

林明月, 潘大为, 张海云, 等. 适用于海岸带区域溶解态总铁的检测方法研究[J]. 环境科学与技术, 2015, 38(5): 74-77. Lin Mingyue, Pan Dawei, Zhang Haiyun, et al. Method for determination of total dissolved iron in coastal samples[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 38(5): 74-77.

适用于海岸带区域溶解态总铁的检测方法研究

林明月^{1,2}, 潘大为^{1*}, 张海云^{1,2}, 韩海涛³, 苏振翠³

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 烟台大学化学化工学院, 山东 烟台 264005)

摘要 铁是海洋初级生产力的重要限制因素, 在地球生物化学循环中起到重要作用。对于入海河流及近岸海域而言, 铁的含量、形态丰富, 是大洋海水中铁的重要来源, 因此建立一个适用于海岸带区域溶解态总铁的分析检测方法, 对于进一步认识铁循环机制和有效预防海洋环境污染等具有重要意义。文章采用阴极溶出伏安法, 考察了缓冲溶液、电化学参数等对实验测定的影响。结果表明: 在 0.01 mol/L, pH=4.0 的 HAc-NaAc 缓冲溶液体系中, -0.2 V 恒电位搅拌富集 5 s 后阴极化扫描, Fe³⁺ 在 -1.24 V 左右出现阴极溶出峰。在最优的条件下, 0.1~100 μmol/L 范围内, Fe³⁺ 的溶出峰电流与其浓度呈很好的线性关系。对实际样品(入海河流、近岸海水和沉积物)检测的回收率均在 90%~110% 之间, 表明该方法适用于海岸带区域中溶解态总铁的检测。

关键词 溶解态总铁; 海岸带区域; 差分脉冲阴极溶出伏安法

中图分类号 X132 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2015.05.016 文章编号: 1003-6504(2015)05-0074-04

Method for Determination of Total Dissolved Iron in Coastal Samples

LIN Mingyue^{1,2}, PAN Dawei^{1*}, ZHANG Haiyun^{1,2}, HAN Haitao³, SU Zhencui³

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation of Chinese Academy of Sciences, Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai Institute of Coastal Zone, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China)

Abstract: Iron as an important limiting factor of marine primary productivity plays a significant role in biogeochemical cycles. The concentration and speciation of iron in coastal zone water are much plentiful and are the main source of oceanic water. Therefore, to further understand the iron cycling mechanism and prevent the marine pollution effectively, it is very necessary and important to establish a method of iron determination for coastal water. Experimental parameters such as the concentration and pH of the supporting electrolyte, the accumulation potential and time were optimized. Results showed that a remarkable cathodic peak appeared at -1.24 V when accumulating for 5 s at -0.2 V in 0.01 mol/L HAc-NaAc (pH=4.0) solution with stirring. A linear response was obtained in the concentration range 0.1~100 μmol/L under the optimized conditions. The recovery of the real sample determination was between 90%~110%, indicating this method can be used to determine the total dissolved iron in coastal zone.

Key words: total dissolved iron; coastal zone; differential pulse stripping voltammetry

铁是地壳中较为丰富的元素, 丰度约为 5.6%^[1], 在地球生物化学过程中是一种举足轻重的元素, 特别对于浮游植物来说是其生长的必需元素, 重要性远远超过了其他微量元素^[2]。Gran 在 1931 年提出铁和其他营养元素一样, 是限制海洋初级生产力的重要因素。

海水中的铁浓度很低, 一般在 0.2~1 nmol/L^[3]。海水中溶解态的铁限制了浮游植物的生长, 这不仅影响海洋食物链, 也影响全球气候。而且, 近年来海域赤潮事件频发, 赤潮的监测预报显得日益重要, 在引发赤潮的各种化学因素中, 除了丰富的氮、磷营养盐之外, 铁可

《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) hjkyxj@vip.126.com

收稿日期 2014-07-07; 修回 2014-08-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(41276093)

作者简介: 林明月(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向为电化学技术在海洋环境监测中的应用 (电子信箱) mylin@yic.ac.cn; * 通讯作者 (电子信箱) dwpn@yic.ac.cn。

