



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104730266 B

(45)授权公告日 2016.07.20

(21)申请号 201510147252.1

(22)申请日 2015.03.31

(73)专利权人 烟台大学

地址 264005 山东省烟台市莱山区清泉路
30号

(72)发明人 徐惠忠 王东亮 徐成彬 朱燕娟
纳欣叶

(51)Int.Cl.

G01N 35/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102830081 A,2012.12.19,说明书0011
段、0016段及图1.

CN 102830081 A,2012.12.19,说明书0011
段、0016段及图1.

CN 104115009 A,2014.10.22,说明书0038

段及图1.

CN 1506672 A,2004.06.23,全文.

JP 特开2000-193655 A,2000.07.14,全文.

US 2009/0155916 A1,2009.06.18,全文.

审查员 王奇云

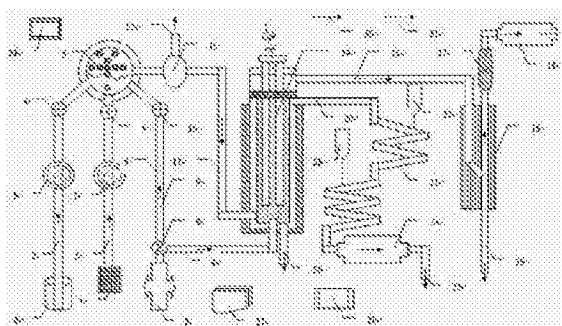
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种总有机碳与总氮同步连续实时测定的
方法与仪器

(57)摘要

本发明涉及一种总有机碳与总氮同步连续实时测定的仪器及方法,其主要包括采样头、试剂瓶、氧气瓶、酸化反应器、氧化反应器、半导体冷凝器、离子吸收器、红外CO₂检测器、紫外NO₃检测器、数据处理器、自动控制器、液晶显示屏。采样头通过采样管、采样蠕动泵与所述酸化反应器相连;……;氧化反应器通过输气管与红外CO₂检测器相连,通过液体输送管与紫外NO₃检测器相连;所述红外CO₂检测器和紫外NO₃检测器通过电路与数据处理器及液晶显示屏相连;……。通过共用一套采样、酸化、氧化和数据处理系统和两个独立的检测器,可对水中总有机碳(TOC)和总氮(TN)进行在线连续同步自动联合测定。测量结果既可在仪器的液晶显示屏上实时显示,亦可通过远程协议传输到环境监测部门的主服务器上,以各种图表形式进行显示。



