

海上自动分析

近来，加拿大政府海洋研究船HUDSON在环航美洲之后，完成了范围很广的十一个月的航行。在这一次航行大西洋、南极、太平洋各海域以及智利海峡中，用Technicon的自动分析器进行了硅酸盐、磷酸盐及硝酸盐的同时测定。该装置和方法连续使用了7个月。测定了分析的精密性，并把结果和海洋营养盐标准作了比较，从而对方法的准确度进行了评价。

仪器和方法

自动分析在海上的应用正逐渐增加，而且为测定不同组分的许多方法是可用的。图1示出了同步测定三种营养盐：硅酸盐、磷酸盐和硝酸盐的流程，其显著的特点是大的工业采样器、泵II和50mm流池。

硅酸盐方法

详细的方法在Technicon # 1-116中已作了叙述。该方法是利用氯化亚锡将硅钼酸盐络合物还原为钼蓝。用酒石酸去抑制磷酸盐络合物。在50mm流池中把范围扩充器调为1，用820m μ 波长进行测量。该方法的检出范围是0-180 μ gatsi/L。

磷酸盐方法

该方法是在海上调查用的，在执行方法#136-69W后，发现对硅酸盐极其灵敏，变更抗坏血酸的路线为氯化亚锡是有效的（0.5ml母液用10% HCl稀释到200ml）。在50mm流池中，把范围扩充器调为2，选择660m μ 的波长进行测量，此方法的检定范围是0-4 μ gatPO₄/L。

硝酸盐加亚硝酸盐

该方法的详细情况在Technicon # 43-69W中已作了叙述。该方法是基于在铜化的镉柱里硝酸盐被还原为亚硝酸盐，随之被重氮化而成偶氮染料。在50mm流池中把范围扩充器放在1，在520m μ 波长下进行测量。此方法的检出范围是0-50 μ gatNO₃/L。

CSK(黑潮联合调查)海洋营养盐标准

在日本科学协会和联合国教科文组织(UNESCO)下属的政府间海洋委员会共同发起下，海洋营

养盐标准由SugaWara在Sagami化学研究中心制订。这些标准的制备，是用纯化的物质，采用了谨慎选定的技术，包括样品的最后消毒。它们要接受和需要最低限度的处理，它们的浓度是已知的^[1]，精确度对磷酸盐小于2.6%标准偏差(S.D)，对硅酸盐小于0.5%标准偏差(S.D)

样品的采集和贮存

营养盐样品从海洋调查用的涂聚四氟乙烯克氏(Tefloncoated Knudsen)采水瓶中采取。在深水站，常需三次取样。营养盐样品在最后采。把25ml海水吸进塑料试管，并先加几滴氯仿贮存在电冰箱里备用。

在发现硅酸盐从Kimax试管溶解之后，使用由B & D注射器大琵琶桶做成的塑料试管。清洁这些塑料管比玻璃管问题更多。

发现每次使用之后以铬酸清洗是良好的。氧化剂碘溶液可用于消毒较大的人工海水塑料瓶。

标定方法和数据处理

在每组样品分析前后，用组合标准作校准。低、

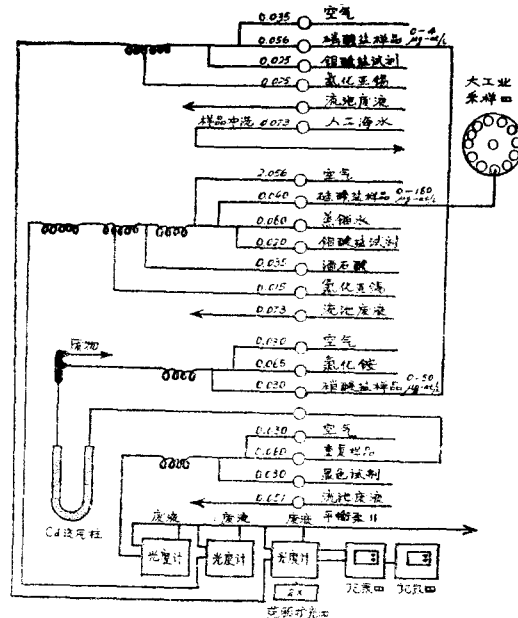


图 1

中、高各号标准，用人工海水或含低营养盐量的海水（如马尾藻海水）稀释母液制得。

将人工海水空白，以10—15个样品的间距穿插到常规样品中去，这就可提供充分的基线漂移指标。

峰高和基线值从图中读出，营养盐浓度根据Strickland和Parsons的方法以对数单位算出。

$$\text{对数单位} = \log \frac{100R - 100 + b}{100R - 100 + n}$$

R = 所用的扩充范围，b = 以%T表示的基线和n = 以%T表示的峰高（%T为透射百分率）。校准前后的变更线性地插在样品间隔中间。组合标准按以下的Si:P:N比率：低范围是4:1:8；中间的是40:2:16；高范围为120:4:28。

