

错流超滤技术在海水胶体态铀、钍、镭同位素和有机碳研究中的应用*

陈 敏

(厦门大学海洋系, 厦门 361005)

郭 劳 动

(Department of Oceanography, Texas A & M University, 5007 Avenue U, Galveston, TX 77551, USA)

黄奕普 高众勇 蔡毅华 蔡明刚

(厦门大学海洋系, 厦门 361005)

摘 要 建立了由预过滤装置、蠕动泵、中空纤维超滤膜(Arnicon H10P10-20, 标称截留分子量 10 KDa)和连接管组成的错流超滤系统, 利用荧光标记的 40 KDa 葡聚糖和已知放射性活度的²³⁴Th 示踪剂评估了超滤膜的截留和吸附性质, 探讨了²³⁴Th 在超滤过程中的渗透行为, 考查了该系统用于实际海水样品时铀、钍、镭同位素和有机碳的质量平衡状况。结果表明, 10 KDa 中空纤维超滤膜对 40 KDa 葡聚糖具有良好的截留效率(85%), 而吸附损失率为 18%。铀、钍、镭同位素和有机碳在超滤过程中均达到极佳的质量平衡, 回收率 $R = 95\% \sim 98\%$, 优于大多数文献报道的值。²³⁴Th 在超滤过程中的渗透行为可以很好地用渗透模型加以描述。研究组分胶体态含量占“溶解”态含量的份额大小顺序如下: 钍同位素、有机碳、镭同位素约等于铀同位素, 这与钍为强颗粒活性元素、铀和镭为水溶性元素的地球化学性质相吻合。

关键词 错流超滤技术 海洋胶体 铀、钍同位素 镭同位素 有机碳

中图分类号: P734.2

1 引言

在传统的海洋学研究中, 通常采用孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜将海水分成颗粒相和“溶解”相

本文于 1999-05-10 收到, 修改稿于 2000-03-24 收到。

* 国家自然科学基金资助项目(编号: 49706069); 国家自然科学基金委员会国际合作基金资助项目(98-美 014)。

第一作者简介: 陈 敏, 男, 30 岁, 副研究员, 博士, 从事同位素海洋学研究。

进行各种化学组分的海洋地球化学研究,然而最近大量的研究表明,作为“溶解”相重要组成部分的海洋胶体,鉴于它在粒径谱中所处的重要位置(即介于低分子量有机物与颗粒有机物之间),对于海洋环境中有机物质、痕量金属和放射性核素的生物地球化学循环有着重要影响^[1-5],因此有必要将胶体由传统研究中的“溶解”相提取出来,独立地进行研究.错流(Cross-flow)超滤技术的发展和运用使这一愿望得以实现.

在海洋胶体的研究中,建立高效、可靠的胶体分离系统是获得准确数据的前提和保证.为此,美国国家自然科学基金委员会(NSF)、海军研究署(ONR)和美国能源部(DOE)共同组织了全美 10 多家实验室进行了错流超滤系统研究海洋胶体的比对计划^[6].尽管不同实验者的结果存在一些差异,但也获得了一些共识,如在利用错流超滤技术收集海洋胶体的过程中,必须仔细进行超滤系统的清洗及样品的处理、检验超滤膜的有效截留分子量、监测研究组分的质量平衡状况、报告实验所采用的富集系数等^[6-9].由此可见,在实际样品的研究之前准确评价超滤系统运行的可靠性是非常必要的.

本文分别利用荧光标记的 40 KDa¹⁾葡聚糖(Dextran)和已知放射性活度的²³⁴Th 示踪剂检验了本实验室建立的错流超滤系统中超滤膜的截留和吸附性质,考查了该系统在实际海水样品处理中铀、钍、钍同位素和有机碳的质量平衡状况,并探讨了²³⁴Th 在超滤过程中的渗透行为.

2 研究方法

2.1 错流超滤系统和超滤过程

研究用超滤系统的构成部件如图 1 所示,主要由海水预过滤器、蠕动泵、中空纤维超滤膜组件和连接管组成.天然海水的预过滤装置为板框式压滤器,配有直径 150 mm,孔径 0.22 μm 的混合纤维素酯膜.蠕动泵用于提供超滤过程所需的动力,本研究中采用美国 Cole-Parmer 公司生产的座地式 Masterflex 泵.中空纤维超滤膜组件由美国 Amicon 公司生产,型号为 H10P10-20,该超滤膜由聚砜材料制成,标称截留分子量为 10 KDa.连接管包括 Masterflex Norprene 82#管和聚丙烯管,这些材料对海水中的有机物质及痕量金属的吸附均很少.

