

不同降水样品采集与保存方法对后续水化学分析结果的影响研究

何杰贤

广东省建设工程质量安全检测总站有限公司, 中国·广东 广州 510500

摘要: 降水样品的采集与保存是确保水化学分析结果准确性的先决条件, 其方法的差异对后续分析结果具有决定性影响。在采集环节, 采集器材质、干湿沉降分离与否以及环境暴露程度是主要影响因素。聚乙烯材质因其高化学稳定性而适用性最广, 而玻璃与不锈钢材质则可能因离子溶出导致特定组分分析失真; 干湿沉降的混合采集会掩盖各自独特的化学特征, 而分离采集中的操作不当亦会引入交叉污染; 样品在采集过程中的环境暴露则会改变其 pH 值与离子浓度, 破坏其原始代表性。在保存环节, 保存温度、容器材质及保存剂的添加同样关键。4°C 冷藏是维持多数组分稳定的优选方案, 而冷冻可能导致离子沉淀; 容器材质的选择需匹配分析目标, 以避免吸附或溶出污染; 保存剂的针对性添加能有效抑制特定组分的转化, 但不当使用会引入干扰。因此, 建立标准化的采集流程、选择针对性的保存技术并实施全程质量控制, 是保障降水样品分析准确性的核心优化策略。

关键词: 降水样品; 样品采集; 样品保存; 水化学分析

Research on the Impact of Different Precipitation Sample Collection and Preservation Methods on Subsequent Hydrochemical Analysis Results

He Jiexian

Guangdong Provincial Construction Engineering Quality and Safety Inspection Station Co., Ltd., China Guangdong Guangzhou 510500

Abstract: The collection and preservation of precipitation samples are prerequisites for ensuring the accuracy of hydrochemical analysis results, and differences in their methods have a decisive impact on subsequent analysis results. In the collection stage, sampler material, separation of dry and wet deposition, and degree of environmental exposure are the main influencing factors. Polyethylene material has the widest applicability due to its high chemical stability, while glass and stainless steel materials may cause distortion in the analysis of specific components due to ion leaching. Mixed collection of dry and wet deposition will mask their unique chemical characteristics, and improper operation in separate collection may also introduce cross-contamination. Environmental exposure of samples during collection will change their pH value and ion concentration, destroying their original representativeness. In the preservation stage, preservation temperature, container material, and addition of preservatives are also crucial. Refrigeration at 4°C is the preferred scheme for maintaining the stability of most components, while freezing may lead to ion precipitation. The selection of container material should match the analysis target to avoid adsorption or leaching contamination. Targeted addition of preservatives can effectively inhibit the transformation of specific components, but improper use will introduce interference. Therefore, establishing a standardized collection process, selecting targeted preservation technologies, and implementing full-process quality control are the core optimization strategies to ensure the accuracy of precipitation sample analysis.

Keywords: Precipitation samples; Sample collection; Sample preservation; Hydrochemical analysis

0 引言

降水化学是研究大气环境、追踪污染物迁移转化的重要窗口, 其分析结果的准确性直接关系到环境质量评估、污染源解析及气候模型验证的可靠性。然而, 从降水落到

采集器的那一刻起, 直至实验室分析的最终完成, 样品经历了一系列复杂的物理化学变化。采集器材质的选择、干湿沉降的处理方式、环境暴露的时间长短, 以及保存温度、容器材质和保存剂的使用, 每一个环节都可能成为误差的

来源, 导致分析结果偏离真实值。因此, 系统性地研究不同采集与保存方法对水化学分析结果的影响, 揭示其内在机理, 并形成一套科学、规范的操作策略, 对于提升环境监测数据质量、深化大气化学研究具有重大的理论价值与紧迫的现实意义。

1 降水样品采集方法对水化学分析结果的影响

1.1 不同采集器材质对样品的污染影响

采集器材质是导致样品污染的首要因素, 不同材质(聚乙烯、玻璃、不锈钢)因化学稳定性差异, 对水化学组分的影响显著不同。聚乙烯采集器化学稳定性高, 常温下几乎不溶出离子, 仅对少量疏水性有机物有微弱吸附, 适用于大多数离子(如硫酸根、硝酸根、氯离子)与重金属(如铅、镉)的分析, 是目前应用最广泛的材质; 但需注意, 劣质聚乙烯可能含添加剂, 长期使用会缓慢溶出微量有机碳, 对总有机碳分析有轻微干扰^[1]。

