

对《海洋调查规范》测磷方法的改进意见

李洪兴, 中国水产科学院营口增殖站

海水中磷的测定经历了从“磷钼黄法”到“磷钼兰法”的过程。磷钼黄法由于灵敏度太低已被淘汰。1961年国家科委海洋组编印了《海洋调查暂行规范》，制定了以 SnCl_2 为还原剂的磷钼兰目视比色法测定海水中的磷。由于该法有显著的盐效应，这对海水分析来说是个致命的弱点。1975年国家海洋局出版了《海洋调查规范》，制定了以 V_c 为还原剂的磷钼兰光电比色法。该法没有盐效应，显色速度快，稳定时间长为其优点，故在我国目前海水分析中广为使用。

我们认为该法存在两个弱点，一是试剂的配制和存放有些不方便；二是方法的灵敏度与海水中磷的实际含量不相适应。对此我们进行了相应的改进。

I. 第一改进法

I.1. 试剂

I.1.1. 钼酸铵 100ml 溶液中含浓 H_2SO_4 28ml, 钼酸铵 2.5g, 盛于棕色滴瓶中；

I.1.2. 酒石酸锑钾 0.4%, 盛于滴瓶中；

I.1.3. V_c 原瓶装固体粉末。

I.2. 方法

取水样 10ml；加钼酸铵 4 滴；酒石酸锑钾 1 滴， V_c 少许（约一挖耳勺），摇动至 V_c 溶解，10min 后，以蒸馏水为参比，在 880nm 波长处测定消光值，在曲线上查得结果。

I.3. 实测曲线数据一例

分取磷标准液($10\mu\text{g}/\text{mL}$) $0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ ml 于 6 支 10mL 的比色管中, 做双份, 共 12 支比色管。第一系列的 6 支加蒸馏水至刻度。第二系列加盐度为 20 的海水至刻度。以下按上述方法操作, 扣除空白后的消光值见表 1。

从表中数据可以看出, 本改进法的线性关系良好, 说明方法可行。

经统计检验证明, 表中两个方程的方差, 截距和斜率均无显著差异, 说明本改进法没有盐效应。

I.4. 结语

本改进法保持了《规范》中原方法的各项参数, 所以两方法的克分子消光系数几近相等(原方法为 2.0×10^4 , 本法为 1.9×10^4), 说明灵敏度没有变化。

本改进法中所用试剂, 配制简单, 在室温下可长期存放。原方法所需试剂需保存在冰箱中, 并有时间限制, 特别是混合试剂需要现用现配, 这比改进法麻烦多了。

本改进法从滴瓶上的滴管直接加药, 操作方便简

单。

药品 V₅ 极易氧化, 所配试剂不稳定。本改进法直接使用原固体试剂, 不必配制, 为操作人员提供了方便。

II. 第二改进法

II.1. 试剂

II.1.1. 十二烷基磺酸钠 0.1%, 盛于滴瓶中;

II.1.2. 孔雀石绿 0.2%, 盛于滴瓶中, 钼酸铵和酒石酸锑钾同前。

II.2. 方法

取水样 10mL, 加钼酸铵 4 滴, 酒石酸锑钾 1 滴, 十二烷基磺酸钠 1 滴, 孔雀石绿 1 滴, 混匀, 20min 后在 600nm 波长处测定消光值。以蒸馏水为参比, 用 1cm 色皿。

II.3. 实测曲线数据一例

分取磷标准液($2\mu\text{g}/\text{mL}$) $0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ mL 于 5 支 10mL 的比色管中, 做双份, 共 10 支比色管。其中第一系列的 5 支比色管加蒸馏水至刻度, 第二系列

表 1 实测曲线数据

消光值 水样	P($\mu\text{g}/\text{L}$)					相关系数 r	回归方程
	100	200	300	400	500		
蒸馏水	0.065	0.130	0.185	0.248	0.312	0.9997	$y=0.004+0.061x$
海水	0.062	0.125	0.181	0.245	0.308	0.9998	$y=0.001+0.061x$

表 2 实测曲线数据

消光值 水样	P($\mu\text{g}/\text{L}$)					相关系数 r	回归方程
	0	20	40	60	80		
蒸馏水	0.035	0.100	0.175	0.251	0.315	0.9995	$y=0.033+0.004x$
海水	0.040	0.110	0.180	0.240	0.300	0.9992	$y=0.044+0.003x$

加盐度为 20 的海水至刻度, 以下按方法操作, 结果见表 2。

从表中的数据可以看出, 方法的线性关系良好, 说明方法是可行的。

经统计检验证明, 表中两个方程的方差, 截距和斜率均无显著差异, 说明本改进法没有盐效应。

II.4. 结语

本改进法新增加的两种试剂, 其配制都很简单, 且可长期存放。

《规范》中的原方法, 其克分子消光系数为 $2.0 \times$

10^4 , 本改进法为 1.4×10^5 。灵敏度增加了一个数量级。

由海洋调查资料知, 我国各海区磷含量的最高值为 $2.5\mu\text{mol}/\text{L}$ (相当于 $77.5\mu\text{g}/\text{L}$), 根据《规范》法的灵敏度计算, 消光值仅为 0.050。黄渤海夏季磷含量为 $0.6 \sim 0.8\mu\text{mol}/\text{L}$, 消光值应为 0.010~0.020 左右。这样低的消光值是很难测得准确结果的。看来提高方法灵敏度势在必行, 为此, 我们做了一点条件试验, 拟定了上述分析方法。