

引用格式:蒋凯,王雷,李文,等.基于间苯二酚分光光度法的总氮检测方法[J].北京化工大学学报(自然科学版),2023,50(3):118-123.

JIANG Kai, WANG Lei, LI Wen, et al. A total nitrogen detection method based on resorcinol spectrophotometry[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2023, 50(3): 118-123.

基于间苯二酚分光光度法的总氮检测方法

蒋 凯¹ 王 雷² 李 文^{1*} 李新民¹ 何 娜¹

(1. 北方工业大学 机电工程研究所, 北京 100144; 2. 泰安市泰山索道运营中心, 泰安 271099)

摘 要: 针对目前水资源总氮检测系统成本高和稳定性差的问题,参考《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002),设计了一种基于间苯二酚分光光度法的低成本的水中总氮检测系统。通过测定间苯二酚与水中氮及氮氧化合物反应后溶液的吸光度,建立了光电检测信号与总氮浓度之间的关系,从而测得水体中总氮含量。实验结果显示:基于间苯二酚分光光度法的水中总氮检测方法的重复性好,精度高。将该检测系统与商用总氮传感器的测定结果进行比较,二者的最大相对误差小于 8%,表明所设计的检测系统具有较好的测量准确性。

关键词: 总氮检测; 间苯二酚; 经济性; 检测系统

中图分类号: TP277 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2023.03.014

引 言

总氮是水体中有机氮和各种无机氮化物的总称,包括无机铵盐氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、溶解态氮以及大多数有机含氮化合物中的氮^[1]。水中总氮量过高不仅会导致富营养化现象,破坏水体生态系统,还会严重影响人类健康。因此,及时监测和控制水质总氮含量对于避免水体富营养化、改善水质具有十分重要的意义。

水体中总氮的检测方法主要有碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法^[2]、碱性过硫酸钾氧化气相分子吸收光谱法^[3]和盐酸萘乙二胺分光光度法^[4]。碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法的原理为:在碱性条件下,将待测样本于 120~124℃消解 30 min,含氮化合物的氮元素将全部转化为硝酸盐,同时水样中的有机物也被氧化分解,通过测定样品在 220 nm 和 275 nm 波长处的吸光

度,可以得到水样的总氮含量^[2]。该方法具有反应简单、精度较高等优点,是目前水质总氮检测系统中应用最广泛的检测方法,但该方法存在空白试验的校正吸光度偏高等问题,会对检测精度和重复性造成影响。碱性过硫酸钾氧化气相分子吸收光谱法的原理为:在碱性环境中,将水样置于 70℃ 的恒温水浴箱中加热,使待测样本全部由液相转化为气相状态,再通过气相分子光谱仪测定气体吸光度,得到水样总氮含量^[4-5]。该方法的检测量程大,但存在检测成本过高、精度一般、重复性差等缺点。盐酸萘乙二胺分光光度法的原理为:在 110℃ 的碱性环境中,样品被过硫酸盐氧化为硝酸盐后,经镉柱还原为亚硝酸盐,在酸性条件下亚硝酸盐进行重氮化反应,然后与盐酸萘乙二胺偶联生成紫红色化合物,通过测定样品在 540 nm 波长处的吸光度,得到水样总氮含量。该方法的检测成本低,但反应步骤繁琐,由试剂引入的不确定度较大,影响检测精度^[6-7]。

针对以上问题,本文提出了一种基于间苯二酚分光光度法的水中总氮检测方法,该方法的检测成本较低,测量精度高、重复性好,可用于站房式、浮漂式和便携式水质监测站等多种场景下水中总氮含量的测定。

收稿日期: 2022-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(51205005);北京市科技创新服务能力建设项目(PXM2017-014212-000013)

第一作者: 男,1997 年生,硕士生

* 通信联系人

E-mail: lw@ncut.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

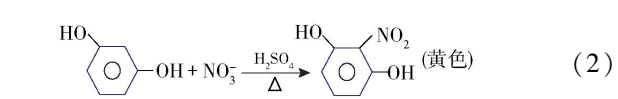
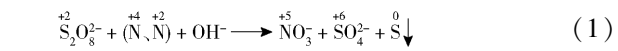
间苯二酚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;总氮标准试剂(1 000 μg/mL),分析纯,厦门海标科技有限公司;浓硫酸(95.0% ~ 98.0%),优级纯,国药集团化学试剂有限公司;过硫酸钾(K₂S₂O₈),总氮量≤0.001%,分析纯,德国默克公司;氢氧化钠,总氮量≤0.000 3%,分析纯,德国默克公司;去离子水,自制。

