

微量原位水质总碱度在线检测新方法研究

李文, 程李*, 王利民, 徐明刚, 张鹏

北方工业大学机电工程研究所, 北京 100043

摘要 为实现原位水质总碱度快速准确检测的需求, 融合顺序注射分析(sequential injection analysis, SIA)与连续光谱检测法, 设计了一种小型微量原位水质总碱度在线快速检测仪, 系统主要通过设计滴定池将 SIA 和连续光谱检测法应用于总碱度自动化滴定检测流程, 并对连续光谱检测法判断滴定临界值的新方法进行实验研究。基于国标总碱度检测中工业循环冷却水及地表水总碱度的测定标准, 设计了原位水质总碱度检测流程, 并以顺序注射技术为控制滴定流程基础, 在连续光谱扫描测量溶液检测过程的条件下, 使用酚酞和甲基橙作为指示剂, 对水质总碱度进行滴定分析。通过连续光谱扫描对酚酞碱度及甲基橙碱度滴定过程进行监测, 以吸光度曲线 552 nm 处峰值归零作为酚酞碱度滴定临界值判断条件; 以吸光度曲线峰值由 465 nm 偏移至 504 nm 处作为甲基橙碱度滴定临界值判断条件; 分析通过滴加不同剂量酚酞和甲基橙指示剂所得溶液吸光度曲线得出最佳指示剂用量分别为 0.01 和 0.04 mL。该系统利用最小二乘拟合算法建立总碱度测定的回归模型, 并对检测系统及检测流程进行优化, 实验结果表明, 水质总碱度在 0.20~25.00 mmol·L⁻¹ 范围内与盐酸消耗量线性相关, 工作曲线拟合系数 $\geq 0.994 2$; 测定总碱度重复性相对标准偏差(RSD)为 0.207%~1.151%; 废液量 ≤ 16 mL; 最低检出限为 0.03 mmol·L⁻¹; 样品加标回收率在 97.2%~102.3%之间; 与国标法对比实验结果无明显差别。利用连续光谱检测法判断滴定临界值的新方法对于提升水质总碱度检测仪的技术性能具有重要意义, 可适用于系统网格化监控地表水、循环冷却水、养殖循环水等多种监测应用平台。

关键词 总碱度; 微量; 连续光谱; 顺序注射分析

中图分类号: TP216 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)05-1477-06

引言

碱度是指可水体中可与质子 H⁺ 完全反应的物质总量^[1]。由于各种工业循环冷却水系统中水的结垢以及腐蚀使水体碱度影响较大^[2-4]; 另外在水产养殖以及地表水生态系统中影响水体中生物学过程^[5]; 故使水中碱度的测定在各类循环水和地表水检测领域具有重要意义。目前国内外总碱度测定主要采用以指示剂进行酸碱中和滴定的手工测量方法、采用电位滴定法的自动滴定仪滴定检测^[6-8]和基于图像识别技术作为滴定临界值判断的滴定法等^[9]。以上方法或存在人为判断滴定临界值不敏锐的问题, 或因检测流程不能脱离人员操作无法实现总碱度全自动测量, 且检测过程中需不断取样, 使用试剂量大同时产生废液量大, 不利于环境的保护,

存在二次污染。

顺序注射分析技术系统硬件简单可靠, 通过集成嵌入式系统易于控制检测过程智能化运行, 可实现样品的大批量快速检测, 试剂量和废液量少, 对环境影响小, 因而适用于在线水质监测设备应用^[10-11]。

连续光谱检测法通过宽光谱范围内对信号进行处理有效减小了环境光、系统误差和噪声干扰, 结合化学计量学分析方法易于实现对水质参数的快速检测分析^[12-13]。

研究中通过顺序注射技术结合自主设计滴定池, 实现总碱度全自动进液、排液和清洗等流程, 依据朗伯-比尔定律采用连续光谱扫描识别滴定临界点, 避免人为判断误差, 脱离人员操作实现总碱度全自动检测, 设计了基于顺序注射法的微量原位水质总碱度在线监测仪, 并对连续光谱判断滴定临界值的新方法和顺序注射滴定监测流程进行了研究。

