



水下原位铁分析技术研究进展

李宜泓, 王 虎

Advances in underwater in-situ iron analysis technology

LI Yihong and WANG Hu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2025052301>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

闽江河口湿地围垦稻田对土壤铁碳结合特征的影响

Effects of reclamation of paddy fields on soil iron-bound organic carbon in Minjiang River estuarine wetland

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(1): 44-54

现代海洋甲烷循环过程观测及研究进展

Observation and research progress of modern oceanic methane cycle

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(6): 67-81

水下考古地球物理技术进展、挑战及建议

Advance, challenge, and suggestion in geophysical technology for underwater archaeology survey

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(6): 191-201

海底冷泉区沉积物-水界面甲烷通量原位观测研究进展

Progress in in-situ observation of methane flux at sediment-water interface in cold seep

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(4): 167-180

海洋地质实验测试技术及研究进展

Progress in marine geological experimental testing technology and research

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(3): 53-70

利用微区XRF技术的大洋固体矿产成分快速无损检测

Application of micro-XRF technology to rapid and nondestructive detection of inorganic elements in ocean minerals

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(1): 223-232



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

李宜泓, 王虎. 水下原位铁分析技术研究进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(4): 198-207.

LI Yihong, WANG Hu. Advances in underwater in-situ iron analysis technology[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(4): 198-207.

水下原位铁分析技术研究进展

李宜泓, 王虎

同济大学海洋地质全国重点实验室, 上海 200092

摘要:铁是海洋中重要的微量金属元素之一, 直接关系到海洋初级生产力和全球气候变化。国际上从 20 世纪 80 年代开始, 基于分光光度法、催化光度法、化学发光法或电化学法, 联合流动分析技术、渗透泵技术或芯片实验室技术, 研发了多种类型的原位铁分析方法和系统, 并应用于海水或热液区铁浓度的分析。随着观测网技术的发展, 对水下原位铁分析仪/传感器提出了更高的要求, 如长期、连续观测。本文对目前国内外水下原位铁分析系统的主要原理、性能及其优缺点进行了介绍, 并提出了今后可与海底观测网连接的原位铁分析系统的发展方向, 以期对未来原位铁分析系统的研制提供有益借鉴。

关键词:铁; 原位分析技术; 海水; 海洋观测技术

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2025052301

Advances in underwater in-situ iron analysis technology

LI Yihong, WANG Hu

State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract: Iron is a key trace metal in the ocean, and directly affect marine primary productivity and global climate change. Since the 1980s, various in-situ iron analysis systems have been developed based on spectrophotometry, catalytic spectrophotometry, chemiluminescence, or electrochemistry, combined with flow analysis, osmotic pumps, or lab-on-a-chip technology for measuring iron in seawater and hydrothermal plume. With the advancement of ocean observatory technology, more requirements have been put forward for in-situ iron analyzers or sensors capable of long-term, continuous monitoring. This review outlines the principles, performance, advantages, and limitations of current systems developed globally. It further proposes future development directions, specifically targeting integration with seafloor observatory networks, aiming to provide valuable references for the development of future in-situ iron analysis system.

Key words: iron; in-situ analysis technology; seawater; ocean observation technology

铁是海洋中重要的微量金属元素之一, 也是众多微生物生命过程所必需的元素, 在细胞内的呼吸作用、光合作用及氧的传递过程中发挥着重要作用, 同时也可以调控海洋中的固氮作用、硝酸盐/亚硝酸盐还原作用、电子的传输等生物过程^[1-3]。海洋中铁元素主要来源于河流输入、大气沉降、沉积物再悬浮、冰山融化和海底热液系统等^[4]。众所周知, 在铁限制区域内, 如果海洋中铁浓度增加, 将导致海洋浮游植物生物量增加, 通过光合作用可从表层海水利用更多的 CO₂, 从而降低大气 CO₂ 浓度, 减缓温室效应^[5]。因此, 海洋中初级生产力、碳、氮、硫循环以及全球气候变化等都与铁元素密切相关。

但由于铁元素在海水中浓度很低 (pmol/L~

nmol/L 级)^[4], 极易受到污染, 因此对采样和分析条件要求较高, 如采样瓶材质应为特氟龙或内衬特氟龙涂层, 瓶内不可有金属弹簧, 绞车需配备 Kevlar 缆 (不能用普通钢缆); 在过滤和分析过程中, 也要求在洁净空间内进行。我国科考船大都不具备洁净采样条件, 相对于国外, 国内仅少数学者对海洋中铁元素进行了研究^[6-13]。总体来说, 我国海水中铁元素的研究仍处于起步阶段, 与美国、日本和欧洲的研究水平相比存在显著差距。

如果能实现海水中铁元素的原位分析以及数据的实时传输或本地存储, 则无需频繁出海采样, 更不需要配备洁净采样设备, 即可获得大量原位观测数据。继加拿大建立 ONC (Ocean Networks Canada)、

资助项目: 国家自然科学基金项目“西太平洋洋盆地火山岛弧热液羽流区铜同位素组成及其演化”(42376066)

作者简介: 李宜泓 (2000—), 女, 硕士研究生, 主要从事海洋地球化学研究, E-mail: liyihong@tongji.edu.cn

通讯作者: 王虎 (1975—), 男, 博士, 教授, 主要从事海洋地球化学研究, E-mail: wanghu@tongji.edu.cn

收稿日期: 2025-05-23; 改回日期: 2025-06-16. 周立君编辑

美国建立 OOI(Ocean Observatories Initiative)和日本建立 DONET(Dense Oceanfloor Network System for Earthquakes and Tsunamis)海底观测网之后,中国于 2016 年经国家发改委正式批复,建设国家重大科技基础设施“海底科学观测网”(China National Scientific Seafloor Observatory, CNSO)。该项目由同济大学牵头,分别在我国东海和南海部署海底观测网,其中同济大学负责建设东海观测网,中国科学院声学研究所负责建设南海观测网。随着海底观测网技术的发展,海洋传感器和原位分析技术面临更高的性能要求与技术挑战。

国际上从 20 世纪 80 年代开始,基于流动分析技术联合分光光度法或催化光度法,开发了多种水下原位铁分析系统,如 Scanner^[14-15]、ALCHIMIST(AnaLyseur CHIMique In SiTu)^[16-17],所用试剂为 FZ(Ferrozine, 3-(2-吡啶基)-5,6-双(4-苯磺酸)-1,2,4-三嗪二钠盐,菲咯嗪)或 DPD(N,N'-二羟基-P-苯二胺)。后期开发了无需能源、基于渗透原理的原位铁分析系统 Fe-OsmoAnalyzer^[18],以及基于电化学原理的原位电化学分析仪^[19-21]和基于芯片实验室(Lab-on-Chip, LOC)技术的原位铁分析仪^[22]。国内亦有少数研究者致力于原位铁分析方法和系统的开发,如浙江大学 Jin 等^[23]基于 FZ 的分光光度法和液芯波导检测池建立了一种原位铁分析系统 IonCon-Explorer,工作水深可达 4000 m,但检测限较高(27 nmol/L)。国家深海基地中心王洪亮等^[24]开发了与 Scanner 和 ALCHIMIST 类似的基于分光光度法(显色剂为 FZ)和连续流动分析技术的原位铁分析系统,获得了与 Scanner 近似的检测限(13 nmol/L)。本文回顾了国内外用于原位检测海水中铁浓度分析的技术原理和特点,并对今后用于海底观测网的原位铁分析系统的发展方向进行了展望。

