

改进磷酸的测定方法，促进经济效益发展

李新爱（河南久陆诚信环境检测有限公司，河南 郑州 450000）

摘要：目的：工作中发现，《工作场所空气有毒物质测定磷及其化合物 GBZ/T 160.30-2004》这个标准中，磷酸的测定方法显色后，每个浓度点的颜色显示深蓝色，无明显的浓度梯度变化，使检测工作无法进行，于是我们在原方法的基础上进行了反复试验，并对原方法进行了改进，改进后，提升了工作效率，提高了经济效益。方法：方法改变水浴温度，硫酸溶液及钼酸铵溶液的加入量。结果：测出方法检出限为 $12.8\mu\text{g}/50\text{mL}$ ，测定含量 $0\sim 200\mu\text{g}$ 之间线性良好，线性方程为 $y=0.0022x+0.0451$ ，相关系数 $r^2=0.9994$ ，当采集 75L 空气样品时，最低检出浓度为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ ，质控样品测定与有证标准值的相对误差为 1.3% ，加标回收率为 $95.5\sim 102.0\%$ ，相对标准偏差为 $0.2\sim 1.3\%$ 。结论：改进后的方法可以在工作中正常使用。

关键词：磷酸；检出限；精密度；准确度

1 原理

空气中的磷酸雾用微孔滤膜采集，水洗脱后，在酸性溶液中，与钼酸铵和硫酸肼反应生成磷钼蓝，在 680nm 波长下测量吸光度，进行定量。

2 仪器

- ①微孔滤膜，孔径 $0.8\mu\text{m}$ ；
- ②采样夹，滤料直径为 40mm ；
- ③小型塑料采样夹，滤料直径为 25mm ；
- ④空气采样器，流量 $0\sim 3\text{L}/\text{min}$ 和 $0\sim 10\text{L}/\text{min}$ ；
- ⑤具塞试管， 10mL ；
- ⑥容量瓶， 50mL ；
- ⑦烧杯， 100mL ；
- ⑧恒温水浴；
- ⑨分光光度计。

3 试剂

实验用水为去离子水。

- ①硫酸， $\rho_{20}=1.84\text{g}/\text{mL}$ ；
- ②硫酸溶液， $10\text{mol}/\text{L}$ ： 14.4mL 硫酸慢慢注入水中，定容至 100mL ；
- ③硫酸肼溶液， $15\text{g}/\text{L}$ ；
- ④钼酸铵溶液， $50\text{g}/\text{L}$ ；
- ⑤标准溶液：准确称取 0.1389g 干燥过的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)，溶于水中，定量转移入 100mL 容量瓶中，再稀释至刻度，此溶液为 $1.0\text{mg}/\text{mL}$ 标准贮备液。临用前，用水稀释成 $10.0\mu\text{g}/\text{mL}$ 磷酸标准溶液。或用国家认可的标准溶液配制。

4 采集样品

短时间采样：在采样点，用装有微孔滤膜的采样夹，以 $5\text{L}/\text{min}$ 流量采集 15min 空气样品。

5 分析方法

5.1 对照试验

将装有微孔滤膜的采样夹带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

5.2 样品处理

将采过样的滤膜从具塞试管中取出，放入烧杯中；用 10mL 水洗涤具塞试管，洗涤液倒入烧杯。

展平滤膜，泡于水中；盖上表面皿，在 40°C 水浴中加热 10min 。

冷却后，将洗脱液定量转移入 50mL 容量瓶中，用约 20mL 水反复洗涤滤膜和烧杯，洗液倒入容量瓶中，摇匀，供测定。

若洗脱液中磷酸浓度超过测定范围，可用洗脱液稀释后测定，计算时乘以稀释倍数。

5.3 标准曲线的绘制

在 6 只容量瓶中，分别加入 0.00 、 2.50 、 5.00 、 10.00 、 15.00 、 20.00mL 磷酸标准溶液，加约 10mL 水，制成 0.0 、 25.0 、 50.0 、 100.0 、 150.0 、 $200.0\mu\text{g}$ 磷酸标准系列。