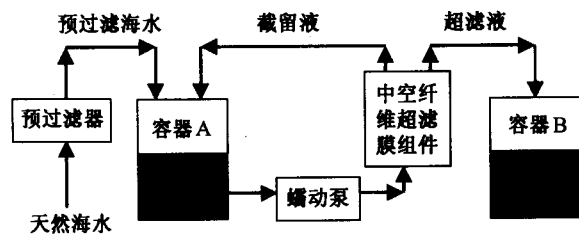


图 1 超滤系统示意图

超滤过程中,海水样品首先经过预过滤装置以除去粒径大于 0.22 μm 的颗粒物质,然后储存在一个聚丙烯容器(A)中.利用蠕动泵将预过滤海水泵入中空纤维超滤膜组件,小于超滤膜孔径的物质将通过超滤膜成为超滤液进入另一个容器(B)中,大于超滤膜孔径的物质随截留液沿平行于超滤膜表面的方向回流至容器 A 中.以此浓缩模式

连续运转,海水中的胶体物质即不断富集在样品容器 A 中.在后面的讨论中,将预过滤海水称为“溶解”相(以符号 D 表示);透过超滤膜的溶液称为超滤液(以符号 U 表示);被超滤膜截留

1) KDa 即千道尔顿.

的组分称为截留液(以符号 R 表示, 胶体即留于其中)。显然, 本研究中超滤液溶质的分子量小于 10 KDa, 而胶体则定义为介于 10 KDa 和 $0.22 \mu\text{m}$ 之间的物质。

2.2 样品的采集和超滤

海水样品均采自厦门大学工学馆附近海域, 经孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤后进行超滤。每份样品超滤前超滤系统分别用 1% Micro-90 清洗剂(Cole-Parmer 公司生产)、 0.2 mol/dm^3 NaOH 溶液和 0.2 mol/dm^3 HCl 溶液洗涤超滤膜组件和连接管道, 在各种清洗溶液之间及之后均用大体积蒸馏水洗涤, 使超滤液及截留液的 $\text{pH} \approx 7$ 。此外, 每份样品超滤前均用约 5 dm^3 预过滤海水样品对系统进行预处理, 弃去该预处理溶液, 之后正式进行测试样品的超滤。样品超滤完成后, 用 2 dm^3 蒸馏水洗涤超滤膜, 蒸馏水洗涤过程的超滤液和截留液分别合并至海水样品的超滤液和截留液中, 然后分别测定超滤液和截留液中有关组分的含量。蒸馏水洗涤完成后再用 2 dm^3 0.1 mol/dm^3 HCl 或 0.1 mol/dm^3 NaOH 溶液在超滤系统中循环并各浸泡 10 min, 以进一步洗脱膜吸附的组分, 实验中亦同时测定 HCl 或 NaOH 洗涤液中感兴趣组分的含量。

2.3 示踪剂实验

2.3.1 荧光标记高分子量葡聚糖的示踪实验

为了确认所用中空纤维超滤膜组件的完好性, 利用荧光标记的 40 KDa 葡聚糖作为示踪剂检验了该超滤膜的截留和吸附性质。天然海水经孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后, 采集两份分样用于海水荧光本底的测定。将 40 KDa 荧光标记的葡聚糖加入到 20 dm^3 预过滤海水中, 配成 9 nmol/dm^3 浓度的葡聚糖溶液, 混匀。采集两份分样测定超滤前溶液的荧光强度。将加了荧光标记葡聚糖的海水进行超滤, 具体方法如 2.2 所述。鉴于糖类物质在碱性溶液中的溶解度较高, 故超滤完成后分别用蒸馏水和 0.1 mol/dm^3 NaOH 溶液进行洗涤。分别采集超滤液、截留液、蒸馏水洗涤液和 NaOH 洗涤液, 测定它们的荧光强度。

