

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2015.03.2014062001

林明月, 潘大为, 张海云, 等. 电化学方法检测海水中铁的研究进展[J]. 环境化学, 2015, 34(3): 536-544

LIN Mingyue, PAN Dawei, ZHANG Haiyun, et al. Advances in the determination of iron in seawater by electrochemical methods [J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(3): 536-544

电化学方法检测海水中铁的研究进展*

林明月^{1,2} 潘大为^{1**} 张海云^{1,2} 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, 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, 烟台, 264005)

摘要 海水中的痕量铁作为限制海洋浮游植物初级生产力的关键因素之一, 在海洋生物地球化学循环中起着重要的作用. 及时分析海水中铁的不同存在形态及其含量, 对于进一步认识铁循环机制和有效预防海洋环境污染具有重要意义. 电化学方法较其他分析方法在检测海水中痕量铁的含量, 尤其是形态分析方面具有独特的优势. 本文总结了运用电化学方法检测海水及其他自然水体中铁的分析方法, 以期为进一步发展准确、快速测定海水中痕量铁的形态及其含量的分析技术提供基础性参考.

关键词 海水, 铁, 电化学分析方法.

Advances in the determination of iron in seawater by electrochemical methods

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

(1. Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research (YIC), Chinese Academy of Sciences (CAS), Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, YICCAS, 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: As one of the key factors in limiting phytoplankton productivity in certain ocean regions, trace iron plays an important role in oceanic biogeochemistry. In order to understand the mechanism of iron cycle and effectively prevent marine environment pollution, accurate determination of various iron species in seawater is quite necessary. Compared to other analytical methods, electrochemical method possesses a unique superiority in the determination of trace iron in seawater, especially in speciation analysis. In this review, the determination of iron and its chemical speciation by electrochemical methods in seawater or other natural waters are presented and concluded in order to offer a basic and comprehensive reference.

Keywords: seawater, iron, electrochemical methods.

铁是地壳中较为丰富的元素, 丰度约为 5.6%^[1], 广泛存在于自然环境中, 它对环境、生态、生物有机体的循环起到重要作用. 通常, 溶解态的铁在河水中的含量为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在河口、海岸带区域中为 $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在开阔海域的表层海水中为 $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[2]. 对于海水体系而言, 铁的含量和形态一直是分析检测的热点. 因为铁是海洋生态体系中有机体所必需的微量元素, 其对于植物的新陈代谢、光合作用和呼吸过程中电子的转移^[3]、硝酸盐的还原、叶绿素的合成^[4]以及活性氧自由基的解毒来说都是必需的元素^[3]. Gran^[5]在 1931 年就提出了铁和其他营养元素(如磷酸盐、硅酸盐、硝酸盐)一样, 都是限制

2014 年 6 月 20 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(41276093)资助.

** 通讯联系人: Tel: 0535-2109155; E-mail: dwpan@yic.ac.cn

海洋(如赤道太平洋、南大洋等高营养盐、低叶绿素海域^[6-7])浮游植物生物量和生物多样性的关键因素^[8]。此外,铁的有效性和全球碳循环之间有着密切联系^[9],铁循环与海洋中其他元素(如碳、硫、氮、磷等微量元素)的循环也具有耦合作用^[10]。因此,铁在整个海洋生物地球化学过程中起着举足轻重的作用。研究表明,海水中铁的化学形态及其含量对于进一步认识铁的有效性与海洋浮游植物之间的同化作用机理,更好地为赤潮预警等应急事件^[11]提供数据支撑具有重要意义。

在海水中,铁以不同的物理化学形态存在,按颗粒物直径大小可分为溶解态铁($<0.45\ \mu\text{m}$)、颗粒态铁($>0.45\ \mu\text{m}$)和胶体态铁($0.2\text{—}0.4\ \mu\text{m}$)^[12]。价态可从 $-II$ 变化到 $+VIII$,但主要以 $+II$ 和 $+III$ 两种氧化态形式存在^[13]。研究表明,只有溶解态铁才能被生物体所吸收利用。溶解态铁的形态包括^[14]:溶解态总铁、活性铁(无机形式的二价铁和三价铁以及部分不稳定络合态的有机铁)、活性二价铁/三价铁(无机形式的二价铁/三价铁以及部分不稳定络合态的有机铁)和有机络合态铁。各种形态的铁在海水中通过络合、光化学降解、生物吸收、分解以及聚合等方式进行相互转化,如图1所示。

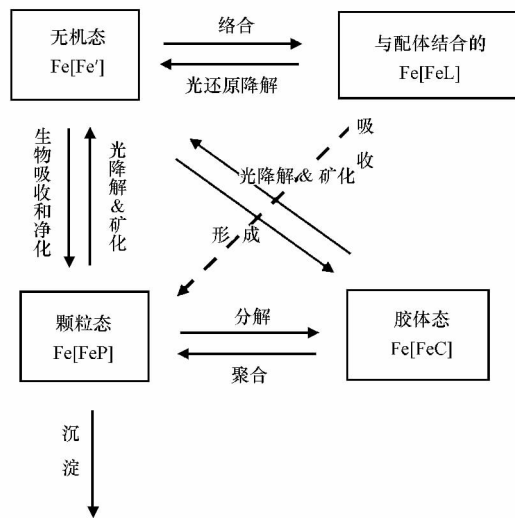


图1 各种形态铁之间的相关转换模型(据文献[15])

