

改进游离二氧化硅含量测定方法，促进经济效益的发展

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，《GBZT 192.4-2007 工作场所空气中粉尘测定第4部分：游离二氧化硅含量》这个标准中，标准样 α -石英和溴化钾固体与固体混合，由于标准样称量少，误差偏大，实际操作中线性不好，准确度不高，改变操作方法使准确度提高，促进经济效益的发展。方法：改变标准样的称量方式。结果：方法的线性好，质控样品测定与有证标准值的相对误差为1.0%，加标回收率为96.7~99.8%。结论：改变操作方法使准确度提高，便于工作中的应用。

关键词：游离二氧化硅含量； α -石英；溴化钾；准确度

1 原理

α -石英在红外光谱中于 $12.5\mu\text{m}$ (800cm^{-1})、 $12.8\mu\text{m}$ (780cm^{-1})及 $14.4\mu\text{m}$ (694cm^{-1})处出现特异性强的吸收带，在一定范围内，其吸光度值与 α -石英质量成线性关系。通过测量吸光度，进行定量测定。

2 仪器

瓷坩埚和坩埚钳；箱式电阻炉；分析天平，感量为 0.01mg ；干燥箱及干燥器；玛瑙研钵；压片机及錠片模具；200目粉尘筛；红外分光光度计，以X轴横坐标记录 900cm^{-1} ~ 600cm^{-1} 的谱图，在 900cm^{-1} 处校正零点和100%，以Y轴纵坐标表示吸光度。

3 试剂

溴化钾：优级纯或光谱纯，过200目筛后，用湿法研磨，于 150°C 干燥后，贮于干燥器中备用。无水乙醇：分析纯。标准 α -石英：纯度在99%以上，粒度 $<5\mu\text{m}$ 。

4 采集样品

样品采集按GBZ159执行，总尘的采样方法按GBZ/T192.1执行，呼吸性粉尘的采样方法按GBZ/T192.2执行。滤膜上采集的粉尘量大于 0.1mg 时，可直接用于游离二氧化硅含量的测定。

5 分析方法

5.1 样品处理改进

准确称量采样后滤膜上粉尘的质量(m)，然后放入瓷坩埚内，置于箱式电阻炉（低于 600°C ）内灰化，冷却后，放入干燥器内待用，称取 250mg 溴化钾和灰化后的粉尘样品一起放入玛瑙研钵中研磨混匀后，连同压片磨具一起放入干燥箱（ $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ ）中 10min ，将干燥后的混合样品置于压片模具中，加压 25MPa ，持续 3min ，制备出的錠片作为测定样品，同时，取出一张空白滤膜，同样的处理方法，制成样品空白錠片。

5.2 标准曲线的绘制改进

溴化钾的制备：采用湿法（溴化钾粉末中加入适量的无水乙醇）研磨溴化钾，过200目筛后，于 150°C 干燥3个小时，置于干净的称量皿中，放入干燥器中保存、备用。

大浓度混合样的制备（标准 α -石英与溴化钾的混合样，标准 α -石英含量为 $10\mu\text{g}/\text{mg}$ ）：分别用分析天平准确称取 10.0mg α -石英标准品和 990.0mg 制备好的溴化钾，于干净的玛瑙研钵中充分研磨，混合 5min ，在 150°C 下干燥1个小时，置于干净的称量皿中，并在干燥器中保存、备用。

标准系列的建立：准确称取大浓度混合样（ $10\mu\text{g}/\text{mg}$ ） 0mg 、 1mg 、 2mg 、 3mg 、 4mg 、 5mg 、 6mg 、 7mg ，并分别称取对应的溴化钾 250mg 、 249mg 、 248mg 、 247mg 、 246mg 、 245mg 、 244mg 、 243mg ，于玛瑙研钵中充分混匀，全部转移至压片磨具中，在压片机下压片，制成浓度分别为 $0\mu\text{g}/\text{mg}$ 、 $0.04\mu\text{g}/\text{mg}$ 、 $0.08\mu\text{g}/\text{mg}$ 、 $0.12\mu\text{g}/\text{mg}$ 、 $0.16\mu\text{g}/\text{mg}$ 、 $0.2\mu\text{g}/\text{mg}$ 、 $0.24\mu\text{g}/\text{mg}$ 、 $0.28\mu\text{g}/\text{mg}$ 标准系列錠片。将标准系列錠片置于样品室光路中进行扫描，分别以 800cm^{-1} 、 780cm^{-1} 及 694cm^{-1} 三处的吸光度值为纵坐标，以石英质量为横坐标，绘制三条不同波长的 α -石英标准曲线，并求出标准曲线的回归方程式。在无干扰的情况下，一般选用 800cm^{-1} 标准曲线进行定量分析。

