



海水中 ^{144}Ce 的分析方法

李培泉

(中国科学院海洋研究所)

^{144}Ce 和 ^{141}Ce 是热核武器试验、原子能工厂和核舰艇装置产生的裂变核素和感生核素。在核试验时,其产额分别为6.4%和6.0%。虽然它的半衰期和在海水中停留的时间均较短,但由于它属于高毒性和中毒性同位素,对人类、生物和环境有一定的危害,所以常列为海洋污染调查项目之一。近年来,由于核试验大大减少而对其研究少了一些,但我们认为随着原子能和平利用事业的发展,继续开展这一核素分析方法的研究和进行局部海区污染调查仍是十分必要的。

国外对于海水中放射性铈的测定也和其它核素一样是从两方面进行的:一是从放射化学的角度来研究浓集、分离和净化的条件及其程序;一是从核物理测试仪器入手,改进、研制高灵敏度和高选择性的核辐射仪器。从目前来看,真正精确可用的方法是将二者的结合。

一、海水中 ^{144}Ce 的测定

1. 核辐射探测器直接测定法(包括浓缩之后直接用仪器测定)

虽然有人直接用 γ 谱仪测定样品中的铈同位素,但由于铈同位素浓度太低,仪器的灵敏度达不到,效果并不理想。到目前为止,这种方法还没有被人们采用。

一般比较广泛采用的方法是,先用适当的方法从大体积海水中将超微量的铈同位素浓集起来,然后再用仪器测定。例如,海水可以通过一个由三氧化二铝和亚铁氰化钴钾组成的二层过滤床(厚度为1.3厘米), ^{137}Cs 在通过这个过滤床时,被亚铁氰化钴钾吸住,而 ^{144}Ce 和 ^{141}Ce 就吸附在三氧化二铝上,取下三氧化二铝,干燥后,用大面积 γ 谱仪直接测定。

有人则是将大量海水经过0.45微米的滤膜后,再用氢氧化铁共沉淀,然后用带NaI(Tl)晶体的能谱仪测定,其 ^{144}Ce 的光电峰为0.134MeV。

目前,比较通用的是0.45微米的滤膜,它可以把不同形态的核素分开,过滤液就视为溶解部分,其余的为不溶解部分。应当对两部分都进行分析,才能得到海水中的铈同位素总量。但是,运用这种技术,过滤器的堵塞、吸附等都会使两部分的比列发生变化。如果单独使用溶液,就会使其值失真。然而,在目前不需要特别小心检查技术的情况下,不过滤(尤其是外海水)也是可以的。

采用直接测定法需时很长,大约10小时,即使采用反符合测定系统,需要时间也很长,因而,这种方法并未显示出它的优点,故目前应用不普遍。

2. 放化分离与仪器测定相结合方法

A. 沉淀法:通过富集、分离、净化等程序制备纯净的铈化合物(与载体一起),然后用 γ 谱仪NaI(Tl)晶体或 β 计数器测定 γ 或 β 放射性,这是当前广泛应用的方法。

广泛使用的共沉淀剂有铁、钛的氢氧化物,二氧化锰,草酸铈,亚铁氰化物等。其中铁、钛的氢氧化物应用较多。分离、净化的方法仍然是一般常用的沉淀法、离子交换法或溶剂萃取法和萃取色层法。

Ivanova(1967)采用了如下的方法测定海水中的铈同位素:先将 ^{144}Ce (载体)以亚铁氰化物形式沉淀,然后溶解在HCl中,铈再通过形成氢氧化铈进行纯化,最后用仪器以草酸铈形式测定。

目前,测定铈的方法仍然是以早期研究裂变产物时采用的那些主要程序:先形成氢氧化

铁沉淀,用氟化物、氢氧化物、碘酸盐、草酸盐净化。有时为了排除锆、钍等多种核素的干扰,可将高价铈还原为三价铈,再用碘酸锆清扫。为了分离得彻底,有时需要进行多次重复操作。

在进行物理测量时,如有 ^{144}Ce ,可借助于铝吸收片法(230毫克/厘米²),用G-M计数管测定 ^{144}Pr ($E_{\beta}=3.00\text{MeV}$)的放射性。这种方法对于0.1—2000微微居里/升的海水样品是可行的。Neville就曾应用以上方法测定了海水的 ^{144}Ce 含量为0.1微微居里/升。

