不理想,不仅增加了分析时间和实验成本,而且背景等效浓度高,精密度和检出限都较差,故不适合作为分析谱线。P214.914 nm 谱线发射强度也很低,1.0 mg/L 的磷标准溶液谱线的发射净强度仅有 322.9 (图 3),同时受到干扰谱线的重叠干扰,故亦不适合作为分析谱线。P213.617 nm 谱线的发射强度比 P214.914 nm, P177.434 nm 和 P178.221 nm 的发射强度都高,1.0 mg/L 的磷标准溶液 P213.617 nm 谱线的发射净强度为 2148.4 (图 3),分别是三者发射强度的 6.65 倍、35.9 倍、21.2 倍,并且不受其他谱线的干扰,光强稳定性好,背景等效浓度低,灵敏度高,线性相关系数好。因此, P213.617 nm 是比较理想的分析谱线。

2.1.2 射频功率的选择

保持分析谱线 P213.617 nm,雾化气流量 0.8 L/min,观测高度 14 mm,进样泵速 1.5 mL/min,观测方式轴向等条件不变,调节射频功率为 1 000、1 100、1 200、1 300、1 400 和 1 500 W 时,测定 1.0 mg/L 的磷标准溶液,光谱发射强度及信噪比随功率变化如图 4 所示。

由图 4 可以看出,1.0 mg/L 的磷标准溶液光谱发射强度随着射频功率的增加而增强,可知,高功率可以获得更大的光谱发射强度。但是,射频功率过大也会导致背景光谱强度增加,从而使信噪比降低,检出限增大;射频功率过低则会影响原子的蒸发、

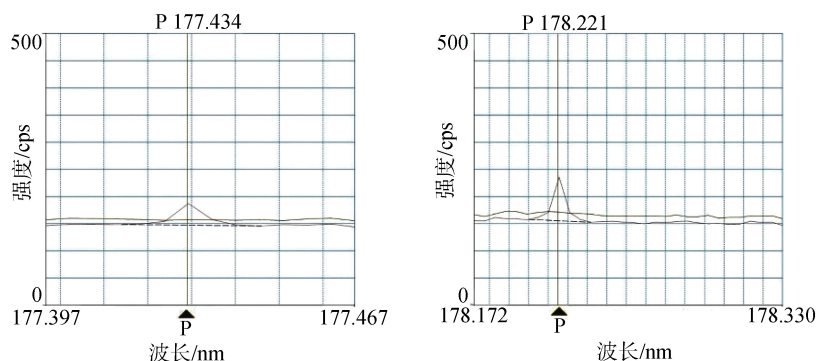


图 2 氮吹模式下 1.0 mg/L 的磷标准溶液两条谱线 (P177.434 nm 和 P178.221 nm) 的发射强度

Fig. 2 Intensity of P177.434 nm and P178.221 nm spectral lines for 1.0 mg/L P standard solution in nitrogen blowing mode

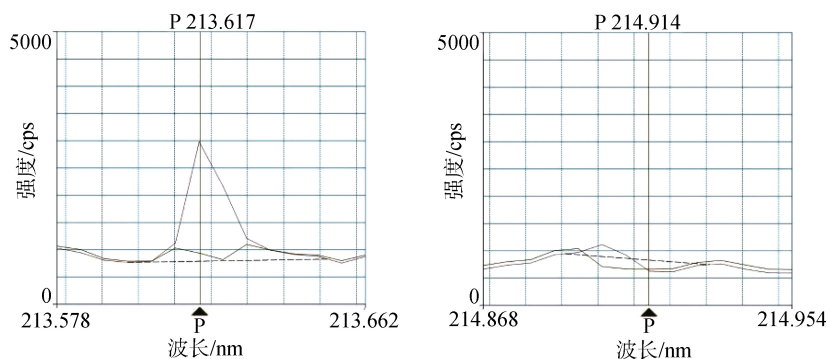


图 3 常规模式下 1.0 mg/L 的磷标准溶液两条谱线 (P213.617 nm 和 P214.914 nm) 的发射强度

Fig. 3 Intensity of P213.617 nm and P214.914 nm spectral lines for 1.0 mg/L P standard solution in normal mode

