

文章编号:1008-1542(2012)05-0464-05

海水总磷总氮在线自动监测装置

魏福祥, 张帆, 张楠

(河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要:采用独特的多通道流路设计,使用蠕动泵,辅以自动控制系统,使总磷总氮的消解、显色、测定及数据处理过程等分别自动完成,进而实现了海水中总磷、总氮的现场自动测量。装置的检出限为 0.001 74 mg/L(总磷质量浓度)、0.003 75 mg/L(总氮质量浓度),精密密度为 7.06%(总磷)、2.17%(总氮),加标回收率是 98.1%(总磷)、92%(总氮)。

关键词:总磷;总氮;在线自动监测装置

中图分类号:X834 文献标志码:A

On-line automatic monitoring device for total phosphorus and total nitrogen of seawater

WEI Fu-xiang, ZHANG Fan, ZHANG Nan

(College of Environmental Science and Technology, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: Unique multi-channel flow path is designed and peristaltic pumps are used. Supplemented by automatic control system, the digestion, color, measurement and data processing are separately completed and the total phosphorus and total nitrogen of seawater are automatically measured. The detection limits are 0.001 74 mg/L (TP) and 0.003 75 mg/L (TN). The relative standard deviations are 7.06% (TP) and 2.17% (TN). The detection extraction recoveries are 98.1% (TP) and 92% (TN).

Key words: total phosphorus; total nitrogen; online automatic monitoring device

海水中总磷(TP)和总氮(TN)的监测能实时有效地为海洋环境科学研究提供可靠数据。真实客观地了解和掌握海洋环境的质量状况、污染程度及其变化规律,进而提出防治污染技术和措施,对海洋环境的监督和保护具有重要意义。目前国内外 TP, TN 联合测定仪不适合用于海水监测,海水 TP, TN 船载自动监测的研究报道较少,尚无商品化的海水中 TP, TN 现场自动监测仪面市^[1-2]。用于海水中 TP, TN 的现场自动测量仪,需要考虑实验环境条件的影响,且海水水体相对于淡水水体成分复杂,监测标准尚没有确定,需建立切实可行的快速在线监测方法。

1 仪器监测原理

TP, TN 自动监测系统由样品在线消解模块、显色反应模块、分光光度测定模块以及电子控制模块 4 部分组成,采用微波加热化学氧化-紫外线催化光化学氧化双重消解技术在线消解样品,将海水中各种形态的磷和氮一次性完全消解。消解后的总磷全部转化为正磷酸盐,利用磷钼蓝分光光度法测定;总氮转化为硝酸

收稿日期:2012-03-27;修回日期:2012-05-14;责任编辑:王海云

基金项目:国家 863 课题资助项目(2007AA09210109)

作者简介:魏福祥(1955-),男,河北沧州人,教授,主要从事环境监测方面的研究。

盐,用铜镉还原-分光光度法测定^[3-8]。即消解后的样品溶液分别与总磷、总氮显色剂混合,完成在线显色反应后顺序进入分光光度测定模块的流通池,分别在不同波长条件下进行吸光度的在线测定。而整个实验的进行以及装置中各种硬件的运行都由核心控制器配以计算机电子电路及开发的相应软件进行控制。实验装置模块图见图 1。

