

在南海环境污染监测中PAN应用 研究的成果*

钟 炳 南

(广东省测试分析研究所)

南海环境污染调查先后历时六年,在七万多平方公里的海域上采集上千计的样品,应用PAN法分析海水、底质和海洋生物的总 β 和总 α 放射性,并对PAN富集到的核素和重金属进行连测,取得了较好的结果。本文着重介绍PAN法的试验情况、应用结果及分布规律。

一、PAN方法实验简介

(一) 方法选择的依据及结果

因目前尚未有一种最有效的方法把近百种元素的上千种同位素都完全富集在一起进行测量,所以总放射性测量都是相对的。为了选择一种较好的富集剂,把国内外用得最多的两种方法——铁明矾和PAN法进行比较^[1]。首先把两种方法富集到的元素进行比较,用光谱定性分析。PAN法从海水中富集到的元素有:锶、钡、锆、铀、钍、钽、钨、钼、铜、钛、钠、铝、镁、硅、锰、钙等26种,且铀等在长波段的元素未有测到;铁明矾富集到的元素有:铁、镁、钡、铅、铀、锶、钼、铝、钙、铜、钛、砷、硅13种。显然PAN法富集到的元素多。其次,把两种方法的沉淀物的重量、计数率和总 β 放射性浓度进行比较,结果见表1。由表1可知,PAN法比铁明矾法的 β 计数率高28%,样重量轻2.7倍,每升海水 β 浓度高9%。因此,选择PAN法对总放射性测量是比较好的。

(二) PAN法影响因素

为了消除一些干扰因素,使PAN法富集到的放射性核素及重金属元素比较完全,应作

一些必要的条件实验。

1. pH值的影响:在碱性溶液中,PAN对几十种元素有强烈的吸附富集作用^[1,2]。但不同元素在不同的pH值时沉淀效率会有一些差异。因此,选定分析项目后,应先作各元素的沉淀效率与pH值的关系曲线。比如,当 $\text{pH} \geq 8$ 时,PAN对铀的沉淀是完全的,但为了避免因pH值不同引起重量不一而造成自吸收不同的影响,为了兼顾尽可能多的元素都能沉淀下来,经实验选定 $\text{pH} = 9.5$ 来处理样品。pH值相同,测量重复性较好。

2. 阴离子对PAN沉淀效率的影响: SO_4^{2-} 和 F^- 含有0.1M时,对铀钍沉淀没有影响。海水含有常量的 SO_4^{2-} 还可加以利用,直接加 BaCl_2 产生 BaSO_4 沉淀,使锶钡等形成混晶共沉淀。但 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 含有0.05M时,便使铀钍的沉淀效率 $< 3\%$,故处理样品时应加热或搅拌赶走 CO_2 ,以消除海水常量 HCO_3^- 的影响;海水中的营养要素有机磷不会造成干扰,但若含有 PO_4^{3-} 时,应加 Fe^{+3} 中和成络合物,消除干扰。

(三) PAN沉淀机理的初步探讨

为什么PAN含沉淀富集几十种元素呢?这与PAN形成的胶体状态的金属络合物及其强烈的吸附作用有关。它既能与很多金属形成难溶的易过滤的螯形络合物起沉淀剂的作用,又能对极微量的金属起着富集剂的作用。

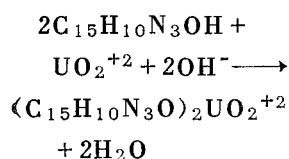
PAN〔1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚〕的分子式

* 周治发、刘金秀和冯广学同志均做了不少工作,谨致谢忱。

表1 PAN法与铁明矾法实验对比

方法	PAN 法			铁 明 矾 法			PAN/铁明矾		
对比项目	β 计数 (脉冲/分)	样重 (毫克)	浓 度 ($\times 10^{-12}$ 居里/升)	β 计数 (脉冲/分)	样重 (毫克)	浓 度 ($\times 10^{-12}$ 居里/升)	β 计数比	样重比	β 浓度比
一 组	2.61	233	2.48	2.09	405	2.11	1.25	0.58	1.18
二 组	2.71	132	2.33	2.07	556	2.31	1.31	0.24	1.01
三 组	4.05	106	3.50	3.20	346	3.22	1.27	0.31	1.09
平 均	3.12	157	2.77	2.45	436	2.55	1.28	0.37	1.09

为 $C_{15}H_{11}N_3O$,在碱性介质中形成红色的去氢的阴离子,在吡啶基上的氮原子也是一个取代基,这样它就能与许多金属离子形成螯形络合物^[1]。如两个PAN分子与一个 UO_2^{+2} 离子结合形成螯形络合物,用下式表示:



PAN形成的絮状沉淀物又对很多痕量金属有强烈的吸附作用,这样一来PAN就有沉淀剂和富集剂的双重作用,所以它能把几十种两价以上的元素沉淀下来。理论与实践证明:选用PAN作为沉淀富集剂分析多种核素和重金属元素是适宜的。

二、实验结果及其分布规律

用PAN法测定海洋环境样品的总放射性、多种核素及重金属元素的方法原理和样品的化

表2 海水总放射性分析结果分层统计

放射性 浓 度 层 日期 项目			总 α 放 射 性 ($\times 10^{-12}$ 居里/升)				总 β 放 射 性 ($\times 10^{-12}$ 居里/升)			
			上 层	中 层	下 层	全 区	上 层	中 层	下 层	全 区
第一批	一九七八年	平均值	2.1	1.9	2.8	2.3	1.7	1.5	2.5	1.9
		均方差	0.7	0.7	1.0	1.4	0.6	0.4	2.6	2.6
		最小值	0.7	0.9	1.2	0.7	0.4	0.7	1.0	0.4
		最大值	4.1	3.1	8.3	8.3	3.3	2.2	15.3	15.3
第二批	一九七六年	平均值	3.5	3.4	4.5	3.8	2.7	2.3	2.7	2.6
		均方差	1.3	0.9	1.6	2.2	1.2	0.9	1.2	1.9
		最小值	1.2	1.4	1.0	1.0	1.2	1.6	1.2	1.2
		最大值	7.5	4.5	8.8	8.8	5.9	5.3	6.3	6.3
第三批	一九七七年	平均值	2.4	2.4	2.7	2.5	2.0	2.0	2.1	2.1
		均方差	0.8	0.8	1.0	1.5	0.5	0.5	0.6	1.0
		最小值	1.0	1.1	1.0	1.0	1.3	1.1	1.1	1.1
		最大值	3.8	3.9	4.7	4.7	3.6	3.5	3.8	3.8
第四批	一九七七年	平均值					2.0		2.1	2.0
		均方差					0.8		0.7	1.0
		最小值					0.9		1.1	0.9
		最大值					4.8		4.8	4.8
第五批	一九七八年	平均值					2.3		2.6	2.5
		均方差					1.1		1.7	1.5
		最小值					0.8		1.0	0.8
		最大值					6.2		9.7	9.7

学处理、测定步骤已有文章介绍^[2]。在南海污染调查中,是本着先物理分析后化学分析,并按样品灰用量从少到多地选用不同方法的顺序进行分析的。本文重点介绍作得很多的那些

分析项目的结果及其规律。数据按均方误差法进行统计^{〔3〕}。

(一) 总放射性的测定结果及其分布规律

在南海污染调查中,用PAN法处理了数以千计的样品,测定总 β 和总 α 放射性,从珠江口海区的测定结果可以看出江口海区放射性的分布特征及其规律。

1. 总放射性的平均水平:从1976年8月至1978年2月共取五批水样,总 β 放射性的平均值与均方差为 $(2.2\pm 0.6)\times 10^{-12}$ 居里/升,总 α 放射性为 $(2.9\pm 0.6)\times 10^{-12}$ 居里/升。

2. 垂直分布规律:从海水总放射性浓度最高,上层次之,中层最低,说明江口海区下层水样与海洋底质有交换,而表层水质又有较多的漂浮物影响。

3. 取样季节的分布特点:从表2看到枯水期的含量普遍比丰水期高,说明江口海区的放射性浓度受到大量雨水的稀释而降低。第二批水样是属平水期的,结果反而较高,原因是在取样时受台风影响海水较浊所致。