1. 总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器,其特征是,主要包括采样头、试剂瓶、氧气瓶、酸化反应器、氧化反应器、红外CO₂检测器、紫外NO₃⁻检测器、数据处理器、自动控制器、液晶显示屏,其中,所述采样头通过采样管、采样蠕动泵与所述酸化反应器相连;所述试剂瓶通过试剂采样管、试剂蠕动泵与所述酸化反应器相连;所述氧气瓶通过氧气管、电子三通阀分别与所述酸化反应器及所述氧化反应器相连;所述酸化反应器通过流体输送管与所述氧化反应器相连;所述氧化反应器通过输气管与红外CO₂检测器相连;所述氧化反应器通过液体输送管与紫外NO₃⁻检测器相连;所述红外CO₂检测器和紫外NO₃⁻检测器通过电路与数据处理器及液晶显示屏相连;所述仪器中的热电偶、流量传感器、三通电子阀、蠕动泵通过电路与自动控制器相连;所述采样蠕动泵与所述酸化反应器之间的采样管上设有采样流量传感器;所述试剂蠕动泵与所述酸化反应器之间的试剂采样管上设有试剂流量传感器;所述酸化反应器与氧化反应器相连的流体输送管上设有气液分离器;所述氧化反应器与红外CO₂检测器相连的输气管上设有半导体冷凝器和离子吸收器;所述总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器自动在线同步连续实时测定总有机碳和总氮的方法是,将采样头插入待测水体一定深度;水样在采样蠕动泵的抽吸作用下,经过采样流量传感器,进入酸化反应器,与此同时,启动试剂蠕动泵,将试剂瓶中的试剂,经过试剂流量传感器亦送入到酸化反应器内,随后,打开三通电磁阀,将氧气瓶中的氧气通过氧气管分别输入酸化反应器内和氧化反应器内,通过气体流量传感器反馈的数据,合理调整三通电子阀的气体分配量,以保证酸化反应器内的液体处于微沸腾状态;在酸化反应器内,待测水样中的无机碳酸盐与硫酸发生化学反应,生成CO₂和硫酸盐;酸化反应后的气液固混合物,在蠕动泵及氧气压力的推动下,沿着流体输送管流入气液分离器中,由酸化反应产生的无机CO₂及载气由排气管排出,而酸化后的流体部分则沿着流体输送管继续前进,流入氧化反应器内;在氧化反应器内,水样中的有机物、含氮化合物,在紫外光、过硫酸钠和温度的联合作用下,被氧化成CO₂、NO₃⁻等高价状态;氧化反应后的混合气体,穿过防水透气膜经输气管由氧化反应器上部流进半导体冷凝器中,其中的水蒸气被冷凝为水后从冷凝水管排出,而干燥的气体首先进入离子吸收器,以消除可干扰CO₂检测的杂质离子,然后进入红外CO₂检测器,待检测读数以后,废气由红外CO₂检测器尾部排放;而氧化反应后的混合液体部分,则通过液体输送管由氧化反应器下部流入NO₃⁻检测器,NO₃⁻检测器主要由变压器、紫外灯排、滤光片、流通池、光电检测器、信号放大器组成,当混合液体流经流通池时,光电检测器可将波长为220nm紫外光的辐射强度转变为电信号送入数据处理器,待读数后,混合液体从流通池尾部排出;最后,将CO₂检测器、NO₃⁻检测器所获得的电信号数据,一并传送到数据处理器,在此,由检测器获得的电信号与已储存在数据处理器中由标准溶液标定CO₂、NO₃⁻数据进行比较,便获得实测水样的TOC和TN数据;保持蠕动泵连续运行,仪器中的气体和液体即可连续流动,检测器便会连续不断的获得测量数据;根据不同指标的响应时间对数据处理器中的计时器加以调整,便可同步获得水质的实时TOC和TN数据。

2. 根据权利要求1所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器,其特征是,所述氧化反应器的腔体外壳为外表面镀银的石英玻璃管,空腔内插有4~6根可发射180nm~200nm短波紫外光的灯管,空腔由防水透气膜分割为上下两部分,上部为气体腔,并与输气管相连,下部为液体腔,并与液体输送管相连;空腔下部设有热电偶,外壳四周包覆有电加热套,并与自动控制器组成自反馈电路,以使空腔内的液体温度保持在90~98℃。

一种总有机碳与总氮同步连续实时测定的方法与仪器

技术领域

[0001] 本发明属于环境污染监测技术领域。具体是涉及一种可对水中的总有机碳(TOC)和总氮(TN)在线自动进行同步连续实时测定的仪器及方法。

背景技术

[0002] 水体的有机污染,又称为富营养化污染,主要是由于人类活动向水体中排放了超出水体自洁能力的过量营养物质。其中,总有机碳(TOC)、总氮(TN)常用来衡量水体遭受有机污染的程度。

