第 34	卷	第	1	期
2015	年2	月		

海 洋 通 报 MARINE SCIENCE BULLETIN

Vol. 34, No. 1 Feb. 2015

Doi :10.11840/j.issn.1001-6392.2015.01.012

近岸海水中络合态铁的离心超滤 粒径分级方法研究

陈耀瑾, 袁东星, 黄勇明, 冯思超, 方锴

(厦门大学 近海海洋环境科学国家重点实验室 环境与生态学院,福建 厦门 361102)

摘 要:建立了基于离心超滤技术的近岸海水中络合态铁 (Fe) 粒径分级方法。经 0.45 μ m 滤膜过滤的海水样品,分别用不同孔径 (3 kDa、10 kDa、30 kDa、100 kDa) 的超滤膜离心超滤并脱盐。不同分子量范围的化合物富集于相应孔径的超滤膜上,以酸溶液提取出 Fe,用原子吸收光谱法 (GFAAS) 测定。在优化的条件下,方法检测限为 0.10 μ g·L⁻¹,线性范围 0.25~10 μ g·L⁻¹,4 组不同孔径超滤膜测定同一份样品的相对标准偏差 (RSD) 为 6.4 %~10.3 %。本方法成功应用于福建九龙江口至厦门西海域水样的测定,结果显示各分子量范围内的络合态 Fe 含量随盐度增高而降低,且呈非保守分布的变化趋势。关键词:近岸海水;络合态铁;粒径分级;离心超滤;石墨炉原子吸收光谱法中图分类号:P734 文献标识码:A 文章编号:1001-6932(2015)01-0083-06

A study of size fraction of colloidal iron in coastal waters utilizing centrifugal ultrafiltration

CHEN Yao-jin, YUAN Dong-xing, HUANG Yong-ming, FENG Si-chao, FANG Kai

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science, College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract : Centrifugal ultrafiltration technique has been used for size fraction of colloidal iron in coastal waters in present studies. The seawater sample, which had been filtered through the 0.45 μ m membrane, was filtered and desalted by centrifugal ultrafiltration with different pore sizes of membranes (3 kDa, 10 kDa, 30 kDa, 100 kDa). The colloids in different molecular weight ranges were filtrated on the corresponding membranes. Colloidal iron was extracted with acid solution and detected with graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). Under the optimized conditions, the detection limit was 0.10 μ g·L⁻¹, and the linear range was 0~10 μ g·L⁻¹. Using different pore sizes of membranes, the relative standard deviations (RSDs) for the same coastal water sample were in the range of 6.4 %~10.3 % (*n*=4). The proposed method had been successfully applied to analyze the samples collected from Jiulongjiang Estuary and Western Xiamen Harbour, Fujian, China. The concentrations of colloidal iron in every range of molecular weight decreased as salinity increased and the trends indicated a non-conservative mixing process in the studied area.

Keywords : coastal waters; colloidal iron; size fraction; centrifugal ultrafiltration; graphite furnace atomic absorption spectrometry

海洋中浮游植物的生长和固氮作用受到溶解态 铁(Fe)的强烈影响(Boyd et al, 2000; Morel et al, 2003; 曹勇等, 2006)。溶解相通常定义为能 透过 0.45 μm 滤膜的部分, 但这种操作性定义忽略 了海水中的胶体相。Bruland 等 (2001) 以 1 nm (即≈1 kDa) 为界,将溶解态 Fe (<0.45 μm) 划 分为小于1 kDa 的真溶态 Fe (soluble Fe) 和大于 1 kDa 的胶体态 Fe (colloidal Fe)。研究表明,大

作者简介:陈耀瑾(1986–),女,博士生,主要从事海水中络合态铁研究。电子邮箱:chenyaojin05xd@163.com。

通讯作者:袁东星,教授,博士生导师。电子邮箱:yuandx@xmu.edu.cn。

http://hytb.nmdis.org.cn

收稿日期:2014-08-04;修订日期:2014-09-15

基金项目:国家自然科学基金 (41176075)。

部分溶解态 Fe 以大分子有机络合态 (即胶体相) 存在,在相当大范围内控制着海洋生态系统的运行 状况 (Wu et al, 2001; Boye et al, 2010; Gledhill et al, 2012)。海水中胶体态金属的测定一般采用 原子光谱法和质谱法,将海水样品经切向流超滤和 复杂的除盐处理后再进行分析 (Martin et al, 1995; Wu et al, 2001)。

