

研究报告

海洋沉积物的分析及表面 有机—无机成分的特征

王小如 庄峙厦 王翊茹 张志刚 杨芃原

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

Lee F. S. C

(香港浸会大学化学系)

摘要 用 ICP-AES 及 ICP-MS 方法对香港 12 个海洋沉积物及厦门 9 个海洋沉积物中的有毒重金属元素进行了相态分析; 用 GC-MS 方法分析了这两个地区海洋沉积物中的 PAH's; 用多种表面分析技术对海洋沉积物表面无机—有机组分的相互作用进行了表征。根据实验结果对香港及厦门地区的环境污染状况进行了评价。

关键词: 海洋沉积物, 有毒重金属元素, 多环芳烃, 沉积物表面分析

香港污染的严重程度可由维多利亚海湾沉积物中极高浓度的有毒重金属元素及有机化合物反映出来。因而迫切需要发展各种可靠的分析技术以对污染进行有效控制及设计合理方案时提供有关信息。海洋沉积物分析的困难主要在于样品组成复杂, 易受环境牵制, 样品的成分分布不均匀等。

本研究工作的主要任务是发展海洋沉积物中重金属及多环芳烃的分析方法, 并用于进行香港及厦门地区海洋沉积物的分析。还对有毒重金属元素及多环芳烃在两个地区污染的情况进行比较以及研究海洋沉积物中有机—无机成分的相互反应。

1. 实 验

1.1 样品的采集及处理

香港海洋沉积物采集于 1992 年 8 月。采样地点为香港维多利亚港, 从鲤鱼门至荃湾共布 12 个采样点; 厦门海洋沉积物样品采集于 1992 年 9 月共布 9 个采样点。用抓斗式采泥器采集表层沉积物样品。将所采集样品用塑料匙挖取表层 (1cm) 部分, 封入高密度聚乙烯袋中, 贮存于冰箱低温保存、备用。分析时将样品高速离心分离成分固液两相。液体 (Pore Water) 直接用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定其中的重金属元素; 固相经冷冻干燥后用于有毒重金属元素, 多环芳烃等有机化合物及沉积物表面分析。

1.2 重金属元素的分析

由人类污染物所造成的海洋沉积物中重金属的污染已越来越引起环境工作者的重视。最近的一些研究工作表明对有毒重金属在海洋沉积物中元素总量的重视程度已有所下降, 人们越来越关心重金属元素的相分析及形态分析, 并可通过相及形态分析, 获得更多的污染源信

息。

金属相分析的提取过程如图 1 所示^[1]。共分五个相态：可交换态 (F1)；碳酸盐结合态 (F2)；可还原态 (F3)；有机和硫化物结合态 (F4)；及残渣态 (F5)。

