

# 碱性过硫酸钾氧化紫外分光光度法分析

周健能

佛山市南海生态环境监测站, 广东 佛山 528200

DOI:10.61369/EAE.2026010015

**摘 要 :** 碱性过硫酸钾氧化 - 紫外分光光度法是水和废水中总氮测定的主流方法, 具有操作简便、试剂毒性小、设备普及率高、检测成本低等优势。为进一步提升该方法的适用性和测定准确性, 本文围绕其原理、实验设计、操作流程及应用效果展开系统分析, 通过优化实验条件、引入甲醛试剂解决高铵浓度水样测定的技术瓶颈, 并验证方法的线性关系、精密度和准确度。实验结果说明, 该方法采用氨氮或硝酸盐氮作为标准配制校准曲线, 相关系数都到了0.9999, 对国家带有证书的总氮标样测定结果都达标, 就高铵浓度的废水而言, 添加甲醛可有效防止铵盐挥发造成的测定偏差, 相对偏差降低至 1.3% 到 1.8% 这个范围, 加标所实现的回收率为93.2%, 本文借助系统分析该方法的实验体系及应用效果, 为其在各类水质总氮测定的规范流程提供技术参考。

**关 键 词 :** 碱性过硫酸钾氧化; 紫外分光光度法; 总氮测定

## Analysis Using Alkaline Potassium Persulfate Oxidation-Ultraviolet Spectrophotometry

Zhou Jianneng

Nanhai Ecological Environment Monitoring Station, Foshan, Guangdong 528200

**Abstract :** Alkaline potassium persulfate oxidation-ultraviolet spectrophotometry is the mainstream method for determining total nitrogen in water and wastewater, offering advantages such as simple operation, low reagent toxicity, high equipment availability, and low detection costs. To further enhance the applicability and accuracy of this method, this paper systematically analyzes its principles, experimental design, operational procedures, and application effects. By optimizing experimental conditions and introducing formaldehyde reagent, the technical bottleneck in measuring water samples with high ammonium concentrations is addressed. The linearity, precision, and accuracy of the method are validated. Experimental results indicate that when ammonia nitrogen or nitrate nitrogen is used as the standard for preparing calibration curves, the correlation coefficients reach 0.9999, and the measurement results for certified total nitrogen reference materials meet the standards. For wastewater with high ammonium concentrations, the addition of formaldehyde effectively prevents measurement deviations caused by ammonium salt volatilization, reducing relative deviations to the range of 1.3% to 1.8%, with a recovery rate of 93.2% achieved through spiking. This paper provides a technical reference for standardizing the procedure of this method in determining total nitrogen in various water qualities through a systematic analysis of its experimental system and application effects.

**Keywords :** alkaline potassium persulfate oxidation; ultraviolet spectrophotometry; total nitrogen determination

## 引言

总氮作为衡量水体营养盐水平及富营养化风险的指标十分关键, 其精确测定对水环境监测、污染源头追溯和治理评估意义非凡, 碱性过硫酸钾氧化 - 紫外分光光度法鉴于操作顺手、试剂安全、仪器普及、成本不高, 在各类水体总氮常规分析中普遍采用, 该方法核心是于高温高压碱性状况下把各类氮氧化为硝酸盐, 然后采用紫外分光光度法开展定量。但该方法在处理高铵浓度等特殊水样的时候, 测定结果很容易出现异常, 约束了其适用范围, 本文对该方法展开系统分析, 优化实验跟操作的整体流程, 检验应用成效, 搞清技术要点及适用边界, 为水质监测事宜提供标准化参照, 增加总氮监测数据的可靠与可比特性。

作者简介: 周健能 (1971.07-), 男, 广西融安人, 学历: 硕士研究生, 职称: 工程师, 单位: 佛山市南海生态环境监测站, 研究方向: 有机合成。

## 一、方法原理

碱性过硫酸钾氧化紫外分光光度法的核心内容有氧化转化及分光光度测定,碱性、高温高压状态下,过硫酸钾分解生成硫酸根自由基,把水样里有机氮、氨氮等各种氮化合物都氧化成硝酸盐氮,做到全形态氮的定量转化。

针对高浓度铵离子的水样,当在高温碱性条件,铵离子易转化为氨气逸出,造成测定数值偏低,为此把甲醛引入作为改良试剂,其跟铵离子定量反应,生成了热稳定的六次甲基四胺,防止氮元素挥发损失掉,保证氮充分投入氧化反应。

