



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111678764 A

(43)申请公布日 2020.09.18

(21)申请号 202010554378.1

G01N 23/2251(2018.01)

(22)申请日 2020.06.17

(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 张润宇 薛珂 王立英

(74)专利代理机构 贵阳中新专利商标事务所
52100

代理人 张行超

(51) Int. Cl.

G01N 1/40(2006.01)

G01N 1/28(2006.01)

G01N 23/2005(2018.01)

G01N 23/2055(2018.01)

G01N 23/2202(2018.01)

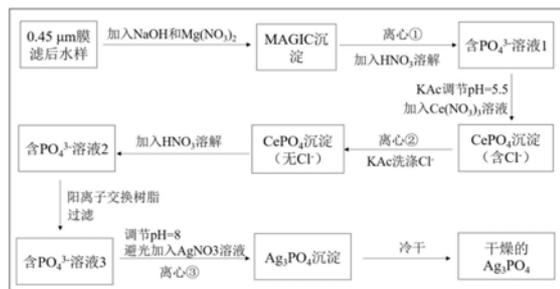
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种淡水样品磷酸盐氧同位素前处理制样方法

(57)摘要

本发明公开了一种淡水样品磷酸盐氧同位素前处理制样方法,包括以下步骤:1)在淡水样品中加入NaOH和Mg(NO₃)₂,通过MAGIC共沉淀法富集淡水样品中的可溶性磷酸盐;2)加入HNO₃将MAGIC共沉淀完全溶解为含PO₄³⁻溶液;3)在含PO₄³⁻溶液中加入Ce(NO₃)₃生成CePO₄沉淀;4)再次加入HNO₃将CePO₄沉淀溶解为含PO₄³⁻溶液,并通过阳离子交换树脂过滤除去Ce³⁺;加入AgNO₃生成Ag₃PO₄沉淀,干燥即为待测样品。本发明针对目前淡水样品δ¹⁸O_P前处理方法存在的测定结果不准确的问题,采用Mg(NO₃)₂代替MgCl₂进行MAGIC沉淀,简化了Cl⁻杂质的去除步骤,有效降低了AgCl和Ag单质等干扰物质的生成,提高了Ag₃PO₄的纯度,保证了δ¹⁸O_P的测定可靠性。



1. 一种淡水样品磷酸盐氧同位素前处理制样方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 在淡水样品中加入NaOH和 $Mg(NO_3)_2$,通过MAGIC共沉淀法富集水样中的可溶性磷酸盐;

2) 加入 HNO_3 将MAGIC共沉淀完全溶解为含 PO_4^{3-} 溶液;

3) 在含 PO_4^{3-} 溶液中加入 $Ce(NO_3)_3$ 溶液生成 $CePO_4$ 沉淀;

4) 再次加入 HNO_3 将 $CePO_4$ 沉淀溶解为含 PO_4^{3-} 溶液,并通过阳离子交换树脂过滤除去 Ce^{3+} ;

5) 加入 $AgNO_3$ 溶液生成 Ag_3PO_4 沉淀,干燥即为待测样品。

2. 根据权利要求1所述的淡水样品磷酸盐氧同位素前处理制样方法,其特征在于,步骤5)中加入 $AgNO_3$ 溶液前,先调节含 PO_4^{3-} 溶液 $pH=8.0$ 。

3. 根据权利要求1所述的淡水样品磷酸盐氧同位素前处理制样方法,其特征在于,步骤5)中反应在避光条件下进行。

4. 根据权利要求1所述的淡水样品磷酸盐氧同位素前处理制样方法,其特征在于,步骤5)中生成 Ag_3PO_4 沉淀后,将其转移至黑色不透光离心管中,并用 H_2O_2 去除有机质的干扰。

5. 根据权利要求1所述的淡水样品磷酸盐氧同位素前处理制样方法,其特征在于,步骤3)中,对于生成的 $CePO_4$ 沉淀用KAc洗涤除去淡水样品中微量的 Cl^- ,得到无 Cl^- 的 $CePO_4$ 沉淀。

一种淡水样品磷酸盐氧同位素前处理制样方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种淡水样品磷酸盐氧同位素的预富集及纯化制备方法,属于环保监测方法领域。

