

**NGHIÊN CỨU TÁCH ZIRCONI(IV) KHỎI CÁC TẠP CHẤT BẰNG
DI-2-ETHYLHEXYLPHOTPHORIC AXIT ĐỂ XÁC ĐỊNH CHÚNG BẰNG ICP-MS**

Đến tòa soạn 2 - 6 - 2014

Lê Bá Thuận, Nguyễn Xuân Chiến

Viện Công nghệ Xạ hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

Chu Mạnh Nhung

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - ĐH Thái Nguyên

SUMMARY

**SEPARATION OF ZIRCONIUM(IV) FROM IMPURITIES WITH
DI-2-ETHYLHEXYLPHOSPHORIC ACID FOR DETERMINATION OF THEM BY ICP-MS**

Investigation of the effects of extraction time, extractant concentration, diluents, acids and loading capacity of the extractant, sunfate with di-2-ethylhexyl phosphoric acid (DEHPA) in toluene on extracting of Zr(V) has been done. The optimal conditions for extraction of 30 mg/mL Zr(IV) are: 2 to 5M HNO₃, toluene diluent, 50% DEHPA, 1 hrs. for phase contact time. Extraction efficiency of Zr(V) increase in order: H₂SO₄ << HCl < HNO₃.

Extraction, stripping of Zr, Hf and scrubbing impurities have been studied and showed that using 3M and 6M HNO₃, can scrubbing 95% of almost investigated impurity elements and stripping about 20-26% of Zr(V). Obtained results allow to determine the content of impurities in Zr nuclear materials by ICP-MS technique after removal of Zr using extraction with DEHPA/toluene solvent.

Keywords: extraction, zirconium, HNO₃, DEHPA, toluene, impurities, ICP-MS.

1. MỞ ĐẦU

Zirconi (Zr) và các hợp kim Zr sạch hạt nhân được sử dụng chủ yếu để chế tạo vật liệu lò phản ứng và vỏ bọc thanh nhiên liệu hạt nhân do Zr có tiết diện bắt neutron nhiệt rất nhỏ và tính chất hóa lý đặc thù của kim loại hợp kim Zr. Yêu

cầu quan trọng của vật liệu Zr sạch hạt nhân là hàm lượng các tạp chất khá thấp. Vì vậy, cần xác định chính xác hàm lượng tạp chất nhằm phục vụ cho việc sản xuất, đánh giá vật liệu Zr dùng cho lò phản ứng hạt nhân.

Hiện nay có nhiều phương pháp phân tích hàm lượng tạp chất trong các vật liệu Zr, trong đó ICP-MS là một phương pháp phân tích hiện đại có độ chính xác cao, giới hạn phát hiện thấp cho phép xác định đồng thời nhiều nguyên tố. Tác giả Nakane Kiyoshi đã sử dụng ICP-MS độ phân giải cao để phân tích lượng vết các tạp chất như: Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Cs, La, Ce, Hf, Pb, Bi có trong bột ZrO_2 độ sạch hạt nhân [1]. Nhóm nghiên cứu Zhang và cộng sự đã sử dụng ICP-MS để xác định nhiều Ims trong Zr siêu mịn [2]. Các tác giả Burger và Riciputi đã sử dụng ICP-MS để xác định tỷ lệ đồng vị các nguyên tố trong một số vật liệu hạt nhân [3]. Ngoài ra, tác giả Conrad Gregoire và cộng sự đã sử dụng ETV-ICP-MS để xác định lượng vết một số nguyên tố đất hiếm (REEs), U và Th trong quặng zircon đơn khoáng [4]. Đặc biệt, nhóm tác giả Chen Shi-zhong và cộng sự đã phân tích xác định 14 REEs bằng ICP-MS trong ZrO_2 sạch sau khi tách nền Zr từ môi trường HNO_3 2M bằng tác nhân 1-phenyl-3-metyl-4-benzoyl-5-pyrazon (PMPB). Kết quả đã tách được 99,7% lượng Zr và phân tích được hàm lượng của 14 REEs với giới hạn phát hiện thấp và độ lệch chuẩn tương đối nhỏ [5].

