

**NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH CÁC TẠP CHẤT BẰNG ICP-MS SAU KHI
TÁCH NỀN ZIRCONI BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT DUNG MÔI VỚI
2-ETHYLHEXYLPHOTPHONIC AXIT MONO-2-ETHYLHEXYL ESTE**

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 Nhượng

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

SUMMARY

**DETERMINATION OF IMPURITIES BY ICP-MS AFTER SEPARATION OF
ZIRCONIUM MATRIX
BY SOLVENT EXTRACTION WITH 2-ETHYLHEXYLPHOSPHONIC ACID
MONO-2-ETHYLHEXYL ESTER**

Investigation of the effects of extraction time, extractant concentration, diluents, acids and loading capacity of the extractant with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC88A) in kerosene on extracting of Zr(V) has been done. The optimal conditions for extraction of 25 mg/mL Zr(IV) are: 1 to 3.5M HNO₃, kerosene diluent, 50% PC88A, 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 4M HNO₃, can scrubbing 95% of almost investigated impurity elements and stripping about 22-28% 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 PC88A/kerosene solvent.

Keywords: extraction, zirconium, HNO₃, PC88A, kerosene, impurities, ICP-MS.

1. MỞ ĐẦU

Ở bài báo trước, chúng tôi đã trình bày kết quả nghiên cứu các điều kiện tối ưu khi chiết Zr(IV) từ môi trường axit

HNO₃ bằng tác nhân DEHPA/toluen và kết quả nghiên cứu tách nền Zr(IV) ra khỏi các tạp chất nhằm xác định chúng bằng phép đo ICP-MS.

Hiện nay, bên cạnh các tác nhân như D2EHPA, Cyanex 923, 925, LIX-84, TBP [1-6], tác nhân 2-ethylhexyl photphonic axit mono-2-ethylhexyl este (PC88A) là tác nhân mới đang được sử dụng nhiều trong nghiên cứu chiết, tách và cô đặc nhiều nguyên tố. Tác nhân PC88A có một số đặc điểm như: công thức phân tử $C_{16}H_{35}PO_3$, độ tan trong nước 0,00031M, tỷ trọng 0,95g/cm³, $pK_1=4,1$. Tác giả Ramachandra R.B và cộng sự [7] đã tiến hành nghiên cứu chiết Zr(IV) từ môi trường HCl bằng PC88A và cho thấy, phức chất bị chiết lên pha hữu cơ có dạng $ZrO(H_2O)_nCl_{2-2n}PC88A$. Trong hệ chiết Zr-HCl 0,3M-PC88A 0,005M: khi thêm các muối NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃ trong khoảng nồng độ (0,5-2M) đã làm tăng hiệu suất chiết Zr(IV) tương ứng từ 46-66%; 50-58%; 91-99%. Với muối NaSCN, hiệu suất chiết Zr(IV) đã đạt được >99% ở nồng độ NaSCN 0,5M; Sử dụng các chất pha loãng khác nhau cho các hệ số phân bố (D) khác nhau và giảm theo thứ tự sau: xiclo hexan C₆H₁₂ (D=9) > CCl₄, n-C₆H₁₄ (D=5,4) > C₆H₅NO₂ (D=3,7) > C₆H₆ (D=2,5) > C₆H₅CH₃ (D=1,9) > dầu hỏa, C₆H₄(CH₃)₂ (D=1,7) > CHCl₃ (D=1) > benzonitrile (D=0,8); Khi tăng nhiệt độ từ 30 lên 40, 50, 60⁰C đã làm tăng giá trị D theo thứ tự từ 1,65 lên 3,05; 5,5 và 9,8. Từ các dữ liệu đã tính toán được giá trị entanpi (ΔH) bằng -44,3 KJ/mol, cho thấy sự chiết Zr(IV) là quá trình tỏa nhiệt. Khi chiết Zr(IV) cùng với các ion khác như Hf(IV), Ti(IV), Al(III), Fe(III) đã cho thấy hiệu suất chiết Zr(IV) và Hf(IV) tăng lên, còn hiệu suất chiết Ti(IV) và Fe(III) giảm đi

khi tăng nồng độ axit. Trong khi đó hiệu suất chiết Al(III) thì gần như không thay đổi. Vì vậy, từ các kết quả trên có thể tách được Zr(IV) khỏi một số nguyên tố khi sử dụng PC88A 0,005M/dầu hỏa và môi trường HCl > 2M trong pha nước.

