

海水金属元素检测方法的研究进展

李潇,路文海,杨翼,王秋璐,向先全,刘书明

(国家海洋信息中心 天津 300171)

摘要:海水中的金属元素是海洋生态系统的重要组成部分,其形态变化会影响其在海洋中的化学行为和生物行为,因此对海水金属元素进行精确分析测定(包括对海水金属元素样品的采集、处理和测定)是十分必要的。在海水金属元素的分析测定中,原子光谱法、色谱分析法、毛细管电泳法、电化学法、质谱分析法和流动注射分析技术应用较为广泛;近年来多种仪器联用技术发展迅速,并在海水金属元素样品分析中具有广阔前景。

关键词:海水检测;金属元素;样品测定

中图分类号:P734.2

文献标志码:A

文章编号:1005-9857(2016)06-0043-08

Advances in Determination of Metal Elements in Seawater

LI Xiao, LU Wenhai, YANG Yi, WANG Qiulu, XIANG Xianquan, LIU Shuming

(National Marine Data and Information Services, Tianjin 300171, China)

Abstract: Metal elements are important components of marine ecosystem, and the speciation of marine metals can affect their chemical behavior and biologic behavior. Therefore it's quite necessary to determine and analyse metal elements in seawater, including sampling, sample treatment and determination. Atomic spectrometry, chromatography, capillary electrophoresis, electro-analytical methods, mass spectrometry and flow injection technique have been widely applied in determination of marine metals. Recently, multiple instruments hyphenated technology has been developed rapidly and has a vast foreground in the field of analyzing marine metal samples.

Key words: Detection of seawater, Metal elements, Determination of sample

1 引言

海水水质监测是海洋环境监测的基础,而海水金属元素监测又是海水水质监测的重要环节^[1]。海水金属元素包括钠、钾、锂、钙、镁、锌、铬、铁、钴、镍、锰、镉、铜、铅、汞、砷等,其中大部分金属元素属于痕量元素^[2]。海水金属元素几乎参与海洋生命全

过程,从细胞壁的形成到蛋白质的合成、从生化反应的催化到生物生长的调控,无不存在着海水金属元素的踪迹。这些作用与海水金属元素的存在形态和浓度有着密切关系,海水金属元素形态及浓度变化会影响海洋生物对该金属元素的吸收、金属元素对生物的毒性效应以及金属元素在海水中的溶解度大小^[3-6],因此对海水金属元素进行分析测定

是十分必要的。

海水金属元素的分析测定方法在过去的 20 年中有较大进展,但测定海水金属元素浓度依然存在巨大的挑战。在海水水质监测中,要测定海水金属元素的真实浓度比较困难,主要是因为采样和分析时极易受到各种因素影响,尤其是在分析过程中,分析方法的选择对分析结果的准确性有很大影响^[7]。因此,全面了解各分析方法的特点和应用范围,进而选择合适的分析方法是测定海水金属元素的重要支撑。

本研究对海水金属元素的主要检测方法及其特点进行综述。对检测方法进行研究可为海水金属元素测定新技术(如化学传感器和自动分析仪的开发)提供基础,也可为了解海水金属元素的地球化学循环、海洋生态系的结构和功能提供技术支撑^[8]。

2 海水金属元素样品的采集与处理

对于海水金属元素尤其是痕量金属元素的分析来说,样品污染是极易遇到的问题,因此样品的采集与处理程序格外重要。分析物的初始量、处理步骤和分析物在潜在污染源中的含量对污染的风险有所影响,尤其是在分析大洋海水时(大部分金属元素浓度为 nmol/L)样品被污染的风险格外大。大气、取样材料、调查船和人类活动都存在污染风险,经典分析所用的普通玻璃器皿也可能会带来额外的金属元素干扰或将被分析金属元素吸附在器壁上,已不适合痕量金属元素的分析,这就需要严格规范操作过程和样品处理所用材料。一般来说,无尘室操作可以将大气污染减至最低,聚乙烯等高分子材料可以代替传统玻璃器皿进行样品处理和贮存,聚碳酸酯可以成为很好的过滤材料。

近 20 年来,海水金属元素分析检测仪器已经有了很大的发展,但是对于痕量金属元素的测定大多还需采用分离富集手段(蒸馏、共沉降、溶剂萃取和固相萃取等)来除去干扰基体,从而保证分析物检测质量。然而样品预富集手段必然会对样品带来附加的处理操作,会增加污染风险,因此在海水金属元素样品的前处理中推荐选择所需试样和试剂量少的技术,如流动注射在线技术。

