

水质分析多样品自动制备系统研究

尹卫萍¹, 刘秀宁², 韩宪文²

(1. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036; 2. 南京赛佳环保实业有限公司, 江苏 南京 210046)

摘要: 随着环境监测分析任务日趋繁重, 实验室自动化系统越显重要, 样品制备是分析自动化的一个重要环节。研制基于空间三维坐标系工作的机器人, 用于在水质分析中实现对多样品的自动制备。仪器可对 1~3 种药液进行自动定量和移液加液, 一批次可制备 30~208 个样品, 具有移液误差小、分析精度高、使用灵活方便的特点, 是分析检测自动化的理想设备。

关键词: 自动分析; 样品制备; 自动移液

中图分类号: X853

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2013)-01-0033-03

The Study on the Automatic System for the Preparation of Multi-sample in Water Analysis

YIN Wei-ping¹, LIU Xiu-ning², HAN Xian-wen²

(1. Jiangsu Provincial Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036, China; 2. Nanjing Saijia Environmental Protection Co. Ltd., Nanjing, Jiangsu 210046, China)

ABSTRACT: It becomes quite more important for the study on the automatic system in the laboratory research with more and more monitoring and analysis to be done for the environmental protection, where the automatic preparation of the sample for analysis plays a critical role in the research. In this paper, we designed and developed a robot based on three-dimensional system of coordinate that can automatically prepare multi-sample in the analysis of water. The robot could automatically pipette any quantitative reagents from 1~3 reagents into the sample being analyzed, which could prepare 30~208 samples in one time. This robot is an ideal automatic system for water analysis, which is easy to operate with high precision, flexibility and very low error.

KEY WORDS: automatic analysis; sample preparation; automatic pipette

1 环境监测实验分析自动化发展趋势

随着中国环境管理工作的深入和力度的增大, 环境监测分析工作任务越来越繁重, 样品监测分析的种类、数量大幅增多。因此, 环境检测分析化验工作的自动化、现代化提上了日程。自动分析化验是将分析技术人员从日常繁重复杂重复的工作中解脱出来的唯一途径, 是环境监测工作发展的必然趋势, 也是一项十分迫切的任务。实验室自动化系统(laboratory automation systems, 简称 LAS)在国内环境监测部门还是空白, 目前从国家到各省市环境监测中心、站尚无多样品连续自动分析能力, 全国环境监测系统没有一台多样品自动分析仪器设备。环境监测 LAS 的开端, 是一项革命性转变的起点, 走出第一步是非常重要的。

一个典型的样品分析过程, 一般有 4 个步骤: 样品采集、样品制备(预处理)、样品测量、结果计算和数据分析。实验室分析自动化涵盖的范围很

广, 一步完成全程自动化并不现实, LAS 一般都是通过分阶段、分步骤实现的。样品制备过程是正常分析过程中劳动力最密集的一步, 在分步实现 LAS 过程中, 该过程自动化是重要环节。

样品制备包含较多内容, 而移液加液是其最基本的功能操作。现有国外样品制备与定量移液产品一次只能加入一种药液, 且加液量偏少, 一般为 μL 级。在用于环境常规指标分析时, 样品容器常为大容量的锥形瓶, 加液种类不止一项, 加液量可能多达数十 mL, 这些特点使现有国外产品的应用受到限制。笔者研发的多样品自动制备系统一次可自动加入 3 种药剂, 定量加液量最大可达 50 mL; 样品容器选用 250 mL 锥形瓶一次可制备 30 组, 选

收稿日期: 2012-06-28; 修订日期: 2012-08-08

基金项目: 江苏省环境监测科研基金项目(1127)。

作者简介: 尹卫萍(1967—), 女, 高级工程师, 本科, 从事环境监测工作。

用 50 mL 试管则可达 208 个。该产品的售价仅为同类进口设备的十分之一,更适用于国内环境监测分析。

2 多样品自动制备系统构成

SGM—SP 型多样品自动制备系统实质上是一个全自动移液工作站,工作站由三维工作平台、定量加液器、盛液容器和控制系统 4 部分组成。

系统结构原理见图 1。

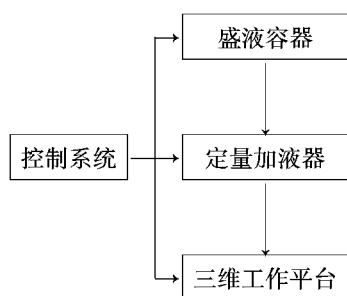


图1 制备系统原理

系统核心是一个机器人操作平台。实验室机器人的 3 个最常见的定位方式是:三维坐标方式(笛卡尔型三个相互垂直的轴)、极轴坐标方式(围绕中心点旋转)和拟人化方式(根据对象几何特征进行分析判断的类似人类方式)。该设计采用的是笛卡尔坐标系的三维工作平台。