Tuy nhiên trên thế giới và trong nước, các kết quả nghiên cứu về chiết tách Zr ra khỏi các nguyên tố khác từ các môi trường axit khác nhau bằng tác nhân PC88A còn chưa đầy đủ và thiếu hệ thống. Vì vậy trong bài báo này, chúng tôi tiếp tục sử dụng tác nhân PC88A để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chiết Zr(IV) nhằm tách nền Zr(IV) ra khỏi các tạp chất khác bằng phương pháp chiết dung môi để có thể phân tích 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 (1000μg/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) 1000μg/mL; Tác nhân PC88A, HCl 36,5%, HClO₄ 72%, H₂SO₄ 98%, HNO₃ 65%, H₂O 18MΩ, kerosen 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 PC88A/kerosen từ (10-80%), kerosen và 5 chất pha loãng khác, nồng độ các axit từ (0,5-6M), nồng độ Zr(IV) từ (10-70 mg/mL), dung lượng chiết cực đại của PC88A 50%/ kerosen, 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 PC88A/ kerosen được thực hiện với pha nước là dung dịch chứa các đại diện cho từng nhóm nguyên tố, gồm: Zr, Hf, Ti, Na, Ca, Al, Fe(III), Zn, Cu, Pb, Mn, La, Eu(III), 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 PC88A 50%/kerosen.

2.2.2. Nghiên cứu tách Zr(IV) từ môi trường HNO₃ bằng PC88A/kerosen

Pha nước chứa (Zr(IV) 25 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 PC88A 50%/kerosen.

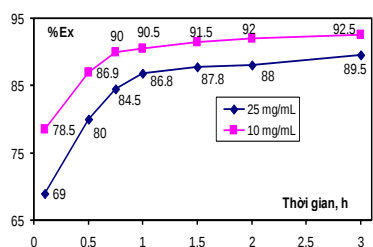
2.2.3. Quy trình chiết tách loại Zr

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.

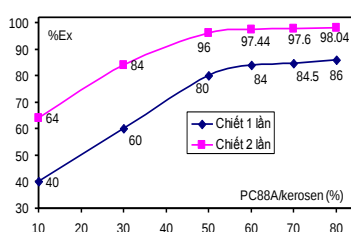
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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 đến khả năng chiết Zr và dung lượng của tác nhân chiết

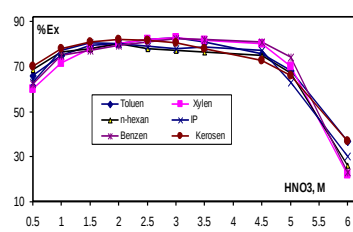
Các kết quả nghiên cứu được chỉ ra trên hình 1a, 1b, 1c, 1d, 1e.



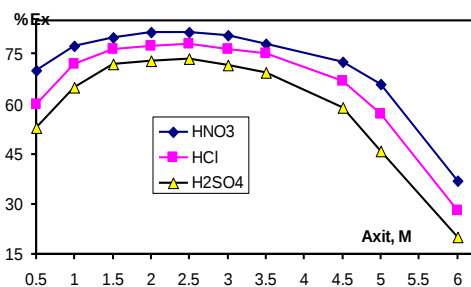
1a



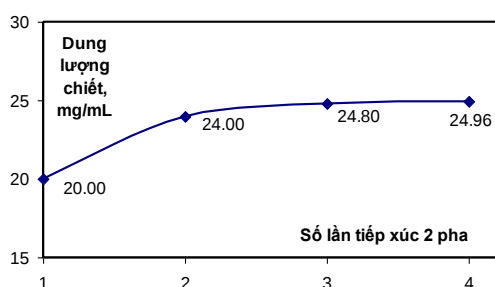
1b



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) đến khả năng chiết Zr và dung lượng chiết của pha hữu cơ (1e).