能是赤潮形成的关键^[4]。

目前应用于海水中铁的检测的方法主要有分光光度法^[5-6]、原子吸收光谱法^[7-8]、电感耦合等离子发射光谱及质谱法^[9-10]、化学发光法^[11-12]、电化学分析法^[13-15]等,但是每种方法都有其各自的优点和局限性。传统的分光光度法,仪器设备简单,操作简便,但不适用于大量样品的快速检测,水样的浊度直接影响测量的吸光度值,不能满足海水中痕量铁的测定,在此基础上改进的带有在线预富集系统的流动注射分析方法和液芯波导光纤技术可以大大提高分析检测的灵敏度,但仍不能满足快速、简便的现场测试要求。原子吸收光谱法所用仪器设备昂贵,预处理过程十分繁琐耗时,并且测定过程需要铁元素的光源,只能对溶解态的铁进行测定,分析成本较高。化学发光法灵敏度高,选择性好,但发光体系少,实验繁琐,使得其发展受到限制。质谱法虽快速、准确、灵敏度高,但仪器设备运行费用高,要求高真空环境,很难实现现场测定。

为了提供高质量的数据以进一步提高我们对铁的生物地球化学循环的认识,更好的为赤潮预报等应急事件提供数据支撑,水体中尤其是近岸水域中的溶解态总铁的含量需要更灵敏可靠的分析方法。

本文使用阴极溶出伏安法,详细研究各种实验条件对灵敏度的影响,为今后研究体系更为复杂、铁浓度更低,各种干扰存在条件下的海水中总铁的分析测试提供帮助。

1 实验部分

1.1 仪器装置

分析用由瑞士万通公司生产的 797 VA Computrace 伏安极谱仪进行,方法采用阴极溶出伏安法。工作电极为悬汞电极, Pt 为辅助电极, Ag/AgCl 为参比电极,盐桥用 3.0 mol/L 的 KCl 填充。该仪器的反应池中,配备有旋转搅拌器,并可以自动通氮气,在进行测试前先通 5 min 氮气,使得溶液处于无氧环境。pH 由上海雷磁仪器有限公司的 E-201-C pH 电极测定得到。样品由瑞士万通公司 705 型紫外消解仪进行消解。

1.2 试剂

Fe³⁺标准储备液(10⁻¹ mol/L)由 FeCl₃·5H₂O 溶解在 0.1 mol/L HNO₃ 中配制,不同浓度的工作溶液由标准储备液稀释而成。

所用的试剂(FeCl₃·5H₂O, HAc, NaAc, H₂O₂, HNO₃)为上海国药集团化学试剂有限公司生产,且为分析纯。其中 HNO₃ 为优级纯,并用石英亚沸蒸馏方法进行纯化处理。所有溶液均用去离子水(18.2 MΩ/cm)配

制。实验在室温、常压下进行,所用玻璃容器均用新配置的王水(HCl:HNO₃=1:3)清洗,并用超纯水冲洗 3 次,烘干后备用。

1.3 实验方法

向反应池中注入 10 mL 的 pH=4.0,浓度为 0.01 mol/L 的 HAc-NaAc 缓冲溶液,通氮气 300 s 后,在 -0.2 V 恒电位下搅拌富集 5 s,静止 8 s,进行差分脉冲溶出伏安扫描(-1.0~-1.36 V),测定 Fe³⁺溶出峰电流。

1.4 水样中溶解态总铁的测定

河水样品采集自招远界河(入海河流),近岸海水样品采集自渤海湾和沉积物样品为黄海沉积物。河水 and 海水样品采集后马上用 0.45 μm 的滤膜过滤后冷藏,测试前将水样用 HNO₃ 调至 pH<2,加入一定的 H₂O₂ 在紫外灯下消解 30 min 后测量。沉积物样品采集后,经过烘干、碾碎,加入 HF、HNO₃、HClO₄ (5:2:1),高温消解 10 h 后,在 4℃下冷藏以备分析。

2 结果与讨论

2.1 缓冲体系 pH 的影响

当 pH 较高时,Fe 易形成水解产物,如 Fe(OH)²⁺、Fe(OH)₂⁺、Fe(OH)₃⁰,因此控制实验的 pH 对提高实验的灵敏度和准确性来说非常重要。本文考察了不同 pH(3.0~5.0)的 0.01 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液对 10 μmol/L 的 Fe³⁺的电流响应,如图 1 所示。