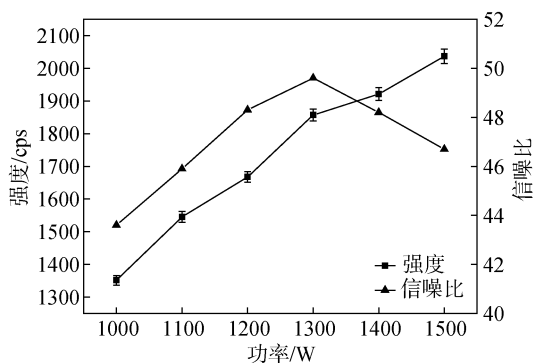


图 4 射频功率对光谱发射强度及信噪比的影响 (误差棒为 3 次测试数据的一倍标准差, 余同)

Fig. 4 Effect of RF power on spectral emission intensity and signal-to-noise ratio (error bars refer to 1σ of triplicate measurements, which are hereinafter the same)

解离和谱线的发射强度。综合考虑, 本文选择射频功率为 1 300 W。

2.1.3 雾化气流速的选择

保持分析谱线 P213.617 nm, 射频功率 1 300 W, 观测高度 14 mm, 进样泵速 1.5 mL/min, 观测方式轴向等条件不变, 调节雾化气流速为 0.5、0.6、0.7、0.8、

0.9 和 1.0 L/min 时, 测定 1.0 mg/L 的磷标准溶液, 光谱发射强度及信噪比随雾化气流速变化如图 5 所示。

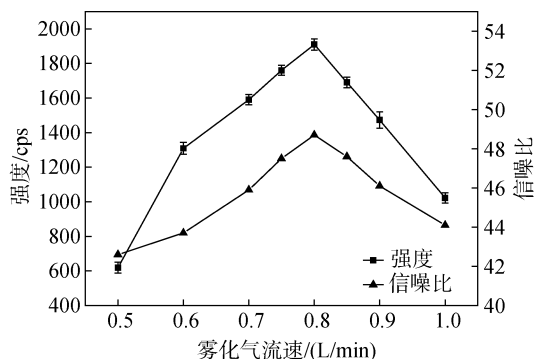


图 5 雾化气流速对光谱发射强度及信噪比的影响

Fig. 5 Effect of nebulizer gas flow on spectral emission intensity and signal-to-noise ratio

由图 5 可知, 1.0 mg/L 的磷标准溶液光谱发射强度随雾化气流速的增大先增强后降低, 在 0.8 L/min 处达到最高值。这是因为随雾化气流量增加, 单位时间进入等离子体的分析物质增多, 从而使谱线发射强度增大, 但雾化气流量增大到一定程度后, 继续

增大其流量, 会使进入等离子体的离子来不及激发而冲出, 分析物被稀释, 同时过大的雾化气流量也会使等离子体温度降低, 缩短元素的停留时间, 最终导致光谱发射强度降低, 信噪比变差。故选择雾化气流速为 0.8 L/min。

2.1.4 观测高度的选择

保持分析谱线 P213.617 nm, 射频功率 1 300 W, 雾化气流量 0.8 L/min, 进样泵速 1.5 mL/min, 观测方式轴向等条件不变, 调节观测高度为 11、12、13、14、15、16 和 17 mm 时, 测定 1.0 mg/L 的磷标准溶液, 光谱发射强度及信噪比随观测高度变化如图 6 所示。

