

吴世杰, 张海云, 逯文晶, 等. 基于钴的磷酸盐离子选择性电极研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(6I): 234-238. Wu Shi-jie, Zhang Hai-yun, Lu Wen-jing, et al. A new phosphate ion sensitive electrode based on cobalt[J]. Environmental Science & Technology, 2012, 35(6I): 234-238.

# 基于钴的磷酸盐离子选择性电极研究

吴世杰<sup>1</sup>, 张海云<sup>2</sup>, 逯文晶<sup>2</sup>, 闫李霞<sup>1</sup>, 康琪<sup>1\*</sup>, 潘大为<sup>2\*</sup>

(1. 山东师范大学化学化工与材料科学学院, 山东 济南 250014;

2. 中国科学院烟台海岸带研究所中国科学院山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台 264003)

**摘要**: 文章以金属钴为基体, 在其表面形成对磷酸二氢盐有良好电化学响应的氧化钴敏感膜, 成功的制备了磷酸盐离子选择性电极。详细讨论了不同活化时间和不同活化溶液对磷酸盐检测的线性响应范围、响应斜率及检测限的影响。实验结果表明, 该基于钴的磷酸盐离子选择性电极在 0.025 mol/L 邻苯二甲酸氢钾的底液中, 对磷酸二氢盐在  $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$  mol/L 浓度范围内呈线性响应, 其响应斜率为 -48.27 mV/dec, 检测限为  $2.27 \times 10^{-5}$  mol/L, 相关系数  $R^2$  为 0.99。该电极具有良好的稳定性和重现性。已成功用于实际自来水样中磷酸二氢盐的检测, 结果满意。

**关键词**: 钴; 离子选择性电极; 磷酸二氢根

中图分类号: X830.2 文献标志码: A doi: 10.3969/j.issn.1003-6504.2012.06I.052 文章编号: 1003-6504(2012)06I-0234-05

## A New Phosphate Ion Sensitive Electrode Based on Cobalt

WU Shi-jie<sup>1</sup>, ZHANG Hai-yun<sup>2</sup>, LU Wen-jing<sup>2</sup>, YAN Li-xia<sup>1</sup>, KANG Qi<sup>1\*</sup>, PAN Da-wei<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Shandong Normal University, Jinan 250014, China;

2. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, CAS; Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Science, Yantai 264003, China)

**Abstract**: In this paper, a new phosphate ion-sensitive electrode based on a cobalt wire has been successfully designed. The electrode showed a relatively selective potentiometric response toward dihydrogen phosphate which seemed to originate from the CoO layer covering the electrode surface. The response to phosphate at the cobalt wire electrode was depending on the different activation time and activation solution. A linear response with a slope of -48.27 mV per decade was obtained in the concentration range of  $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$  mol/L with a detection limit of  $2.27 \times 10^{-5}$  mol/L and a  $R^2$  value of 0.99, using a supporting solution containing 0.025 mol/L potassium hydrogen phthalate. The electrode had a long term stability and reproducibility and was also applied to the determination of phosphate in the tap samples with satisfactory results.

**Key words**: cobalt; ion selective electrode; dihydrogen phosphate

磷酸盐是浮游植物生长所必需的物质基础<sup>[1-3]</sup>, 磷的生物可利用性直接影响全球的初级生产力水平。磷在特定的环境中还可能限制固氮作用, 成为限制初级生产力的重要因素<sup>[1,3,6]</sup>。水中磷酸盐含量的测定也是污染调查的重要指标之一<sup>[4,9]</sup>。由于农业和工业废水中磷的过度排放, 造成附近水域富营养化, 引起藻类及其他浮游生物的迅速繁殖, 使水体溶解氧含量下降, 最终造成藻类、浮游生物、水生生物衰亡甚至绝迹<sup>[10]</sup>。因此, 水中磷的准确测定对深入理解生物地球化学过程及环境保护具有重要理论和实际意义<sup>[4-6,9]</sup>。

