

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 21220051403199

UDC _____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

海水中超痕量活性磷的检测方法及其
船载式仪器研究及应用

Development and Application of the Analytical Technique
and Shipboard Instrumentation for the Determination of
Ultra-trace Soluble Reactive Phosphorus in Seawater

马 剑

指导教师姓名: 袁东星 教授

专 业 名 称: 环境工程

论文提交日期: 2008 年 08 月

论文答辩时间: 2008 年 08 月

学位授予日期: 2008 年 月

答辩委员会主席: 杨秀荣 教授

评 阅 人: 白书祯 教授

张展霞 教授

赵美训 教授

潘建明 教授

2008 年 09 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月

摘要.....	I
ABSTRACT	IV
缩略语表.....	VIII
第1章 绪论	1
1.1 海洋磷循环简述	1
1.2 海水中低浓度活性磷的研究	3
1.2.1 空间分布.....	3
1.2.2 时间分布.....	5
1.2.3 垂直分布.....	7
1.3 活性磷分析方法及仪器	9
1.3.1 经典测定方法及其优化.....	9
1.3.2 沉淀/共沉淀法.....	10
1.3.3 液液萃取法.....	10
1.3.4 固相萃取法.....	11
1.3.5 长光程流通池法.....	12
1.3.6 化学发光法.....	13
1.3.7 高效液相色谱法.....	14
1.3.8 适用于海水中痕量活性磷分析的方法比较和发展展望.....	14
1.3.9 分析手段的自动化.....	15
1.3.10 国内外营养盐分析仪器.....	16
1.4 现代分析仪器的设计理念	20
1.4.1 模块化.....	20
1.4.2 小型化、固态化.....	20
1.4.3 专用化.....	21
1.4.4 现场化、在线化.....	21
1.5 本课题的提出及研究内容	22

1.5.1 课题的提出	22
1.5.2 研究目标和途径	22
1.5.3 研究内容和技术路线	23
第1章参考文献	24
第2章 海水超痕量活性磷的船载式流动注射-C18固相萃取-分光	
光度测定的研究及应用	36
2.1 前言	36
2.2 实验部分	37
2.2.1 仪器和试剂	37
2.2.2 流动注射分析流路图与实验方法	38
2.3 结果与讨论	40
2.3.1 试剂添加方式	40
2.3.2 Schlieren 效应最小化	41
2.3.3 PMB-CTAB 反应时间和样品富集时间	42
2.3.4 工作曲线、方法再现性与方法检测限	43
2.3.5 与 MAGIC 法的比较	44
2.3.6 船载式 FIA-C18 固相萃取-分光光度法的应用	45
2.4 本章小结	49
第 2 章参考文献	49
第3章 海水超痕量活性磷的船载式顺序注射-C18固相萃取-分光	
光度测定的研究及应用	51
3.1 前言	51
3.2 实验部分	52
3.2.1 仪器与试剂	52
3.2.2 顺序注射分析流路图与实验方法	52

3.3 结果与讨论.....	55
3.3.1 八位阀的控制.....	55
3.3.2 自制的磷分析检测器.....	56
3.3.3 工作曲线、方法再现性与方法检测限.....	56
3.3.4 船载式SIA-C18 SPE-Vis法的应用.....	58
3.4 本章小结.....	63
第3章参考文献.....	64
第4章 海水中超痕量活性磷的顺序注射-HLB固相萃取-分光光度	
测定的研究及应用.....	65
4.1 前言.....	65
4.2 实验部分.....	66
4.2.1 仪器与试剂.....	66
4.2.2 顺序注射分析流路图与实验方法.....	66
4.2.3 萃取和洗脱效率实验方法.....	69
4.3 结果与讨论.....	69
4.3.1 吸收光谱的绘制和波长的选择.....	69
4.3.2 PMB 在 HLB 上的萃取和洗脱效率.....	70
4.3.3 Schlieren 效应.....	72
4.3.4 实验参数的优化.....	72
4.3.5 试样中硅酸盐和砷酸盐的干扰.....	79
4.3.6 工作曲线、方法重复性与方法检测限.....	81
4.3.7 方法的验证.....	85
4.3.8 应用.....	86
4.4 本章小结.....	87
第4章参考文献.....	88
第5章 海水中超痕量活性磷的反相流动注射-长光程分光光度测定	
的研究.....	90
5.1 前言.....	90

