

地表水样品沉降时间对铁锰测定的影响分析

陈江 叶荣方 杨晓红 周李

(潮州市环境监测中心站, 浙江 湖州 313000)

摘要 地表水中总铁、总锰的高低是评价水质优劣的重要指标。地表水中总铁、总锰与总悬浮颗粒物浓度成正比。地表水中铁锰主要来源于悬浮颗粒物的吸附, 溶解态铁锰很少。水样中总铁、总锰随沉降时间的延长而逐渐降低。而当水样自然体系中加入硝酸后情况有所不同。因此, 样品采集回来后样品的沉降时间是影响测定结果的主要原因之一。

关键词 地表水 沉降时间 总铁 总锰 测定

地表水中总铁、总锰包括溶解态铁锰和颗粒吸附的不可溶性铁锰。若仅测定溶解态铁锰, 只需将样品通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜后用火焰原子吸收法测定即可, 如要测定总铁、总锰则需进行消解后测定^[1]。当地表水中泥沙含量较高时, 颗粒吸附大量的不可溶性铁锰。此时, 泥沙含量高低会直接影响铁锰的测定结果。地表水体受船只搅动等外界因素影响, 泥沙含量变动较大。泥沙受重力作用自然沉降, 样品采集后于不同的沉降时间取样测定, 分析结果相差甚远。而当水样加入硝酸固定后沉降情况是否一样不得而知。因此, 设计如下实验加以验证和讨论。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

耶拿 ZEEEn700 原子吸收分光光度计。硝酸(优级纯); 盐酸(优级纯); 氯化钙(分析纯)。

1.2 实验一

于某断面采集 5 个样品, 样品编号分别为 A、B、C、D、E。摇匀后测定总铁、总锰, 并同时测定总悬浮颗粒物(SS)。

1.3 实验二

静置实验: 选取样品 B、C、E, 每个样品摇匀, 分别于静置 0.5、1、2、4、6、8、12、24、48、72 h 时取上层液 100.0 mL, 分析总铁、总锰。

抽滤实验: 将样品通过 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜后测定可溶性铁锰。

表 2 总铁与沉降时间的关系 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

样品编号	沉降时间/h										
	0	0.5	1	2	4	6	8	12	24	48	72
B	20.10	12.20	10.70	7.61	7.24	5.56	5.19	4.20	2.83	2.46	—
C	7.32	5.13	4.82	3.83	2.94	2.47	2.16	2.06	1.68	1.56	0.63
E	24.40	16.30	13.60	11.00	7.95	5.30	4.26	2.94	0.97	0.41	—

表 3 总锰与沉降时间的关系 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

样品编号	沉降时间/h										
	0	0.5	1	2	4	6	8	12	24	48	72
B	0.743	0.489	0.403	0.353	0.346	0.273	0.248	0.185	0.163	0.080	—
C	0.246	0.222	0.201	0.170	0.133	0.117	0.099	0.086	0.051	0.022	0.009
E	1.080	0.605	0.471	0.361	0.244	0.180	0.140	0.111	0.064	0.058	—

表 4 F 样品加酸固定后总铁、总锰与沉降时间的关系 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

分析项目	沉降时间/h									
	0	0.5	1	2	4	6	8	12	24	72
总铁	5.35	2.04	1.89	1.76	1.86	1.97	1.99	2.25	2.67	—
总锰	0.165	0.183	0.191	0.201	0.217	0.217	0.214	0.214	0.209	—

第一作者: 陈江, 男, 1980 年生, 本科, 助理工程师, 主要从事环境监测工作。

要贡献,地表水中泥沙含量的高低将直接影响总铁、总锰的高低。②该断面混匀水样中总铁与总锰的质量浓度比在22.6~29.8。

(2)从表2和表3的数据可以看出:①随着自然沉降时间的延长,样品中总铁、总锰逐渐降低。②地表水中溶解性铁锰均小于检出限。由此可见,地表水中铁锰大部分是不可溶的,主要来源于悬浮颗粒物的吸附。③从实验现象看,静置72 h后溶液并未澄清,表明仍有细小颗粒物悬浮于水体中。反映在分析结果中即静置72 h后上清液中仍有一定的铁锰。④样品B经沉降48 h后上层液总铁、总锰的削减率分别为87.8%和89.2%;样品C经沉降72 h后上层液总铁、总锰的削减率分别为91.4%和96.3%;样品E经沉降48 h后上层液总铁、总锰的削减率分别为98.3%和94.6%。由此可说明,在自然体系中同一样品铁与锰的沉降速率是大致相同的。

(3)从表4可以看出,当水样原来的自然体系因加入硝酸后上层液总铁、总锰不随沉降时间延长而成规律性降低。笔者认为这是由于水体中原有的自然体系因加入硝酸而遭到破坏所致。

