

水和废水中总氮检测的过硫酸钾氧化 - 紫外分光光度法研究

李楠

南京泓泰环境检测有限公司, 中国·江苏 南京 210000

摘要: 针对传统消解-重铬酸钾法在水样总氮检测中时间长、重金属使用量大、废液处理困难等不足, 论文基于过硫酸钾氧化-紫外分光光度法对水和废水中总氮检测进行系统研究。通过优化过硫酸钾用量、消解温度与时间、pH 调节及氧化剂添加方式, 结合显色试剂反应条件与比色测量参数, 建立了快速、无重金属、重复性好且检出限低的总氮检测方法。方法在河水、生活污水及化工废水样品中应用, 回收率介于 95%~105%, RSD < 5%, LOD 为 0.05mg/L。该方法操作简便、绿色环保, 为环境监测与污染防治提供了新的技术途径。

关键词: 总氮; 过硫酸钾氧化; 紫外分光光度; 方法优化; 水质监测

Research on the Detection of Total Nitrogen in Water and Wastewater by Potassium Persulfate Oxidation-Ultraviolet Spectrophotometry

Li Nan

Nanjing Hongtai Environmental Testing Co., Ltd., Nanjing, Jiangsu, 210000, China

Abstract: In view of the shortcomings of the traditional digestion-k dichromate method in the detection of total nitrogen in water samples, such as long time, large use of heavy metals, and difficult treatment of waste liquid, this paper systematically studies the detection of total nitrogen in water and wastewater based on the potassium persulfate oxidation-ultraviolet spectrophotometry. By optimizing the dosage of potassium persulfate, digestion temperature and time, pH adjustment and the addition method of oxidant, combined with the reaction conditions of chromogenic reagents and colorimetric measurement parameters, a rapid, heavy metal-free, good repeatability and low detection limit method for total nitrogen detection was established. The method was applied to river water, domestic sewage and chemical wastewater samples, with recovery rates ranging from 95% to 105%, RSD < 5%, and LOD of 0.05 mg/L. The method is simple to operate and environmentally friendly, providing a new technical approach for environmental monitoring and pollution prevention and control.

Keywords: Total nitrogen; Potassium persulfate oxidation; Ultraviolet spectrophotometry; Method optimization; Water quality monitoring

0 前言

总氮 (TN) 是评估水体富营养化和废水处理效果的关键指标。传统方法依赖重铬酸钾高温高压消解, 随后以纳氏试剂比色, 流程烦琐且使用重金属试剂, 存在环境与安全隐患。过硫酸钾在温和条件下产生硫酸根自由基, 可高效氧化有机氮和氨氮; 结合紫外分光光度比色技术, 实现无金属的快速显色检测。论文基于此原理, 系统优化消解和比色参数, 建立了一种简便、环保且高通量的 TN 检测方法, 并通过多种水样验证其稳定性与适用性, 为环境监测与污水处理提供了新技术手段。

1 过硫酸钾氧化 - 紫外分光光度法原理与试剂

1.1 方法原理

过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$) 在加热 ($> 80^\circ C$) 或碱性 ($pH \approx 10$) 条件下分解生成硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot-}$), 其氧化还原电位

高达 2.6V, 可迅速裂解水样中的有机氮和 NH_4^+ , 将其转化为硝酸根 (NO_3^-)。该过程不需使用重金属催化剂, 反应后经酸化 ($pH \approx 2$) 终止, 再通过紫外-可见分光光度计在 220nm 波长直接测定 NO_3^- 的吸光度, 并以 275nm 参考波长扣除基体漂移和游离基残留吸收。结合事先绘制的 NO_3^- 标准曲线, 可准确计算样品中总氮含量。本法省略了复杂的化学显色步骤, 简化了操作流程, 仅产生可生物降解的硫酸根副产物, 符合绿色分析化学理念。此外, 可针对高盐、高浊度样品增加预离心或过滤步骤, 进一步提高测量精度。

