

关键字

自动化学分析仪
CNSolution FS 3100
DA3500 离散分析仪
FIA/SFA
流动注射分析
Flow Solution
分段流动分析

在 2005 年匹兹堡分析
化学和应用实验室光谱会
议上展出，奥兰多市，佛罗里
达州，2005 年 2 月
27-3 月 4 日



离散技术和 FIA/SFA 技术在自动监测水中各种离子过程中的优势和劣势

简介

采用流动注射分析 (FIA) 或分段流动分析 (SFA) 的自动湿法化学分析，由于其配置灵活、检测限低以及在线样品预处理能力，自从二十世纪七十年代就已经在环境监测实验室中广泛应用开来。由于离散分析仪在湿法化学应用和方法整体自动化的提高，大约在四年前成功地引入到环境市场。就象离散分析仪在十年前，替代了 FIA 和 SFA 系统在临床检测方面的市场，同样的现象也开始出现在环境监测的应用方面。离散分析仪每小时能够检测更多的样品，使用更为方便，而且试剂的消耗明显地降低，这对于降低污染物排放处理的成本是关键性的。这两项技术当前在环境实验室中都是被接受的，即使是离散方法仍然处于等待得到不同法规部门的批准过程中。每一项技术都有其优势和劣势。

这份应用文档将比较各项技术的优势和劣势，并且展示离散仪器与 FIA/SFA 分析仪各自的数据指标。同时探讨了自动湿法化学分析仪的新趋势，描述了如何选择正确的分析技术以应用于各种不同的应用。

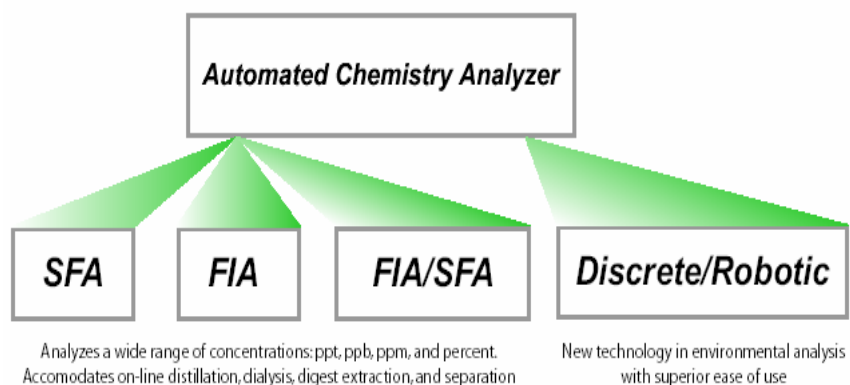


图 1 自动化学分析仪

什么是 FIA/SFA 技术？

FIA 将小段的样品溶液注入到一个连续的载液流中。样品流与试剂流混合生成一个物质并在一个流通池检测器中进行检测，典型为光度或安培检测器。

SFA 定量地测量在一个连续流体中的样品流或样品清洗流中的分析物。气泡均衡地注入到流体中，确保完全地混合，并且使样品带的扩散最小化。FIA/SFA 是一台将 FIA 和 SFA 过程复合在一个系统中的仪器，融合了两种分析技术的优势。



图 2 Flow Solution IV 仪器和 CNSolution™ FS3100 仪器

什么是离散自动化学分析仪？

离散分析仪自动加入样品和试剂到一个小池中，例如透明的玻璃容器。它测量保留在池中或传输到流通池中的反应产物。它可以成批地或单独地处理样品。主要的优势在于其速度快以及只使用微升级的样品和试剂。实际上，它模拟了传统的手工湿法化学分析的操作。



