

黄勇明,袁东星,彭园珍,等. 2011. 海水中活性硅酸盐的流动注射-分光光度快速测定法及其应用[J]. 环境科学学报, 31(5): 935-940
Huang Y M, Yuan D X, Peng Y Z, et al. 2011. Rapid determination of soluble reactive silicate in seawater by flow injection analysis with spectrophotometric detection and its application[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 31(5): 935-940

海水中活性硅酸盐的流动注射-分光光度快速测定法及其应用

黄勇明,袁东星*,彭园珍,柳程予

厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室,厦门大学环境科学研究中心,厦门 361005
收稿日期: 2010-08-02 修回日期: 2010-09-13 录用日期: 2010-09-13

摘要: 基于酸性条件下硅酸盐与钼酸铵反应生成硅钼黄而后被还原成硅钼蓝的原理,利用流动注射分析技术,建立了快速测定海水中活性硅酸盐的分析方法.在优化的条件下,方法检测限为 $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围为 $2.5 \sim 110.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,实际海水的加标回收率为 $103.6\% \sim 109.3\%$,同一水样连续测 3 次仅需 4.5 min.测定硅浓度 $11.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的南海海水样,相对标准偏差(RSD)为 1.6% ($n = 12$).该方法具有简单、快速、水样消耗少、盐度高于 14 即不干扰测定等优点,成功地用于厦门西港海水中活性硅酸盐浓度的测定.

关键词: 流动注射; 活性硅酸盐; 硅钼蓝; 海水

文章编号: 0253-2468(2011)05-935-06 中图分类号: X131.2 文献标识码: A

Rapid determination of soluble reactive silicate in seawater by flow injection analysis with spectrophotometric detection and its application

HUANG Yongming, YUAN Dongxing*, PENG Yuanzhen, LIU Chengyu

State Key Laboratory of Marine Environmental Science, Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005

Received 2 August 2010; received in revised form 13 September 2010; accepted 13 September 2010

Abstract: A new flow injection analysis method for rapid determination of soluble reactive silicate in seawater is established based on the reaction of silicate with ammonium molybdate to form a yellow silicomolybdate complex, and further reduction to silicomolybdenum blue by ascorbic acid. Under the optimum conditions, the detection limit was $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; the linear and recovery ranges for real seawater samples were $2.5 \sim 110.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and $103.6\% \sim 109.3\%$, respectively. Only 4.5 min was needed to analyze one sample in triplicate. The relative standard deviation (RSD) was 1.6% ($n = 12$) for seawater samples obtained from the South China Sea with a silicate concentration of $11.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. The proposed method is simple, fast, requires little sample, and showed no interference from salinity (>14). The method was successfully applied to measure the soluble reactive silicate in seawater samples in Xiamen's Western Harbor.

Keywords: flow injection analysis; soluble reactive silicate; silicomolybdenum blue; seawater

1 引言 (Introduction)

海水中的硅酸盐是生物生长所必需的营养盐之一,是构成硅藻、放射虫和有孔虫等海洋生物有机体的重要组分(郭锦宝,1997),在海洋生态系统中起着至关重要的作用.海水中的硅酸盐若低于一定浓度水平,硅藻等浮游生物的生长便会受抑制,从而导致海洋初级生产力降低;而浓度太高时,则易引发赤潮等灾害性现象(杨东方等,2008).因此,

监测海水中的硅酸盐对海洋生物资源的开发利用和赤潮预报具有重要的意义.

海水中的硅主要以可溶态硅酸盐、胶体态的硅化合物、悬浮硅和作为海洋生物组织一部分的硅等形态存在.其中以溶解态硅酸盐和悬浮二氧化硅为主,通常把可通过 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 微孔滤膜,并可用硅钼黄比色法测定的低聚合度溶解硅酸和单分子硅酸总称为“活性硅酸盐”,这部分硅酸盐易被硅藻吸收(郭锦宝,1997).

