

# 催化动力学分光光度法直接测定天然水体中痕量锰

王召伟, 任景玲, 刘素美

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

**摘要:**海水中溶解态痕量元素锰(Mn)是国际 GEOTRACES 科学计划确定的关键参数之一,通常用作示踪剂探讨海洋中氧化还原环境的变化。本文对高碘酸钠氧化隐色孔雀绿测定海水中溶解态 Mn 的方法进行了优化,最佳实验条件为:在 10 mL 体系中,反应 pH 为  $4.0 \pm 0.2$ ,隐色孔雀绿用量为  $35 \mu\text{mol/L}$ ,高碘酸钠用量为  $4 \text{ mmol/L}$ ,氨三乙酸的用量为  $8 \text{ mmol/L}$ ,显色时间选择  $4.0 \pm 0.2 \text{ h}$ ,在  $615 \sim 620 \text{ nm}$  处测定反应产物的吸光度。结果表明:本方法不存在其他金属离子的干扰,可通过标准加入的方式去除基体效应。应用本方法对空白和浓度为  $5.5 \text{ nmol/L}$  的样品分析的精密密度分别为  $6.8\%$  和  $2.7\%$  ( $n=13$ ),检出限为  $0.6 \text{ nmol/L}$  (3 倍标准偏差)。应用本方法分别测定环境标准样品 (GSB 07-1189-2000) 和加拿大标准海水样品 (NASS-6),测定值与推荐值无显著性差异 ( $t$  检验,  $P=0.95$ )。运用本方法测定了东海陆架黑潮深水区溶解态 Mn 的垂直分布,测得的剖面结果与国际已发表同区域结果无显著性差异 ( $t$  检验,  $P=0.95$ )。

**关键词:**溶解态锰;催化动力学;分光光度法;天然水体;GEOTRACES

中图分类号: P734

文献标识码: A

文章编号: 1007-6336(2016)01-0137-07

## Determination method of dissolved manganese in natural water by catalytic kinetic spectrophotometry

WANG Zhao-wei, REN Jing-ling, LIU Su-mei

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** Dissolved manganese (Mn) in the ocean is one of the key parameters of international scientific project GEOTRACES, which can be used as a sensitive tracer to discuss the redox variation in the ocean. In this paper, the optimal conditions for the method of oxidation of leucomalachite green by sodium periodate to determine trace amount of dissolved Mn in natural waters are reported. In 10 mL system, the pH is adjusted to  $4.0 \pm 0.2$ , the proper concentrations of leucomalachite green, sodium periodate and nitrilotriacetic acid are  $35 \mu\text{mol/L}$ ,  $4 \text{ mmol/L}$  and  $8 \text{ mmol/L}$ , respectively. The absorbance of Mn is measured at  $615 \sim 620 \text{ nm}$  after reaction time of  $4.0 \pm 0.2 \text{ h}$ . The method reported here is free from ionic interferences, and the matrix effects can be overcome by standard addition. The detection limit of dissolved Mn is  $0.6 \text{ nmol/L}$  (3 standard deviation), with a precision of  $6.8\%$  for blank and  $2.7\%$  at Mn level of  $5.5 \text{ nmol/L}$  ( $n=13$ ) in routine analysis. The analysis of Chinese environmental reference materials (GSB 07-1189-2000) and Canada certified reference seawater material (NASS-6) by the method developed here provide results consistent with the certified values ( $t$ -test,  $P=0.95$ ). There is no significant difference of the vertical profile of dissolved Mn in Kuroshio waters of the East China Sea measured by this method compared with the international published results within the same location ( $t$ -test,  $P=0.95$ ).

**Key words:** dissolved manganese; catalytic kinetics; spectrophotometry; natural waters; GEOTRACES

收稿日期: 2014-10-20, 修订日期: 2014-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(41176096); 国家基础研究发展规划项目(2011CB409801); 科技部国际科技合作项目(2010DFA24590)

作者简介: 王召伟(1988-), 男, 山东济南人, 博士, 主要研究方向为痕量金属元素的海洋生物地球化学循环, E-mail: weida4585@

126.com

通讯作者: 任景玲, 教授, E-mail: renjingl@ouc.edu.cn

锰(Mn)是自然界中较丰富的元素之一,广泛的存在于土壤、岩石、沉积物和水体中,其在地壳中含量排名第十二位<sup>[1]</sup>,但由于其风化产物在水体中溶解度低且存留时间短,在海洋中属于痕量金属元素。河流中溶解态 Mn 的浓度可高达几千个 nmol/L,溶解态 Mn 在河口混合过程行为差异较大,通常是不保守的,表现出明显的清除行为<sup>[2-3]</sup>。由于河流的输入,Mn 在海洋中的平面分布基本表现为近岸水体高于开阔大洋,而开阔大洋表层溶解态 Mn 的浓度一般约为 1~2 nmol/L<sup>[4]</sup>。海洋中 Mn 的存在形态主要有溶解态  $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$  及颗粒态形式  $Mn^{4+}$ ,易受到海洋中氧化还原环境的影响,且具有较高的颗粒表面活性<sup>[5]</sup>。在缺氧环境下,尤其是海洋底层或沉积物中, $Mn^{2+}$  往往出现高值<sup>[6-7]</sup>。作为氧化还原敏感的元素,Mn 通常用作示踪剂,探讨海洋中氧化还原环境的变化<sup>[8]</sup>。