5.2 实验部分	91
5.2.1 仪器与试剂	91
5.2.2 反相流动注射分析流路与实验方法	91
5.3 结果与讨论	92
5.3.1 显色剂浓度的影响 (MR和AA)	93
5.3.2 进样体积的影响	93
5.3.3 反应盘管长度的影响 (MC1和MC2)	94
5.3.4 样品流速的影响	96
5.3.5 盐度的影响	96
5.3.6 硅酸盐和砷酸盐的干扰	97
5.3.7 工作曲线、方法重复性与方法检测限	98
5.3.8 方法的验证	99
5.4 本章小结	101
第5章参考文献.....	101
第6章 船载式超痕量活性磷检测系统的设计	104
6.1 前言	104
6.2 系统总体设计	104
6.3 检测器硬件设计	106
6.3.1 光源	106
6.3.2 光电传感器	107
6.3.3 电源	109
6.3.4 抗干扰性设计	109
6.4 单片机电路设计	109
6.5 计算机软件设计	112
6.6 检测器性能考察	115
6.6.1 稳定性实验	115
6.6.2 自制检测器与商品化分光光度计的比较	116
6.7 仪器集成	117
6.8 本章小结	117

第6章参考文献.....	118
第7章 贡献与展望	119
附图	121
攻读博士学位期间发表的论文与申请的专利.....	122
致谢	124

厦门大学博硕士论文摘要库

Table of Contents

ABSTRACT (in Chinese)	I
ABSTRACT (in English)	IV
Abbreviation	VIII
Chapter 1 Preface	1
1.1 Brief introduction to marine phosphorus cycle	1
1.2 Research on the low-level SRP in seawater	3
1.2.1 Spatial distribution of SRP	3
1.2.2 Temporal distribution of SRP	5
1.2.3 Vertical distribution of SRP	7
1.3 Techniques and instrumentation for SRP determination	9
1.3.1 The classical method and its improvement	9
1.3.2 Precipitation/Co-precipitation	10
1.3.3 Liquid-liquid extraction	10
1.3.4 Solid phase extraction	11
1.3.5 Long path length flow cell	12
1.3.6 Chemiluminescence	13
1.3.7 High performance liquid chromatography	14
1.3.8 Comparison of various analytical techniques for determination of trace SRP in seawater	14
1.3.9 Automation for analysis	15
1.3.10 Analytical instruments for nutrient determination	16
1.4 Design concept of modern analytical instrumentation	20
1.4.1 Modularization	20
1.4.2 Miniaturization and solid state	20
1.4.3 Customization	21
1.4.4 In field and on line	21

1.5 Objectives and interests of this research	22
1.5.1 Research objective.....	22
1.5.2 Research interests and approach	22
1.5.3 Research contents and technical scheme	23
Cited references for chapter 1	24
Chapter 2 Shipboard flow injection analysis of ultra-trace SRP in seawater with C18 solid phase enrichment and colorimetric detection	36
2.1 Introduction	36
2.2 Experimentation	37
2.2.1 Instruments and reagents.....	37
2.2.2 Flow injection manifold and procedures.....	38
2.3 Results and discussion	40
2.3.1 Reagents adding mode	40
2.3.2 Minimization of Schlieren effect	41
2.3.3 Reaction time for PMB-CTAB and sample loading time	42
2.3.4 Linearity, reproducibility and method detection limit	43
2.3.5 Comparison with the MAGIC method.....	44
2.3.6 Application of shipboard FIA-C18 SPE-Vis method.....	45
2.4 Summary of chapter 2	49
Cited references for chapter 2	49
Chapter 3 Shipboard sequential injection analysis of ultra-trace SRP in seawater with C18 solid phase enrichment and colorimetric detection	51
3.1 Introduction	51
3.2 Experimentation	52
3.2.1 Instruments and reagents.....	52
3.2.2 Sequential injection manifold and procedures	52