基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(No. 2007AA061501)

Supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2007AA061501)

作者简介: 黄勇明 (1984—) 男, E-mail: yongminghuang@xmu.edu.cn; * 通讯作者(责任作者), E-mail: yuandx@xmu.edu.cn

Biography: HUANG Yongming (1984—), male, E-mail: yongminghuang@xmu.edu.cn; * Corresponding author, E-mail: yuandx@xmu.edu.cn

海水中活性硅酸盐的传统分析方法是将采集的水样冷藏或添加氯化汞后,带回实验室用经典的硅钼黄或硅钼蓝分光光度法测定.《海洋监测规范》(2008)中指出,硅钼黄法灵敏度较差,且需要盐度校正,不适用于低浓度的海水样;硅钼蓝法灵敏度较高,但操作繁琐、耗时长,试剂稳定性差,不适合现场分析或长时间的连续监测.虽然有不少研究者对海水中活性硅酸盐的测定方法做了改善,但基本上仅限于对试剂和操作过程进行优化(潘文静等,2006;王宁等,2005;袁钟才等,2003),并未真正实现自动化或连续监测.王宁等(2005)以抗坏血酸为还原剂,建立了硅酸盐水下自动分析的方法,但该方法受盐度干扰较严重,不适用于河口等盐度变化较大的海域.采用顺序注射结合液芯波导长光程流通池(Amorntthamarong and Zhang, 2009),可以实现海水和淡水中痕量硅酸盐的测定,但所需的仪器设备昂贵,流通池易受污染,且需对结果进行盐度校正.

近些年来,流动注射和顺序注射分析技术在海水营养盐监测中得到了广泛的开发和应用(Amorntthamarong and Zhang, 2009; Chen *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2009).流动注射分析(FIA)突破了传统操作须达到物理与化学平衡的观念,借助精确的时间控制,在非平衡状态下进行分析,大大缩短了分析时间(方肇伦,1999).本研究利用FIA技术进行海水中活性硅的快速测定,以经典的硅钼蓝分光光度法为基础,配置在线过滤装置,建立了操作简单、灵敏度高、基本不受盐度干扰的快速分析方法.将本方法用于测定厦门西港表层海水中的活性硅酸盐,取得了令人满意的结果.

2 实验部分 (Experimental)

2.1 仪器和试剂

FIA-3110 流动注射分析处理仪(北京吉天仪器有限公司),蠕动泵泵管为硅橡胶管,流路管道为聚四氟乙烯管,内径 1 mm; 723PC 型可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司),流通池为 2 cm U 型流通池; HH-1 型数显恒温水浴锅(金坛市顺华仪器有限公司);所用的器皿均为聚乙烯材质,使用前于盐酸溶液(1:5, V/V)中浸泡并超声处理 10 min,再用 Milli-Q 水清洗.

实验用水均来自 Milli-Q 纯水机(美国 Millipore 公司).硅标准溶液(1L 中含 100 mg SiO_2 , 国家标准物质研究中心); 0.2 mol·L⁻¹ 硫酸溶液: 将 11.35 mL 浓硫酸(优级纯,广州化学试剂厂)溶于 1 L 纯水; 钼酸铵(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)混合显色液: 将 8.35 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于冷却后的 1 L 0.2 mol·L⁻¹ 硫酸溶液. 25 g·L⁻¹ 草酸(分析纯,广东汕头市西陇化工厂)溶液; 4.2 g·L⁻¹ 抗坏血酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)溶液.

2.2 实验原理与流动注射分析操作

酸性条件下,硅酸盐与钼酸铵反应生成黄色的硅钼杂多酸即硅钼黄,硅钼黄再被还原成硅钼蓝,该物质在 812 nm 波长处有最大吸光度.《海洋监测规范》(2008),且其吸光度与浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律.

