



水中总磷的检测方法研究进展

吴 丹¹, 王 昆², 刘 英³, 程 焕¹

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 浙江杭州 310058;

2. 杭州陆恒生物科技有限公司, 浙江杭州 310016;

3. 杭州职业技术学院, 浙江杭州 310018)

[摘要] 磷是生物生长所需的营养元素,但也是造成水体富营养化的重要影响因素,是重要的水质污染指标之一。监测环境中不同形态的磷元素对了解环境污染状况、监测水质质量和保障人民健康安全具有重要意义。综述了监测水中总磷的前处理技术和检测方法,前处理技术包括不同的消解手段和磷预富集技术,总磷检测方法包括光谱法、色谱法、质谱法、电化学法、流动注射法。从工作原理、方法特点及实际应用等方面对各技术方法进行了阐述,并对其优缺点进行了评价。指出目前主流检测方法无法在复杂多变的检测环境中对总磷进行准确、稳定和实时的原位检测,并根据目前存在的问题对总磷检测方法未来的发展进行了前景展望,旨在为未来水质总磷新型高效绿色检测技术的开发提供参考和借鉴。

[关键词] 总磷;水质;原位检测

[中图分类号] X832 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)07-0052-07

Research progress on detection methods of total phosphorus in water

WU Dan¹, WANG Kun², LIU Ying³, CHENG Huan¹

(1. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. Hangzhou Lohand Biological Technology Co., Ltd., Hangzhou 310016, China;

3. Hangzhou Vocational & Technical College, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Phosphorus is the essential nutrient element for biological growth, and it is also a main reason causing water eutrophication, which is an important index in water pollution. Therefore, it is of great significance for analyzing environmental pollution, monitoring water quality and protecting people's health and safety to monitor different forms of phosphorus in the environment. The pretreatment and detection methods of total phosphorus were discussed. The pretreatment techniques included different digestion methods and phosphorus preconcentration techniques, and the detection methods of total phosphorus included spectroscopy, chromatography, mass spectrometry, electrochemical method and flow injection method. The determination principles, method characteristics and application of method for determination of total phosphorus were introduced, and the advantages and disadvantages of these methods were evaluated. It was pointed out that the accuracy, stability and real-time detection of total phosphorus couldn't be carried out by the current mainstream detection methods in the complex and changeable detection environment. In addition, the prospects of future technology development were discussed according to the current problems, aiming to provide reference for the development of efficient and new green detection technology of total phosphorus in water quality in the future.

Key words: total phosphorus; water quality; in-situ detection

磷元素是生物生长和能量输送所必需的基本营养元素,也是物质循环重要的化学元素,影响着所有

生态系统。水中总磷主要有正磷酸盐、有机磷酸盐和缩合磷酸盐等多种形式,它们以溶解态或颗粒态

[基金项目] 浙江省公益研究计划项目(LGN21C200017)

存在于水体中。随着工业的快速发展和全球人口的不断增加,人类活动对于磷的生态循环产生了明显的影响。磷矿开采、化肥施用、食品生产和人类消费等过程都会释放出大量的磷,使磷的流动性大大增强。当这些磷大量流向水体时,会造成水体富营养化,导致藻类过度繁殖、水体溶解氧下降、水质变坏等问题。近些年来由于总磷导致的水体污染屡见不鲜,如贵州乌江受周边磷矿开发的污染,生态受到极大程度的破坏,引发周围居民饮用水缺少等问题^[1-2]。

由于总磷的大量排放会对环境中的水生生物形成潜在危害,加强总磷综合管理对人类和生态系统的可持续性发展有着至关重要的意义。目前总磷的标准化排放早已被纳入各国家和国际准则,如欧洲《水框架指令》(WFD—2000/60/EC)对磷在河流、海口等流域的浓度做出了指导性要求,中国《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)对总磷的排放进行了限制^[3-4]。这些准则的实施也对总磷的检测提出了更高的要求。

总磷检测分析的通常做法是通过前处理先将不同形态的磷通过氧化消解的方式转化为正磷酸盐,然后再进行检测。笔者分析了近年来各种总磷前处理技术和测定方法的研究进展,从工作原理、方法性能、应用效果等方面对前处理技术中不同的消解手段和预富集技术以及检测技术中的光谱法、色谱法、质谱法、电化学法和注射流动法进行了阐述和对比,并对未来的研究方向进行了展望。