准确测定海洋中 Mn 的浓度对于理解海洋中 Mn 的分布和迁移转化非常重要。国际上常用的海洋中 Mn 的分析方法有 2 种:(1)采用固相萃取剂(如 8-羟基喹啉等)或者共沉淀的方法将海水中痕量 Mn 进行预富集,然后用等离子体质谱分析(ICP-MS)<sup>[9-10]</sup>;(2)采用螯合树脂在线预富集,利用显色的方法结合流动注射分析测定海水中溶解态 Mn<sup>[11-12]</sup>。这些方法在国际上应用较为普遍,但由于存在前处理过程复杂、仪器费用昂贵等问题,不能在普通实验室被广泛采用。本文基于 Resing and Mottl 于 1992 年<sup>[13]</sup>和郭洲华等于 2009 年<sup>[14]</sup>报道的高碘酸钠氧化隐色孔雀绿,Mn 做催化剂的原理测定海水中痕量 Mn。实验室优化了催化动力学分光光度法直接测定海水中溶解态 Mn 的条件,首先探索了海水中主要的干扰离子和基质效应对测定的影响,并通过测定中国环境保护标准样品和加拿大标准海水来验证方法的准确度。利用本文优化的方法对东海黑潮区的样品(122.92°E,25.49°N)进行了分析,通过与已发表的结果对比探讨本方法在我国陆架边缘海溶解态 Mn 样品分析的可行性。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要仪器及试剂

DU640 型贝克曼紫外可见分光光度计(美国贝克曼库尔特有限公司);实验室 pH 计(MET-

TLER TOLEDO 集团)。

$Mn^{2+}$  标准储备液(1 g/L):称取优级纯一水合硫酸锰( $MnSO_4 \cdot H_2O$ )1.5366 g 溶于 100~200 mL Milli-Q 水中,摇匀使溶解后加入 0.5 mL 浓盐酸,最后定容至 500 mL,4℃ 冷藏储存备用,保存时间高于 1 a。

使用液:移取 1 mL 上述储备液于 100 mL 容量瓶中,然后用 Milli-Q 水定容至 100 mL,得到 10 mg/L 的使用液 I,再移取 1 mL 使用液 I 于 100 mL 容量瓶中,用 Milli-Q 水定容至 100 mL,得到 0.1 mg/L 的使用液 II。使用液全部现用现配。

隐色孔雀绿溶液(LMG):1 L 瓶子中加入 2 mL 6 mol/L 高纯盐酸,用 Milli-Q 水定容至 100 mL,然后加入 1.2000 g LMG,震荡 4~6 h 后定容至 1 L,避光保存。整个操作过程注意避光,至少可保存 1 月。

高碘酸钠溶液( $NaIO_4$ ):称取 10.0848 g  $NaIO_4$ 溶于 250 mL Milli-Q 水中,避光保存,至少可使用 1 月。

氨三乙酸溶液(NTA):称取 30.5824 g NTA 溶于 160 mL 水中,加入适量 NaOH(GR)使溶解,然后用 6 mol/L 高纯盐酸调节 pH  $\approx$  4.0,最后定容至 200 mL,至少可保存 1 月。

醋酸-醋酸铵缓冲溶液( $NH_4AC-HAC$ ):称取 25.0 g  $NH_4AC$ 溶于 100 mL Milli-Q 水中,然后加入适量冰醋酸调节 pH 至  $4.0 \pm 0.1$ ,至少可保存 1 月。

### 1.2 $Mn^{2+}$ 标准系列的配制及样品的测定

30 mL 低密度聚乙烯(LDEP)瓶子首先用 1:5 HCl 浸泡 3 d 左右,然后用去离子水和 Milli-Q 水冲洗 3 遍,直至为中性为止。称取 10.0 g Milli-Q 水于 6 个 30 mL LDPE 瓶中(精确至 0.1 g),加入  $Mn^{2+}$  使用液,使 Mn 标准溶液的浓度分别 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0  $\mu g/L$ 。分别移入缓冲( $NH_4AC-HAC$ )、NTA、LMG,最后加入  $NaIO_4$ ,混匀并开始计算时间。统一在 4.0 h 后采用分光光度计在 615 nm 波长处测定溶液的吸光度(A),最后以 Mn 的浓度对应吸光度制作标准曲线。测定海水样品时按照标准曲线的步骤,将称取的 10.0 g Milli-Q 水改为海水样品,采用标准加入法测定海水中 Mn 的浓度,以消除介质的干扰。

