

流动注射 Ferene 分光光度法测定海水中溶解态铁的方法优化

王洪亮, 刘保华, 丁忠军, 于凯本

(国家深海基地管理中心, 山东 青岛 266061)

摘要: 热液流体中溶解态铁是海水原位测量的重要参数之一。本研究采用 Ferene 分光光度法, 搭建流动注射分析系统, 优化进样条件、显色条件, 实现了热液流体中溶解态铁的在线测定。结果表明, 测定 Fe(II)时, Ferene、缓冲液浓度分别为 8×10^{-3} 、0.4 mol/L, Ferene、样品流速分别为 0.8、0.6 mL/min, 显色盘管长度为 40 cm 时, 方法的灵敏度、检测限最佳; 测定 Fe(III)时, Ferene、缓冲液、抗坏血酸浓度分别为 1×10^{-2} 、0.5、0.01 mol/L, Ferene/抗坏血酸、样品流速均为 1.0 mL/min, 还原、显色盘管长度均为 40 cm 时, 方法的灵敏度、检测限最佳。最佳实验条件下, Fe(II)、Fe(III)在 0.2~10 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.5~16 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, 工作曲线回归方程分别为 $A = 0.0834 C + 0.0564 (\mu\text{mol/L}, n = 8, R^2 = 0.997)$ 和 $A = 0.0478 C + 0.0423 (\mu\text{mol/L}, n = 8, R^2 = 0.997)$ 。Fe(II)、Fe(III)检测限分别为 24、39 nmol/L, 相对标准偏差分别为 0.8%、1.2% ($n = 10$), 加标回收率为 97.9%~103.0%。共存离子实验表明, 流体中的 Na^+ 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 不会对测量造成干扰。

关键词: 溶解态铁; Ferene; 流动注射分析; 分光光度法; 热液流体

中图分类号: P716+.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2016)05-0082-06

doi: 10.11759/hyxx20150629002

Fe(II)、Fe(III)组成的溶解态铁, 是海洋中重要的生物营养元素, 是热液流体中的主要元素和海底热液活动及其演化的主要示踪剂之一^[1-2], 在喷口生物区浓度范围为 0~10 $\mu\text{mol/L}$ ^[3], 影响并控制以化学能合成为基础的热液口生态系统^[4]。高温、酸性的热液流体与低温、微碱性、富氧的海水混合时, Fe(II)易氧化为 Fe(III), 半衰期为 1.6~1.8 h^[5], 同时 Fe(II)易与水体中的 S^{2-} 反应生成 FeS 并从水体中沉淀^[4]。溶解态铁可与热液羽状流中的有机配体络合, 通过长距离 (>2 000 km) 运输, 增加大洋中铁的浓度, 因此热液活动可能是溶解态铁的主要来源之一^[6]。

基于传感器的原位测量技术可减小水样采集、样品转移、实验操作等过程中的污染, 避免采样过程中因温度、压力等变化造成的测量浓度、化学形态变化^[7], 获取高密度、长时间序列数据^[8], 是研究深海热液活动及热液极端生态系统的有效技术手段。传感器原位测量深海热液中溶解态铁时多采用进样管装配过滤器(0.45 μm 滤膜)方式^[9]排除流体中颗粒物的影响, 灵敏度和出限是影响原位测量的关键因素^[9-10]。

测量溶解态 Fe(III)时, 一般将其还原为 Fe(II)后进行测定^[11]。Ferrozine 分光光度法是原位测量 Fe(II)最常见的方法之一^[10-12], 其摩尔吸光系数为

27 900 L/(mol·cm)。基于 Ferrozine 分光光度法和流动注射分析, 部分原位传感器已用于海水中溶解态铁的原位测量^[2-3]。Ferene 与 Fe(II)形成 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{fer})_3]^{4+}$, 在最大吸收波长 593 nm 处的摩尔吸光系数为 35 500 L/(mol·cm), 因此理论上 Ferene 分光光度法测定溶解态铁应具有更好的灵敏度和检出限, 但目前的研究和应用仍较少。

