

湖泊沉积物中磷酸盐氧同位素前处理方法对比*

张秀梅^{1,2,3}, 王亚蕊^{1,2}, 马书占^{1,4}, 陈向超^{1,2}, 冯慕华^{1**}

(1: 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008)

(2: 中国科学院大学, 北京 100049)

(3: 中国科学院大学中丹学院, 北京 100190)

(4: 苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215011)

摘要: 磷酸盐氧同位素($\delta^{18}\text{O}_\text{p}$)是一种有效的磷源示踪方式. 由于湖泊沉积物的组成十分复杂, 必须对样品进行除碳处理和纯化处理. 本文对目前应用较为广泛的几种前处理方法进行比较, 包括 NaClO 处理和 H_2O_2 处理等除有机碳方法, 以及 Blake 法和 McLaughlin 法等纯化方法, 以期获得适用于湖泊沉积物磷酸盐氧同位素的前处理方法. 结果表明: (1) NaClO 处理可以保证较高的无机磷提取效率, 同时能有效地减少无机磷提取液中有机质含量, 且对不同形态磷的破坏较小; H_2O_2 对有机质的去除效果不稳定, 且处理后样品磷形态之间发生转化, 显著增加了提取的无机磷浓度. (2) Blake 法和 McLaughlin 法分别采用磷酸铵铵 (APM)+磷酸铵镁 (MAP) 沉淀和 CePO_4 沉淀对样品进行纯化. 在纯化处理湖泊沉积物过程中, Blake 法优于 McLaughlin 法, 主要体现为有机质去除率高, 并且磷的回收率较为稳定. (3) 经 Blake 法纯化丹麦 Nordborg 湖沉积物样品得到的 Ag_3PO_4 中 C、N 含量低于 McLaughlin 法且重现性好. 本文结合 NaClO 法与 Blake 法的优点, 建立了一种适合湖泊沉积物的磷酸盐氧同位素前处理方法: 首先用 2.5% NaClO 对沉积物样品进行除碳预处理, 然后对磷酸盐提取液依次通过氢氧化镁共沉淀 (MAGIC)、APM+MAP 沉淀、阳离子交换树脂处理, 最后生成 Ag_3PO_4 沉淀.

关键词: 沉积物; 磷酸盐氧同位素; 前处理; 除有机碳; 无机磷

Comparison of pretreatment methods of oxygen isotope composition of phosphate in lake sediments

Zhang Xiumei^{1,2,3}, Wang Yarui^{1,2}, Ma Shuzhan^{1,4}, Chen Xiangchao^{1,2} & Feng Muhua^{1**}

(1: *State Key Laboratory of Lake Science and Environment, Nanjing Institute of Geography and Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, P.R.China*)

(2: *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R.China*)

(3: *Sino-Danish Center for Education and Research, Beijing 100190, P.R.China*)

(4: *School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215011, P.R.China*)

Abstract: Oxygen isotope of phosphate ($\delta^{18}\text{O}_\text{p}$) was a very effective proxy for tracing sources. Due to the complicated composition of lake sediments, samples must be treated by carbon elimination and purified before the $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ measurement. In order to establish a suitable pretreatment method for $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ of lake sediments, this study compared several widely-used pretreatment methods, including organic carbon elimination by NaClO treatment and H_2O_2 treatment, purification by Blake method and McLaughlin method. The results showed: (1) NaClO kept high inorganic phosphate extract ratios, and removed organic matter efficiently with less impacts on different phosphate species. The organic removal efficiency by H_2O_2 was not stable while the phosphate species changed after treatments and inorganic phosphate concentration increased significantly. (2) Ammonium phosphomolybdate (APM) + ammonium phosphate (MAP) and CePO_4 was used by Blake method and McLaughlin method, respectively. Blake method had better performance on the purification of lake sediments samples than McLaughlin method, and a higher organic matter removal rate than McLaughlin

* 国家自然科学基金项目 (41471075, 41171366) 资助. 2016-04-19 收稿; 2016-08-11 收修改稿. 张秀梅 (1989~), 女, 硕士研究生; E-mail: zhxm_66@yeah.net.

** 通信作者; E-mail: mhfeng@niglas.ac.cn.

method with stable phosphate throughput. (3) The Ag_3PO_4 produced by the Blake method had lower C, N contents and better repeatability than the McLaughlin method. The advantages of both the NaClO treatment and the Blake method were made full use to establish an improved $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ pretreatment method for lake sediments with modified procedures. It is recommended to use 2.5% NaClO to remove organic matter before phosphate extraction, and then purify the phosphate extractions through MAGIC, APM+MAP, and cation resin treatment, in turn.

Keywords: Sediments; oxygen isotope of phosphate; pretreatment method; organic carbon elimination; inorganic phosphate

磷循环属于典型的沉积型循环^[1]. 沉积物作为湖泊磷的蓄积库, 汇集了各种类型的陆源磷, 但在一定条件下, 沉积物又由磷的“汇”转变为“源”, 不断地释放到上覆水中^[2-3]. 因此, 探究沉积物中磷的来源, 对控制和治理湖泊富营养化具有重要的指导意义.