### 1.3 条件选择实验判别标准

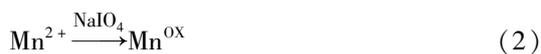
所有条件选择实验均参照标准曲线实验步骤

进行,分为 3 组,分别为空白组、Mn 的浓度为 0.4 和 1.6  $\mu\text{g/L}$  组,改变某一试剂的浓度,其余实验条件均保持不变。以信噪比  $(A_1 - A_0)/A_0$  对试剂用量作图,寻找最佳试剂浓度。其中  $A_1$  为加锰组的吸光度,  $A_0$  为空白组的吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验原理

高碘酸钠氧化隐色孔雀绿,生成有色的孔雀绿(MG)的过程反应速率比较缓慢。 $\text{Mn}^{2+}$  对本反应具有比较强的催化作用,NTA 起助催化作用<sup>[15]</sup>。其中  $\text{Mn}^{2+}$  以中间体的形式参与反应,反应机理如下:



在一定的显色时间下,反应程度与  $\text{Mn}^{2+}$  的浓度呈正比,故可运用显色的方法测定样品中  $\text{Mn}^{2+}$  的浓度。但由于  $\text{Mn}^{2+}$  的浓度越高,反应程度呈指数增加,本反应的线性范围较窄。

### 2.2 实验条件的选择

#### 2.2.1 波长的选择

参照标准曲线的实验方法配置溶液,选择 Mn 的浓度分别为 0.4 和 1.6  $\mu\text{g/L}$ ,反应 4 h 后对反应产物在 350 ~ 750 nm 之间进行波长扫描,得到其吸收曲线如图 1 所示。两曲线均在 615 ~ 620 nm 处出现极值,故选择 615 ~ 620 nm 作为最佳测定波长。

#### 2.2.2 隐色孔雀绿用量

选择隐色孔雀绿的浓度在 15 ~ 60  $\mu\text{mol/L}$ ,分别测定 3 组反应产物的吸光度。结果如图 2 所示,两个加锰组均在 35  $\mu\text{mol/L}$  时信噪比达到最大,故本实验体系选择 LMG 的浓度为 35  $\mu\text{mol/L}$ 。

#### 2.2.3 高碘酸钠的用量

对于高碘酸钠的用量,本实验测定了在 1 ~ 8 mmol/L 处吸光度的变化,结果如图 3 所示,在 4 mmol/L 时信噪比出现极大值,故本实验体系选择高碘酸钠的浓度为 4 mmol/L。

#### 2.2.4 氨三乙酸的用量

在 4 ~ 12 mmol/L 范围内探讨氨三乙酸的用量对反应吸光度的变化,结果如图 4 所示,在 8

mmol/L 时出现极大值,故本反应体系选择氨三乙酸的用量为 8 mmol/L。

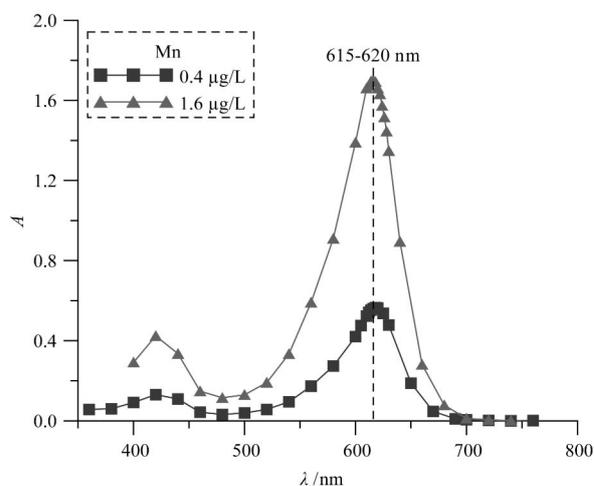


图 1 反应产物的波长扫描 (实验条件:10 mL 海水体系,35  $\mu\text{mol/L}$  LMG,4 mmol/L  $\text{NaIO}_4$ ,8 mmol/L NTA,pH = 3.5,反应时间为 4 h)

Fig.1 Absorption spectra of reaction product ( Experimental condition:10 mL seawater with 35  $\mu\text{mol/L}$  LMG,4 mmol/L  $\text{NaIO}_4$ ,8 mmol/L NTA,pH = 3.5 and reaction time at 4 h)

