海洋站总氮自动监测仪的研制

王盼盼, 魏福祥, 崔建升, 刘大喜, 何　礼

(河北科技大学 环境科学与工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要: 基于海洋监测站无人值守自动监测要求, 通过控制程序, 实现微波-过硫酸盐消解, 镉柱还原, 流动注射紫外分光光度法连续测定近岸海域海水中总氮。在设计改进仪器模块的条件下, 通过试验, 优化测定条件。实验结果证明, 海水中总氮浓度与吸光度呈良好线性关系, 总氮质量浓度为 0.010~10 mg/L 时, 线性方程为 y=0.185x+0.043, 相关系数 r=0.9990。标准样品检验, 实验相对标准偏差(RSD)为 0.89%, 样品的加标回收率在 98%~102%。方法稳定性: 零点漂移在±0.5%之内, 量程漂移在±3%之内, 符合《近岸海域水质自动监测技术规范》(HJ731-2014)要求。该方法测定实际海水样品总氮质量浓度为 0.1927mg/L, 与国标法测定结果 0.209 4 mg/L 无显著性差异。实现了近岸海域总氮的实时监测和预警监测。

关键词: 海洋站; 总氮; 微波消解; 流动注射法(FIA); 镉柱还原

中图分类号: X834　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-3096(2018)07-0018-07

DOI: 10.11759/hykx20171106001

水体富营养化是在人类活动影响下生物所需的营养物质大量进入湖泊、河口、海湾等缓流水体, 引起藻类及其他浮游生物的迅速繁殖, 水体溶解氧量下降, 水质恶化, 以及鱼类和其他生物大量死亡。氨氮和硝酸盐通常是植物生长的限制因素[1-3]。海洋中氮的化学性质受多种因素影响[4], 由此导致海洋环境中氮以多种价态存在[5-7]。实时监测海水中总氮的浓度变得尤为重要。

测定总氮的方法有多种, 胡粘丹等[8-11]、唐景静等[12]、何建玲等[13]、杨成等[14]分别用离子色谱法、燃烧氧化-电化学法、高效液相色谱法和高温氧化-化学发光检测法测定水中总氮。但是, 这些方法均不适用于测定成分复杂的海水中总氮水平。海水环境中有 Sea-Bird Coastal SUNA V2 分析仪可以测定硝酸盐水平, 但是, 灯泡的使用寿命较短; 水下营养盐流动分析仪的成本较高; 且这些仪器均针对某种或某几种含氮盐, 并非测定总氮水平。因此建立抗干扰能力强且可以连续监测海水中总氮的方法是十分重要的[15]。国内对于海水中总氮在线自动监测尚处于发展初期阶段, 且没有适用于海洋站生态环境长期综合观测的仪器。因此, 研究海洋监测站总氮在线自动连续监测系统意义重大。

本研究在 863 计划成果基础上, 研究海水总氮连续在线自动监测仪, 实现与整个观测系统(集成对水样采集系统、BOD、COD、总磷总氮、营养盐自动分析仪及主控系统, 在实验室外侧构建了海-气物质、能量交换观测系统, 集成 CO_2/H_2O 红外分析仪等)长期稳定协同运行。

实验利用总氮连续自动在线监测仪进行微波-过硫酸盐消解, 镉柱还原流动注射紫外分光光度法测定海水中总氮, 方法抗干扰能力强, 可以通过控制模块完成仪器的在线连续采样, 消解及测定, 并在仪器辅界面显示连续的吸光度(Absorbance, A), 主界面直接显示浓度值, 实现在线快速传输数据。

1　实验仪器与试剂

1.1　总氮连续自动在线监测仪

1.1.1　仪器的模块组成

总氮连续自动在线监测仪, 分为水样采集模块、消解模块、显色模块、测定模块、计算机编程控制模块及数据处理模块, 具体如图 1 所示。

其中水样采集模块由微型柱塞泵(MP5000-1L-B)和电磁阀(WTA-2R-4MICG-3, 24VDC)控制采样选择

收稿日期: 2017-11-06; 修回日期: 2017-12-04

基金项目: 国家海洋公益性行业科研专项(201505007)

[Foundation: National Marine Public Welfare Industry Research, No.201505007]

作者简介: 王盼盼(1992-), 女, 河北衡水人, 硕士研究生, 研究方向为环境监测, E-mail: wangpanpan1209@sohu.com; 崔建升, 通信作者, 电话: 0311-81668456 E-mail: cui1603@163.com; 魏福祥, 通信作者, E-mail: wfxss@sohu.com