玻璃采集器虽透明便于观察样品状态, 但在酸性或碱性条件下易发生离子溶出: 酸性降水($\text{pH} < 5.6$)会加速玻璃中硅离子的溶出, 导致样品中硅酸盐浓度偏高, 若分析对象包含硅酸盐, 误差可达 10%–15%; 碱性条件下, 玻璃中的钠、钾等碱金属离子会溶出, 影响碱金属离子的测定结果。不锈钢采集器因金属材质特性, 易溶出铁、铬、镍等金属离子, 即使在中性降水样品中, 金属离子溶出量也可能超出痕量分析的检测限, 导致重金属分析结果虚高, 因此仅适用于无需测定金属离子的常规 pH、电导率分析。

1.2 干湿沉降分离采集对分析结果的影响

降水样品中的干湿沉降组分存在本质差异, 干湿沉降分离采集与否, 直接影响离子浓度与来源分析的准确性。干沉降(如大气颗粒物、气态污染物)与湿沉降(如雨、雪)的离子组成不同: 干沉降中颗粒物携带的金属离子(如钙、镁)浓度较高, 湿沉降中溶解态离子(如硫酸根、硝酸根)占比更高。若不进行干湿分离, 采集的混合样品会掩盖干湿沉降各自的化学特征, 导致“总沉降量”计算偏差——例如某区域干沉降中钙离子浓度是湿沉降的 3 倍, 混合采集后会使得钙离子总浓度计算值比实际干、湿分别采集的总和偏高 8%, 因部分干沉降颗粒物在湿润时发生溶解, 改变了离子形态。

干湿沉降分离采集需通过专用分离式采集器实现, 但若操作不当仍会引入误差: 如分离采集时干沉降采样膜未及时更换, 积累的颗粒物会在下次降雨时被冲刷进入湿沉

降样品, 导致湿沉降中金属离子浓度虚高; 或湿沉降采样桶未加盖, 干沉降颗粒物落入桶内, 同样破坏样品纯度。因此, 分离采集的核心是严格控制采样周期与设备密封性, 确保干湿样品不交叉污染^[2]。

1.3 采集过程中的环境暴露与样品代表性

采集过程中的环境暴露会破坏样品代表性, 导致分析结果偏离真实降水状况, 主要体现在两个方面。一是大气暴露导致的组分变化: 采集器露天放置且未及时加盖时, 样品会吸收空气中的二氧化碳, 导致 pH 值降低(酸性增强), 若暴露时间超过 2 小时, pH 值可能下降 0.2–0.3 个单位, 干扰酸雨等级判定; 同时, 空气中的气态污染物(如二氧化硫、氨)会溶解进入样品, 使硫酸根、氨氮浓度升高, 例如在工业厂区周边, 暴露 1 小时的样品硫酸根浓度比密封采集的样品高 5%–7%。

二是外源污染导致的样品杂质增加: 采集时若周围存在扬尘(如道路施工、农田耕作), 颗粒物会落入样品中, 导致钙、镁、铝等金属离子浓度显著升高; 采集器清洗不彻底也会引入污染, 如残留的洗涤剂会使样品中钠离子、表面活性剂浓度升高, 干扰离子色谱分析。此外, 采样时间选择不当也影响代表性, 如仅采集短历时降雨(< 1 小时), 可能错过降雨初期高浓度污染物的样品, 导致整体浓度分析偏低。

2 降水样品保存方法对水化学分析结果的影响

2.1 不同保存温度对样品组分稳定性的影响

保存温度通过影响微生物活动与化学反应速率, 决定降水样品组分的稳定性, 低温保存是延缓组分变化的关键。4℃冷藏条件下, 微生物繁殖受到抑制, 氨氮的挥发、亚硝酸根的氧化等反应速率显著降低: 氨氮在 4℃下保存 7 天, 浓度损失率仅为 3%–5%, 而室温(25℃)下保存相同时间, 损失率可达 15%–20%, 因高温加速氨的挥发; 亚硝酸根在室温下易被氧化为硝酸根, 7 天内浓度下降 10% 以上, 4℃冷藏可将氧化率控制在 2% 以内, 确保氮素形态分析准确^[3]。