收稿日期: 2020-04-16, 修订日期: 2020-07-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51205005)资助

作者简介: 李文, 1975年生, 北方工业大学机电工程研究所副教授

e-mail: lw@ncut.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: 18201370041@163.com

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

MINI SY-04 型立式注射泵, 进液精度 0.002 5 mm/1.038 1 μL ; Smart SV-03 型多通道切换阀; 滨松 L13651 紧凑型氙灯光源, 有效输出波长范围 190~1 100 nm; 袖珍型 AvSpec-Mini-MK-II 光谱仪, 分辨率 0.1 nm, 有效波长采集范围 200~1 100 nm; NoFuKcn15 微型步进电机; 高温高压电磁阀; Dragonlab 单道可调量程移液器; LICHEN-FA1004 型高精度电子天平。

0.025 mol \cdot L⁻¹ 盐酸标准溶液, 用无水碳酸钠以甲基橙为指示剂进行标定, 校正盐酸标准溶液浓度为 0.025 5 mol \cdot L⁻¹; 5 g \cdot L⁻¹ 乙醇溶液酚酞指示剂, 采用 0.1 mol \cdot L⁻¹ 氢氧化钠溶液滴至出现淡红色为止; 1 g \cdot L⁻¹ 甲基橙指示剂; $c(1/2\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.025$ mol \cdot L⁻¹ 碳酸钠基准溶液。实验用水均为去离子水。

1.2 连续光谱水质总碱度分析系统检测原理

自制检测仪采用立式注射泵准确滴加指示剂, 设定注射泵单次最小滴加滴定量为 0.01 mL。每滴入盐酸标准溶液 0.01 mL 时, 通过光谱仪监测溶液相关波段吸光度值曲线变化, 达到判断溶液反应进程以及滴定终点的目的。以总碱度为 2.5 mmol \cdot L⁻¹ 的水样为例, 依据朗伯比尔定律(Lambert-Beer law)式(1)经实验发现, 酚酞碱度滴定过程中光谱吸光度峰值始终处于 552 nm 处并随滴定过程该处吸光度值变为零, 达到酚酞碱度滴定终点, 溶液变为无色, 记录试验数据并绘制不同盐酸标准溶液滴加量下酚酞碱度测定吸光度一波长曲线如图 1 所示; 甲基橙碱度滴定过程中, 光谱吸光度曲线峰值由 465 nm 处逐渐偏移至 504 nm 处后不变且仅峰值增大, 记录试验数据并绘制不同盐酸标准溶液滴加量下甲基橙碱度测定吸光度一波长曲线如图 2 所示; 峰值偏移呈 U 型上升趋势如图 3 所示。

$$A = \lg\left(\frac{1}{T}\right) = Kbc = -\lg\left(\frac{S-D}{R-D}\right) \times 100\% \quad (1)$$

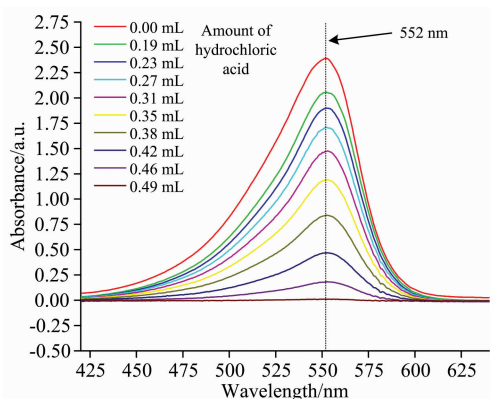


图 1 酚酞碱度测定吸光度-波长曲线

Fig. 1 Phenolphthalein basicity determination absorbance-wavelength curve

式(1)中, A , T , K , B , c , R , D , S 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。