220nm这一波长,硝酸盐表现出特征吸收,而有机物在275nm波长处产生干扰,利用校正吸光度公式  $A = A_{220} - 2A_{275}$  去除干扰,随后利用校准曲线把校正吸光度换算成总氮浓度,实现精准定量分析。

## 二、实验准备

### (一) 实验仪器

本实验选取高灵敏度与高稳定性的仪器保证结果无误,采用的紫外分光光度计为热电 Evolution 201型,波长精度维持在 $\pm 0.2\text{nm}$ 以内,搭配有1cm石英比色皿,可精准获取硝酸盐的紫外吸收信号,高温高压氧化实验采用上海中安DSX-24L型压力锅,压力从0.14到0.16MPa,温度从124到126°C,压力波动大小 $\leq \pm 0.01\text{MPa}$ ,保障氧化到位,辅助器具涉及25mL硬质玻璃具塞比色管、A级移液管与容量瓶等,所有玻璃器皿先在10%硝酸中浸泡24小时,再用纯水冲洗3次以上,然后105°C烘干,去掉杂质防止沾染。

### (二) 实验材料

实验用到的水是二级反渗透和电渗析联合处理过的超纯水,电阻经检测为10.2M $\Omega$ ,总氮含量少于0.02mg/L,合乎纯度要求,试剂皆选用高纯度级别:采用广州化学试剂厂生产的1+9GR级盐酸,采用四川西陇化工厂出品的GR级氢氧化钠,两者均需借助空白实验进行验证;过硫酸钾采用德国默克生产的产品,国产优耐德试剂得实施热水溶解、趁热过滤、冷却结晶、过滤干燥的重结晶纯化处理。紧要试剂的配制:①碱性过硫酸钾调液:40.40g过硫酸钾与15g氢氧化钠分别溶解后加以混合,把溶液体积定到1000mL,保存时长不超24小时;②甲醛实用溶液:把5mL 35% - 40%的分析纯甲醛加水稀释至100mL,有效期限共计7天,所用标准物质皆为国家有证标准物质:把氨氮、硝酸盐氮的500mg/L标准物质稀释配制为10mg/L使用液;以总氮标样(0.794 $\pm$ 0.066mg/L、6.09 $\pm$ 0.40mg/L)验证方法的准确性。

## 三、实验步骤

### (一) 校准曲线的配置

校准曲线是总氮定量分析的核心支撑,本实验采用氨氮、硝酸盐氮作为标准物质验证方法通用性,采用6支25mL干净的比色

管,各自加入0.00 7.00mL 10.00mg/L标准使用液,添加纯水让溶液定容到10mL,与之对应的氮含量为0.00 70.0 $\mu\text{g}$ 。

各个管都添加0.5mL甲醛使用液,摇匀以后静置5分钟,再随后添入4mL碱性过硫酸钾溶液,摇匀后用棉绳、棉布把比色管给固定上,防止高压加热中塞子被顶出开,把比色管放入已预热到120°C的压力锅,当压力在0.14 0.16MPa时恒温加热30分钟,等自然冷却完毕后取出。

冷却结束后,添加1.0mL 1+9盐酸以中和,把pH值调到2.3,用纯水把体积定容至25mL,静放10分钟,把紫外分光光度计打开预热30分钟,把纯水作为参照,采用10mm石英比色皿分别检测220nm、275nm的吸光度,求出校正吸光度,把校正吸光度作为纵坐标,而氮质量作为横坐标,绘制校准曲线并形成回归方程。

### (二) 样品测定

为全方位分析该方法的测定成效,样品测定分成基础验证实验、干扰条件下的测定实验以及加标回收实验三部分,详细流程如下所示:

基础验证实验:选取国家具备证书的总氮标样(203297、203295)作为验证试样,精确量取10mL标样溶液,放入25mL带塞比色管里,添加0.5mL的甲醛使用液,还有4mL碱性过硫酸钾溶液,依照校准曲线配制的后续流程(高压加热、冷却、用盐酸中和、定容)开展操作,测定吸光度然后算出总氮浓度,验证此方法对标准样品测定的准确性。

干扰条件下测定实验:选定经纳氏试剂比色法测定,氨氮含量为105mg/L的工业废水样品,实施两组平行的实验:①不添加甲醛的实验组:取10mL原生态的废水样品及10mL稀释20倍的废水样,各自置于25mL有塞比色管里,只添加进4mL碱性过硫酸钾溶液,其余步骤跟校准曲线配置一致;②添加了甲醛的平行实验:量取相同体积的原废水试样和稀释20倍的试样,先加0.5mL甲醛使用液,再加碱性过硫酸钾溶液,后续的各步骤相同,要是测定过程里发现吸光度超过了校准曲线最高点,那么利用同步分析的空白溶液对样品进行相应倍数的稀释,经过稀释后重新实施测定,将最终结果乘上稀释倍数。