在我国, 检测磷酸盐的国标方法是磷钼蓝分光光度法<sup>[11]</sup>, 也是世界上常用的磷酸盐测量方法<sup>[12]</sup>。但是这

种传统的分光光度法也存在不足: 操作步骤繁琐, 试剂需现用现配, 绘制校准曲线, 工作量大, 而且水样中浊度将直接影响测量的吸光度值, 干扰因素较多, 需做补偿校正。所以传统分光光度法不能满足当代环境监测工作中快速简便和实时在线的需求。

近年来, 离子选择性电极因其具有高的灵敏度和选择性, 并且线性范围宽、响应时间快、易于实现在线分析和自动化控制等优点已在环境分析中得到了广泛的应用。目前, 在检测水体中磷酸盐的化学传感器技术应用中, 液膜磷酸盐离子选择性电极和固体膜磷酸盐离子选择性电极的研究也已经取得一定的进展, 在磷酸盐阴离子接受体的研究开发方面已有较大进

《环境科学与技术》编辑部 (网址) <http://fjks.chinajournal.net.cn/> (电话) 027-87643502 (电子信箱) [hjkxyjs@126.com](mailto:hjkxyjs@126.com)

收稿日期: 2011-11-11; 修回日期: 2012-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21007087, 20975062); 山东省自然科学基金项目(2008ZRA06004, BS2010HZ030)

作者简介: 吴世杰(1988-), 女, 硕士研究生, 从事营养盐检测研究 (电子信箱) [wushijiede@126.com](mailto:wushijiede@126.com); \* 通讯作者 (电话) 0531-86180740 (电子信箱)

[qikang@sdu.edu.cn](mailto:qikang@sdu.edu.cn)

展<sup>[13]</sup>。

本文以金属钴为基体,在其表面上形成对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  有线性响应的  $\text{CoO}$  敏感膜,成功的制备了磷酸盐离子选择性电极。该钴棒电极具有制作简单,使用方便,响应灵敏度高,选择性好等优点。能够直接用于自来水样中磷酸盐的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

PXSJ-216 离子计(雷磁,上海精科),磁力搅拌器 JB-1A 型(雷磁,上海精科),精密电子天平(梅特勒-托利多 XS105DU),超纯水系统(Pall Corporation,美国),银/氯化银参比电极。

钴棒( $\Phi=2.0\text{ mm}$ ,99.995%),邻苯二甲酸氢钾(KHP,天津市福晨化学试剂厂,AR),磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,天津市科密欧化学试剂开发中心,AR)。

### 1.2 电极的制备

先将金属钴棒(长约 2 cm)的一端与铜导线相连,用环氧树脂密封,再放在  $70\text{ }^\circ\text{C}$  的真空烘箱中烘干(约 1 h)。另一端(工作面)用粗的金相砂纸磨平,即可制得钴棒电极。

将制备的钴棒电极先在抛光布上分别用  $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末抛光,再用去离子水冲洗干净,然后置于活化溶液中活化。

### 1.3 实验方法

配制浓度为  $0.025\text{ mol/L}$  的邻苯二甲酸氢钾溶液作为底液;配制浓度为  $0.1\text{ mol/L}$  的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液,逐级稀释配制成  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  系列标准溶液。

以钴棒电极为工作电极,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极为参比电极,采用 PXSJ-216 离子计记录电极电位。

其中测试电池的结构为:钴棒电极  $0.025\text{ mol/L}$  的邻苯二甲酸氢钾溶液为底液的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  试液  $\text{Ag}/\text{Ag}-\text{Cl}$  电极

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同电极对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的电位响应

在  $0.025\text{ mol/L}$  的邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液中,磷酸盐主要以  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  形式存在。实验研究了在  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  离子浓度为  $10^{-3}\sim 10^{-1}\text{ mol/L}$  范围内,不同电极(钴棒电极、金电极、铂电极、玻碳电极)对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的电位响应性能。如图 1 所示,金电极(曲线 b)、铂电极(曲线 a)和玻碳电极(曲线 c)对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  在浓度为  $10^{-3}\sim 10^{-1}\text{ mol/L}$  范围内无电位响应,而在相同活化条件下,钴棒电极(曲线 d)在其表面形成一层灰色的氧化膜,对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  在浓度为  $10^{-3}\sim 10^{-1}\text{ mol/L}$  范围内有明显的电位响应,而且呈近能斯特响应。其响应机理为钴棒