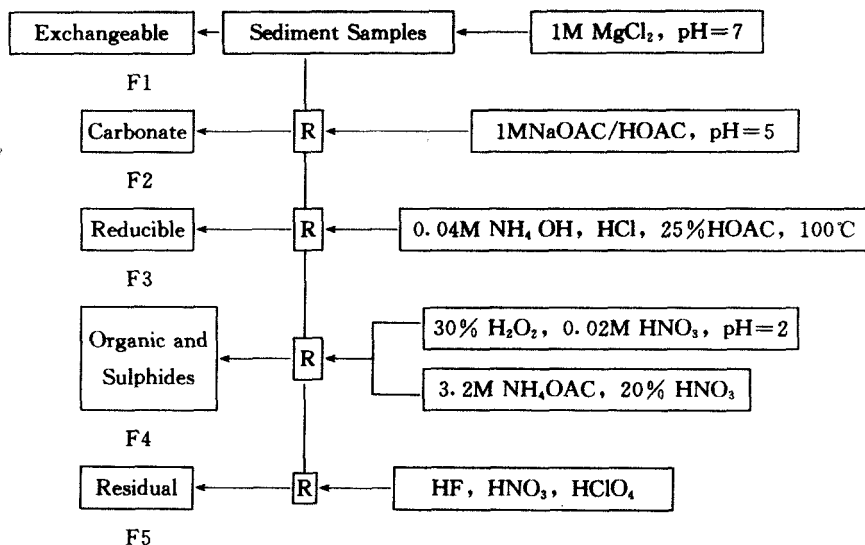


图 1 相态提取步骤

各相态提取液中重金属元素的含量由美国 Baird 公司的 PS-4 型多道电感耦合等离子体光谱仪测定。

1.3 PAH' s 的分析

多环芳烃 (PAH) 是地球上最重要的有机化合物之一。它主要是由于有机物的不完全燃烧而产生的。PAH' s 中很多种是致癌毒物，因而环境样品中 PAH' s 的定性及定量分析是非常重要的。

进行 PAH' s 分析时样品处理过程如图 2 所示。将已冷冻干燥的海洋沉积物用旋转蒸发法进行萃取富集后，再进行测定。使用美国 Finnigan MAT 公司的 GC-MS 系统进行 PAH' s 的分析，所用气相色谱的分离柱为 SE-54，直径为 0.252mm，长 30m。

1.4 有机—无机组分相互反应的表征

本研究工作主要集中在金属元素与有机组分在沉积物表层的相互反应。例如，形成络合物或金属有机化合物配位键所形成的化合物；金属元素在颗粒大小不同的沉积物中的分布；有机—无机组分的空间关系等。

进行表面分析的样品处理过程如图 3 所示。分别用不同的有机溶剂及无机溶剂进行了样品表面成分的萃取。

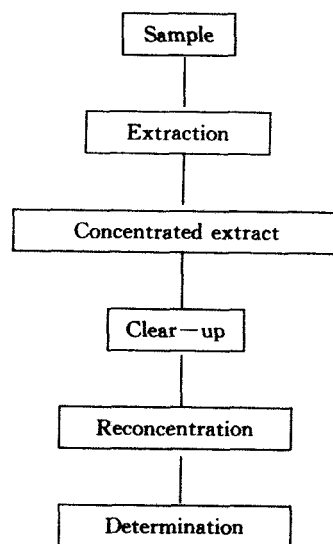


图 2 进行 PAH' s 分析的样品处理过程

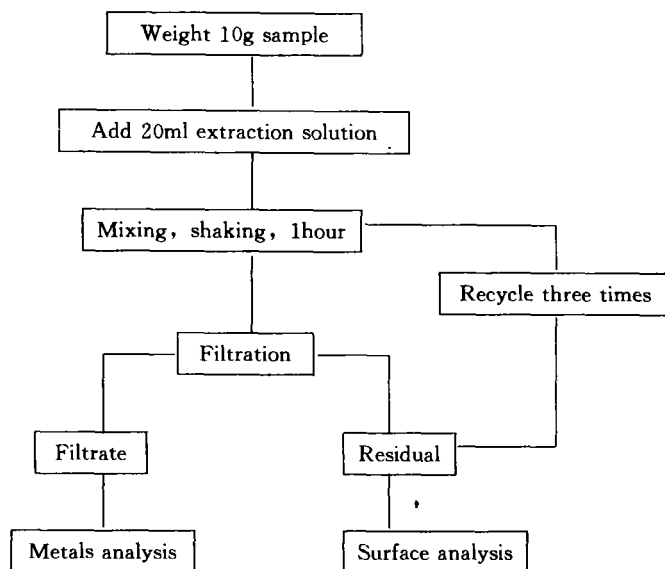


图3 用于沉积物表征的样品处理过程

用元素分析仪进行了C、N、S、H的测定；用X射线光电光谱仪(XPS, Kratos体系)进行了沉积物表面分析,在溅射试验中使用了4keV的Ar⁺流；用X-射线衍射仪(XRD)、电子显微镜(EM)及能量色散X射线荧光光谱仪(EPAX)进行了沉积物颗粒的表征。