Kết quả thu được trên hình 1a, 1b cho thấy rằng, thời gian đạt cân bằng là 1 giờ, hiệu suất chiết Zr(IV) đối với hệ chứa 50% PC88A đạt được khá cao, sau 1-2 lần chiết lượng Zr(IV) lên pha hữu cơ đạt giá trị dung lượng chiết. Mặt khác, khi nồng độ PC88A/kerosen cao hơn 50%, độ nhớt của pha hữu cơ tăng lên, thời gian phân pha dài hơn và gây khó khăn cho việc xử lý mẫu sau khi chiết. Vì vậy chúng tôi chọn nồng độ PC88A 50%/kerosen là thích hợp để chiết Zr(IV) trong môi trường HNO₃ 1,5M.

Kết quả chỉ ra trên hình 1c cho thấy, tác nhân PC88A 50% pha trong kerosen có khả năng chiết Zr(IV) là cao hơn so với các chất pha loãng khác. Thứ tự giảm hiệu suất chiết của Zr(IV) theo dãy: kerosen > n-hexan, IP, benzen > toluen > xylen. Chúng tôi cho rằng, hiệu suất chiết Zr(IV) giảm khi tăng độ phân cực của chất pha loãng là phù hợp với qui luật ảnh hưởng của chất pha loãng. Sự giảm này là do tăng sự tương tác của

monome phân cực lớn hơn của tác nhân chiết với chất pha loãng. Vì vậy, trong các thí nghiệm sau, chúng tôi chọn chất pha loãng tác nhân PC88A là kerosen.

Từ hình 1d nhận thấy, hiệu suất chiết Zr(IV) trong môi trường HNO₃ cao hơn hẳn so với các môi trường HCl và H₂SO₄ và môi trường HNO₃ (1-3,5M) là thích hợp hơn cả khi chiết Zr(IV) 25 mg/mL bằng PC88A 50%/kerosen. Hình 1e cho thấy, sau 4 lần tiếp xúc pha ở 25±0,5°C, hiệu suất chiết Zr(IV) đạt 99,8%. Từ đó chúng tôi xác định được dung lượng chiết cực đại của pha hữu cơ (LO) PC88A 50%/kerosen là 24,95 mg/mL Zr(IV).

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

Chúng tôi sử dụng các dung dịch axit HCl, H₂SO₄, HNO₃ trong khoảng (0,1-4M) để khảo sát khả năng giải chiết Zr(IV) ra khỏi pha hữu cơ PC88A 50%/kerosen (chứa 24,95 mg/mL Zr(IV)) và kết quả được chỉ ra ở bảng 1.

Bảng 1: Hiệu quả giải chiết Zr(IV) khỏi pha hữu cơ (PC88A 50%/kerosen) bằng một số dung dịch axit

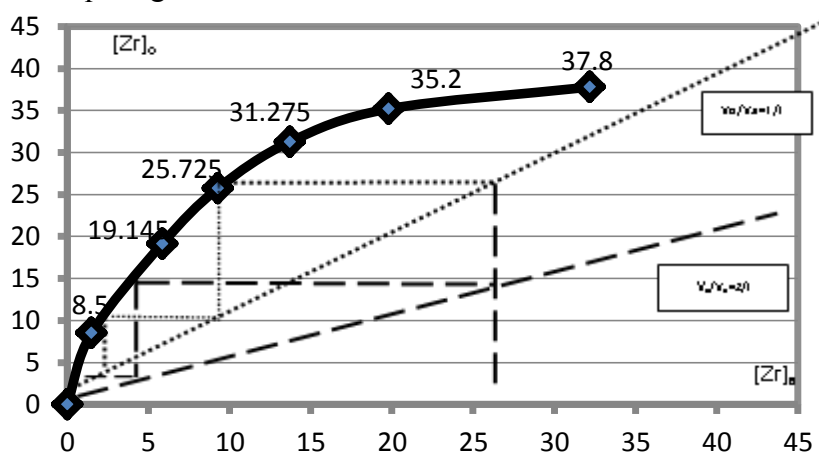
STT	Dung dịch	Mức độ giải chiết Zr (%)	STT	Dung dịch	Mức độ giải chiết Zr (%)
1	HCl 1M	26,5	11	HNO ₃ 3M	5,7
2	HCl 2M	30	12	HNO ₃ 4M	7,5
3	HCl 3M	30,5	13	HCl 1M +H ₂ O ₂ 1%	30
4	HCl 4M	30,7	14	HCl 2M +H ₂ O ₂ 1%	43,5
5	H ₂ SO ₄ 0,1M	97,5	15	HCl 1M +H ₂ O ₂ 2%	40
6	H ₂ SO ₄ 0,3M	98	16	HCl 2M +H ₂ O ₂ 2%	54
7	H ₂ SO ₄ 0,5M	99,5	17	HNO ₃ 2M +H ₂ O ₂ 1%	6,2
8	H ₂ SO ₄ 1M	99,7	18	HNO ₃ 4M +H ₂ O ₂ 1%	19
9	HNO ₃ 1M	2,8	19	HNO ₃ 2M +H ₂ O ₂ 2%	5,7
10	HNO ₃ 2M	5,2	20	HNO ₃ 4M +H ₂ O ₂ 2%	17,5