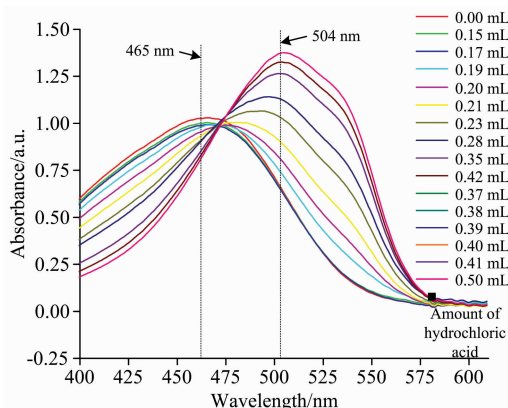


图 2 甲基橙碱度测定吸光度-波长曲线

Fig. 2 Methyl orange alkalinity determination absorbance-wavelength curve

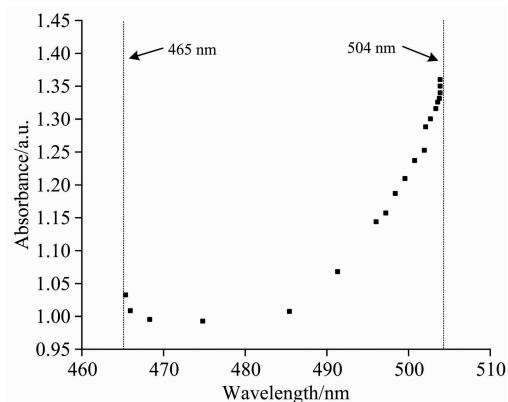


图 3 峰值偏移趋势吸光度-波长曲线

Fig. 3 Peak shift trend absorbance-wavelength curve

由于已知酚酞碱度光谱峰在 425~625 nm 范围内有明显单峰值, 且甲基橙碱度光谱峰在 400~600 nm 范围内有明显单峰值偏移, 故适宜采用爬山算法计算特定波段内光谱吸光度曲线峰值, 用以判断滴定临界值。此时检测仪通过消耗的盐酸标准液的体积, 根据总碱度计算式(2), 自动计算出水中总碱度值。

$$A = \frac{cP \times 1000}{V} \quad (2)$$

式(2)中, A , c , P 和 V 分别为水样的总碱度、盐酸标准滴定溶液浓度、滴定所消耗盐酸标准溶液的量、测定时所取水样体积。

1.3 系统设计

1.3.1 消解池结构设计

以低功耗、低成本和微型化为目的自主设计滴定池结构如图 4 所示。该滴定池结构紧凑, 加工方便, 可有效减小设备体积。滴定池结构主要包含两个高压电磁阀、20 mm 石英玻璃滴定管、氙灯光源、光谱仪、光纤连接座、光纤、电磁搅拌器、搅拌子和滴定池架组成。氙灯光源直接安装于滴定池

架一侧，光谱仪通过光纤与光纤连接座连接于光源对侧，提高设备集成度。为进一步减小设备体积，自主设计微型磁力搅拌器，采用 15 微型步进电机驱动两块微型磁铁配合 $\phi 3 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 搅拌子对水样进行搅拌。滴定池采用上侧开口，下侧平面倾斜设计，便于废液的排空以及滴定池的清洗。

