高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于连续标准加入法自动检测干粉灭火剂中的磷酸盐含量

林志安[1]，苏　梦[1]，叶　菲[2]，杜一平[1]
（1. 华东理工大学化学与分子工程学院，上海市功能材料化学重点实验室，上海 200237；
2. 苏州谱为仪器有限公司，苏州 215024）

摘要　针对传统标准曲线法和流动注射分析法需要人工配制系列标准溶液而导致的操作繁琐、易引入人为误差和试剂消耗大等问题，提出了一种基于连续标准加入（Successive addition spectral analysis，SASA）的自动定量分析系统，实现了标准溶液自动配制、光谱自动采集及标准曲线自动建立. 在SASA系统中，储备液被连续且定量地泵入反应容器中获得系列标准溶液，或通过化学反应生成具有光学响应的化合物，并获得浓度已知的标准溶液，随后系统自动采集溶液的光谱数据. 此外，还建立了一套包含标准曲线拟合与未知样品浓度计算的定量分析方法. 将该SASA方法应用于干粉灭火剂中磷酸二氢铵（$NH_4H_2PO_4$）的定量检测，结果表明，在1.093~6.965 μg/mL浓度范围内，磷酸二氢铵的浓度与吸光度呈现良好的线性关系，相关系数的平方R^2=0.9999，方法检出限为0.0134 μg/mL. 与仲裁法的检测结果相比，该方法检测结果的一致性极高，检测误差仅在0.5%~0.9%之间. 研究结果表明，该方法准确度高、重复性好且灵敏度高，在各类定量分析领域具有广阔的应用前景.

关键词　连续标准加入法；自动检测；磷酸二氢铵；定量分析
中图分类号　O657.32　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260215

Automatic Detection of Phosphates in Dry Powder Fire Extinguishing Agents with Successive Addition Spectral Analysis

LIN Zhian[1], SU Meng[1], YE Fei[2], DU Yiping[1*]
(*1. School of Chemistry & Molecular Engineering, Shanghai Key Laboratory of Functional Materials Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*;
2. Suzhou PowRay Instrument Co. Ltd., Suzhou 215024, *China*)

Abstract　Traditional standard curve method and flow injection analysis method need to prepare series of standard solutions that generate problems of tedious manual preparation, easy to introduce manual error and large amount reagent consumption. To overcome these problems, a successive addition spectral analysis (SASA) system was developed for automated preparation of standard solutions, automated spectral acquisition, and automatic construction of calibration curves. In the SASA system, a stock solution is continuously and quantitatively pumped into a reaction vessel to prepare a series of standard solutions through successive dilution or to react with reagents to produce optically responsive compounds and obtain solutions with known concentrations. After that, the spectra of the solutions are automatically collected. In addition, a quantitative analysis method incorporating calibration curve fitting and concentration calculation for unknown samples was established. The SASA system was applied to the quantitative determination of ammonium dihydrogen phosphate ($NH_4H_2PO_4$) in dry chemical fire extinguishing agents. The results showed a good linear relationship between concentration and absorbance over the concentration range of

收稿日期：2026-05-23. 网络首发日期：2026-09-08.
联系人简介：杜一平，男，博士，教授，主要从事分子光谱分析与化学计量学方面的研究. E-mail：yipingdu@ecust.edu.cn

1.093—6.965 μg/mL, with a coefficient of determination (R^2) of 0.9999 and a limit of detection of 0.0134 μg/mL. The results obtained by the proposed method were highly consistent with those obtained by the arbitration method, with detection errors ranging from 0.5% to 0.9%. These results demonstrate that the proposed method provides high accuracy, good repeatability, and high sensitivity, indicating its considerable potential for a wide range of quantitative analysis applications.

Keywords Successive addition spectral analysis(SASA); Automation; $NH_4H_2PO_4$; Quantitative analysis

标准曲线法是吸收光谱法中常用的定量分析手段，其核心原理基于朗伯-比尔定律：$A=kC$(式中：A为吸光度；C为待测物浓度；k为吸收系数)．吸收系数需通过绘制标准曲线精准确定，再将其应用于未知样品的测定[1]．实际分析过程中，通常需要配制一系列已知浓度的标准溶液建立标准曲线，再用于未知样品的定量分析．该方法具有操作简便、准确度高及适用范围广等优点，因此被广泛应用于环境、食品、医药及化工等领域．然而，传统标准曲线法实验步骤繁琐．耗时长，随着样品检测数量不断增加，纯人工操作已难以满足生产需求，因此化学分析正朝着自动化方向快速发展．流动注射分析(Flow injection analysis，FIA)在一定程度上顺应了这一发展趋势，它是20世纪70年代由Ruzicka和Hansen[2]首次提出的自动化微量分析方法．其原理是将固定体积的样品溶液注入无气泡的流动载液中，样品在反应盘管中与检测试剂混合并发生化学反应，反应后的溶液被输送至检测池进行连续的信号记录[3,4]．近年来，FIA不断向自动化、小型化和绿色分析方向发展，并逐渐与在线样品前处理、固相萃取、微流控及多种检测技术相结合，实现了样品处理、反应和检测过程的高度集成．同时，提高分析全过程自动化水平、减少人工操作以及实现在线实时检测已成为FIA的重要发展趋势[5,6]．