背景技术

[0002] 随着社会经济的快速发展与城镇化进程的日益加快,大量含氮磷等营养物质的工、农业废水与生活污水排入地表水体,造成淡水富营养化,已成为全球性的重大环境问题之一。磷是水环境中重要的营养元素,其循环转化直接影响着淡水水质、水生态系统功能和人体健康。在地表环境中,磷仅有一个稳定同位素(^{31}P),无法用以示踪其物质来源与循环过程。所幸的是,自然界磷主要以磷酸盐的形式存在,磷氧四面体紧密结合(P-O键能达 359.8kJ/mol),在通常温度和pH条件下几乎不会水解,由此可以借助磷酸盐氧同位素($\delta^{18}\text{O}_\text{P}$)组成进行磷的溯源研究。此外,在特定的(微)生物或酶作用下,磷酸盐能与环境介质中的水分子发生氧原子交换,使 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 趋于同位素平衡分馏值,进而推断磷的生物周转利用程度。

[0003] 近二十年来,随着同位素比值质谱仪(IRMS)的飞速发展, $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 技术已逐渐应用于海洋、河流、湖泊、湿地等不同地表水环境中磷的迁移转化研究。尽管如此,目前对淡水样品中 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 分析的前处理方法仍然相对滞后,主要沿用针对海水体系的富集、纯化步骤,大体包括两种前处理方法:一种为先用氢氧化钠(NaOH)和氯化镁(MgCl_2)反应生成絮状氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)沉淀,即通过MAGIC共沉淀法预富集水中可溶性磷酸盐(SRP),再用硝酸(HNO_3)溶解沉淀后加入铈盐生成磷酸铈(CePO_4)沉淀进一步纯化,接着经过阳离子交换树脂去除 Ce^{3+} ;另一种通过多次磷钼酸铵和磷酸铵镁沉淀纯化 PO_4^{3-} ,再用阴、阳离子交换树脂去除金属离子和有机质。二者最后均通过加入硝酸银(AgNO_3),使纯化后的 PO_4^{3-} 转化成磷酸银(Ag_3PO_4),最终上机IRMS进行 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 的测定。

[0004] 总体来看,现有淡水样品中SRP的富集与纯化方法操作过程十分繁琐,耗时较长,动辄几天。特别是,经典的MAGIC方法最早适用于海水样品低浓度SRP的测定方法,由于海水样品通常富含 Mg^{2+} ,通过直接添加NaOH即可形成($\text{Mg}(\text{OH})_2$)共沉淀,从而达到富集浓缩海水中SRP的目的。然而,对于淡水样品, Mg^{2+} 浓度相对较低,一般需要先加入过量的 MgCl_2 ,然后投加NaOH形成MAGIC共沉淀来预富集水样中SRP。前人研究报道,对于低浓度SRP的测定而言,MAGIC共沉淀方法中采用 MgCl_2 的试剂空白相比其他镁盐(如硫酸镁)较低。但是,经申请人大量试验,发现现有 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理方法对淡水样品进行处理以生成 Ag_3PO_4 并进行 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 测定,结果常不准确,偏差高达 0.8% ,这对采用 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 技术通过同位素平衡分馏经验方程式(1)进行水体磷的来源解析与转化研究造成巨大的误差,甚至是错误的结果。

$$[0005] \quad T(^{\circ}\text{C}) = 111.4 - 4.3 \times (\delta^{18}\text{O}_\text{P} - ^{18}\text{O}_\text{W}) \quad (1)$$

[0006] 式中,T为水温($^{\circ}\text{C}$), $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 、 $\delta^{18}\text{O}_\text{W}$ 分别为平衡时水体 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 和水分子氧同位素组成。

[0007] 基于以上背景,开发一种高效快捷的淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 分析的前处理制样方法,既能简化磷酸盐的富集、纯化步骤,大大缩短前处理时间,又可保证样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 分析结果的准确

性,从而解决目前制约淡水样品中 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 测试的前处理瓶颈,将有助于促进该技术在淡水环境中磷的生物循环与环境效应中的广泛应用。

