

国产科学仪器应用与发展

全自动总氮在线分析仪的研制

孙西艳 冯巍巍 陈令新

(中国科学院烟台海岸带研究所 / 中国科学院海岸带环境过程重点实验室 烟台 264003)

摘要 将在线加热消解、在线冷却、镉柱还原与偶氮比色法相结合, 并采用流动注射分析技术实现了全自动总氮分析仪的研制工作。该系统可在无人干预的情况下, 自动地执行从环境采样、预处理、测定、数据分析和最终传输的全过程。实验证明, 此系统消耗试剂量少, 测定范围宽(0 ~ 100mg/L), 检出限低(0.042mg/L), 测定快速(3样/时), 精密度高(RSD<0.43%), 实际水样的加标回收率均在93.3% ~ 103.0%之内, 可用于在线快速测定总氮。

关键词 总氮; 流动注射分析; 在线加热; 在线冷却; 镉柱还原; 全自动监测

中图分类号 X832

Development of Automatic On-line Total Nitrogen Analyzer

Sun Xiyang, Feng Weiwei, Chen Lingxin

(Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, CAS; Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, 264003, China)

Abstract The instrument combined the on-line heating digestion, the on-line cooling, the on-line cadmium column reduction, azo colorimetry and ultimately the use of flow injection analysis techniques to achieve the automatic on-line monitoring of total nitrogen. The system can automatically implement the entire process from an environmental sampling, pretreatment, measurement, data analysis to the final transmission without intervention. The method was proven to be less reagent, width linear range (0-100mg/L), the lower quantification limit (0.042mg/L), the recovery rate is within 93.3%-103.0%, and apt to on-line determinate instantly with rapid sampling frequency (3 h⁻¹) and the higher precision (RSD<0.43).

Key words Total nitrogen; Flow injection analysis; On-line digestion; On-line cooling; Cadmium column reduction; Automatic monitoring

检测水中总氮是衡量水质的重要指标之一。经典分析法是采用碱性过硫酸钾消解、紫外分光光度法测定, 操作繁琐, 分析时间长, 不能满足样品的批量连续分析及实时监测。在20世纪90年代, 欧洲、美国、日本、澳大利亚等发达国家已有专业的生产厂商生产出成熟的总氮水质监测设备^[1-4], 但仪器价格昂贵, 采购周期长, 运行维护成本高, 很难在我国广泛应用。近几年来, 国内也进行了总氮在线自动分析仪的一些研制工作^[5], 但可自动完成采样-消解-测定-显示的整套总氮自动分析仪还很少见, 消解仍需手动完成, 仍没有摆脱手工操作复杂繁琐、分析时间长的缺点。为了实现全自动检测, 必须将消解装置和冷却装置在线化。

采用在线加热方法消解水样在国外已有所应用^[2,3], Giorgio Rossi采用115℃的油浴加热, A.Cerdà采用微波消解方法实现全自动监测。由

于油浴加热有缓慢的挥发损失, 而微波法具有重现性差的缺点, 因此本文采用简单的电炉丝加热装置实现了对水样环和内部水样的加热。目前在线冷却装置多采用水浴冷却^[5], 不能精确控温, 冷却时间也较长。本系统利用不需要任何制冷剂的半导体致冷原理^[6,7]实现了水样的在线冷却。水样的还原采用国内外研究较多的镉柱^[8,9]进行还原。本文通过将加热装置、冷却装置和镉柱加入流动注射体系中实现了总氮的全自动在线监测。