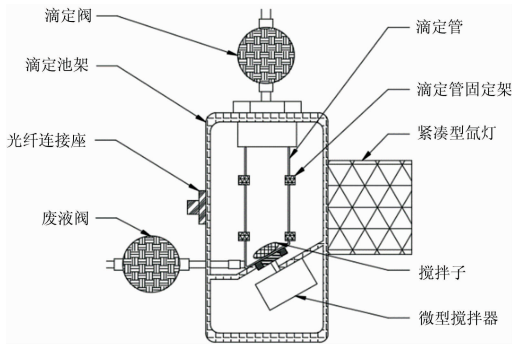


图 4 滴定池结构示意图

Fig. 4 Structure of titration cell

1.3.2 总碱度在线监测仪系统原理图

基于顺序注射技术结合《GB/T 15451—2006》国家标准中滴定法工业循环冷却水中碱度的测定相关流程，设计了基于顺序注射法的微量原位水质总碱度在线检测系统如图 5 所示，该系统由控制模块、顺序注射模块、滴定池模块、检测模块、电源模块构成。

顺序注射模块采用高精度注射泵、多通道切换阀、高压电磁阀、储液环和试剂瓶组成，保证滴定过程稳定可控，且通过注射泵自带计量功能可精确反馈并计算滴定液量，减少误差。检测模块由氙灯光源、光源散热扇、光纤以及光谱仪组成。控制模块，采用 32 位 ARM 芯片作为 MCU 主控元件，控制模块通过 485 信号与阀岛和注射泵进行通讯，实现试剂的顺序进样和流路的流畅切换。由主板控制继电器板，

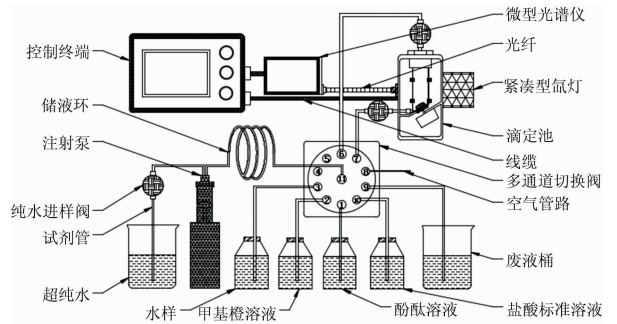


图 5 总碱度在线监测仪系统原理图

Fig. 5 Schematic diagram of total alkalinity online monitor system

从而实现电磁阀、风扇等电器元件的控制。通过 232 信号与光谱仪进行通讯，实时读取检测信号并进一步计算分析。电源模块，由 LM2575T-12 和 LM2596S-5 等稳压芯片组成，外部可通过 220 V 转 24 V 开关电源以及太阳能控制器通过太阳能电池板提供 24 V 电源输入，通过电源模块为内部器件提供稳定电源，保证系统工作稳定性。

1.3.3 系统联合消解检测流程设计

针对总碱度在线检测仪的功能要求，参照《GB/T 15451—2006》国家标准制定系统检测流程，并以提高采样精度、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。系统自动判断滴加指示剂和滴定临界值并控制检测流程顺序进行，观察记录检测流程中溶液颜色变化，检测流程如图 6 所示。经试验验证，该检测流程根据总碱度测定实际结果，检测流程运行稳定，检测时间在 3~8 min 之间，明显少于手动检测时间，具备快速检测总碱度的特点，有利于多点系统检测中的实时总碱度监测分析。

