



沉积物中磷的化学提取分析方法 *

CHEMICAL EXTRACTION OF PHOSPHORUS IN SEDIMENTS

刘素美 张 经

(青岛海洋大学化学化工学院 266003)

沉积物中磷(P)的形态分析对于研究沉积物-水界面磷的交换是非常重要的,有助于评价沉积物中磷的生物可获性、记录水体的营养状态、确定相对铁的氧化还原界面、了解成岩过程特征和估计成岩速率常数。

化学试剂提取法是基于给定提取剂对某一结合相的选择性操作定义的。提取剂的提取效率和选择性是十分关键的。尽管沉积物中P的形态分析结果是对不同结合相P的估计,然而合适的P的形态分析可以对沉积物中活性和非活性P进行定量测定。沉积物中活性和非活性磷的量化可以预测P对物理化学变化的响应和理解P的内循环。目前对湖泊沉积物中P的形态已进行了广泛的研究,而对海洋环境、河流和河口沉积物研究相对较少^[1]。

1 沉积物中磷的形态和特征

沉积物中P的形态多种多样,包括不稳定或弱结合态P,水合铁氧化物结合P, Ca结合P,有机P等。Ca结合P按其性质和来源又包括火成岩和变质岩来源的碎屑氟磷灰石、生源骨骼碎屑、CaCO₃ P、间隙水中沉淀形成的钙氟磷灰石等。

为了解沉积物中P的埋藏和成岩,必须识别、分离和定量不同沉积相P。但由于P的浓度低且大多数海洋沉积物具有颗粒细的特征,而使量化较困难。对含P相直接进行化学分析(如同位素或微量元素指征),当离散相不能分开时亦不能使用。采用物理手段据颗粒粒径进行分离,测定各粒级的总P,对细颗粒沉积物不同相进行物理分离很难达到分离完全的效果,不同粒级颗粒的表面膜在P向沉积物迁移时可能很重要,但在分离过

程中可能被忽略。基于热力学表面交换的方法只能给出可交换磷^[2]。分离和定量海洋沉积物中各种P结合相最理想的方法是化学试剂提取法。X-射线衍射要求样品中P含量>1%,而化学试剂提取法可测至0.005%,且精密度可达4%。

化学试剂提取法又分为选择性化学试剂提取法和连续提取法。选择性提取法测定的P结合相常见的有:无定形铁结合P,无定形Fe氧化物是早期成岩作用过程中最活泼的Fe氧化物,可能是由水铁矿组成,是海洋中已知唯一的无

* 山东省自然科学基金资助项目 Y98E06077号,国家重点基础研究专项经费资助项目 G1999043705号和国家自然科学基金资助项目 49525609号。
收稿日期:2000-01-06;
修回日期:2000-02-10

定形 Fe 氧化物;抗坏血酸提取 Fe^[3];总 Fe 氧化物结合 P;H₂S 提取的铁矿物还原时迅速释放的 P、无机 P^[4];总 P^[4];可交换 P^[2]等。根据提取步骤连续提取法可分为 3 步、4 步、...、7 步连续提取,且步骤相同,由于使用的提取剂不同,所提取的 P 的形态不尽相同。

2 各种连续提取法的异同

Hieljes 等 1980 年提出的被广泛应用的 4 步连续提取法,对于分析钙质沉积物中 P 的形态是一有效的技术,然而在对结果特别是 NH₄Cl-P 和 NaOH-P 进行解释时必须注意。该法对于较软的矿物,如银星石和磷灰石可提取总 P 的 103% 和 98%,而对于硬矿物,如磷铝石和纤磷钙铝石,仅可提取 20%~52% 的 TP,不溶部分以残渣的形式存在。

Groot 等 1990 年的 3 步提取法与以往 Hieljes 等 1980 年及许多在此基础上改进的方法相比,用 Ca-NTA 和 Na-EDTA 代替 NaOH 和 H₂SO₄ (或 HCl) 作提取剂。克服了以下两个缺点:(1) 因溶液的 pH 较高,提取的 Fe(OOH) 结合 P 可以再吸附到 CaCO₃ 上;(2) 由于溶液中 OH⁻ 或 H⁺ 的影响,颗粒有机 P 水解,溶解 PO₄³⁻ 亦会再吸附至 CaCO₃ 和 Fe(OOH) 上。