Trong trường hợp sử dụng HCl (1-4M), chỉ giải chiết được 27-30% Zr(IV) khỏi pha hữu cơ. Khi có thêm H₂O₂ 1-2% mức độ giải chiết tăng lên từ 30-53%. Khi sử dụng dung dịch H₂SO₄ (0,5-1,M) đã giải chiết được 97,5 - 99,7% 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. Qua đó nhận thấy, để Zr(IV) không bị giải chiết nhiều khỏi pha hữu cơ, cần lựa chọn dung dịch giải chiết là axit HNO₃.

3.3. Giãn đồ MC Cable-Thiele trong hệ Zr(IV)-HNO₃ 1,5M – PC88A 50%/kerosen

Giãn đồ MC Cable-Thiele của hệ chiết Zr(IV)-HNO₃ 1,5M- PC88A 50%/kerosen được chỉ ra trên hình 2.



Hình 2. Giãn đồ MC Cable-Thiele trong hệ Zr(IV) (10-70 mg/mL) - HNO₃ 1,5M - PC88A 50%/kerosen

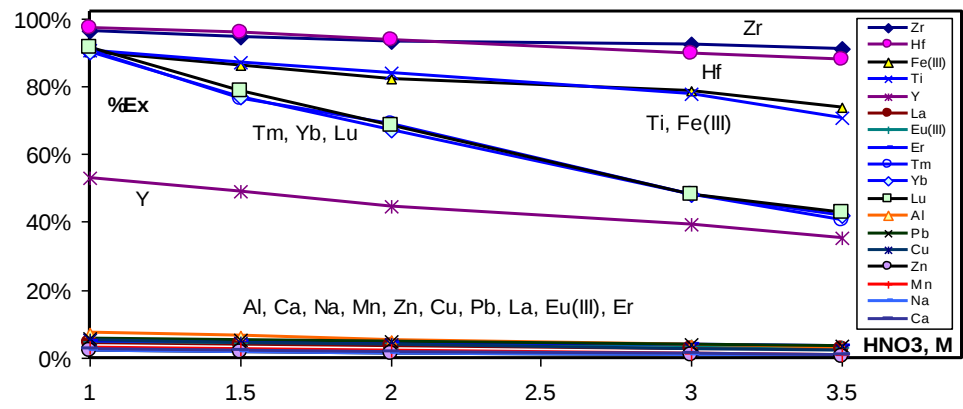
Trên giãn đồ MC Cable-Thiele gồm có: đường cân bằng đẳng nhiệt ở 25±0,5°C

khí chiết Zr(IV) từ 10-70 mg/mL trong môi trường HNO₃ 1,5M và các đường

làm việc ở các tỷ lệ $V_o/V_a = 1/1$ và $2/1$ với hệ số góc lần lượt là 1 và $1/2$. Giảm đồ hình 2 cho thấy, khi sử dụng dung môi PC88A 50%/kerosen ở các thể tích pha $V_o/V_a = 1/1$ và $2/1$, cần 3 hoặc 2 bậc chiết tương ứng để có thể chiết được 97,5% lượng Zr(IV) ban đầu. Vì vậy, trong các thí nghiệm sau chúng tôi sử dụng tỷ lệ thể tích pha $V_o/V_a = 2/1$ khi chiết Zr(IV) trong môi trường HNO_3 bằng PC88A.

