



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 202903673 U

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 201220621188. 8

(22) 申请日 2012. 11. 21

(73) 专利权人 中国科学院烟台海岸带研究所
地址 264003 山东省烟台市莱山区春晖路
17 号

(72) 发明人 陈令新 孙西燕 付龙文 冯巍巍

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 许宗富

(51) Int. Cl.

G01N 21/31 (2006. 01)

(ESM) 同样的发明创造已同日申请发明专利

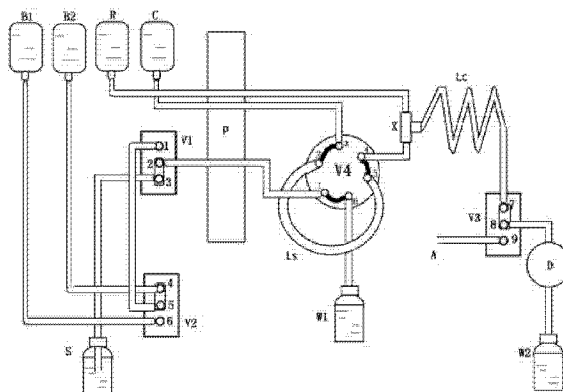
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 实用新型名称

水质六价铬全自动快速测量系统

(57) 摘要

本实用新型涉及一种水质六价铬全自动快速测量系统,第一电磁阀与六价铬标准溶液、第二电磁阀连接,又通过蠕动泵连接到六通阀的第一接口,第二电磁阀与标样连接,六通阀的第二接口与第五接口通过定量环连接,六通阀的第六接口连接废液,六通阀的第三接口通过蠕动泵连接到载流液,六通阀的第四接口通过三通混合器分别与反应管一端和通过蠕动泵的显色剂连接,第三电磁阀分别连接到反应管另一端和空气,第三电磁阀又通过光电检测装置连接到废液。本系统具有流路设计简单、纯数字化光电检测、排除气泡干扰等优点,同时使用 PLC 可编程控制器,大大降低了仪器控制系统故障率,使仪器真正实现了无人值守全自动化测定。



1. 一种水质六价铬全自动快速测量系统,其特征在于,水样连通电磁阀 V1 的一个接口,电磁阀 V1 的另外两个接口之一连通电磁阀 V2 的一个接口,之二通过蠕动泵连通六通阀的第一接口,电磁阀 V2 的另外两个接口分别连通六价铬标液 B1 和六价铬标液 B2,六通阀的第二接口与第五接口通过定量环连通,第三接口通过所述蠕动泵连通载流液,第四接口通过三通混合器分别与反应管的一端、通过所述蠕动泵的显色剂连通,第六接口连通废液 W1,反应管的另一端连通电磁阀 V3 的一个接口,电磁阀 V3 的另外两个接口分别连通空气和光电检测装置,光电检测装置的另一端连通废液 W2;

六通阀的接口之间连通关系的转换通过 PLC 可编程控制器控制;

当系统处于采样模式时,六通阀的第一接口连通第二接口,第三接口连通第四接口,第五接口连通第六接口;

当系统处于测量模式时,六通阀的第一接口连通第六接口,第三接口连通第二接口,第五接口连通第四接口。

2. 按权利要求 1 所述的水质六价铬全自动快速测量系统,其特征在于,所述连通均通过聚四氟乙烯材料的 PTFE 管路连通。

3. 按权利要求 1 所述的水质六价铬全自动快速测量系统,其特征在于,所述蠕动泵是耐腐蚀材料制成并具有 4 通道的软管。

4. 按权利要求 1 所述的水质六价铬全自动快速测量系统,其特征在于,所述光电检测装置包括单光源、流通池和数字感光 IC;

所述流通池为用于流通混合溶液的容器;

所述单光源发出的光照射到流通池中的混合溶液上;