向各标准管中加入 0.5mL 硫酸溶液、 0.5mL 钼酸铵溶液和 2mL 硫酸肼溶液，摇匀；加水定容至 50mL ，摇匀。在 40°C 水浴中加热 10min 。

取出冷却至室温。于 680nm 波长下测量吸光度，每个浓度重复测定 3 次，以吸光度均值对相应的磷酸含量 (μg) 绘制标准曲线。

5.4 样品测定

用测定标准系列的操作条件测定样品和空白对照的洗脱液。测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后，由标准曲线得磷酸的含量 (μg)。

6 计算

按下式计算空气中磷酸的浓度:

$$C = \frac{m}{V_0} \dots\dots$$

式中:

C- 空气中磷酸的浓度, mg/m^3 ;

m- 测得样品溶液中磷酸的含量, μg ;

V_0 - 标准采样体积, L。

7 实验数据

7.1 标准曲线的绘制

按照 GBZ/T 210.4-2008 《职业卫生标准制定指南 第 4 部分: 工作场所空气中化学物质的测定方法》要求, 分别移取 0.00mL、2.50mL、5.00mL、10.00mL、15.00mL、20.00mL 磷酸标准使用液 ($10\mu\text{g}/\text{mL}$) 置于 50mL 试管容量瓶中, 按照试样制备的步骤, 制备成 0.00 μg 、25.00 μg 、50.00 μg 、100.00 μg 、150.00 μg 、200.00 μg 的标准系列工作曲线溶液。

以空白试样调仪器零点, 按浓度由低到高的顺序测定其吸光度。

以磷酸浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 建立工作曲线, 具体数据如表 1 所示。

表 1 磷酸标准系列标准溶液 浓度: $10\mu\text{g}/\text{mL}$

序号	1	2	3	4	5	6
标准溶液 (mL)	0.00	2.50	5.00	10.00	15.00	20.00
磷酸含量 (μg)	0.00	25.00	50.00	100.00	150.00	200.00
吸光度	0.042	0.097	0.162	0.263	0.371	0.481
线性范围	0.00-200.00 μg					
线性方程	$y=0.0022x+0.0451$					
相关系数	$R^2=0.9994$					

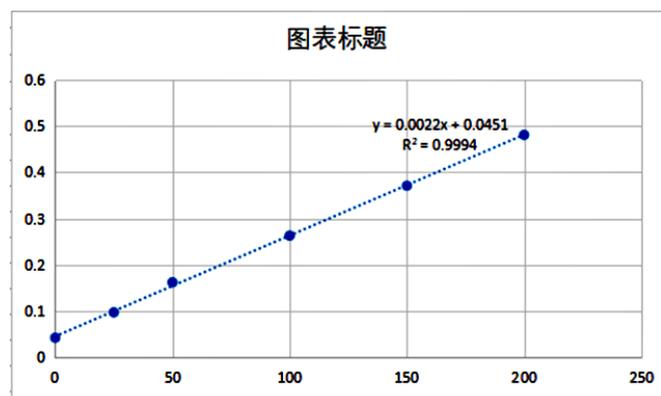


图 1

由表 1 和图 1 表可知, 本实验测得磷酸的校准曲线相关系数大于 0.999, 满足标准方法要求。

7.2 方法检出限测试

将测定仪器调制最佳测试状态, 按照测定标准曲线的方法连续测量空白溶液吸光度或测定接近于空白

浓度的溶液, 连续测量 10 次, 由测定值计算浓度平均值和标准偏差, 平均值和标准偏差按下面公式计算, 并算出检出限:

$$d = 3 \times s \times \bar{C} / C$$

表 2 方法检出限数据表

平行样品编号	吸光度	含量	
测定结果	1	0.111	29.955
	2	0.112	30.409
	3	0.112	30.409
	4	0.114	31.318
	5	0.094	22.227
	6	0.091	20.864
	7	0.094	22.227
	8	0.101	25.409
	9	0.106	27.682
	10	0.109	29.045
平均值 (μg)	26.955		
标准偏差	3.958		
含量值 (μg)	25		
检出限 ($\mu\text{g}/50\text{mL}$)	12.8		

