

Characteristics of Continuous Flow Analytical Instruments and Their Comparison with Similar Products

Hui Xue, Bo Gong, Kang Liu, Gaowei Li, Yaqian Lv, Mengnan Yao, Junjie Wang, Bin Lu

Beijing Haiguang Instrument Company Ltd., Beijing

Email: snowisdomhui@126.com

Received: Sep. 6th, 2019; accepted: Sep. 20th, 2019; published: Sep. 30th, 2019

Abstract

This paper presented the development, characteristics and update of flow analysis technology. The principle, characteristics, advantages and disadvantages of continuous flow analysis technology and similar products were compared in detail. Besides, other mainstream products in the market were discussed. The present work gives the relevant industry personnel a deep understanding on the flow analysis technology, especially on the performance and development of the continuous flow analysis instruments.

Keywords

Flow Analysis Technology, Continuous Flow, Flow Injection, Instrument Comparison

连续流动分析仪器特点及其与同类型产品的比较

薛 慧, 官 博, 刘 康, 李高卫, 吕亚倩, 姚梦楠, 王俊杰, 卢 斌

北京海光仪器有限公司, 北京

Email: snowisdomhui@126.com

收稿日期: 2019年9月6日; 录用日期: 2019年9月20日; 发布日期: 2019年9月30日

摘 要

本文阐述了流动分析技术的发展、特点与现状, 详细对比了连续流动分析技术与同类型流动注射分析技

文章引用: 薛慧, 官博, 刘康, 李高卫, 吕亚倩, 姚梦楠, 王俊杰, 卢斌. 连续流动分析仪器特点及其与同类型产品的比较[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(5): 421-428. DOI: 10.12677/hjct.2019.95060

术的原理、特点及优缺点,同时,对市场上主要品牌产品进行了对比和分析。通过本文的阐述,将使广大相关行业人员深入地了解流动分析技术,尤其是连续流动分析仪器的性能特点、优势和发展前景。

关键词

流动分析技术, 连续流动, 流动注射, 仪器对比

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着人类生活水平的不断提高,人类活动对环境的破坏性影响日益明显,尤其是生活污水和工业废水的无序排放,导致水体、土壤、农作物受到严重污染,我国生态环境污染问题已引起国家的密切关注,尤其是与人类健康息息相关的水质问题,国家投入大量的资金扶持相关检测项目。继“水十条”之后,中共中央、国务院发布了《关于全面加强生态环境保护坚决打好污染防治攻坚战的意见》,将“打好碧水、净土保卫战”作为2020年前的战略计划之一[1]。中国环保产业协会组织编写的《2018年环保产业发展评述和2019年展望》一文中也提到:《环境保护税法》、《中华人民共和国环境保护税法实施条例》、新修订的《中华人民共和国水污染防治法》等多个环保新政正式落地实施[2]。由此可见,国家对环境监测,尤其是水质监测方面的重视程度日益增加。

水质包括地表水、地下水、饮用水和污水,均具有对应的国家质量标准和检验标准[3]-[11]。在水质质量标准中,挥发酚、氰化物、阴离子表面活性剂等常规检测项目的检测均以化学方法为主,即手工分析。手工分析存在操作过程繁琐、分析速度慢、工作强度大、数据须人工计算、试剂的频繁操作对人体造成危害等缺点,鉴于此,自动化程度高、分析速度快、试剂消耗量少、可批量检测样品、具有高的灵敏度和低的检出限[12][13]的流动分析仪器应运而生,并快速发展,迄今,已成为多种常规项目的标准分析法。

目前,两种主流的流动分析技术分别为连续流动分析技术(CFA)和流动注射分析技术(FIA)。

当今市场上采用上述两种技术的仪器种类很多,各型号仪器性能也各有优缺点,而近年来文献资料中对于现存各型号流动分析仪器比较方面的文献较少。笔者通过市场调研、样品分析等方法对流动分析技术的特点、应用进行了比较,发现连续流动分析技术不仅自动化程度高、分析速度快、试剂消耗量少、可批量检测样品、具有高的灵敏度和低的检出限,而且,该类仪器的反应管路管径较大,更适用于基体复杂的、有絮状物或颗粒物的污水检测,其将具有更广阔的市场前景。

2. 流动分析技术的发展

20世纪50年代,在各种各样自动分析仪发展的同时,出现了一种性能更为优越的溶液化学分析技术——空气间隔连续流动分析。它的基本方法是把各种化学分析所需用的化学试剂和样品按一定的顺序和比例用管道和泵输送到特定反应区域进行混合和反应,待反应达到平衡后再使产物流经检测器检测并由记录仪显示分析结果。