所述数字感光 IC 接收混合溶液反射的光信号,将光信号转化为数字信号,并通过 I²C 数字通讯协议与 PLC 可编程控制器通信。

5. 按权利要求 4 所述的水质六价铬全自动快速测量系统,其特征在于,所述 PLC 可编程控制器接收并存储数字感光 IC 发送的数据。

6. 按权利要求 1 所述的水质六价铬全自动快速测量系统,其特征在于,所述 所有试剂均利用试剂袋存储。

7. 按权利要求 1 所述的水质六价铬全自动快速测量系统,其特征在于,还包括触摸屏,连接 PLC 可编程控制器,提供控制操作按键并显示控制进程。

水质六价铬全自动快速测量系统

技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种环境水样中六价铬测量系统,特别是涉及一种水质六价铬全自动快速测量系统。

背景技术

[0002] 六价铬有强毒性,易被人体内许多组织和器官的细胞吸收而积累,可干扰人体内许多重要酶的活性,损害肝脏和肾脏,是公认的致癌物质。过量的(超过 10ppm)六价铬对水生生物有致死作用。铬的工业污染源主要来自矿石加工、金属表面处理、皮革鞣制、印染印刷等行业的废水,已被环保部门列为实施总量控制的指标之一。由此可见,必须严格监测地表水及相关企业排放水中六价铬的含量,以便及时对六价铬超标的水体采取相应的对策,避免产生危害。

[0003] 目前,测定六价铬的仪器主要有分光光度法、化学发光法、原子光谱法、极谱法、流动注射分析法、电化学法、中子活化法、同位素稀释质谱法等。这些方法有的灵敏度较高,选择性好,但是昂贵的仪器和试剂使得适用范围受到很大的限制;有的仪器的体积较大,搬运不方便,不适用于在线实时监测。

[0004] 相对而言,流动注射分析法作为一种新的快速分析技术,具有简单、快速、自动化程度高和节省指示剂的特点,近年来发展很快,是目前绝大部分水质自动监测系统使用的方法。但普遍存在流路设计复杂、故障率高、气泡干扰、测定精度不高等缺点。

实用新型内容

[0005] 本实用新型的主要目的在于提供一种水质六价铬全自动快速测量系统,具有流路设计简单、纯数字化光电检测、排除气泡干扰,全自动化等优点,该系统检测结果准确、重现性高、可用于淡水及海水中六价铬的全自动快速检测。

[0006] 为了达到上述目的,本实用新型提出的技术方案为:

[0007] 一种水质六价铬全自动快速测量系统,水样连通电磁阀 V1 的一个接口,电磁阀 V1 的另外两个接口之一连通电磁阀 V2 的一个接口,之二通过蠕动泵连通六通阀的第一接口,电磁阀 V2 的另外两个接口分别连通六价铬标液 B1 和六价铬标液 B2,六通阀的第二接口与第五接口通过定量环连通,第三接口通过所述蠕动泵连通载流液,第四接口通过三通混合器分别与反应管的一端、通过所述蠕动泵的显色剂连通,第六接口连通废液 W1,反应管的另一端连通电磁阀 V3 的一个接口,电磁阀 V3 的另外两个接口分别连通空气和光电检测装置,光电检测装置的另一端连通废液 W2;

[0008] 六通阀的接口之间连通关系的转换通过 PLC 可编程控制器控制;

[0009] 当系统处于采样模式时,六通阀的第一接口连通第二接口,第三接口连通第四接口,第五接口连通第六接口;

