

# 隐色孔雀绿-高碘酸钠动力学光度法 直接测定海水中的锰

郭洲华, 胡馨月, 吴 镇, 卢东伟, 陈志刚\*

(厦门大学海洋与环境学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 海洋中溶解态锰是海洋生物必需的微量营养元素, 也可作为很多海洋生物地球化学过程的示踪剂. 催化动力学光度法具有灵敏度高、操作简单、分析成本低、可以在船上现场测定等优点. 本文采用锰催化高碘酸钠氧化隐色孔雀绿的方法, 以氨三乙酸为活化剂, 用南大洋低锰海水定容制作工作曲线, 测定海水中溶解态锰. 方法检测限为 2.72 nmol/L, 线性范围 0~25.00 nmol/L, 加标回收率在 92.36%~99.68% 之间.

**关键词:** 锰; 海水; 隐色孔雀绿; 高碘酸钠; 催化动力学光度法

**中图分类号:** P 734.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0438-0479(2009)02-0255-05

海洋中锰的生物地球化学循环一直受到海洋化学家的极大关注<sup>[1]</sup>. 锰是海洋生物必需的微量营养元素<sup>[2]</sup>, 溶解态锰在海底可形成铁-锰结核等资源, 海底热液中锰极度富集及其可变价态的性质等使之可作为海底热液系统以及其他海洋过程的良好示踪剂<sup>[3-4]</sup>. 海洋中锰的主要来源包括海底热液系统<sup>[5-6]</sup>、大陆架沉积物扩散和大陆径流<sup>[7]</sup>及表层水体中大气输入颗粒物的溶解<sup>[8]</sup>. 海洋中锰的含量近岸大于外海, 表层大于深海, 有时在氧最小值处有含量增大现象<sup>[1]</sup>.

海水中溶解态锰含量的准确测定是海洋锰循环研究的基础. 最常用的有石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)<sup>[8]</sup>、电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[9]</sup>和电感耦合等离子体-质谱法(ICP-MS)<sup>[10]</sup>. 这些方法可靠性高, 但样品前处理比较麻烦, 所用仪器昂贵, 不适合在船上现场测定. 而有些研究(如海底热液羽状流的探测)需在船上现场测定. Aguilar-Islas 建立了流动注射-催化动力学光度法测定海水中溶解态锰的方法<sup>[11]</sup>, 但样品需要用特定的树脂进行预处理. 王尊本和段友构建立了高碘酸钾-孔雀绿<sup>[12]</sup>、高碘酸钾-对氨基苯磺酸<sup>[13]</sup>和高碘酸钠-N,N-二甲基苯胺体系<sup>[14]</sup>催化动力学光度法直接测定海水中的锰, 此方法使用普通仪器、操作简单、分析成本低, 可在船

上现场测定, 但适用范围局限于近岸海水.

本文采用另一体系——高碘酸钠氧化隐色孔雀绿体系, 以锰为催化剂, 氨三乙酸为活化剂, 用南大洋低锰海水定容制作工作曲线, 实现了直接测定海水尤其是大洋水中溶解态锰, 可用于探测海底热液羽状流.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂和仪器

#### 1.1.1 溶液配制

1) 隐色孔雀绿溶液 (Leucomalachite green, LMG) (0.363 1 mmol/L): 移取 2.00 mL 6 mol/L 盐酸溶液, 用去离子水定容至 100 mL, 加入 0.120 0 g LMG, 搅拌 2 h 后定容至 1 L, 贮于棕色瓶.

2) 氨三乙酸溶液 (Nitrilotriacetic acid, NTA) (0.400 2 mol/L): 称取 7.645 6 g NTA (AR) 溶于 80 mL 左右的去离子水中, 加入氢氧化钠使 NTA 溶解, 用 1 mol/L 盐酸、1 mol/L 氢氧化钠调节至 pH = 3.5, 用去离子水定容至 100 mL.

3) 高碘酸钠溶液 (0.188 6 mol/L): 称取 10.084 8 g NaIO<sub>4</sub> (AR) 溶于去离子水并定容至 250 mL, 贮于棕色瓶中.

4) 醋酸-醋酸铵缓冲溶液 (pH = 3.5): 称取 28.5 g 醋酸铵 (AR) 溶于 250 mL 去离子水, 加入适量冰醋酸调节至 pH = 3.5.