基于硅钼蓝反应的原理,设计流动注射分析流路及相应通道的流速如图 1 所示.其中,混合反应盘管 MC1、MC2 和 MC3 均置于 55 °C 水浴中,载流流速为 1.0 mL·min⁻¹,抗坏血酸和草酸溶液的流速均为 0.13 mL·min⁻¹,进样体积 600 μL .以钼酸铵混合溶

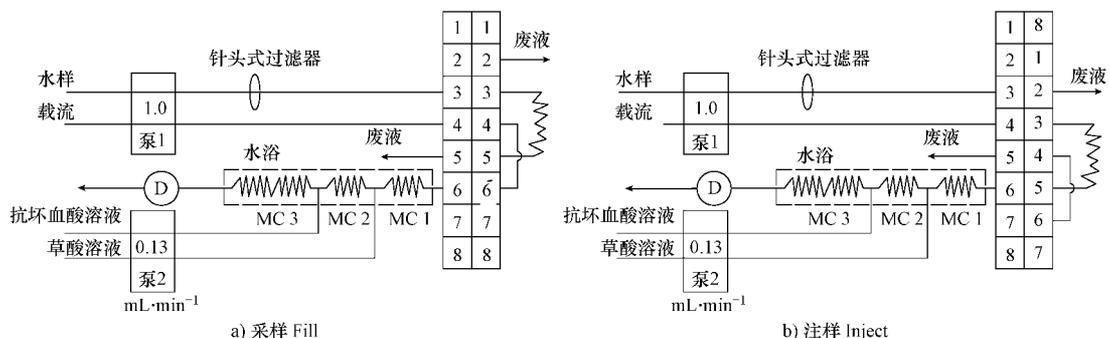


图 1 海水中活性硅酸盐的快速流动注射分析流路图

Fig. 1 Flow injection analysis manifold for rapid determination of soluble reactive silicate in seawater

液为载流,水样经在线过滤(含 $0.45\ \mu\text{m}$ 醋酸纤维膜的针头式过滤器)后注入定量环,蠕动泵 1 则推动载流与定量环中的水样一起进入混合反应盘管 MC1 反应并生成硅钼黄,再分别与草酸和作为还原剂的抗坏血酸在混合反应盘管 MC2 和 MC3 中混合反应,生成的硅钼蓝通过 U 型流通池被检测。在连续样品带通过流通池前,以载流和试剂的混合溶液为参比,调整基线,由数据记录软件连续记录流通池中溶液的吸光度,以信号峰高为定量依据。

2.3 无硅海水的制备

根据 Ma *et al.* (2009) 的研究,采用共沉淀法 (MAGIC) 制备无硅海水,所用海水采自南中国海表层。将浓度为 $1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液按体积比 1:40 的比例,加入表层海水,振荡摇匀后静置 48 h 以上,其上清液即为无硅海水。条件优化实验所用的水样含硅浓度为 $30\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $45\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,均是以无硅海水为基底加标配制得到,空白样则为无硅海水。

2.4 样品采集与预处理

用于基底加标实验的南海海水于 2009 年 8 月 8 日采自 KK1 站 (115.67°E , 18.26°N),采样深度 125 m。

厦门西港表层海水采样站点分布如图 2 所示,现场用 PVC 采样桶采集表层海水,水样装于 250 mL 聚乙烯瓶并冷藏保存,24 h 内测定。

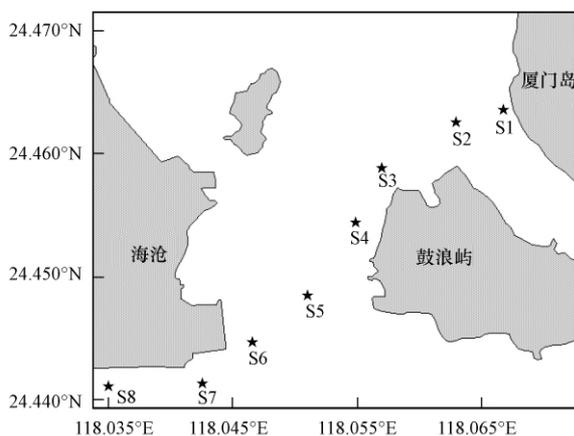


图 2 厦门西港采样站点图

Fig. 2 Sampling stations in Xiamen's Western Harbor

3 结果分析 (Result analysis)