1.1.2 实验仪器

SY08 立式注射泵(南京润泽流体控制设备有限公司),液量准确度误差≤1%,重复性误差≤0.7%,最小进样精度 0.002 5 mm³/0.416 μL;Smart SV-04 多通道切换阀导(南京润泽流体控制设备有限公司);LC-WB-2 恒温水浴箱(湖南力辰仪器科技有限公司);CS6721D 数字亚硝酸盐传感器(上海淳业仪表科技有限公司),精度 2.5%,量程 0 ~ 100 mg/L;检测器:UV-035DQ 光电二极管(OSI Optoelectronics 公司);360 nm 光源(深圳高利通科技有限公司),2 W 氙灯(XYM2020),带有 360 nm 窄带滤波片。

1.2 实验原理

自然界的水中存在着形式多样的含氮化合物,未经处理下显色剂无法与全部化合物反应,造成检测不完全,导致检测值低于实际值。因此使用强氧化剂(如 K₂S₂O₈)的碱性溶液将水中的含氮化合物全部氧化成硝酸根(式(1))^[2],然后使用显色剂间苯二酚的酸性溶液与硝酸根反应,生成黄色的 2-硝基间苯二酚(式(2)),待颜色稳定后测量溶液在 360 nm 处的吸光度,从而间接测得水中的总氮含量^[8]。



1.3 检测系统

本研究设计的检测系统的三维结构和二维结构分别如图 1 和图 2 所示。基于间苯二酚的总氮检测系统以注射泵为动力源,阀导为进液切换手段,可实现量化进样及控制;消解池不仅作为高温消解、化

学反应发生的场所,而且还提供了密闭、遮光的检测环境;加热丝和散热扇可实现检测池的升降温;继电器用于控制压力阀和风扇;主控板可完成信号采集、数据传输等功能。检测系统的直径为 160 mm,高度为 520 mm,便携性较好。目前,市场上高精度商用总氮检测设备(如 CS6721D 型数字亚硝酸盐传感器)的价格均在两万元以上,而基于间苯二酚的总氮检测系统的物料成本仅为 7 000 元左右,生产成本更低。

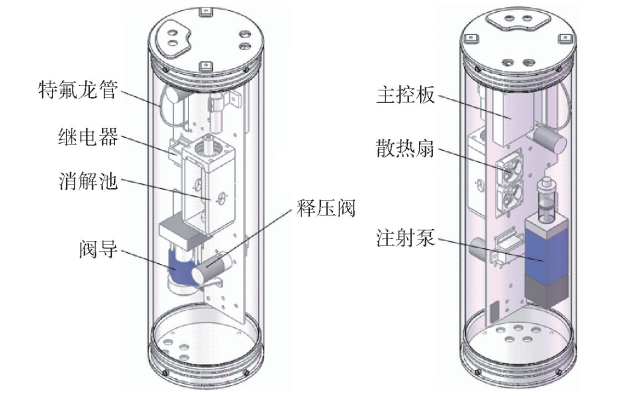


图 1 检测系统的三维结构图
Fig. 1 3D structure diagram of the detection system

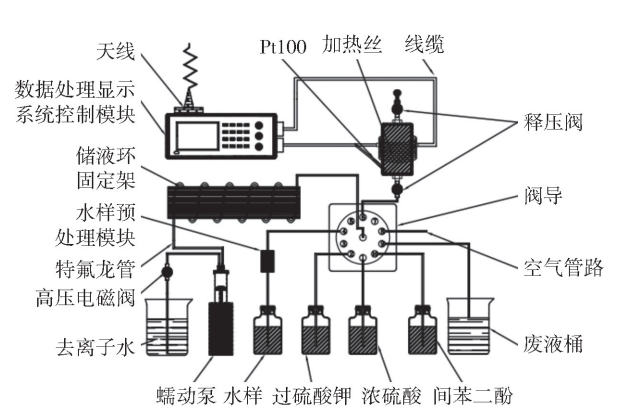


图 2 检测系统的二维结构图
Fig. 2 2D structure diagram of the detection system

1.4 检测方法

1.4.1 样品溶液配制

取 4 g 过硫酸钾和 1.5 g 氢氧化钠,使用去离子水溶解并配制成 100 mL 溶液;取 0.2 g 间苯二酚,使用去离子水溶解并配制成 100 mL 溶液;取标准浓度的总氮试剂用去离子水配制成不同浓度的亚硝酸盐溶液。