目前发现的磷同位素有 23 种($^{24}\text{P} \sim ^{46}\text{P}$), 但只有 ^{31}P 是稳定同位素, 其余均为放射性同位素, 含量低、半衰期短, 限制了它们在磷源示踪和磷循环方面的应用^[4]. 在自然界中, 磷主要以磷酸盐的形式存在, 且 PO_4^{3-} 中的 P 与 O 的结合比较稳定(键能为 359.8 kJ/mol); 在地表温度和 pH 范围内, 若没有生物的作用 P-O 键不易断裂. 基于此, 磷酸盐的氧同位素($\delta^{18}\text{O}_\text{p}$)作为一种示踪剂广泛地应用于磷的生物地球化学循环研究^[5-8].

通常, 样品中的 PO_4^{3-} 要转化成 Ag_3PO_4 , 然后采用同位素比值质谱法(IRMS)进行磷酸盐氧同位素测定. 然而自然界中的样品成分复杂, 尤其是有机质的存在, 既影响 Ag_3PO_4 生成, 又干扰 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 测定, 因此测定之前需要对样品进行提取和纯化处理. 首先, 提取 PO_4^{3-} 之前对样品进行除碳处理, 可以有效地提高后续纯化效果. Stephan 和 O'Neil 等针对有机质含量较高的生物性磷酸盐样品(如动物骨骼、牙齿等), 分别提出了用 2.5% NaClO + NaOH 和 30% H_2O_2 进行预处理的方法^[9-10]. NaClO 处理后 Ag_3PO_4 产物颜色呈亮黄绿色, 且结晶较大. H_2O_2 处理可以去除有机碳, 缩短了磷酸盐的提取时间, 并且可生成较纯净的 Ag_3PO_4 产物. 其次, 前处理中最为关键的步骤是纯化提取的 PO_4^{3-} , Blake 教授和 McLaughlin 教授分别提出了不同的纯化方法^[11-12]. Blake 方法首先将矿石提取液稀释至海水浓度, 用 2 次氢氧化镁共沉淀(magnesium-induced co-precipitation, 简称 MAGIC)进行富集, 同时去除部分杂质; 接着用 PO_4^{3-} 的特征沉淀磷钼酸铵(APM)和磷酸铵镁(MAP)进一步纯化 PO_4^{3-} ; 然后依次用阳离子交换树脂除去金属离子、阴离子交换树脂除去有机质、阳离子交换树脂除去 HCO_3^- . McLaughlin 方法是用一次 MAGIC 富集海水中的溶解态磷酸盐, 然后用 PO_4^{3-} 的特征沉淀 CePO_4 进一步纯化 PO_4^{3-} , 再用阳离子交换树脂除去 Ce^{3+} , 最后将 PO_4^{3-} 转化成 Ag_3PO_4 . 卢阳阳等^[13]改进了 McLaughlin 法, 在除去 Ce^{3+} 后用阴离子交换树脂除去有机质. Blake 法的优点是 APM 和 MAP 沉淀对 pH 要求较低, 容易生成, 且沉淀量小, 对有机质的吸附作用小; 缺点是操作繁琐、耗时. McLaughlin 法的优点是 CePO_4 对 Cl^- 等杂质离子有较好的去除效果; 缺点是 CePO_4 受 pH 影响较大, Fe、Al、Ca 等金属离子会干扰沉淀的生成. 已有的预处理方法主要是针对海水、矿石、土壤、动物骨骼、牙齿等, 而对湖泊沉积物的研究相对较少^[6, 9-10, 12, 14-15]. 湖泊沉积物组成相对其余样品更加复杂, 含有大量腐殖质、蛋白质、糖、脂质等非磷酸根的含氧杂质, 因此建立一种适用于湖泊沉积物的磷酸盐氧同位素前处理方法尤为重要.

为了探明 NaClO 处理和 H_2O_2 处理等除有机碳方法, Blake 法和 McLaughlin 法等纯化方法在湖泊沉积物磷酸盐氧同位素前处理中的效果, 本文对这几种方法进行了对比研究. 首先, 采用 2.5% NaClO 和 30% H_2O_2 对有机质含量较高的湖泊沉积物样品进行预处理, 并比较 2 种预处理对无机磷提取效率、提取液中溶解性有机碳(DOC)含量以及沉积物磷形态的影响. 其次, 运用 Blake 法和 McLaughlin 法对沉积物提取液中磷酸盐进行纯化, 比较 2 种方法中 DOC 的去除效率和磷酸盐的回收率. 本文结合预处理除碳方法和 2 种纯化方法的优点, 并对一些操作步骤进行筛选优化, 建立一种适用于湖泊沉积物磷酸盐氧同位素的前处理方法.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂: NaClO(Aladdin)、 H_2O_2 (AR)、HCl(GR)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR)、NaOH(GR)、 HNO_3 (GR)、 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (AR)、 CeNO_3 (Aladdin)、阳离子交换树脂(BioRad AG-50X8, H^+ 型, 100~200目)、阴离子交换树脂(BioRad AG1-X8, OH^- 型, 200~400目)、 NaHCO_3 (Aladdin)、 MgCl_2 (AR)、BD 试剂、 CH_3COOK ·

3H₂O(GR)、CH₃COOH(AR).

器皿及仪器: 聚四氟乙烯(PTFE) 离心管、100 ml 烧杯、1 L 烧杯、10 ml 玻璃离心管、恒温振荡器(HZ-9511K)、冷冻干燥机(7948030, Labconco)、离心机(TGL-16M, 湘仪)、马弗炉(KBF1700)、带砂芯的层析柱、总有机碳分析仪(Torch, Teledyne Tekmar)、元素分析仪(EA3000, EuroVector).