流动注射分析(Flow injection analysis, FIA) 是一种成熟的分析方法, 常用分光光度法、荧光光度法等联用, 分析速度快, 方法的检出限与进样条件、显色条件等有关^[9-11, 13]。本文基于流动注射分析-Ferene 分光光度法, 优化进样速度、显色条件等, 增加方法的灵敏度, 降低检出限, 为热液流体原位溶解态铁化学传感器的研制奠定基础。

收稿日期: 2015-06-29; 修回日期: 2015-10-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41306103); 国家重点基础研究 973 项目课题 (2015CB755901); 海洋公益性行业专项经费资助项目 (201405036)

[Foundation: National Natural Science Foundation of China, No. 41306103; National Basic Research Program of China, No. 2015CB755901; Marine Specific Welfare Project of China, No. 201405036]

作者简介: 王洪亮(1979-), 男, 山东济宁人, 博士, 助理研究员, 主要从事海洋原位传感器研究, 电话: 0532-88967091, E-mail: whl@ndsc.org.cn

1 材料与amp;方法

1.1 仪器与amp;试剂

1.1.1 仪器

BS100-1A+DG-2B 型蠕动泵(保定思诺流体科技有限公司); C65-3186I 型六位选择阀(美国 VICI Valco 公司); PX-2 型氙灯、QE65000 型光谱仪、FIA-ZSMA-20-PE 型流通池(光程长度 2 cm, 美国 Ocean Optics 公司)。氙灯-流通池-光谱仪由 QP600-1-UV-VIS 型光纤(美国 Ocean Optics 公司)连接。反应盘管(直径为 60 mm)由 PTFE 管(内径 0.8 mm, 外径 1.6 mm)弯曲组成。流路通道由 PTFE 管、1057 型三通(美国 Beionfluid 公司)连接。

1.1.2 试剂

Fe(II)标准溶液: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 用纯水配制成浓度为 10 mmol/L 的标准储备液, 加入体积分数为 1% 的浓 HCl。用时蒸馏水稀释, 并利用 1%(v/v)HCl 调节 pH 到 2.0, 同时加入 Na_2SO_3 到 1 $\mu\text{mol/L}$ 防止 Fe(II)的氧化。

Fe(III)标准溶液: $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 用纯水配制成浓度为 10 mmol/L 的标准储备液。加入体积分数为 1% 的浓 HCl。用时蒸馏水稀释, 并利用 1%(v/v)HCl 调节 pH 到 2.0。

Ferene(咪喃三嗪二钠盐, 美国 Sigma 公司, 分析纯)用 1 : 1 醋酸-醋酸钠缓冲液配制成。Ferene 浓度及缓冲液浓度、抗坏血酸浓度见表 1, 使用时溶液 pH 值均调至 2.0。所用试剂均为分析纯, 实验用纯水经 Millipore 超纯水系统处理。

1.2 实验方法

测定溶解态 Fe(II)时, 由六位选择阀 SV 选择进入蒸馏水/样品/标准溶液, 与显色试剂 R 在三通 T 中汇合, 在显色混合盘管 MCF 中混合并发生显色反应, 经流通池 FC, 由氙灯 L、光谱仪 SP 测定后排出, 如图 1(a)所示。测定溶解态 Fe(III)时, 利用抗坏血酸 A 在还原混合盘管 MCR 中将 Fe(III)还原为 Fe(II)后进行测定, 如图 1(b)所示。

表 1 实验设计中影响参数变化范围

Tab. 1 Description and levels of the influencing factors in the experimental design

溶解态物质	影响因子	单位	最小值	最大值	中心值	变量数
Fe(II)	Ferene 浓度	mol/L	2×10^{-3}	8×10^{-3}	5×10^{-3}	4
	缓冲液浓度	mol/L	0.1	0.4	0.25	4
	Ferene 流速	mL/min	0.2	0.8	0.5	4
	显色盘管长度	cm	40	160	100	4
	样品流速	mL/min	0.6	1.2	1.1	4
Fe(III)	Ferene 浓度	mol/L	2×10^{-3}	10×10^{-3}	6×10^{-3}	5
	缓冲液浓度	mol/L	0.1	0.5	0.3	5
	抗坏血酸浓度	mol/L	0.01	0.05	0.03	5
	Ferene/抗坏血酸流速	mL/min	0.2	0.8	0.5	5
	还原盘管长度	cm	40	200	120	5
	显色盘管长度	cm	40	200	120	5

