

基于流动注射法结合分光光度法的水质痕量总氮在线监测

李文, 吕赫*, 程李, 马俊源

(北方工业大学机电工程研究所, 北京 100144)

摘要:针对目前总氮检测设备量程大、检出限高、体积大、废液排量高和测定时间长的问题,以 GB 11894—89 为理论基础,提出了流动注射法结合分光光度法测定地表水质痕量总氮的方法。通过合理设计检测光程、检测流程和结构布局,合理化量程、检出限和废液排量,同时提高空间利用率和检测效率。对痕量总氮监测系统进行了误差测定实验和数据分析。实验结果表明,量程为 0~10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 、检出限为 0.05 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 和相关系数为 0.994 55,满足地表 I~V 类水质监测要求,对于痕量总氮的测定具有较高的精度,重复性测定的相对标准偏差 $\leq \pm 3.69\%$,实际水样对比相对误差 $\leq \pm 2.59\%$ 。测定时长为 25 min,废液排量为 27 mL。该系统适用于站房式、试验室和便携式地表水质痕量总氮的测定。

关键词:流动注射法;分光光度法;痕量总氮;在线监测;地表水

中图分类号:TH741

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)07-0224-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.048

Online monitoring system for trace nitrogen in water based on flow injection and spectrophotometry

LI Wen, LV He*, CHENG Li, MA Jun-yuan

(The Research Institute of Mechanical and Electrical Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144, China)

Abstract: In the light of the current problems of total nitrogen testing equipment such as big measuring range, high detection limit, large volume, high waste liquid discharge and long measuring time, a method for the determination of trace total nitrogen in surface water by flow injection combined with spectrophotometry is proposed on the basis of the theory of GB 11894—89 *Water Quality Determination of Total Nitrogen Alkaline Potassium Persulfate Digestion Ultraviolet Spectrophotometry*. The measurement range, detection limit and spent liquid discharge are rationalized by designing the detection light path, detection route and layout, and the space utilization rate and detection efficiency are improved at the same time. The error measurement experiment and data analysis are carried out for trace total nitrogen monitoring system. The results show that the measurement range is 0–10 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, the detection limit is 0.05 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ and the correlation coefficient is 0.994 55, which meet the monitoring requirements of surface I–V water quality, and has high accuracy for the determination of trace total nitrogen. The relative standard deviation of repeatability measurement is below $\pm 3.69\%$. The relative error to the actual water sample is below $\pm 2.59\%$. 25 minutes is spent in the determination and 27 mL of waste liquid is displaced. This system is suitable for determination of total nitrogen in station, laboratory and portable surface water quality.

Key words: flow injection method; spectrophotometric method; trace total nitrogen; on-line monitoring; surface water

氮元素广泛分布在海水^[1]、植物^[2]、土壤^[3]、地表水^[4-7]中,针对不同存在形态有相应的检测方法。总氮是指水样中的可溶性及悬浮颗粒中的氮含量,包括亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、无机铵盐、溶解态氮及有机含氮化合物中的氮,是评价环境水体富营养化程度的重要指标之一,由于目前总氮检测设备存在

量程大、检出限高、体积大、废液排量高和测定时间长的局限性^[8],因此对于小量程、低检出限、集成度高、废液排量少和检测效率高的总氮监测设备研发具有很大的现实意义。

目前总氮的测定方法有铬柱还原分光光度法^[9]、离子色谱法^[10]和《GB 11894—89 水质 总氮

收稿日期:2018-11-14;修回日期:2019-04-02

基金项目:国家自然科学基金(51205005);北京市科技创新服务能力建设(PXM2017-014212-000013)

作者简介:李文(1975-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事自动控制、机械自动化、机器人辅助设计和传感器设计;吕赫(1993-),男,硕士研究生,通讯联系人,503496670@qq.com。