1.2 样品采集

丹麦富营养化湖泊 Nordborg 湖平均水深 5 m, 湖面面积 0.546 km², 换水周期为 0.82 a^[16]. 流域面积 63% 为农田, 25% 为城镇用地, 其他区域被森林覆盖. 湖北岸设有两个前置库, 拦截净化农田来水. 于 2014 年 3 月 12 日用彼得森采泥器进行表层沉积物样品采集. 4 个样品分别位于 Nordborg 湖最深处(8.5 m)、1/2 水深处(4.2 m)、前置库 KS1 和前置库 KS2, 记为样品 1、样品 2、样品 3 和样品 4. 4 个沉积物样品的碳、氮、磷含量如表 1 所示.

表 1 丹麦 Nordborg 湖沉积物样品的碳、氮、磷含量
Tab.1 The contents of C, N, P of four samples in Nordborg Lake

样品	纬度	经度	含水率	TC/ (mg/g)	TOC/ (mg/g)	TN/ (mg/g)	TP/ (mg/g)	IP/ (mg/g)
1	55°03'33.88"N	9°45'15.68"E	87.30%	139.01	101.14	10.62	1.76	1.04
2	55°03'04.50"N	9°46'48.51"E	80.16%	122.52	64.19	7.79	1.20	0.85
3	55°03'45.55"N	9°44'59.62"E	73.00%	90.64	77.42	7.03	1.56	1.42
4	55°03'45.18"N	9°47'37.13"E	69.25%	71.12	49.82	3.77	1.61	1.30

1.3 实验方法

1.3.1 预处理方法 将沉积物样品冻干后研磨过 200 目筛. 分别取 0.5 g 左右样品于 PTFE 离心管中, 设置 3 个实验组: 对照组、NaClO 处理组和 H₂O₂ 处理组. 每组处理 3 个平行. 具体步骤如下:

对照组: 不进行任何预处理.

NaClO 处理组: 加入 10 ml 2.5% NaClO 溶液震荡 24 h 后离心(7000 转/min, 10 min), 弃去上清液, 剩余残渣用纯水洗涤 4~5 次至中性.

H₂O₂ 处理组: 加入 10 ml 30% H₂O₂ 溶液浸泡 24 h 后, 待无明显气泡生成后离心(7000 转/min, 10 min), 弃去上清液, 剩余残渣用纯水洗涤 4~5 次至中性.

选取部分预处理后样品残渣, 用 1 mol/L HCl 提取无机磷, 其余样品残渣按照连续萃取法(SEDEX) 提取 5 种形态磷(即弱交换态磷 Ex-P、铁铝结合态磷 Fe-P、自生磷灰石 CFAP、碎屑磷灰石 CAP、闭蓄态磷 Org-P)^[17]. 按照钼锑抗分光光度法测定各提取液中 PO₄³⁻-P 含量^[18], 并且用总有机碳分析仪测定无机磷提取液中的 DOC 浓度.

1.3.2 纯化方法 以样品 3 为例, 分别按照 Blake 法和 McLaughlin 法对沉积物提取液进行纯化处理, 并测定每一步的 DOC 浓度和磷含量, 最后测定产物 Ag₃PO₄ 的 C、N 含量. 每组处理 7 个平行.

Blake 方法^[19]: 依次经过 2 次氢氧化镁共沉淀(MAGIC)、磷钼酸铵沉淀、磷酸铵镁沉淀、阳离子交换树脂吸附金属离子、阴离子交换树脂除去有机质、阳离子交换树脂除 HCO₃⁻、微沉淀生成 Ag₃PO₄, 60℃ 烘干待测.

McLaughlin 方法: 参照 McLaughlin 方法^[12], 并结合卢阳阳等的方法进行改进^[13]. 依次经过阳离子交换树脂除去 Fe、Al、Ca 等金属离子、1 次 MAGIC 操作、CePO₄ 沉淀、阳离子交换树脂除去 Ce³⁺、阴离子交换树脂除去有机质、加酸除去 HCO₃⁻, 快速沉淀生成 Ag₃PO₄, 60℃ 烘干待测.

1.4 数据统计与分析

采用 Origin 9.0 软件进行图形绘制, 并用 SPSS 20.0 软件对数据进行统计分析.

2 结果与讨论

2.1 不同预处理方法的比较

2.1.1 不同预处理方法对 DOC 去除效果的影响 经 NaClO 处理后无机磷提取液中 DOC 浓度减少了 32%~74%; H_2O_2 对 DOC 的去除效果不稳定,经 H_2O_2 处理后样品 1 和样品 4 的无机磷提取液中 DOC 浓度分别减少了 10% 和 55%,但是样品 2 和样品 3 的 DOC 浓度却分别增加了 21% 和 70%。对比 2 种预处理方法对样品 DOC 的去除结果发现,两者差异显著 ($P=0.01$),且 NaClO 处理对 DOC 去除效果优于 H_2O_2 (图 1a)。这与土壤方面的相关研究结果一致,在去除土壤有机质时 NaClO 比 H_2O_2 更有效^[20-23]。

NaClO 去除天然有机质时, ClO^- 直接与腐殖酸、富里酸、芳香族化合物等发生氯化反应,生成 $CHCl_3$ 、氯代乙酸等^[24-26]。而且 NaClO 溶液呈碱性,可将部分腐殖酸和富里酸洗脱出来,从而减少无机磷提取液中 DOC 浓度。