在进行海水金属元素分析时需要考虑其检测

的金属元素形态。金属元素在海水中的形态极为复杂,包括自由离子态、无机络合态、有机络合态、颗粒态等,由于海水基体复杂、金属元素含量低并参与海水中的动态反应,因此海水金属元素的形态分析较为困难。金属元素形态的分布与 pH 值、配体浓度等有关,不当的样品处理、贮存和分离操作会改变其实际形态分布,因此标准化海水金属元素的采集和处理操作十分必要。然而鉴于对海洋环境进行采样的目的不同,样品类型及分析方法各异,目前来说,还没有一个采样程序适合于所有类型的水质样品采集^[9]。

3 海水金属元素的测定

海水样品基体复杂、盐度高、有机物丰富、待测物浓度低,分辨并测定其金属元素形态更为困难,因而要求分析方法分离效能高、选择性好、灵敏度高。这往往需要对样品进行富集浓缩预处理,并使用适当的高选择性分离技术进行分离,然后用高灵敏度的检测器进行专一性测定。

多种化学分析技术已应用于海水金属元素的测定,如原子光谱法、色谱分析法、毛细管电泳法、电化学法、质谱分析法和流动注射分析法等。

3.1 原子光谱法

原子光谱法选择性好,在微量或痕量金属元素测定方面具有优势。

3.1.1 原子发射光谱法

原子发射光谱法在金属元素测定方面的研究主要以电感耦合等离子体发射光谱法(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)为主,ICP-AES 的优势是可以同时测定多种元素,目前已广泛应用于自然水中金属元素的测定,并形成有关标准分析方法,该法的检出限可以达到 ng/g。Abbas 等^[10]选择 C₁₈ 柱作为吸附相,以 8-羟基喹啉为络合剂,采用 ICP-AES 测定海水中的有机络合态铅和无机不稳定态铅,方法准确性好。李艳苹等^[11]介绍 ICP-AES 测定海水中钾、钠、钙、镁、锂、锶和锰 7 种元素的方法,通过样品过滤稀释、选择合适的分析谱线和与基体匹配的标准溶液等方法来减少光谱干扰和物理干扰,该方法具有较高的精密度和准确度,干扰较小,值得推广。

由于海水试样基体复杂、含盐量高,采用 ICP-AES 测定多元素时往往会出现光谱重叠等问题(如,镉与铝的发射谱线在同一范围内会出现重叠或覆盖现象),选择合适的样品分离手段和消除各种干扰(光谱干扰、物理干扰、化学干扰和电离干扰)的方法是拓展其应用范围的重要途径。

3.1.2 原子吸收光谱法

原子吸收光谱法(Atomic Adsorption Spectrometry, AAS)选择性好、仪器装置简单、操作方便,是测定环境污染物、沉积物和生物试样中金属元素的首选定量方法^[12]。

常用的原子吸收光谱法包括火焰原子吸收法(Flame Atomic Adsorption Spectrometry, FAAS)和石墨炉原子吸收法(Graphite Furnace-Atomic Adsorption Spectrometry, GF-AAS)。尽管 FAAS 已经是测定金属元素的常规方法,但其灵敏度较低,在海水金属元素的测定中受到限制,往往需要与样品预富集方法如固相萃取法^[13]、溶剂萃取法、微柱富集法^[14]和反萃取法^[15]等联用来提高灵敏度;李善吉等^[16]合成 PVC-PP 树脂,将其应用于海水中铜、镍、钴的富集,富集倍数最大可达 100,用 1.2 mol/L 盐酸将其洗脱后,以 FAAS 进行测定,检出限可达 $0.57 \mu\text{g/L}(\text{Co}) \sim 0.81 \mu\text{g/L}(\text{Cu})$ 。与 FAAS 相比,GF-AAS 原子化效率高,自由原子在石墨炉中密度大、停留时间长,具有更高的灵敏度,已成功应用于海水中镉、钴、铜、铁等金属元素的测定^[17];Lars-Goran Danielsson 等^[18]早在 1985 年就用 GF-AAS 测定大西洋不同区域中的镉、铜、铁、镍和锌,并研究其浓度分布;T. Saitoh 等^[19]合成具有螯合性质的高分子材料 PNIPAAm-IDA,在一定条件下将海水中的钴、镍、铜、铅、镉富集后用 GF-AAS 进行测定;于永亮等^[20]将样品预处理模块与顺序注射系统相结合,建立未经稀释的海水中痕量铜的分离富集方法,铜-PDC 螯合物在预处理模块中吸附在聚四氟乙烯微柱填充柱上,洗脱后进入电热原子吸收中测定,检出限可达 $0.015 \mu\text{g/L}$ 。