[0003] 监测和防止水质有机污染的最佳方法是运用在线自动测定仪器,对废水的TOC、TN等环境污染指标进行连续不断的测量与监管。然而,截至目前,在水质在线自动测定仪器方面尚存在如下缺点和不足:(1)仪器功能比较单一。同一台仪器一般只能用于测定一个指标,如美国HACH公司的AstroTOC UV、Auto TOC1950、AstroTOC HT;STAR公司的TOC-1000~4000;日本TORAY株式会社的TOC-620、SFIMADZU株式会社的TOC4100、YANACO株式会社的TOC-3A;德国MAIHAK公司的TOCOR20和WTW公司的ON-Lime TOC 200;比利时APPLIFEK公司的APPLI TOC;英国PPM公司的PRO TOC300;法国SERES公司的TOC2000;中国河北先河的XHTOC-90和北京利达的WW-050/TOC等仪器型号,只能用于测定TOC一项指标。日本TORAY株式会社的TN-520;中国青岛聚创的TN-1A型总氮检测仪等,只测定TN一个指标。(2)不能进行多参数同步测量。少数仪器虽说可以测定多个指标,如德国AJ的Moni TOC/TN、LARge的Quick TOC;日本TORAY的TNC-6200;德国WTW TresCon公司6B-2000多参数水质快速测定仪等,但其对不同参数的测定仍然是单独进行的。如Quick TNP的TN氧化采用1200℃高温燃烧法,而TP氧化则采用UV-过硫酸盐消解法,其操作过程也是分离的;又如日本岛津TNP-4110总磷总氮分析仪在TN、TP测量时均采用了过硫酸盐-紫外氧化消解法,但两个系统从进样、氧化到检测,整个流程都是独立运行的。这类仪器事实上只不过是多个测试系统组合到一台仪器上而已,因此难以做到多参数同步测定。(3)不能进行连续实时监测。现有的TOC、TN、TP分析仪器,每测定一个样品,从进样到氧化再到检测,一般需要耗时30min~60min,即便那些称作在线测定仪的产品,如美国HACH的Phosphax Sigma、德国WTW的Tres.Ccon、日本TORAY的TP800等,其测定周期最少也为20min,从这方面讲,这些仪器在本质上仍为间歇式分析仪,既不能进行不间断地连续测定,亦无法获得水质的实时污染状况。

[0004] 总之,到目前为止,无论国内国外,尚没有出现可对TOC、TN两个水质参数进行同步连续实时测定的在线自动测定仪器。

发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的是提供一种可同步连续实时测定水中总有机碳(TOC)、总氮(TN)的在线自动分析仪器。该仪器可在无人值守的情况下长期对水样的总有机碳和总氮自动进行连续不断的同步实时测量,并可将测量结果实时显示或与环境监测部门主服务器连接,自动绘制成各种统计图表。

[0006] 本发明的技术方案如下：总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，其主要包括采样头、试剂瓶、氧气瓶、酸化反应器、氧化反应器、红外CO₂检测器、紫外NO₃⁻检测器、数据处理器、自动控制器、液晶显示屏。所述采样头通过采样管、采样蠕动泵与所述酸化反应器相连；所述试剂瓶通过试剂采样管、试剂蠕动泵与所述酸化反应器相连；所述氧气瓶通过氧气管、电子三通阀分别与所述酸化反应器及所述氧化反应器相连；所述酸化反应器通过流体输送管与所述氧化反应器相连；所述氧化反应器通过输气管与红外CO₂检测器相连；所述氧化反应器通过液体输送管与紫外NO₃⁻检测器相连；所述红外CO₂检测器和紫外NO₃⁻检测器通过电路与数据处理器及液晶显示屏相连；所有热电偶、流量传感器、三通电子阀、蠕动泵等均通过电路与自动控制器相连。

[0007] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述采样蠕动泵与所述酸化反应器之间的采样管上设有采样流量传感器。

[0008] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述试剂蠕动泵与所述酸化反应器之间的试剂采样管上设有试剂流量传感器。

[0009] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述酸化反应器与氧化反应器相连的流体输送管上设有气液分离器。

[0010] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述氧化反应器与红外CO₂检测器相连的输气管上设有半导体冷凝器和离子吸收器。

[0011] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述氧化反应器的腔体外壳为外表面镀银的石英玻璃管，空腔内插有4~6根可发射180nm~200nm短波紫外光的灯管，空腔由防水透气膜分割为上下两部分，上部为气体腔，并与输气管相连，下部为液体腔，并与液体输送管相连；空腔下部设有热电偶，外壳四周包覆有电加热套，并与自动控制器组成自反馈电路，以使空腔内的液体温度保持在90~98℃（优选的为95℃）。

[0012] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述红外CO₂检测器的中心波长为4.26μm。

[0013] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述紫外NO₃⁻检测器主要由紫外灯排、多级滤光片、流通池和光电检测器组成，其通过流通池的紫外线中心波长为220nm。

[0014] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述采样头带有过滤网（优选的，过滤网的网眼尺寸为0.125mm），采样头直径为2.0~4.0mm（优选的，采样头直径为3.0mm）。