1.4.2 检测流程

根据总氮检测原理和反应方程式设计总氮检测

流程,如图3所示。检测系统中,注射泵的主要功能是对反应试剂进行定量,阀导的主要功能是根据试剂的反应顺序切换试剂的进液口。首先,使用去离子水清洗消解池内上次检测残留的物质,为了防止残留的去离子水稀释水样,确保总氮检测的准确性,需使用水样再次润洗消解池。控制注射泵向消解池中定量注射水样 5 mL,控制阀导将进液口转换到试剂 1,向消解池中注入 1 mL 碱性过硫酸钾溶液,并加热至约 120 ℃,持续 30 min;采用 PID 控制温度,可有效稳定加热温度。当加热到 100 ℃时,控制阀导,转换进液口为空气,抽取外界空气向消解池中鼓泡 3 min,起到搅拌试剂的作用。加热结束后试剂反应完成,此时水样中的氮化合物全部转化为硝酸盐。控制散热扇加速消解池中溶液的冷却,待温度达到室温时,控制阀导将进液口转换到试剂 2,控制注射泵向消解池中注射 0.3 mL 间二苯酚试剂,同时调节阀导将进液口转换到试剂 3,向消解池中注射 10 mL 浓硫酸溶液,控制阀导由进液口转向进气口,向消解池中鼓泡 3 min,鼓泡结束后试剂已充分反应,使用采集板读取检测电压值,并通过串口将数据发送给上位机。待检测完毕后,排空消解池中的水样并清洗,为下次检测做准备。

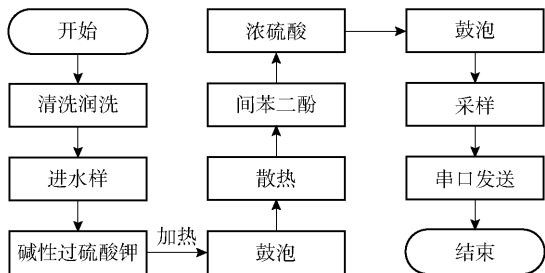


图3 总氮检测流程图

Fig. 3 Flow chart of total nitrogen detection

1.5 标准曲线绘制

使用本文建立的检测方法检测光电二极管的电压。以光电二极管的检测电压为横坐标,总氮标准溶液的质量浓度为纵坐标进行线性回归分析,得到线性回归方程^[8]。

1.6 测量重复性考察

为了考察基于间苯二酚的总氮检测方法的重复性,参考 GB/T 609—2018^[9]对水中总氮检测规定的指标进行测定。室温下使用本文建立的检测方法分别测定总氮质量浓度为 0.4、0.8、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 mg/L 的总氮标准溶液,每个样品测

定 6 次,结果取平均值并计算重复性^[10]。重复性的计算方法见式(3)和(4),精度的计算方法见式(5)。

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$S_t = \frac{S}{\bar{c}} \times 100\% \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{\max |c^* - c_0|}{c'} \times 100\% \quad (5)$$

式中: S 为标准偏差, n 为测量次数, c_i 为第 i 次测得的质量浓度, \bar{c} 为 n 次检测的平均质量浓度, S_t 为相对标准偏差(RSD), σ 为传感器的测试精度, c' 为传感器的量程, c^* 为传感器的测量值, c_0 为标准浓度值。

1.7 测量准确性验证

为了验证本研究建立的总氮检测方法的准确性,选用商用 CS6721D 型数字亚硝酸盐传感器进行对比实验,采用亚硝酸盐传感器检测时只需将待测样本置于传感器取样口处,通过串口即可获取测量值。使用去离子水将总氮标准试剂配制成质量浓度为 0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 mg/L 的亚硝酸盐水样,另外在永定河、北京动物园取实际水样两组,分别使用商用 CS6721D 型数字亚硝酸盐传感器和基于间苯二酚分光光度法的总氮检测方法对水样进行测量,每组重复测量 3 次,结果取平均值。按照式(6)计算相对误差。

$$\delta = \frac{|c_b - c_a|}{c_a} \times 100\% \quad (6)$$

式中: δ 为相对误差, c_a 为商用传感器测得的质量浓度, c_b 为本检测系统测得的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 检测范围

以总氮标准溶液的质量浓度 y 为纵坐标,各浓度下对应的电压值 x 为横坐标进行线性回归分析,结果见图4。得到总氮质量浓度与电压值之间的数学模型: $y = 6.79974x - 8.16605$,决定系数 $R^2 = 0.95926$,结果表明,在 0.4 ~ 10 mg/L 的范围内,检测电压与总氮标准溶液质量浓度的线性关系良好。