Qila 等在 Hieljes 等 1980 年 4 步形态分析方法基础上,将 NaOH 提取相分为 Fe/Al 结合态和中等强度有机结合相,从而提出了 5 步形态分析方法。并指出残渣态 P 大多是有机 P,但可能含有难溶或不溶的无机 P。

Ruttenberg 1992 年提出的海洋沉积物不同形态 P 的连续提取方法进行了以下改进:(1) 调节 MgCl₂ 溶液和柠檬酸盐-碳酸氢盐溶液的

pH 以降低碳酸盐在第 3 步前的溶解;(2) 选择 pH 为 4 的醋酸盐缓冲液,首次将海源的自生钙氟磷灰石与非海源火成或变质碎屑磷灰石分离开;(3) CDB 提取(CDB 试剂即:1.125 g Na₂S₂O₄ 于 45 ml 0.30 mol/L 柠檬酸钠 + 1.0 mol/L NaHCO₃ (pH=7.6)) 在室温进行,以避免形成硫化铁,如中性 CDB 提取液中温度升高时形成高价铁类似相(水铁矿),而大多数方法选择在 80~97℃;(4) 该法成功地将软体动物壳表面水合 Fe 氧化物膜结合 P 与壳的矿物相 P 或壳的有机介质结合 P 分开;(5) 该方法不包括 Al-P;(6) 各提取相间用 MgCl₂ 淋洗以减少 P 的再吸附效应,可以测定 P 含量为 0.005% 的样品。然而在采用该法进行磷的形态分析时,应注意颗粒粒径大小,固/液比,振荡等条件。本法与 Aspila 1976 年的有机 P 分析方法比较,后者灰化后溶解了部分无机 P,而前者在 1~4 步提取过程中部分有机 P 被提取出来。

Penn 等的 5 步形态分析法是将 Hieljes 等 1980 年的 4 步形态分析方法中 NaOH 提取相分为 Fe/Al 结合相和可提取生物成因 P,并指出 NH₄Cl 和 NaOH 提取的部分 CaCO₃-P, Fe/Al-P 和生物成因 P 可溶解并参与水中 P 的再循环^[1]。并基于假设:(1) 含大量浮游生物碎屑的沉降颗粒中不稳定 P 与不活泼 P 的比在沉积物柱形成历史时期内保持不变;(2) 某一深度下,所有 P 均是非活性 P 且“不稳定态”(CaCO₃-P, Fe/Al-P 与生物成因 P 之和)与 Ca-P 和残渣态 P 之和的比为一常数,对“不稳定态 P”进行校正从而给出真正不稳定态 P,并给出了 P 的成岩速率常数。该法给我们以启示,可利用柱状沉积物中 P 的形态分

析结果反演人文活动对环境 P 负荷的贡献。Penn 等在研究钙质富营养化湖泊沉降物 P 形态的季节变化时,为了减少 NH₄Cl 提取液中 P 再吸附到铁的水合氧化物上,将 Penn 等 5 步连续提取的前两项合并为不稳定态 P,从而将 5 步形态分析方法简化为 4 步形态分析方法^[1]。

Jensen 等 1993 年的 5 步形态分析方法较以前方法有所改进:(1) 用 0.46 mol/L NaCl 代替 1 mol/L NH₄Cl,因 1 mol/L NH₄Cl 使部分 Ca 结合 P 溶解;(2) 各步间用 NaCl 洗涤以克服 P 的再吸附。提取第 2 步若元素 S 不沉淀或加入试剂后形成沉淀,钼兰络合物需用 95% 乙醇和 5% 异丙醇混合物萃取,于 690 nm 测定。Jensen 等根据 Jensen 等 1993 年和 Ruttenberg 1992 年修改的方法适用于碳酸盐沙质沉积物^[5]。

Van Eck 1982 年的 7 步提取法实际上是选择性提取法与 6 步连续提取法的总和,是在对 8 种提取方法分析的基础上提出的,实际上也是对 Hieljes 等 1980 年 4 步提取方法的改进。分析结果指出 0.1 mol/L 的 HCl 不能明显影响颗粒的晶格结构,其对晶格结构的溶解小于 10%。