冷冻保存(–20℃)虽能进一步抑制反应, 但部分离子会因结冰析出沉淀: 如钙、镁离子在冷冻时会与碳酸根结合形成碳酸钙、碳酸镁沉淀, 解冻后若未完全溶解, 会导致离子浓度测定值偏低; 此外, 冷冻解冻过程可能破坏样品中的胶体颗粒, 影响颗粒物结合态金属的分析。因此, 除需长期保存(> 14 天)的样品外, 常规分析建议采用 4℃冷藏, 保存周期不超过 7 天。

2.2 不同保存容器材质对样品的污染影响

保存容器材质的选择需匹配分析对象,不同材质的吸附与溶出特性,对水化学组分的影响存在差异。聚乙烯容器化学稳定性高,对大多数无机离子(如氯离子、硫酸根)无吸附或溶出,且重量轻、不易破碎,是保存常规离子样品的首选;但需注意,聚乙烯对疏水性有机物(如多环芳烃)有微弱吸附,若分析对象包含有机污染物,需选择石英容器,石英的吸附性远低于聚乙烯,可减少有机物损失。

玻璃容器在保存阶段的主要问题是离子吸附与溶出:碱性样品($\text{pH} > 8.0$)会与玻璃表面的硅羟基反应,溶出硅离子,同时玻璃对钠离子、钾离子有一定吸附,导致碱金属离子浓度测定值偏低;棕色玻璃容器虽能避光,减少光敏性物质(如亚硝酸根)的光氧化,但仍存在上述离子干扰问题,仅适用于无需测定硅与碱金属离子的样品。此外,容器清洗不彻底是共性问题,如残留的硝酸会导致样品 pH 值偏低,残留的去离子水会稀释样品,均需通过规范清洗流程(如酸洗、超纯水冲洗)避免。

2.3 添加保存剂对特定离子分析的影响

保存剂的作用是通过调节样品理化条件,防止目标组分损失或形态变化,但需针对特定离子选择适配的保存剂,不当添加会干扰分析结果。测定重金属离子(如铅、镉、铜)时,需向样品中添加硝酸酸化至 $\text{pH} < 2$,目的是抑制重金属离子的水解沉淀,防止其吸附在容器壁上——未加硝酸的样品,在保存3天后重金属离子损失率可达15%,加硝酸后损失率可控制在3%以内;但需注意,硝酸添加量需适度,过量硝酸会腐蚀离子色谱柱,干扰阴离子(如硫酸根、硝酸根)的分析,因此需根据分析项目分取样品,分别添加保存剂。

测定氨氮时,需添加硫酸使样品 pH 值维持在2-3,抑制氨的挥发,同时减缓微生物对氨氮的分解;若未加硫酸,室温下保存5天,氨氮浓度会下降20%以上。但硫酸添加会引入硫酸根离子,若样品需同时分析硫酸根,需在结果计算时扣除保存剂引入的硫酸根量,避免浓度虚高。此外,部分分析项目(如 pH 、电导率)无需添加保存剂,需现场测定,添加保存剂反而会导致结果完全失真。

3 保障降水样品分析准确性的采集与保存优化策略

3.1 标准化的样品采集流程

标准化采集流程是减少人为误差的核心,需结合实际情况明确操作细节。某区域大气环境监测站在降水采集时,统一采用5L聚乙烯采集器,使用前经10%硝酸浸泡24小

时、超纯水冲洗3次,避免材质污染;采用干湿分离式采集器,干沉降采样膜每24小时更换一次,湿沉降采样桶在降雨前1小时开盖、降雨结束后30分钟内加盖,避免环境暴露——实施该标准化流程后,同一站点连续3次采集的硫酸根浓度相对偏差从8%降至3%,硝酸根浓度偏差从10%降至2%,样品代表性显著提升。

针对采集过程中的环境干扰,该监测站还规定:采样点远离道路、工厂等污染源,距离地面高度1.5米以上;降雨初期前5分钟的样品单独采集(因初期雨水污染物浓度高,需单独分析),后续样品合并采集;采集后立即密封,标注采样时间、地点、天气状况,避免样品在转运前暴露。这些措施有效减少了外源污染与环境因素对样品的影响,确保采集数据的可靠性^[4]。