2. 结果与讨论

2.1 海洋沉积物中重金属元素的含量

分别测定了香港及厦门地区海洋沉积物各相中重金属元素的含量,其平均值的比较示于图4。图中结果表明,香港沉积物中大多数有害重金属含量要远高于厦门地区的。例如Pb,香港沉积物中Pb平均含量为24.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$,而厦门地区的仅为0.13 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

纵观沉积物中Cu、Pb和Cd的离子可交换态含量均较高。该态的金属离子易于从沉积物向水相转移,对水体及水生生物有较大危害。而碳酸盐结合态的Cu、Pb、Cd含量均较低,当水体pH降低时,该态重金属会部分转入水相。在可还原结合态中,Cu和Cd含量均低于pb,可见pb与铁锰水合氧化物的结合比前者强烈。三种元素的有机—硫化物结合态,Cu的含量最高,Pb的含量次之,Cd的含量最低,以上四种形态在水环境条件变化时,易发生释放或转化,易为生物所利用,其主要来源以天然风化过程和人为污染所造成。因此它

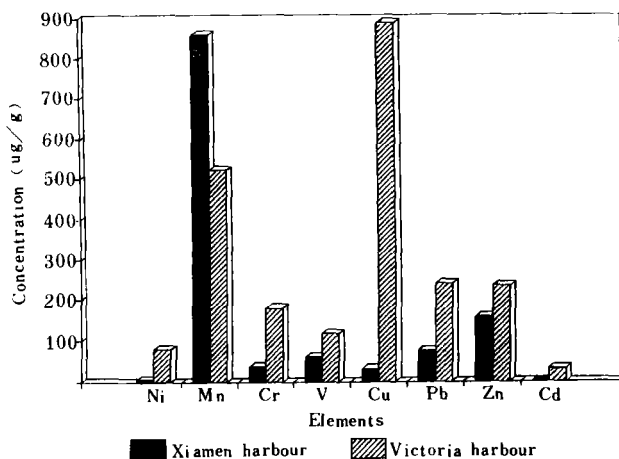


图4 香港与厦门地区海洋沉积物重金属平均含量比较

们的含量总和与沉积物中金属总量的比值可用于评价沉积物的污染状况。残渣态金属是指存在于母岩风化碎屑及自生矿物晶核中的金属。

2.2 海洋沉积物中 PAH's 的含量

对维多利亚港 12 个样本及厦门地区 9 个样本中 PAH's 进行了定性及定量分析, 共检出 45 种 PAH。在样本点香港工业区及启德机场 (VS10 及 VS14) 的沉积物中所检出的 PAH 种类最多, 含量也比较高。表明这些地区受污染的程度严重。香港启德机场与厦门西海域沉积物的气相色谱—质谱总离子流图示于图 5。表明了香港地区 PAH's 的污染远比厦门地区严重

