

HDEHP 萃取测定锶-90 的研究

——正交试验选择 HDEHP 萃取的最佳条件

弋 昌 厚 李 福 德 张 荣 德*

(四川大学化学系) (四川省工业卫生研究所) (四川大学化学系)

前文^[1]中曾概述二-(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)萃取法分离测定⁹⁰Sr的进展,研究过HNO₃—HDEHP—甲苯体系中萃取分离⁹⁰Sr的子体产物⁹⁰Y,并制定了环境样品中⁹⁰Sr的分析程序。鉴于采用庚烷或己烷作稀释剂具有萃取后澄清较快,可以避免甲苯的挥发性和毒性的实际意义,有必要进一步加以研究。但以往的研究^[2,3],从HCl溶液中萃取⁹⁰Y,在浓HCl条件下实现反萃取,而提出的分析程序,虽经稀酸洗涤和Aliquant 336萃取两次处理,对某些核素的去污系数仍然较低,如对¹⁴⁷Pm的去污系数只能达到20,以致要考虑为干扰核素。

这里用正交试验设计和分析,报道对HNO₃—HDEHP—正庚烷体系中萃取分离⁹⁰Sr的子体产物⁹⁰Y的研究。所用仪器、试剂同文献[1]。

正 交 试 验

根据萃取机理^[4],参考单因子不同水平对钇回收率的影响,选定四个因子各三个水平,考察不同条件下HDEHP萃取钇的回收率(表1)。

表1 因子水平表

因 子	I 水 平	II 水 平	III 水 平
A. 水相溶液的 pH 值	A ₁ :0.8	A ₂ :1.2	A ₃ :1.0
B. HDEHP 在正庚烷中的浓度	B ₁ :10%	B ₂ :20%	B ₃ :15%
C. 洗涤酸度, HCl	C ₁ :0.2N	C ₂ :0.3N	C ₃ :0.5N
D. 反萃取酸度, HNO ₃	D ₁ :3N	D ₂ :6N	D ₃ :5N

每号试验的操作均按表头设计所示计划,于60毫升溶液中,加入20毫克Y³⁺载体,100毫克Sr²⁺载体,用等体积HDEHP—正庚烷萃取,40毫升HCl溶液洗涤有机相,等体积HNO₃反萃取。然后将反萃取液进行草酸盐沉淀,灼烧至恒重,求得钇的百分回收率。每号试验均重复一次。

试验1. 判别交互作用显著性的2⁴全面试验 各因子选定前两个水平在L₁₆(2¹⁵)表上作全面试验,结果见表2。

本文1977年5月12日收到。

* 四川大学放射化学专业毕业生。

表 2 二 水 平 全 面 试 验

水平 试号	表头	A B A×B C A×C B×C D A×D B×D C×D															钇回收率%-70	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	y _{i1}	y _{i2} = y _{i1} + y _{i2}
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4.6	9.0
2	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	22.5	24.8
3	1	1	1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	5.6	6.7
4	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	20.6	24.1
5	1	2	2	1	1	2	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	-27.5	-25.3
6	1	2	2	1	1	2	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	12.7	14.2
7	1	2	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2	1	1	-27.9	-26.9
8	1	2	2	2	2	2	1	1	2	2	1	1	1	1	2	2	4.0	11.0
9	2	1	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	-3.1	-0.8
10	2	1	2	1	2	2	1	2	2	1	2	1	2	1	2	1	17.4	24.1
11	2	1	2	2	2	1	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	-3.1	5.1
12	2	1	2	2	2	1	2	1	2	1	2	1	1	2	1	2	20.6	26.4
13	2	2	1	1	2	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	1	-32.6	-24.6
14	2	2	1	1	2	2	2	1	2	1	1	2	2	1	1	2	4.8	8.6
15	2	2	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	-31.4	-26.9
16	2	2	1	2	2	1	1	2	2	1	1	2	1	2	2	1	4.8	13.0
I _j		52.2	204.5	33.6	28.8	43.5	18.2	26.3	-199.1	38.0	97.1	40.8	24.2	19.1	28.6	34.5	Σ = 54.5	
II _j		2.3	-150.0	20.9	25.7	11.0	36.3	28.2	253.6	16.5	-42.6	13.7	30.3	35.4	25.9	20.0	$\bar{y} = 1.70$	
I _j -II _j		49.9	354.5	12.7	3.1	32.5	-18.1	-1.9	-452.7	21.5	139.7	27.1	-6.1	-16.3	2.7	14.5	CT = 92.82	
(I _j -II _j) ²		2490.01	161.29	161.29	9.61	1256.25	327.61	3.61	204937.29	462.25	19516.09	734.41	37.21	265.69	7.29	210.25		
S		77.81	3927.20	5.04	0.3	33.01	10.24	0.11	6404.29	14.45	609.88	22.95	1.16	8.30	0.23	6.57		