石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)具有样品 用量小、检测限低、灵敏度高等优点,是最早用于 测定海水中痕量 Fe 的方法(Landing et al, 1987)。 但 GFAAS 无法直接分析高盐基底的海水样品。离 心超滤可以在不改变目标物化学性质的前提下,将 环境水样中大分子物质按其有效分子大小进行分 离、浓缩、收集,并实现基底脱盐(Powell et al, 2005;Wilkinson et al, 2007)。相较于其他超滤方 式,离心超滤所用设备简单、操作快速方便。

本研究以离心超滤为粒径分级技术,按照不同 分子量范围分离海水中的络合态物质。样品中粒径大 于超滤膜孔径(3 kDa、10 kDa、30 kDa、100 kDa) 的络合物质被截留于超滤膜上;绝大部分粒径小于 孔径的物质则穿过超滤膜被除去。进一步利用离心 超滤,去除样品中盐基底,用 GFAAS 测定所得络 合物中 Fe 含量。基于此,建立了近岸海水中络合 态 Fe 的离心超滤粒径分级和 GFAAS 测定方法。 将本方法应用于河口及近岸海域中 Fe 的有机络合 物粒径分析,所得结果与前人研究结果的趋势一 致。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂

NOVAA 400P 石墨炉原子吸收仪(GFAAS,德 国 Analytik Jena 公司)配置横向加热石墨炉原子化器;热解涂层标准型石墨管;MPE60/1 自动进样器;As-1-2 型号 Fe 空心阴极灯(中国有色金属研究总院)。仪器工作参数如下:灯电流 7.5 mA,波长 248.3 nm,狭缝宽度 0.2 nm,进样量 20 μL,启 用氘灯扣背景模式,以峰面积记录吸光值。石墨炉升温程序如表1所示。

实验用超纯水来自 Milli-Q 纯水机(>18 MΩ·cm, 美国 Millipore 公司)。不同浓度的硝酸溶液由浓硝

表1 石墨炉升温程序

步骤	程序	温度/℃	升温速率/°C・s ⁻¹	保持时间/s	载气流量/L·min ⁻¹
1	干燥	80	6	20	2
2	干燥	90	3	20	2
3	干燥	110	5	10	2
4	灰化	350	50	15	2
5	灰化	700	50	15	2
6	灰化	1 200	300	15	2
7	调零	1 200	0	6	0
8	原子化	2 200	1 500	4	0
9	净化	2 4 5 0	500	4	2

酸 (MESURE[®],德国 Merck 公司) 配制。氢氧化 钠为粒状固体 (EMSURE[®],德国 Merck 公司),溶 解于超纯水中配制成 0.1 mol·L⁻¹ 的溶液。Fe 标准 贮备液 (1 L 中含 Fe 1 000 mg·L⁻¹, Certipur[®],德 国 Merck 公司) 经 0.07 mol·L⁻¹ 硝酸逐级稀释,得 10 μ g·L⁻¹ Fe 标准使用液。硝酸镁化学改进剂 (GFAAS 专用 美国 Sigma–Aldrich 公司)经 0.07 mol·L⁻¹ 硝酸稀释 210 倍后使用,测定时取 5 μ L 与样品混 合。