1 实验部分

1.1 实验原理

水样中的有机氮和无机氮化合物与碱性过硫酸钾在加热条件下消解, 消解后转变为NO₃, 消解后的水样被定量注入采样环, 通过一个镀铜的镉柱使

收稿日期: 2010-11-26

基金资助: 山东省科技攻关计划项目(No 2008GG20005005), 中国科学院“百人计划”项目

作者简介: 孙西艳(1983-), 女, 山东泰安人, 硕士, 研究方向: 水环境全自动在线监测仪器与技术

通讯作者: 陈令新, 研究员, 博士生导师

NO₃ 定量地还原为 NO₂, 在流动注射分析管路中, NO₂ 与磺胺和 N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐进行重氮化和偶联显色反应, 形成的玫瑰红色的偶氮染料被推入流通池检测装置中, 在 540nm 波长处测定吸光度, 计算水样中的总氮浓度。

1.2 主要部件及试剂

高压陶瓷注射泵 (DL-TCB-A), 精密注射泵 (DL-ZSB-A), 蠕动泵 (OEM-TH15), 电磁阀 (LVM112-5A-1, CKD), 采样阀 (PMF-L6, 南达), 加热器及冷却箱 (自制), 可编程控制器及触摸屏 (GT-32, Panasonic), 镀铜镉柱^[10] (自制), 流通池 (DL-GD-A), 聚四氟乙烯管 (型号包括 3.0*1.00, 3.7*1.25, 4.2*1.55, 2.35*0.75)。

氮标准储备溶液: 取经 105 ~ 110℃ 烘干 2 小时的硝酸钠 (NaNO₃) 3.036g 溶于无氨水中, 移入 500mL 容量瓶中, 稀释至标线, 加 2mL 氯仿做保存剂, 此溶液含氮量为 1000 mg/L, 根据需要稀释成氮标准使用液 S, 现用现配。

显色剂 R: 500mL 烧杯中加入 300mL 无氨水, 加入 25mL 磷酸 (H₃PO₄) (ρ = 1.70)、20.0g 磺胺和 0.30g N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐 (NED), 并移至 500mL 容量瓶定容, 2 ~ 5℃ 可稳定一个月。

氧化剂 Ox: 称取 30g 过硫酸钾 (K₂S₂O₈), 5g 氢氧化钠, 溶解于无氨水中, 并稀释至 1000mL, 可贮存一周。

载流液 C: 称取 10.699g 氯化铵, 定容至约 800mL 时, 用稀氨水溶液调节 pH 值为 8.1, 稀释至 1000mL。

1.3 仪器试验方法

1.3.1 总氮在线分析仪的工艺流程设计

总氮在线分析仪主要由液体传输装置、样品采集系统、消解装置、反应器、检测器、控制单元、数据显示单元等 7 部分组成, 用可编程序控制器 PLC 控制各部件, 并接收和存储流通池的数据。根据仪器检测原理所设计的工艺流程如图 1 所示。

1.3.2 硬件的优化

根据工艺流程图, 结合硬件的优化设计, 仪器的流程图设计如图 2 所示。

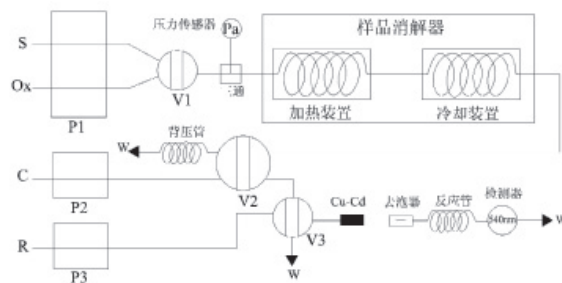


图 2 总氮在线分析仪设计图

本系统的液体传输设备根据实际需要和各泵的功能用途来选择。泵 P1 传输的液体为带有腐蚀性的氧化剂, 而且加热器在加热过程中会产生一定的压力, 为了防止气泡的产生而加入的背压管也会产生一定的压力, 为了保证消解条件的一致性, 还必须可精确定量地吸入氧化剂与水样, 因此本文选择耐压、耐腐蚀并能精确控制流速的陶瓷泵。泵 2 的作用为推动载流液与注入样品溶液进入流通池, 无压力要求, 载流液也无腐蚀性, 只需精确控制流速即可, 泵 2 选择精密注射泵就可满足实验要求。泵 3 的作用是将显色剂管中注入显色剂, 无需精确控制流速, 选择简单的蠕动泵即可。