的测定 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法》^[11]等,其中 GB 11894—89 总氮的测定方法以重复性好、再现性好、准确度高见长,因此,以 GB 11894—89 为理论基础结合流动注射法和分光光度法建立了痕量总氮在线监测系统,利用立式注射泵(流体驱动模块)与多通道切换阀岛(流路切换模块)相配合,使得各试剂顺序进入石英消解池完成消解反应,最后通过氙灯与带有选通滤波片的光电二极管相配合进行吸光度数据采集与分析。该方法适用于环境保护和水质监测领域对总氮测定,同时为其他水质参数相关监测系统的建立提供理论参考。

1 材料与方 法

1.1 仪器与试剂

ZSB-LS-0.9-1-10-2-Q 立式注射泵:液量准确误差 $\leq 1\%$,液量精确度在 $3\% \sim 7\%$,最小进液精度为 $0.0025 \text{ mm}^3/1.0381 \mu\text{L}$;多通道切换阀岛 QHF-SV01-Y-T10-K1.5-S,采用特种氟塑料,适用于各种腐蚀性液体,阀芯采用多向自适用平面贴合,可靠性高;外径 3.2 mm 特氟龙管;日本高砂高压电磁阀;氙灯光源和氙灯驱动,该光源的发射光谱为 $190 \sim 400 \text{ nm}$;美国 Edmund 深紫外光电二极管,响应范围为 $200 \sim 400 \text{ nm}$;220 nm 和 275 nm 的选通滤光片; $0.1 \mu\text{L} \sim 10 \text{ mL}$ 10 种不同量程的 research plus 单道移液器;分辨率为 0.1 mg 的 XP205 高精度电子天平;干燥器;太阳能控制器;串口通讯的人机交互屏。

$40 \mu\text{g/mL}$ 碱性过硫酸钾、盐酸(1+9)、 $10 \mu\text{g/mL}$ 硝酸钾标准溶液依照 GB 11894—89 中所述的技术要求配制而成;GBW(E)081019 $500 \mu\text{g/mL}$ 总氮标准溶液、GB/T 6682—2008 的超纯水,均从国家标准物质共享平台购得,所需溶液均现用现配。

1.2 痕量总氮测定原理

过硫酸钾在 60°C 以上温度的水溶液中能够分解产生硫酸氢钾和原子态的氧,硫酸氢钾在溶液中离解产生氢离子,因此在碱性条件下能够使过硫酸钾完全分解,分解出的原子态氧在 $120 \sim 124^\circ\text{C}$ 条件下可以使水样中含氮化合物中的氮元素转化为硝酸盐。并且在此过程中有机物同时被氧化分解。利用紫外分光光度法于波长 220 nm 和 275 nm 处测出吸光度 A_{220} 和 A_{275} ,吸光度计算式为:

$$A = \lg(1/T) = KBC =$$

$$-\lg[(\text{Sample} - \text{Dark})/(\text{Reference} - \text{Dark})] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A 、 T 、 K 、 B 、 C 、Reference、Dark、Sample 分别为水样的吸光度、介质透射率、摩尔吸收系数、光程、浓度、光源打开状态下记录的水参比光电信号、光源关闭状态下水参比暗背景的光电信号、试剂消解显色完毕后的光电信号。

再通过式(2)计算空白实验校正吸光度 A_{11} 和标样实验的校正吸光度 A_{12} ,并通过式(3)计算真实吸光度 A_{α} ,最后将 A_{α} 带入标准工作曲线得到对应的总氮。