[0015] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述采样管、试剂采样管、流体输送管、液体输送管均由聚四氟乙烯管制作，外径为0.6~1.0mm（优选的为0.8mm），内径为0.2~0.4mm（优选的为0.3mm）。

[0016] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述的氧气管、输气管、排气管均由硅橡胶制作，外径为2~3mm（优选的为2.5mm），内径为1~2mm（优选的为1.5mm）。

[0017] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器，优选的是，所述试剂瓶中的试剂由硫酸和过硫酸钠按照摩尔比1:3~3:1（优选的为1:2~2:1）的比例混合而成，质量浓度为20%~30%（优选的为25%）。

[0018] 所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器,优选的是,所述氧气瓶中的氧气为无碳、无氮的高纯氧气,其中, CO_2 含量小于 $0.5 \times 10^{-6}(\text{V/V})$ 、TOC含量小于 $0.4 \times 10^{-6}(\text{V/V})$ 、TN含量小于 $4.0 \times 10^{-6}(\text{V/V})$,压力低限值为0.1MPa。

[0019] 本发明还提供了根据所述总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器自动在线同步连续实时测定总有机碳和总氮的方法,其步骤是。

[0020] 将采样头插入待测水体一定深度;水样在采样蠕动泵的抽吸作用下,经过采样流量传感器,进入酸化反应器。与此同时,启动试剂蠕动泵,将试剂瓶中的试剂,经过试剂流量传感器亦送入到酸化反应器内;随后,打开三通电磁阀,将氧气瓶中的氧气通过氧气管分别输入酸化反应器内和氧化反应器内,通过气体流量传感器反馈的数据,合理调整三通电子阀的气体分配量,以保证酸化反应器内的液体处于微沸腾状态;在酸化反应器内,待测水样中的无机碳酸盐与硫酸发生化学反应,生成 CO_2 和硫酸盐。

[0021] 酸化反应后的气液固混合物,在蠕动泵及氧气压力的推动下,沿着流体输送管流入汽液分离器中,由酸化反应产生的无机 CO_2 及载气由排气管排出,而酸化后的流体部分则沿着流体输送管继续前进,流入氧化反应器内;在氧化反应器内,水样中的有机物、含氮化合物,在紫外光、过硫酸钠和温度的联合作用下,被氧化成 CO_2 、 NO_3^- 等高价状态。

[0022] 氧化反应后的混合气体,穿过防水透气膜经输气管由氧化反应器上部流进半导体冷凝器中,其中的水蒸气被冷凝为水后从冷凝水管排出,而干燥的气体首先进入离子吸收器,以消除可干扰 CO_2 检测的杂质离子,然后进入红外 CO_2 检测器,待检测读数以后,废气由红外 CO_2 检测器尾部排放。

[0023] 而氧化反应后的混合液体部分,则通过液体输送管由氧化反应器下部流入 NO_3^- 检测器。

[0024] NO_3^- 检测器主要由变压器、紫外灯排、滤光片、流通池、光电检测器、信号放大器组成。当混合液体流经流通池时,光电检测器可将波长为220nm紫外光的辐射强度转变为电信号送入数据处理器。待读数后,混合液体从流通池尾部排出。

[0025] 最后,将 CO_2 检测器、 NO_3^- 检测器所获得的电信号数据,一并传送到数据处理器,在此,由检测器获得的电信号与已储存在数据处理器中由标准溶液标定 CO_2 、 NO_3^- 数据进行比较,便获得实测水样的TOC和TN数据;保持蠕动泵连续运行,仪器中的气体和液体即可连续流动,检测器便会连续不断的获得测量数据;根据不同指标的响应时间对数据处理器中的计时器加以调整,便可同步获得水质的实时TOC和TN数据。

[0026] 本发明所采用的技术路线如图1所示。

[0027] 首先利用固定支架或浮标,将带过滤网的采样头1安装到待测水体中,并用采样管2将采样头1与本仪器连接。水样在采样蠕动泵3的抽吸作用下,经过采样流量传感器4,进入酸化反应器5。与此同时,开动试剂蠕动泵8,将试剂瓶6中的试剂,经过试剂流量传感器9送入到酸化反应器5内。随后,导通三通电磁阀11,将氧气瓶10中的氧气通过氧气管12分别输入酸化反应器内5和氧化反应器17内。通过氧气流量传感器13反馈的数据,运用自动控制器32合理调整三通电磁阀的气体分配量,以保证酸化反应器5内的液体处于微沸腾状态。