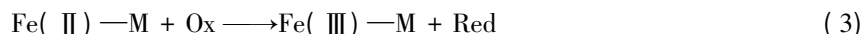
Fig.1 The transformation model of different iron species(according to [15])

目前对于海水及自然水体中铁的测定方法有很多报道,包括分光光度法和流动注射分析法^[16]、荧光分析法^[17]、原子吸收和发射光谱法^[18-19]、电感耦合等离子质谱法^[20]、化学发光法^[21-23]、电化学分析法^[24-25]等。光谱法应用最为广泛,但其检出限较高,干扰因素较多,不适用于海水中痕量铁的检测。化学发光法发光体系少、处理复杂、难以测定有机络合态铁,限制了其广泛应用。质谱法受基体干扰严重,并且仪器体积庞大,检测费用昂贵,不能进行形态分析。因此发展灵敏可靠的分析方法用于检测海水中铁的各种形态及含量,特别是能实现现场快速测定的自动分析仪器和分析方法已经成为海洋环境科学研究中的重要内容。电化学方法所用的仪器设备简单、价格低廉、检出限低、能够实现铁元素的形态分析,并适用于现场或实时在线检测,能最大限度地避免由于采集和储存造成的样品污染和成分形态发生改变等问题。本文总结了运用电化学方法灵敏检测自然水体中铁的分析方法,以期为该领域的发展提供基础性信息。

1 电化学分析法

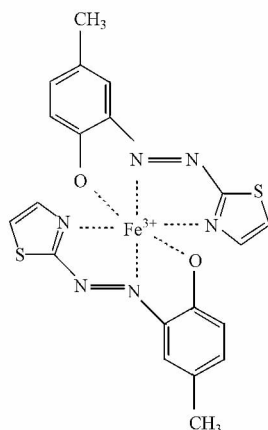
电化学分析法是根据被测物质在溶液中的电化学性质及其变化来进行定性、定量分析的方法,是一种公认的快速、灵敏、准确的微量和痕量分析法。由于 Fe(III) 的还原电位(还原成金属铁)是 $-1.5\ \text{V}$ (vs. SCE),该电位与酸性溶液中的析氢电位重合^[26],并且铁在 pH 较高时易形成水解产物,因此不能通过直接测还原电流来实现铁的检测。目前用于检测 Fe(III) 的主要方法是吸附阴极溶出伏安法(AdCSV)。原理如式(1—3)所示,络合剂与铁生成络合物,在恒电位下吸附在电极表面,然后通过负扫电极电位使得 Fe(III) 的络合物还原为 Fe(II) 的络合物,记录溶出过程的伏安曲线。为了提高灵敏度,可加入氧化剂

(KBrO_3 、 H_2O_2 、 ClO_2^- 、 NO_2^-)^[24-25 27]将 $\text{Fe}(\text{II})$ 的络合物氧化成为 $\text{Fe}(\text{III})$ 的络合物,而 $\text{Fe}(\text{III})$ 的络合物在电极上又被还原,如此反复使得电流大大增加,产生的电流与 $\text{Fe}(\text{III})$ 的浓度成正比,由此进行 $\text{Fe}(\text{III})$ 的定性、定量分析^[28].对于自然水体,尤其是海水中痕量铁的测定,预富集是必要的处理过程.此外, $\text{Fe}(\text{II})$ 易氧化,不稳定,因此需先将 $\text{Fe}(\text{II})$ 转化成 $\text{Fe}(\text{III})$,通过测定 $\text{Fe}(\text{III})$ 的浓度来得到总铁含量.



(注: M 为络合剂, Ox 为氧化剂, Red 为氧化剂的还原态)

依据化学结构的不同,铁的络合剂通常有以下 3 种类型:儿茶酚盐型、氧肟酸盐型和羧酸盐型^[29].例如,儿茶酚盐中 $-\text{OH}$ 的 O 和羟基羧酸盐中 $-\text{COOH}$ 中的 O 有孤对电子,能够与三价铁离子的空轨道相结合形成配位化合物,使得络合剂与金属离子形成热力学更加稳定的络合物.氧肟酸盐型同样是通过 $\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 中 O 有孤对电子可以和三价铁离子的空轨道相结合形成配位化合物.除此之外,也有依靠 N 原子上的孤对电子与三价铁离子结合的原理进行配位的络合剂,如 2-(2-噻唑偶氮)-对甲苯酚 (TAC) 可以与三价铁形成三配位型络合物^[30],结构如下^[30]所示.目前,电化学方法中常用的络合剂有水杨醛肟 (SA)^[28]、异羟肟酸^[31]、儿茶酚^[32]、酸性媒蓝紫^[33]、1-亚硝基-2-萘酚 (NN)^[2]、2-(2-噻唑偶氮)-对甲苯酚 (TAC)^[30] 和 2,3-二羟基萘 (DHN)^[34] 等.