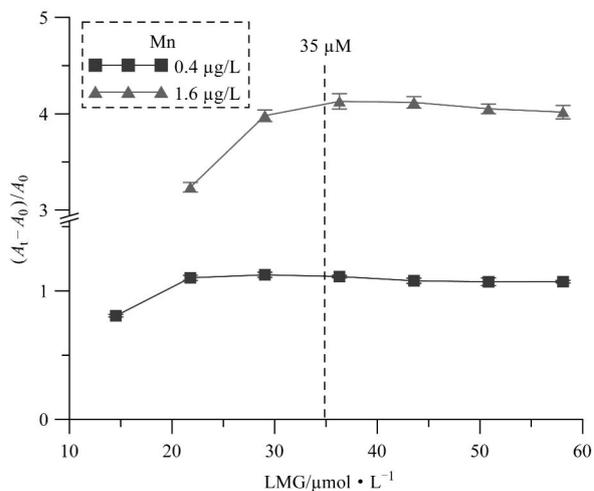


图 2 隐色孔雀绿的用量对吸光度的变化 (实验条件:10 mL 海水体系,4 mmol/L  $\text{NaIO}_4$ ,8 mmol/L NTA,pH = 3.5,反应时间为 4 h,测定波长 615 nm)

Fig.2 Effect of amount of LMG on the absorbance ( Experimental condition:10 mL seawater with 4 mmol/L  $\text{NaIO}_4$ ,8 mmol/L NTA,pH = 3.5, reaction time at 4 h and detection wavelength at 615 nm)

#### 2.2.5 反应 pH 的选择

各种方法均指明反应介质的酸度对反应的影响<sup>[10]</sup>,且在碱性条件下 Mn 易形成沉淀。本实验同样探讨了不同 pH 条件下反应吸光度的变化。

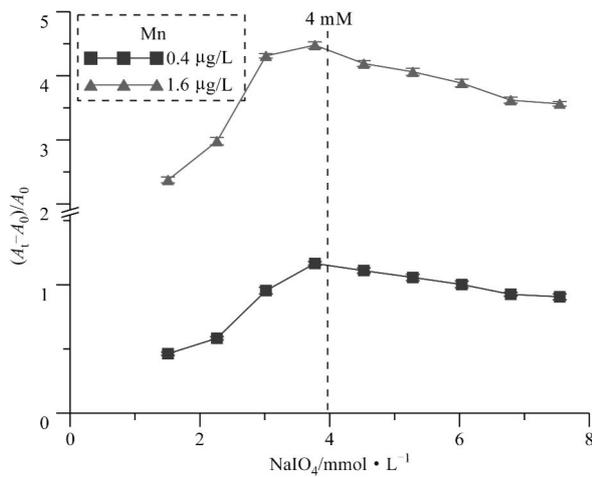


图3 高碘酸钠的用量对吸光度的变化 (实验条件: 10 mL 海水体系, 35  $\mu\text{mol/L}$  LMG, 8 mmol/L NTA, pH = 3.5, 反应时间为 4 h, 测定波长 615 nm)

Fig. 3 Effect of amount of  $\text{NaIO}_4$  on the absorbance (Experimental condition: 10 mL seawater with 35  $\mu\text{mol/L}$  LMG, 8 mmol/L NTA, pH = 3.5, reaction time at 4 h and detection wavelength at 615 nm)

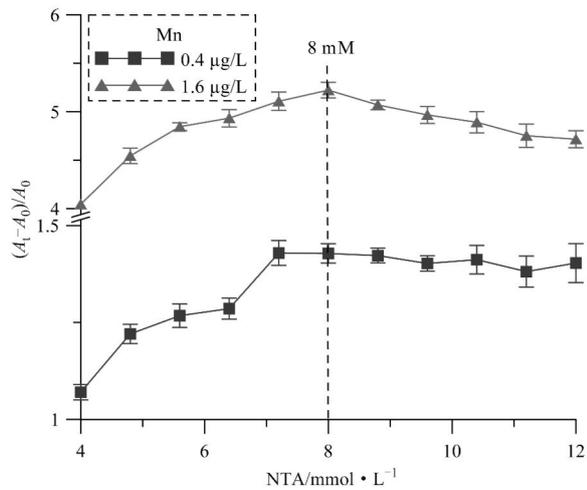


图4 氨三乙酸的用量对吸光度的变化 (实验条件: 10 mL 海水体系, 35  $\mu\text{mol/L}$  LMG, 4 mmol/L  $\text{NaIO}_4$ , pH = 3.5, 反应时间为 4 h, 测定波长 615 nm)

Fig. 4 Effect of amount of NTA on the absorbance (Experimental condition: 10 mL seawater with 35  $\mu\text{mol/L}$  LMG, 4 mmol/L  $\text{NaIO}_4$ , pH = 3.5, reaction time at 4 h and detection wavelength at 615 nm)

