

海水、底质及海藻中磷的示波 极谱快速测定

蓝伟光 陈霓
(厦门水产学院食品工程系)

杨孙楷
(厦门大学化学系)

摘 要

在盐酸—酒石酸锑钾—钼酸铵—丙酮体系中, PO_4^{3-} 与 Sb(III) 、 Mo(V) 形成三元杂多酸, 当它在示波极谱上扫描时, 出现十分敏锐的极谱吸附波, 峰电位为 $-0.38\text{V}(\text{Vs. S. C. E.})$, 检出限达 $8 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 成功地应用于海水、底质及海藻中P的快速测定。方法精密度好, 准确度高。变异系数为3%, 回收率相对误差为5%。

P是海洋中主要的营养元素之一, 正常情况下, 它在水体中含量很低, 是海洋生物生长繁殖的限制性元素^[1]。但由于近代人类的活动, 大量含P农药、化肥及洗涤剂等的排污入海, 海洋中P的含量剧增是引起水体的富营养化, 导致发生赤潮的物质基础之一。因此测定海水、底质及海藻中P的含量, 对探索它在海洋环境中的分布、迁移、转化等地球化学过程以及浮游生物对它的吸收和释放等生物化学过程, 预测赤潮的发生, 治理水体的富营养化, 研究和保护海洋生态环境, 均有重要意义。

目前P的测定方法主要采用磷钼蓝分光光度法, 此法相当稳定, 但灵敏度不高, As的干扰较为严重^[2], 水样的色度与混浊亦影响测定的结果^[3]。近年来电位滴定法、极谱法、萃取分光光度法、等速电泳法等续有文献报道^[4-7], 但这些方法需经富集或浓缩等步骤, 前处理麻烦。极谱杂多酸测定海水中活性P曾见文献报道^[8], 但体系较繁, 应用范围有一定限制。本文提出的极谱吸附波测定P的体系较简单, 拓宽了方法的适用范围, 同时具有检出限低、灵敏度高、回收率好、测定快速等优点。应用于海水、底质及海藻中P的测定, 结果准确、稳定。回收百分误差不大于5%, 变异系数在3%以内。

一、实 验 部 分

(一) 仪器和试剂

JP-1A型示波极谱仪(三电极系统, 滴汞电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极);

本文于1989年5月13日收到, 修改稿于1989年8月2日收到。

721型分光光度计；

PHS-2型酸度计。

钼酸铵溶液($0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)：称取四水合钼酸铵(AR)4.4g溶于水，定容至500ml；

酒石酸锑钾溶液($0.002\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)：称取酒石酸锑钾(AR)0.33g溶于水，定容至500ml；

混合底液：将钼酸铵溶液150ml、酒石酸锑钾溶液150ml、1:1HCl(GR)105ml混合；

磷标准溶液：称取经110℃烘干的磷酸二氢钾(GR)1.088g溶于水，定容至1000ml作为贮备液($8\mu\text{mol}\cdot\text{ml}^{-1}$)，使用时稀释成所需P标准溶液；

丙酮(AR)。

(二) 分析步骤

根据样品含P量的不同，准确移取一定体积制备好的试液于25ml容量瓶中，加混合底液及丙酮各3ml，定容后，摇匀。将此溶液倾入电解池中，调示波极谱原点电位为 -0.30V 作导数图，记录峰电流及峰电位读数，用工作曲线法或标准加入法计算分析结果。

二、方法研究

(一) 溶剂的选择与用量对峰电流的影响

实验比较了乙醇、乙二醇、丙醇、丙酮、甘油、正丁醇、丁酮等有机溶剂及其混溶体系，结果表明：选择丙酮作为P的极谱吸附波的溶剂体系，图形敏锐且稳定。从图1可见，随着P浓度的降低，达到最大峰电流值的丙酮量逐渐增大。但当丙酮用量超过总体积的25%时，P吸附波的波形会受到一定程度的干扰。

根据上述实验结果，在一般情况下，我们选择的丙酮用量为3.0ml。若P含量较高，可按图1所示稀释到相应的浓度范围进行测定，而对一些P含量较低的试样，可相应增加试样的用量。试验表明，在上述条件下，配制好的试样在2h内测定，其重复性均佳。