1 前处理技术

1.1 消解技术

磷元素在水中具有不同的化学形态,因此分析时通常需要进行消解前处理将水中不同形态的磷转化为正磷酸盐形态,再通过检测正磷酸盐的含量计算出总磷含量。常规的消解方式是在高温高压条件下使用氧化剂消解或硝酸-高氯酸等强酸消解。常规消解过程用时较长,容易造成二次污染。近年来,一些学者针对以上缺陷对总磷消解方法进行了进一步探索,开发了一些新的消解方法,包括微波消解法、紫外光消解法、超声波消解法、催化氧化消解法等。

微波消解法可在微波的作用下使样品分子快速升温以缩短消解时间。P. J. JOHNS等^[5]在微波条件下使用过硫酸钾消解并测试河水总磷,其检测范

围为0.2~10 mg/L。M. ALMEIDA等^[6]采用微波消解并通过流动注射分光光度法在5 min内就完成一次总磷批量检测。

紫外光消解法可利用紫外光辐射能量对样品进行消解。Jin XU等^[7]通过紫外光消解-钼钼磷分光光度法对总磷质量浓度为1 mg/L和20 mg/L的工业循环水样品进行检测,所得总磷结果相对标准偏差分别为2.6%和2.1%。

超声波消解法是借助超声波空化效应瞬间产生的高温高压对样品进行消解的方法。刘凯等^[8]采用紫外光-超声联用在10 min内完成了样品消解过程,测试相对误差在2%以内。

催化氧化消解法主要是利用Fenton、类Fenton对样品进行消解。单治国等^[9]采用紫外光辅助Fenton试剂消解处理水样,实验结果表明该方法能将硫磷等化合物彻底氧化为小分子。魏康林^[10]提出一种超声波-Fenton催化消解法,该方法在消解时间为13.5 min时,对样品的测试结果与采用GB/T 11893—1989过硫酸钾消解法所得结果一致。由于Fenton试剂成本高,所以目前也有研究者利用电化学法来生产 H_2O_2 ,再配合 Fe^{2+} 进行催化氧化^[11],该方法可大幅度降低消解成本。此外,部分学者也提出采用光催化氧化法进行消解,如叶友胜^[12]提出了一种紫外光-TiO₂催化-过硫酸钾的消解模式,消解后再通过分光光度法测试,与国标GB11893—1989法相比,该方法节省了大量时间,且测试结果与之相同。

1.2 预富集技术

预富集技术主要是针对微量磷提出的样品前处理技术。在水质总磷太低,一般的分光光度法灵敏度不够的情况下,可以采用预富集的方法来浓缩样品中的磷,从而提高检测的灵敏度。常用的预富集技术有氢氧化镁共沉淀法(MAGIC)、固相萃取法(SPE)、浊点萃取法(CPE)、悬滴微萃取法(SDME)等。

氢氧化镁共沉淀法是基于 Mg^{2+} 和 OH^- 反应生成沉淀时会共沉淀 PO_4^{3-} 的特性,将产生的含磷沉淀物通过酸液溶解得到富集的 PO_4^{3-} 溶液。该法最早在1992年由D. M. KARL等^[13]提出,富集倍数可达100倍,浓度检测范围在10~100 nmol/L。徐燕青等^[14]采用MAGIC法成功预富集磷,并通过优化酸液量缩短了沉淀溶解时间,提高了检测效率。但该方法存在试剂耗费量大、分析耗时长等问题。

固相萃取法具有富集试剂用量少、自动化程度高等优势,在微量磷检测方面应用广泛^[15]。S. TAGUCHI等^[16]采用醋酸纤维膜将磷络合物富集,经二甲基亚砷溶解后在 710 nm 处用分光光度法进行检测,实验结果表明总磷的检出限是 0.02 $\mu\text{g/L}$ 。黄锋^[17]通过固相萃取-分光光度法检测饮用水中的痕量磷,检出限为 0.14 $\mu\text{g/L}$ 。Jian MA 等^[18]通过固相萃取法富集海水磷酸盐,使分光光度法的检出限降低到 1.0 nmol/L,对硅酸盐和砷酸盐等离子也具有较高的抗干扰能力。

浊点萃取法是通过改变使用的表面活性剂的溶解性等特性来实现样品的分离和富集。该方法使用的有机溶剂少、测试成本低,但萃取过程需要持续加热并且反应时间较长。针对此问题,一些学者对其进行了改良,如 Shengchun YANG 等^[19]采用超声缩短了浊点萃取过程的时间,D. SNIGUR 等^[20]基于杂多蓝复合物的形成在室温条件下实现了磷的快速萃取,总磷检测范围在 1.58~63 $\mu\text{g/L}$ 。

