



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110793838 A

(43)申请公布日 2020.02.14

(21)申请号 201911114228.2

(22)申请日 2019.11.14

(71)申请人 中国科学院地球化学研究所
地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72)发明人 王敬富 刘勇 陈敬安 丁士明
金祖雪 王燕

(74)专利代理机构 贵阳春秋知识产权代理事务
所(普通合伙) 52109

代理人 杨云

(51)Int.Cl.
G01N 1/40(2006.01)

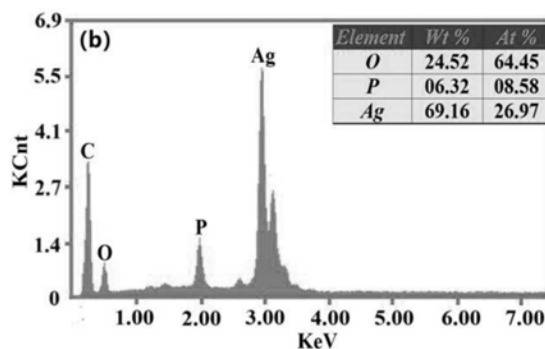
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

原位富集制备水体磷酸盐氧同位素试样的方法

(57)摘要

本发明涉及一种原位富集制备水体磷酸盐氧同位素试样的方法,属于环保监测方法。它是将Zr-Oxide凝胶膜浸入水体中,一段时间后捞出并置于氢氧化钠溶液中震荡24小时,过滤得到含磷洗脱液;调节洗脱液pH值至5.8,加入硝酸铈溶液回调pH值至5.5;向磷酸铈沉淀物中加入硝酸,待磷酸铈沉淀物溶解后再加入阳离子交换树脂震荡12h;将经阳离子交换树脂处理的溶液过滤至黑色离心管,氨水调节pH值至8.5,加入硝酸银溶液,离心得磷酸银沉淀物;纯水洗涤磷酸银沉淀物,加入双氧水反应3h以上,离心保留沉淀,纯水洗涤离心沉淀物,冷冻干燥。本发明方法可有效避免大体积采样、显著降低或简化了过滤除杂的难度或步骤,是一种制备水体磷酸盐氧同位素试样的方法。



1. 一种原位富集制备水体磷酸盐氧同位素试样的方法,其特征在于步骤如下:

1) 将Zr-Oxide凝胶膜浸入待测原位水体中进行磷酸盐富集,直至达到所需检的时间周期;

2) 将Zr-Oxide凝胶膜捞出并置于20mL 1mol/L的氢氧化钠溶液中连续震荡24小时,过0.45 μ m滤膜得到含磷洗脱液;

3) 调节上述含磷洗脱液pH值至5.8,然后加入硝酸铈溶液回调pH值至5.5,取磷酸铈沉淀物;所述硝酸铈溶液由0.5g六水硝酸铈与2mL水配制而成;

4) 向上述磷酸铈沉淀物中加入15mL 0.2mol/L的硝酸,待磷酸铈沉淀物完全溶解后再加入5mL Biorad AG 50W-X8阳离子交换树脂连续震荡12h;

5) 将经过上述树脂处理的溶液过0.45 μ m滤膜至黑色离心管,用氨水调节pH值至8.5,加入硝酸银溶液,静置、离心得磷酸银沉淀物;所述硝酸银溶液由0.5g硝酸银与2mL水配制而成;

6) 用纯水洗涤上述磷酸银沉淀物三次,用28%的氨水将5mL 15%的双氧水调节pH值至7.3,然后缓慢加入到磷酸银沉淀物中反应3h以上,离心保留沉淀,纯水洗涤离心沉淀物三次,冷冻干燥。

2. 根据权利要求1所述的原位富集制备水体磷酸盐氧同位素试样的方法,其特征在于:步骤4)中,在加入15mL 0.2mol/L的硝酸之前先用pH 值为5.6的缓冲液连续洗涤磷酸铈沉淀物三次,所述缓冲液由1L纯水与0.2mL 99.8%的冰醋酸混合后再加入1mol/L的醋酸钾配制而成。

原位富集制备水体磷酸盐氧同位素试样的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备水体磷酸盐氧同位素试样的方法,尤其涉及一种原位富集制备水体磷酸盐氧同位素试样的方法;属于环保监测方法。