发明内容

[0008] 基于上述需求,本发明提供一种淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理制样方法,以解决目前淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理方法导致 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 测定结果不准确的问题。

[0009] 本发明的技术方案是:一种淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理制样方法,包括以下步骤:

[0010] 1) 在淡水样品中加入NaOH和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,通过MAGIC共沉淀法富集水样中的SRP;

[0011] 2) 加入 HNO_3 将MAGIC共沉淀完全溶解为含 PO_4^{3-} 溶液;

[0012] 3) 在含 PO_4^{3-} 溶液中加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液生成 CePO_4 沉淀;

[0013] 4) 再次加入 HNO_3 将 CePO_4 沉淀溶解为含 PO_4^{3-} 溶液,并通过阳离子交换树脂过滤除去 Ce^{3+} ;

[0014] 5) 加入 AgNO_3 溶液生成 Ag_3PO_4 沉淀,干燥即为待测样品。

[0015] 在其中一个例子中,步骤5)中加入 AgNO_3 溶液前,先调节含 PO_4^{3-} 溶液 $\text{pH}=8.0$ 。

[0016] 在其中一个例子中,步骤5)中反应在避光条件下进行。

[0017] 在其中一个例子中,步骤5)中生成 Ag_3PO_4 沉淀后,将其转移至黑色不透光离心管中,并用 H_2O_2 去除有机质的干扰。

[0018] 在其中一个例子中,步骤3)中,对于生成的 CePO_4 沉淀用KAc洗涤除去淡水样品中微量的 Cl^- ,得到无 Cl^- 的 CePO_4 沉淀。

[0019] 本发明的有益效果是:本发明针对目前淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理方法存在的测定结果不准确的问题,采用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 代替 MgCl_2 进行MAGIC沉淀,有效降低 AgCl 干扰物质的生成,提高了 Ag_3PO_4 的纯度,保证了 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 的测定可靠性,结果偏差在 0.26% ,远低于现有方法的 0.8% 。经试验分析,本发明方法获得的 Ag_3PO_4 纯度达99%以上,不含任何 AgCl 和 Ag 单质等杂质。

[0020] 此外,本发明严格的避光操作可避免 Ag_3PO_4 光解生成单质 Ag ,提高样品的纯度。同时还确定了 Ag_3PO_4 生成的最佳溶液 pH 值为 8.0 ,使 Ag_3PO_4 沉淀过程快速完全进行,保证了样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 分析结果的准确性。为今后广泛利用 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 技术开展淡水环境中磷的相关研究提供了方法参考。

附图说明

[0021] 图1为本发明淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理方法流程示意图,其中,在①②③处测定磷的回收率;

[0022] 图2不同含磷浓度模拟溶液分别使用 MgCl_2 和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 进行MAGIC沉淀后的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 分析对比。其中,A1、B1、C1与A2、B2、C2样品所示同上,黑色虚线表示用 KH_2PO_4 与 AgNO_3 直接合成 Ag_3PO_4 的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值;

[0023] 图3已有前处理方法与本发明方法生成的 Ag_3PO_4 样品XRD图谱。其中,a.使用 MgCl_2 进行MAGIC共沉淀且未完全去除 Cl^- ;b.使用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 进行MAGIC沉淀,但未完全避光;c.使用 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 进行MAGIC沉淀且避光处理;d.用 KH_2PO_4 与 AgNO_3 直接合成 Ag_3PO_4 ;

[0024] 图4为采用本发明前处理方法生成的 Ag_3PO_4 样品的显微镜(a)与扫描电镜背反射图

谱 (b) ;

[0025] 图5溶液pH=7.0和8.0时不同污水样品生成 Ag_3PO_4 的 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值;

具体实施方式

[0026] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似改进,因此本发明不受下面公开的具体实施的限制。

[0027] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“及/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0028] 请参阅图1,本发明一种淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理制样方法,包括以下步骤:

[0029] 1) 在淡水样品中加入体积比为1~3%的1mol/L NaOH,以及0.01mol/L $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$,通过MAGIC共沉淀法富集水样中的SRP。对于淡水样品,可在取样后立即将其经0.45 μm 膜过滤,以去除杂质对试验的影响。

