

# NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG PC88A TRONG CHIẾT DUNG MÔI NHẪM TÁCH NỀN Zr(IV), XÁC ĐỊNH TẠP CHẤT VÀ TINH CHẾ ZrO<sub>2</sub> NANOMET

**Chu Mạnh Như<sup>1</sup>, Nguyễn Đức Toàn<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Khoa Hóa học – Trường ĐH Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

<sup>2</sup>THPT Hiệp Hòa số 3 – Bắc Giang

Email: chumanhnhuong@dhsptn.edu.vn; Phone: 0911 231 878

## Tóm tắt

Bài báo chỉ ra các kết quả đánh giá khả năng chiết Zr(IV) trong HCl, HNO<sub>3</sub> bằng tác nhân PC88A pha loãng trong petrolium (PTL), toluen thông qua việc ghi đo phổ hồng ngoại (IR), phổ tử ngoại (UV) của dung dịch Zr(IV), dung môi PC88A-chất pha loãng và phức chất Zr(IV)-PC88A. Nghiên cứu chỉ ra các điều kiện chiết Zr(IV) tối ưu bằng PC88A. Từ đó, áp dụng tách nền Zr(IV) nhằm xác định tạp chất trong ZrO<sub>2</sub> bằng ICP-MS với sai số tương đối < 7,9%. Thông qua phổ EDX, XRD, TEM cho thấy, sản phẩm ZrO<sub>2</sub> tinh chế được sau chiết có độ tinh khiết, dạng hình cầu, phân bố đồng đều và có kích thước nanomet (<30 nm), triển vọng trong xử lý các ion và chất màu trong nước thải.

*Từ khóa: chiết, Zr(IV), HCl, PC88A, ICP-MS, nanomet.*

## Abstract

### USING PC88A IN SOLVENT EXTRACTION FOR SEPARATION OF THE Zr(IV) MATRIX, DETERMINATION OF IMPURITIES AND PURITY ZrO<sub>2</sub> NANOMETER

**Chu Manh Nhung<sup>1</sup>, Nguyen Duc Toan<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry - Thai Nguyen University of Education

<sup>2</sup>High School No. 3 Hiep Hoa - Bac Giang

Email: chumanhnhuong@dhsptn.edu.vn; Phone: 0911 231 878

This study has showed results of extraction of Zr(IV) in HCl, HNO<sub>3</sub> media by PC88A extractant dissolved in petrolium (PTL), toluen through of infrared and ultraviolet-visually spectrum of Zr(IV) salt, solvent of PC88A, complex of Zr(IV)-PC88A. Results indicates the optimal extraction conditions of Zr(IV) by PC88A in HCl, HNO<sub>3</sub>. From there, applied on the separation of the Zr(IV) matrix for determination of impurities in ZrO<sub>2</sub> by ICP-MS with relative standard deviations (RSD) less than 5.9%. The EDX, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) showed that is purity, the crystal structure and morphology of new ZrO<sub>2</sub> product are spherical, evenly distributed and nanostructure (<30 nm), which can be applied on the treatment of ions and colorants in wastewater sources.

*Keywords: extraction, Zr(IV), HCl, PC88A, ICP-MS, nanostructure.*

## 1. MỞ ĐẦU

Hiện nay, năng lượng hạt nhân đang là sự lựa chọn của nhiều quốc gia nhằm đảm bảo an ninh năng lượng, môi trường và sự phát triển bền vững.

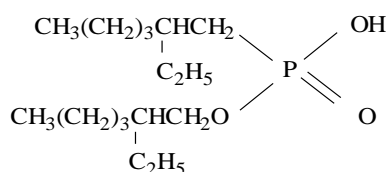
Việt Nam đang trong lộ trình chuẩn bị xây dựng và vận hành 2 nhà máy điện hạt nhân ở Ninh Thuận. Do đó, để hỗ trợ cho việc nghiên cứu sản xuất, kiểm tra chất lượng cũng như sử dụng vật liệu Zr ở Việt Nam phục vụ cho lĩnh vực hạt nhân và một số lĩnh vực khác, nhiệm vụ phân tích tạp chất trong Zr độ sạch hạt nhân, độ sạch cao là rất cần thiết.

Kim loại và các hợp kim zirconium sạch hạt nhân được sử dụng làm vỏ bọc thanh nhiên liệu và là vật liệu chế tạo bộ phận trao đổi nhiệt của lò phản ứng hạt nhân. Ứng dụng này dựa trên

cơ sở các hợp kim Zr rất bền, khả năng chống ăn mòn cao, độ nhiễm phóng xạ thấp sau khi tiếp xúc với tia bức xạ và dòng neutron, khả năng dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, có độ dẻo cao, dễ gia công cơ học và có nhiệt độ nóng chảy rất cao khoảng 2200<sup>0</sup>C. Trên thế giới có khoảng 80 - 90% Zr kim loại sản xuất ra được dùng vào lĩnh vực công nghiệp hạt nhân và 10% Zr còn lại được dùng trong các lĩnh vực khác [1].

Thực tế cho thấy, trong các vật liệu Zr độ sạch cao và sạch hạt nhân vẫn còn khá nhiều tạp chất với hàm lượng khác nhau và chúng đầu độc đến các tính chất quý báu của Zr, nhất là tạp chất Hf. Vì vậy, vấn đề tinh chế Zr sạch hạt nhân là vấn đề được các nhà hóa học trên thế giới cũng như ở Việt Nam đặc biệt quan tâm nghiên cứu, tiêu biểu như các công trình số [1-2, 4-8].

Có nhiều tác nhân được sử dụng trong chiết tách Zr(IV) như D2EHPA, TBP, PC88A, Cyanex 272,...trong đó PC88A đang được quan tâm nghiên cứu. Một số thông số của PC88A như sau: tên gọi di-2-(etylhexyl) photphonic axit; công thức phân tử C<sub>16</sub>H<sub>35</sub>PO<sub>2</sub>(OH), M = 306,43 g/mol, d = 0,961 g/mL, độ tan trong nước 0,00031 mol/L, pK<sub>1</sub> = 4,1 (trong metanol), công thức cấu tạo như sau [5]:



Mặt khác gần đây, các vật liệu với kích thước nano nói chung và ZrO<sub>2</sub> nano đã được định hướng thăm dò xử lý các ion PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, F<sup>-</sup>, Cr(III), Cr(VI)... có trong nước thải nhà máy và được đánh giá là đạt hiệu quả tốt [10-11]. Ngoài ra, ZrO<sub>2</sub> nano và ZrO<sub>2</sub> nano/silan đã được chế tạo thành lớp màng trên bề mặt thép CT3, làm tăng độ bám dính giữa bề mặt thép với lớp sơn phủ, tăng khả năng chống ăn mòn của thép lên 2-3 lần [1-2].