GF-AAS 的灵敏度较高,但海水的高盐度、各种化合物的干扰和难熔金属碳化物的形成会使其准确度受到影响,基体干扰和灰化损失较为严重,

因此在应用此法时往往会使用基体改进剂来抑制这些干扰^[17]。基体改进剂的作用机理大致有 3 方面:①与待测元素生成更稳定化合物,使之在高温下保留更长的时间,以此确保基体干扰被充分消除;②与干扰元素生成更稳定的化合物,从而将待测元素从背景噪声中释放出来;③与待测元素生成更易挥发的化合物来提高原子化效率。高慧等^[21]研究基体改进剂在海水痕量重金属元素测定中的应用并探讨海水背景吸收的消除机理,实验采用基体改进剂硝酸铵测定铜、硝酸铵-硫酸二氢铵测定铅和镉得到满意的结果。马旭等^[22]采用 $\text{PdCl}_2 - \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3$ 基体改进剂体系测定海水中镉,并考察基体改进剂的作用机制,实验发现 PdCl_2 可提高 Cd 的原子化温度, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 NH_4NO_3 可使无机盐转化成低沸点盐类从而降低灰化温度,减少被测物损失。因此,针对待测物质和干扰物质的性质选择合适的抑制干扰方法是采用 GF-AAS 需要注意的问题。

3.1.3 原子荧光光谱法

原子荧光光谱法(Atomic Fluorescence Spectrometry, AFS)是一种发射光谱方法,其谱线简单,但易被散射光和荧光猝灭效应影响,在复杂基体及高含量试样的测定上存在困难,近年来往往与氢化物发生(HG)联用来测定复杂样品中的金属元素。氢化物发生是低温原子化的一种,主要用来测定 As、Hg、Pb^[23-24]、Sn、Bi 和 Ge 等元素,其还原效率高、原子化效率高,可将待测元素从复杂基体中分离出来,基体干扰和化学干扰均较少。朱敬萍等^[25]介绍一种 HG-AFS 测定海水中微量砷的方法,在盐酸介质中,硼氢化钾将砷转化为砷化氢,以氩气为载体将砷化氢导入石英炉原子化器中进行原子化,该方法成功应用于舟山与乐清湾沿岸海水中的砷的测定。李贵峰^[26]以过硫酸铵为氧化剂,使 Pb 至络合物状态,在硼氢化钾作用下生成 PbH_4 ,应用 HG-AFS 测定渤海湾大沽口海水中的痕量铅;采用过硫酸铵提高灵敏度并消除海水中部分离子的干扰,实验结果令人满意。程祥圣等^[27]提出以碱性铁氰化钾为氧化剂的铅氢化物体系,采用硝酸为介质,应用 HG-AFS 测定海水中的铅;采用碱性铁氰化钾提

高体系的稳定性,保证氢化物发生效果,并用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$ 作为掩蔽剂消除干扰,实验回收率在 96.5%~107%。

3.2 色谱分析法

色谱分离技术分离性能好、样品用量少,在形态分析中常用于不同形态元素的分离,与高灵敏度检测器联用,在形态分析中具有明显优势。

3.2.1 气相色谱法

气相色谱(Gas Chromatography, GC)常用于分离挥发性大、热稳定性好的化合物,许多具有挥发性的有机金属化合物如二甲基汞、四烷基铅等可直接用气相色谱进行分离,而挥发性差的有机金属化合物常需要经过衍生再进行分离^[28]。

Measures^[29]介绍气相色谱法测定铝的方法,用乙酸钠作为缓冲溶液,1,1,1-三氟醚-2,4-乙酰基丙酮作为反应剂,生成的易挥发的氟化物用甲苯来萃取,检出限可达到 0.6 nmol/L。

尽管气相色谱能得到较低的检出限,但其在海水金属元素测定应用中还不广泛,主要是因为大部分金属元素较难形成易挥发的有机化合物,另外复杂样品的衍生、萃取等过程往往会带来不必要的污染。

3.2.2 液相色谱法

高效液相色谱法(High Performance Liquid Chromatography, HPLC)是 20 世纪 70 年代快速发展起来的一项高效分离分析技术。与 GC 相比, HPLC 最大的优点是无需衍生、直接分离、简单快速,另外 HPLC 可选的固定相和流动相种类多,可使有机金属、金属络合物等得到更好的分离。目前已广泛应用于环境监测、化工、医药卫生、食品和农药等领域。

根据分离机制, HPLC 可以分为液-液色谱、液-固色谱和离子色谱^[30]等,在采用 HPLC 测定金属元素时,往往需要根据待测样品性质(相对分子量、化学结构、极性、溶解度、干扰情况等化学性质和物理性质)来选择合适的液相色谱分离类型和相应的检测器。Mudasir 等^[31]介绍反相离子对色谱测定痕量铁(III, II)、镍(II)和铜(II)的方法,以 4, 7-联苯-1, 10-邻二氮菲作为金属离子的螯合

