

学校编码: 10384

密级_____

学 号: 33320130153915

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

**环境水体中痕量溶解态铝
分析新方法的研究和应用**

**Study and Application of New Analytical Methods
for Determination of Trace Dissolved Aluminum
in Natural Waters**

周挺进

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: 2016年9月

论文答辩时间: 2016年10月

2016年10月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
缩略语表	V
第一章 绪论	1
1.1 环境水体中的铝	1
1.1.1 环境水体中 Al 的赋存形态.....	1
1.1.2 环境水体中 Al 的分布、迁移、转化.....	3
1.1.3 Al 的示踪物作用.....	6
1.1.4 Al 循环与 Si 循环的关系	7
1.2 痕量金属分析的关键技术	8
1.2.1 基底分离和预富集技术.....	8
1.2.2 流动分析技术.....	9
1.3 环境水样中溶解态铝的分析方法	10
1.3.1 原子光谱法和质谱法.....	10
1.3.2 溶出伏安法.....	13
1.3.3 气相色谱-电子捕获检测法	13
1.3.4 络合衍生-分光光度法	13
1.3.5 荧光光度法.....	15
1.3.6 荧光化学传感器.....	16
1.3.7 溶解态 Al 的测定方法小结.....	16
1.4 课题的提出和研究目标及内容	18
1.4.1 课题的提出.....	18
1.4.2 研究目标和内容.....	19
第一章 参考文献	20
第二章 环境水样中溶解态铝的流动注射分光光度测定法研究.....	35
2.1 前言	35
2.2 实验部分	35
2.2.1 仪器和试剂.....	35
2.2.2 实验器皿的清洗.....	37

2.2.3 流动注射流路及分析方法.....	38
2.2.4 水样的采集和预处理.....	40
2.3 结果与讨论	41
2.3.1 实验条件的优化.....	41
2.3.1.1 CTAB 浓度的优化及检测波长的选取	41
2.3.1.2 参数的优化.....	42
2.3.2 其他金属离子的干扰和排除.....	45
2.3.3 工作曲线、平行性和方法检出限.....	47
2.3.4 方法的验证.....	48
2.3.5 方法的应用.....	50
2.4 本章小结	51
第二章 参考文献	52
第三章 河口及近岸海水中痕量溶解态铝的流动注射-IDA 固相萃取- 分光光度测定法研究	54
3.1 前言	54
3.2 实验部分	55
3.2.1 材料和仪器.....	55
3.2.2 试剂.....	56
3.2.3 在线固相萃取流路及分析方法.....	57
3.2.4 水样的采集和预处理.....	60
3.3 结果与讨论	60
3.3.1 实验条件的优化.....	60
3.3.1.1 固相萃取填料的选择.....	60
3.3.1.2 预洗液的选择及 pH 的优化.....	61
3.3.1.3 洗脱液的选择.....	62
3.3.1.4 试剂浓度、反应 pH、洗脱流速和试剂流速的优化.....	63
3.3.2 其他金属离子的干扰和排除.....	66
3.3.3 海水基底的影响.....	66
3.3.4 工作曲线、平行性和方法检出限.....	67
3.3.5 方法的验证.....	69
3.3.6 方法的应用.....	70
3.4 本章小结	71
第三章 参考文献	72

第四章 大洋海水中痕量溶解态铝的顺序注射-HLB 固相萃取-荧光光度测定法研究	75
4.1 前言	75
4.2 实验部分	76
4.2.1 材料和仪器.....	76
4.2.2 试剂.....	76
4.2.3 在线固相萃取流路及分析方法.....	77
4.2.4 水样的采集和预处理.....	80
4.3 结果与讨论	81
4.3.1 激发光谱及发射光谱的绘制.....	81
4.3.2 固相萃取柱的选择.....	81
4.3.3 预洗液及洗脱液的选择.....	82
4.3.4 实验条件的优化.....	83
4.3.4.1 反应温度的优化.....	83
4.3.4.2 荧光镓浓度的优化.....	84
4.3.4.3 停流反应时间的优化.....	85
4.3.4.4 反应 pH 的优化.....	86
4.3.5 其他金属离子的干扰和排除.....	87
4.3.6 海水基底的影响.....	88
4.3.7 工作曲线、平行性和方法检出限.....	89
4.3.8 方法的验证.....	90
4.3.9 方法的应用.....	91
4.4 本章小结	93
第四章 参考文献	93
第五章 环境水样中溶解态铝的荧光传感膜研究	96
5.1 前言	96
5.2 实验部分	97
5.2.1 仪器.....	97
5.2.2 试剂.....	97
5.2.3 传感膜的制备.....	98
5.2.4 传感膜的测定.....	99
5.2.5 水样的采集和预处理.....	99
5.3 结果与讨论	100
5.3.1 敏感载体的选择.....	100

5.3.2 激发光谱及发射光谱的绘制.....	100
5.3.3 实验条件的优化.....	101
5.3.3.1 荧光传感膜配方.....	101
5.3.3.2 Morin 浓度的优化.....	101
5.3.3.3 反应 pH 的优化.....	102
5.3.3.4 反应时间的优化.....	103
5.3.4 其他金属离子的干扰.....	104
5.3.5 海水基底的影响.....	105
5.3.6 工作曲线、平行性和方法检出限.....	106
5.3.7 方法的验证.....	107
5.3.8 方法的应用.....	108
5.4 本章小结	109
第五章 参考文献	109
第六章 结语与展望	111
6.1 研究总结	111
6.2 本研究的贡献	114
6.3 本研究的不足	114
6.4 研究展望	115
攻读博士学位期间发表的论文	116
致谢.....	117