2.3.2 ^{234}Th 的示踪实验

为了探讨钍同位素在超滤过程中的渗透行为, 进行了该示踪实验。取经孔径 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤的天然海水 (22.5 dm^3), 加入由 $^{238}\text{U} - ^{234}\text{Th}$ 平衡溶液分离出的 ^{234}Th 示踪剂 2 cm^3 [$(7.009 \pm 0.058) \text{ Bq/cm}^3$], 搅拌后放置 6 h, 让 ^{234}Th 达到吸附平衡。取出 2 dm^3 溶液用于“溶解”相 ^{234}Th 放射性活度 (D_{Th}) 的测定, 剩余溶液如 2.2 所述进行超滤。每 2 dm^3 超滤液收集起来作为一份样品测定 ^{234}Th 放射性活度 (U_{Th})。超滤结束后用 2 dm^3 0.9 mol/dm^3 HCl 洗涤超滤系统, 收集样品截留液和 HCl 洗涤液, 分别测定其中 ^{234}Th 的放射性活度。

2.4 各组分的测定

2.4.1 镭同位素的测定

“溶解”相、超滤液中的镭同位素用涂敷有 MnO_2 的聚丙烯纤维富集, 将纤维甩干后直接封闭于扩散管中, 测定 ^{224}Ra 、 ^{226}Ra 的放射性活度。截留液中的镭同位素利用 BaSO_4 共沉淀法富集, 沉淀经 EDTA 溶液溶解后封闭于扩散管中, 用同样方法测量 ^{224}Ra 和 ^{226}Ra 。 ^{224}Ra 采用 ^{220}Rn

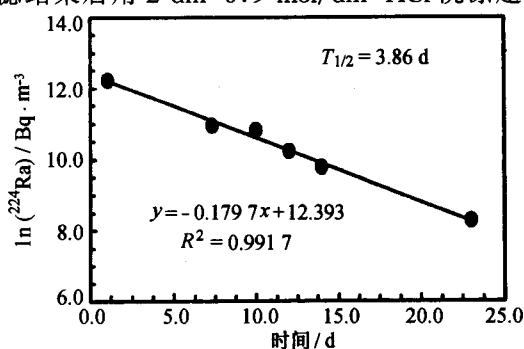


图2 ^{224}Ra 半衰期的验证

的连续射气闪烁法测定, ^{226}Ra 的放射性活度利用射气闪烁法通过测定其子体 ^{222}Rn 的放射性活度测得, 具体方法详见文献[10]. 研究中笔者测定了超滤液中 ^{224}Ra 放射性活度随时间的衰变情况(图 2), 由实测数据可计算出 ^{224}Ra 半衰期为 3.86 d, 与理论值(3.64 d)在误差范围内相吻合, 证明了测量方法的可靠性.

2.4.2 铀同位素的测定

“溶解”相、超滤液、截留液、洗涤液分别加入已知活度的 ^{232}U 作为产额示踪剂, 利用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀富集溶液中的铀同位素, 通过强碱性阴离子交换树脂进行分离、纯化. ^{238}U , ^{234}U 的放射性活度由 8 路 α 能谱仪(美国 ORTEC 公司产品)测量, 详细流程见文献[11].

2.4.3 ^{234}Th 的测定

各相溶液中的 ^{234}Th 均用 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沉淀富集, 并用 $8 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HNO}_3$ 转型的阴离子交换树脂柱分离、纯化, 将含有 ^{234}Th 的 $9 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ HCl}$ 洗脱液蒸至小体积后直接滴加于测量盘中, 利用低本底 α/β 计数器(BH1216 型, 北京核仪器厂产品)通过测定其子体 $^{234\text{m}}\text{Pa}$ 的 β 放射性活度获得 ^{234}Th 放射性活度^[11].

2.4.4 有机碳和荧光强度的测定

用于有机碳分析的样品收集于经预先灼烧的 125 cm^3 玻璃瓶中, 用 $50\% \text{ H}_3\text{PO}_4$ 酸化至 $\text{pH} \approx 2$, 置于冰箱中 ($T < 4^\circ\text{C}$) 保存. 有机碳经高温催化氧化后用总有机碳分析仪(Shimadzu TOC-5000A)测定, 数据误差小于 5%.

用于荧光强度测量的样品收集于预先灼烧的 50 cm^3 棕色玻璃瓶中, 利用 Hitachi F-1000 荧光测量仪测定样品的相对荧光强度. 测量时设定发射波长和激发波长分别为 493 和 520 nm. 所给样品数据均扣除了未加荧光标记物的天然海水本底.