注意事项：大浓度混合样的制备过程中，称量要准确，要全部转移，不能飞散；混合时，要把标准样品和溴化钾充分混合；压片时，要把大浓度混合样和溴化钾粉末全部转移到压片模具中，每个錠片的压片压力和压片时间要保持一致，避免粉末脱落及錠片掉渣的现象。

5.3 样品测定

分别将样品錠片与样品空白錠片置于样品室光路

中进行扫描,记录 800cm^{-1} 处的吸光度值,重复扫描测定 3 次,测定样品的吸光度均值减去样品空白的吸光度值后,由 α -石英标准曲线得样品中游离二氧化硅的质量。

6 计算

粉尘中游离二氧化硅的含量按下式进行计算:

$$\omega = \frac{m_1}{m}$$

式中: ω -粉尘中游离二氧化硅(α -石英)的含量,%; m_1 -测得样品中游离二氧化硅(α -石英)的质量,mg; m -粉尘样品质量数值,mg。

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,分别称取经处理的溴化钾 250mg、249mg、248mg、247mg、246mg、245mg、244mg、243mg,再称取对应的大浓度游离二氧化硅标准 α -石英与溴化钾的混合样 0mg、10mg、20mg、30mg、40mg、50mg、60mg、70mg ($10\mu\text{g}/\text{mg}$) 于玛瑙研钵中充分混匀中,按照试样制备的步骤,各个浓度点分别全部转移至压片磨具中,在压片机下压片,制成对应游离二氧化硅质量分别为 $0.0\mu\text{g}$ 、 $100.0\mu\text{g}$ 、 $200.0\mu\text{g}$ 、 $300.0\mu\text{g}$ 、 $400.0\mu\text{g}$ 、 $500.0\mu\text{g}$ 、 $600.0\mu\text{g}$ 、 $700.0\mu\text{g}$ 标准系列錠片。将标准系列錠片置于样品室光路中进行扫描,分别以 800cm^{-1} 、 780cm^{-1} 及 694cm^{-1} 三处的吸光度值为纵坐标,以石英质量为横坐标,绘制三条不同波长的 α -石英标准曲线,并求出标准曲线的回归方程式。在无干扰的情况下,一般选用 800cm^{-1} 标准曲线进行定量分析。由表 1 可知,本实验测得游离二氧化硅含量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: $d=3 \times s \times \bar{C}/C$ 。

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/T160.30-2004》,该方法的检出限为 0.01mg ,即 $10\mu\text{g}$,改进后的方法检出限为 $2.2\mu\text{g}$,小于原方法检出限,改进后的方法可行(见表 2)。

7.3 方法精密度测试

由表 3 可知,本次实验检测结果的相对标准偏差为 0.76%~1.04%,证明本实验的中浓度精密度满足标准方法要求相对标准偏差 0.64%~1.14%。

7.4 方法准确度测试

分别称取标准 α -石英质控样 0.00035mg、0.00036mg,分别加溴化钾至 250mg,于玛瑙研钵中充分混匀中,按照试样制备的步骤,各个样品分别全部转移至压片磨具中,在压片机下压片,将样品錠片置于样品室光路中进行扫描,以 800cm^{-1} 处的吸光度定量,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 1.0%,证明本实验的准确度满足方法要求分别准确称取标准 α -石英质量(大样 $10\mu\text{g}/\text{mg}$),称取量按低浓度、中浓度和高浓度进行加标,分别加溴化钾至 250mg,于玛瑙研钵中充分混匀中,按照试样制备的步骤,各个样品分别全部转移至压片磨具中,在压片机下压片,将样品錠片置于样品室光路中进行扫描,以 800cm^{-1} 处的吸光度定量,测定数据汇总见表 5。对样品进行了低浓度、中浓度和高浓度加标,样品测定 2 次。游离二氧化硅含量低浓度、中浓度和高浓度实验的加标回收率分别为 96.7%~99.0%、98.8%~99.5%、98.5%~99.8%,标准要求 96.0%~99.8%,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。由表 6、7 可知,平行样品检出,相对标准偏差为 0.95%,方法允许平行样相对偏差标准要求 0.64%~1.14%,满足标准方法要求;基体加标回收率为 97.0%~97.5%,在 96.0%~99.8% 之间,满足标准方法要求。