注: 表中计算公式及检出限测试要求来源于《职业卫生标准制定指南 第 4 部分: 工作场所空气中化学物质的测定方法》(GBZ/T 210.4-2008) 及《工作场所空气有毒物质测定 第 1 部分: 总则》

按照《职业卫生标准制定指南 第 4 部分: 工作场所空气中化学物质的测定方法》(GBZ/T 210.4-2008) 中检出限的计算公式得出方法检出限 (MDL) 及《工作场所空气有毒物质测定磷及其化合物 GBZ/T 160.30-2004》, 该方法检出限为 $0.4\mu\text{g}/\text{mL}$, 即 $20\mu\text{g}/50\text{mL}$, 改进后的方法检出限为 $12.8\mu\text{g}/50\text{mL}$, 小于原方法检出限, 改进后的方法可行。

7.3 方法精密度测试

将实际样品配置成 $25.00\mu\text{g}$ 的含量进行低浓度精密度分析, 按照样品分析的全部步骤, 进行 6 次平行测定, 计算相对偏差, 结果如表 3 所示。由表可知, 本次实验检测结果的相对偏差为 1.3%, 证明本实验的低浓度精密度满足标准方法要求。

将实际样品配置成 $50.00\mu\text{g}$ 的含量进行中浓度精密度分析, 按照样品分析的全部步骤, 进行 6 次平行测定, 计算相对偏差, 结果如表 3 所示。由表可知, 本次实验检测结果的相对偏差为 0.6%, 证明本实验的中浓度精密度满足标准方法要求。

表 3 精密度测试数据

测定结果 (μg)	试样								
	样品 1			样品 2			样品 3		
	样品编号	吸光度	测定值	样品编号	吸光度	测定值	样品编号	吸光度	测定值
	8	0.102	25.864	14	0.163	53.591	20	0.371	148.136
	9	0.103	26.318	15	0.164	54.045	21	0.372	148.591
	10	0.103	26.318	16	0.163	53.591	22	0.372	148.591
	11	0.102	25.864	17	0.165	54.500	23	0.373	149.045
	12	0.104	26.773	18	0.164	54.045	24	0.371	148.136
	13	0.103	26.318	19	0.164	54.045	25	0.372	148.591
平均值 (μg)	26.242			53.970			148.515		
标准偏差	0.3			0.3			0.3		

相对标准偏差	1.3	0.6	0.2
RSDi (%)			
方法要求 (RSD)	≤ 10%		

将实际样品配置成 150.00 μg 的含量进行高浓度精密分析,按照样品分析的全部步骤,进行 6 次平行测定,计算相对偏差,结果如表 3 所示。由表可知,本次实验检测结果的相对偏差为 0.2%,证明本实验的中浓度精密满足标准方法要求。

7.4 方法准确度测试

移取水中磷酸根标准物质质控样 1mL 于 25mL 容量瓶中,用纯水定容至刻度,此溶液即为 16.7 μg/mL 的质控样。取 1mL 稀释后的质控于 50mL 具塞比色管中,按照标准方法进行处理,进行样品吸光度测定,测定结果如表 4 所示。由表可知,本次实验检测结果的相对误差为 1.3%,证明本实验的准确度满足方法要求。

表 4 有证标准物质 / 标准样品测试数据

平行号	有证标准物质 / 标准样品		备注	
	吸光度	测定值		
测定结果 (μg)	26	0.082	16.773	/
	27	0.083	17.227	/
	28	0.082	16.773	/
	29	0.082	16.773	/
	30	0.083	17.227	/
	31	0.082	16.773	/
平均值 (μg)		16.924		/
有证标准物质 / 标准样品浓度 (μg/mL)		16.7		/
相对误差 (%)		1.3		/