3 结果和讨论

3.1 超滤膜的截留和吸附性质

利用荧光标记的 40 KDa 葡聚糖作为示踪剂, 我们可以揭示超滤膜组件的截留与吸附性质, 从而检验超滤膜的完好性^[9, 12]. 超滤膜截留大分子物质的能力以表观截留系数 RC 表示:

$$RC = 1 - [U]/[D], \quad (1)$$

式中, $[D]$ 、 $[U]$ 分别代表预过滤海水和超滤液中荧光物质的相对荧光强度.

糖类物质在超滤膜的吸附损失由下式计算得出:

$$\text{吸附损失}(\%) = ([D] \times V_0 - [U] \times V_U - [R] \times V_R - [d - \text{H}_2\text{O}] \times V_{\text{H}_2\text{O}} - [\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}}) / ([D] \times V_0) \times 100\%, \quad (2)$$

式中, $[D]$, $[U]$, $[R]$, $[d - \text{H}_2\text{O}]$ 和 $[\text{NaOH}]$ 分别代表预过滤海水、超滤液、截留液、蒸馏水洗涤液和 NaOH 洗涤液中荧光物质的相对荧光强度, V_0 , V_U , V_R , $V_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 V_{NaOH} 分别为相应溶液的体积. 结果如表 1 所示, 实验所用 10 KDa 超滤膜对 40 KDa 葡聚糖的表观截留系数为 0.85. 在全美错流超滤系统的对比计划中, 研究者们揭示了各种品牌 1 KDa 超滤膜的截留特征^[7~9], 与之相比, 本研究所检测到的 10 KDa 中空纤维超滤膜的截留效率明显要比大多数结果来得高, 与生产厂家的标称数值相吻合. 超滤膜使用前进行有效截留系数的校验是非常重要的, 例如 Gustafsson 等^[9]曾报道一根新的标称为 1 KDa 的 Osmonics PT1 超滤膜却有约 50

KDa 的孔径。本实验获得的良好截留效率证明研究所用的超滤膜是完好的。

10 KDa 超滤膜对 40 KDa 葡聚糖的吸附损失率为 18% (见表 1)。Gustafsson 等^[9]研究了各种品牌 1 KDa 超滤膜对糖类物质的吸附行为,其吸附损失率由 2% 变化至 75%。Dai 等^[12]报道的吸附损失率为 33%。鉴于多糖类物质是海洋胶体的重要组分之一,因此在应用超滤技术进行海洋胶体研究中必须关注超滤膜对它的吸附性质。由表 1 可见,蒸馏水和 NaOH 溶液回收的糖类物质占初始总量的 21%,今后在进行海水超滤过程,尤其是研究海水中多糖类物质的生物地球化学行为时,超滤完成后务必采用合适的试剂洗脱膜上吸附的物质,以免造成不同样品间的交叉沾污以及研究结果的偏差。目前我们仍无法准确了解超滤膜组件对这些物质的吸附主要是化学吸附或物理吸附,因此也就无法将洗涤试剂洗脱的组分是归于胶体态还是归于超滤液中^[8,9],建议今后在报道海洋胶体的研究结果时将该洗脱组分独立列出,以供评价不同实验室所获得的结果。

表 1 荧光标记 40 KDa 葡聚糖示踪实验结果*

样品名称	相对荧光强度		平均荧光强度
	样品 I	样品 II	
BG	0.000	0.000	0.000
DW	0.313	0.310	0.311 5
UW	0.047	0.048	0.047 5
RW	1.780	1.740	1.760
d-H ₂ O	0.177	0.180	0.178 5
NaOH	0.464	0.456	0.465
表观截留系数 RC	0.85		
吸附损失/(%)	18		

* 实验参数: $V_0 = 20.0 \text{ dm}^3$, $V_U = 18.820 \text{ dm}^3$, $V_R = 1.650 \text{ dm}^3$, $V_{H_2O} = 2.0 \text{ dm}^3$, $V_{NaOH} = 2.0 \text{ dm}^3$, $CF = V_0/V_R = 18.02$.