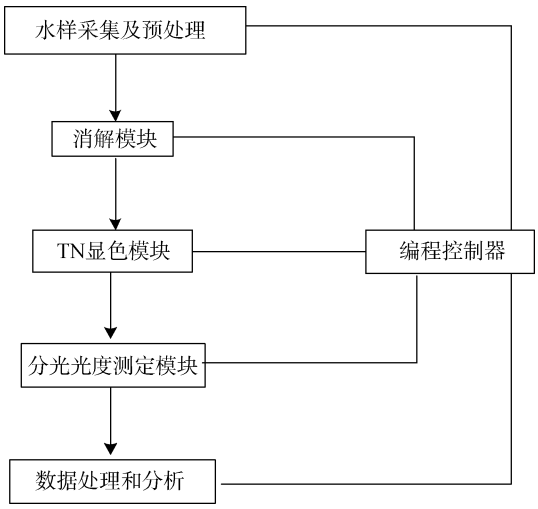


图 1　模块简介图
Fig. 1　Module abstract

和采样体积; 消解模块由自主研发的微波消解装置和降温装置(风冷和蒸发器)组成; 显色模块主要由蠕动泵(蠕动泵泵头型号: DG-4-C, oem 驱动器型号 T100-S56)作为动力源。测定模块由流动比色皿及发光二极管组成。仪器使用 GS-326+360 型号接口连接各部件, 使用抗酸性较强的 pharmed 管(2.06 mm×0.85 mm)作为连接软管, 连接硬管为 PTFE 管(1.6 mm×3.2 mm)。

1.1.2　仪器模块改进

在 863 计划研究成果“海水中总磷、总氮船载现场快速监测测定仪”的基础上, 对仪器进行优化设计, 提高仪器性能。具体包括: (1)对仪器的控制系统进行改进, 采用 ARM 系统工控机, 33 cm 彩色液晶屏, 能更清晰地读取数据和图片。ARM 芯片的工控机, 该系统稳定性高, 故障率低, 可以提高仪器长期连续运行的稳定性。测定过程中, 进样体积、流速、显色时间等参数均由计算机精确控制, 从而提高测定结果的精确度和稳定性。对测定的吸光度通过软件系统存储标准曲线自动进行数据处理, 得出最终浓度。(2)改进后的微波消解部分布局更加完善, 降温设备由水冷变为风冷, 且增加蒸发器管路降温装置, 效果有所改善, 并可有效减少消解部分体积。(3)还原柱纵向放置, 为特制带有螺塞的有机玻璃管, 坚固抗颠簸, 密封性好。(4)对各模块的布置进行优化, 重点是减小消解模块中消解罐和电源的体积, 从而减小整个仪器体积, 实现仪器小型化, 满足海洋站空间测定条件要求。(5)对整个测定流路进行重新设计优化, 缩短流路, 减小运行时间。根据不同模块的要求设计出适宜的多通道流路和接口, 进行模块集成, 改进关键泵件和计量器件, 提升样品输送准确性, 从而提高测定结果的准确度及稳定性。将原来仪器内部的塑料软管换成 PTFE 硬管, 抗酸性较强的 pharmed 管替代聚乙烯软管。此外优化各部件的结构布局, 以便易于更换老化部件和实现现场快速维护。

1.1.3　仪器方法

仪器可以连续在线监测, 采用微波/过硫酸钾消解—镉柱还原—流动注射紫外分光光度法测定海水中总氮, 用编程控制器控制操作步骤, 保证全部测定过程无人为干预[16-19]。简化版实验流程如图 2 所示, 自动采样装置由柱塞泵、四通路的多通阀以及控制各个流路的电磁阀组成, 由柱塞泵提供进样动力, 由电磁阀的开闭决定进样试剂, 一并控制进样量, 柱塞泵将氧化剂和海水样品按设定比例注入消解罐, 消解模块在程序控制下按时启动消解样品, 达到预设消解时间消解过程自动停止。为减少总测定时间,