Từ các cơ sở nêu trên, bài báo này tập trung nghiên cứu chỉ ra các điều kiện tối ưu khi chiết Zr(IV) trong môi trường HCl, HNO<sub>3</sub> bằng tác nhân PC88A nhằm phân tích tạp chất và tinh chế ZrO<sub>2</sub> nanomet thăm dò xử lý môi trường.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1. Hóa chất, dụng cụ, thiết bị

Các hóa chất có độ tinh khiết phân tích đã được sử dụng như: axit HCl 37%, muối ZrCl<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> (rắn), tác nhân chiết PC88A (lỏng), NH<sub>3</sub> đặc, petrolium (PTL), toluen, xylen da cam (XO).

Cân điện tử có độ chính xác 0,0001g, micropipet 5,0 mL, phễu chiết dung tích 60 mL và các dụng cụ khác dùng trong phân tích thể tích.

Máy đo quang phổ hồng ngoại FT/IR (Affinity - 1S, Shimadzu), lắp đặt và vận hành tại Khoa Hóa học - Đại học KHTN - ĐH Quốc gia Hà Nội (HUS - VNU). Máy đo quang phổ UV-Vis 1700 (Shimadzu, Khoa Hóa học - ĐHSP - ĐHTN) trong vùng bước sóng từ 200 - 800 nm.

Máy khối phổ cảm ứng plasma ICP-MS (Nexion 300Q) hãng PerkinElmer Mỹ. Máy quang phổ XRD (lắp đặt và vận hành tại Khoa Hóa học - Đại học KHTN - ĐH Quốc gia Hà Nội (HUS-VNU). Kích thước hạt trung bình được tính dựa vào pic đặc trưng của pha anata

(101) trên giản đồ XRD theo phương trình Scherrer:  $\bar{r} = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}$ ; trong đó:  $\bar{r}$  - là đường

kinh (kích thước) trung bình của hạt, nm;  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$  (bước sóng của tia X);  $\Delta(2\theta) = \text{FWHM}$  (độ bán rộng của vạch nhiễu xạ, radian);  $\theta$  - là góc nhiễu xạ Bragg ứng với pic cực đại (độ).

Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) JEM1010 (JEOL-Nhật Bản) tại Viện Vệ sinh dịch tễ Trung ương. Máy đo quang phổ UV-Vis 1700 (Shimadzu, Khoa Hóa học - ĐHSP - ĐHTN) trong vùng bước sóng từ 200 - 800 nm.

### 2.2. Phương pháp

Các phương pháp ghi đo phổ IR và UV nhằm đánh giá khả năng chiết Zr(IV) trong HCl, HNO<sub>3</sub> bằng tác nhân PC88A. Để chụp phổ IR, các mẫu lỏng được tạo thành màng trên viên KBr. Để chụp phổ UV, ban đầu ghi đo đường nền baseline của dung dịch axit, sau đó ghi đo phổ các mẫu với 1 cuvet chứa nền và 1 cuvet chứa mẫu đo.

Phương pháp chiết Zr(IV) bằng dung môi PC88A-PTL.

Phương pháp phổ hấp thụ phân tử UV-Vis nhằm xác định Zr(IV) sau các phép chiết: Thêm 0,5 mL XO 0,05% vào bình định mức loại 10,0 mL; Cô cạn từ từ các pha nước sau chiết đến khan; Dùng HClO<sub>4</sub> 0,5M để hòa tan muối trong cốc và chuyển toàn bộ vào bình định mức đến vạch để được 10,0 mL dung dịch phức ZrXO (màu đỏ đậm). Mẫu đối chứng được chuẩn bị tương tự như trên nhưng không có muối Zr(IV). Tiến hành đo độ hấp thụ quang của các dung dịch ở bước sóng 549 nm.

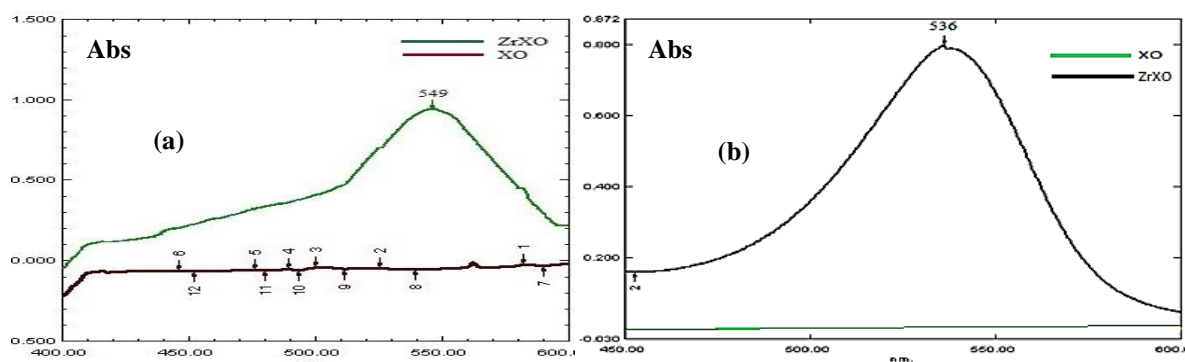
Phương pháp ICP-MS để xác định tạp chất sau khi tách nền Zr(IV).

Phương pháp EDX, XRD, TEM để nghiên cứu thành phần, hình thái cấu trúc của sản phẩm ZrO<sub>2</sub> sau khi chiết dung môi.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Phổ hấp thụ UV-Vis của XO và ZrXO

Qua việc nghiên cứu tài liệu tham khảo [1], chúng tôi nhận thấy môi trường HClO<sub>4</sub> 0,5-1M tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp thụ màu của thuốc thử XO và phức ZrXO. Kết quả đo phổ hấp thụ phân tử của XO và ZrXO trong môi trường HClO<sub>4</sub> 0,5 và 1M được chỉ ra ở hình 1 (a, b).



