

海水中微量元素的活性炭吸附预 浓集和中子活化分析*

钱杏珍 毛雪瑛 柴之芳 李岫霞

(中国科学院高能物理研究所)

应用高分辨率的Ge(Li) γ 谱仪,可以对天然水中的多种微量元素进行不破坏样品的中子活化分析,但要得到高的灵敏度,必须在活化前将水中待测元素预先浓集。冷冻干燥预浓集方法成功地用于各种天然淡水,而海水在冷冻干燥后会得到大量的混合盐(主要是NaCl),经过中子活化将产生很强的 ^{24}Na 放射性,干扰其它元素的测定。因此,对于海水多数采用离子交换树脂吸附^[1,2],溶剂萃取^[3]和活性炭吸附^[4-6]等预浓集方法。活性炭的优点是,对水中多种微量元素吸附能力很强,对Na, Cl和Br等则很少吸附,且方法简便,适于现场取样后立即处理样品。

本工作的目的是:①选择空白值低的活性炭做吸附剂;②用放射性同位素作指示剂,研究各种微量元素在活性炭上吸附的最适条件;③用选定的条件配合仪器中子活化分析,测定渤海湾三种海水样品中微量元素的浓度,同时测定上述样品的悬浮物中微量元素的浓度。

一、实 验

1. 测定活性炭的空白值

将Merck 2183和两种市售针剂活性炭,用2 N HNO₃浸泡两小时以上,用二次蒸馏水洗至中性,110℃烘干。经上述处理的三种活性炭,分别称取30mg,包于纯铝箔中与标准同时放反应堆中照射,冷却2—3天和20天,先后测两次 γ 谱。

2. 指示剂实验

为选择活性炭吸附各种微量元素的最适宜条件,用放射性指示剂研究了水样酸度、取样量、搅拌时间、活性炭用量和加入络合剂等对

吸附率的影响。在上述条件实验的基础上,制订了测定各种元素在活性炭上的吸附率的操作程序,取海水200ml,通过0.45 μm 的微孔滤膜滤掉悬浮物,加入适当量的混合放射性指示剂,搅拌后放置24小时。然后在1 mg NaDDC存在下调pH至6.5,加30mg活性炭搅拌15分钟,过滤。滤液调pH至8.5,在1 mg打萨宗存在下再加30mg活性炭搅拌15分钟,过滤。两次过滤时,均用30ml二次蒸馏水及5 ml 1:1乙醇洗滤片。将两次过滤得到的活性炭合并在一个测量盘中,用Ge(Li)探测器测量 γ 谱。另取60mg活性炭放在测量盘中,滴加与上述样品等量的混合放射性指示剂,作为对照标准,同样条件下测 γ 谱。由二者相应 γ 峰放射性强度之比,计算各元素的吸附百分率。

3. 海水样品的分析

取样和贮存:海水样品取自渤海湾的大沽内口,大沽口和北塘口,时间是1979年6月底。取样后用优级纯硝酸将海水酸化到pH为1.5,放聚乙烯容器中贮存。

照射样品的制备:取海水样品200ml,通过0.45 μm 微孔滤膜滤掉悬浮物,滤液按上述指示剂实验的条件经过两次络合吸附,过滤后滤片放在超净台内晾干,将两次过滤的活性炭合并,包于纯铝箔中准备照射。由于过滤时滤纸上先铺有3 mg活性炭,转移时活性炭在滤纸上残留的损失可以忽略。

标准的制备:将待测元素分成若干组,用光谱纯试剂配成混合标准溶液。使用时,将溶

* 本实验承中科院海洋所廖先贵等同志提供样品;中科院地理所章申、唐以剑同志对本文提出宝贵意见,在此一并致谢。

液滴在聚乙烯膜上准确称重,晾干后包于纯铝箔内。

照射和放射性测量:将样品与标准贴紧,放铝罐内,在清华大学的反应堆中照射20小时,通量约 $1 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-1}$ 。照射后,冷却2—3天,去掉铝箔,将活性炭转移至测量瓶中,用Ge(Li)探测器测 γ 谱,计算As, Au, La, Sm, U, W和Zn的含量;冷却20天后再测量一次,计算Ag, Ce, Co, Cr, Eu, Fe, Nd, Ni, Sc, Se, Tb, Th, Yb和Zr的含量。