[0030] 2) 加入5mol/L HNO_3 将MAGIC共沉淀完全溶解为含 PO_4^{3-} 溶液,加入 HNO_3 溶液体积需根据氢氧化镁沉淀量而定。

[0031] 3) 在含 PO_4^{3-} 溶液中加入 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液生成 CePO_4 沉淀。可选的,对于生成的 CePO_4 沉淀用1mol/L KAc洗涤除去淡水样品中的微量 Cl^- ,得到无 Cl^- 的 CePO_4 沉淀,以避免 Cl^- 的干扰。

[0032] 4) 再次加入1mol/L HNO_3 将 CePO_4 沉淀完全溶解为含 PO_4^{3-} 溶液(加入 HNO_3 溶液体积需根据 CePO_4 沉淀量而定),并通过阳离子交换树脂过滤除去 Ce^{3+} 。可选的,可通过Biorad AG 50W-X8树脂除去溶液中的 Ce^{3+} 。

[0033] 5) 加入适量的 AgNO_3 溶液生成 Ag_3PO_4 沉淀,干燥即为待测样品。可选的,在加入 AgNO_3 溶液前,先调节含 PO_4^{3-} 溶液pH=8.0,使 Ag_3PO_4 沉淀过程快速完全进行。可选的,该反应在避光条件下进行,例如采用室内暗光试验,并使用黑色不透光离心管,降低加入的 AgNO_3 及生成的 Ag_3PO_4 可能的遇光分解效应,提高样品的纯度,确保 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 测试的准确性。可选的,在干燥前可用5~30% H_2O_2 去除有机质的干扰。可选的,为降低干燥过程对 Ag_3PO_4 可能的遇光分解效应,采用锡箔纸包裹低温烘干($<50^\circ\text{C}$)或冷冻干燥为宜。

[0034] 实施例1:本发明方法对模拟含磷淡水溶液 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 的分析

[0035] 根据我国地表水湖库II类、V类以及污水一级A标准的总磷浓度阈值,设置三种梯度系列含磷溶液,分别为0.02mg/L、0.2mg/L和0.5mg/L,使用 KH_2PO_4 和超纯水进行配制。其中,浓度为0.02mg/L的样品配制50L,浓度为0.2mg/L和0.5mg/L的溶液各配制20L,按照本发明方法和现有方法进行后续 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理实验。

[0036] 1) 磷的回收率

[0037] 通过对比不同前处理方法对系列模拟含磷淡水溶液中各步骤磷回收率的差异(表1),可以发现,在MAGIC和 CePO_4 两个步骤中磷的回收率均较高,而离子交换树脂步骤相对较低,导致最终生成 Ag_3PO_4 的表观磷回收率为57.0~86.4%,这是因为在树脂分离过程中一部

分磷滞留在洗脱柱上所致。随着含磷模拟溶液磷浓度的升高,磷的回收率显著增大。对于高磷浓度的样品,丢失的部分占比较小,对整体回收率的影响不大;但对低浓度的样品,丢失部分占比较大,对整体回收率的影响也较大。因此,对于低浓度磷酸盐的淡水样品,有必要采集大体积的样品进行多次MAGIC预富集,并重复进行Biorad AG 50W-X8树脂柱洗脱处理,以确保磷的回收率。值得注意的是,使用 $Mg(NO_3)_2$ 与原先的 $MgCl_2$ 进行MAGIC沉淀对水样磷的回收率总体影响不大(表1)。

[0038] 表1淡水样品 $\delta^{18}O_P$ 前处理各步骤中磷的回收率

名称	磷酸盐初始浓度 (mg/L)	MAGIC步骤所用试剂	MAGIC步骤回收率 (%)	$CePO_4$ 步骤回收率 (%)	离子交换树脂回收率 (%)	Ag_3PO_4 表观回收率 (%)
A1	0.02	$MgCl_2$	99.3	94.1	61.7	57.7
[0039] A2	0.02	$Mg(NO_3)_2$	99.5	93.3	61.4	57.0
B1	0.2	$MgCl_2$	98.8	94.7	73.2	68.5
B2	0.2	$Mg(NO_3)_2$	97.3	97.0	68.4	64.6
C1	0.5	$MgCl_2$	99.2	98.8	72.8	71.4
C2	0.5	$Mg(NO_3)_2$	99.8	97.3	78.3	76.0