图 3 DA3500 离散分析仪

离散自动化学分析仪用于湿法化学分析的优势

- 与其它方法相比，极少量的样品体积，极大地方便只有少量样品体积的实验室（土壤样品萃取物）
- 极少的试剂消耗（对于亚硝酸盐方法，25mL 可以执行 3,000 次测试）；相比于连续流动的系统，每项测试只使用准确体积的试剂；产生极少量的废弃物
- 不需要增加硬件，就能够实现自动稀释
- 不需要观察基线，不需要加入气泡，不需要监测峰形以及流动状况
- 流通池中不会积累气泡
- 不需要更换或维护泵管

- 不需要更换硬件就能够自动转换方法
- 真正意义上的“无人值守”的操作性能
- 在设置、操作时间以及易用性上，具有巨大的改进
- 校准曲线能够稳定极长的时间

离散自动化学分析仪用于湿法化学分析的劣势

- 到目前为止，离散分析仪只能够执行简单的比色化学检测
- 不能够得到极低的检测限
- 在采用离散分析仪进行测试之前，需要手工执行耗时的样品制备步骤，例如蒸馏、消解以及基体去除或增强等工作
- 不能够执行复杂的化学分析，例如在线气体扩散、透析、蒸馏、萃取以及消解

表 1 FIA/SFA 与离散分析仪之间的硬件差别

| 参数 | FIA、SFA 或 FIA/SFA 系统 | 离散分析仪 |
|--------|---|---|
| 检测器 | <ul style="list-style-type: none"> • 配置独立的光学滤光片的比色检测器 • 安培检测器 • 离子选择电极检测器 • 火焰光度检测器 | <ul style="list-style-type: none"> • 比色检测器，配置装配多个光学滤光片的滤光片轮盘（8-12 个波长） 或 <ul style="list-style-type: none"> • 分光光度计（27-30 个波长或扫描型） • 离子选择电极检测器选项 |
| 样品传输系统 | 多通道蠕动泵 | 高精度注射器或活塞泵 |
| 加热器 | 电阻式加热器 | 电阻式或珀耳帖式加热器 |
| 稀释 | 额外配置的稀释器 | 内置稀释功能 |
| 处理 | 使用连续流动模式通过一个流通池，采用一个多通道系统执行并行的成批分析 | 独立的透明玻璃容器，连续的成批分析或随机获取的单个样品分析 |

表 2 部分离散分析仪的方法对比于 FIA/SFA 的方法

| 参数 | 离散方法 ¹ | | FIA 或 SFA 方法 ² | |
|------------------|-------------------|------------|---------------------------|------------|
| | 范围 (mg/L) | MDL (mg/L) | 范围 (mg/L) | MDL (mg/L) |
| 氨氮 | 0.01 – 2.00 | 0.007 | 0.0014 – 0.070 | 0.00098 |
| 氯化物 | 1 – 100 | 0.8 | 1 – 200 | 0.3 |
| 氰化物 | 0.005 – 0.5 | 0.002 | 0.002 – 5.0 | 0.0002 |
| 亚硝酸盐 | 0.01 – 0.5 | 0.001 | 0.0002 – 0.5 | 0.000098 |
| 正磷酸盐 | 0.01 – 1.00 | 0.005 | 0.0006 – 0.3 | 0.0003 |
| 挥发酚 | 0.05 – 2.0 | 0.02 | 0.005 – 0.5 | 0.001 |
| SiO ₂ | 1.0 – 20 | 0.3 | 0.01 – 1.0 | 0.002 |
| TKN | 0.1 - 10 | 0.03 | 0.1 - 20 | 0.02 |

¹ 离散方法在 DA3500 上完成

² 流动方法在 Flow Solution IV 上完成（某些方法为海水方法）

表 3 分析成本比较

| 参数 | 离散仪器 | 流动仪器 | 手工 |
|-------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 每个样品的典型成本 | \$0.10 - \$0.30 (试剂 +) | \$0.20 - \$0.50 (试剂) | \$0.50 - \$2.00 (试剂) |
| 每个样品的典型试剂体积 | 0.01 – 0.20 mL | 0.50 – 2.0 mL | 1.0 – 50 mL |

| | | | |
|------------|-----|-----|------|
| 每升试剂测试样品数量 | 几千个 | 几百个 | 几十个 |
| 每个样品产生的废弃物 | 微升 | 毫升 | 零点几升 |