3.1 实验条件的优化

3.1.1 硫酸浓度 硅钼蓝反应需在一定的酸度条件下进行,但酸度太强会影响反应的速度和程度。采用单因素法对显色液中硫酸的量进行优化,固定

钼酸铵浓度为 $7.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,抗坏血酸浓度为 $2.0\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,进样体积为 $350\ \mu\text{L}$,载流流速与抗坏血酸和草酸的流速比为 10:1.3:1.3,载流流速为 $2.5\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$,反应温度 45°C ,改变混合显色液中硫酸的浓度,结果如图 3a 所示。随着硫酸浓度的增大,含硅水样的吸光度先增大后减小,而空白则一直增大。综合考虑灵敏度和空白值,最终确定混合显色液中硫酸的浓度为 $0.2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.1.2 钼酸铵浓度 钼酸铵直接参与硅钼蓝的显色反应,其浓度的高低直接关系生成硅钼蓝的量和速度。采用单因素法优化钼酸铵浓度,固定硫酸浓度为已优化值,除钼酸铵浓度外的其它实验参数如 3.1.1 节所述,研究钼酸铵浓度对信号值的影响,结果如图 3b 所示。随着钼酸铵浓度的升高,含硅水样和空白的吸光度均增大。实验最终确定钼酸铵的浓度为 $8.35\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.1.3 抗坏血酸浓度 抗坏血酸用于将硅钼黄还原成硅钼蓝,其用量不足使硅钼黄还原不完全;用量过多则可能导致空白值增大,且造成不必要的浪费。固定硫酸和钼酸铵浓度为已优化值,除抗坏血酸浓度外的其它实验参数如 3.1.2 节所述,变化抗坏血酸浓度,考察其用量对含硅水样和空白吸光度的影响。结果如图 3c 所示,水样的吸光度随着抗坏血酸浓度的升高而升高,当抗坏血酸浓度大于 $4\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,水样吸光度基本达到最大值且趋于稳定;空白吸光度亦随抗坏血酸浓度的升高而略有增加。实验最终确定抗坏血酸浓度为 $4.20\ \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3.1.4 进样体积 固定硫酸、钼酸铵和抗坏血酸的浓度为已优化值,其它实验参数如 3.1.3 节所述,在 $200\sim 700\ \mu\text{L}$ 范围内优化进样体积。如图 3d 所示,当进样体积大于 $600\ \mu\text{L}$ 时,水样吸光度达到最大值,出现平台,而空白则几乎不变,因此选择进样体积为 $600\ \mu\text{L}$ 。

3.1.5 载流及试剂流速 延长试样与反应物的反应时间可以通过增长反应盘管、降低流速或采取停流操作来实现,但是增长反应盘管必然增大试样的分散,且降低测样频率(方肇伦,1999)。实验中保持各段混合反应盘管长度不变,MC1 和 MC2 均为 1 m,MC3 为 2.5 m;固定硫酸、钼酸铵和抗坏血酸的浓度及进样体积为已优化值,反应温度为 45°C ;固定载流流速与抗坏血酸和草酸的流速比为 10:1.3:1.3,等比例同时改变三者流速,以获得最佳的反应时间。结果表明,水样和空白的吸光度均随

着流速的增大而降低. 选择低流速可以得到较高的灵敏度, 但分析速度降低, 故实验最终确定的载流

流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 则抗坏血酸和草酸的流速为 $0.13 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