选择 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{fer})_3]^+$ 的最大吸收波长 593 nm 为检测波长, 无吸收的 810 nm 为校正波长, 以消除纹影效应(Schlieren effect)和光强波动引起的测量误差^[9, 13]。双光路吸光度的计算公式如下:

$$A = -\ln\left(\frac{I_{593}}{I_{810}}\right)_{\text{样品}} + \ln\left(\frac{I_{593}}{I_{810}}\right)_{\text{参比}} \quad (1)$$

式中, A 为吸光度, I_{593} 、 I_{810} 分为 593、810 nm 时光的强度。

测量时, 以蒸馏水作为参比, 用蒸馏水与显色试剂的混合液所得的、相对于参比的吸光度作为基线, 以基线的标准偏差(B_s)作为噪音, 评价测量方法

的检出限。标准溶液浓度分别为 2、5、10 $\mu\text{mol/L}$ 时, 用标准溶液与显色试剂显色后所得到的、相对于基线的吸光度与浓度的比值, 分别记为 S_2 、 S_5 、 S_{10} , 作为评价灵敏度的定量依据。计算公式分别为

$$S_2 = \frac{A_{2\mu\text{M}} - A_{0\mu\text{M}}}{2\mu\text{M}} \quad (2)$$

$$S_5 = \frac{A_{5\mu\text{M}} - A_{0\mu\text{M}}}{5\mu\text{M}} \quad (3)$$

$$S_{10} = \frac{A_{10\mu\text{M}} - A_{0\mu\text{M}}}{10\mu\text{M}} \quad (4)$$

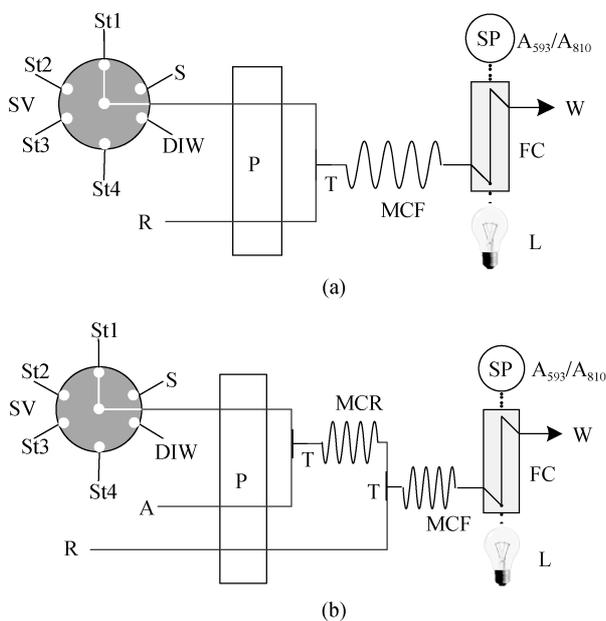


图1 FIA 流程图

Fig. 1 Schematic diagram of FIA system

(a) 测定溶解态 Fe(II); (b) 测定溶解态 Fe(III)

(a) Determination of Fe(II); (b) Determination of Fe(III)

SV.六位选择阀(6-Position selection valve); S. 样品(Sample); St 1-4. 标准溶液(Standard solution); R. 显色试剂(Color-forming reagent); A. 抗坏血酸(Ascorbic acid); T. 三通(Tee); MCR. 还原混合盘管(Reduction mixing coil); MCF. 显色混合盘管(Color-forming mixing coil); P. 蠕动泵(Peristaltic pump); L. 氙灯(Xenon lamp); SP. 光谱仪(Spectroscopy); FC. 流通池(Flow cell); W. 废液(Waste)

采用正交实验方法, 优化流动注射分析-Ferene 法的影响参数。Fe(II) 实验中, 主要影响参数为 Ferene 及缓冲液浓度、Ferene 及样品流速、显色盘管长度^[9-11]。Fe(III) 实验中, 考虑到现场使用环境和蠕动泵条件限制, 我们固定样品流速为 1.0 mL/min, 并固定 Ferene 及抗坏血酸流速为同一流速, 主要影响参数为 Ferene、缓冲液及抗坏血酸浓度、Ferene