背景技术

[0002] 磷酸盐(PO_4)是引起河流、湖库等水体富营养化的关键性污染物质。水体磷酸盐来源既包含外源性的工农业废水、生活污水以及大气干湿沉降等,也包含内源行的生物残体降解、沉积物磷释放等。不同磷酸盐来源种类与输入量常动态变化会产生不同的环境效应。磷酸盐氧同位素($\delta^{18}\text{O}_\text{P}$)作为一种新型有效的示踪工具已逐渐受到广泛关注,并应用到水环境磷的来源解析及其生物地球化学研究中。

[0003] 目前普遍都是先将待测水体中的磷酸盐转化成高纯度、稳定的 Ag_3PO_4 固样,然后再通过EA-IRMS高温热解法来测试 Ag_3PO_4 中 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$,存在操作繁琐、费时费力等缺陷:

[0004] 1)天然水体中 PO_4 含量较低,需要采集大量的原水才能富集达到测试所需足量的 PO_4 ,采水工作量大、成本高。

[0005] 2)需要对原水进行过滤、除杂、被动磷浓缩等繁琐的工艺操作,且容易造成磷损失。

[0006] 3)原水采集过程为瞬时采样,得到的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 组成其代表的是某一时刻的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 组成信息,具有一定随机性,因此难以准确反映原水中磷酸盐动态变化信息。

[0007] 4)原水中溶解性有机质DOM、各种阴/阳离子等杂质会严重干扰 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 纯化操作和测试分析,需对其彻底去除,否则会影响 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 测试结果准确性。总体上, $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 分离纯化操作是一系列连续且复杂的多步骤除杂和 PO_4 提取过程(例如 CePO_4 步骤洗涤 Cl^- 次数甚至高达十多次),不仅要耗费大量时间和试剂材料,而且容易造成磷回收率低下、氧同位素发生分馏,最终导致 Ag_3PO_4 样品结果误差大。

发明内容

[0008] 针对现有技术存在的上述缺陷,本发明旨在提供一种原位富集制备水体磷酸盐氧同位素试样的方法。本发明方法的技术构思是利用Zr-Oxide凝胶膜具有高度选择性吸附磷酸盐的特点,在原位水体中连续富集足量的磷酸盐,然后进行洗脱和简化磷酸盐纯化操作,最后制备成供 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 测试的 Ag_3PO_4 试样。

[0009] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案其步骤如下:

[0010] 1)将Zr-Oxide凝胶膜浸入待测原位水体中进行磷酸盐富集,直至达到所需检的时间周期;

[0011] 2)将Zr-Oxide凝胶膜捞出并置于20mL 1mol/L的氢氧化钠溶液中连续震荡24小时,过0.45 μm 滤膜得到含磷洗脱液;

[0012] 3)调节上述含磷洗脱液pH值至5.8,然后加入硝酸铈溶液回调pH值至5.5,取磷酸铈沉淀物;所述硝酸铈溶液由0.5g六水硝酸铈与2mL水配制而成;

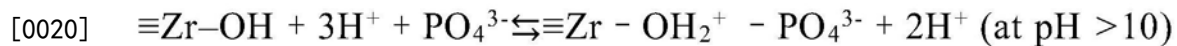
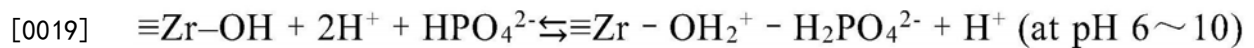
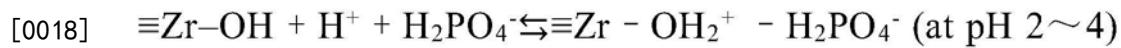
[0013] 4) 向上述磷酸铈沉淀物中加入15mL 0.2mol/L的硝酸,待磷酸铈沉淀物完全溶解后再加入5mL Biorad AG 50W-X8阳离子交换树脂连续震荡12h;

[0014] 5) 将经过上述树脂处理的溶液过0.45 μ m滤膜至黑色离心管,用氨水调节pH值至8.5,加入硝酸银溶液,静置、离心得磷酸银沉淀物;所述硝酸银溶液由0.5g硝酸银与2mL水配制而成;

[0015] 6) 用纯水洗涤上述磷酸银沉淀物三次,用28%的氨水将5mL 15%的双氧水调节pH值至7.3,然后缓慢加入到磷酸银沉淀物中反应3h以上,离心保留沉淀,纯水洗涤离心沉淀物三次,冷冻干燥。