Nghiên cứu của chúng tôi và các tác giả nêu trên cho thấy, khi nền mẫu lớn sẽ ảnh hưởng lớn đến kết quả phân tích tạp chất bằng ICP-MS. Do đó, cần phải tách nền Zr khỏi các tạp chất trước khi đo hàm lượng các tạp chất bằng ICP-MS [6]. Hiện nay, có nhiều phương pháp khác nhau để tách loại Zr, tuy nhiên,

phương pháp chiết dung môi với việc sử dụng các tác nhân chiết như TBP, DEHPA, Cyanex 272, PC88A,..., được đánh giá là phương pháp có nhiều triển vọng, trong đó các tác nhân chiết DEHPA, PC88A đang được nghiên cứu tách Zr ra khỏi các nguyên tố khác [7,8]. Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu khả năng chiết của Zr(IV) bằng tác nhân DEHPA nhằm ứng dụng để tách nền Zr(IV) ra khỏi các tạp chất khác phục vụ mục đích xác định các tạp chất trong vật liệu Zr sạch hạt nhân bằng phép đo ICP-MS.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hóa chất, dụng cụ và máy móc

Trong nghiên cứu này, các dung dịch chuẩn sau được sử dụng: dung dịch Zr; Hf; Ti ($1000\mu\text{g/mL}$) và dung dịch chuẩn hỗn hợp gồm 43 nguyên tố (Ag, Al, B, Bi, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn, Sc, Y và 14 REEs) $1000\mu\text{g/mL}$; Tác nhân DEHPA, HCl 36,5%, $HClO_4$ 72%, H_2SO_4 98%, HNO_3 65%, H_2O 18MΩ, toluen và các chất pha loãng khác đều có độ tinh khiết phân tích của Merck. Máy khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) Aligent 7500a-Mỹ, phễu chiết, máy lắc và các dụng cụ thường dùng trong phân tích.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chiết Zr(IV)

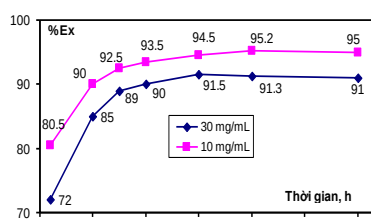
Các yếu tố ảnh hưởng được khảo sát gồm: thời gian tiếp xúc 2 pha (0,1-3 giờ), nồng độ tác nhân DEHPA/toluen từ (10-80%), toluen và 5 chất pha loãng khác, nồng độ các axit từ (0,5-8M), nồng

độ Zr(IV) từ (10-85 mg/mL), dung lượng chiết cực đại của DEHPA 50%/toluen, đánh giá một số tác nhân giải chiết Zr(IV) ra khỏi pha hữu cơ, số bậc chiết thích hợp theo giản đồ MC Cable-Thiele. Khảo sát hiệu suất chiết của Zr(IV) và một số nguyên tố trong môi trường HNO₃ bằng DEHPA/toluen được thực hiện với pha nước là dung dịch chứa các đại diện cho từng nhóm nguyên tố, gồm: Zr, Hf, Ti, K, Mg, Al, Fe(III), Co, Zn, Pb, As(V), Se(VI), La, Er, Tm, Yb, Lu, nồng độ mỗi nguyên tố đều là 1 mg/mL trong môi trường HNO₃ (1-3,5M). Pha hữu cơ là DEHPA 50%/toluen.