5) 锰标准储备液 (1.000 mmol/L): 称取 0.169 0 g MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (AR) 溶于去离子水并定容至 1 000 mL.

6) 锰标准使用液: 稀释锰标准储备液至锰浓度分

收稿日期: 2008-09-19

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (40706033), 中国大洋协会国际海底区域研究开发“十一五”项目 (DYXM-115-02-1-12), 厦门大学第五届“海洋学生科研奖励计划”项目资助

\*通讯作者: chzhg@xmu.edu.cn

别为 100.0、200.0、300.0、400.0、500.0 nmol/L.

7) 南大洋低锰海水: 中国第 19 次南极科学考察期间在南大洋采集的表层水(WD-24, 60°37'9" S, 165°49'29" E, 盐度  $S = 34.0$ ,  $pH = 7.6$ ). 研究表明南大洋表层水锰含量很低( $< 0.5$  nmol/L)<sup>[15]</sup>.

### 1.1.2 主要仪器

VIS-723N 可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司). 868 型台式 pH/ISE 测试仪(美国奥立龙公司).

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 实验原理

$Mn^{2+}$  离子对  $NaIO_4$  氧化 LMG 的反应具有很强的催化作用, 生成物是绿色的孔雀绿(Malachite green, MG). NTA 作为助催化剂. 在酸性介质中, 当  $NaIO_4$ 、LMG 和 NTA 的量固定时, 经一定时间后, 反应产物孔雀绿的量与催化剂  $Mn^{2+}$  离子的含量成正比. 因此, 根据朗伯-比尔定律, 由分光光度计测得的孔雀绿的吸光度与  $Mn^{2+}$  离子的含量成正比<sup>[16]</sup>.

### 1.2.2 实验步骤

1) 工作曲线的制作: 取 6 支 50 mL 比色管, 依次移入 2.00 mL 的醋酸-醋酸铵缓冲溶液、1.00 mL NTA 溶液和 5.00 mL LMG 溶液, 再分别移入 2.00 mL 浓度为 0、100.0、200.0、300.0、400.0、500.0 nmol/L 的锰标准使用液, 用南大洋低锰海水稀释至 50 mL, 混匀. 将移入的锰量换算至所加入的南大洋海水(40 mL), 所对应的锰浓度分别为 0、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00 nmol/L (南大洋海水中溶解态锰含量近似为零). 然后移入 1.00 mL  $NaIO_4$  溶液, 并立即计时, 混匀后立刻倒入 3 cm 比色皿并放入仪器中, 该过程需要 80 s 左右. 因此统一在 90 s 时让仪器在 615 nm 波长处对溶液吸光度  $A$  作时间扫描. 以各锰浓度对某一时刻相应的吸光度制作工作曲线.

2) 海水样品的测定: 用 2.00 mL 去离子水替换制作工作曲线过程中所用的锰标准使用液, 待测样品替换南大洋低锰海水, 其余步骤均和工作曲线制作相同.

## 2 实验结果

### 2.1 波长的选择

对某浓度的孔雀绿溶液进行波长扫描, 如图 1 所示, 在 615 nm 处具有最大吸光度, 因此选用该波长.

### 2.2 反应时间的选择

按照步骤制作一系列不同时刻的工作曲线, 再以其斜率对相应的时间作图, 如图 2 所示, 斜率在 240 s 有极大值, 灵敏度最高, 因此选择该反应时间.

