

# NGHIÊN CỨU TÁCH ZIRCONI BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT DUNG MÔI VỚI PC88A/KEROSEN TỪ MÔI TRƯỜNG HCl CÓ MỘT SỐ MUỐI ĐỂ XÁC ĐỊNH CÁC TẠP CHẤT BẰNG ICP-MS

**CHU MẠNH NHƯNG**

Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

**LÊ BÁ THUẬN, NGUYỄN XUÂN CHIẾN**

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

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ HCl và các muối  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NaAc,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  khi tách zirconium (Zr) khỏi các nguyên tố khác bằng PC88A trong kerosen. Khi sử dụng môi trường HCl 0,1M và các môi trường có  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NaAc,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nồng độ 0,005M qua 6 bậc chiết và giải chiết có thể tách được trên 95% các nguyên tố và lượng Zr trong pha nước còn lại khoảng 11-19%, không gây ảnh hưởng đến việc xác định các nguyên tố bằng ICP-MS, trừ một số nguyên tố như Hf, B, Be, Ag, Ti, Ba, Fe, Pb.

**Từ khóa:** chiết, zirconium, HCl, PC88A,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NaAc,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , ICP-MS.

SEPARATION OF ZIRCONIUM BY SOLVENT EXTRACTION WITH PC88A/KEROSENE FROM HCl AND SALTS SOLUTIONS FOR DETERMINATION OF IMPURITIES BY ICP-MS

Summary

Investigation of the effects of the HCl acid,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NaAc,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  salts concentration on separation of zirconium from other elements with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC88A) in kerosene as the extractant was carried out. With 6 extraction cycles using 0.1M HCl environment with and without  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NaAc,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  concentration of 0.005M, higher 95% of most investigated elements can be separated and Zr remained in water phase about 11-19%. It was found that with the mentioned amount of Zr, effect of Zr on the determination of elements except Hf, B, Be, Ag, Ti, Ba, Fe, Pb by ICP-MS can be negligible.

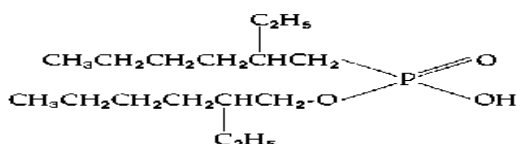
**Keyword:** extraction, zirconium, HCl, PC88A,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NaAc,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , ICP-MS.

## I. Đặt vấn đề

Zr là một kim loại có nhiều đặc tính cơ lý vượt trội, khả năng chống ăn mòn và chịu nhiệt cao. Vì vậy, kim loại và các hợp kim của Zr được sử dụng rộng rãi để chế tạo vật liệu hạt nhân (vật liệu lò phản ứng, vỏ bọc thanh nhiên liệu) trong lò phản ứng hạt nhân. Tính ưu việt của vật liệu Zr được khẳng định dựa vào bản chất nguyên tố Zr có tiết diện lưu giữ neutron nhiệt rất nhỏ (gần như nhỏ nhất), đảm bảo quá trình trao đổi nhiệt thuận lợi trong lò phản ứng. Để có được tính ưu việt như vậy, các vật liệu Zr phải đảm bảo có độ tinh khiết hạt nhân, đặc biệt là hàm lượng cho phép của hafni và các nguyên tố có tiết diện bắt neutron lớn phải rất thấp. Vì vậy, trong quá trình sản xuất các vật liệu Zr sạch hạt nhân, cần phải xác định hàm lượng các tạp chất để kiểm tra chất lượng của sản phẩm. Một số phương pháp xác định hàm lượng các nguyên tố tạp chất trong vật liệu Zr như: phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) [1]; phương pháp

kích hoạt neutron (NAA) [2]; phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XRF) [3]; phương pháp AES ngọn lửa [4]; phương pháp ICP-AES [5].