在海水中,因为颗粒态铁、胶体态铁很难被生物有机体吸收利用,这种形态的铁很难进入细胞内,在生物体吸收时需要消耗大量能量先将其溶解^[35-36],因此,溶解态铁是主要的分析检测对象.而海水中存在大量的天然络合物,99%以上的溶解态铁都以络合物的形式存在于水体中^[37].通常运用配位体竞争吸附的方法来进行铁的形态分析^[38-39].首先加入络合剂 M,与海水中原有的络合剂 L 进行竞争反应.其中,络合效应系数 α_{FeM} 、 α_{FeL} 与条件稳定常数和平衡时络合剂的浓度成正比,如公式(4)和(5)所示:

$$\alpha_{\text{FeL}} = \frac{[\text{FeL}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = K_{\text{FeL}} [\text{L}] \quad (4)$$

$$\alpha_{\text{FeM}} = \frac{[\text{FeM}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = K_{\text{FeM}} [\text{M}] \quad (5)$$

公式(5)中的 α_{FeM} 的值越大,表明络合反应进行越完全,为了保证有机络合态的铁处于稳定状态,需要确保 $\alpha_{\text{FeM}} < \alpha_{\text{FeL}}$.由于无机铁的络合效应系数 $\lg \alpha_{\text{Fe}} = 10$,因此 $\lg \alpha_{\text{FeM}}$ 应大于 10,才能够保证游离态的铁全部络合.例如已有报道的络合剂 $\lg \alpha_{\text{FeTAC}} = 12.4$ (pH=8.0)^[30], $\lg \alpha_{\text{FeNN}} = 13.04$ (pH=6.9)^[40]. α_{FeM} 的测定可在经过紫外消解的海水中用已知的络合剂(一般采用 EDTA 或者 DTPA)对未知的络合剂进行标定.例如在含有一定量铁和不同浓度的络合剂 M 的经过紫外消解的海水中用 EDTA 进行标定,由于 $\lg \alpha_{\text{FeEDTA}} = 25$ (离子强度为 0.1 时)^[38] 根据公式(6) 计算得出 α_{FeM} :

$$\frac{i_{p1}}{i_{p0}} = \frac{\alpha_{\text{FeM}}}{\alpha_{\text{FeM}} + \alpha_{\text{FeMEDTA}}} \quad (6)$$

式中 i_{p1} 为加入 EDTA 后铁的溶出峰电流值 i_{p0} 为 EDTA 不存在时铁的溶出峰电流值。

α_{FeL} 可由以下公式计算得出:

$$K_{FeL} = \frac{[FeL]}{[Fe^{3+}][L]} \quad (7)$$

$$\frac{[Fe^{3+}]}{[FeL]} = \frac{[Fe^{3+}]}{C_L} + \frac{1}{C_L K_{FeL}} \quad (8)$$

$$\frac{[Fe_R]}{[FeL]} = \frac{[Fe_R]}{C_L} + \frac{(\alpha_{Fe} + \alpha_{FeM})}{\alpha_{FeL}} \quad (9)$$

$$\alpha_{FeL} = C_L \times K_{FeL} \quad (10)$$

$$[Fe_R] = (\alpha_{Fe} + \alpha_{FeM}) \times [Fe^{3+}] \quad (11)$$

式中, $[Fe_R]$ 是活性总铁含量, $[FeL]$ 是有机络合态铁的浓度, C_L 是游离的天然有机络合剂的浓度。公式(7)经过 Langmuir 转换后可得到公式(8) 若以活性总铁 $[Fe_R]$ 代替 $[Fe^{3+}]$ 即可得到公式(9) 根据公式(9) 以 $[Fe_R]/[FeL]$ 对 $[Fe_R]$ 作一条直线 根据斜率和截距可以得到 C_L 和 K_{FeL} 进而根据公式(10) 得出 α_{FeL} 活性总铁的含量根据公式(11) 计算得出。

目前, 已有多种电极材料被用于铁的检测分析, 主要包括滴汞电极、碳电极、金电极、铂电极等, 不同电极对应不同的伏安分析方法。

2 汞电极

因为汞具有较高的氢过电位, 可以大幅度拓宽阴极电位窗口, 且具有重现性好、表面易更新等优点, 常被用于溶出分析法^[41]。目前, 主要使用的汞电极有悬汞电极(HMDE)和汞膜电极(MFE)。对铁的电化学检测, 大多采用吸附溶出伏安法。例如, Brainina 和 Roizenblat^[42]于1963年在滴汞电极上运用阴极溶出伏安法实现了铁的检测, 检出限为 $10 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但是此方法, 不能对痕量的铁进行检出。Van den Berg 等^[32]在1984年通过利用1-氨基-2-萘酚-4-磺酸(ANSA)和儿茶酚作为竞争配位体, 把检出限降低到 $60 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 从而实现了海水中痕量铁的检测。随后运用配位体竞争吸附的方法实现对低浓度铁分析检测, 成为该领域的一个热点。Rue 和 Bruland^[28]采用 SA 作为络合剂, 在30 min 吸附时间下, 实现了太平洋北部表层海水中铁形态及其含量的痕量分析, 络合态总铁含量为 $2 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶解态铁的最低值约为 $0.2 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 无机溶解态铁的含量约为 $0.07 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。Croot 和 Johnsson^[30]在2000年提出了一种新的竞争配位体 TAC, 最低检出限可达到 $0.1 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。为了进一步降低铁的检出限, Van den Berg 课题组引入了催化概念, 在检测体系中加入 H_2O_2 , 能够将伏安扫描中被还原成的 Fe(II) 络合物氧化成 Fe(III) 络合物, 如此循环往复, 可以大幅度提高还原电流, 对总活性铁的检出限可降到 $0.08 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[24] 和 $1.3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[43]。早期使用过的络合剂包括 NN、TAC、SA 等均存在一定的缺点。例如采用 NN 作为络合剂, 如果检测的铁浓度低于 $0.5 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 基线峰高将会影响检测; 采用 SA 作为络合剂则需要很大的汞滴 (2.8 mm^2) 和很长的吸附时间 (10 min)^[28]; 而络合剂 TAC 本身在检测的电位窗口内有还原峰出现, 并且峰高很高, 影响检测的灵敏度。Obata 和 Van den Berg^[34]于2001年提出了一种新的络合剂 DHN, 该络合剂与三价铁形成的 Fe(III)-DHN 络合物稳定性很高, 能够显著提高检测的灵敏度。该方法采用 KBrO_3 作为氧化剂, 吸附 60 s 后进行阴极溶出扫描, 检出限可达 $13 \text{ pmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 能够实现海水中铁的灵敏检测。随后在2006年, 该课题组将 DHN 作为竞争配位体实现了不同化学形态铁的分析检测^[44]。