为降低操作工作量、实现分析流程的自动化处理，各类自动分析仪相继被开发．这类自动化检测设备完全模拟人工操作流程设计，各部件对应人工操作的全步骤[7]．流动注射分析、自动分析仪与紫外-可见分光光度法联用的技术已被广泛应用于水质检测[8,9]、农业与环境监测[10]、食品生产检测[11,12]和制药生产分析[13]等多个领域．然而，现有研究大多侧重于样品自动输送或在线检测，虽然省去了传统分析中大量繁琐的人工操作[14]，仍需人工配制系列标准溶液，标准曲线的建立过程尚未完全实现自动化．

为实现标准溶液配制与标准曲线测定的全流程自动化，本研究基于向空白溶液或反应液中连续加入储备液、通过稀释生成一系列不同浓度的溶液或反应产物的核心思路，提出了连续标准加入法(SASA)．在SASA方法中，通过软件自主研发的溶液配制与光谱测量系统实现了分析过程中的自动加液与光谱测量．该系统采用流通式石英管替代传统石英比色皿，可在溶液反应过程中实现实时自动化光谱检测，并能根据在线光谱变化自动判断反应终点．相较于传统标准曲线法，连续加入方式以同一储备液作为唯一浓度来源，通过精确控制连续加入体积，依据稀释关系计算各阶段浓度，减少了重复移液及多次定容造成的误差，也减少了试剂消耗．同时，连续加样过程中标准溶液配制与光谱检测同步进行，无需逐个配制和转移标准溶液，不仅能够提高分析效率，还能够保证各标准点之间具有良好的连续性和一致性，为自动化定量分析提供了理论基础．

为了验证该方法的可行性，本研究将SASA方法与紫外-可见分光光度法联用，应用于干粉灭火剂中磷酸盐含量的测定．ABC干粉灭火剂作为磷酸铵盐类多用型灭火剂，被广泛应用于各类火灾的扑救[15]．其主要成分包括磷酸三铵、磷酸氢二铵、磷酸二氢铵及其混合物[16,17]，其中磷酸二氢铵的质量分数是决定其灭火性能的核心指标[18]．中国国家标准GB 4066.2-2004将磷酸二氢铵含量列为A级合格指标，强制要求其含量≥75%，或在厂家标称值的±3%范围内．

目前，干粉灭火剂中磷酸盐含量的测定方法包括重量法[19]、分光光度法[20~22]、近红外光谱法[21]、化学沉淀法[23]和离子色谱法[24]等，各种方法在实际应用中均存在明显局限性．重量法作为标准仲裁法，虽准确度高，但操作繁琐、耗时久、自动化程度低，无法满足快速、高通量及现场检测的需求；近红外光谱法需要使用大量标准样品建立校正模型，成本高、周期长，且添加剂带来的基质干扰严重，对不同配方的样品通用性差；化学沉淀法存在共沉淀干扰严重、沉淀完全度不可控、处理流程耗时长等缺陷；

离子色谱法虽然选择性和准确度优异，但设备与维护成本高、样品前处理要求严格、仪器体积庞大、单样品分析时间长，不适用于现场快速、高通量自动化检测. 因此，急需开发一种操作简便、检测快速、可自动化甚至现场化的干粉灭火剂磷酸盐含量检测方法.

相较于其它检测方法，分光光度法具有设备成本低、操作简便、检测速度快及仪器便携等优势，适用于现场实时检测，本研究采用的显色方法为钼蓝法，该反应分为两个阶段：第一阶段，磷原子在酸性条件下与钼酸盐形成Keggin型离子（$PO_4^{3-} + 12MoO_4^{2-} + 27H^+ \longrightarrow H_3^+PO_4(MoO_3)_{12} + 12H_2O$）；第二阶段，杂多酸被抗坏血酸还原，生成深蓝色的磷钼蓝（Phosphomolybdenum blue，PMB）产物（$H_3PMo(VI)_{12}O_{40} + C_6H_8O_6 \longrightarrow [H_4PMo(VI)_8Mo(V)_4O_{40}]^{3-}$）. 根据朗伯-比尔定律，磷酸根（$PO_4^{3-}$）的浓度与磷钼蓝在其特征波长下的吸光度成正比. 本研究将该显色反应与SASA方法联用，用于干粉灭火剂中磷酸盐的检测.