$$A_{11} = A_{220} - 2A_{275} \quad (2)$$

$$A_{\alpha} = A_{12} - A_{11} \quad (3)$$

1.3 系统设计

1.3.1 消解池结构设计

自主设计的消解池结构包含高温高压石英消解管、PTC 加热片、散热扇、氙灯模块、消解池架、光电检测模块、PT100 固定架、PTC 固定架和密封接头。光电检测模块主要由安装有 220 nm 和 275 nm 滤波片的深紫外光电二极管构成。氙灯模块和光电检测模块通过螺纹与消解池架进行联接,PTC 和 PT100 通过绝缘导热胶与固定架进行联接,PTC 和 PT100 固定架通过绝缘导热胶固定在石英消解管上,石英消解管通过密封接头固定在消解池架上,散热扇通过螺钉固定在消解池背面。PTC 加热采用 PID 温控技术,能够准确控制消解温度,在低温环境下还能为显色反应提供较好的温度条件,散热扇能够尽快使消解管达到室温,为后续信号采集的顺利进行提供温度条件,消解池结构示意图如图 1 所示。

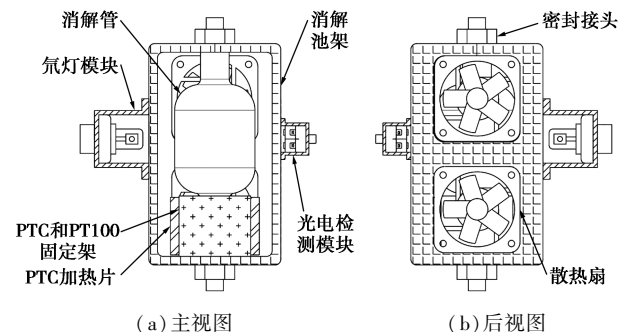


图 1 消解池结构示意图

1.3.2 基于流动注射法结合分光光度法系统平台的原理设计

根据水质痕量总氮在线监测系统的设计要求,设计了基于微控技术的流动注射平台,如图 2 所示。

该平台由系统控制及数据处理模块、水样预处理模块、流动注射模块、高温密闭消解模块、氘灯—深紫外光电二极管信号采集模块构成。各模块的合理布局、管路长度的合理设计、汲液量与时间的精准控制,使得系统的稳定性、可靠性和空间利用率均得到提高。水样预处理模块主要由活性炭和纤维滤纸构成,负责滤除水样中的悬浮物和固体杂质;流动注射模块主要由阀岛、注射泵、储液环和各试剂管路构成,负责各试剂循序进样;氘灯—深紫外光电二极管信号采集模块主要由氘灯、氘灯驱动和深紫外光电二极管构成,负责光电信号采集。

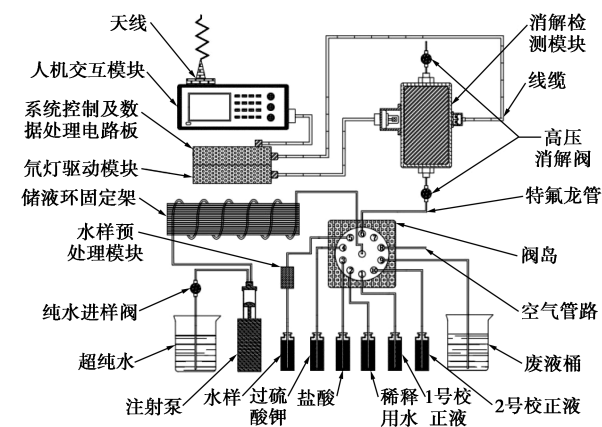


图 2 流动注射平台原理示意图

1.3.3 信号处理的流程设计

系统控制模块通过 485 信号与阀岛和注射泵进行通讯,由主板控制继电器板,从而实现对电磁阀、风扇、PTC 加热装置、光源等电器元件的控制,以提高信号稳定性、准确性和抗干扰性为目的设计的信号处理流程如图 3 所示。

