

# 杭钢纳污水系底质中铁和锰的 化学形态分析

傅克廷 沈学优 柴 骏

(杭州大学化学系)

## 摘 要

采用连续化学提取法对抗钢纳污水系底质中铁和锰的化学形态作了分析。试验中采用了6种提取溶剂：1M乙酸铵溶液 (pH7.0)，0.1M乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (pH5.0)，0.05M EDTA溶液 (pH4.8)，0.1M盐酸 (pH1.0)，3%过氧化氢的2.5%乙酸溶液 (pH2.6)，0.1M抗坏血酸溶液 (pH2.4)。根据6个不同采样点底质样品的分析结果，对底质中铁和锰的化学形态分布和它们的环境化学行为作了讨论。

为了研究排入水体的污染物在环境中的迁移、转化、自净规律、致毒作用机理以及最后归宿等环境化学行为，不仅要求了解污染物的数量，而且还要研究其存在的化学形态。通过对底质中污染物的化学形态分析，能够取得它们在环境中化学行为的有价值的信息。污染物在底质中的沉积，既可以是它们在环境中的归宿，也可能是产生二次污染的污染源，这一切就取决于它们存在的化学形态的稳定性。

底质与土壤相类似，人们在土壤分析方面积累的丰富经验，为底质分析提供了借鉴。尤其是土壤中有效态成分分析所采用的化学溶剂提取法<sup>[1-3]</sup>，在底质的化学形态分析中普遍使用，但两者研究的目的有所不同。以环境化学研究为出发点，采用连续化学提取法进行底质化学形态分析也已有许多报告<sup>[4-6]</sup>，但是要底质这样一种极为复杂体系中物质存在形态作出确切的评价，在分析方法和化学形态表征等方面，尚有待作更深入的研究。

本工作选择对钢铁厂具有特征的铁、锰两个元素，对其在底质干样中存在的化学形态作了分析，并探讨了它们的分析特征和环境化学行为。

## 实 验 部 分

### 试剂和仪器

1. 试剂 铁标准贮备溶液 (1 mg/ml)，锰标准贮备溶液 (1 mg/ml)，乙酸铵溶液：1.0M，pH7.0。乙酸钠溶液：0.1M，pH5.0，EDTA溶液：0.05M，pH4.8 盐酸：

0.1M, pH 1.0. 3% 过氧化氢的 2.5% 乙酸溶液: pH 2.6. 抗坏血酸溶液: 0.1M, pH 2.4.

2. 仪器 康氏振荡器. LD 4-2 离心机. GGX-2 型原子吸收分光光度计. 72型分光光度计.

### 底质样品的制备

将采到的湿底质试样置于搪瓷盘中, 在通风处晾干, 避免阳光直射, 半干后切成碎块, 至样品风干后, 用瓷研钵研磨并通过20目筛子, 进行缩分, 最后将样品全部磨细通过80目筛子、混匀, 保存在磨口瓶中备用. 样品的采样位置及编号见图1.

### 底质中铁和锰的总量测定

在进行化学形态分析前, 先作总量测定是必要的. 它对提取率的评估和分析方法的选择是不可缺少的数据.

#### 底质样品的预处理

准确称取 1g 样品两份, 置于 100ml 烧杯中, 加 10ml 浓盐酸, 加盖加热, 溶液沸后加入 5ml 浓硝酸, 待溶液蒸至数毫升时, 加入 1:1 硫酸 2ml, 再滴加浓硝酸至无黄烟逸出, 残渣为白色, 而后蒸至冒三氧化硫白烟为止. 将处理的样品滤入 100ml 容量瓶中、洗涤残渣后定容, 供测定铁、锰用.

#### 铁和锰含量测定

样品中铁的含量较高, 采用重铬酸钾滴定法测定; 锰的含量采用高锰酸钾光度法测定<sup>[7]</sup>. 铁和锰两种元素测定结果如表 1 所示.

### 底质中铁和锰的化学形态分析

本工作采用选择性溶剂和控制不同的 pH 值, 对底质中存在的各种化学形态的铁和锰进行连续的提取, 分离出各种溶剂的提取液, 再用原子吸收光度法分别测定其中铁和锰的含量.