连续流动分析技术最早于1954年被提出,并由美国TECHNICON公司于1957年生产出第一台连续流动分析仪[14]。该类型仪器是将试剂及样品通过泵抽到一个连续流动的流路中,同时将每个样品/试剂/

混合液用气泡加以隔开，样品和试剂通过流经反应混合圈后加以充分混合，如果需要加热以加快反应时还需要流经一个加热槽，最后流到流通池中进行检测。

连续流动分析技术的创新之处在于试样与试剂在蠕动泵的推动下进入化学反应模块，在密闭的管路中连续流动，被气泡按一定间隔规律地隔开，并按特定的顺序和比例混合、反应，显色完全后进入流动检测池进行光度检测[15]。该技术实现了管道化的自动连续分析技术，克服了手工分析法的操作过程繁琐、分析速度慢、工作强度大、样品和试剂消耗量大、数据须人工计算、试剂的频繁操作对人体造成危害的缺点，同时克服了程序分析器分析速度慢、样品和试剂消耗量大的不足，具有通用性强、分析速度快、自动化程度高等优点，因而该技术得以迅速发展，目前已广泛应用于医学检验、水质、土壤、烟草、食品、质检等行业[16] [17]。

流动注射分析技术是 20 世纪 70 年代由丹麦学者 Ruzika 和 Hansen 提出的，该技术是在样品量少、试剂昂贵、快速分析的特定领域的市场要求背景下，在连续流动分析基础上，提出的一种湿法微量分析技术[18]。

流动注射分析技术原理是在封闭的管路中，将一定体积的试样注入连续流动的载液中，试样与试剂在化学反应模块中按特定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池进行反应[19]。不同于传统的气泡间隔法，它是将一定体积的样品以“塞”的形式逐个注射到一定流速的载液中，由于对流扩散和分析扩散作用，被测样品在载流中分散成具有一定浓度梯度的试样带，在流动中与试剂发生非平衡化学反应。

3. 连续流动和流动注射技术特点比较

以下从六个方面比较一下连续流动与流动注射两种技术的特点：

1) 灵敏度

有以下两个因素决定了反应的灵敏度：a) 样品与试剂完全反应；b) 测量最大浓度液体的吸光度。

完全反应的优点是：

- i) 灵敏度达到最大；
- ii) 微小的反应条件变化不会影响灵敏度。

连续流动技术属于完全反应，流动注射技术属于非完全反应。所以，连续流动技术的灵敏度可达到最大(图 1)。

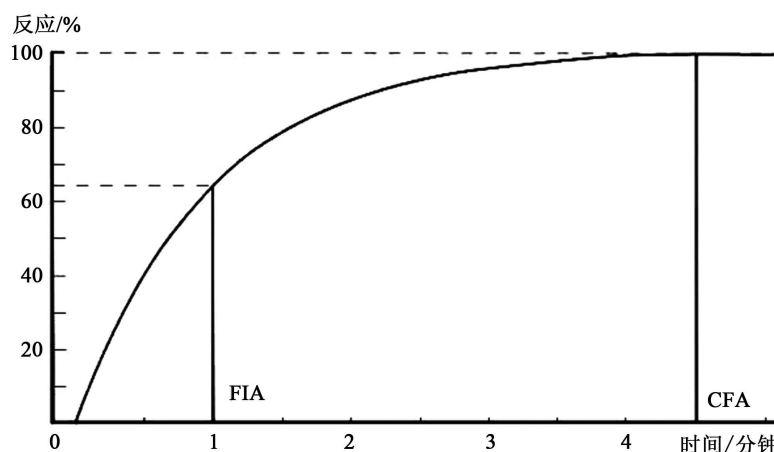


Figure 1. Complete reaction (CFA) and incomplete reaction (FIA)

图 1. 完全反应(CFA)与非完全反应(FIA)

2) 样品浓度

在进入流动检测池时, 样品浓度是否已经达到稳定的最大值是反应稳定性的关键, 即稳态检测。稳态代表浓度达到最大值, 测量稳态的平均高度即可获得其吸光度, 计算获得浓度值。

稳态从两个方面保证了最大灵敏度。

- 样品浓度在流动检测池中达到最大;
- 样品可保持处于最大值足够长时间, 以保证获得准确的读数。

连续流动符合稳态检测要求, 而流动注射形成一尖峰, 只是瞬时达到最大, 是非稳态检测。如下图 2 所示。

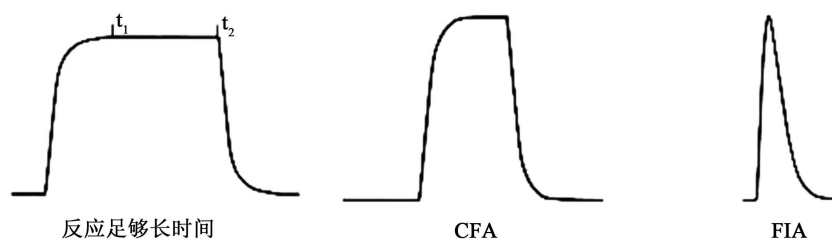


Figure 2. Steady state (CFA) and unsteady absorption peaks (FIA)

