doi:10.3969/j.issn.1003-2029.2025.06.011

# 电化学方法检测海水中锰的研究进展

姚 旭[1]，蔡 巍[1,2]，于翼铭[1]，李 丹[1]

（1. 南方科技大学海洋科学与工程系，广东 深圳 518055；2. 南方科技大学海洋高等研究院，广东 深圳 518055）

**摘 要：**锰（Mn）是海洋生物地球化学循环中的关键元素，其形态与浓度变化对海洋生态系统和环境监测具有重要意义。电化学方法因其高灵敏度、低检出限、便携性强等优势，在海水中锰的检测中得到了广泛应用。本文系统综述了电化学方法检测海水中锰的研究进展，重点介绍了溶出伏安法的检测原理，以及不同电极材料（汞基、碳基、贵金属电极）的应用现状。根据应用场景，电化学检测可分为陆基实验室分析、现场分析和原位分析。实验室分析主要依赖高精度电极和标准化操作，但受限于样品保存与污染问题。现场分析的发展趋势是采用非汞基电极，并结合超声辅助沉积、振动增强等技术提高灵敏度。原位分析仍面临环境干扰和电极稳定性挑战，微电极和自动化传感器的研发为其提供了潜在解决方案。未来研究应重点关注：开发无汞环保型电极，提高检测安全性和稳定性；优化原位分析技术，提高抗干扰能力和重复性；推动电化学检测设备的自动化与智能化，提高实时监测能力。

**关键词：**锰；海水；电化学；溶出伏安法

**中图分类号：**X834 **文献标识码：**A **文章编号：**1003-2029（2025）06-0109-11

作为一种过渡金属元素，锰广泛分布于地球各圈层。海水中锰的浓度为 0.1~50 μg/L，地表水中锰的浓度为 1~500 μg/L，土壤中锰含量远高于其他圈层，可达到 500 mg/kg[1]。溶解态锰随着地球表层系统的内部循环，通过江河径流、大气颗粒沉降物、洋中脊热液、近海和远洋沉积物等方式汇入海洋，最终形成沉积物、颗粒物、锰结核，或者由生物体结合到组织和骨骼中[2]。锰在生物地球化学循环中意义重大，锰化合物能够参与多项氧化还原反应和吸附反应，从而影响多种元素和污染物的分布。此外，锰氧化物的强氧化性在天然物质中仅次于氧气[3]，并能够充当细菌呼吸作用的末端电子受体[4]。如图 1 所示，锰在天然海水体系中主要以 $Mn^{2+}$、$Mn^{3+}$和 $Mn^{4+}$三种价态存在，并能够相互转换。可溶的 $Mn^{2+}$主要来源于缺氧条件下厌氧细菌的还原，导致 $Mn^{2+}$在缺氧海水/孔隙水中呈现高浓度，在有氧条件下 $Mn^{2+}$可以被氧化为离子态或者络合态的$Mn^{3+}$，甚至以二氧化锰（$MnO_2$）微粒形式存在的 $Mn^{4+}$[5-9]。

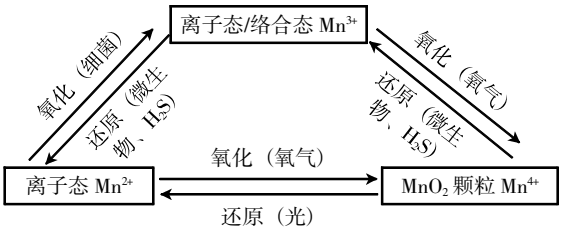



**图 1 天然海水体系中锰离子的形态转换[3,5]**

对海水中的锰进行检测主要有以下三种目的：一是避免过量的具有神经毒性的锰进入食物链或污染水源[10]；二是保护对溶解态锰极其敏感的珊瑚群

**收稿日期：**2024-12-31

**基金项目：**国家重点研发计划资助项目（2022YFC3104700）；珠江人才计划资助项目（2021QN02H436）；深圳市自然科学基金资助项目（JCYJ20220530113013030）

**作者简介：**姚旭（1999—），男，博士研究生，主要从事海洋分析化学研究。E-mail：12232227@mail.sustech.edu.cn

**通信作者：**蔡巍（1984—），男，博士，副教授，主要从事海洋传感器研究。E-mail：caiw@sustech.edu.cn

落[11]；三是通过锰氧化物的示踪作用研究其他痕量金属的循环过程[12-13]。常规的锰检测方法包括原子吸收光谱法[14-15]、荧光法[16-17]、电感耦合等离子体原子光谱法[18-19]和电化学法。早期所采用的火花源质谱法和中子活化分析法虽然可以检测多种元素，但是存在成本高且灵敏度不足的问题[20]。光谱法经过多年发展已较为成熟，具有高灵敏度、高可靠性和高准确性的优点，但需要烦琐的预处理，如提取、预富集、浓缩等步骤。将流动注射法与原子吸收光谱法相结合，虽然能够解决仪器设置频繁、雾化器堵塞、灵敏度随检测次数增加而下降等问题[21]，但便携性限制了该方法的现场应用，且进样前后的洗涤液消耗不可避免地增加了检测成本。

电化学方法得到的是可直接测量的电信号，具有低检测限、高选择性、高便携性和低成本等优点，可根据不同场景和需求选择合适的电化学检测设备，例如锰的实验室和现场检测可采用电化学工作站，原位快速检测可采用集成化程度更高的便携式电化学传感器。电化学传感器能够实现小型化甚至微型化，通过预设程序能够开展全自动化检测，因此在海水中锰的原位分析中得到了更广泛的应用。本文介绍了锰的电化学检测原理和敏感元件，重点阐述了在陆基实验室、现场和原位进行锰的电化学检测的重要进展，为海水中锰的电化学检测提供参考。

