

海底长期原位阴离子分析系统的深海试验^①

吴邦春^② 岳继光 萧蕴诗 何 斌 吴正伟 吕 枫

(同济大学电子与信息工程学院 上海 200092)

摘 要 设计了一种能够在海底进行长期原位阴离子分析的系统,其最大工作水深可达 4000m。该系统基于离子色谱的原理,能够对海水中的 F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 等多种离子的浓度进行分析。根据深海环境的特点,采用密封耐压腔体与压力平衡腔体相结合的方法制造了系统原型机。海水原位稀释装置解决了海水部分离子浓度过高的问题;原位校正使系统能够长期在海底工作。海试过程中,系统在约 900m 深的海底与海底观测网连接,正常工作约 6 个月,验证了该系统测量的精确性和长期工作的稳定性。

关键词 海底,海试,阴离子,原位

0 引 言

海水离子浓度测量对海水成分分析及海洋研究有重要意义。常用测量方法是将采集的海水样品送到船上或岸上的实验室进行分析,但这种方法缺乏分析实时性和样品保真性,且不利于对海洋周期性规律进行长期研究,难以监测到海洋中的突发性事件,如海底地震、火山等。而原位分析方法能够对海水进行长期、实时、连续测量,在水下机器人等布放设备的辅助下,还能够对海底热液口^[1]等特殊环境进行长期原位观测,具有传统分析方法无法比拟的优点。近年来,随着科学技术的发展,越来越多的海底长期观测技术被应用于海洋研究,而海底观测网^[2-3]的出现,又为深海长期原位分析仪器的试验和应用提供了很好的支持。

现今已经有多种海底原位化学分析仪器可用于海水化学成分的检测,如利用流动注射技术进行原位 Si 和 H_2S 测量的 MCA-2000^[4],利用化学发光方法进行 Mn 元素原位测量的 GAMOS^[5],用于硝酸盐、溴、二硫化物精确测量的海底长期原位紫外光谱仪 ISUS^[6]等。但现有的这些原位海水化学检测设备均只能对特定的几种元素或离子浓度进行测量。本文所采用的离子色谱法^[7]是一种分析水中离子成分及浓度的有效方法,它具有精度高、检测限低、

能测量多种离子的特点,但该方法在深海应用方面也面临着许多难题:除了海底高压、低温的环境外,系统工作流程复杂,实现难度大;离子色谱在长期工作时存在测量漂移;海水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子浓度过高,超出了仪器测量范围,既对其他离子的测量造成影响,也会影响仪器设备的使用寿命。本研究为克服上述难题,设计了一种能够用于海底长期原位阴离子分析的系统。在中美首次海底观测网的合作项目中^[8],该系统被布放在美国蒙特雷湾深约 900 米的海底,并与海底观测网 MARS^[9] 互联,系统正常运行 6 个月,对当地的海水阴离子成分及浓度变化进行了长期连续实时分析,既为科学研究提供了大量的数据,也为该系统进一步的应用积累了经验。

1 系统总体结构及工作原理

针对深海高压环境的特点,并使系统满足能够与海底观测网连接的要求,设计了如图 1 所示的整体现结构。整个系统的主要部件包括控制电路腔体、流路分析腔体、蠕动泵、试剂袋、海水进样过滤器、水密电缆、流路管线、安装框架、水下声纳等。控制电路腔为密封耐压腔体,系统电源转换、控制、测量、数据存储、通讯等相关电路均安装在该腔体内;阴离子分析的流路部件安装在流路分析腔内;深海多通道蠕动泵负责为海水进样、海水稀释及原位校正部分

① 863 计划 (2007AA091201) 资助项目。

② 男,1982 年生,博士,研究方向:高级过程控制,海洋仪器工程;联系人, E-mail: wubc5322@sina.com
(收稿日期:2012-09-25)