#### 1. 提取溶剂体系

从铁和锰在底质中可能存在的某些化学形态考虑, 采用表 2 所示的提取溶剂体系对底质作连续提取. 提取溶剂的顺序自上而下, 主要是根据介质酸度和溶出能力而安排的.

#### 2. 提取试验的基本操作

称取 0.5g 样品于 150ml 具塞锥形瓶中, 加入 50ml 提取剂, 在往复振荡机上振荡一定时间, 取下, 将溶液移入 50ml 离心试管中, 在离心机上作离心分离, 然后将清液移入 100ml 容量瓶中. 锥形瓶中残物用少量水洗涤数次, 再作离心分离, 合并清液于容量瓶

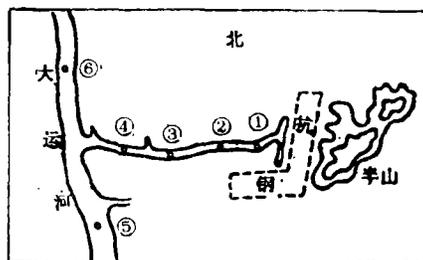


图 1 采样点分布示意图

1. 梅金桥 2. 独城桥 3. 工农桥  
4. 义断桥 5. 卜家弄 6. 义桥

Fig.1 Location of sampling point

表 1 底质中铁和锰的总量

Table 1 Total contents of iron and manganese in sediments

样品号	Fe (%)	Mn (%)
1	32.63	0.590
2	27.33	0.545
3	15.50	0.070
4	16.40	0.063
5	18.05	0.063
6	15.96	0.028

中, 定容后供测定用。管中沉淀用下一次提取剂洗入锥形瓶中作下一次提取。对于一次性提取, 在振荡后可用过滤方法直接将清液滤入容量瓶, 洗涤沉淀后定容。

表 2 提取溶剂体系

Table 2. Leaching solutions

No.	溶 剂	pH	化学反应
1	1M NH <sub>4</sub> Ac	7.0	中性离子交换
2	0.1M NaAc-HAc	5.0	弱酸性离子交换
3	0.05M EDTA	4.8	螯合反应
4	0.1M HCl	1.0	酸溶解
5	3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 2.5% HAc	2.6	氧化性酸溶解
6	0.1M VC	2.4	还原性酸溶解

### 3. 提取条件试验

(1) 提取时间 本试验用 3 号样品对五种溶剂的提取时间分别作了试验。每种溶剂用六种不同时间进行提取, 分离出提取液作铁和锰含量测定, 结果如表 3 所示。从结

表 3 提取时间试验

Table 3 Effect of leaching time

时 间 (min)	NaAc-HAc		EDTA		HCl		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +HAc		VC	
	Fe(%)	Mn(%)	Fe(%)	Mn(%)	Fe(%)	Mn(%)	Fe(%)	Mn(%)	Fe(%)	Mn(%)
10	0.072	0.0188	2.38	0.0340	5.03	0.0350	0.18	0.0300	3.22	0.0276
20	0.092	0.0195	2.38	0.0344	5.30	0.0360	0.21	0.0300	3.90	0.0295
30	0.092	0.0205	2.41	0.0344	5.66	0.0380	0.28	0.0305	3.98	0.0307
40	0.096	0.0204	2.42	0.0340	5.85	0.0384	0.30	0.0303	4.07	0.0304
50	0.098	0.0208	2.41	0.0344	6.28	0.0384	0.31	0.0306	4.07	0.0303
60	0.103	0.0206	2.41	0.0344	6.68	0.0390	0.38	0.0308	4.07	0.0306

果来看, 除了 HCl 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 两种溶剂, 对铁的提取不易达到平衡外, 其它溶剂的提取时间采用 30min 基本上可达到平衡。铁之所以不易达到平衡, 推测与试样颗粒大小和酸度变化有关。

(2) 提取剂浓度与用量 提取剂浓度和用量应与样品量及可能存在的不同形态化合物的量相适应, 适当过量存在的提取剂是必要的。对 HCl 和 EDTA 两种提取剂在固定用量为 50ml 条件下作了浓度变化试验 (用 3 号样品), 结果如表 4 所示。从结果来看, 不同浓度 EDTA 对铁锰提取率影响不大。从 HCl 来看, 不同浓度对铁和锰的提取率都有影响。对铁来说, 0.05M 浓度是显然过低的, 因为盐酸是强酸, 浓度变化直接引起酸度变化。