1 实验部分

1.1 试 剂

实验所用试剂均为分析纯，实验用水由arium 611 DI超纯水系统（德国赛多利斯公司）制备. 丙酮、磷酸二氢钾标准品（纯度99.5%）和磷酸氢二钾标准品（纯度99.5%）购自上海泰坦科技股份有限公司；浓硫酸和磷酸二氢钠标准品（纯度99%）购自上海凌峰化学试剂有限公司；酒石酸锑钾标准品（纯度99%）和抗坏血酸标准品（纯度99%）购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司；钼酸铵标准品（纯度99%）购自上海麦克林生化科技有限公司.

1.2 样品前处理

实际样品为4份磷酸二氢铵含量不同的干粉灭火剂样品，编号为样品1~4. 分别称取0.5 g干粉灭火剂样品1~4置于烧杯中，加入2 mL丙酮，充分搅拌至丙酮完全挥发后，加入60~70 ℃热蒸馏水溶解残渣，随后过滤. 用250 mL蒸馏水洗涤残渣，将滤液与洗涤液一并收集至500 mL容量瓶中，加蒸馏水定容至刻度线，摇匀后即得待测液.

1.3 溶液配制

分别称取磷酸氢二钾标准品和磷酸二氢钠标准品，用纯水溶解，配制成磷浓度为200 μg/mL的储备液. 分别称取0.035 g酒石酸锑钾与1.3 g钼酸铵，各用10 mL水溶解；将钼酸铵溶液加入30 mL体积比1∶1的硫酸溶液中，再加入酒石酸锑钾溶液，充分摇匀后储存备用. 称取1 g抗坏血酸标准品，用30 mL水溶解后备用.

1.4 SASA系统的搭建

如图1所示，SASA系统由2台蠕动泵、溶液储液池、反应器、石英管、光源、微型紫外-可见光谱仪与计算机组成. 其中，蠕动泵（1）为计量泵，用于精准、周期性地将储备液输送至装有对应显色剂的反应器中进行反应；蠕动泵（2）驱动反应器内的溶液在管路与反应器中形成循环流动，使溶液流经安装在管路特定位置的石英玻璃检测管. 微型紫外-可见光谱仪与光源分别连接在检测管的两侧，利用计算机控制系统的全部运行流程，包括泵的启停与光谱采集.

在搭建系统所用组件中，微型紫外-可见光谱仪购自德国INSION公司，光源购自上海欧湖光电科技有限公司，泵（1）购自上海洛克科技有限公司，泵（2）购自卡默尔立体科技有限公司.

1.5 定量分析方法

1.5.1 *终点判断* 采用移动块标准差法（Moving block standard deviation，MBSD）判断反应过程的终点[25]，终点处吸光度变化极小，即标准差数值低. 在MBSD方法中，宽度为w的窗口沿每次加样后的时间点从起始向终点移动，每次移动一个时间点，生成一系列数据块，每个数据块包含w个吸光度值，通过下式计算数据块的标准差.

$$SD_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{w}(A_j - \overline{A_i})^2}{w - 1}} \quad (1)$$