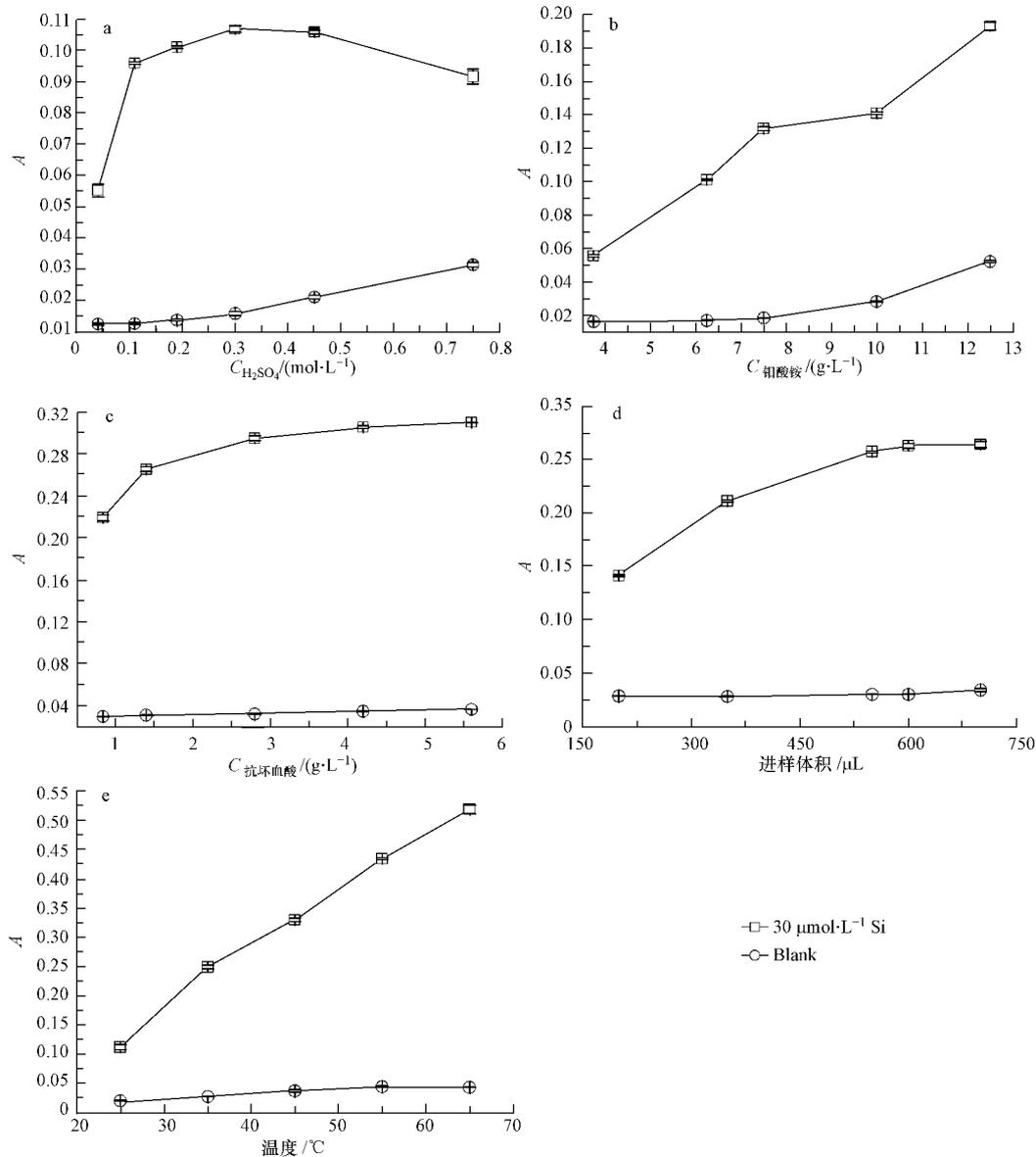


图3 实验条件优化结果

Fig. 3 Results of optimization experiments

3.1.6 反应温度 恒定其它参数为已优化值, 在 $25 \sim 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内考察反应温度对水样和空白的吸光度的影响, 结果示于图 3e. 由图 3e 可知, 水样的吸光度随反应温度的升高而升高, 空白值的变化趋势相同, 但幅度很小, 因此表面上看, 欲获得较高的灵敏度可采用较高的反应温度. 但实验发现, 当反应温度达到 $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 反应管路中原本溶于溶液的气体逸出, 产生大量小气泡, 致使分光检测困难. 从灵敏度和操作的简便程度考虑, 选择 $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为后续实验的反应温度.