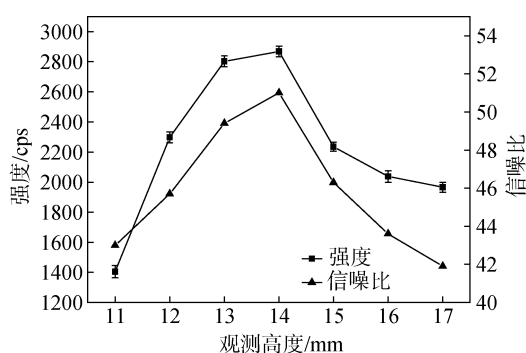


图 6 观测高度对光谱发射强度及信噪比的影响

Fig. 6 Effect of observation height on spectral emission intensity and signal-to-noise ratio

由图 6 可知, 观测高度在 11~14 mm, 1.0 mg/L 的磷标准溶液光谱发射强度随观测高度的增大而增强, 观测高度在 14~17 mm, 1.0 mg/L 的磷标准溶液光谱发射强度随观测高度的增大而减弱。合适的观测高度可以提高信噪比, 降低检出限, 综合考虑, 本文选择观测高度为 14 mm。

2.1.5 蠕动泵泵速的选择

保持分析谱线 P213.617 nm, 射频功率 1 300 W, 雾化气流量 0.8 L/min, 观测高度 14 mm, 观测方式轴向等条件不变, 调节蠕动泵泵速为 1.0、1.2、1.5、1.8、2.0 和 2.2 mL/min 时, 测定 1.0 mg/L 的磷标准溶液, 光谱发射强度及信噪比随蠕动泵泵速变化如图 7 所示。

由图 7 可知, 光谱发射强度随蠕动泵泵速增大而增强, 且在 1.0~1.5 mL/min 变化较大, 在 1.5~2.2 mL/min 变化较小, 这可能是因为提高泵速可以提高雾化效率和气溶胶分析物进入等离子体的速率。但泵速过快会使等离子体火焰不稳定, 甚至出现熄火, 也会使样品消耗量增大, 并加速泵管磨损。因此, 本文选择蠕动泵泵速为 1.5 mL/min。

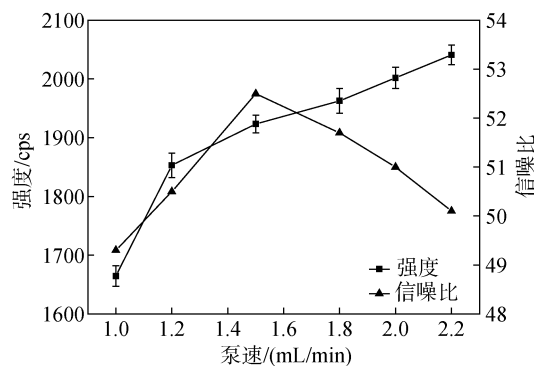


图 7 蠕动泵泵速对光谱发射强度及信噪比的影响

Fig. 7 Effect of peristaltic pump speed on spectral emission intensity and signal-to-noise ratio

2.1.6 观测方式的选择

众所周知, 采用轴向观测的检出限比径向观测可改善高达 10 倍。在大量基体存在时, 绝大多数元素的检出限会得到明显改善, 这对分析低含量元素以及谱线发射强度低的元素十分有利。保持分析谱线 P213.617 nm, 射频功率 1 300 W, 雾化气流量 0.8 L/min, 观测高度 14 mm, 进样泵速 1.5 mL/min 等条件不变, 本文对比了轴向和径向两种观测方式下, 1.0 mg/L 的磷标准溶液的峰形、强度、信噪比和方法检出限, 结果见表 2。

表 2 不同观测方式相关参数对比

Tab. 2 Comparison of relative parameters for observations conducted in different ways

观测方式	峰型	标准溶液强度	空白强度	信噪比	方法检出限/(mg/L)
轴向	无干扰	2 148.4	39.1	54.9	0.010
径向	无干扰	125.4	13.2	9.5	0.092

由表 2 可知, 1.0 mg/L 的磷标准溶液在两种观测方式下峰形均无干扰, 轴向观测方式下标准溶液和空白的强度均显著大于径向观测方式, 且信噪比高于径向观测, 是径向观测的 5.8 倍。另外, 轴向观测方法的检出限要小于径向观测, 检出限提高近 9 倍, 这说明轴向观测的检出能力更强, 更适合磷元素的测定。因此, 本文选择轴向观测方式。