## 1 锰的电化学检测原理和敏感元件

### 1.1 电化学溶出伏安法

#### 1.1.1 溶出伏安法原理

溶出伏安法包括电解沉积与电解溶出两个过程，是检测海水中痕量金属的常规方法。溶出伏安法根据电解溶出时采用的电位扫描方向差异可分为阳极溶出伏安法（Anodic Stripping Voltammetry，ASV）和阴极溶出伏安法（Cathodic Stripping Voltammetry，CSV）。采用 ASV 检测锰时，先在一定的电位下将 $Mn^{2+}$还原成 Mn 沉积在电极表面（式(1)），随后电位向正向扫描，Mn 重新氧化成 $Mn^{2+}$（式(2)）；反之，如果先在一定的电位下将 $Mn^{2+}$氧化成 $MnO_2$（式(3)），随后电位向负向扫描，$MnO_2$ 重新还原成 $Mn^{2+}$（式(4)），这就是 CSV。当电极表面或溶液中存在汞时，工作电极上会发生如式(5)和式(6)所示的反应，$Mn^{2+}$在汞的作用下形成汞合金（汞齐）。

$$Mn^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Mn(electrode) \quad (1)$$

$$Mn(electrode) \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2e^- \quad (2)$$

$$Mn^{2+}(aq) + 2H_2O \rightarrow MnO_2(electrode) + 4H^+ + 2e^- \quad (3)$$

$$MnO_2(electrode) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq) + 2H_2O \quad (4)$$

$$Mn^{2+}(aq) + 2e^- + Hg \leftrightarrow Mn(Hg) \quad (5)$$

$$Mn^{2+}(aq) + 2H_2O + Hg \leftrightarrow MnO_2(Hg) + 4H^+ + 2e^- \quad (6)$$

式中，(aq) 为离子态；(electrode) 为电极表面沉积物；(Hg) 为汞合金。

#### 1.1.2 吸附溶出伏安法

在电化学检测中，待测离子在酸性条件下的氧化还原电位易受析氢和析氧反应的影响，在碱性条件下则易产生水解产物[22]。在复杂基质中采用溶出伏安法开展重金属检测，如果仅依靠施加电位进行电解沉积，金属离子的沉积效率较低[23]。如图 2 所示，吸附溶出伏安法（Adsorptive Stripping Voltammetry，AdSV）通过加入络合剂控制活性金属络合物在工作电极表面的沉积，形成可逆络合态化合物，从而提升富集效果，降低检测限[20]。锰的 AdSV 检测可采用的络合剂包括二乙烯三胺五乙酸（Diethylenetriaminepentaacetic Acid，DTPA）[20]、甲臜(Formazan)[24]、溴邻苯三酚红（Bromopyrogallol Red)[25]和 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 [1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol，PAN][26]等。

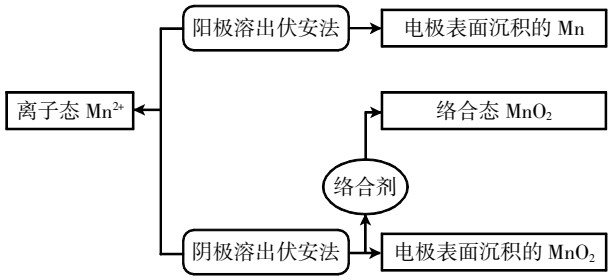



**图 2 溶出伏安法中的沉积过程**

在待测锰离子溶液中加入络合剂 M 后，$Mn^{2+}$在一定的电位下生成 $Mn^{4+}$的络合物（式(7)），随后电位向负向扫描，将 $Mn^{4+}$的络合物还原成 $Mn^{2+}$的络合物（式(8)）。RODRIGUES S 等[27]和 NIJJER S 等[28]的研究表明：在上述反应过程中可能会产生离子态

或络合态的 $Mn^{3+}$，具有不确定性。因此，式(7)和式(8)仅为电极表面离子反应的总反应式。

$$Mn^{2+}(aq) + 2H_2O + M \rightarrow MnO_2(ads)(M) + 4H^+ + 2e^- \quad (7)$$

$$MnO_2(ads)(M) + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+}(aq)(M) + 2H_2O \quad (8)$$

式中，(ads) 为络合态；(M) 为络合剂。

### 1.2　敏感元件

电化学方法检测海水中锰的敏感元件可采用常规电极或微电极，在伏安特性上后者相较于前者存在明显的优势[29]。常规电极的尺寸一般在 100 μm 以上，通常为 mm 数量级，而微电极至少有一维尺寸小于 100 μm，该尺寸可以是圆盘电极的半径或带状电极的厚度。微电极与待测物质接触面积相对较小，能够更精细地感知微小的信号变化[30]，但是微电极的加工和维护成本较高，而常规电极多数已商业化。

#### 1.2.1　常规电极

常规电极与电化学工作站的组合广泛应用于海水中锰的实验室和现场检测。常规电极在使用时多采用三电极体系，体系中包括两个回路，一个回路由工作电极和参比电极组成，参比电极提供精确的参考电位，避免电化学检测时极化电流的影响，保证检测的准确性；另一个回路由工作电极和对电极组成，允许电流在电化学池中流动，对电极的主要作用是平衡工作电极的电流，保证整个系统的电流稳定。

常用的工作电极包括汞电极、碳基电极和贵金属电极。汞电极重现性好、表面易更新，具有较高的氢过电位，且电位窗口宽[23]。极谱法中常用的滴汞电极及伏安法中使用的悬汞电极和汞膜电极均属于此类。碳基电极价格低廉，性质优异，常替代汞电极使用，结合碳基电极修饰技术，如高分子聚合物膜或高催化活性纳米粒子膜，可以达到较低的检测限。贵金属电极电子传递速率快，但易形成氧化物薄膜，增加背景噪声[23]，常用的贵金属电极有金电极、铂电极和铱电极等。

#### 1.2.2　微电极

微电极通常采用贵金属或碳基材料为敏感层，加工工艺较为复杂。微电极具有传质速率高、电流密度大、时间常数小、信噪比高、iR 压降低等优良的电化学特性。对于内嵌圆盘微电极阵列，其极限扩散电流 $I$ 计算公式如式(9)所示，微电极表面的小扩散层和边缘的收敛扩散增强了电子传输，增大了电流密度，容易达到稳态电流。微电极的缺点是半径极小，导致较低的电流输出，单个微电极的电流通常在 $10^{-9}$ A 级别[31]，多个微电极并联组成的微电极阵列能够使电流大幅提高，但又不失去微电极的特性。

