

# 离子色谱法测定 $\text{PO}_3^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 及其在废水处理中的中控分析

刘媛<sup>1</sup>,张艳霞<sup>1</sup>,王玉萍<sup>1,2</sup>

(1. 南京师范大学化学与材料科学学院,江苏 南京 210097)  
(2. 南京理工大学,江苏省化工污染控制与资源化重点实验室,江苏 南京 210094)

[摘要] 建立了废水中  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的离子色谱检测方法. 选用浓度为 4.5 mmol/L/0.8 mmol/L 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  的淋洗液,流速 1.00 mL/min,电导检测器. 实验结果表明: $\text{PO}_3^{3-}$  的质量浓度在 1.00 ~ 32.00 mg/L 范围内线性关系良好( $r=0.9999$ ),检出限 25.90  $\mu\text{g/L}$ ,相对标准偏差为 0.57%; $\text{PO}_4^{3-}$  的质量浓度在 1.00 ~ 32.00 mg/L 范围内线性关系良好( $r=0.9997$ ),检出限 41.00  $\mu\text{g/L}$ ,相对标准偏差为 1.34%.  $\text{PO}_3^{3-}$  的加标回收率为 94.2% ~ 102.0%, $\text{PO}_4^{3-}$  的加标回收率为 101.2% ~ 105.0%. 使用所建立的检测方法为废水中的  $\text{PO}_3^{3-}$  的氧化提供中控分析,考察了氧化剂的用量、反应温度、硫酸含量对氧化效果的影响.

[关键词] 离子色谱法, $\text{PO}_3^{3-}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ ,中控分析

[中图分类号] O657 [文献标志码] A [文章编号] 1001-4616(2013)01-0059-05

## Determination of $\text{PO}_3^{3-}$ and $\text{PO}_4^{3-}$ by Ion Chromatography and Its Application in Mid-Controlled Analysis of Wastewater Treatment

Liu Yuan<sup>1</sup>,Zhang Yanxia<sup>1</sup>,Wang Yuping<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Materials Science,Nanjing Normal University,Nanjing 210097,China)  
(2. Nanjing University of Science and Technology,Jiangsu Key Laboratory of Chemical Pollution Control and Resources Reuse,Nanjing 210094,China)

**Abstract:** An ion chromatography analysis method was proposed for detecting  $\text{PO}_3^{3-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  in wastewater. The mixed solution of  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  (4.5 mmol/L/0.8 mmol/L) was used as eluent, its flow rate was 1.00mL/min and the electrical conductivity detector was used as a detector. The results showed that the linear relationship was good ( $r = 0.9999$ ) within the range of 1.00–32.00mg/L for  $\text{PO}_3^{3-}$ . The detection limit of  $\text{PO}_3^{3-}$  was 25.90  $\mu\text{g/L}$  and the relative standard deviation was 0.57%. The linear relationship was good( $r=0.9997$ ) within the range of 1.00–32.00 mg/L for  $\text{PO}_4^{3-}$ . The detection limit of  $\text{PO}_4^{3-}$  was 41.00  $\mu\text{g/L}$  and the relative standard deviation was 1.34%. The standard addition recoveries of  $\text{PO}_3^{3-}$  were from 94.2% to 102.0%, and those of  $\text{PO}_4^{3-}$  were from 101.2% to 105.0%. The established testing method was used in a mid-controlled analysis of the oxidation of  $\text{PO}_3^{3-}$  and the effects of oxidizing agent dosage, reaction temperature, and content of sulfuric acid on oxidation were investigated.

**Key words:** ion chromatography,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , middle-controlled analysis

由于磺化剂氯磺酸和三氯化磷具有较强的挥发性,水吸收其废气时会产生硫酸、盐酸和亚磷酸的混合酸废水,其中亚磷酸具有一定的还原性,可以慢慢将吸收液中共存的硫酸逐步还原为亚硫酸和硫磺,对气体吸收液和环境产生污染. 因此,减少或消除吸收液中二氧化硫和硫磺,需要处理吸收液中还原性的亚磷酸. 为了选择处理工艺,有必要建立磷酸和大量硫酸存在下亚磷酸的分析方法. 对于亚磷酸含量的测定方法主要有碘量法<sup>[1]</sup>、重铬酸钾法<sup>[2]</sup>、高锰酸钾法<sup>[3]</sup>、高锰酸钾法与碘量法结合测工业品亚磷酸<sup>[4]</sup>等. 磷酸