Đặc biệt, hiện nay phương pháp ICP-MS được sử dụng rộng rãi để xác định nhiều nguyên tố kim loại [6, 7, 8, 9]. ICP-MS là phương pháp phân tích hiện đại, cho phép xác định đồng thời lượng vết hơn 70 nguyên tố từ Li đến U với độ nhạy và độ chọn lọc rất cao (giới hạn phát hiện thấp từ ppb-ppt đối với tất cả các nguyên tố) trong các nền mẫu lớn. Tuy nhiên, khi nền mẫu quá lớn thì kết quả xác định hàm lượng các nguyên tố theo phương pháp ICP-MS sẽ không đảm bảo độ chính xác. Do đó, trước khi xác định các tạp chất trong các vật liệu Zr sạch hạt nhân bằng kỹ thuật ICP-MS, cần phải tách bỏ lượng lớn nền Zr và các tạp chất ra khỏi nhau. Việc tách Zr ra khỏi các nguyên tố khác có thể được thực hiện theo nhiều phương pháp khác nhau, tuy nhiên phương pháp chiết dung môi trong môi trường axit với các tác nhân chiết như TTA, MIBK, TBP, D2EHPA, Cyanex 272... được sử dụng rất ưu việt và có nhiều triển vọng [10]. Một trong số các tác nhân chiết hiện đại là PC88A chưa được sử dụng nhiều trong nghiên cứu chiết tách Zr khỏi các nguyên tố khác. Tác nhân PC88A (Di-2-(etylhexyl) photphonic axit) có công thức cấu tạo như sau [10]:



Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ HCl và các muối  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NaAc,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  đến khả năng tách Zr khỏi các tạp chất khác bằng phương pháp chiết dung môi với tác nhân PC88A trong kerosen và xác định chúng bằng phương pháp ICP-MS.

## II. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### 1. Hóa chất, dụng cụ và máy móc

- Dung dịch chuẩn Zr, Hf, Ti (1.000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ) và chuẩn gồm 23 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) 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ; PC88A, HCl 36,5%,  $\text{H}_2\text{O}$  18 M $\Omega$ !, kerosen, các muối khan  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NaAc,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Các hoá chất trên đều có độ tinh khiết

của Merck.

- Máy khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) Aligent 7500a - Mỹ, micropipet và các dụng cụ thường dùng trong phân tích.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ HCl

Chuẩn bị 10 ml dung dịch gồm 26 nguyên tố, nồng độ mỗi nguyên tố là 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  trong môi trường HCl ở các nồng độ 0,1; 0,5; 1,0 và 1,5M. Các dung dịch này được dùng làm pha nước khi nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ axit. Tiến hành pha chế dung dịch PC88A nồng độ  $10^{-3}\text{M}$  trong kerosen và sử dụng làm pha hữu cơ khi tiến hành nghiên cứu chiết tách Zr.

### Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ các muối $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , NaAc, $\text{K}_2\text{SO}_4$

Chuẩn bị 5 phễu chiết, lấy vào mỗi phễu 10 mL PC88A  $10^{-3}\text{M}$  trong kerosen, tiếp tục thêm vào lần lượt các phễu: 0,5; 1,0; 5,0; 7,0 mL dung dịch muối  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  hoặc NaAc hoặc  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nồng độ 0,1M.

Lấy 5 cốc khác, thêm vào mỗi cốc 1 mL dung dịch chứa 26 nguyên tố nồng độ 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , 1 mL dung dịch HCl 1M. Lần lượt thêm vào 8,0; 7,5; 7,0; 3,0; 1,0 mL nước cất siêu tinh khiết. Chuyển các dung dịch này vào các phễu chiết tương ứng ở trên. Như vậy, trong mỗi hệ chiết, nồng độ của mỗi nguyên tố là 1  $\mu\text{g}/\text{mL}$  và của mỗi muối lần lượt là 0; 0,005; 0,01; 0,05; 0,07M.

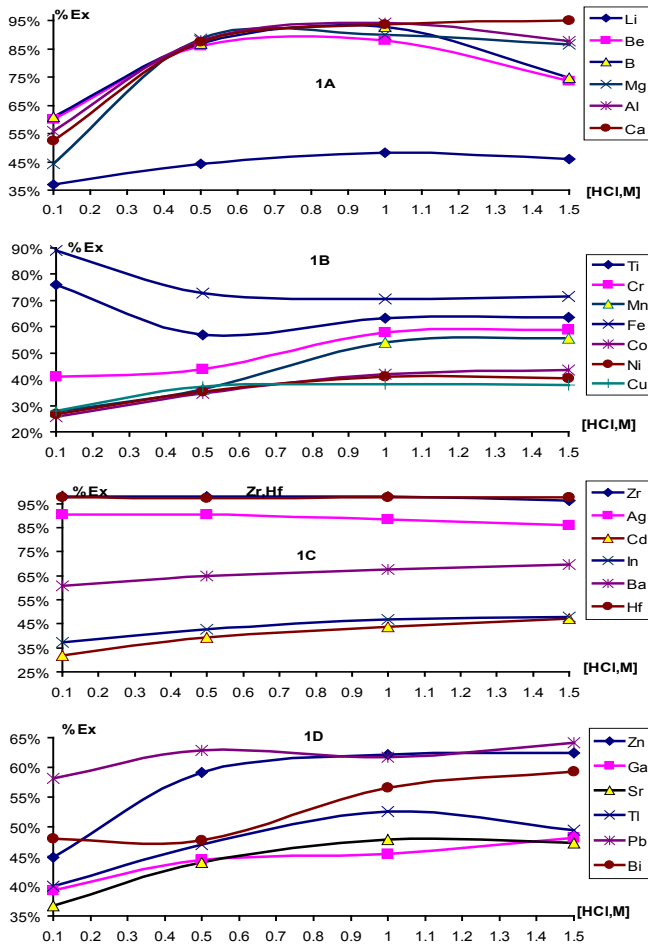
### Quy trình chiết và xác định các nguyên tố