电极在活化溶液中活化时,电极表面先形成氧化钴,氧化钴与溶液中的磷酸二氢盐反应生成磷酸钴( $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ )沉淀,沉淀在电极表面形成,通过测定响应电位的大小而获得溶液中磷酸二氢盐的浓度值。

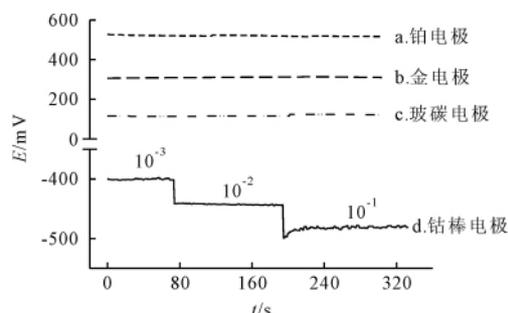


图1 不同电极对 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 的电位响应曲线

### 2.2 不同活化时间对电极响应的影响

#### 2.2.1 水中不同活化时间的影响

实验首先研究了在  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度为  $10^{-5}\sim 10^{-1}\text{ mol/L}$  范围内,钴棒电极在同一活化溶液(蒸馏水),不同活化时间(30 min、1 h、4 h、12 h、24 h、36 h)下对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的电位响应性能。从图 2 中可以看出,钴棒电极对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  有明显的电位响应,但是在不同活化时间下,电极电位的响应不同。

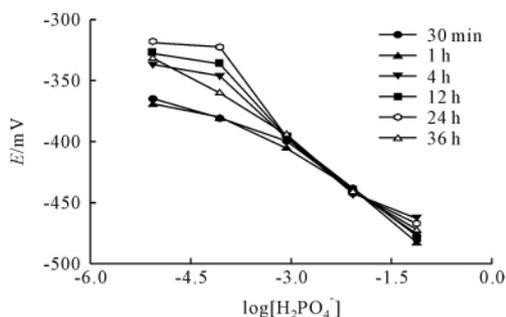


图2 水中不同活化时间对电极响应性能的影响

表 1 比较了在水中不同活化时间对电极的线性响应范围、响应斜率、检测限及相关系数  $R^2$  等参数的影响。从表 1 中可以明显看出,活化时间为 30 min 和 1 h 时,电极电位响应的线性范围 ( $10^{-3}\sim 10^{-1}\text{ mol/L}$ )最窄,而在活化 36 h 时,电极电位响应的线性范围( $10^{-5}\sim 10^{-1}\text{ mol/L}$ )最宽。实验说明了随着活化时间的增大,电极电位响应的线性范围变宽,但是时间增大到 4 h 后,电极的线性范围保持不变。而且不同活化时间的电极的响应斜率和检测限不同。活化 36 h 的电极有较低检测限( $1.14\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ ),但是电极的电位响应斜率( $-36.61\text{ mV/dec}$ )不理想,活化 24 h 的电极有相对较小的响应斜率( $-49.03\text{ mV/dec}$ )和较低检测限( $4.19\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ ),所以水中活化 24 h 的电极对

表 1 水中不同活化时间对电极响应性能的影响

活化时间	30 min	1 h	4 h	12 h	24 h	36 h
线性范围/mol·L <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-5</sup> ~10 <sup>-1</sup>
响应斜率/mV·dec <sup>-1</sup>	-39.10	-39.57	-40.41	-47.36	-49.03	-36.61
检测限/mol·L <sup>-1</sup>	1.70×10 <sup>-4</sup>	7.74×10 <sup>-5</sup>	3.55×10 <sup>-5</sup>	4.36×10 <sup>-5</sup>	4.19×10 <sup>-5</sup>	1.14×10 <sup>-5</sup>
相关系数 R <sup>2</sup>	0.99	0.99	0.97	0.99	0.96	0.99

H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>的电位响应性能最佳。而且电极的稳定性随着活化时间的增大而增大,这主要是因为活化时间越短,电极表面形成的敏感膜越不稳定,或者是形成的氧化膜越不均匀。因此通过比较电极各个参数的不同,选活化 24 h 为水中的最佳活化时间。