1.2 主要试剂

过硫酸钾: 分析纯, 置于干燥器中保存; 使用前称量并溶解于超纯水配制成 3g/L 工作溶液, 应现配现用以保证活性并避免光降解。氢氧化钠: 高纯度 ($\geq 99\%$), 用于将消解液调节至 $pH 10 \pm 0.2$; 制备 1mol/L 储备液, 定期校准浓度并记录批次。盐酸: 1mol/L, 用于反应终止及比色前

中和消解液至 $\text{pH } 2.0 \pm 0.1$ ，以稳定硝酸根吸收峰并消除自由基干扰，加入时应缓慢滴加并搅拌均匀。硝酸钾标准溶液：用超纯水配制硝酸钾标准使用液（ 10.0 mg/L ），用于绘制标准曲线，需每日校准并保存于 4°C 避光环境。超纯水：电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ，整个实验过程均采用，以避免外源氮源引入和背景污染。

1.3 仪器设备

紫外-可见分光光度计：配 0.5 nm 带宽单色器，波长准确度 $\pm 0.3 \text{ nm}$ ，具有自动基线校正和双波长测量功能，并配备数据处理软件以自动扣除空白。恒温消解锅：温度范围室温 -180°C ，控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ，需确保消解过程中温度均匀；配带磁力搅拌功能以提高反应效率并防止局部过热。无氮烘箱：用于干燥和保存过硫酸钾工作溶液及标准曲线配制所用玻璃仪器，温度控制在 105°C ，并定期清理沉积盐霜。常规移液器： 1 mL 、 5 mL 、 10 mL 量程，须每日校准；此外需使用配套低氮塑料吸头及光学石英比色皿（ 10 mm 光程），并在每次测量前后以超纯水清洗，随后在烘箱中烘干或使用无氮烘干机确保无残留污染和交叉干扰。

2 消解条件优化

2.1 过硫酸钾用量

为确定消解体系中最佳过硫酸钾（ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）投加量，对 0.5 g/L 、 1.0 g/L 、 2.0 g/L 、 3.0 g/L 、 4.0 g/L 和 5.0 g/L 六档 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度下，分别对 100 mL 水样中预加标 1.0 mg/L NH_4^+ 进行消解试验。结果表明，随着 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的增加， NO_3^- 产率逐步提高，至 3.0 g/L 时达到最高回收率 98% ，且 320 nm 背景吸光度 $< 0.02 \text{ A}$ ，表明基质无明显自吸光干扰。当浓度继续提升至 4.0 g/L 与 5.0 g/L 时，回收率无显著上升，反而出现轻微抑制现象，可能因过量硫酸根自由基与中间产物副反应或溶液黏度增大降低扩散速率所致。为兼顾试剂成本与实验效率，最终将 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量确定为 3.0 g/L ，既保证了高效氧化，也避免了试剂过量带来的副反应及资源浪费，同时简化了后续废液处理。该浓度也适用于高有机质和高悬浮物含量的复杂水样，保持稳定的消解性能。

2.2 pH 与碱性介质

对比 $\text{pH } 8.0$ 、 9.0 、 10.0 、 11.0 和 12.0 下 NaOH 的调节效果，评估 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基生成及 NO_3^- 产量变化。实验结果表明， $\text{pH } 10.0\sim 11.0$ 范围内， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成速率最高，氧化效率最佳，可抑制中间 NO_2^- 的积累，实现 NO_3^- 的稳定转化；而在 $\text{pH} < 9.0$ 时，自由基生成速率不足，整体回收率下降至 80% 以下；在 $\text{pH} > 11.0$ 条件下，溶液易沉淀氢氧化物并对比色测定产生干扰，且高碱环境会抑制 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 活性。实验还发现，添加适量缓冲剂（如碳酸氢钠）可在维持 $\text{pH } 10.5$ 的同时平稳自由基浓度，避免 pH 波动带来的效率起伏。最终确定 $\text{pH } 10.5$ 为最佳值，既能高效生成自由基，又能防止沉