剂,乙腈-水-高氯酸作为流动相,二极管阵列光谱仪作为检测器,在 250~650 nm 范围内测定海水中各金属元素含量,结果令人满意。荆森等^[32]建立反相色谱-电感耦合等离子体质谱联用技术测定海水中一丁基锡、二丁基锡、三丁基锡和三苯基锡的方法,采用 C_{18} ACE 和 TC- C_{18} 两种色谱柱和 0.2 mL/min 和 0.4 mL/min 两种流速对 4 种不同形态的锡进行分离,并用 ICP-MS 进行测定,该方法成功应用于青岛沿岸海水的分离分析。

3.3 毛细管电泳法

毛细管电泳(Capillary Electrophoresis, CE)以高压电场为驱动力,以毛细管为分离通道,能克服色谱法存在的色谱柱易受污染等问题^[33]。对于形态分析,毛细管电泳具有以下优点:能快速有效分离含离子物种的复杂混合物,能区别不同的氧化还原物种和金属有机化合物;不需填料,对已存在的不同物种之间的平衡影响较小;样品用量小、预处理简单^[34]。近年来毛细管电泳技术应用于元素形态分离日渐增多^[35-36]。Liu Wuping 等^[37]用 CE 同时测定海水中不同形态的铅 [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{PbCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PbCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCl}$]、汞 [HgCl_2 , $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HgCH}_3\text{COO}$] 和硒 [Na_2SeO_3 , $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SeCl}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Se}$];采用三乙四胺六乙酸作为配合剂与分析物形成有紫外吸收的配合物,以此对分析物进行测定,并采用场放大进样技术提高灵敏度,该方法应用于海水样品的测定,结果令人满意。

3.4 电化学法

电化学法(Electroanalytical Methods)利用物质的电学及电化学性质进行分析^[38],手段多样,能进行组成、状态、价态和相态分析,由于在测定过程中得到的是电信号,因而易于实现自动化和连续分析^[39-40]。

海水金属元素测定的常用方法是溶出伏安法^[41-42],该法的突出特点是灵敏度很高,这主要是经过长时间的预先电解,将被测物质富集浓缩的缘故。Clinio Locatelli^[43]介绍催化吸附溶出伏安法测定海水中超痕量铍的方法,铍-CTAB 络合物吸附在玻璃碳电极后被催化还原,方法灵敏度高,检出

限可达 2~3 ng/L。Zhang 等^[44]采用柱状玻璃碳电极,应用示差脉冲溶出伏安法测定胶州湾海水中的痕量铅,测定结果在误差范围内与 AAS 法一致,检出限可达到 0.3 $\mu\text{g/L}$ 。Croot^[45]研究催化溶出伏安法快速测定 pM 浓度钛的方法,实验采用铜铁灵作为络合剂和氧化剂,方法灵敏,且已成功应用于大西洋和南大洋的随船实验中。Martha Gledhill 等^[46]介绍一种催化阳极溶出伏安法测定海水中铁形态的方法,以 2,2-联苯吡啶掩蔽二价铁来选择性测定三价铁,用过氧化氢将二价铁氧化成三价铁后测定总铁,在该方法中二价铁和三价铁的检出限分别为 0.77 nM 和 0.12 nM。Sander 等^[47]采用示差脉冲溶出伏安法测定铬的形态,研究低温热流水体中铬的形态分布。

3.5 质谱分析法

电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)是一种理想的多元素同时检测技术,其灵敏度高,在微量元素分析中具有独特的优越性^[48-51]。

林继军等^[52]建立聚乙烯亚胺螯合一超滤分离富集 ICP-MS 测定海水中痕量金属的新方法,实验采用聚乙烯亚胺与铜、铅、镉等离子形成高分子螯合物,经超滤截留、酸解离后,实现金属离子从海水中的分离富集,该法灵敏度高,检出限可达到 1.2 ng/L(Cd)~9.8 ng/L(Cu)。刘莹等^[53]介绍 ICP-MS 测定海水中溶解态痕量镉、钒、铬、锰、镍、铜、锑、钡和钼的方法,根据海水样品中痕量金属元素含量范围和盐度制定相应工作曲线来减小基体效应、通过优化 ICP-MS 条件来消除干扰离子,方法成功应用于长江口邻近海区海水样品中重金属的测定。Zhang 等^[54]介绍一种预富集 ICP-MS 测定痕量 Cr(III)和 Cr(VI)的方法,采用一种 Cr(III)印记硅胶吸附材料,显著提高对 Cr(III)的选择性,对 Cr(III)和 Cr(VI)的检出限分别达到 4.43 $\mu\text{g/mL}$ 和 8.30 $\mu\text{g/mL}$,灵敏度高。