及抗坏血酸流速、还原及显色混合盘管长度^[10-11]。正交实验中实验参数的变化范围如表 1 所示。

2 结果与讨论

2.1 实验参数的优化

利用 SPSS 软件(V16.0, SPSS Inc., Chicago, USA), 采用多元线性回归方法, 分析影响参数对基线和吸光度的影响因子。Fe(II)、Fe(III) 分析结果分见表 2、表 3。

实验结果表明, Fe(II) 的 B_s 、 S_2 、 S_5 变化范围分别为 $8.4 \times 10^{-4} \sim 3.3 \times 10^{-4}$ 、 $4.0 \times 10^{-5} \sim 8.8 \times 10^{-2}$ 、 $1.6 \times 10^{-3} \sim 8.0 \times 10^{-2}$; Fe(III) 的 B_s 、 S_5 、 S_{10} 变化范围分别为 $7.1 \times 10^{-4} \sim 3.9 \times 10^{-3}$ 、 $5.3 \times 10^{-3} \sim 8.6 \times 10^{-2}$ 、 $6.7 \times 10^{-3} \sim 8.6 \times 10^{-2}$ 。在本实验中, 尽管络合剂 Ferene 是过量的, 但络合剂浓度的增加, 保证 Fe(II) 及 Fe(III) 还原后生成的 Fe(II) 处于充分络合状态, 减少因解离造成的 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{fer})_3]^{4-}$ 浓度下降^[10, 14]。因此 Ferene 浓度的增加, 显著增大 B_s 、 S_2 、 S_5 、 S_{10} 。醋酸缓冲液浓度的增加, 同样增大 B_s 、 S_2 、 S_5 、 S_{10} 。这可能是因为缓冲液增加了 Ferene 的稳定性^[14], 从而增加了 Ferene 的有效浓度。

抗坏血酸是 Fe 吸收促进剂, 可与 Fe(II) 发生络合反应^[15]。Fe(III) 实验中, 抗坏血酸浓度为 0.01 mol/L 时, 可充分还原 Fe(III) 到 Fe(II), 因此过量抗坏血酸会抑制 Ferene 的络合, 从而降低吸光度值和灵敏度。Fe(II) 实验中, Ferene 流速增加, 而其他条件不变, 相当于增加了反应混合物中 Ferene 的浓度, 同时降低了 Fe(II) 的浓度。由于 Ferene 浓度的增加可以增大 B_s 、 S_2 、 S_5 , 而 Fe(II) 浓度的减小可以降低 B_s 、 S_2 、 S_5 。二者的协同作用, 导致 Ferene 流速的增加, 对 B_s 、 S_2 、 S_5 的影响相对较小。同样, 样品流速增加, 而其他条件不变, 相当于增加了反应混合物中 Fe(II) 的浓

表 2 Fe(II) 实验参数的影响评估

Tab. 2 Estimated effects of each experimental factor of Fe(II)

影响因子	B_s		S_2		S_5		最优值
	影响系数	%	影响系数	%	影响系数	%	
平均值	0.00167		0.0470		0.0431		
Ferene 浓度	0.078	4659	1.79	3810	1.15	2669	8×10^{-3} mol/L
缓冲液浓度	0.002	119	0.182	387	0.168	390	0.4 mol/L
Ferene 流速	0.001	60	0.071	151	0.069	160	0.8 mL/min
显色盘管长度	0	0	8.43E-05	0	7.45E-05	0	40
样品流速	0.001	60	-0.025	-53	-0.023	-53	0.6 mL/min

注: 黑体部分代表, 置信度水平为 95%(2σ) 时, 存在显著性差异。基线标准偏差(1σ)为 0.0008, S_2 标准偏差为 0.031, S_5 标准偏差为 0.029; 相对效应(%)指相对平均水平的百分数

表 3 Fe(III)实验参数的影响评估

Tab. 3 Estimated effects of each experimental factor of Fe(III)