1 海水中铁原位分析方法和技术

1.1 连续流动分析技术和单波长分光(或催化)光度法

流动分析技术历经了连续流动分析技术(Continuous Flow Analysis, CFA)、流动注射分析技术(Flow Injection Analysis, FIA)和顺序注射分析技术(Sequence Injection Analysis, SIA)3 个阶段,3 种技术各有其优缺点,并应用于不同的检测方法中。CFA 技术由 Skeggs^[25]于 1957 年提出,其流程是通过蠕动泵将样品和试剂同时按一定比例泵入管道,

充分混合反应后达到稳态,进入流通池(检测池)检测。由于样品连续进入载流中,为防止样品之间的扩散和相互干扰,可在流路中加入气泡间隔。早期发展的原位铁分析系统 Scanner、SUAVE(Submersible System Used to Assess Vented Emissions)都是基于分光光度法和 CFA 技术构建的。

20 世纪 80 年代,Johnson 等^[14-15]开发了基于 CFA 技术和单波长分光光度法的水下流动分析仪 Scanner(图 1),用于海水中营养盐(如硅酸盐、硝酸盐)和硫化物的测定,后期 Chin 等对其进行了改进,使其可用于铁和锰浓度的同时分析^[26]。该系统主要包括多通道蠕动泵、光学检测器、多通道管路系统、控制阀和电子模块等,其中用于控制和存储数据的电子模块置于铝质的压力舱中,蠕动泵、阀和检测器置于充油舱中。其基本原理为:使用抗坏血酸将 Fe(III)还原成 Fe(II),显色剂 FZ 与 Fe(II)形成紫红色 Fe(II)(FZ)₃ 络合物,该络合物在 562 nm 处具有较强吸收,据此可实现 Fe(II)以及 Fe(III)的分析。Scanner 的不足之处在于其检测限较高,为 12~38 nmol/L(平均 25 nmol/L),一般仅适用于热液羽流探测^[26]。

为提高检测灵敏度,Massoth 等^[27]在 Scanner 的基础上开发了新一代水下化学分析仪——SUAVE(Submersible System Used to Assess Vented Emissions),原理为先利用 8-羟基喹啉(8-HQ)螯合树脂柱富集海水中铁,再利用盐酸使富集的铁脱附,与试剂混合显色后测定。溶解态铁的测定采用 DPD(N,N'-二羟基-P-苯二胺)催化光度法:Fe(III)在 H₂O₂ 氧化 DPD 的反应过程中具有催化效应,反应产物半醌衍生物在 514 nm 处的吸光度与 Fe(III)浓度成正比^[28],系统的检测限低于 5 nmol/L。SUAVE 与 Scanner 相比,最大的改进在于加装了可富集海水中铁和锰元素的在线预富集柱,降低了方法检测限,但同时系统也变得更为复杂。

国内王洪亮等^[24]报道了可实现溶解态铁、锰和硫化物快速测定的原位化学分析仪,采用的方法和技术与 Scanner 相同,都是基于 FZ 为显色剂的分光光度法和 CFA 技术测定铁。该系统可搭载于载人潜器或水下遥控机器人,最大工作水深为 7000 m,Fe(II)浓度检测范围为 0.1~60 μM,检测限为 13 nmol/L,Fe(III)检测范围为 0.2~100 μM,检测限为 24 nmol/L。

1.2 CFA 技术和化学发光分析法

相对于分光光度法,化学发光法灵敏度更高,在不需要预浓缩的条件下,即可实现亚纳摩尔/升级

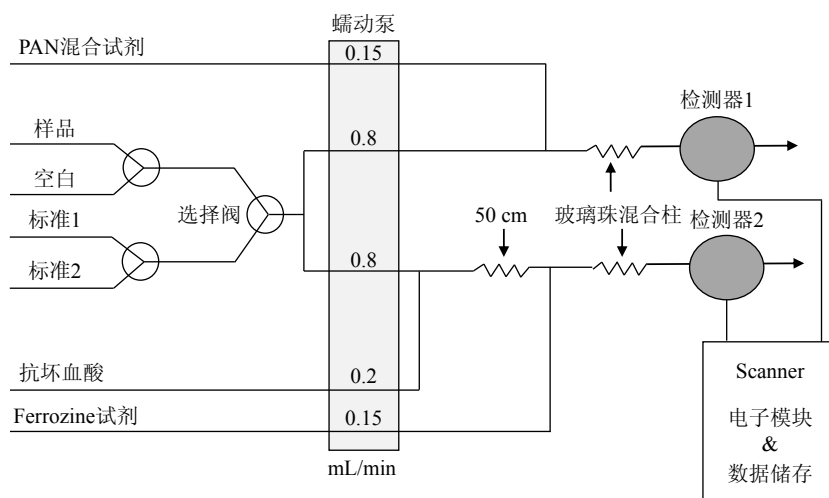


图1 原位检测海水中铁和锰浓度的 Scanner 系统流路图^[26]

Ferozine 试剂用于测定铁浓度, PAN 混合试剂用于测定锰浓度。

Fig.1 Schematic diagram of the Scanner manifold for the determination of dissolved Fe and Mn^[26]

Ferozine is for iron determination and PAN is for Mn determination.

浓度铁的检测,但化学发光法测铁易受到其他金属元素(如锰、铜、钒等)的干扰。前期 Okamura 等^[29]研发的 GAMOS(Geochemical Anomalies Monitoring System)系统结合 CFA 技术和化学发光法,主要适用于海水中锰浓度的测定。近期, GAMOS 系统经改造后被用于海水中 Fe(II) 浓度的测定^[30],其原理基于 Fe(II) 对鲁米诺氧化反应的催化作用及其引发的化学发光现象,且 Fe(II) 浓度与发光强度成正比。GAMOS 系统主要包括充水聚丙烯压力平衡舱(封装蠕动泵)、充油聚丙烯压力舱(封装步进电机和阀)、铝质耐压舱(封装电子控制单元和电池),鲁米诺溶液和标准样品等储存于聚乙烯塑料袋中(图 2)。尽管该系统在室内分析时获得了 0.07 nmol/L 的检测限,但在原位测定期间,其检测限提高到 0.48 nmol/L,可能是蠕动泵在水下工作时不稳定以及蠕动泵管在低温下变硬等原因所致,因此还需要降低系统稳定性和空白,以便用于开阔大洋海水中 Fe(II) 的测定。另外,在今后的应用中亦需要进一步考虑干扰因素对测定结果的影响,如其他金属元素对化学发光反应的干扰。