FIA/SFA 与离散分析的应用比较

离散分析技术适用于中间或高浓度范围的简单化学测量。离散分析难以处理需要超过四个试剂、高温加热 (>50) 或需要额外的设备, 例如柱子、透析模块、在线蒸馏、消解、萃取设备等的化学反应。因此, 一些 FIA/SFA 的应用不能应用在离散分析仪上。

表 4 FIA/SFA 的不适于离散分析的应用

| 分析物 | 结论 |
|--------------|----------------|
| 氨氮, 土壤 | 六种试剂, 透析, 加热 |
| 阴离子表面活性剂 | 相分离器 |
| 氟化物 | 离子选择电极选项, 慢响应 |
| 在线氟化物 | 在线蒸馏 |
| 尼古丁, 烟草 | 透析 |
| 硝酸盐-亚硝酸盐, 土壤 | 五种试剂, 镉还原柱, 透析 |
| 正磷酸盐, 土壤 | 六种试剂, 透析, 加热 |
| 盘尼西林 | 九种试剂 |
| 挥发酚 | 在线蒸馏 |
| 还原糖, 烟草 | 透析, 加热 |
| 还原糖, 葡萄酒 | 透析 |
| 海水化学项目 | 亚 ppb 检测限 |
| 硫酸盐, 比色 | 阳离子交换柱 |
| 硫酸盐, 葡萄酒 | 透析 |
| 总溶解氮 | 在线蒸馏 |
| 总凯氏氮, 土壤 | 六种试剂, 透析, 加热 |
| 总氮, 饲料 | 透析模块 |
| 淀粉, 烟草 | 高氯酸 |
| 总酸度, 葡萄酒 | 透析 |
| 总糖, 烟草 | 两次加热 |
| 总溶解磷 | 在线蒸馏 |
| 总磷, 土壤 | 五种试剂, 透析, 加热 |
| 挥发酸, 葡萄酒 | 在线蒸馏 |

FIA/SFA 自动湿法化学分析的优势

- 湿法化学中已经被法规批准且广为接受的技术
- 采用各种简单的光度检测器以及电化学检测器能够检测广泛范围的物质
- 准确且精确的样品处理, 能够得到高精度且极低的检测限
- 大量各种用途的模块结合到分析仪中用于复杂的操作, 例如稀释、痕量富集、气体渗透、相分离和消解

FIA/SFA 自动湿法化学分析的劣势

- 由于试剂的连续流动, 导致更高的试剂消耗和更多的废弃物

- 需要监测基线
- 对于 SFA，需要加入空气
- 需要定期更换泵管
- 当更换方法时，需要重新配置硬件
- 对于设置、操作和故障排除，需要经过训练和有经验的人员
- 需要每天校准
- 需要单独的自动稀释器执行稀释，增加了投资成本
- 系统残留效应