3.3 Results and discussion	55
3.3.1 8-position valve control.....	55
3.3.2 Lab-made detector.....	56
3.3.3 Linearity, reproducibility and method detection limit.....	56
3.3.4 Application of shipboard SIA-C18 SPE-Vis method.....	58
3.4 Summary of chapter 3	63
Cited references for chapter 3	64
Chapter 4 Sequential injection analysis of ultra-trace SRP in seawater with HLB solid phase enrichment and colorimetric detection	65
4.1 Introduction	65
4.2 Experimentation	66
4.2.1 Instruments and reagents.....	66
4.2.2 Sequential injection manifold and procedures.....	66
4.2.3 Extraction and elution efficiencies experiment.....	69
4.3 Results and discussion	69
4.3.1 Absorption spectra and determination of the wavelength.....	69
4.3.2 Extraction and elution efficiencies for PMB on HLB cartridge.....	70
4.3.3 Schlieren effect.....	72
4.3.4 Parameter optimization.....	72
4.3.5 Interference of silicate and arsenate.....	79
4.3.6 Linearity, reproducibility and method detection limit.....	81
4.3.7 Validation of the method.....	85
4.3.8 Application.....	86
4.4 Summary of chapter 4	87
Cited references for chapter 4	88

Chapter 5 Reverse flow injection analysis of ultra-trace SRP in seawater with liquid waveguide capillary cell and colorimetric detection	90
5.1 Introduction	90
5.2 Experimentation	91
5.2.1 Instruments and reagents.....	91
5.2.2 Reverse flow injection manifold and procedures.....	91
5.3 Results and discussion	92
5.3.1 Effect of the reagents concentration (MR and AA).....	93
5.3.2 Effect of the sample injection volume.....	93
5.3.3 Effect of the length of the mixing coil (MC1 and MC2)	94
5.3.4 Effect of the sample flow rate	96
5.3.5 Effect of salinity	96
5.3.6 Interference of silicate and arsenate.....	97
5.3.7 Linearity, reproducibility and method detection limit.....	98
5.3.8 Validation of the method	99
5.4 Summary of chapter 5	101
Cited references for chapter 5	101
Chapter 6 Design of shipboard system for ultra-trace SRP determination	104
6.1 Introduction	104
6.2 Overall design of the system	104
6.3 Hardware design	106
6.3.1 Light source.....	106
6.3.2 Photoelectric sensor.....	107
6.3.3 Power source	109
6.3.4 Anti-interference design.....	109
6.4 Microchip circuit design	109

6.5 Software design	112
6.6 Investigation of the detector performance	115
6.6.1 Test for instrument stability.....	115
6.6.2 Comparison between the lab-made detector and the commercial spectrophotometer	116
6.7 Integration of the system	117
6.8 Summary of chapter 6	117
Cited references for chapter 6	118
Chapter 7 Contribution and perspectives	119
Attached figures	121
Published articles and applied patents	122
Acknowledgements	124

摘 要

磷是海洋浮游植物生长所必需的营养元素, 活性磷作为其主要无机形式, 在磷的海洋生物地球化学过程中扮演着重要角色。寡营养盐海域海洋表层活性磷的浓度极低, 通常在 nmol/L 水平。现有的活性磷测定方法已不能满足日益发展的海洋环境科学研究的需要, 发展灵敏可靠的分析方法, 研发相应的现场分析仪器, 已成为该领域研究的技术基础和迫切需求。本论文针对现有方法的不足, 研发灵敏度高、可靠性好、操作相对简单的超痕量活性磷分析方法和船载式仪器, 并用于现场测定。主要内容和结果如下:

(1)建立了海水中超痕量活性磷的船载式流动注射-C18 固相萃取-分光光度测定方法。前期研究发现, 作为阴离子的磷钼蓝 (Phosphomolybdenum blue, PMB) 可与阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 反应, 生成均匀分散于水相的疏水性PMB-CTAB离子对化合物, 该化合物可被Sep-Pak C18 富集柱固相萃取, 萃取后可被 0.56 mol/L硫酸乙醇溶液从柱上迅速洗脱, 洗脱液在 700 nm和 791 nm处有最大吸收。对本课题组前期已建立的流动注射-C18 固相萃取-分光光度体系进行改善, 包括试剂添加方式的优化、Schlieren效应的最小化、分析速度的提高、分析线性范围的扩大等。在优化的实验条件下, 以盐度为 35 的海水为基底, 检测限为 1.57 nmol/L, 线性范围 3.4~515 nmol/L; 对于浓度高于 20 nmol/L的样品, 分析时间为 10 min/样, 对浓度低于 20 nmol/L的样品, 分析时间为 30 min/样。将本方法应用于船上现场分析, 在长达一个月的航次中, 测定覆盖了南中国海部分海域的 32 个站位 100 m以浅的 200 多个水样, 结果令人满意。实际海水中超痕量活性磷的现场测定, 相对标准偏差 (Relative standard deviation, RSD) 为 4.45%~6.75%, 与Mg(OH)₂共沉淀 (Magnesium hydroxide-induced coprecipitation, MAGIC) 法比较, 测定结果无显著性差异。