二、结果和讨论

1. 活性炭的空白值

用作吸附剂的活性炭,必须具有高的纯度。用中子活化法测得三种活性炭的空白值,

表1 活性炭的空白值($\mu\text{g/g}$)

元素	针剂活性炭		Merck	
	上海产	杭州产	2183	2186
Ag		0.3	0.21	0.06
As	4.5	2.9	0.22	0.04
Au	0.0006	0.0003	0.0001	0.0003
Br				0.5
Ca			680	3900
Cd		0.29		
Ce		0.037		0.4
Co	1.2	1.5	0.054	0.1
Cr	10.4	4.0	1.0	2.6
Fe		190	270	210
Hf	1.48	1.39	0.07	
K	115	134	123	
La	0.11	0.08	0.08	0.2
Mo	0.25	0.24	0.10	0.16
Na	57	45	33	280
Sb	0.21	0.14	0.07	0.08
Sc	0.05	0.03	0.04	0.06
Se				0.15
U	0.06	0.06	0.09	0.1
Th	0.1	0.09	0.06	
W	0.07	0.25	0.02	
Zn	205	115		

列于表1。可见,其中Merck 2183的空白值较低,故本实验中选用了这种活性炭。表中还给出国外文献报道中采用较多的Merck 2186的空白值^[6]。数据表明,Merck 2183中除Ag和As稍高外,其它元素的含量都接近或低于Merck 2186。

2. 活性炭对微量元素的吸附率

用放射性同位素作指示剂,测得在海水体系中各元素在活性炭上的吸附率见于表2。可见,对Ag, As, Cd, Ce, Cr, Eu, Fe, Hf, La, Lu, Nd, Ni, Sc, Sm, Tb, Yb和Zn等的吸附率均大于80%;对Co, Se, Th和Zr的吸附率,在60—80%;对碱土金属的吸附率,约10%;碱金属几乎不被吸附。以上结果与Heuss等^[6]的数据基本相符。

表2 活性炭对各种元素的吸附率(%)

元素	吸附率	测定次数	元素	吸附率	测定次数
Ag	94±3	7	Na	<1	2
As	81±10	7	Nd	100	2
Au	97±10	8	Ni	81±8	2
Ba	12	2	Rb	<1	2
Cd	100	7	Sb	30±4	7
Ce	97±5	9	Sc	100	2
Co	69±6	7	Se	77±14	10
Cr	91±7	7	Sm	88±6	2
Cs	<1	7	Tb	100	2
Eu	94±7	9	Th	74±1	3
Fe	84±11	2	U	100 ¹⁾	2
Hf	100	2	W	58±14	2
K	<1	2	Yb	100	5
La	97±15	2	Zn	83±7	2
Lu	100	2	Zr	66±8	2
Mo	<5	9			

1) 文献值^[6]。

3. 渤海湾海水的分析结果

表3列出三种海水样品的分析结果。可见,大沽口和大沽内口两种样品中元素含量接近,但前者的As, Fe, Co和稀土元素的含量明显地低于后者,这表明河水中所含的污染元素,入海后迅速被稀释。北塘口的样品中,多

表3 渤海湾海水的分析结果 ($\mu\text{g/l}$)