Trong mỗi hệ chiết: tỷ lệ thể tích pha nước và hữu cơ là 1/1; thời gian lắc 30 phút; thời gian cân bằng 15 phút. Sau khi cân bằng tách lấy phần nước cái và cô cạn lần 1. Tiếp tục cô cạn lần 2 với 5 mL hỗn hợp ( $\text{HNO}_3$  25% và  $\text{HClO}_4$  20%). Cuối cùng dùng  $\text{HNO}_3$  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 (%Ex) và đánh giá khả năng tách Zr khỏi các nguyên tố khác.

## III. Kết quả và thảo luận

### 1. Ảnh hưởng của nồng độ HCl, PC88A $10^{-3}\text{M}/$ kerosen

Kết quả được chỉ ra trên hình 1 và bảng 1.



Hình 1: ảnh hưởng của nồng độ HCl (0,1-1,5M) đến hiệu suất chiết Zr và các nguyên tố

Trong khoảng nồng độ khảo sát của HCl từ 0,1 đến 1,5M, nhận thấy giá trị hiệu suất chiết của Zr đạt được rất cao (khoảng 98%) và gần như không đổi khi tăng nồng độ axit. Hầu hết các nguyên tố khác cũng có hiệu suất chiết tăng và đạt giá trị cao nhất khi nồng độ HCl là 1M (trừ Fe, Ti bị giảm chiết khi tăng nồng độ axit). Tại nồng độ HCl 0,1M cho thấy, hiệu suất chiết Zr rất cao, còn đa số các nguyên tố khác không cao, do đó trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi chọn môi trường axit HCl là 0,1M.

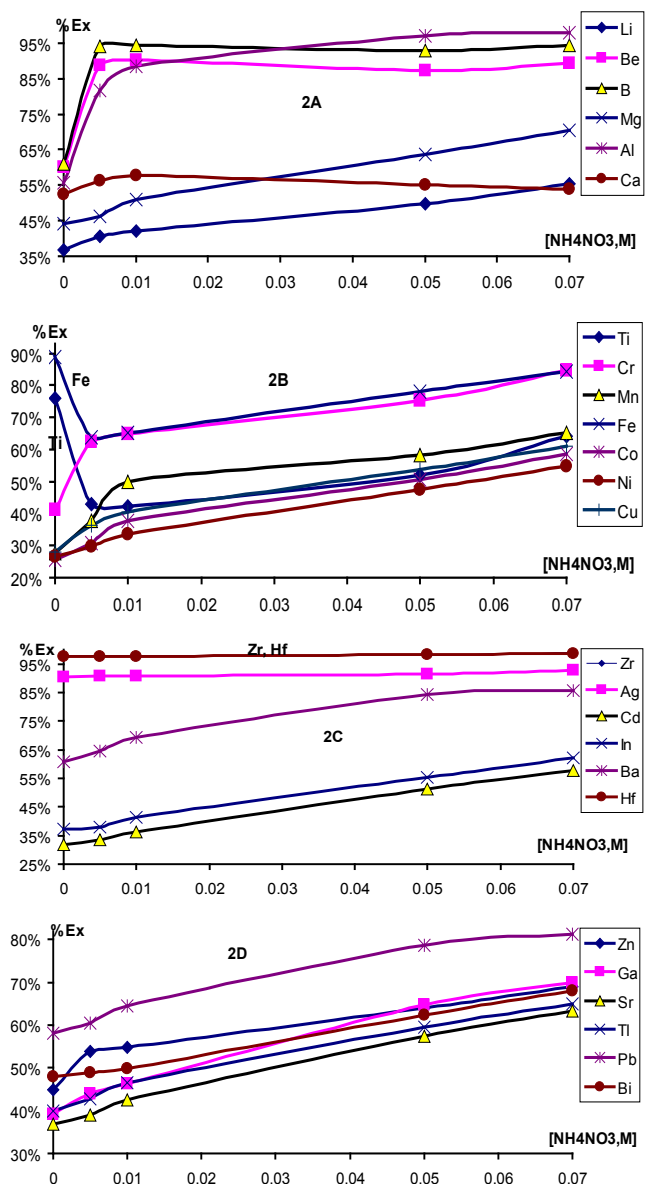
Bảng 1: lượng các nguyên tố bị mất và còn lại khi chiết bằng môi trường HCl 0,1M - PC88A 10<sup>-3</sup>M/kerosen (qua 6 bậc chiết và giải chiết)