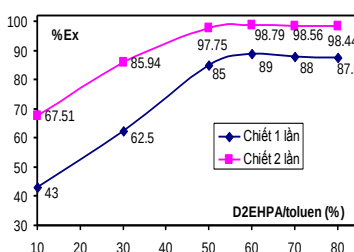
2.2.2. Nghiên cứu tách Zr(IV) từ môi trường HNO₃ bằng DEHPA/toluen

Pha nước chứa (Zr(IV) 30 mg/mL và 43 tạp chất, nồng độ mỗi nguyên tố tạp chất là 0,5 mg/L) trong môi trường HNO₃ từ (1-3,5M). Pha hữu cơ là DEHPA 50%/toluen.

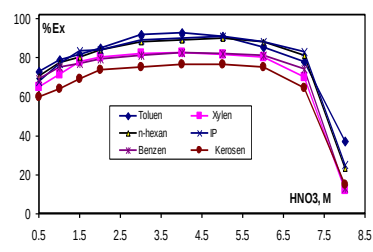
2.2.3. Quy trình chiết tách loại Zr



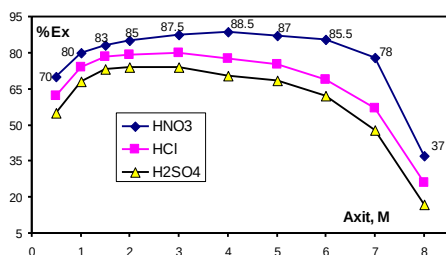
(1a)



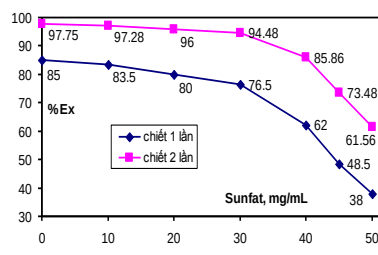
(1b)



(1c)



(1d)



(1e)

Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc pha (a), nồng độ tác nhân chiết (b), các chất pha loãng (c), bản chất và nồng độ axit (d) và nồng độ muối sunfat (e) đến khả năng chiết Zr.

Các điều kiện chiết tách: tỷ lệ V_o/V_a = 1/1 hoặc 2/1, thời gian tiếp xúc pha 1 giờ, thời gian phân pha 0,5 giờ ở nhiệt độ 25±0,5⁰C. Sau khi phân pha, tách lấy phần nước cái và cô cạn lần 1. Tiếp tục cô cạn lần 2 với 5mL hỗn hợp (HNO₃ 25%+HClO₄ 20%). Cuối cùng dùng HNO₃ 0,3M định mức đến 10 mL và đo trên máy ICP-MS Aligent 7500a. Các kết quả xác định nồng độ được dùng để tính hiệu suất chiết và đánh giá khả năng tách Zr khỏi các nguyên tố khác. Các thí nghiệm giải chiết Zr và các tạp chất cũng được tiến hành tương tự.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc pha, nồng độ tác nhân chiết, các chất pha loãng, bản chất và nồng độ axit và nồng độ muối sunfat đến khả năng chiết Zr

Các kết quả nghiên cứu được chỉ ra trên hình (1a, 1b, 1c, 1d, 1e).

Kết quả thu được cho thấy rằng, hiệu suất chiết Zr(IV) đối với hệ chứa 50% DEHPA đạt được khá cao, sau 1-2 lần chiết lượng Zr(IV) lên pha hữu cơ đạt giá trị dung lượng chiết là 29,985 mg/mL Zr(IV). Mặt khác, khi nồng độ DEHPA/toluen cao hơn 50%, thời gian phân pha dài hơn và gây khó khăn cho việc xử lý mẫu sau khi chiết. Vì vậy, nồng độ thích hợp được chọn là DEHPA 50%/toluen khi chiết Zr(IV) trong môi trường HNO₃ 2M. Kết quả trên hình 1c cho thấy, tác nhân toluen là thích hợp hơn cả khi pha loãng DEHPA dùng để chiết Zr(IV) trong môi trường HNO₃ 2M và axit HNO₃ cho hiệu suất chiết Zr(IV) cao hơn hẳn so với các môi trường HCl và H₂SO₄. Qua đó cũng nhận thấy khoảng nồng độ HNO₃ từ 2-5M là thích hợp hơn cả khi chiết Zr(IV) 30 mg/mL bằng tác nhân DEHPA 50%/toluen. Khác với axit HNO₃, H₂SO₄ đặc và (NH₄)₂SO₄/NH₄HSO₄ làm giảm hiệu

