灰化法磷测定中不同灰化助剂的效果比较
——以磷酸氢二钠作为磷标样*

周 毅 张福绥 杨红生 马锡年

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

提要 对 Na_2HPO_4 加入不同灰化助剂经不同温度(150~550 ℃)灼烧后磷的回收率进行了研究。所研究的灰化助剂除文献中已深入研究过的 $MgSO_4$ 和 $Mg(NO_3)_2$ 外,还对 $MgCl_2$ 等十余种盐试剂进行了实验。作者认为,在利用目前已被广泛应用的由 Solórzano 和 Sharp 1980 年所提出的方法去分析海水中的颗粒磷和总磷或有机体中的磷时,应当用 $MgCl_2$ 或 $Mg(Ac)_2$ 作为灰化助剂而取代 $MgSO_4$。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更多的手工操作可能限制了其广泛应用。

关键词 磷,灰化法测定,Na_2HPO_4,灰化助剂

用灰化法分析试样中的磷的关键问题是试样灼烧后残渣中的磷是否能够被方便地提取。Solórzano 和 Sharp 提出了海水中的溶解总磷和颗粒磷的灰化法分析。目前该方法其应用已相当广泛[1,2]。且他们所提出的海水颗粒磷分析方法还被广泛地用于测定海洋微藻和大型藻类中的磷[3,4]。

Cembella 等 1986 年提出了用以分析海水样品的 $Mg(NO_3)_2$ 高温氧化法。Ormazar-González 和 Statham 1996 年将该方法与其他方法(包括紫外线处理法、$MgSO_4$ 高温处理法、酸性和碱性过硫酸钾氧化法)进行了对比,认为该方法是分析海水样品中磷的最佳处理方法。然而由于该方法的缺陷,其应用目前尚未被广泛接受。

海水中无机磷酸盐主要以 HPO_4^{2-} 的离子形式存在。本文选择 Na_2HPO_4 这种磷标样的目的就是想观察不同助剂在不同灰化温度下的作用差异,以寻求最佳的灰化助剂。

1 实验

用蒸馏水配置 Na_2HPO_4 溶液 1 000 ml,其浓度为 0.3 mmol/L(以 P 计),加 1 ml 氯仿,用棕色玻璃瓶常温贮存。本文选取了十余种盐作为助剂(见表 1)。氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、硝酸钠($NaNO_3$)、亚硝酸钠($NaNO_2$)、醋酸钠(NaAc/Hac, pH = 4.7)、硫酸镁($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)、氯化镁($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、氯化钙($CaCl_2$)、硝酸镁($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、醋酸镁($Mg(Ac)_2$)和硝酸钙($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$)等。它们的水溶液摩尔浓度,$MgSO_4$、$MgCl_2$、$CaCl_2$、$Mg(NO_3)_2$、$Mg(Ac)_2$ 和 $Ca(NO_3)_2$ 为 0.1 mol/L,其他皆为 0.2 mol/L。以上试剂均为分析纯(AR)。

实验过程如下:取 1 ml Na_2HPO_4 溶液于规格为 30 mm×50 mm 的称量瓶中,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(灼烧温度见下文);冷却后加浸提液(酸或蒸馏水)10 ml,于 25 ℃浸提 1 h 或其他浸提方式(见下文)。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(50 mm 比色槽)[5]。

2 结果与讨论

Na_2HPO_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 25 ℃浸提 1 h,磷的回收率列于表 1 中。另外,图 1 也比较清楚地展示了 Na_2HPO_4 加入灰化助剂后磷的回收率随灼烧温度的升高而发生的变化情况。

不加灰化助剂灼烧,用 0.2 mol/L HCl 于 80 ℃(0.5 h)或常温(1 h)浸提,磷的回收率普遍很低,这与 Solórzano 和 Sharp 1980 年的研究结果一致。如果灼烧后残渣于 80 ℃浸提 0.5 h,那么浸提液的酸度升高到约为 3 mol/L 时才能使磷完全回收,这说明灼烧后的

* 国家重点基础研究规划项目 G1999012012 号和中国科学院知识创新工程项目 KZCX2-403 号资助。

第一作者:周毅,出生于 1968 年,博士,副研究员,主要从事海水养殖生态学研究。E-mail: aquaeco@ms.qdio.ac.cn

收稿日期:2001-01-17;修回日期:2001-05-05

表 1 Na_2HPO_4 加入不同盐试剂经不同温度灼烧后磷的回收率*

Tab.1 Phosphorus recoveries from sodium orthophosphate dibasic (Na_2HPO_4) after ignition at temperature from 150 to 550 ℃ with different auxiliaries