将样品进行了低浓度、中浓度和高浓度加标,对其各进行 2 次重复测定,测定数据汇总见表 5。

表 5 加标测试数据

原样品编号	原样品吸光度	原样品测定值 (μg)	加标液浓度 (μg/mL)	加标量 (μg)	加标样品编号	加标样品吸光度	加标后测定值 (μg)	加标回收率 (%)
32	0.096	23.136	25	25	38	0.15	47.682	98.2
33	0.096	23.136	25	25	39	0.151	48.136	100.0
34	0.163	53.591	50	50	40	0.268	101.318	95.5
35	0.163	53.591	50	50	41	0.269	101.773	96.4
36	0.264	99.500	100	100	42	0.481	198.136	98.6
37	0.264	99.500	100	100	43	0.482	198.591	99.1

对样品进行了低浓度、中浓度和高浓度加标,样品重复测定 2 次。磷酸低浓度、中浓度和高浓度实验的加标回收率分别为 98.2%–100.0%、95.5%–96.4%,标准要求 98.6%–99.1%,满足标准方法要求。

7.5 实际样品

对样品进行测定。其结果如表 6 和表 7 所示。

表 6 实际样品测定结果 单位: (μg)

样品编号	磷酸
空白	未检出
样品	16.4
样品 PX	16.6

平均值	16.5
相对偏差 (%)	0.6
方法允许平行样相对偏差 (%)	≤ 10
评价结论	合格

表 7 实际样品加标测定结果

编号	检测因子	加标前 (μg)	加标量 (μg)	加标后 (μg)	加标回收率范围 (%)	方法允许加标回收率 (%)	评价结论
样品	磷酸	16.4	15	31.7	98.7-102	95-105	合格
样品 PX		16.6	15	31.4			

由表 6、7 可知,空白试样的测定结果未检出,低于方法检出限,满足标准方法要求;平行样品检出,相对偏差为 0.6%,方法允许平行样相对偏差标准要求 ≤ 10%,满足标准方法要求;基体加标回收率为 98.7%–102%,在 95%–105% 之间,满足标准方法要求。

8 方法试验结论

各测试水平的检出限、精密性、准确性的测试结果汇总 (见表 8 方法验证汇总表)。

表 8 方法验证汇总表

化合物	检出限 (μg/50mL)	精密性 (相对标准偏差 %)	准确度	
			质控样 (相对误差 %)	样品加标回收率 (%)
磷酸	12.8	0.2%-1.3%	1.3	95.5%-102.0%

9 质量保证与质量控制

使用仪器均在检定合格期内;均按照验证依据的各项国家标准的相关要求、检测标准方法的步骤和要求完成验证的实验过程,符合质量保证与质量控制要求。

实验室试剂符合要求,空白试验未检出,工作曲线 $R^2=0.9994$;各浓度精密性均小于标准要求,有证标准物质检测结果在标准范围内,相对误差结果为 1.3%;加标回收率总体在 95%–105% 范围内。

10 小结

原方法通过改变水浴温度及钼酸铵及硫酸的加入量,原方法水浴方法由沸水浴改为 40℃ 水浴,钼酸铵溶液及硫酸溶液的加入量由原来的 5mL 改变为 0.5mL,改变后的方法线性好,显色稳定,精密性和准确性好,检出限和最低检出浓度符合职业卫生限值的要求,使工作效率得到提高,促进了经济效益的发展,可以应用于实际工作。

参考文献:

- [1] GBZ/T 160.30-2004, 工作场所空气有毒物质测定磷酸及其化合物 [S]. 中华人民共和国卫生部, 2004.
- [2] GBZT 210.4-2008, 职业卫生标准制定指南第 4 部分: 工作场所空气中化学物质的测定方法 [S]. 中华人民共和国卫生部, 2008.
- [3] GBZ 2.1-2019, 工作场所有害因素职业接触限值第 1 部分: 化学有害因素 [S]. 中华人民共和国国家卫生健康委员会, 2019.