1.3.4 痕量总氮监测系统的空间布局设计

流动注射平台原理设计完成后,从空间利用率、水电分离、压缩体积、节约成本、方便维护的角度出

发进行多参数在线监测模块的空间布局设计。由太阳能电池板、太阳能控制器、蓄电池构成电源模块为系统供电,布局设计示意图如图 4 所示。

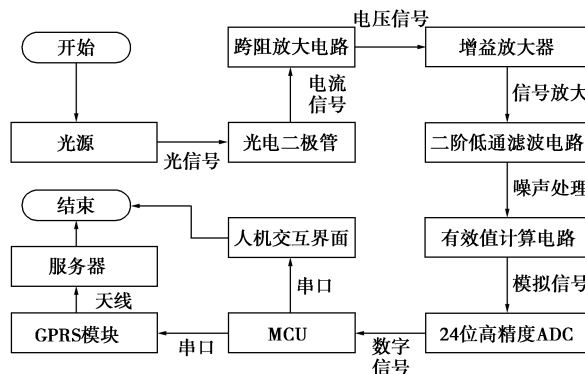


图 3 信号处理流程

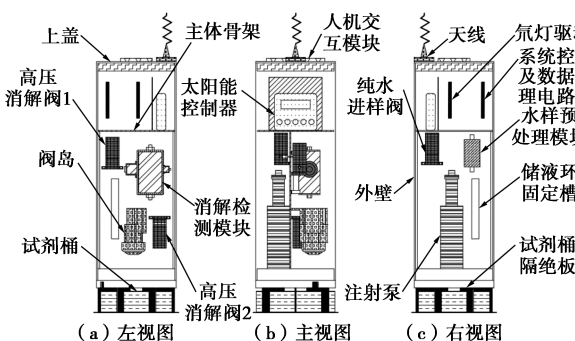


图 4 痕量总氮监测系统布局设计示意图

1.3.5 痕量总氮监测系统的检测流程设计

消解检测控制流程设计作为整个分析系统的核心对测定精确度、系统稳定性、检测效率的影响非常显著,因此消解检测控制流程设计严格遵循《GB 11894—89 水质 总氮的测定》中的技术要求,并在此基础上以提高采样精度、检测精度、检测效率和降低试剂消耗、电能消耗、废液排量为目的对检测流程进行改进,检测流程如图 5 所示。

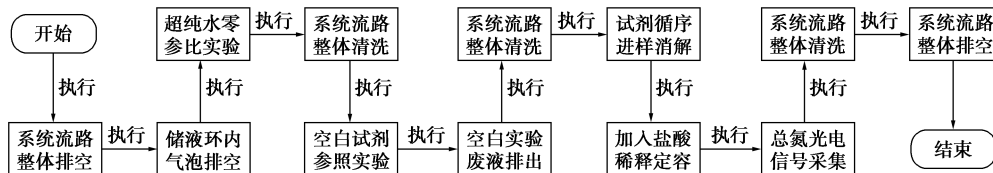


图 5 痕量总氮监测系统检测流程

2 结果与分析

2.1 干扰因素排除

(1) 通过在消解池与检测池上安装遮光盖和进行空白试验来摒除环境光干扰。

(2) 光源—检测管单元在检测前预热 20 min 左右以达到稳定状态。

(3) 各试剂进样均用小段空气隔绝,系统清洗液、废液与储液环中的超纯水之间用小段空气隔绝,各试剂与阀岛用小段空气隔绝。

2.2 标准工作曲线的建立

以超纯水的吸光度为实验吸光度零参考点,测定空白实验及标样实验的吸光度,空白实验除以超纯水代替标样外,采用和标样测定完全相同的试剂与分析步骤,分别取 0.00、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00 mL 的 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硝酸钾标准液加水至 10 mL,所得溶液总氮质量浓度分别为 0.00、0.10、0.30、0.50、0.70、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$,将这 10 个标样分别置于水样瓶并执行检测流程,绘制散点图建立数学模型并拟合出吸光度-质量浓度工作曲线,如图 6 所示。