式中：SD_i为第i个窗口或数据块的标准差；A_j为第i个窗口内的第j个吸光度值；$\overline{A_i}$为第i个窗口内所有

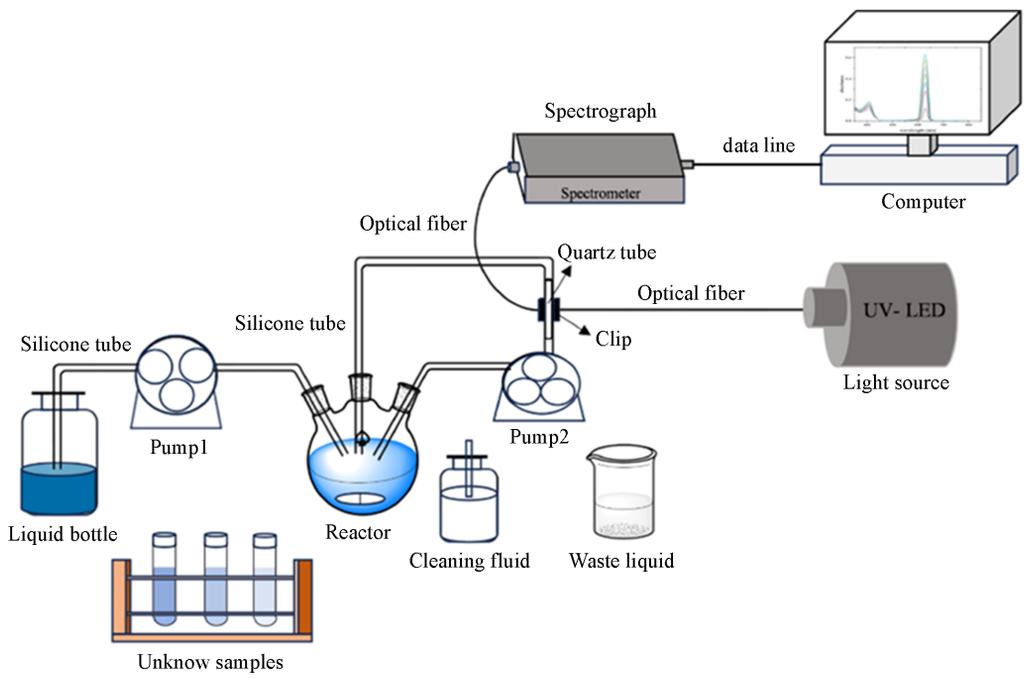


Fig. 1　Schematic diagram of SASA system construction

吸光度值的平均值.

由于SASA系统结构相对简单，反应过程的时间点数量少，体系易达到稳态，因此选择较小的窗口宽度(w=3). 考虑到不同加样步骤存在多个终点，且浓度差异易导致标准差数值不同，本研究采用相对标准偏差(RSD)替代MBSD方法中的标准差，计算公式如下：

$$\mathrm{RSD}_i = \frac{\mathrm{SD}_i}{\overline{A}_i} \times 100\% \tag{2}$$

进行终点判断时，设置相对标准偏差阈值. 当某一时刻t计算得到的RSD值小于阈值，且后续所有时刻的RSD值均小于阈值时，该时刻t即判定为体系达到稳态的最早时刻，即反应终点. 将每次加样后时刻t之后的所有吸光度值取平均值，作为该次加样的稳态吸光度.

1.5.2　*磷酸二氢钾的标准曲线绘制*　将20 mL钼酸铵溶液与10 mL磷酸氢二钾储备液(或10 mL待测磷酸盐标准溶液)混合，静置15 min；随后向反应器中加入20 mL水与10 mL抗坏血酸溶液作为显色体系. 通过泵(1)以10 min为间隔向反应器中加入上述混合溶液，共加样5次，每次加样体积依次为0.5，0.5，0.5，1和1 mL，此时磷酸盐浓度范围为1.093~6.965 μg/mL. 用软件每分钟自动记录一次光谱，通过2.2.1节方法判断所有加样步骤的终点并计算稳态吸光度，按照2.2.3节所述定量分析方法回归得到标准曲线.

1.5.3　*基于SASA的定量分析方法*　以混合过程为例，每次加入储备液后，混合溶液达到稳态时的浓度通过下式计算：

$$C_i = C_0 \times V_i / (V_0 + V_i) \tag{3}$$

式中：i代表第i次加样；C_i为第i次加样后的稳态浓度；C_0为储液池中储备液的浓度；V_0为混合器中初始溶液的体积；V_i为累计加入的储备液体积.

按照上述终点判断流程，得到每次加样后体系达到稳态时刻的吸光度平均值，该值与同一次加样后的浓度呈线性关系，如下式所示：

$$A_i = K_0 + KC_i \tag{4}$$

式中：A_i为第i次加样后的稳态吸光度；K和K_0分别为拟合得到的标准曲线的斜率与常数项.

采集所有加样步骤的稳态吸光度与对应浓度，根据朗伯-比尔定律，通过式(5)建立定量分析模型；K和K_0可通过最小二乘法估算，如式(6)所示.

$$A=\begin{bmatrix}A_1\\ \vdots\\ A_n\end{bmatrix}=K_0+K\begin{bmatrix}C_1\\ \vdots\\ C_n\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}e_1\\ \vdots\\ e_n\end{bmatrix}=K_0+KC+E=[1\ C]\begin{bmatrix}K_0\\ K\end{bmatrix}+E \tag{5}$$

$$\begin{bmatrix}\widehat{K_0}\\ \hat{K}\end{bmatrix}=\left(\begin{bmatrix}1\\ C\end{bmatrix}[1\ C]\right)^{-1}\begin{bmatrix}1\\ C\end{bmatrix}A \tag{6}$$

式中：A为所有稳态吸光度组成的向量；C为所有稳态浓度组成的向量.

