

应用碱性有机染料比色测定海洋沉积物中 微量元素镓、硼、碘的方法研究

吴景阳 李健博

许生杰

杨惠兰 刘兴俊

(中国科学院海洋研究所)

(中国科学院吉林应用化学研究所)

海洋沉积物中微量元素含量的研究, 能为找矿及成矿规律的研究, 和元素地球化学以及海洋环境保护等方面的研究, 提供基本资料。不同条件下形成的沉积物及沉积岩中硼、镓、碘等元素的含量, 则作为指示沉积相环境的一种标志, 近二十年来在国外的研究中尤受重视。

然而, 测定沉积物中这些元素的方法, 却研究得很少。常用的一些方法又存在着缺点, 不便应用。为此我们研究了应用某些碱性有机染料萃取-光度测定镓、硼和碘的方法。这些方法较常法都具有简便、快速、灵敏度高、重现性好等优点。

镓的比色测定中, 过去多用罗丹明 B 的萃取-光度法, 由于该试剂分子中含有羧基, 致使测定方法的灵敏度大为降低并影响结果的重现性。我们选用罗丹明 6G 为试剂, 研究了镓的罗丹明 6G 萃取-光度测定条件: 在 6N 盐酸的溶液中用苯萃取罗丹明 6G-GaCl₄ 化合物, 萃取率达 98%, 苯层中颜色可稳定两小时, 吸收峰位于 528 毫微米处, 克分子吸光系数为 8.5×10^4 , 镓与罗丹明 6G 的组成为 1:1, 在有还原剂三氯化钛的共存下试验的 14 种其它离子不干扰测定。从而制订了测定海洋沉积物中镓的方法: 试样经氢氟酸和硫酸分解, 残渣用焦硫酸钾熔融后用 6N 盐酸浸取, 分取部分溶液加 0.5 毫升三氯化钛、1 毫升 0.2% 罗丹明 6G 并使水相体积为 10 毫升, 盐酸浓度为 6N, 用 5 毫升苯萃取后取有机相作比色测定。

硼的比色测定中, 应用较广的亚甲蓝法灵

敏度亦较低, 且试剂空白过大。我们提出用乙基紫为显色剂萃取-光度测定硼, 并制订了不必分离共存组份而直接测定海洋沉积物中微量硼的方法。以苯萃取乙基紫-BF₄ 化合物, 萃取率在 95% 以上, 苯层中颜色可稳定 3 小时以上, 有两个吸收峰分别于 550 和 610—614 毫微米处, 克分子吸光系数为 11×10^4 。硼和乙基紫组成为 1:1。萃取时溶液合适的 pH 范围为 3.1—5.9。由 29 种其它离子的干扰试验中仅 TaF₆⁻、ReO₄⁻ 和 Hg²⁺ 等离子产生显著正干扰, 而 Cr₂O₇²⁻ 和 VO₃⁻ 离子的干扰可以还原消除, 可借强热的办法除去 I⁻ 和 NO₃⁻ 的干扰影响, 其余离子均不干扰测定。试样经磷酸和氢氟酸分解后分取部分溶液, 加入 3NH₂SO₄ 和 1N NH₄F 溶液各 1 毫升, 使水相体积为 10 毫升, 加热微沸 5 分钟, 于塑料瓶中用六次甲基四胺溶液调节溶液 pH 为 4.5, 加 1 毫升 0.1% 乙基紫溶液并用 10 毫升苯萃取, 取有机相作比色测定。

碘的比色测定中, 常用的碘-淀粉法存在着一定缺点, 某些催化比色法灵敏度虽高, 但显色条件严格, 不易操作。我们提出用乙基紫为显色剂萃取-光度测定碘, 制订了不经分离直接测定海洋沉积物中微量碘的方法。用苯萃取碘的有色化合物时, 20 毫升水相中, 18% Cl⁻ 的氯化钠溶液应大于 4 毫升; 1:1 磷酸的用量应大于 1 毫升, 以适量亚硝酸钠氧化碘并用脲素破坏过剩的氧化剂。苯层中有色化合物的吸收峰在 625—630 毫微米附近, 克分子吸光系数为 5.8×10^4 。碘(离子)与乙基紫的组成为 1:1。21 种其它离子试验中除 ClO₄⁻、Hg²⁺