$$I = 4nFDCrN \quad (9)$$

式中，$n$ 为电子转移数量；F 为法拉第常数；$D$ 为扩散系数；$C$ 为电流密度；$r$ 为微电极半径；$N$ 为微电极阵列中微电极的个数。

在加工工艺方面，通常采用光刻技术制作微电极阵列。GUESHI T 等[31]于 1978 年提出微电极阵列的概念，采用光刻工艺在电极表面制作了六边形的金微电极阵列，并开展了电化学分析实验，证实了微电极阵列的时间电位测定和时间电流测定理论。随后 HEINEMAN W R 等[32]使用了类似的技术，在玻璃碳衬底上制作了半径分别为 20、40、100 和 200 μm 的圆盘微电极阵列。SLESZYNSKI N 等[33]使用环氧树脂填充的网状玻碳构建了一个在二维平面上随机排列的微电极阵列，该阵列产生了快速接近稳态的电流。DROGOFF B 等[34]利用微纳加工工艺，采用化学气相沉积、磁控溅射等 4 个连续的制作步骤，成功制备铱微电极阵列，单个电极直径为 5 μm，相邻电极间距为 180 μm。虽然光刻技术可以完美地控制微电极和微电极阵列几何形状，但需要昂贵的仪器和训练有素的操作人员。FLETCHER S 等[35]提出了一种简单廉价的方法来制备随机组装的微电极阵列 (Random Assemblies of Microdisks，RAM)，该阵列由数千个微电极并联组成。虽然随机排列的微电极阵列缺乏对电极间距的控制，但 ORDEIG O 等[36]基于扩散域法开发的针对微电极阵列的模型也可以应用于 RAM 电极，同时该模型提供了一种发现阵列中电化学失活电极的新途径。微电极的修饰技术方向与常规电极基本一致，但得益于其优异的电化学性质及与自动化传感器的结合，微电极检测系统不仅有更佳的检测效果，也适用于更多应用场景。

## 2 海水中锰的电化学检测研究

自 20 世纪中期以来，悬汞电极作为工作电极被广泛用于痕量金属的电化学检测[37]，但是汞具有高毒性和累积性，即使在低浓度下也会对人类健康和环境构成重大风险，因此汞已被许多国家和国际机构列为有毒污染物[38-40]。作为汞电极的替代方案，碳基电极、贵金属及其他金属电极（如铋、铅、锡、锑等）被认为是更环保的替代品，部分材料显示出良好的分析性能，但达不到汞电极的优异特性[41]。

1990 年，TERCIER M L 等[41]提出使用伏安法原位检测海水中痕量金属，但是多年以来经证实的原位应用仍然非常少，大多数仍然停留在现场分析或实验室阶段。这是由于在对海水中的锰进行原位电化学检测时，工作电极表面需要频繁更新才能保持良好的伏安特性，这阻碍了原位应用的发展，且实验者的能力在很大程度上影响分析性能[42]。CRESPO G A[43]认为只要工作电极的分析属性（检测限、选择性、响应时间、可逆性、稳定性、最低校准要求）足够，理论上就可以对海水中的任何离子进行原位测量，但是在含有高浓度其他离子（如钠和氯）的海水介质中，锰离子通常以痕量浓度存在。在海洋复杂的环境中通过高度独立的传感器进行长期监测时情况更加复杂，需要对恶劣条件的干扰具备很强的抵抗力[42]。

表 1 列出了近 40 年来海水中锰的电化学检测法的部分研究。根据应用场景的差异，海水中锰的电化学检测可以分为陆基实验室分析、现场分析和原位分析三大类。

**表 1 海水中锰的电化学检测研究汇总**

| 工作电极类型 | 检测方法 | 检测限 | 线性范围 | 沉积时间 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|
| 汞膜玻碳电极 | 差分脉冲阳极溶出伏安法 | 0.01 μg/L | 2~10 μg/L | 300 s | [44] |
| 悬汞电极 | 差分脉冲阳极溶出伏安法 | 0.173 nmol/L | — | 240 s | [45] |
| 金汞齐微电极 | 方波极谱法 | 3 μmol/L | 50~800 μmol/L | — | [46] |
| 掺硼金刚石电极 | 方波阳极溶出伏安法 | 40 μmol/L | 48~78 μmol/L | 120 s | [47] |
| 碳糊电极 | 方波阴极溶出伏安法 | 3.5 nmol/L | 10~60 nmol/L | 120 s | [47] |
| 裸掺硼金刚石电极 | 方波阳极溶出伏安法 | 0.74 μmol/L | 1.25~25 μmol/L | 60 s | [47] |
| 热解石墨电极 | 差分脉冲阴极溶出伏安法 | 14.2 nmol/L | 25~250 nmol/L | 120 s | [48] |
| PAN 修饰碳糊电极 | 差分脉冲阴极溶出伏安法 | 6.9 nmol/L | 10~100 nmol/L<br>0.8~10 μmol/L | 200 s | [51] |
| 甲臜修饰石墨电极 | 阴极溶出伏安法 | 0.04 μg/L | 0.1~30 μg/L | 60 s | [52] |
| 掺硼金刚石电极 | 阴极溶出伏安法 | 0.1 μmol/L | 0.4~4.1 μmol/L | 120 s | [53] |
| 掺硼金刚石电极 | 超声波沉积阴极溶出伏安法 | 8.9 nmol/L | 40~173 nmol/L | 120 s | [53] |
| 振动金微丝电极 | 阳极溶出计时电位法 | 1.4 nmol/L | 1~10 nmol/L | 300 s | [54] |
| 金微电极 | 方波阳极溶出伏安法 | — | 1~80 μg/L | 120 s | [55] |
| 金汞齐微电极阵列 | 差分脉冲阳极溶出伏安法 | 1 μg/L | 5~200 μg/L | 120 s | [56] |
| 金汞齐微电极 | 方波阳极溶出伏安法 | 15/5 μmol/L | — | 5/30 s | [59] |
| 金汞齐微电极 | 方波阳极溶出伏安法 | 3~5 μmol/L | — | — | [60] |
| 金汞齐微电极 | 方波阳极溶出伏安法 | 5 μmol/L | — | — | [61] |