Hình 1. Phổ UV-Vis của XO, ZrXO trong HClO<sub>4</sub> 0,5M (a) và trong HClO<sub>4</sub> 1M (b)

Trong môi trường HClO<sub>4</sub> 0,5-1M, XO có độ thụ quang rất thấp và gần như không thay đổi. Độ hấp thụ quang của ZrXO khá cao và đạt cực đại lần lượt tại các bước sóng 549 và 536nm, phổ hấp thụ của phức ZrXO và phổ của XO hoàn toàn không bị xen phủ nhau. Do vậy, chúng tôi chọn bước sóng 536 nm để xác định Zr(IV) trong môi trường HClO<sub>4</sub> 1M sau các phép chiết Zr(IV).

#### 3.2. Đánh giá khả năng chiết Zr(IV) bằng tác nhân PC88A thông qua phổ hồng ngoại (IR) và phổ tử ngoại (UV)

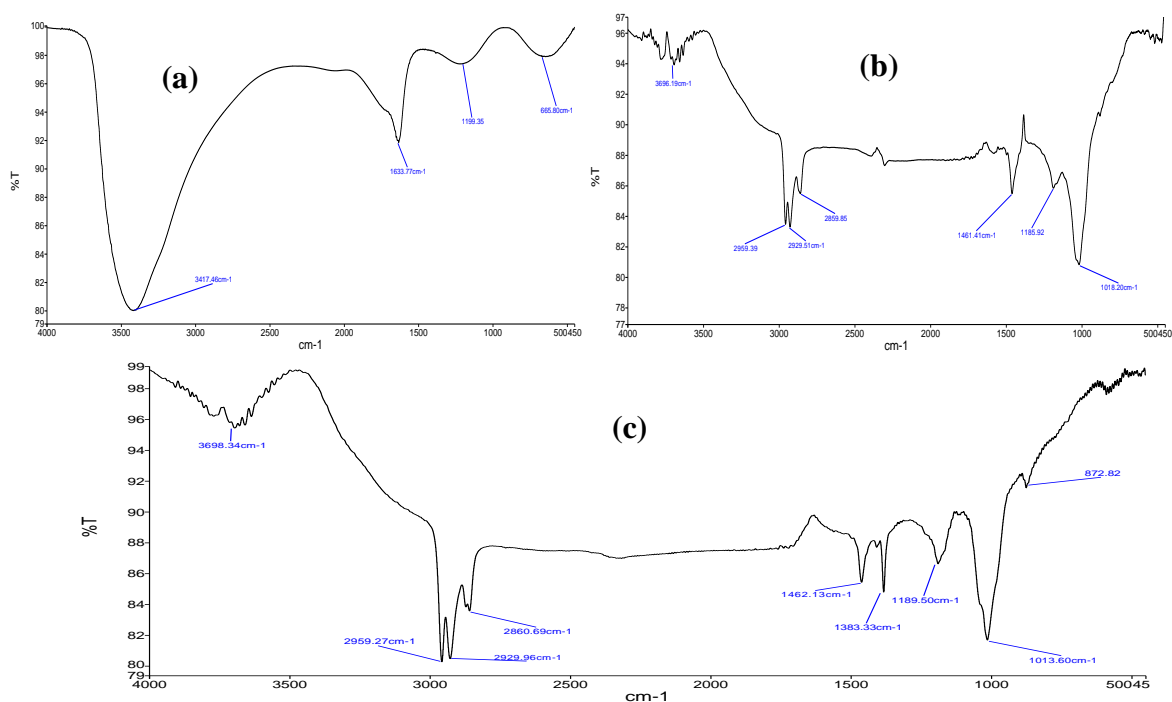
\* Khả năng tạo phức của Zr(IV) và PC88A được đánh giá thông qua phổ IR của Zr(IV)-HCl 3M (2a), dung môi PC88A-PTL (2b), phức Zr(IV)-HCl-PC88A-PTL (2c) và tóm tắt ở bảng 1.

Trên phổ IR của dung dịch Zr(IV)-HCl 3,0M xuất hiện tần số 3417,46cm<sup>-1</sup> là vùng dao động hóa trị nhóm -OH của H<sub>2</sub>O; vùng tần số 1199,35 cm<sup>-1</sup> được quy gán cho dao động đồng mặt phẳng nhóm -OH; tần số 665,80 cm<sup>-1</sup> là dao động của Zr(IV) [3, 5].

Trên phổ IR của dung môi PC88A-PTL có các tần số 2859,85; 2959,39; 2959,51; 3696,19 cm<sup>-1</sup> là tần số dao động hóa trị đối xứng và không đối xứng của nhóm -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> và -CH trong PTL và PC88A; tần số 1461,41 cm<sup>-1</sup> là vùng dao động biến dạng đối xứng của nhóm -CH<sub>3</sub> trong PC88A. Đặc biệt, các tần số 1185,92; 1018,20 cm<sup>-1</sup> là dao động đặc trưng của nhóm -P=O và -P-O-CH<sub>2</sub> tự do trong PC88A [3, 4].

Phổ IR của phức Zr(IV)-HCl-PC88A-PTL cho thấy: các dao động hóa trị của -CH và dao động biến dạng của -CH<sub>3</sub> trong PC88A gần như không thay đổi nhiều so với dung môi chiết.

Tần số  $1185,92\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm  $\text{-P=O}$  trong PC88A đã chuyển thành dao động  $1189,50\text{ cm}^{-1}$  trong phức chất, điều này chứng tỏ có sự tạo liên kết của Zr(IV) với nhóm  $\text{-P=O}$  của PC88A. Còn tần số  $1018,20\text{ cm}^{-1}$  của nhóm  $\text{-P-O-CH}_2$  chuyển dịch về tần số  $1013,60\text{ cm}^{-1}$  trong phức chiết được. Các vân đặc trưng của Zr(IV) tại  $665,80\text{ cm}^{-1}$  được chuyển về vùng tần số  $872,82\text{ cm}^{-1}$  trong phức chiết. Ngoài ra phổ IR của phức còn xuất hiện 1 pic mới tại  $1383,33\text{ cm}^{-1}$  là do sự tương tác và chuyển dịch của muối và dung môi chiết. Điều đó cho thấy sự tương tác mạnh giữa Zr(IV) với nguyên tử O của nhóm  $\text{-P=O}$  trong PC88A; nghĩa là PC88A có khả năng tạo phức mạnh với Zr(IV) trong HCl và phức này chiết tốt vào pha hữu cơ [1,3,5].