1.3 FIA 技术和双波长分光(或催化)光度法

FIA 技术由丹麦技术大学的 Ruzicka 等于 1975 年首次提出^[31], FIA 与 CFA 的区别是 FIA 技术仅试剂以一定的流速在管路中流动(称为载流),样品则通过进样器或进样阀注入载流中,与试剂发生反应,再经检测器检测。由于样品和试剂的体积以及在管路中的反应时间均可严格控制,保证了混合状

态和反应时间的高度重现性,因此 FIA 技术可以在不完全反应或热力学非平衡条件下完成检测,缩短了测定时间。

后期改进的原位铁分析系统 ALCHIMIST、CHEMINI (CHEmical MINiaturized analysis), 均是基于 FIA 技术和分光光度法开发。但 FIA 流路中样品和载流之间会存在折射率的差异(Schlieren 效应),影响所测量元素与吸光度之间的线性关系,产生较大的测量误差^[32]。双波长分光光度法是一种可有效克服 Schlieren 效应的手段,即测量两个不同波长处的信号值,一个是反应产物的吸收波长,另一个为化学反应前后吸光度不发生改变的参考波长^[32]。ALCHIMIST 系统即基于此方法开发^[16],以 FZ 为显色剂,反应产物 Fe(FZ)₃ 吸光度在 560 nm 波长处测得,参考信号在 810 nm 波长处测得。在优化各试剂浓度、pH 值和流速等条件后,Fe(II) 的测定偏差可低至 0.2%,总铁(将 Fe(III) 还原至 Fe(II) 后测定)的测定偏差仅为 0.8%。此外,通过缩短进样时间或在某一固定时间(非最大峰高处)进行测量,在不改变流路和实验条件的情况下,铁的测定上限由原来的 100 μM 增加至 2000 μM,这对热液环境中高浓度铁的检测尤为重要。然而,由于该系统不具备富集功能,其最低检测限较高: Fe(II) 为 60 nmol/L,总铁为 70 nmol/L。

后期研究人员对 ALCHIMIST 进行了改进^[17]: ① 采用与 SUAVE 相同的 DPD 催化光度法测定铁; ② 增加富集柱(图 3)。蠕动泵将载液、DPD 和乙酸铵缓冲液、H₂O₂ 泵入恒温室中,在恒温下反应 50 s,

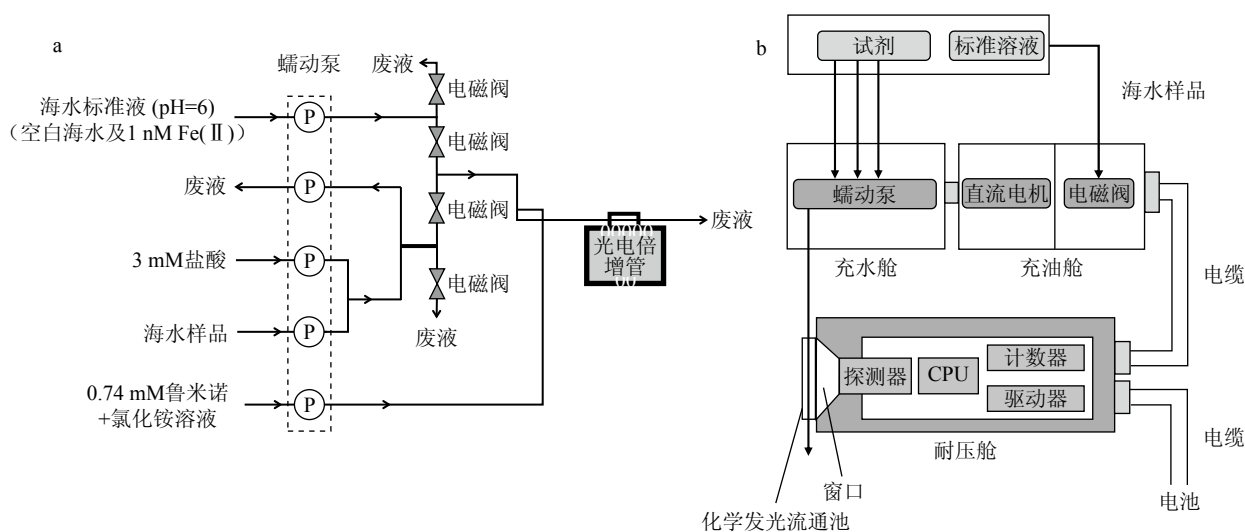


图 2 GAMOS 系统流路图 (a) 及 GAMOS 系统组成图 (b) [30]

Fig.2 Schematic diagram of the GAMOS manifold for Fe(II) analysis (a), and composition of the GAMOS (b) [30]

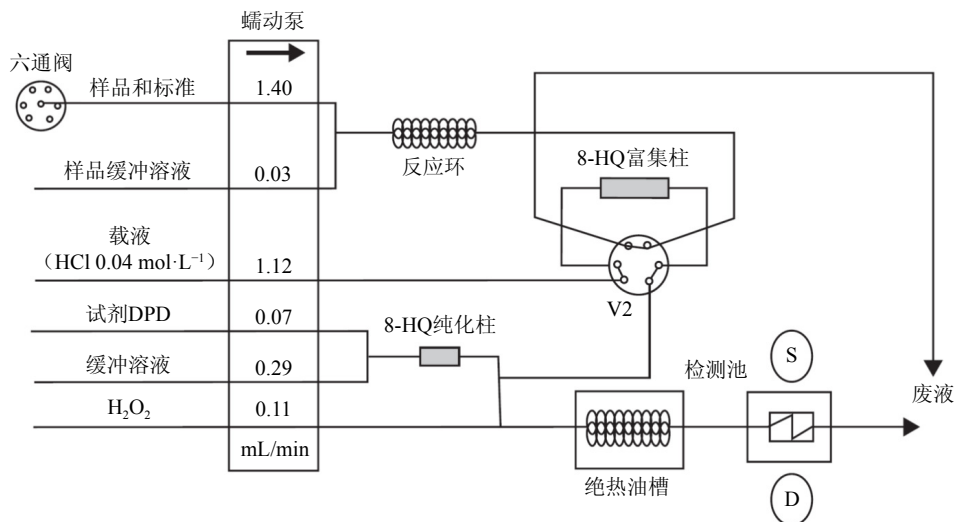


图 3 配备 8-HQ 富集柱的 ALCHIMIST 系统流路图 [17]

8-HQ 为 8-羟基喹啉, S 为光源, D 为双波长检测器。

Fig.3 Schematic diagram of ALCHIMIST equipped with 8-HQ column for Fe pre-concentration [17]

8-HQ is 8-hydroxyquinoline, S is the light source, and D is the dual-wavelength detector.