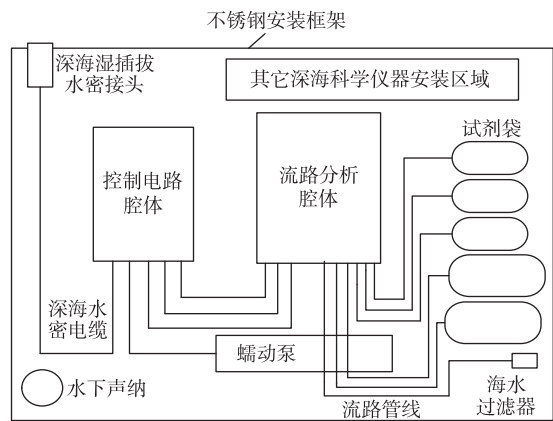


图1 海底原位阴离子分析系统总体结构

的流路提供驱动力;试剂袋分别装有淋洗液、超纯水以及不同离子浓度的海水标准液。各个腔体之间由多条深海水密电缆进行连接。流路分析腔体、蠕动泵、试剂袋等流体部件之间以 peek 材质的管线进行连通。水下声纳用于系统布放和回收时的定位。系统各个部件安装固定在不锈钢框架上,海上布放时由布放船和水下机器人合作将框架安放在海底。安装框架上也为其它深海科学仪器留出安装区域,以方便在海试时同时搭载其它仪器设备,提高海试效率。系统在海底工作时既可以采用自容式的方式以电池供电,将数据存储到系统中待回收时再读取;也可以和海底观测网连接,由观测网供电,通过观测网实时传输控制信号和数据。在连接到海底观测网时,系统在海底最大工作时间仅受限于所携带试剂的量和阴离子分析频率。

海水阴离子分析的工作流程如图2所示。首先,根据原位校正装置选择待测样品(过滤后的海

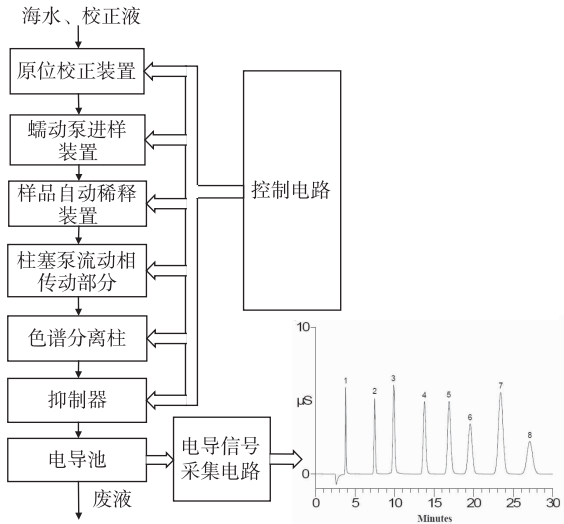


图2 深海原位阴离子分析系统工作原理

水或标准液)进入阴离子分析仪稀释部分,稀释约20倍之后由二位六通阀定量环采集20 μ L的样品;稀释后的样品与淋洗液混合进入流动相中,在高压柱塞泵的驱动下通过离子分离柱,不同离子在时间序列上被分离开;被分离的阴离子溶液通过电抑制器,使淋洗液的背景电导降低;最后溶液通过电导池,电导信号采集电路以10Hz频率检测其电导值,绘制出时间电导曲线;根据溶液电导曲线的出峰时间判断阴离子的种类,根据峰面积测量阴离子的浓度。根据离子色谱的原理,离子浓度与电导曲线上的出峰面积为线性关系,使用3种不同浓度的标准液对系统校正即可以得到阴离子浓度的计算公式。

2 系统设计

2.1 流路分析部分结构

图3是流路分析部分的结构图,图4是其装配过程照片。可以看出由于进样部分与外部海水连通,因此不能采用密封耐压腔体对流路部分进行封装。本设计中使用了充油压力平衡的方法对流路部