注：“—”表示参考文献中未提及。

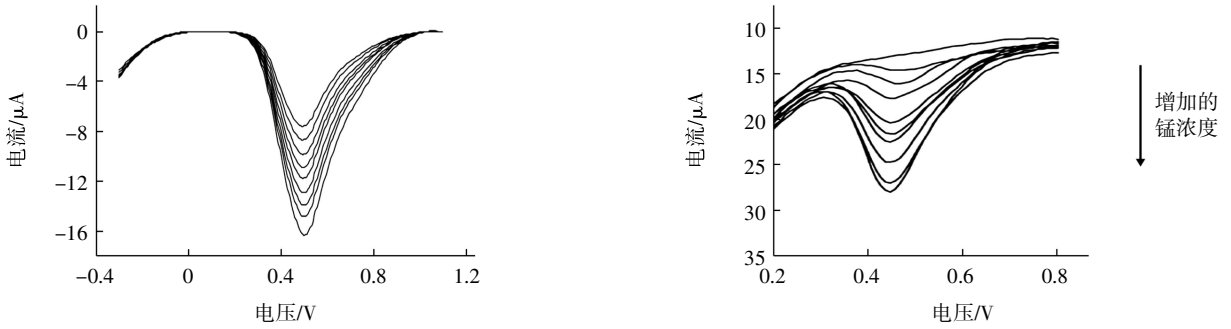
### 2.1 陆基实验室分析

在化学海洋学的发展中，高精度检测是至关重要的，陆基实验室更易保持洁净的环境条件，能够提供高精度的数据和稳定可靠的结果。与化学海洋学中的大多数参数一样，海水中锰的测定基本是在陆基实验室中完成的。1981 年，O’HALLORAN R J[44]采用汞膜玻碳电极检测海水中的锰，通过样品的酸化保存和添加四硼酸钠缓冲液，消除了锌、铜等金属的强干扰，检测限为 0.01 μg/L。LOCATELLI C 等[45]采用悬汞电极检测海水中的锰，结合标准加入法提升选择性，并使用处理后的相同海域的生物及植物研磨液校准检测结果，实现了 5%以下的检测误差。许昆明等[46]采用环氧树脂胶密封的金汞齐微电极，基于方波极谱法对厦门西港采集的海水和沉

积物中的锰离子进行了检测，检测限为3 μmol/L。以上结果表明，汞电极是检测海水中低浓度锰离子的可靠选择，其中悬汞电极集合了滴汞电极和固体电极两者的优势——复现性好且灵敏度高。由于汞的毒性较强，亟需替代传统汞电极的材料，此外汞电极在沉积阶段会吸附多种金属，溶出电位相近的金属溶出峰会互相影响，并且相对部分金属离子而言，锰在汞中的溶解度较低，沉积电位接近氢解离区，这些特性都不利于海水中锰离子的检测。

针对以上问题，各国科学家进行了新型材料方面的探索。BANKS C E 等[47]WELCH C M 等[48]对比了四种锰离子检测电极的性能差别，一种是基于 ASV 通过同位镀铋形成铋修饰膜的掺硼金刚石电极；其余三种基于 CSV，分别是碳糊电极、裸掺硼金刚石电极和热解石墨电极。前两种电极灵敏度和再现性较差，后两种电极较为可靠且具有选择性，图 3 展示了后两种裸掺硼金刚石电极和热解石墨电极基于标准加入法检测锰离子的溶出伏安曲线，检测限分别达到 0.74 μmol/L 和 14.2 nmol/L。此外，定制化的复合材料十分灵活，如氧化石墨烯–氧化锰[49]、对锰离子具有特异性的 DNA 适配体[50]已经成功运用到淡水电化学锰离子的检测中，海水检测电极的修饰材料有更多的选择。

解决问题的另一个方向则是采用 AdSV，KHOO S B 等[51]采用 PAN 修饰的碳糊电极，基于差分脉冲阴极伏安法对海水中的锰进行检测，同时提供了多种络合物的对比测试，检测限达到 6.9 nmol/L。STOZHKO N Y 等[52]采用甲臜修饰的石墨电极，基于 CSV 测定黑海海水中的锰，检测限为 0.04 μg/L。




(a) 裸掺硼金刚石电极　　(b) 热解石墨电极

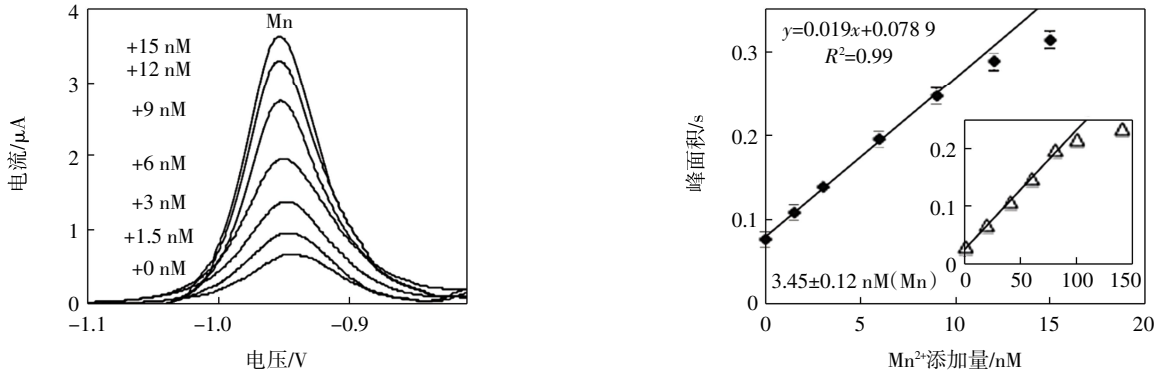
**图 3　两种电极锰离子标准加入法检测性能[47–48]**

虽然陆基实验室分析适用于海水中锰的检测，但锰是工业常用的金属，因此人为污染源是实现准确检测的主要障碍。海上采集的样品极易被污染，需要使用洁净容器进行储存，并根据样品的性质进行冷藏或紫外线消解处理，如果储存时间过长或处理不当，可能会导致待测样品中离子的形态发生变化。因此，在陆基实验室进行海水样品分析，需要按照海洋监测规范国家标准对海水样品进行储存和处理，以保证样品的质量和检测的准确性。