加标回收实验:为验证方法的准确度,准确量取5mL废水稀释20倍的样品和5mL 10mg/L的氨氮标准使用液,置于25mL具塞比色管中,加入0.5mL甲醛使用液和4mL碱性过硫酸钾溶液,按照上述实验步骤完成氧化、中和、定容后,测定吸光度并计算总氮浓度,根据加标前后的浓度变化计算加标回收率(回收率=(加标后测定浓度-样品本底浓度)/加标浓度 $\times$ 100%)。

## 四、实验结果

### (一) 校准曲线结果

以氨氮为标准物质的校准曲线测定数据见表1,从数据可以看出,随着氮质量从0.00 $\mu\text{g}$ 增至70.0 $\mu\text{g}$ ,校正吸光度从0.024线性增长至0.734,所有数据点均呈现良好的线性分布,经线性回归分析得到回归方程为Y吸光度=0.010X质量+0.027,相关系

数  $r=0.9999$ ，表明在  $0\sim 70\mu\text{g}$  氮含量范围内，校正吸光度与氮含量的线性关系极佳，能够满足定量分析的要求。

表 1: 氨氮为标准的曲线

氮含量 ( $\mu\text{g}$ )	0.00	5.00	10.0	30.0	50.0	70.0
A $\lambda$ 220 吸光度	0.024	0.078	0.129	0.332	0.536	0.734
A $\lambda$ 275 吸光度	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
A $\lambda$ 220—2A $\lambda$ 275	0.024	0.078	0.129	0.332	0.536	0.734
校正曲线	Y 吸光度 = 0.010X 质量 + 0.027	Y 吸光度 = 0.010X 质量 + 0.027	Y 吸光度 = 0.010X 质量 + 0.027	Y 吸光度 = 0.010X 质量 + 0.027	r=0.9999	r=0.9999

校准曲线采用硝酸盐氮作为标准物质，测定数据见表 2，A  $\lambda$  275 吸光度一直处在 0.000~0.002 的区间里，对校正吸光度的影响小到可忽略，校正吸光度的取值范围为 0.025~0.746，回归方程为 Y 吸光度取值为 0.010X 质量 + 0.028，其相关系数  $r$  为 0.9999，依旧呈现出极佳的线性关系，这说明无论把氨氮或者硝酸盐氮作为标准物质，该方法皆可创建稳定且可靠的校准曲线，为总氮定量分析打下可靠基础。

表 2: 硝酸盐为标准的曲线

氮含量 ( $\mu\text{g}$ )	0.00	5.00	10.0	30.0	50.0	70.0
A $\lambda$ 220 吸光度	0.027	0.081	0.133	0.341	0.546	0.748
A $\lambda$ 275 吸光度	0.001	0.001	0.000	0.002	0.002	0.001
A $\lambda$ 220—2A $\lambda$ 275	0.025	0.079	0.133	0.337	0.542	0.746
校正曲线	Y 吸光度 = 0.010X 质量 + 0.028	Y 吸光度 = 0.010X 质量 + 0.028	Y 吸光度 = 0.010X 质量 + 0.028	Y 吸光度 = 0.010X 质量 + 0.028	r=0.9999	r=0.9999

## (二) 基础验证实验结果

从表 3 能看到总氮标样的测定结果，就低浓度标样 203297 (浓度值为  $0.794 \pm 0.066\text{mg/L}$ ) 而言，凭借氨氮标准曲线计算得出的平均值为  $0.782\text{mg/L}$ ，按照硝酸盐氮标准曲线计算得出的平均值是  $0.762\text{mg/L}$ ，二者皆在标样所允许的误差范围内；就中浓度标样 203295 ( $6.09 \pm 0.40\text{mg/L}$ ) 而言，两组曲线做计算得出的平均值分别是  $6.00\text{mg/L}$  和  $5.88\text{mg/L}$ ，同样符合标样不确定度的范围要求，判断结果均为合格，这说明碱性过硫酸钾氧化紫外分光光度法在测定不同浓度层面的标准样品时准确性不错，方法核心体系呈现可靠性。