地表水含有一定量的胶体物质,直径在 $10^{-6} \sim 10^{-4}$ mm,颗粒小,重量轻,单位体积所具有的比表面积很大,因而其表面具有较大的吸附能力,可以吸附大量的金属离子。同类胶体因带有同性电荷而相互排斥,不能相互粘合而处于稳定状态。所以胶体颗粒不能依靠重力作用自行沉降^[2]。而当水体中加入硝酸后,相当于加入了电解质,原来的自然体系被破坏,胶体颗粒变大,相互发生碰撞从而絮凝(实验中当加入硝酸混匀后发现形成大量矾花)。同时,该体系由于加入酸后还存在铁锰的溶出效应,吸附于颗粒物表面的铁锰逐渐被溶解,从固相向液相转移。此时体系中存在两种效应,即沉降效应和溶出效应。由表4可见,在加入硝酸静置0~2 h时总铁浓度呈下降趋势,沉降速度大于溶出速度。静置2 h之后总铁浓度呈上升趋势,大部分颗粒物已沉降,上层液浊度明显减小。此时沉降速度减小,溶出效应占主导作用;在加入硝酸静置0~4 h时总锰浓度呈上升趋势,溶出速度大于沉降速度。静置4 h后总锰浓度呈下降趋势,溶出速度减小,沉降效应占主导作用。对比两者可见,当自然体系中加入酸静置时,前期锰的溶出速度大于铁的溶出速度,后期铁的溶出速度下降较快,而铁的溶出速度下降较慢。

3 结论

地表水自然体系中总铁、总锰与SS的浓度成正比。沉降时间对地表水中总铁、总锰的测定有非常重要的影响。而当水样自然体系加入酸固定后,其上层液铁锰浓度的变化情况与自然体系有所不同。在同一流域的同步监测中如果各断面采样时间同步,但在取样分析前的沉降时间不一致,所得分析结果将大相径庭。笔者认为这是同步监测中所得数据可比性不强的一个主要原因。建议采用统一的沉降时间分析样品,使不同实验室间的测定结果具有可比性,更能反映水质的真实情况。

参考文献

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水

监测分析方法[M].第4版.北京:中国环境科学出版社,2002.

[2] 万国江,胡其乐,曹龙,等.资源开发环境灾害地球化学——以贵州阿哈湖铁、锰污染为例[J].地质前缘,2001,8(2):353-358.

责任编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2007-03-02)

=====

(上接第134页)

$$u_d = \frac{S_{xx}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{xx} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{N-2}} = \sqrt{\frac{(1-r^2)S_{yy}}{N-2}}$$

$$\hat{y}_i = a + bx_i$$

$$S_{yy} = \sum (y_i)^2 - (\sum y_i)^2 / N$$

式中: y_i 为测得的仪器响应值; \bar{x} 为校准曲线相应汞标准溶液浓度点的均值; b 为校准曲线回归方程的斜率; N 为校准曲线浓度点数。

故由校准曲线回归方程求 x 时产生的 u_d 为:

$$u_d = \frac{S_{xx}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{3.28/36.17}{4.20} \times 100\% = 2.2\%$$

3.5 样品重复测定产生的相对标准不确定度 u_c

重复测定总汞为 (0.021 ± 0.004) mg/kg的标准土样(ESS-4),结果见表2。

表2 标准土样ESS-4测定结果

测定值 X_i /(mg·kg ⁻¹)	平均值 \bar{x} /(mg·kg ⁻¹)	标准偏差 S
0.025, 0.026, 0.024, 0.025, 0.021, 0.024	0.022 9	0.002 02
0.021, 0.021, 0.021, 0.024, 0.023, 0.020		

由表2的数据可知,重复测定12次,计算重复测定产生的相对标准不确定度:

$$u_c = \frac{S}{\sqrt{n} \times \bar{X}} = \frac{0.002 02}{\sqrt{12} \times 0.022 9} = 2.5\%$$

4 合成标准不确定度 u 及扩展不确定度 $U_{95\%}$

由上述不确定度分量求得合成标准不确定度 $u^2 = u_d^2 + u_c^2 + u_{\text{ss}}^2 + u_{\text{ss}}^2 = 22\%$, $u = 4.7\%$ 。

取包含因子 $k=2$,则扩展不确定度 $U_{95\%} = 2 \times u = 2 \times 4.70\% = 9.4\%$ 。

5 测定结果的表示

冷原子荧光法测定土壤标准样ESS-4中汞的质量浓度为0.023 mg/kg,扩展不确定度为0.002 mg/kg,测定结果表示为 (0.023 ± 0.002) mg/kg。

参考文献

- [1] 陈守建.测量不确定度及其估算[J].环境监测管理与技术,2002,14(5):38-43.
- [2] 中国环境监测总站.土壤元素的近代分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,1992:105-108.

责任编辑:陈泽军 (修改稿收到日期:2007-03-15)