### 2.2　现场分析

现场分析适用于快速的实地信息收集，显著降低了样本转运的时间与费用，并大幅减少了潜在的储运污染风险。同时，快速获得的现场数据反馈对形成及时有效的决策至关重要。由于汞对环境和人类健康的毒性，现场分析趋向于采用非汞基电极，并力求在检测性能上接近或优于传统的汞电极，通过超声辅助沉积、振动或微型化等技术手段，有效提升检测灵敏度和精确度，降低检测限。COMPTON R G 等[47]在证明裸掺硼金刚石电极和 CSV 适用于海水中锰离子的检测后，在电解沉积阶段引入超声波技术，超声波的引入进一步提升了锰离子的沉积效率，能够显著提高灵敏度，检测限达到 8.9 nmol/L。在现场分析中，根据海水样品特性和锰浓度的差异，可通过调整超声波源与电极的距离，以及超声波沉积的周期，获得接近陆基实验室分析的灵敏度[53]。KRISTOFF G W 等[54]采用振动金微丝电极，基于阳极溶出计时电位法与欠电位沉积技术，通过微型振动器与连接电线产生的微小振动提升电极沉积效率。如图 4 所示，标准曲线证明实现了海水中锰离子在较正电位、远离氢波情况下的高效检测。检测限达到 1.4 nmol/L，性能优于传统的非汞

基电极。该电极兼具稳定性、耐用性和易用性等优点，且在检测时无需添加其他试剂，在自然 pH 条件下即可实现锰离子的测定，非常适合现场和原位分析。




(a) 伏安曲线 (b) 线性的电流峰面积

**图 4 振动金微丝电极检测结果[46]**

GARNIER C 等[55]采用直径为 25 μm 的金微电极，在无汞膜覆盖的情况下，结合方波阳极溶出伏安法和标准加入法，对法国北部 Authie 湾海水中包括锰在内的六种重金属离子进行了检测，并实现了沉积物中锰的现场分析。国内对海洋中锰的现场分析研究较少，邹绍芳等[56]制作了 30 × 30 的金汞齐微电极阵列，单个电极直径为 25 μm，电极间距为 150 μm，基于差分脉冲阳极溶出伏安法，能够对海水中的锰离子进行现场检测，检出限为 1 μg/L，但仍然没有脱离汞的使用。无法避免人为污染源的情况下，一次性塑料移液器结合自动化泵阀[57]用于海水的锰离子的现场分析十分合适：样品快速采集后与海水分离，废液自动收集，避免海水对样品的扰动的同时能减少人为污染物的排放。

在众多现场分析技术中，船载现场分析是一个特殊的发展方向，由于搭载平台为船舶，电化学检测设备在功能上需要满足特殊的需求，必须能够承受一定水平的震动与加速度。与陆地现场分析的目标不同，船载现场分析更多是用于初步评估采集的水样是否受到污染[58]，因此对设备的便携性要求不高，但在减少样品预处理步骤上的需求更为迫切。

### 2.3 原位分析

海洋沉积物孔隙水和热液区等环境中的海水具有明显的梯度特性，采样后经过抽滤、冷冻等操作会改变样品的温度、压力，从而引起理化状态的变化，因此采用原位分析方法在原始环境条件下直接检测目标样品，可以最大程度地反映样品的初始状态。LUTHER G W 等[59]采用金汞齐微电极在海水锰的原位分析方面开展了一系列的研究，早期基于方波阳极溶出伏安法检测多管取样器采集的海底沉积物孔隙水中溶解的锰离子和氧气，获得如图 5 所示的亚毫米垂直分辨率的受生物扰动影响的锰离子和氧气的三维分布。与传统用于沉积物的切片和挤压技术相比，金汞齐微电极的高分辨率提供了沉积物中发生的生物地球化学过程的更精细的图像，研究发现孔隙水剖面中的锰离子和氧气分布并不存在重叠区域，排除了氧气作为 $Mn^{2+}$的氧化剂的可能性。

通过与遥控潜水器相结合，LUTHER G W 等[60]将金汞齐微电极真正应用到海洋沉积物中锰离子的原位分析，获得了新泽西州拉里坦湾约 6 m 水深沉积物中锰离子的浓度变化规律。通过与载人潜水器相结合，金汞齐微电极进一步应用于东太平洋海隆 360 ℃海底热液喷口上方约 0.5 m 处的热液中的痕量金属和氧化还原物质的原位分析[61]。

相较于海水中的其他金属离子（如锌、镉、铅、铜、铁、汞等）的原位分析，锰离子的非汞基电极原位电化学检测研究较为少见[62]，但是饮用水中锰的原位电化学检测技术已经较为成熟[63]，因此亟须开发能够抵抗海洋环境影响（如海水基质复杂、浅海生物附着、深海低温高压等）的电化学传感器，提升海水中痕量锰原位检测的灵敏度和重复性。

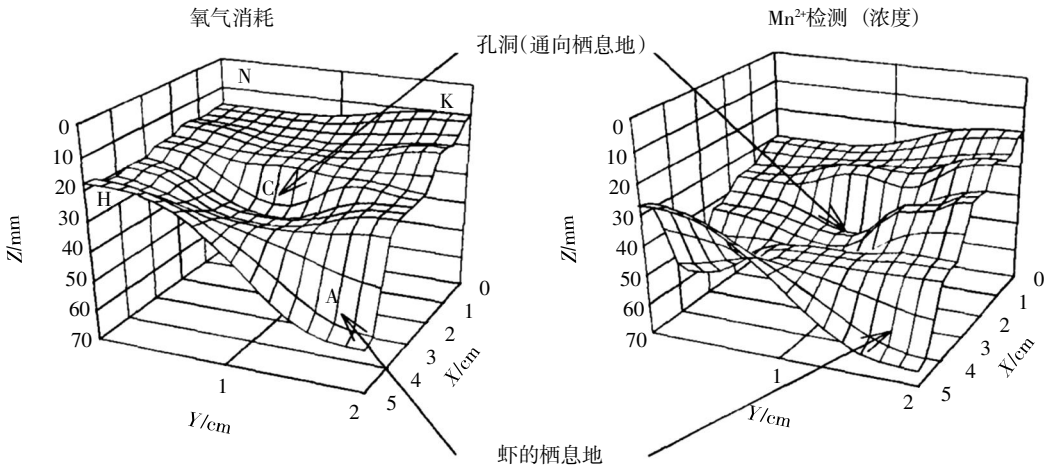



**图 5　金汞齐微电极检测海底沉积物中的氧气消耗与锰离子[59]**

## 3　结　论

锰是生物地球化学循环中极为重要的元素，对海洋水中的锰进行检测，不仅是海洋生态环境保护的需求，也能为海洋中其他痕量金属的研究提供重要参考。光谱法、质谱法和电化学方法都能完成海水中痕量锰的检测，前两种方法具有很高的灵敏度和准确性，但前处理步骤复杂、设备便携性不足等限制了其在现场检测中的应用。电化学方法在海水中锰的检测中展现出了独特的优势，包括高灵敏度、高选择性、低检出限和高便携性等，适用于多种场景下的海水锰检测。国内外多个研究团队基于多种材料开发了针对锰离子检测的工作电极，通过陆基实验室分析、现场分析和原位分析，结合微型化、振动和声学辅助等技术手段，实现了海水中锰的高效检测。