表 3: 样品分析结果

编号	203297 (mg/L)	203297 (mg/L)	203295 (mg/L)	203295 (mg/L)
A $\lambda$ 220 吸光度	0.107	0.105	0.638	0.632
A $\lambda$ 275 吸光度	0.000	0.000	0.000	0.000
A $\lambda$ 220—2A $\lambda$ 275	0.107	0.105	0.638	0.632
氨氮曲线结果	0.792	0.772	6.03	5.97
平均值	0.782	0.782	6.00	6.00
结果判定	合格	合格	合格	合格
硝酸盐氮曲线结果	0.771	0.752	5.94	5.88
平均值	0.762	0.762	5.88	5.88
结果判定	合格	合格	合格	合格

## (三) 干扰条件下测定实验结果

高铵浓度废水不加甲醛的测定结果见表 3 (未加甲醛分析结果)，空白稀释 20 倍样品的测定结果为  $86.0\text{mg/L}$  和  $75.8\text{mg/L}$ ，相对偏差达 6.3%，超出环境监测平行样相对偏差  $\leq 5\%$  的技术要求；直接稀释 20 倍样品的测定结果为  $94.1\text{mg/L}$  和  $99.5\text{mg/L}$ ，相对偏差为 2.7%，但两组样品的测定值均低于实际氨氮浓度 ( $105\text{mg/L}$ )，出现明显的“倒挂”现象，表明高铵浓度对该方法的测定干扰显著。

续表 3: 氨氮 105mg/L 样品未加甲醛分析结果

编号	氨氮 105mg/L 样品 (空白稀释 20 倍)	氨氮 105mg/L 样品 (空白稀释 20 倍)	氨氮 105mg/L 稀释 20 倍样品	氨氮 105mg/L 稀释 20 倍样品
A $\lambda$ 220 吸光度	0.463	0.419	0.516	0.545
A $\lambda$ 275 吸光度	0.008	0.004	0.006	0.007
A $\lambda$ 220—2A $\lambda$ 275	0.447	0.411	0.504	0.531
氨氮曲线结果	86.0	75.8	94.1	99.5
相对偏差	6.3%	6.3%	2.7%	2.7%

加入甲醛以后的测定结果在续表 3 (加甲醛分析结果) 里，对空白稀释 20 倍的样品进行测定，结果分别为  $111\text{mg/L}$  和  $107\text{mg/L}$ ，相对偏差下探到了 1.8%；直接把样品做 20 倍稀释，测定的结果为  $115\text{mg/L}$  和  $112\text{mg/L}$ ，相对偏差仅维持在 1.3%，均达到精密度的相关要求，而且测定值与实际的氨氮浓度近似，“倒挂”现象彻底销声匿迹，加标回收试验里，校正得到的吸光度为 0.552，经计算得出回收率为 93.2%，在 85% 至 115% 这一合格范围内，这表明借助简单的试剂优化，该方法能有效抵御高铵浓度的干扰，切实提高测定的精准程度。

续表 3: 氨氮 105mg/L 样品加甲醛分析结果

编号	氨氮 105mg/L 样品 (空白稀释 20 倍)	氨氮 105mg/L 样品 (空白稀释 20 倍)	氨氮 105mg/L 稀释 20 倍样品	氨氮 105mg/L 稀释 20 倍样品
A $\lambda$ 220 吸光度	0.593	0.572	0.612	0.596
A $\lambda$ 275 吸光度	0.002	0.001	0.001	0.001
A $\lambda$ 220—2A $\lambda$ 275	0.589	0.570	0.610	0.594
氨氮曲线结果	111	107	115	112

编号	氨氮 105mg/L 样品 (空白稀释 20 倍)	氨氮 105mg/L 样品 (空白稀释 20 倍)	氨氮 105mg/L 稀释 20 倍 样品	氨氮 105mg/L 稀释 20 倍 样品
相对偏差	1.8%	1.8%	1.3%	1.3%
加标回收	A $\lambda$ 220— 2A $\lambda$ 275: 0.552	A $\lambda$ 220— 2A $\lambda$ 275: 0.552	回收率: 93.2%	回收率: 93.2%

## 五、结果讨论

碱性过硫酸钾氧化 紫外分光光度法的主要优点为其氧化体系有通用性, 检测流程十分简单, 过硫酸钾于高温高压碱性环境下生成的硫酸根自由基氧化能力超强, 可以把水样里多数氮化合物转化为硝酸盐, 所以可对各类常规水质进行总氮测定, 按照校准曲线结果可以晓得, 两种标准物质构建出来的曲线, 相关系数皆达到了 0.9999, 这显示出该方法定量线性范围宽绰、拟合精度甚佳, 可满足不同浓度层次总氮的测定要求; 国家有证标准试样的测定结果都契合要求, 进一步体现了该方法的准确与可靠, 是进行总氮常规监测的理想途径。