H_2O_2 稳定性较差,可被沉积物中的 Fe^{3+} 和锰氧化物催化分解^[27],从而减弱对有机质的降解作用^[28]。腐殖质、木质素以及一些简单的碳水化合物与 H_2O_2 反应会生成大量小分子有机酸(如蚁酸、乙酸、乙二酸、丙二酸)、苯酚、苯甲酸^[29]。样品 2 和样品 3 的无机磷提取液中 DOC 浓度升高可能是因为 H_2O_2 将沉积物样品中部分难降解有机质转化成水溶性有机酸。

2.1.2 不同预处理方法对沉积物磷形态的影响 NaClO 对沉积物磷形态的影响小于 H_2O_2 。经 NaClO 处理后,无机磷提取率维持在 93%~98% (图 1b),但沉积物的总磷减少 14%~29% (图 2),表明 NaClO 对有机磷有明显的去除效果而对无机磷几乎无影响。经 H_2O_2 处理后,除样品 1 总磷减少 30% 外,其他 3 种样品的总磷与对照组几乎没有差异 (图 2),但无机磷的提取率提高了 35%~64% (图 1b),表明 H_2O_2 将有机磷转化为无机磷。

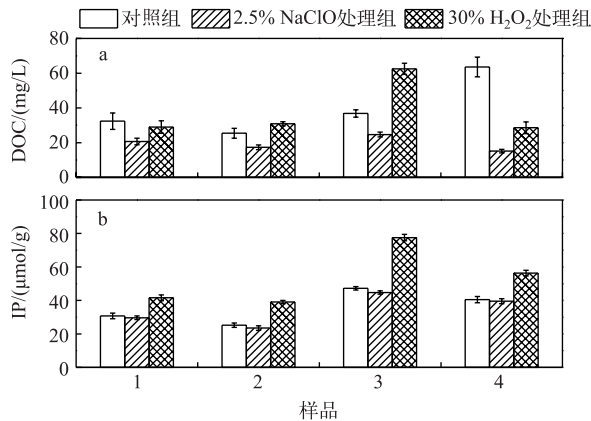


图 1 2.5% NaClO 和 30% H_2O_2 预处理后沉积物提取液中 DOC 浓度 (a) 和无机磷含量 (b) 的变化

Fig.1 Variation of DOC concentration (a) and inorganic phosphate content (b) in sediments extracts after 2.5% NaClO and 30% H_2O_2 pretreatments

比较 NaClO 和 H_2O_2 处理后沉积物磷赋存形态的变化可得, NaClO 和 H_2O_2 处理组的 Ex-P 分别减少了 29%~86% 和 86%~90%, 说明 Ex-P 更易受 H_2O_2 破坏 ($P=0.039$)。Ex-P 一般通过物理吸附作用或者磷酸盐与沉积相胶体、矿物通过配位交换的方式吸附在沉积物表面^[30], 极易因环境的改变而释放。实验过程中, NaClO 与沉积物反应缓和, 而 H_2O_2 与沉积物反应时却有大量气泡冒出, 激烈的气泡涌动可能促进了 Ex-P 的释放。但由于 Ex-P 仅占总磷的 1%~3%, 因此 Ex-P 的变化对无机磷提取率的影响可忽略。

除样品 4 外, NaClO 处理组和 H_2O_2 处理组的 Fe-P 含量变化几乎无差异 ($P=0.666$), 分别减少了 43%~61% 和 37%~65%。Fe-P 是指铁铝氧化物表面及氧化物晶格包裹的磷, 包括无定型氧化铁 ($FeOOH$)-P 胶体。FeOOH-P 最稳定的 pH 范围为 6.5~8.0, 在高 pH 或低 pH 条件下, 都易将 PO_4^{3-} 释放出来^[31]。NaClO 水解产生 OH^- , 可促进 Fe-P 的释放。考虑到 pH 值较高的 NaClO 溶液对含铝氧化物的溶解作用, Siregar 等^[22] 建议将

pH 下调至 8 左右以减少对晶体矿物结构的破坏. 30% H_2O_2 呈弱酸性 (pH 为 5~6), 对 FeOOH-P 有一定的溶解作用, 使 Fe-P 转化成其他形态的磷. H_2O_2 处理组中样品 4 的 Fe-P 含量升高可能是因为其他形态的磷转化成了 Fe-P , 且此转化量大于 H_2O_2 对 FeOOH-P 的溶解量.

NaClO 对 CFAP 和 CAP 影响不大, 含量波动范围分别为 -9% ~ 6% 和 -4% ~ 3%. CFAP 和 CAP 主要是 CaCO_3 结合态的磷, 稳定性较强, 不易释放^[3]. H_2O_2 使这 2 种磷形态的磷含量明显增加, 其中 CFAP 增加了 21% ~ 65%; CAP 除样品 3 变化较小, 仅减少了 4% 外, 其它样品增加了 32% ~ 182%, 其原因可能是 H_2O_2 在氧化有机质的过程中将有机磷转化为无机磷.

与对照组相比, 经过 NaClO 和 H_2O_2 处理后 Org-P 含量分别减少了 47% ~ 69% 和 82% ~ 96%. 这表明 NaClO 和 H_2O_2 均对 Org-P 有明显影响, 且 H_2O_2 处理对 Org-P 影响更明显 ($P=0.020$).