0.45 µm 聚醚砜滤膜 (美国 PALL 公司) 经 1 mol·L⁻¹ 硝酸浸泡 24 h、水浸泡 24 h 后,浸泡于 0.01 mol·L⁻¹ 硝酸中待用。超滤膜孔径 (即截留分 子量大小)为3 kDa、10 kDa、30 kDa、100 kDa的 Amicon Ultra-15 超滤离心管 (美国 Millipore 公 司)。HT16MM 台式离心机(湖南赫西仪器有限公 司)。低密度聚乙烯瓶 (美国 Nalgene 公司)、超滤 离心管套管以及实验用器皿的洗涤步骤:先用 5% Micro-90[®]清洁剂 (美国 Sigma-Aldrich 公司) 浸泡 3d, 超纯水清洗3次;再用3mol·L⁻¹硝酸浸泡7d, 超纯水淋洗 3 次;最后用 1 mol·L⁻¹ 硝酸浸泡 7 d, 超纯水淋洗 3 次,于洁净台内风干备用。超滤离心 管滤膜部分依序用 0.1 mol·L⁻¹ 氢氧化钠溶液、超纯 水、0.1 mol·L⁻¹ 硝酸、超纯水,各以超声波振荡清 洗3次,每次15~20min 最后将其浸没于0.07mol·L⁻¹ 硝酸中备用(注意保持超滤膜湿润状态)。

1.2 实验方法

取 10 mL 水样 (经 0.45 μm 滤膜过滤) 至超滤 管,离心超滤至滤膜上样品约 200 μL,此步骤称 为"浓缩";再向超滤管加入约 5 mL 超纯水,离心 超滤至滤膜上样品约 200 μL,该步骤目的是将样 品"脱盐"。装有不同孔径滤膜的超滤管对应的离 心转速、浓缩时间、脱盐时间,如表 2 所示。随后 向超滤管的膜上样品中加入 0.07 mol·L⁻¹ 硝酸,定 容至 2.0 mL,酸化样品经超声波振荡 20 min 提取 出 Fe。除离心超滤操作外,以上步骤均在超净实 验台上进行。

表 2 不同孔径滤膜对应的超滤管离心转速及时间

截留分子量/kDa	转速/r·min ⁻¹	浓缩时间/min	脱盐时间/min
3	6500	70	35
10	6000	60	30
30	5000	35	20
100	4000	20	10

经上述处理后,样品中的盐度被稀释了250 倍,样品中的盐很少,对GFAAS测定无影响。

在洁净实验室中,用 GFAAS 测定浓缩脱盐所 得样品溶液中的 Fe。

1.3 样品采集与保存

样品于 2013 年 9 月采自福建九龙江口至厦门 西海域。采样站点分布如图 1 所示,现场应用拖鱼 采样技术 (Huang et al, 2012) 采集表层海水。水 样于现场经 0.45 μm 滤膜过滤,转移至低密度聚乙 烯瓶中,双层自封袋封装,于冰块中冷藏避光保 存,24 h 内超滤处理。各采样站位的盐度,使用多 参数水质测量仪 (YSI6600D,美国 Yellow Spring Instrument 公司)于现场测定。



2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

2.1.1 离心转速及时间

影响超滤效率的因素包括样品粘稠度、样品初 始体积、超滤膜孔径大小、离心角度、离心转速及 时间等等。由于实验所用离心机的离心角度已定, 为防止离心过程样品溢出,超滤管中水样的初始体 积确定为 10 mL。以 0.45 µm 滤膜过滤后的近岸海 水为样品,分别考察上述 4 种孔径的超滤管的离心 转速及时间。

当离心后超滤膜上样品体积均达到最小(200 μL) 时,络合态 Fe 的浓缩倍数和海水样品的脱盐效率 即离心超滤效率最高。结果表明,为将超滤膜上样 品均浓缩至 200 μL,超滤膜孔径越小,所需离心 转速越高、时间越长。通过提高离心转速可缩短超 滤时间,但过高的转速极易造成滤膜破裂并缩短其 寿命。综合考虑上述情况,实验选择如表 2 列出的 离心条件。

2.1.2 超滤膜上 Fe 的提取方式

取同一份近岸海水样品,依照 1.2 所述方法, 考察超纯水及不同浓度的硝酸溶液提取截留于超滤 膜上的络合态 Fe 的能力。加入提取液将样品溶液 定容至 2 mL,可在超滤膜表面与溶液完全接触的 前提下,使方法的浓缩倍数达到最大。图 2 的结果 显示,超纯水提取液中几乎无法检测出 Fe,而不 同浓度的硝酸提取液中测得的 Fe 含量接近且稳定。 实验结果说明本方法的空白较低,不同浓度的硝酸 溶液均可有效提取出 Fe。