$$S_{\text{总}} = \sum_{j=1}^4 \sum_{i=1}^4 y_{ij}^2 - CT = 11327.63, f_{\text{总}} = 31 \quad S_{\text{总}_1} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^4 y_{ij}^2 - CT = 11121.52, f_{\text{总}_1} = 15$$

$$S_{\text{总}_2} = S_{\text{总}} - S_{\text{总}_1} = 206.11, f_{\text{总}_2} = 16$$

$$S_{\text{总}_1} = S_7 + S_{11} + S_{13} + S_{14} + S_{15} = 38.16, f_{\text{总}_1} = 5$$

除表中所列变动平方和外, 由于 $S_{A \times B}$, S_C , $S_{C \times D}$ 皆小于 mS_{e_1} , 因此把它们并入 S_{e_1} , 得出:

$$S'_{e_1} = 44.66, \quad f'_{e_1} = 8.$$

从而

$$S_e = S'_{e_1} + S_{e_2} = 250.77, \quad f_e = 24.$$

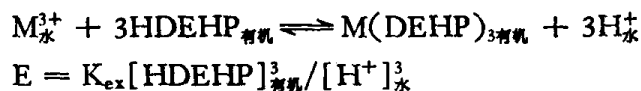
表 3 试验 1 的方差分析表

方 差 来 源	S	f	mS	F	显 著 性
A	77.81	1	77.81	7.45	*
B	3927.20	1	3927.20	375.81	**
A × C	33.01	1	33.01	3.16	
B × C	10.24	1	10.24	0.98	
D	6404.29	1	6404.29	612.85	**
A × D	14.45	1	14.45	1.38	
B × D	609.88	1	609.88	58.36	**
误差 e	250.77	24	10.45		
总计	11327.65	31	$F_{0.05}(1, 24) = 4.26, \quad F_{0.01}(1, 24) = 7.82$		

表 3 方差分析的结果得出: 所有交互作用中仅有 $B \times D$ 显著。

试验 2. 3^4 的拟因子试验 取 $L_{16}(2^{15})$, 按拟因子法并列。各合并列的赋闲列都取第一列, 交互作用 $B \times D$ 只占表上两列。

按表 4 设计, 不可能了解 $B \times D$ 在 B_1D_3 与 B_3D_1 时的效应。但试验 1 已提供 D_2 (如不是 D_2 就把相应水平换为第二水平) 有特别显著的效应, 而 D_2 是可以与 B_1 、 B_3 相遇的。同时从萃取反应机理上看^[4,5]:



式中 K_{ex} 为萃取平衡常数; HDEHP 在此种有机溶剂中为二聚体。萃取分配系数 E 直接随有机相中 HDEHP 浓度的三次方变化, 随水相酸度的三次方成反比变化。可见从 B_1D_3 与 B_3D_1 不可能获得最高的效应, 因而不影响最佳条件的选择。

按表 4 设计, 1—8 号实验正是试验 1 中 1、4、6、7、10、11、13、16 号实验, 取用这些结果试验 2 上半表所需数据就完全具备, 只需按要求作 9—16 号实验, 结果见表 4。

各因子的变动平方和, 为它所占两个列的 S_i 之和, 自由度都是 2。

$$S_e = S_{e_1} + S_{e_2} = 165.33, \quad f_e = 20.$$

方差分析的结果表明: 除因子 A 外, 试验 1 与试验 2 所指出的显著因子是一致的 (表 5)。

最优水平的选取

在 $L_{16}(2^{15})$ 上用拟因子法安排三水平因子后, 正交性不复存在, 但上半表、下半表分别具有正交性。同一因子不同水平要进行比较, 就要按上、下两半表第二水平的差值先求出有关的校正项 W , 直接比较 $\bar{I} + W$ 、 $\bar{II}$ 、 $\bar{III} - W$, 了解三个水平的优劣。