但在复杂的海洋环境中，电化学方法仍然面临诸多挑战，例如电极材料的环境适应性、原位检测的抗干扰能力，以及设备的智能化和自动化程度不足。未来的研究可从以下几个方面深入探索，以进一步提升电化学检测的应用价值。

首先，在无汞基电极的开发方面，应重点研究更环保、更稳定的电极材料，以替代传统的汞基电极。铋、锑、锡等金属由于其较低的毒性和较好的电化学性能，是目前较为理想的候选材料。其中，铋基电极已在部分重金属检测中取得成功，但在海水体系中仍存在沉积效率较低、电极稳定性受溶解氧影响较大的问题，需进一步优化电极结构，例如通过掺杂其他金属或在表面修饰金属氧化物来改善其稳定性和催化活性。此外，碳基材料，如石墨烯、碳纳米管、导电聚合物修饰的玻碳电极，也显示出了良好的检测性能，尤其是结合纳米金、氧化锌等修饰层后，能够显著提升对锰离子的吸附能力，提高检测灵敏度和重现性。金属有机框架（Metal Organic Framework，MOF）作为近年来兴起的功能材料，凭借其高度可调的孔隙结构和丰富的配位点，在金属离子的选择性检测方面具有潜在优势，未来可探索其在电化学检测中的应用。

其次，在原位分析技术的优化方面，海洋环境的复杂性要求检测方法具备更强的抗干扰能力和长期稳定性。目前，电极表面的污染和生物附着是原位检测中的主要难题，针对这一问题，可在电极表面构建抗污染涂层，例如利用自组装单分子层（Self-Assembled Monolayers，SAMs）减少有机物的非特异性吸附，或者采用抗生物膜材料抑制微生物的黏附。同时，电极的自清洁技术也是提高原位检测可靠性的重要方向，例如周期性施加短脉冲高电位，使污染物脱附，提高电极的可重复使用性。此外，为了在动态海洋环境中获得更准确的检测数据，可结合微流控技术，在电极附近形成局部稳定的微环境，从而降低流速和离子强度波动带来的影响。近年来，多电极阵列技术也被用于增强检测的抗干扰能力，例如通过集成多个参比电极，实现信号的实时校正，从而提高检测结果的稳定性和准确性。

最后，在设备的自动化与智能化方面，电化学检测系统的发展方向应着眼于集成化和智能分析。目前，电化学分析仍然依赖人工操作，溶出峰的识别、背景信号的处理等步骤较为烦琐，因此可借助机器学习算法，实现信号的自动识别、基线校正和数据优化，提高检测的效率和可靠性。此外，结合物联网技术，开发远程数据采集和实时监测系统，使得海洋锰的检测可以在无人值守的情况下长期运行。例如，可利用无线传输技术，将分布在不同海域的传感器数据汇总至云端服务器，进行集中处理和动态分析，从而构建大范围的海洋环境监测网络。与此同时，开发便携式集成检测装置，将采样、富集和检测模块高度集成，并结合智能控制算法，实现一键式操作，不仅能够提高现场检测的便利性，也能够提升数据的标准化程度。

综上所述，未来海水中锰的电化学检测研究应重点围绕无汞电极材料的优化、原位分析技术的抗干扰能力提升，以及检测设备的自动化和智能化展开。通过这些方向的深入探索，不仅可以进一步提高检测的灵敏度和稳定性，还将推动电化学方法在海洋环境监测中的广泛应用，为海洋生态保护和资源管理提供更有力的技术支撑。

**参考文献：**

[1] World Health Organization. Environmental Health Criteria 17：Manganese[M]. Geneva：WHO，1979.

[2] BENDER M L，KLINKHAMMER G P，SPENCER D W. Manganese in seawater and the marine manganese balance[J]. Deep-Sea Research，1977，24(9)：799–812.

[3] TEBO B M，JOHNSON H A，MCCARTHY J K，et al. Geomicrobiology of manganese(II) oxidation[J]. Trends in Microbiology，2005，13(9)：421–428.

[4] BARGAR J R，TEBO B M，BERGMANN U，et al. Biotic and abiotic products of Mn(II) oxidation by spores of the marine Bacillus sp. strain SG-1[J]. American Mineralogist，2005，90(1)：143–154.

[5] TROUWBORST R E，CLEMENT B G，TEBO B M，et al. Soluble Mn(III) in suboxic zones[J]. Science，2006，313(5795)：1955–1957.

[6] MYERS C R，NEALSON K H. Bacterial manganese reduction and growth with manganese oxide as the sole electron acceptor[J]. Science，1988，240(4857)：1319–1321.

[7] BRULAND K W，MIDDAG R，LOHAN M C. Controls of trace metals in seawater[J]. Treatise on Geochemistry (Second Edition)，2014，8：19–51.

[8] CANFIELD D E，THAMDRUP B. Towards a consistent classification scheme for geochemical environments，or，why we wish the term‘suboxic’would go away[J]. Geobiology，2010，7(4)：385–392.

[9] CANFIELD D E，THAMDRUP B，HANSEN J W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: Iron reduction，manganese reduction，and sulfate reduction[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta，1993，57(16)：3867–3883.

[10] RAHMAN M A，HASHEM M A，RANA M S，et al. Manganese in potable water of nine districts，Bangladesh: human health risk[J]. Science Pollution，2021，28：45663–45675.

[11] GOLDING L A，BINET M T，ADAMS M S，et al. Acute and chronic toxicity of manganese to tropical adult coral (Acropora millepora) to support the derivation of marine manganese water quality guideline values[J]. Marine Pollution Bulletin，2023，194：115242.

[12] FINNEY B，HEATH GR，LYLE M. Growth rates of manganese-rich nodules at Manop Site H (Eastern North Pacific)[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta，1984，48(5)：911–919.

[13] BARBER A，BRANDES J，LERI A，et al. Preservation of organic matter in marine sediments by inner-sphere interactions with reactive iron[J]. Scientific Reports，2017，7(1)：366–376.