3.2 铀、钍、镭同位素和有机碳的质量平衡关系

质量平衡关系以回收率 R 表示:

$$R(\%) = ([U] \times V_U + [R] \times V_R + [HCl] \times V_{HCl}) / ([D] \times V_0) \times 100\%, \quad (3)$$

式中, $[D]$, $[U]$, $[R]$, $[HCl]$ 分别代表预过滤海水、超滤液、截留液和盐酸洗脱液中研究组分的浓度, V_0 , V_U , V_R , V_{HCl} 分别代表相应相的溶液体积。尽管回收率 $R(\%)$ 可能并非是超滤实验成功与否的绝对指标^[9,13],但它仍是评价超滤实验结果的一个简便而有效的参数^[6-8,12]。若 $R > 100\%$ 则意味着超滤过程中研究组分受到沾污;若 $R < 100\%$ 则说明超滤过程存在研究组分的损失。

对铀、钍、镭同位素和有机碳的研究表明,利用本研究建立的错流超滤系统获得的 ^{238}U , ^{234}U , ^{234}Th , ^{226}Ra , ^{224}Ra 和有机碳(OC)的质量平衡关系均很好(见表 2),回收率 $R = 95\% \sim 98\%$, 优于大多数文献报道的值。该结果表明在超滤过程中这些组分受到的沾污或损失是很小的,应用该系统进行海洋胶体态铀、钍、镭同位素和有机碳的研究可获得准确的结果。一些研究表明,超滤膜对颗粒活性元素(如 Th)的吸附通常较大(尤其是标称截留分子量为 1 KDa 的超滤膜),由此获得的质量平衡状况较差^[12,14],但利用本研究建立的超滤系统和所采用的实

验流程却获得了极佳的质量平衡关系,表明所采用的 10 KDa 中空纤维超滤膜对 ^{234}Th 的吸附损失很小,它对于颗粒活性核(元)素的研究更加适合。

在所研究的厦门湾天然海水样品中,胶体态铀、镭同位素的放射性比度均很低,分别为 0.073 Bq/m^3 (^{238}U), 0.027 Bq/m^3 (^{234}U), 0.067 Bq/m^3 (^{226}Ra)和 0.350 Bq/m^3 (^{224}Ra),表明这些核素在海洋环境中与胶体的结合力较弱。同时,笔者计算了各研究组分胶体态含量占“溶解”态含量的份额($F_{c/d}$),其大小次序如下:钍同位素、有机碳、镭同位素约等于铀同位素,其中 ^{234}Th 主要以胶体态形式存在($F_{c/d}$ 为 73%),而铀、镭同位素则主要以真溶解态形式存在($F_{c/d} \leq 2\%$),这与钍为强颗粒活性元素、铀和镭为水溶性元素的地球化学性质相吻合。

表 2 铀、钍、镭同位素和有机碳的质量平衡关系

样品序号	研究组分	S	CF ³⁾	[D] ¹⁾	[U] ¹⁾	[R] ¹⁾	[HCl] ¹⁾	R %	[C] ^{1,3)}	$F_{c/d}$ ³⁾ /(%)
1	^{238}U	27.32	17.90	37.91 ± 0.72	36.16 ± 0.81	37.49 ± 1.03	2.60 ± 0.21	96	0.073 ± 0.073	0.2
				43.58 ± 0.82	41.11 ± 0.91	41.57 ± 1.12	3.54 ± 0.24		0.027 ± 0.080	
2 ²⁾	^{234}Th	27.46	9.45	623.0 ± 5.2	120.8 ± 1.7	4415.4 ± 228.6	334.8 ± 50.8	98	454.4 ± 24.1	72.9
				3.188 ± 0.008	2.977 ± 0.002	4.447 ± 0.400	<i>n. d.</i>		0.067 ± 0.013	
3	^{226}Ra	26.65	22.00	78.02 ± 0.05	74.383 ± 0.750	82.167 ± 0.300	<i>n. d.</i>	96	0.350 ± 0.130	9.4
				224Ra	26.65	22.00	0.05		0.750	
4	OC	27.46	9.45	1.974	1.524	5.042	0.809	98	3.372	18.8

1) 各相中核素数据的单位均为 Bq/m^3 , OC 单位为 mg/cm^3 , *n. d.* 表示未检测到。

2) 2号样品中加入 ^{234}Th 示踪剂,故 ^{234}Th 放射性活度比天然海水来得高。

3) $CF = V_0/V_R$, $[C] = ([R] - [U])/CF$, $F_{c/d} = 1 - [U]/[D] = [C]/[D] \times 100\%$ 。