3 不同连续提取法各提取相所用提取剂的特点

不同提取方法虽然所选择的提取剂不同,但基本上将沉积物中 P 的形态分为不稳定态 P, Fe/Al 结合态 P, Ca 结合态 P, 有机结合态 P 等,以下对不同提取剂对各种 P 形态提取的差异进行分析。

3.1 可交换态 P 和弱结合或不稳定结合态 P

除了在选择性提取方法中提到的基于热力学表面交换方法测

定可交换 P 外,常用的提取剂为 NaCl。并且 NaCl 被用于连续提取过程中降低再吸附效应^[5]。也有用 MgCl₂ 降低连续提取过程中的再吸附效应。

弱结合或不稳定结合态 P 指可交换态 P 和碳酸盐结合态 P 等。曾用过的提取剂有 1 mol/L NH₄Cl; 1 mol/L MgCl₂^[5]; NH₄OAc 等。1 mol/L NH₄Cl, 1 mol/L NH₄OAc 和 0.5 mol/L NaCl 提取的 P 占悬浮颗粒总 P 的百分比分别为 15、2 和 3%。1 mol/L NH₄Cl 两次提取不能有效地选择提取碳酸盐结合 P, 特别是泥灰岩含量丰富的样品, NH₄Cl 提取后应进行 X 射线衍射分析以确定 Ca 和 Mg 碳酸盐提取的程度。NH₄⁺ 和 Mg²⁺ 与颗粒物之间存在吸附和离子交换作用且 MgCl₂ 提取过程中若颗粒物上吸附的 NH₄⁺ 含量较高, 可能会形成 MgNH₄PO₄ 沉淀 (溶度积 $K_p = 2 \times 10^{-13}$)。

3.2 Fe 结合 P

Fe 氧化物表面对痕量金属、P、Si 等有强的亲和力, Fe 氧化物与 P 的吸附对海洋沉积物中 P 的循环有重要的影响, 间隙水中 PO₄³⁻ 主要来自有机质降解和 Fe 氧化物释放^[6]。富氧沉积物表面的 Fe 氧化物是间隙水中向上迁移的 PO₄³⁻ 的捕集器。活泼 Fe 氧化物对 P 的快速吸附和释放控制着间隙水中 PO₄³⁻ 的浓度, 从而直接影响沉积物-水界面交换。沉积物中 Fe 水合氧化物能从方解石中置换 P, 从而控制着吸附活性 P 与间隙水中活性 P 的平衡。无定形或弱晶格态 Fe(III) 较结晶好的 Fe 氧化物对 P 的结合更有效。0.2 mol/L 草酸铵或 0.1 mol/L HCl 提取的弱晶格态四方纤铁矿和水铁矿是结合 P 的最重要的 Fe 氧化物^[6]。埋藏过程中无定形 Fe 的还原溶解和黄铁矿的形成降

低了沉积物结合 P 的能力。沉降至沉积物-水界面的 P 仅有一小部分被沉积物埋藏^[3]。

可还原的 Fe/Mn 结合 P 可迁移进入水体中。淡水沉积物已进行了广泛的 P 的连续提取研究。1986 年奥地利举行的沉积物中 P 的工作会议上推荐使用 5 步形态分析方法, 其中 Fe 结合 P 用 BD 试剂 (Na₂S₂O₄ NaHCO₃ 缓冲液)。BD 试剂对一般沉积物可选择提取 Fe/Mn 结合 P, 而当沉积物中 CaCO₃ 增加时, BD 对 Fe/Mn 结合 P 的选择性降低, 此时 BD 可提取 CaCO₃ 颗粒表面结合的部分无机 P, 且较少溶解其中的 Ca 和 F^[5]。无定形 Fe 氧化物较 BD-Fe 更可能代表吸附 P 的那部分 Fe, BD 试剂可能提取了某些还原和氧化 Fe, 其对 PO₄³⁻ 的活性较低, 如针铁矿、赤铁矿和磁铁矿。BD 提取的 Fe 结合 P 较 NaOH 提取 P 可更好地估计底层缺氧层湖泊 P 的负荷。海洋研究中 BD 应用较少。0.1 mol/L HCl、草酸铵和草酸可部分溶解磷灰石 P。用羟胺和草酸盐提取基尔湾 Fe/Mn 结合 P, 但对缺氧沉积物, 某些自生二价铁化合物亦溶解出来。缺氧草酸提取液在有微量 Fe(II) 存在时溶解了所有晶格铁氧化物, 从而使测定的无定形 FeOOH 明显偏高。盐酸羟胺不能溶解晶格 Fe 氧化物, 而应用于海洋沉积物中由于 Fe(II) 测定过程中 Fe(III) 还原使测定的无定形 FeOOH 偏低。Lucotte 等 1985 年用不同试剂同时提取河口悬浮物中 Fe 结合 P 和氧化 Fe, 发现 CDB(柠檬酸盐-连二亚硫酸盐-碳酸氢盐) 较草酸盐、羟胺、氨基乙酸和醋酸盐效果更好。