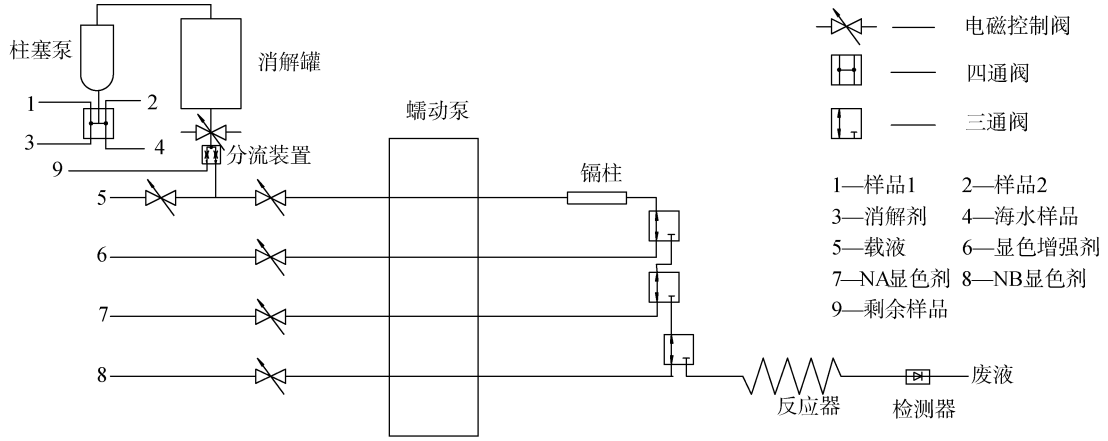


图 2　实验流程图
Fig. 2　The flow diagram of experiment

采用风冷消解罐和蒸发器管路降温。由电磁阀和蠕动泵控制消解之后的样品流量，同时控制不同试剂的进液量，硝酸盐(样品中的含氮物质被氧化为硝酸盐)流经镉柱被还原为亚硝酸盐，再与显色增强剂混合并在显色单元显色。显色后的反应混合液流经流动比色皿时，由检测器捕获信号值，得到样品吸光度值，再由数据处理和分析模块根据系统存储线性关系将吸光度值转化为对应浓度值，由显示屏直接读取，单次样品测定的整个流程在 42 min 内，符合项目要求(单次样品测定在 45 min 内)。每次测定结果自动存储，并可以根据控制系统发出的指令向上传输数据，进行下一次实验，实现连续在线测定。

1.2 试剂及样品

实验使用超纯水，所用试剂均用超声波震荡 20 min 以排除液体中的微气泡。除有特殊标注，实验所用试剂均为优级纯试剂。

显色剂 N_A：在 500 mL 棕色容量瓶加入 300 mL (1+5)的盐酸，冷却至室温，称取 3.00 g 无水对氨基苯磺酸溶解后转移至容量瓶中，定容混匀；显色剂 N_B：称取 2.0 g N-1-萘乙二胺盐酸盐溶于水，转移至 500 mL 棕色容量瓶中定容混匀。氧化剂：3.75 g 过硫酸钾(德国 Fluka 公司)溶于水转移至 500 mL 棕色容量瓶中定容混匀。镉柱：镀铜镉粒(粒径约为 1~2 mm)。活化液：称取 0.167 5 g 乙二胺四乙酸二钠用无氨水溶解并倒入 100 mL 容量瓶中，加入 16 μL 浓盐酸定容混匀。加标试剂：甘氨酸。还原效率试剂：1 mg/L 亚硝酸钠和 1 mg/L 硝酸钠，以盐度为 35 的人工海水(kester 法配制)为溶剂。含氮 1 mg/L 的人工海水样品：使用满足国家《国家一级标准》技术规范的 BW200008-100-S-50 标准值 100 mg/L(以氮计)溶液，以盐度为 35 的人工海水为溶剂稀释 100 倍。真实海水样品为大连老虎滩表层海水(按照《海洋监测规范》GB/T 12763.4-2007 规定方法采集保存)。

2 结果与讨论

2.1 条件实验

2.1.1 消解条件

实验用质量浓度 1 mg/L 的样品测最佳消解条件，得到最佳消解时间(t)25 min，最佳消解温度(T)130℃。由图 3 可知消解时间小于 25 min 时，随着消解时间的增大显色越明显。大于 25 min 时，消解反应结果稳定。由图 4 可知，在低于 120℃时消解吸光度随消解温度升高而增大，这是由于在此温度范围内随着消解温度的增加消解越完全；在 125℃时有一个吸光度最低点，是由于过硫酸钾对反应的影响最低，但是含氮有机物并没有完全消解；高于 130℃条件下消解含氮有机物完全消解，再升高消解温度吸光度变化不大。通过对实验消解效率及测定时间因素的综合考虑，选择消解时间 25 min，消解温度 130℃，为最佳消解条件，且在此条件下过硫酸钾所产生的吸光度几乎为 0。