结果与讨论

用此方法遇到的许多困难在这里加以叙述，为的是提供借鉴，以便继续加以验证。而对于这些问题在岸上可不加注意，但应该记住，甚至最不重要的问题发生在船上也会出现一系列严重后果。这些更重要的困难是：(a)Cd-Cu还原柱里产生的气体；(b)人工海水中因霉菌状的产物造成的污染；(c)Kimax玻璃试管壁上溶解的硅酸盐；(d)最初使用硅酸盐方法136-69W对硅酸盐的干扰。

旧的Cd-Cu还原柱里出现的气泡，推测可能是由于氢气引起的。对光度计的输出没有可察觉的干扰，但还原柱的破裂却是个麻烦的事情。用新柱则没有这个问题。开始分裂时间为8小时，硝酸盐还原柱要持续数周。

人工海水、洗涤液贮存瓶中以及某些管线内长霉菌是一项重要的连续性问题，特别是在热带地区更是如此。当然替代某些管线如酒石酸线、瓶和管用铬酸或碘两者消毒是经常需要的。低浓度营养盐海水、如马尾藻海水是最适宜作空白和洗涤。用Kuenzler等的方法配制海水作空白是可用的。我们的经验并没把该方法的全部试验包括在内，除了名义上说是低营养盐的人工海水产生生物，但它或从吸收到塑料里的营养盐中或从试剂中来。海水经过滤能除去霉菌。

海水贮存在 Kimax 玻璃试管

里，可以从玻璃上溶出一定量的硅酸盐。25ml 海水贮存在玻璃试管里48小时后，结果是每升增加20 μ g原子硅酸盐。这问题发现后而使用塑料管。最正确的作法是将硅酸盐样品贮存在塑料容器内，把磷酸盐和硝酸盐样品贮存在玻璃容器内。

#136-69W磷酸盐方法，受到一系列硅酸盐的干扰。方法的特点被Grasshoff作了说明，是由于从抗坏血酸还原溶液除去铋而引起的，但在CSS HUDSON离开时，我们没有发现，而一个满意的磷酸盐测定是改用氯化亚锡代替抗坏血酸的还原剂。

硅酸盐、磷酸盐数据的精密度与准确度

得到的几种统计数据：(a)从每组样品分析前后的标定提供有关的或本身的数据；(b)从同一 Knudsen瓶取双样所得的数据；(c)重复测量时双样的数据；(d)与来自CSK的海洋营养盐标准比较的数据。

表1所示为标定的精确度，这些数据表明该方法的基本可靠性：硅酸盐范围在4 μ gat/L水平的9%变化率到120 μ gat/L的0.5%变化率；磷酸盐范围在1 μ gat/L水平的2.6%到4 μ gat/L水平的0.9%。表2所列的是从每一Knudsen瓶取双样得到的精确度数值。大于100 μ gat/L硅酸盐的0.8%数值和在1—2 μ g at/L磷酸盐的1.5%，仅轻微的低于表1数值。

表3说明在同一样品之间大约相隔12小时的分析

表1 标定精确度的估计

硅 酸 盐				磷 酸 盐			
浓 度 μ gat Si/L	n*	标准偏差 μ gat/L	变化率 %	浓 度 μ g at P/L	n	标准偏差 μ g at/L	变化率 %
4	74 × (3)	0.31	9	1	44 × (3)	0.026	2.6
40	74 × (3)	0.37	0.9	2	44 × (3)	0.018	0.9
120	57 × (3)	0.56	0.5	4	44 × (3)	0.036	0.9

n* = 重复测定次数

表2 一次海洋调查所取的双样精确度估计

硅 酸 盐				硅 酸 盐			
浓 度 μ gatsi/L	n	标准偏差 μ g at/L	变化率 %	浓 度 μ g at P/L	n	标准偏差 μ g at/L	变化率 %
25—50	28 × (2)	0.61	1.6	1—2	47 × (2)	0.021	1.5
50—100	11 × (2)	0.66	0.9				
>100	20 × (2)	0.84	0.8				