而 0.1 mol/L NaOH 虽可有效地提取 Fe/Al-P, 且将 Fe/Al-P 和 Ca-P 分开。而某些 Fe 的磷酸盐矿

物, 如氟磷铁石不溶于 NaOH 而仅溶于 HCl。0.1 mol/L NaOH 提取时, 部分有机磷在测定过程中可水解进入提取液中, 对于有机碳丰富的土壤和沉积物要特别注意。锰的氧化物对 PO₄³⁻ 的吸附较少, 无定形 Mn 较无定形 Fe 吸附 PO₄³⁻ 的能力低。若沉积物中氧化锰量较少, 锰较氧化铁对 PO₄³⁻ 的吸附更弱。

3.3 钙结合 P

普遍采用 0.5 mol/L HCl 提取法。其中自生磷灰石、生物磷灰石和 CaCO₃-P 则采用 HAc 缓冲液提取, 以与火成或变质碎屑磷灰石相 P 区别开。

3.4 有机 P

中等强度有机 P 常用 NaOH 提取总 P 与 NaOH 提取活性 P 之差表示。

在总有机 P 的提取方法中, 高温灰化、发烟硝酸-高氯酸、王水和浓硫酸是最有效的。其他方法有时亦被使用, 但效率往往较低, 如煮沸 H₂O₂ 和次氯酸钠仅提取 < 30% 的有机 P, 高温灰化和发烟硝酸-高氯酸测定精密度可达 7%, 但前者更方便。然而连续提取法测定的有机 P 明显低于 Aspila 1976 年方法所得结果。这主要是由于 Aspila 方法中灰化后一小部分无机 P 可以被 HCl 提取而被误认为有机 P。同时连续提取方法由于提取步骤较多不可避免引起有机 P 的损失。

值得注意的是, 黏土是一多相介质, 铝硅酸盐母质支持三价铁和有机膜。黏土-P 是复杂的, 常在鉴定其他相时引起不确定性, 如绿土结合的大部分 P 溶于 HAc 缓冲液。若天然绿土 P 含量高, 定量沉积物中自生磷灰石会得出错误的结论。因而间隙水数据与固相数据结合是解释固相化学的关键。伊利石结合 P 灰化后大多释放出来, 因



而,伊利石结合 P 会被错误地认为有机 P,除非有其他手段确定。分析提取上清液中 Al^{3+} 是一种可以选择的方法。

4 生物可获得 P

研究沉积物中 P 的形态的一个非常重要的目的之一是定量生物可获得 P。生物可获得 P 应该包括沉积物中可以释放并参与水中 P 再循环的部分。生物可获得 P 影响水体的营养状态和初级生产力,与沉积物-水界面 P 的交换息息相关。P 的形态分析可以给出潜在的生物可获得 P 的上限。根据所用提取剂强度和提取方法的不同,生物可获得 P 曾用以下试剂提取: 1 mol/L NH_4Cl 、0.1 mol/L $NaOH$ 、柠檬酸盐-碳酸氢盐-连二亚硫酸盐、硝基三乙酸 (NTA)。Ca 结合磷 ($HCF-P$),如磷灰石是生物不可获得 P。而 Fe 结合 P ($NaOH-P$) 在还原条件下可以变为生物可获得 P。Penn 等研究湖泊沉积物磷的成岩时,提出 $CaCO_3-P$ 、Fe/ $Al-P$ 和可提取生物 P 的全部或部分是不稳定 P,即 NH_4Cl 提取态和 $NaOH$ 提取 P 的和。Penn 等 1995 年根据不同形态 P 在柱状沉积物中的分布进行了一定的校正,给出了较真实的不稳定 P 的垂直分布情况。Stone 等 1993 年在研究伊利湖泊两条支流细颗粒沉积物地球化学组成、P 的形态和质量转移中,提出弱结合态 P、还原剂溶解活性 P 和金属氧化物吸附 P 三者之合为生物可获得 P 或非磷灰石无机 P (简称为 NAIP)。而 Qila 等研究佛罗里达两个富营养化湖泊无机 P 的形态和分布时则提出易获得 P 为间隙水中 P 和 NH_4Cl