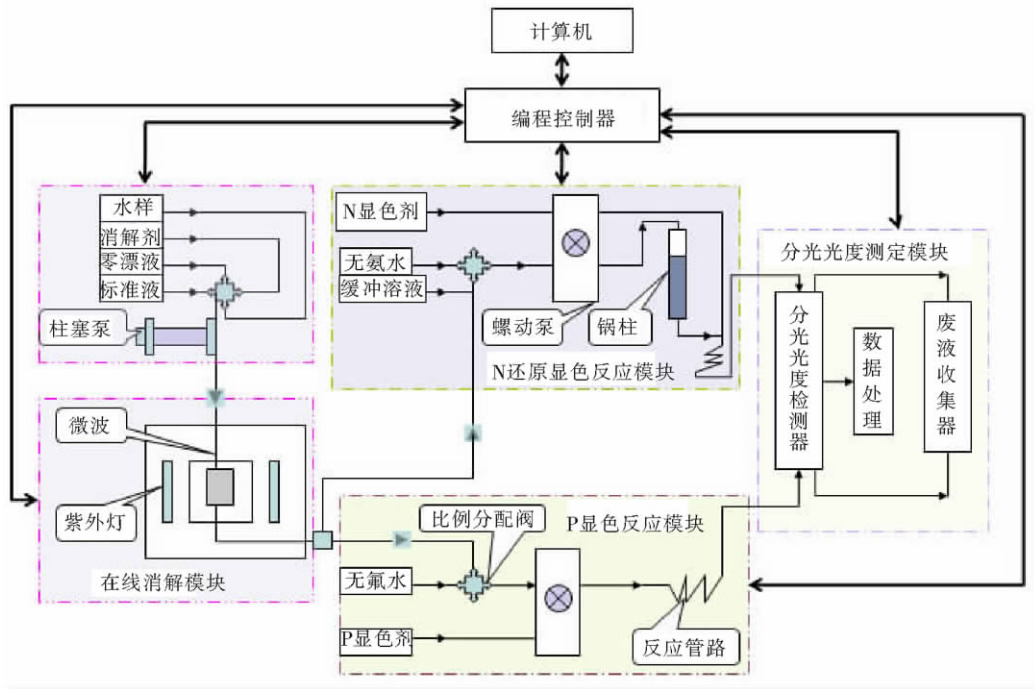


图 1 装置模块示意图

Fig. 1 Process of the device

2 装置结构组成

2.1 装置模块组成

1) 在线消解模块

海水样品、消解剂、零漂液、标准液均通过比例分配阀和柱塞泵连接到消解装置, $K_2S_2O_8$ 溶液和 $NaOH$ 溶液按一定的比例混合作为氧化剂与样品同时被注入到消解罐中进行消解; 消解液在 220 s 内逐渐升高到 $140\text{ }^\circ\text{C}$, 此时碱性环境中不同形态的氮被氧化成硝酸盐; 在消解罐内保持 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的温度条件进行消解 780 s, 弱酸性环境中各种形态的磷被氧化成正磷酸盐。消解罐外部由 5 根紫外灯管组成紫外光发射器, 功率为 40 W; 内部装有微波发射器, 最大输出功率为 165 W。在线紫外微波联合消解装置包括: 自动进液控制部分、在线紫外微波联合消解部分以及电子控制线路。

其中, 零漂液即实验用水无氨水, 自制的二次蒸馏水, 使用无氨水可以消除实验背景中磷和氮的影响, 以达到清洗仪器和调节仪器基线的目的。比例分配阀又叫梯度混合阀、流体分配阀, 其包含 5 个通道, 其与柱塞泵和蠕动泵配合使用, 实现了向消解罐内同时注入 4 种不同的化学试剂, 这种比例分配阀具有耐腐蚀、不漏液并且化学试剂残留较少等优点。通过电磁的快速循环, 分配阀可用于在常压下提供调制流速, 而且在相同的压力下提供相等的流速, 开关时间仅仅为 2 ms。

2) 显色反应模块

消解后的试样流入电子冷凝器中冷却降温后被分为 2 部分, 分别用于总氮和总磷的测定。其中一部分通过比例分配阀, 经蠕动泵在氯化铵载液的推动下至铜镉还原柱, 硝酸盐氮被还原为亚硝酸盐氮后与显色剂在三通阀处混合, 二者在试样反应管路中混合均匀, 进入分光光度计测定, 利用的是铜镉还原-分光光度法进行测定。另一部分试样在无氨水载液的携带下与正磷酸盐显色剂在三通阀处混合, 二者在试样反应管路中混合均匀, 进入分光光度计测定其吸光度, 利用的是磷钼蓝分光光度法进行测定。

实验中总氮的载液氯化铵质量浓度为 0.02 g/mL , 由于铜镉还原柱必须在碱性环境下实验, 故需要氯化

铵调节溶液的 pH 值,此外氯化铵对硝酸盐氮的还原没有影响。实验中总磷的显色需要静止一段时间才能达到最佳效果,当样品显色完成以后开始进行检测时,需要无氨水作为载液为样品的流动提供推动力,此外无氨水对总磷的检测没有影响。