(二) pH值对峰电流的影响

按实验方法调节不同pH值进行试验，结果表明(图2)：在pH0.7—0.8之间，峰电流趋于最大且稳定。

(三) 盐度与峰电流的关系

由表1结果可见：盐度在30以内对峰电

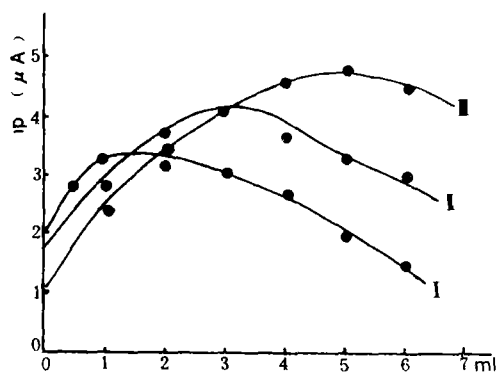


图1 i_p —丙酮关系曲线 V 丙酮

- I i_p (格 $\times 10\mu\text{A}$)— V 丙酮(ml)关系曲线
($P: 32.3\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- II i_p (格 $\times 1\mu\text{A}$)— V 丙酮(ml)关系曲线
($P: 3.23\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- III i_p (格 $\times 0.1\mu\text{A}$)— V 丙酮(ml)关系曲线
($P: 0.323\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

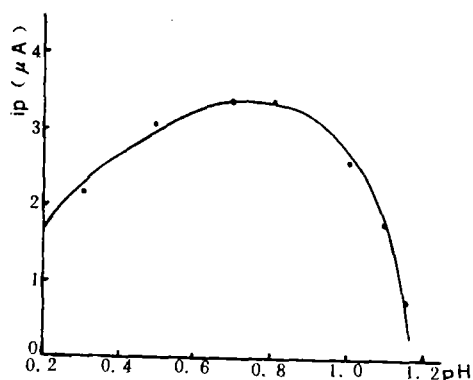


图2 i_p —pH关系曲线
($P: 2.58\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

表 1 盐度与峰电流的关系

(含 $P 2.58 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

| S | 0.0 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 | 25.0 | 30.0 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| ip(μA) | 3.20 | 3.24 | 3.20 | 3.20 | 3.19 | 3.18 | 3.17 |

流影响不明显,说明本方法没有盐误差。可直接用于海水中P的测定。

(四) 共存离子的干扰试验

按上述试验条件配制含P量为 $0.258 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的试液,进行共存金属离子及某些阴离子的干扰实验,结果表明: Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cr (Ⅲ、Ⅵ)、 Cu^{2+} 及大量的 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 SiO_3^{2-} 等均不干扰测定。但超过100倍的 Fe^{3+} 有干扰,使峰电流明显下降,此时可用抗坏血酸将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 消除之,由于海水中 Fe^{3+} 的含量比P低得多,所以在海水的实际测定中不必添加抗坏血酸还原 Fe^{3+} 。As(\bar{V}) 在 -0.32V 处有一相似于磷的尖峰,由于磷、砷波的峰电位相差 60mV ,因此As(\bar{V}) 不会干扰P的测定。

(五) P 浓度与峰电流的关系

在本方法条件下,P浓度在 $8 \times 10^{-9} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ — $9 \times 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内与峰电流呈良好的线性关系(图3)。

(六) 最低检出限验证

为确定本方法的检出下限,进行六次平行空白试验,求得空白标准偏差 S_{wb} 为 $1.10 \times 10^{-9} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 按 $L = 2 \sqrt{2} t_{n-1} S_{wb}$ (当置信度 $P = 0.95$, $n = 6$ 时, $t_{n-1} = 2.571$) 计算,说明本方法检出下限为 $8 \times 10^{-9} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。此检出限较磷钼蓝分光光度法低约100倍。