收稿日期:2012-06-06.  
基金项目:化工污染控制与资源化江苏省高校重点实验室开放基金、江苏高校优势学科建设工程项目.  
通讯联系人:王玉萍,教授,研究方向:工业“三废”处理及资源化实用技术. E-mail:wangyuping@njnu.edu.cn

的测定方法主要有分光光度法<sup>[5,6]</sup>. 离子色谱法可以用来检测水中常见的阴离子,如氯离子<sup>[7,8]</sup>,也常用来同时检测多种离子<sup>[9-11]</sup>. 张锦梅等<sup>[12]</sup>利用离子色谱测定了农药乙烯利水剂中的副产物亚磷酸和磷酸的含量. 由于氯磺酸和三氯化磷废气吸收液中含有大量的氯离子和硫酸根离子,而亚磷酸一般氧化为磷酸. 为了选择和控制在吸收液中的亚磷酸的处理方法和效果,同时考虑共存的可能对亚磷酸测定有影响的磷酸根和硫酸根离子,选择离子色谱法检测  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  是较合理、快速的方法.

本文建立了离子色谱测定吸收液中  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的方法,并对  $\text{PO}_3^{3-}$  的氧化实验进行中控分析,考察了氧化剂用量、反应液温度、废液中硫酸含量以及反应时间对氧化效果的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

戴安(DIONEX)离子色谱仪 ICS-900,电导检测器,超纯水,无水碳酸钠(AR,含量 $\geq 99.8\%$ ),碳酸氢钠(AR,含量 $\geq 99.5\%$ ),磷酸(AR,含量 $\geq 85.0\%$ ),亚磷酸(AR,含量 $\geq 99.0\%$ ),无水硫酸钠(AR,含量 $\geq 99.0\%$ ),吸收液废水(国内某公司提供).

### 1.2 色谱条件

色谱柱:AS23 阴离子分析柱,AG23 阴离子保护柱.

淋洗液: $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ ,浓度为 4.5 mmol/L/0.8 mmol/L;流速为 1.00 mL/min;进样量为 1.00 mL.

### 1.3 淋洗液的配制

分别称取  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4.769 6 g,  $\text{NaHCO}_3$  0.672 3 g,加入 100.00 mL 容量瓶中,用超纯水溶解并定容. 移取 10.00 mL 上述  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  溶液至淋洗瓶中,用超纯水稀释到 1000 mL,摇匀得到含有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4.5 mmol/L、 $\text{NaHCO}_3$  0.8 mmol/L 的淋洗液.

### 1.4 标准样品

分别精确称取亚磷酸(AR)0.104 2 g、磷酸(AR)0.121 8 g,加入 100.00 mL 容量瓶中,用超纯水溶解并定容. 该储备液中含  $\text{PO}_3^{3-}$  的量为 1.00 g/L、 $\text{PO}_4^{3-}$  的量为 1.00 g/L.

### 1.5 模拟废水

精确称取无水硫酸钠(AR)0.149 2 g、亚磷酸(AR)0.104 2 g、磷酸(AR)0.121 8 g,分别用超纯水定容至 1 000 mL. 从以上溶液中分别量取 10.00 mL 的硫酸钠溶液、8.80 mL 亚磷酸溶液、9.40 mL 磷酸溶液,混合并定容至 100.00 mL,得到模拟废水. 废水中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的量分别为 10.00 mg/L、8.80 mg/L 和 9.40 mg/L.

### 1.6 吸收液废水的测定

移取吸收液或经氧化处理后的吸收液 2.00 mL 按比例稀释至适当浓度后测定.  $\text{PO}_3^{3-}$  的氧化率用下式计算:
$$\text{OR} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\%.$$

其中  $c_0$  为初始  $\text{PO}_3^{3-}$  的浓度,  $c_t$  为反应过程中  $\text{PO}_3^{3-}$  的浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 色谱条件选择

根据 ICS-900 的配置和需要分析的离子类型,选择  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  淋洗液系统,通过改变淋洗液的配比,选择优化  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的分离和测定. 分别配制  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  体系为 4.0 mmol/L/0.5 mmol/L、4.0 mmol/L/0.8 mmol/L、4.5 mmol/L/0.8 mmol/L、4.5 mmol/L/1.0 mmol/L 的系列淋洗液,设定流速为 1.00 mL/min,对 1.5 中模拟废水进行分析,考察了  $\text{PO}_3^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的保留时间( $R_T$ )和分离度( $R_S$ ),实验结果见表 1.