图 2. 稳态(CFA)与非稳态吸收峰(FIA)

3) 稳定性

如果在很长时间给出稳定不变的结果, 则不会因为环境和条件的细微变化而有所波动, 连续流动符合该特征。具体表现在如下几点:

- 即使是很慢的反应也可达到完全反应: 不论是反应时间或温度的变化都不会影响方法的灵敏度和结果。

图 3 显示了在反应时间变化 2% 的时候, 对连续流动没有影响, 而流动注射的灵敏度会变化 4.4%。

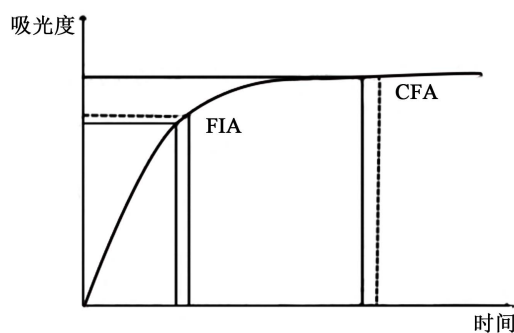


Figure 3. Effect of reaction time changes on CFA and FIA

图 3. 反应时间变化对 CFA 和 FIA 的影响

- 测试结果是几个最大浓度值的平均值: 干扰能很容易地被辨别出来, 并被分离。连续流动的吸收峰在最大浓度时能达到稳态, 在最大浓度处形成一平台, 结果是最大浓度值的平均值。

- 反应模式不会影响结果

当样品中含有催化剂或者抑制剂导致反应速率变化时, 对连续流动的结果没有影响, 而对流动注射的影响是很明显的, 见图 4。因为标准物质是纯净的, 而样品中有可能会有阻止或加速某种反应的物质, 这样, 流动注射就失去了比较计算结果的基础。

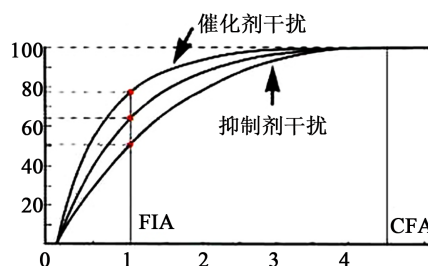


Figure 4. Effect of reaction rate change on CFA and FIA

图 4. 反应速率变化对 CFA 和 FIA 的影响

4) 复杂的反应过程也可自动完成

连续流动能够自动完成比较复杂，需要反应时间较长的化学过程，如在线蒸馏、消解等。只有连续流动的紫外消解获得 ISO 认可，而流动注射受其理论的影响，紫外消解时间短，不能完全消解，导致测试结果偏低。

5) 非常容易判断系统工作是否正常

液体片断与气泡组成非常规则的液流，很容易辨别系统工作是否正常或辨别到问题的来源，如试剂耗尽或管路堵塞。

6) 气泡不会对系统产生干扰

样品或试剂溶解的空气以及反应生成的气体释放会给系统带来多余的气泡，在连续流动系统中，上述气泡将融入注入的大气泡中，最后一起排出，不会影响检测结果。而流动注射只可以对样品进行在线脱气，试剂必须在系统外脱气，否则将会因为气泡影响而产生吸收尖峰，不论其测量模式是峰面积或峰高都很难去除。见图 5。

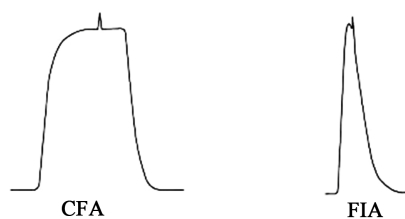


Figure 5. Effect of bubbles on CFA and FIA

图 5. 气泡对 CFA 和 FIA 的影响

7) 检测下限

对于低浓度样品，连续流动样品峰是一平台，保持几秒钟，而流动注射给出的是一瞬时小尖峰，如果在相同高度情况下，显然连续流动给出的结果更可靠。见图 6。

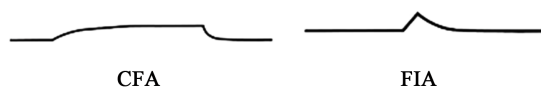


Figure 6. Lower limit of detection for CFA and FIA

图 6. CFA 和 FIA 的检测下限

8) 分析速度

连续流动和流动注射的分析速度均远比手工法快的多，一般每小时可分析至少 20 个样品，是手工法的 20 倍左右。对于简单的化学反应，由于流动注射是非完全反应，依据的是受控制的扩散原理，反应一