反应 pH 值为 6.1, 采用双波长法处理吸光值。由于使用富集柱, 该分析仪的检测限仅为 1.6 nmol/L, 相对标准偏差为 7%。但受管道以及试剂量的消耗影响, 无法进行长期水下测定, 一般只能在水下持续工作 8 h [17]。

为了使原位铁分析仪可以长期在水下工作, 法国 IFREMER 研究所开发了一种小型原位铁分析系统 CHEMINI (图 4) [33], 其原理依然基于 FZ 与 Fe(II) 的显色反应。CHEMINI 具有两个特点, 一是具有多种工作模式 (低级别控制模式、远程模式、自主模式), 可应用于 ROV 或观测平台; 二是小型化与低能耗, 避免了使用 PEEK 塑料管路, 而是以 PMMA

(聚甲基丙烯酸甲酯, 有机玻璃) 板上刻蚀的流路替代, 使其可长期应用于水下连续观测 (长达 1 年)。但由于系统空白较高, 导致其检测限亦较高 (300 nmol/L), 仅适用于海底热液环境 [33-34]。

1.4 电化学分析——阳极溶出伏安法

溶出伏安法因其简便、快速、灵敏度高的特性而被广泛应用于铁、铜、锌、镉、铅等重金属元素的测定。阳极溶出伏安法是将工作电极 (阳极) 控制在特定电位, Fe(II) 或 Fe(III) 离子在阳极上还原为铁, 并与汞形成汞齐, 富集一定时间后, 将电位进行反向扫描, 使汞齐中的铁重新被氧化溶出进入溶液

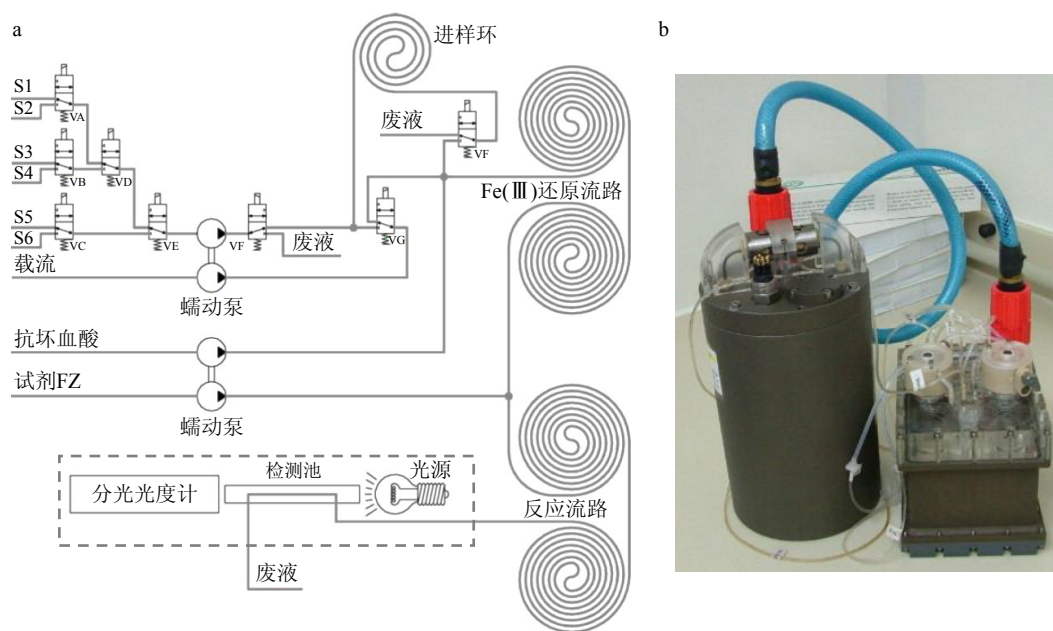


图 4 CHIMINI 系统流路图 (a) 及实物图 (b) [33]

S1-S6 为试剂、样品和标准溶液, VA-VH 为电磁阀。

Fig.4 Schematic diagram of CHIMINI manifold and the CHIMINI analyzer[33]

S1-S6 are reagents, sample, and standards; VA-VH are solenoid valves.

中,溶出过程中的伏安电流大小与铁浓度成正比。由于 Fe(III) 的还原电位为 -1.5 V [35], 与 H^+ 还原峰重叠, 且铁难以与汞形成汞齐 [36], 另外汞具有环境毒性, 因此原位分析系统中通常采用汞膜电极代替汞电极。然而, 汞膜电极有使用寿命短的缺点, 需定期重新镀汞。因此, 电化学分析法一般仅应用于热液区域或间隙水中较高浓度铁的测定, 且不能进行长时间连续观测。Brendel 和 Luther [19] 开发了一种固态金汞齐电极, 该电极被应用于热液和孔隙水中铁、锰、 O_2 和 S^{2-} 的测定, 相关结果发表于《Nature》[37]。将该电极进行适当改进后, 研制成原位电化学分析仪 (In Situ Electrochemical Analyzer, ISEA), 可在原位实现 5 天的连续测量 [38], 但其检测限较高, 只能检测 $10\text{ }\mu\text{M}$ 以上的铁。Tercier 等 [20-21] 开发了另一种原位电化学分析仪 VIP (Voltammetric In situ Profiler, 图 5a), 并与意大利 IDRONAUT 公司合作将其产业化, 这是目前市场上唯一商业化的原位重金属分析仪, 可用于海水中铁、锰、锌、镉、铅、铜等多种金属元素的原位测试。其核心部件为一种琼脂糖凝胶覆盖的微孔汞膜电极 (工作电极, 图 5b) [39], 具有较强的抗生物附着能力, 工作原理为: 被测金属离子在凝胶膜中达到吸附平衡, 平衡时间约为 5 min ; 然后, 在一定的外加电压下, 被测金属离子在电极上被还原, 并沉积在电极表面形成汞齐; 电沉积过程结束后, 将悬汞电极的电位均匀地从负向正方向

扫描, 此时沉积的金属从电极上快速溶出。Belmont 等 [40] 将其发展为微孔汞膜电极阵列 (图 5c), 即在几毫米长度的硅片上制作几十甚至上百个微孔汞膜电极, 可有效提高其测定灵敏度 [40]。基于该电极研发的原位伏安极谱仪被广泛应用于海水中多种金属元素的原位测定 [20, 41-45]。但由于汞膜电极需要定期更新, 该系统在水下工作时间一般不超过一周 [46]。

1.5 基于渗透原理和分光光度法

相对于机械泵 (如蠕动泵、注射泵) 的高能源需求, 渗透 (压) 泵则无需外加电源, 有利于实现原位长期测定。原位铁分析系统 Fe-OsmoAnalyzer 即基于渗透泵 (Osmotic pump) 采样技术构建 (图 6) [18], 该系统由 4 部分组成: 吸取样品和试剂的渗透泵、吸取标样和空白的电磁泵、反应管路和检测器、控制模块。其工作原理为: 利用半透膜两侧溶液 (一般为饱和 NaCl 溶液和去离子水) 的渗透压差为驱动力, 形成一个不需要外界动力的渗透泵, 液体样品在此驱动力的作用下进入反应管道, 与显色试剂发生反应, 经分光计检测铁浓度。利用定期分析空白和标样实现原位自动校正, 可在水下连续工作一年以上, 工作期间基线偏移小于 5% , 方法缺点是检测限高 (光程为 7 mm 时, 检测限为 100 nmol/L)。该系统曾在蒙特雷海湾 900 m 水深处完成了为期 6 周的观测, 在夏威夷沿岸 1100 m 水深处布放一年, 并在