Nguyên tố	Li, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Sr, Cd, In, Ta	Mg, Zn, Bi	Ca	Al	Pb	Be, B, Ba	Ti	Fe	Ag	Hf	Zr
Còn lại, %	100	99	98	97	96	95	81	51	46	14	11
Bị mất, %							19	49	54	86	89

Như vậy, sau 6 bậc chiết và giải chiết bằng môi trường HCl 0,1M, có thể tách được gần như hoàn toàn các tạp chất (trên 95%) và lượng Zr còn lại trong pha nước khoảng 11% sẽ không gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất bằng phương pháp ICP-MS (trừ một số nguyên tố như Hf, Ag, Fe, Ti).

## 2. Ảnh hưởng của nồng độ NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> môi trường HCl 0,1M, tác nhân PC88A 10<sup>-3</sup>M/kerosen

Kết quả được chỉ ra trên hình 2 và bảng 2.



Hình 2: ảnh hưởng của NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (0-0,07M) đến hiệu suất chiết Zr và các nguyên tố

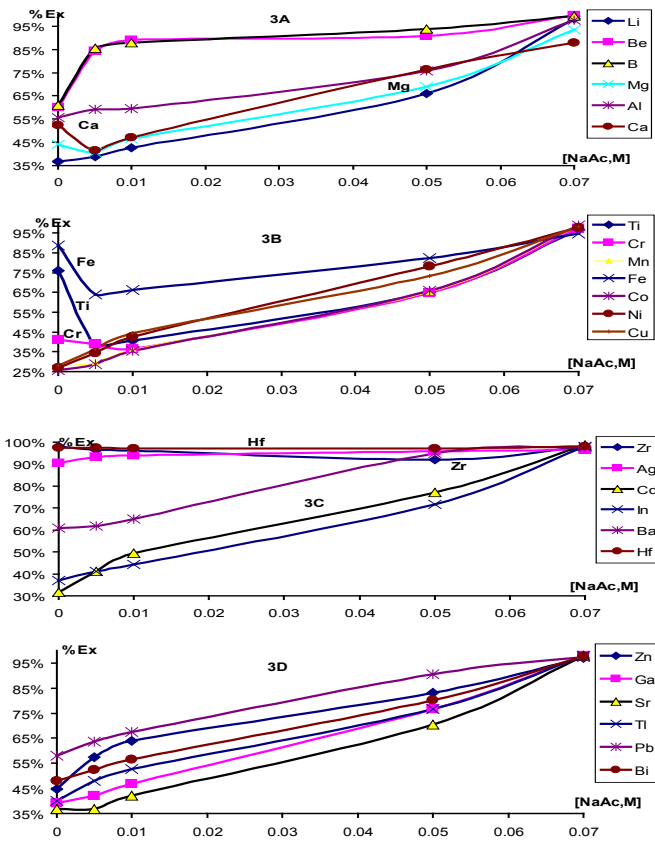
**Bảng 2: lượng các nguyên tố bị mất và còn lại khi chiết bằng môi trường HCl 0,1M-PC88A 10<sup>-3</sup>M + NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,005M (qua 6 bậc chiết và giải chiết)**

Nguyên tố	Li, Mn, Co, Ni, Cu, Sr, Cd, In	Mg, Ti, Ga, Bi	Zn	Ca	Pb, Cr	Fe, Ba	Al	Be	B	Ag	Hf	Zr
Còn lại, %	100	99	98	97	95	93	70	51	31	45	14	12
Bị mất, %						07	30	49	69	55	86	88