[0016] 为了进一步去除Cl⁻,本发明还可以采用以下有限方案:步骤4)中在加入15mL 0.2mol/L的硝酸之前先用pH值为5.6的缓冲液连续洗涤磷酸铈沉淀物三次,所述缓冲液由1L纯水与0.2mL 99.8%的冰醋酸混合后再加入1mol/L的醋酸钾配制而成。

[0017] 在上述技术方案中,PO₄(PO₄³⁻、HPO₄²⁻、H₂PO₄⁻)通过共价键形式直接与吸附剂的金属离子结合,而通过强碱可容易洗脱PO₄部分,因此不会引起P-O键断裂,发生氧同位素分馏。Zr-Oxide凝胶膜的吸附原理如下:



[0021] 以下是利用Zr-Oxide凝胶膜对水中的磷进行吸附试验所得到的一组数据:

[0022] 表1:Zr-Oxide Gel对水体磷酸根的吸附效率(连续吸附15d)

[0023]	P 浓度 ($\mu\text{g/L}$)	吸附 P 总量 (μg)	每张膜 P 量 (μg)	单位面积膜 P 量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
	250	867.6 \pm 209.2	173.5 \pm 41.8	35.4 \pm 8.5
[0024]	500	1761.2 \pm 210.3	352.2 \pm 42.1	71.8 \pm 8.6
	1000	2270.0 \pm 229.7	454.0 \pm 45.9	92.5 \pm 9.4

[0025] 表2:Zr-Oxide Gel对水体主要阴离子、有机质(DOC)的去除/总量 μg (去除率%)

[0026]	名称	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	DOC
	Gel-250	14.7 \pm 11.5 (99.8)	26.8 \pm 16.6 (>99.9)	6.9 \pm 3.3 (>99.9)	8.9 \pm 2.2 (>99.9)	16.1 \pm 1.1 (>99.9)
	Gel-500	20.1 \pm 3.4 (99.8)	39.5 \pm 3.5 (>99.9)	7.9 \pm 1.4 (>99.9)	10.5 \pm 1.4 (>99.9)	15.3 \pm 0.6 (>99.9)
	Gel-1000	20.9 \pm 4.5 (99.7)	46.3 \pm 6.7 (>99.9)	8.7 \pm 2.2 (>99.9)	9.3 \pm 3.6 (>99.9)	14.7 \pm 0.5 (>99.9)
	水中总量 (μg)	7896.0	199164.0	3148530.0	64848.0	220004.4

[0027] 从表2可以看出,99.7%以上的常见阴离子和DOC被Zr-Oxide凝胶膜截留去除,可见Zr-Oxide凝胶膜可显著截留去掉水体中的阴离子和DOC杂质;常见阴离子K⁺、Na⁺、Ca²⁺未检测到。

[0028] 表3:Zr-Oxide Gel对水体主要金属及微量元素的去除情况总量 μg (去除率%)

名称	Mn	Pb	Mo	Sr	Rb
Gel-250	0.5 (97.9)	0.2 (97.8)	1.4 (97.9)	0.6 (>99.9)	3.4 (96.6)
Gel-500	0.3 (98.4)	0.6 (94.4)	1.2 (98.3)	0.5 (>99.9)	2.1 (98.0)
Gel-1000	/	/	/	/	/
水中总量 (μg)	21.1	9.9	68.8	14254.4	100.4
名称	Ba	As	Cu	Li	Ni
Gel-250	0.7 (99.9)	2.9 (92.6)	1.6 (91.1)	0.8 (99.5)	1.0 (95.2)
Gel-500	0.4 (>99.9)	1.3 (96.7)	0.9 (95.2)	0.5 (99.7)	0.7 (96.4)
Gel-1000	/	/	/	/	/
水中总量 (μg)	935.9	39.2	18.5	175.2	20.2
名称	Al	Hg	V	Sb	
Gel-250	29.6 (95.8)	0.7 (89.0)	6.0 (73.8)	1.3 (94.2)	
Gel-500	54.5 (92.3)	0.3 (95.3)	2.8 (87.8)	1.0 (95.6)	
Gel-1000	/	/	/	/	
水中总量 (μg)	708.1	6.4	22.9	22.3	