图 2 不同浓度硝酸溶液提取超滤膜上络合态 Fe 的结果

由于 GFAAS 测定中, Fe 标准使用液及工作曲 线的稀释液为 0.07 mol·L⁻¹ 硝酸,实验选择 0.07 mol·L⁻¹ 硝酸作为酸化提取液。在此提取条件下,方法的体 积浓缩倍数为 5。

2.2 方法检出限、平行性与准确性

上述实验条件下,GFAAS 测定 Fe 的工作曲线 线性范围为 0.25~10 μ g·L⁻¹,其回归方程为 $A = 0.011 4 C_{Fe} + 0.004 5$ ($n = 5 R^2 = 0.999 8$),式中 C_{Fe} 单位为 μ g·L⁻¹。

http://hytb.nmdis.org.cn

以超纯水为样品,依照 1.2 所述方法进行 Fe 的分离富集及测定,所得结果定义为方法空白。测 定 16 次方法空白,得吸光度的标准偏差(SD)为 0.0019,以3倍的空白标准偏差除以工作曲线斜率 和体积浓缩倍数,得本方法的检测限为 0.10 μg·L⁻¹。

以同一份近岸海水为样品,测定络合态 Fe 浓 度。4 组滤膜 (3 kDa、10 kDa、30 kDa、100 kDa) 所得结果的相对标准偏差 (RSD) 为 6.4 %~10.3 % (*n* = 4),说明本方法重复性良好。

由于使用 GFAAS 或 ICP-MS 直接测定近岸海 水受样品中盐的影响很大,而如果对样品进行稀 释,稀释后样品中溶解态 Fe 浓度将低于仪器检测 限,故无法对近岸海水及其超滤液中 Fe 浓度进行 测定。Sañudo-Wilhelmy 等(1996)测得盐度在 12.61~31.85 之间的近岸海域海水中络合态 Fe 浓度 范围为 0.07~0.53 μg·L⁻¹,与本研究测定的相应盐 度范围内的近岸海水中络合态 Fe 浓度相符。 基于离心超滤理论,样品中盐度对离心超滤效 率无干扰。本研究以采自福建省九龙江北溪的淡水 样品作为试样,应用本方法建立的离心超滤技术和 ICP-MS,分别直接测定原水样溶解态 Fe、截留在 不同孔径滤膜上的络合态 Fe 及相应超滤液中 Fe 的 浓度。将络合态 Fe 与相应超滤液中 Fe 含量之和除 以原水样的溶解态 Fe 含量,计算回收率。回收率 为 58.1 %~99.0 % (*n* = 12),大部分分布在 81.5 %~ 99.0 %之间 (*n* = 10),表明本方法准确度良好。 2.3 方法的应用

应用本方法,对福建九龙江口至厦门近岸西 海域不同站点的水样进行分析。表3为各站点水 样的盐度及其中不同分子量范围的络合态 Fe 的浓 度。由表3可见,相同分子量范围内的络合态 Fe 浓度随盐度的升高而降低;盐度为0站位(站位 1、2)的络合态 Fe 含量较其他站位至少高出一个 数量级。

表 3 各站点络合态 Fe 在不同分子量范围内的浓度

站位	土 中 一	不同分子量范围内络合态 Fe 浓度/μg·L ⁻¹			
	血皮	3 kDa~0.45 μm	10 kDa~0.45 μm	30 kDa~0.45 μm	100 kDa~0.45 μm
1	0	5.53	5.10	5.75	1.93
2	0	5.69	4.63	3.16	3.36
3	5.2	0.77	0.52	0.49	0.43
4	11.3	0.45	0.41	0.30	0.25
5	15.1	0.29	0.19	0.18	0.20
6	14.2	0.31	0.26	0.24	0.14
7	13.1	0.22	0.14	0.22	0.17
8	15.5	0.42	0.27	0.24	0.15
9	24.5	0.23	0.19	0.14	0.13
10	25.5	0.19	0.13	0.13	0.15