盐试剂	浸提液酸度(mol/L)	不同温度(℃)下的回收率(%)										
		150	200	250	300	350	400	450	450(2)	500	500(2)	550
-	0.2	54.4	9.8	8.6	8.4	8.0	8.1	6.3	9.1	7.9	99.4	8.9
NaCl	0.2	53.0	40.5	8.5	5.0	7.4	6.4	9.6	12.8	43.4	99.9	65.9
Na_2SO_4	0.2	86.8	64.1	-	41.1	43.5	40.9	44.4	48.9	62.9	98.9	68.6
KCl	0.2	73.1	-	35.0	29.5	37.8	54.2	50.0	56.2	54.2	-	78.1
$NaNO_3$	0.2	48.2	-	13.2	12.0	10.1	24.1	-	-	98.1	-	97.1
$NaNO_2$	0.2	100.4	99.8	98.1	99.8	99.8	100.2	100.2	100.3	99.8	-	100.4
NaAc	0.2	98.1	98.1	-	97.7	-	-	97.5	-	-	-	-
$Mg(Ac)_2$	0.2	99.4	-	-	-	-	-	-	-	100.1	-	-
$MgCl_2$	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	6.7[a]	-	-
$MgCl_2$	0.2	100.5	100.6	100.2	100.2	100.5	100.3	100.1	100.3	100.2	100.2	100.6
$MgSO_4$	0.0	-	88.1	89.8	69.8	-	-	89.0	93.2	93.0	-	98.9
$MgSO_4$	0.2	97.5	89.8	90.0	71.3	88.0	-	89.7	93.0	91.8	100.2	98.7
$CaCl_2$	0.2	-	100.2	100.4	99.4	-	-	99.6	99.8	-	-	100.5
$Ca(NO_3)_2$	0.2	-	99.8	-	-	-	-	-	-	100.2	-	-
$Mg(NO_3)_2$	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	8.3[a]	-	-
$Mg(NO_3)_2$	0.2	100.5	98.7	100.5	100.4	100.5	98.7	99.8	99.9	100.2	100.3	100.2
$NaNO_2/MgCl_2$	0.2	99.6	100.4	-	99.2	-	99.8	-	-	99.6	-	-
$NaNO_2/H_3BO_3$	0.2	-	100.2	-	99.2	-	99.8	-	-	100.5	-	-
$MgSO_4/Mg(NO_3)_2$	0.2	-	98.1	-	100.6	-	100.5	99.6	-	-	-	100.0
$MgSO_4/Mg(NO_3)_2$	0.0	-	-	-	2.0[a]	-	-	0.9[a]	-	-	-	-
$MgCl_2/MgSO_4$	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	5.3[a]	-	-
$MgCl_2/MgSO_4$	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	99.8	-	-
$NaCl/Mg(NO_3)_2$	0.2	-	100.2	-	99.6	-	100.2	-	-	100.1	-	97.9
其他混合盐试剂[b]	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	99.7~100.6	-	-

注:* 灼烧后用浸提液于 25 ℃提取 1 h;灼烧时间为:8 h(100~200 ℃),6 h(250~350 ℃),4 h(400~450 ℃),3 h(500~550 ℃);a:表示灼烧后的残渣不溶于水;b:其他混合盐试剂包括 NaCl/KCl/$Mg(NO_3)_2$ NaCl/KCl/$MgCl_2$,$MgCl_2$/$Mg(NO_3)_2$,$CaCl_2$/$Mg(NO_3)_2$;混合盐试剂为各盐试剂的等体积混合;450 ℃(2)表示由显色 11.75 h 后的吸光值所得到的回收率;500 ℃(2)表示 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。

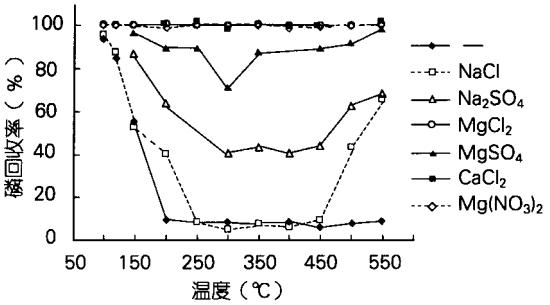

图 1 灼烧温度对 Na_2HPO_4 灼烧后磷回收率的影响
用 0.2 mol/L 盐酸于 25 ℃浸提残渣 1 h;—:表示不加盐试剂
Fig.1 Precoveries from Na_2HPO_4 with addition of different auxiliaries at different ashing temperature

磷需要酸的作用才能完全转化为正磷酸盐。NaCl,Na_2SO_4,$NaNO_3$ 或 KCl 尽管对提高磷的回收率有一定的作用,但却不易使磷全部回收。

本研究说明,$MgSO_4$ 不是理想的灰化助剂。之所以 Solórzano 和 Sharp 1980 年观察到 Na_2HPO_4 加入 $MgSO_4$ 灼烧后磷回收率能达到 100%,这是由于他们对灼烧后的残渣用 0.75 mol/L HCl 于 80 ℃浸提 20 min,这很可能加速了灼烧后的磷化合物向正磷酸盐的转化,因而提高了磷回收率;另外,作者把理论产率的 95%~105%视为 100%,可能并不合适。