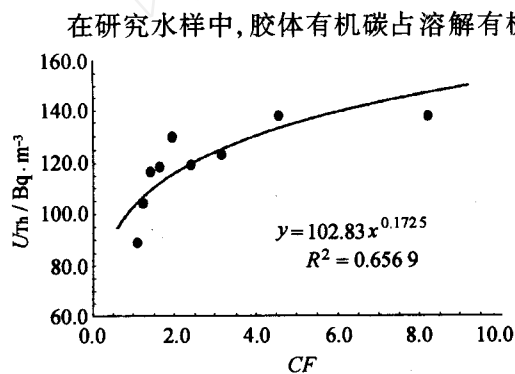


图 3 超滤液 ^{234}Th 放射性比度与富集系数的关系

在研究水样中,胶体有机碳占溶解有机碳的份额为 18.8%,显示了近岸海水具有较高胶体有机碳的特征。Guo 和 Santschi^[5]的研究表明,胶体有机碳浓度由近岸向开阔大洋海域逐渐降低,其中大于 10 KDa 的高分子量有机碳占“溶解”有机碳的份额由近岸水的 30% 变化至大洋水的 3%,本研究的结果落在上述范围内。较高的 $F_{c/d}$ 值与水样采集区域较靠近岸边及受生活废水排放影响较大等有关。

3.3 超滤过程中 ^{234}Th 的渗透行为

在 ^{234}Th 的超滤实验中,笔者监测了超滤液中 ^{234}Th 放射性比度随富集系数(CF)的变化情况(图 3)。 U_{Th} 放射性比度随富集系数的增大呈指数式增加,这一变化图像在胶体有机碳及部分痕量金属元素的研究中均有发现^[7,8,12]。利用超滤液 ^{234}Th 放射性比度的时间序列数据及预过滤海水中 ^{234}Th 的放射性比度,笔者计算了各时

间样品和积分样品中胶体态 ^{234}Th 的百分含量,其计算公式分别如下:

各时间序列样品为

$$F_{c/d} = 1 - (U_{\text{Th}})_i / D_{\text{Th}},$$

积分样品为

$$F'_{c/d} = 1 - \sum_{i=1}^n (U_{\text{Th}})_i / (D_{\text{Th}} \cdot i).$$

图4给出了 $F_{c/d}$ 和 $F'_{c/d}$ 随富集系数的变化,从中不难看出,每一时间点超滤液中的 ^{234}Th 含量并不能代表超滤结束后 U_{Th} 的积分值,当 $CF > 3$ 时,积分样品的 $F'_{c/d}$ 相当恒定,而各时间序列样品的 $F_{c/d}$ 则变化较大.该结果表明,在进行超滤研究时,应采集超滤结束后的积分超滤液进行研究组分的分析,如果随机地在超滤过程中任一时间点采集样品用于分析的话,获得的胶体态组分浓度将与实际值产生较大偏差.由 $F'_{c/d}$ 随 CF 的变化情况看, CF 选定在4以上为宜.

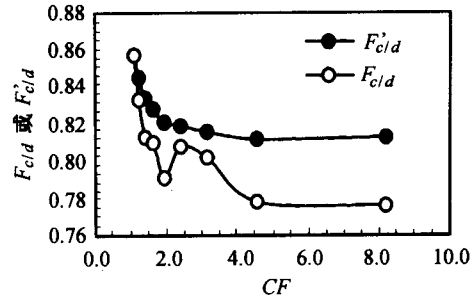


图4 $F_{c/d}$ 、 $F'_{c/d}$ 与富集系数 CF 的关系

分子量小于或等于超滤膜截留分子量的溶质在超滤过程中的渗透行为已普遍采用渗透模型进行描述^[7,8,12,18,19].该模型假定超滤过程中超滤膜的截留性质稳定且对组分的吸附较小,则可以建立超滤液组分浓度与富集系数的关系为

$$\log(C_p) = (1 - P_c) \times \log(CF) + \log(C_{f0} \times F_c), \quad (4)$$

式中, C_p 为超滤液中研究组分的浓度; P_c 为渗透系数; C_{f0} 为预过滤海水溶液中分子量小于超滤膜截留分子量之组分的初始浓度.显然,当 $P_c = 1$ 时, $C_p = C_{f0}$,即在超滤过程中,超滤液中研究组分浓度保持恒定,当 $P_c < 1$ 时, $\log(C_p)$ 将与 $\log(CF)$ 呈线性正相关.