[0028] 试剂瓶6中的试剂主要由过硫酸钠和硫酸按一定比例混合而成。当其在酸化反应器5内与待测水样混合后,水样中的无机碳酸盐便与硫酸发生化学反应,生成 CO_2 和硫酸盐。

[0029] 酸化反应后的气液固混合物,在蠕动泵3、8及氧气压力的推动下,会沿着流体输送

管16流入汽液分离器14中,在此由酸化反应产生的无机CO₂及氧气由排气管15排出,而酸化后的固液混合流体则流入氧化反应器17内。

[0030] 氧化反应器为一外表面镀银的石英玻璃管状空腔18,在其内部插有4~6根可发射180nm~200nm短波紫外光的灯管20,其外面包覆着电加热套21。当混合流体进入氧化反应器后,水样中的有机物以及各种含氮化合物,在紫外光、过硫酸钠、氧气以及温度的联合作用下,将全部被氧化成CO₂、NO₃⁻等高价状态。

[0031] 氧化反应后的混合气体,穿过防水透气膜22经输气管23由氧化反应器上部流进半导体冷凝器24中,其中的水蒸气被冷凝为水后从冷凝水排出管27排出,而干燥的气体首先进入离子吸收器25,以消除可干扰CO₂检测的Cl⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻等杂质离子,然后进入红外CO₂检测器26,待检测读数以后,废气由红外CO₂检测器尾部排放,而氧化反应后的混合液体部分,则由液体输送管28流向紫外NO₃⁻检测器28。

[0032] NO₃⁻检测器的结构如图2所示。当混合液体流经紫外NO₃⁻检测器的流通池45时,位于一侧的紫外灯排38将发出180~236nm波长的平行紫外光,经多级滤光片39过滤后,剩余的波长为220nm的紫外光将通过光通道44透过流通池45到达光电检测器41。当220nm紫外光透过流通池时,流经流通池的混合液体中的NO₃⁻将对该波长的紫外线进行强烈吸收,并且符合朗伯-比尔定律,即吸光度(电信号)与样品浓度成正比。因此,可以根据紫外线的强度(电信号)变化情况,反映出NO₃⁻含量的变化情况。

[0033] 最后,将红外CO₂检测器、紫外NO₃⁻检测器获取的电信号数据,一并传送到数据处理器31。在此,将两个检测器获得的能够反映CO₂、NO₃⁻浓度的电信号与已储存在数据处理器中由标准溶液标定的电信号进行比较,便可获得实测水样的TOC、TN数据;保持蠕动泵连续运行,仪器中的气体和液体即可连续流动,检测器便会连续不断的获得测量数据;根据不同指标的响应时间对数据处理器中的计时器加以调整,便可同步获得水质的实时TOC和TN数据。

[0034] 由数据处理器计算获得的测量值,可以在仪器的液晶显示屏33上实时显示,亦可通过远程协议传输到环境监测部门的主服务器上,以各种图表形式进行显示。

[0035] 仪器中的各种温度传感器、流量传感器、电子阀、蠕动泵、电源等,一律通过电路由自动控制32进行自动控制。

[0036] 本发明的技术特点与优势如下。

[0037] 1. 多功能性。用一台仪器即可测定TOC、TN两个水质污染指标。

[0038] 2. 仪器结构的紧凑性。本仪器将TOC、TN两个指标的测定系统,通过共用一套采样、酸化、氧化及数据处理系统,简化了工艺流程和元器件数量。

[0039] 3. 测量数据的连续性。本发明的仪器,由于从进样到检测,整个气体流路和液体流路都是连续运行的,因此一旦开动设备,待第一个响应期结束后,只要数据处理能力足够强大,便可连续不断的获得检测数据。

[0040] 4. 不同指标测量的同步性与实时性。由于如上2个指标系采用同一个流程进行连续测定,只要根据不同检测器的响应时间在计时器上进行扣除,便可对任意时刻水质的TOC和TN情况进行同步实时监测。