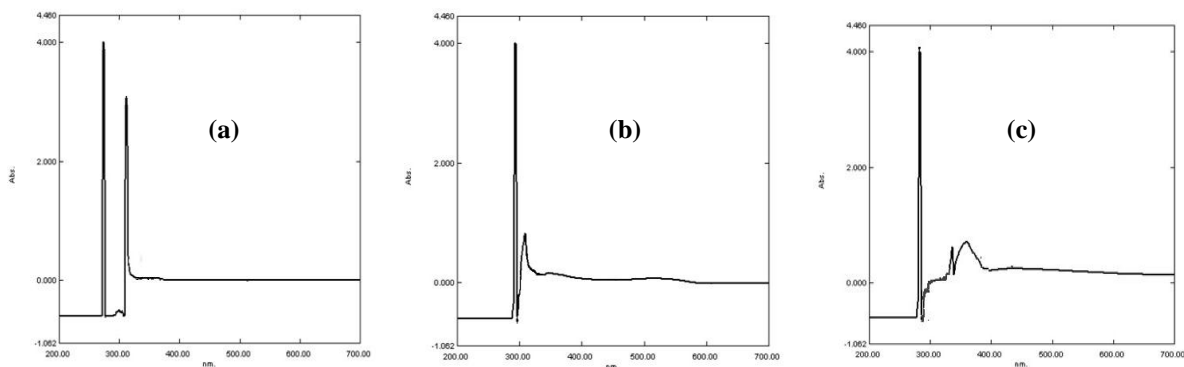
**Hình 2. Phổ IR của Zr(IV)-HCl (a); PC88A-PTL (b); Zr(IV)-HCl-PC88A-PTL (c)**

**Bảng 1. Tóm tắt sự chuyển dịch các bước sóng của Zr(IV)-HCl, PC88A-PTL, Zr(IV)-HCl-PC88A-PTL trên phổ IR**

	$\nu_{\text{Zr(IV)}}$	$\nu_{\text{-P=O}}$	$\nu_{\text{-P-O-CH}_2}$	$\nu_{\text{CH}}$	$\nu_{\text{CH}_3}$
Zr(IV)	665,80				
PC88A/PTL		1185,92	1018,20	3698,34	2859,85 2959,39 2959,51
Zr-HCl-PC88A-PTL	872,82	1189,50	1013,60	3696,19	2860,69 2929,96 2959,27
Độ dịch chuyển (PTL)	207,02	<b>3,58</b>	<b>4,60</b>	2,15	0,84 29,43 0,24

\* Để làm rõ thêm khả năng tạo phức của Zr(IV) với PC88A-PTL, phổ UV-Vis của Zr(IV)-HCl, PC88A-PTL, Zr(IV)-HCl-PC88A-PTL cũng đã được ghi đo và chỉ ra ở hình 3 (a,b,c).

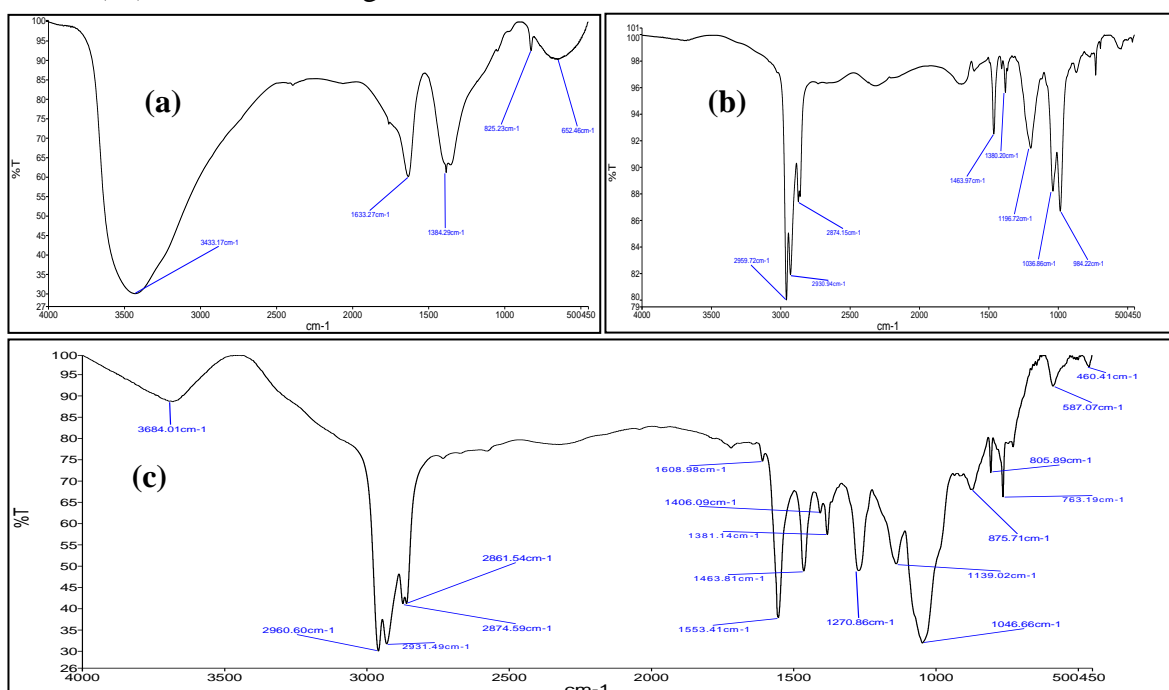
Trên phổ UV-Vis của Zr(IV)-HCl có hai cực đại ở bước sóng 285 nm và 315 nm. Còn trên phổ UV của PC88A/PTL có hai cực đại ở bước sóng 295 nm và 310 nm. Tuy nhiên trên phổ UV của phức Zr(IV)-HCl-PC88A-PTL xuất hiện các bước sóng cực đại ở 281,25 nm; 334,38 nm và 356,25 nm. Các sự chuyển dịch ở trên là do có sự tạo phức giữa ion Zr(IV) với PC88A và kết quả này có sự phù hợp với phổ hồng ngoại [1,3,4].