元素	大 沽 口		大 沽 内 口		北 塘 口	
	无悬浮物海水	有悬浮物海水	无悬浮物海水	有悬浮物海水	无悬浮物海水	有悬浮物海水
Ag	9.5×10^{-2}		8.8×10^{-2}		2.5×10^{-1}	
As	6.0 ± 0.1	8.2	14	18	17	526
Au	$(5.5 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(9.9 \pm 0.5) \times 10^{-4}$	$(5.4 \pm 1.1) \times 10^{-4}$	$(11 \pm 2) \times 10^{-4}$		
Ce	11	14	16	20	156 ± 14	210 ± 16
Co	13	14	8.4 ± 0.1	9.0 ± 0.1	62 ± 2	79 ± 2
Cr	14	20	22	30	100 ± 8	230 ± 10
Eu	0.29		0.43 ± 0.02		4.4 ± 0.4	
Fe	7600 ± 100	9600 ± 100	10800 ± 200	14000 ± 400	44000 ± 2800	109000 ± 3000
Hf					0.06 ± 0.03	5.4 ± 0.2
La	1.7 ± 0.1	3.3 ± 0.2	2.5 ± 0.1	4.7 ± 0.3	24 ± 1	58 ± 2
Nd	0.96 ± 0.14		2.1 ± 0.3		5.2 ± 0.1	
Ni	7.5 ± 0.9		8.0 ± 1.2		43 ± 5	
Sc	0.32 ± 0.02	1.5	0.30	2.0	4.5 ± 0.4	26 ± 1
Se			1.0	1.5 ± 0.1		
Sm	0.31 ± 0.02	0.50 ± 0.03	0.46 ± 0.03	0.70 ± 0.03	3.2	7.3 ± 0.3
Tb	0.16 ± 0.02		0.19 ± 0.02	0.24 ± 0.03	1.7 ± 0.2	2.5 ± 0.5
Th	1.6 ± 0.2	2.6 ± 0.2	17	3.2	10 ± 1	33 ± 2
U	2.2 ± 0.1	2.4 ± 0.1	2.9 ± 0.2	3.2 ± 0.2	2.2 ± 0.3	2.5 ± 0.3
W	0.09	0.53 ± 0.01	1.4 ± 0.8	6.1 ± 0.9	0.13 ± 0.04	3.4 ± 1.3
Yb	0.36 ± 0.02	0.46 ± 0.02	0.43 ± 0.02	0.56 ± 0.06	4.2 ± 0.2	5.6 ± 0.3
Zh	250 ± 50		120 ± 28		130 ± 19	
Zr	67 ± 10		85	117	220 ± 130	

数元素的浓度,都比大沽口高出5倍以上。

4. 精密度和灵敏度

表3中所列元素的浓度和标准偏差表明,本方法的精密度是比较好的。在所测的浓度范围内,多数元素测定的相对标准偏差小于 $\pm 15\%$,只有Au, Hf, W, Zn和Zr由于活性炭空白值较高或放射性测量的统计误差较大致使精密度较差。对多数元素测定的精密度较好,也进一步证明了活性炭吸附的回收率是可重复的。

本方法的灵敏度,取决于吸附预浓集过程中所用活性炭及试剂的空白值,本实验中所测的海水中元素含量一般高于空白值几十倍至几百倍,扣除后仍可得到较准确的结果。

由上述试验结果可知,用本方法测定海水中的微量元素可得到较满意的结果。

主要参考文献

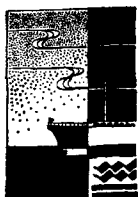
- [1] Hirose, A., D. Ishii., 1978. *J. Radioanal. Chem.* 46: 211—215.
- [2] Chul Lee et al., 1977. *Talanta* 24: 241—245.
- [3] J. M. Lo., 1977. *Anal. Chem.* 49: 1146.
- [4] Van Der Sloot et al., 1975. *J. Radioanal. Chem.* 25: 99—105.
- [5] Wijkstra, J. et al., 1978. *J. Radioanal. Chem.* 46: 378.
- [6] Heuss, E., K. H. Lieser., 1979. *J. Radioanal. Chem.* 50: 289.

PRECONCENTRATION BY ABSORPTION OF ACTIVATED CHARCOAL AND NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS IN SEAWATER

Qian Xingzhen, Mao Xueying, Chai Zhifang and Li Xiuxia
(Institute of High Energy Physics, Academia Sinica)

Abstract

The optimized conditions are investigated for preconcentration of trace elements contained in seawater by activated charcoal absorption. By apparatus neutron activation analysis under the optimized conditions, we have successfully determined the concentrations of 21 trace elements contained in the seawater of Bohai Bay and 26 trace elements in suspensions. The sensitivity and degree of accuracy of the method are reviewed.