ICP-MS 测定海水中金属元素时,大多数金属元素属于痕量、浓度极低,此外海水中存在大量盐分,碱金属、碱土金属等会产生基体效应,造成进样品口堵塞等问题,所以该方法很难直接测定不经过

处理的样品,往往与具有强大鉴别能力的质谱分析技术和拥有很高分辨能力的色谱分离技术联用^[55],这大大提高 ICP-MS 的检出限,也使其在元素的形态分析中得到充分应用^[56-57]。

3.6 流动注射分析技术

1975 年丹麦技术大学的 Ruzicka 和 Hanson 提出流动注射分析(Flow Injection Analysis, FIA)的概念^[58],把一定体积的试样注入无气泡间隔的流动试剂中,在非平衡状态下高效率地实现试样的在线处理^[59]。尤其是 1990 年由 Ruzicka 和 Marshall^[60]提出顺序注射分析技术(Sequential Injection Analysis, SIA),在稳定性、重现性和自动化方面都有更大的提高^[61]。自 FI/SI 诞生以来,已在环境分析、生命科学、药物检验和过程监测等领域得到较多的应用^[62],也成功地应用于随船现场实验中。

考虑到样品储存带来的污染、吸附等问题,以及某些特殊项目需要实时数据的要求,需要进行随船实验,此时要考虑随船测定仪器的尺寸、重量、可携带性、稳定性、抗震动能力和自动化程度等方面的问题。FI/SI 设备简单、操作简便、分析速度快、节省试剂和样品,适用于试样少、批量大的样品测定^[63]。FI/SI 在海水金属元素测定中的广泛应用还得益于其强大的样品在线前处理功能,海水金属元素形态复杂,常需对元素不同形态进行预分离,或将其中一种形态转化为另一种形态;传统的分离方法需要消耗大量的试剂,费时费力,而 FI/SI 可实现对海水金属元素的在线处理,大大减小人力、物力和时间的消耗。另外在基体复杂的海水中海水金属元素含量低,只有少数灵敏度很高的分析方法可以直接进样,大部分分析方法需对样品进行预富集处理^[64],而 FI/SI 在线分离富集手段使痕量金属元素的测定成为可能,为提高分析方法的选择性和灵敏度提供重要手段^[65]。

3.6.1 FI/SI 与分光光度法联用

FI/SI 与分光光度法联用已成功应用于铁^[66-71]、锌^[72]、铬^[73]等金属元素的测定。海水金属元素在一定条件下可与有机配体形成络合物,据此分光光度法可以选择性地测量金属离子。FI/SI 一分光光度法抑制海水基体干扰的方法常有 3 种:

①采用样品在线分离富集手段,将被测元素与海水基体分离;②加入掩蔽剂与干扰物质形成稳定的络合物来避免干扰物质与显色剂反应;③控制合适的 pH 范围,使显色剂只与待测物反应而不与干扰物反应。Blain S 等^[74]将 Fe(II)的选择性配合物—菲洛泰固定在 C₁₈ 柱上,该柱可富集铁并除去主要干扰离子,用抗坏血酸还原 Fe(III)测出总铁后用差减法求出 Fe(III)的量,Fe(II)和 Fe(III)检出限分别可达到 0.1 nmol/L 和 0.3 nmol/L,此方法应用于海水中铁的形态分析,结果令人满意。马莉等^[75]针对海水中镉含量低、海水基体干扰严重的特点建立在线浓缩—FI 测定海水中痕量镉的方法,检出限为 0.02 $\mu\text{g/L}$,成功应用于青岛海水、福建海水和大连海水中镉的测定。邹玉权等^[76]介绍 FI—分光光度法测定不同海水中痕量铅的方法,采用在线浓缩技术,利用铅与二溴对甲偶氮磺形成的络合物在 630 nm 处有最大吸收的原理,在青岛、大连的随船现场实验中测定海水中低浓度的铅,测定结果与国标方法吻合。肖新峰等^[77]研究以二苯碳酰二肼为显色剂、NaCl 溶液为反应介质测定 Cu 的 FI—分光光度体系,采用溴化十六烷基吡啶和 OP 乳化剂作为增敏剂提高反应体系灵敏度,方法成功应用于青岛近岸海水中铜的测定。胡未等^[78]根据锌离子与 5-Br-PADAP 生成红色络合物的原理建立 FI—分光光度法测定海水中痕量锌的方法,加入铜试剂、六偏磷酸钠和硫氢酸铵来消除海水中共存离子的干扰,该方法应用于青岛海水中锌的检测,结果令人满意。