悬滴微萃取法通过单滴有机溶剂对检测物进行吸着,其溶剂使用量少、吸附容量大。P. FRANCISCO 等^[21]采用悬滴微萃取和分光光度法来检测淡水中的磷酸盐,该方法将钼磷酸盐与孔雀石绿形成的络合物萃取到甲基异丁基酮微滴上,增强了吸光度,检出限为 6.1 nmol/L。

2 总磷检测方法

2.1 光谱法

2.1.1 常规分光光度法

水中总磷测试常用的分光光度法是钒钼磷酸分光光度法、氯化亚锡分光光度法和钼锑抗分光光度法。钒钼磷酸分光光度法在硝酸-高氯酸消解水样后,投加钒钼酸铵并在波长 400 nm 处进行定量测试。此方法前处理复杂、灵敏度较低^[22]。氯化亚锡分光光度法在正磷酸盐和钼酸铵形成磷钼杂多酸后,用氯化亚锡进行还原得到蓝色溶液并在 690 nm 处进行测定。此法灵敏度高,但是稳定性差、易受氯离子等干扰^[23]。钼锑抗分光光度法是总磷检测使用最广的分光光度法。种园园^[24]采用钼锑抗分光光度法检测水体中总磷,该方法检出限为 0.01 mg/L,加标回收率在 90.0%~110%。B. GENTLE 等^[25]研制了一种用紫外光消解,而后用钼锑抗分光光度法进行总磷检测的方法,该方法线性区间在 0~200 $\mu\text{g/L}$,可用于实际海水的总磷测试。

分光光度法虽然应用广泛,但仍存在一些缺点,如对于微量磷的检测灵敏度不够、干扰因素多、难以对水体进行实时监测等。针对这些不足,不少学者提出可以从以下 2 方面进行改良:(1)优化显色试剂,提高分光光度法的灵敏度;(2)使用其他更灵敏的光谱法。

2.1.2 优化显色剂的分光光度法

孔雀绿分光光度法先将孔雀绿显色剂和磷钼杂多酸反应生成绿色络合物,而后通过分光光度法检测总磷。张莹琪等^[26]在非离子型微乳液和吸收波长 650 nm 的条件下,得到孔雀绿分光光度法测试线性范围是 8~140 $\mu\text{g/L}$ 。S. MOTOMIZU 等^[27]通过加入聚乙烯醇来稳定绿色络合物,并加入硫代硫酸钠消除砷酸盐干扰。

结晶紫分光光度法利用磷钼杂多酸化合物能够和结晶紫形成稳定有色络合物的原理,通过测试络合物吸光度来确定水中微量磷的含量。万益群等^[28]采用结晶紫分光光度法测试了含铁水样中的微量磷,该方法的测试范围在 0~480 $\mu\text{g/L}$ 。

铋磷钼蓝分光光度法是基于铋(Ⅲ)-磷(V)-钼(VI)形成的三元杂多酸化合物显色稳定、灵敏度高而建立的方法。R. P. MIHAJLOVIĆ 等^[29]采用此方法来检测天然水和矿泉水中的磷酸盐,检测线性范围分别在 0~0.6 mg/L 和 0~1.2 mg/L。李雪冬^[30]利用硝酸铋和钼酸铵检测硼铁溶液中的磷,实验结果表明,该方法的检测范围是 0~500 $\mu\text{g/L}$ 。

2.1.3 其他光谱法

罗丹明 6 G 荧光分光光度法是利用罗丹明 6 G 与磷钼杂多酸形成的化合物能使罗丹明 6 G 荧光猝灭的原理来对磷进行检测。宋功武等^[31]确认了在激发波长 350 nm、发射波长 555 nm 处,采用罗丹明 6 G 荧光分光光度法检测总磷的线性范围是 0~20 $\mu\text{g/L}$ 。刘保生等^[32]建立了吡啶橙-罗丹明 6 G 荧光体系,该体系在十二烷基苯磺酸钠存在下,荧光强度大幅度提高,使得测试检出限更低。

液芯波导毛细管流通池法可通过增加光程来提高检测灵敏度。液芯波导毛细管的折射率小于水的折射率,可使检测光全反射,减少了光衰减和干扰物质的影响^[33-34]。Qian LI 等^[35]采用液芯波导毛细管流通池法与氢氧化镁共沉淀法联合使用测试超贫营养湖泊或海水的磷含量,该方法测试灵敏,检测限可降低到约 0.3 nmol/L。Jian MA 等^[36]使用 2 m 的波导