表3 样品经过12小时后重复测定的精确度

标准深度 (米)	硅酸盐 $\mu\text{g} \text{ Si/L}$			磷酸盐 $\mu\text{g} \text{ P/L}$		
	第1次测定	第2次测定	Δ_{1-2}	第1次测定	第2次测定	Δ_{1-2}
0						
10						
50	1.15	0.96	0.21			
100	1.08	1.01	0.07			
200	1.60	1.4	0.20			
300	2.50	2.4	0.10	0.24	0.23	0.01
400	4.02	4.00	0.02	0.48	0.49	0.01
500	6.29	6.20	0.09	0.75	0.71	0.04
600	11.7	11.6	0.10	1.15	1.14	0.01
700	17.3	16.9	0.40	1.44	1.44	0
800	22.8	22.5	0.30	1.58	1.56	0.02
A900	29.4	29.3	0.10	1.75	1.73	0.02
B900	29.1	29.3	-0.20	1.75	1.73	0.02
1,000	38.5	38.3	0.20	1.82	1.81	0.01
1,200	53.5	53.7	-0.20	1.95	1.94	0.01
1,600	55.5	55.3	0.20	1.56	1.55	0.01

是一致的。而精确度稍有降低，多半是由贮存引起的。

表4 包含的数据是由流动的CSK^[1] 海洋硅酸盐和磷酸盐样品得到的，硅酸盐的数据具有良好的一致性，大约-0.6%，但磷采盐的情况则稍差些，大约在可信数据以下的6%。这是在执行中确实出现的差异。可以指出，这或者是由于对磷酸盐并不理想的方法中存在一些小的潜在缺点或者是污染问题。这些尚未进行研究。

图2 进一步说明全部的再现性。圆点和三角形是从二次重复测量中得到的数据。除了早已叙述的影响精确度的因素外，在测量时所取的样品之间在空间上差几哩和在时间上差几小时，结果是一致的。

图3 是沿西径30°的硅酸盐断面，由初步数据

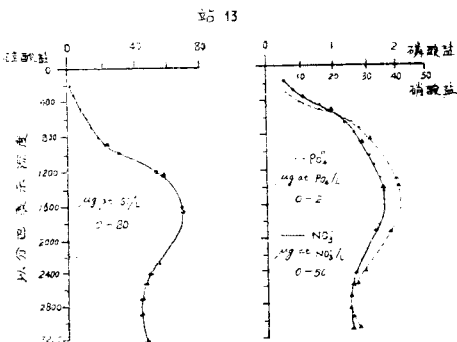


图 2

表4 硅酸盐和磷酸盐与CSK标准比较的结果

硅酸盐 $\mu\text{g} \text{ Si/L}$				磷酸盐 $\mu\text{g} \text{ P/L}$			
加入	回收	$\Delta_{\text{回-加}}$	%	加入	回收	$\Delta_{\text{回-加}}$	%
10.0	10.1	+0.1	+1	0.496	0.49	-0.006	-1
10.0	10.1	+0.1	+1	0.496	0.50	+0.004	+1
10.0	9.86	-0.14	-1	0.496	0.46	-0.036	-7
10.0	9.52	-0.48	-5	0.496	0.45	-0.046	-9
25.0	25.3	+0.3	+1	0.996	1.04	+0.044	+5
25.0	25.3	+0.3	+1	0.996	0.90	-0.096	-10
50.0	51.8	+1.8	+4	0.996	0.93	-0.066	-7
100.0	102.1	+2.1	+2	0.996	0.87	-0.126	-13
100.0	102.1	+2.1	+2	0.996	0.89	-0.106	-11
平均 = +0.6				1.992	1.70	-0.292	-15
CSK 磷酸盐标准在这一航次没有用				1.992	1.92	-0.072	-4
				1.992	1.89	-0.102	-5
				1.992	1.82	-0.172	-9
				1.992	1.82	-0.172	-9
				2.988	2.92	-0.068	-2
				2.988	2.93	-0.058	-2
				2.988	2.94	-0.048	-2
				2.988	2.92	-0.068	-2
				2.988	2.74	-0.248	-8
				2.988	2.74	-0.248	-8
				平均 = -6			
				标准偏差 = 4			