在Ivanova ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 、 ^{144}Ce 的联合分析方法的叙述中,首先用亚铁氰化钾除 ^{137}Cs ;剩余的溶液加氯化铵和无水碳酸钠(12:25)形成碳酸盐沉淀;含铈的沉淀溶于盐酸中,再以氢氧化铈形式分离 ^{144}Ce ;最后以草酸铈形式进行 γ 测定。

在Kamed介绍的方法中,除应用沉淀法之外,又加了一个阴离子交换去污步骤。基本程序为:取200升海水,加铁、铈载体,其量分别为300毫克和30毫克;用氢氧化铁富集,其中铈用亚铁氰化镍共沉淀;用盐酸溶解沉淀;阴离子交换树脂(Dowex-1 $\times$ 8)纯化,目的在于除去铀、超铀元素和铁。流出液中的铈则以氢氧化物形式沉淀,以后顺次转为氟化物、氢氧化物,最后灼烧成二氧化铈,用带NaI(Tl)晶体的 γ 谱仪进行测定。 ^{144}Ce 的光电峰选为0.314MeV以和 ^{232}Th 分开。用此法测定了 ^{144}Ce 含量为0.05—1.1微微居里/升。方法比较灵敏可靠。

1959年,Sugihara所报道的对海水中铈、铈、铈和镭等核素的分析方法,主要是用氢氧化铁沉淀(pH为8—9)法先将铈、铈与稀土分开。如果样品中还有铈、钍、钍、钍、钍等,也可通过这一步骤将其富集到稀土元素的氢氧化物沉淀中。用阴离子交换法、硫化物沉淀法除钍和铈,用硫酸钡沉淀清扫钍、 ^{210}Pb 以及其它天然放射性核素。剩余的稀土元素和钍通过氢氧化物、氟化物和草酸盐等步骤加以纯化,最后用阳离子交换法分离单个稀土元

素。铈以二氧化铈的形式称重、测量。在样品中,如果没有铈、钍、钍和钍等多种核素,可以省掉许多清扫步骤。这种方法在几个核素的综合分析中是可行的。

B.萃取法:目前,采用萃取法分离海水中的铈正在受到广泛的注意。这个方法的基本步骤是:在20升酸化海水中加入铈和铈载体,以氢氧化物形式将稀土元素分离出来,继而转为草酸盐沉淀,灼烧沉淀并溶于含有溴酸钠的9N硝酸中,将铈氧化成四价,然后用甲基异丁基酮(MIBK)萃取。用溴酸钠-9N硝酸洗涤后,再用含几滴 H_2O_2 的水反萃取;形成草酸盐沉淀,当 ^{144}Ce 与子体 ^{144}Pr 达到平衡后进行测定。 ^{144}Ce 与 ^{144}Pr 能迅速达到平衡,在通过 ^{144}Pr β 测定来决定 ^{144}Ce 含量时,应当注意使用足够厚度的铝片以便除去 ^{144}Ce 和 ^{141}Ce 的 β 辐射。

类似的方法是用氢氧化铁共沉淀铈,沉淀溶于浓HCl中,通过阴离子交换后,再形成氢氧化物沉淀,最后MIBK萃取净化。用此法可测到0.1微微居里/升的 ^{144}Ce 。

长屋裕等人,在研究海水中人工放射性核素的物理化学状态时,采用了沉淀与萃取相结合的方法。在100—200升海水中,按每升海水加20毫升浓盐酸将海水酸化,加40—50毫克 Cs^+ 、10毫克 Ce^{3+} 和100毫克 Fe^{3+} 。加入10N的氢氧化钠中和,加碳酸钠;碱土金属和稀土元素以硫酸盐和氢氧化物的形式沉淀下来,过滤出的沉淀用于 ^{90}Sr 、 ^{144}Ce 分析,滤液用于 ^{137}Cs 分析。这个方法可以用同一水样测定几个核素,但步骤比较复杂。其中 ^{144}Ce 的分析程序可用示意图表示。

快速测定海水和生物样品中 ^{144}Ce 的方法,是在酸化海水中加入钛载体(三氯化钛10毫克/升海水),用氢氧化钠调pH为8.5—9.0;铈与氢氧化钛形成共沉淀;加25微克铈载体再形成一次氢氧化物沉淀;用硝酸溶解沉淀,在10N硝酸中用溴酸钾将铈氧化成四价,然后用HDE-HP-正庚烷(Di-(2-ethylhexyl)Hydrogen Phosphate-n-Heptane System)