式(5)即为标准曲线，可用于估算未知样品的浓度. 进行样品检测时，考虑到稀释效应会降低检测灵敏度，因此直接通过泵(2)抽取样品溶液进行检测，无需稀释. 样品浓度可通过下式计算：

$$C_x=(A_x-\widehat{K_0})/\hat{K} \tag{7}$$

式中：A_x为未知样品的吸光度；C_x为样品中待测组分的浓度.

如上所述，SASA系统不仅可用于混合过程，完成系列标准溶液的配制与检测，还可应用于反应过程. 对于磷酸盐与钼酸铵的显色反应，由于显色产物的浓度与溶液中磷含量呈线性关系，而显色产物浓度又与吸光度呈线性相关，因此磷含量与吸光度之间存在线性关联. 可采用与混合过程相同的方法，通过反应过程实现对灭火剂中磷酸盐的定量分析.

实验中终点判断与定量分析的所有计算均通过MATLAB软件(R2025a，MathWorks)完成，所有图表均利用Origin软件(2024b)绘制.

1.5.4 SASA方法与仲裁法测定实际灭火剂样品中磷酸二氢铵含量 SASA方法：称取0.5 g干粉灭火剂置于烧杯中，加入2 mL丙酮，搅拌至丙酮完全挥发后，加入60~70 ℃热蒸馏水溶解样品，随后过滤；用250 mL蒸馏水洗涤残渣，将滤液与洗涤液收集至500 mL容量瓶中，定容至刻度线并摇匀，得到待测液. 后续操作步骤与2.2.3节一致，将计算得到的磷酸二氢铵含量与仲裁法测定结果进行对比.

仲裁法：移取25 mL经前处理的待测液至400 mL烧杯中，加入10 mL硝酸溶液，用纯水稀释至100 mL，预热至近沸；加入40~45 mL喹钼柠酮试剂，用表面皿覆盖烧杯，置于密闭电炉上加热至微沸并保持1 min，或置于沸水浴中保温至沉淀分层；取出烧杯冷却至室温，冷却过程中转动烧杯3~4次.

用预先在180 ℃下干燥45 min的坩埚式过滤器过滤，先过滤上层清液，再用约100 mL三级水洗涤沉淀；将沉淀连同过滤器一同置于180 ℃电热恒温干燥箱中干燥45 min，随后转移至干燥器中冷却45 min，称重. 将得到的沉淀质量代入公式$x_1=\frac{1.0396m_1}{m_0}\times100\%$，计算得到磷酸二氢铵含量(式中：$m_0$为待测液取样量对应的样品质量；$m_1$为实验得到的沉淀质量).

2 结果与讨论

2.1 磷酸二氢钾测定过程中反应与检测条件的优化

在显色反应过程中，需对反应时间、泵速及计量泵(泵1)的误差进行优化，同时需优化磷酸二氢钾测定的条件与选择分析波长.

2.1.1 分析波长的选择 显色反应产物磷钼蓝的吸收光谱图如图2(A)所示. 可见，产物在700 nm处出现最大吸收峰，因此选择700 nm作为分析波长.

2.1.2 显色反应时间的优化 磷酸盐标准溶液与抗坏血酸反应过程的吸光度变化如图2(B)所示. 可见，当反应时间超过8 min后，吸光度基本趋于稳定. 根据2.2.1节方法，当相邻3条光谱的吸光度RSD<1%时，判定反应达到终点，因此选择10 min作为反应时间. 后续实验中，检测时间均设置为10 min，即每次加入储备液后第10 min进行自动化光谱检测，每个样品平行测定3次，数据分析时取平均值作为测定结果.

2.1.3 泵(2)泵速的优化与计量泵(泵1)的误差分析 由于光谱检测在流动状态下进行，因此考察了泵(2)的泵速对光谱检测的影响. 对于显色反应后的不同浓度磷酸盐标准溶液，分别在泵(2)泵速为0(静态)，20，40和60 mL/min条件下平行测定3次，综合考虑吸光度平均值及其标准差(SD)，选择泵(2)的