**Hình 3. Phổ UV-Vis của Zr(IV)-HCl (a); PC88A-PTL (b) và Zr(IV)-PC88A-PTL (c)**

Từ kết quả phân tích các phổ IR và UV-Vis, cho thấy có sự tạo phức mạnh giữa ion Zr(IV) với dung môi chiết PC88A-PTL và phức được tạo thành chiết mạnh lên pha hữu cơ. Như vậy trong môi trường axit HCl 3,0M có thể dùng tác nhân PC88A-PTL để chiết Zr(IV).

\* Khả năng tạo phức của Zr(IV)-HNO<sub>3</sub> với PC88A-toluen được đánh giá thông qua phổ IR của Zr(IV)-HNO<sub>3</sub> 3M (4a), dung môi PC88A-toluen 42b), phức Zr(IV)-HNO<sub>3</sub>-PC88A-toluen (4c) và tóm tắt ở bảng 2.



**Hình 4. Phổ IR của Zr(IV)-HNO<sub>3</sub> (a); PC88A-toluen (b); Zr(IV)-HNO<sub>3</sub>-PC88A-toluen (c)**

Trên phổ IR của dung dịch Zr(IV)-HNO<sub>3</sub> 3M, xuất hiện tần số 3433,17 cm<sup>-1</sup> là vùng dao động hóa trị nhóm -OH của H<sub>2</sub>O; tần số 1633,27 cm<sup>-1</sup> là vùng dao động đặc trưng của nhóm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; vùng tần số 1384,29 cm<sup>-1</sup> được quy gán cho dao động đồng mặt phẳng của nhóm -OH. Vùng dao động 825,23; 652,46 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động của ion Zr(IV).

Phổ IR của PC88A-toluen, các tần số 2959,72; 2930,94; 2874,15 cm<sup>-1</sup> được quy gán cho vùng dao động hóa trị đối xứng và không đối xứng các nhóm -CH<sub>2</sub> và -CH trong toluen và PC88A; dao động 1463,97 và 1380,20 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động -CH<sub>3</sub> trong PC88A. Tần số 1196,72 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho nhóm -P=O tự do trong PC88A. Tần số 1036,86; 984,22 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho nhóm -P-O-CH<sub>2</sub> trong PC88A.

Trên phổ IR của phức chiết Zr(IV)-PC88A-toluen, các dao động hóa trị đối xứng, bất đối xứng của -CH và dao động biến dạng của -CH<sub>3</sub> trong PC88A gần như không thay đổi nhiều so với dung môi chiết. Tần số 1196,72 cm<sup>-1</sup> của nhóm -P=O trong PC88A đã tách thành 2 dao động ở 1139,02 và 1270,86 cm<sup>-1</sup> trong phức chất, điều này chứng tỏ có sự tạo liên kết của ion Zr(IV) với nhóm -P=O của PC88A. Các vân đặc trưng của Zr(IV) trong phức được thể hiện rõ trong vùng 875,71; 763,19 cm<sup>-1</sup>. Đặc biệt, vùng dao động 1635,53 cm<sup>-1</sup> của nhóm -NO<sub>3</sub> trong Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> bị mất hoàn toàn và chuyển thành 2 dao động 1608,98 và 1553,41 cm<sup>-1</sup> trong phức chất. Từ đó cho thấy đã có sự tạo phức mạnh với ion Zr(IV) trong HNO<sub>3</sub> và phức PC88A-toluen.

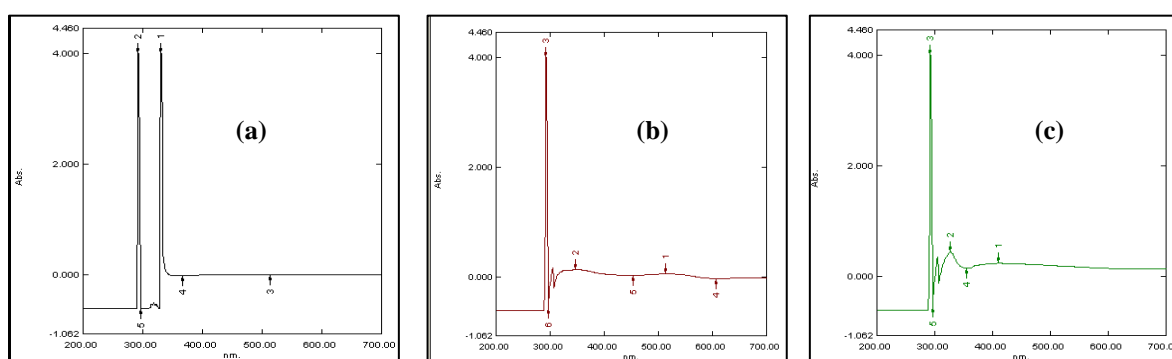
**Bảng 2. Tóm tắt sự chuyển dịch các bước sóng của Zr(IV)-HNO<sub>3</sub>, PC88A-toluen và Zr(IV)-HNO<sub>3</sub>-PC88A-toluen**

	$\nu_{NO_3}$	$\nu_{Zr^{4+}}$	$\nu_{P=O}$	$\nu_{P-O-CH_2}$	$\nu_{CH}^{kđ}, \nu_{CH}^{đk}$	$\delta_{CH}, \delta_{CH}^{đk}$	$\nu_{OH}$
Zr(IV)-HNO <sub>3</sub> 3M	1633,17	825,23; 652,46					3433,2
PC88A-toluen			1196,72	984,22; 1036,86	2874,15; 2959,72	1380,20; 1463,97	
Zr(IV)-HNO <sub>3</sub> -PC88A-toluen	1646,37	875,71; 763,19	1270,86	1046,66; 1139,02	3684,01	1406,09; 1381,14	
Độ dịch chuyển (toluen)	13,2	50,48	74,14	62,44; 102,16			

\* Phổ UV của Zr(IV)-HNO<sub>3</sub>, PC88A-toluen, Zr(IV)-HNO<sub>3</sub>-PC88A-toluen cũng đã được ghi đo và chỉ ra ở hình 5(a, b, c).