suất chiết của Zr(IV). Điều này được giải thích là do ion Zr(IV) đã tạo phức mạnh với ion SO₄²⁻ gây ra sự chiết cạnh tranh với tác nhân DEHPA hoặc tạo ra các phức mang điện tích âm dạng Zr(SO₄)₃²⁻ khó bị chiết lên toluen bởi tác nhân chiết axit như DEHPA. Kết quả này cho thấy, khi sử dụng axit sunfuric và muối sunfat để phá các mẫu Zr thường gây ảnh hưởng giảm hiệu suất chiết Zr(IV). Do đó, cần tìm phương pháp phá mẫu khác thích hợp hơn, chẳng hạn như sử dụng bom teflon với hỗn hợp các axit đặc (HCl+HNO₃+HF) để phân hủy mẫu.

3.2. Đánh giá khả năng giải chiết Zr(IV) bằng một số dung dịch axit

Để đánh giá khả năng giải chiết Zr(IV) ra khỏi pha hữu cơ DEHPA 50%/toluen (chứa 29,898 mg/mL Zr(IV)), chúng tôi sử dụng các dung dịch HCl, H₂SO₄, HNO₃ trong khoảng nồng độ (1-8M) để giải chiết Zr(IV) và kết quả giải chiết được chỉ ra trong bảng 1.

Bảng 1. Hiệu quả giải chiết Zr(IV) khỏi pha hữu cơ (DEHPA, 50%/toluen) bằng một số dung dịch axit

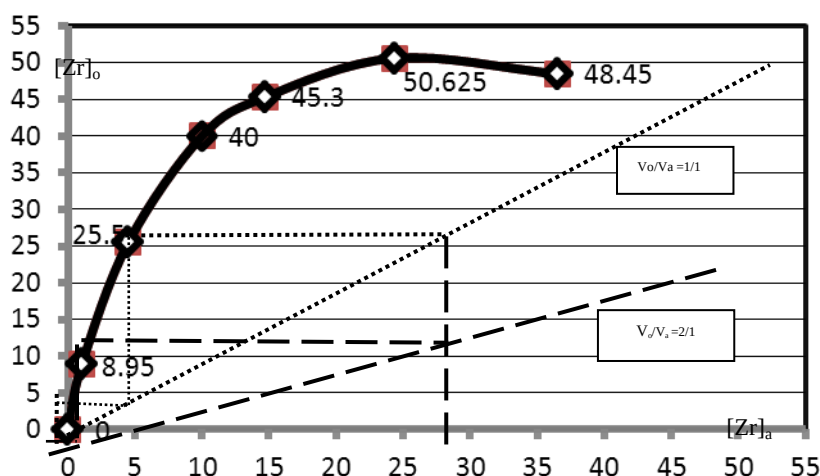
STT	Dung dịch	Mức độ giải chiết Zr (%)	STT	Dung dịch	Mức độ giải chiết Zr (%)
1	HCl 1M	20,5	11	HNO ₃ 6M	6
2	HCl 2M	26	12	HNO ₃ 8M	9,5
3	HCl 3M	27,5	13	HCl 1M +H ₂ O ₂ 1%	25
4	HCl 4M	28	14	HCl 2M +H ₂ O ₂ 1%	41
5	H ₂ SO ₄ 0,5M	94,5	15	HCl 1M +H ₂ O ₂ 2%	35
6	H ₂ SO ₄ 0,7M	95	16	HCl 2M +H ₂ O ₂ 2%	48
7	H ₂ SO ₄ 1M	98,5	17	HNO ₃ 2M +H ₂ O ₂ 1%	5,5
8	H ₂ SO ₄ 1,5M	98,7	18	HNO ₃ 4M +H ₂ O ₂ 1%	6,5
9	HNO ₃ 2M	3	19	HNO ₃ 2M +H ₂ O ₂ 2%	6
10	HNO ₃ 4M	4,5	20	HNO ₃ 4M +H ₂ O ₂ 2%	13