3.6.2 FI/SI 与化学发光法联用

化学发光分析 (Chemiluminescence, CL) 是近 30 年来发展起来的一种高灵敏的微量及痕量分析法,其不需要光源及单色器,没有散射光和杂散光的背景干扰,具有线性范围宽、分析速度快等优点。

Virginia A. E 等^[79]介绍一种 FI—化学发光法快速测定海水中二价铁和总铁的方法,亮磺基四羟酮醇—过氧化氢与二价铁在中性环境中反应可发光,用抗坏血酸将三价铁还原成二价铁后,利用上述反应可间接测定三价铁,使用阳离子交换树脂可富集海水中的铁,富集 4.4 mL 样品检出限可达到 0.45 nmol/L,该法可准确测定海水中的痕量铁。

Shizuko Hirata 等^[80]用 FI—化学发光法联用同时测定海水中的 Fe(II)和总铁,海水中的铁先通过修饰过的大孔 Amberlite XAD-4 树脂富集后,再由 HCl 洗脱,随后与亮磺基黄素和过氧化氢产生发光反应,整个过程由 FI 系统控制,样品分析时间不超过 7.5 min,富集 5.6 mL 海水,Fe(II)和总铁的检出限可分别达到 0.80 nmol/L 和 0.36 nmol/L。

4 随船实验

近年来许多低成本、灵敏、快速的测定痕量金属的方法得到发展,但是适合于随船现场实验的却很少,主要因为对于船载仪器需要考虑仪器的尺寸、重量、可携带性、稳定性和自动化程度等方面的问题。

原子光谱技术在灵敏度和多元素测定方面有很大的优势,但是仪器的尺寸和形状不适合用于随船实验;另外原子光谱法易受基体干扰和震荡的影响、仪器价格和操作成本太高等也大大限制其在船载实验中的应用。

伏安法和 FIA—分光光度法联用技术已经成功应用于随船实验中,这两种方法所需的仪器便于携带,且船舶的震荡对于实验的影响较小,另外伏安法和 FIA 技术自动化程度高、污染小、分析效率高、仪器成本低,这些都使其成为船载实验的不二选择。

5 展望

海水金属元素的测定具有非常重要的意义,有助于揭示金属元素的全球海洋地球化学循环规律。但是目前对于海水样品的取样、储存、过滤等操作缺乏标准的技术规程,可能导致对海水金属元素含量的错误测定。因此,对海水样品采集和处理的标准研究有重要意义,也将成为今后研究的重点。

在海水金属元素的测定中,或需要利用高效的分离技术完成元素之间的有效分离,或需要采用合适的预处理方法实现不同元素形态之间的转化。在这种情况下仅用单一的仪器或技术已很难胜任,因而各种联用技术成为海水金属元素测定不可或缺的研究手段。伏安法和流动注射联用技术因其轻巧、便捷、自动、低成本等优势成功应用于随船实时检测中,随着对实时监测和船载监测需求的日益增多,开发海水金属元素的现场快速监测技术将成为今后研究的趋势。