由于本反应线性范围较窄且受 pH 影响较大, 当  $\text{Mn}^{2+}$  浓度为 1.6  $\mu\text{g/L}$  时, 4 h 显色时间时部分反应 ( $\text{pH} > 4$ ) 已经褪色。故在选择 pH 条件时, 加锰组采用 0.5 和 1  $\mu\text{g/L}$ 。当 pH 超过 5 时, 反应溶液同样很快褪色, 故本实验的 pH 控制在 3.0 ~ 4.4 之间 (调整加入醋酸铵溶液中冰醋酸量)。

实验结果如图 5 所示, 在  $\text{pH} = 4.0$  时信噪比出现极大值, 控制实验误差在 5% 以内, 故本实验体系的酸度选择  $\text{pH} = 4.0 \pm 0.2$ 。

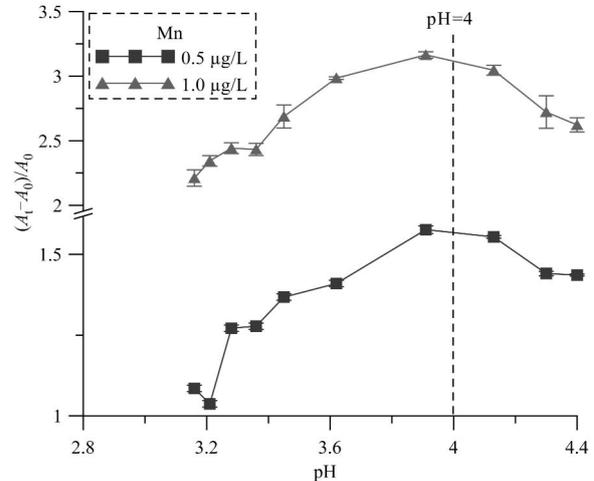


图5 反应 pH 的选择 (实验条件: 10 mL 海水体系, 35  $\mu\text{mol/L}$  LMG, 4 mmol/L  $\text{NaIO}_4$ , 8 mmol/L NTA, 反应时间为 4 h, 测定波长 615 nm)

Fig. 5 Selection of reaction pH (Experimental condition: 10 mL seawater with 35  $\mu\text{mol/L}$  LMG, 4 mmol/L  $\text{NaIO}_4$ , 8 mmol/L NTA, reaction time at 4 h and detection wavelength at 615 nm)

#### 2.2.6 反应时间的选择

在不同反应时间下测定标准曲线各点的吸光度, 以各标准曲线斜率 ( $K$ ) 对时间作图, 结果如图 6 所示。标准曲线斜率在 4.0 h 时存在极大值, 实验误差控制在 5% 以内, 故显色时间选择在  $4.0 \pm 0.2$  h。本实验反应时间为 4 h, 相比于其他文献反应时间较长<sup>[10,14]</sup>, 空白较高, 但其优点是适合手工大批量操作, 反应也较为稳定。当样品中 Mn 的浓度较高时, 受线性范围所控, 可适当的减少反应时间, 以达到准确测定的目的。合适的控制反应时间, 对于准确测定 Mn 的浓度至关重要。

#### 2.3 离子干扰

本实验中, 选择 10 种痕量金属元素进行离子干扰的测定, 包括  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ 。实验在 5.5 mmol/L Mn 的溶液中分别加入高于 10 倍海水中各金属离子的含量, 进行测定, 回收率如表 1 所示。加入干扰离子后其回收率均在 96.5% ~ 104% 之间, 这一误差在痕量分析所允许的误差范围之内, 因此可以认为海水中其他金属离子对  $\text{Mn}^{2+}$  的测定不存在显著的干扰。

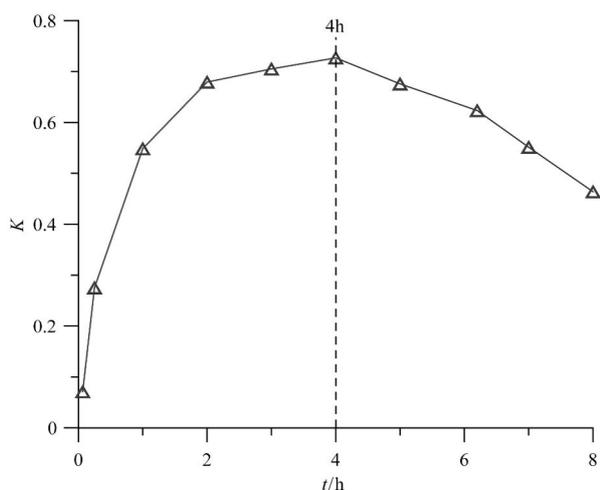


图 6 反应时间的选择 (实验条件:10 mL 海水体系,35  $\mu\text{mol/L}$  LMG,4 mmol/L  $\text{NaIO}_4$ ,8 mmol/L NTA,pH = 4.0,测定波长 615 nm)