纤维,在波长为 710 nm 下,检测到了海水中纳摩尔级磷酸盐,该方法对不同的海水样品的加标回收率为 87.8%~101.8%。

近红外反射光谱法是通过测定物质在近红外光谱区的特征光谱信息对物质进行检测分析的一种方法,该方法检测快速准确、对样品无破坏,在农业环境的总磷测定中应用广泛^[37]。目前,有许多学者开始将近红外光谱法应用在水质检测中。李恢宏^[38]设计的总磷近红外光谱法能实现对不同湖水的总磷检测误差<5%,检测效果良好。

化学发光法常采用鲁米诺发光试剂对磷酸盐进行检测,其灵敏度高、检测限达纳摩尔级,但是水中钙镁离子容易对检测造成干扰。Ying LIANG 等^[39]使用固相萃取法对海水磷进行富集并消除钙镁离子干扰,采用化学发光法检测出了海水中的痕量磷。

2.2 色谱法

色谱法具有分离效率高、样品用量少和易于自动化等优点,在总磷检测方面可以分为离子色谱法、离子对液相色谱法和离子排阻色谱法^[40]。刁小东等^[41]采用碱性过硫酸钾对样品消解后,以离子色谱法测定样品总磷,检出限为 0.009 mg/L。与传统分光光度法相比,离子色谱法操作简便,对试剂的要求低。H. L. D. MEDINA 等^[42]采用电位滴定-离子色谱法测试河水中磷酸盐,其检出限为 1 $\mu\text{g/L}$ 。Y. YOKOYAMA 等^[43]通过离子对液相色谱法对水中磷酸盐进行测定,并通过柱前衍生反应形成黄色杂多钼酸盐使检测范围更广。离子对液相色谱法的检测灵敏度是传统分光光度法的 20 倍以上。Lu YANG 等^[44]通过离子排阻色谱法在线检测海水中的磷酸盐,检出限为 0.06 $\mu\text{mol/L}$,整个测量过程可在 6 min 内完成。

2.3 质谱法

质谱法不仅可用于有机物分子结构的测定,还可以对无机、生物大分子以及混合物进行组分分析。常用的质谱法有电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)。ICP-AES 法中的样品经过电离和激发等过程,以光的形式释放能量,根据不同元素的特征峰及其对应的强度,可以对其进行定性和定量分析。刘佳等^[45]通过 ICP-AES 法测定水中磷酸盐,其检出限为 0.084 mg/L,与钼锑抗分光光度法进行对比,分析结果基本一致,具有较好的精确度和回收率。ICP-

MS 法对微量元素的分析具有检测效果好、抗干扰能力强等优势。A. A. ROCHA 等^[46]采用 ICP-MS 法测试水样磷酸盐,得到其检出限为 0.20 $\mu\text{g/L}$,加标回收率为 90.0%~100.0%。

2.4 电化学法

电化学法灵敏度高、测量范围宽,测定中不受样品色度、浊度等影响。电化学方法中的重要部件是高精度电极传感器,其精确性会对总磷结果产生重要影响,不少学者在此方面进行了研究。艾仕云等^[47]采用自制的磷钼酸修饰电极对水样进行了测试,该方法测试质量浓度范围在 0.04~16 mg/L。A. V. KOLLIPOULOS 等^[48]建立了一种使用丝网印刷的石墨电极测试废水磷酸盐的电化学法,该方法的检测范围是 0.5~20 $\mu\text{g/L}$ 。Yin BAI 等^[49]通过对微电极电沉积多孔纳米金来提高电极灵敏度,改良后电极的电流响应提高了 6 倍。J. JOÑCA 等^[50]自制了一种自动化原位电化学系统来检测微量磷,该方法检出限为 0.12 $\mu\text{mol/L}$,且不受硅酸盐的干扰。

2.5 流动注射法

流动注射法是通过应用非空气间隔断流体系在载液中注入样品,在非稳态的情况下进行检测的一种自动化分析技术。该方法具有进样快速、试剂消耗少、可与多种检测手段相结合等特点,在水质监测中得到了广泛应用^[51-54]。

注射流动分析技术常与分光光度法联用测试水体总磷,测试结果与国标钼酸铵分光光度法无显著性差异^[55-57]。Ying LIANG 等^[58]建立了一种通过固相萃取并采用流动注射-分光光度测定海水中低浓度磷的方法,该方法对实际海水的检测结果与采用 MAGIC 法所得检测结果无显著性差异。L. J. GIMBERT 等^[59]将注射流动技术和波导毛细管流通技术相结合,用 1 m 长的波导纤维测试河水中的磷酸盐浓度,检出限为 10 nmol/L。