[14] FELDMAN F J，BOSSHART R E，CHRISTIAN G D. Sensitivity of manganese determination by atomic absorption spectrometry using four solvents[J]. Analytical Chemistry，1967，39(10)：1175–1177.

[15] TEO K C，CHEN J. Determination of manganese in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extrac-

tion[J]. Analyst，2001，126(4)：534-537.

[16] BIDDLE V L，WEHRY E L. Fluorometric determination of manganese(II) via catalyzed enzymic oxidation of 2, 3-diketogulonate[J]. Analytical Chemistry，1978，50：867-870.

[17] LATTUADA R M，MENEZES C T B，PAVEI P T，et al. Determination of metals by total reflection X-ray fluorescence and evaluation of toxicity of a river impacted by coal mining in the south of Brazil[J]. Journal of Hazardous Materials，2009，163(2-3)：531-537.

[18] DAFTSIS E J，ZACHARIADIS G A. Analytical performance of a multi-element ICP-AES method for Cd，Co，Cr，Cu，Mn，Ni and Pb determination in blood fraction samples[J]. Microchimica Acta，2008，160(4)：405-411.

[19] RAO K S，BALAJI T，RAO T P，et al. Determination of iron, cobalt, nickel, manganese, zinc, copper, cadmium and lead in human hair by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B，2002，57：1333-1338.

[20] AXEL R，HELMUT M，DIETMAR K. Application of adsorptive stripping voltammetry （AdSV） for the analysis of trace metals in brine[J].Fresenius Journal of Analytical Chemistry，1991，340(6)：363-370.

[21] BEKJAROV G，KMETOV V，FUTEKOV L. Trace analysis in highly concentrated salt solutions of sodium chloride and ammonium fluoride using flame atomic absorption spectrometry[J]. Fresenius Zeitschrift Für Analytische Chemie，1989，335(8)：971-974.

[22] GHONEIM E M. Simultaneous determination of Mn(II)，Cu(II) and Fe(III) as 2-(5′-bromo-2′-pyridylazo)-5-diethy-laminophenol complexes by adsorptive cathodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode[J]. Talanta，2010，82(2)：646-652.

[23] 林明月，潘大为，张海云，等. 电化学方法检测海水中铁的研究进展[J]. 环境化学，2015，34(3)：536-544.

[24] STOZHKO N Y，INZHEVATOVA O V，KOLYADINA L I，et al. A thick-film graphite-containing electrode modified with formazan for determining manganese in natural and drinking waters by stripping voltammetry[J]. Journal of Analytical Chemistry，2005，60(2)：163-168.

[25] ZHOU J K，NEEB R. Contribution to the adsorption voltammetric determination of manganese[J]. Fresenius’ Journal of Analytical Chemistry，1994，350：593-598.

[26] KHOO S B，SOH M K，CAI Q T，et al. Differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of manganese(II) and manganese(Ⅶ) at the 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified carbon paste electrode[J]. Electroanalysis，1997，9(1)：45-51.

[27] RODRIGUES S，SHUKLA A K，MUNICHANDRAIAH N. A cyclic voltammetric study of the kinetics andmechanism of electrodeposition of manganese dioxide[J]. Journal of Applied Electrochemistry，1998，28(11)：1235-1241.

[28] NIJJER S，THONSTAD J，HAARBERG G M. Oxidation of manganese(II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid[J]. Electrochimica Acta，2000，46(2-3)：395-399.

[29] CRAPNELL R D，BANKS C E. Electroanalytical overview：The determination of manganese[J]. Sensors and Actuators Reports，2022，4：100110.

[30] COMPTON R G，BANKS C E. Understanding voltammetry[M]. London：Imperial College Press，2007.

[31] GUESHI T，TOKUDA K，MATSUDA H. Voltammetry at partially covered electrodes: Part I. Chronopotentiometry and chronoamperometry at model electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry，1978，89(2)：247-260.

[32] HEINEMAN W R，KISSINGER P T. Analytical electrochemistry: Methodology and applications of dynamic techniques[J]. Analytical Chemistry，1980，52(5)：138-151.

[33] SLESZYNSKI N，OSTERYOUNG J，CARTER M. Arrays of very small voltammetric electrodes based on reticulated vitreous carbon[J]. Analytical Chemistry，1984，56(2)：130-135.

[34] DROGOFF B，KHAKANI M A，SILVA P R M，et al. Effect of the microelectrode geometry on the diffusion behavior and the electroanalytical performance of Hg-electroplated iridium microelectrode arrays intended for the detection of heavy metal traces[J]. Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis，2001，13(18)：1491-1496.

[35] FLETCHER S，HORNE M D. Random assemblies of microelectrodes （RAM™ electrodes） for electrochemical studies[J]. Electrochemistry Communications，1999，1(10)：502-512.

[36] ORDEIG O，BANKS C E，DAVIES T J，et al. The linear sweep voltammetry of random arrays of microdisc electrodes: Fitting of experimental data[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry，2006，592(2)：126-130.

[37] NUNESA C N，ANJOSB V E D，QUINÁIA S P，et al. The versatility of the hanging mercury drop electrode in analytical chemistry-a review about recent applications[J]. Quím Nova，2018，41：189-201.

[38] TANG S R，TONG P，LU W，et al. A novel label-free electrochemical sensor for $Hg^{2+}$ based on the catalytic formation of metal nanoparticle[J]. Biosensors & Bioelectronics，2014，59(1)：1-5.

[39] ZHUANG Y，ZHANG M，LI X，et al. Design of high-performance electrochemistry sensors: Elucidation of detection mechanism by DFT studies[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry，2020，860：905-913.

[40] FERRARI A G，CARRINGTON P，ROWLEY-NEALE S J，et al. Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms[J]. Environmental Science：Water Research & Technology，2020，6(10)：2676-2690.

[41] TERCIER M L，BUFFLE J，ZIRINO A，et al. In situ voltammetric measurement of trace elements in lakes and oceans[J]. Analytica Chimica Acta，1990，237：429-437.

[42] CUARTERO M. Electrochemical sensors for in-situ measurement of ions in seawater[J]. Sensors and Actuators B Chemical，2021，334：129635.

[43] CRESPO G A. Recent advances in ion-selective membrane electrodes for in situ environmental water analysis[J]. Electrochimica Acta，2017，245：1023-1034.