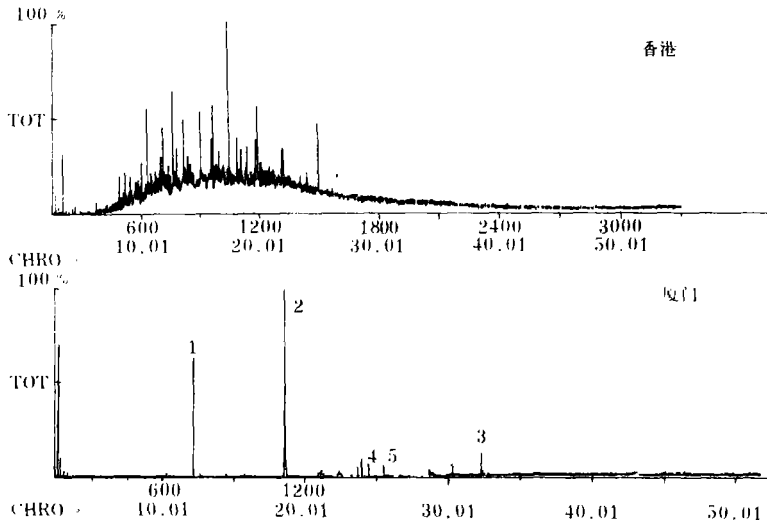


图 5. 香港与厦门地区海洋沉积物 GC-MS 扫描图比较

1. Acenaphthene-d10 2. Phenanthrene-d10 3. Chrysene-d10 4. Fluoranthene 5. Pyrene

得多。另外, 还发现香港地区海洋沉积物 PAH's 的甲基取代衍生物也远多于厦门地区, 表明了香港地区 PAH's 的污染源有别于厦门地区, 很有可能是源于石油的污染。

香港地区海洋沉积物中 PAH's 的总量估算为 0.1wt% 左右; 其他未确定成分的占 X%; 其他大量存在物质为腐殖酸类化合物, 这点可由样品经醇类萃取后信号有所增加来说明。

2.3 海洋沉积物的表面分析

对香港启德机场附近沉积物所进行的 XRC 分析结果表明这些沉积物是以晶体颗粒状即 Al-Si 或零星分布痕量 Ca、Mg、Na 及 K 的石英状存在, 是典型的砂土矿物质。金属硫化物以扁平状颗粒存在, 大小为 0.1 微米级, 含有较高含量 Fe、Ca 及 C; 另外还有微量球形及链状的微粒, 均含有浓度极高的 Fe 及 S。

同一样品的元素分析结果示于表 1。其中 1# 样品经 C_6H_6 萃取处理; 2# 样品经萃取 CH_2Cl_2 处理; 3# 样品经 H_2O_2/HNO_3 处理; 4# 样品为原始未经任何处理的样品。

萃取的结果表明, 低于 50% 的表层有机化合物是极性溶剂可萃取的 (如氯仿), 但即使用 H_2O_2/HNO_3 处理, 样品中仍存在一定量的有机灰。

由表中结果可计算出 2# 样品中 C/N 原子浓度比为 100/10; C/H 原子浓度比为 0.35; 4# 样品中 C/N 原子浓度比为 0.4。表明了该沉积物中有机成分为典型的芳香及脂肪烃的混合物。GC-MS 的定性分析还进一步揭示该样品中还存在大量的脂肪酸、醇类、醚类、酚类化合物。

表 1 香港启德机场附近沉积物的元素分析 (Wt%)

Sample	N	C	S	H
1 treated with C ₆ H ₆	0.6	5.31	2.49	1.21
2 treated with CH ₂ Cl ₂ C/N (AR) = 100/10 C/H (AR) = 0.35	0.53	4.81	2.02	1.15
3 treated with H ₂ O ₂ /HNO ₃	<DL	2.58	<0.5	0.87
4 original sample C/H (AR) = 0.4 (Aromatic and aliphatic mixture)	0.52	7.00	2.83	1.45

XPS 是进行表面分析非常灵敏的技术,可测到的表层厚度一般为 50—60 Å。本工作分析的样品面积为 1mm²,因此 XPS 信号实际上代表了大约几百个颗粒的平均表面。

对该沉积物的 XPS 分析结果表明 C 主要以有机物或石墨状存在 (C284.6ev); N 也主要以有机态存在 (N401.5ev 吡咯类; N398.6ev 吡啶类),但也有少量以无机氮形式存在; S 则既以有机硫 (S163—164ev)。也以无机硫 (S⁻²162—163ev, SO₄⁻² 168—169ev) 及元素态硫存在。