Fe(II) 和 Fe(III) 可通过光化学还原以及化学氧化进行互相转化, Fe(II) 主要存在于还原态的海水中。因为 Fe(II) 的溶解度大于 Fe(III), Fe(II) 的存在有利于提高 Fe 的溶解度, 提高了生物可利用性铁的含量。Van den Berg 课题组于1995年提出采用 2,2-吡啶(Bp)作为 Fe(II) 的掩蔽剂, 通过测定 Fe(III) 和溶解态总铁的含量, 求得两者之差, 即可算出 Fe(II) 的含量, Fe(II) 的检出限可达 $0.12 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[24]。Mikkelsen 等^[45]在银汞合金圆盘电极上采用差分脉冲阳极溶出伏安法, 对河口及近岸海水中的 Fe(II) 进行了灵敏检测分析, 该方法的最低检出限可达 $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。本文整理了自2000年以来采用汞电极检测海水中铁的相关文献, 见表1。

表 1 汞电极检测海水中铁的研究结果总结

Table 1 Summary of reported results on the iron determination in seawater using mercury electrodes

方法	电极	络合剂	检测形态	检测限/(mol·L ⁻¹)	发表年	参考文献
CLE-CSV	MDE	TAC	Fe	1.0×10 ⁻¹⁰	2000	[30]
CLE-CSV	MDE	NN	Fe(III)	1.3×10 ⁻⁹	2000	[40]
CSV	MDE	DHN	Fe(III)	1.3×10 ⁻¹¹	2001	[34]
DPASV	DAE	羟胺	Fe(II)	3.0×10 ⁻⁸	2006	[45]
CSV	MDE	DHN	Fe(III) + Fe(II)	1.1×10 ⁻⁹	2006	[38]
AdCSV	HMDE	DMG, 儿茶酚	Fe	1.3×10 ⁻⁹	2011	[46]
CLE-CSV	HMDE	腐殖质	Fe(III) + Fe(II)	NR	2011	[47]
AdCSV	HMDE	DHN	Fe(III)	1.1×10 ⁻¹¹	2012	[48]
Catalytic AdCSV	HMDE	DHN	Fe	5.0×10 ⁻¹²	2013	[49]

电极: MDE, 滴汞电极; DAE, 汞合金电极; HMDE, 悬汞电极. 方法: CLE, 竞争配位体交换法; CSV, 阴极溶出伏安法; DPASV, 差分脉冲阳极溶出伏安法; AdCSV, 吸附阴极溶出伏安法; Catalytic AdCSV, 催化吸附阴极溶出伏安法. 络合剂: TAC, 2-(2-噻唑偶氮)-对甲酚; NN, 1-亚硝基-2-萘酚; DHN, 2,3-二羟萘; DMG, 丁二酮肟. NR, 未报道.