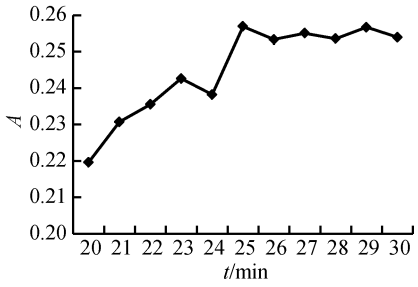


图 3 消解时间的影响

Fig. 3 Effect of the digestion time

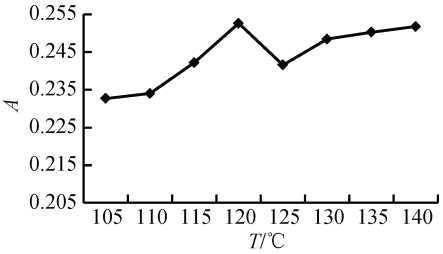


图 4 消解温度的影响

Fig. 4 Effect of the digestion temperature

2.1.2 显色剂及最佳进液顺序

通过实验确定 N_A 显色剂为 300 mL(1+5)的盐酸和 6.00 g/L 无水对氨基苯磺酸、N_B 显色剂质量浓度为 4.00 g/L N-1-萘乙二胺盐酸盐。

实验采用 N_A—样品—N_B 的进液顺序，测定过程中存在气泡，结果不稳定，选择 N_A、样品和 N_B 同时进液至反应管路，并反应一定时间，结果稳定，为一连续平滑曲线，如图 5 所示。

2.1.3 镉柱柱长

本实验采用镀铜镉柱还原硝酸盐，镉粒装在内径为 8 mm 的空心圆管内部，由改变镉粒数量控制镉柱长度，如图 6 所示，柱长(L)大于 7 cm 时可以保持平行样还原结果稳定，综合考虑镉柱造成的压力，选择 7 cm 为最适长度。

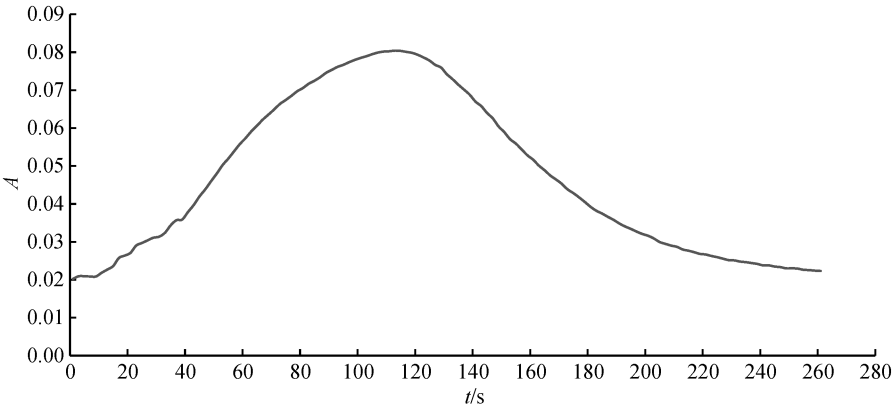


图 5　单次测定结果

Fig. 5　A single determination results

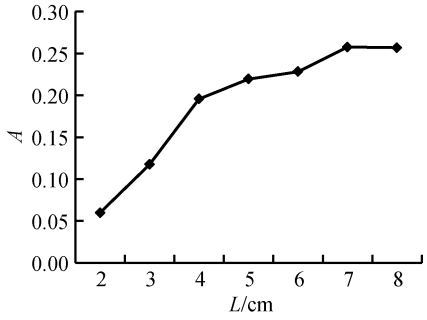


图 6　镉柱柱长对还原效率的影响

Fig. 6　Effect of the length of cadmium column

2.1.4　泵速测定

样品及显色剂的推送速度对测定结果有一定影响, 在保证进液总量相同的情况下, 实验选取蠕动泵不同泵速(v)(15, 20, 30, 40, 50 和 60 r/min)进液(对应液体流速为 4.2, 5.6, 8.4, 11.2, 14, 16.8 mL/min), 为了确保反应时间的一致性, 进液时间长则反应停留时间对应缩短。实验结果如图 7, 蠕动泵的转速影响液体混合程度从而影响测定结果, 转速越低越易充分混匀, 泵速 20 r/min 时吸光光度值最高, 因此选择 20 r/min 为最佳泵速。