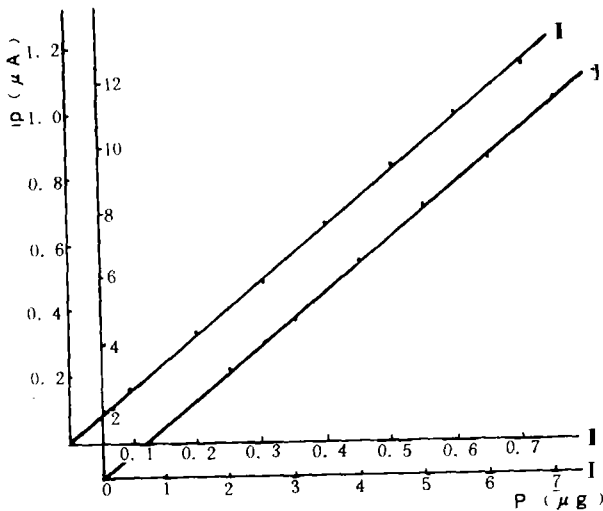


图 3 峰电流与浓度的工作曲线

(七) 分析方法的精密度

取待测试样按分析步骤进行多次平行试验,结果见表2。

(八) 回收率试验

向待测样中添加标准P进行回收试验,结果见表3。

表 2 分析方法的精密度

| 试 样 | 测 定 次 序 及 结 果 | | | | | 平均值 | 标准偏差 | 变异系数 (%) |
|-------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------|-------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| 海 水 | 0.301 | 0.298 | 0.299 | 0.304 | 0.305 | 0.305 | 3.09×10^{-3} | 1.02 |
| 底 质 | 0.126 | 0.120 | 0.128 | 0.126 | 0.130 | 0.124 | 3.46×10^{-3} | 2.75 |
| 石 笔 质 | 0.285 | 0.288 | 0.290 | 0.280 | 0.275 | 0.285 | 5.50×10^{-3} | 1.94 |

海水单位为 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,其余为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

表 3 回收率试验结果

| 试 样 | 原样品中 P | 加入标准 P | 测得总 P | 回 收 P | 回收率(%) |
|-------|--------|--------|-------|-------|--------|
| 海 水 | 0.302 | 0.805 | 1.12 | 0.818 | 102 |
| 底 质 | 0.126 | 0.125 | 0.256 | 0.130 | 104 |
| 石 莼 藻 | 0.284 | 0.250 | 0.522 | 0.238 | 95 |

海水单位为 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,其余为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

三、结果与讨论

(一) 试样处理及分析方法

水样分析: 取经 $0.45\mu\text{m}$ 微孔滤膜滤过的海水 10.00ml ,按前节(二)分析步骤测定。

底质分析: 称取风干底质 5.0g 于 50ml 烧杯中,加入 20.0ml $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 浸泡 24h 后,取上层清液 1.0ml 于 100ml 容量瓶中定容,用此试液按前节(二)分析步骤测定。

海藻分析: 称取经晾干的海藻 2.0g 于 100ml 凯氏烧瓶中,加入 10ml 浓 HNO_3 、 0.5ml 浓 HClO_4 ,混匀片刻,置通风橱内加热消化,当溶液呈透明无色或微黄绿色时表示消化完全。否则应待稍冷后继续添加浓 HNO_3 后再加热消化至上述要求。此后再加热蒸至近干,使棕色 NO_2 气体除尽。稍冷,加入 10ml 水,继续加热至无烟逸出为止。冷却,将内容物移入 100ml 容量瓶中定容。因此试液按前节(二)分析步骤测定。

(二) 分析结果

两种方法对样品的分析结果列于表 4。

表 4 样品分析结果

| 试 样 | 海水 I | 海水 II | 底质 I | 底质 II | 石 莼 藻 | 海水 III |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 极 谱 法 | 0.768 | 0.302 | 0.126 | 0.485 | 0.284 | 0.013 |
| 磷钼蓝法 | 0.779 | 0.310 | 0.120 | 0.496 | 0.279 | 检 不 出 |
| 方法偏差 | -0.011 | -0.008 | +0.006 | -0.011 | +0.005 | - |

海水单位为 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,其余为 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (风干样)