4. 水平分布特点:从海水总放射性分海区统计的表3可知,江口海域浓度最高,而海岸次之,外海最低。说明南岭有丰富的铀钍矿床,放射物质从珠江八大门排出。

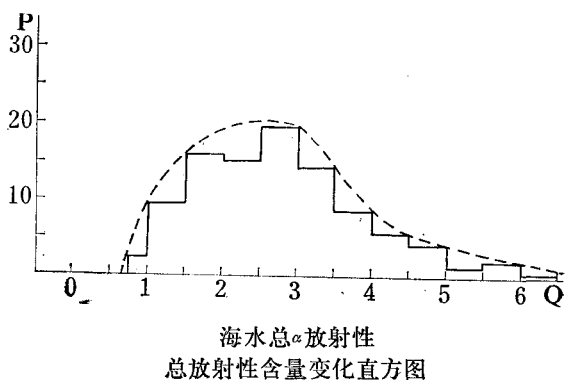
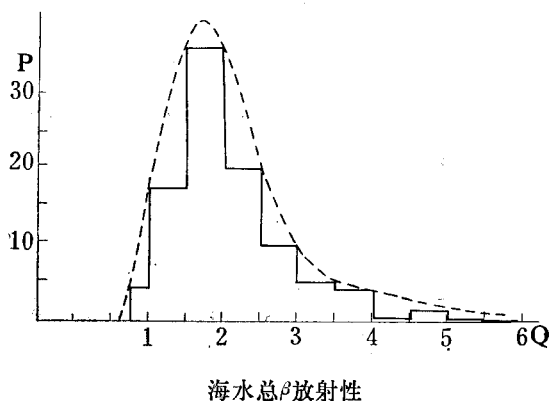
放射性水平分布的特点,还可以从珠江口“海区水质 α 放射性评价比较图”看到^{〔3〕}。从江口至西海岸的放射性浓度最高,说明南岭地区丰富的放射性物质经珠江八大门排到南海后,放射性浓度离海岸远而逐渐降低,曲线形象而真实地反映了这种变化。这和整个海区全部污染物总评价的结果也是一致的^{〔5〕}。

5. 南海总放射性分布规律:从总放射性含量变化直方图中可以看出,靠近总 β 和总 α 放射性平均值出现的几率最多,高均值远则几

表3 海水总放射性分海区统计结果

放射性 浓度 地区 采样次数	总 β 放射性 ($\times 10^{-12}$ 居里/升)				总 α 放射性 ($\times 10^{-12}$ 居里/升)			
	江	西	周	外	江	西	周	外
	口	岸	围	海	口	岸	围	海
第一批	2.8	2.2	1.6	1.5	3.4	2.5	2.3	2.0
第二批	5.2	3.2	2.4	2.0	5.2	4.7	3.5	3.4
第三批	2.4	2.2	2.0	1.8	2.8	2.7	2.6	2.2
总平均	3.5	2.5	2.0	1.8	3.8	3.3	2.8	2.5

率小。因均值小于3而使曲线不对称,但基本符合泊松分布规律。可用均值和方差来描述这种变化规律。



(二) 单个核素的测定结果及其规律

用PAN富集海水中的几十种元素,作完总放射性测量后,还可根据需要作单个核素的分析。对于总 β 放射性高的样品,可测定 ^{90}Sr 等人工核素;对于总 α 放射性高的样品,可铀钍钷连测。海水中铀钍的含量基本上都小于

1 ppm, 由于含量低, 用荧光分析。用荧光分析和比色分析两种方法同对铀样品进行分析, 结果表明, 荧光分析为0.12微克; 比色分析为0.10微克, 结果相近, 但前者的精度高。PAN对铀的沉淀效率可达99%, 但对钍的沉淀效率稍差。当钍含量 < 2 微克时, 沉淀效率为86%, 但钍含量增大时, 沉淀效率则低至70%, 这是应该注意的。倘若钍的含量 > 2 微克时, 为了求得较高的沉淀效率, 应加铁明矾和PAN两种沉淀剂。

海泥和海生物在酸溶后用PAN富集, 可去除 ^{40}K 对测量总 β 放射性的干扰, 然后作单个核素的分析。可先用非破坏性的能谱分析测定PAN样品灰。如53站海泥铀含量为 1.28×10^{-5} , 钍为 2.32×10^{-5} ; 海带的铀含量为 6.13×10^{-6} 克/克灰。分析海水则要用较多的PAN沉淀物, 铀为 1.14×10^{-6} 克/升, 钍为 3.07×10^{-7} 克/升。

分析铀钍后可用氨法测镭。从海洋环境样品氨法测镭结果表4可知, 海水镭含量为 $n \times 10^{-14}$ 克镭/升; 海产品镭的含量为 $n \times 10^{-13}$ 克镭/克灰。PAN与硫酸钡镭沉淀镭的效率达93%。

表4 海洋环境样品氨法测镭结果
($\times 10^{-13}$ 克镭/克灰)

序	样品名称	数量	平均值	均方差	最大值	最小值
1	大 红 鱼	5个	1.76	0.52	2.52	1.08
2	池 鱼	2	1.73	0.04	1.76	1.70
3	黄花鱼肉	2	2.01	0.22	2.16	1.85
4	杂 鱼	5	1.01	0.50	1.58	0.30
5	黄花鱼骨	2	4.06	0.78	4.61	3.50
6	红 鱼 骨	6	1.77	0.47	2.21	1.14
7	带 鱼 骨	5	0.86	0.49	1.44	0.24
8	鱼 骨 粉	4	2.29	0.38	2.58	1.74
9	海 虾	3	2.43	0.70	2.90	1.62
10	淡 菜	4	2.74	0.64	3.20	1.80
11	海 带	11	2.01	1.00	3.50	0.70
12	海 泥	11	3.08	1.00	4.36	1.52
13	海 水 ¹⁾	2	0.45	0.07	0.50	0.40