对因子 B 与 D 有

$$W_B = \frac{\Pi_{B\bar{F}} - \Pi_{B\bar{L}}}{2 \times 4} = 11.05, \quad W_D = \frac{\Pi_{D\bar{F}} - \Pi_{D\bar{L}}}{2 \times 4} = -6.63,$$

表4 三水平拟因子试验

$$S_{\mathcal{S}_2} = \sum_i y_{iA}^2, \quad f_{\mathcal{S}_2} = 31, \quad S_{\mathcal{S}_1} - CT = 6370.08, \quad f_{\mathcal{S}_1} = 15, \quad S_{\mathcal{S}_2} - S_{\mathcal{S}_1} = 162.43, \quad f_{\mathcal{S}_2} = 16$$

表5 试验2的方差分析表

方差来源	S	f	mS	F	显著性
A	45.1	2	22.6	2.7	
B	2145.3	2	1072.7	129.2	**
C	16.7	2	8.4	1.0	
D	3316.0	2	1658.0	199.8	**
B × D	463.8	2	231.9	27.9	**
误差 e	165.3	20	8.3		
(赋闲)	217.4	1			
总计	6369.6	31	$F_{0.05}(2, 20) = 3.49, F_{0.01}(2, 20) = 5.85$		

由

$$\begin{aligned}\bar{I}_B + W_B &= 26.5, & \bar{I}_D + W_D &= -40.7, \\ \bar{II}_B &= -15.78, & \bar{II}_D &= 16.06, \\ \bar{III}_B - W_B &= 3.15, & \bar{III}_D - W_D &= 6.7,\end{aligned}$$

可知它们的最佳水平为 B_1 、 D_2 。但 $B \times D$ 也高度显著, 应将 B 与 D 各水平搭配的各种结果加以核验对比。

表6中对比结果表明 B_1D_2 对 $B \times D$ 也是最好的。

表6 $B \times D$ 各种可能的比较

校正后的量 D \ B	B_1	B_2	B_3
D_1	$\frac{y_1 + y_6}{2} + W_{B \times D} = -8.23$	$\frac{1}{2}(y_4 + y_7) + W_{B \times D} = -72.03$	
D_2	$\frac{1}{2}(y_2 + y_5) + W_{B \times D} = 27.07$	$\frac{1}{4}(y_3 + y_8 + y_9 + y_{14}) = 6.33$	$\frac{1}{2}(y_{12} + y_{15}) - W_{B \times D} = 24.53$
D_3		$\frac{1}{2}(y_{10} + y_{13}) - W_{B \times D} = -3.72$	$\frac{1}{2}(y_{11} + y_{16}) - W_{B \times D} = 15.93$

$$\text{注: } W_{B \times D} = \frac{(\bar{B}_2D_2)_F - (\bar{B}_2D_2)_T}{2} = \frac{y_9 + y_{14} - y_3 - y_8}{4} = -6.03.$$

关于因子 A , 其 I、II 水平的效应差别较大, 而 II、III 水平效应之差甚小, 因此试验1中 A 是显著而在试验2中又不显著了。不难看出, A 取 A_1 为佳。

以上分析说明, $A_1 B_1 C_0 D_2$ 为最佳条件。

工程平均与区间估计

因最佳条件中各因子都取 I 或 II 水平, $\hat{\mu}$ 与 δ 的计算回到表2进行。

$$\hat{\mu}_{A_1 B_1 C_0 D_2} = 70 + \bar{y} + \hat{a}_1 + \hat{b}_1 + \hat{d}_2 + (\hat{bd})_2 = 94.12\%,$$

$$\delta = \sqrt{F_{0.05}(1, e) \frac{mS_e}{n_e}} = \sqrt{4.26 \times \frac{10.45}{6.4}} = 2.64\%,$$

所以, 按 95% 的置信水准, 用 $A_1 B_1 C_0 D_2$ 进行 HNO_3 —HDEHP—正庚烷体系中萃取分离钪的回收率应为 $94.12 \pm 2.64\%$ 。

令

$$\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_{A_1B_1C_0D_2} = 94.12\%,$$

$$\bar{\mu}_2 = \bar{\mu}_{A_2B_1C_0D_2} = 90.0\%,$$

则得出,当水相溶液的 pH 值界于 0.8—1.2 时,按条件 $A_0B_1C_0D_2$ 进行萃取分离,钇回收率界于 $\bar{\mu}_2 - \delta$ 与 $\bar{\mu}_1 + \delta$ 之间,即区间 (88.36, 96.76)。