将笔者获得的 U_{Th} 放射性比度随 CF 变化的时间序列数据进行拟合可知, $\log(U_{\text{Th}})$ 与 $\log(CF)$ 具有良好的线性关系: $\log(U_{\text{Th}}) = 0.172 \times \log(CF) + 2.012$,故超滤过程中 ^{234}Th 的渗透行为可用渗透模型加以很好地描述.根据拟合方程的斜率和截距可得: $P_c = 0.83$, $C_{f0} = 123.8 \text{ Bq/m}^3$.Dai等^[12]利用同一模型研究了有机碳在1 KDa超滤膜中的渗透行为,获得的 P_c 大多介于0.78~0.89之间;Wen等^[8]研究获得Cu, Ni, Cd, Mn, Pb, Zn的渗透系数 $P_c = 0.56 \sim 0.95$,本研究得到的数值与这些研究结果相吻合.

由模型得出预过滤海水中分子量小于超滤膜截留分子量的 ^{234}Th 的放射性比度(C_{f0}),与我们超滤结束后对积分超滤液样品实测的结果($[U] = 120.8 \text{ Bq/m}^3$,见表2)极为吻合,这就为我们提供了两种准确计算海水胶体态研究组分浓度的方法,其一是采集超滤结束后的积分超滤液进行分析,结合富集系数和实测的截留液中研究组分的浓度计算得出,其二是利用样品处理过程中超滤液组分浓度的时间系列数据和渗透模型进行计算.当然,由实验工作的强度考虑,第1种方法更加简便、易行.

4 结语

利用新建立的错流超滤系统进行海洋胶体态铀、钍、镭同位素和有机碳的研究,重点评价

该系统在胶体研究方面的可行性,由研究结果获得如下认识:

- 4.1 10 KDa 中空纤维超滤膜对 40 KDa 葡聚糖具有良好的截留效率,证明所用超滤膜是完好的,但在今后的研究中须注意膜对海水中多糖类有机物质的吸附现象.
- 4.2 超滤过程中铀、钍、镭同位素和有机碳均获得极佳的质量平衡,回收率介于 95%~98% 之间,表明实验过程中研究组分受到的污染或损失均很小.
- 4.3 ^{234}Th 在超滤过程中的渗透行为可以很好地用渗透模型加以描述,由此可准确计算海水中胶体态 ^{234}Th 的含量.
- 4.4 研究组分胶体态含量占“溶解”态含量的份额大小顺序如下:钍同位素、有机碳、镭同位素约等于铀同位素,这与钍为强颗粒活性元素、铀和镭为水溶性元素的地球化学性质相吻合.