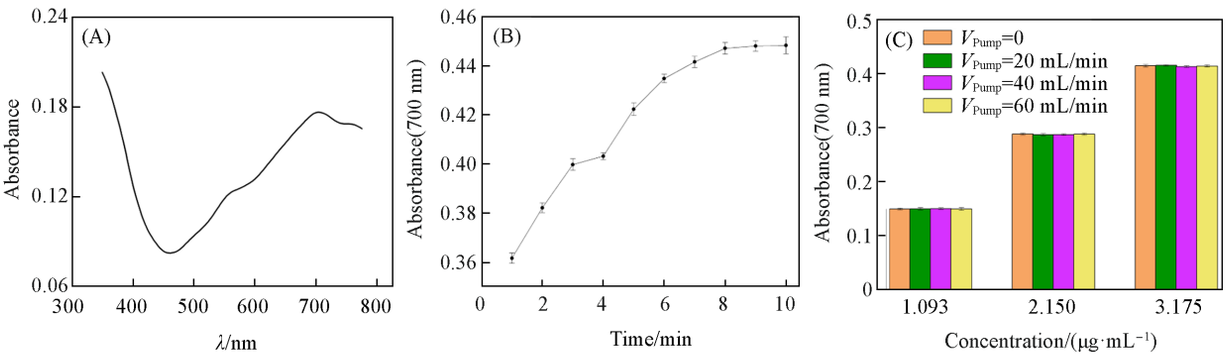


Fig. 2 Absorption spectrum of the chromogenic product PMB from 300 to 800 nm(A), the influence of the chromogenic reaction time on the absorbance at 700 nm(B) and the absorbance at 700 nm of the solution after chromogenic reaction with different phosphorus concentrations under different pump (2) flow rates(C)

最佳转速，结果如图2(C)所示.

静态与不同泵速条件下测得的吸光度值高度一致，SD均小于0.0018，RSD均小于0.60%，表明流动状态对光谱检测的干扰极小，不同泵速造成的吸光度差异可忽略不计. 为保证实验条件的一致性，后续实验中泵(2)的泵速均设置为20 mL/min. 同理，泵(1)的泵速对吸光度测定无显著影响，可根据实验条件调整转速. 但泵(1)为计量泵，其计量体积的准确度直接影响定量分析中的溶液浓度，因此需对其体积误差进行评估. 利用分析天平称量水的质量，结合水的密度(0.9982 g/mL)换算为实际体积，分别对泵(1)理论加样体积0.25，0.50，1.00和1.50 mL的工况进行测定，每个体积平行测定3次，结果列于表1. 结果表明，泵(1)的绝对误差为0.003~0.006 mL，相对误差为0.4%~1.2%，RSD=0.46%~0.73%，说明泵(1)引入的误差在可接受范围内，可忽略不计，且运行稳定性良好.

Table 1 Measurement results of metering error of pump (1)

Theoretical volume/mL	True volume/mL	Absolute error/mL	Relative error(%)	RSD(%, n=3)
0.250	0.253	0.003	1.2	0.55
0.500	0.496	0.004	0.8	0.64
1.000	0.996	0.004	0.4	0.73
1.500	1.494	0.006	0.4	0.46

2.1.4 显色反应的稳定性与酸度的影响 通过从加入反应物开始连续测定反应溶液的光谱，考察了显色反应的稳定性. 结果表明，反应8~30 min内，溶液吸光度基本保持恒定，表明显色产物PMB具有良好的稳定性.

低酸度条件下，钼酸铵溶液的稳定性较差，会从无色变为蓝色. 因此实验采用体积比1∶1的硫酸溶液配制钼酸铵溶液，该条件下配制的钼酸铵溶液储存2 d后仍保持无色透明.

2.2 SASA法测定磷酸二氢钾的检出限、精密度与检测准确度

2.2.1 标准曲线 通过2.2.3节方法得到的标准曲线如图3所示. 可见，当磷酸二氢钾浓度在1.093~6.965 μg/mL范围内时，700 nm处的吸光度与磷酸二氢钾浓度呈现良好的线性关系，回归方程为y=0.1495x−0.0274，决定系数R^2=0.9999[式中：y为吸光度值；x(μg/mL)为磷酸二氢钾浓度].

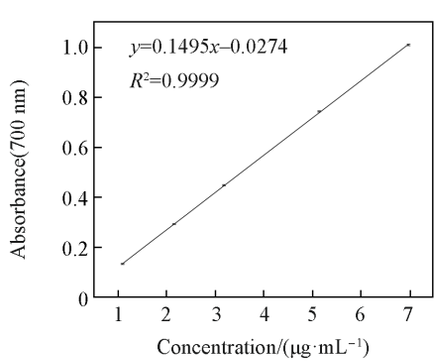


Fig. 3 Relationship between potassium dihydrogen phosphate concentration and absorbance at 700 nm

通过公式LOD=3σ/K计算方法检出限，其中

σ为空白溶液10次重复测定的吸光度标准偏差，计算得到检出限为0.0134 μg/mL.

2.2.2 准确度与精密度 采用上述方法分别测定浓度为50，100和150 μg/mL的磷酸二氢钾、磷酸氢二钾和磷酸二氢钠标准溶液，每种溶液平行测定3次，结果列于表2. 可见，SASA方法测定结果的RSD为0.48%~1.39%，相对误差为0.53%~2.20%，说明该方法测定磷酸盐含量具有高精密度与高准确度.