Qua 6 bậc chiết và giải chiết bằng môi trường NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 0,005M + HCl 0,1M, có thể tách được gần như hoàn toàn các tạp chất (trên 95%) và lượng Zr còn lại trong pha nước khoảng 12% sẽ không gây ảnh hưởng đến việc xác định đa số tạp chất bằng phương pháp ICP-MS (trừ một số nguyên tố như Hf, Ag, B, Be, Al, Fe, Ba). Như vậy, khi có mặt NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> cũng cho khả năng tách Zr khỏi các nguyên tố khác gần tương tự như khi chưa có muối, tuy nhiên, tạp chất Ti lại có thể được tách gần như hoàn toàn khỏi Zr.

### 3. Ảnh hưởng của muối NaAc, môi trường HCl 0,1M, tác nhân PC88A 10<sup>-3</sup>M/kerosen

Kết quả được chỉ ra trên hình 3 và bảng 3.



Hình 3: ảnh hưởng của NaAc (0-0,07M) đến hiệu suất chiết Zr và các nguyên tố

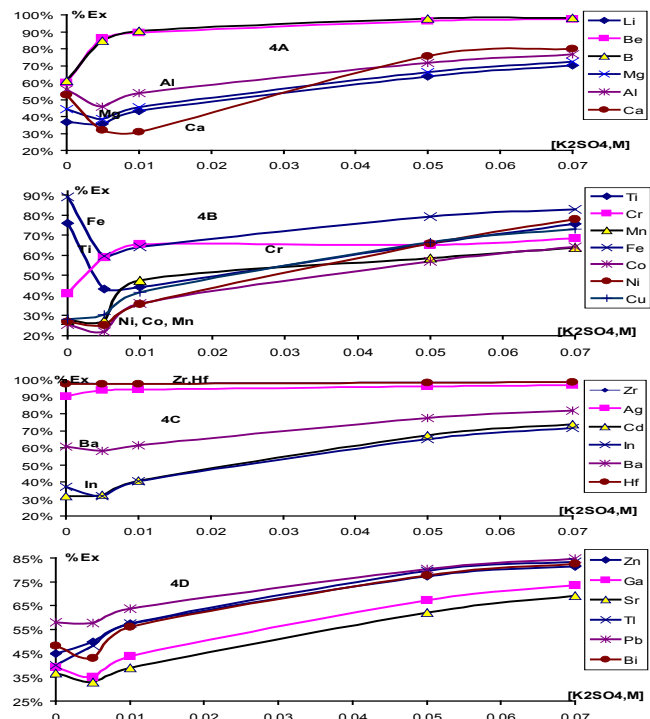
**Bảng 3: lượng các nguyên tố bị mất và còn lại khi chiết bằng môi trường HCl 0,1M-PC88A 10<sup>-3</sup>M + NaAc 0,005M (qua 6 bậc chiết và giải chiết)**

Nguyên tố	Li, Mg, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Sr, Cd, In	Ca, Ga, Ti	Bi	Zn	Ba	Fe, Pb	Al	Be	B	Ag	Hf	Zr
Còn lại, %	100	99	98	96	94	93	70	64	61	34	15	19
Bị mất, %						07	30	36	39	66	85	81

Với môi trường chiết có mặt NaAc, số nguyên tố bị giảm chiết nhiều hơn môi trường NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; ngoài Fe, Ti còn có Al, Mg, Ca, Cr cũng bị giảm chiết. Như vậy, trong môi trường chiết có NaAc 0,005M đã gây giảm chiết mạnh cho một số nguyên tố mà các nguyên tố này có hiệu suất chiết lớn trong môi trường không có muối, do đó làm tăng khả năng tách Zr khỏi các nguyên tố khác. Qua 6 bậc chiết và giải chiết bằng môi trường NaAc 0,005M + HCl 0,1M bằng PC88A 10<sup>-3</sup>M/kerosen, có thể tách được gần như hoàn toàn các tạp chất (trên 95%) và lượng Zr còn lại trong pha nước khoảng 19% sẽ không gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất bằng phương pháp ICP-MS (trừ một số nguyên tố như Hf, Ag, B, Be, Al, Fe, Pb).

### 4. Ảnh hưởng của K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, môi trường HCl 0,1M, tác nhân PC88A 10<sup>-3</sup>M/kerosen

Kết quả được chỉ ra trên hình 4 và bảng 4.