注入阀作为进样和定量装置, 根据需要分别采用三通、五通、七通和八通阀来进行试验。为防止系统不小心产生的气泡影响流通池的比色效果, 本系统专门加入了除泡器。同时, 为精确控温, 消解器和冷却箱还加入了铂电阻与固态继电器等温控装置。

1.3.3 仪器分析步骤

(1) 将试样 S、消解剂氧化剂 Ox 连入流动系统, 启动 P1, 通过电磁阀 V1 的交替切换, 将消解液与水样间隔吸入贮液管内混合, 再以 2.7mL/min 的流量进入 18m 长的消解管, 消解后的试样 S 经半导体冷却装置冷却至 20℃ 后进入 200 μL 的采样环。

(2) 启动 P3, 使显色剂 R 充满 150 μL 的显色剂环。

(3) 启动 P2, 样品与显色剂在载流 C、流量为 2.0mL/min 的载带下流过铜-镉柱, 被还原后的样品在 1.5m 长的反应管 (1.00mm) 中汇合、反应, 检测器以 540 nm 波长测定吸光值, 同时排出废液 W。

2 仪器参数的调试

2.1 消解管长度与泵 P1 流速的影响

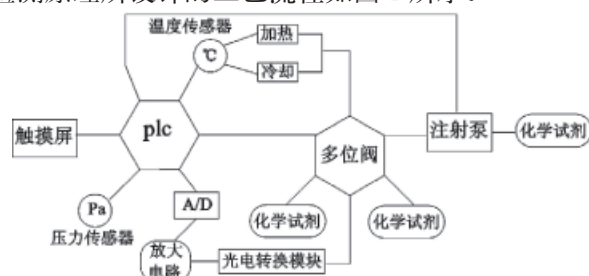


图 1 总氮在线分析仪工艺流程

试样的消解程度直接影响测定数据的准确性。试样与氧化剂在加热箱的滞留时间越长,水样的消解越彻底,本实验影响滞留时间的因素有两个,即试样的流速和消解管路的长度。

固定12m管长,调节P1的推速分别为2.0 mL/min、2.3 mL/min、2.6 mL/min、2.9 mL/min、3.2 mL/min、3.5 mL/min进行试验,结果如图3。

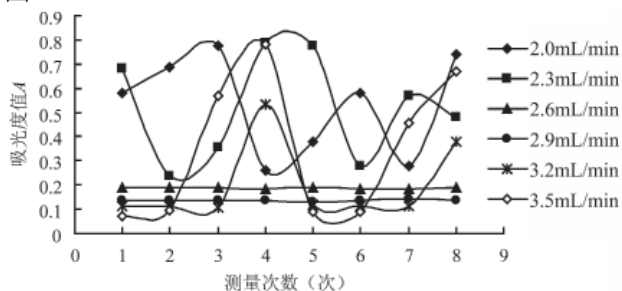


图3 陶瓷泵P1推速对测定的影响

实验发现,流速在2.0 mL/min、2.3 mL/min时,由于加热原因,管路中均有大量气泡产生,压力传感器的最大压力值显示为0.3 ~ 0.4 MPa之间,试验无法进行。当流速在2.6 mL/min、2.9 mL/min时,最大压力值在0.6 ~ 0.7 MPa,管路中气泡消失,测定值较稳定。当流速达到3.2 mL/min时,最大压力值超过0.8 MPa,管路中气泡消失,但由于压力太大导致流路中各注入阀与管道的接口容易出现漏液,系统维护率变高。因此,压力值在0.6 ~ 0.7 MPa之间是系统运行的最佳状态,即流速在2.6 mL/min ~ 2.9 mL/min之间最佳,本试验最终确定P1推速为2.7 mL/min。