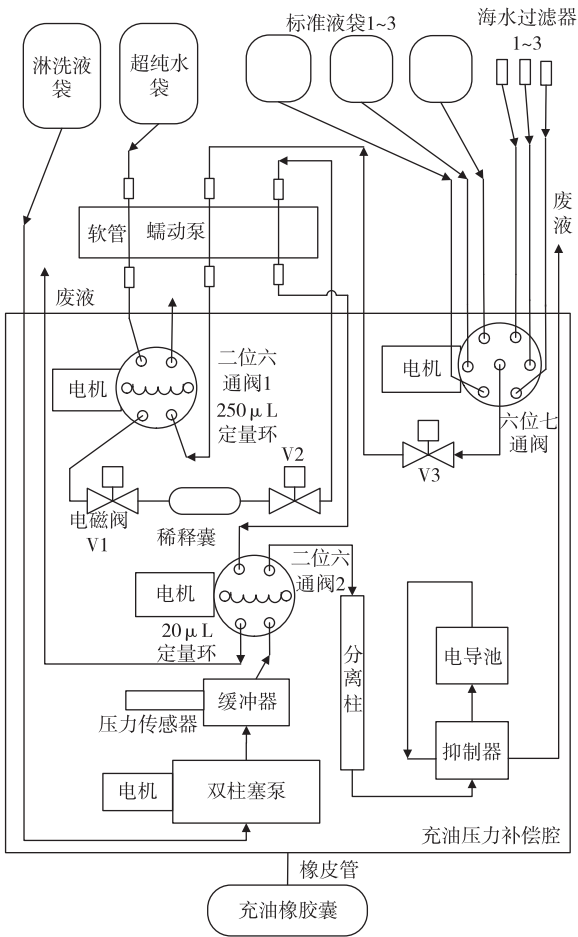


图3 系统流路分析部分结构示意图

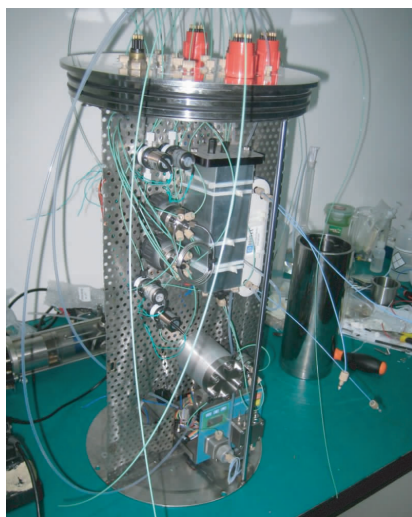


图 4 系统流路分析部分装配过程照片

分进行集成。该部分为一密封的装满甲基硅油的不锈钢腔体,通过橡皮管与一装满甲基硅油的橡皮囊连通,用于平衡不锈钢腔体内外部的压力。根据帕斯卡定律,由于油能充满腔体内所有多余的空间,所以能保证腔体内部的油压与外部水的压力相等;腔体内部流体部件的内部水压和外部油压也是相等的。只要各个零部件能够在高压环境下工作,就能保证压力补偿腔内的系统正常运行。

安装在该腔体内的部件有:一个六位七通阀、两个二位六通阀、三个电磁阀、样品自动稀释装置、柱塞往复式压力泵、压力缓冲器、压力传感器、阴离子色谱分离柱、抑制器、电导检测池、peek 管线、接头等。各个部件都经过了水下耐压、密封设计和高压环境测试,以保证系统在深海环境中能正常工作。

流路部分还有蠕动泵、 $10\mu\text{m}$ 海水进样过滤器、试剂袋、peek 管线等部件直接在海水中工作。

2.2 海底原位校正

系统在海底长期工作时,用于测量离子浓度的电导值基线、出峰时间、峰值等信号都会随时间不断发生漂移,从而导致测量结果不准确,因此需使用标准溶液对系统进行原位校正。系统配备有三袋标准液,每袋标准液所含的离子种类相同,但浓度不同,呈梯度关系;每次系统重新启动海水分析或系统长时间分析后电导曲线漂移较大时,则进行原位校正。图 3 中六位七通阀用于选择进样通道,校正时按浓度从小到大的顺序依次对标准液进行进样分析,测得各个离子的出峰时间以及不同浓度下的峰面积,根据离子浓度以及峰面积的线性关系即可得到校正后的浓度-峰面积函数,即完成了系统的校正。

2.3 海底原位稀释装置

海水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 离子浓度较大,直接测量海水时其电导会超出系统最高检测限,而且其出峰会影响相邻的离子,所以需对海水稀释后再进行测量;由于稀释倍数过大时又会影响到其它低浓度离子的测量,经综合考虑,将稀释倍数定为约 20。图 5 是原位稀释装置的结构示意图,稀释囊由厚度为 0.4mm 的软质硅胶制作,两端与电磁阀 V1、V2 连通;硅胶囊外部有硬塑料外壳,内径为 12mm,长度为 50mm,当硅胶囊充液膨胀时可限制其最大体积。