3 碳电极

碳基电极具有背景电流低、电位窗口宽、表面性质丰富、价格低廉等优点,因此碳基电极可作为汞电极的良好替代材料,常对其表面进行修饰,用于金属元素的分析检测^[50].经过电极表面修饰的玻碳电极(GCE)^[51-52]和碳糊电极(CPE)^[53-54]可用于铁的分析检测,但是检出限一般满足不了海水中痕量铁的检测要求,因此常用于河水等自然水体中铁浓度的测定.本文总结整理了近20年来采用修饰碳基电极检测水体中铁浓度的相关文献,并给出了相应的修饰方法和最低检出限,见表2.最早一篇报道是Florence^[55]于1970年在旋转圆盘玻碳电极上原位沉积上一层薄汞膜,利用Bi-EDTA与Fe(III)发生竞争反应,采用阳极溶出法进行分析检测,最低检出限可达到9 nmol·L⁻¹.随后,在1972年有一篇使用旋转圆盘玻碳电极直接进行Fe(III)检测的文献报道,该方法是在酸性溶液中进行负扫电压,检测Fe(III)的还原电流,来定量分析铁的浓度,检出限为0.1 μmol·L⁻¹^[56].自1990年至今,对于碳基电极的修饰主要分为两类:一是采用Nafion(全氟磺酸)^[57]、壳聚糖^[52]、铋膜^[58]等进行电极修饰,二是基于纳米粒子的大比表面积、高催化活性等优点,催生出一系列可以灵敏检测铁的活性修饰膜,例如在电极表面修饰上二硫二苯胺(DTDA)和纳米金^[59]、多壁碳纳米管和纳米铂^[60].在第一类方法中,Nafion作为一种具有化学惰性、非电活性、亲水性、热力学稳定等特点的高分子聚合物膜,可以加快铁络合物在电极表面的预富集过程^[39].例如Gao等^[61]利用Nafion修饰碳糊电极表面,富集3 min后,采用差分脉冲伏安法,实现了对Fe(II)-2,2'-联吡啶络合物的检测,检出限为0.1 nmol·L⁻¹.自2000年以后,利用化学修饰碳基电极检测水样中的铁的检出限较之前有大幅度降低(除了采用旋转圆盘电极以外).目前,最灵敏的方法是Stefan等^[62]在2003报道的,用金刚石粉末和石蜡制作的糊状电极,可以实现对0.1 pmol·L⁻¹ Fe(III)的灵敏检测.因为单晶质的金刚石的电极性能比玻碳电极更好,其背景电流更低、电位窗口更宽、电容更低,并且该方法不需要进行电极表面修饰和使用络合剂,可成为今后用于海水中痕量铁含量检测的优异电极材料.铋膜修饰的玻碳电极的最大优势在于铋膜与汞具有相似的电化学性质,并且其制备简单、环境友好,是汞膜及汞电极的良好取代材料.铋膜修饰电极的检测过程与汞电极相似,首先利用络合剂与Fe(III)形成稳定的络合物,对络合物施加一个定值负电位,将其吸附到电极表面上,然后通过测定络合物阴极溶出电流的大小来进行定量分析.同样在整个电极反应中,可通过加入氧化剂KBrO₃来进一步降低检出限.目前,在铋膜修饰的玻碳电极上,可利用PAN作为络合剂,检出限为1.8 nmol·L⁻¹,适用于海水中痕量铁的分析测定^[58].此外,利用TEA作为络合剂的体系,采用氧化剂KBrO₃来催化整个反应进程,检出限可达到7.7 nmol·L⁻¹^[63].最新的文献报道是基于多壁碳纳米管可以改善电极表面性能和铂纳米粒子的电化学催化效应构建的用于检测Fe(II)的修饰电极,检出限可达到3 nmol·L⁻¹^[60].Gholivand等^[59]在碳糊电极表面修饰上DTDA和纳米金,基于DTDA可以和Fe(II)形成稳定的络合物,来灵敏分析植物种子中的Fe(II),检出限可达0.03 nmol·L⁻¹,该方法检测低,可为灵敏可靠检测海水中痕量二价铁提供建设性的思路.

表 2 碳基电极检测水体中铁的研究结果总结

Table 2 Summary of reported results on the iron determination in waters using carbon electrodes

方法	电极	修饰剂/络合剂	检测形态	检测水体	检测限 / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	发表年	参考文献
MSWV-DD	GCE	Nafion	Fe(III) +Fe(II)	孔隙水	1.5×10^{-6}	2001	[51]
CSV	GCE	壳聚糖	Fe	自来水、矿泉水	1.8×10^{-7}	2001	[52]
IEV	GCE	Nafion ,Tosflex	Fe(III) +Fe(II)	孔隙水	1.0×10^{-7}	2002	[57]
DPASV	DPE	NA	Fe(III)	河水	3.0×10^{-8}	2003	[62]
DPV	GCE	铋/TEA	Fe(III)	河水	7.7×10^{-9}	2005	[63]
SW-AdSV	GCE	铋/PAN	Fe(III)	海水	1.8×10^{-9}	2008	[58]
SW-AdCSV	CPE	5-Br-PADAP	Fe(III)	地表水、自来水	1.7×10^{-9}	2010	[26]
CV	C-MEE	纳米金	Fe(III)	工业及自然水体	1.3×10^{-9}	2012	[64]
SWV	EPPG	NA	Fe(III)	饮用水	2.0×10^{-6}	2013	[65]

电极: GCE 玻碳电极; DPE 金刚石糊状电极; CPE 碳糊电极; C-MEE 碳微电极阵列; EPPG 棱面热解石墨电极. 方法: MSWV-DD 双微分模式下的多重方波伏安法; CSV 阴极溶出伏安法; IEV 离子交换伏安法; DPASV 差分脉冲阳极溶出伏安法; DPV 差分脉冲伏安法; SW-AdSV 方波吸附溶出伏安法; SW-AdCSV 方波吸附阴极溶出伏安法; CV 循环伏安法; SWV 方波伏安法. 修饰剂/络合剂: TEA 三羟乙基胺; PAN ,1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚; 5-Br-PADAP 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙氨基苯酚. NA 未使用.