[0040] 称取0.45~0.50mg的 Ag_3PO_4 样品包入银舟,高温裂解后,在氦气载气下, Ag_3PO_4 裂解释放的 O_2 与石墨发生反应生成 CO , CO 通过连续流系统载入IRMS测量 $\delta^{18}O_P$ 值, $\delta^{18}O_P$ 值均是相对于VSMOW。由图2可见,采用 $MgCl_2$ 进行MAGIC沉淀的3个不同浓度系列的磷溶液最后生成的 Ag_3PO_4 样品 $\delta^{18}O_P$ 值比较接近, $\delta^{18}O_P$ 值为 $12.32 \pm 0.16\%$,明显偏离通过 KH_2PO_4 和 $AgNO_3$ 溶液直接合成的 Ag_3PO_4 的 $\delta^{18}O_P$ 值(13.1%),偏差高达0.8%。

[0041] 下面对现有方法(添加 $MgCl_2$ 进行MAGIC共沉淀处理)偏差大的原因进行探究:

[0042] 由于原来的MAGIC共沉淀方法中加入了过量的 $MgCl_2$,其大量的 Cl^- 遇到 $AgNO_3$ 后导致 $AgCl$ 沉淀的生成,降低了 Ag_3PO_4 的纯度,影响了 $\delta^{18}O_P$ 测定结果的可靠性。目前去除 Cl^- 的惯用方法为使用缓冲溶液(用 KAc 和 HAc 将pH调解为5.6的超纯水)洗涤 $CePO_4$ 至少三遍,甚至多达十次,离心后用 $AgNO_3$ 溶液简便鉴定是否仍有 Cl^- 残留,但在实际操作过程中难以彻底去除 Cl^- 。而在本发明方法中,采用 $Mg(NO_3)_2$ 替代后, Ag_3PO_4 样品 $\delta^{18}O_P$ 值为 $13.12 \pm 0.4\%$,其多次平行试验偏差在IRMS分析方法可接受的范围之内($<0.5\%$),更接近于用 KH_2PO_4 和 $AgNO_3$ 溶液直接合成的 Ag_3PO_4 的 $\delta^{18}O_P$ 值。结果充分证明,使用 $Mg(NO_3)_2$ 替代 $MgCl_2$ 进行MAGIC沉淀后,有效避免了过量 Cl^- 的干扰,提高了 Ag_3PO_4 纯度,使 $\delta^{18}O_P$ 测定结果更加准确。

[0043] 进一步采用XRD分析验证了生成的 Ag_3PO_4 样品的纯度(图3)。为验证 Ag_3PO_4 样品的纯度,使用X射线衍射技术(XRD,Empyrean,荷兰),干燥固体样品质量不少于200mg,测试前使用玛瑙研钵磨细过325目筛,制成长和宽在 $3cm \times 3cm$ 以内,上下表面至少一面平整,厚度不超过3mm的薄片,上机对生成的 Ag_3PO_4 样品进行图谱分析比较,以获得其成分、结构、形态等信息。由图3可见,传统方法使用 $MgCl_2$ 进行MAGIC沉淀,由于 Cl^- 的不完全去除,的确最后生成了 $AgCl$ 杂质。也就是说,现有方法中因 Cl^- 未能彻底去除,最后生成的 Ag_3PO_4 含有 $AgCl$,进而导致 $\delta^{18}O_P$ 数据测量的偏差。