盐度并非影响海水中络合态 Fe 浓度的唯一因素。海水的其他理化性质及微生物活动情况,均可能对样品中络合态 Fe 浓度产生影响。表 3 所列数据显示,个别高盐度站位络合态 Fe 较低盐度站位浓度高。分析其可能原因,是盐度不为0的样品中络合态 Fe 浓度已经很低,其浓度变化更容易受到除盐度之外其他因素的干扰。

将不同分子量范围内的络合态 Fe 含量对应所 在站点水样的盐度作图(图3),可明显观察到络 合态 Fe 在低盐度区呈强烈去除过程的特征。将河 端与海端的络合态 Fe 浓度点相连(除去盐度为0 的两点,见图3 各图中的小图),可得采样区域内

http://hytb.nmdis.org.cn

络合态 Fe 在咸淡水混合过程中的理论稀释曲线, 实测的络合态 Fe 浓度几乎均低于相应的理论稀释 值。这说明络合态 Fe 在该河口混合区域是亏损性 非保守分布的。

本研究所得到的河口区络合态 Fe 的分布特征, 与前人在其他河口区观察到的情况类似(Dai et al, 1995; Sañudo-Wilhelmy et al, 1996)。由于淡盐水 在河口区交汇,造成该区域水中各种物理及化学因 素(颗粒物含量、盐度、pH等)变化剧烈,导致 高分子量胶体物质发生絮凝作用,重金属随之被载 带到沉积物中,这是络合态 Fe 呈非保守分布的主 要原因(魏俊峰等, 2004)。另外, Sañudo-





(A:3 kDa~0.45 μm, B:10 kDa~0.45 μm, C:30 kDa~0.45 μm, D:100 kDa~0.45 μm。各图中的小图为除盐度为 0 站点外,其他站点络合态 Fe 浓度与盐度的对应关系图。)

Wilhelmy 等(1996)研究了 San Francisco Bay 河口 区胶体态金属百分比和痕量金属--腐殖质结合作用 的关系,发现胶体态比例高的 Fe 与腐殖质的反应 性最强,在河口的去除作用也最强。因此,Fe 与 有机质和颗粒物表面的亲和性亦是控制络合态 Fe 在河口的反应性的原因之一。

3 结语

(1)采用离心超滤技术,建立了近岸海水中络 合态 Fe 的粒径分级方法。本方法操作简单,所需 的试剂容易配制;脱盐效果好,GFAAS测定不受 样品的盐基底干扰。

(2) 在优化条件下,方法检测限为 0.10 μg·L⁻¹。 应用本方法测定同一份近岸海水样品,4 组不同孔 径超滤膜所得结果的相对标准偏差在 6.4 %~10.3 % 范围内,方法平行性好。

(3) 本法应用于福建九龙江口至厦门近岸西海 域水样的测定,证明了方法的实用性。

参考文献

- Boyd P W, Watson A J, Law C S, et al, 2000. A mesoscale phytoplankton bloom in the polar Southern Ocean stimulated by iron fertilization. Nature, 407(6805) :695–702.
- Boye M, Nishioka J, Croot P, et al, 2010. Significant portion of dissolved organic Fe–complexes in fact is Fe colloids. Marine Chemstry, 122: 20–27.
- Bruland K W, Rue E L, 2001. Iron: Analytical methods for the determination of concentrations and speciation. The Biogeochemistry of Iron in Seawater: 255–289.
- Dai M H, Martin J M, 1995. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river–estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia. Earth and Planetary Science Letters, 131(3) :127–141.
- Gledhill M, Buck K N, 2012. The organic complexation of iron in the marine environment: a review. Frontiers in Microbiology, 3: 1–17.
- Huang Y M, Yuan D X, Dai M H, et al, 2012. Reverse flow injection analysis method for catalytic spectrophotometric determination of iron in estuarine and coastal waters: a comparison with normal flow injection analysis. Talanta, 93: 86–93.
- Landing W M, Bruland K W, 1987. The contrasting biogeochemistry of

http://hytb.nmdis.org.cn

87

iron and manganese in the Pacific Ocean. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(1):29-43.