4 贵金属电极

除了常用的汞和碳以外,还有很多种重金属可作为电极材料,其中金和铂是使用最为广泛的金属电极.金属电极最大的优点是电子传递速率快、阳极电位窗口宽.但是金属电极表面易吸附氧化物导致背景噪声增大,电极反应动力学发生改变^[41],限制了其在检测自然水体中铁形态及浓度中的应用. Young 等^[66]于 1972 年报道了一篇使用铂环盘电极,在醋酸-醋酸钠缓冲体系中,实现了对 Fe(II) 的检测,检出限为 $0.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. 尽管铂电极经过修饰和改进,例如使用旋转圆盘铂电极^[27,67],能够实现 Fe(III) 或 Fe(II) 的检测,但是检出限多在 $10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 级别.因此对于自然水体,尤其是海水中痕量铁的浓度测定,几乎很少使用铂电极.金比铂更惰性,氧化物薄膜不易在金电极表面形成,使金电极更适用于铁的分析检测.近几年来,运用金电极检测分析自然水体中的铁含量的报道越来越多.例如, Gun 等^[68]在金丝微电极表面镀上一层汞膜,采用催化阴极溶出伏安法,使用 H_2O_2 作为氧化剂,在 60 min 吸附时间下,对 Fe(III) 的最低检出限可达到 $0.1 \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$,与流动注射系统联用,可用于实际海水样品检测.许昆明等^[69]制备了一种金汞齐微电极,可用于海洋沉积物间隙水中 Fe(II) 的现场分析检测,检出限为 $5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.该方法简单,可直接插入测定,不会扰动沉积物,避免由于环境条件变化所带来的测量误差. Shervedani 等^[70]在金电极表面自组装修饰上 2-巯基琥珀酸,利用 2-巯基琥珀酸上的羧基对 Fe(III) 进行选择配位络合,可以达到 $30 \text{pmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的最低检出限,并对自来水、矿泉水中的 Fe(III) 进行了回收率实验,回收率均在 90%—110% 之间,表明该方法灵敏、可靠. Zakharova 等^[64]在碳微电极阵列表面电沉积上一层金,制备了金微电极阵列,对 Fe(III) 进行了直接电化学检测,通过对实验方法进行改进,将还原峰电流对峰电位进行一次导数处理,最低检出限可达 $12.5 \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$.

5 结论与展望

综上所述,电化学方法已经被广泛应用于自然水体及海水中铁的形态及浓度的分析检测,并取得了较大进步.然而,电化学方法仍存在着一些问题,例如(1)海水中痕量铁及其形态分析的难度大、精确度不高;(2)在线检测技术还不成熟.在今后的研究中,寻找对天然水体干扰最小的测定方法和技术,提高体系的分析速度和检测效率以及检测海水中痕量铁的灵敏度和选择性,实现海水中铁的形态分析是主要的发展方向.并且结合电化学方法能够微型化,易与流动分析技术联用等优势,构建连续自动检测系统,实现在线实时监测,可最大限度地避免由于样品采集和运输造成的污染.这必将成为快速准确检测分析海水中痕量铁形态及含量的有效手段,具有重要的学术价值和社会意义.

参 考 文 献

- [1] Taylor S. Abundance of chemical elements in the continental crust: A new table[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1964, 28(8):