[0044] 此外,如果实验过程中没有进行严格的避光操作,AgNO₃和Ag₃PO₄光解也会产生Ag单质,同样也会影响最终Ag₃PO₄样品的纯度及 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值。申请人对Mg(NO₃)₂替代实验后Ag₃PO₄的生成实验分为室内正常光照和地下室暗光及使用黑色不透光离心管盛放Ag₃PO₄加以比较研究,并对改进前后的Ag₃PO₄样品进行XRD检验,判断是否产生上述Ag₃PO₄的光解现象。结果发现,在Mg(NO₃)₂实验组未避光样品中确实检测到Ag单质的存在,而严格避光处理后样品较为纯净,没有发现Ag单质。造成Ag单质的生成主要有两点原因:一是Ag₃PO₄本身在有水和光照条件下一定程度上分解产生灰黑色的Ag单质;二是加入的过量AgNO₃溶液生成Ag₃PO₄沉淀后,残留的少部分AgNO₃附着在Ag₃PO₄表面,在NH₃·H₂O还原作用下很容易转变为Ag单质。Ag单质的存在会导致上机时氧元素信号偏低,增大测试的数据误差。因此,本发明方法采用暗光实验及结合使用黑色不透光离心管盛放Ag₃PO₄处理,有效地避免了Ag单质的生成,确保了Ag₃PO₄的纯度及 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 结果的准确性。前人研究发现,为了防止AgNO₃与Ag₃PO₄的光解,应尽量控制AgNO₃的投加量,不要太过量,混合溶液中Ag:P浓度比例不宜超过13。

[0045] 此外,为探究本发明的淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理方法得到的Ag₃PO₄样品的微观形貌特征,采用了光学显微镜与扫描电镜进行表征(图4)。光学显微镜结果显示,生成的Ag₃PO₄整体为亮黄色的小颗粒晶体结构,直径约为10 μm 左右,分散性好。扫描电镜背反射图像进一步表明Ag₃PO₄样品物相组成单一,纯度很高,达99%以上,以规则的立方体结构为主,颗粒尺寸约为几十微米大小。这也证实了本发明的淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理方法切实可行,保证了生成的Ag₃PO₄样品纯净度,不含任何AgCl和Ag单质等杂质。

[0046] 实施例2:淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理方法对污水样品的分析

[0047] 采自某污水处理厂两份平行样品,标记为1[#]-1和1[#]-2。经分析,水样总磷(TP)浓度为1.3mg/L,SRP浓度为0.8mg/L。取样后,立即用0.45 μm 醋酸纤维滤膜过滤去除颗粒物后,按本发明方法进行 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 分析前处理实验。

[0048] 表2淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理各步骤中磷的回收率

名称	磷酸盐初始浓度 (mg/L)	MAGIC步骤所用试剂	MAGIC步骤回收率 (%)	CePO ₄ 步骤回收率 (%)	离子交换树脂回收率 (%)	Ag ₃ PO ₄ 表观回收率 (%)
1 [#] -1	0.8	Mg(NO ₃) ₂	98.7	99.9	87.6	86.4
1 [#] -2	0.8	Mg(NO ₃) ₂	99.1	99.7	87.4	86.4

[0050] 从表2可见,本发明的淡水样品 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 前处理方法对高磷含量的污水样品各步骤磷的回收率良好,最终生成Ag₃PO₄的表观磷回收率达86.4%。

[0051] 此外,pH值条件对于Ag₃PO₄生成至关重要,已有的前处理方法中对于Ag₃PO₄生成的pH范围较宽,一般为7.0-10.0。最新研究表明,当pH值大于9.0时,可能生成AgOH沉淀,最后转化为Ag₂O,进而影响 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 分析的准确性。但是,究竟Ag₃PO₄生成的最佳pH值条件是多少目前尚不清楚。因此,申请人采用污水样品,设置了三组pH值,分别为pH=7.0、pH=8.0、pH=9.0,对比不同pH条件下生成Ag₃PO₄情况。结果发现,pH=9.0时几乎没有生成Ag₃PO₄沉淀,pH值为7.0和8.0时均可快速生成Ag₃PO₄沉淀,但pH=8.0时Ag₃PO₄生成量为pH=7.0时的1.5~3倍。同时,从 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 结果来看(图5),样品1[#]-1pH=7.0和8.0时, $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值分别为15.9‰和15.7‰,而样品1[#]-2对应为15.2‰和15.6‰,所有数据最大标准偏差为0.44‰,均在IRMS仪

器分析的允许范围之内 ($<0.5\%$)。可见,这两个pH值条件下对 $\delta^{18}\text{O}_\text{P}$ 值的差别影响不大。为此,本发明确定了 $\text{pH}=8.0$ 为 Ag_3PO_4 生成的最佳条件。