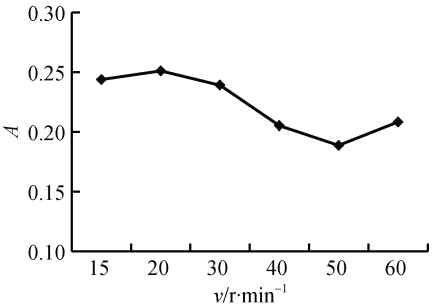


图 7　蠕动泵泵速的影响

Fig. 7　Effect of peristaltic pump speed

2.2　测定结果

2.2.1　标准曲线(线性范围)及检出限

实验测得总氮具有较好的线性关系, 在 0.01~10 mg/L 时, y=0.185x+0.043, 相关系数 r=0.9990, 计算测得检出限为 0.002 4 mg/L。

2.2.2　镉柱还原效率

测定 1 mg/L 亚硝酸钠和 1 mg/L 硝酸钠, 得到吸光度分别为 0.241 和 0.232, 镉柱还原效率为 96.27%。

2.2.3　准确度和精密度

使用 2.10 mg/L 标准物质 BY400015 进行总氮校正检测, 使用本仪器测定的质量浓度分别为 2.075、2.082 和 2.084 mg/L, 平均值为 2.08 mg/L, 相对标准偏差为 0.89%, 与真实值相对偏差为 0.95%。使用配制样品(含氮 1 mg/L)连续测定 3 组和 3 组不同加标浓度的加标回收率, 结果如表 1 所示。

表 1　样品加标回收实验

Tab. 1　The recovery of sample

样品	质量浓度/mg·L^{-1}			回收率/%
	样品背景值	加标	回收	
1	1.05	0.5	1.58	101.94
2	1.05	0.7	1.73	98.85
3	1.05	1.0	2.04	99.51

2.2.4　稳定性

仪器稳定性是检测仪器性能的重要指标, 单机稳定性检验包括零点漂移和量程漂移, 量程漂移检验选择仪器量程的 20%(总氮质量浓度(c): 1 mg/L)和 80%(总氮质量浓度: 8 mg/L)的标准溶液, 测定 24 h 和 30 d 与初始质量浓度的偏移, 结果如图 8 和图 9 所示, 24 h 漂移量和 30 d 漂移量分别在±1%, ±3%。

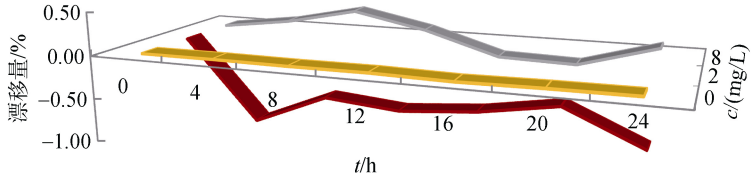


图 8　总氮 24 h 漂移量

Fig. 8　The drift rate of total nitrogen in 24 hours

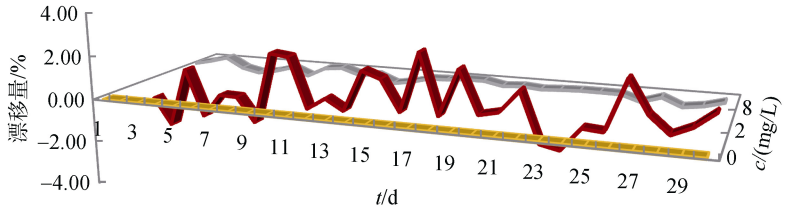


图 9　总氮 30 d 漂移量

Fig. 9　The drift rate of total nitrogen in 30 days

2.2.5　方法对比检测

实验使用《国家一级标准》技术规范的 BY400015 (标准值 0.522 mg/L 和 2.10 mg/L)分别用本方法和《海洋调查规范》(GB/T 12763.4-2007)中总氮测定方法进行同时测定，实验结果如表 2 所示，两种方法测定结果的相对标准偏差(RSD)均在 5%以内。