3 存在的问题

经过多年的发展,总磷样品前处理技术和检测方法均已经有了长足的发展。在所有方法中光谱法仍然是主流的方法,其中钼锑抗分光光度法是最广的检测方法,但该方法存在着操作步骤繁琐、干扰因素多、对痕量磷的测试不准确等问题,还需要在此基础上提出改良方向,包括对显色剂改良和操作方法改进等,以进一步提高检测范围和精度。色谱

法具有分析速度快、样品用量少、操作简便等优势,但是对于复杂水质的前处理过程会比较繁琐。质谱法能够快速简单准确地完成检测,但仪器设备运行费用高,对检测环境要求严格。电化学法不受水体浊度色度的影响,适合与自动化技术结合,但是对电极的要求严格,需要定期更换电极。流动注射法自动化程度高、检测范围宽,适合大批量的样品检测,但首先要依赖于光谱技术的发展。

4 总结与展望

总磷检测方法种类众多,每种方法都有自己的优点和适用条件。在实际应用中,可根据水质特点,选择最合适有效的检测方法。但是目前大部分方法都只能够在实验室进行分析检测,若想要能应用在现场或者复杂多变的检测环境中,就需要对检测方法的灵敏度、稳定性和抗干扰性等提出更高的要求。此外,针对总磷的原位检测方法还缺乏先进的技术手段,如何提高原位检测方法的准确性、稳定性和实时性需要进一步探讨。

未来,具有高灵敏度、低检测限、自动化程度高的检测方法是水质总磷检测领域发展的必然趋势。这就需要:(1)将化学分析技术、物联网技术、集成化技术紧密相连,同时也需要对不同学科之间的交叉应用进行探索;(2)对水中不同形态磷之间的特性及内在相关性进行全面分析,开发出更先进的定向检测方法,有效避免复杂的样品预处理过程和检测中的干扰因素;(3)未来不仅需要精确分析水样中总磷含量,还需要关注磷在生态圈中引发的相关积累,提高环境质量和生态系统的可持续性。

参考文献

- [1] ZHU Xiangyu, MA Jian. Recent advances in the determination of phosphate in environmental water samples: Insights from practical perspectives[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2020, 127: 115908.
- [2] WORSFOLD P, MCKELVIE I, MONBET P. Determination of phosphorus in natural waters: A historical review[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 918: 8-20.
- [3] TAO Yuqiang, LU Jing. Occurrence of total phosphorus in surface sediments of Chinese Lakes and its driving factors and implications[J]. Journal of Hydrology, 2020, 580: 124345.
- [4] CHEN Hongwei, ZHAO Linlu, YU Fabiao, et al. Detection of phosphorus species in water: Technology and strategies[J]. The Analyst, 2019, 144(24): 7130-7148.
- [5] JOHNES P J, HEATHWAITE A L. A procedure for the simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in freshwater samples using persulphate microwave digestion[J]. Water Research, 1992, 26(10): 1281-1287.
- [6] ALMEIDA M I G S, SEGUNDO M A, LIMA J L F C, et al. Multi-syringe flow injection system with in-line microwave digestion for the determination of phosphorus[J]. Talanta, 2004, 64(5): 1283-1289.
- [7] XU Jin, LIN Kunming, HUANG Yongming, et al. Development of an online analyzer for determination of total phosphorus in industrial circulating cooling water with UV photooxidation digestion and spectrophotometric detection[J]. Talanta, 2019, 201: 74-81.
- [8] 刘凯, 方亚刚, 姜宝安, 等. 紫外-超声联用快速测定循环水中总磷[J]. 工业水处理, 2020, 40(5): 111-114.
LIU Kai, FANG Yagang, JIANG Baoan, et al. Rapid determination of total phosphorus in circulating water by combined ultraviolet/ultrasound method[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(5): 111-114.
- [9] 单治国, 汪家权, 许秀清. UV-Fenton法降解对硫磷的机理及动力学[J]. 环境科学学报, 2009, 29(6): 1203-1207.
SHAN Zhiguo, WANG Jiaquan, XU Xiuqing. Mechanism and kinetics of parathion degradation by UV-Fenton treatment[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(6): 1203-1207.
- [10] 魏康林, 王飞, 陈明, 等. 超声辅助Fenton试剂消解-光谱分析法快速测定水质总磷[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1): 180-184.
WEI Kanglin, WANG Fei, CHEN Ming, et al. Rapid determination of total phosphorus by ultrasonic assisted sample digestion-spectrum analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(1): 180-184.
- [11] BRILLAS E, CASADO J. Aniline degradation by Electro-Fenton® and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment[J]. Chemosphere, 2002, 47(3): 241-248.
- [12] 叶友胜, 万新军, 程乐华. 光催化氧化-分光光度法测定水体中的痕量总磷[J]. 巢湖学院学报, 2008, 10(3): 86-88.
YE Yousheng, WAN Xinjun, CHENG Lehua. Investigation on the spectrophotometric determination of total phosphorus in nature water by photocatalytic oxidation[J]. Journal of Chaohu College, 2008, 10(3): 86-88.
- [13] KARL D M, TIEN G. MAGIC: A sensitive and precise method for measuring dissolved phosphorus in aquatic environments[J]. Limnology and Oceanography, 1992, 37(1): 105-116.
- [14] 徐燕青, 高生泉, 陈建芳, 等. 氢氧化镁共沉淀法测定海水中纳摩尔级活性磷酸盐[J]. 分析化学, 2011, 39(1): 133-136.
XU Yanqing, GAO Shengquan, CHEN Jianfang, et al. Determination of reactive phosphate in nanomolar level in sea water with Mg(OH)₂ co-precipitation[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, 39(1): 133-136.
- [15] OKUMURA M, TONG L, FUJINAGA K, et al. A simple and rapid in situ preconcentration method for the determination of phosphate in environmental waters by use of solid-phase extraction, and its applications to brackish lake waters[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2001, 370(1): 104-107.