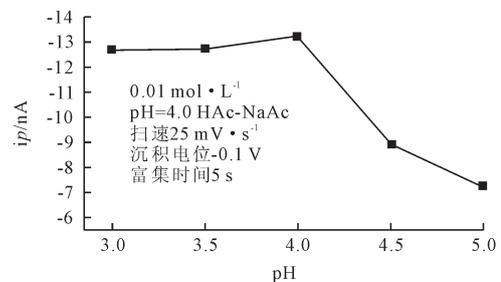


图1 溶液pH值对10 μmol/L Fe³⁺溶出峰电流的影响
Fig.1 Effect of pH on the peak current of 10 μmol/L Fe³⁺

从图 1 中可以看出, pH = 4.0 时,响应信号最大,为最优 pH。当 pH<4.0 的时候,峰电流受 H⁺干扰较大,而当 pH>4.0 时,Fe³⁺发生部分水解,使得 Fe³⁺的电流响应迅速下降。因此对于该体系而言, pH=4.0 的 0.01 mol/L HAc-NaAc 为最佳缓冲体系。

2.2 富集电位对测定灵敏度的影响

在 0.01 mol/L HAc-NaAc 溶液中,控制其他电化学参数不变,仅改变富集电位,从图 2 可以看出,当富集电位由 0 V 逐渐降低至 -0.2 V 的时,Fe³⁺的溶出峰电流逐渐增大,当富集电位进一步降低至 -0.4 V 时,峰电流也逐渐降低,这可能是由于在一定时间内,富

集电位的降低,使得吸附到电极表面的 Fe^{3+} 浓度增大。当超过饱和状态时,持续富集的 Fe^{3+} 到达电极表面,使得整个电极表面电荷带正电,对阳离子起到排斥作用。因此在合适的富集时间内,选择最优富集电位为 -0.2 V 。

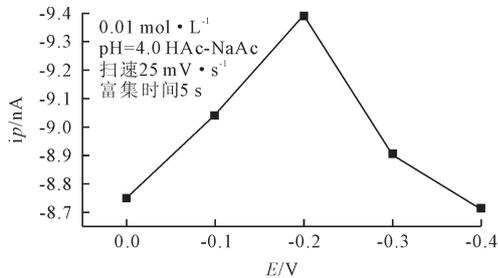


图2 富集电位对 $10\ \mu\text{mol/L}\ \text{Fe}^{3+}$ 溶出峰电流的影响
Fig.2 Effect of accumulation potential on the peak current of $10\ \mu\text{mol/L}\ \text{Fe}^{3+}$

2.3 富集时间对测定灵敏度的影响

实验研究了富集时间对 Fe^{3+} 溶出峰电流的影响。如图3所示,当富集时间低于 5 s 时, Fe^{3+} 的峰电流随富集时间的增大而增大,但超过 5 s 之后,就急剧下降,可能是由于电极表面活性位点已经达到饱和,汞滴表面的 Fe^{3+} 对新吸引来的 Fe^{3+} 起到了排斥作用,因此本实验选择 5 s 为富集时间。

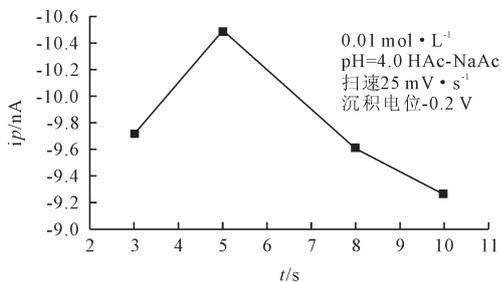


图3 富集时间对 $10\ \mu\text{mol/L}\ \text{Fe}^{3+}$ 溶出峰电流的影响
Fig.3 Effect of accumulation time on the peak current of $10\ \mu\text{mol/L}\ \text{Fe}^{3+}$

2.4 线性范围

图4为不同浓度的 Fe^{3+} 在悬汞电极上的差分脉冲溶出伏安曲线。实验结果表明(如图4内插图所示),在 $0.1\sim 100\ \mu\text{mol/L}$ 范围内, Fe^{3+} 的溶出峰电流与其浓度呈良好线性关系,其线性回归方程为 $i_p = -1.38c + 1.23$ 。式中 i_p 单位为 nA , c 单位为 $\mu\text{mol/L}$, $R^2 = 0.9993$,灵敏度为 $1.38\ \text{nA}/\mu\text{mol}$,最低能检测到的浓度为 $0.1\ \mu\text{mol/L}$ 。