分别截取长度为10、12、14、16、18、20、22m的管子(内径为1.00mm)进行消解管长的试验,结果如图4所示。

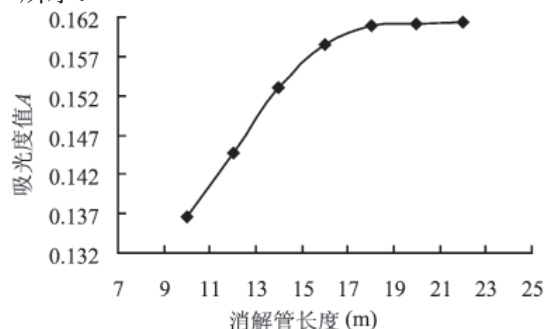


图4 消解管长度的影响

随着消解管长的增长,水样消解率不断增加,吸光度值不断增大。本实验认为,消解管长为18m时可将水样消解完全。

2.2 消解温度对消解率的影响

分别以温度100、105、110、115、120、125、130℃进行试验,结果如图5所示。

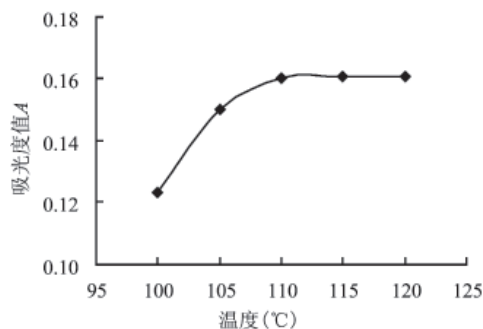


图5 消解温度与吸光度值的关系

实验中,温度超过125℃时,0.6 ~ 0.7 MPa的压力不能排除系统加热而产生的气泡,导致测量不准确。由图5可以看出,消解温度达到110℃就可以将水样消解完全,为了兼顾高低浓度的水样消解率,本实验的消解温度定为115℃。

2.3 消解液浓度的影响

用标准样品203223配成总氮浓度为9.56 mg/L的试样进行试验。结果表明,选用30g/L $K_2S_2O_8$ 和5 g/L NaOH的混合液做为消解液即可将水样消解完全。

2.4 显色剂、载流浓度的影响

显色剂的作用是与还原后的亚硝酸盐发生反应,因此仪器的显色剂可直接采用文献^[10]中的最优配比,即1000mL显色剂中含有50mL H_3PO_4 、40g磺胺和0.6g NED。

由于缓冲液的缓冲作用,载流液pH值对反应灵敏度影响不大,当pH=8.0时,吸光度值最大。

2.5 注样体积与流速

分散度^[11]对显色反应及灵敏度有很大的影响,为了更好地研究分散度对灵敏度的影响,我们设计了如表1所示的三因素三水平正交试验以确定最佳进样量、进显色剂量和P2最佳流速。

表1 正交试验的因素一水平

项目	注样体积A (μ L)	采显色剂体积B (μ L)	泵P2流速C (mL/min)
水平1	100	100	2.0
水平2	150	150	3.0
水平3	200	200	4.0

根据正交试验得出 $R_A > R_B > R_C$,即进样体积为主要因素,其次是进显色剂体积和泵P2推速。最优水平为 $A_3B_2C_1$,即进样体积选择为200 μ L,进显色剂体积为150 μ L, P2推速为2.0 mL/min。

2.6 工作曲线、检出限及精密度

分别配制浓度为 0,5,10,30,50,70,90,100,110,120mg/L 的硝酸盐标准溶液。在上述最优条件下连续进样,测定响应信号如图 6 所示。

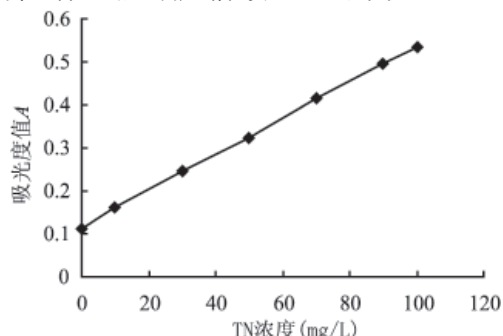


图 6 TN 线性关系曲线

从上图可以看出, TN 质量浓度在 0mg/L ~ 100mg/L 范围内吸光度值 A 成良好的线性关系,其回归方程为 $A=0.0042C+0.1165$ (C 代表浓度), 相关系数 r 为 0.9992 (n=11)。