参考文献

- [1] 国家海洋局,国家环境保护总局. GB3097—1997 海水水质标准[S]. 北京:中国标准出版社,1998.
- [2] 陈敏. 化学海洋学[M]. 北京:海洋出版社,2009.
- [3] BERNHARD M. Element speciation definitions, analytical methodology, and some examples[J]. *Ecotoxicology and environmental safety*, 2003, 56(1): 122—139.
- [4] SANZ-MEDAL A. Trace element analytical speciation in biological systems: importance, challenges and trend[J]. *Spectrochim Acta, Part B*, 1998, 53: 197—211.
- [5] CAROLI S. Element Speciation: Challenges and Prospects[J]. *Microchem J*, 1995, 51: 64—72.
- [6] QUEVAUVILLER P. Trends in speciation analysis—an overview of discussions on inorganic speciation[J]. *Fresenius J Anal Chem*, 1995, 351: 345—350.
- [7] 国家海洋局监测服务司. 海洋环境监测文集[M]. 北京:海洋出版社,1995.
- [8] 郑彦,彭景吓,吴芳,等. 中国海洋化学分析方法研究进展[J]. 厦门大学学报:自然科学版,2007, 46(Z1): 67—69.
- [9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB17378. 3—1998 海洋监测规范,第3部分:样品采集、贮存与运输[M]. 北京:中国标准出版社,1998: 368—369.
- [10] ABBASSE G, OUDDANE B, FISCHER J C. Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry(ICP-AES)[J]. *J Anal At Spectrom*, 2002, 17: 1354—1358.
- [11] 李艳苹,潘献辉,刘小骐. ICP—AES法测定海水中钾、钠、钙、镁、锂、锶、锰[J]. 中国给水排水, 2010, 26(4): 86—88.
- [12] JULIETTE T, EDWARD C V B, PAUL R. H, et al. Determination of aluminium in natural water samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 588: 153—165.
- [13] ZACHARISDIS G A, ANTHEMIDIS A N, BETTAS P G, et al. Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2002, 57: 919—927.
- [14] YEBRA M C, MORENO-CID A, PUIG L. Minicolumn field preconcentration and flow-injection flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium in seawater[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 524: 73—77.
- [15] CARASEK E, TONJES J W, SCHARF M. A new method of microvolume back-extraction procedure for enrichment of Pb and Cd and determination by flame atomic absorption spectrometry[J]. *Talanta*, 2002, 56: 185—191.
- [16] 李善吉. PVC—PP树脂分离富集/火焰原子吸收光谱法测定海水中痕量铜镍钴[J]. 分析测试学报, 2006, 5(25): 96—98.
- [17] KINGSTON H M, BARNES I L, BRADY T J, et al. Separation of eight transition elements from Alkali and Alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1978, 50: 2064—2070.
- [18] DANIELSSON L G, MAGNUSSON B, WESTERLUND S. Cadmium, copper, iron, nickel and zinc in the north—east Atlantic ocean[J]. *Marine Chemistry*, 1985, 17: 23—41.
- [19] SAITOH T, SATOH F, HIRAIDE M. Concentration of heavy metal ions in water using thermoresponsive chelating polymer[J]. *Talanta*, 2003, 61: 811—817.
- [20] 于永亮,杜卓,王建华. 顺序注射—样品预处理模块系统—电热原子吸收法测定海水中痕量铜[J]. 分析化学, 2007, 35(3): 431—434.
- [21] 高慧,石相梅. 基体改进剂在海水痕量重金属测定中的应用[J]. 污染防治技术, 2009, 22(6): 104—105.
- [22] 马旭,永生,庞艳华,等. 石墨炉原子吸收加基体改进剂测定海水中镉[J]. 分析化学, 2005, 33(3): 343—346.
- [23] 程祥圣,秦晓光,刘富平,等. 流动注射—氢化物发生原子荧光法测定海洋沉积物样品中痕量铅[J]. 海洋学报, 2005, 27(6): 177—179.
- [24] 陈恒武,戚文彬. 氢化物发生法测定铅的进展[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(2): 113—120.
- [25] 朱敬萍,郭远明. 氢化物发生原子荧光法测定海水中的微量砷[J]. 浙江海洋学院学报:自然科学版, 2002, 21(3): 247—251.
- [26] 李贵峰. 氢化物发生—原子荧光法测定海水中痕量铅[J]. 海洋环境科学, 1997, 16(2): 78—80.
- [27] 程祥圣,杨颖,秦晓光. 流动注射—氢化物原子荧光光谱法直接测定海水中的铅[J]. 光谱实验室, 2005, 22(6): 1245—1248.
- [28] 梁淑轩,孙汉文. 痕量元素形态分析技术及其应用研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2003, 39(7): 434—437.
- [29] MEASURES C I, EDMOND J M. Determination of Be and other natural water in real time using electron capture detection gas chromatography[J]. *Analytical Chemistry*, 1986, 58: 2065—2069.
- [30] 于泓,王宇昕. 离子色谱法分析金属离子的研究进展[J]. 色谱, 2007, 25(3): 303—309.
- [31] MUDASIR, YOSHIOKA N, INOUE H. Ion paired chromatography of iron(III, II), nickel(II) and copper(II) as their 4,7—Diphenyl—1, 10—phenanthroline chelates[J]. *Talanta*, 1997, 44: 1195—1202.
- [32] 荆森,于振花,王小如,等. 高效液相色谱—电感耦合等离子体质谱技术测定海水中锡化学形态[J]. 分析化学, 2008, 36