从表 1 可知,当淋洗液为 4.0 mmol/L/0.5 mmol/L 时,  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的分离度较好,但  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  分离效果较差,有部分峰重叠. 当淋洗液为 4.0 mmol/L/0.8 mmol/L 时,  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的分离度较好,但出峰时间较长. 当淋洗液为 4.5 mmol/L/0.8 mmol/L 时,  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的分离度较

好,出峰时间也较短.当淋洗液浓度为 4.5 mmol/L/1.0 mmol/L 时, $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的分离效果较好,但与浓度为 4.5 mmol/L/0.8 mmol/L 的淋洗液比较而言,4.5 mmol/L/0.8 mmol/L 效果更好.综合考虑度和出峰时间考虑,本实验选择  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$  浓度为 4.5 mmol/L/0.8 mmol/L 的淋洗液.

表 1 不同淋洗液浓度下  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的保留时间和分离度

Table 1 The retention time and resolution of  $\text{PO}_3^{3-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  by different concentration of eluent

$\text{Na}_2\text{CO}_3/(\text{mmol/L})/\text{NaHCO}_3/(\text{mmol/L})$	保留时间/min		分离度	
	$\text{PO}_3^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{PO}_3^{3-}$ 和 $\text{PO}_4^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$
4.0/0.5	18.110	21.270	3.71	1.30
4.0/0.8	18.572	20.370	2.21	2.87
4.5/0.8	15.570	17.836	3.17	1.69
4.5/1.0	15.397	16.647	1.60	3.01

2.2  $\text{PO}_3^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的工作曲线

移取不同体积储备液,配制成不同浓度标准试样( $\text{PO}_3^{3-}$  含量分别为 1.00 mg/L、4.00 mg/L、10.00 mg/L、16.00 mg/L、24.00 mg/L、32.00 mg/L; $\text{PO}_4^{3-}$  含量分别为 1.00 mg/L、4.00 mg/L、10.00 mg/L、16.00 mg/L、24.00 mg/L、32.00 mg/L).按照 1.2 中的分析条件测定,图 1 为此条件下, $\text{PO}_3^{3-}$  (24.00 mg/L)、 $\text{PO}_4^{3-}$  (24.00 mg/L)标准溶液色谱图.

以峰面积与标样浓度进行线性回归,得  $\text{PO}_3^{3-}$  回归方程  $A=0.0245x+0.0052$  ( $r=0.9999$ ), $\text{PO}_4^{3-}$  回归方程  $A=0.0184x+0.0009$  ( $r=0.9997$ ).结果表明  $\text{PO}_3^{3-}$  的质量浓度在 1.00 ~ 32.00 mg/L, $\text{PO}_4^{3-}$  的质量浓度在 1.00 ~ 32.00 mg/L 的浓度范围线性良好.离子色谱仪的最小检出浓度计算公式: $c_{\min}=c_s(2H_n/H)$ ,其中  $c_{\min}$  为最小检测浓度, $c_s$  为检测离子浓度, $H_n$  为基线噪声, $H$  为检测离子峰高,由此算得  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  检出限分别为 25.90  $\mu\text{g/L}$  和 41.00  $\mu\text{g/L}$ .

2.3 精密度测定

对  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  含量均为 24.00 mg/L 的混合标准样品分别测定 5 次,计算其相对标准偏差,实验结果见表 2.

表 2 精密度的测定

Table 2 The accuracy of  $\text{PO}_3^{3-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$

编号	$\text{PO}_3^{3-}$ 峰面积/ $(\mu\text{s}\cdot\text{min})$	平均值/ $(\mu\text{s}\cdot\text{min})$	相对标准偏差/%	$\text{PO}_4^{3-}$ 峰面积/ $(\mu\text{s}\cdot\text{min})$	平均值/ $(\mu\text{s}\cdot\text{min})$	相对标准偏差/%
1	0.589 1	0.589 4	0.57	0.438 8	0.439 8	1.34
2	0.587 2			0.437 4		
3	0.586 0			0.439 3		
4	0.589 7			0.433 8		
5	0.594 8			0.449 6		

从表 2 可知, $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的相对标准偏差分别为 0.57%、1.34%,满足中控分析的要求.

2.4  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  加标回收率测定

在  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  含量分别为 1.00 mg/L、4.00 mg/L 标准样品中,分别加入  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  储备液各 0.20 mL;在含  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  含量分别为 10.00 mg/L 和 16.00 mg/L 中,分别加入 0.60 mL,混和并定容到 100.00 mL,测定混合液中  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的含量计算其回收率,实验结果见表 3.

从表 3 可知, $\text{PO}_3^{3-}$  加标回收率为 94.2% ~ 102.0%, $\text{PO}_4^{3-}$  加标回收率为 101.2% ~ 105.0%,满足中控分析要求.