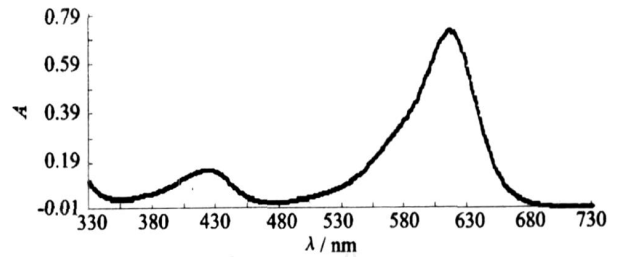


图 1 孔雀绿波长扫描

Fig. 1 Absorption spectra of malachite green

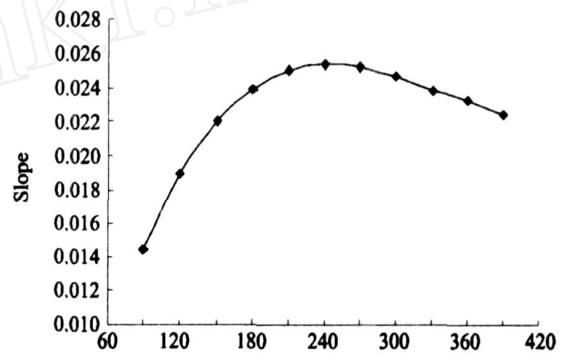


图 2 斜率随时间的变化

Fig. 2 Relationship between slope of the standard curve and time

### 2.3 NTA 用量的选择

按照制作工作曲线的步骤, 选取 0.00 和 20.00 nmol/L 2 个锰浓度, 改变某一试剂的用量或浓度, 其余条件均不改变, 分别对其吸光度进行时间扫描, 按式 (1) 计算:

$$= (A_{\text{催}t} - A_{\text{非}t}) / (A_{\text{非}t} - A_{\text{非}0}) \quad (1)$$

其中,  $A_{\text{催}t}$  为加锰组 (20.00 nmol/L)  $t$  时刻的吸光度,  $A_{\text{非}t}$  是未加锰组 (0.00 nmol/L)  $t$  时刻的吸光度,  $A_{\text{非}0}$  是未加锰组初始时 (90 s) 的吸光度. 再以 240 s 对该试剂的用量或浓度作图, 最佳条件是使加锰与未加锰组之间的反应速率差别大且未加锰组反应速率小, 能较好的反映该指标.

NTA 溶液的用量为 0.60、0.80、1.00、1.20、1.40 mL 时, 结果如图 3 所示, NTA 能明显提高灵敏度, 但用量过高会减小, 因此 NTA 用量为 1.00 mL.

### 2.4 LMG 用量的选择

LMG 溶液的用量为 3.00、4.00、5.00、6.00、7.00 mL 时, 结果如图 4 所示, 在 LMG 体积等于 4.00 mL 处有极大值, 故本实验 LMG 用量为 4.00 mL.

### 2.5 $NaIO_4$ 用量的选择

$NaIO_4$  溶液的用量为 0.40、0.70、1.00、1.50、2.00 mL 时, 结果如图 5 所示,  $NaIO_4$  用量为 1.00 mL 时, 较大, 因此  $NaIO_4$  用量为 1.00 mL.

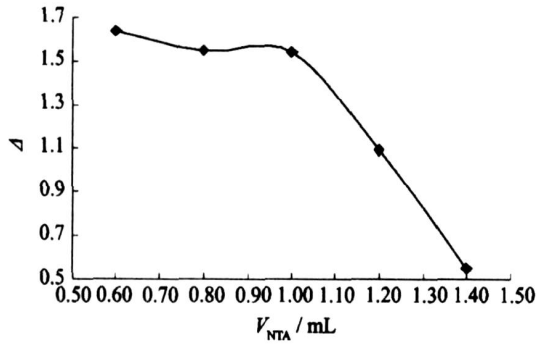


图 3 NAT 用量与 的关系曲线图  
Fig. 3 Relationship between and NTA

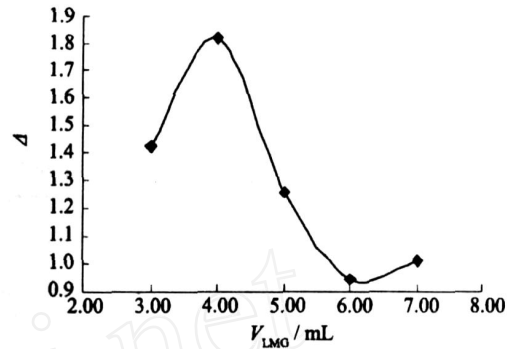


图 4 LMG 用量与 的关系曲线图  
Fig. 4 Relationship between and LMG

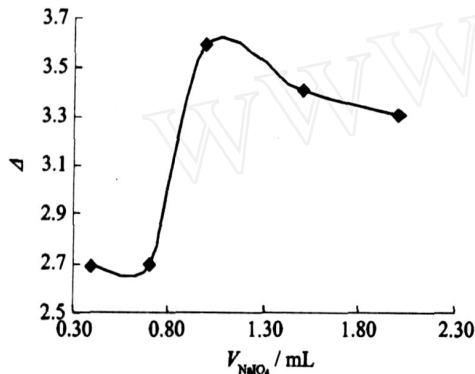


图 5 NaIO<sub>4</sub> 用量与 的关系曲线图  
Fig. 5 Relationship between and NaIO<sub>4</sub>