(三) 讨论

1. P的极谱吸附波测定浓度的线性范围宽、选择性好、灵敏度高,因此可应用于含P量大小不同的试样分析并取得满意的结果。与磷钼蓝分光光度法作对照试验,数据相当吻合(见表4)。

2. 对于一些含P量特低的试样,可增加丙酮的用量到总体积的20%以提高本方法的灵敏度与分辨率(参见图1)。但在同一次分析过程中,制作标准曲线与样品分析时所添加的溶剂量应保持一致。

3. 由于本分析方法的电化学响应系属于于吸附极谱波,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。

参 考 文 献

- (1) 大连水产学院主编,海水化学,北京,农业出版社,1986.116.
- (2) Riley, J. P. and Skirrow, G. 主编,吴瑜端等译,化学海洋学,北京,海洋出版社,1984.454.
- (3) 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.
- (4) Pietrogrande, A., Zancato, M., Bontempelli, G., *Analyst(London)*, 112(1987), 2:129—131.
- (5) Kannan, R., Ramakrishna, T. V., Rajagopalan, S. R., *Talanta*, 32(1985), 5:419—422.
- (6) 福士惠一,日色和夫,分析化学, 34(1985), 1:21—25.
- (7) 王尊本,郑株梓,陈素俭,厦门大学学报(自然科学版), 25(1986), 1:113—116.
- (8) 陈立义,海洋学报, 9(1987) 2:195—198.

金属对海洋生物的比较组织病理学影响

海洋环境中金属污染,特别是重金属污染,对海洋生物的生理机能,组织形态会产生不良影响,甚至造成海洋生物的死亡和生态系统失去平衡。海洋生物长期暴露于低浓度污染环境,会引起多种组织病理学变化。通过对不同海区采集的生物标本进行组织病理学观察,根据生物的组织病变化(各种炎症、组织增生、肿瘤、畸型及器官形态变化等)来监测海区的污染程度及对生物的危害程度。这些工作可以弥补化学监测的不足。在我国,应用生物组织病理方法监测海洋环境污染,还未受到应有的重视,这方面的研究工作进行得很少。本文介绍了美国环境保护局(EPA)在过去23年中所做的研究成果。

在过去的23年中,美国环境保护局在金属对海洋生物的组织病理学效应方面已经做了许多研究。在短期Cd暴露研究中发现,许多种类(*Limulus polyphemus*, *Nassarius obsoletus*, *Crassostrea virginica*, *Fundulus heteroclitus*)出现了广泛的消化道上皮和排泄系统上皮坏死。然而在长期暴露研究中,巨蜆(*C. virginica*)、蛤蜊(*Spisulasoludisima*)及硬壳蛤(*Mercenaria mercenaria*)出现了红腺、心耳壁及肾上皮坏死,随后是消化道上皮坏死。这些现象类似于人类遭Cd伤害所致的损伤。动物(*Crepidula fornicata*, *Mytilus edulis*, *Spisula soludisima*)暴露于Ag中,在基膜和结缔组织中出现Ag富集,与人类受到的损伤一样。巨蜆暴露于As($10-15\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 20—24星期)会出现血管狭窄和闭塞性血栓性血管炎,这种情况也类似于人类长期接触神经毒物所受的损伤相似。在长期Cu暴露研究中,动物(*M. edulis*, *Ampelisca abdita*, *Argopecten irradians*, *C. virginica*)的胃受到损伤。巨蜆暴露于Al环境中会出现生殖导管和胃的退化,而双眼钩虾(*A. abdita*),则出现鳃瓣顶端坏死。动物暴露于Cr, Ni, Zn中没有发现组织病理学变化。

从以上比较研究中首先可以看出,金属对许多海洋无脊椎动物产生的生物效应可以为研究金属对人类的危害提供参考;其次,还可以看出短期暴露与长期暴露研究所得到的结果是不同的。在短期暴露研究中发现,海洋生物首先出现广泛的组织坏死,继而出现死亡。而长期暴露研究发现,生物会出现许多更加细微的组织退化和坏死现象。这虽然可能不会导致动物出现极度的衰弱。

吴 坚