3.2 干扰实验

采用经典的硅钼蓝显色体系测定海水中的活性硅酸盐时, 主要的干扰来自盐度、磷酸盐和砷酸盐. 但由于海水中的砷属于微量元素, 近岸海水中的浓度一般在 $0.5 \sim 15 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 河口水中的浓度一般在 $2.0 \sim 65 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (郭锦宝, 1997), 所以一般认为海水中的砷酸盐对硅酸盐的测定不致引起干扰 (陈国珍, 1965). 但磷酸盐和盐度的干扰则应引起重视并消除或校正.

3.2.1 磷的干扰 海水中的磷酸盐在酸性条件下

也能与钼酸铵反应生成磷钼黄,并被抗坏血酸还原成磷钼蓝,对硅钼蓝的检测造成正干扰.可以通过加入草酸等掩蔽剂的方法消除该干扰(彭园珍等,2009).向硅酸盐浓度为 $45 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的海水中加入磷酸盐,使其浓度为硅的两倍,变化草酸溶液浓度,对比加入磷酸盐前后水样的吸光度,结果如图4所示.当草酸的浓度为 $30 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,两倍的磷酸盐对硅酸盐的测定没有影响,空白亦无显著变化,所以确定草酸的浓度为 $30 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

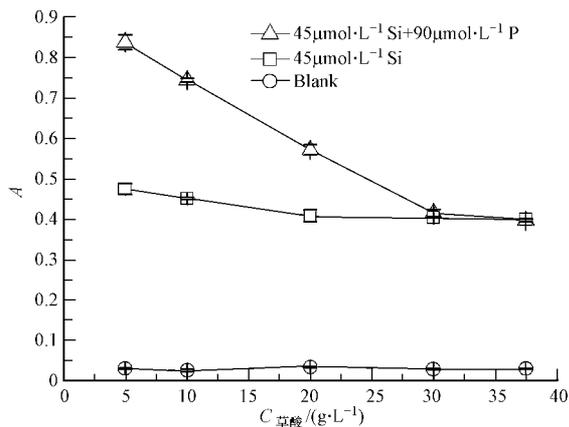


图4 草酸浓度对磷干扰的消除

Fig. 4 Effect of oxalic acid concentration on eliminating the interference of phosphate

3.2.2 盐度的干扰 配制不同盐度(0~35)的水样,分别测定空白和加标 $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硅酸盐后的吸光度.实验结果表明,当盐度小于14时,由于注入的水样和载流间折射率差异较大,存在 Schlieren 效应,使空白和含硅水样的吸光度均偏高.而当盐度大于14时,空白和水样的吸光度基本不随盐度变化.一般海水或河口水的盐度均大于14,加之本方法以无硅海水为基底绘制校正曲线,所以将该方法用于测定海水或河口水时,可以忽略盐度的影响.

3.3 工作曲线、方法重复性和检测限

最佳实验条件下,吸光度与硅酸盐浓度成正比,线性范围为 $2.5 \sim 110.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,其工作曲线回归方程为 $A = 0.0091C_{\text{Si}} + 0.0113$ ($n = 7, R^2 = 0.9985$),式中 C_{Si} 单位为 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

连续测定硅浓度为 $11.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的海水样,相对标准偏差(RSD)为 1.6% ($n = 12$),说明本方法重复性良好,精密度高.

对除硅后的空白海水连续测定12次,得吸光度的标准偏差(SD)为0.0015,以3倍的空白标准偏差除以工作曲线斜率,得本方法的检测限为 0.5

$\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;以15倍空白标准偏差除以工作曲线斜率,得本方法的定量下限为 $2.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

海水中可溶态硅的平均浓度约为 $36 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,在大洋深水中则可达 $100 \sim 200 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,因这些可溶态硅主要是活性硅酸盐(郭锦宝,1997),故认为海水中活性硅酸盐的浓度范围同可溶态硅.由此可见,本方法的定量限基本可以满足大部分海区的监测要求.