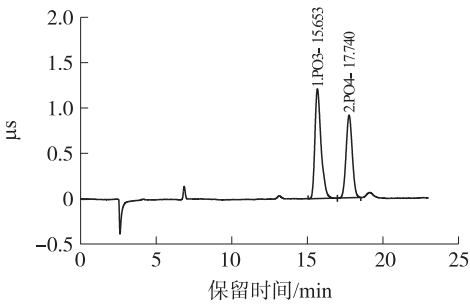


图 1 24.00 mg/L  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  标准样品的色谱图

Fig.1 The chromatogram of standard sample of 24.00 mg/L  $\text{PO}_3^{3-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$

表 3 加标回收率的测定  
Table 3 The recovery of  $\text{PO}_3^{3-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$

编号	含量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		加标量/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		测定值/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )		回收率/%	
	$\text{PO}_3^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{PO}_3^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{PO}_3^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{PO}_3^{3-}$	$\text{PO}_4^{3-}$
1	1	1	2	2	2.97	3.07	98.5	103.5
2	4	4	2	2	6.04	6.10	102.0	105.0
3	10	10	6	6	15.93	16.07	98.8	101.2
4	16	16	6	6	21.65	22.27	94.2	104.5

2.5 不同实验条件对  $\text{PO}_3^{3-}$  氧化效果的影响

2.5.1 吸收液废水中  $\text{PO}_3^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的测定

取 1.6 中吸收液废水,其中含有硫酸的量为 10%,按照 1.2 中的色谱条件进行离子色谱分析,色谱图见图 2,利用工作曲线计算其中  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的含量分别为 5.67 mg/L 和 13.89 mg/L. 样品中 7.0 min 左右的峰为  $\text{Cl}^-$ ,19.1 min 左右的峰为  $\text{SO}_4^{2-}$ .

2.5.2 氧化剂的用量对氧化效果的影响

在亚磷酸的处理过程中,氧化剂的用量对处理效果影响较大.实验了氧化剂与吸收液中亚磷酸的不同摩尔比对氧化效果的影响,反应时间为 1 h,实验结果见表 4.

由表 4 可以看出,当氧化剂过量较多时,氧化效果提高.这主要是由于一方面采用气相氧化剂氧化,由于小试系统是采用化学法产生氧化性气体,在整个体系中损失较多;另一方面该吸收体系是放热过程,吸收液温度较高,而氧化剂为温度敏感型,在一定温度下有一定的分解.

2.5.3 吸收液废水的温度和硫酸的含量对氧化效果的影响

氧化剂与亚磷酸的摩尔比为 16:1,反应时间 1 h,考察吸收液废水的温度对氧化效果的影响;吸收液废水的温度 40℃,考察硫酸的含量对氧化效果的影响,结果见表 5.

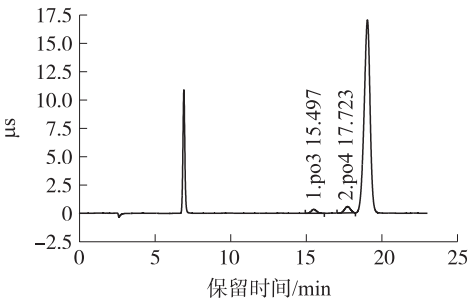


图 2 样品色谱图  
Fig. 2 The chromatogram of sample

表 4 氧化剂的用量对氧化率的影响  
Table 4 Effect of oxidant amount on oxidation efficiency

氧化剂和亚磷酸的摩尔比	亚磷酸氧化率/%
1:1	14.5
4:1	31.7
8:1	37.8
16:1	52.2

表 5 温度和硫酸的含量对氧化效果的影响  
Table 5 Effect of temperature and oxidant amount on the oxidation efficiency

水浴温度/℃	亚磷酸氧化率/%	硫酸的含量/%	亚磷酸氧化率/%
室温	52.2	5	58.2
40	59.2	10	58.4
50	59.8	20	58.1

在氯磺酸和三氯化磷废气的吸收过程中,吸收液废水的温度一般为 40~50℃左右.从表 5 可见,温度对氧化效果有一定的影响,温度升高有利于氧化反应,但 50℃后氧化率的提高不明显.而实验条件下硫酸的量不影响亚磷酸的氧化率.

2.5.4 反应时间对氧化效果的影响

吸收液废水的温度为 40℃,反应液中硫酸的含量为 10%,氧化剂和亚磷酸的摩尔比为 8:1,考察反应时间对氧化效果的影响.实验结果见表 6.