Trên phổ UV-Vis của dung dịch Zr(IV)-HNO<sub>3</sub> xuất hiện 2 cực đại ở bước sóng 295,5; 335 nm. Còn trên phổ UV của PC88A-toluen xuất hiện bước sóng cực đại ở 290,5 nm. Tuy nhiên, trên phổ UV-Vis của phức Zr(IV)-HNO<sub>3</sub>-PC88A-toluen xuất hiện pic 285,5; 325,5 nm của -NO<sub>3</sub> trong Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Các sự chuyển dịch ở trên là do có sự tạo phức giữa ion Zr(IV) với PC88A và kết quả này có sự phù hợp với phổ hồng ngoại [1,3,6].

Từ kết quả phân tích các phổ IR và UV-Vis, cho thấy sự tạo phức mạnh giữa ion Zr(IV) với PC88A-toluen và phức được chiết mạnh lên pha hữu cơ. Như vậy trong axit HNO<sub>3</sub> 3,0M có thể dùng tác nhân PC88A-toluen để chiết Zr(IV).



**Hình 5. Phổ UV-Vis của Zr(IV)-HNO<sub>3</sub> (a); PC88A-toluen (b); Zr(IV)-PC88A-toluen (c)**

**Nhận xét:** Thông qua việc ghi đo phổ IR, UV, so sánh độ dịch chuyển tần số của các nhóm đặc trưng -P=O và -CH<sub>2</sub>-P=O ở bảng 1 và 2, chúng tôi đánh giá khả năng chiết Zr(IV) theo thứ tự sau: dung môi PC88A-kerosen > PC88A-PTL; môi trường HNO<sub>3</sub> > HCl.

### 3.3. Khảo sát các tính chất đặc trưng của hệ chiết Zr(IV)-HCl, HNO<sub>3</sub> bằng PC88A-PTL, toluen

Kết quả được chỉ ra ở bảng 3.

**Bảng 3. Tính chất của các hệ chiết Zr(IV)-HCl, HNO<sub>3</sub> bằng PC88A-PTL, toluen**

STT	Các yếu tố đặc trưng	Hệ Zr(IV)-HCl-PC88A-PTL (%Ex = 71,22%)	Hệ Zr(IV)-HNO <sub>3</sub> -PC88A-kerosen (%Ex = 75,06%)
1	Môi trường chiết	HCl 3M	HNO <sub>3</sub> 3M
1	Nồng độ Zr(IV)	10 <sup>-2</sup> M	3.10 <sup>-3</sup> M
2	Nồng độ dung môi	PC88A 2.10 <sup>-2</sup> M/PTL	PC88A 6.10 <sup>-3</sup> M/toluen
3	Tthời gian tiếp xúc hai pha	20 phút	25 phút
4	Tỉ lệ thể tích hai pha	1/1	1/1
5	Dung lượng chiết Zr(IV) của pha hữu cơ	LO = 0,909 g/L (sau 4-5 lần tiếp xúc pha)	LO = 0,2725 g/L (sau 4-5 lần tiếp xúc pha)
6	Dung dịch rửa chiết	HCl 4M	HNO <sub>3</sub> 4M
7	Dung dịch giải chiết	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,5M

**3.4. Phân tích tạp chất trong mẫu Zr(IV) sạch hạt nhân**

Chúng tôi sử dụng các điều kiện tối ưu ở trên để tách nền Zr(IV) và xác định tạp chất trong ZrO<sub>2</sub> (Nga).

**Bảng 4. Xác định tạp chất bằng ICP-MS (Nixon 300Q) sau khi tách nền trong mẫu ZrO<sub>2</sub> bằng PC88A 50%/kerosen (3 lần lặp lại)**

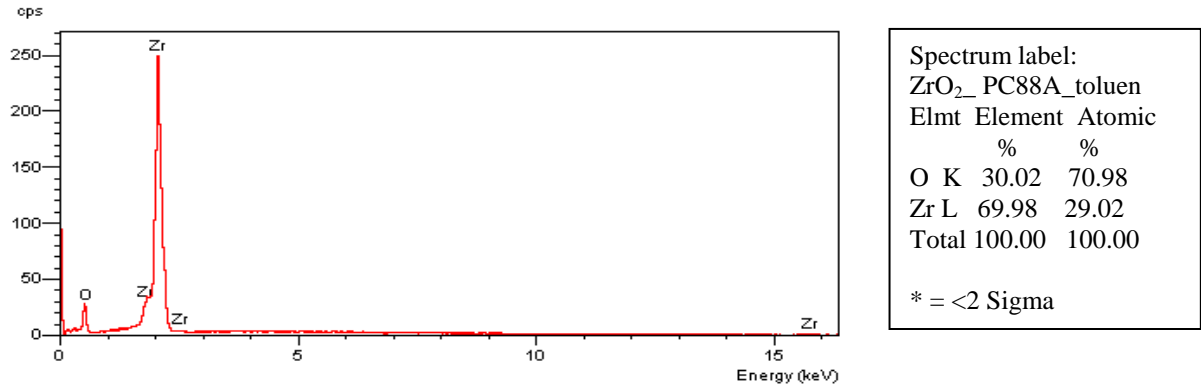
STT	Nguyên tố	Số khối	Xác định sau khi tách nền Zr(IV) bằng PC88A 50%/kerosen					
			Nồng độ (µg/L)	Hàm lượng (µg/g)	Sai số tương đối (RSD,%)	Sai số các giá trị trung bình ( $S_{\bar{x}}$ )	Giá trị chấp nhận (a)	t <sub>r</sub>
1	As	75	10,09	0,0433±0,0039	1,2	0,0208	0,0419	0,0695
2	Cd	111	520,15	2,2320±0,1829	1,1	0,0191	2,1914	2,1299
3	Pb	208	11,22	0,0481±0,0018	0,5	0,0087	0,0426	0,6441
4	Cu	63	4,36	0,0187±0,0020	1,4	0,0242	0,0137	0,2065
5	Cr	53	17,94	0,0770±0,0092	1,6	0,0277	0,0670	0,3603
6	Ni	60	4,52	0,0194±0,0013	0,9	0,0156	0,0127	0,4294
7	Hg	202	0,25	0,0011±0,0005	5,9	0,1022	0,0003	0,0077
8	Mn	55	12,81	0,0055±0,0057	1,4	0,0242	0,0483	0,2767
9	Zn	66	35,76	0,1535±0,0171	1,5	0,0260	0,1450	0,3243
10	Co	59	0,322	0,0014±0,0001	1,1	0,0191	0,0008	0,0311
11	Fe	57	199,75	0,8571±0,0830	1,3	0,0225	0,8354	0,9649
12	Be	9	0,42	0,0018±0,0004	3,2	0,0554	0,0012	0,0101
13	Li	7	0,25	0,0011±0,0001	1,6	0,0277	0,0007	0,0134
14	Mo	100	0,89	0,0038±0,0007	2,5	0,0433	0,0027	0,0248
15	Ag	107	3755,6	16,1159±2,2805	1,9	0,0329	15,9829	4,0392
16	Sb	121	0,79	0,0034±0,0005	1,8	0,0312	0,0031	0,0101
17	Se	82	1,13	0,0048±0,0009	2,6	0,0450	0,0044	0,0108
18	Sr	88	8,23	0,0353±0,0039	1,5	0,0260	0,0329	0,0930
19	Ti	49	647,18	2,7771±0,6412	3,1	0,0537	2,7677	0,1758
20	Tl	205	0,21	0,0009±0,0003	4,2	0,0727	0,0007	0,0026
21	V	51	14,15	0,0607±0,0077	1,7	0,0294	0,0582	0,0855
22	Ba	137	28,66	0,1230±0,0073	0,8	0,0139	0,1149	0,5812