3.2 针对性的样品保存技术选择

根据分析项目选择针对性保存技术,可最大程度减少组分变化,某环境检测实验室的实践案例具有参考价值。该实验室针对不同分析对象制定保存方案:测定氨氮、亚硝酸根的样品,采集后立即添加硫酸(每100mL样品加0.1mL浓硫酸),置于4℃冷藏箱保存,7天内完成分析,氨氮浓度损失率控制在5%以内;测定重金属的样品,添加硝酸酸化(每100mL样品加0.2mL浓硝酸),4℃保存,14天内分析,铅、镉离子浓度偏差小于3%;测定 pH 、电导率的样品,现场完成测定,不进行保存,避免运输过程中的 pH 变化。

对于需同时分析多种组分的样品,该实验室采用“分样保存”策略:将采集的样品分为3份,一份不加保存剂用于现场测定 pH 、电导率,一份加硫酸用于氮素分析,一份加硝酸用于重金属分析,避免单一保存剂对多种组分的干扰。例如某降水样品需同时分析氨氮与硫酸根,分样后分别保存,氨氮加硫酸、硫酸根不加保存剂,分析结果显示,硫酸根浓度未受保存剂影响,氨氮也无明显损失,实现了多组分的准确分析^[5]。

3.3 样品流转过程中的质量控制措施

样品流转过程中的质量控制,是衔接采集与分析的关键,可避免运输与交接环节的误差。某省级环境监测中心建立了“全程追溯+条件控制”的流转体系:样品采集后,使用带温度记录功能的保温箱运输,保温箱内放置冰袋维持4℃环境,温度记录仪每30分钟记录一次温度,确保运输过程温度波动不超过 $\pm 2^\circ\text{C}$ ——某次运输中,因冰袋不足导致温度升至8℃,记录仪触发预警,实验室及时重新采集样品,避免了氨氮因高温挥发导致的分析偏差。

在交接环节,该中心实行“双人核对”制度:接收人员核对样品标签(采样时间、编号、分析项目)与流转单是否一致,检查样品密封性(是否有泄漏)、外观(是否有浑浊、沉淀),确认无误后签字接收;若发现样品异常(如密封不严、有颗粒物),立即与采样人员沟通,判断是否需要重新采样。此外,实验室还设置空白对照样品(用超纯水模拟降水样品,按相同流程采集、保存、分析),若空白样品中某离子浓度超过方法检出限,说明采集或保存环节存在污染,需排查问题并重新实验。这些措施有效保障了样品从采集到分析的全程质量,确保分析结果准确可靠。

4 结语

降水样品的采集与保存,是连接真实大气环境与实验室分析数据的关键桥梁,其科学性与规范性直接决定了分析结果的成败。从选择合适的采集器材质到实施严格的干湿分离,从控制保存温度到精准使用保存剂,每一个细节都蕴含着对科学严谨性的追求。通过建立标准化的操作流程和全程质量控制体系,能够最大限度地减少人为与环境的干扰,确保样品的原始代表性。展望未来,随着分析技术的不断进步和对痕量组分监测要求的日益提高,对样品

采集与保存技术的研究也将更加精细化、智能化,例如开发新型低吸附材料、应用自动化采样与远程监控技术等,这些都将为获取更加精准、可靠的降水化学数据提供有力支撑,从而推动大气环境科学研究迈向新的高度。

参考文献:

- [1] 殷思敏,张磊,顾婷婷等. 镇江市典型区域 2021-2022 年大气降水测定及不同季节化学特征分析[J]. 污染防治技术, 2023, 36(3):44-47.
- [2] 杨笑影,曹芳,林煜棋等. 南京北郊降水无机离子和有机酸的化学特征及来源分析[J]. 环境科学, 2020, 41(6):9.DOI:10.13227/j.hjcx.201911049.
- [3] 李杰彪,苏锐,周志超等. 北山地区大气降水中水化学及稳定同位素特征[J]. 中国环境科学, 2020, 40(12):10. DOI:10.3969/j.issn.1000-6923.2020.12.006.
- [4] 艾文强. 南昌市大气降水化学组成年际变化及硝酸盐来源探究[D]. 东华理工大学, 2022.
- [5] 宋卫华,姚靖,黄晓容等. 黔江区“创卫”期间降水组分及来源分析研究[J]. 环境科学与管理, 2020, 45(6):5. DOI:CNKI:SUN:BFHJ.0.2020-06-018.