一般在 1 分钟内完成, 所以分析速度比较快, 而连续流动是完全反应, 分析速度比流动注射稍慢, 但是对于复杂的反应, 流动注射前处理不充分, 测试结果不准确。

9) 样品和试剂消耗量

流动注射仪器反应管路的管径一般在 1 mm 以下, 连续流动仪器的反应管路一般选用 2 mm 左右的管径, 所以, 在相同的反应条件下(反应环境、泵管尺寸和蠕动泵泵速等), 流动注射消耗样品和试剂量比连续流动少。对于水质样品, 非稀有物质, 来源广泛, 而所用试剂绝大部分为常规试剂, 所以样品和试剂的消耗量也非两种仪器对比的关键指标。

10) 方法标准

流动分析法(包括连续流动法和流动注射法)有相关国际标准, 而国内流动分析法大部分标准为行业标准, 仅有 1 项国家标准。国内标准中, 连续流动法有 19 项, 涵盖水质和烟草标准, 流动注射法有 11 项, 仅为水质标准[20]。2018 年 12 月 1 日颁布的《城镇供水水质标准检验方法》涵盖了连续流动法与流动注射法。饮用水检测技术及国标 GB5750.1-13 修订版将氰化物和挥发酚的连续流动分析方法首次纳入了该标准, 同时, 多地也正在推进和制定连续流动法的地方标准。

4. 主要品牌仪器比较

目前, 国内外采用连续流动技术和流动注射技术的品牌有十多家。连续流动代表厂家与型号有荷兰 SKALAR SAN++、英国 SEAL AA3、法国 ALLIANCE FUTURA II、意大利 SYSTEA LOWSYS、北京海光仪器有限公司 HGCF 系列等; 流动注射代表厂家及型号有美国 HACH QC8500、美国 OI FS3700、北京吉天 IFIA7、北京宝德 BD8000 等。

上述产品除了技术上的区别外, 在仪器设计上亦存在优缺点, 对连续流动分析仪和流动注射分析仪两类仪器进行比较, 详见表 1。

Table 1. Comparison of CFA instruments and FIA instruments

表 1. CFA 类仪器与 FIA 类仪器对比

品牌	CFA 类仪器	FIA 类仪器
项目		
市场情况	CFA 是国际经典的经典分析方法, CFA 仪器国外品牌居多。	FIA 类仪器国内品牌居多。
仪器配置	模块独立设计或多通道组合。	模块独立设计或多通道组合。
样品前处理	样品和试剂无需过滤和脱气, 均可直接进样。	试剂每次使用前均需脱气, 多个试剂脱气时间长, 增加工作量。
反应管路	反应管路的管径一般 2.0 mm 左右, 玻璃混合圈为主, 具有良好的通过性和化学惰性, 不易堵塞。	反应管路管径一般为 0.5~0.8 mm 的特氟龙塑料材质, 化学惰性次于玻璃材质, 易堵塞。
蒸馏装置	采用经典的吹脱蒸馏及馏分收集, 玻璃材质, 效率高、寿命长, 尤其适用于基体复杂的污水检测。	采用膜分离蒸馏, 需常更换膜, 维护工作繁琐, 寿命短。对于污水蒸馏效率较低, 增加了维护工作量及使用成本。
紫外消解	采用石英材质, 具有足够长的消解管, 消解效率高。	无紫外消解功能, 或消解管短, 导致消解不完全。
加热方式	油浴或电加热。	油浴或电加热。
样品量	蠕动泵控制采样量, 无需精确定量。	需多通阀(常用六通阀)精确控制进样量。
流动检测池	根据测试项目的方法原理, 流通池有 1, 3, 5, 20 cm 可选, 最长可达 5 m, 流动检测池越长, 灵敏度越高。	所有项目均常用 1、3 cm 流通池, 对低浓度样品的测试效果误差大。
光源	LED 灯或卤素灯。	LED 灯或卤素灯。
检测器	常采用硅光二极管、CCD 检测器和光电池等。	常采用硅光二极管、CCD 检测器和光电池等。
分析速度	10~120 样品/小时。	15~150 样品/小时。
样品用量	1~3 毫升/次。	200~500 微升/次。
适用领域	烟草、水质、食品、饮料、酒类、土壤等。	水质、食品、饮料、酒类、土壤等。