[0030] “/”代表该元素浓度低于检测限

[0031] 从表3可以看出,绝大多数微量元素可被DOC被Zr-Oxide凝胶膜截留去除,很多元素的截留去除率可达90%以上,但少量的Zr元素可能被Zr-Oxide凝胶膜本身引入。

[0032] 与现有技术比较,本发明由于采用了上述技术方案,因此不仅可有效避免大体积采样,而且还大大降低或简化了过滤除杂的难度或步骤,节约了时间及经济成本显著。具体分析如下:

[0033] 1) Zr-Oxide凝胶膜吸附水体离子的优先顺序依次为 $\text{P} \geq \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{Ca}^{2+}, \text{K}^+, \text{Na}^+$,且这种吸附选择性受水体pH值、杂质离子等因素的影响很小;因此本发明方法根据Zr-Oxide凝胶膜吸附容量大、对磷酸盐吸附具有高度选择性的特点,采用原位连续富集的方式来吸附足量的磷酸盐,因而可满足 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 测试的需要。彻底避免传统方法需大量采集原水才能富集到测试所需足量 PO_4 的缺陷,大幅度降低了采水工作量。

[0034] 2) 由于采用了原位连续富集磷酸盐的方式,因此获得的水体 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 组成其反映的是一个时间周期内水体 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 组成的平均信息;可以获得日、周、旬、月等不同时间尺度的水体 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 组成,进而可研究不同时间尺度下湖泊、水库、海洋、典型磷污染区等天然水体的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 组成的动态变化。

[0035] 3) 由于Zr-Oxide凝胶膜对磷酸盐吸附具有高度选择性,因此在富集过程中Zr-Oxide凝胶膜即可有效去除水体中的绝大部分杂质,从而大大降低了后续纯化处理的难度、简化纯化步骤。整个流程操作简便,无需复杂的设备和试剂材料,成本较为低廉。

[0036] 4) 由于Zr-Oxide凝胶膜具有高度的选择性(对 Cl^- 的吸附性很小),因此可克服传统方法Magic步骤中 $(\text{Mg}(\text{OH})_2-\text{PO}_4)$ 共沉淀容易引入氯化镁/硝酸镁、氢氧化钠等化学试剂而造成污染的缺陷,从而可显著减少传统方法需对 CePO_4 反复洗涤 Cl^- 的步骤,既简化了工艺、又避免了造成磷的损失。

附图说明

[0037] 图1是本发明方法制备的 Ag_3PO_4 样品SEM谱图;

[0038] 图2是本发明方法制备的 Ag_3PO_4 样品XRD谱图；

[0039] 图3是在模拟不同磷浓度条件下利用本发明方法制备 Ag_3PO_4 样品的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 组成分布图。

具体实施方式

[0040] 下面结合具体的实施例和附图对本发明作进一步说明。

[0041] 实施例1

[0042] 1) 将直径为10cm的Zr-Oxide凝胶膜用尼龙筛网包覆,浸入待测原位水体中进行磷酸盐富集,直至达到所需检的时间周期；

[0043] 2) 将Zr-Oxide凝胶膜捞出并置于20mL 1mol/L的氢氧化钠溶液中连续震荡24小时,过0.45 μm 滤膜得到含磷洗脱液；

[0044] 3) 调节上述含磷洗脱液pH值至5.8,然后加入硝酸铈溶液回调pH值至5.5,取磷酸铈沉淀物;所述硝酸铈溶液由0.5g六水硝酸铈与2mL水配制而成；

[0045] 4) 向上述磷酸铈沉淀物中加入15mL 0.2mol/L的硝酸,待磷酸铈沉淀物完全溶解后再加入5mL Biorad AG 50W-X8阳离子交换树脂连续震荡12h,以去除 Ce^{3+} 、 Zr^{2+} ；

[0046] 5) 将经过上述树脂处理的溶液过0.45 μm 滤膜至黑色离心管,用氨水调节pH值至8.5,加入硝酸银溶液,静置、离心得磷酸银沉淀物;所述硝酸银溶液由0.5g硝酸银与2mL水配制而成；

[0047] 6) 用纯水洗涤上述磷酸银沉淀物三次,用28%的氨水将5mL 15%的双氧水调节pH值至7.3,然后缓慢加入到磷酸银沉淀物中反应3h以上,离心保留沉淀,纯水洗涤离心沉淀物三次,冷冻干燥。