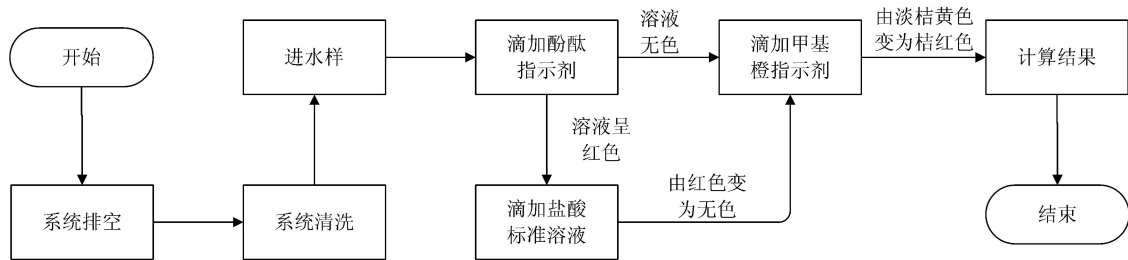


图 6 检测流程图

Fig. 6 Detection flowchart

1.3.4 系统机械结构布局

采用水电分离整体布局，保证仪器运行过程中的安全性，并通过合理化布局安排，在减小仪器整体外形尺寸的同时，合理安排管路与线路安装，便于使用过程中的安装调试与后期维护工作。综合考虑上述因素，最终设计出尺寸为 390 mm \times 150 mm \times 240 mm 的柜式结构，如图 7 所示。本系统可通过顺序注射模块直接采集经减压后的原位水样，以此

实现对地表水、循环冷却水和养殖水的微量原位检测。

2 结果与讨论

2.1 干扰因素排除

- (1) 通过水样预处理减小进样压力，去除颗粒物和浊度。
- (2) 氙灯光源与光谱仪在检测前预热约 5 min 以达到稳

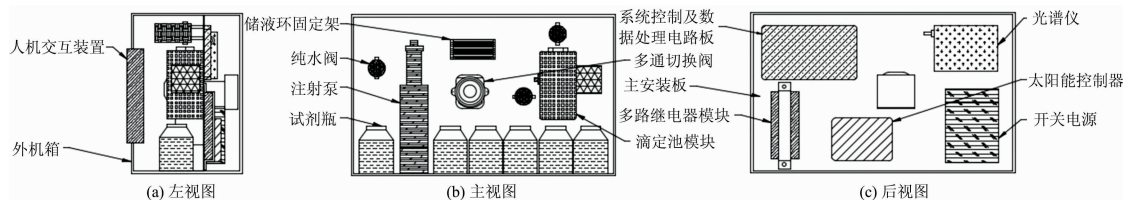


图 7 机械结构布局示意图

Fig. 7 Schematic diagram of mechanical structure layout

定状态。

(3) 滴定测试进样结束后通过废液阀侧向滴定池与废液阀之间注入空气,使全部水样处于滴定池中充分滴定。

(4) 各试剂与多通道切换阀间通过小段空气隔绝。

2.2 指示剂用量选择

2.2.1 酚酞指示剂用量

分取两组 2.50, 5.00 和 10.00 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 总碱度标准水样 5.00 mL 于总碱度滴定池中,依据最小滴定液量分别向滴定池中加入 0.01 和 0.02 mL 酚酞指示剂,滴定过程中通过磁力搅拌器混合液体,通过氙灯-连续光谱采集溶液吸光度。不同浓度总碱度水样中滴加酚酞指示剂后的吸光度曲线如图 8 所示。由图 8 可见相同浓度酚酞指示剂在不同总碱度值溶液中显色后吸光度曲线无明显差别;对相同总碱度值溶液,滴加 0.01 mL 酚酞指示剂时溶液吸光度曲线峰型良好,滴加 0.02 mL 酚酞指示剂时吸光度曲线峰型平缓不易区分峰值。故滴定过程中选取 0.01 mL 酚酞指示剂进行检测。