[0041] 5. 操作简便性。将该仪器安装就位后,除每月更换一次药剂和为载气瓶加气以外,可实现长期无人值守。检测数据即可在仪器上进行实时显示,亦可通过远程传输协议与环境监测部门的主服务器上连接。

附图说明

[0042] 图1是总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器结构示意图。其中,1-采样头;2-采样管;3-采样蠕动泵;4-采样流量传感器;5-酸化反应器;6-试剂瓶;7-试剂采样管;8-试剂蠕动泵;9-试剂流量传感器;10-氧气瓶;11-三通电磁阀;12-氧气管;13-氧气流量传感器;14-气液分离器;15-排气管;16-流体输送管;17-氧化反应器;18-石英玻璃管;19-紫外光灯管;20-外接电源;21-电加热套;22-防水透气膜;23-输气管;24-半导体冷凝器;25-离子吸收器;26-红外CO₂检测器;27-冷凝水排出管;28-液体输送管;29-紫外NO₃⁻检测器;30-热电偶;31-数据处理器;32-自动控制器;33-液晶显示屏;34-液体流动方向;35-气体流动方向。

[0043] 图2是紫外NO₃⁻检测器的结构示意图。其中,36-外接电源;37-变压器;38-紫外灯排;39-多级滤光片;40-流通池外壳;41-光电检测器;42-信号放大器;43-外接数据处理器;44-光通道;45-流通池。

具体实施方式

[0044] 下面结合实施例对本发明作详尽描述,但保护范围不被此限制。

[0045] 实施例 总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器,其主要包括采样头1、试剂瓶6、氧气瓶10、酸化反应器5、氧化反应器17、红外CO₂检测器26、紫外NO₃⁻检测器29、数据处理器31、自动控制器32、液晶显示屏33。所述采样头1通过采样管2、采样蠕动泵3与所述酸化反应器5相连;所述试剂瓶6通过试剂采样管7、试剂蠕动泵8与所述酸化反应器5相连;所述氧气瓶10通过氧气管12、电子三通阀11分别与所述酸化反应器5及所述氧化反应器17相连;所述酸化反应器5通过流体输送管16与所述氧化反应器17相连;所述氧化反应器17通过输气管23与红外CO₂检测器26相连;所述氧化反应器17通过液体输送管28与紫外NO₃⁻检测器29相连;所述红外CO₂检测器26和紫外NO₃⁻检测器29通过电路与数据处理器31及液晶显示屏33相连;所有热电偶如30、流量传感器如4、电子阀如11、蠕动泵如3等均通过电路与自动控制器32相连;所述采样蠕动泵3与所述酸化反应器5之间的采样管上设有采样流量传感器4;所述试剂蠕动泵8与所述酸化反应器5之间的试剂采样管7上设有试剂流量传感器9;所述酸化反应器5与氧化反应器17相连的流体输送管16上设有气液分离器14;所述氧化反应器17与红外CO₂检测器26相连的输气管23上设有半导体冷凝器24和离子吸收器25;所述氧化反应器的腔体外壳为外表面镀银的石英玻璃管18,空腔内插有紫外光灯管19,外壳四周包覆有电加热套21,在空腔下部设有热电偶30;所述采样头1带有过滤网(优选的,过滤网的网眼尺寸为0.125mm);所述采样头1直径为2.0-4.0mm(优选的,采样头直径为3.0mm);所述采样管2、试剂采样管7、流体输送管16、液体输送管28均由聚四氟乙烯管制作,外径为0.6-1.0mm(优选的为0.8mm),内径为0.2-0.4mm(优选的为0.3mm);所述的氧气管12、输气管23、排气管15均由硅橡胶制作,外径为2-3mm(优选的为2.5mm),内径为1-2mm(优选的为1.5mm);所述试剂瓶6中的试剂由硫酸和过硫酸钠按照摩尔比1:3-3:1(优选的为1:2-2:1)的比例混合而成,质量浓度为20%-30%(优选的为25%);所述氧化反应器17内紫外灯管的发光波长为180nm-200nm(优选的为185nm);所述红外CO₂检测器26的中心波长为4.26μm;所述紫外NO₃⁻检测器29主要由紫外灯排38、多级滤光片39、流通池45和光电检测器41组成,其通过流通池的紫外线中心波长为220nm;所述氧化反应器17内液体的温度为90~98℃(优选的为95℃)。