### 2.2.2 KHP 中不同活化时间的影响

为了进一步提高钴棒电极对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>的电位响应性能,实验研究了在 0.025 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾(KHP)活化溶液中,不同活化时间(30 min、1 h、4 h、12 h、24 h、36 h)对电极电位响应性能的影响,如图 3 所示(钴棒电极在不同活化时间下的电位响应曲线)。

由表 2(KHP 中不同活化时间对电极响应性能的影响)可以得出不同活化时间的电极电位响应的线性范围(10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup> mol/L)是大致相同的,但是不同活化时间对电极电位的响应斜率、检测限及电极的稳定性都有较大影响。活化 1 h 时,电极的响应斜率(-49.76 mV/dec)最小,而其检测限(4.78×10<sup>-5</sup> mol/L)相对较高,且电极的稳定性也不好;活化 36 h 时,电极有较低检测限(2.12×10<sup>-5</sup> mol/L),但其响应斜率(-40.95

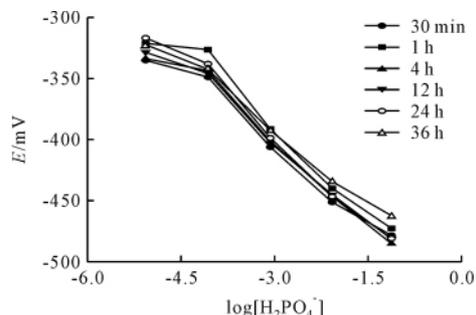


图 3 KHP 中不同活化时间对电极响应性能的影响

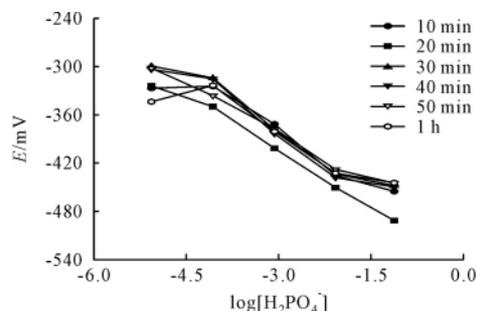
mV/dec)较大,活化 24 h 的电极不仅有相对较小的响应斜率(-48.63 mV/dec)和较低检测限(2.61×10<sup>-5</sup> mol/L),还有较好的重现性。另外,随着活化时间的增长,电极的稳定性也随之提高,这主要是因为电极的活化时间较长,电极表面生成的氧化膜比较稳定。所以选活化 24 h 为在 KHP 溶液中的最佳活化时间。而且由表 1 和表 2 还可以明显看出电极在 KHP 中活化比在水中活化效果好,电极的稳定性也相对较好。

### 2.2.3 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中不同活化时间的影响

表 2 KHP 中不同活化时间对电极响应性能的影响

活化时间	30 min	1 h	4 h	12 h	24 h	36 h
线性范围/mol·L <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>
响应斜率/mV·dec <sup>-1</sup>	-44.25	-49.76	-47.95	-45.77	-48.63	-40.95
检测限/mol·L <sup>-1</sup>	2.97×10 <sup>-5</sup>	4.78×10 <sup>-5</sup>	4.32×10 <sup>-5</sup>	6.26×10 <sup>-5</sup>	2.61×10 <sup>-5</sup>	2.12×10 <sup>-5</sup>
相关系数 R <sup>2</sup>	0.98	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99

实验详细讨论了钴棒电极先在 0.025 mol/L 的 KHP 溶液中活化 24 h,再在 10<sup>-4</sup> mol/L 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中活化不同时间(10 min、20 min、30 min、40 min、50 min、1 h)下,对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>的电位响应性能,如图 4 所示。通过比较图 3 和图 4 及表 2 和表 3 的电位响应曲线和性能参数可知,电极在 10<sup>-4</sup> mol/L 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中活化,在一定程度上使电极的电位响应性能得到了改善。由图 4 和表 3 还可以明显看出电极的活化时间不同,电极的各个参数就不同。通过各个参数的比较,可以得出电极先在 KHP 溶液中活化 24 h,再在 10<sup>-4</sup> mol/L 的 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液活化 20 min 时,对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>的电位响应性能最佳,其电极电位的响应斜率和检测限分别为-48.27 mV/dec、2.27×10<sup>-5</sup> mol/L。因此,把此条件作为在 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液中活化的最佳活化条件。