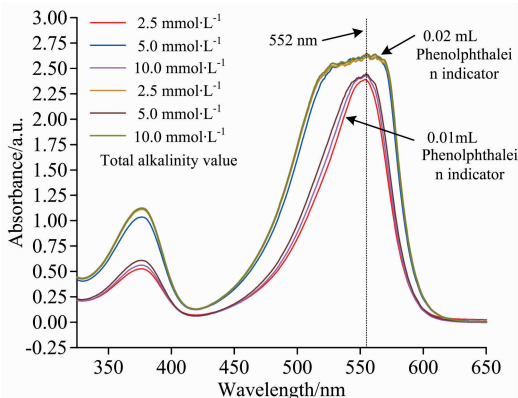


图 8 酚酞指示剂用量分析图

Fig. 8 Analysis chart of phenolphthalein indicator dosage

2.2.2 甲基橙指示剂用量

分取 10 组 2.5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 总碱度标准水样 5.00 mL 于总碱度滴定池中,在酚酞碱度滴定流程结束后,分别向滴定池中滴加 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07, 0.08 和 0.09 mL 甲基橙指示剂,滴定过程中通过磁力搅拌混合液体,通过氙灯-连续光谱采集溶液吸光度,吸光度曲线如图 9 所示。由图 9 可见,吸光度曲线峰值与甲基橙指示剂滴加量呈正相关,甲基橙指示剂过量导致吸光度峰型无明显峰值,综合考虑吸光度峰型区分度选取 0.04 mL 甲基橙指示剂滴定量进行滴定分析。

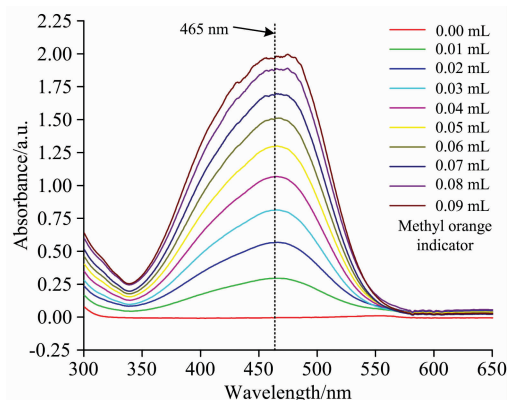


图 9 甲基橙指示剂用量分析图

Fig. 9 Analysis chart of methyl orange indicator dosage

2.3 准确性分析

2.3.1 总碱度工作曲线

取 0.40, 1.00, 2.00, 8.00, 16.00, 32.00, 40.00 和 50.00 mL 碳酸钠标准溶液于 50 mL 容量瓶中,加超纯水稀释至标线,即可得到浓度 0.20, 0.50, 1.00, 4.00, 8.00, 16.00, 20.00 和 25.00 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的总碱度标准样品,利用总碱度在线检测系统对总碱度标准样品进行 6 次平行样测定,并以盐酸消耗量和总碱度值为横纵坐标绘制工作曲线如图 10 所示。结果表明在 0.20~25.00 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内具有良好线性度。

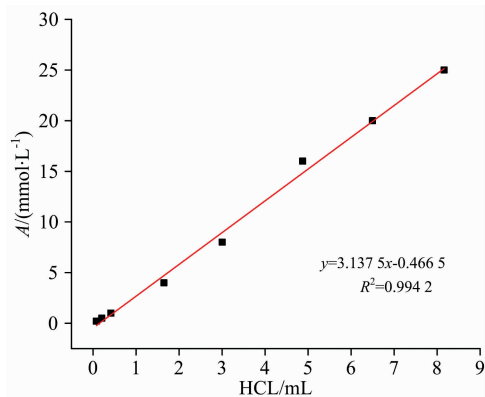


图 10 总碱度工作曲线图

Fig. 10 Total alkalinity working curve

2.3.2 总碱度标准样品测试

取 0.40, 2.00, 8.00, 32.00 和 50.00 mL 碳酸钠标准溶

液于 50 mL 容量瓶中, 加超纯水稀释至标线, 即可得到浓度为 0.20, 1.00, 4.00, 16.00 和 25.00 mmol · L⁻¹ 的总碱度标准样品, 利用总碱度在线检测系统对总碱度标准样品进行

6 次重复性测定, 由标准工作曲线得出标准样品测定结果如表 1 所示。

表 1 总碱度标准样品测定结果

Table 1 Total alkalinity standard sample measurement results

样品编号	标样总碱度值/ (mmol · L ⁻¹)	测定平均值/ (mmol · L ⁻¹)	标准偏差/ %	相对标准 偏差/%	废液量/ mL
1	0.20	0.201	0.231	1.151	5.12
2	1.00	1.002	0.954	0.952	5.28
3	4.00	3.996	1.784	0.446	7.01
4	16.00	15.987	5.738	0.358	10.22
5	25.00	25.037	25.202	0.207	15.16