[0010] 当系统处于测量模式时,六通阀的第一接口连通第六接口,第三接口连通第二接口,第五接口连通第四接口。

- [0011] 所述连通均通过聚四氟乙烯材料的 PTFE 管路连通。
- [0012] 所述蠕动泵是耐腐蚀材料制成并具有 4 通道的软管。
- [0013] 所述光电检测装置包括单光源、流通池和数字感光 IC；
- [0014] 所述流通池为用于流通混合溶液的容器；
- [0015] 所述单光源发出的光照射到流通池中的混合溶液上；
- [0016] 所述数字感光 IC 接收混合溶液反射的光信号，将光信号转化为数字信号，并通过 I²C 数字通讯协议与 PLC 可编程控制器通信。
- [0017] 所述 PLC 可编程控制器接收并存储数字感光 IC 发送的数据。
- [0018] 所述所有试剂均利用试剂袋存储。
- [0019] 还包括触摸屏，连接 PLC 可编程控制器，提供控制操作按键并显示控制进程。
- [0020] 本实用新型具有以下有益效果及优点：
- [0021] 1. 本实用新型将流动注射技术与单光源检测技术联用，并巧妙解决了流动注射中难以克服的气泡问题；
- [0022] 2. 本实用新型首次采用的数字化感光 IC，大大减少了现有的数模转换和光电放大所产生的噪声干扰，提高了仪器的检测精度和稳定性；
- [0023] 3. 本实用新型采用定量环 Ls 对水样精确定量，四通道蠕动泵保证了各管路流速的恒定，因此，在一定的留存时间内样品在载流液中的分散状态具有高度重现性，从而保证了测定结果的高度重现性；
- [0024] 4. 本实用新型采用内径为 0.8mm 的 PTFE 管路，大大节约了试剂用量；
- [0025] 5. 本实用新型采用可编程控制器 PLC 实现全自动和数据处理，大大降低了仪器控制系统的故障率；
- [0026] 6. 本实用新型具有设计简单的流路及流动注射非稳态反应的优点使完成一次水样检测分析的时间仅为 2 分钟，实现真正意义上的实时在线监测；
- [0027] 7. 本实用新型用于对江河湖泊、水厂的源水、工业排放水、海水等水体定时或随机进行六价铬的在线监控，简便而快速地获得即时的分析数据，对水污染事故可及时发现，及时处理，为消除隐患争取了宝贵的时间。

附图说明

- [0028] 图 1 是本系统的采流模式连通示意图；
- [0029] 图 2 是本系统的测量模式连通示意图。
- [0030] 其中，C - 载流液，S - 水样，B1、B2 - 六价铬标准溶液，R - 显色剂，V1、V2、V3 - 电磁阀，P - 蠕动泵，V4 - 六通阀，Ls - 定量环，X - 三通混合器，Lc - 反应管，A - 空气，D - 光电检测装置，W1、W2 - 废液。

具体实施方式

[0031] 如图 1 所示为本系统的采流模式连通示意图，本六价铬的全自动测量系统由蠕动泵、六通阀、电磁阀、三通混合器、光电检测装置、可编程控制器 PLC、触摸屏、试剂袋、PTFE 管路等组成。

[0032] 在该系统中，进样定量模块是由蠕动泵 P、六通阀 V4、定量环 Ls 组成，其定量环的

长度是 45cm。接口 4 与三通混合器 X 相连,接口 6 为废液出口,接口 2 与接口 5 彼此相连以形成定量环 Ls。电磁阀 V1 设有接口 1~3,电磁阀 V2 设有接口 4~6,电磁阀 V3 设有接口 7~9;其中接口 3 为水样 S 进口,接口 4 和接口 6 分别为标样 B2、B 1 进口,接口 9 为空气 A 进口,接口 1 与接口 5 相连,接口 2 与六通阀 V4 的接口 1 相连,接口 7 与反应管 Lc 相连,接口 8 与光电检测装置 D 相连。六通阀 V4 设有 6 个接口,其中第一接口通过蠕动泵 P 与水样源 S 相连,第三接口通过蠕动泵 P 与载流液 C 相连,第四接口与三通混合器 X 相连,第六接口为废液出口,第二接口与第五接口彼此相连以形成定量环 Ls。