[0046] 根据所述的总有机碳与总氮同步连续实时测定仪器自动在线同步连续实时测定总有机碳和总氮的方法是。

[0047] 首先在待监测中用固定支架或浮标将一个带过滤网的采样头1深入到水面以下不小于100mm处。采样头的直径为3.0mm,过滤网的网眼尺寸为0.125mm。用采样水管4将采样头1与本仪器连接。采样管由聚四氟乙烯管制作,外径为0.8mm,内径为0.3mm。水样在采样蠕动泵3的抽吸作用下,经过流量传感器4,进入酸化反应器5。酸化反应器由钾玻璃吹制而成,整体上呈椭球形。在开动采样蠕动泵3的同时,启动试剂蠕动泵8,将试剂瓶6中的试剂,经过流量传感器9送入到酸化反应器5内。试剂瓶中的试剂由硫酸和过硫酸钠按照1:1(摩尔比)的比例混合而成,质量浓度为25%。随后,打开三通电磁阀11,将氧气瓶10中的氧气通过氧气管12分别输入酸化反应器内5和氧化反应器17内。氧气管由硅橡胶制作,外径为2.5mm,内径为1.5mm。氧气压为0.1MPa。通过氧气流传感器13反馈的数据,合理调整三通电磁阀的气体分配量,以保证酸化反应器内5的液体处于微沸腾状态。

[0048] 在酸化反应器5内,待测水样中的无机碳酸盐与硫酸发生化学反应生成CO₂和硫酸盐。

[0049] $M_eCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow M_eSO_4 + H_2O + CO_2 \uparrow$

[0050] 酸化反应后的气液固混合物,在蠕动泵3、8及氧气压力的推动下,沿着流体输送管16流入汽液分离器14中,由酸化反应产生的无机CO₂及载气由排气管15排出,而酸化后的液体部分则继续前进,流入氧化反应器17内。

[0051] 氧化反应器为一外表面镀银的石英玻璃管状空腔18,在其内部插有4~6根可发射180nm~200nm短波紫外光的灯管20,其外面包覆着电加热套21。当混合流体进入氧化反应器后,水样中的有机物以及各种含氮化合物,在紫外光、过硫酸钠、氧气以及温度的联合作用下,将全部被氧化成CO₂、NO₃⁻等高价状态。

[0052] 氧化反应后的混合气体,穿过防水透气膜22经输气管23由氧化反应器上部流进半导体冷凝器24中,其中的水蒸气被冷凝为水后从冷凝水排出管27排出,而干燥的气体首先进入离子吸收器25,以消除可干扰CO₂检测的Cl⁻、SO₄²⁻、PO₄³⁻等杂质离子,然后进入红外CO₂检测器26,待检测读数以后,废气由红外CO₂检测器尾部排放。

[0053] 氧化反应后的混合液体部分,则由液体输送管28流向紫外NO₃⁻检测器28。当混合液体流经紫外NO₃⁻检测器的流通池45时,位于一侧的紫外灯排38将发出180~236nm波长的平行紫外光,经多级滤光片39过滤后,剩余的波长为220nm的紫外光将通过光通道44透过流通池45到达光电检测器41。当220nm紫外光透过流通池时,流经流通池的混合液体中的NO₃⁻将对该波长的紫外线进行强烈吸收,并且符合朗伯-比尔定律,即吸光度(电信号)与样品浓度成正比。因此,可以根据紫外线的强度(电信号)变化情况,反映出NO₃⁻含量的变化情况。

[0054] 最后,将红外CO₂检测器、紫外NO₃⁻检测器获取的电信号数据,一并传送到数据处理器31。在此,将两个检测器获得的能够反映CO₂、NO₃⁻浓度的电信号与已储存在数据处理器中由标准溶液标定的电信号进行比较,便可获得实测水样的TOC、TN、TP数据,保持蠕动泵连续运行,仪器中的气体和液体即可连续流动,检测器便会连续不断的获得测量数据;根据不同指标的响应时间对数据处理器中的计时器加以调整,便可同步获得水质的实时TOC和TN数据。