Table 2 Test results of samples

Sample	Concentration/(μg·mL^{-1})	Detection concentration/(μg·mL^{-1})	RSD(%, n=3)	Absolute error/(μg·mL^{-1})	Relative error(%)
KH_2PO_4	50.00	51.04±0.39	0.76	1.04	2.08
	100.00	102.62±0.87	0.85	2.62	2.62
	150.00	148.10±1.02	0.69	1.90	1.27
K_2HPO_4	50.00	48.90±0.68	1.39	1.10	2.20
	100.00	101.86±0.76	0.75	1.86	1.86
	150.00	152.34±0.73	0.48	2.34	1.56
NaH_2PO_4	50.00	49.25±0.48	0.98	0.75	1.50
	100.00	98.70±0.56	0.57	1.30	1.30
	150.00	149.22±1.89	1.27	0.78	0.52

2.2.3 干扰因素 文献[26~29]报道了采用与本研究相同的方法(即钼蓝法)检测磷酸盐的干扰实验结果，其中干扰离子及其最大允许浓度汇总于表3. 可见，大多数金属阳离子对实验结果无干扰；而砷酸盐、硫化物和亚硝酸盐等具有显著干扰的物质在样品中的含量极低，因此其干扰可忽略不计.

Table 3 Relevant data of interfering ions[26—29]

Interfering ion	Maximum allowable concentration	Interfering ion	Maximum allowable concentration
As(Ⅴ)	≤2 mg/L	Fe^{3+}	＜20 mg/L
S^{2-}	≤2 mg/L	Cu^{2+}	≤10 mg/L
Cr^{6+}	≤50 mg/L	Si(Ⅳ)	≤50 mg/L
NO_2^-	≤1 mg/L	Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}	No impact
F^-	＜70 mg/L		

2.2.4 实际样品测定 采用SASA方法对4份磷酸二氢铵理论含量分别为36.0%，47.0%，53.6%和72.8%的实际灭火剂样品进行了分析，SASA方法与仲裁法测定的样品中磷酸二氢铵含量如表4所示. 结果表明，SASA方法测定的磷酸二氢铵含量与仲裁法结果接近，绝对误差为0.50%~0.90%，相对误差为0.93%~2.5%，3次重复测定的RSD为0.69%~1.3%. 这说明所建立的SASA方法测定实际样品具有高准确度和良好的实际应用价值.

Table 4 Test results of samples

Sample No.	SASA method(%)	Arbitration method(%)	Absolute error(%)	Relative error(%)	RSD(%, n=3)
1	36.9±0.48	36.0	0.90	2.50	1.30
2	47.7±0.33	47.0	0.70	1.50	0.69
3	53.1±0.49	53.6	0.50	0.93	0.92
4	73.5±0.66	72.8	0.70	0.96	0.89

3 结 论

提出了一种连续标准加入光谱分析系统(SASA)，实现了标准溶液自动配制、光谱自动采集、标准曲线自动建立及未知样品自动定量分析，对干粉灭火剂中磷酸二氢铵含量建立了相应的定量分析方法. 实验结果表明，该方法具有较高的准确度、重复性和灵敏度.

与传统标准曲线法相比，SASA方法利用连续加入储备液自动形成系列标准溶液，减少了多次移液、定容及容器转移等人工操作，降低了人为误差，提高了标准曲线建立效率，实现了标准溶液配制与光谱检测的连续自动化. 与国标仲裁法相比，该方法具有检测流程简单、检测速度快且自动化程度高

等优点；与离子色谱法相比，其仪器成本更低、操作更加简便，更适合用于现场的实时检测；与近红外光谱法相比，则无需建立复杂的化学计量学模型，抗干扰能力更强，耗时较短且更易于操作．因此，SASA方法兼具自动化程度高、设备成本低、操作简单及检测效率高等特点，为灭火剂的现场实时自动分析提供了一种新的技术方案．

此外，SASA方法不仅适用于磷酸盐体系，也可结合不同显色反应和光谱检测方式扩展至其它具有光学响应特性的无机离子、有机小分子及环境样品的定量分析，在环境监测、食品安全、化工过程控制及消防产品质量检测等领域具有较好的应用潜力，为光谱自动分析系统的发展提供了新的研究思路．