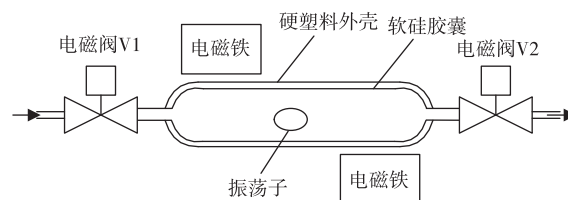


图 5 原位稀释装置结构示意图

稀释过程如下:参考图 3 流路系统的结构,先由蠕动泵抽取超纯水对稀释囊及管线进行清洗;清洗完成后,打开电磁阀 V3,蠕动泵抽取待测样到二位六通阀 1 的 $250\mu\text{L}$ 定量环中,直到定量环充满样品后,关闭 V3;关闭电磁阀 V2,打开电磁阀 V1,切换二位六通阀 1,定量环中的待测样品随超纯水一起被蠕动泵输送到稀释囊中;随着超纯水被不断输入稀释囊,其体积不断扩大,直到被固体外壳限制,此时关闭电磁阀 V1,停止蠕动泵;交替开关两块电磁铁,使磁性振荡子不断在稀释囊中运动,帮助样品与超纯水混合均匀,稀释过程完成。打开电磁阀 V2,开启蠕动泵即可抽取稀释好的样品进行分析,由于稀释囊硅胶材质柔软轻薄,其内部液体基本可以被抽净。样品稀释倍数为定量环与稀释囊最大体积的比值,经测量,稀释囊最大容积约为 $5370\mu\text{L}$,而定量环体积为 $250\mu\text{L}$,因此稀释倍数约为 21.48 倍。

2.4 系统电路部分

系统电路部分结构如图 6 所示。以 DSP 处理器 TMS320F2812 为核心控制器,其主要功能有:与观测网之间进行电源转换和 TCP/IP 通讯,柱塞泵及各旋转阀的步进电机控制的磁阀和蠕动泵电机的开关控制,系统电压、电流、温度、压力等模拟量的检测,电导测量,为系统外部扩展提供电源和 RS485 通讯接口。

由于高精度电导测量电路^[10]必须靠近电导池,因此控制电路部分和电导测量部分分别封装在两个

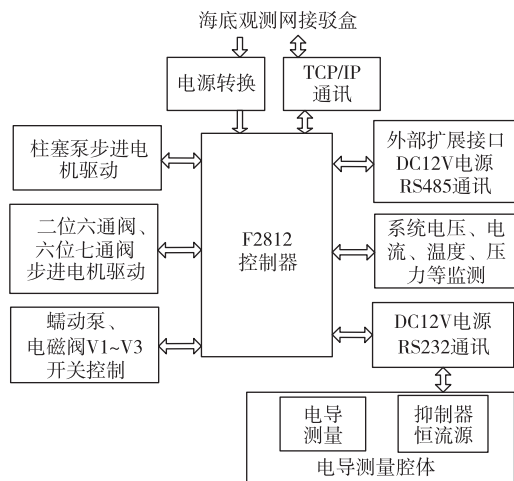
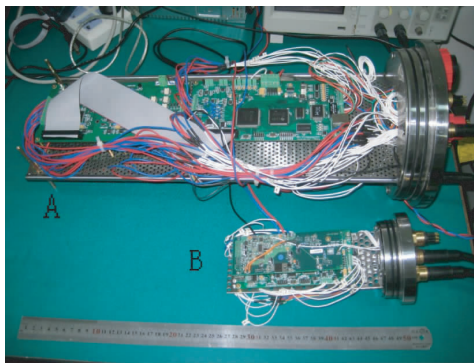


图 6 系统电路部分结构

不同的腔体内,如图 7 所示。电导测量腔体布置在充油腔内,尽量靠近电导池安装。



A:控制电路 B:电导测量电路
图 7 系统电路部分照片

2.5 系统封装

为使系统能够在深海环境下工作,设计了如图 8所示的系统封装。控制电路腔体采用钛合金材料,长度 620mm,直径 210mm,设计耐压 4000m 水深,端盖上安装有一组深海水密接头,可方便水密电缆的插拔,对腔体内部控制电路与外部蠕动泵、流路分析部分的电气设备等进行连接。由于流路分析腔体为内外压平衡结构,不需要耐高压,其材料选用普通不锈钢;腔体长度 700mm,直径 320mm,内部充满甲基硅油,与之连通的压力补偿囊体积为 5L。流路分析腔体的端盖上除一组水密接头外,还有多个 peek 管接头,用以引出 peek 管线,与试剂袋、蠕动泵软管、海水进样等部分连接。