参考文献

- 1 Moran S B, Buesseler K O. Size-fractionated ^{234}Th in continental shelf waters off New England: implications for the role of colloids in oceanic trace metal scavenging. *J Mar Res*, 1993, 51: 893~922
- 2 Amon R M W, Benner R. Rapid cycling of high-molecular-weight dissolved organic matter in the ocean. *Nature*, 1994, 369: 549~552
- 3 Guo L, Santschi P H, Cifuentes A, et al. Cycling of high molecular weight dissolved organic matter in the Middle Atlantic Bight as revealed by carbon isotopic (^{13}C and ^{14}C) signatures. *Limnol Oceanogr*, 1996, 41: 1 242~1 252
- 4 Guo L, Santschi P H, Baskaran M. Interactions of thorium isotopes with colloidal organic matter in oceanic environments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 1997, 120: 255~271
- 5 Guo L, Santschi P H. Composition and cycling of colloids in marine environments. *Reviews Geophysics*, 1997, 35: 17~40
- 6 Buesseler K O, Bauer J, Chen R, et al. Sampling marine colloids using cross-flow filtration: overview and results from an inter-comparison study. *Mar Chem*, 1996, 55: 1~31
- 7 Guo L, Santschi P H. A critical evaluation of ultrafiltration for dissolved organic carbon in seawater. *Mar Chem*, 1996, 55: 113~127
- 8 Wen L S, Stordal M C, Tand D, et al. An ultraclean cross-flow ultrafiltration technique for the study of trace metal phase speciation in seawater. *Mar Chem*, 1996, 55: 129~152
- 9 Gustafsson O, Buesseler K O, Gschwend P M. On the integrity of cross-flow filtration for collecting marine organic colloids. *Mar Chem*, 1996, 55: 93~111
- 10 谢水臻. 南海及厦门邻近海域镭同位素地球化学的研究[博士论文]. 厦门大学, 1994. 91
- 11 陈敏, 黄奕普, 邱雨生. 天然海水中 ^{238}U , ^{234}Th 的富集、纯化与测定. *同位素*, 1997, 10(4): 199~204
- 12 Dai M H, Buesseler K O, Ripple P, et al. Evaluation of two cross-flow ultrafiltration membranes for isolation marine organic colloids. *Mar Chem*, 1998, 62: 117~136
- 13 Whitehouse B G, Yeats P A, Strain P M. Cross-flow filtration of colloids from aquatic environments. *Limnol Oceanogr*, 1990, 35: 1 368~1 375
- 14 Baskaran M, Santschi P H, Benoit G, et al. Scavenging of Th isotopes by colloids in seawater of the Gulf of Mexico. *Geochim Cosmochim Acta*, 1992, 56: 3 375~3 388
- 15 Niven S E H, Kepkay P E, Boraie A. Colloidal organic carbon and colloidal ^{234}Th dynamics during a coastal phytoplankton bloom. *Deep Sea Res, Part II*, 1995, 42: 257~273
- 16 Santschi P H, Guo L, Baskaran M, et al. Isotopic evidence for the contemporary origin of high-molecular weight organic matter in oceanic environments. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 625~631
- 17 Huh C A, Prahl F G. Role of colloids in upper ocean biogeochemistry in the northeast Pacific elucidated from ^{238}U - ^{234}Th disequilibria. *Limnol Oceanogr*, 1995, 40: 528~532
- 18 Logan B, Jiang Q. Molecular size distributions of dissolved organic matter. *J Environ Eng*, 1990, 116: 1 046~1 062

- 19 Kilduff J, Weber W J Jr. Transport and separation of organic macromolecules in ultrafiltration processes. *Environ Sci Technol*, 1992, 26: 569~577

Application of the cross-flow ultrafiltration technique to the study of colloidal uranium, thorium, radium isotopes and organic carbon in seawater

Chen Min,¹ Guo Laodong,² Huang Yipu,¹ Gao Zhongyong,¹ Cai Yihua,¹ Cai Minggang¹

1. *Department of Oceanography, Xiamen University, Xiamen 361005*

2. *Department of Oceanography, Texas A & M University, 5007 Avenue U, Galveston, TX 77551, USA*

Abstract—A cross-flow ultrafiltration system, including a prefilter (0.22 μm), a Masterflex pump and a polysulfone hollow fiber 10 KDa ultrafiltration membrane (Amicon H10P10-20), is evaluated for its feasibility in sampling colloidal uranium, thorium, radium isotopes and organic carbon (OC) in seawater. The retention characteristics and sorptive potential of the 10 KDa ultrafilter are examined through laboratory experiments using a 40 KDa fluorescein-tagged dextran and standard ^{234}Th as tracers. The mass balance of ^{234}U , ^{238}U , ^{234}Th , ^{224}Ra , ^{226}Ra and OC during ultrafiltration is also evaluated. The results show that the 10 KDa ultrafiltration membrane can indeed retain the 40 KDa dextran with a retention coefficient of 0.85. However, sorptive loss of the 40 KDa dextran to the system is 18%. Mass balance of uranium, thorium, radium isotopes and OC are excellent, with recoveries ranging from 95% to 98%, indicating that losses or contamination problems during ultrafiltration are minimal. The concentration of ^{234}Th in the permeate, when plotted as a function of concentration factor, is found to fit an ultrafiltration permeation model. Percentage of colloids in the dissolved phase decreases as follows: thorium isotopes, organic carbon, radium isotopes about equaling uranium isotopes, which is consistent with their geochemical properties, i. e., thorium is a particle-reactive nuclide while uranium and radium are more soluble in seawater.

Key words Cross-flow ultrafiltration, marine colloids, thorium isotopes, uranium isotopes, radium isotopes, organic carbon