影响因子	B_s		S_5		S_{10}		最优值
	影响系数	%	影响系数	%	影响系数	%	
平均值	0.00158		0.0374		0.0452		
Ferene 浓度	0.002	127	2.60	6955	2.67	5898	1×10^{-2} mol/L
缓冲液浓度	0.001	63	0.100	267	0.077	170	0.5 mol/L
抗坏血酸浓度	0.012	759	-0.567	-1516	-0.146	-323	0.01
Ferene/抗坏血酸流速	0	0	0.025	67	0.021	46	1.0 mL/min
还原盘管长度	1.50E-06	0	7.38E-05	0	6.42E-08	0	40
显色盘管长度	9.78E-07	0	7.40 E-06	0	1.50E-05	0	40

注: 黑体部分代表, 置信度水平为 95%(2 σ)时, 存在显著性差异; 基线标准偏差(1 σ)为 0.00073, S_5 标准偏差为 0.025, S_{10} 标准偏差为 0.021; 相对效应(%)指相对平均水平的百分数

度, 同时降低了 Ferene 的浓度。由于 Ferene 浓度的减小可以降低 B_s 、 S_2 、 S_5 , 而 Fe(II)浓度的增加可以增大 B_s 、 S_2 、 S_5 。二者的协同作用, 同样导致样品流速的增加, 对 B_s 、 S_2 、 S_5 的影响相对较小。Fe(III)实验中, Ferene/抗坏血酸流速的增加, 同样是 Ferene、抗坏血酸浓度的增加和 Fe(II)浓度的减少之间的协调作用。由于抗坏血酸浓度的增加同样可降低 S_2 、 S_5 , 因此该影响系数相对 Fe(II)较低。还原盘管和显色盘管长度对 B_s 、 S_2 、 S_5 、 S_{10} 影响不大, 这表明 40 cm 长度可满足 Ferene 与 Fe(II)、Fe(III)的充分还原、混合及络合反应。

结果表明, Ferene、缓冲液浓度分别为 8×10^{-3} 、0.4 mol/L, Ferene、样品流速分别为 0.8、0.6 mL/min, 显色混合盘管长度为 40 cm 时, Fe(II)原位测量实验条件最佳; Ferene、缓冲液、抗坏血酸浓度分别为 1×10^{-2} 、0.5、0.01 mol/L, Ferene/抗坏血酸、样品流速均为 1.0 mL/min, 还原、显色盘管长度均为 40 cm 时, Fe(III)原位测量实验条件最佳。

表 4 溶解态铁检出限的比较

Tab. 4 Comparison of detection limits of dissolved iron

溶解态物质	检出限/(nmol/L)	显色试剂	光程长度/cm	参考文献
Fe(II)	27	Ferrozine	10	[2]
Fe(II)+ Fe(III)	300	Ferrozine	3	[3]
Fe(II)	20	Ferene	14	[9]
Fe(II)	60	Ferrozine	3	[10]
Fe(II)+ Fe(III)	100	Ferrozine	3	[10]
Fe(II)	27.25	Ferrozine	500	[17]
Fe(II)	24	Ferene	2	本文
Fe(III)	39	Ferene	2	本文

2.2 共存离子的影响

以 $\pm 5\%$ 偏差为限, 分别选取 2 $\mu\text{mol/L}$ Fe(II)、5 $\mu\text{mol/L}$ Fe(III)标准溶液进行干扰实验。Fe(II)干扰实验中, 考虑到 Fe^{3+} 可以氧化水体中的 SO_3^{2-} , 因此在同样的实验条件, 在不添加 SO_3^{2-} 的情况下进行 Fe^{3+} 的干扰实验。结果显示, 200 倍的 Fe^{3+} 对 Fe(II)的测定无干扰。同时, 2000 倍的 Na^+ ; 100 倍的 Mn^{2+} ; 20 倍的 Cu^{2+} 、 Cu^+ 对 Fe(II)、Fe(III)测定均无干扰。考虑实际热液流体中 Fe/Cu 的比值为 30 ~ 170^[16], 因此共存离子不会影响现场测量。