用本方法与国标法分别测定实际海水中总氮浓度，其中，此方法的测定结果为 0.192 7 mg/L，与国标法测定结果 0.209 4 mg/L 无显著性差异。

表 2　流动注射分析法与国标法样品测试结果对比

Tab. 2　The comparison of two methods

样品	质量浓度/(mg/L)						RSD/%
	本方法			国标法			
	C_1	C_2	C_3	C_1	C_2	C_3	
1	0.518	0.517	0.523	0.524	0.528	0.523	1.02
2	1.98	2.07	2.01	2.10	2.13	1.97	4.93

表 3　原船载监测仪与本仪器测定参数对比

Tab. 3　The comparison of two instruments

仪器	线性关系	漂移量/%	单次样品测定时间/min
原船载监测仪	y=0.163x+0.063	±5	50
本仪器	y=0.185x+0.043	±3	42

3　结论

基于海洋监测站无人值守自动监测要求，本研究通过控制程序，实现微波-过硫酸盐消解，镉柱还原，流动注射紫外分光光度法连续测定近岸海域海水中总氮。

本研究是在设计改进仪器模块的条件下，通过试验，优化测定条件。实验结果证明，海水中总氮浓度与吸光度呈良好线性关系，总氮质量浓度为 0.010~10 mg/L 时，线性方程为 y=0.185x+0.043，相关系数 r=0.9990，相较于之前的线性方程：y=0.163x+0.063，相关系数 r=0.990，有着较为明显的提高，与之前船载仪器具体参数对比如表 3 所示。标准样品检验，RSD 为 0.89%，样品的加标回收率在 98%~102%。方法稳定性：零点漂移在±0.5%之内，量程漂移在±3%之内，符合《近岸海域水质自动监测技术规范》(HJ731-2014)要求。该方法测定实际海水样品总氮质量浓度为 0.192 7mg/L，与国标法测定结果 0.209 4mg/L 无显著性差异。因此，研制总氮自动监测仪适用于近岸海域总氮连续在线监测。

参考文献:

[1] Ehama M, Hashihama F, Kinouchi S, et al. Sensitive determination of total particulate phosphorus and particulate inorganic phosphorus in seawater using liquid waveguide spectrophotometry[J]. Talanta, 2016, 153(2): 66-70.

[2] Karthikeyan S, He J, Palani S, et al. Determination of total nitrogen in atmospheric wet and dry deposition samples[J]. Talanta, 2009, 77(3): 979-984.

[3] 马仁坤. 污水中总氮测定的紫外分光光度法的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011.
Ma Renkun. Research on UV spectrophotometry of determination of TN in sewage[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2011.

[4] 汪雅露, 袁华茂, 宋金明, 等. 胶州湾沉积物-海水界面溶解无机氮的迁移特征及其影响因素解析[J]. 海洋科学, 2017, 41(3): 102-112.
Wang Yalu, Yuan Huamao, Song Jinming, et al. Biogeochemical characteristics of soil C, N, P in the tidal wetlands of the Yellow River Delta[J]. Marine Sciences, 2017, 41(3): 102-112.

[5] 陈敏. 化学海洋学[M]. 北京: 海洋出版社, 2009: 114-132.
Chen Min. Chemical Oceanography[M]. Beijing: Ocean Press, 2009: 114-132.

[6] Lima J L, Rangel F C, Souto M R S, et al. Turbidimetric flow-injection determination of total nitrogen and potassium in vegetables[J]. Analytica Chimica Acta, 1997, 356(2): 259-265.

[7] Yanu P, Jakmunee J. Flow injection with in-line reduction column and conductometric detection for determination of total inorganic nitrogen in soil[J]. Talanta, 2015, 144(2): 263-267.

[8] 韩耀宗, 念宇, 宋新山. 碱性过硫酸钾消解-离子色谱法测定水质总氮[J]. 中国环境监测, 2010, 26(4): 37-40.
Han Yaozong, Nian Yu, Song Xinshan. Water quality determination of total nitrogen using alkaline potassium persulfate digestion-ion chromatography method[J]. Environmental Monitoring in China, 2010, 26(4): 37-40.

[9] 胡粟丹, 李晓晔, 苏静. 碱性过硫酸钾消解离子色谱法测定地表水中总氮[J]. 化学工程师, 2017, 31(1): 27-29.
Hu Lidan, Li Xiaoye, Su Jing. Alkaline potassium persulfate digestion ion chromatography determination of total nitrogen in surface water[J]. Chemical Engineer, 2017, 31(1): 27-29.