2.5 实际样品检测

将消解过后的河水、近岸海水、沉积物样品,在最优的实验条件下,利用标准加入法检测样品中的溶解态总铁的浓度,其中招远界河水样和近岸海水样品稀释10倍,黄海沉积物样品稀释500倍,所有样品平行

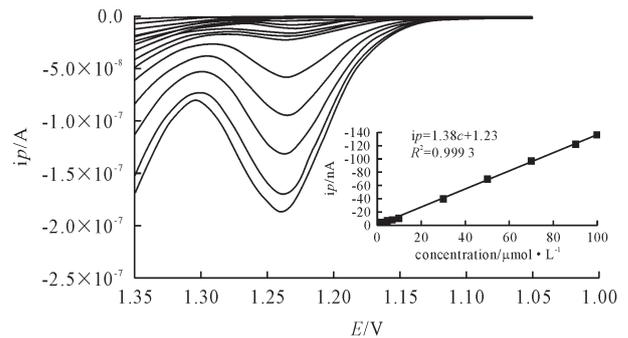


图4 不同浓度的 Fe^{3+} 在悬汞电极上的差分脉冲溶出伏安曲线
Fig.4 Cathodic stripping differential pulse voltammograms of Fe^{3+}

测试2次,取平均值,计算回收率,如表1所示。图5为采用标准加入法,在黄海沉积物实际样品中分别加入 $0, 4, 8, 12\ \mu\text{mol/L}\ \text{Fe}^{3+}$ 的伏安响应图及相应的标准加入图。从表1中可以看出,回收率均在 $90\%\sim 110\%$ 之间,表明该方法具有很好的准确度,可以准确测定海岸带区域中的河水、近岸海水以及沉积物中的溶解态总铁的浓度。

表1 海岸带区域中实际水样的检测

Table 1 Determination of Fe^{3+} in real sample of coastal zone			
水样	加入量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	测定量/ $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	回收率/%
招远界河	0	ND	
	10	10.2	102
	20	20.2	101
近岸海水样品	0	ND	
	20	18.8	94.0
	40	36.8	92.0
黄海沉积物	0	3.17	
	4	6.85	92.0
	8	10.5	91.6

注:ND为未检出。

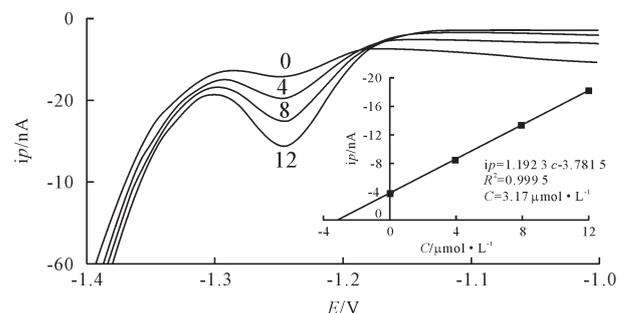


图5 黄海沉积物实际样品分别加入不同浓度 Fe^{3+} 的伏安响应图
Fig.5 A series of differential pulse voltammograms of Huanghai sediment sample after three successive additions of $4\ \mu\text{mol/L}\ \text{Fe}^{3+}$ by using standard addition method

3 结论

本方法利用伏安极谱仪操作简便、灵敏度高、应用范围广以及悬汞电极表面可更新,重现性高等优点,建立了一个可以用于海岸带区域溶解态总铁含量测定的方法。在最优的实验条件下,在 $0.1\sim 100\ \mu\text{mol/L}$

范围内呈现良好的线性关系。此方法对于实际样品进行检测的回收率表明该方法准确度很好。因此本实验为海岸带水样中铁离子的检测提供了新的方法和思路。

[参考文献]

