

## 海水营养盐电化学检测方法的研究进展

刘鲁<sup>1,3</sup> 江天甲<sup>\*1</sup> 秦伟<sup>\*1,2,4</sup>

<sup>1</sup>(中国科学院烟台海岸带研究所, 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 烟台 264003)

<sup>2</sup>(青岛海洋科学与技术试点国家实验室海洋生物学与生物技术功能实验室, 青岛 266237)

<sup>3</sup>(中国科学院大学, 北京 100049) <sup>4</sup>(中国科学院海洋大科学研究中心, 青岛 266071)

**摘要** 海水营养盐是海洋浮游植物生长繁殖必需的营养元素,其浓度和组成可直接影响海洋初级生产力和海洋生态系统结构。因此,监测海水中营养盐的浓度分布和变化,对于准确评价水体富营养化程度、推进海洋及海岸带的生态环境保护具有重要意义。在检测海水营养盐的分析方法中,电化学法较其它方法具有操作简单、灵敏度高、选择性好和分析速度快等优势。本文总结了近年来发展的海水营养盐电化学分析技术,检测对象包括硝酸盐、亚硝酸盐、氨氮、磷酸盐和硅酸盐 5 种营养盐,重点介绍了各种电化学分析技术的检测原理及应用,并对该领域的未来发展进行了展望。

**关键词** 电化学传感; 营养盐; 海水分析; 电分析; 评述

随着海岸带区域人类活动的日渐增多,由生活污水排放、工业排废及海上养殖等引发的海水富营养化问题日益严重,导致海洋浮游生物迅速繁殖,极大地影响了沿岸海域环境与经济的可持续发展<sup>[1]</sup>。因此,及时准确地获取海水营养盐含量的时空分布信息,对于评估海洋环境质量和有效防范海洋富营养化至关重要。海水营养盐包括铵盐、硝酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐和硅酸盐等。目前,可用于海水营养盐检测的方法包括分光光度法、色谱法和电化学分析法等<sup>[2-6]</sup>。其中,较为常用的方法为分光光度法,其检测原理是基于湿法化学反应生成吸光物质,并在特定的波长下检测该物质的吸光度,从而定量测定海水中某种营养盐<sup>[7-9]</sup>。近年来,预富集-分光光度联用法、液芯波导分光光度法等技术的发展进一步提高了该方法的检测灵敏度和分析准确性<sup>[10]</sup>,但分光光度法仍存在分析过程不环保、检测性能易受海水浊度影响、分析速度慢等问题,限制了其在现场快速检测中的应用。电化学分析法较基于光学的分析方法具有操作简单、分析速度快、不受样品颜色及浊度影响、检测灵敏度高等优点,已在环境监测<sup>[11]</sup>、临床检验<sup>[12]</sup>和食品分析<sup>[13]</sup>等领域得到广泛应用。

电化学分析法是基于待测物的电化学性质并将待测物的化学量转变成电量进行检测的一类分析方法,目前已用于对海水样品的 pH 值<sup>[14]</sup>、溶解氧<sup>[15]</sup>、重金属<sup>[16]</sup>和有机污染物<sup>[17]</sup>等海洋环境要素及污染物的高灵敏快速检测。近年来,随着电化学传感新方法和新技术的不断涌现,发展可用于海水营养盐检测的电化学传感技术逐渐成为当今海洋环境监测领域的研究热点之一。目前,已有研究者综述了电化学传感技术在海水营养盐检测方面的应用,相关内容侧重于电位法和电流法在不同检测场景下的应用研究<sup>[6]</sup>。本文以面向海水营养盐检测的电化学分析方法为主体,根据检测对象的不同,对近年来发展的海水营养盐电化学检测技术进行了分类阐述,重点介绍了各种电化学分析技术的测定原理和检测性能,并对该领域未来的发展趋势进行了讨论,以期对海水营养盐电化学检测技术的发展提供参考。

2022-06-17 收稿; 2022-07-24 接受

国家自然科学基金项目(No. U2006208)、中国科学院海洋大科学研究中心重点部署项目(No. COMS2020J06)和山东省泰山学者攀登计划项目(No. tspd20181215)资助。

\* E-mail: tjjiang@yic.ac.cn; wqin@yic.ac.cn

# 1 含氮营养盐的电化学分析测定

## 1.1 硝酸盐的测定

硝酸盐( $\text{NO}_3^-$ )是含氮营养盐在海水中的主要存在形式,在海水中的浓度范围为 $1 \sim 500 \mu\text{mol/L}$ <sup>[18]</sup>。电位法和电流法是两种常用于测定海水硝酸盐的电化学分析方法。