验证和讨论

首先固定 A_1 、 B_1 、 D_2 , 任意选定 C 进行最优条件的验证, 然后固定 B_1 、 D_2 , 取 C_3 的情况下, 任意选定 A 进行验证, 结果列于表 7。

表 7 验证的结果

$A_1B_1C_0D_2$		$A_0B_1C_3D_2$	
C_0 :HCl, N	钇回收率%	A_0 :pH	钇回收率%
		0.5	94.1
0.2	97.6	0.8	95.5
0.3	96.4	1.0	94.0
0.5	97.2	1.2	93.7
0.7	83.4	1.5	92.1

可见上述钇回收率的最优条件是可靠的。

水相 pH 值在 0.8—1.2 (甚至 0.5—1.5) 范围, 钇均有好的回收率。这对控制萃取条件有利, 甚至不使用 pH 计, 用 pH 试纸也能够获得满意的结果。

洗涤酸度在 0.2—0.5N HCl 范围, 钇均有好的回收率。这对提高去污系数有利, 如用 0.5N HCl 洗涤萃取有机相, 将在约 95% 的钇回收率情况下达到好的去污效果。

将 HNO_3 —HDEHP—甲苯萃取体系测定 ^{90}Sr 的分析程序^[1], 用正庚烷代替甲苯, 萃取的水相 pH 值改为 0.8, 洗涤的酸度改为 0.5N HCl, 反萃取的酸度改为 6N HNO_3 。测得新程序的去污系数列于表 8, 样品分析的结果列于表 9。

表 8 去污系数的测定结果

核 素	去 污 系 数
^{140}Ba — ^{140}La	$>2.7 \times 10^3$
去铈、钷裂变产物	1.5×10^3
^{212}Pb — ^{212}Bi	1.1×10^3
^{147}Pm	4.3×10^2
^{141}Ce	5.2×10^3
^{93}Zr — ^{93}Nb	5.4×10^4

表 9 环境样品中 ^{90}Sr 的分析结果

样 品	发烟硝酸法 (微微居里/克灰)	HNO_3 —HDEHP—正庚烷法 (微微居里/克灰)
牛 奶	0.70 ± 0.02	0.68 ± 0.04
白 菜	1.8 ± 0.1	1.9 ± 0.1
小 麦	0.48 ± 0.04	0.54 ± 0.03
沉 降 物	0.98 ± 0.05	0.97 ± 0.03
土 壤	0.17 ± 0.01	0.16 ± 0.01

可见无论在核爆静止期或核爆进行期,对于可能造成污染的核素,去污系数都能够满足要求。如用等体积 0.5N HCl 溶液分成三份洗涤有机相,对 ^{140}Ba — ^{140}La , ^{147}Pm 等的去污还会增加,钷回收率仍能保持约 95%。如用 0.7N HCl 溶液洗涤有机相,去污系数会更高,钷回收率也在 80% 以上。在直接测定生物样品中 ^{90}Y 而快速分析 ^{90}Sr 含量时,用 0.7N HCl 溶液洗涤有机相,就能够保证对 La、Ce、Pm 等的去污。

对于各种环境样品中 ^{90}Sr 的含量来说,用 HNO_3 —HDEHP—正庚烷萃取法测定的分析结果,与用发烟硝酸沉淀法^[6]测定的分析结果无显著差异。HDEHP 萃取法在高选择性的情况下达到了简便、快速、准确和适应性广。

致谢: 本工作承秦卫平同志给予帮助和指导,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 弋昌厚、李福德、刘隍、童明容, 生物化学与生物物理学报, **10** (1978), 59—70.
- [2] Flynn, W. W., *AAEC/TM*—421, 1967, 18.
- [3] Petrow, H. G., *Analy. Chem.*, **37**(1965), 584.
- [4] Peppard, D. F., Mason, G. W. & Moline, S. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5** (1957), 141.
- [5] De, A. K., Khopkar, S. M. & Chalmers, R. A., *Solvent Extraction of Metals*, Van Nostrand Reinhold Co., London, 1970, 28.
- [6] USAEC, NYO-4700 (3rd ed.), E-Sr-01-20, 1970.