[0033] 六通阀的第一接口和第二接口相通,第三接口和第四接口相通,第五接口和第六接口相通,试样从第一接口被泵入定量环 Ls 中,多余的试样从第六接口中排出。

[0034] 如图 2 所示为本系统的测量模式连通示意图。

[0035] 六通阀的第一接口和第六接口相连通,第二接口和第三接口相连通,第四接口和第五接口相连通,此时载流液 C 推动定量环 Ls 中的试样在三通混合器中与显色剂混合,之后混合液进入反应管,最终在光电检测装置中进行光电压的检测。

[0036] 本系统采用流动注射技术,并通过在流通池前加入一电磁阀的方式,在每次测量前将流通池中的溶液排空,解决了流通池中常残存的微小气泡难以被排出的难题,即解决了流动注射技术难以克服的气泡难题。

[0037] 光电检测装置主要部件为 540nm 单光源、10mm 光程的流通池和数字感光 IC。利用单光源检测技术,避免了杂峰的干扰;首次采用数字化的感光 IC,直接将光信号转化为数字信号,实现真正意义上的光电检测纯数字化,其通过 I²C 数字通讯协议直接与 CPU 实现通信,大大减少了现有的数模转换和光电放大所产生的噪声干扰,从而使检测精度和稳定性有了大幅的提高。

[0038] 蠕动泵为 4 通道,保证了各流路流速的一致性,泵管选用耐腐蚀材料软管。

[0039] 可编程控制器 PLC 主要为实现全自动和数据处理,性能稳定,故障率低。

[0040] 触摸屏可方便地对该系统进行控制,方便简单快捷。

[0041] 试剂存储方式采用试剂袋,代替现有的试剂瓶,可完全避免外界气泡进入管路,保证了流动注射技术运用的可靠性。

[0042] 所有管路均为内径 0.8mm 的聚四氟乙烯材料管。

[0043] 化学原理在常温下即可发生反应,无需加热。

[0044] 系统通过六通阀变换采样与测量两个状态位置,在载流液的推动下,切入的水样在三通混合器中与显色剂混合,二者在载流液中扩散并反应,所生成的紫红色化合物通过光电检测装置进行检测,光电数据由可编程控制器 PLC 接收并处理,最终将六价铬含量自动显示于触摸屏上。

[0045] 系统既可检测淡水中六价铬的含量,也可通过简单更改试剂配方检测海水中六价铬的含量。

[0046] 六价铬测量系统的自动测量过程:

[0047] 1. 所需试剂的准备

[0048] (1) 载流液

[0049] 量取 25ml 浓硫酸,缓缓加入 500ml 去离子水中,搅拌冷却后,加入 25ml 磷酸,然后加蒸馏水定容至 1000ml。

[0050] (2) 显色剂

[0051] 称取 1g 二苯基碳酰二肼(分子式为 $C_{13}H_{14}N_4O$), 溶于 180ml 丙酮, 加水定容至 500ml, 避光保存。

[0052] (3) 六价铬标准贮备溶液

[0053] 准确称取 105℃ 下干燥 2 小时的重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$) $0.2829 \pm 0.0001g$, 用水溶解后, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。此溶液含六价铬 100mg/L。

[0054] (4) 六价铬标准液 B1 ($0 \mu g/L$): 去离子水。

[0055] 六价铬标准液 B2 ($1000 \mu g/L$): 取 100mg/L 的六价铬标准贮备溶液 10ml, 加入到 1000ml 中, 用水稀释至标线并摇匀, 贮于棕色玻璃瓶中 ($2 \sim 5^\circ C$ 下保存)。

[0056] 本系统若测定海水中六价铬, 则只需在配制载流液与标准溶液时采用 3% 的 NaCl 溶液定容即可。

[0057] 2. 系统运行的具体步骤

[0058] 本系统可全自动运行, 通过可编程控制器 PLC 来控制各部件的动作、接收和存储流通池的数据。通过触摸屏可进行采样方式的选择, 可选择即时采样、周期采样、定时采样等操作。下面是单次自动采样检测六价铬的具体步骤:

[0059] (1) 采样过程

[0060] 电磁阀 V1 中接口选择 2 与 3 相通; 电磁阀 V3 中接口选择 8 与 9 相通, 流通池中的液体在重力和大气压作用下排空; 六通阀 V4 转至左位状态, 即第一接口与第二接口相通, 第三接口与第四接口相通, 第五接口与第六接口相通; 之后, 电磁阀 V3 中接口选择 7 与 8 相通; 蠕动泵 P 转动, 将实际水样 S 泵入定量环 L_s 中, 多余的水样被排入废液 W1 中; 与此同时, 载流液 C 与显色剂 R 也在蠕动泵 P 的推动下在三通混合器 X 中混合, 并经由反应管 L_c 与电磁阀 V3 进入光电检测装置 D 中, 待光电压稳定后, PLC 记录并保存基值 I0; 蠕动泵 P 停止转动。

[0061] (2) 测量过程

[0062] 电磁阀 V1 与 V3 状态不变; 六通阀 V4 转至右位状态, 即第一接口与第六接口相通, 第二接口与第三接口相通, 第四接口与第五接口相通; 蠕动泵 P 再次转动, 定量环 L_s 中的水样被切入载流液中, 以“载流液 || 水样 || 载流液”的顺序分布, 显色剂 R 一直被蠕动泵 P 推动, 并在三通混合器中与载有定量水样的载流液相遇, 经由反应管 L_c 与电磁阀 V3 进入光电检测装置 D 中, PLC 记录并保存峰值 I1。

[0063] (3) 清洗过程

[0064] 电磁阀 V1、V3 及六通阀 V4 的状态不变, 蠕动泵 P 继续转动, 直到光电压值回到基值 I0, 表明管路冲洗干净, 停止蠕动泵 P。

[0065] (4) 计算过程

[0066] PLC 根据以上所得数据 I0 与 I1, 按照朗伯比尔定律计算得到水样的吸光度值, 与 B1、B2 两点标定所得的标准曲线比较, 计算出水样中六价铬的浓度并将此值自动显示于触摸屏上。

[0067] 表 1 是用本测量系统检测三个标样和三个水样的的检测数据。

[0068] 表 1 水样测定结果和加标回收率实验 ($n=8$)

[0069]

样品	浓度值	系统测定值	加标量	加标后测定值	回收率
	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	$\mu\text{g/L}$	%
标样 1	20	19.7	30	46.0	87.7
标样 2	300	287.4	200	489.7	101.2
标样 3	500	492.5	300	784.2	97.2
样品 1		13.7	10	23.8	101.0
样品 2		15.7	15	29.0	88.7
样品 3		8.4	10	18.1	97.0

[0070] 以上实验可知,本系统测得的样品浓度与实际浓度误差较小,说明本系统具有较高的精确度。在性能方面,该系统还具有测定快速(30 样/h)、节省试剂、稳定性和重现性好等优点;在实际应用中,本系统流路简单,节约空间,便于携带,可进行全自动实时在线监测,具有很好的应用前景。