由表 6 可知,随着反应时间的增加,氧化率明显增加,在 24h 后能获得较高的氧化率.在该分析条件下亚硫酸根离子的出峰时间为 20.1min 左右.不同硫酸含量和不同反应时间样品的离子色谱图中没有出现亚硫酸离子的峰.因此,在氧化剂的存在下,吸收液废水中硫酸没有与亚磷酸反应.

表 6 反应时间对氧化率的影响  
Table 6 Effect of reaction time on oxidation efficiency

反应时间/min	亚磷酸氧化率/%
20	18.2
40	29.4
60	37.8
120	50.2
180	68.2
600	78.3
1440	82.2

3 结论

建立了吸收液废水中  $\text{PO}_3^{3-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  的离子色谱检测方法. 该方法简便快速,重现性好,精确度高,可满足氯磺酸和三氯化磷废气吸收液处理过程中  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的中控分析要求. 也可用于其他废水中  $\text{PO}_3^{3-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  的测定,适合批量样品的分析.

[参考文献]

[1] 何拥军,谢敏浩,罗世能,等. 碘量法测定因卡磷酸二钠中的亚磷酸盐[J]. 理化检验-化学分册,2007,43(5):413-415.  
[2] 廖欢,吴良,俞于怀,等. 重铬酸钾法测定防锈颜料亚磷酸锌中的亚磷酸根[J]. 化工技术与开发,2009,38(7):44-45.  
[3] 谢玉艳. 双甘膦生产废水中亚磷酸含量的测定[J]. 化工技术与开发,2011,40(9):42-43.  
[4] 莫庆奎,卢军,袁静. 亚磷酸的含量测定方法探析[J]. 化工技术与开发,2009,38(3):33-34.  
[5] 王海峰,李春燕,刘新侠. 钼酸铵分光光度法测定水中总磷的改进消解方法[J]. 中国给水排水,2009,25(16):81-83.  
[6] 杨长晓,杜洪凤. 钼酸铵分光光度法测定工作场所空气中磷酸[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(6):1 103-1 104.  
[7] Kumar S D, Venkatesh K, Maiti B. Determination of chloride in nuclear-grade boron carbide by ion chromatography[J]. Chromatographia,2004,59:243-245.  
[8] 陆克平,卢俊. 离子色谱测定车用尿素中的氯离子[J]. 中国石油和化工标准与质量,2010,8(30):29-32.  
[9] Kapinus E N, Revelsky I A, Ulogov V O, et al. Simultaneous determination of fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate, phosphate and sulfate in aqueous solutions at  $10^{-9}$  to  $10^{-8}\%$  level by ion chromatography[J]. Journal of Chromatography B, 2004,800:321-323.  
[10] 丁明军,杨慧中. 水中总磷和总氮含量的离子色谱测定法[J]. 分析化学研究报告,2012,3(40):381-385.  
[11] Michalski R, Kurzyca I. Determination of nitrogen species(nitrate,nitrite and ammonia ions)in environmental samples by ion chromatography[J]. Polish Journal of Environmental Studies,2006,15(1):5-18.  
[12] 张锦梅,王敬花,张习志等. IC法测定乙烯利水剂中乙烯利、亚磷酸、磷酸的含量[J]. 现代农药,2012,11(1):36-39.

[责任编辑:顾晓天]

(上接第 42 页)

[33] Rakos K D, Schombert J M, Odell A P, et al. Cluster populations in A115 and A2283[J]. Astrophysical Journal,2000,540(2):715-725.  
[34] Dressler A, Smail I, Poggianti B M, et al. A spectroscopic catalog of 10 distant rich clusters of galaxies[J]. Astrophysical Journal Supplement Series,1999,122(1):51-80.  
[35] Cowan N B, Ivezić Ž. The environment of galaxies at low redshift[J]. Astrophysical Journal,2008,674(1):13-16.  
[36] Lopez-Cruz O, Yee H K C, Brown J P, et al. Are luminous cD halos formed by the disruption of dwarf galaxies? [J]. Astrophysical Journal,1997,475:97-101.  
[37] Dressler A. Galaxy morphology in rich clusters-implications for the formation and evolution of galaxies[J]. Astrophysical Journal,1980,236:351-365.  
[38] Dressler A, Oemler A J, Couch W J, et al. Evolution since  $Z=0.5$  of the morphology-density relation for clusters of galaxies[J]. Astrophysical Journal,1997,490:577-591.

[责任编辑:顾晓天]