3)分光光度测定模块

使用的分光光度测定装置是由稳压稳流光源、发光二极管、样品池、滤光片、光电池和运算放大器 6 部分组成,其示意图为图 2。其中流通池是检测器中的测量部件。用于分光光度检测的主要有 U 型流通池、光纤反射池等,本仪器采用 Z 型流通池。图 3 为光电接收系统实物拍摄图。

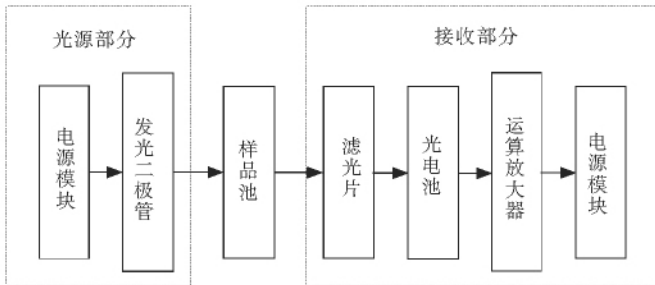


图 2 分光光度测定装置示意图
Fig. 2 Photoelectric measurement device

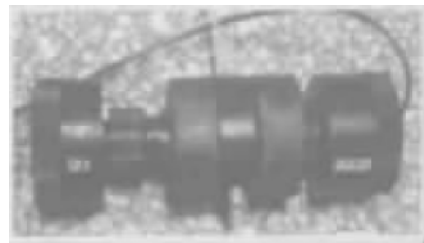


图 3 光电接收系统
Fig. 3 Photoelectric receiving system

4)装置的自动控制

海水 TP, TN 在线自动监测装置采用西门子可编程控制器(PLC)作为监测装置的核心控制器,实现对注射器、蠕动泵、电磁阀、光度测定装置等设备的控制。自动控制系统通过配置 RS232 串行通信口,完成与 PLC 的通信,实现 PLC 与车载服务器数据的对接。系统软件是基于 Microsoft Visual C++ 6.0 软件开发平台开发、设计的,共有 14 个源文件,15 个头文件。主要由设计流程模块、手动实验模块、实时监测模块、参数配置模块、串口通信模块 5 部分组成。通过模块集成和软件设计,在程序控制下自动完成采样、消解、显色、测定等过程,进行数据处理及传输,显示测定结果。

2.2 装置硬件结构

海水 TP, TN 在线自动监测装置主要组件的连接包括:联合消解装置(微波和紫外)、柱塞泵、蠕动泵、电磁阀、镀铜镉柱和分光光度测定装置。装置采用独特的多通道流路设计,通过电磁阀控制各流路开关,使海水中的 TP, TN 在同一消解罐中消解,在 2 个不同的流路中分别完成 TP, TN 的显色和测定过程。装置内部结构示意图见图 4。