- (2):235—237.
- [33] 屈峰,王敏,林金明. 微量金属元素的毛细管电泳分析方法及应用[J]. 分析化学,2005,33(4):562—568.
- [34] 尹学博,何锡文,李妍,等. 毛细管电泳用于形态分析[J]. 分析化学,2003,31(3):364—370.
- [35] TIMERBAEV A R. Element speciation analysis by capillary electrophoresis[J]. *Talanta*,2000,52:573—606.
- [36] TIMERBAEV A R. Element speciation analysis by capillary electrophoresis; what are the hints on becoming a standard analytical methodology [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 433: 165—180.
- [37] LIU Wuping, LEE Hian Kee. Use of triethylenetetramine-hexaacetic acid combined with filed-amplified sample injection in speciation analysis by capillary electrophoresis[J]. *Analytical Chemistry*,1998,70:2666—2675.
- [38] 华中师范大学,陕西师范大学,东北师范大学. 分析化学[M]. 北京:高等教育出版社,2001:4—122.
- [39] 孙微,王磊,李一峻,等. 电化学分析方法在元素形态分析中的应用[J]. 分析化学,2004,32(4):541—545.
- [40] BUFFFLE J, TERCIER-WAEBER M L. Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation; from laboratory to in situ measurements[J]. *TrAC, Trends Anal Chem*,2005, 24:172—191.
- [41] JUAN S E. 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, 85:506—512.
- [42] AOUARRAM A, GALINDO-RIANO M D, GARCÍA-VARGAS M, et al. An efficient approach to designing and optimizing the analysis of Ni(II) by ADCSV in seawater[J]. *Talanta*,2010,82:1749—1756.
- [43] LOCATELLI C. Catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of ultra-trace iridium(III). Application to fresh- and sea-water[J]. *Talanta*,2011,85:546—550.
- [44] ZHANG X Z, MA S S, CUI Z G, et al. Sensitive Determination of Trace Pb^{2+} in Seawater Using Columnar Glassy Carbon Electrode[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2011,58:681—687.
- [45] CROOT P L. Rapid determination of picomolar titanium in seawater with catalytic cathodic stripping voltammetry[J]. *Analytical Chemistry*,2011,83:6395—6400.
- [46] GLEDHILL M, BERG C M G van den. Measurement of the redox speciation of iron in seawater by catalytic cathodic stripping voltammetry[J]. *Marine Chemistry*, 1995(1—4), 50:51—61.
- [47] SANDER S, KOSCHINSKY A. Onboard-ship redox speciation of chromium in diffuse hydrothermal fluids from the north Fiji Basin[J]. *Marine Chemistry*,2000,71:83—102.
- [48] SANZ-MEDEL A, MONTES-BAYON M, LUISA F S M. Trace-element speciation by ICP-MS in large biomolecules and its potential for proteomics[J]. *Anal Bioanal Chem*,2003, 377(2):236—247.
- [49] MICHALKE B. The coupling of LC to ICP-MS in element speciation; 1. General aspects[J]. *TrAC, Trends Anal Chem*, 2002,21:142—153.
- [50] MICHALKE B. The coupling of LC to ICP-MS in element speciation—Part 2; Recent trends in application[J]. *TrAC, Trends Anal Chem*,2002,21:154—165.
- [51] FERRARELLO C N, FERNANDEZ de la Campa M R, SANZ-MEDEL A. Multielement trace-element speciation in metal-biomolecules by chromatography coupled with ICP-MS[J]. *Anal and Bioanal Chem*,2002,373:412—421.
- [52] 林继军,段华玲,弓振斌. 聚乙烯亚胺螯合-超滤分离富集电感耦合等离子体质谱法测定海水中6种痕量金属元素[J]. 分析化学,2011,39(6):906—910.
- [53] 刘莹,翟世奎,张爱滨,等. ICP-MS测定海水中溶解态痕量重金属—直接稀释法[J]. 海洋学报,2008,30(5):151—157.
- [54] ZHANG N, SULEIMAN J S, HE M, et al. Chromium(III)-imprinted silica gel for speciation analysis of chromium in environmental water samples with ICP-MS detection[J]. *Talanta*,2008,75:536—543.
- [55] 刘刚,钟少军,翟成利,等. 应用离子色谱离线螯合及 ICP-MS测定海水中多种痕量元素[J]. 高等学校化学学报,2007, 28(1):53—55.
- [56] ZHENG J, OHATA M, FURUTA, et al. Speciation of selenium compounds with ion-pair reversed-phase liquid chromatography using inductively coupled plasma mass spectrometry as element-specific detection [J]. *Journal of chromatography*, 2000,874(1):55—64.
- [57] 陈维,周耀明,张倩倩. 萃取技术和联用技术在铅的形态分析中的应用[J]. 常熟理工学院学报,2005,19(2):45—51.
- [58] RUKICKA J, HANSEN E H. Flow injection analysis; Part I. A new concept of fast continuous flow analysis[J]. *Anal Chim Acta*,1975,78:145—157.
- [59] 方肇伦. 流动注射分析法[M]. 北京:科学出版社,1999: 30—35.
- [60] RUZICKA J, MARSHALL G D. Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays[J]. *Anal Chim Acta*,1990,237:329—343.
- [61] 陈旭伟,范世华. 顺序注射分析的新进展[J]. 冶金分析,2004, 24(2):23—29.
- [62]—[80]略