除铈；磷酸三丁酯萃取除钇；剩余下来的铈用银氧化成四价，再以四丙基铵硝酸铈离子型络合物形式（Tetra-*n*-Propylammnium Nitratocerate）萃取到硝基乙烷和正己烷中，用盐酸-过氧化氢溶液反萃取。最后以草酸盐形式沉淀测定之。

还有一种以纯溶剂萃取铈的方法。该法是将海水调到 $\text{pH} = 1$ ，加钇和稀土载体进行平衡；然后调 $\text{pH} = 5$ ，溶液用 HDEHP-正庚烷进行萃取。萃取液中的混合稀土元素可用离子交换法分离，所采用的洗提剂是不同 pH 的 α -羟基异丁酸。此方法化学回收率为 60%，去污因子为 10^4 。这是一个值得考虑的方法。

C. 萃取-色层法：还进行了萃取法与色层分离相结合的方法的研究。当样品含有 ^{141}Ce 、 ^{147}Pm 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 ^{91}Y 等核素时，首先除掉 Zr/Nb 同位素。在 0.1N 的盐酸介质中，用 0.5M HDEHP 萃取；用 8N 盐酸反萃三次，除去稀土族的一价二价阳离子；然后用 0.5M 的三正辛胺（Tri-*n*-Octyl-Amine）-苯萃取纯化，水相蒸干，再用 0.1N 的盐酸浸取。在 HDEHP-纤维素色层床上进行单个稀土元素的分离。此法比较快速可靠，值得研究。

二、海洋生物和海洋沉积物中 ^{144}Ce 的测定

关于海洋生物和海洋沉积物中 ^{144}Ce 的分离方法，从一些资料来看，其分析原理与海水是基本相同的。例如，在纯化处理时，用草酸盐沉淀将稀土族元素与 ^{95}Zr - ^{95}Nb 、 ^{106}Ru 、 ^{103}Ru 、 ^{137}Cs 等裂变产物进行初步分离，继而用氟化铈和磷酸高铈沉淀形式与 ^{95}Zr 及其它稀土元素进一步分离。然后将铈还原成三价状态，以碘酸钆作清扫剂进一步除去 ^{95}Zr 、 ^{234}Th 及一些四价干扰元素，最后以草酸盐形式称重、计数。

如果可能，也可采用 HDEHP-纤维柱分

离法，或 HDEHP 萃取法。

生物和沉积物的分析方法与海水不同的是，如何从样品中将铈提取出来和如何除掉干扰性元素，如硅、磷酸盐和氯化物等。通常生物样品需要灰化、浸取或熔融浸取等。

三、看 法

目前，海洋环境样品中 ^{144}Ce 的分析正从物理仪器的直接测定和放射化学的分析两个方面向前发展，虽然直接用仪器测定还受到灵敏度等方面的限制，而在实际工作中未有得到广泛应用，但还是有前途的值得探索的。

放射化学分离法，在实际工作中还占有比较重要的位置，但是从发展的趋势来看，必须与先进仪器相结合，并且自身也需要进一步革新。

在 ^{144}Ce 的分析方法中，沉淀法虽然是经典方法，去污效果也好，设备试剂也易解决，但步骤繁琐，费时较多，并不理想。

离子交换法、萃取法和萃取色层法以及它们之间的结合都已广泛应用，但相比之下，萃取法、尤其是反相色层法可能有更多的优点，萃取剂有甲基异丁基酮（MIBK）、四正丙基铵等，其中酸性磷类萃取剂二（2-乙基己基）磷酸（即 HDEHP 或 D_2EHPA ，商品名称 P_{204} ）在分离过程中已应用十分普遍。

萃取色层法（或称反相分配色层法）是一种近期发展起来的方法。它具有萃取法的选择性和色层分配过程的高效性的特点，有可能广泛地应用于 ^{144}Ce 等核素的分析上。应当注意，目前用 HDEHP-硅藻柱萃取色层法测定裂变产品的 ^{144}Ce 已获得良好的效果。

^{144}Ce 的世界分布服从于一般核素的规律，但在海水中由于自身的物化特性、生物吸收特性及衰变性质，又别于其它核素。

（参考文献略）