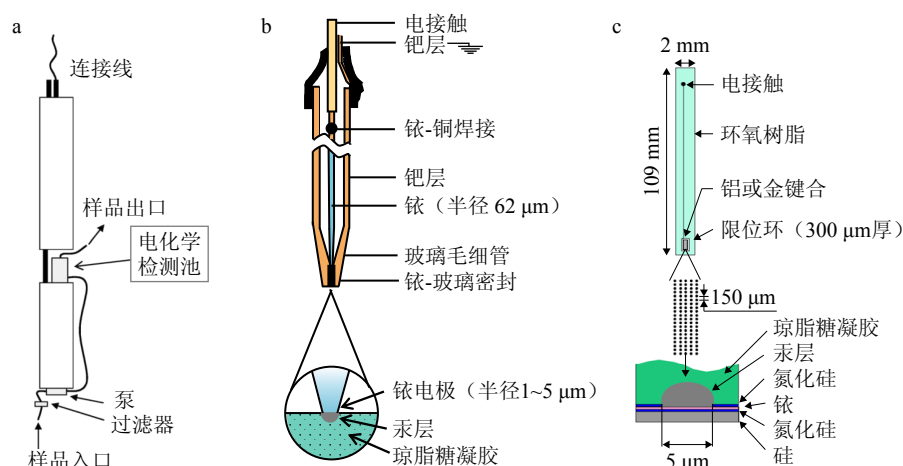


图 5 原位电化学分析仪 VIP 结构示意图 (a)、琼脂糖凝胶覆盖的铱基微孔汞膜电极 (b) 及琼脂糖凝胶覆盖的铱基微孔汞膜电极阵列 (c) [21, 40-41]

Fig.5 Schematic diagram of the VIP instrument (a), agarose membrane-covered mercury-plated Ir-based single microelectrode (b), and the agarose membrane-covered mercury-plated Ir-based microelectrode arrays (c) (modified from references [21, 40-41])

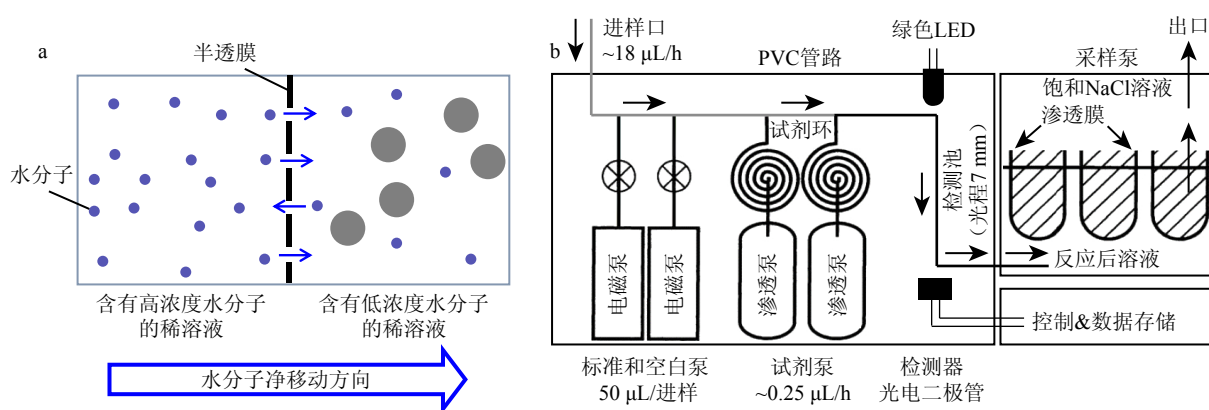


图 6 渗透泵原理 (a) 及基于渗透原理的采样及原位铁分析系统 (Fe-OsmoAnalyzer) (b) [18]

Fig.6 Principle of osmotic pump (a) and schematic diagram of the Fe-OsmoAnalyzer (b) (modified from reference [18])

胡安德富卡洋脊低温热液喷口处完成了一年左右的连续观测^[24]。

厦门大学也开发了渗透泵采样器,并应用于福建九龙江海域进行为期一周的采样^[47-49],但该系统并没有原位检测功能。需要指出的是,基于渗透原理的被动采样,目标离子的扩散速率和扩散通量是基于 Fick 第一扩散定律计算得出的。由于扩散速率和通量受到水质参数、水体流速等环境因素影响较大,该方法不适用于监测快速变化的过程,如近岸区域淡水和海水的混合过程、环境污染、风暴潮和台风等。

1.6 基于芯片实验室技术和分光光度法

芯片实验室(LOC)技术也被称为微流控芯片检测技术,可以将进样、反应、分析等一系列实验室操作集成在一块芯片上完成。自从 20 世纪 90 年代

出现后,该技术凭借其小型化、微型化和低能耗的特点,日益受到广泛关注。Milani 等^[22]首次报道了利用 LOC 技术原位测定海水中铁和锰:利用 FZ 试剂与 Fe(II) 的显色反应以及 PAN 与 Mn(II) 的显色反应实现检测(图 7)。所有反应均在一块芯片上完成,芯片尺寸仅为 120 mm×80 mm×11 mm,材质为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。芯片上通道的宽度为 400 μm,检测通道宽度为 600 μm,深度为 300 μm,所需试剂量极低(~50 μL),单次测量所需样品和试剂量的总和仅为 1.25 mL,铁和锰的检测限分别为 27 nmol/L 和 28 nmol/L,测定准确度分别为 2.1% 和 2.9%。

近期,LOC 技术获得进一步改进^[50]:通过减小通道的尺寸以进一步降低试剂消耗量;在芯片上配置不同光程的检测池(2.5、34.6、91.6 mm)以适配不同浓度的样品,其中使用长光程检测池可将铁的检

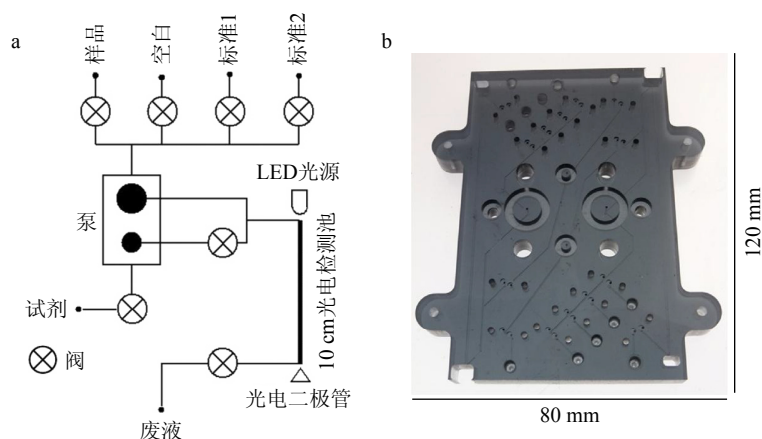


图 7 原位检测海水中铁和锰的 LOC 系统流程图 (a) 及所用 PMMA 芯片 (b) [22]