2.3 方法的准确度

2.3.1 工作曲线、检出限与精密度

最佳实验条件下, Fe(II)、Fe(III)在 0.2~10 $\mu\text{mol/L}$ 和 0.5~16 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, 工作曲线回归方程分为 $A = 0.0834 C + 0.0564$ ($\mu\text{mol/L}$, $n = 8$, $R^2 = 0.997$)和 $A = 0.0478 C + 0.0423$ ($\mu\text{mol/L}$, $n = 8$, $R^2 = 0.997$)。对空白溶液平行测定 5 次, 以 3 倍信噪比计算检出限, 结果见表 4。由于抗坏血酸的加入, 降低了反应混合物

中 Fe(II)的浓度, 因此 Fe(III)工作曲线的斜率相对较低, 而检出限相对较高。

由表 4 可知, 本方法的检出限与文献 2、9、17 相当, 而优于文献 3、10。由于本文中的光程为 2 cm, 因此, 在同样的光程长度下, 使用优化后的实验条件, 应可获得更低的检出限。

连续测定 2 μmol/L Fe(II)、5 μmol/L Fe(III)标准

溶液各 10 次, 计算的相对标准偏差(RSD)分别为 0.8%、1.2%。

2.3.2 加标回收实验

对样品进行加标回收实验, 分别加入 Fe(II)、Fe(III)标准溶液, 进行 4 次平行测定, 每个平行测定 3 次, 计算所得平均回收率在 97.9%~103.0%, 结果见表 5。

表 5 加标回收实验

Tab.5 Standard recovery test

溶解态物质	加标浓度/(μmol/L)	平均回收值/(μmol/L)	平均回收率/%
Fe(II)	1.00	1.02	102.0
	2.00	2.03	101.5
	4.00	3.97	99.3
	8.00	7.83	97.9
Fe(III)	1.00	1.03	103.0
	2.00	1.99	99.5
	4.00	4.02	100.5
	8.00	7.89	98.6

3 结论

(1) 通过各项实验条件探索, 建立了流动注射分析法测定热液流体中溶解态 Fe 的方法, 并确定了实验的最佳反应条件, 即: 测定 Fe(II)时, Ferene、缓冲液浓度分别为 8×10^{-3} 、0.4 mol/L, Ferene、样品流速分别为 0.8、0.6 mL/min, 显色盘管长度为 40 cm; 测定 Fe(III)时, Ferene、缓冲液、抗坏血酸浓度分别为 1×10^{-2} 、0.5、0.01 mol/L, Ferene/抗坏血酸、样品流速均为 1.0 mL/min, 还原、显色盘管长度均为 40 cm。

(2) 最佳实验条件下, Fe(II)、Fe(III)在 0.2~10 μmol/L 和 0.5~16 μmol/L 范围内, 工作曲线回归方程分为 $A = 0.0834 C + 0.0564(\mu\text{mol/L}, n = 8, R^2 = 0.997)$ 和 $A = 0.0478 C + 0.0423(\mu\text{mol/L}, n = 8, R^2 = 0.997)$ 。Fe(II)、Fe(III)检测限分别为 24、39 nmol/L, 相对标准偏差分别为 0.8%、1.2%($n=10$), 加标回收率为 97.9%~103.0%。

(3) 共存离子实验表明, 热液流体中的 Na^+ 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^+ 共存离子均不会对 Fe(II)、Fe(III) 的测量造成干扰。

参考文献:

[1] 包申旭, 张一敏, 周怀阳, 等. 现代海底热液化学组成特征及其控制因素[J]. 海洋科学, 2010, 34(4): 95-99. Bao Shenxu, Zhang Yimin, Zhou Huaiyang, et al. The chemical characteristics and their controlling factors of seafloor hydrothermal fluids[J]. Marine Sciences, 2010,

34(4): 95-99.
 [2] 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.
 [3] Vuillemin R, Le Roux D, Dorval P, et al. Chemini: A new in situ CHEMicalMINIaturizedanalyzer[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2009, 56(8): 1391-1399.
 [4] Luther G W, Rozan T F, Taillefert M, et al. Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology[J]. Nature, 2001, 410: 813-816.
 [5] Wang H, Yang Q, Ji F, et al. The geochemical characteristics and Fe(II) oxidation kinetics of hydrothermal plumes at the Southwest Indian Ridge[J]. Marine Chemistry, 2012, 134: 29-35.
 [6] Wu J, Wells M L, Rember R. Dissolved iron anomaly in the deep tropical-subtropical Pacific: Evidence for long-range transport of hydrothermal iron[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2011, 75: 460-468.
 [7] Prien R D. The future of chemical in situ sensors[J]. Marine Chemistry, 2007, 107: 422-432.
 [8] 翟世奎, 李怀明, 于增慧, 等. 现代海底热液活动调查研究技术进展[J]. 地球科学进展, 2007, 22: 769-776. Zhai Shikui, Li Huaiming, Yu Zenghui, et al. Advances in the investigation technology of modern sea floor hydrothermal activities[J]. Advances in Earth Science, 2007, 22: 769-776.