5. 结语

1) 流动分析技术可自动完成复杂的工作程序, 比如在线加样、混合、加热、蒸馏、萃取、透析等过程, 自动化程度高, 分析速度快、样品和试剂用量少、重复性好、检出限低、且设备易于操作。

2) 虽然流动注射技术是在连续流动分析技术的基础上发展的技术, 但它在理论上不完善, 应用上受到限制, 特别是对于反应过程较为复杂或要求反应时间较长的化学参数测量具有致命的弱点, 在准确度和稳定性、重复性上较连续流动技术有很大的距离, 其优点有分析速度快、样品和试剂消耗量更少、及造价成本低。

3) 连续流动分析仪器可以在实验室条件恶劣的环境中使用, 仪器故障率低, 易于维护。

4) 不可将分析方法特色与仪器制造特点相混淆, 如进样精度高是仪器性能表述, 并不是分析方法特色。

由于流动分析技术起源于国外, 迄今已发展多年, 其研发、销售时间比较早, 在该行业占有优势。但是, 国外产品价格普遍高, 供货周期长, 维护成本高, 对操作人员水平要求较高。我们作为国产仪器, 虽然起步晚, 但作为后起之秀, 我们发扬“结合国情, 取其精华”的精神, 产品在外观、性能方面都有很大改进, 不逊色于国外仪器, 同时国产仪器价格低, 采购周期短, 维护成本低, 更加符合我国国情。国家也在逐步建立并推出流动分析的国家标准, 可见, 流动分析技术及其相关产品, 尤其是连续流动分析仪器必将具有广阔的市场前景, 应用领域也将更加广泛。不过, 每个厂家的产品都有各自的优缺点, 用户应具体情况具体分析, 选择适合自己的、性价比比较高的产品。

参考文献

- [1] 国务院. 中共中央国务院关于全面加强生态环境保护坚决打好污染防治攻坚战的意见[EB/OL]. <http://www.h2o-china.com/news/285546.html>, 2018-06-24.
- [2] 中国环保产业协会. 2018 年环境监测行业发展评述和 2019 年发展展望[EB/OL]. <http://www.caepi.org.cn/epasp/website/webgl/webglController/search/>
- [3] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB/T3838-2002. 地表水环境质量标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 1-6.
- [4] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB5749-2006. 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007: 1-9.
- [5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T14848-2017. 地下水质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018: 1-14.
- [6] 国家环境保护局. GB3097-1997. 海水水质标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998: 1-21.
- [7] 环境保护局, 国家质量监督检验检疫总局. GB18918-2002. 城镇污水处理厂污染物排放标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003: 1-8.
- [8] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB5750.4-2006. 生活饮用水标准检验方法感官性状和物理指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 1-16.
- [9] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB5750.5-2006. 生活饮用水标准检验方法无机非金属指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 1-44.
- [10] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB5750.7-2006. 生活饮用水标准检验方法有机物综合指标[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007: 1-12.
- [11] 中华人民共和国住房和城乡建设部. CJJ141-2018. 城镇供水水质标准检验方法[S]. 北京: 中国质检出版社, 2018: 1-141.
- [12] 方肇伦. 流动注射分析法[M]. 北京: 科学出版社, 1999: 4.
- [13] 夏倩, 刘凌, 等. 连续流动分析仪在水质分析中的应用[J]. 分析仪器, 2012(2): 64-68.
- [14] 罗宏德, 王沙毅. 连续流动分析技术的发展与应用[J]. 现代科学仪器, 2010(5): 131-132.

- [15] 环境保护部. HJ665-2013. 水质氨氮的测定连续流动-水杨酸分光光度法[S]. 北京: 中国环境出版有限责任公司, 2014: 1-7.
- [16] 蒋治国, 张宇, 朱佳明. 连续流动分析仪在农业水质监测中的应用[J]. 安徽农业通报, 2015, 21(12): 112-113.
- [17] 刘秀清, 柏红珠, 郑宝忠, 等. 连续流动分析仪在石化水质分析中的应用[J]. 福建分析测试, 2014, 23(6): 49-52.
- [18] 郑璇, 李莉. 浅谈流动注射分析方法及其在环境监测中的应用[J]. 福建分析测试, 2014, 23(6): 15-21.
- [19] 环境保护部. HJ 666-2013. 水质氨氮的测定流动注射-水杨酸分光光度法[S]. 北京: 中国环境出版有限责任公司, 2014: 1-5.
- [20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB8538-2016. 食品安全国家标准饮用天然矿泉水检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017: 1-181.