Trong trường hợp sử dụng dung dịch HCl (1-4M), chỉ giải chiết được 20,5-28% Zr(IV) ra khỏi pha hữu cơ. Khi có thêm H₂O₂ 1-2% mức độ giải chiết tăng lên từ 25-48%. H₂SO₄ trong khoảng nồng độ 0,5-1,5M đã giải chiết 94,5 - 98,7% Zr(IV). Mức độ giải chiết của các axit tăng theo thứ tự sau: HNO₃ < HCl < H₂SO₄. Tác nhân H₂O₂ bổ sung

vào các môi trường trên đã cải thiện được phần nào mức độ giải chiết Zr(IV). Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của các axit đến hiệu suất chiết Zr(IV) ở phần trên.

3.3. Giảm đồ MC Cable-Thiele trong hệ Zr(IV)-HNO₃ 2M - DEHPA 50%/toluen

Hình 2 biểu diễn giảm đồ MC Cable-Thiele khi chiết Zr(IV) - HNO₃ 2M- DEHPA 50%/toluen.



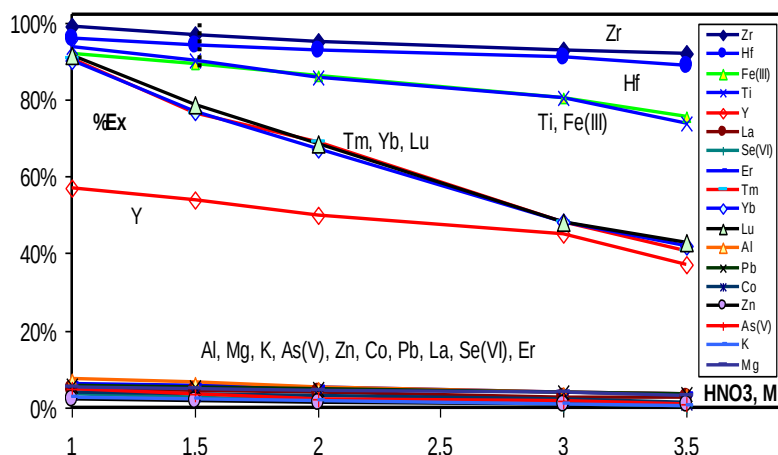
Hình 2. Giảm đồ MC Cable-Thiele trong hệ Zr(IV) (10-85 mg/mL) - HNO₃ 2M - DEHPA 50%/toluen.

Giảm đồ hình 2 cho thấy, khi sử dụng dung môi DEHPA 50%/toluen ở các thể tích pha $V_0/V_a=1/1$ và $2/1$, cần 3 hoặc 2 bậc chiết tương ứng để có thể chiết được 98,75% lượng Zr(IV) ban đầu. Vì vậy, trong các thí nghiệm sau chúng tôi sử dụng tỷ lệ thể tích pha $V_0/V_a=2/1$ khi chiết Zr(IV) trong HNO₃ bằng DEHPA.

3.4. Hiệu suất chiết của các nguyên tố trong môi trường HNO₃

Ảnh hưởng của axit HNO₃ đến hiệu suất chiết của Zr(IV) và một số nguyên tố tạp

chất khảo sát được trình bày trên hình 3. Kết quả cho thấy, hiệu suất chiết của các nguyên tố có xu hướng giảm khi tăng nồng độ axit. Tuy nhiên, mức độ giảm không giống nhau. Hiệu suất chiết của Zr, Hf rất cao và giảm không đáng kể từ (89-99%), Ti, Fe^{III} (74-93,5%), Tm, Yb, Lu (40,78-91,56%), Y(37-57%), Al(3,3-7,5%) và các nguyên tố khác có hiệu suất chiết rất nhỏ từ (0,65%) K đến (5,95%) Pb.