在真实的应用环境里, 该方法的主要干扰源是高浓度氨氮, 其根本缘由是铵盐在高温碱性情形下会挥发损耗, 铵离子与氢氧根离子结合后生成的一水合氨不稳定, 在 124 $^{\circ}$  C 的反应温度下容易分解成氨气, 氨气存在挥发性这一特性, 会从液相体系里脱离, 无法与硫酸根自由基接触以发生氧化反应, 引起总氮测定结果呈现偏低状态, 而且氨氮的实际浓度越高, 挥发损失越剧烈, “倒挂” 态势较明显, 平行样偏差也会跟着一起增大, 这一干扰问题在金属表面处理、化肥生产等工业废水监测的实际操作中尤为显著, 限制了此方法的应用范围。

该分析借助引入甲醛试剂对方法加以优化, 有效处理了上述干扰问题, 甲醛跟铵离子的反应特异性突出、反应迅速、产物稳定, 生成的六次甲基四胺带有稳定的环状格局, 在高温碱性环境时不会分解、挥发, 实现了氮元素完全留存, 为后续氧化反应的充分实施提供了支撑。实验结果说明, 完成甲醛加入操作后, 对于高铵浓度废水测定, 相对偏差从 6.3% 降到了 1.8% 以下, 加标回

收率达到了百分之九十三点二, 干扰问题得到彻底解决, 而且优化后的办法只增添了一步添加试剂的操作, 原方法的核心流程与仪器设备均未作改变, 拥有良好的实际应用价值与可操作性。

针对高浓度样品吸光度超出合理量程的问题, 本分析采用同步进行空白溶液稀释的方法, 规避了样品在稀释过程中引入的误差, 还能精准测量高浓度样品的总氮含量, 进一步扩大了此方法的浓度适用范畴, 值得注意的是, 试剂纯度、配制工艺以及加热条件稳定性等因素, 都会对测定结果产生影响, 要严格约束试剂质量, 以保证分析结果的可靠性。

## 六、结束语

本文对碱性过硫酸钾氧化 紫外分光光度法的原理、实验体系、操作流程及应用效果进行了全面系统的分析, 明晰了该方法的技术优势、适用范畴以及关键控制环节, 该方法呈现出操作容易、成本经济、线性关系不错、测定精确等明显特点, 可针对地表水、地下水、生活污水和多数工业废水进行总氮测定, 作为水环境监测领域的经典方法。针对高铵浓度废水引起的测定干扰, 采用引入甲醛试剂的简单优化方式, 就能有效防止铵盐挥发造成的损失, 大幅提升方法的抗干扰能力, 增大其适用界限, 该方法若要规范应用, 需重点留意以下几点: 需保障实验用水和试剂的纯度, 杜绝引入氮杂质形成干扰; 二是精准把控校准曲线的配制流程, 维持线性拟合的高精度; 三是按照样品氨氮的浓度情形, 合理抉择是否加入甲醛试剂; 四是让高压加热与吸光度测定操作合乎规范, 减小系统误差, 未来可进一步对该方法在高盐、高有机物等复杂基质水样中的应用效果做研究, 探寻更多干扰因素的去除办法, 一直对实验条件进行改良, 为该方法大范围应用提供技术方面的支持。

碱性过硫酸钾氧化 紫外分光光度法是一种性能不错、应用范围广的总氮测定方法, 采用科学的实验设计加必要的方法调整, 能适应不同水质样本的监测要求, 为水环境质量衡量和污染治理提供可靠的数据依托。

## 参考文献

- [1] 朱平辉, 刘波. 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定水中总氮控制条件探讨 [J]. 工程管理与技术探讨, 2025(14).
- [2] 郭嘉, 吕高原. 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定水质总氮的不确定度评定研究 [J]. 环境与发展, 2024, 36(3): 63-67.
- [3] 李祺炜. 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法测定总氮的影响因素分析 [J]. 生物化工, 2023, 9(2): 144-147.
- [4] 李斐斐. 基于紫外分光光度法的水质总氮测定中的影响因素研究 [J]. 科技视界, 2020(26): 2. DOI: CNKI: SUN: KJSJ.0.2020-26-007.
- [5] 杨宏娟, 赵羽, 穆旭东. 基于紫外分光光度法的水质总氮测定中的影响因素研究 [J]. 北方环境, 2020, 032(011): 91-92.