[44] O'HALLORAN R J. Anodic stripping voltammetry of manganese in seawater at a mercury film electrode[J]. Analytica Chimica Acta，1982，140(1)：51-58.

[45] LOCATELLI C，TORSI G. Determination of Se，As，Cu，Pb，Cd，Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure[J]. Microchemical Journal，2000，65：293-303.

[46] 许昆明，司靖宇. 适用于海洋沉积物间隙水中氧、锰(II)、铁(II)、硫分析的金汞齐微电极[J]. 分析化学，2007，35(8)：1147-1150.

[47] BANKS C E，KRUUSMA J，MOORE R R，et al. Manganese detection in marine sediments: Anodic vs. cathodic stripping voltammetry[J]. Talanta，2005，65(2)：423-429.

[48] WELCH C M，BANKS C E，COMPTON R G，et al. Electroanalysis of trace manganese via cathodic stripping voltammetry: Exploration of edge plane pyrolytic graphite electrodes for environmental analysis[J]. Croatica Chemica Acta，2006，79(1)：27-32.

[49] SANGKAEW P，NGAMAROONCHOTE A，KARN-ORACHAI K. Graphene oxide-manganese oxide composite as an electrocatalyst for simultaneous detection of manganese-and chromium-contaminated water[J]. Microchimica Acta，2023，190：386.

[50] JARCZEWSKA M，BOROWSKA M，OLSZEWSKI M，et al. Electrochemical detection of manganese ions using aptamer-based layers[J]. Talanta，2024，273：125926.

[51] KHOO S B，SOH M K，CAI Q T，et al. Differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of manganese(II) and manganese(Ⅶ) at the 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified carbon paste electrode[J]. Electroanalysis，1997，9(1)：45-51.

[52] STOZHKO N Y，INZHEVATOVA O V，KOLYADINA L I，et al. A thick-film graphite-containing electrode modified with formazan for determining manganese in natural and drinking waters by stripping voltammetry[J]. Journal of Analytical Chemistry，2005，60(2)：163-168.

[53] GOODWIN A，LAWRENCE A L，BANKS C E，et al. On-site monitoring of trace levels of free manganese in sea water via sonoelectroanalysis using a boron-doped diamond electrode[J]. Analytica Chimica Acta，2005，533(2)：141-145.

[54] KRISTOFF G W，PASCAL S，CONSTANT M G，et al. Determination of manganese and zinc in coastal waters by anodic stripping voltammetry with a vibrating gold microwire electrode[J]. Environmental Chemistry，2011，8(5)：475-484.

[55] GARNIER C，LESVEN L，BILLON G，et al. Voltammetric procedure for trace metal analysis in polluted natural waters using homemade bare gold-disk microelectrodes[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry，2006，386(2)：313-323.

[56] 邹绍芳，范影乐，王平. 基于微电极阵列的自动环境监测电子舌的设计[J]. 仪器仪表学报，2007，28(9)：1641-1645.

[57] LI Z Q，XU D B，ZHANG D W，et al. A portable instrument for on-site detection of heavy metal ions in water[J]. Analytical and

Bioanalytical Chemistry，2021，413：2471-2477.

[58] 黄勇明，周宽波，陈耀瑾，等. 海洋痕量元素采样技术和分析方法的发展及展望：厦门大学痕量元素平台建设进展[J]. 环境科学，2022，43(11)：4858-4868.

[59] LUTHER G W，BRENDEL P J，LEWIS B L，et al. Simultaneous measurement of $O_2$, Mn, Fe, $I^-$, and S(-II) in marine pore waters with a solid-state voltammetric microelectrode[J]. Limnology and Oceanography，1998，43(2)：325-333.

[60] LUTHER G W，REIMERS C E，NUZZIO D B，et al. In situ deployment of voltammetric, potentiometric, and amperometric microelectrodes from a Rov to determine dissolved $O_2$, Mn, Fe, S(-2), and pH in porewaters[J]. Environmental Science & Technology，1999，33(23)：4352-4356.

[61] LUTHER G W，GLAZER B T，MA S，et al. Use of voltammetric solid-state (micro) electrodes for studying biogeochemical processes: Laboratory measurements to real time measurements with an in situ electrochemical analyzer (ISEA)[J]. Marine Chemistry，2008，108(3-4)：221-235.

[62] ARINO C，SERRANO N，DIAZ-CRUZ J M，et al. Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes: A review[J]. Analytica Chimica Acta，2017，990：11-53.

[63] PEI Y，PREPAS-STROBECK N S，PAYNE S J，et al. Considerations for new manganese analytical techniques for drinking water quality management[J]. AWWA Water Science，2023，3(4)：1-18.

# Research Progress on Electrochemical Methods for Detecting Manganese in Seawater

YAO Xu[1], CAI Wei[1,2], YU Yiming[1], LI Dan[1]

(1. Department of Ocean Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;
2. Advanced Institute of Ocean Research, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Manganese is a key element in the marine biogeochemical cycle, and its concentration and speciation changes play a crucial role in ocean ecosystems and environmental monitoring. Electrochemical methods have been widely applied in manganese detection in seawater due to their high sensitivity, low detection limits, and strong portability. This review systematically summarizes the research progress of electrochemical methods for detecting manganese in seawater, focusing on the principles of stripping voltammetry, as well as the application of different electrode materials, including mercury-based, carbon-based, noble metal electrodes.Based on application scenarios, electrochemical detection can be categorized into laboratory-based analysis, on-site analysis, and in-situ analysis. Laboratory analysis primarily relies on high-precision electrodes and standardized procedures but is limited by sample preservation and contamination issues. On-site analysis is advancing towards the use of mercury-free electrodes combined with techniques such as ultrasound-assisted deposition and vibration-enhanced detection to improve sensitivity. In-situ analysis faces challenges related to environmental interference and electrode stability, where the development of microelectrodes and automated sensors offers potential solutions. Future research should focus on: developing environmentally friendly, mercury-free electrodes to enhance detection safety and stability; optimizing in-situ analysis technologies to improve anti-interference capability and reproducibility; and promoting automation and intelligent electrochemical detection systems to enhance real-time monitoring capabilities. This review provides a comprehensive analysis of electrochemical methods for manganese detection in seawater and discusses future research directions.

**Keywords:** manganese; seawater; electrochemistry; stripping voltammetry