Hình 3. Hiệu suất chiết của Zr(IV) và một số nguyên tố trong HNO_3 với dung môi 50% DEHPA/toluen.

3.5. Khảo sát tách nền Zr(IV) khỏi các tạp chất

Trên cơ sở khảo sát hiệu suất chiết của Zr(IV) và một số nguyên tố trong môi trường HNO_3 ở trên, dung môi DEHPA 50%/toluen được sử dụng để tách Zr(IV) khỏi tạp chất từ hỗn hợp chứa

Zr 30 mg/mL và 43 tạp chất nồng độ riêng lẻ 0,5 mg/L trong môi trường HNO_3 3M. Kết quả sau 1 lần chiết bằng HNO_3 3M và 1÷2 lần giải chiết bằng dung dịch HNO_3 6M được chỉ ra ở các bảng 2a và 2b.

Bảng 2a. Sự phân bố của các nguyên tố ở hai pha khi chiết từ môi trường HNO_3 3M bằng DEHPA 50%/toluen và giải chiết 1 lần bằng HNO_3 6M

Tạp chất	Li, B, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Tl, Sc, Cd, Ag, Bi, Zn, Pb, Cu, Co, Ni, Mn, V, As, Se, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er	Tm, Yb, Lu	Y	Ti, Fe	Hf	Zr
Pha nước, (%)	100	85-87	91	58	25	20
Pha hữu cơ, (%)	Không xác định được	13-15	09	42	75	80

Bảng 2b. Sự phân bố của các nguyên tố ở hai pha khi chiết từ môi trường HNO_3 3M bằng DEHPA 50%/toluen và giải chiết 2 lần bằng HNO_3 6M

Tạp chất	Li, B, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Tl, Sc, Cd, Ag, Bi, Zn, Pb, Cu, Co, Ni, Mn, V, As, Se, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er	Tm, Yb, Lu	Y	Ti, Fe	Hf	Zr
Pha nước, (%)	100	95-96	96	65	32	26
Pha hữu cơ, (%)	Không xác định được	4-5	4	35	68	74

Từ kết quả ở bảng 2a và 2b cho thấy, khi sử dụng dung môi DEHPA 50%/toluen, qua 1 lần chiết từ môi trường HNO_3 3M và 1÷2 lần giải chiết bằng môi trường HNO_3 6M, đã tách được trên 95% hầu hết các tạp chất ra khỏi nền Zr(IV) và lượng Zr(IV) còn lại chỉ từ 20-26%. Theo khảo sát do chúng tôi thực hiện, lượng Zr(V) còn lại ở pha nước sẽ không gây ảnh hưởng đến phép xác định các tạp chất bằng phép đo ICP-MS, trừ nguyên tố Hf, Ti, Fe^{III} .

4. KẾT LUẬN

Đã khảo sát thực nghiệm và chỉ ra các điều kiện tối ưu khi chiết Zr(IV) 30mg/mL bằng tác nhân chiết DEHPA như sau: môi trường chiết HNO_3 (2-5M); DEHPA/toluen với nồng độ thích hợp là 50%; thời gian cân bằng 2 giờ; ion SO_4^{2-} làm giảm hiệu suất chiết của Zr(IV); Dung lượng của dung môi DEHPA 50%/toluen là 29,985 mg/mL Zr(IV); HNO_3 có khả năng giải chiết Zr(IV) kém nhất; Để chiết được 98,75% lượng Zr(IV) cần thực hiện 2 hoặc 3 bậc chiết với $V_0/V_a=2/1$ hoặc 1/1 tương ứng.