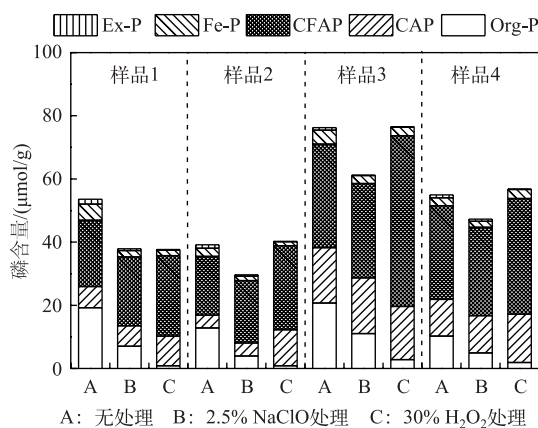


图 2 2.5% NaClO 和 30% H_2O_2 预处理后沉积物磷形态的变化

Fig.2 Variations of sediments phosphates species after 2.5% NaClO and 30% H_2O_2 pretreatments

2.2 两种经典方法的纯化效率对比

2.2.1 有机质去除率 比较 Blake 法和 McLaughlin 法对 PO_4^{3-} 提取液的纯化效果可得, 两种方法均使有机质含量降低, 但是趋势不同 (图 3). 按照 Blake 法处理后 DOC 浓度呈逐步降低的趋势, 而 McLaughlin 法中 DOC 浓度却波动较大.

Blake 法和 McLaughlin 法分别采用 2 次 MAGIC 和 1 次 MAGIC 操作, DOC 浓度分别减少了 42.03% 和 33.98%, 二者相差 8.04%, 表明第 2 次 MAGIC 操作对 DOC 的去除作用有限. 这可能与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀对有机质的吸附作用有关, 在 2 次 MAGIC 操作中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀量基本不变, 故吸附的有机质含量变化不大, 减少的部分可能是被 NaOH 清洗掉的碱溶性有机质. 由于 MAGIC 操作复杂, 且耗时长, 因此, 建议只采用 1 次 MAGIC.

在利用特征沉淀对样品进行纯化的步骤中, Blake 法与 McLaughlin 法分别采用了 $\text{APM}+\text{MAP}$ 沉淀和 CePO_4 沉淀, 但是二者对有机质的去除效果有显著差异 ($P=0.007$). 经 $\text{APM}+\text{MAP}$ 沉淀处理后, 样品中 DOC 浓度减少至 $7.74 \pm 1.13 \text{ mg/L}$, 约为提取液 DOC 浓度的 12.70%; 而 CePO_4 沉淀却使 DOC 浓度升高至提取液的 2 倍. Blake 法中 APM 和 MAP 沉淀分别选用 5% NH_4NO_3 和 1:20 氨水进行洗涤, 2 种试剂可分别去除酸溶性有机质和碱溶性有机质, 从而使 DOC 浓度下降. McLaughlin 法中 DOC 浓度升高的原因可能是在第一步中阳离子交换树脂用量不足, 导致金属离子无法完全去除, 在 CePO_4 沉淀的过程中, 生成金属氢氧化物. 在洗涤沉淀的过程中, 大量 CH_3COOK 会吸附于沉淀, 且固液分离时有少量 CH_3COOK 溶液仍滞留在离心管内, 导致 DOC 浓度升高.

经过阴离子交换树脂处理后, Blake 法处理的样品中 DOC 浓度几乎没有变化, 表明在 DOC 浓度较低的情况下, 阴离子树脂对有机质的去除效果不明显. 因此, 建议省略阴离子交换树脂处理. McLaughlin 法处理的样品中 DOC 浓度减少至 $22.63 \pm 7.98 \text{ mg/L}$, 约为提取液中 DOC 浓度的 1/3, 但仍明显高于 Blake 法的处理

结果, CH₃COOH 和 PO₄³⁻ 对阴离子交换树脂的相对选择性十分接近, 分别为 5.0 和 3.2 (BIO-RAD 公司), 部分 CH₃COOH 会随 PO₄³⁻ 一同发生吸附解吸而无法去除, 从而导致 DOC 浓度较高.

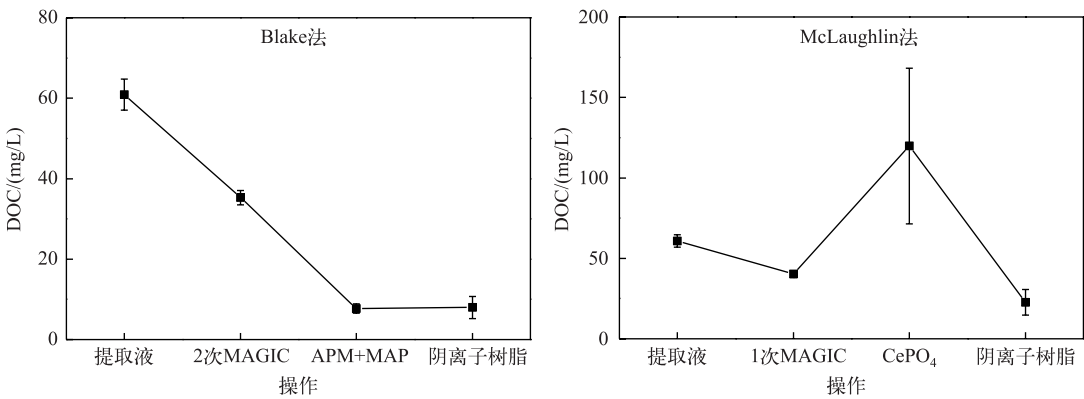


图 3 Blake 法和 McLaughlin 法对有机质去除效率对比

Fig.3 Comparison of organic matter removal efficiency between Blake and McLaughlin methods