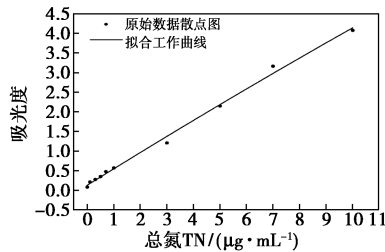


图 6 吸光度-质量浓度工作曲线

由于曲线拟合过程中,校正决定系数会随着拟合函数阶数的提高而提高,与此同时,方程求解计算的难度也会随之增高,因此,针对此问题对校正决定系数和计算复杂度进行分析,最后确定工作曲线拟合函数的阶数为二阶,这样既清楚直观又方便计算,同时测定精度也满足要求,拟合函数相关参数如表 1 所示^[12]。

表 1 拟合函数相关参数表

测定参数	总氮 TN
地表 I ~ V 类水总氮标准限值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.2~2
量程/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0~10
最低检出限/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.05
拟合函数	$y = -0.00195x^2 + 0.42058x + 0.13678$
校正决定系数	0.99455

3 讨论

3.1 重复性及性能对比分析

利用 GBW(E)081019 的 500 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 总氮标准溶液与 GB/T 6682—2008 的超纯水分别配置含氮为 0.50、1.00、2.00、4.00、8.00、10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的总氮标准水样溶液,每组标准混合水样取 6 个平行样,由

痕量总氮监测系统按照浓度由低到高对标准水样溶液进行总氮测定,同时通过计算相对标准偏差(RSD)以分析重复性,总氮重复性的相对标准偏差如表 2 所示。

表 2 总氮重复性分析

水样 编号	总氮/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	测定平均值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	RSD/%
1	0.50	0.48	1.71
2	1.00	0.97	2.19
3	2.00	2.01	2.49
4	4.00	3.96	3.69
5	8.00	7.94	3.26
6	10.00	10.04	3.46

将贵州黔中枢纽、玉舍、兴西湖、百花湖、普定、松柏山和里禾 7 大水库实际水样的测定值与贵州黔北建筑实验测试有限公司第三方实验数据进行对比,结果如表 3 所示。

表 3 7 大水库实际水样误差分析

水库 名称	第三方总氮/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	总氮测定值/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	相对误差/ %
黔中枢纽	2.24	2.29	2.23
玉舍	0.69	0.70	1.45
兴西湖	1.93	1.88	-2.59
百花湖	1.23	1.20	-2.43
普定	2.12	2.08	-1.89
松柏山	1.56	1.59	1.92
里禾	1.12	1.14	1.79

针对市面上 5 个品牌的总氮检测设备进行调研,其性能比对如表 4 所示。

3.2 标准工作曲线的校正

总氮测定的数据校正按照类型分为国家标准样品浓度数据校正和第三方实际水样浓度数据校正,根据待测水样污染程度不同,基于曲线分辨结合交替最小二乘拟合算法,利用标准校正液采用分段函数对标准工作曲线进行校正。

4 结论

利用分光光度法结合流动注射法建立了痕量总氮在线监测系统,对影响系统检测的干扰因素进行了分析排除,具有较高的准确性。实验数据表明,系

表 4 不同品牌设备性能对比

测定参数	厂家型号	量程/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	最低检出限/ ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	重复性/ %	测定时间 /min	尺寸/mm	废液排量/ mL
总氮 TN	天津友美环保, YJ-PN	0~120	0.50	$\leq \pm 10\%$	30	500×420×1550	40
	上海博取仪器, TPN-8000	0~50	0.10	$\leq \pm 10\%$	40	500×320×1650	35
	杭州盈傲仪器, DH312P1/DH313TN	0~100	0.50	$\leq \pm 10\%$	60	500×403×1430	45
	宇星科技, YX-TNP	0~200	0.50	$\leq \pm 5\%$	30	520×400×1500	30
	聚光科技, TPN-2000TP/TN	0~100	0.50	$\leq \pm 5\%$	40	450×400×800	30
	本仪器	0~10	0.05	$\leq \pm 3.69\%$	25	$\pi \times 100 \times 100 \times 800$	27