Fig. 6 Selection of best reaction time (Experimental condition:10 mL seawater with 35  $\mu\text{mol/L}$  LMG,4 mmol/L  $\text{NaIO}_4$ ,8 mmol/L NTA, pH = 4.0 and detection wavelength at 615 nm)

表 1 潜在干扰离子实验

Tab.1 Experiment of potential interference elements

干扰离子	海洋中浓度/ $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$	干扰浓度/ $\text{nmol} \cdot \text{L}^{-1}$	回收率/ (%)
$\text{Cu}^{2+}$	0.5 ~ 2.0	156.2	101.3
$\text{Fe}^{3+}$	0.1 ~ 1.0	17.9	104.0
$\text{Fe}^{2+}$	0.1 ~ 1.0	30	103.3
$\text{Al}^{3+}$	1 ~ 40	370.4	99.1
$\text{Zn}^{2+}$	0.1 ~ 6.1	152.9	101.2
$\text{Cr}^{3+}$	0.5 ~ 5.0	19.2	96.5
$\text{Cd}^{2+}$	0.1 ~ 0.9	89.3	100.2
$\text{Ni}^{2+}$	5.7 ~ 10.4	170.4	97.6
$\text{Pb}^{2+}$	0.05 ~ 0.5	48.3	96.8
$\text{Ti}^{3+}$	/	208.7	102.4

海水中金属离子的浓度参考化学海洋学的无机痕量分析<sup>[16]</sup>

#### 2.4 基体效应

海水介质较为复杂,各种方法都指明 Mn 的测定受制于介质的干扰。为了验证 Mn 的测定有无基质效应,取 Milli-Q 水,长江水,黄河水,南海水及东海水,并以此介质做标准曲线,各种介质的斜率如表 2 所示。不同介质中工作曲线斜率与 Milli-Q 水的斜率相比,海水介质的差异超过 10%,可见海水的介质对 Mn 的测定存在干扰,可以通过标准加入的方式去除介质带来的扰动。

表 2 不同介质中工作曲线的斜率

Tab.2 The slope of manganese in different medium

水样	Milli-Q	长江水	黄河水	南海水	东海水
斜率 K	0.86	0.87	0.83	0.75	0.71
$K/K_{\text{Milli-Q}}$	1.00	1.01	0.95	0.87	0.83

#### 2.5 方法的空白、线性范围

本方法的空白信号较高,空白产生的主要原因在于以下 2 点:(1)隐色孔雀绿与高碘酸钠的反应在无 Mn 存在的条件下也会进行,只是反应较慢。本实验的显色时间选择 4 h,较其他文献长,故会产生较高的空白信号。(2)试剂产生的空白。试剂可通过提纯的方式尽可能降低空白,而自身反应产生的空白无法避免。

本方法受实验原理限制,当 Mn 的浓度较高时,反应不成线性,故其线性范围较窄。实验发现,经过 4.0 h 的反应时间,在 0 ~ 20 nmol/L 范围内吸光度和浓度呈线性且线性程度较好。当 Mn 的浓度在 20 ~ 40 nmol/L 时,反应溶液在 4 h 显色时间内会褪色,故可选择反应时间为 3 h。样品中 Mn 的浓度过高 (> 50 nM)时,反应速度较快,需要进行一定的稀释后再测定。

#### 2.6 方法的检出限、准确度及精密度

本方法的检出限通过空白水平和标准偏差衡量,实验结果获得检出限为 0.6 nM (3 倍的标准偏差)。

针对中国锰环境标准样品 (GSB 07-1189-2000,环境保护部标准样品研究所),其推荐值为  $0.3 \pm 0.015 \text{ mg/L}$ ,首先将其稀释 1000 倍后,采用本方法按标准曲线步骤进行 13 次测定,测定结果为  $0.3 \pm 0.008 \mu\text{g/L}$ ,测定的精密度的 2.7%。推荐值和测定值进行显著性检验 ( $t$  检验),发现置信度 95% 时两者无显著性差异。

对于海水样品,我们选择加拿大标准海水样品 (NASS-6) 进行校准,其推荐值为  $0.53 \pm 0.05 \mu\text{g/L}$ 。采用本方法对其进行 3 次直接测定,介质的干扰通过标准加入的方式去除,测定结果为  $0.56 \pm 0.04 \mu\text{g/L}$ ,无显著性差异 ( $t$  检验,  $P = 0.95$ )。同样采用本方法对南海水进行 13 次平行测定衡量本方法的精密度,测定南海水中锰的浓度为  $3.7 \pm 0.2 \text{ nmol/L}$ ,其相对标准偏差为 5.4%。