图 4 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中不同活化时间对电极响应性能的影响

### 2.3 不同活化溶液对电极响应的的影响

为了进一步提高钴棒电极对 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>的电位响应性能,实验还研究了在相同的活化时间下,不同活化溶液对电极响应性能的影响,如图 5(电极在不同活化

表 3  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  中不同活化时间对电极响应性能的影响

活化时间	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	1 h
线性范围/mol·L <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>
响应斜率 mV·dec <sup>-1</sup>	-46.46	-48.27	-46.59	-46.73	-38.40	-42.36
检测限 mol·L <sup>-1</sup>	1.28×10 <sup>-4</sup>	2.27×10 <sup>-5</sup>	2.56×10 <sup>-5</sup>	7.29×10 <sup>-5</sup>	4.72×10 <sup>-5</sup>	7.01×10 <sup>-5</sup>
相关系数 R <sup>2</sup>	0.97	0.99	0.95	0.93	0.97	0.94

溶液中的电位响应曲线)所示。由表 4 可以看出,电极在不同活化溶液中,对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的电位响应的线性范围 (10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup> mol/L) 是相同的。而水中活化 24 h 时,电极的响应斜率(-49.03 mV/dec)最小,但是其检测限(4.19×10<sup>-5</sup> mol/L)相对较高,所以通过各个参数的比较,电极先在 KHP 溶液中活化 24 h,再在 10<sup>-4</sup> mol/L  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液中活化 20 min 时,电极电位响应性能最佳,电极电位的响应斜率为-48.27 mV/dec,检测限为 2.27×10<sup>-5</sup> mol/L,相关系数 R<sup>2</sup> 为 0.99。所以选先在 KHP 溶液中(表 4 中)活化 24 h,再在 10<sup>-4</sup> mol/L 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液中活化 20 min 为最佳活化条件。

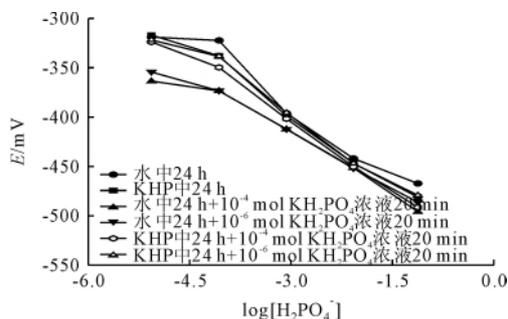


图 5 不同活化溶液对电极响应性能的影响

## 2.4 电极的标准曲线

表 4 不同活化溶液对电极响应性能的影响

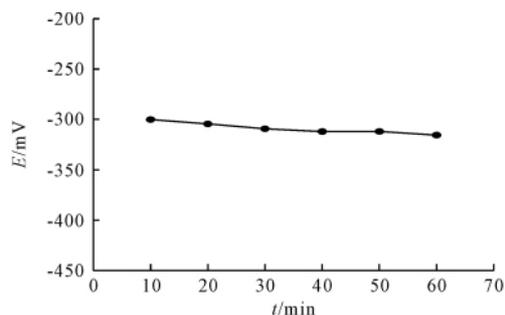
活化溶液	水中 24 h	KHP 中 24 h	水中 24 h+10 <sup>-4</sup> mol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 20 min	水中 24 h+10 <sup>-6</sup> mol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 20 min	KHP 中 24 h+10 <sup>-4</sup> mol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 20 min	KHP 中 24 h+10 <sup>-6</sup> mol/L $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 20 min
线性范围/mol·L <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-4</sup> ~10 <sup>-1</sup>
响应斜率/mV·dec <sup>-1</sup>	-49.03	-48.63	-41.45	-38.50	-48.27	-48.28
检测限/mol·L <sup>-1</sup>	4.19×10 <sup>-5</sup>	2.61×10 <sup>-5</sup>	5.39×10 <sup>-5</sup>	2.65×10 <sup>-5</sup>	2.27×10 <sup>-5</sup>	3.08×10 <sup>-5</sup>
相关系数	0.96	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