(2) 利用八位阀和自制检测器, 建立了海水中超痕量活性磷的顺序注射-C18 固相萃取-分光光度检测方法, 方法检测限为 1.26 nmol/L, 线性范围 3.4~515 nmol/L; 对于浓度高于 10 nmol/L 的样品, 分析时间为 10 min/样, 对浓度低于 10 nmol/L

的样品，分析时间为 30 min/样。本方法自动化程度高，无样品和试剂浪费。本方法成功应用于船上现场分析，在长达一个月的航次中，测定了越南海域和南中国海北部的 100 余个面站和 2 个时间序列站的 500 多个水样，结果令人满意。对实际海水中超痕量活性磷进行现场测定，RSD 为 4.07%~4.68%。

(3) 建立了海水中超痕量活性磷的顺序注射-HLB 固相萃取-分光光度检测方法。在酸性条件下，PMB 可被 HLB (Hydrophilic-lipophilic balance) 吸附剂固相萃取；富集在 HLB 上的 PMB 被 0.15 mol/L 的 NaOH 溶液迅速洗脱，洗脱液在 700 nm~800 nm 之间有较大吸收。考察了 PMB 在 HLB 上的离线萃取和洗脱效率。采用单因素法对试剂用量、反应时间与温度、洗脱剂浓度、样品富集流速与时间，洗脱流速等实验参数进行了优化选择。考察了试样盐度的影响。在优化的实验条件下，方法的线性范围为 3.4~1134 nmol/L，检测限 1.42 nmol/L，实际海水基底加标回收率为 94.35%，分析时间为 6~10 min/样。考察了试样中硅酸盐和砷酸盐的影响，5000 倍的硅酸盐对活性磷的测定无干扰；通过添加还原剂可掩蔽 100 nmol/L 砷酸盐的干扰。以 31 nmol/L 的磷试样为考察对象，在最佳实验条件下于不同时间测定 7 次的 RSD 为 2.50%。本法对实际海水的测定结果与 MAGIC 法无显著性差异。本法成功测定了取自南海的 200 多个 100 m 以浅海水样品中的活性磷含量，结果令人满意。本法十分适合船上现场在线分析，有发展成为原位测定的前景。

(4) 建立了海水中超痕量活性磷的反相流动注射-长光程分光光度测定方法。设计反相流动注射流路，以 2 m 的液芯波导管 (Liquid waveguide capillary cell, LWCC) 作为流通池，极大地提高经典磷钼蓝方法的检测灵敏度。采用单因素法对显色剂浓度、进样体积、混合盘管长度和样品流速等实验参数进行优化。考察了试样中盐度的影响。在优化的实验条件下，方法的检测限为 0.5 nmol/L，测定下限为 2.5 nmol/L，分析时间为 4 min/样 (样品测定 2 min，更换样品与管道冲洗 2 min)，样品消耗量为 10 mL/样 (测定 3 次)，样品加标回收率在 87.8~101.8% 之间，结果令人满意。考察了试样中硅酸盐和砷酸盐的影响，240 μ mol/L 的硅酸盐和 53.3 nmol/L 的砷酸盐对空白溶液和 82.5 nmol/L 磷试样的测定无影响。以 24.7 和 82.5 nmol/L 的磷试样为考察对象，在最佳实验条件下连续测定 9 次，RSD 分别为 1.54% 和 1.86%。本法十分适合船上现场在线分析，亦有发展成为原位测

定的前景。

(5) 提出了船载式超痕量活性磷检测系统的总体设计思路, 通过光纤、流路接口螺丝与溶液管道, 将系统所用的阀、泵、光源、检测器等部件有机结合, 形成集成化的检测系统。利用 Visual Basic 6.0 编写的数据采集与记录软件的界面友好, 易于操作。自制检测器稳定性好, 120 min 内对空白样品光强的相对标准偏差为 0.026% (n=240), 最大相对偏差小于 0.06%, 测定活性磷的灵敏度与商品化分光光度计基本无差异。

关键词: 超痕量活性磷; 海水; 磷钼蓝; 十六烷基三甲基溴化铵; 固相萃取; 流动注射分析; 顺序注射分析; 液芯波导流通池; 船载式

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库