对试剂空白进行 11 次平行测定,按 3 倍空白值的标准偏差计算,该方法的检出限为 0.042mg/L,低于国标法的检测限 (0.05mg/L),符合水质监测的需要。

对用标准样品 (203223) 配制的浓度为 9.56 mg/L 的 TN 溶液测定 11 次,测定结果平均值为 9.571mg/L,相对标准偏差为 0.43%,说明该系统具有良好的精密度和重现性。

2.7 样品测定与加标回收试验

取环境水样用本系统进行测定,同时进行加标回收试验,测定结果见表 2。

表 2 水样测定结果及加标回收率 (n=9)

水样	加标量	测定值 (mg/L)	回收率 (%)
xxx 饮料有限公司	0	2.41	-
	2.0	4.36	97.5
	4.0	6.14	93.3
xxx 化工厂	0	5.32	-
	5.0	10.47	103.0
	10.0	14.99	96.7

由表 2 可见,本法测定样品的加标回收率均在 93.3% ~ 103.0% 之间,具有较好的准确度。

3 结论

本系统将在线消解、在线冷却、镉柱还原、偶氮比色法与流动注射分析技术合用来实现总氮的全自动在线监测。实验证明,本系统具有线性范围宽、操作简便、分析速度快、灵敏度高等优点,与传统分析方法的繁琐,费时相比,可提高测定的时效性。

参考文献

- [1] M.T. Oms, A. Cerdà, V. Cerdà. Sequential injection system for on-line analysis of total nitrogen with UV-mineralization. *Talanta*, 2003 (59): 319-326
- [2] Giorgio Rossi, Marzia Savarese. On-line determination of total nitrogen in natural sea water samples by alkaline persulphate oxidation. *Mar. Pollut. Bull.*, 1997(35): 174-175
- [3] A.Cerdà, M.T.Oms, R.Forteza, V.Cerdà. Total nitrogen determination by flow injection using on-line microwave-assisted digestion. *Anal. Chim. Acta.*, 1997 (351): 273-279
- [4] 李国刚. 水质总氮、总磷在线自动分析仪的发展现状. *干旱环境监测*, 2001, 15(2): 99-101
- [5] 苏苓,张海涛,王庆霞. 微波消解 / 流动注射光度法在线测定水中的总氮. *中国给水排水*, 2007, 23 (4): 76-78
- [6] 李保伟,沈显威. 一种半导体制冷片电源的设计. *医疗卫生装备*, 2006, 27(5): 69-70
- [7] 王太峰,欧阳新萍. 一种新型便携式制冷保温容器的试验研究. *制冷与空调*, 2006, 6(5): 67-70
- [8] Kazemzadeha A, Ensafib A A. Sequential flow injection spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in various samples. *Anal. Chim. Acta.*, 2001, 442 (2): 319-326
- [9] Ahmed M J, Stalikas C D, Tzouwara-Karayanni S M, et al. Simultaneous spectrophotometric determination of nitrite and nitrate by flow-injection analysis. *Talanta*, 1996, 43(7): 1009-1018
- [10] 孙西艳,洪陵成,笄海文,刘爱平. 双流路互不干扰流动注射在线同时测定水中硝酸盐氮和亚硝酸盐氮. *化学分析计量*, 2009, 18(5): 4-7
- [11] 方肇伦. *流动注射分析法*. 北京: 科学出版社, 1999, 10-14