[0052] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

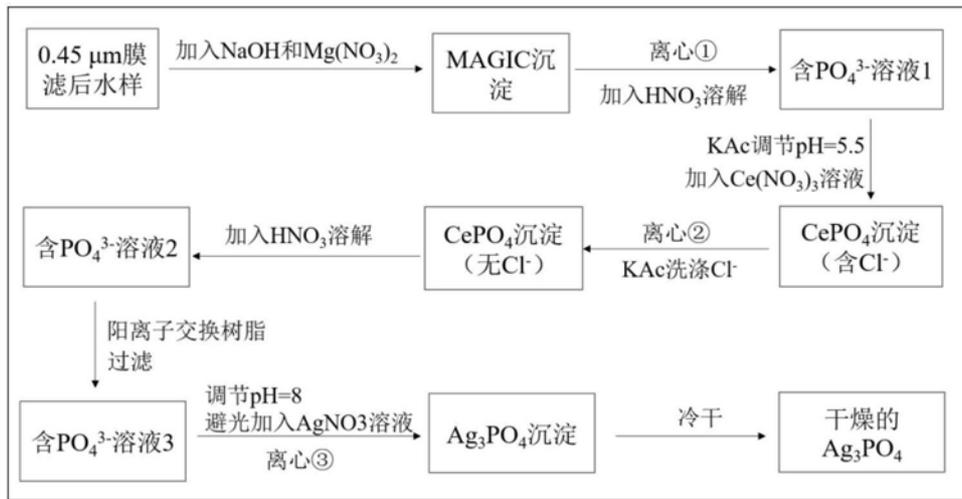


图1

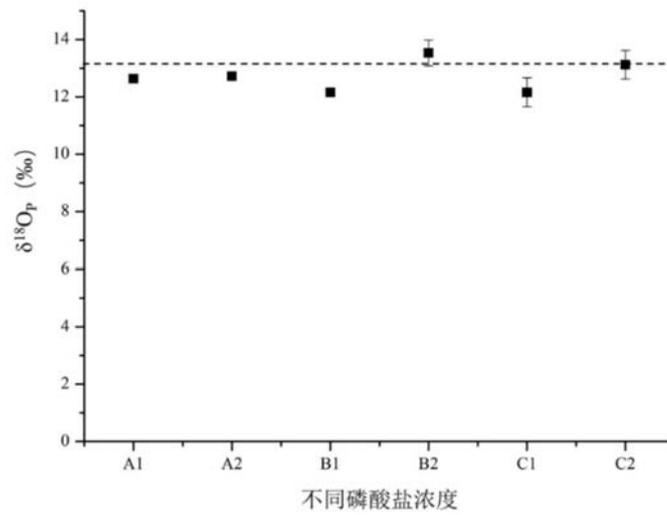