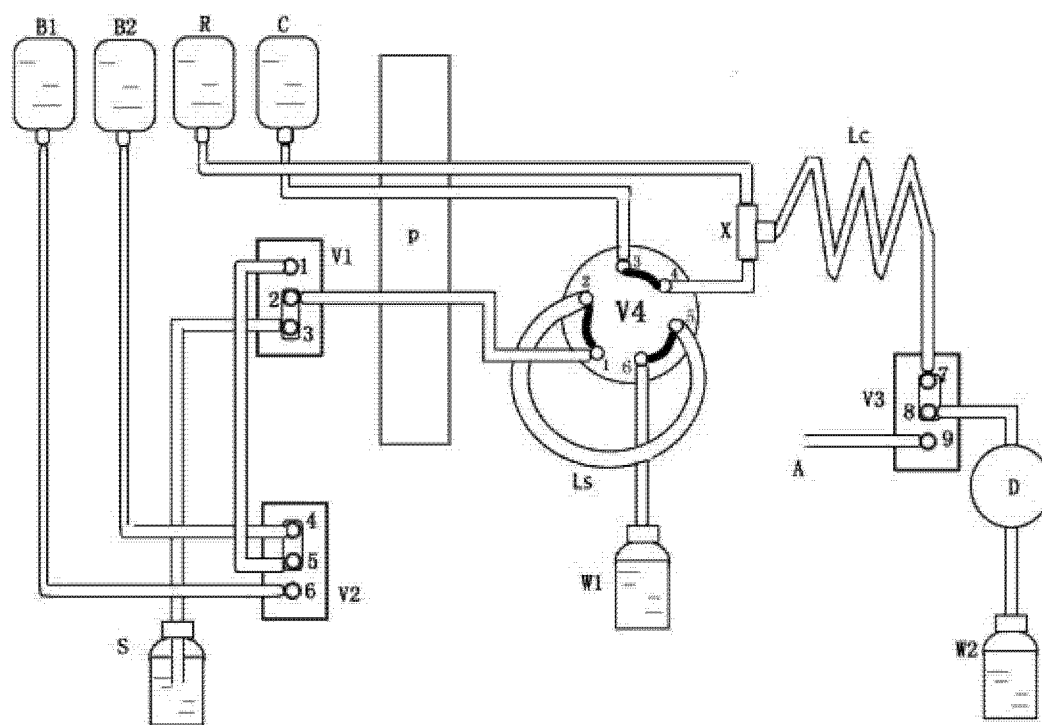


图 1

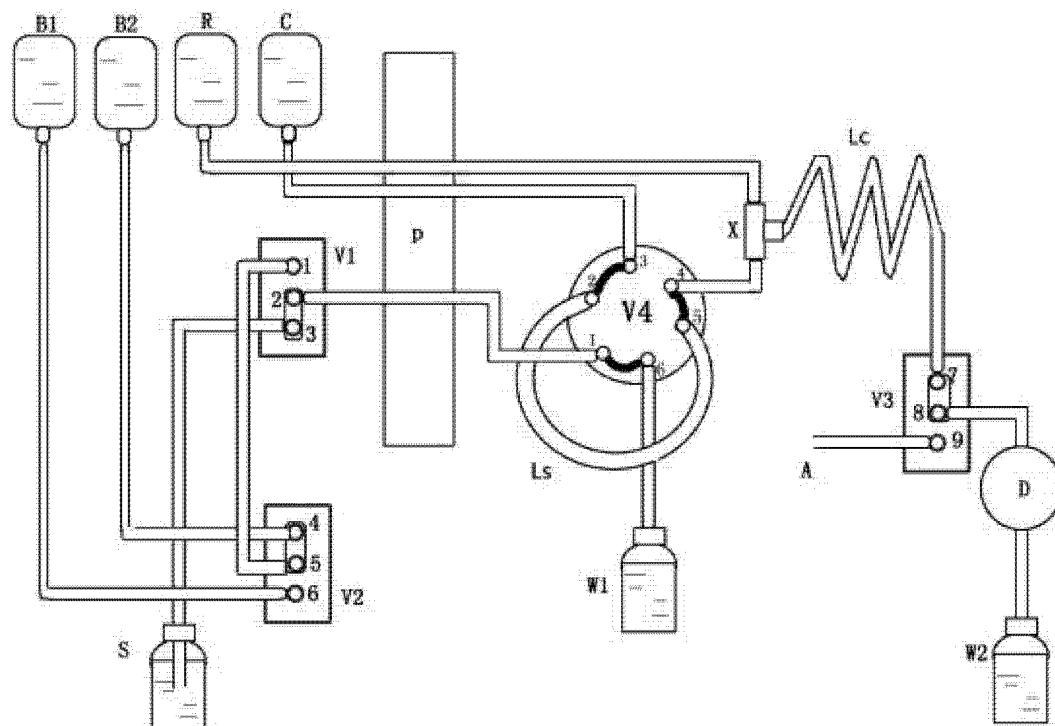


图 2