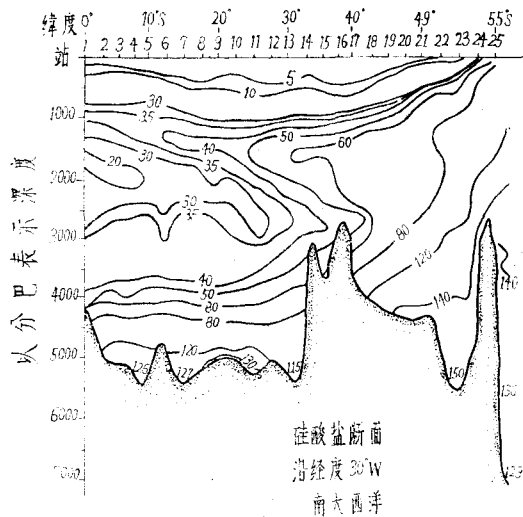


图 3

编辑而成，它说明营养盐分布遵循一般海洋环流的形式。其主要的分布特点是，高浓度的硅酸盐分布在南（下转第58页）

养殖珍珠用的白色大理石 珠核试制成功

谢玉坎

中国科学院南海海洋研究所 彭云辉

林碧萍

最近,我们在国家水产总局南海水产研究所及其所属广州珠核厂的支持和协助下,采用广东省出产的白色大理石,试制成功养殖珍珠用的珠核。用白色大理石制成的珠核,比重近2.8,硬度大于3而小于4,表面同贝壳珠核同样光滑,形状比贝壳珠核更圆(按直径1厘米以上的白色大理石珠核三度测径的差值都小于0.3毫米,而同规格的贝壳珠核约一半的数量超过了这个差值)。从原料比较,这种新珠核基本结构也是方解石,主要由碳酸钙组成,与贝壳珠核的成份是类似的;且新珠核比重和硬度类似珍珠(在已知各类珍珠的范围内),所以,对将来养成珍珠的称量价值和穿孔加工等方面,预计都不会有特别不良的影响。

(上接第64页)

极底层水中,是从南极南部表层辐聚而来的。在中间深度,出现含硅酸盐最小值的北大西洋深水。在这以上,是含硅酸盐最大值的南极中间水。南大西洋这种环流的宽阔特点是已经知道的,而在这项工作中被进一步证实。希望通过对硅酸盐和其他营养盐分布的调查,能够更详细地解释环流。

海上实验室执行的化学分析带来许多问题的特性,一些研究者已作了讨论。首先,所有这些问题至少不是由船的摇摆及摇摆对装备、分析者的影响引起的。其次,是船与供应和支持来源隔离;与陆地上隔离考虑的少,常导致在海上的计划的完全失败。此外,船上的空间是受严格限制的。但是,象Technicon这样的自动分析装置(原来是为临床使用的),证明了它能满足大多数的需要。自动分析器能一周接一周地长时间工作,使得有可能对许多化学成分进行常规的精确测定,以前在海上几乎是办不到的。这样就引起了数据的处理问题,也许将来需要自动化处理,但那是另外的问题。

(参考文献从略)

刘明星译 顾宏堪校

译自《Advances in Automated Analysis》
Vol. 2, PP.347-351, Technicon International Congress, futura Publishing Company, New York, (1970).

恒流水管的恒流条件。

实验过程中应注意的一些问题:

1. 模拟潮汐周期T的控制,可以由下列方法近似得到。设被模拟的涨潮、落潮基本上是对称的,所以要求流量 $Q_2 = \frac{1}{2} Q_3$ 。另外在水槽中“潮差区”

水体容积为 $V = S_A h$,液面 S_A 在A处及C处的流速 V_B 分别表示为 V_B' 、 V_B'' ,平均流速为:

$$\bar{V}_B = \frac{1}{2}(V_B' + V_B'') = \frac{1}{2}[\sqrt{2gH_3} + \sqrt{2g(H_3 - h)}] \quad (7)$$

液面运动的周期T为:

$$T = \frac{4 S_A}{S_B(\sqrt{2gH_3} + \sqrt{2g(H_3 - h)})} \quad (8)$$

由此可知,模拟潮汐的周期完全可以由水槽的截面积大小,“潮差”h及虹吸管的截面积和高度 H_3 来决定。

2. 恒流水管长短、截面积大小及其流速 V_2 要求满足下式:

$$S_2 V_2 = \frac{1}{2} S_B V_B$$
$$V_2 = \sqrt{2gh_2}$$
$$S_2 = \frac{S_B(\sqrt{2gH_3} + \sqrt{2g(H_3 - h)})}{2\sqrt{2gh_2}} \quad (9)$$

所以,恒流水管的长短和截面积大小也可以(9)式确定。

无电力潮汐模拟实验经使用以来,可证明以下四点:

1. 因海水或自来水是有一定的粘滞性的非理想液体,所以各种水管的有效截面是会小于实际使用水管的截面积的。

2. 只有在流量 $Q_2 = \frac{1}{2} Q_3$ 而且 H_3 大于 $H_3 - 5$ 倍以上时,才基本上可获得对称三角形波形,为了获得较为良好的正弦波形,可以在水槽中加一整形物体,使得水位变化呈正弦波形周期性变化。

3. 改变恒流水管和虹吸水管的直径和长短可以获得不同的模拟潮汐的周期。

4. 利用该装置不但可节省人力、物力,而且可在室内室外,大型或小型试验都可以较快地投入使用,且在室内使用时不会有机器的噪音。