2.2.2 不同方法的磷回收率比较 Blake 法和 McLaughlin 法对磷的总回收率接近, 但 Blake 法稳定性较好 (表 2). MAGIC 法几乎不造成磷损失, 且 1 次操作与 2 次操作结果没有显著性差异 ($P = 0.126$). CePO₄ 沉淀与 APM+MAP 沉淀的回收率基本一致, 但 CePO₄ 沉淀操作相对复杂, 因 CePO₄ 沉淀受 pH 影响较大, McLaughlin 研究得出 pH=5.5 时效果最好^[12]. 通常, 沉积物提取液中含有大量的 Fe、Al、Ca 等金属离子, 在 pH 调节过程中极易产生金属离子的氢氧化物沉淀, 从而干扰 CePO₄ 沉淀的生成. 在本实验中, 为了降低金属离子的干扰作用, 在 MAGIC 操作前增加了阳离子树脂除去杂质金属离子, 以便更好地生成 CePO₄. 阳离子树脂对回收率的影响较小, 少量的 PO₄³⁻ 会残留在树脂表面, 纯水多次冲洗即可提高回收率. 阴离子树脂对回收率的影响较大, 按照阴离子树脂对抗衡离子的选择性顺序, HSO₄⁻、NO₃⁻ 等杂质离子会优先吸附到树脂上, 减少了 PO₄³⁻ 与树脂结合的机会, 未能吸附到阴离子树脂上的 PO₄³⁻ 将随废液损失掉; 此外, 阴离子树脂操作复杂, 耗时长, 且对树脂的用量要求较高, 树脂不足会增加磷损失的机率.

表 2 各步骤磷回收率比较

Tab.2 Overall phosphate throughput during purification

Blake 法		McLaughlin 法	
操作	回收率	操作	回收率
2 次 MAGIC	100.1% ~ 100.9%	AG50W-X8 (阳)	97.0% ~ 100.4%
APM+MAP 沉淀	84.1% ~ 86.1%	1 次 MAGIC	100.5% ~ 102.6%
AG50W-X8 (阳)	90.2% ~ 97.7%	CePO ₄ 沉淀	82.6% ~ 89.1%
AG1-X8 (阴)	90% ~ 95%	AG50W-X8 (阳)	90.0% ~ 97.2%
AG50W-X8 (阳)	95% ~ 98%	AG1-X8 (阴)	77.0% ~ 101.4%
合计	64.8% ~ 78.3%	合计	55.5% ~ 86.6%

2.3 两种经典方法的纯化效果比较

按照 Blake 法, 将纯化后的溶液蒸发浓缩, 加入银氨溶液后加热使氨水挥发析出 Ag₃PO₄, 亮黄色的结晶浮于溶液表面. 按照 McLaughlin 法, 调节 pH 至 7~8, 加入 AgNO₃ 溶液, 迅速生成黄白色的 Ag₃PO₄ 沉淀, 沉淀随时间慢慢变暗.

为了比较 Ag₃PO₄ 纯度, 分别对 2 种方法得到的 Ag₃PO₄ 进行 C、N 含量测定 (图 4). 其中 1~7 和 8~13 分别代表用 Blake 法和 McLaughlin 法纯化样品 3 得到的 Ag₃PO₄ 平行样. 经 Blake 法纯化获得的 Ag₃PO₄ 的 C、N

含量分别为 $0.622\% \pm 0.081\%$ 和 $0.032\% \pm 0.006\%$; 经 McLaughlin 法纯化获得的 Ag_3PO_4 的 C、N 含量分别为 $3.37\% \pm 0.82\%$ 和 $0.55\% \pm 0.21\%$, 分别是 Blake 法的 5.4 和 17.2 倍, 说明 Blake 法的纯化效果更好, 重现性高, 效果稳定. 这与 Tamburini 等^[15]的研究结果一致. Tamburini 等在分析不同有机质含量的土壤样品的 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 时发现, 通过 McLaughlin 法纯化获得的 Ag_3PO_4 中含有有机质, 且对后续的氧同位素测定有干扰; 慢沉淀可以减少有机质的混入和对 $\delta^{18}\text{O}_\text{p}$ 测定的影响^[15].

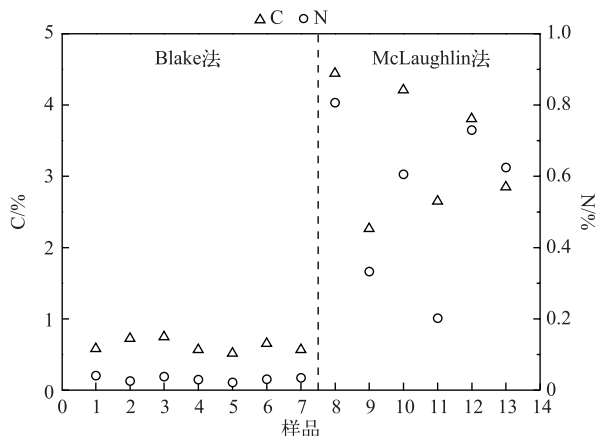


图 4 经 Blake 法和 McLaughlin 法获得的 Ag_3PO_4 的 C、N 含量对比

Fig.4 Comparison of C and N contents of Ag_3PO_4 through Blake and McLaughlin methods

3 结论

1) NaClO 处理可以保证较高的无机磷提取效率, 同时能有效地减少无机磷提取液中有机质含量, 且对不同形态磷的破坏较小; H_2O_2 对有机质的去除效果不稳定, 处理后沉积物的磷形态之间发生转化. 因此, NaClO 法更适用于湖泊沉积物样品的预处理.