2.6 系统测试

为验证系统对海水中阴离子分析的准确性和可靠性,对系统进行了实验室模拟运行试验。试验中,

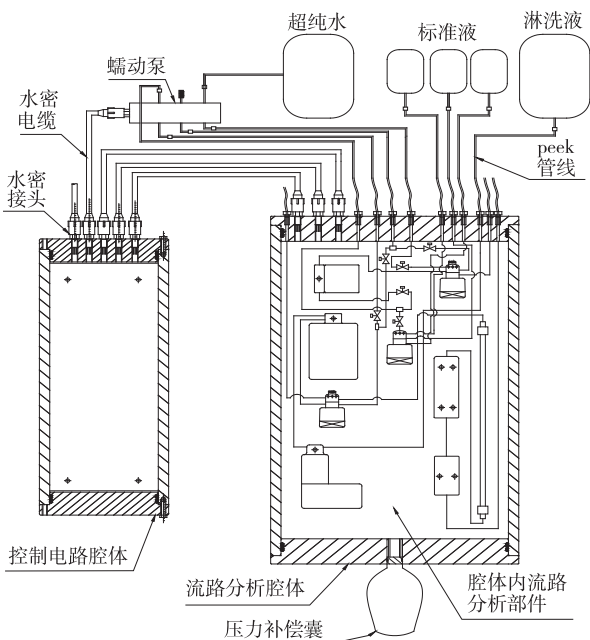


图 8 海底原位阴离子分析系统封装示意图

采用 9mM 的 Na_2CO_3 作为淋洗液,被分析样品为人工配置海水标准溶液,如表 1 所示,标准液含有 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 6 种阴离子,3 种标准溶液中离子的浓度按 4 : 2 : 1 梯度分布,其中离子浓度最高的标准溶液 1 其 6 种离子浓度均与海水中同种离子的浓度相当;采用该种浓度分布既有利于获得较好的离子峰面积 - 浓度计算公式,又可以有针对性地检验系统原位稀释、原位校正及阴离子分析部分对海水中阴离子的检测能力。

表 1 阴离子分析试验海水标准液的配备

离子种类	标准液 1	标准液 2	标准液 3
F^- (μM)	100	50	25
Cl^- (mM)	600	300	150
Br^- (μM)	1000	500	250
NO_3^- (μM)	50	25	12.5
SO_4^{2-} (mM)	50	25	12.5
PO_4^{3-} (μM)	5	2.5	1.25

图 9(a)、(b) 分别是三种标准液离子出峰电导曲线及其局部放大图,可看出各离子出峰均能分离开,出峰形状均比较对称,峰形重复性较好,有利于对离子出峰时间、峰面积等参数进行计算。