离子选择性电极是电位型传感器的一个重要分支,其检测原理是基于离子选择性敏感膜的零电流开路电位与待测离子活度符合能斯特方程,以实现目标离子的定量分析,该类传感器具有灵敏度高、检测速度快、操作简单等优点。基于聚合物敏感膜的离子选择性电极是研究最广泛的离子选择性电极。常见的硝酸根聚合物膜离子选择性电极主要包括液体接触式电极和固体接触式电极两类。其中,固体接触式离子选择性电极避免了内充液的使用,可以有效消除内充液中主离子稳态离子通量带来的影响。此外,此类电极易于微型化、受压强影响较小,可实现对 $\text{NO}_3^-$ 等离子的高灵敏快速检测<sup>[19-21]</sup>,在海洋环境分析方面具有较好的应用前景。需要指出的是,在电位法检测海水硝酸盐的过程中,海水中大量干扰离子(如 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{OH}^-$ )可通过离子交换作用进入敏感膜相,对电极测定造成严重干扰。对海水样品进行脱盐和酸化是消除 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{OH}^-$ 干扰的有效方法,将相关预处理方法与固体接触式离子选择性电极相结合可以实现海水中硝酸盐的原位测定。基于此,Cuartero等<sup>[22]</sup>发展了基于亲脂性碳纳米管的固体接触式硝酸根离子选择性电极,与海水脱盐过程结合后,该传感器对海水样品中硝酸盐的检出限为 $0.5 \mu\text{mol/L}$ ,响应线性范围为 $0.1 \sim 1000 \mu\text{mol/L}$ 。随后,为实现海水中硝酸盐浓度的原位测定,该研究组基于离子选择性电极传感技术,首次开发了海水硝酸盐原位分析系统,其结构主要包括脱盐、酸化和电化学检测3个模块(见图1)<sup>[23]</sup>。利用脱盐池中银箔电极在氧化电位下生成的 $\text{Ag}^+$ 与 $\text{Cl}^-$ 发生反应生成 $\text{AgCl}$ 沉淀,以降低样品中 $\text{Cl}^-$ 浓度,利用阳离子选择性膜对 $\text{Na}^+$ 的离子交换作用,以降低样品中的 $\text{Na}^+$ 含量。通过向脱盐后的海水样品中添加酸性试剂( $\text{HCl}$ )对海水进行酸化。基于以上处理过程,可在线消除海水中 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{OH}^-$ 对电极测定的影响。此外,该系统可实现对海水盐度的同步检出,这将有助于进一步探究海水硝酸盐浓度变化与盐度随潮汐变化循环之间的关系,为研究海水营养盐的地球生物循环提供更丰富的数据支持。以上检测仪器使用的电化学检测系统通常是由离子选择性电极和 $\text{Ag}/\text{AgCl}$ 参比电极组成,这类非对称的检测系统易受温度变化等环境扰动的影响,从而产生电位漂移。为提高电化学检测系统的稳定性,Zdrachek等<sup>[24]</sup>利用两个相同的固体接触式离子选择性电极分别作为指示电极和参比电极构建了对称的电极检测系统,改善了电位漂移的问题。该方法可将传统硝酸根离子选择性电极的电位漂移值降低 $4 \sim 5$ 倍。此外,根据传统的电位型传感器的检测信号通常仅能获得目标离子的活度信息。Gao等<sup>[25]</sup>采用 $\text{Ag}/\text{AgI}$ 脉冲电极作为参比电极,与离子选择性电极(指示电极)和对电极构成了无需活度系数和液接电位校准的一价阴离子浓度检测系统。首先利用脉冲电流使参比电极释放一定浓度的 $\text{I}^-$ ,此时参比电极产生的电位变化与 $\text{I}^-$ 的活度有关,而后利用参比电极和指示电极的对称性消除活度系数对检测系统电位信号的影响,实现对一价阴离子浓度的检测。该体系可用于检测水体中 $\text{NO}_3^-$ 的浓度,但 $\text{I}^-$ 的释放可能会干扰离子选择性电极的测定。

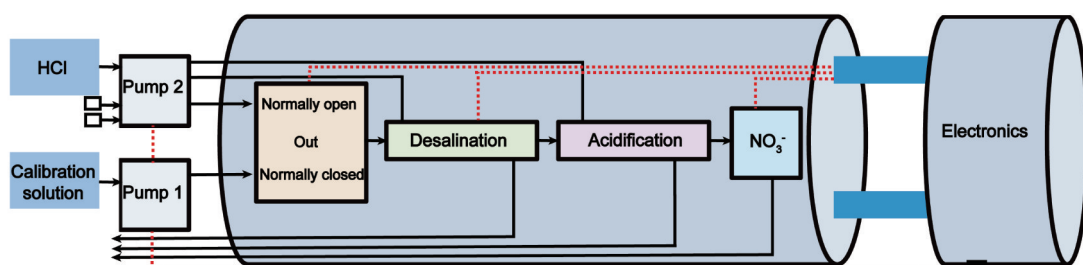
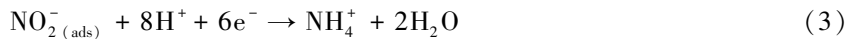
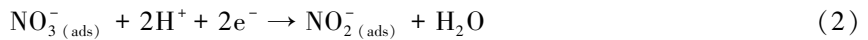


图1 基于离子选择性电极传感器技术的海水硝酸盐原位检测系统<sup>[23]</sup>

Fig. 1 Schematic of a submersible potentiometric probe for on-site measurement of nitrate in seawater<sup>[23]</sup>

在电流法检测海水硝酸盐方面,各种伏安技术的使用可以提高硝酸盐分析的灵敏度<sup>[26]</sup>。硝酸盐具有电化学活性,可在电极表面实现直接检测。在测定过程中,溶液中的  $\text{NO}_3^-$  首先吸附在电极表面(式1),然后施加电压,使吸附的  $\text{NO}_3^-$  被还原为  $\text{NO}_2^-$  (式2),  $\text{NO}_2^-$  再进一步被还原为  $\text{NH}_4^+$  (式3)。相关反应如下所示<sup>[27]</sup>:



为提高电流法对硝酸盐的检测性能,基于微纳米材料的化学修饰电极引起了研究者的广泛关注<sup>[26]</sup>。借助微纳米材料独特的物理和化学性质,可有效增加电极的比表面积,改善电极对硝酸盐离子的吸附性能,提高电极表面的电子传递能力,从而获得优异的电化学检测性能。例如, Fajerwerg 等<sup>[28]</sup>通过电沉积法制备了银纳米颗粒修饰金电极,利用银纳米颗粒大的比表面积和优异的催化性能,提高了  $\text{NO}_3^-$  在电极表面的电化学还原效率,并借助循环伏安法实现了对人工海水中硝酸盐的高灵敏测定,检出限为  $10 \mu\text{mol/L}$ 。Legrand 等<sup>[27]</sup>进一步将该银纳米颗粒修饰电极与方波伏安法结合,实现对模拟海水中低浓度硝酸盐的测定。与循环伏安法相比,方波伏安法的使用提高了该电极对硝酸盐的检测灵敏度,降低了检出限(约为  $0.39 \mu\text{mol/L}$ )。为实现银纳米颗粒修饰电极的小型化, Wang 等<sup>[29]</sup>将壳聚糖/聚乙烯吡咯烷酮复合材料电沉积在微针电极表面作为基体材料,并借助壳聚糖的还原性质在其表面进一步生成银纳米颗粒,利用高活性银纳米颗粒催化还原  $\text{NO}_3^-$  离子。所构建的电极可用于海水 pH 环境下硝酸盐的准确检测,检出限为  $1.2 \mu\text{mol/L}$ 。需指出的是,以上研究工作大多未考虑海水中常见阴离子对硝酸盐检测的影响。为提高化学修饰电极在海水环境下对硝酸根离子的选择性, Aravamudhan 等<sup>[30]</sup>采用电聚合反应制备了一种基于聚吡咯纳米线的硝酸盐电化学传感器,通过在聚吡咯纳米线结构中形成对  $\text{NO}_3^-$  具有选择性识别作用的空腔,从而提高了电极对  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  等阴离子的抗干扰能力。所构建的电极对  $\text{NO}_3^-$  的检出限为  $(4.5 \pm 1.0) \mu\text{mol/L}$ ,可用于标准海水中硝酸盐的测定。