3.4. Hiệu suất chiết của các nguyên tố trong môi trường HNO_3

Ảnh hưởng của axit HNO_3 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. Trong đó, hiệu suất chiết của Zr, Hf rất cao và giảm không đáng kể trong khoảng (88-97%), Ti, Fe^{III} (70-90%), Tm, Yb, Lu (40-91%), Y (35-53%), Al (3,2-7,4%), các nguyên tố còn lại có hiệu suất chiết rất nhỏ từ (0,65%) Zn đến (5,89%) Pb.



Hình 3. Hiệu suất chiết của Zr(IV) và một số nguyên tố trong HNO_3 với dung môi 50% PC88A/kerosen.

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 PC88A 50%/kerosen được sử dụng để tách Zr(IV) khỏi tạp chất từ hỗn hợp chứa

Zr 25 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 4M 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 PC88A 50%/keroen và giải chiết 1 lần bằng HNO_3 4M

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	89	94	62	28	22
Pha hữu cơ, (%)	Không xác định được	11	06	38	72	78

Bảng 2b. Sự phân bố của các nguyên tố ở hai pha khi chiết từ môi trường HNO₃ 3M bằng PC88A 50%/keroen và giải chiết 2 lần bằng HNO₃ 4M

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	98	70	35	28
Pha hữu cơ, (%)	Không xác định được	05	02	30	65	72

Từ kết quả ở bảng 2a và 2b cho thấy, khi sử dụng dung môi PC88A 50%/kerosen, qua 1 lần chiết từ môi trường HNO₃ 3M và 1÷ 2 lần giải chiết bằng môi trường HNO₃ 4M, đã tách được trên 95% hầu hết các tạp chất ra khỏi nền Zr(IV) và lượng Zr(IV) còn lại chỉ từ 22-28%. 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) 25mg/mL bằng tác nhân chiết PC88A như sau: môi trường chiết HNO₃ (1-3,5M); PC88A/kerosen với nồng độ thích hợp là 50%; thời gian cân bằng 1 giờ; Dung lượng của dung môi PC88A 50%/kerosen là 24,95 mg/mL Zr(IV); HNO₃ có khả năng giải chiết Zr(IV) kém nhất; Để chiết được 97,5% lượng Zr(IV) cần thực hiện 2 hoặc 3 bậc chiết với V_o/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 HNO₃ 3M bằng PC88A 50%/kerosen. Kết quả cho thấy, hiệu suất chiết của Zr, Hf đạt

được rất cao và giảm không đáng kể trong khoảng (88-97%), Ti, Fe^{III} (70-90%), Tm, Yb, Lu (40-91%), Y (35-53%) và các nguyên tố còn lại có hiệu suất chiết khá nhỏ (dưới 6%) khi nồng độ HNO₃ tăng từ 1 đến 3,5M.

Với mẫu nghiên cứu chứa (Zr(IV) 25 mg/mL và 43 tạp chất 0,5mg/L), sau 1 lần chiết bằng HNO₃ 3M và 1÷2 lần giải chiết bằng HNO₃ 4M, đã tách được trên 95% hầu hết các tạp chất và lượng Zr(IV) đi kèm chỉ từ 22-28% 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 zirconium sạch hạt nhân bằng phép đo ICP-MS.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Biswas, R.K, Hayat, M.A. . Solvent extraction of zirconium(IV) from chloride media by D2EHPA in kerosene. *Hydrometallurgy* 63 (2), pp.149-158 (2002).
2. E.P. Brown, T.V. Healy. Separation of zirconium from hafnium in nitric acid solutions by solvent extraction using (xem tiếp tr.92)