Hình 4: ảnh hưởng của K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0-0,07M) đến hiệu suất chiết Zr và các nguyên tố

Bảng 4: lượng các nguyên tố bị mất và còn lại khi chiết trong môi trường HCl 0,1M-PC88A 10<sup>-3</sup>M + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005M (qua 6 bậc chiết và giải chiết)

Nguyên tố	Li, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, Sr, Cd, In	Mg, Ca, Al, Ti, Bi	Zn	Cr, Ba, Pb	Fe	B	Be	Ag	Hf	Zr
Còn lại, %	100	99	98	97	96	60	58	35	15	11
Bị mất, %						40	42	65	85	89

Chúng tôi nhận thấy, ở nồng độ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005M, Zr và Hf vẫn đạt hiệu suất chiết cao gần 98%, trong khi các nguyên tố Ti, Fe, Al, Mg, Ca, Ni, Co, In, Bi, Ga và Sr bị giảm chiết.

Như vậy, sau 6 bậc chiết và giải chiết trong môi trường HCl 0,1M bằng PC88A có K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,005M, có thể tách được gần như hoàn toàn các tạp chất (96-100%) và lượng Zr còn lại trong pha nước khoảng 11% sẽ không gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất bằng phương pháp ICP-MS (trừ một số nguyên tố như Hf, Ag, B, Be).

#### IV. Kết luận

- Khi sử dụng tác nhân PC88A 10<sup>-3</sup>M/kerosen và môi trường HCl 0,1M qua 6 bậc chiết và giải chiết có thể tách được trên 95% các nguyên tố và lượng Zr còn lại khoảng 11% không gây ảnh hưởng việc xác định các nguyên tố bằng phương pháp ICP-MS (trừ một số nguyên tố như Hf, Ti, B, Be, Ag, Pb, Fe).

- Đã khảo sát ảnh hưởng của một số muối đến khả năng tách Zr và cho thấy: với môi trường HCl 0,1M có NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> hoặc NaAc hoặc K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nồng độ 0,005M qua 6 bậc chiết và giải chiết thì có thể tách được trên 95% các nguyên tố khỏi Zr và lượng Zr còn lại trong pha nước khoảng 11-19% sẽ không gây ảnh hưởng việc xác định các nguyên tố bằng phương pháp ICP-MS (trừ một số nguyên tố như Hf, B, Be, Ag, Ba, Al, Fe, Pb) ■

#### Tài liệu tham khảo

- [1] Daniel A. Batistoni, Ligia H. Erlijman and Maria I. Fuertes. *Atomic-absorption spectrometric determination of trace metals in zirconium and zircaloy by discrete sample nebulization*. Talanta. Vol 32, Issue 8, Part 1(1985), pp 641-644.
- [2] S. M. Al-Jobori. *Determination of impurities in zircaloy clad by means of neutron activation analysis*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Issue, Vol 120, No 1 (1988), pp155-159.
- [3] M. Hasany, F. Rashid, A. Rashid and H. Rehman. *Determination of traces of hafnium in zirconium oxide by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Issue Volume 142, Number 2/October(1990), pp165-171.
- [4] G. Ghersini, N. Omenetto and P. Benetti. *The Direct Determination of Calcium in Zirconium and Zircaloy-2 by Flame-emission Spectrophotometry with the Nitrous Oxide - Acetylene Flame*. Analyst, 97 (1972), pp182-188.
- [5] S. Chen, D. Lu, Z. Hu and B. Wu. *In-situ vaporization and matrix removal for the determination of rare earth impurities in zirconium dioxide by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*. Spectrochimica Acta part B 60 (2005), pp 537-541.
- [6] 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 (2004) pp147-152.
- [7] 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*. Journal of Analytical Science 2005-01(2005).
- [8] S. Burger, L.R. Riciputi. *A rapid isotope ratio analysis protocol for nuclear solid materials using nano-second laser-ablation time-of-flight ICP-MS*. Journal of Environmental radioactivity Volume 100, Issue 11, November (2009), pp 970-976.
- [9] D. Conrad Gregoire, 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. Volume 124, Issues 1-2(1995), pp 91-99.
- [10] Taghizadeh M., Ghasemzadeh R. Ashrafzadeh, S. N., Saberyan K., Ghanadi Maragheh, M. *Determination of optimum process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction*. Hydrometallurgy 90 (2008), pp115-120.