Fig.7 Flow diagram of the LOC system for in-situ detection of Fe and Mn in seawater (a) and photographic image of the PMMA chip (b) [22]

测限降低至 1.9 nmol/L; 改进后的系统可实现 9 天自动连续原位观测。但同时实验研究表明, 在加铁实验中铁的回收率较低, 仅为 16%~75%, 而且测定结果也显著低于 ICP-MS 测定结果, 推测其原因可能是由于海水中天然有机配体与铁络合, 影响了分光光度法的测定结果。

LOC 技术虽然实现了小型化、低试剂量和低能耗, 体现了当今分析设备微型化、集成化与便携化的发展趋势, 但在实际样品分析中, 由于许多分析对象及试剂组成复杂且含有不溶性颗粒, 易造成芯片微通道堵塞与污染。因此, 在较浑浊的近岸水体环境中, 可能每分析 20 次或每天需更换前置过滤器 [18,22]。此外, 纳升级试剂与样品量可能造成较大的取样及测试误差。另外, LOC 技术的关键在于芯片的制作, 对芯片衬底材料和微通道的加工要求很高, 价格昂贵, 目前国际上仅英国南安普敦大学掌握相关化学分析和芯片设计与制作技术。

2 展望

上述原位铁分析系统各具优缺点, 其应用范围、连续测定时间也存在差异 (表 1)。需要指出的是, 目前适合安装在海底观测网上实现长期、连续观测的原位铁分析系统十分少见。加拿大 ONC、美国 OOI 以及我国 CNSSO 观测网中, 均未配置原位铁分析系统, 这主要与系统检测限、体积和试剂量等因素有关。早期基于流动分析技术联合分光或催化光度法开发的 Scanner^[14-15]、ALCHIMIST (AnaLyseur CHIMique In SiTu)^[16-17], 体积较大、系统复杂, 且流动分析技术对试剂消耗量大, 不能进行长期连续观测。基于渗透原理的原位铁分析系统依靠渗透泵提供驱动力, 不需要额外提供其他动

力, 虽然大大降低了能耗, 可以在水下连续工作一年以上, 但其检测限较高 [18]。意大利 IDRONAUT 公司生产的原位电化学分析仪, 检测限较高 (~17.8 nmol/L), 且持续工作时间少于一周。基于芯片实验室技术的原位铁分析仪, 具有体积小、精度高、试剂量小和低能耗的特点, 最适合发展为与海底观测网连接的原位铁分析系统。然而, 需要注意的是, 该技术存在加工难度较大的问题, 且在东海高浑浊度、高生物附着环境条件下, 其微通道极易发生堵塞。

相对于流动分析技术, 微顺序注射-阀上实验室 (micro-sequential injection Lab-On-Valve, μ SI-LOV) 技术采用微流路设计, 试剂消耗量可降至微升 (μ L) 级, 且通过高精度注射泵替代蠕动泵, 能够在微升水平实现精确液流控制。将微型检测池集成在多位选择阀上, 即可在阀上完成分析操作, 因此该技术被称为“阀上实验室” [51]。Oliveira 等 [52] 基于 μ SI-LOV 技术结合化学发光法, 在室内构建了海水中 Fe(II) 的分析系统。该系统的检测原理基于 Fe(II) 与鲁米诺的化学发光反应, 系统包括 1000 μ L 玻璃柱塞泵、LOV (包括光电倍增管检测器)、六路选择阀以及 0.5~0.8 mm 内径的聚四氟乙烯管路等。采用光电倍增管窗口式检测方式可将灵敏度提高 355 倍, 方法检测限为 1.0 nmol/L, 每次测量仅消耗 50 μ L 样品和 100 μ L 鲁米诺试剂, 每小时可完成 116 次测量 [52]。

上述系统虽显著降低了试剂量, 但检测限仍然较高, 仅适合近海或缺氧区等铁浓度较高的海域。近期, 同济大学基于 SIA 技术和化学发光法建立了一套分析系统 (图 8)。该系统基于高灵敏度光子计数器和自制三通道反应池, 检测限低至 4.1 pmol/L, 可用于开阔大洋海水中 Fe(II) 的测定。每次分析所需样品和试剂量分别为 80 μ L 和 400 μ L, 若以每

表 1 原位铁分析方法和系统
Table 1 The in-situ Fe analytical methods and systems

名称	方法 (试剂)	测定频率	测定误差 (测定范围或浓度)	检测限 (nmol/L)	应用海域及 分析对象	测量方式	参考文献
Scanner	CFA-单波长分光光度法 (FZ)	5 s	n.p.	25	热液区, Fe(II)、Fe(III)	剖面测量	[26]
SUAVE	CFA-单波长催化光度法 (DPD, 富集柱)	45 s	n.p.	5	海水, 总铁	剖面测量	[27]
ALCHIMIST	FIA-双波长分光光度法 (FZ)	22 h ⁻¹	0.4%~5% (0~400 μmol/L)	60	热液区, Fe(II)、Fe(III)	剖面测量	[16]
ALCHIMIST	FIA-双波长催化光度法 (DPD, 富集柱)	22 h ⁻¹	6%~7% (1~4 nmol/L)	1.6	近岸, 总铁	剖面测量	[17]
CHEMINI	FIA-双波长分光光度法 (FZ)	30~60 h ⁻¹	0.6% (50 μmol/L)	300	热液区, Fe(II)、Fe(III)	6个月	[33]
ISEA	电化学法-金汞齐电极	3.75 min	n.p.	15 000	Fe(II)	5天	[37-38]
VIP	电化学法-凝胶覆盖汞膜电极	15~20 min	n.p.	17.8	近岸, 孔隙水, Fe(II)	一周	[20-21]
Fe-OsmoAnalyzer	渗透泵-单波长分光光度法 (FZ)	15 min	2% (50 μmol/L)	100	热液区, 近岸, 总铁	一年	[18]
LOC	LOC-单波长分光光度法 (FZ)	12 h ⁻¹	2.1% (250 nmol/L)	27	近岸, Fe(II)	剖面测量	[22]
LOC	LOC-单波长分光光度法 (FZ)	45 min	2.7%-Fe(II), 50 nmol/L 1.9%-Fe(III), 100 nmol/L	1.9	近岸, Fe(II)、Fe(III)	9天	[50]
深海原位化学分析仪	CFA-单波长分光光度法 (FZ)	1 s	n.p.	13-Fe(II) 24-Fe(III)	近海, Fe(II)、Fe(III)	剖面测量	[24]
IonConExplorer	FIA-单波长分光光度法 (FZ)	7 min	2% (100 nmol/L~1 μmol/L)	27.25	近海	剖面测量	[23]
GAMOS	CFA-化学发光法	1 s	16% (0.6 nmol/L)	0.48	海水, Fe(II)	剖面测量	[30]