图2

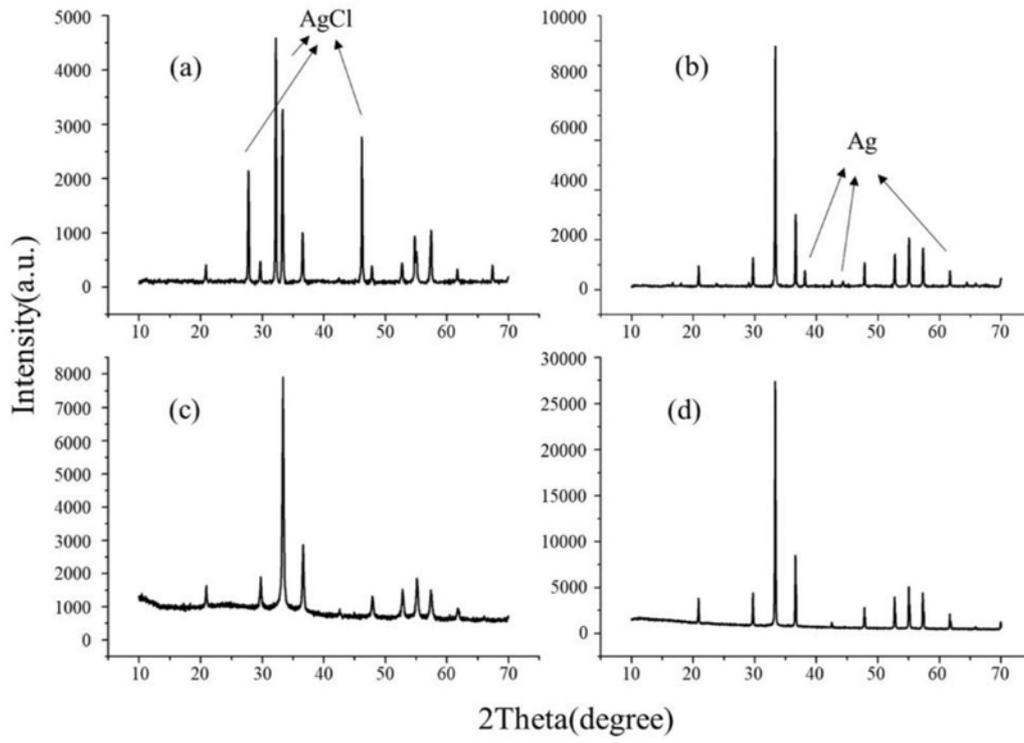


图3

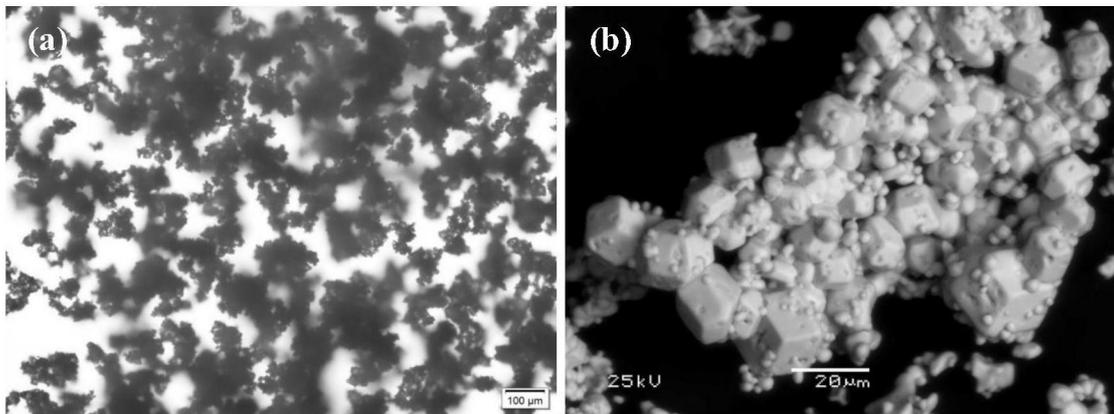


图4

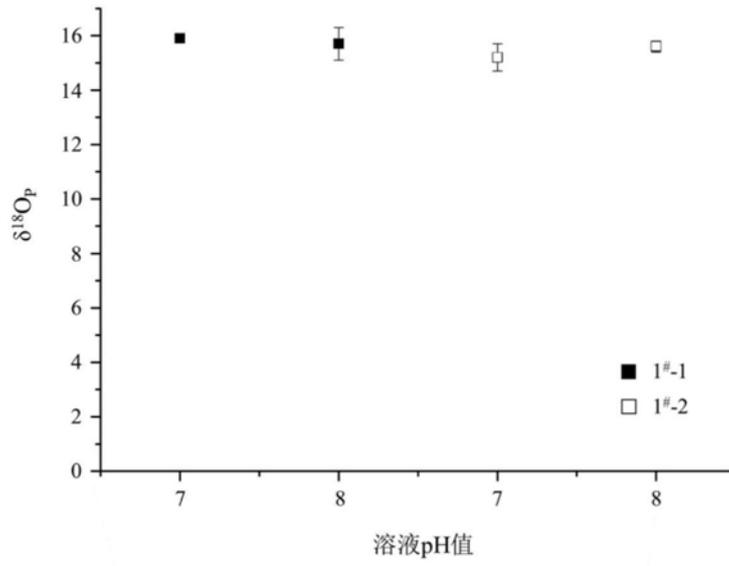


图5