- [16] TAGUCHI S, ITO-OKA E, MASUYAMA K, et al. Application of organic solvent-soluble membrane filters in the preconcentration and determination of trace elements: Spectrophotometric determination of phosphorus as phosphomolybdenum blue [J]. *Talanta*, 1985, 32(5): 391-394.
- [17] 黄锋. 固相萃取光度法测定饮用水中痕量磷酸盐的研究[J]. *饮料工业*, 2009, 12(12): 32-34.
HUANG Feng. Study on determination of trace phosphates in drinking water by solid phase extraction spectrophotometry [J]. *The Beverage Industry*, 2009, 12(12): 32-34.
- [18] MA Jian, YUAN Yuan, YUAN Dongxing. Underway analysis of nanomolar dissolved reactive phosphorus in oligotrophic seawater with automated on-line solid phase extraction and spectrophotometric system [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 950: 80-87.
- [19] YANG Shengchun, FANG Xiang, DUAN Liju, et al. Comparison of ultrasound-assisted cloud point extraction and ultrasound-assisted dispersive liquid liquid microextraction for copper coupled with spectrophotometric determination [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015, 148: 72-77.
- [20] SNIGUR D, CHEBOTAREV A, BULAT K, et al. Fast room temperature cloud point extraction procedure for spectrophotometric determination of phosphate in water samples [J]. *Analytical Biochemistry*, 2020, 597: 113671.
- [21] PENA-PEREIRA F, CABALEIRO N, DE LA CALLE I, et al. Directly suspended droplet microextraction in combination with microvolume UV-Vis spectrophotometry for determination of phosphate [J]. *Talanta*, 2011, 85(2): 1100-1104.
- [22] 刁映红, 杨东霞, 张萍, 等. 钒-钼磷酸比色法测定水质中总磷[J]. *中国卫生检验杂志*, 2001, 11(4): 438-437.
DIAO Yinghong, YANG Dongxia, ZHANG Ping, et al. Determination of total phosphorus in water by vanadium-molybdenum phosphate colorimetric method [J]. *Chinse Journal of Health Laboratory Technology*, 2001, 11(4): 438-437.
- [23] 陆道明, 邱舒, 唐国钢. 氯化亚锡还原光度法测定磷含量的实验条件研究[J]. *镇江高专学报*, 2011, 24(1): 80-82.
LU Daoming, QIU Shu, TANG Guogang. A study on the experimental conditions of determination of phosphorus by Tin chloride reduction spectro-photometry [J]. *Journal of Zhenjiang College*, 2011, 24(1): 80-82.
- [24] 种园园. 钼酸铵分光光度法测定水体中总磷方法的探讨[J]. *陕西水利*, 2013(1): 156.
CHONG Yuanyuan. Determination of total phosphorus in water by ammonium molybdate spectrophotometry [J]. *Shaanxi Water Resources*, 2013(1): 156.
- [25] GENTLE B S, ELLIS P S, FABER P A, et al. A compact portable flow analysis system for the rapid determination of total phosphorus in estuarine and marine waters [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 674(2): 117-122.
- [26] 张莹琪, 冯文珊, 陈林. 孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法测定水样中磷的含量[J]. *工业水处理*, 2011, 31(12): 79-80.
- ZHANG Yingqi, FENG Wenshan, CHEN Lin. Determination of phosphorus content in water samples by malachite green-heteropoly molybdophosphoric acid spectrophotometry [J]. *Industrial Water Treatment*, 2011, 31(12): 79-80.