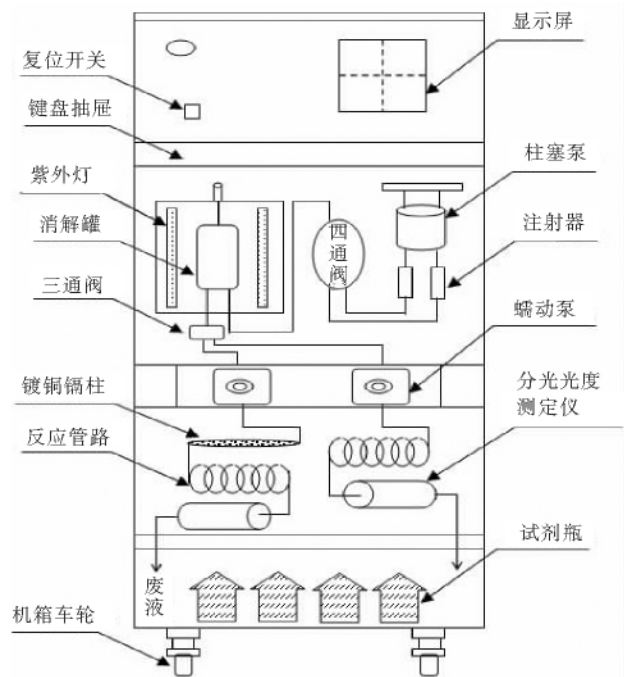


图 4 装置结构示意图
Fig. 4 Structure of the device

其中,显示屏为 6 寸彩色液晶屏,配以触摸屏驱动板和笔记本硬盘构成仪器的软件控制系统;型号为 HT-7484 的采集卡完成实验信息的传输,并通过计算机实现数据的后续处理;MTV-2-1/4UJHT-20 和 WTB-3R-N3F 型号的电磁阀配合柱塞泵和蠕动泵使用,实现各种不同化学试剂的注入,控制液体在管路中的流动,控制的精确度和灵活性很高,且耐腐蚀,耐高温,无漏液现象,试剂残留少;由电动机和注射器组成的柱塞泵通过改变活塞位移距离使消解样品注入到消解系统中,而改变的距离由位控器控制步进电机来确定;紫外灯和带有微波天线的消解罐构成了微波加热化学氧化-紫外线催化光化学氧化双重消解系统,完成样品中各种磷和氮的彻底完全消解;蠕动泵驱使管路中液体的流动,通过重复压缩弹性管使管中流体朝一定方向

运动,而流体的流速由管的直径和压缩速度来决定,从而给通道提供了相对稳定且具有恒定流量的液体;以 1 根长为 15 cm、内径为 6 mm 的玻璃滴管作为外壳,向内填装镀铜铜粒即为还原柱,可将硝酸盐定量地还原为亚硝酸盐;TP, TN 的反应管路都是规格为 $\Phi 4 \times 2.4$ 的硅胶软管,长约 1 m,通过蠕动泵的驱使,磷酸盐及亚硝酸盐和各自的显色剂在硅胶管中进行反应、显色;显色后的磷和氮分别进入各自的分光光度测定装置,其中测定磷的可见光波长为 710 nm,测定氮的可见光波长为 525 nm;机箱最底部盛放实验中所用到的各种试剂溶液,进入仪器的各种试剂分别与其进液口相对应,且各试剂均置于 500 mL 的聚四氟乙烯塑料瓶中。

3 装置运行条件优化

通过改变吸液时间、蠕动泵速度以及吸光度采集时间和点数,实现吸光度与时间关系曲线峰稳定,从而确定实现样品消解、显色、测定等过程的最佳实验条件。其中吸液时间是指样品在消解罐消解后,从消解罐吸出的时间;泵速是指蠕动泵的转速,其大小影响着流路中样品的流动速度;采集时间是指样品与显色剂充分反应,显色稳定后开始采集吸光度的时间;采集点数指在连续稳定显色的过程中,采集吸光度的次数。

为了获得最佳的装置运行条件,根据主要影响因素,在预实验的基础上,设计 4 因素 3 水平的正交试验,见表 1。

表 1 装置运行条件正交试验设计表

Tab. 1 Orthogonal design of the device operating conditions

水平	因素			
	吸液时间/s	泵速	采集时间	采集点数/个
1*	N:吸 580	N:16×8	N:流动 100 s 后开始采集	N:500
	P:吸 450	P:8×8	P:静置 600 s 后开始采集	P:100
2*	N:吸 350	N:8×8	N:流动 250 s 后开始采集	N:600
	P:吸 300	P:8×8	P:静置 900 s 后开始采集	P:150
3*	N:吸 370	N:16×8	N:流动 200 s 后开始采集	N:500
	P:吸 370	P:16×8	P:静置 900 s 后开始采集	P:200

确定装置运行条件为

磷:吸液时间为 370 s,泵速为 16×8,静置 900 s 后采集,采集点数为 100 个;

氮:吸液时间为 370 s,泵速为 16×8,样品流动 250 s 后采集吸光度,采集点数为 500 个。

在优化的运行条件下,磷、氮吸光度与时间关系曲线图见图 5。



图 5 磷、氮吸光度谱线图

Fig. 5 Absorption spectrum chart of the phosphorus and nitrogen

4 装置性能

为检验仪器的测定效果,分别在上述优化的运行条件下,对国家海洋局生产的标准海水(中国系列标准

海水)和采自青岛渤海湾的海水进行 TP, TN 测定。首先,依次向仪器中输入质量浓度为 0~10 mg/L 的硝酸钾标准溶液和质量浓度为 0~5 mg/L 的磷酸二氢钾标准溶液,分别测得相应的吸光度,由此制作硝酸盐氮和正磷酸盐的标准曲线(Y 为吸光度, X 为浓度): $Y_{\text{硝酸盐氮}} = 1.634X_{\text{硝酸盐氮}} + 0.063 (r=0.990)$; $Y_{\text{正磷酸盐}} = 0.245X_{\text{正磷酸盐}} + 0.00058 (r=0.987)$ 。