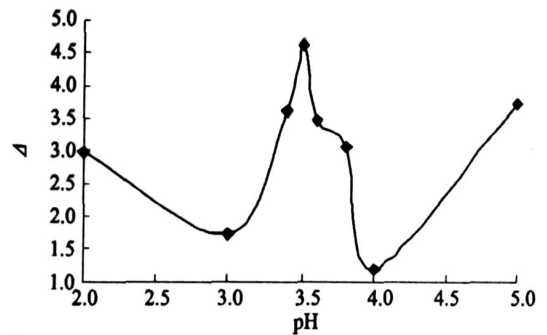


图 6 反应介质 pH 值与 的关系曲线图  
Fig. 6 Relationship between and pH

### 2.6 反应介质 pH 值的选择

缓冲溶液改用已配置的 pH 分别为 2.0、3.0、3.4、3.5、3.6、3.8、4.0、5.0 的醋酸-醋酸铵缓冲溶液,结果如图 6 所示.当缓冲溶液的 pH 大于 4.0 时,定容后的比色管中会形成白色浑浊,可能为 LMG 或 MG 沉淀. Yuen 曾报道在 pH 大于 4.0 时孔雀绿会形成沉淀<sup>[16]</sup>.因此采用 pH = 3.5 的缓冲溶液.

### 2.7 反应温度的选择

温度对催化动力学反应速率有较大影响.若实验需要在较高的温度进行,可水浴加热混合液,然后倒入比色皿中测定.此过程会增加工作量,并且倒入比色皿放入仪器后不能加热,使溶液在比色皿中还存在一可能影响实验结果的变温过程.助催化剂 NTA 能使反应速率大大增加.空调控制 20 室温和 30 水浴,两者的相对标准偏差仅为 3.68%,表明在此范围内,温度对 的影响很小,并且空调控制恒定室温时温度的微动对 的影响将更小.因此,选择空调控制 20 室温的条件是合理可行的,这不仅能使整个测定过程中溶液温度尽量不变,而且能简化实验流程.

### 2.8 标准工作曲线的制作

按照步骤 1.2.2, 所得结果如图 7 所示.以 240 s 的吸光度求得  $A = A_i - A_0$ ,  $A_0$  指锰浓度为 0 nmol/L

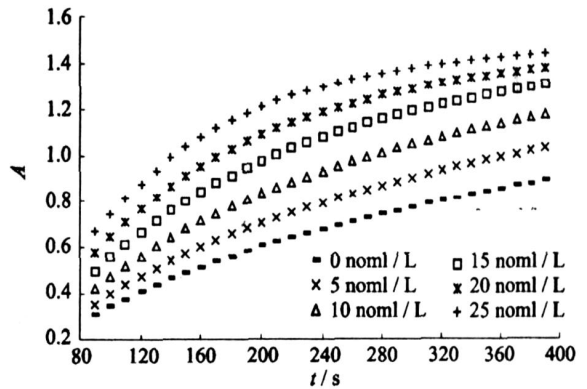


图 7 不同浓度锰溶液吸光度随时间变化图  
Fig. 7 Relationship between reaction time and the absorbance of different manganese concentrations

时溶液的吸光度,  $A_i$  代表不同锰浓度溶液所对应的吸光度.以  $A$  对锰浓度  $c$  作图得到标准工作曲线,如图 8.线性回归方程为  $A = 0.0253 \times c + 0.00007$ ,  $R^2$  为 0.9976,线性范围是 0 ~ 25.00 nmol/L.

### 2.9 精密度及回收率

对中国第 19 次南极科考在日本昭和站外海 (66° 28' 43" S, 39° 19' 13" E) 采回的 WD-37 水样进行了 8 次平行测定,根据线性回归方程计算结果见表 1,水样锰浓度为  $(13.53 \pm 1.36)$  nmol/L ( $n = 8$ ),其相对标准偏差为 10.06%.

按照实验方法测得上述 WD-37 水样的加标回收率在 92.36 % ~ 99.68 % 之间,见表 2.