- 1273-1285
- [2] Den Van Berg C , 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
- [3] Sunda W G , Huntsman S A. Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton [J]. *Marine Chemistry* , 1995 , 50(1) : 189-206
- [4] Geider R J , La Roche J. The role of iron in phytoplankton photosynthesis , and the potential for iron-limitation of primary productivity in the sea [J]. *Photosynthesis Research* , 1994 , 39(3) : 275-301
- [5] 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
- [6] Martin J H , Fitzwater S. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic [J]. *Nature* , 1988 , 331(6154) : 341-343
- [7] Greene R , Falkowskill P , Chisholm S , et al. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean [J]. *Nature* , 1994 , 371(6493) : 123-129
- [8] Morel F , Price N. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans [J]. *Science* , 2003 , 300(5621) : 944-947
- [9] Sunda W G. Bioavailability and bioaccumulation of iron in the sea [J]. *IUPAC Series in Analytical and Physical Chemistry of Environment Systems* , 2001 , 7: 41-84
- [10] Wells M L , Price N M , Bruland K W. Iron chemistry in seawater and its relationship to phytoplankton: A workshop report [J]. *Marine Chemistry* , 1995 , 48(2) : 157-182
- [11] 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
- [12] Wu J , Luther G W. Size-fractionated iron concentrations in the water column of the western North Atlantic Ocean [J]. *Limnology and Oceanography* , 1994 , 39(5) : 1119-1129
- [13] Pehkonen S. Determination of the oxidation states of iron in natural waters. A review [J]. *Analyst* , 1995 , 120(11) : 2655-2663
- [14] Riso R D , Pernet-Coudrier B , Waeles M , et al. Dissolved iron analysis in estuarine and coastal waters by using a modified adsorptive stripping chronopotentiometric (SCP) method [J]. *Analytica Chimica acta* , 2007 , 598(2) : 235-241
- [15] Jiang M , Barbeau K A , Selph K E , et al. The role of organic ligands in iron cycling and primary productivity in the Antarctic Peninsula: A modeling study [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* , 2013 , 90: 112-133
- [16] Asan A , Aydin R , Semiz D K , et al. A very sensitive flow-injection spectrophotometric determination method for iron (II) and total iron using 2', 3', 4', 5', 7-pentahydroxyflavone [J]. *Environmental Monitoring and Assessment* , 2013 , 185(3) : 2115-2121
- [17] Cha K W , Park K W. Determination of iron (III) with salicylic acid by the fluorescence quenching method [J]. *Talanta* , 1998 , 46(6) : 1567-1571
- [18] Berman S , McLaren J , Willie S. Simultaneous determination of five trace metals in sea water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization [J]. *Analytical Chemistry* , 1980 , 52(3) : 488-492
- [19] Boniforti R , Ferraroli R , Frigieri P , et al. Intercomparison of five methods for the determination of trace metals in sea water [J]. *Analytica Chimica Acta* , 1984 , 162: 33-46
- [20] 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: 4357-4362
- [21] Elrod V A , Johnson K S , Coale K H. Determination of subnanomolar levels of iron (II) and total dissolved iron in seawater by flow injection and analysis with chemiluminescence detection [J]. *Analytical Chemistry* , 1991 , 63(9) : 893-898
- [22] Bowie A R , Achterberg E P , Sedwick P N , et al. Real-time monitoring of picomolar concentrations of iron (II) in marine waters using automated flow injection-chemiluminescence instrumentation [J]. *Environmental Science & Technology* , 2002 , 36(21) : 4600-4607
- [23] Hansard S P , Landing W M. Determination of iron (II) in acidified seawater samples by luminol chemiluminescence [J]. *Limnology and Oceanography: Methods* , 2009 , 7: 222-234
- [24] Gledhill M , van den Berg C M G. Measurement of the redox speciation of iron in seawater by catalytic cathodic stripping voltammetry [J]. *Marine Chemistry* , 1995 , 50(1) : 51-61
- [25] Aldrich A P , van den Berg C M G. Determination of iron and its redox speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry [J]. *Electroanalysis* , 1998 , 10(6) : 369-373
- [26] Ghoneim E M. Simultaneous determination of Mn (II) , Cu (II) and Fe (III) as 2-(5'-bromo-2'-pyridylazo)-5-diethylaminophenol complexes by adsorptive cathodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode [J]. *Talanta* , 2010 , 82(2) : 646-652
- [27] Gao Z , Siow K S. Determination of trace amounts of iron by catalytic-adsorptive stripping voltammetry [J]. *Talanta* , 1996 , 43(5) : 727-733
- [28] Rue E L , Bruland K W. Complexation of iron (III) by natural organic ligands in the Central North Pacific as determined by a new competitive ligand equilibration/adsorptive cathodic stripping voltammetric method [J]. *Marine Chemistry* , 1995 , 50(1) : 117-138
- [29] 孙红启. 铁载体和铁离子对细菌生长过程的影响 [D]. 济南: 山东大学博士学位论文 , 2008
- [30] 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
- [31] Lu J , Wang J , Yarmitzky C. Ultrasensitive adsorptive - catalytic stripping voltammetry of iron in the presence of hydroxamic acids and

- hydrogen peroxide[J]. *Electroanalysis*, 1995, 7(1): 79–82
- [32] van den Berg C M G, Huang Z Q. Determination of iron in seawater using cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection with the hanging mercury drop electrode [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984, 177(1): 269–280
- [33] Jagner D, Renman L, Stefansdottir S H. Determination of iron (III) and titanium (IV) as their solochrome violet RS complexes by constant-current stripping potentiometry: Part 1. Automated single-point calibration method for iron (III) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 281(2): 305–314
- [34] Obata H, van den Berg C M G. Determination of picomolar levels of iron in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(11): 2522–2528
- [35] Nevin K P, Lovley D R. Mechanisms for accessing insoluble Fe (III) oxide during dissimilatory Fe (III) reduction by *Geothrix fermentans* [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, 68(5): 2294–2299
- [36] Straub K L, Benz M, Schink B. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH [J]. *FEMS Microbiology Ecology*, 2001, 34(3): 181–186
- [37] Turner D R, Whitfield M, Dickson A G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25 C and 1 atm pressure [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1981, 45(6): 855–881
- [38] van den Berg C M G. Chemical speciation of iron in seawater by cathodic stripping voltammetry with dihydroxynaphthalene [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(1): 156–163
- [39] Lu M, Rees N V, Kabakaev A S, et al. Determination of iron: Electrochemical methods [J]. *Electroanalysis*, 2012, 24(8): 1693–1702
- [40] Witter A E, Lewis B L, Luther G W. Iron speciation in the Arabian Sea [J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2000, 47(7): 1517–1539
- [41] Wang J. *Analytical electrochemistry* [M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006
- [42] Brainina K Z, Roizenblat E M. Concentration of substances in polarographic analysis. Communication 2. Separation of iron [J]. *Zhur Anal Khim*, 1963, 18: 1362–1366
- [43] Gledhill M, van den Berg C M G, Nolting R F, et al. Variability in the speciation of iron in the northern North Sea [J]. *Marine Chemistry*, 1998, 59(3): 283–300
- [44] Boye M, Aldrich A, van den Berg C M G, et al. The chemical speciation of iron in the north-east Atlantic Ocean [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2006, 53(4): 667–683
- [45] Mikkelsen Ø, van den Berg C M G, Schrøder K H. Determination of labile iron at low $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ levels in estuarine and coastal waters by anodic stripping voltammetry [J]. *Electroanalysis*, 2006, 18(1): 35–43
- [46] Santos-Echeandía J. Direct simultaneous determination of Co, Cu, Fe, Ni and V in pore waters by means of adsorptive cathodic stripping voltammetry with mixed ligands [J]. *Talanta*, 2011, 85(1): 506–512
- [47] Laglera L M, Battaglia G, van den Berg C M G. Effect of humic substances on the iron speciation in natural waters by CLE/CSV [J]. *Marine Chemistry*, 2011, 127(1): 134–143
- [48] 杨茹君, 王世荣, 李景喜, 等. 阴极溶出伏安法测量海水中溶解态铁 [J]. *中国海洋大学学报 (自然科学版)*, 2012, 42: 143–149
- [49] Laglera L M, Santos-Echeandía J, Caprara S, et al. Quantification of iron in seawater at the low picomolar range based on optimization of bromate/ammonia/dihydroxynaphthalene system by catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(4): 2486–2492
- [50] Stozhko N Y, Malakhova N A, Fyodorov M V, et al. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12(10): 1185–1204
- [51] Ugo P, Moretto L M, Moretto D, et al. Trace iron determination by cyclic and multiple square-wave voltammetry at nafion coated electrodes. Application to pore-water analysis [J]. *Electroanalysis*, 2001, 13(8/9): 661–668
- [52] Lu G, Yao X, Wu X, et al. Determination of the total iron by chitosan-modified glassy carbon electrode [J]. *Microchemical Journal*, 2001, 69(1): 81–87
- [53] Doménech-Carbó A, Doménech-Carbó M T, Gimeno-Adelantado J V, et al. Electrochemistry of iron oxide pigments (earths) from pictorial microsamples attached to graphite-polyester composite electrodes [J]. *Analyst*, 2001, 126(10): 1764–1772
- [54] Kladeková D, Gálová M, Píkna L U. Voltammetric investigation of the oxidation of iron powder [J]. *Particulate Science and Technology*, 2005, 23(2): 189–199
- [55] Florence T. Determination of iron by anodic stripping voltammetry [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1970, 26(2/3): 293–298
- [56] Štulíková M, Vydra F. Voltammetry with disk electrodes and its analytical application: IV. The voltammetry of iron (III) at the glassy carbon rotating disk electrode in acid media [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1972, 38(2): 349–357
- [57] Ugo P, Moretto L M, De Boni A, et al. Iron (II) and iron (III) determination by potentiometry and ion-exchange voltammetry at ionomer-coated electrodes [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 474(1): 147–160