1) 海水是 $\times 10^{-13}$ 居里/升。

PAN对 ^{90}Sr 的沉淀效率为70%左右。取40升海水用此法作的结果为 0.24×10^{-12} 居里/升。而按《规范》^[4]作11个水样的锶含量为 $(0.236 \pm 0.087) \times 10^{-12}$ 居里/升。国外分析北太平洋表面 ^{90}Sr 的平均浓度为 0.23×10^{-12} 居里/升^[6]。日本分析中国东海 ^{90}Sr 的结果为 0.26×10^{-12} 居里/升。其结果都比较接近。

(三) 重金属的测定结果

在南海污染调查中, 曾对海水的PAN沉淀物作光谱全分析, 每克PAN样品灰所测出的百分含量为: $\text{SiO}_2 = 1$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.3$, $\text{MgO} = 3-10$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3$, $\text{CaO} = 2$, $\text{Na}_2\text{O} > 10$, $\text{K}_2\text{O} = 2$, $\text{MnO}_2 = 0.03$, $\text{TiO}_2 = 0.3$, $\text{B} = 0.05$, $\text{Hf} = 0.02$, $\text{Pb} = 0.5$, $\text{Ga} = 0.001$, $\text{V} = 0.001$, $\text{Zr} < 0.01$, $\text{Mo} < 0.001$, $\text{Cu} = 0.005$, $\text{Zn} = 0.01$, $\text{Y} < 0.01$, $\text{Yb} < 0.001$, $\text{La} < 0.01$, $\text{Ni} = 0.003$, $\text{Cr} = 0.002$, $\text{Sr} = 0.5$, $\text{Ba} > 10$, Ni 和 Bi 微量, 其他还有一些只测出谱线存在而未作定量分析的元素。通过光谱全分析, 大体了解南海海水中含有那些有毒重金属是很必要的, 可按需要选择更精密的方法进行分析。

把PAN沉淀物用原子吸收法、高频等离子体光谱分析及X-荧光分析更精确地测定多种重金属也是可行的^[7]。

三、结论与讨论

南海环境污染调查证明, 用PAN作沉淀富集剂是比较理想和比较有效的。对PAN沉淀富集剂的几十种元素采用物理分析和化学分析相结合的方法, 根据样品灰用量从少到多地选择方法的顺序。可以进行总放射性、单个核素及重金属元素的连续测定, 能够给出《海洋污染调查暂行规范》中要求分析的除 ^{137}Cs 以外的全部核素和全部重金属元素的分析结果。非常适合海洋环境污染调查及其他方面的需要。

从几年来南海环境污染调查中看到, PAN法有下面几个优点。

1. PAN富集到的元素多, 沉淀效率高。

2. 可在取样船上冷操作处理样品, 带几克重的 PAN 沉淀物回来比带几百公斤的海水回来自然方便得多。这对远洋调查尤其适合。

3. 由于 PAN 法可以不用电炉加热海水, 一个样品可比铁明矾法节省一两度电。

4. 设备简单, 适合现场操作。过滤方法可按需要而定: 欲方便可自滴过滤, 一个人可看二、三十个样品; 欲快速可抽滤。

5. 用 PAN 法作连测时的干扰少, 而铁明矾法因含铁过多会对一些核素和重金属造成干扰。且铁明矾法还有回溶现象也应予以注意。

6. PAN 法的应用范围广, 除海水外,

对于井水、河水、自来水、工业废水和矿泉水等, 均可适用, 并能取得良好的效果。

主要参考文献

- (1) 北京化工厂, 1972. 特效试剂及其用途。科学出版社, 26—52页。
- (2) 钟炳南, 1982. 海洋科学 3:50。
- (3) 钟炳南, 1980. 海洋科学 4:12。
- (4) 国家海洋局, 1980. 海洋污染调查暂行规范。
- (5) 何悦强、钟炳南, 1982. 中国环境科学 2:6。
- (6) 国家海洋局, 1975. 海洋污染概况。石油化学工业出版社, 158—159页。
- (7) Püschel, R., Z. Analyt., 1966, Chem. 221:132。

MONITOR OF ENVIRONMENT CONTAMINATION BY PAN ENRICHMENT IN SOUTH CHINA SEA

Zhong Bingnan

(Guangdong Test and Analysis Institute, China)

Abstract

In the environment contamination survey of the South China Sea, we analysed gross β , gross α radioactivity, radioelements and heavy metal elements etc. of seawater, sediment and marine organism with PAN. The results obtained are satisfactory.