· 国 · 外 · 见 · 闻 ·

澳大利亚海岸考察

黄 金 森

(中国科学院南海海洋研究所)

美丽富饶的澳大利亚，位于南半球南纬 11° — 43.5° ，东经 113° — 153.5° 之间，她是南太平洋中一颗最大的明珠。地理学界称其为大陆岛国，面积达768230平方公里，海岸线长36735公里。

1982年9月，笔者考察了澳洲东海岸（南自吉普斯兰北至汤斯维尔地区）各种海岸类型。

根据沉积方式可将澳大利亚海岸分为5大类：珊瑚礁岸、海成石英砂沉积岸、海相碳酸盐沉积岸、三角洲岸和红树林岸。

珊瑚礁岸主要指澳大利亚东北岸的大堡礁，它是全球最大的珊瑚礁体系，由礁岛和礁群组成，分布在广阔的大陆架上。由于受东澳大利亚暖流（流速0.5—1节）的影响，大堡礁向南延伸超过南回归线。大堡礁造礁珊瑚有350种，约占印度洋-太平洋区系的70%。当代，在澳大利亚海岸研究中，大堡礁的研究尤其受重视，因为它是世界上最大的海洋生物群落区。目前，澳大利亚学者着重于珊瑚分类、礁生态、礁增长过程和礁区资源保护利用的研究。他们认为，大堡礁的发育经历了三个阶段，即晚更新世低海面阶段、冰后期海面上升阶段以及近6000年来的稳定海面阶段。我们访澳小组考察了大堡礁区Palm群岛的珊瑚岸礁，绚丽的海底百花园世界令人留恋忘返。

海成石英砂沉积岸以南新威尔大州的海岸为代表，这类海岸是由基岩岬角与石英砂海滩相间而组成的。海滩上具有砂坝堆积体及湖泊和沼泽。风的改建作用明显。海滩既有高能型（碎浪通常有1—3米高），

也有低能和过渡型。目前澳大利亚科学家着重于砂坝发育史的研究，进行浅钻以及 C^{14} 测年工作，为海岸管理提供必要参数。我们先后在维多利亚州吉普斯兰地区的90海里海滩和悉尼以北的Moruya海滩布设断面，与澳大利亚同行共同进行浅钻和潜水采样，为内容丰富的全新世海岸沉积所吸引。

海相碳酸盐沉积岸展布在南澳和西澳沿海，约占澳大利亚岸线的1/3。其典型的砂坝系列类似于上述的石英砂坝，但在其滨岸有高海蚀崖，切入第三纪古碳酸盐沉积中。一般这类海岸处于构造稳定区，但在南澳东南部，却为缓慢隆起区（上升速率为1米/1.2—1.5万年）。

三角洲海岸，即由河流固体径流堆积的海岸。这类海岸在澳大利亚居次要地位。因为气候干旱，河网迳流少，缺乏丰沛的固体径流输送入海。如我们考察过的澳大利亚最大的乔治湖（水深曾达7—14米）即已干涸，变成一望无际的天然牧场；又如澳洲最大的河系——墨累·达林河系，其固体径流也甚微，因而在河口区仍受海相碳酸盐沉积所控制。

红树林海岸由北向南断断续续分布，由于受南向暖流的影响，一直伸展到南纬 38° 。不过，在红树科属种上从北部热带的30—40种向南到Batemans湾只剩下2种（白骨壤和桐花树），而且群落高度也明显变矮。我们除了频繁地下泥滩穿越红树林观测外，还参观了澳大利亚海洋研究所设在欣琴布鲁克岛的红树林观测站，他们专门观测研究红树林生态平衡等问题，数千米长的林间栈桥和自动记录仪为科学工作者深入探讨热带景观提供了方便。

除野外考察外，我们还先后参观访问了国立大学、新南威尔士大学、地质矿产局、联邦科学与工业研究组织、沃洛岗大学、悉尼大学、澳大利亚海洋研究所和国家博物馆，并与对口专业的学者座谈交流沉积物与孢粉取样、浅海陆架油气和矿产资源勘探、 C^{14} 测年和海岸管理等方面的经验。