## 1.2 亚硝酸盐的检测

亚硝酸盐是海洋中硝化作用的中间产物,在海水中的浓度为  $0.1 \sim 50 \mu\text{mol/L}$ ,低于其它含氮营养盐的浓度<sup>[18]</sup>。但是,亚硝酸盐是含氮无机营养盐中毒性最大的,对渔业养殖的健康发展构成了极大威胁<sup>[31]</sup>。电化学方法检测亚硝酸盐主要包括电位法和电流法。

与电位法检测海水硝酸盐类似,由于海水中存在高浓度的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{OH}^-$ ,这些干扰离子可通过离子交换作用进入敏感膜相,对电极测定造成严重干扰,因此在电极测定之前必须对海水样品进行脱盐和酸化。Cuartero 等<sup>[23]</sup>基于全固态离子选择性电极检测技术和海水脱盐、酸化前处理技术,开发了一种可用于海水中亚硝酸盐原位分析的水下检测系统,并成功用于近岸海域中亚硝酸盐浓度的原位监测。然而,该系统在海水酸化过程中需要额外加入酸性试剂,试剂的周期性更新限制了该酸化方法在海洋环境长期原位监测方面的应用。为此, Pankratova 等<sup>[32]</sup>基于待测样品与阳离子交换膜之间的离子交换作用发展了一种在线样品酸化新方法,可将去氯海水在内的多种水体样品的 pH 值降至 5.0 左右(图2)。与传统的水样酸化方法相比,该酸化方法具有操作简单、易于小型化和便于集成等优势。将亚硝酸根离子选择性电极与该酸化方法结合,电极的检出限相比于在未酸化样品中降低了 2 个数量级。

在电流法检测亚硝酸盐的过程中主要包括  $\text{NO}_2^-$  离子的电催化氧化反应:



由于传统圆盘电极对亚硝酸盐的电化学氧化性能有限,电极检测灵敏度不够理想,无法满足环境样品中低浓度亚硝酸盐的分析需求。为此,研究者基于微纳米材料发展了多种可用于亚硝酸盐高灵敏检测的化学修饰电极。Zhang 等<sup>[33]</sup>通过电化学沉积反应将 Ag/Cu 纳米簇和多壁碳纳米管修饰在玻碳电极上,所构建的电极对亚硝酸盐的检出限为  $0.2 \mu\text{mol/L}$ ,可用于多种水体中亚硝酸盐的高灵敏测定。在该体系中, Ag/Cu 纳米簇的引入可提高电极表面的电子传递能力,促进  $\text{NO}_2^-$  在电极表面的氧化过程。虽然基于贵金属材料修饰的电极在检测亚硝酸盐方面具有较好的检测性能,但金属材料价格昂贵,检

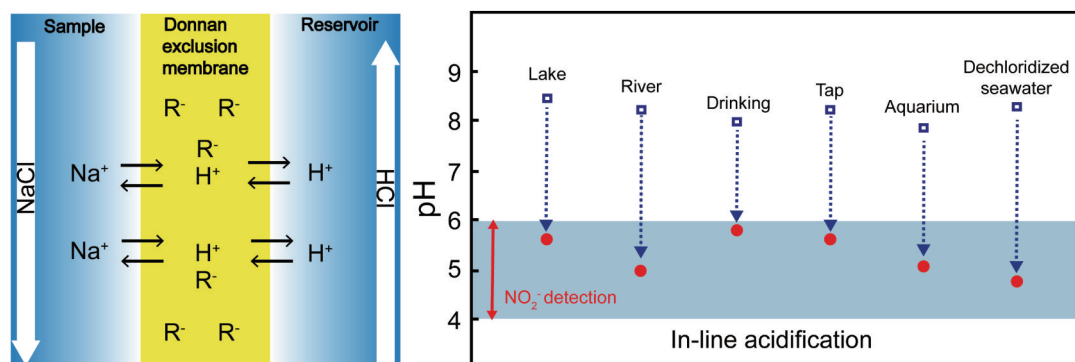


图2 基于待测样品和阳离子交换膜之间离子交换作用的在线样品酸化方法的工作原理图<sup>[32]</sup>,其中, $R^-$ 代表阳离子交换位点

Fig. 2 Working principle of the in-line acidification method based on cation exchange between the sample and membrane phases ( $R^-$  stands for cation exchange sites)<sup>[32]</sup>

测成本高。为此, Yallappa 等<sup>[34]</sup>以槟榔种子为原材料合成了对环境友好且价格低廉的介孔碳颗粒材料,并基于该材料制备了可用于 $\text{NO}_2^-$ 检测的电化学传感器,检出限为 $14.6 \text{ nmol/L}$ ,并成功用于海水和湖水中亚硝酸盐的测定。

### 1.3 氨氮的检测

氨氮在水体环境中有两种存在形式,即以气体形态存在的游离氨( $\text{NH}_3$ )和以离子形态存在的铵离子( $\text{NH}_4^+$ )。当 $\text{pH} < 7$ 时,氨氮几乎都以 $\text{NH}_4^+$ 形式存在;当 $\text{pH} > 11$ 时,则几乎都以 $\text{NH}_3$ 形式存在<sup>[35]</sup>,海水中氨氮的浓度为 $1 \sim 50 \text{ } \mu\text{mol/L}$ <sup>[18]</sup>。目前,检测海水氨氮的电化学分析法主要包括电导法、电位法和电流法等。