(3) 不同提取剂的一次提取率 用连续提取方法作形态分析, 提取溶剂的顺序安排很重要。通常提取剂的顺序以其提取能力的大小为依据, 按从小到大的顺序排列。这样, 提出的化学形态就其稳定性来看, 则是从不稳定的形态到更稳定的形态。为了比较各种提取剂的提取能力, 用 3 号样品对每种溶剂作了一次性提取试验。取得结果如表 5

表 4 提取剂浓度试验

Table 4 Effect of concentration of leaching solution

元素	溶 剂 浓 度	EDTA				HCl			
		0.02	0.05	0.10	0.20	0.05	0.10	0.15	0.20
Fe (%)		2.32	2.40	2.39	2.41	3.60	5.16	5.32	5.68
Mn (%)		0.0348	0.0352	0.0354	0.0346	0.0376	0.0388	0.0401	0.0410

所示。从结果来看,各种提取剂提取能力大小顺序为:  $1\text{ M NH}_4\text{Ac} < 0.1\text{ M NaAc-HAc} < 0.05\text{ M EDTA} < 0.1\text{ M VC} < 0.1\text{ M HCl}$ 。  $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HAc}$  溶剂对铁的提取率在此显得特别低,可能与样品中与该溶出形态相应的组分含量很低有关。

表 5 各种溶剂的一次提取率

Table 5 Extractability of various leaching solutions

溶剂顺序	$\text{NH}_4\text{Ac}$	$\text{NaAc-HAc}$	EDTA	HCl	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-HAc}$	VC
铁提取率 (%)	0.01	0.09	2.41	5.66	0.28	3.98
锰提取率 (%)	0.0170	0.0205	0.0344	0.0380	0.0305	0.0307

#### 4. 底质试样连续提取

为了探讨底质中铁和锰可能存在的化学形态及其分布规律,对六种底质样品,每种样品用六种溶剂作了连续提取试验,并测定了提取液中铁和锰的含量。提取操作基本上与本节所述相同,提取时间 30min,提取顺序与表 5 相同。对提取液中铁和锰含量所作测定结果分别用表 6 和表 7 列出。

表 6 连续提取底质中铁的结果

Table 6 Extractability of iron from sediments by sequential leaching

No.	$\text{NH}_4\text{Ac}$	$\text{NaAc-HAc}$	EDTA	HCl	$\text{H}_2\text{O}_2\text{-HAc}$	VC	提取量 (%)	总量 (%)
1	6.08	0.19	8.12	7.84	0.32	7.8	24.35	32.63
	0.32	0.78	33.35	32.20	1.31	32.03	100	74.62
2	0.07	0.22	9.08	4.76	0.19	4.64	18.96	27.33
	0.37	1.16	47.89	25.10	1.02	24.47	100	69.37
3	0.01	0.09	2.29	4.52	0.19	1.94	9.01	15.50
	0.11	1.00	29.08	50.16	2.10	21.32	100	58.12
4	0.01	0.15	3.12	3.42	0.21	1.92	8.83	16.40
	0.11	1.70	35.33	38.73	2.38	21.74	100	53.84
5	0.01	0.06	7.46	1.84	0.20	1.54	11.11	18.05
	0.09	0.54	67.14	16.56	1.80	13.86	100	61.93
6	0.01	0.08	6.16	1.72	0.37	1.34	9.68	15.96
	0.10	0.82	68.18	17.76	3.82	13.84	100	60.65