23	Mg	24	93,72	0,4022±0,0270	0,9	0,0156	0,3945	0,4937
24	Ca	43	1575,5	6,7607±0,9063	1,8	0,0312	6,6566	3,3400
25	Sn	118	2,59	0,0111±0,0016	1,9	0,0329	0,0093	0,0543

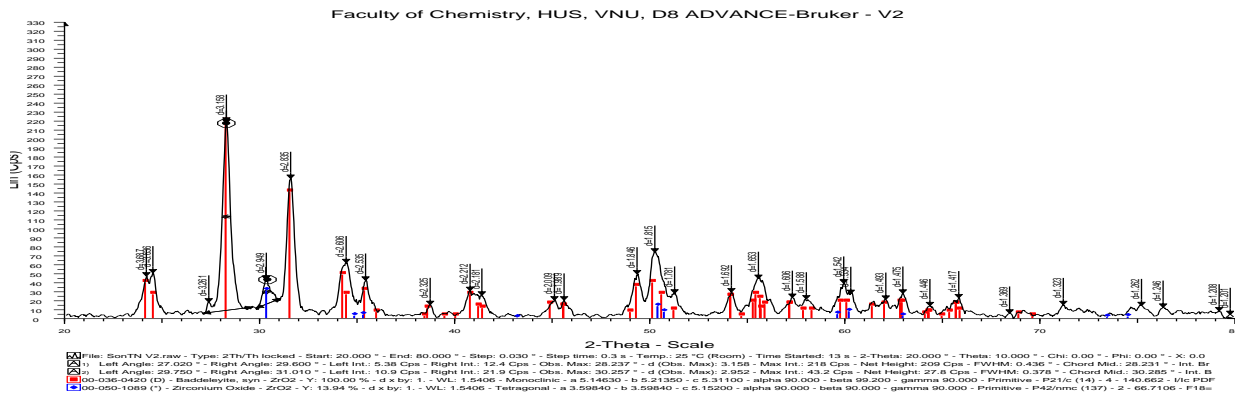
Kết quả phân tích tạp chất trong mẫu  $ZrO_2$  (CNXH) sau khi tách nền bằng chiết dung môi PC88A 50%/PTL cho thấy, cỡ hàm lượng các tạp chất là nhỏ, một số tạp chất lớn như Ag (16,1159  $\mu\text{g/g}$ ); Ca (6,7607  $\mu\text{g/g}$ ); Ti (2,7771  $\mu\text{g/g}$ ), Cd (2,2320  $\mu\text{g/g}$ ). Sai số tương đối của phép xác định nhỏ (<5,9 %); Các giá trị  $t_T$  đều nhỏ hơn giá trị tra bảng  $t_{(0,95; 2)} = 4,3$ , do đó các kết quả phân tích xác định được có độ tin cậy và độ chính xác cao. Vật liệu  $ZrO_2$  (Nga) đáp ứng yêu cầu độ sạch phân tích.

### 3.5. Nghiên cứu hình thái cấu trúc tinh thể $ZrO_2$ sau khi tinh chế bằng PC88A/PTL

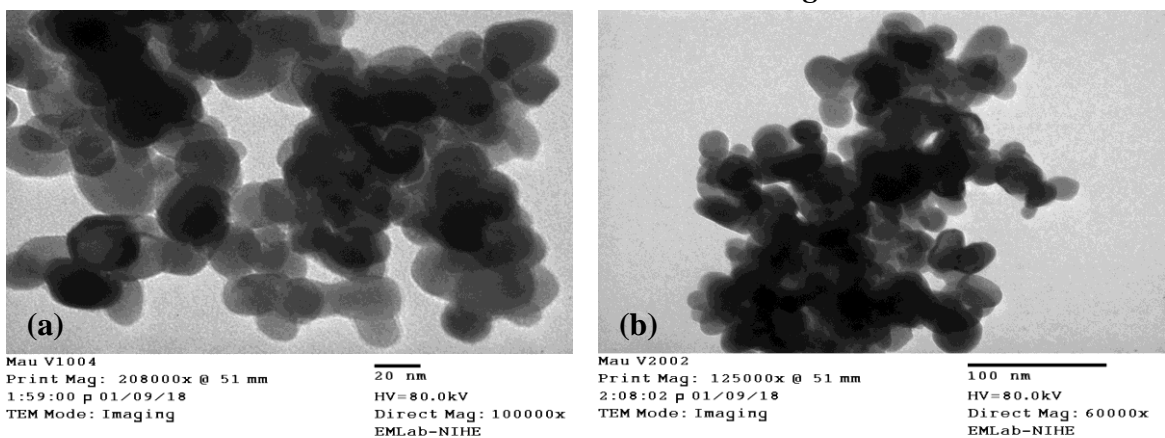
Phổ EDX, XRD và TEM của sản phẩm  $ZrO_2$  sau khi tinh chế bằng PC88A-toluen được chỉ ra ở các hình 6, 7 và 8.