电导法是通过测定溶液的电导值以实现离子浓度定量分析的方法,适用于溶液电解质总量测定或单一组分物质分析,常用于海水盐度的测定。刘增东等<sup>[36]</sup>研制了一种可用于海水中氨氮连续监测的分析仪器,首先利用碱性试剂将海水中的游离氨和铵盐转化为氨气,气体脱水后再与酸性试剂反应转化为铵盐,而后通过传感器检测溶液的电导率变化,以测定海水中氨氮的浓度。所测得的氨氮浓度与电导率值呈良好的线性关系。该方法可以有效避免海水中干扰离子的影响,可用于海水中氨氮的长期准确监测。Chanam 等<sup>[37]</sup>将电容耦合非接触式电导检测传感器与流动注射分析系统结合,用于海水中盐度、碳酸盐和氨氮的同时检测,其中,对氨氮的检测线性范围为 $2 \sim 30 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ,检出限为 $1.85 \text{ } \mu\text{mol/L}$ 。需要指出的是,电导法存在检测选择性较差、操作过程繁琐复杂等问题。

在电位法检测氨氮方面,氨气敏电极是一种常用的离子选择性电极,由疏水性气体渗透膜、pH玻璃电极和 $\text{Ag/AgCl}$ 参比电极组成。在测试过程中,通过添加强碱性试剂将溶液样品中的绝大部分 $\text{NH}_4^+$ 转化为 $\text{NH}_3$ ,而后 $\text{NH}_3$ 通过气体渗透膜进入氨气敏电极内部,引发内置溶液中 $\text{H}^+$ 的活度发生变化,并利用pH电极检测该变化,从而实现对样品中氨氮的准确分析。氨气敏电极具有操作简单、抗干扰能力强、试剂消耗量少等优势,可用于多种环境样品中的氨氮分析,但pH玻璃电极在使用过程中存在易碎、易老化等问题。为此, Ding 等<sup>[38]</sup>基于全固态离子选择性电极检测技术研制了一种新型氨气敏传感器,通过使用对 $\text{NH}_4^+$ 具有特异性响应的全固态聚合物膜离子选择性电极作为内部传感元件,提高了氨气敏传感器的选择性和灵敏度。此外,通过在铵离子选择性电极表面涂覆一层聚乙烯醇(PVA)水凝胶以代替传统氨气敏电极中的内充液,简化了电极结构,提高了电极稳定性。该电极结构和响应原理示意图如图3所示。该电极可在海水环境下实现氨氮的准确测定,在测定过程中无需额外加入强碱试剂,其检测原理为:海水样品( $\text{pH} = 8.0$ )中的氨氮以 $\text{NH}_4^+$ 和 $\text{NH}_3$ 两种形式存在,其中 $\text{NH}_3$ 可通过透气膜进入PVA水凝胶( $\text{pH} = 7.0$ )转化成 $\text{NH}_4^+$ ,并改变水凝胶中 $\text{NH}_4^+$ 浓度,从而引起铵离子选择性电极电位变化。所研制的氨气敏传感器对氨氮的线性检测范围为 $1 \sim 100 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ,检出限为 $0.64 \text{ } \mu\text{mol/L}$ 。

在电流法检测氨氮方面, Harbin 等<sup>[39]</sup>利用甲醛和 $\text{NH}_4^+$ 在酸性条件下反应生成具有电化学活性的

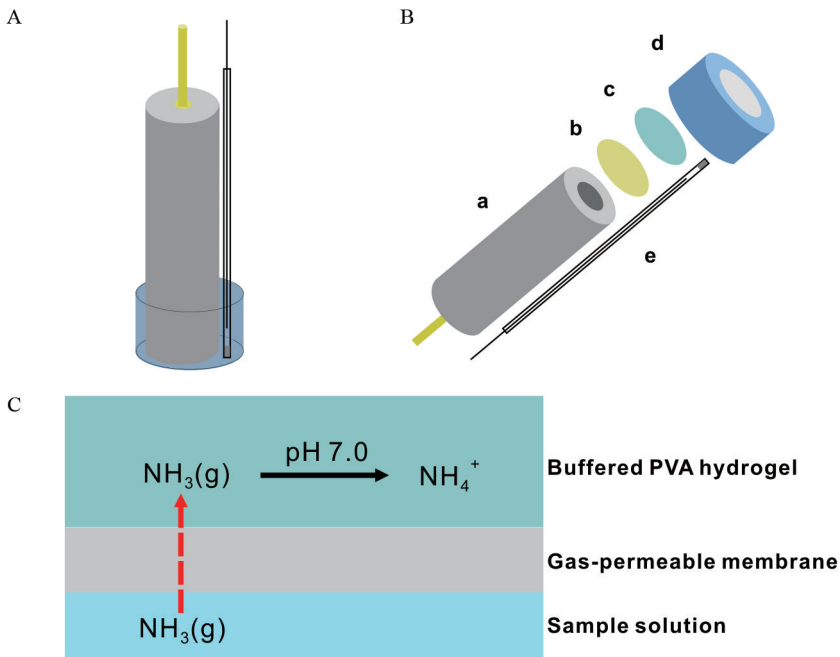


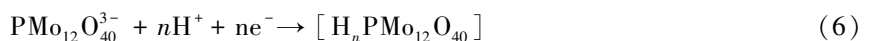
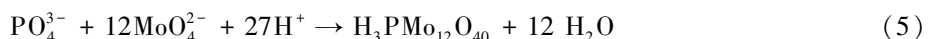
图 3 (A) 全固态氨氮传感器的结构示意图; (B) 全固态氨氮传感器的主要组成部分示意图: a. 覆盖有离子-电子转导材料的玻碳电极, b. 铵离子选择性敏感膜, c. PVA 水凝胶, d. 防水透气膜, e. Ag/AgCl 参比电极; (C) 电极响应机理示意图<sup>[38]</sup>

Fig. 3 (A) Schematic illustration of the solid-contact potentiometric sensor for total ammonia nitrogen (TAN); (B) Components of the electrode: a. glassy carbon electrode coated with an ion-to-electron transducer, b. ammonium-selective polymeric membrane, c. buffered PVA hydrogel film of pH 7.0, d. hydrophobic gas-permeable membrane, e. Ag/AgCl electrode; (C) Schematic diagram of potentiometric sensing of the developed solid-contact ammonia nitrogen sensor<sup>[38]</sup>