统量程和最低检出限满足地表 I ~ V 类水对于总氮测定的要求,且拟合曲线校正决定系数较高;系统对于痕量总氮测定的重复性、稳定性、可靠性均较高。该系统能够为今后水质监测多参数的集成提供一定的经验,在空间利用率和参数集成方面仍有较大的提升空间,系统采用太阳能电池板、太阳能控制器、蓄电池构成电源模块为系统供电,更加符合节能、低碳、环保的国家政策,适用于站房式监测、实验室监测和便携式原位监测,能够为水文服务和环境保护提供技术支持。

参考文献

- [1] 王中媛,张宏康,方宏达,等.总磷和总氮的海水与淡水分析方法比较[J].海洋环境科学,2016,35(3):428-433.
- [2] 章海亮,何勇.便携式短波近红外光谱仪器检测土壤总氮含量研究[J].光谱学与光谱分析,2016,36(1):91-95.
- [3] 吕伟仙,葛滢,吴建之,等.植物中硝态氮、氨态氮、总氮测定方法的比较研究[J].光谱学与光谱分析,2004,(2):204-206.
- [4] 蒋然,柴欣生,张翠.影响总氮准确量的光谱检测因素[J].中国环境监测,2012,(4):45-47.
- [5] 张海威,张飞,李哲,等.艾比湖流域地表水水体悬浮物、总氮与总磷光谱诊断及空间分布特征[J].生态环境学报,2017,(6):1042-1050.
- [6] 刘建利,张沛,宋蓓,等.连续流动分析法测定水中总磷、总氮比对研究[J].化学研究与应用,2016,28(7):936-941.
- [7] 刘克,唐新明,赵文吉,等.水体总氮浓度与湿地芦苇叶片高光谱特征关系研究[J].地理与地理信息科学,2015,(2):24-28.
- [8] 李军,陈程.总氮总磷在线自动监测仪的现状与问题[J].中国环境监测,2013,29(2):156-158.
- [9] 王中荣,魏福祥,王盼盼,等.微顺序注射-镉柱还原分光光度法测定海水中总氮[J].分析化学,2016,44(9):1328-1334.
- [10] 丁明军,杨慧中.水中总磷和总氮含量的离子色谱测定法[J].分析化学,2012,40(3):381-385.
- [11] GB 11894—89 水质总氮的测定:碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S].北京:中国标准出版社,1990.
- [12] GB 3838—2002 地表水环境质量标准[S].北京:中国标准出版社,2002. ■

赢创在新加坡的第二座 MetAMINO[®] 蛋氨酸一体化工厂正式投产

2019年6月18日,经过两年的施工建设,赢创在新加坡的第二座生产 MetAMINO[®](DL-蛋氨酸)和其它具有战略意义的前体产品的一体化工厂按计划正式投产。“2014年底投产的裕廊岛蛋氨酸一体化工厂已取得不俗的业绩,现在我们希望第二座工厂能够延续这份成功。”在新加坡举行的投产庆典仪式上,赢创工业集团董事长库乐满表示。

这两座一体化工厂的 DL-蛋氨酸年产能均为 15 万 t,由此,赢创全球的蛋氨酸年产能提升至 73 万 t 左右。新

厂以已成熟运行的原厂为模板,并为之毗邻而建。“凭借与 2014 年所建基地的协同作用,加上两座工厂对前体产品的全面向后整合,以及两厂的联合运行,将显著提升结构效率。”库乐满强调。赢创在这座新一体化工厂上的投资超过 5 亿欧元,并为当地新增 100 多个就业岗位。

赢创在安特卫普(比利时)、韦瑟灵/科隆(德国)、莫比尔(美国亚拉巴马州)和新加坡均设有生产 MetAMINO[®]产品的世界级工厂。这一全球性生产网络可最大限度为客户提供供货保障。(王哲)