3.4 基底加标回收率及应用

3.4.1 基底加标回收率 分别以采自南中国海($115.67^\circ\text{E}, 18.26^\circ\text{N}$)和厦门西港($118.06^\circ\text{E}, 24.45^\circ\text{N}$)的海水水样为基底,加入不同量的硅酸盐标准溶液,在优化的实验条件下测得基底加标回收率,结果列于表1.基底加标回收率在 $103.6\% \sim 109.2\%$ 之间,表明该方法准确度良好.

表1 实际水样测定与基底加标回收率实验($n = 3$)

Table 1 Determination of seawater sample and recovery tests ($n = 3$)

水样	盐度	加标量/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	测定值/ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率
南中国	34.6	0	22.5 ± 0.2	-
海海水		21.3	46.8 ± 0.2	$106.8\% \pm 0.5\%$
		42.6	71.1 ± 0.2	$109.3\% \pm 0.3\%$
厦门西	25.8	0	49.3 ± 0.1	-
港海水		50.9	103.9 ± 0.2	$103.6\% \pm 0.2\%$

3.4.2 与硅钼黄标准测定方法的比较 同时采用本实验建立的方法与《海洋监测规范》(2008)中的硅钼黄法,测定2个采自厦门近海的水样,结果列于表2.结果表明,本方法用于测定海水,当置信度为95%时,与标准方法得到的结果无显著差异.

表2 本法与标准硅钼黄法测定实际海水试样的结果比较

Table 2 Comparison of the proposed method with the standard silicon-molybdenum yellow method for determination of seawater samples

试样	盐度	$C_{\text{Si}} \pm \text{SD} (n = 3) / (\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$		t 检验, $P = 95\%$
		标准硅钼黄法	本法	
1	29.5	37.8 ± 1.8	37.2 ± 0.2	无显著性差异
2	31.7	41.6 ± 0.7	42.4 ± 0.4	无显著性差异

应用 结合在线过滤,该方法直接用于测定采自厦门西港的表层海水水样,结果列于表3.从表3可知,所调查的海域表层海水中的活性硅酸盐浓度在 $49.2 \sim 98.2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间.

表 3 厦门西港表层海水中活性硅酸盐浓度($n=3$)Table 3 Concentrations of soluble reactive silicate in surface seawater in Xiamen's Western Harbor ($n=3$)

采样站点	盐度	活性硅酸盐浓度/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$
S1	22.2	60.4 ± 0.1
S2	24.2	66.5 ± 0.2
S3	21.6	62.1 ± 0.3
S4	25.8	49.3 ± 0.1
S5	24.9	83.1 ± 0.2
S6	24.6	81.0 ± 0.2
S7	19.6	89.9 ± 0.2
S8	18.9	98.2 ± 0.2

4 结论 (Conclusions)

1) 利用流动注射-分光光度法建立了快速测定海水中活性硅酸盐的方法。与《海洋监测规范》中的硅钼蓝法相比,本法测定一个水样($n=3$)仅需4.5 min,远少于规范中的3 h;且所需的试剂配制简单,高于14的盐度基本不干扰测定。

2) 在优化条件下,本方法检测限为 $0.5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,线性范围 $2.5 \sim 110.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;方法精密度高,对含硅浓度 $11.7 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的南海海水测定12次的相对标准偏差(RSD)为1.6%;与硅钼黄标准测定方法相比,测定结果无显著性差异;本法还具有操作简单,水样消耗量少等优点。

3) 本法直接用于厦门西港海域表层海水水样的测定,证明了方法的实用性;方法可用于在线连续监测,有望发展成原位监测仪器。

责任作者简介:袁东星(1955—),女,教授,博导,主要研究方向为环境化学,分析化学,分离科学,E-mail:yuandx@xmu.edu.cn.