亚氨基化合物,并基于该化合物在滴汞电极上产生还原电流,实现了对海水样品中低浓度  $\text{NH}_4^+$  的灵敏检测,线性范围为  $10 \sim 3000 \text{ nmol/L}$ ,检出限为  $4 \text{ nmol/L}$ 。此外, Takahashi 等<sup>[40]</sup>基于  $\text{HBrO}$  与  $\text{NH}_4^+$  之间的氧化还原反应,发展了一种可用于氨氮含量间接分析的电化学方法。在测定过程中,阳极原位产生的  $\text{Br}_2$  水解生成  $\text{HBrO}$ ,并与溶液中  $\text{NH}_4^+$  发生反应,这使得溶液中  $\text{HBrO}$  浓度减少,进而导致  $\text{HBrO}$  在铂叉指阵列微电极上的还原电流信号减弱。根据还原电流强度变化与  $\text{NH}_4^+$  浓度之间的关系,实现了对多种环境水样品中氨氮的准确分析。

## 2 磷酸盐的电化学分析测定

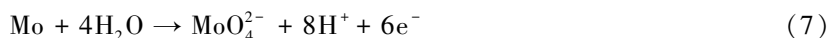
海水中含磷营养盐以无机磷酸盐为主要存在形式。然而,目前尚无可用于海水中磷酸盐直接测定的电化学传感器。这主要是由于在电位法检测方面,现有的磷酸根离子选择性电极的选择性不高,海水中高浓度的  $\text{Cl}^-$  离子可对电极测定造成严重干扰<sup>[41]</sup>;在电流法检测方面,磷酸盐属于非电活性物质,难以在电极表面实现直接检测。为实现对海水样品中磷酸盐的准确分析,可借助其在酸性条件下与钼酸盐发生反应,生成具有电化学活性的磷钼酸盐络合物,基于该化合物在电极上产生的还原电流,实现海水基体条件下对磷酸根的电化学检测,相关反应如式(5)和(6)所示。



根据上述原理, Quintana 等<sup>[42]</sup>通过向含磷酸盐的样品中加入硝酸和钼酸铵盐,利用碳糊电极对反应生成的磷钼酸盐进行电化学分析。该方法对磷酸盐的线性检测范围为  $1 \sim 20 \text{ } \mu\text{mol/L}$ ,检出限为  $0.3 \text{ } \mu\text{mol/L}$ 。由于海水中存在硅酸盐,硅酸盐可与钼酸盐生成硅钼酸盐络合物,造成钼酸盐消耗,因此

在检测实际海水样品中的磷酸盐时,要设法消除硅酸盐的干扰。该研究发现,通过调节  $\text{PO}_4^{3-}$  与  $\text{MoO}_4^{2-}$  反应过程中  $\text{H}^+$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$  的浓度比例,可解决海水中硅酸盐对电极检测的干扰问题。

然而,上述检测方法存在需要额外添加反应试剂的问题,大大限制了其在海水磷酸盐现场分析中的应用。针对此问题,研究者通过阳极氧化钼电极,同时原位产生  $\text{MoO}_4^{2-}$  与  $\text{H}^+$ ,其电极反应如式(7)所示:



根据这种可原位生成反应试剂的方法,Jonca 等<sup>[43]</sup>基于膜技术发展了可用于原位自动检测海水中  $\text{PO}_4^{3-}$  的电化学传感系统,并利用两根钼电极原位调节产生的  $\text{H}^+$  和  $\text{MoO}_4^{2-}$  的浓度比例,从而克服了海水中硅酸盐对电极检测的干扰(见图4)。所构建的电极在差分脉冲伏安检测模式下对  $\text{PO}_4^{3-}$  具有较好的检测性能,可实现对沿海海域中磷酸盐浓度的准确分析,但该方法使用的电化学反应池体积较大(5 mL)。为进一步满足磷酸盐现场检测所需的小型化设备需求,Barus 等<sup>[44]</sup>开发了微体积的检测池(<400  $\mu\text{L}$ ),并利用方波伏安法检测磷钼酸化合物,实现了对  $\text{PO}_4^{3-}$  的准确分析,检测浓度范围为 0.25 ~ 4  $\mu\text{mol/L}$ ,检出限为 0.1  $\mu\text{mol/L}$ 。

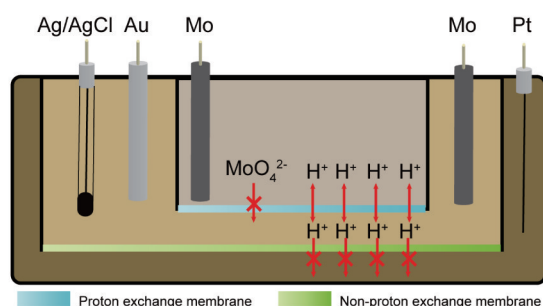


图4 基于膜技术的电化学检测池用于无试剂添加检测海水磷酸盐<sup>[43]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of the electrochemical cell based on the membrane technology for the reagentless determination of phosphate in seawater<sup>[43]</sup>

为提高电化学传感器对磷钼酸盐络合物的电化学检测性能,研究者基于功能纳米材料构筑了多种高灵敏检测界面。例如,Talarico 等<sup>[45]</sup>利用碳黑纳米材料修饰丝网印刷电极,所构建的电极可以在较小的施加电压下还原磷钼酸盐化合物,该方法对磷酸盐的线性检测范围为 0.5 ~ 100  $\mu\text{mol/L}$ ,检出限为 0.1  $\mu\text{mol/L}$ 。Wei 等<sup>[46]</sup>构建了还原氧化石墨烯和有序介孔碳修饰的丝网印刷电极,借助还原氧化石墨烯优异的导电性,可将电化学检测磷钼酸盐的电流信号提高 43 倍,并且该电极具有抗海水浊度和盐度影响的性能,可以用于沿海海域海水中磷酸盐的原位检测。

为简化实验流程,Figueredo 等<sup>[47]</sup>制备了基于烷基八钼酸盐修饰的塑料电极用于测定磷酸盐(图5)。

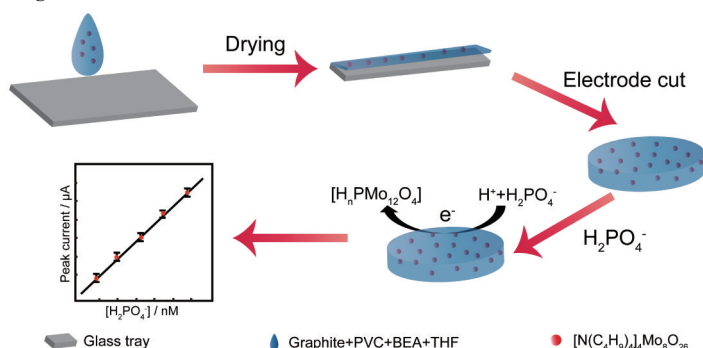


图5 烷基八钼酸盐修饰的塑料电极制备示意图<sup>[47]</sup>

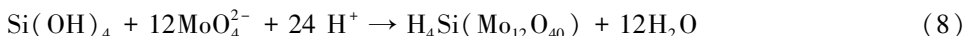
Fig. 5 Schematic diagram of the preparation of a plastic electrode decorated with an alkyl Mo-polyoxometalate<sup>[47]</sup>