在低温和高温下灼烧,$MgCl_2$,$Mg(NO_3)_2$,$Mg(Ac)_2$,$CaCl_2$,$Ca(NO_3)_2$ 等助剂均能使 Na_2HPO_4 灼烧后的磷易于且完全回收,这一点显然胜过 $MgSO_4$ 的作用,而且对磷回收作用不大的盐的存在(如 NaCl,KCl 和 Na_2SO_4 等海水中存在的盐类),并不明显影响这些灰化助剂的作用。这说明加入这些助剂灼烧中所形成的含磷物质溶于浸提液后便很快转化为正磷酸盐,加热并不是必要的因素,这与加 $MgSO_4$ 灼烧后,需要加热以水解残渣中的磷不同。

从 Na_2HPO_4 的实验结果来看,$Mg(NO_3)_2$ 的确是高效的灰化助剂,这也与 Ormazar González 和 Statham 1996 年的研究一致。然而,$Mg(NO_3)_2$ 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，$Mg(NO_3)_2$ 高温分解出棕色有毒的 NO_2 气体。当然，根据 Cembella 等 1986 年所提出的实验方法，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。这阻碍了该方法的推广应用。

本实验说明 $MgCl_2$ 是很有效的灰化助剂，明显优于 $MgSO_4$。而且不仅是 Na_2HPO_4，其他无机磷标样如 NaH_2PO_4、KH_2PO_4、$Na_4P_2O_7$、偏磷酸盐、$CaHPO_4$ 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，$Mg(Ac)_2$ 也是很好的灰化辅助剂，不过 $Mg(Ac)_2$ 的加入增加了氧的需求。和上述镁盐类同，钙盐如 $CaCl_2$ 和 $Ca(NO_3)_2$ 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，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，这可能会对磷的回收构成影响。

本研究说明，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，而不必象 Aspila 1976 年提出的方法那样耗费时间，即使仍用 1 mol/L HCl 于 25 ℃浸提，那么浸提时间仍有缩短的余地。

作者已用实际样品检验了 $MgCl_2$ 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。样品来自烟台四十里湾，包括未过滤的海水、海底沉积物以及双壳贝类的生物沉积物，样品加入一定量的 Na_2HPO_4 或 $Na_4P_2O_7$ 后与 $MgCl_2$ 一起灰化（550 ℃，3 h），分别用 Aspila 1976 年的浸提方式和上述所建议的浸提方式浸提残渣，结果说明两种浸提方式没有明显的差别，磷回收率的变化范围为：98 % ~ 102 %。而且用本文建议的浸提方法分析沉积物中的无机磷时，将更能减少有机磷的水解。

参考文献

1 Johansson N. and Granéli, E.. The influence of different N:P supply ratios on cell density, chemical composition and toxicity of Ptymnesium parvum (Haptophyta) in semi-continuous cultures, *J. Exp. Mar. Biol., Ecol.*, 1999, 239: 243 ~ 258

2 Moore K. A. and 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

3 Pakulski J. D. *et al*.. Microbial metabolism and nutrients cycling in the Mississippi and Atchafalaya River Plumes, *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, 2000, 50: 173 ~ 184

4 Rudnick D. T. *et al*.. Phosphorus and nitrogen inputs to Florida Bay: the importance of the everglades watershed, *Estuaries*, 1999, 22: 398 ~ 416

5 Grasshoff K., M. Erhardt and K. Kre mling. Meathods of seawater analysis. Verlag Chemie, Weinheim, Germany. 1983.

A COMPARISON OF EFFICIENCY OF DIFFERENT AUXILIARIES USED IN PHOSPHORUS DETERMINATION BY IGNITION METHOD WITH Na_2HPO_4 AS STANDARD PHOSPHORUS

ZHOU Yi ZHANG Fu-sui YANG Hong-sheng MA Xi-nian

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao*, 266071)

Received: Jan., 17, 2001

Key Words: Phosphorus, Ignition method, Na_2HPO_4, Ashing auxiliary

Abstract

Researches on phosphorus recoveries from sodium orthophosphate dibasic (Na_2HPO_4) after ignition at temperatures from 200 to 550 ℃ with auxiliary, such as $MgSO_4$, $Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $MgAc_2$, $CaCl_2$ and so on have been finished. The results indicate that the phosphorus can not be completely recovered when Na_2HPO_4 is ignited together with $MgSO_4$ at temperature not higher than 500 ℃ and with the final mixture extracted with 0.2 mol/L HCl at 25 ℃ for 1 h. In contrast, if $Mg(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $MgAc_2$, $CaCl_2$ are added to Na_2HPO_4, the phosphorus recoveries can all get 100 % in the same ignition temperatures (200-500 ℃) and extraction procedure. We suggest that $MgCl_2$ (or $MgAc_2$) rather than $MgSO_4$ should be utilized as an ashing assistant in the phosphorus determination with ignition method. Although $Mg(NO_3)_2$ is an highly effective auxiliary, yet danger of explosion, toxicity of nitrogen dioxide and more manipulation steps may impede its widespread utilization.

(本文编辑：李本川)