注: SUAVE: 水下热液异常监测系统, ALCHIMIST: 原位化学分析仪, CHEMINI: 原位微型化学分析仪, ISEA: 原位电化学分析仪, VIP: 原位伏安剖面仪, LOC: 芯片实验室, GAMOS: 地球化学异常监测系统。n.p.: 未报道。

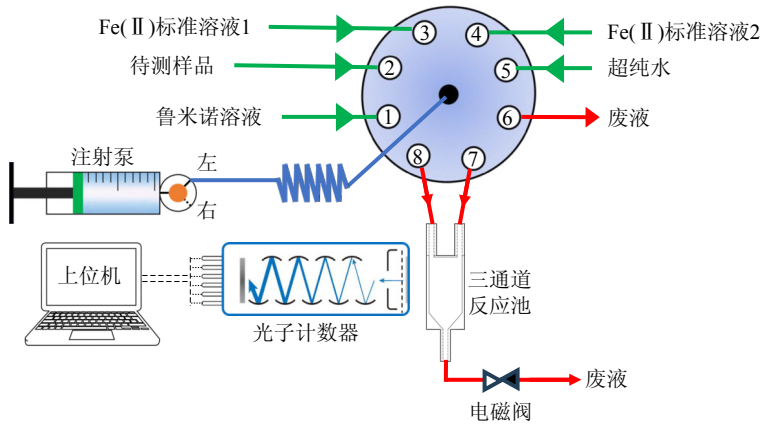


图 8 顺序注射-化学发光分析系统结构示意图

Fig.8 Schematic diagram of the sequential injection analysis-chemiluminescence system

2 小时测定一次计算, 携带 500 mL 样品可实现连续测定 3 个月。该系统具备与观测网连接并长期连续测定海水中低浓度的 Fe(II) 的性能。

然而, 上述系统目前仅应用于室内分析, 尚未应用于原位分析和海底观测网。除 LOC 技术以外, 基于 SIA 技术结合化学发光或分光光度法, 亦将是发展原位铁分析系统的重要方向之一。

3 结语

由于海洋中铁元素直接影响初级生产力乃至全球气候变化, 有关铁元素的研究一直是海洋学领域的研究热点。在国内, 由于近期洁净采样技术的发展, 有关铁元素的研究取得了较大的进展。同时, 海底观测网的建设和观测技术的发展, 也为海

洋原位铁分析系统的发展提供了良好契机。本文总结了目前应用于海水中铁浓度测定的原位分析系统,主要包括基于流动分析技术、渗透技术、电化学分析技术或 LOC 技术,结合分光光度法、催化光度法或化学发光法等方法所构建的系统。基于 CFA 和 FIA 的流动分析技术,结合富集柱可实现低浓度铁的测定,但消耗试剂量较大;基于渗透原理的 OsmoAnalyzer 无需能源,但检测限较高;基于电化学分析原理的原位分析系统受汞膜电极影响,仅能工作一周左右;基于 LOC 技术的分析系统体积小、精度高,代表目前最先进的原位测试技术,但制造难度较大。基于 μ SI-LOV 技术的铁分析系统仅应用于室内分析,相对于 CFA 和 FIA 技术,消耗试剂量小,而且和化学发光法结合可以实现高精度测定,是未来发展水下长期、连续观测系统的重要方向之一。

参考文献 (References)

- [1] Morel F M M, Hudson R J M, Price N M. Limitation of productivity by trace metals in the sea[J]. *Limnology and Oceanography*, 1991, 36(8): 1742-1755.
- [2] Coale K H, Johnson K S, Fitzwater S E, et al. A massive phytoplankton bloom induced by an ecosystem-scale iron fertilization experiment in the equatorial Pacific Ocean[J]. *Nature*, 1996, 383(6600): 495-501.
- [3] Mills M M, Ridame C, Davey M, et al. Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic[J]. *Nature*, 2004, 429(6989): 292-294.
- [4] Tagliabue A, Bowie A R, Boyd P W, et al. The integral role of iron in ocean biogeochemistry[J]. *Nature*, 2017, 543(7643): 51-59.
- [5] Martin J H, Coale K H, Johnson K S, et al. Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean[J]. *Nature*, 1994, 371(6493): 123-129.
- [6] Wang H, Yang Q H, Ji F W, et al. The geochemical characteristics and Fe(II) oxidation kinetics of hydrothermal plumes at the Southwest Indian Ridge[J]. *Marine Chemistry*, 2012, 134-135: 29-35.
- [7] Wang H, Yan Q Y, Yang Q H, et al. The size fractionation and speciation of iron in the Longqi hydrothermal plumes on the Southwest Indian Ridge[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2019, 124(6): 4029-4043.
- [8] Wang H, Resing J A, Yan Q Y, et al. The characteristics of Fe speciation and Fe-binding ligands in the Mariana back-arc hydrothermal plumes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 292: 24-36.
- [9] Su H, Yang R J, Li Y, et al. Influence of humic substances on iron distribution in the East China Sea[J]. *Chemosphere*, 2018, 204: 450-462.
- [10] Su H, Yang R J, Zhang A B, et al. Dissolved iron distribution and organic complexation in the coastal waters of the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 173: 208-221.
- [11] Zhang R F, Zhu X C, Yang C H, et al. Distribution of dissolved iron in the Pearl River (Zhujiang) Estuary and the northern continental slope of the South China Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2019, 167: 14-24.
- [12] Zhu X C, Zhang R F, Wu Y, et al. The remobilization and removal of Fe in estuary—a case study in the Changjiang Estuary, China[J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 2018, 123(4): 2539-2553.
- [13] 林明月, 潘大为, 胡雪萍, 等. 烟台近海水体不同形态铁的检测分析[J]. *环境化学*, 2016, 35(2): 297-304. [LIN Mingyue, PAN Dawei, HU Xueping, et al. Speciation analysis of iron in Yantai coastal waters[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(2): 297-304.]
- [14] Johnson K S, Beehler C L, Sakamoto-Arnold C M. A submersible flow analysis system[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1986, 179: 245-257.
- [15] Johnson K S, Beehler C L, Sakamoto-Arnold C M, et al. In situ measurements of chemical distributions in a deep-sea hydrothermal vent field[J]. *Science*, 1986, 231(4742): 1139-1141.
- [16] Sarradin P M, Le Bris N, Le Gall C, et al. Fe analysis by the ferrozine method: adaptation to FIA towards in situ analysis in hydrothermal environment[J]. *Talanta*, 2005, 66(5): 1131-1138.
- [17] Laës A, Vuillemin R, Leilde B, et al. Impact of environmental factors on in situ determination of iron in seawater by flow injection analysis[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97(3-4): 347-356.
- [18] Chapin T P, Jannasch H W, Johnson K S. In situ osmotic analyzer for the year-long continuous determination of Fe in hydrothermal systems[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 463(2): 265-274.
- [19] Brendel P J, Luther G W I. Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O₂, and S(-II) in porewaters of marine and freshwater sediments[J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29(3): 751-761.
- [20] Tercier M L, Buffle J, Graziottin F. A novel voltammetric in-situ profiling system for continuous real-time monitoring of trace elements in natural waters[J]. *Electroanalysis*, 1998, 10(6): 355-363.
- [21] Tercier-Waeber M L, Buffle J, Confalonieri F, et al. Submersible voltammetric probes for in situ real-time trace element measurements in surface water, groundwater and sediment-water interface[J]. *Measurement Science and Technology*, 1999, 10(12): 1202-1213.
- [22] Milani A, Statham P J, Mowlem M C, et al. Development and application of a microfluidic in-situ analyzer for dissolved Fe and Mn in natural waters[J]. *Talanta*, 2015, 136: 15-22.
- [23] Jin B, Chen Z W, Zhu S Q. Development of an in situ analyzer for iron in deep sea environment[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 694-697: 1187-1191.
- [24] 王洪亮, 赵月霞, 杨磊, 等. 深海溶解态铁、锰和硫化物的快速测量原位分析仪研制[J]. *分析化学*, 2021, 49(12): 1977-1985. [WANG Hongliang, ZHAO Yuexia, YANG Lei, et al. Development of an in-situ analyzer for rapid measurement of dissolved iron, manganese and sulfide in deep sea[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(12): 1977-1985.]
- [25] Skeggs Jr L T. An automatic method for colorimetric analysis[J]. *American Journal of Clinical Pathology*, 1957, 28(3): 311-322.
- [26] Chin C S, Coale K H, Elrod V A, et al. In situ observations of dissolved iron and manganese in hydrothermal vent plumes, Juan de Fuca Ridge[J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 1994,