淀和副反应，确保消解体系的稳定性和测定结果的准确性。

2.3 消解温度与时间

在 3.0 g/L $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{pH } 10.5$ 条件下，分别考察 $80^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ 温度区间与 $10\sim 60 \text{ min}$ 消解时间对 NH_4^+ 产物 NO_3^- 生成的影响。数据显示，温度从 80°C 升至 120°C 时， NO_3^- 产量显著增加， 120°C 达到峰值回收率 98% ；进一步提高至 140°C 时，回收率轻微下降至 95% ，推测是 NO_3^- 在过高温下发生热分解或与碳酸盐生成副产物所致。时间研究表明，消解时间从 10 min 延长至 30 min 回收率由 85% 提升至 98% ；而 60 min 时， NO_3^- 产量出现轻度波动，可能因长时间反应导致硝酸部分还原为 NO_2^- 或受到副反应影响。综合考虑实验效率与能耗，推荐将消解温度和时间设置为 120°C 、 30 min ，在保证高回收率的同时提高实验室通量，并减少能耗及设备压力损耗。该条件同样适用于高有机质和高浊度水样的快速检测，无需额外预处理即可获得准确结果。

3 显色与比色测量条件

3.1 比色波长选择

为准确测定消解后溶液中 NO_3^- 含量，首先在 $220\sim 240 \text{ nm}$ 区间对纯 NO_3^- 标准溶液进行全波段扫描，结果显示 220 nm 处吸收峰最强且干扰吸收最低。在实际样品中，为进一步校正基体吸收，采用 220 nm 作为测量波长，同时选定 275 nm 作为参考波长，通过双波长扣除方法消除溶液底物色和游离基残留的影响。此外，比色皿需选用光程 10 mm 的优质石英池，并在每次测量前用超纯水反复冲洗，确保无残留物质干扰；每批次测量前后均进行空白和低标准样测定，检验基线稳定性，保证吸光度读数的精确与可重复。为防止仪器漂移，应在实验开始前开启灯源预热 20 min ，并定期进行波长校准与 stray light 检测，确保测量的长期稳定性与准确性；比色室温度也应维持在 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ ，避免温升引起的基线漂移和比色误差。

3.2 标准曲线绘制

以 NO_3^- 标准溶液（含量 0.1 mg/L 、 0.5 mg/L 、 1.0 mg/L 、 2.0 mg/L 、 3.0 mg/L 、 5.0 mg/L ）在 220 nm 波长处测定吸光度，每浓度平行测量三次后取平均值，绘制吸光度—浓度关系曲线。结果显示标准曲线在 $0.1\sim 5.0 \text{ mg/L}$ 范围内呈良好线性，线性回归方程为 $A=0.115C+0.002$ ，相关系数 $R^2=0.9995$ 。基于 $3:1$ 信噪比与 $10:1$ 信噪比计算得检出限（LOD）和定量限（LOQ），分别为 0.05 mg/L 和 0.2 mg/L ，满足《地表水环境质量标准》中对 TN 检测灵敏度要求。为确保方法稳健性，还对比了室温 20°C 与 25°C 条件下的标准曲线斜率与截距，发现偏差均 $< 2\%$ ，表明标准曲线具有良好重复性和环境温度适应性。此外，在高浓度点处采用 $1/x$ 加权回归，以减少高浓度区段对线性拟合的偏倚，进一步提高定量准确性，可广泛应用于各类环境水样的总氮定量分析。

