

碳氮元素分析仪测试土壤与植物样品的 流程优化

陈雅涵, 谢宗强*, 薛丽萍

(植被与环境变化国家重点实验室, 中国科学院植物研究所, 北京 100093)

摘要:对 vario MACRO cube 元素分析仪测试土壤与植物样品碳氮质量分数的各环节进行效率分析, 找出测试瓶颈, 改进测试流程, 提高了碳氮元素分析仪的分析效率, 同时降低了单位测试成本。通过调整反应管填充量, 规划反应管更换时间, 充分利用仪器的自动进样、自动测试功能, 将测样效率从每天 50~60 样提高至 120~150 样。测试流程的优化对大型科研仪器的有效利用具有积极意义。

关键词:元素分析; 碳氮循环; 效率分析; 成本控制

中图分类号: O6-33

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0185-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.047

Process optimization for measurements of soil and plant samples with carbon/nitrogen element analyzer

CHEN Ya-han, XIE Zong-qiang*, XUE Li-ping

(State Key Laboratory of Vegetation and Environmental Change, Institute of Botany,
the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100093, China)

Abstract: Efficiency analysis is performed over the whole process of determination of carbon and nitrogen content in soil and plant samples with vario MACRO cube element analyzer. By finding out the bottleneck of measurement and improving the operation procedures, analysis efficiency of element analyzer is increased and unit cost is simultaneously controlled. Particularly, analysis efficiency can be improved from 50-60 per day to 120-150 per day through regulating the reagent quantity in reaction tubes, programming the replacement time of reaction tubes and utilizing the auto-sampling and auto-run functions of element analyzer. This process optimization provides positive significances for effective utilization of valuable scientific instruments.

Key words: element analysis; carbon and nitrogen cycle; efficiency analysis; cost control

元素分析仪作为一种实验室常规仪器可同时对样品中的碳、氢、氮、氧、硫等元素进行定量分析测定, 在基础科学研究及农业、食品业、矿业、煤炭、石油化工等行业均有广泛应用^[1-4]。根据需要定量测试的元素种类, 元素分析仪包括多种分析模式, 其中碳氮分析模式在环境科学、生态学研究中的应用尤为广泛。作为植物生长必需的碳和氮在植物体内和大气、水、土壤等环境中大量存在, 构成重要的生物地球化学循环^[5]。近年来, 随着对环境问题的日益关注, 温室气体排放与吸收, 氮沉降等与全球碳氮循环相关问题也成为研究热点, 从而导致碳氮元素分析仪的大量使用^[6-7]。

在宏观尺度进行的环境科学、生态学研究需要采集大量的土壤与植物样品, 元素分析仪的测试压力较大。笔者以德国 Elementar 公司 vario MACRO cube 元素分析仪的碳氮分析模式为例, 对元素分析

仪的各个操作步骤进行统计分析, 比较各个步骤的工作效率, 找出测试瓶颈, 并进行流程优化设计, 从而提高测试效率, 同时降低单位测试成本。

1 元素分析仪分析原理与操作步骤

1.1 分析原理

vario MACRO cube 元素分析仪采用燃烧法对样品元素组成进行分析^[8]。碳氮分析模式下, 样品在灰分管内通氧燃烧, 生成的反应气体依次通过一级氧化管、二级氧化管进一步氧化得到二氧化碳、氮氧化物、二氧化硫、水等氧化产物, 然后通过还原管将氮氧化物还原为氮气, 吸收卤素、硫化物等杂质, 通过干燥管吸收水分, 最后得到氮气与二氧化碳。2 种气体组分分离后, 依次通过热导检测器检测生成量, 从而得到样品中碳、氮元素的质量分数。氧化管的主要填充物(氧化剂)为氧化铜, 还原管的主要

收稿日期: 2015-09-17

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(XDA05050302)

作者简介: 陈雅涵(1984-), 女, 博士, 工程师, 研究方向为生态化学计量学, 010-62836637, yhchen@ibcas.ac.cn; 谢宗强(1965-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为保护生态学和森林生态学, 通讯联系人, xie@ibcas.ac.cn。

填充物(还原剂)为钨粒,干燥管的填充物为五氧化二磷。

1.2 基本操作步骤

vario MACRO cube 元素分析仪基本操作流程如图 1 所示。仪器开机前需称取一定质量的待测样品(植物样品 30 ~ 50 mg, 土壤样品 100 ~ 200 mg), 装填各反应管(氧化管、还原管与干燥管)填充物, 或检查上次测试剩余填充物是否能满足此次测试。