将总碱度值为 1.00 和 2.00 mmol · L⁻¹ 的标准溶液加入浓度为 1.00, 4.00 和 16.00 mmol · L⁻¹ 的总碱度标准样品中, 通过总碱度在线检测系统进行测定, 并计算回收率, 结果如表 2 所示。

表 2 加标回收率

Table 2 Spike-and-recovery experience

样品 编号	标样总碱度值/ (mmol · L ⁻¹)	加标量/ (mmol · L ⁻¹)	测定值/ (mmol · L ⁻¹)	加标回收 率/%
1	1.00	1.00	2.01	101.2
		2.00	2.99	99.5
2	4.00	1.00	5.02	102.3
		2.00	6.01	100.7
3	16.00	1.00	16.98	98.5
		2.00	17.94	97.2

2.3.3 国标对比试验

取 2.50 mmol · L⁻¹ 总碱度标准溶液 5 mL 于滴定池中进行对比实验, 并进行三组平行试验, 实验结果如表 3 所示。由表 3 可见, 本方法相对标准偏差与国标法无明显差别, 相对标准偏差在 0.60%~0.83% 之间, 表明本方法准确。

3 结 论

基于顺序注射技术, 利用连续光谱分析准确判断水质总

表 3 总碱度相对标准偏差对比

Table 3 Comparison of relative standard deviation of total alkalinity

样品 编号	国标法		连续光谱法	
	总碱度测定值/ (mmol · L ⁻¹)	相对标准 偏差/%	总碱度测定值/ (mmol · L ⁻¹)	相对标准 偏差/%
1	2.52		2.48	
2	2.55	0.60	2.51	0.83
3	2.54		2.52	

碱度滴定临界值, 提高了滴定精确性, 实现了 3~8 min 快速自动检测总碱度, 线性范围为 0.20~25.00 mmol · L⁻¹, 取样量 5 mL, 废液量小于 16 mL。利用碳酸钠基准溶液配置不同浓度总碱度标准溶液, 测得重复性的相对标准偏差(RSD)为 0.207%~1.151%, 加标回收率为 97.2%~102.3%, 表明本方法及系统测定总碱度值重复性良好, 系统稳定性、准确性和可靠性高。经实验分析, 本方法与国标法测定数据无显著性差异。基于顺序注射法的微量原位水质总碱度在线检测仪样品和试剂用量少、体积小、检测所需时间短、检测准确度高、结构紧凑和全流程自动化等特点, 适用于工业循环冷却水、锅水等总碱度系统化多点实时分析检测应用领域, 具有较高的应用前景。

References

- [1] GB/T 15451—2006. Industrial Circulating Cooling Water Determination of Total and Composite Alkalinity(工业循环冷却水总碱及酚酞碱度的测定). National Standards of the People's Republic of China(中华人民共和国国家标准).
- [2] CAO Sheng-xian, ZHAO Zhen-chao, LI Si-bo(曹生现, 赵振超, 李思博). CIESC Journal(化工学报), 2015, 66(7): 2649.
- [3] LU Ye-ting, YOU Zhao-jin, SHEN Ya-fang(卢叶艇, 游兆金, 沈亚芳). Nuclear Power Engineering(核动力工程), 2017, 38(S2): 131.
- [4] Howarth J H, Glen N F, Jenkins A M. The Use of Fouling Monitoring Techniques; Understanding Heat Exchanger Fouling and Its Mitigation. New York: Bege II House Inc., 1999, 309.
- [5] LUO Guo-zhi, CHEN Xiao-qing, TAN Hong-xin(罗国芝, 陈晓庆, 谭洪新). Freshwater Fisheries(淡水渔业), 2018, 48(2): 100.
- [6] Leire Kortazar, Bastien Duval, Olaia Liñero. Microchemical Journal, 2020, 152(c): 104345.
- [7] Leire Kortazar, Demetrio Milea, Olivia Gómez-Laserna. Trends in Analytical Chemistry, 2019, 114: 69.