对三种标准液离子出峰面积进行了统计,并根据离子峰面积与离子浓度的线性关系计算出了相关

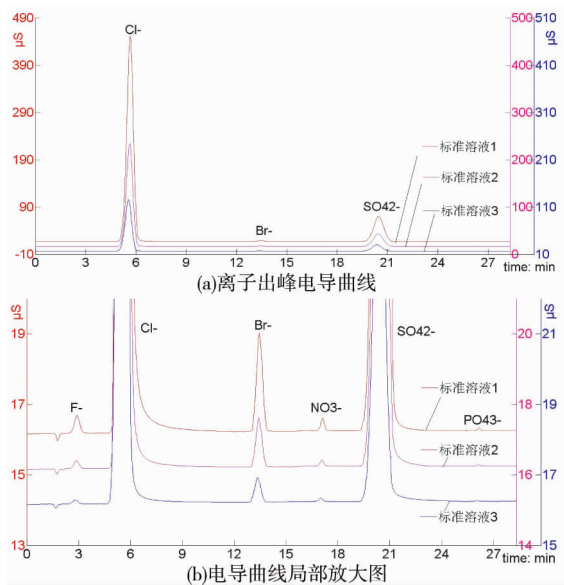


图 9 标准溶液 1、2、3 分析的离子出峰电导曲线

线性度 R^2 (表 2)。从表中数据可看出,6 种离子的线性相关系数均接近 1,证明系统对海水阴离子分析时具有较好的线性度和准确性。

表 2 海水标准液离子出峰数据分析

离子种类	峰面积($\mu\text{S} \cdot \text{s}$)			线性相关系数 R^2
	标准液 1	标准液 2	标准液 3	
F^-	16.254	8.056	3.978	0.9999
Cl^-	22220.5	11212.8	5430.1	0.9998
Br^-	76.008	39.418	18.914	0.9999
NO_3^-	7.909	3.989	1.970	0.9999
SO_4^{2-}	2676.61	1303.52	665.29	0.9995
PO_4^{3-}	1.232	0.611	0.324	0.9994

3 系统海试

3.1 海试方法

2011 年 4 月,本研究设计的阴离子分析系统作为中国“海底长期观测网络试验节点”的一部分^[11],在美国蒙特雷湾进行了与美国 MARS 海底观测网络的对接试验。海试互连结构如图 10 所示,主接驳盒将光电复合缆传输的 10kV 直流电转换为 375V 直流,次级接驳盒再将其转换为 48V 直流供海底仪器系统使用。观测网提供以太网通讯供海底设备与岸基上位机服务器、工作站进行数据传输。

深海布放前,系统须先在室内水池模拟与 MARS 海底观测网的连接,测试浪涌电流、水密接头

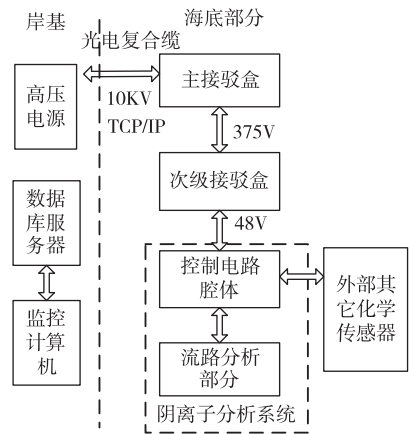
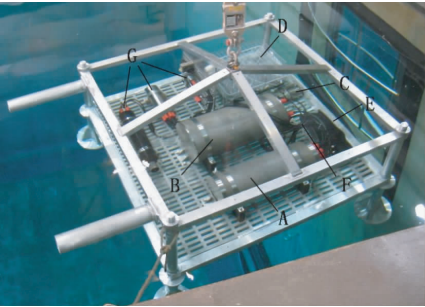


图 10 系统海试结构示意图

漏电电阻、以太网通讯等参数指标及功能,以确认系统能在观测网上正常工作且不会危害观测网安全。水池试验通过后,系统于 4 月 21 日由布放船与水下机器人一起布放到蒙特雷湾深约 900m 的海底,实现了与 MARS 海底观测网的对接,并开始正常工作,对当地海水进行阴离子分析。图 11 为海试前室内水池测试照片,图 12 为系统在蒙特雷海湾底工作现场照片。



A:控制电路腔体 B:流路分析腔体 C:蠕动泵
D:试剂袋 E:补偿囊 F:水密电缆 G:其它科学仪器

图 11 海试前室内水池测试照片

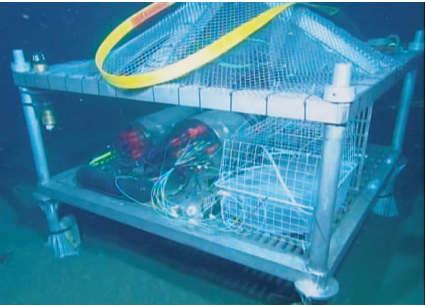


图 12 系统在蒙特雷湾海底工作现场照片

图 13 所示为岸基上位机软件监控界面。海试过程中,岸基上位机软件监控界面可实时显示系统

工作情况、各个部件的状态以及系统电压、电流、温度、压力、试剂剩余量等各种信息,还可对系统进行远程手动操作或定时自动控制。图 14 给出了海试期间阴离子分析实时电导曲线。其中电导监测界面可实时显示正在分析过程中的样品离子出峰的电导值变化,从图中可以看出,海水中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 由于浓度较高,其电导出峰明显高于其它离子。