电极电位的响应性能与活化时间及活化溶液有关。实验讨论了在 0.025 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾的底液中,不同活化时间和活化溶液的钴棒电极对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的电位响应性能。实验结果表明,先在 0.025 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾(KHP)溶液中活化 24 h,再在 10<sup>-4</sup> mol/L 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液中活化 20 min 的电极,对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  在浓度为 10<sup>-5</sup>~10<sup>-1</sup> mol/L 范围内有明显的电位响应,其电位与浓度的对数呈良好的线性关系,其电极电位的线性响应范围为 10<sup>-4</sup>~10<sup>-1</sup> mol/L,响应斜率为-48.27 mV/dec,检测限为 2.27×10<sup>-5</sup> mol/L。

实验同时还研究了电极的稳定性和重现性。该电极在 10<sup>-4</sup> mol/L 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液中连续测定 1 h,如图 6 所示,电位漂移较小,电极有较好的稳定性。测定了电极在浓度范围为 10<sup>-4</sup>~10<sup>-2</sup> mol/L 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液中往返测量 3 次,实验结果分别为(-339.03±1.92)mV、(-389.23±3.89)mV、(-434.1±1.45)mV,相对标准偏差(R.S.D.)分别为 0.57%、1.00%、0.33%,表现了较好的稳定性和重现性。

## 2.5 实际样品的检测

以表 4 中最佳活化条件制备的钴棒电极为指示电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,用标准加入法对自来水样中的  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  进行回收率分析测定,结果如表 5

图 6 钴棒电极在 10<sup>-4</sup> mol/L 的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液中的长期电位稳定特性

所示。测得回收率在 94.7%~107.8%,表明该电极可用于自来水样中磷酸盐含量的分析测定。

表 5 回收率实验

样品	加入量/mol·L <sup>-1</sup>	测得量/mol·L <sup>-1</sup>	回收率/%
1	2.50×10 <sup>-4</sup>	2.37×10 <sup>-4</sup>	94.7
2	2.50×10 <sup>-4</sup>	2.44×10 <sup>-4</sup>	97.5
3	2.50×10 <sup>-4</sup>	2.63×10 <sup>-4</sup>	105.2
4	2.50×10 <sup>-4</sup>	2.5×10 <sup>-4</sup>	107.8

## 3 结论

本文研制了一种基于钴的磷酸盐离子选择性电极,该电极对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  有良好的电位响应性能。而且此