参考文献 (References):

- Amornthammarong N, Zhang J Z. 2009. Liquid-waveguide spectrophotometric measurement of low silicate in natural waters [J]. *Talanta*, 79(3): 621-626
- Chen G H, Yuan D X, Huang Y M, *et al.* 2008. In-field determination of nanomolar nitrite in seawater using a sequential injection technique combined with solid phase enrichment and colorimetric detection [J]. *Analytica Chimica Acta*, 620: 82-88
- 陈国珍. 1965. 海水分析化学[M]. 北京: 科学出版社. 193
- Chen G Z. 1965. Seawater Analytical Chemistry [M]. Beijing: Science Press. 193 (in Chinese)
- 方肇伦. 1999. 流动注射分析法[M]. 北京: 科学出版社. 3-15
- Fang Z L. 1999. Flow Injection Analysis [M]. Beijing: Science Press. 3-15 (in Chinese)
- 国家海洋环境监测中心. 2008. GB 17378.4—2007 海洋监测规范 第4部分: 海水分析[S]. 北京: 中国标准出版社
- National Marine Environmental Monitoring Center. 2008. GB 17378.4—2007 The specification for marine monitoring. Part 4: Seawater analysis[S]. Beijing: Standards Press of China (in Chinese)
- 郭锦宝. 1997. 化学海洋学[M]. 厦门: 厦门大学出版社. 57-102
- Guo J B. 1997. Chemical Oceanography [M]. Xiamen: Xiamen University Press. 57-102 (in Chinese)
- Huang Y M, Yuan D X, Ma J, *et al.* 2009. Rapid speciation of trace iron in rainwater by reverse flow injection analysis coupled to a long path length liquid waveguide capillary cell and spectrophotometric detection [J]. *Microchimica Acta*, 166: 221-228
- Ma J, Yuan D X, Zhang M, *et al.* 2009. Reverse flow injection analysis of nanomolar soluble reactive phosphorus in seawater with a long path length liquid waveguide capillary cell and spectrophotometric detection [J]. *Talanta*, 78(1): 315-320
- 潘文静, 邵秘华, 许自舟, 等. 2006. 海水中硅酸盐快速测定的实验研究[J]. 大连海事大学学报, 32(2): 114-116
- Pan W J, Shao M H, Xu Z Z, *et al.* 2006. Study on fast monitoring of seawater silicate [J]. *Journal of Dalian Maritime University*, 32(2): 114-116 (in Chinese)
- 彭园珍, 张敏, 马剑, 等. 2009. 流动注射-固相萃取-分光光度法检测半导体工业用水中痕量硅[J]. 分析化学, 37(9): 1258-1262
- Peng Y Z, Zhang M, Ma J, *et al.* 2009. Determination of trace silicate in water for semiconductor industry by flow injection automatic analysis [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 37(9): 1258-1262 (in Chinese)
- 王宁, 袁钟才, 李芝凤, 等. 2005. 抗坏血酸还原海水中硅酸盐化学工艺优化研究[J]. 海洋技术, 24(3): 74-77
- Wang N, Yuan Z C, Li Z F, *et al.* 2005. Chemical technique optimization for determination of seawater silicate with ascorbic acid as the reducing agent [J]. *Ocean Technology*, 24(3): 74-77 (in Chinese)
- 杨东方, 于子江, 张柯, 等. 2008. 营养硅盐在全球海域中限制浮游植物的生长[J]. 海洋环境科学, 27(5): 547-553
- Yang D F, Yu Z J, Zhang K, *et al.* 2008. The limitation of nutrient silicon for phytoplankton growth in the global marine areas [J]. *Marine Environmental Science*, 27(5): 547-553 (in Chinese)
- 袁钟才, 杜军兰, 邹常胜, 等. 2003. 海水硅酸盐现场自动监测技术化学工艺优化研究[J]. 海洋技术, 22(3): 34-36
- Yuan Z C, Du J L, Zou C S, *et al.* 2003. Chemical technique optimization of seawater silicate in-situ autonomous monitoring technology [J]. *Ocean Technology*, 22(3): 34-36 (in Chinese)