2.2 标准加入法与标准曲线法的比较分析

在仪器最优工作条件下, 用标准曲线外标法测定 2.2 中海洋浮游生物中磷含量, 样品溶液浓度为 0.182 mg/L, 换算成质量浓度为 80.25 mg/kg。从测定结果可以看出, 用传统的外标法测定海洋浮游生物

中磷含量, 由于基体的干扰, 其结果低于标准加入法的测定结果 (样品溶液浓度为 0.203 mg/L, 换算成质量浓度为 89.51 mg/kg), 进一步说明标准加入法可以很好的校正海洋浮游生物样品中严重的基体干扰, 能够提高分析方法的准确性。

2.3 方法的准确度和精密度

为评价方法的准确度和精密度, 对同一份海洋浮游生物样品按 1.3.1 方法进行处理。称取 0.1 g 左右的样品两份, 一份加标, 另一份不加标, 消解完全后定容到 50 mL。在仪器最佳工作条件, 对样品分别平行测定 6 次, 每次重复 3 次读数, 计算回收率和相对标准偏差 (RSD)。实验结果显示, 本实验中磷的相对标准偏差 RSD 为 1.36%~1.67%, 加标回收率在 92.6%~94.3% 之间, 说明本方法具有较高的精密度和准确性高, 能够满足海洋浮游生物中磷元素的检测要求。

2.4 方法检出限

根据国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 对

检出限作出的规定^[17], 按 3 倍标准偏差与斜率的比值计算方法的检出限。本研究以 1% HNO₃ 为空白测定 12 次, 计算标准偏差, 3 倍标准偏差与斜率的比值即为方法检出限。本方法中磷的检出限为 0.010 mg/L。

2.5 方法比对

为考察所构建方法在实际样品测定中的应用效果, 分别运用 ICP-OES 法和 Grasshoff 方法^[18]对采自渤海湾海域的 10 个海洋浮游生物样品进行测定, 每个样品进行 3 个平行样分析, 上机检测取其平均值, 两种方法的测试结果见表 3。由表 3 可知, ICP-OES 法测定 5 种浮游植物磷含量的变化范围为 1 273~2 242 mg/kg, 5 种浮游动物磷含量的变化范围为 579.4~740.4 mg/kg。Grasshoff 法测定 5 种浮游植物磷含量的变化范围为 1 276~2 238 mg/kg, 5 种浮游动物磷含量的变化范围为 580.5~745.5 mg/kg。结果表明, ICP-OES 法与传统 Grasshoff 法的测定结果总体一致, 分析结果准确可靠, 可用于海洋浮游生物样品中磷含量的测定。

表 3 ICP-OES 法和 Grasshoff 法测定浮游生物中磷含量的结果比较 (干质量, mg/kg; n = 3)

Tab. 3 Concentrations of P in haloplankton as determined by ICP-OES and Grasshoff (dry, mg/kg; n = 3)

方法	浮游植物					浮游动物				
	小球藻	三角褐指藻	中肋骨条藻	斜生栅藻	新月菱形藻	中华哲水蚤	褶皱臂尾轮虫	蒙古裸腹水蚤	凶型箭虫	肥胖箭虫
ICP-OES 法	1958	1273	1481	2140	2242	640.3	602.3	664.3	579.4	740.4
Grasshoff 法	1955	1276	1484	2136	2238	638.4	600.5	660.8	580.5	745.5