- 99(B3): 4969-4984.
- [27] Massoth G J, Milbburn H B, Johnson K S, et al. A SUAVE (Submersible System Used to Assess Vented Emissions) approach to plume sensing: the buoyant plume experiment at Cleft segment, Juan de Fuca Ridge, and plume exploration along the EPR 9-11°N[J]. *EOS Transactions AGU*, 1991, 72: 234.
- [28] Measures C I, Yuan J, Resing J A. Determination of iron in seawater by flow injection analysis using in-line preconcentration and spectrophotometric detection[J]. *Marine Chemistry*, 1995, 50(1-4): 3-12.
- [29] Okamura K, Gamo T, Obata H, et al. Selective and sensitive determination of trace manganese in sea water by flow through technique using luminol-hydrogen peroxide chemiluminescence detection[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 377(2-3): 125-131.
- [30] Obata H, Mase A, Gamo T, et al. In-situ analysis of sub-nanomolar level of Fe(II) in open-ocean waters[J]. *Analytical Sciences*, 2024, 40(11): 2017-2025.
- [31] Ruzicka J, Hansen E H. Flow injection analyses: part I. A new concept of fast continuous flow analysis[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1975, 78(1): 145-157.
- [32] Zagatto E A G, Arruda M A Z, Jacintho A O, et al. Compensation of the Schlieren effect in flow-injection analysis by using dual-wavelength spectrophotometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1990, 234: 153-160.
- [33] Vuillemin R, Le Roux D, Dorval P, et al. CHEMINI: a new *in situ* chemical miniaturized analyzer[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2009, 56(8): 1391-1399.
- [34] Laës-Huon A, Cathalot C, Legrand J, et al. Long-term in situ survey of reactive iron concentrations at the EMSO-Azores observatory[J]. *IEEE Journal of Oceanic Engineering*, 2016, 41(4): 744-752.
- [35] 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.
- [36] Lu M, Rees N V, Kabakaev A S, et al. Determination of iron: electrochemical methods[J]. *Electroanalysis*, 2012, 24(8): 1693-1702.
- [37] Luther G W, Rozan T F, Taillefert M, et al. Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology[J]. *Nature*, 2001, 410(6830): 813-816.
- [38] Luther G W, Glazer B T, Ma S F, et al. Use of voltammetric solid-state (micro)electrodes for studying biogeochemical processes: laboratory measurements to real time measurements with an *in situ* electrochemical analyzer (ISEA)[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 108(3-4): 221-235.
- [39] Tercier M L, Buffle J. Antifouling membrane-covered voltammetric microsensor for in situ measurements in natural waters[J]. *Analytical Chemistry*, 1996, 68(20): 3670-3678.
- [40] Belmont C, Tercier M L, Buffle J, et al. Mercury-plated iridium-based microelectrode arrays for trace metals detection by voltammetry: optimum conditions and reliability[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 329(3): 203-214.
- [41] Tercier-Waeber M L, Confalonieri F, Abdou M, et al. Advanced multichannel submersible probe for autonomous high-resolution *in situ* monitoring of the cycling of the potentially bioavailable fraction of a range of trace metals[J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 131014.
- [42] Braungardt C B, Achterberg E P, Axelsson B, et al. Analysis of dissolved metal fractions in coastal waters: an inter-comparison of five voltammetric *in situ* profiling (VIP) systems[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 114(1-2): 47-55.
- [43] Cuartero M. Electrochemical sensors for *in-situ* measurement of ions in seawater[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 334: 129635.
- [44] Abdou M, Tercier-Waeber M L. New insights into trace metal speciation and interaction with phytoplankton in estuarine coastal waters[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 181: 113845.
- [45] Layglon N, Creffield S, Bakker E, et al. On-field high-resolution quantification of the cobalt fraction available for bio-uptake in natural waters using antifouling gel-integrated microelectrode arrays[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 189: 114807.
- [46] Buffle J, Tercier-Waeber M L. Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to *in situ* measurements[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2005, 24(3): 172-191.
- [47] Li Q L, Pei J X, Lu B Y, et al. Time-series sampling of trace metals in surface waters using osmotic sampler with air segmentation and preservative addition[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 800: 149517.
- [48] 卢冰艳. 基于渗透泵的时间序列采样器的研制及其在水体重金属监测中的应用 [D]. 厦门大学硕士学位论文, 2016. [LU Bingyan. Development of the time-series osmotic pump sample and its application for heavy metals monitoring of water system[D]. Master Dissertation of Xiamen University, 2016.]
- [49] 龚静. 基于渗透泵和液相微萃取的水体污染物时间序列浓度被动采样器的研制及初步应用 [D]. 厦门大学硕士学位论文, 2017. [GONG Jing. Development and preliminary application of a time-series passive sampler for monitoring of pollutants in aquatic environment based on osmotic pump and liquid phase microextraction[D]. Master Dissertation of Xiamen University, 2017.]
- [50] Geißler F, Achterberg E P, Beaton A D, et al. Evaluation of a Ferrozine based autonomous *in situ* Lab-on-Chip analyzer for dissolved iron species in coastal waters[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2017, 4: 322.
- [51] Grand M M, Laes-Huon A, Fietz S, et al. Developing autonomous observing systems for micronutrient trace metals[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2019, 6: 35.
- [52] Oliveira H M, Grand M M, Ruzicka J, et al. Towards chemiluminescence detection in micro-sequential injection lab-on-valve format: a proof of concept based on the reaction between Fe(II) and luminol in seawater[J]. *Talanta*, 2015, 133: 107-111.