SFA 法测定在线蒸馏挥发酚得到的杰出数据

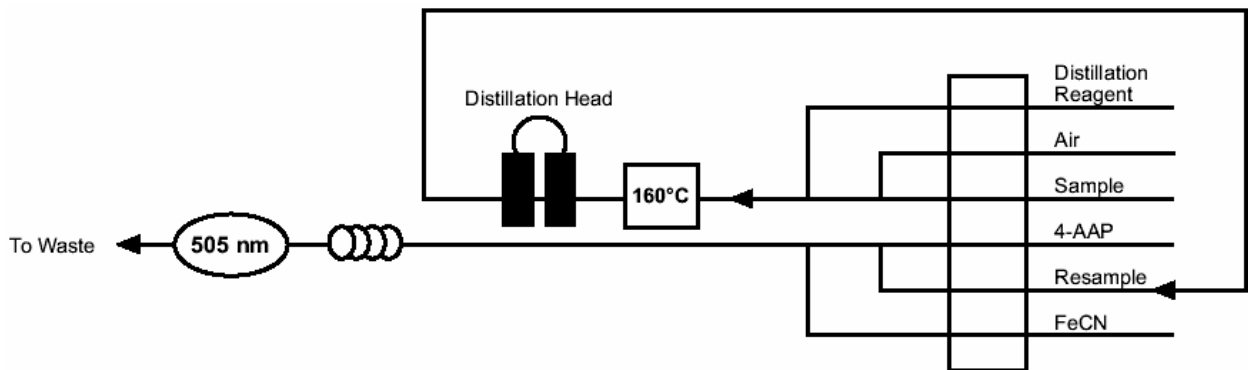


图 4 SFA 法在线蒸馏挥发酚的流路图

表 5 SFA 法在线蒸馏挥发酚的分析数据

| 5-ppb 标准 |
|-----------------|
| 4.466867 |
| 4.291631 |
| 4.595814 |
| 4.475414 |
| 4.187849 |
| 4.385819 |
| 4.477617 |
| 平均值 = 4.41 ppb |
| 标准偏差 = 0.14 ppb |
| % RSD = 3.08 % |
| MDL = 0.43 ppb |

SFA 法测定海水中的硝酸盐氮，得到 ppt 级的分析结果

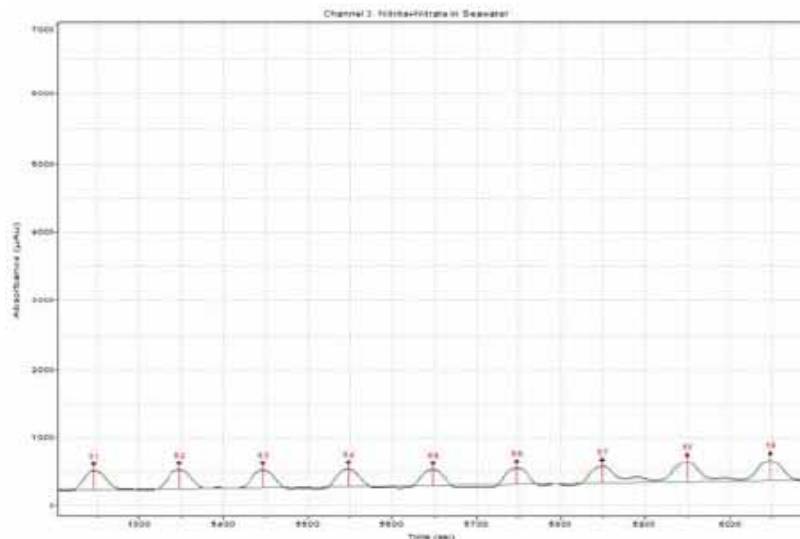


图 5 SFA 法测定海水中的硝酸盐和亚硝酸盐氮，浓度为 0.02 μM 的精密度 ($<10\%$ RSD)

表 6 SFA 法测定硝酸盐和亚硝酸盐氮的分析结果

| | |
|----------------------------|-------------------------|
| 范围 | 0.02 – 40 μM |
| 分析速度 | 36 样品/小时 |
| 精密度，浓度为 0.02 μM | $< 10\%$ RSD |
| 精密度，浓度为 40 μM | $< 1\%$ RSD |
| 方法检出限 | 0.007 μM |

结论

FIA/SFA 在过去的 20 年中已经成为环境实验室应用的主要技术。离散技术从 2000 年开始成为环境市场中的一门新技术。由于它的易用性和极低的试剂消耗，法规的阻力正在快速地减少，从而这项技术已经被环境实验室很好地接受了。虽然如此，FIA/SFA 或离散式分析仪各有其自身的优势和劣势。选择哪一种分析仪，取决于各自的应用和实验室的主要分析特点。