3 结语

本文微波密闭消解预处理样品的基础上, 采用电感耦合等离子体发射光谱法联合标准加入法建立工作曲线, 构建确定了准确测定海洋浮游生物中总磷的技术方法。在测定过程中, 为剔除高盐基体效应及干扰, 以标准加入法取代外标法建立工作曲线, 同时结合样品特异性, 对 ICP-OES 分析谱线、射频功率、雾化气流速、观测高度、蠕动泵泵速和观测方式等工作条件进行优化, 对海洋浮游生物中总磷进行了准确测定。实验结果显示, ICP-OES 最佳工作条件为分析谱线 P213.617 nm, 射频功率 1 300 W, 雾化气流量 0.8 L/min, 观测高度 14 mm, 进样泵速 1.5 mL/min, 观测方式轴向。标准加入法标准曲线相关系数大于 0.999, 相对标准偏差为 1.36%~1.67%, 加标回收率为 92.6%~94.3%, 方法检出限为 0.010 mg/L,

检测结果具有较高的准确度和精密度。该技术方法可为海洋浮游生物及其它高基体生物样品中磷含量的准确测定提供实验参考。

参考文献:

- [1] Elser J J, Dobberfuhl D R, Mackay N A, et al. Organism size, life history, and N/P stoichiometry[J]. *BioScience*, 1996, 46(9): 674-684.
- [2] Boersma M, Aberle N, Hantzsch F M, et al. Nutritional limitation travels up the food chain[J]. *International Review of Hydrobiology*, 2008, 93(4-5): 479-488.
- [3] 陈蕾, 李超伦. 海洋浮游生物的生态化学计量学研究进展[J]. *应用生态学报*, 2014, 25(10): 3047-3055. Chen Lei, Li Chaolun. Research advances in ecological stoichiometry of marine plankton[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2014, 25(10): 3047-3055.
- [4] 宋金明, 段丽琴. 渤海东海微/痕量元素的环境生物地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 1-463. Song Jinming, Duan Liqin. *Environmental biogeochemi-*

- stry of micro/trace elements in the Bohai Sea and the East China Sea[M]. Beijing: Science Press, 2017: 1-463.
- [5] 宋金明, 李学刚. 海洋沉积物/颗粒物在生源要素循环中的作用及生态学功能[J]. 海洋学报, 2018, 40(10): 1-13.
Song Jinming, Li Xuegang. Ecological functions and biogenic element cycling roles of marine sediment/particles[J]. Haiyang Xuebao, 2018, 40(10): 1-13.
- [6] 宋金明, 曲宝晓, 李学刚, 等. 黄东海的碳源汇: 大气交换、水体溶存与沉积物埋藏[J]. 中国科学: 地球科学, 2018, 48(11): 1444-1455.
Song Jinming, Qu Baoxiao, Li Xuegang, et al. Carbon sinks/sources in the Yellow and East China Seas-Air-sea interface exchange, dissolution in seawater, and burial in sediments[J]. Science China Earth Sciences, 2018, 48(11): 1444-1455.
- [7] 苗雪雪, 龚浩如, 陶曙华, 等. 微波消解-钼锑抗光度法测定蔬菜中总磷[J]. 中国测试, 2017, 43(12): 45-49.
Miao Xuexue, Gong Haoru, Tao Shuhua, et al. Microwave digestion combined with molybdenum antimony resistance spectrophotometric method for the determination of total phosphorus in vegetables[J]. China Measurement & Test, 2017, 43(12): 45-49.
- [8] 刘建利, 张沛, 宋蓓, 等. 连续流动分析法测定水中总磷、总氮比对研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(7): 936-941.
Liu Jianli, Zhang Pei, Song Bei, et al. Comparison study of determination of total phosphorus and total nitrogen in water by continuous flow analysis[J]. Chemical Research and Application, 2016, 28(7): 936-941.
- [9] 钟志雄, 李攻科. 离子色谱法测定海产品中磷酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐和总磷[J]. 色谱, 2009, 27(4): 499-504.
Zhong Zhixiong, Li Gongke. Determination of phosphate, pyrophosphate, metaphosphate and total phosphorus in seafoods by ion chromatography[J]. Chinese Journal of Chromatography, 2009, 27(4): 499-504.
- [10] 倪刘建, 程滢, 陈军, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定水中的总磷[J]. 光谱实验室, 2013, 30(6): 3065-3068.
Ni Liujian, Cheng Ying, Chen Jun, et al. Determination of total phosphorus in water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(6): 3065-3068.
- [11] Sheppard B S, Heitkemper D T, Gaston C M. Microwave digestion for the determination of arsenic, cadmium and lead in seafood products by inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry[J]. Analyst, 1994, 119(8): 1683-1686.
- [12] Sun D H, Waters J K, Mawhinney T P. Microwave digestion with HNO₃-H₂O₂-HF for the determination of total aluminum in seafood and meat by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1997, 45(6): 2115-2119.
- [13] 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 11-46.
Xin Renxuan. Plasma Atomic Emission Spectrometry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 11-46.
- [14] 陈蕾, 李超伦, 赵增霞, 等. N/P 比失衡对两种硅藻元素组成及水体中氮磷组成的影响[J]. 海洋与湖沼, 2016, 47(1): 9-15.
Chen Lei, Li Chaolun, Zhao Zengxia, et al. N/P ratio imbalance affects compositions of diatom bodies and nutrient concentration of culture[J]. Oceanologia Et Limnologia Sinica, 2016, 47(1): 9-15.
- [15] Chen Lei, Li Chaolun. Different tolerances of jellyfish ephyrae (*Aurelia* sp.1) and fish larvae (*Paralichthys olivaceus*) to nutrient limitations[J]. Marine Ecology Progress Series, 2017, 569, 1-13.
- [16] 孙玲玲, 宋金明, 林强, 等. ICP-AES 测定海洋生物体中 13 种元素的微波消解条件优化[J]. 海洋科学, 2014, 38(8): 26-33.
Sun Lingling, Song Jinming, Lin Qiang, et al. Optimization of microwave digestion conditions for 13 elements in marine organisms by ICP-AES[J]. Marine Sciences, 2014, 38(8): 26-33.
- [17] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 第四版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
The State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis method. Fourth Edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.
- [18] Grasshoff K, Kremling K, Ehrhardt M. Methods of Seawater Analysis: 3rd edition[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 1999: 159-228.