- [27] MOTOMIZU S, OSHIMA M, HIRASHIMA A. Spectrophotometric determination of phosphorus in river water based on the reaction of vanadomolybdophosphate with malachite green [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1988, 211: 119-127.
- [28] 万益群, 胡庆云, 李芳. 结晶紫-磷钼杂多酸-聚乙烯醇显色反应的研究及应用[J]. *南昌大学学报:理科版*, 2001, 25(4): 371-373.
WAN Yiqun, HU Qingyun, LI Fang. Study on the colour reaction of crystal violet-heteropoly molybdophosphoric acid-polyvinyl alcohol and its application [J]. *Journal of Nanchang University: Natural Science*, 2001, 25(4): 371-373.
- [29] MIHAJLOVIC R P, KALJEVIC V M, VUKASINOVIC M P, et al. Spectrophotometric method for the determination of phosphorus in natural waters using the bismuthphosphomolybdate complex [J]. *Water SA*, 2007, 33(4): 513-517.
- [30] 李雪冬. 硼铁中磷的快速测定[J]. *冶金分析*, 2003, 23(4): 70-33.
LI Xuedong. Rapid determination of phosphorus in boron iron [J]. *Metallurgical Analysis*, 2003, 23(4): 70-33.
- [31] 宋功武, 王明雄. 罗丹明 6G-磷钼杂多酸离子缔合物荧光猝灭法测定痕量磷的研究[J]. *湖北大学学报:自然科学版*, 1989, 11(3): 32-35.
SONG Gongwu, WANG Mingxiong. Fluorescence quenching method for the determination of trace amounts of phosphorus with rhodamine 6G-molybdophosphoric acid ion association complex [J]. *Journal of Hubei University: Natural Science Edition*, 1989, 11(3): 32-35.
- [32] 刘保生, 王桂华, 孙汉文, 等. 吖啶橙-罗丹明 6G 能量转移荧光法测定痕量磷[J]. *分析化学*, 2001, 29(1): 42-44.
LIU Baosheng, WANG Guihua, SUN Hanwen, et al. The energy transfer fluorescence method for determination of trace phosphorus with acridine orange-rhodamine 6G [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 29(1): 42-44.
- [33] DALLAS T, DASGUPTA P K. Light at the end of the tunnel: Recent analytical applications of liquid-core waveguides [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2004, 23(5): 385-392.
- [34] GIMBERT L J, WORSFOLD P J. Environmental applications of liquid-waveguide-capillary cells coupled with spectroscopic detection [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2007, 26(9): 914-930.
- [35] LI Q P, HANSELL D A. Intercomparison and coupling of magnesium-induced co-precipitation and long-path liquid-waveguide capillary cell techniques for trace analysis of phosphate in seawater [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 611(1): 68-72.
- [36] MA Jian, YUAN Dongxing, ZHANG Min, et al. Reverse flow injection analysis of nanomolar soluble reactive phosphorus in seawater with a long path length liquid waveguide capillary cell and spectrophotometric detection [J]. *Talanta*, 2009, 78(1): 315-320.
- [37] ZHANG Lei, ZHANG Rongbiao. Effect of soil moisture and particle size on soil total phosphorus estimation by near-infrared spectroscopy [J].