提取 P 之和^[7]。Andrieux 等认为生物可获得 P 为可交换 P 和有机 P 之和^[8]。沉积物的组成可以影响生物可获得 P 的量, SiO_3^{2-} 的富集可增加沉积物中 P 的生物可获得量^[9]。除 P 的形态外,水体中悬浮颗粒的逗留时间亦影响了可获得 P 的量。

综上所述,不同作者对生物可获得 P 形态的确定不同,不同方法所得结果可能相差较大,需进一步研究。Penn 等 1995 年通过分析沉积物中不稳定 P 的垂直分布图,并假设不稳定 P 随深度增加降至检测限以下,而对不稳定 P 进行校正的思路值得借鉴。

5 化学提取法存在的基本问题

5.1 提取法模拟天然过程的能力

很显然采用物理-化学条件(强试剂和反应快)与自然过程(弱试剂和反应慢)有很大不同。控制颗粒-水之间 PO_4^{3-} 交换的因子之一是溶液的 pH。表面状态和溶液中 PO_4^{3-} 的形态均与 pH 有关。这强调了在 P 的形态分析中提取介质的作用。利用提取剂和磷的溶解能力、氧化还原强度等区分沉积物各相磷,受沉积物组成、提取时间和固/液比等的影响。化学提取法往往选择性不高,提取不彻底。

5.2 对连续提取法所得结果的解释

由于沉积物的基体效应,提取过程中存在着严重的再吸附和再分配问题。

5.3 沉积物组成对提取的影响

沉积物组成对提取有影响,意味着不同沉积物间可比性差,人们很早就了解到颗粒大小对沉积物富集有很大影响。

5.4 样品在采集、制备、贮存过程中也存在问题

由于贮存环境不同于沉积物初始环境,常引起组成的变化,如氧化还原条件的改变。烘干可引起弱晶格态铁氧化物相的改变,进而改变其溶解度,铁氧化物结合 P 的形态相应发生改变。烘干可引起沉积物粒径分布向高值偏移,特别是小颗粒丰富的沉积物,在烘干过程中发生不可逆的聚集。因而颗粒 P 的形态分析常采用湿样,以避免干燥过程中氧化还原等条件变化而引起磷的形态发生变化。

主要参考文献

- 1 Penn M. R. and M. T. Auer. *Marine Geology*, 1997, 139: 47 ~ 59
- 2 Aminot A. and F. Andrieux. *Wat. Res.*, 1996, 30(11): 2 805 ~ 2 811
- 3 Anschutz P., S. Zhong et al. *Limnol. Oceanogr.*, 1998, 43(1): 53 ~ 64
- 4 Slomp C. P., J. F. P. Malschaert and W. Van Raaphorst. *Limnol. Oceanogr.*, 1998, 43(5): 832 ~ 846
- 5 Jensen H. S., K. J. McGlathery, R. Marino and R. W. Howarth. *Limnol. Oceanogr.*, 1998, 43(5): 799 ~ 810
- 6 Slomp C. P., S. J. Van der Gaast, W. Van Raaphorst. *Marine Chemistry*, 1996, 52: 55 ~ 73
- 7 Qila O. G. and K. R. Reddy. *Hydrobiologia*, 1997, 345: 45 ~ 57
- 8 Andrieux F. and A. Aminot. *Continental Shelf Research*, 1997, 17(10): 1 229 ~ 1 245
- 9 Tuominen L., H. Hartikainen et al. *Wat. Res.*, 1998, 32(7): 2 001 ~ 2 008

(本文编辑:张培新)