Optimization of ICP-OES for the determination of total phosphorus in marine plankton

SUN Ling-ling^{1, 4}, SONG Jin-ming^{1, 2, 3, 4}, LIU Yao^{1, 4}, YU Ying^{1, 4}, SUN Xuan^{1, 4}

(1. Public Tech-Supporting Center, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. CAS Key Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. Functional Laboratory for Marine Ecology and Environmental Science, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China; 4. Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Sep. 18, 2019

Key words: phosphorus; marine plankton; standard addition method; ICP-OES

Abstract: Phosphorus is one of the essential nutrient elements for the growth of marine plankton. The accurate determination of phosphorus is of great significance to the study of the cycling process of elements in the marine ecosystem. At present, few reports on the determination of total phosphorus in marine plankton are available. Because of the high salt environment in which marine plankton exists, the content of phosphorus cannot be accurately determined by conventional methods due to the presence of a high salt matrix. To eliminate the high salt matrix effect and its interference, the optimized conditions and technical process for the accurate determination of total phosphorus in marine plankton were established. The experimental sample was pretreated by microwave digestion, and the working curve was established by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) combined with the standard addition method. The results showed that the optimum operating conditions of ICP-OES were as follows: analytical spectrum line, P213.617 nm; RF power, 1300 W; nebulizer gas flow, 0.8 L/min; viewing height, 14 mm; sample introduction rate, 1.5 mL/min; the observation mode was axial. The correlation coefficient of the linear regression equation was greater than 0.999. The relative standard deviations were ~1.36% and ~1.67% and the recovery rates of the method were ~92.6% and ~94.3%. The detection limit of the method was 0.010 mg/L. The results had high accuracy and precision, which could provide technical support for the accurate determination of phosphorus in marine plankton and other high matrix samples.

(本文编辑: 康亦兼)