[10] 乔晓平. 过硫酸钾消解-离子色谱法测定地表水中总氮的研究[J]. 环境科学与管理, 2015, 40(3): 127-129.
Qiao Xiaoping. Determination of total nitrogen of surface water by potassium persulfate digestion- ion chromatography method[J]. Environmental Science and Management, 2015, 40(3): 127-129.

[11] 张晓云, 郭小燕. 离子色谱法测定地表水中总氮[J]. 环境监测管理与技术, 2014, 26(4): 51-53.
Zhang Xiaoyun, Guo Xiaoyan. Determination of total nitrogen in surface water by ion chromatography[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2014, 26(4): 51-53

[12] 唐景静, 黎丽萍, 区一杭. 燃烧氧化-电化学法测定地表水和废水中的总氮[J]. 中国环境监测, 2016, 32(1): 108-111.
Tang Jingjing, Li Liping, Ou Yihang. The determination of total nitrogen in surface water and waste water samplers by burning oxidation-electrochemical method[J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(1): 108-111.

[13] 何建玲, 黄金田. 高效液相色谱法测定养殖水中的总氮[J]. 光谱实验室, 2013, 30(1): 53-55.
He Jianling, Huang Jintian.Determination of total nitrogen in aquaculture by HPLC[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(1): 53-55.

[14] 杨成, 吴荣坤, 朱培德, 等. 高温氧化-化学发光检测法测定水中总氮[J]. 分析化学, 2007, 35(4): 529-531.
Yang Cheng, Wu Rongkun, Zhu Peide, et al. Determination of total nitrogen in water using high temperature oxidation and chemiluminiscencemethod[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(4): 529-531.

[15] 李燕, 杜军兰, 程长阔, 等. 海洋水质在线评估可行性分析[J]. 海洋技术学报, 2016, 35(6): 50-53.
Li Yan, Du Junlan, Cheng Changkuo, et al. Analysis on the feasibility of seawater quality online assessment[J]. Journal of Ocean Technology, 2016, 35(6): 50-53.

[16] 马晓珍. 消解后海水中总氮、总磷在线监测仪的研制[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2010.
Ma Xiaozhen. Study on on-line automatic determination device of total nitrogen and total phosphorus the digested seawater[D]. Shi Jiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2010.

[17] 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.
Wang Zhongrong, Wei Fuxiang, Wang Panpan, et al. Determination of total nitrogen in seawater by micro sequential injection: cadmium column reduction spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(9): 1328-1334.

[18] 魏福祥, 傅晓文, 马晓珍. 镉柱还原光度法测定海水中的硝酸盐氮[J]. 分析试验室, 2011, 30(7): 10-13.
Wei Fuxiang, Fu Xiaowen, Ma Xiaozhen. Determination of nitrate nitrogen in seawater with cadmium column and spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2011, 30 (7): 10-13.

[19] 张帆. 海水中总磷总氮船载自动测定仪的研究[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2012.
Zhang Fan. Research on shipborne automatic monitor for total phosphorus and total nitrogen in seawater[D]. Shi jiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2012.

The development of total nitrogen automatic monitor of ocean station

WANG Pan-pan, WEI Fu-xiang, CUI Jian-sheng, LIU Da-xi, HE Li
(College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Received: Nov. 6, 2017
Key words: ocean station; total nitrogen; microwave digestion; flow injection(FIA), cadmium column reduction

Abstract: Based on the requirement of marine standing unattended automatic monitoring, a method of determination of total nitrogen in seawater by digestion, cadmium column reduction and flow injection spectrophotometry is described in this paper. Total nitrogen was determined continuously by controlling programin the coastal area. Effects of experimental conditions have been optimized on the premise of improving the instrument parts. Through this method, the experiment measured the total nitrogen has a good linear relationship, in 0.01~10 mg/L, y=0.185x+0.043 correlation coefficient r=0.999 0. Standard sample inspection, meet with the national "technical specification standard sample determination, the relative standard deviation (RSD)=0.89%, zerodrift within±0.5%, range scatter is within ±3%, the sample of standard addition between 98%~102% recovery, conform to the Specification for automated water quality moniting in coastal area (HJ731-2014). The determination of total nitrogen in seawaters concentration is 0.192 7 mg/L and 0.209 4 mg/L with national standard method of measurement results. There was no significant difference.

(本文编辑: 刘珊珊)