- Polish Journal of Environmental Studies, 2017, 26(1):395-401.
- [38] 李恢宏. 近红外光谱的水质总磷检测系统[D]. 武汉:中南民族大学, 2016.
- LI Huihong. Detection system of the total phosphorus in water based on near infrared spectroscopy [D]. Wuhan: South-central University for Nationalities, 2016.
- [39] LIANG Ying, YUAN Dongxing, LI Quanlong, et al. Flow injection analysis of ultratrace orthophosphate in seawater with solid-phase enrichment and luminol chemiluminescence detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 571(2):184-190.
- [40] RUIZ-CALERO V, GALCERAN M T. Ion chromatographic separations of phosphorus species: A review [J]. Talanta, 2005, 66(2):376-410.
- [41] 刁小冬, 黄桂荣, 何阳. 离子色谱法同时测定水中总氮和总磷[J]. 化工环保, 2012, 32(3):291-294.
- DIAO Xiaodong, HUANG Guirong, HE Yang. Simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in water by ion chromatography [J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2012, 32(3):291-294.
- [42] DE MEDINA H L, GUTIÉRREZ E, DE VARGAS M C, et al. Determination of phosphate and sulphite in natural waters in the presence of high sulphate concentrations by ion chromatography under isocratic conditions [J]. Journal of Chromatography A, 1996, 739(1/2):207-215.
- [43] YOKOYAMA Y, DANNO T, HAGINOYA M, et al. Simultaneous determination of silicate and phosphate in environmental waters using pre-column derivatization ion-pair liquid chromatography [J]. Talanta, 2009, 79(2):308-313.
- [44] YANG Lu, STURGEON R E, LAM J W H. On-line determination of dissolved phosphate in sea-water by ion-exclusion chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2001, 16(11):1302-1306.
- [45] 刘佳, 刘冰冰, 韩梅, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水中总磷的方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(6):1880-1883.
- LIU Jia, LIU Bingbing, HAN Mei, et al. Methodology research for determination of total phosphorus in water by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(6):1880-1883.
- [46] ROCHA A A, MIEKELEY N, BEZERRA M C M, et al. An automated system for preconcentration/matrix-removal followed by ICP-MS determination of organic phosphorus in oil production water [J]. Microchemical Journal, 2004, 78(1):65-70.
- [47] 艾仕云, 张波, 曲祥金, 等. 纳米二氧化钛膜光催化分解-电化学法联用测定水体中的总磷 [J]. 分析化学, 2006, 34(8):1068-1072.
- AI Shiyun, ZHANG Bo, QU Xiangjin, et al. Determination of total phosphorus in water based on nanometer titanium dioxide film photocatalytic oxidation with electrochemical method [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2006, 34(8):1068-1072.
- [48] KOLLIPOULOS A V, KAMPOURIS D K, BANKS C E. Rapid and portable electrochemical quantification of phosphorus [J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(8):4269-4274.
- [49] BAI Yin, TONG Jianhua, WANG Jinfen, et al. Electrochemical microsensor based on gold nanoparticles modified electrode for total phosphorus determinations in water [J]. IET Nanobiotechnology, 2014, 8(1):31-36.
- [50] JOÑCA J, LEÓN FERNÁNDEZ V, THOURON D, et al. Phosphate determination in seawater: Toward an autonomous electrochemical method [J]. Talanta, 2011, 87:161-167.
- [51] HATTA M, MEASURES C I, RUZICKA J. Determination of traces of phosphate in sea water automated by programmable flow injection: Surfactant enhancement of the phosphomolybdenum blue response [J]. Talanta, 2019, 191:333-341.
- [52] DAFNER E V, SZMANT A M. A modified segmented continuous flow analysis method for simultaneous determination of total dissolved nitrogen and phosphorus in marine environments [J]. Limnology and Oceanography: Methods, 2014, 12(8):577-591.
- [53] ESTELA J M, CERDÀ V. Flow analysis techniques for phosphorus: An overview [J]. Talanta, 2005, 66(2):307-331.
- [54] KARADAĞ S, GÖRÜŞÜK E M, ÇETINKAYA E, et al. Development of an automated flow injection analysis system for determination of phosphate in nutrient solutions [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(10):3926-3934.
- [55] 唐慧颖. 连续流动分析法测定水中的总磷 [J]. 污染防治技术, 2014(1):51-54.
- TANG Huiying. Determination of total phosphorus in water by using continuous flow analysis [J]. Pollution Control Technology, 2014(1):51-54.
- [56] BENSON R L, MCKELVIE I D, HART B T, et al. Determination of total phosphorus in waters and wastewaters by on-line UV/thermal induced digestion and flow injection analysis [J]. Analytica Chimica Acta, 1996, 326(1/2/3):29-39.
- [57] LIN Kunning, PEI Junxian, LI Peicong, et al. Simultaneous determination of total dissolved nitrogen and total dissolved phosphorus in natural waters with an on-line UV and thermal digestion [J]. Talanta, 2018, 185:419-426.
- [58] LIANG Ying, YUAN Dongxing, LI Quanlong, et al. Flow injection analysis of nanomolar level orthophosphate in seawater with solid phase enrichment and colorimetric detection [J]. Marine Chemistry, 2007, 103(1/2):122-130.
- [59] GIMBERT L J, HAYGARTH P M, WORSFOLD P J. Determination of nanomolar concentrations of phosphate in natural waters using flow injection with a long path length liquid waveguide capillary cell and solid-state spectrophotometric detection [J]. Talanta, 2007, 71(4):1624-1628.
- 【作者简介】 吴丹(1979—), 博士, 高级实验师。E-mail: wudan2018@zju.edu.cn。
- 【收稿日期】 2022-02-21(修改稿)