2.2 测量重复性和精度

表1为采用本文的检测方法对总氮标准溶液含

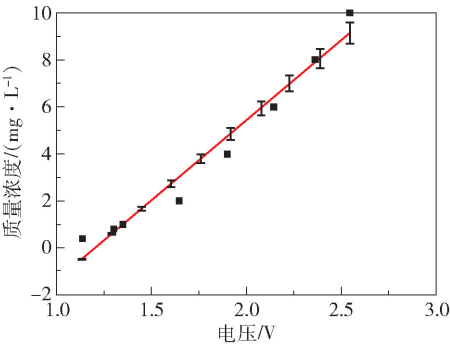


图 4 总氮标准溶液的质量浓度与电压之间的拟合曲线

Fig. 4 Fitting curve of the mass concentration of total nitrogen standard solution and the voltage

表 1 总氮含量检测结果									
Table 1 Detection results of total nitrogen content									
总氮标准溶液的 质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	测得的总氮质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)						RSD/ %	σ / %	
	1	2	3	4	5	6			
0.4	0.389	0.374	0.392	0.396	0.385	0.373	0.385	2.47	0.27
0.8	0.752	0.816	0.764	0.797	0.838	0.746	0.786	4.75	0.54
1.0	0.970	1.000	0.980	0.960	1.038	1.007	0.993	2.87	0.40
2.0	2.047	2.068	2.041	2.063	2.074	2.059	2.059	0.61	0.74
4.0	3.903	3.845	3.845	3.933	3.940	3.896	3.894	1.06	1.55
6.0	5.889	5.916	5.898	5.853	5.871	5.898	5.888	0.38	1.47
8.0	7.994	7.868	8.323	7.942	8.036	7.785	7.991	2.32	3.23
10.0	10.153	10.090	10.041	9.993	9.915	10.191	10.064	1.02	1.91

表 2 本文的检测系统与商用传感器对总氮标准溶液及实际水样的测定结果比较

Table 2 Comparison between our detection system and a commercial sensor for the analysis of total nitrogen standard solutions and actual water samples

亚硝酸盐质量 浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	总氮质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)		相对 误差/%
	商用传感器	本文的检测系统	
0.5	0.504	0.495	1.79
1.0	1.033	0.983	4.84
2.0	2.061	1.984	3.74
4.0	4.071	4.155	2.06
8.0	8.113	7.834	3.44
10.0	10.176	9.825	3.45
实际水样 1	1.656	1.529	7.67
实际水样 2	2.984	2.785	6.67

2.4 干扰因素分析

在使用本检测方法测试总氮的过程中,发现存

量的测定结果。结果显示,相对标准偏差的最大值为 4.75%,精度的最大值为 3.23%,表明本文的检测方法的测量重复性较好,精度高,能够满足 GB 5009.33—2016^[11]和 GB 3838—2002^[12]对水质亚硝酸盐氮的测定要求。

2.3 测量准确性

表 2 为采用本文的检测系统与商用 CS6721D 型数字亚硝酸盐传感器对总氮标准溶液及实际水样的测定结果比较。可以看出,两种方法的检测结果接近,检测标准样品时最大相对误差不超过 5%,检测实际水样时最大相对误差不超过 8%,表明本检测方法的测量准确性较好。

在一些影响测试性能的干扰因素,针对这些干扰因素,本文提出了相应的解决措施:(1)检测管存在温漂现象,应定期进行校准或使用软件进行补偿;(2)外界光对检测结果有一定干扰,对检测室即消解池应严格进行密闭、遮光设计;(3)水样中悬浮颗粒物对检测精度有影响,进样前应对水样进行预处理;(4)相对于总氮标准溶液样品,实际检测的水样中存在其他离子的干扰,使得检测误差变大,应优化数学模型进行补偿^[13]。

3 结论

本文提出了一种基于间苯二酚的总氮检测方法,设计了相应的检测系统和检测流程。对总氮标准溶液的测定结果表明,本检测方法的重复性好,精度高;与商用总氮传感器的测试结果进行了比较,二者测得的总氮含量相差较小,说明本文设计的检测系统具有较好的测量准确性。

参考文献:

- [1] 李文,吕赫,程李,等. 基于流动注射法结合分光光度法的水质痕量总氮在线监测[J]. 现代化工,2019,39(7):224-228.
- LI W, LV H, CHENG L, et al. Online monitoring system for trace nitrogen in water based on flow injection and spectrophotometry[J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39(7):224-228. (in Chinese)
- [2] 环境保护部. 水质 总氮的测定—碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法:HJ 636—2012[S]. 北京:中国环境科学出版社,2012.
- Ministry of Environmental Protection. Water quality—Determination of total nitrogen—alkaline potassium persulfate digestion UV spectrophotometric method: HJ 636—2012[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2012. (in Chinese)
- [3] 莫怡玉,茅丽秋,吴卓智. 碱性过硫酸钾氧化—气相分子吸收光谱法测定水中总氮[J]. 环境监测管理与技术,2010,22(4):47-49.
- MO Y Y, MAO L Q, WU Z Z. Total nitrogen determination in water by gas molecular absorption spectrometry with alkaline potassium persulfate oxidation[J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2010, 22(4):47-49. (in Chinese)
- [4] 环境保护部. 水质 总氮的测定—连续流动—盐酸萘乙二胺分光光度法:HJ 677—2013[S]. 北京:中国环境科学出版社,2013.
- Ministry of Environmental Protection. Water quality—Determination of total nitrogen—continuous flow analysis (CFA) and N-(1-naphthyl) ethylene diamine dihydrochloride spectrophotometry: HJ 677—2013[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2013. (in Chinese)
- [5] 国家环境保护总局. 水质 亚硝酸盐氮的测定—气相分子吸收光谱法:HJ/T 197—2005[S]. 北京:中国环境科学出版社,2006.
- State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. Water quality—Determination of nitrite-nitrogen—gas-phase molecular absorption spectrometry: HJ/T 197—2005[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2006. (in Chinese)
- [6] 左航,徐晋,王雪娇,等. 水质总氮在线分析仪器研究与应用现状[J]. 电子测量技术,2021,44(14):173-176.
- ZUO H, XU J, WANG X J, et al. Research and application of instruments for on-line monitoring water quality of total nitrogen[J]. Electronic Measurement Technology, 2021,44(14):173-176. (in Chinese)
- [7] 李新民. 单光源水质智能传感器设计与性能研究[D]. 北京:北方工业大学,2020.
- LI X M. Design and performance of a single light source water quality smart sensor[D]. Beijing: North China University of Technology, 2020. (in Chinese)
- [8] 李新民,罗学科,李文,等. 基于颜色检测的亚硝酸盐传感器设计[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2020,47(6):79-84.
- LI X M, LUO X K, LI W, et al. Design of a nitrite sensor based on colorimetry[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2020, 47(6):79-84. (in Chinese)
- [9] 国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会. 化学试剂 总氮量测定通用方法:GB/T 609—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.
- State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Chemical reagent—General method for the determination of total nitrogen: GB/T 609—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018. (in Chinese)
- [10] 赖晓晨,刘玲,吴巍. 水中总氮测定方法的比较[J]. 当代化工,2022,51(4):993-996,1005.
- LAI X C, LIU L, WU W. Comparison of determination methods for total nitrogen in water[J]. Contemporary Chemical Industry, 2022, 51(4):993-996,1005. (in Chinese)
- [11] 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. 食品中亚硝酸盐与硝酸盐的测定:GB 5009.33—2016[S]. 北京:中国标准出版社,2017.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, China Food and Drug Administration. Determination of nitrite and nitrate in foods: GB 5009.33—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017. (in Chinese)
- [12] 国家环境保护总局,国家质量监督检验检疫总局. 地表水环境质量标准:GB 3838—2002[S]. 北京:中国标准出版社,2002.
- State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China, General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Environmental quality standards for surface water: GB 3838—2002[S]. Beijing: Standards Press of China, 2002. (in Chinese)

[13] 张静惠. 水质总氮测定的影响因素对比试验论证[J]. 中国资源综合利用,2022,40(4):33–35,39.
ZHANG J H. Comparative experimental demonstration of influencing factors for determination of total nitrogen in water quality[J]. China Resources Comprehensive Utilization,2022,40(4):33–35,39. (in Chinese)

A total nitrogen detection method based on resorcinol spectrophotometry

JIANG Kai¹ WANG Lei² LI Wen^{1*} LI XinMin¹ HE Na¹

(1. Institute of Mechanical and Electrical Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144;
2. Tai'an Taishan Ropeway Operation Center, Tai'an 271099, China)

Abstract: In view of the problems of high cost and poor stability of total nitrogen detection systems for use with water resources, a low-cost detection system for total nitrogen in water based on resorcinol spectrophotometry has been designed with reference to the “Surface Water Environmental Quality Standard” (GB 3838—2002). The relationship between the photoelectric detection signal and the total nitrogen concentration was established by measuring the absorbance of the solution after the reaction of resorcinol with nitrogen and nitrogen oxides in water in order to measure the total nitrogen content in water. The experimental results show that the total nitrogen detection method based on resorcinol spectrophotometry has good repeatability and high precision. Compared with the results using a commercial total nitrogen sensor, the maximum relative error of the two methods is less than 8%, which indicates that our detection system has good measurement accuracy.

Key words: total nitrogen detection; resorcinol; economy; detection system

(责任编辑:于少云)