[0055] 由数据处理器计算获得的测量值,可以在仪器的液晶显示屏33上实时显示,亦可

通过远程协议传输到环境监测部门的主服务器上,以各种图表形式进行显示。

[0056] 仪器中的各种温度传感器、流量传感器、电子阀、蠕动泵、电源等,一律通过电路由自动控制32进行自动控制。

[0057] 仪器性能。

[0058] 重复性误差 $\pm 3.8\%$,零点漂移 $\pm 2\%$,量程漂移 $\pm 5\%$,直线性 $\pm 4\%$,TOC响应时间为5min,TN响应时间为8min,平均无故障连续工作时间1200h/次,与实际水样比对的实验误差 $\pm 5\%$,采样频次33次/min。

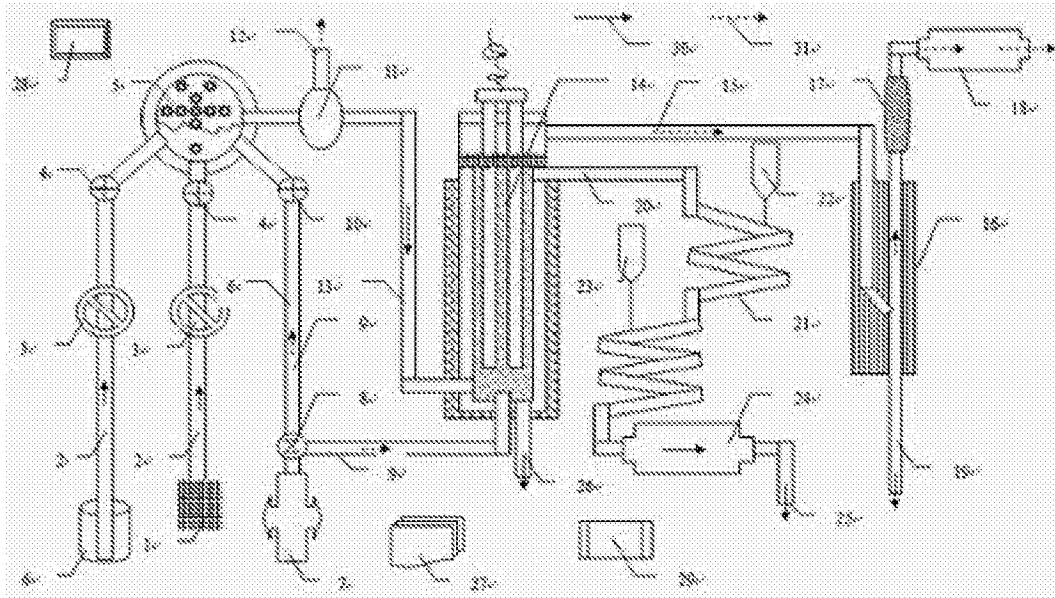


图1

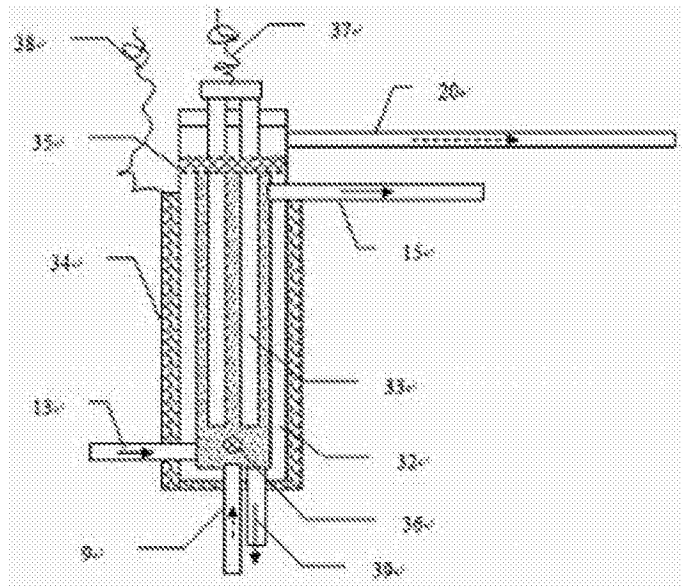


图2