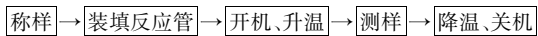


图 1 Macro Cube CN 元素分析仪基本操作流程

开机后仪器开始升温,在测试软件中输入样品名称(包括空白、标样、待测样品)、测试方法、样品质量,并在加样盘中按输入顺序依次放入标样与待测样品,仪器自动按顺序进行测试。样品自动分析结束后,待 3 个反应管(一级氧化管、二级氧化管、还原管)都降温至 100℃ 以下,退出软件,关闭主机电源。

2 元素分析仪通用测试流程的效率分析

2.1 数据来源

元素分析仪测试流程分析的数据来自于 2012 年 2 月至 2015 年 6 月,3 台 vario MACRO cube 元素分析仪积累的测试记录包括 25 万样次的植物与土壤样品测试,3 万样次的空白、标样与条件化测试,以及仪器配件与耗材的使用、更换记录等。

2.2 通用测试流程效率

元素分析仪各操作流程中最核心的是测样步骤,其他步骤都是为测样步骤进行准备、调试等。不同样品的质地、碳氮质量分数不同,测试时间略有差异,但 98.1% 的样品都在 6 ~ 9 min 的范围内。各类样品(包括植物、土壤、空白、标样与条件化测试)的测试时间统计表明,空白的测试时间最短,平均为 7.15 min,植物样品测试时间长于土壤样品,两者分别为 7.60 min 与 7.37 min,标样与条件化测试平均为 7.70 min。所有类型测试样品汇总的平均测试时间为 7.50 min。

单位样品的测样时间反映了仪器理论的最大产能,按平均测样时间 7.50 min 来计算,实验员每天 8 h 的工作时间理论上可测试 64 个样品,但由于测样前的准备工作、反应管失效后更换以及仪器状态调试等,实际每天测试样品数量仅为 50 ~ 60 个。

各操作步骤的工作频度和单位操作耗费的时间如表 1 所示,其中样品称样时间远低于测样时间,因

此称样的速度并不影响整体的测样效率;装填、更换各类反应管每次所占用的时间均在 5 min 以内,且可使用备用管提前进行装填,需要时仅更换即可,耗费时间对测样效率的影响可忽略不计。耗费时间最长的步骤是仪器升温与降温,其中降温长达 4 ~ 5 h,是对测试效率影响最大的步骤。此外降温、升温分别在更换反应管前后进行,尽管更换反应管本身耗时极短,但由此需要进行的降温、升温步骤极大影响了测试效率。

表 1 各操作步骤工作频度和耗费时间统计

步骤	工作频度	耗费时间
称样	120 ~ 150 样/d	2.5 min/样
灰分管清理	土壤样品测试 50 ~ 60 个清理 1 次, 植物样品测试 100 ~ 150 个清理 1 次	1 min/次
还原管更换	测试 200 ~ 300 个样品更换 1 次	2.5 min/次
一级氧化管更换	测试 800 ~ 1000 个样品更换 1 次	5 min/次
二级氧化管更换	测试 5000 ~ 6000 个样品更换 1 次	3 min/次
干燥管更换	样品含氢量不同,更换时间不定, 可根据颜色变化判断是否需要更换	2 min/次
升温	开机测试时或更换反应管后	40 ~ 50 min/次
降温	测试结束时或更换反应管前	4 ~ 5 h/次

3 元素分析仪测试流程优化

3.1 优化的技术环节

按照基本操作步骤,同时考虑实验员的每日工作时间,每天的测试样品数量仅为 50 ~ 60 个,不能满足测试高峰期的测样需求,需要提高仪器的测试效率。

效率分析结果表明,降温、升温是影响仪器测试效率的瓶颈环节,而降温、升温与更换反应管有关,为提高仪器的测试效率,应尽量减少更换反应管的次数。据此对元素分析仪的测试流程进行了优化设计,以 24 h 为循环周期,使所有反应管的更换在每天同一时间进行,每天只需进行 1 次升温、降温,测试样品数量可达到每天 120 ~ 150 个。具体的测试流程如图 2 所示,矩形框表示仪器的工作步骤,圆角矩形框表示实验员进行的操作步骤:

(1)早上 8:00 开机或设置仪器叫醒。

(2)实验员更换所有需要更换的反应管,包括:
①还原管。每天更换 1 次,因每天测试样品为 120 ~ 150 个,而还原管按说明书填充可测试 200 ~ 300 个样品,根据当天计划测试的样品数量,相应地

按比例减少还原管中钨粒(还原剂)的填充量。
②灰分管。每天早上清理1次。③一级氧化管和二级氧化管。根据记录的已经测试的样品数量,判断是否需要更换。④干燥管。根据颜色变化判断是否需要更换。

(3)仪器升温完成后,依次进行空白测试和标样测试。实验员观察仪器运转一切正常后,在进样盘中加入前1 d称量准备好的样品50个,开始进行样品测试。

(4)在仪器测试样品的同时称量准备下1 d的样品,填充备用的反应管。

(5)下午4:00~5:00,50个样品测量完成。如果是50个土壤样品,燃烧产生的灰分较多,继续测试有可能堵塞通氧管,还需要进行1次清灰。此次清灰由有经验的实验员在仪器未降温的情况下完成。

(6)根据仪器状态,继续在进样盘添加70~100个样品以及标样(其中土壤样品不超过50个,以免灰分较多堵塞通氧管)。设置仪器自动运行,测试

完成后自动休眠,实验员下班后,仪器自动连续进行测试。

(7)测试完成后,仪器自动休眠、降温,4~5 h后,温度降至100℃以下,继续开始下一个测试循环。

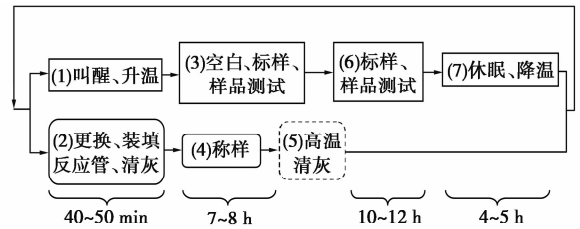


图2 优化测试流程

3.2 流程优化的成效

与通用测试流程相比,优化测试流程主要通过规划反应管更换和清理的时间,调整反应管填充量,延长测样时间等方式,提高了元素分析仪的测试效率,同时也降低了单位测试成本,各改进步骤的优化成效如表2所示。

表2 优化测试流程各改进步骤的优化成效

改进步骤	优化前	优化后	优化成效	
			降低单位成本	提高测试效率
还原管更换	失效时更换	每天定时更换;相应减少钨粒填充量满足当天测试	由于钨粒氧化后体积膨胀,会挤压钨粒支架和还原管壁,减少钨粒填充量也提高了钨粒支架和还原管的使用寿命	反应管更换、清理均每天定时进行,减少了仪器降温、升温次数,提高了测试效率
氧化管更换	失效时更换	根据已测试样品个数判断是否需要更换;与还原管更换同时	反应管更换、清理时间均提前规划,减少了由于反应管失效/堵塞造成的数据损失等	
灰分管清理	堵塞通氧管时清理	每天定时清理		
测样时间	7~8 h/d	17~20 h/d	仪器休眠期间载气(高纯氦气)仍以60 mL/min的流速通过仪器气路,测样时间的延长减少了仪器休眠时间,从而提高了高纯氦气的利用率	测样时间延长增加了测试样品数量

4 结语

通过分析元素分析仪各操作步骤的工作效率,找出影响效率的瓶颈环节,对测试流程进行了优化设计,将元素分析仪测试效率从50~60样品/d提高至120~150样品/d,同时也降低了单位测试成本。

以上流程分析均基于仪器运转与样品测试正常的情况下,实际测试中如遇到设备故障、碳/氮峰值拖尾等情况均会影响测试效率。为保证仪器的测试效率,应注重仪器维护保养,遵守操作规程,对样品预处理做好质量控制,了解样品碳/氮质量分数范

围,采样合适的通氧方法等。

在优化流程中的高温清灰环节也需要特别注意,由于测试过程中灰分管所在的一级氧化管温度高达960℃,操作过程具有一定的危险性,仅在必需时由有经验的实验员完成,一般情况下每天至多测试50个土壤样品,尽量避免进行高温清灰。元素分析仪能够在设计上加以改进,使成为瓶颈的清灰步骤能够自动化,或在不降温的情况下能够方便操作。

部分实验室除需要对样品直接进行上机测试之外,还需要对样品进行前期处理,如土壤需要进行

(下转第189页)