- [58] 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-pyridylazo)-2-naphthol [J]. *Talanta* , 2008 , 75(4) : 973-977
- [59] Gholivand M B , Geravandi B , Parvin M H. Anodic stripping voltammetric determination of iron (II) at a carbon paste electrode modified with dithiodianiline (DTDA) and gold nanoparticles (GNP) [J]. *Electroanalysis* , 2011 , 23(6) : 1345-1351
- [60] Anguiano D I , García M G , Ruíz C , et al. Electrochemical detection of iron in a lixiviant solution of polluted soil using a modified glassy carbon electrode [J]. *International Journal of Electrochemistry* , 2012 , 2012: 1-6
- [61] Gao Z , Li P , Zhao Z. Determination of iron (II) with chemically-modified carbon-paste electrodes [J]. *Talanta* , 1991 , 38(10) : 1177-1184
- [62] Stefan R I , Bairu S G , van Staden J F. Determination of Fe (III) using diamond paste based electrodes [J]. *Instrumentation Science & Technology* , 2003 , 31(4) : 411-416
- [63] Bobrowski A , Nowak K , Zarebski J. Application of a bismuth film electrode to the voltammetric determination of trace iron using a Fe(III) - TEA-BrO₃⁻-catalytic system [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* , 2005 , 382(7) : 1691-1697
- [64] Zakharova E A , Elesova E E , Noskova G N , et al. Direct voltammetric determination of total iron with a gold microelectrode ensemble [J]. *Electroanalysis* , 2012 , 24(11) : 2061-2069
- [65] Lu M , Compton R G. Voltammetric determination of iron (III) in water [J]. *Electroanalysis* , 2013 , 25(5) : 1123-1129
- [66] Young C C , Laitinen H A. Anodic deposition and cathodic stripping of iron in acetate medium [J]. *Analytical Chemistry* , 1972 , 44(3) : 457-463
- [67] Jin X , Botte G G. Electrochemical technique to measure Fe (II) and Fe (III) concentrations simultaneously [J]. *Journal of Applied Electrochemistry* , 2009 , 39(10) : 1709-1717
- [68] Gun J , Salaun P , van den Berg C M G. Advantages of using a mercury coated , micro-wire , electrode in adsorptive cathodic stripping voltammetry [J]. *Analytica Chimica Acta* , 2006 , 571(1) : 86-92
- [69] 许昆明 , 司靖宇. 适用于海洋沉积物间隙水中氧, 锰 (II) , 铁 (II) , 硫分析的金汞齐微电极 [J]. *分析化学* , 2007 , 35(8) : 1147-1150
- [70] Shervedani R K , Hatefi-Mehrjardi A , Asadi-Farsani A. Sensitive determination of iron (III) by gold electrode modified with 2-mercaptopropionic acid self-assembled monolayer [J]. *Analytica Chimica Acta* , 2007 , 601(2) : 164-171