Hình 6. Phổ EDX của sản phẩm  $ZrO_2$  sau khi tinh chế bằng PC88A-toluen



Hình 7. Phổ XRD của mẫu  $ZrO_2$  sau khi tinh chế bằng PC88A-toluen



Hình 9. Ảnh TEM của mẫu  $ZrO_2$  tinh khiết sau khi chiết bằng PCA 50%/PTL (a-20 nm, b-100nm)

Thông qua phổ EDX cho thấy, các mẫu  $ZrO_2$  sau khi tinh chế bằng chiết dung môi có thành phần chính là 69,98% zirconi và 30,02% oxi về khối lượng với tổng hàm lượng đạt



gần 100%. Cùng với các kết quả phân tích tạp chất ở trên có thể khẳng định sản phẩm đạt độ sạch rất cao gần với độ sạch hạt nhân.

Phổ XRD của sản phẩm  $ZrO_2$  có sự xuất hiện 2 pic ở  $d = 3,162$  và  $d = 2,950$  với góc  $2\theta = 29,102$  và  $31,010$  tương ứng. Kích thước hạt tính theo phương trình Scherrer nằm trong khoảng 23,37 - 26,30 nm, chứng tỏ sản phẩm  $ZrO_2$  thu được đạt kích thước nanomet.

Kết quả chụp ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) của các sản phẩm  $ZrO_2$  (hình 8a, 8b) sau tinh chế cho thấy, các hạt thu được có dạng hình cầu, phân bố khá đồng đều và có kích thước tinh thể trung bình  $\leq 26$ nm. Kết quả xác định kích thước hạt theo ảnh TEM khá phù hợp với tính theo phổ XRD. Kết quả này mở ra khả năng sử dụng các sản phẩm  $ZrO_2$  nano thu được làm vật liệu để xử lý ion kim loại trong nước thải hoặc chế tạo lớp màng cho thép trước khi sơn phủ, sẽ được tiếp tục nghiên cứu đánh giá trong thời gian tiếp theo.

## KẾT LUẬN

1. Đã đánh giá khả năng chiết Zr(IV) bằng PC88A thông qua nghiên cứu phổ IR; UV của Zr(IV), dung môi PC88A-PTL, toluen, các phức Zr(IV)-PC88A. Qua đó cho thấy có sự tạo phức mạnh Zr(IV) với PC88A, toluen tốt hơn PTL,  $HNO_3$  tốt hơn HCl.

2. Đã nghiên cứu và chỉ ra các điều kiện tối ưu của hệ chiết Zr(IV)-HCl,  $HNO_3$  bằng PC88A-PTL, toluen cho thấy hiệu suất chiết Zr(IV) đạt từ 70 - 75,06%.

3. Đã áp dụng điều kiện chiết tách tối ưu để tách nền Zr(IV) và phân tích xác định 25 tạp chất trong  $ZrO_2$  (Nga), cho thấy mẫu  $ZrO_2$  (Nga) đảm bảo độ sạch phân tích.

4. Đã tinh chế được sản phẩm  $ZrO_2$  và đánh độ tinh khiết cao, có dạng hình cầu, phân bố khá đồng đều, kích thước hạt  $< 26$  nm.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chu Mạnh Nhưong (2015), *Nghiên cứu xác định tạp chất trong một số vật liệu Zirconium sạch hạt nhân bằng phương pháp phân tích ICP-MS*, Luận án Tiến sĩ hóa học, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam.
2. Hoàng Nhuận (2012), *Nghiên cứu quy trình công nghệ thu nhận zirconium dioxide tinh khiết hạt nhân từ zircon silicat Việt Nam bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng với dung môi TBP*, Đề tài Khoa học và Công nghệ cấp Bộ, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam.
3. Nguyễn Hữu Đình, Đỗ Đình Răng (2005), *Hóa học hữu cơ 1*, NXB Giáo dục.
4. Derik Jacobus van der Westhuizen (2009), Separation of Zirconium and hafnium via solvent extraction, *Dissertation submitted in fulfilment of the requirements for the degree Master of Science in Engineering at the Potchefstroom campus of the North-West University*, pp.1-141.
5. Chu Manh Nhung, Nguyen Thi Hien Lan, Nguyen Dat Son, Mai Xuan Truong (2017), "Investigation of direct determination of many impurities in high purity  $ZrCl_4$  material and after separation of the matrix Zr using solvent extraction using 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono 2-ethyl hexyl ester (PC88A) by ICP-MS", *International Journal of Advanced Research*, Vol. 5, pp. 1401-1409.
6. Reddy B. R., Rajesh K. J., Varada R. A., Neela P. (2004), "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
7. R.Reddy, R.Kumar, V.Reddy (2004), "Solvent extraction of zirconium(IV) from acid chloride solutions using LIX 84-IC", *Hydrometallurgy*, Vol 74, pp.173-177.
8. Taghizadeh M., et all (2008), "Determination of optimum process conditions for the extraction and separation of zirconium and hafnium by solvent extraction", *Hydrometallurgy*, 90, pp.115-120.



**Dr. Chu Manh Nhuong** was born in 1983. He is currently working at Faculty of Chemistry - Thai Nguyen University (TNU) of Education, where he is also teaching and studying as a lecture. After leaving high school, he enrolled as chemistry student and earned his Bachelor Degree at TNU of Education during from 2001-2005. He subsequently pursued a Master program of Analytical Chemistry at TNU of Education during the period from 2005-2007. He received his PhD degree of Analytical Chemistry at Viet Nam Atomic Energy Institute (VINATOM) in 2015.

Dr. Chu Manh Nhuong has published more than 30 research and review articles in journals during his career. The research topics include: (i) determination of impurities in high purity materials by ICP-MS, (ii) nanotechnologies, (iii) analysis environment of water, land, rock,... and (iv) nanotechnologies applications for treatment of metals in water.