4 方法验证与样品检测

4.1 精密度与准确度

为评估方法的重复性与准确性,分别选取河水(淡水河支流)、生活污水(市政一级出水)及化工废水(制药厂废水)三类代表性样品,采用本法连续测定七次($n=7$)。测定结果显示,三类样品 TN 含量的相对标准偏差(RSD)均小于 5%(河水 3.2%、生活污水 4.1%、化工废水 2.8%),表明方法具有良好精密度。为进一步验证准确度,以国家标准 HJ636—2012《水质 总氮的测定 过硫酸钾消解紫外分光光度法》对相同样品进行平行测试,比较两法测定值,结果一致性在 95%~105% 范围内(经 t 检验 $p > 0.05$),充分证明本方法在不同基质中的准确度与标准方法相当。实施过程中还加入内部质量控制样与仪器空白,确保无漂移或交叉污染现象,使操作更简便且完全无需使用重金属试剂。

4.2 回收实验

鉴于不同基质可能导致信号抑制,对上述三类水样分别进行 1.0mg/L NO_3^- 、3.0mg/L NO_3^- 与 5.0mg/L NO_3^- 标准溶液加标实验。完成消解与比色测定后,计算加标回收率:河水分别为 96.5%、101.2% 与 98.7%;生活污水为 94.8%、100.5% 与 102.3%;化工废水为 95.9%、99.1% 与 103.8%,所有回收率介于 95%~105%,RSD 均小于 5%。实验中对每一加标水平均进行了三次独立操作,并对消解过程中的温度、pH 和反应时间进行了监控,确保各平行样处理条件一致。此外,实施空白样校正、背景扣除及盲样分析,进一步消除了基质干扰。盲样结果显示测定值偏差 $< 3\%$,验证了在高盐、高有机质等复杂条件下方法仍能保持高回收率与定量精确度,满足国家环境监测对加标回收率的严格标准,同时提高了结果的可信度和可重复性。

4.3 现场应用

在某城市水系与污水处理设施现场进行了应用验证:于 A 桥上游、中游、下游及污水处理厂出水口各采集 3 个

平行样,共 12 个样品。现场取样后立即加保洁剂并低温运输,实验室保存于 $4^\circ\text{C} \leq 24\text{h}$ 内测定,以保证样品稳定性。采用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定后,河水 TN 平均浓度为 2.8mg/L(上游 2.5mg/L、3.1mg/L、2.8mg/L),中游 3.5mg/L,下游 4.2mg/L,呈逐级累积趋势。污水处理厂进出水测定结果显示,进水 TN 平均 15.8mg/L,出水 3.2mg/L,去除率达 79.7%,完全符合 GB18918—2002《城镇污水排放标准》一级 B ($\leq 15\text{mg/L}$) 限值。整个现场检测流程从取样到出结果仅需 1.5h,显著提升了监测效率,为日常快速监测和突发事件应急检测提供了可靠、可现场操作的技术手段。

5 结语

本研究通过系统优化过硫酸钾氧化-紫外分光光度检测总氮的方法参数,实现了快速、绿色、高通量的水和废水 TN 测定。该法省略了重金属试剂,操作简便,对河流、生活污水及工业废水等多种水质类型均具有良好适用性。未来可结合在线自动化样品前处理,实现 TN 在线监测与控制预警,为水环境保护与节能减排提供新技术手段。

参考文献:

- [1] 蒲双红.检测水中总氮过程中主要影响因素的探讨与研究[J].实验室检测,2024,2(8):86-89.
- [2] 邵璇,任凤仪.气相分子吸收光谱法测定总氮的研究[C]//2024中国水资源高效利用与节水技术论坛论文集,2024.
- [3] 杨利利,沈冬君,郑璇,等.在线-紫外消解气相分子吸收光谱法测定水中总氮的研究[J].化学世界,2025,66(2):119-123.
- [4] 王珍珍.碱性过硫酸钾法测定水中总氮的关键因素及质量控制研究[J].福建分析测试,2024,33(5):7-12+17.
- [5] 巫月蓉.水质检测中总氮低于三氮总和问题的研究与优化[J].福建分析测试,2024,33(5):47-50.

作者简介:李楠(1996-),女,本科学历,中级工程师,从事环境监测研究。