#### 2.7 实际海水样品测定

实验室在黑潮深水区采集了海水样品

(122.92°E, 25.49°N, 2011年05~06月东海陆架及长江口毗邻海区的背景场调查), 海水采集后首先在洁净单元内进行现场过滤(0.4 μm whatman polycarbonate 膜), 过滤后分装在 250 mL 低密度聚乙烯瓶中 (Nalgene) 并装入双层洁净塑料袋 (PE) 中, 最后放入冰箱冷冻保存 (-18 °C), 直至分析测定。为了验证保存时间对测定结果的影响, 我们在相同站位不同层次的样品进行了间隔 2 a 的复测, 结果如表 3 所示, 经显著性检验 ( $t$  检验,  $P=0.95$ ), 两年测定的结果无显著性差异, 故冷冻保存样品的时间可高于 2 a。

表 3 样品冷冻保存对测定结果的影响

Tab. 3 The influence of frozen samples on the determination results

采水层次/m	2012年测定/ nmol · L <sup>-1</sup>	2014年测定/ nmol · L <sup>-1</sup>
0	3.9	3.8
50	3.1	3.2
100	2.6	2.6
300	1.7	1.9
500	3.1	3.0
960	3.0	2.8

本文测定海水中溶解态 Mn 的方法因为省略预富集步骤而容易操作, 海水介质的干扰通过标准加入的方法去除, 故本方法适合海洋环境中溶解态 Mn 的测定。利用此方法, 测定了黑潮深水区溶解态 Mn 的垂直分布, 结果如图 7 所示。受陆源物质输送 (如长江冲淡水) 的影响, 黑潮区表层水体中溶解态 Mn 的浓度较高 (4~5 nmol/L), 颗粒物的快速清除导致中层水体溶解态 Mn 的浓度变低 (1~2 nmol/L), 底层水体由于沉积物的释放或再悬浮作用使溶解态 Mn 的浓度有所回升。本方法测定的东海黑潮水体中溶解态 Mn 的浓度与 Wei 等<sup>[17]</sup> 利用 Chelex-100 预富集淋洗后采用石墨炉原子吸收测定的台湾北部冲绳海槽区 (123.22°E, 25.10°N) 的结果基本一致 (图 7,  $t$  检验,  $P=0.95$ )。Wei 等指出在 800 m 水深溶氧浓度低于 100 μmol/L, 故深水区溶解态 Mn 的差异可能是溶氧环境的变化导致 (图 7, 800~1000 m)。

### 3 结论

(1) 最佳实验条件为: 在 10 mL 体系中, 隐色孔雀绿用量为 35 μmol/L, 高碘酸钠用量为 4

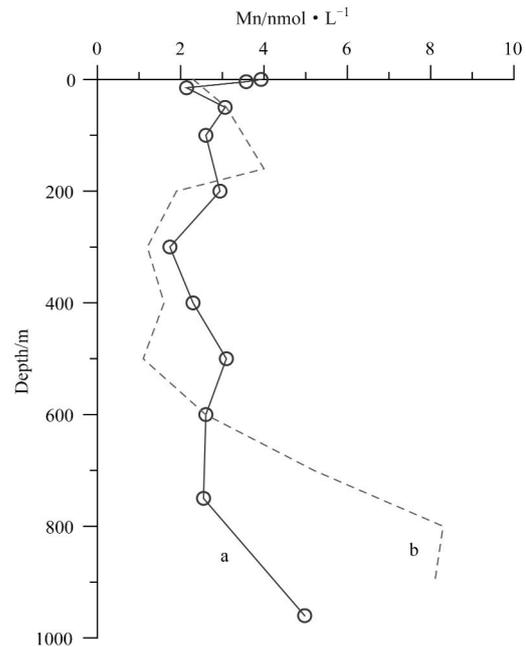


图 7 东海黑潮区溶解态 Mn 的垂直分布 (a: 本文; b: 改绘自文献 [17])

Fig. 7 Vertical profile of dissolved manganese in kuroshio area of the East China Sea (a: this study; b: from Wei et al., 2001)

mmol/L, 氨三乙酸的用量为 8 mmol/L, 醋酸铵-醋酸缓冲调节反应体系 pH 为  $4.0 \pm 0.2$ , 反应时间选择  $4.0 \pm 0.2$  h, 在 615~620 nm 处测定反应产物的吸光度。本方法测定 Mn 的检出限为 0.6 nmol/L, 线性范围为 0~20 nmol/L, 对空白和浓度为 5.5 nmol/L 的样品分析的精密度分别为 6.8% 和 2.7% ( $n=13$ )。采用本方法测定了中国环境保护标准样品和加拿大标准海水样品, 分析结果与推荐值无显著性差异。