1) 检出限实验(见表 2)

对总磷、总氮测定仪进行检出限实验,对空白试剂(即无氨水)进行 10 次平行测定,按以下公式计算:

$$D = \frac{3S}{\text{标准曲线斜率}}$$

得到总磷、总氮检出限分别为 0.00174 mg/L, 0.00375 mg/L。

表 2 检出限实验

Tab. 2 Experiments of detection limit

$A_{\text{磷}}$	0.000768	0.000571	0.000758	0.000379	0.000429	0.000618	0.000602	0.000566	0.000557	0.000347
$A_{\text{氮}}$	0.113	0.111	0.107	0.111	0.110	0.108	0.107	0.112	0.109	0.110

2) 精密度实验(见表 3)

配制含氮质量浓度为 1 mg/L 的烟酸试样和含磷质量浓度 1 mg/L 的甘油磷酸二钠试样作为消解液进行精密度实验,总磷的 RSD 为 7.06%,总氮的 RSD 为 2.17%。

表 3 精密度实验

Tab. 3 Experiments of the relative standard deviation

$A_{\text{磷}}$	0.098	0.104	0.111	0.118	0.103	0.099	0.113	0.110	0.104	0.107
$A_{\text{氮}}$	1.541	1.517	1.516	1.469	1.574	1.505	1.501	1.520	1.514	1.517

3) 水样加标回收实验

用本装置对青岛近海岸海水中的 TP, TN 进行了加标回收率的测定,将采得的水样用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,并置于 4 $^{\circ}\text{C}$ 保存。实验结果见表 4。总磷的加标回收率平均值为 98%,总氮的加标回收率平均值为 92%。

表 4 水样加标回收实验

Tab. 4 Recovery of standard addition method

物质	测定海水本底值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	5 次测定平均值/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均加标回收率/%
总磷	0.334	0.8	1.118	98
总氮	0.124	0.5	0.584	92

注:实验样品数为 5 个。

5 结 语

海水 TP, TN 在线自动监测装置采用微波加热化学氧化-紫外线催化光化学氧化双重消解技术消解样品,实现了 TP, TN 的完全消解^[9-10]。多通道流路设计,使用蠕动泵驱动不同试剂,实现各模块的集成。运用现代自动进样技术、自动测量技术、自动控制技术、计算机应用技术以及相关的软件和通信网络,实现海水中 TP, TN 的快速、准确、灵敏的现场自动测量。

参考文献:

- [1] 孙西艳, 冯巍巍, 陈令新. 全自动总氮在线分析仪的研制[J]. 现代科学仪器(Modern Scientific Instrument), 2011(2):57-60.
- [2] 邹琳, 周圣东, 陈卫. 高压消解/流动注射光度法同时测定水中总氮与总磷[J]. 中国给水排水(China Water & Wastewater), 2009, 25(22): 93-97.

(下转第 474 页)

参考文献:

- [1] ASHLEY K I, MAVINIC D S, HALL K J. Bench-scale study of oxygen transfer in coarse bubble diffused aeration [J]. *Water Research*, 1992, 26; 1 289-1 295.
- [2] JENKINS K B. Application of oxygen microbubbles for in situ biodegradation of *p*-xylene-contaminated groundwater in a soil column [J]. *Biotechnology Progress*, 1993, 9; 394-400.
- [3] PARK J Y, CHOI Y J, MOON S, et al. Microbubble suspension as a carrier of oxygen and acclimated bacteria for phenanthrene biodegradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163; 761-767.
- [4] CHOI Y J, PARK J Y, KIM Y J, et al. Flow characteristics of microbubble suspensions in porous media as an oxygen carrier [J]. *Clean*, 2008, 36 (1):59-65.
- [5] CHU L B, YAN S T, XING X H, et al. Enhanced sludge solubilization by microbubble ozonation [J]. *Chemosphere*, 2008, 72; 205-212.
- [6] AGARWAL A, NG W J, LIU Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment [J]. *Chemosphere*, 2011, 84; 1 175-1 180.
- [7] TERASAKA K, HIRABAYASHI A, NISHINO T, et al. Development of microbubble aerator for waste water treatment using aerobic activated sludge [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66; 3 172-3 179.
- [8] CHU L B, XING X H, YU A F, et al. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2007, 68; 1 854-1 860.
- [9] HASEGAWA H, NAGASAKA Y, KATAOKA H. Electrical potential of microbubble generated by shear flow in pipe with slits [J]. *Fluid Dynamics Research*, 2008, 40(5); 55-564.
- [10] XU Q Y, NAKAJIMA M, ICHIKAWA S, et al. A comparative study of microbubble generation by mechanical agitation and sonication [J]. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 2008, 9; 489-494.
- [11] SHIN W T, MIRMIRAN A, YIACOUMI S, et al. Ozonation using microbubbles formed by electric fields [J]. *Separation and Purification Technology*, 1999, 15; 271-282.
- [12] BREDWELL M D, WORDEN R M. Mass-transfer properties of microbubbles(I);Experimental studies [J]. *Biotechnology Progress*, 1998, 14; 31-38.
- [13] WORDEN R M, BREDWELL M D. Mass-transfer properties of microbubbles(II);Analysis using a dynamic model [J]. *Biotechnology Progress*, 1998, 14; 39-46.
- [14] ROSSO D, STENSTROM M K. Surfactant effects on α -factors in aeration systems [J]. *Water Research*, 2006, 40; 1 397-1 404.
- [15] WAGNER M R, PÖPEL H J. Surface active agents and their influence on oxygen transfer [J]. *Water Science and Technology*, 1996, 34; 249-256.
- [16] CHERN J M, CHOU S R, SHANG C S. Effects of impurities on oxygen transfer rates in diffused aeration systems [J]. *Water Research*, 2001, 35; 3 041-3 048.
- [17] WU J L, HUANG X. Effect of mixed liquor properties on fouling propensity in membrane bioreactors [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 342; 88-96.
- [18] JIA S, CHEN G, KAHAR P, et al. Effect of soybean oil on oxygen transfer in the production of tetracycline with an airlift bioreactor [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 1999, 87; 825-827.
- [19] LEU H G, LIN S H, SHYU C C, et al. Effects of surfactants and suspended solids on oxygen transfer under various operating conditions [J]. *Environmental Technology*, 1998, 19; 299-306.
- [20] 张 磊,刘 平,刘 春,等.微气泡及其在环境污染控制中的应用[J].河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology),2011,28(1):59-63.

(上接第 468 页)

- [3] 冯 伟,何 军.烘箱加热-碱性过硫酸钾消解-离子色谱法分析水中总氮[J].环境研究与监测(Environmental Research and Monitoring), 2011, 24(2); 20-22.
- [4] 钟卉芳.钼酸铵分光光度法测定总磷有关问题的探讨[J].广东科技(Guangdong Science and Technology), 2011(6): 18-19.
- [5] 刘小骐,冯晏辉,李艳苹,等.等离子体发射光谱法直接测定海水中总磷[J].中国给水排水(China Water & Wastewater), 2010, 26(12): 123-125.
- [6] 马春生,潘 红,周洪英,等.发展海洋环境监测的意义和作用[J].科技创新导报(Science and Technology Innovation Herald), 2010(2): 123-124.
- [7] HUANG Xiao-lan, ZHANG Jia-zhong. Rate of phosphoantimonylmolybdenum blue complex formation in acidic persulfate digested sample matrix for total dissolved phosphorus determination: Importance of post-digestion pH adjustment[J]. *Talanta*, 2008, 77; 340-345.
- [8] COHEN M A. Optimal enforcement strategy to prevent oil spills: An application of a principal-agent model with "Moral Hazard"[J]. *Journal of Law and Economics*, 2007(30):23-27.
- [9] 傅晓文.消解后海水中硝酸盐氮和正磷酸盐磷在线监测技术的研究[D].石家庄:河北科技大学,2009.
- [10] 雷立改.海水中总磷、总氮在线自动消解装置的研制[D].石家庄:河北科技大学,2010.