表 1 精密度实验结果

Tab.1 The result of the precision test (nmol/L)

测定顺序	锰浓度
1	14.72
2	14.91
3	14.23
4	15.04
5	12.51
6	13.01
7	12.15
8	11.63
平均值	13.53

表 2 回收率实验结果

Tab.2 The result of the recovery test

锰含量/(nmol · L <sup>-1</sup> )				回收率/ %
水样中	添加	理论	实测	
13.53	5.00	18.53	18.47	99.68
13.53	5.00	18.53	17.76	95.84
13.53	5.00	18.53	17.11	92.36

### 3 讨论

#### 3.1 反应介质(体系)的影响

本实验初期曾尝试采用去离子水和人工海水来制作工作曲线,发现在相同条件下,去离子水介质的反应速率快于海水,说明介质对反应有较大影响,如图 9 所示(图中所使用的分光光度计吸光度量程为 0 ~ 1.500).由于配置人工海水需要加入其他试剂,并要考虑试剂的本底,使问题更加复杂,且人工海水和实际海水理化性质同样存在很大差别,因此本实验不能用去离子水或人工海水来制作工作曲线.通过图 9 也可以发现九龙江河口区的曲线形状和南大洋水不同,表明本方法不适用于海水理化性质差别较大的样品.

Aguilar-Islas<sup>[11]</sup>按照 Donat 和 Bruland<sup>[17]</sup>建立的酸化紫外氧化海水法(UVSW)对海水进行了预处理,再用此海水制作工作曲线.该方法能有效去除海水中的锰,但同时会去除海水中一些其他元素以及有机质,这使得处理后的海水和待测的海水样品的理化性质具有很大差别.且该处理方法十分麻烦,易引入污染. Aguilar-Islas<sup>[11]</sup>也采用了北太平洋深层低锰海水

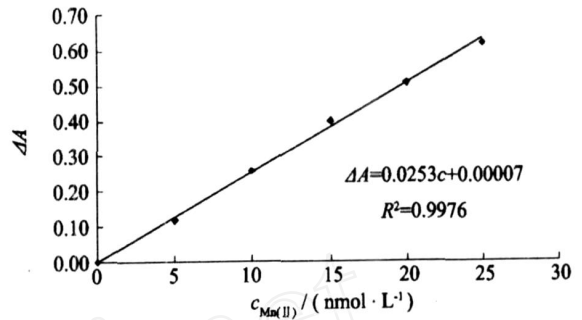


图 8 标准工作曲线

Fig.8 The standard working curve

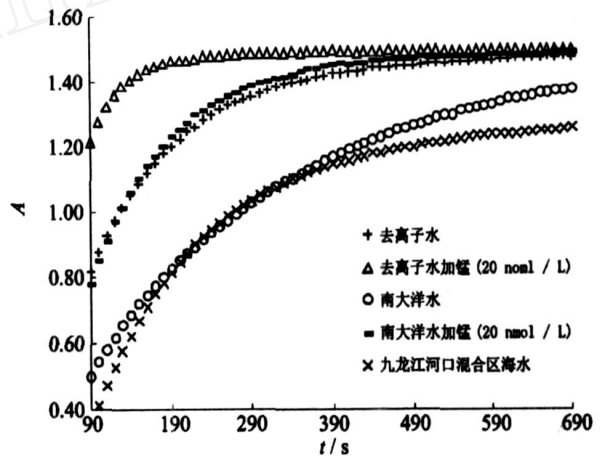


图 9 不同反应介质吸光度随时间变化图

Fig.9 Relationship between reaction time and the absorbance of different reaction medium

(3 000 m, 0.32 nmol/L Mn)直接制作工作曲线,其结果和 ICP-MS 结果吻合.结合本实验结果,可看出采用低锰海水样品直接制作工作曲线是最理想的选择.深层大洋水 (<0.2 nmol/kg)<sup>[18]</sup>和南大洋表层水 (<0.5 nmol/L)<sup>[15]</sup>都具有十分低的锰含量,可用其制作工作曲线.在实际研究中,最好选择研究海域深层低锰海水来制作工作曲线.

#### 3.2 本底问题

图 7 显示未加锰的溶液也具有较高的吸光度.原因如下:第一,该反应体系,未加锰时溶液也会反应(显色);第二,试剂里含有少量锰;第三,南大洋海水原本含有锰;第四,海水里其他离子的干扰造成.从工作曲线可看出,即使试剂及南大洋海水里含有部分锰,也不会造成如此高吸光度.且图 9 显示未加锰的去离子水也具有较高的吸光度,这说明它也不是其他干扰离子所致,而主要是由于在无锰条件下反应也在进行.