对样品表面的 Ar⁺溅射处理,可无选择地剥离表面一层吸附物;而对表面的有机溶剂萃取处理则可选择性地移去一些有机化合物^[2]。

例如对样品经表面经 Ar⁺溅射处理后 C、N、Ni、V 等元素的溅射与未溅射处理的浓度之比均小于 1,表明了这些元素高浓度地富集于表面;而样品经氯化萃取后的 XPS 结果发现有机 C 与 N 化合物主要富集于样品表面(样品表面浓度与主体浓度之比远大于 1)。大部分可被有机溶剂萃取,例如萃取后表面 C 浓度由 20.1% 降至 11.6%。

另外, Si 与 Al 两元素的表面浓度低于其主体浓度,经 Ar⁺溅射处理后,由于剥除了与表面结合较强且不被萃取的组分, Si 与 Al 的浓度均有增强。其中 Al 的浓度增加更大(由 10—13% 增至 42—55%),定性地揭示了 Al 与有机化合物的结合较 Si 更强。

样品中还存在一类粒子包括黄铜矿及硫酸盐化合物。这些矿物质小集团,亦被有机化合物严重覆盖,这些有机物只能通过溅射处理除去,而不能用萃取方法除去。

以上的表征试验建议:重金属元素或以小悬浮粒子或沉积在固体表面。可溶态金属有可能会先形成络合物,然后与固体表面反应时会形成海棉絮状沉淀。当金属元素以小悬浮粒子存在时,经常会富集于悬浮粒子的内部;而与固体反应时,一般是富集于表面。

3. 结 语

研究表明,有毒重金属元素在香港海洋沉积物中的浓度远高于厦门地区。对重金属如何经大气进入海洋污染的机理研究尚不清楚。香港 Pb 污染源主要是汽车燃烧尾气及工业流失物。香港 PAH's 的污染亦远严重于厦门地区,其污染源主要为石油。沉积物中有机组分主要是以层状覆盖于表层;而金属元素则以可交换态离子或是悬浮粒子不均匀地分散在沉积物固体表面。某些金属元素有可能嵌入表面有机物中。

参 考 文 献

- [1] 庄峙厦,洪华生,张路平,王小如,洪丽玉.厦大学学报(自然科学版),1994;33:832
 [2] Zajac GW, Fleisch T H, Lee FSC. J. Vac. Sci. Technol., 1987; A6, 3 219, 1992

(下转第 384 页)

分析：积分器（见图 11）、计数电路、控制电路都是正常的，均具有 A/D 转换功能和数据运行计数功能，可见故障最大的可能性是在积分开关，检查场效应管 BG5 的源、漏—栅 P—N 结有微漏电，可用万用表测其反向电阻只有几 K 欧姆，而好的管子反向电阻应是 ∞ 。

以上是以 DF5 型数字电压表为例说明数字电压表常见故障的原因和解决方法其基本原理和方法也运用于其他类型的数字电压表。

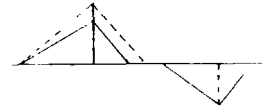


图 12 正、负积分高度不同

参 考 文 献

- [1] 清华大学编·晶体管脉冲数字电路
[2] 李啸·数字电压表的原理和修理·测量出版社

（上接第 341 页）

Analysis of Marine Sediments and the Surface Characterization for the Organic and Inorganic Bindings

Wang Xiaoru, Zhuang Zhixia, Wang Yiru,
Zhang Zhigang, Yang Pengyuan

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Lee F. S. C

(Department of Chemistry, Hong Kong Baptist University, Hong Kong)

Abstract The heavy metals in 12 marine sediments from Hong Kong Victoria Harbor and 9 ones from Xiamen Harbor were phase analyzed with ICP—AES and ICP—MS; PAH' s in those sediment samples were analyzed with GC—MS. Multi—techniques were applied to characterize the surface interactions for organic and inorganic bindings of marine sediments. The pollution situations in both Hong Kong and Xiamen areas were evaluated in the present work.

Key words: marine sediments, harmful heavy metals, PAH' s, surface analysis of sediments