[0048] 实施例2

[0049] 为了更加进一步消除 Cl^- 含量,在实施例1的基础上,还可以在步骤4)中,在加入15mL 0.2mol/L的硝酸之前先用pH值为5.6的缓冲液连续洗涤磷酸铈沉淀物三次,所述缓冲液由1L纯水与0.2mL 99.8%的冰醋酸混合后再加入1mol/L的醋酸钾配制而成。

[0050] 从图1~3中可以看出,利用本发明方法制备的 Ag_3PO_4 样品纯度好,仅含极少量的Ag((这是因为 Ag_3PO_4 具有见光易分解出少量纳米银的特点,但不影响 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 组成测试结果)。三种磷浓度水平水体 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 组成信息较为接近,与它们均添加自同一磷源(KH_2PO_4)较为吻合,也表明了制备样品过程中不造成氧同位素分馏,佐证了制样方法的可靠性。

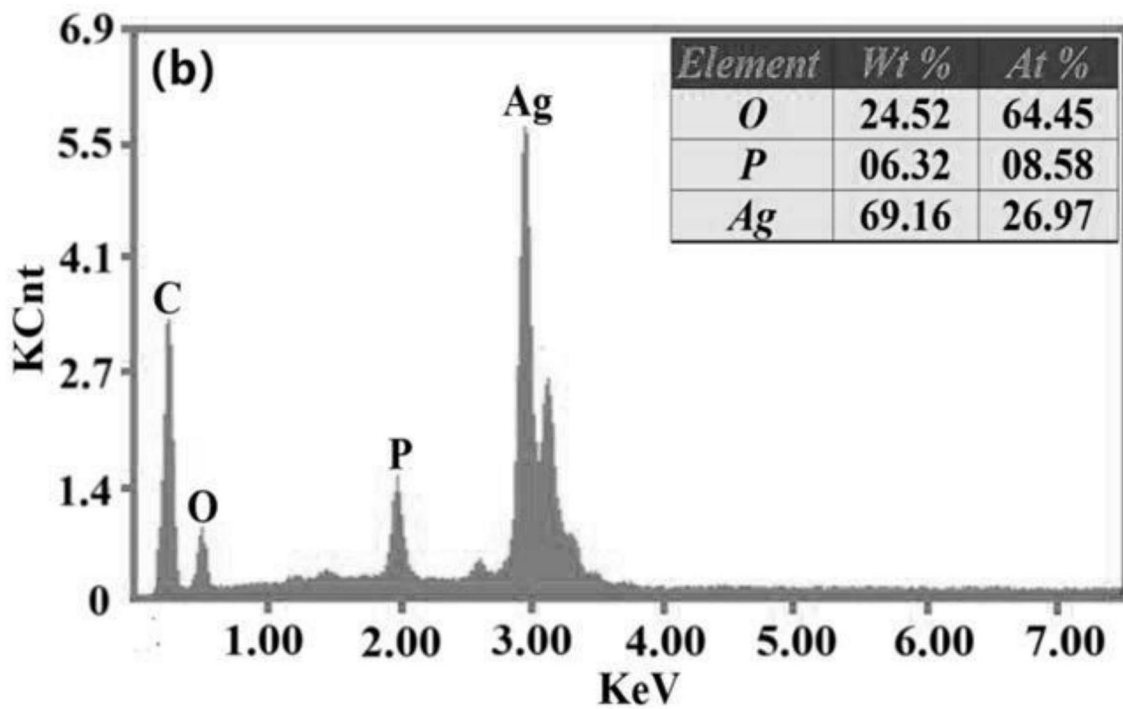


图1

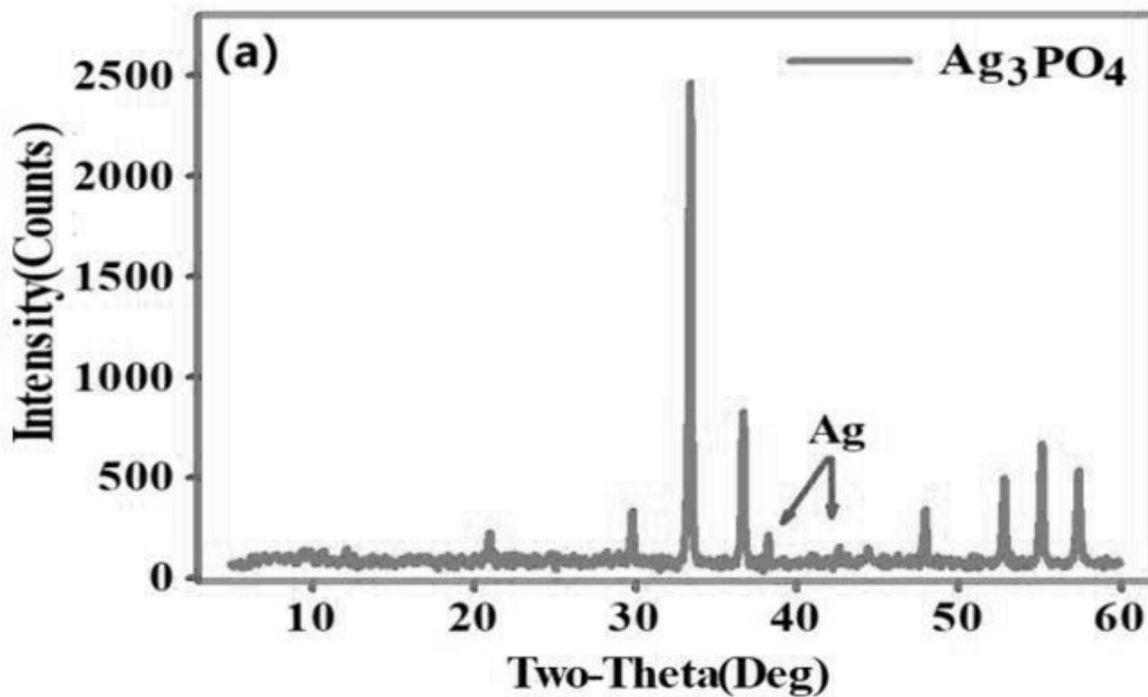


图2

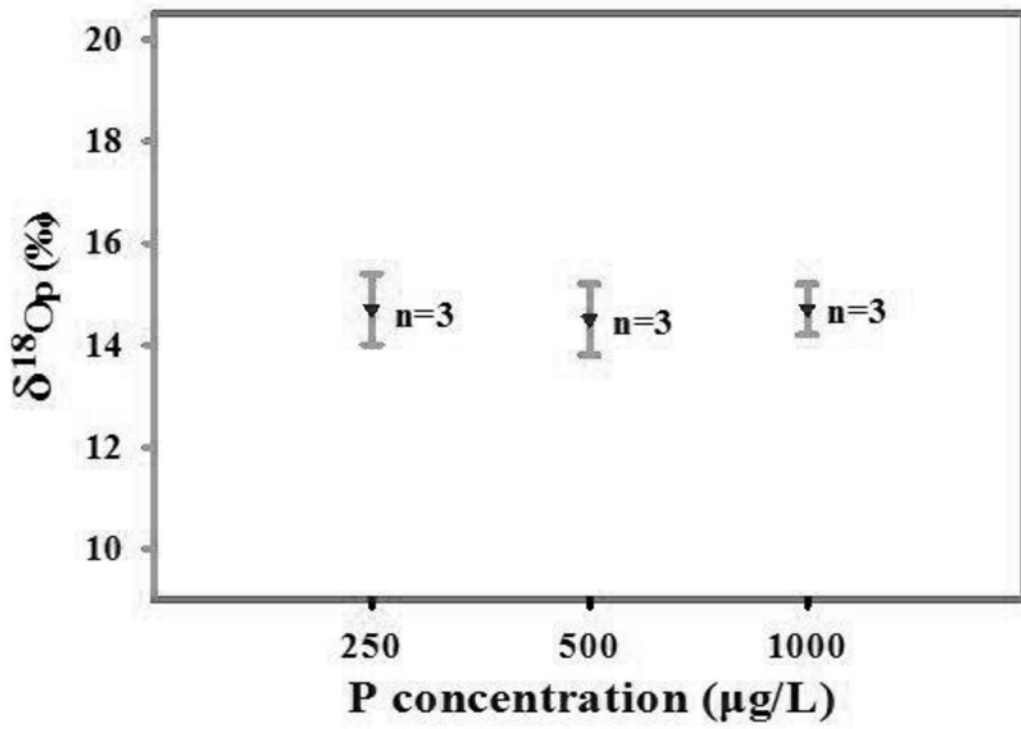


图3