铂棒电极具有制作简单,成本低廉,操作简便,响应快,重现性和稳定性良好等优点。并且成功应用于自来水样中磷酸盐的检测,具有一定的使用价值。

#### [参考文献]

- [1] Haberer J L, Brabdes J A. A high sensitivity, low volume HPLC method to determine soluble reactive phosphate in freshwater and saltwater[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3-4): 185-196.
- [2] Maria C, Orlando F, Emerson V, et al. Determination of phosphate in natural water employing a monosegmented flow system with simultaneous multiple injection[J]. *Talanta*, 2004, 62(3): 469-475.
- [3] Bjorkman K, Thomson A L, Karl D M. Phosphorus dynamics in the North Pacific subtropical gyre[J]. *Aquatic Microbial Ecology*, 2000, 22(2): 185-198.
- [4] 许昆灿, 吴丽卿, 傅天保, 等. 海洋污染物分析方法[M]. 北京: 海洋出版社, 1992.  
Xu Kun-can, Wu Li-qing, Fu Tian-bao, et al. *Marine Pollutant Analysis*[M]. Beijing: Ocean Press, 1992. (in Chinese)
- [5] 袁东星, 梁英. 海洋环境中痕量活性磷分析技术的研究进展[J]. *环境化学*, 2006, 25(3): 1-5.  
Yuan Dong-xing, Liang Ying. A review on trace analysis of orthophosphate in ocean environments[J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(3): 1-5. (in Chinese)
- [6] Wu Jing-feng, Sunda W, Boyle E. Phosphate depletion in the Western North Atlantic Ocean[J]. *Science*, 2000, 289(5480): 759-762.
- [7] Zhang Jia-zhong, Fischer C J, Ortner P B. Optimization of performance and minimization of silicate interference in continuous flow phosphate analysis[J]. *Talanta*, 1999, 49(2): 293-304.
- [8] Zhang Jia-zhong, Chi Jie. Automated analysis of nanomolar concentrations of phosphate in natural waters with liquid waveguide[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(5): 1048-1053.
- [9] Protor C M, Hood D W. Determination of inorganic phosphate in sea water by an iso-butanol extraction procedure[J]. *Journal of Marine Research*, 1954, 13(1): 122-132.
- [10] 程立巍, 许海, 陈铭达, 等. 水体富营养化成因及其防治措施研究进展[J]. *环境保护科学*, 2007, 33(1): 18-21.  
Cheng Li-wei, Xu Hai, Chen Ming-da, et al. Review on causes of eutrophication of water body and its control measure[J]. *Environmental Protection Science*, 2007, 33(1): 18-21. (in Chinese)
- [11] 钱君龙. 环境化学[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1987.  
Qian Jun-long. *Environmental Chemistry* [M]. Beijing: Beijing Industrial University Press, 1987. (in Chinese)
- [12] 国家环境保护总局编. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.  
National Environmental Protection Administration. *Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methods*[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1989. (in Chinese)
- [13] 张军军 杨慧中. 磷酸根离子选择电极的研究[J]. *传感器与微系统*, 2010, 29(8): 1-4.  
Zhang Jun-jun, Yang Hui-zhong. The current status of research on phosphate ion-selective electrode[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2010, 29(8): 1-4. (in Chinese)
- [31] 王娟, 郑展望. 蒸发浓缩-UASB-A/O 工艺处理垃圾渗滤液[J]. *中国给水排水*, 2008, 24(6): 34-37.  
Wang Juan, Zheng Zhan-wang. Landfill leachate treatment by evaporation and condensation-UASB-A /O process[J]. *China Water & Wastewater*, 2008, 24(6): 34-37. (in Chinese)
- [32] 袁江, 夏明, 黄兴, 等. UASB 和 MBR 组和工艺处理生活垃圾焚烧发电厂渗滤液[J]. *工业安全与环保*, 2010, 36(4): 21-22, 24.  
Yuan Jiang, Xia Ming, Huang Xing, et al. Solid waste incineration power plant leachate treatment by UASB and MBR combined process[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2010, 36(4): 21-22, 24. (in Chinese)
- [33] 华佳, 张林生. 改良 UASB-MBR 工艺在垃圾渗滤液处理中的应用[J]. *给水排水*, 2010, 36(9): 43-46.  
Hua Jia, Zhang Lin-sheng. Application of improved hybrid UASB-MBR process for landfill leachate treatment[J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2010, 36(9): 43-46. (in Chinese)

#### (上接第 139 页)

渗滤液处理中的应用[J]. *给水排水*, 2009, 35(10): 49-52.

Li Ya-xuan, Han Gu, Li Zheng, et al. Application of UASB-MBR-DTRO process in landfill leachate treatment [J]. *Water & Wastewater Engineering*, 2009, 35(10): 49-52. (in Chinese)

- [29] 宋灿辉, 肖波, 胡智泉, 等. UASB-SBR-MBR 工艺处理生活垃圾焚烧厂渗滤液[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(2): 62-64.

Song Can-hui, Xiao Bo, Hu Zhi-quan, et al. UASB/SBR/MBR process for treatment of leachate from MSW incineration power plant[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(2): 62-64. (in Chinese)

- [30] 张璐, 李武, 高兴斋, 等. 垃圾焚烧发电厂渗滤液处理工程设计[J]. *中国给水排水*, 2009, 25(4): 29-31, 34.

Zhang Lu, Li Wu, Gao Xing-zhai, et al. Design of treatment engineering of leachate from waste incineration power plant[J]. *China Water & Wastewater*, 2009, 25(4): 29-31, 34. (in Chinese)