产生正干扰, Si(IV)含量较高时使分层困难外, Cr(VI)的干扰可以还原法消除之, 其余离子均不干扰测定。试样采用碳酸钾钠-氧化锌或碳酸钠-氧化锌混合熔剂烧结, 浸取后分取部分溶液加适量水和7毫升含18%Cl的NaCl溶液, 用盐酸中和后加2毫升1:1磷酸, 2—3滴

氯化亚锡, 待CO₂逸出后加10毫升苯, 1毫升0.5%亚硝酸钠, 并用1毫升10%脲素破坏过剩的氧化剂, 然后加1毫升0.1%乙基紫(水相总体积为20毫升)进行萃取并取有机相作比色测定。

上述这些测定方法, 已得到初步推广应用。

海洋仪器的研制

孔 德 裕

(中国科学院海洋研究所)

海洋学是一门实验性较强的学科。开展海洋仪器和调查方法的研究是发展海洋科学的重要环节。我所海洋仪器的研制工作是在五十年代初期开展起来的。首先仿制了颠倒采水器并与外单位协作自制了大量的“次标准海水”, 作为分析海水盐度的标准, 使我们海洋水文和化学调查方法的研究迈出了第一步。

1956年我所与交通部上海船厂改装成了我国第一艘1,300吨级的海洋综合调查船“金星”号。船上有水文、化学、地质、底栖生物和浮游生物等五个实验室以及六部电动水文绞车。

“金星”号的海上调查大大促进了海洋研究工作的进展, 培养了干部并积累了海洋调查的经验, 同时也推动了对海洋仪器及观测方法的研究。

五十年代后期, 我所与天津气象仪器厂先后仿制了国外定型的两种海流计。目前已成为我国的定型产品。其一为HLM型海流计, 结构简单、使用方便、可在无能源的船上使用, 且不受水深限制。另一为HLJ型印刷海流计, 是一种全机械式的流速流向自记仪器, 可用于调查船或无人浮标上连续工作达几十昼夜。在此期间, 我们还研制了颠倒温度计鉴定装置, 以保证温度观测资料的可靠性。结合海洋底质垂直取样器、采泥器、底栖生物及浮游生物网具等基本调查仪器设备的试制成功, 为1958年

至1960年的全国海洋普查提供了必要的调查手段。

六十年代开始, 为了获得大风条件下的海洋水文连续观测资料, 提高观测现代化的技术水平, 我们开展了自动测量方面的研究, 其中包括: (1) 电报海流计; (2) 海洋水文气象遥测浮标站; (3) 水下自记浮标调查方法等。前二者为无线电遥测的水面浮标, 可同时测量水面以上的风、空气温度、气压和水面以下的海流、水温。后者为专测海流的潜水浮标, 是用国产HLJ海流计进行测量的。这种浮标受海面气象条件、船只航行及渔场作业的影响较小。这些研究工作都取得了一定的阶段成果。此外, 我们与青岛海洋仪器厂等单位还研制了岸用波浪自记仪和波浪遥测浮标, 分别适用于近岸浅水区和远岸深水区的海浪连续观测。二者目前已由生产单位定型生产; 在地质地貌仪器方面, 我们先后仿制了重力取样器和振动活塞取样器, 研制了海底照相机和海底工程用静力触探仪等。

1965年中国科学院委托我所根据发展海洋科学的需要和“金星”号的实践经验, 与有关单位协作建造了三千吨级的远洋综合调查船“实践”号。这是我国自行设计制造的第一艘无限航区的远洋调查船。船上有水文、水声、波浪、光学、气象、化学、地质、地震、重力、