图 13 岸基上位机软件监控界面

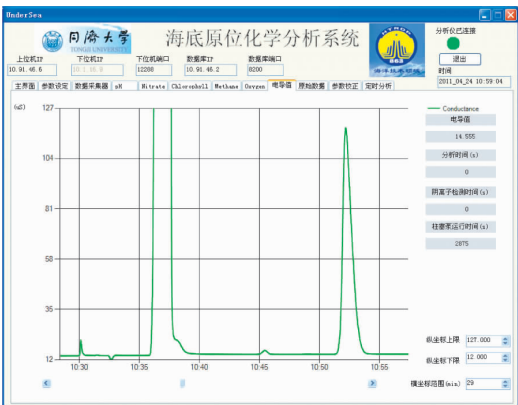


图 14 海试期间阴离子分析实时电导曲线

3.2 海试结果

深海低温、黑暗的环境有利于试剂的长期保存。根据海试计划,系统共配备了浓度为 9mM 的 Na_2CO_3 淋洗液 20L,超纯水 20L 用于原位稀释,三种标准溶液各 5L,其成分如表 1 所示。由于所携带试剂量的限制,系统每天对海水进行 6 次进样分析。图 15 是 2011 年 5 月 1 日到 14 日两周内系统测量到的 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 离子浓度的曲线,反映了当地海水中各个离子浓度特点。其中有 4 组数据出现数据突变的现象,分析认为是由于系统测量错误引起。深海试验结束后经过对设备的观察和分析,推测出现测量错误的原因是由于稀释囊

部分电磁铁在选型时考虑到磁场对周边器件的影响,选用了电磁力较小的电磁铁,在系统布放过程中由于撞击和振动电磁铁的安装位置又发生了位移,因此导致在部分时间振荡子运动不够充分,海水样品在稀释囊内未能完全扩散,测量出现较大偏差。

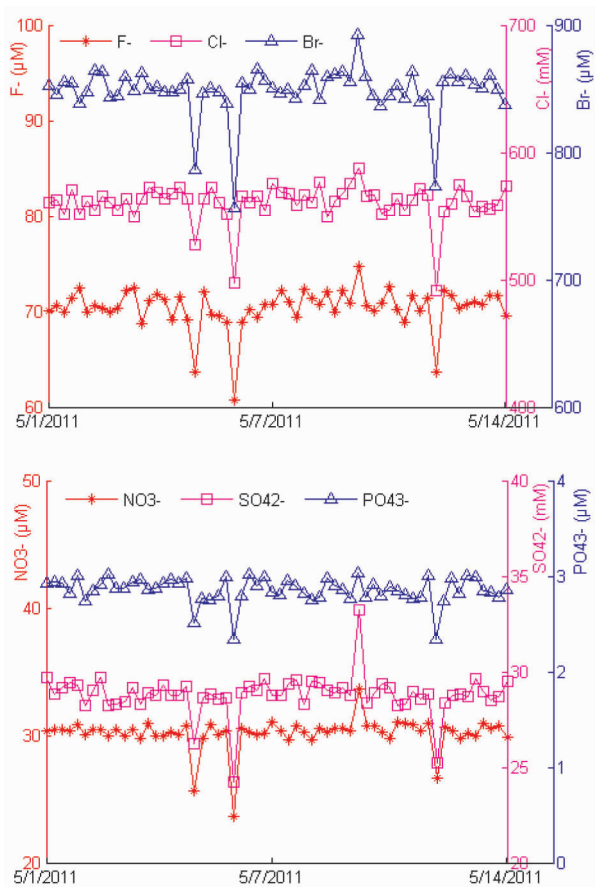


图 15 阴离子分析系统海试测得各离子浓度曲线

除去图 15 中 4 组测量错误的数据,对海水 6 种离子 14 天 60 次进样测量的数据进行了统计,结果如表 3 所示,可以看出,测得的离子浓度其最大偏差较小,具有较好的重复性。