Đã khảo sát hiệu suất chiết của một số nguyên tố đại diện từ môi trường HNO_3 3M bằng D2EHPA 50%/toluen. Kết quả cho thấy, hiệu suất chiết của các nguyên tố giảm khi tăng nồng độ axit; hiệu suất chiết của Zr, Hf rất cao và giảm không đáng kể từ (89-99%), Ti, Fe^{III} (74-93,5%), Tm, Yb, Lu (40,78-91,56%), Y(37-57%) và các nguyên tố còn lại có hiệu suất chiết khá nhỏ (dưới 6%) khi nồng độ HNO_3 tăng từ 1 đến 3,5M.

Với mẫu nghiên cứu chứa (Zr(IV) 30 mg/mL và 43 tạp chất 0,5mg/L), sau 1

lần chiết bằng HNO_3 3M và 1÷2 lần giải chiết bằng HNO_3 6M, đã tách được trên 95% hầu hết các tạp chất và lượng Zr(IV) đi kèm chỉ từ 20-26% sẽ không gây ảnh hưởng đến phép xác định tạp chất bằng ICP-MS, trừ nguyên tố Hf, Ti, Fe^{III} . Hệ chiết này có thể được sử dụng để tách nền Zr và xác định các tạp chất trong vật liệu zircon sạch hạt nhân bằng phép đo ICP-MS.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nakane Kiyoshi. Determination of trace impurities in high-purity zirconium oxide by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Bunseki Kagaku, Japan. Vol. 53, No. 3, pp. 147-152 (2004).*
2. Zhang Xin-quan, Jiang Yu-mei, Yi Yong, Tong Ying-dong, Liu Jing-lei, Su Ya-qin, Li Xiang, Lin Ping. Determination of Multi-Impurities in Superfine Zirconium and Yttrium Oxide by ICP-MS. *J. of Analytical Science* 2005-01, pp. 135-139 (2005).
3. Burger S., Riciputi L.R. . A rapid isotope ratio analysis protocol for nuclear solid materials using nano-second laser-ablation time-of-flight ICP-MS. *Journal of Environmental Radioactivity*, Vol. 100, Issue 11, pp. 970-976 (2009).
4. Conrad Gregoire D., Kevin M. Ansdell, Douglas M. Goltz, Chuni L. Chakrabarti. Trace analysis of single zircons for rare-earth elements, U and Th by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS). *Analytical*

Spectroscopy in the Earth Sciences. Vol.124, Issues 1-2, pp. 91-99 (1995).

5. Chen Shi-zhong. Determination of trace rare earth impurities in high purity zirconium dioxide by inductively coupled plasma mass spectrometry after separation by solvent extraction. *Metallurgical Analysis*, Vol 26, 03, pp. 7-10 (2006).

6. Alan L. Gray. Mass spectrometry with an inductively coupled plasma as an ion source: the influence on ultratrace analysis of background and matrix response. *Spectrochimica Acta Part B*:

Atomic Spectroscopy, Vol. 41, Issues 1-2, pp. 151-167 (1986).

7. Biswas, Hayat R.K.. Solvent extraction of zirconium(IV) from chloride media by D2EHPA in kerosene. *Hydrometallurgy* 63 (2), pp.149-158 (2002).

8. Ramachandra R. B., Rajesh K. J., Varada R. A., Neela Priya. Solvent extraction of zirconium (IV) from acidic chloride solutions using 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester (PC-88A). *Hydrometallurgy* 72, pp. 303-307 (2004).

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG PHÁT QUANG...(tiếp theo tr.62)

salicylate and o-Phenantroline incorporated in Silica Matric", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 429-433, (2006).

6. Paula C. R. Soares-Santos, Filipe A. Almeida Paz, et. al., , "Coordination mode of pyridine-carboxylic acid derivatives in samarium (III) complexes", *Polyhedron*, Vol. 25, pp.

2471-2482, (2006).

7. Yasuchika Hasegawa, Yuji Wada, Shozo Yanagida, "Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications", *Journal of photochemistry and Photobiology*, Vol.5,pp. 183-202, (2004).