该方法能简便地直接测定海水中锰含量,对需在船上现场测定锰含量的研究具有重要意义.同时注意到该方法也有不少需要改进的地方.作者正在此基础上利用流动注射技术,结合螯合树脂进行在线富集、分

离来消除体系影响,提高精密度,也拟通过和其他方法对比或采用国际海水标准来验证准确度.

### 参考文献:

- [1] Glasby G P. Manganese in the marine environment [J]. *Oceanography and Marine Biology*, 1984, 22:169 - 194.
- [2] Stumm W, Morgan J J. *Aquatic chemistry* [M]. 3rd ed. New York: Wiley, 1996:1022.
- [3] Edmond J M, Von Damm K L, McDuff R E, et al. Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal [J]. *Nature*, 1982, 297:187 - 191.
- [4] Burton J D, Statham P J, Elderfield H. Trace metals as tracers in the ocean and discussion [J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1988, 325(1583):127 - 145.
- [5] von Damm K L, Edmond J M, Grant B, et al. Chemistry of submarine hydrothermal solutions at 21°N, East Pacific Rise [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49:2197 - 2220.
- [6] Klinkhammegr P M, Bender P, Weiss R F. Hydrothermal manganese in the Galapagos rift [J]. *Nature*, 1977, 269:319 - 320.
- [7] Landing W M, Bruland K W. Manganese in the North Pacific [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 49:45 - 56.
- [8] Klinkhammegr P M, Bender P. The distribution of manganese in the Pacific Ocean [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1980, 46:361 - 384.
- [9] Berman S S, McLaren J W, Willie S N. Simultaneous determination of five trace metals in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization [J]. *Analytical Chemistry*, 1980, 488(52):488 - 492.
- [10] Beck N G, Franks R P, Bruland K W. Analysis for Cd, Cu, Ni, Zn, and Mn in estuarine water by inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with an automated flow injection system [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 455:11 - 22.
- [11] Aguilar-Islas A M, Reising J, 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, 4:105 - 113.
- [12] 王尊本, 郑朱梓, 胡晓蕾. 近岸海水中痕量锰的催化动力学分光光度法测定 [J]. *海洋学报: 中文版*, 1987, 9(3):123 - 128.
- [13] 王尊本, 郑朱梓, 董清木. 近岸海水中痕量锰的催化动力学分光光度法测定 [J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 1991, 30(3):336 - 339.
- [14] 段友构, 王尊本. 痕量锰的动力学分光光度法测定 [J]. *厦门大学学报: 自然科学版*, 1991, 30(6):629 - 631.
- [15] Sedwick P N, Edwards P R, Mackey D J, et al. Iron and manganese in surface waters of the Australian subantarctic region [J]. *Deep Sea Research I*, 1997, 44(7):1239 - 1253.
- [16] Yuen S H. Determination of traces of manganese with leucomalachite green [J]. *Analyst*, 1958, 83:350 - 356.
- [17] Donat J R, Bruland K W. Direct determination of dissolved cobalt and nickel in seawater by differential pulse cathodic stripping voltammetry preceded by adsorptive collection of cyclohexane-1, 2-dione dioxime complexes [J]. *Analytical Chemistry*, 1988, 60(3):240 - 244.
- [18] Glasby G P. Manganese: predominant role of nodules and crusts [M] // Schulz H D, Zabel M, eds. *Marine geochemistry*. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 2006:371 - 428.

## Direct Determination of Manganese in Sea water by Leucomalachite Green-sodium Periodate Catalytic Kinetic Spectrophotometry

GUO Zhou-hua, HU Xin-yue, WU Zhen, LU Dong-wei, CHEN Zhi-gang\*

(College of Oceanography and Environmental Science, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Dissolved manganese in seawater is not only one of the essential trace nutrient elements, but also can serve as a tracer in various marine biogeochemical processes. Catalytic kinetic spectrophotometric method is sensitive, simple, low cost and can be used on ship. The new method was based on the catalytic effect of trace manganese on the oxidation of leucomalachite green by sodium periodate, the nitritotriacetic acid as an activator, and used the low Mn Southern Ocean surface water as the reaction medium of the standard working curve. The absorbance was measured at 615 nm. The linear range is 0 ~ 25.00 nmol/L and the detection limit is 2.72 nmol/L. The recovery of standard addition ranges from 92.36% to 99.68%.

**Key words:** manganese; seawater; leucomalachite green; sodium periodate; catalytic kinetic spectrophotometry