

海洋环境中铈的分析方法简评

李培泉

(中国科学院海洋研究所)

在研究海洋放射性污染时, ^{141}Ce ($T^{1/2}=32.5$ 天), ^{144}Ce ($T^{1/2}=285$ 天) 的放射性测定也是一个重要的项目, 因为它们核裂变过程中产额较高, 而且在1—3年内的大气沉降物中占有较大的比例。为了研究这两个同位素进入海洋后的运动规律, 需要对天然铈的含量及其变化作一了解。因此, 了解铈的分析方法是有意义的, 也是必要的。

铈在稀土元素中占有重要位置。自然界中, 稀土元素都是很分散的, 主要以卤化物、氧化物(主要为含铈、铈的复氧化物)、碳酸盐、硅酸盐形式存在, 在海水中主要以氢氧化物形式存在。海水中的铈含量一般为 $(1-5) \times 10^{-6}$ 毫克/升范围内。在石灰质型的沉积物中, 铈含量为 3.5×10^{-3} 毫克/千克; 在粘土质型沉积物中, 含量为 3.45×10^{-2} 毫克/千克。

铈具有较易生成稳定的四价状态的特点, 其它稀土元素则不具备, 故可以单独从其它稀土元素中分离出来, 同时, 也可和其它非稀土元素分离开。目前铈的测定方法有重量法、容量法、比色法、紫外分光光度法、x射线荧光光谱法、中子活化法等, 下面就其中几种方法作一简略介绍。

一、容量法

该法是根据铈的氧化还原反应进行的, 样

品用氧化剂(氧化剂可以用高硫酸铵、铈酸钠或二氧化铅等)将铈氧化成高价铈, 然后用标准的还原剂(如二价铁的标准溶液或硫酸亚铁等)进行滴定。在将样品制成溶液后, 先用草酸盐法形成稀土元素的沉淀, 继之在550—600°C下将草酸盐灼烧成氧化物, 再用2:1硝酸溶解之。为了防止二氧化铈不易溶解, 需加过氧化氢, 待全部溶解后, 蒸发、浓缩到较小体积, 以赶走过量的硝酸。加入10%的硫酸100毫升(氧化时的介质)、1%的硝酸银5毫升(作催化剂)和高硫酸铵数克以进行氧化, 在电热板上煮沸5—10分钟, 破坏过量的高硫酸铵, 冷至室温, 加入几滴邻二氮菲指示剂, 以硫酸亚铁铵标准溶液滴定到刚呈红色为止。这种方法适于含铈的矿物性物质或富铈的沉积物。

应用此法时, 酸度不可太高(高硫酸铵分解生成过氧化氢, 重新将铈还原为三价), 也不能太低(容易生成碱式硫酸铈沉淀)。如用铈酸钠为氧化剂时, 酸度太低, 铈酸盐容易水解; 如果用二氧化铅, 则可避免以上问题的发生。此时, 指示剂需要用邻二氮菲或 α, α' -联吡啶, 用亚铁盐标准溶液滴定到溶液由黄色变成红色, 即为终点。

如用二苯胺磺酸钠时, 终点的溶液颜色由紫色变为浅黄绿色。

四价铈也可以用抗坏血酸为还原剂进行滴定, 滴定应在有氨基乙酸-盐酸-氯化钠为缓冲

参考文献

- [1] Rashid, M. A., 1969. Maritime Sediments 5:44—50.
- [2] Rashid, M. A., 1974. Geol. Surv. Can. paper 74-30, pp.123—132.
- [3] Rashid, M. A., 1975. Bedford Institute of

- Oceanography Ocean Science Reviews, vol. 3, 1973/74, pp. 43—51.
- [4] Schnitzer, M., 1971. In "Organic Compounds in aquatic Environments", 638 p. (eds. Faust, S. J. et al.) Marcel Dekker, Inc., New York.
- [5] Василевская, Н. А., И ДР. 1977. Океанология 17: 459—469.