- [8] WANG Ai-jun, WANG Cong, SHI Chao-ying(王爱军, 王 聪, 石超英). Journal of Ocean Technology(海洋技术学报), 2014, 33(2): 81.
- [9] QIN Yu-hua, WANG Dong-bing, ZHANG Hai-yan(秦玉华, 王东兵, 张海燕). Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报), 2011, 32(11): 2585.
- [10] YANG Ze-ming, LI Cai, LU Gui-xin(杨泽明, 李 彩, 卢桂新). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(2): 589.
- [11] LI Wen, LÜ He, XU Ming-gang(李 文, 吕 赫, 徐明刚). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2019, 40(7): 930.
- [12] Wang Chingyu, Hsu Chengche. Environmental Science & Technology, 2019, 53(18).
- [13] Beganovic Anel, Moll Vanessa, Huck Christian W. Molecules, 2019, 24(20): 3696.

Study on New Method of Online Detection of Total Alkalinity of Trace In-Situ Water Quality

LI Wen, CHENG Li* , WANG Li-min, XU Ming-gang, ZHANG Peng

Institute of Mechanical and Electrical Engineering, North China University of Technology, Beijing 100043, China

Abstract In order to meet the needs of rapid and accurate detection of in-situ water total alkalinity, a mini online rapid tester of total alkalinity of trace in-situ water was designed by combining sequential injection analysis (SIA) and continuous spectrum detection. The system mainly applies the SIA and continuous spectrum detection method to the total alkalinity automatic titration detection process by designing the titration cell and conducting experimental research on a new method of determining the titration's critical value by the continuous spectrum detection method. Based on the national standard of the determination on total alkalinity in industrial circulating cooling water and surface water, the detection process of in-situ water quality alkalinity was designed. Also, on the basis of the sequential injection technology as the standard of controlled titration process, under the conditions of continuous spectral scanning measurement of the solution detection process, phenolphthalein and methyl orange were used as indicators to perform a titration analysis on the total alkalinity of water quality. The phenolphthalein alkalinity and methyl orange alkalinity titration process were monitored by continuous spectral scanning. The peak value at 552 nm of the absorbance curve was used as the phenolphthalein titration threshold value. The absorbance curve's peak value shifting from 465 to 504 nm was selected as judging conditions for the critical value of basic orange titration. The optimal indicator dosages were analyzed by the absorbance curves of the solutions obtained by adding different doses of phenolphthalein and methyl orange indicators, which were 0.01 and 0.04 mL, respectively. The system applied least-squares fitting algorithm to establish a regression model for total alkalinity determination and optimized the detection system and process. The experimental results indicate that the total alkalinity of water quality is linearly related to hydrochloric acid consumption in the range of 0.20 to 25.00 mmol · L⁻¹ and the fitting coefficient of the working curve is no less than 0.994 2. The relative standard deviation (RSD) of the total alkalinity measurement's repeatability is between 0.207 and 1.151%. Waste liquid volume is no larger than 16 mL. The lowest detection limit is 0.03 mmol · L⁻¹. The recovery of spiked samples is between 97.2% and 102.3%. Also, there is no significant difference between the experimental results and the national standard method. The new method for determining the critical value of titration using continuous spectrum detection method is of great significance to improve the technical performance of the total alkalinity detector of water quality. It can be applied to many kinds of monitoring application platforms such as system grid monitoring of surface water, circulating cooling water, and breeding circulating water.

Keywords Total alkalinity; Trace; Continuous spectrum; Sequential injection analysis

(Received Apr. 16, 2020; accepted Jul. 30, 2020)

* Corresponding author