表 3 海水离子浓度分析数据统计

离子	浓度 最大值	浓度 最小值	浓度 平均值	最大 偏差
$\text{F}^- (\mu\text{M})$	72.83	68.15	69.92	4.5%
$\text{Cl}^- (\text{mM})$	589.75	549.12	557.01	5.9%
$\text{Br}^- (\mu\text{M})$	868.34	826.53	845.15	2.7%
$\text{NO}_3^- (\mu\text{M})$	31.92	29.06	30.63	5.1%
$\text{SO}_4^{2-} (\text{mM})$	29.61	27.14	28.25	4.8%
$\text{PO}_4^{3-} (\mu\text{M})$	3.11	2.78	2.91	6.9%

经过 6 个月的运行,阴离子分析系统仍正常工作。2011 年 10 月 26 日,海试结束,系统从海底被回收至地面,经过检测,除试剂基本耗尽外,系统其它部件均正常,证明了该设计能够在海底长期可靠地工作。试验数据证明阴离子分析系统能够准确地测量海水中多种离子的浓度,为海洋科学研究提供重要的数据。

4 结 论

深海试验结果表明,根据深海海底环境的特点和采用密封耐压腔体与压力平衡腔体相结合的结构设计的在海底进行原位阴离子分析的系统,能够在深海环境下准确分析海水中多种阴离子的浓度。其原位校正和海水原位稀释装置使系统能够长期在海底稳定工作。该系统的研制为海洋科学研究提供了一种新的工具和方法。

参考文献

- [1] Johnson K S, Beehler C L, Sakamoto-Arnold. C M, et al. In situ measurement of chemical distributions in a deep-sea hydrothermal vent field. *Science*, 1986, 231 (3) : 1139-1141
- [2] 汪品先. 从海底观察地球——地球系统的第三个观测平台. *自然杂志*, 2007, 293 (3) : 125-130
- [3] Barnes C R, Best M M R, Zielinski A. The NEPTUNE Canada regional cabled ocean observatory. *Sea Technology*, 2008, 49 (7) : 10-14
- [4] Gamo T, Sakai H, Nakayama E, et al. A submersible flow-through analyzer for in situ colorimetric measurement down to 2000m depth in the ocean. *Analytical sciences*, 1994, 10 : 843-848
- [5] Okamura K, Kimoto H, Saeki K, et al. Development of a deep-sea in situ Mn analyzer and its application for hydrothermal plume observation. *Marine Chemistry*, 2001, 76 (1-2) : 17-26
- [6] Johnson K S, Coletti L J. In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean. *Deep-Sea Research*, 2002, 49 (7) : 1291-1305
- [7] Sarzanini C, Bruzzoniti M C. The present and future of ion chromatography. *American Laboratory*, 2002, 34 (10) : 12-17
- [8] 彭晓彤,周怀阳,吴邦春等. 美国 MARS 海底观测网中国节点试验. *地球科学进展*, 2011, 26 (9) : 991-996
- [9] Massion G, Raybould K. MARS: the Monterey Accelerated Research System. *Sea Technology*, 2006, 47 (9) : 39-42
- [10] Wu B C, Xiao Y S, Yue J G, et al. Design of a high precision conductivity measurement system. In: *Proceedings of 2011 International Conference on Electric Information and Control Engineering*, Wuhan, China, 2011. 3152-3155
- [11] 吴邦春,彭晓彤,萧蕴诗等. 基于海底观测网的深海化学检测系统的设计. *仪器仪表学报*, 2011, 32 (5) : 1171-1176

Sea trail of an undersea in situ anion analyzing system for long-term monitoring

Wu Bangchun, Yue Jiguang, Xiao Yunshi, He Bin, Wu Zhengwei, Lv Feng

(School of Electronics and Information Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract

An undersea analyzing system for long-term measurement of seawater anions, concentration down to 4000-meter depth was designed and implimented. It can detect the anions such as F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , etc. by the method of ion chromatography. A prototype was made based on the design of sealed pressure housing and pressure balancing housing and it was tested by sea trail. The calibration device addresses the issue of deviation during long-term working, and the dilution parts can solve the too concentrated problem of the anions to be detected. In sea trail, the system was deployed at seafloor and connected to the ocean observatory at the depth of about 900 meters. The trail lasted for 6 months and results demonstrated the system's stability during long-term working and precision of seawater anions monitoring.

Keywords: undersea, sea trail, anion, in situ