8 方法实验结论

通过改变标准样的称量形式,使原方法用十万分之一电子分析天平更容易操作,称量容易把控,节省做样时间,改变后的方法精密度和准确性好,检出限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及其化合物[S]. 中华人民共和国卫生部,2004.
- [2] 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[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.

表 1 游离二氧化硅含量标准系列

标准溶液浓度: 10μg/mg

序号	1	2	3	4	5	6	7
标准 α- 石英质量 (大样 10μg/mg) g	0.00506	0.01030	0.02007	0.03004	0.04005	0.06002	0.07003
对应游离二氧化硅质量 (μg)	50.6	100.3	200.7	300.4	400.5	600.2	700.3
吸光度	0.02812	0.05416	0.10884	0.16972	0.21993	0.32985	0.38942
线性范围	0~700.3μg						
线性方程	$y=0.0006x-0.0007$						
相关系数	$R^2=0.9997$						

表 2 方法检出限数据表

平行样品编号	吸光度	含量
1	0.02887	49.28333
2	0.02912	49.70000
3	0.02905	49.58333
4	0.02889	49.31667
5	0.02907	49.61667
6	0.02911	49.68333
7	0.02906	51.03333
8	0.02903	50.90000
9	0.02913	50.81667
10	0.02889	51.01667
平均值 (μg)	50.09500	
标准偏差	0.7438	
含量值 (μg)	50	
检出限 (μg)	2.2	

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》

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
	11	0.02988	50.96667	17	0.18012	301.36667	23	0.35947	600.28333
	12	0.02994	51.06667	18	0.17988	300.96667	24	0.36011	601.35000
	13	0.02981	50.85000	19	0.17967	300.61667	25	0.35876	599.10000
	14	0.02976	50.76667	20	0.17841	298.51667	26	0.35869	598.98333
	15	0.02981	50.85000	21	0.17918	299.80000	27	0.35937	600.11667
	16	0.02916	49.76667	22	0.18245	305.25000	28	0.36841	615.18333
平均值 (μg)	50.71111			301.08611			602.50278		
标准偏差	0.47			2.28			6.27		
相对标准偏差 RSD (%)	0.94			0.76			1.04		
方法要求 (RSD)	0.64%~1.14%								

表 4 有证标准物质 / 标准样品测试数据

平行号吸光度	有证标准物质 / 标准样品	
	测定值	
29	0.04085	69.25000
30	0.04394	74.40000
计算质控样含量 (%)	19.8	20.7
平均值 (%)	20.2	
有证标准物质 / 标准样品含量 (%)	20	
相对误差 (%)	1.0	

表 5 加标测试数据

原样品编号	大样 (10μg/mg) 称取量 (g)	对应游离二氧化硅质量 (μg)	吸光度	测定值 (μg)	加标回收率 (%)
31	0.00347	34.7	0.02014	33.6	96.7
32	0.00346	34.6	0.02008	34.3	99.0
33	0.01828	182.8	0.10896	181.9	99.5
34	0.01826	182.6	0.10887	180.5	98.8
35	0.05004	500.4	0.29955	499.2	99.8
36	0.05002	500.2	0.29941	492.7	98.5

表 6 实际样品测定结果

单位: μg

样品编号	磷酸
样品	22.1
样品 PX	22.4
平均值	22.3
标准偏差	0.21
相对标准偏差	0.95
方法允许平行样相对标准偏差	0.64%~1.14%
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	游离二氧	22.1	20	41.6	97.0~97.5	96.0~99.8	合格
样品 PX	化硅含量	22.4	20	41.8			