参　考　文　献

[1] Yin C., Huo F., Yang P., *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *384*, 774—779
[2] Hansen E. H., Ruzicka J., *J. Chem. Educ.*, **1979**, *56*, 10, 677
[3] Bulatov A., Moskvin A. L., Moskvin L. N., Mozhuhin A. V., *J. Flow Inject. Anal.*, **2010**, *27*, 13—19
[4] Osborne B. G., Tyson J. F., *Int. J. Food Sci. Tech.*, **1988**, *23*(6), 541—554
[5] Skok A., Bazel Y., *Trends Anal. Chem.*, **2026**, *199*, 118813
[6] Vargas Medina D. A., Soares Maciel E. V., Lanças F. M., *Trends Anal. Chem.*, **2023**, *166*, 117171
[7] Rocks B. F., Riley C., *Clinical Physics an a Physiological Measurement*, **1986**, *7*(1), 1—29
[8] Musil K., Florianova V., Buček P., Dohnal V., Kuča K., Musílek K., *J. Pharmaceut. Biomed.*, **2016**, *117*, 240—246
[9] Vakh C., Falkova M., Timofeeva I., Moskvin A., Moskvin L., Bulatov A., *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2016**, *46*(5), 374—388
[10] Matsuura N., Imai K., Yamada T., Hayashibe Y., Kakehashi S., *Bunseki Kagaku*, **2017**, *66*(11), 847—852
[11] Garn M., Gisin M., Thommen C., Cevey P., *Biotechnol. Bioeng.*, **1989**, *34*(4), 423—428
[12] Nascimento E. C. L., Araújo M. C. U., Galvao R. K. H., *J. Braz. Chem. Soc.*, **2011**, *22*(6), 1061—1067
[13] Mohammed T., Hadi H., *B. Chem. Soc. Ethiopia*, **2024**, *38*(3), 577—590
[14] Zhang J. Z., *Anal. Sci.*, **2006**, *22*(1), 57—60
[15] Rita F. F., *Fire Technol.*, **2013**, *49*(3), 643—655
[16] Zhou W. Y., Lv X. D., Hu X. Z., Wang Z. J., Dong L. N., Sui X. Z., *Fire. Tech. Prod. Inf.*, **2016**, *3*, 14—20(周文英, 吕晓东, 胡新赞, 王子君, 董丽娜, 睢雪珍.消防技术与产品信息, **2016**, *3*, 14—20)
[17] Du D. X., Shen X. H., Feng L., Hua M., Pan X. H., *J. Loss Prev. Process Ind.*, **2019**, *57*, 73—80
[18] Shi Z. X., Han W. P., Hu L. C., Sun P., *Fire. Tech. Prod. Inf.*, **1998**, *12*, 8—9(石秀芝, 韩伟平, 胡留长, 孙平.消防技术与产品信息, **1998**, *12*, 8—9)
[19] Embden, *Bio. Chem.*, **2015**, *113*(1—6), 138—145
[20] Nayeem K. I., Carl P. T., *Talanta*, **2022**, *238*(2), 123043
[21] Song W. Q., Xue G., *J. Near Infrared Spec.*, **2015**, *23*(5), 337—341
[22] Wang T., Lin Z., Zhang W., Qin Z., *J. Electron. Mater.*, **2023**, *52*, 7590—7595
[23] Sun W. Q., Ma G. C., Sun Y. J., Liu Y., Song N. H., Xu Y. H., Zheng H. L., *Can. J. Chem. Eng.*, **2017**, *95*(8), 1585—1593
[24] Xie C., Xu J., Tang J., Baig S. A., Xu X., *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **2013**, *44*(17), 2535—2545
[25] Li W., Yan X., Chen H., Qu H., *Chem. Intell. Lab. Syst.*, **2018**, *172*, 159—166
[26] Holman W. I. M., *Biochem. J.*, **1943**, *37*(2), 256—259
[27] Debashis K. B., Rashedul I., Gautam K. D., Ganguli S., Chakraborty A. K., Kabir M., Sabur M. A., *Environ. Pollut.*, **2024**, *21*(6), 195—201
[28] Broberg O., Pettersson K., *Hydrobiologia*, **1988**, *170*, 45—59
[29] Standardization Administration of the People's Republic of China, GB/T 11893—1989, *Water Quality—Determination of Total Phosphorus—Ammonium Molybdate Spectrophotometric Method*, Standards Press of China, Beijing, **1989**(中国国家标准化管理委员会. GB/T 11893—1989, 水质—总磷的测定—钼酸铵分光光度法, 北京: 中国标准出版社, **1989**)
[30] State Environmental Protection Administration of China, *Monitoring and Analytical Methods for Water and Wastewater*, China Environmental Science Press, Beijing, **2002**, 246—248(国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法, 中国科学环境出版社, 北京: **2002**, 246—248)

(Ed.: F, K)