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$  可以在电极表面与电极修饰材料反应, 并生成具有电活性的磷钼酸盐, 通过方波伏安法对其进行检测, 以此实现对  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的准确分析。所构建的电极对磷酸盐的检出限为  $6.1 \text{ nmol/L}$ , 并在实际样品分析中表现出良好的稳定性和选择性。该电极在检测贫营养海水中低浓度磷酸盐方面具有较好的应用前景。

### 3 硅酸盐的电化学分析测定

海水中溶解态硅是硅藻的主要营养来源, 对海洋生态结构具有重要影响, 其在海水中的浓度为  $30 \sim 40 \text{ } \mu\text{mol/L}$ <sup>[48]</sup>。在海水中 95% 以上的溶解硅以硅酸  $\text{Si}(\text{OH})_4$  形态存在。目前, 可用于海水硅酸盐检测的电化学方法主要为电流法。

硅酸盐是一种非电活性物质, 难以在电极表面实现直接检测。为实现硅酸盐的准确分析, 通常在酸性条件下使硅酸盐与钼酸盐发生反应, 生成具有电化学活性的硅钼酸盐络合物, 以实现海水中硅酸盐的电化学检测。相关反应式如下:



然而, 钼酸盐反应试剂的额外加入限制了上述方法在海水硅酸盐现场分析中的应用。为解决此问题, Lacombe 等<sup>[49]</sup> 发展了一种无需添加试剂的半自动化海水硅酸盐检测方法。该方法利用钼电极原位生成钼酸盐, 并在酸性介质中与硅酸盐反应生成硅钼酸盐, 而后通过伏安法对硅钼酸盐进行测定, 线性检测范围  $0.3 \sim 145.0 \text{ } \mu\text{mol/L}$ , 检出限为  $0.3 \text{ } \mu\text{mol/L}$ 。在此基础上, Giraud 等<sup>[50]</sup> 发展了一种电极免校准测定硅酸盐的方法, 首先利用计时电流法分别检测硅钼酸络合物在平面微电极和超微电极上的电流信号, 以计算出该化合物的扩散系数, 而后利用电流信号、扩散系数和硅钼酸络合物浓度之间的数学关系 (即 Cottrell 公式), 实现了对样品溶液中硅酸盐浓度的测定。该方法已被成功应用于人工海水中硅酸盐的检测。为进一步提高上述电极检测系统在高浓度氯化物背景下的适应性, Aguilar 等<sup>[51]</sup> 研制了一种覆有  $\text{Si}_3\text{N}_4$  钝化层的电化学微器件, 该器件具有体积小、质量轻和制造成本低等优点, 可适用于包括海洋监测在内的不同应用场景, 对硅酸盐的线性检测范围为  $0.5 \sim 135.0 \text{ } \mu\text{mol/L}$ 。

以上研究大多集中于海水样品或模拟海水中的硅酸盐检测, 尚未涉及海水原位监测。Barus 等<sup>[52]</sup> 开发了可用于海水硅酸盐原位检测的电化学传感器检测系统, 该系统主要包括络合反应池和电化学检测池 (图 6)。络合反应池中的钼电极在酸性条件下原位生成钼酸盐, 并与海水中的硅酸盐反应生成硅钼酸盐络合物, 而后在电化学检测池中利用金电极对生成的硅钼酸盐进行测定。该传感器可用于不同海域中硅酸盐的原位分析, 测得的硅酸盐浓度与实验室测定结果相符。在此基础上, Legrand 等<sup>[53]</sup> 对上述仪器的结构及性能进行优化, 发展了可用于硅酸盐现场自动检测的电化学传感器, 并成功应用于海洋上升流中硅酸盐的检测。该方法在具有不同盐度和营养盐含量的天然海水中均表现出较好的检测准确性和重现性, 并且检测性能不受海水基体干扰。

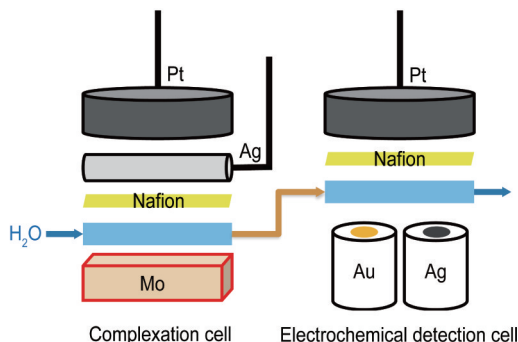


图 6 用于检测海水中硅酸盐的电化学传感器示意图<sup>[52]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of the electrochemical sensor for detection of silicate in seawater<sup>[52]</sup>

## 4 总结与展望

近年来,电化学分析法在营养盐检测方面发展迅速,在海水营养盐原位、实时、快速和高灵敏检测方面极具应用前景。但电化学分析法检测海水营养盐仍存在一些问题。(1)电化学检测方法的抗干扰性能有待进一步提升。对于电位法,由于海水成分复杂、基体效应大,大量干扰离子可影响电极检测的准确性。现有方法多采用脱盐、酸化等海水预处理过程以克服这些离子的干扰,但操作过程繁琐,难以实现仪器的小型化。对于电流法,存在多种目标物相互干扰的问题,使得电极的检测准确性受到严重影响。(2)电化学方法通常仅能实现单一组分营养盐的测定,难以满足海水营养盐监测中多组分同时检测的需求。(3)电化学传感器在海水中的环境相容性有待改善。电化学传感器在海洋环境长期监测中常面临污损问题,这主要是由于海洋环境中的大量污损物(如细菌、微藻、有机物和生物大分子等)可在电极表面附着,从而影响电极的检测性能,缩短电极使用寿命。