Abstract (in Chinese)	I
Abstract (in English)	III
List of abbreviation	V
Chapter 1 Preface	1
1.1 Al in natural waters	1
1.1.1 The species of Al in natural waters	1
1.1.2 Distribution, transportation and transformation of Al in natural waters .	3
1.1.3 Al as tracers	6
1.1.4 The relationship of Al cycle and Si cycle	7
1.2 Key techniques of analytical methods for trace metals	8
1.2.1 Matrix separation and preconcentration techniques	8
1.2.2 Flow analysis techniques	9
1.3 Analytical methods for trace dissolved Al in natural water samples	10
1.3.1 Atomic spectrometry and mass spectrometry	10
1.3.2 Stripping voltammetry	13
1.3.3 Gas chromatography-electron capture detection	13
1.3.4 Derivatization-spectrometry	13
1.3.5 Fluorescence spectrometry.....	15
1.3.6 Fluorescence chemosensor.....	16
1.3.7 Summary of analytical methods for dissolved Al determination.....	16
1.4 Objectives and contents of the research	18
1.4.1 Proposal of this study.....	18
1.4.2 Contents of this study.....	19
References for Chapter 1	20
Chapter 2 Flow injection-spectrometry analysis of dissolved Al in natural water samples	35
2.1 Introduction	35
2.2 Experimental	35
2.2.1 Apparatus and reagents	35

2.2.2 Cleaning protocols for plastic wares.....	37
2.2.3 Manifold of the flow injection analysis and experimental method.....	38
2.2.4 Sample collection and pretreatment.....	40
2.3 Results and discussion	41
2.3.1 Optimization of the reaction parameters.....	41
2.3.1.1 Optimization of CTAB concentration and selection of detection wavelength	41
2.3.1.2 Optimization of parameters.....	42
2.3.2 Interferences of foreign metal ions	45
2.3.3 Calibration curve, precision and method detection limit	47
2.3.4 Validation of the method	48
2.3.5 Application of the method.....	50
2.4 Summary of Chapter 2	51
References for Chapter 2.....	52
Chapter 3 Determination of trace dissolved Al in seawater with flow injection coupled with iminodiacetic acid solid phase extraction and spectrometric detection	54
3.1 Introduction.....	54
3.2 Experimental	55
3.2.1 Materials and instrumentation.....	55
3.2.2 Reagents.....	56
3.2.3 Manifold of the flow analysis system and experimental method	57
3.2.4 Sample collection and pretreatment.....	60
3.3 Results and discussion	60
3.3.1 Optimization of the reaction condition	60
3.3.1.1 Selection of the solid phase extraction packing material.....	60
3.3.1.2 Selection of pre-elution solution and optimization of the pre-elution pH	61
3.3.1.3 Selection of elution solution	62
3.3.1.4 Optimization of reagent concentrations, reaction pH, elution flow rate and reagent flow rate.....	63
3.3.2 Interferences of foreign metal ions	66
3.3.3 Effect of the seawater matrix	66
3.3.4 Calibration curve, precision and method detection limit.....	67

3.3.5 Validation of the method	69
3.3.6 Application of the method.....	70
3.4 Summary of Chapter 3	71
References for Chapter 3.....	72
Chapter 4 Determination of trace dissolved Al in seawater with sequential injection coupled with hydrophobic-lipophilic balance solid phase extraction and fluorescence detection	75
4.1 Introduction.....	75
4.2 Experimental	76
4.2.1 Materials and instrumentation.....	76
4.2.2 Reagents.....	76
4.2.3 Manifold of the flow analysis system and experimental method	77
4.2.4 Sample collection and pretreatment.....	80
4.3 Results and discussion	81
4.3.1 Excitation and emission spectra.....	81
4.3.2 Selection of the cartridge	81
4.3.3 Selection of pre-elution and elution solution.....	82
4.3.4 Optimization of the reaction parameters.....	83
4.3.4.1 Optimization of the reaction temperature	83
4.3.4.2 Optimization of the lumogallion concentration	84
4.3.4.3 Optimization of the stopped-flow time.....	85
4.3.4.4 Optimization of the reaction pH	86
4.3.5 Interferences of foreign metal ions	87
4.3.6 Effect of the seawater matrix	88
4.3.7 Calibration curve, precision and method detection limit.....	89
4.3.8 Validation of the method	90
4.3.9 Application of the method.....	91
4.4 Summary of Chapter 4	93
References for Chapter 4.....	93
Chapter 5 The study of fluorescent film sensor for determination of dissolved Al in natural waters.....	96
5.1 Introduction.....	96

5.2 Experimental	97
5.2.1 Apparatus	97
5.2.2 Reagents	97
5.2.3 Preparation of the sensing film	98
5.2.4 Determination of dAl in the film sensor	99
5.2.5 Sample collection and pretreatment	99
5.3 Results and discussion	100
5.3.1 Selection of the sensitive carrier	100
5.3.2 Excitation and emission spectra	100
5.3.3 Optimization of the analytical parameters	101
5.3.3.1 Formula of the fluorescent film sensor	101
5.3.3.2 Optimization of Morin concentration	101
5.3.3.3 Optimization of the reaction pH	102
5.3.3.4 Optimization of the reaction time	103
5.3.4 Interferences of foreign metal ions	104
5.3.5 Effect of the seawater matrix	105
5.3.6 Calibration curve, precision and method detection limit	106
5.3.7 Validation of the method	107
5.3.8 Application of the method	108
5.4 Summary of Chapter 5	109
References for Chapter 5	109
Chapter 6 Conclusion and perspective	111
6.1 Summary of the research	111
6.2 Contribution of the study	114
6.3 Shortage of the study	114
6.4 Perspective	115
Publications during the doctoral study	116
Acknowledgements	117

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.