- [9] Meyer D, Prien R D, Dellwig O, et al. In situ determination of iron (II) in the anoxic zone of the central Baltic Sea using ferene as spectrophotometric reagent[J]. *Marine Chemistry*, 2012, 130: 21-27.
- [10] 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: 1131-1138.
- [11] Achterberg E P, Holland T W, Bowie A R, et al. Determination of iron in seawater[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 442: 1-14.
- [12] 潘安阳, 杨群慧, 周怀阳, 等. 深海溶解态锰和铁的原位分析技术研究进展[J]. *地球科学进展*, 2013, 28(4): 420-428.
Pan Anyang, Yang Qunhui, Zhou Huaiyang, et al. Development of in situ analyzing technologies of dissolved manganese and iron in deep-sea seawater[J]. *Advances in Earth Science*, 2013, 28(4): 420-428.
- [13] Worsfold P J, Clough R, Lohan M C, et al. Flow injection analysis as a tool for enhancing oceanographic nutrient measurements—A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 803: 15-40.
- [14] Artiss J D, Vinogradov S, Zak B. Spectrophotometric study of several sensitive reagents for serum iron[J]. *Clinical Biochemistry*, 1981, 14(6): 311-315.
- [15] Zhu L, Glahn R P, Yeung C K, et al. Iron uptake by Caco-2 cells from NaFeEDTA and FeSO₄: Effects of ascorbic acid, pH, and a Fe (II) chelating agent[J]. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2006, 54(20): 7924-7928.
- [16] Douville E, Charlou J L, Oelkers E H, et al. The rainbow vent fluids (36°14'N, MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids[J]. *Chemical Geology*, 2002, 184(1): 37-48.
- [17] Jin B, Chen Z, Zhu S. Development of an in situ analyzer for iron in deep sea environment[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 694: 1187-1191.

Ferene method flow injection analysis as optimized in situ analysis of dissolved iron in marine waters

WANG Hong-liang, LIU Bao-hua, DING Zhong-jun, YU Kai-ben

(National Deep Sea Center, Qingdao 266061, China)

Received: Jun. 29, 2015

Key words: Dissolved iron; Ferene; Flow injection analysis; Spectrophotometry; Hydrothermal fluid

Abstract: In this study, we adapted and optimized the ferrozine method flow injection analysis to perform an in situ analysis of dissolved iron. Optimal conditions were achieved for Fe(II) when the Ferene reagent (8×10^{-3} mol/L in a 0.4-mol/L acetic/acetate buffer) was flowing at 0.8 mL/min, the sample flow rate was 0.6 mL, and the reaction coil length was 40 cm. Moreover, optimal conditions were obtained for Fe(III) when the Ferene reagent (1×10^{-2} mol/L in a 0.5-mol/L acetic/acetate buffer), the ascorbic acid reducing solution (0.01 mol/L), and the sample were flowing at 1.0 mL/min, and the length of the reaction and reduction coils were 40 cm. Under these conditions, the calibration curves were $A = 0.0834 C + 0.0564$ ($\mu\text{mol/L}$, $n = 8$, $R^2 = 0.997$) for Fe(II) and $A = 0.0478 C + 0.0423$ ($\mu\text{mol/L}$, $n = 8$, $R^2 = 0.997$) for Fe(III). The limits of detection and relative standard deviations were 24 nmol/L, 0.8% ($n = 10$) for Fe(II) and 39 nmol/L, 1.2% ($n = 10$) for Fe(III). The recovery was in the range 97.9%–103.0%. The results showed that, using this method, there was no significant interference for Na⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, and Cu⁺.

(本文编辑: 康亦兼)