2.2 安全保护系统

不同的安全保护系统定义如下。

初级保护系统:过程控制系统需要达到探头、报警和潜在工艺风险的控制。

二级保护系统:需要提供额外的保护系统并且独立于初级保护系统,典型的例子有防止超压的安全阀。

紧急保护系统:火灾燃气监测、紧急关断和放空系统的设计是为了遏制工艺控制系统失效监测和关断等可控的风险。

2.3 安全研究和审查

为了设计过程有一个令人信服并且满意的过程,安全、环保、辅助保护、安全研究、审查需要被执行并且安全文件需要准备。

HAZID:定义主要风险源及可能产生的后果,并提出保护措施。

HAZOP:定义工艺流程及生产操作过程中的危险及后果,并提出保护改进措施。

ENVID:针对建设期及生产运行期间对环境的影响及保护措施。

安全文件档案:建立安全文件档案,对后期施工及生产运行进行指导。

2.4 平面布置原则

平面布置的原则主要是确保设备、厂房的位置、间距安全合理,避免会对工厂自身及周边造成危害潜在的危险的存在

国外设计规范主要依据 IP19 及 IP15,主要规定了设备间最小的间距要求,防火区域及紧急关断阀

的位置。

充分分隔设备和服务区潜在的易燃和有毒物质;分离站场边界及公共区域;充分分离可燃碳氢化合物和火源;充分分离碳氢化合物处理区和应急设施与主要安全设备、逃生路线及非危险区域;在危险条件下保证安全功能完整,确保有足够时间有序疏散;控制设施和相关建筑应优先布置,使其在热辐射或爆炸超压造成事故期间不受影响;如果无法实现,例如由于在已建站场布置时,建筑建设应足以承受意外载荷的影响;消防和相关车辆要有足够的维护和进入区域;在危险条件下,从所有区域到紧急集合点要有足够的逃生路径;足够的泄露及外溢措施;站场布置应根据盛行风向避免可燃和有毒气体进入安全区或场外有人居住的范围;最小化站场受自然因素的影响;火炬和放空筒的布置应考虑对站场的干扰及人员危害最小化。

2.5 危险区域划分

危险区域划分是分类可燃气体泄露区域的一种方法。

划分危险区域的目的是为了操作运行过程中的可燃气体释放并且避免可燃介质与电气火花及机械火花接触的可能性。主要体现在以下方面:根据其程度的危险区域分类,正确选择要安装的设备类型;确保点火来源与可燃介质是隔离的;确定燃烧设备进口、出口及烟囱位置;确定特定地区表面最大允许温度;定义从通风口危险区域的范围;确定可燃气体探测器的位置。

(上接第 187 页)

风干、过筛、挑除植物残体、研磨,植物需要进行粉碎、研磨等,各个前处理步骤都有不同的处理速度。同样地,应用效率分析的基本思想,可有效安排实验人手。其他有大量样品测试需求的大型仪器,也可进行测试效率分析,提高样品的测试效率,使仪器得到有效利用。

参考文献

- [1] 戴丽婧,高敏,张剑锋,等.自动元素分析仪测定碳纤维中氮、碳、氢[J].理化检验:化学分册,2012,48(8):926-931.
- [2] 钟国才,陈威,吴军辉,等.利用元素分析仪测定大米粗蛋白含量的方法探讨[J].食品工业,2014,35(2):158-160.

- [3] 徐国栋,葛建华,王凤玉,等.应用元素分析仪测定铅锌矿中的高含量硫[J].岩矿测试,2015,34(2):234-237.
- [4] 冯婷,马风云,黄雪莉.基于常量元素分析的煤炭分类研究[J].煤质技术,2012,(1):9-12.
- [5] Chapin III FS, Matson P A, Vitousek P. Principles of terrestrial ecosystem ecology (2ed) [M]. New York: Springer, 2011.
- [6] 殷鸣放,赵林,陈晓非,等.长白落叶松与日本落叶松的碳储量成熟龄[J].应用生态学报,2008,19(12):2567-2571.
- [7] Chen Y H, Han W X, Tang L Y, et al. Leaf nitrogen and phosphorus concentrations of woody plants differ in response to climate, soil and plant growth form[J]. Ecography, 2013, 36: 178-184.
- [8] Pella E, Colombo B. Study of carbon, hydrogen and nitrogen determination by combustion-gas chromatography [J]. Mikrochimica Acta, 1973, 61(5): 697-719. ■