- Martin J M, Dai M H, Cauwet G, 1995. Significance of colloids in the biogeochemical cycling of organic carbon and trace metals in the Venice Lagoon (Italy). Limnology and Oceanography, 40(1):119– 131.
- Morel F, Price, N, 2003. The biogeochemical cycles of trace metals in the oceans. Science, 300(5621) :944–947.
- Powell M J, Sutton J N, Del Castillo C E, et al, 2005. Marine proteomics: generation of sequence tags for dissolved proteins in seawater using tandem mass spectrometry. Marine Chemistry, 95(3-4) :183-198.
- Sañudo-Wilhelmy S A, Rivera-Duarte I, Russell F A, 1996. Distribution of colloidal trace metals in the San Francisco Bay estuary. Geochim-

ica et Cosmochimica Acta, 60(24):4933-4944.

- Wilkinson K J, Lead J R, 2007. Environmental colloids and particles: behaviour, separation and characterization. John Wiley & Sons, pp: 1– 40.
- Wu J F, Boyle E, Sunda W, et al, 2001. Soluble and colloidal iron in the Oligotrophic North Atlantic and North Pacific. Science, 293(5531) : 847–849.
- 曹勇,李道季,张经,2006.海洋浮游植物铁限制的研究进展.海洋 通报,21(6):83-90.
- 魏俊峰,戴民汉,洪华生,等,2004.海洋胶体与痕量金属的相互 作用.地球科学进展,19 (1):26-31.

(本文编辑:袁泽轶)

向本期载文的审稿专家致谢

本期《海洋通报》共发表论文 17 篇。这些论文的发表是与 37 位专家的认真审读、详查核实、推敲分析、中肯评价分不开的。特向诸位专家表示诚挚的敬意和衷心的感谢!

本期载文的审稿专家名单如下(以姓氏笔画为序):

邓岳文	广东海洋大学水产学院
冯秀丽	中国海洋大学地球科学学院
叶银灿	国家海洋局第二海洋研究所
叶属峰	国家海洋局东海环境监测中心
任杰	中山大学近岸海洋研究中心
刘东艳	中国科学院烟台海岸带研究所
刘克修	国家海洋信息中心
孙 建	中国海洋大学海洋环境学院
闫长香	中国科学院大气物理研究所
吴克俭	中国海洋大学海洋环境学院
宋金宝	中国科学院海洋研究所
宋金明	中国科学院海洋研究所
张长宽	河海大学港口海岸与近海工程学院
张武昌	中国科学院海洋研究所
张勇	厦门大学环境科学研究中心
李九发	华东师范大学河口海岸学国家重点实
	验室
李四海	国家海洋信息中心
李 琪	中国海洋大学水产学院
陈令新	中国科学院烟台海岸带研究所

- 陈立婧 上海海洋大学水产与生命学院
- 陈 旭 中国海洋大学海洋环境学院
- 陈沈良 华东师范大学河口海岸学国家重点实 验室
- 陈锦年 中国科学院海洋研究所
- 林一骅 中国科学院大气物理研究所
- 赵栋梁 中国海洋大学海洋环境学院
- 赵海涛 国家海洋局第二海洋研究所
- 赵朝方 中国海洋大学信息科学与工程学院
- 徐 伟 国家海洋技术中心
- 秦延文 中国环境科学院
- 郭卫东 厦门大学海洋与地球学院
- 程永舟 长沙理工大学河海工程学院
- 蒋晓山 国家海洋局东海分局
- 韩 勇 中国海洋大学信息科学与工程学院
- 韩桂军 国家海洋信息中心
- 臧家业 国家海洋局第一海洋研究所
- 薛存金 中国科学院遥感与数字地球研究所
- **戴志军** 华东师范大学河口海岸学国家重点实 验室

《海洋通报》编辑部

http://hytb.nmdis.org.cn