针对上述问题,未来电化学分析方法测定海水营养盐可以从以下几方面进行探索:(1)将固相微萃取和反渗透膜分离等新兴前处理技术与电化学检测方法结合,优化海水前处理过程,发展选择性优良的新型电极材料,实现电极对待测目标物的高选择性识别;(2)基于丝网印刷电极集成技术和微流控技术,构建电化学传感电极阵列,发展可用于多组分同时测定的检测技术,实现海水样品中多组分营养盐的快速、高通量、自动化、同时检测;(3)结合防污领域的前沿技术,针对不同电化学传感器的特点提出适用的防污技术,以提升电化学传感器在复杂海水环境中的环境相容性,改善电极的检测性能。

## References

- [1] JIANG Xue-Lei, ZHOU Xiao-Jian, LIN Jia-Ning, KANG Zhen-Jun, LIU Qing. *Marin. Environ. Sci.*, 2021, 40(4): 647-652.  
蒋雪蕾,周晓见,林佳宁,亢振军,刘青. *海洋环境科学*, 2021, 40(4): 647-652.
- [2] CAO L N, XIANG H Y, XU J W, GAO Y F, LIN C L, LI K, LI Z W, GUO N N, DAVID P, HE C G, YANG H J. *J. Sens.*, 2022, 2022: 5754751.
- [3] WANG F, ZHU J M, CHEN L F, ZUO Y F, HU X J, YANG Y. *Micromachines*, 2020, 11(1): 69.
- [4] ZHU Bing-De, LIU Su-Mei, ZHANG Jing, ZHANG Gui-Ling, REN Jing-Ling. *J. Marin. Sci.*, 2007, 25(2): 36-46.  
朱炳德,刘素美,张经,张桂玲,任景玲. *海洋学研究*, 2007, 25(2): 36-46.
- [5] YU Han, DING Lan, LIU Shu-Wen, DING Jia-Wang, QIN Wei. *Chem. Bioeng.*, 2017, 34(5): 1-7.  
于涵,丁兰,刘淑文,丁家旺,秦伟. *化学与生物工程*, 2017, 34(5): 1-7.
- [6] WEI H, PAN D W, HAN H T. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2021, 138: 116242.
- [7] GB 17378.4-2008. *The Specification for Marine Monitoring-Part 4: Seawater Analysis*. National Standards of the People's Republic of China.  
海洋监测规范 第4部分:海水分析. 中华人民共和国国家标准. GB 17378.4-2008.
- [8] LIN Kun-Ning, MA Jian, YUAN Dong-Xing, HUANG Yong-Ming, FENG Si-Chao, WU Qiao-Ling. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2017, 45(2): 151-156.  
林坤宁,马剑,袁东星,黄勇明,冯思超,吴巧玲. *分析化学*, 2017, 45(2): 151-156.
- [9] FANG T Y, BO G Y, MA J. *Talanta*, 2022, 248: 123629.
- [10] MA J, ADORNATO L, BYRNE R H, YUAN D. *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 2014, 60: 1-15.
- [11] JIANG Hao-Yan, LIU Xin, XU Yu-Hao, LI Yang, TONG Jian-Hua, BIAN Chao. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2021, 49(8): 1342-1349.  
姜浩延,刘欣,徐钰豪,李洋,佟建华,边超. *分析化学*, 2021, 49(8): 1342-1349.
- [12] ZHAO Li-Jun, ZHENG Wei, MAO Lan-Qun. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2019, 47(10): 1480-1491.  
赵丽君,郑卫,毛兰群. *分析化学*, 2019, 47(10): 1480-1491.
- [13] LIU Ting, LIN Xiao-Hui, CHEN Qian, BIAN Xiao-Jun, YAN Juan. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2022, 50(1): 127-135.  
刘婷,林晓惠,陈谦,卞晓军,颜娟. *分析化学*, 2022, 50(1): 127-135.