(2) 针对高碘酸钠氧化隐色孔雀绿测定天然水体中溶解态 Mn 的方法, 最早是由 Resing and Mottl 于 1992 年<sup>[13]</sup> 采用流动注射分析手段测定的。在此基础上, 本文的主要改进表现在: (a) 将流动注射分析调整为传统的手工显色分析测定, 探索了从流动注射分析的不完全显色反应到传统完全显色反应转变的差异, 利用简单的分光光度计即可完成测定, 解决了普通实验室对测定海水中溶解态 Mn 的诉求; (b) 由于反应机制的限制, 本方法的线性范围较窄, 本文首次探讨了线性范围和显色时间的关系, 针对不同浓度的样品选择不同的显色时间; (c) 本文系统的探讨了 10 种微量金属元素的干扰和海水介质的基体效应, 微量

金属元素对 Mn 的测定基本无干扰。海水介质存在干扰,可通过标准加入的方式去除;(d)作者将本方法应用在黑潮深水区溶解态 Mn 的测定,测定的结果与国际已发表结果基本无显著性差异,展示了利用本方法分析测定陆架边缘海中相对较高的溶解态 Mn 的浓度的可行性;本方法为认识近岸陆架区海洋中溶解态 Mn 的生物地球化学循环(Mn 作为示踪剂)奠定了基础。

#### 参考文献:

- [1] WEDEPOHL K H. The composition of the continental crust[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1995,59(7):1217-1232.
- [2] CALLAWAY R J, SPECHT D T, DITSWORTH G R. Manganese and suspended matter in the Yaquina Estuary, Oregon[J]. *Estuaries*,1988,11(4):217-225.
- [3] COLBERT D, MCMANUS J. Importance of seasonal variability and coastal processes on estuarine manganese and barium cycling in a Pacific Northwest estuary[J]. *Continental Shelf Research*,2005,25(11):1395-1414.
- [4] LANDING W M, BRULAND K W. Manganese in the North Pacific[J]. *Earth and Planetary Science Letters*,1980,49(1):45-56.
- [5] MADISON A S, TEBO B M, MUCCI A, et al. Abundant porewater Mn(III) is a major component of the sedimentary redox system[J]. *Science*,2013,341(6148):875-878.
- [6] LEWIS B L, LUTHER III G W. Processes controlling the distribution and cycling of manganese in the oxygen minimum zone of the Arabian Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*,2000,47(7/8):1541-1561.
- [7] TREFRY J H, PRESLEY B J. Manganese fluxes from Mississippi Delta sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*,1982,46(10):1715-1726.
- [8] YEMENICIOGLU S, ERDOGAN S, TUGRUL S. Distribution of dissolved forms of iron and manganese in the Black Sea[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*,2006,53(17/18/19):1842-1855.
- [9] SOHRIN Y, URUSHIHARA S, NAKATSUKA S, et al. Multielemental determination of GEOTRACES key trace metals in seawater by ICPMS after preconcentration using an ethylenediaminetriacetic acid chelating resin[J]. *Analytical Chemistry*,2008,80(16):6267-6273.
- [10] SAITO M A, SCHNEIDER D L. Examination of precipitation chemistry and improvements in precision using the  $Mg(OH)_2$  preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method for high-throughput analysis of open-ocean Fe and Mn in seawater[J]. *Analytica Chimica Acta*,2006,565(2):222-233.
- [11] AGUILAR-ISLAS A M, RESING J A, BRULAND K W. Catalytically enhanced spectrophotometric determination of manganese in seawater by flow-injection analysis with a commercially available resin for on-line preconcentration[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*,2006,4(4):105-113.
- [12] DOI T, OBATA H, MARUO M. Shipboard analysis of picomolar levels of manganese in seawater by chelating resin concentration and chemiluminescence detection[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*,2004,378(5):1288-1293.
- [13] RESING J A, MOTTLE M J. Determination of manganese in seawater using flow injection analysis with on-line preconcentration and spectrophotometric detection[J]. *Analytical Chemistry*,1992,64(22):2682-2687.
- [14] 郭洲华,胡馨月,吴镇,等. 隐色孔雀绿-高碘酸钠动力学光度法直接测定海水中的锰[J]. *厦门大学学报:自然科学版*,2009,48(2):255-259.
- [15] MOTTOLA H A, HARRISON C R. Sensitivity and detectability for manganese(II) determination in solution by kinetic methods of analysis[J]. *Talanta*,1971,18(7):683-689.
- [16] 张经. 化学海洋学的无机痕量分析 思考与实践[M]. 青岛:青岛海洋大学出版社,2002:8.
- [17] WEI C L, WONG G T F, SUN S J, et al. Extractable manganese in the southeastern East China Sea shelf and the Okinawa Trough[J]. *Oceanologica Acta*,2001,24(S1):99-111.