- [1] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(8):1273-1285.
- [2] Gran H H. On the conditions for the production of plankton in the sea[J]. *Rapp Proc Verb Cons Int Explor Mer*, 1931, 75:37-46.
- [3] Boyd P W, Ellwood M J. The biogeochemical cycle of iron in the ocean[J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3(10):675-682.
- [4] 邹淑美, 张朝贤. 赤潮的主要特征参数和化学环境[J]. *黄渤海海洋*, 1992, 10(3): 73-76.
Zou Shumei, Zhang Zhaoxian. The main characteristic parameters and chemical environment of the red tides[J]. *Journal of Oceanography of Huanghai & Bohai Sea*, 1992, 10(3):73-76. (in Chinese)
- [5] Rakestraw N W, Mahncke H E, Beach E F. Determination of iron in sea water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 1936, 8(2):136-138.
- [6] Huang Y, Yuan D, Dai M, et al. Reverse flow injection analysis method for catalytic spectrophotometric determination of iron in estuarine and coastal waters: a comparison with normal flow injection analysis[J]. *Talanta*, 2012, 93:86-93.
- [7] Tuzen M, Parlar K, Soylak M. Enrichment/separation of cadmium () and lead () in environmental samples by solid phase extraction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 121(1): 79-87
- [8] Cabon J Y, Giamarchi P, Le Bihan A. Determination of iron in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry and atomic fluorescence spectrometry: a comparative study [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 664(2): 114-120.
- [9] Biller D V, Bruland K W. Analysis of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using the Nobias-chelate PA1 resin and magnetic sector inductively coupled plasma mass spectrometry(ICP-MS)[J]. *Marine Chemistry*, 2012, 130: 12-20.
- [10] Boiteau R M, Fitzsimmons J N, Repeta D J, et al. Detection of iron ligands in seawater and marine cyanobacteria cultures by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(9): 4357-4362.
- [11] Bowie A R, Achterberg E P, Sedwick P N, et al. Real-time monitoring of picomolar concentrations of iron () in marine waters using automated flow injection-chemiluminescence instrumentation[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(21): 4600-4607.
- [12] Hansard S P, Landing W M. Determination of iron () in acidified seawater samples by luminol chemiluminescence [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2009(7): 222-234.
- [13] Den Van Berg C M G, Nimmo M, Abollino O, et al. The determination of trace levels of iron in seawater using adsorptive cathodic stripping voltammetry[J]. *Electroanalysis*, 1991, 3(6): 477-484.
- [14] Croot P L, Johansson M. Determination of iron speciation by cathodic stripping voltammetry in seawater using the competing ligand 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol (TAC) [J]. *Electroanalysis*, 2000, 12(8): 565-576.
- [15] Segura R, Toral M I, Arancibia V. Determination of iron in water samples by adsorptive stripping voltammetry with a bismuth film electrode in the presence of 1-(2-piridylazo)-2-naphthol[J]. *Talanta*, 2008, 75(4): 973-977.
- [24] 吴晓辉, 李其军. 水动力条件对藻类影响的研究进展[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(7): 1732-1738.
Wu Xiaohui, Li Qijun. Reviews of influences from hydrodynamic conditions on algae[J]. *Ecology and Environmental Science*, 2010, 19(7): 1732-1738. (in Chinese)
- [25] 周伟, 江成, 何义亮. 物理扰动对水库中铜绿微囊藻和月牙藻生长及竞争的影响[J]. *净水技术*, 2013, 32(5): 16-21.
Zhou Wei, Jiang Cheng, He Yiliang. Effects of mechanical disturbance on growth and competition of *M. aeruginosa* and *S. bibrainum* in drinking water reservoir[J]. *Water Purification Technology*, 2013, 32(5): 16-21. (in Chinese)
- [26] GB/T 12763.6-2007, 海洋调查规范[S].
GB/T 12763.6-2007, Specifications for Oceanographic Survey[S]. (in Chinese)

(上接第 58 页)

of *Tropical Oceanography*, 2010, 29(1): 69-76. (in Chinese)

- [22] 谭香, 夏小玲, 程晓莉, 等. 丹江口水库浮游植物群落时空动态及其多样性指数[J]. *环境科学*, 2011, 32(10): 2875-2882.
Tan Xiang, Xia Xiaoling, Cheng Xiaoli, et al. Temporal and spatial pattern of phytoplankton community and its biodiversity indices in the Danjiangkou Reservoir [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(10): 2875-2882. (in Chinese)
- [23] 张冰, 李飞鹏, 张月红, 等. 水体扰动对铜绿微囊藻生长影响的模拟实验[J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(6L): 45-49.
Zhang Bing, Li Feipeng, Zhang Yuehong, et al. Simulation experiment on the effect of water disturbance on growth of *Microcystis aeruginosa* [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 36(6L): 45-49. (in Chinese)