- [14] KRAIKAEW P, JEANNERET S, SODA Y, CHERUBINI T, BAKKER E. *ACS Sens.*, 2020, 5(3): 650-654.
- [15] SILVA S M, AGUIAR L F, CARVALHO R M S, TANAKA A A, DAMOS F S, LUZ R C S. *Microchim. Acta*, 2016, 183(3): 1251-1259.
- [16] PAN D W, WANG Y E, CHEN Z P, LOU T T, QIN W. *Anal. Chem.*, 2009, 81(12): 5088-5094.
- [17] LIANG R N, SONG D A, ZHANG R M, QIN W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2010, 49(14): 2556-2559.
- [18] CHEN Min. *Chemical Oceanography*. Beijing: China Ocean Press, 2009: 119.  
陈敏. 化学海洋学. 北京: 海洋出版社, 2009: 119.
- [19] YUAN D J, ANTHIS A H C, AFSHAR M G, PANKRATOVA N, CUARTERO M, CRESPO G A, BAKKER E. *Anal. Chem.*, 2015, 87(17): 8640-8645.
- [20] PAWLAK M, GRYGOLOWICZ-PAWLAK E, BAKKER E. *Pure Appl. Chem.*, 2012, 84(10): 2045-2054.
- [21] ZHANG L, WEI Z Y, LIU P C. *PLoS One*, 2020, 15(10): e0240173.
- [22] CUARTERO M, CRESPO G A, BAKKER E. *Anal. Chem.*, 2015, 87(16): 8084-8089.
- [23] CUARTERO M, CRESPO G, CHERUBINI T, PANKRATOVA N, CONFALONIERI F, MASSA F, TERCIER-WAEBER M L, ABDON M, SCHAFER J, BAKKER E. *Anal. Chem.*, 2018, 90(7): 4702-4710.
- [24] ZDRACHEK E, FORREST T, BAKKER E. *Anal. Chem.*, 2022, 94(2): 612-617.
- [25] GAO W Y, XIE X J, BAKKER E. *ACS Sens.*, 2020, 5(2): 313-318.
- [26] JIANG C, HE Y, LIU Y. *Analyst*, 2020, 145(16): 5400-5413.
- [27] LEGRAND D C, BARUS C, GARCON V. *Electroanalysis*, 2017, 29(12): 2882-2887.
- [28] FAJERWERG K, YNAM V, CHAUDRET B, GARCON V, THOURON D, COMTAT M. *Electrochem. Commun.*, 2010, 12(10): 1439-1441.
- [29] WANG J, LI Y, PAN D W, HAN H T, ZHANG P Q. *Microchem. J.*, 2021, 164: 105965.
- [30] ARAVAMUDHAN S, BHANSALI S. *Sens. Actuators, B*, 2008, 132(2): 623-630.
- [31] CIJI A, AKHTAR M S. *Rev. Aquac.*, 2020, 12(2): 878-908.
- [32] PANKRATOVA N, CUARTERO M, CHERUBINI T, CRESPO G A, BAKKER E. *Anal. Chem.*, 2017, 89(1): 571-575.
- [33] ZHANG Y, NIE J, WEI H, XU H, WANG Q, CONG Y, TAO J, ZHANG Y, CHU L, ZHOU Y, WU X. *Sens. Actuators, B*, 2018, 258: 1107-1116.
- [34] YALLAPPA S, SHIVAKUMAR M, NAGASHREE K L, DHARMAPRAKASH M S, VINU A, HEGDE G. J. *Electrochem. Soc.*, 2018, 165(10): H614-H619.
- [35] KHUNTIA S, MAJUMDER S K, GHOSH P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52(1): 318-326.
- [36] LIU Zeng-Dong, XU Zi-Qiu. *Technol. Innovation Appl.*, 2015, (16): 54.  
刘增东, 徐滋秋. 科技创新与应用, 2015, (16): 54.
- [37] CHANEAM S, INPOTA P, SAISARAI S, WILAIRAT P, RATANAWIMARNWONG N, URAISIN K, MEESIRI W, NACAPRICHA D. *Talanta*, 2018, 189: 196-204.
- [38] DING L, DING J W, DING B J, QIN W. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, 12(4): 3296-3308.
- [39] HARBIN A M, VAN DEN BERG C M G. *Anal. Chem.*, 1993, 65(23): 3411-3416.
- [40] TAKAHASHI M, NAKAMURA K, JIN J. *Electroanalysis*, 2008, 20(20): 2205-2211.
- [41] UPADHYAY L S B, VERMA N. *Biotechnol. Lett.*, 2015, 37(7): 1335-1345.
- [42] QUINTANA J C, IDRISSE L, PALLESCHI G, ALBERTANO P, AMINE A, EL RHAZI M, MOSCONE D. *Talanta*, 2004, 63(3): 567-574.
- [43] JONCA J, GIRAUD W, BARUS C, COMTAT M, STRIEBIG N, THOURON D, GARCON V. *Electrochim. Acta*, 2013, 88: 165-169.
- [44] BARUS C, ROMANYTSIA I, STRIEBIG N, GARCON V. *Talanta*, 2016, 160: 417-424.
- [45] TALARICO D, ARDUINI F, AMINE A, MOSCONE D, PALLESCHI G. *Talanta*, 2015, 141: 267-272.
- [46] WEI H, PAN D W, ZHOU Z W, HAN H T, ZHU R L. *Ecotox. Environ. Safe.*, 2021, 221: 112444.
- [47] FIGUEREDO F, GIROLAMETTI F, ANEGGI E, LEKKA M, ANNIBALDI A, SUSMEL S. *Anal. Chim. Acta*, 2021, 1161: 338469.

- [48] SONG Jin-Ming, LI Xue-Gang, YUAN Hua-Mao, LI Ning. *Marine Biogeochemistry*. Beijing: Science Press, 2020: 306.  
宋金明, 李学刚, 袁华茂, 李宁. *海洋生物地球化学*. 北京: 科学出版社, 2020: 306.
- [49] LACOMBE M, GARCON V, THOURON D, LEBRIS N, COMTAT M. *Talanta*, 2008, 77(2): 744-750.
- [50] GIRAUD W, LESVEN L, JONCA J, BARUS C, GOURDAL M, THOURON D, GARCON V, COMTAT M. *Talanta*, 2012, 97: 157-162.
- [51] AGUILAR D, BARUS C, GIRAUD W, CALAS E, VANHOVE E, LABORDE A, LAUNAY J, TEMPLE-BOYER P, STRIEBIG N, ARMENGAUD M, GARÇON V. *Sens. Actuators, B*, 2015, 211: 116-124.
- [52] BARUS C, LEGRAND D C, STRIEBIG N, JUGEAU B, DAVID A, VALLADARES M, MUNOZ PARRA P, RAMOS M E, DEWITTE B, GARÇON V. *Front. Mar. Sci.*, 2018, 5: 00060.
- [53] LEGRAND D C, MAS S, JUGEAU B, DAVID A, BARUS C. *Sens. Actuators, B*, 2021, 335: 129705.

## Recent Advances in Electroanalytical Methods for Determination of Nutritive Salts in Seawater

LIU Lu<sup>1,3</sup>, JIANG Tian-Jia<sup>\*1</sup>, QIN Wei<sup>\*1,2,4</sup>

<sup>1</sup>(CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation,  
Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes,  
Yantai Institute of Coastal Zone Research,  
Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China)

<sup>2</sup>(Laboratory for Marine Biology and Biotechnology, Pilot National Laboratory for  
Marine Science and Technology, Qingdao 266237, China)

<sup>3</sup>(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

<sup>4</sup>(Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

**Abstract** The nutritive salts in seawater are essential for the growth of marine phytoplankton, and their contents can make impacts on ocean primary productivity and marine ecosystem structure. Therefore, monitoring the concentrations of nutritive salts in seawater is of great importance for evaluating the contamination of seawater and promoting the environmental protection in ocean and coastal zones. Compared with other analytical methods for nutritive salts, electrochemical methods show many advantages such as easy use, high sensitivity, good selectivity and rapid analysis. This article reviewed the recent advance in electroanalytical methods for detection of nutritive salts in seawater, including nitrate, nitrite, ammonia nitrogen, phosphate and silicate. The detection principles and the practical applications of these methods were described. Additionally, this review provided an outlook of the further development in this field.

**Keywords** Electrochemical sensing; Nutritive salts; Seawater analysis; Electroanalysis; Review

(Received 2022-06-17; accepted 2022-07-24)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. U2006208), the Key Deployment Project of Centre for Ocean Mega-Research of Science, Chinese Academy of Sciences (No. COMS2020J06) and the Taishan Scholar Program of Shandong Province, China (No. tspd20181215).