2.1 三维工作平台

三维工作平台是一个基于空间 X 轴、 Y 轴、 Z 轴移动的机械设备。机械手操控加液头运动,实现移液加液操作。机械手 X 轴方向最大位移量为 380 mm, Y 轴方向最大位移量 550 mm, Z 轴方向最大位移量 75 mm。特制的多孔平板被定位后放置在平台上,多孔平板上放置若干锥形瓶(或试管),其位置亦是固定的。控制机械手的空间动作,将加液头准确定位到平台的需要位置,进行移液加液操作。设计的 X 、 Y 、 Z 轴由 4 头丝杆驱动,丝杆螺距为 2mm,步进电机带动丝杆,步进电机步距角 $1.8^\circ/\text{脉冲}$,通过驱动器细分输出脉冲数控制步进电机运动。当设定驱动器细分数为 8 时,位置控制精度即可达到 0.005 mm,用于控制对置于平台上的锥形瓶(或试管)加液,该机械手精度绰绰有余。

2.2 定量加液器

定量加液器完成从盛液容器中获取一定量的液体(药剂)转移到样品瓶(或样品试管)中。定量加液器的物理位置居于盛液容器与样品容器中间,

巧妙地利用了盛液容器与样品容器间液位差,通过电磁阀控制,不需外加动力源,实现自动加液。溶液定量的设计则利用了化学分析常用的胖肚吸管定量原理,定量标线定在收缩管颈处,其精度可准确到 0.01 mL。加液器定量标线在玻璃管收缩区,在该区进行溶液液面光电检测,液位信号控制电磁阀启闭,实现精确定量。溶液定量在 1 ~ 50 mL 区间可任意设定,甚至可以定量到任意非整数值。定量加液器考虑了药液的强腐蚀性与强氧化性,其输送单元与管路采用的材料具有良好的隔离性能和抗腐蚀抗氧化性能。

2.3 盛液容器及仪器结构

仪器系统设计分为 3 层,盛液容器置于设备最高一层,用于存放待用药剂,盛液容器选用棕色玻璃瓶。中间层为定量加液器,底层是分置待测样品的锥形瓶(或试管)平板,平板置于三维工作平台之上。系统设计了 3 组盛液容器,可同时加置 1 ~ 3 种不同的药剂,基本满足一般物质分析的样品制备要求。对应 3 组盛液容器,中间层有 3 组定量加液器,加液器出口汇集于收缩的加液头。加液头在三维工作平台的控制下,可精准到达 XYZ 轴的指定位置,对置于底层平台上的样品瓶(管)加液,实现全自动定量移液与加液操作。多孔平板为一矩形双层平板,分为二种规格。一种是可以放置 30 个 250 mL 锥形瓶的 30 孔平板,一种是可放置 208 个 50 mL 玻璃试管的 208 孔平板,当然也可以定制其他规格的样品容器平台。

2.4 控制系统

控制系统核心由西门子 S 200 系列的 PLC 和人机界面触摸屏组成。控制系统主要完成位置精准定位和药液精确定量两大任务。

原点定位通过位置开关将控制系统的起始位置读入 PLC。每一个加液点的空间位置则由 PLC 输出给 X 、 Y 、 Z 轴步进电机的脉冲数控制,由于其位置控制精度可达到 0.005 mm,可精准地完成加液头向样品瓶(管)的加液控制。平板 XY 轴放置的样品瓶(管)数量、位置是可以任意的,在触摸屏设置菜单中可设定全部放满,也可设定任意间隔、数量放置。通过人机界面,PLC 可获得设定信息,控制加液头在预定位置准确加液。

定量加液也是通过 PLC 控制实现的。在定量加液器的上下部收缩管区设计放置了液面光电检测器,将检测到的液面变化信号读入 PLC,PLC 控制

开关相应的电磁阀,实现药液精确定量和自动加置。PLC 程序还设计了各种系统故障检测处理功能。

3 系统在环境监测分析中的应用

目前,水质 COD、高锰酸盐指数、氨氮指标是环境检测监控最重要的指标,监测站每日需要检测分析的样品数多达数十、数百个,甚至更多,这类常规指标参数的分析自动化是迫切需要解决的问题。