表 7 连续提取底质中锰的结果

Table 7 Extractability of manganese from sediments by sequential leaching

No.	NH <sub>4</sub> Ac	NaAc-HAc	EDTA	HCl	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -HAc	VC	提取量(%)	总量(%)
1	0.0324 27.41	0.0270 22.84	0.0204 17.26	0.0246 20.81	—	0.0138 11.67	0.1182 100	0.580 20.03
2	0.0232 17.32	0.0468 34.95	0.0304 22.70	0.0234 17.47	—	0.0101 7.54	0.1339 100	0.545 24.56
3	0.0170 41.76	0.0070 17.19	0.0093 22.18	0.0050 12.28	—	0.0024 5.84	0.0407 100	0.070 58.14
4	0.0138 39.88	0.0051 14.73	0.0090 26.01	0.0042 12.18	—	0.0026 7.51	0.0346 100	0.068 50.88
5	0.0084 38.00	0.0038 17.19	0.0051 26.69	0.0020 9.05	—	0.0020 9.49	0.0221 100	0.062 35.64
6	0.0090 45.00	0.0028 14.00	0.0038 19.00	0.0018 9.0	—	0.0026 13.00	0.0200 100	0.028 71.42

## 结果与讨论

### 底质中铁、锰化学形态的表征

底质是从水体中沉降下来的固态物质，其中所含的金属化合物，一般认为它们是难溶化合物，由底质的吸附水带来的可溶性盐类的量应是极少量的。对铁、锰来说，简单的难溶化合物形态主要有氢氧化物、氧化物、碳酸盐、硫化物、磷酸盐、各种难溶有机螯合物以及金属单质等。伊藤<sup>[6]</sup>曾对某些铁、锰化合物做过溶出试验，结果表明每种溶剂都能在不同程度上溶出多种形态的化合物。因此，在用连续提取法作底质化学形态分析时，要把某种提取溶剂和某种化学形态绝对地对应起来是不合理的。例如，同是金属的氢氧化物或硫化物，它们的溶解度或稳定性可以有很大的差别。因此，所谓“形态分析”，实际上只能是根据所用的溶剂体系，把物质存在的极其复杂的化学形态，以其溶解度或稳定性的差异区分为几种不同类型的化学形态加以表征。应该承认这种表征方法并不具有严格的科学意义，但是，这种形态分析方法取得的结果，对于从宏观上阐述物质在环境中的化学行为，仍然具有重要的实际意义。在本工作中对铁锰的化学形态拟作如表 8 所示表征。底质中未能被溶剂提取的部分拟总称为“难溶态”，表示它们在环境中具有最大的化学稳定性。

表 8 铁锰化学形态的表征

Table 8 Possible species of iron and manganese

溶 剂	化学形态	化合物类型
NH <sub>4</sub> Ac	中性离子交换态	可溶性盐类
NaAc-HAc	弱酸性离子交换态	氢氧化物、碳酸盐等
EDTA	螯合溶出态	磷酸盐，有机络合物等
HCl	酸溶态	硫化物，氧化物
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -HAc	氧化性介质中的酸溶态	低价态化合物
VC	还原性介质中的酸溶态	高价态化合物

### 底质中铁的化学形态分布

根据对底质中的铁所作连续提取测定取得的结果(见表6),铁在底质中的化学形态分布有以下特点:

1. 各样品中能被溶剂提取的铁所占的比例差异不大,总的提取率在53—70%范围内,其平均值约63%。底质中的铁约有1/2—1/3是以难溶态存在。

2. 各样品中以两种离子交换态存在的铁所占的比例很小,两者之和仅约1%。氧化性介质中酸溶态所占的比例也很小,仅为1.6—3.8%。由此表明底质中的铁主要是以螯合溶出态、酸溶态、还原性介质中酸溶态及难溶态的四种形态存在,这些形态具有较高的化学稳定性,使铁溶出进入水体的可能性减小。

3. 不同样品中铁的化学形态分布有显著差异,对六个样品中能被EDTA、HCl、 $H_2C_2O_4-HAc$ 和VC提取的铁占总提取量的百分比(见表6中下方的数据)加以比较,可以发现1号和2号样品的还原性介质中酸溶态比其它样品都高;在3号和4号样品中,酸溶态比其它样品都高;在5号和6号样品中,螯合溶出态和氧化性介质中酸溶态比其它样品都高,其中氧化性介质中的酸溶态和还原性介质中的酸溶态的变化具有明显规律性,它们与采样点离排污口的距离有密切关系。

### 底质中锰的化学形态分布

对锰所作连续测定的结果如表7所示,锰在底质中的形态分布有以下特点:

1. 各样品中能被溶剂提取的锰所占的比例有很大差异,其提取率在20—70%之间,离排污口近的底质中,锰的提取率低,距离远的提取率高,有明显规律性。

2. 各样品中能被提取的锰,其中以离子交换态存在的锰所占的比例均超过50%,它们的化学稳定性较差,容易被溶出进入水体。

3. 各样品中锰的化学形态分布,除了难溶态所占的比例不同外,中性离子交换态所占的比例随采样点距离增大而增大;酸溶态所占的比例随采样点距离增大而减少,具有明显规律性。

4. 按照本提取顺序,在 $H_2C_2O_4-HAc$ 提取液中未能检出锰,其原因从表5来看,可以认为经过提取能力比 $H_2C_2O_4-HAc$ 更强的HCl提取后,与该溶剂相应的形态的锰剩余无几了。

### 铁锰在水系中的环境化学行为

#### 1. 铁锰在水系中的迁移特性

总量测定结果(表1)表明,排入水系的铁锰化合物以较大的沉降速度沉入河床底泥。在离排污口较近的1号、2号采样点,河床已明显淤塞,此现象与纳污水系水文特性和排入水系物质的形态密切相关。杭钢的污水目前仍排入大运河为主干的平原水网体系。除了雨季丰水期,水系径流量很小,因此,对于主要以难溶性颗粒物形态排入水系的铁锰的迁移作用不大,其中粒径很小的悬浮物能迁移较远距离,排入水系的少量可溶性盐类,最后也形成难溶化合物进入底泥,它们扩散迁移得更远。

化学形态分析结果表明,铁锰化合物在水系中的迁移扩散能力显示出如下顺序,即中性离子交换态>弱酸性离子交换态>螯合溶出态>酸溶态;就其价态来说,低价态>高价态。

## 2. 底质中铁锰化学形态的转化

从钢铁厂排入水系的铁锰化合物，绝大部分是高价态化合物，具有较高的化学稳定性，但是在水系底质中，由于介质条件的变化，发生化学形态的转化的可能性也是存在的。从对水系水质所作的测定结果来看，水系中pH值变化不大，溶解氧随着离排污口距离增大而下降，水和底质中硫离子浓度随着离排污口距离增大而增加。总的来看，介质条件系由氧化性向还原性变化。因此，存在于底质中高价态的铁锰化合物，可能发生向低价态化合物转化。这一推测与铁锰在水系中化学形态分布是符合的。由于铁锰价态发生转化可能使它们的溶解度增大，从而使它们在水系中扩散迁移能力也相应增大。

### 参 考 文 献

- [1] 中国土壤学会农业化学专业委员会, 1983. 土壤农业化学常规分析方法. 科学出版社
- [2] 山崎填一, 1985. プンセキ, 12:897
- [3] 冈本研作, 1985. プンセキ, 1:35
- [4] 庞叔薇等, 1981. 环境科学学报, 1 (4):361
- [5] 汤鹤霄等, 1982. 环境科学学报, 2 (4):279
- [6] 伊藤和男, 1981. 分析化学, 30: 518
- [7] 污染源统一监测方法编写组, 1985. 污染源统一监测方法. 中国标准出版社

1987年12月14日收到。

## DIFFERENTIATION FOR SPECIES OF IRON AND MANGANESE IN REVER SEDIMENTS BY SEQUENTIAL CHEMICAL LEACHING

*Fu Keting Shen Xueyou Chai Jun*  
(Department of Chemistry, Hangzhou University)

### ABSTRACT

Sequential leaching experiments were carried out in order to study chemical forms of iron and manganese in sediments of the rever system accumulating in waste water of Hangzhou Iron and Steel Works. Six leaching solutions, 1 M ammonium acetate (pH7.0), 0.1 M acetate buffer (pH5.0), 0.05 M EDTA (pH 4.8), 0.1 M chlorhydric acid (pH 1.0), 3% hydrogen peroxide in 2.5% acetic acid (pH2.6), 0.1 M ascorbic acid (pH 2.4) were used. Based on the results obtained from the six samples of sediments, the distribution of chemical forms of iron and manganese in sediments and their environmental chemical behaviours have been discussed.