2) Blake 法对有机质的去除率高于 McLaughlin 法; 2 种方法的磷回收率差异不大, 但 Blake 法稳定性较好. Blake 法和 McLaughlin 法得到的 Ag_3PO_4 中 C、N 含量的对比分析表明, Blake 法的纯化效果更好且更稳定.

3) 结合 NaClO 法与 Blake 法的优点, 建立了一种适合湖泊沉积物的磷酸盐氧同位素前处理方法 (图 5). 首先用 2.5% NaClO 对沉积物样品进行除碳预处理, 然后对磷酸盐提取液依次通过氢氧化镁共沉淀 (MAGIC)、APM+MAP 沉淀、阳离子交换树脂处理, 最后生成 Ag_3PO_4 .

4 参考文献

- [1] Li Bo ed. Ecology. Beijing: Higher Education Press, 2000: 251-252. [李博. 生态学. 北京: 高等教育出版社, 2000: 251-252.]
- [2] Fan Chengxin. Physiochemical characteristics of sediments in Gehu Lake and simulation of its phosphorus release. *J Lake Sci*, 1995, 7(4): 341-349. DOI:10.18307/1995.0408. [范成新. 太湖沉积物理化特征及磷释放模拟. 湖泊科学, 1995, 7(4): 341-349.]
- [3] Song Yuanyuan, Feng Muhua, Su Zhengguang et al. Vertical distribution of chemical speciation of phosphorus in sediments from different sources of Fuxian Lake. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(9): 2579-2589. [宋媛媛, 冯慕华, 苏争光等. 抚仙湖不同来源沉积物磷形态垂向分布特征. 环境科学学报, 2013, 33(9): 2579-2589.]
- [4] Davies CL, Surridge BW, Gooddy DC. Phosphate oxygen isotopes within aquatic ecosystems: Global data synthesis and future research priorities. *Science of the Total Environment*, 2014, 496: 563-575.
- [5] Liang Y, Blake R. Oxygen isotope signature of Pi regeneration from organic compounds by phosphomonoesterases and pho-

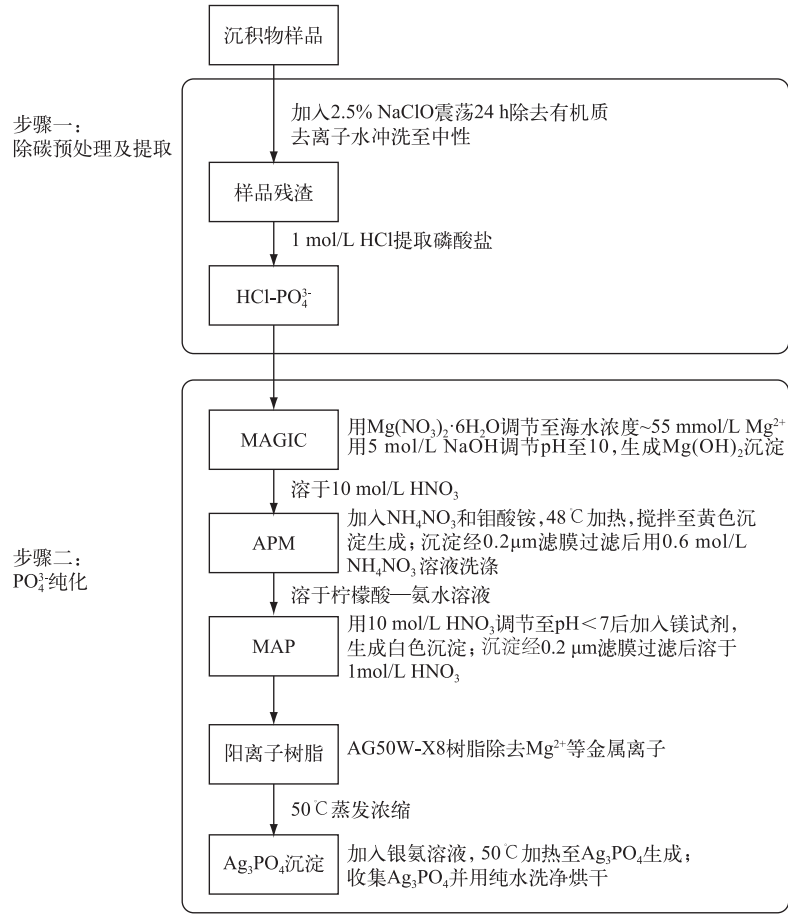


图 5 湖泊沉积物磷酸盐氧同位素前处理流程图

Fig.5 Procedure for pretreatment of oxygen isotope composition of phosphate in lake sediments

tooxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, **70**(15): 3957-3969.

[6] McLaughlin K, Paytan A, Kendall C *et al.* Phosphate oxygen isotopes as a tracer for sources and cycling of phosphate in San Francisco Bay. *Journal of Geophysical Research*, 2006, **111**, G03003.

[7] Jaisi DP, Blake RE. Tracing sources and cycling of phosphorus in Peru Margin sediments using oxygen isotopes in authigenic and detrital phosphates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, **74**(11): 3199-3212.

[8] Goldhammer T, Brunner B, Bernasconi SM *et al.* Phosphate oxygen isotopes: Insights into sedimentary phosphorus cycling from the Benguela upwelling system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, **75**(13): 3741-3756.