该系统用于水质 COD_{Cr} 分析时,依据 GB 11914—89 标准进行样品制备。配制浓度 0.250 mol/L 重铬酸钾溶液、98% 硫酸溶液和硫酸银溶液,分别装入盛液容器中(使用三组中的二组),30 孔平板上可放置盛有待测样品的锥形三角烧瓶,系统工作时可自动定量将 10 mL 重铬酸钾溶液和 30 mL 硫酸—硫酸银溶液加入到样品瓶中,一次制备样品量可达 30 组。制备后的样品再进行回流消解与硫酸亚铁铵溶液滴定测定操作。

二种药剂定量移液准确度检验,10 次实验记录见表 1。

表 1 二种药剂定量移液准确度

标准容积	10 次实验移出量/mL									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10.0 mL	10.0	9.9	10.0	9.9	9.9	10.0	10.0	10.0	9.9	10.0
30.0 mL	30.0	30.1	30.2	30.2	30.2	30.0	30.1	30.2	30.2	30.2

二组数据实验平均误差分别为 0.04 mL 和 0.14 mL,相对偏差分别为 0.40% 和 0.47%,可满

足项目分析检测要求。

该系统用于高锰酸盐指数分析时,依据 GB 11892—89 标准进行样品制备。高锰酸钾溶液和 1+3 硫酸溶液分别装入盛液容器中(使用三组中的二组),30 孔平板上可放置盛有待测样品的 250 mL 锥形三角烧瓶,系统工作时可自动定量将 10 mL 高锰酸钾溶液和 5 mL 硫酸 1+3 溶液加入到样品瓶中,一次制备样品量可达 30 组。制备后的样品再进行水浴加热与草酸钠溶液滴定测定等操作。

该系统亦可用于对其他水质指标分析检测时进行样品自动制备。

4 系统特点

该系统的应用将分析人员从日常大量重复的人工操作中解放出来,大大减少工作量和劳动强度,节省分析时间,提高工作效率,同时能够减少分析人员接触有毒或污染溶液的机会,帮助实验人员完成危险工作。由于是电脑控制实现自动定量移液加液过程,减少了人为误差和重复误差,提高分析结果准确性。且该系统应用灵活,可适应各种条件的操作,可用于烧瓶、试管等不同样品容器,可对整板、单孔、一排、一列、甚至任意放置的样品容器进行移液加液操作。

水质参数指标分析全过程实现自动化的技术难度很大,该系统的研究作为环境监测实验室自动化分析的起步,具有开创性的意义。

(本栏目编辑 黄 珊)

(上接第 25 页)

food[J]. J. Chromatogr. A. 2003, 1019(1-2):157-172.

[4] Welthagen W, Schnelle-Kreis J, Zimmermann R. Search criteria and rules for comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry analysis of airborne particulate matter[J]. J. Chromatogr. A. 2003, 1019(1-2): 233-249.

[5] Harju M, Danielsson C, Haglund P. Comprehensive two-dimensional gas chromatography of the 209 polychlorinated biphenyls[J]. J. Chromatogr. A. 2003, 1019(1-2): 111-126.

[6] Lewis A C, Carslaw N, Marriott P J, Kinghorn R M, Morrison P, Lee AL. A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres[J]. Nature 2000, 405: 778-781.

[7] Wu J, Lu X, Tang W, Kong H, Zhou S, Xu G Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry (GC × GC/TOFMS) in the analysis of volatile oil of traditional Chinese medicines[J]. J. Chroma-

togra. A. 2004, 1034(1-2): 199-205.

[8] 陆鑫,蔡君兰,武建芳,等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱用于卷烟主流烟气中酚类化合物的表征[J]. 化学学报, 2004,62(8):804-810.

[9] 鹿洪亮,赵明月,刘惠民,等. 全二维气相色谱/飞行时间质谱分析烤烟半挥发性中性化学成分[J]. 中国烟草学报, 2007,13:20-24.

[10] 姜俊,李培武,谢立华,等. 固相萃取-全二维气相色谱/飞行时间质谱同步快速检测蔬菜中 64 种农药残留[J]. 2011,39(1):72-76.

[11] 谭和平,孙登峰,史谢飞,等. 全采样气相色谱法分析室内挥发性有害有机物[J]. 计量测试与检定,2007,17(2):8-12.

[12] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法. 4 版[M]. 北京:中国环境科学出版社,2003:575.

[13] 俞是聃,陈晓秋,莫秀娟,等. 热脱附-气相色谱-质谱法测定空气中挥发性有机物[J]. 理化检验-化学分册,2011:47-11.