溶液的介质中进行。

二、比色法和紫外分光光度法

在以硝酸银为催化剂时,用高硫酸铵将三价铈氧化成四价铈,然后进行比色。也可以用四价铈在酸性介质中将马钱子碱、联苯胺、对氨基苯磺酸、二苯胺、焦性没食子酸、吗啡等氧化成深色物质,进行比色测定。

用四价铈将有机试剂氧化成色的方法,其灵敏度要比用四价铈本身颜色的方法高一些。例如,硝酸马钱子碱与四价铈作用先形成红色,再转为橙色,最后为棕色,这种颜色要比四价铈本身的颜色深四、五倍。

海水中的铈含量要比矿物或某些富铈的沉积物低得多,对这种样品可以用紫外分光光度法测定。这里很重要的一步是进行富集。当然,海洋沉积物经过一定的处理也可以用紫外分光光度法。这个方法的实例如下:

取海水 200 升,用 4 克三氯化铁作载体,首先使其形成氢氧化铁的共沉淀来富集铈,沉淀 2N HCl 溶解,溶液在 80°C 保持几小时,离心,除掉残渣。溶液稀释到 100 毫升,加入足够的 0.1M NaEDTA ,然后上阳离子交换柱(Dowex-50)。铁、铈和其它阳离子都被吸附,然后用 2N HCl 洗涤铁和其它阳离子,用 4N HCl 洗提铈,所用体积均为 40 毫升。从离子交换树脂带下来的有机物质用 HNO_3 和 H_2SO_4 除掉。取溶液进行紫外光度测定,在海水测定中最低浓度可达 0.004 微克/升。

三、中子活化法

用中子活化法测定海水中的铈和稀土元素已得到了较大的注意。该法主要包括三个步骤:样品制备、照射活化、分离测定。

样品制备时一般先用氢氧化铁共沉淀法将铈富集起来。将 10 升海水酸化到 $\text{pH} \approx 1$,加入 ^{88}Y 作示踪体、130 毫克纯净的三氯化铁作载体,通氨气或加氢氧化铵形成氢氧化铁沉淀,此时铈被富集起来,用 HCl 溶解沉淀,其中的铁离子和铈等元素通过阴离子交换柱除

掉,从洗提液中用氢氧化铁沉淀镧族元素,沉淀干燥并使其转入干净的石英管中,加热密封。石英管进行活化,即在中子通量为 $10^{13} \cdot \text{n} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$ 的条件下照射三天,样品用酸溶解,然后加入 1 毫克载体 (Sc , Lu , Y , Tu) 和 0.5 毫克的其它元素,用溴酸盐-过氧化氢和 4M HNO_3 氧化溶液,然后再使其还原,目的在于使载体和放射性铈能够达到完全的交换。用氟化物和氢氧化物分离铈和镧,用 HCl 溶解沉淀,用 H^+ 型 Dowex-50 树脂 80 毫克吸附镧元素,然后装柱,用 α -羟基异丁酸分离单个稀土元素,所需时间 8 小时左右。

洗提液中的各种镧系元素可在碱性溶液中 ($2\text{N NH}_4\text{OH}$) 用 8-羟基喹啉沉淀之,最后用 β 法或 γ 谱仪法测定放射性。

为了控制中子流,在每一个照射管上安放一个铝箔通量控制器。所有镧系元素的稀释标准溶液也都要在一定的条件下进行照射。标准的铈比活性可以用来测定镧系元素的浓度。

一般都是用 Dowex-50 和 α -羟基异丁酸来分离稀土元素,有时也利用 2-(2-乙基己基)正磷酸通过色层法分离稀土,这时可以用塞里塑料 (Celite) 作支持剂,用不同浓度的 HCl 洗提。通过这种方法可以检出 0.006 微克/升的铈。

原子吸收光谱法,由于不能在通常的谱线范围内显示出铈的吸收带,故目前还正在处于探索阶段。x 射线荧光光谱分析也是正在发展中的方法,但实际应用不多。重量法由于灵敏度不高,不能达到测定海洋样品的要求,故未有得到广泛应用。

我们认为,中子活化法是灵敏可靠的方法,但必须具有中子源或反应堆等设备,而且需要进行同位素分析和测定的条件,这对一般实验室来说是困难的。比色法、容量法适于富铈的样品,对海洋环境样品尤其对海水样品不太适应,因此,紫外分光光度法由于其具有较高的灵敏性和简便性,所以是目前比较理想的方法。