[9] Stephan E. Oxygen isotope analysis of animal bone phosphate: Method refinement, influence of consolidants, and reconstruction of palaeotemperatures for holocene sites. *Journal of Archaeological Science*, 2000, **27**: 523-535.

[10] O'Neil JR, Roe LJ, Reinhard E *et al.* A rapid and precise method of oxygen isotope analysis of biogenic phosphate. *Israel Journal of Earth Sciences*, 1994, **43**(3/4): 203-212.

[11] Blake RE, Chang SJ, Lepland A. Phosphate oxygen isotopic evidence for a temperate and biologically active Archaean ocean. *Nature*, 2010, **464**(7291): 1029-1032.

[12] McLaughlin K, Silva S, Kendall C *et al.* A precise method for the analysis of $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved inorganic phosphate in seawater. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2004, **2**(7): 202-212.

[13] Lu Yangyang, Zheng Zhenzhen, Yin Xijie *et al.* The measurement of oxygen isotope composition of dissolved inorganic phosphate in seawater. *Acta Geoscientica Sinica*, 2012, **33**(6): 961-966. [卢阳阳,郑珍珍,尹希杰等. 海水溶解磷酸盐

- 氧同位素组成的测定. 地球学报, 2012, **33**(6): 961-966.]
- [14] McLaughlin K, Cade-Menun BJ, Paytan A. The oxygen isotopic composition of phosphate in Elkhorn Slough, California: A tracer for phosphate sources. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2006, **70**(3): 499-506.
 - [15] Tamburini F, Bernasconi S, Angert A *et al.* A method for the analysis of the $\delta^{18}\text{O}$ of inorganic phosphate extracted from soils with HCl. *European Journal of Soil Science*, 2010, **61**(6): 1025-1032.
 - [16] Egemose S, De Vicente I, Reitzel K *et al.* Changed cycling of P, N, Si, and DOC in Danish Lake Nordborg after aluminum treatment. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2011, **68**(5): 842-856.
 - [17] Zhang JZ, Guo L, Fischer CJ. Abundance and chemical speciation of phosphorus in sediments of the Mackenzie River Delta, the Chukchi Sea and the Bering Sea: Importance of detrital apatite. *Aquatic Geochemistry*, 2010, **16**(3): 353-371.
 - [18] Editorial Board of Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods, Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China ed. Water and wastewater monitoring and analysis methods: 4th edition. Beijing: China Environmental Science Press, 2002. [国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法; 第4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.]
 - [19] Blake RE, Chang SJ, Lepland A. Phosphate oxygen isotopic evidence for a temperate and biologically active Archean ocean. *Nature*, 2010, **464**(7291): 1029-1032.
 - [20] Lavkulich LM, Wiens JH. Comparison of organic matter destruction by hydrogen peroxide and sodium hypochlorite and its effects on selected mineral constituents. *Soil Science Society of America Journal*, 1970, **34**: 755-758.
 - [21] Mikutta R, Kleber M, Kaiser K *et al.* Review: Organic matter removal from soil using hydrogen peroxide, sodium hypochlorite, and disodium peroxodisulfate. *Soil Science Society of America Journal*, 2005, **69**: 121-135.
 - [22] Siregar A, Kleber M, Mikutta R *et al.* Sodium hypochlorite oxidation reduces soil organic matter concentrations without affecting inorganic soil constituents. *European Journal of Soil Science*, 2005, **56**(4): 481-490.
 - [23] Anderson J. An improved pretreatment for mineralogical analysis of samples containing organic matter. *Clays and Clay Minerals*, 1963, **10**(3): 380-388.
 - [24] Jimenez MCS, Dominguez AP, Silverio JMC. Reaction kinetics of humic acid with sodium hypochlorite. *Water Research*, 1993, **27**(5): 815-820.
 - [25] Li CW, Benjamin MM, Korshin GV. Use of UV spectroscopy to characterize the reaction between NOM and free chlorine. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(12): 2570-2575.
 - [26] Pomes ML, Larive CK, Thurman EM *et al.* Sources and haloacetic acid/trihalomethane formation potentials of aquatic humic substances in the Wakarusa River and Clinton Lake near Lawrence, Kansas. *Environmental Science & Technology*, 2000, **34**(20): 4278-4286.
 - [27] Strukul G. Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant. Springer Science & Business Media. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1992: 97-98.
 - [28] Wang GS, Liao CH, Wu FJ. Photodegradation of humic acids in the presence of hydrogen peroxide. *Chemosphere*, 2001, **42**(4): 379-387.
 - [29] Chakrabarty S, Kretschmer H, Cherwonka S. Hypochlorite oxidation of humic acids. *Soil Science*, 1974, **117**(6): 318-322.
 - [30] Yin Ran, Wang Fushun, Mei Hangyuan *et al.* Distribution of phosphorus forms in the sediments of cascade reservoirs with different trophic states in Wujiang catchment. *Chinese Journal of Ecology*, 2010, **29**(1): 91-97. [尹然, 汪福顺, 梅航远等. 乌江流域不同营养水平的梯级水库沉积物中磷形态特征. 生态学杂志, 2010, **29**(1): 91-97.]
 - [31] Pan B, Wu J, Pan B *et al.* Development of polymer-based nanosized hydrated ferric oxides (HFOs) for enhanced phosphate removal from waste effluents. *Water Research*, 2009, **43**(17): 4421-4429.