

NGHIÊN CỨU TÁCH ZIRCONI KHỎI CÁC TẠP CHẤT TỪ CÁC MÔI TRƯỜNG AXIT BẰNG PHƯƠNG PHÁP CHIẾT DUNG MÔI VỚI PC88A TRONG DUNG MÔI HỮU CƠ

LÊ BÁ THUẬN⁽¹⁾, NGUYỄN XUÂN CHIẾN⁽¹⁾, CHU MẠNH NHƯNG⁽²⁾

¹ Viện Công nghệ Xa hiếm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

² Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

Liên hệ với tác giả: chumanhnhuongkhoahoa@gmail.com – ĐT: 02803856853-0986519251

Tóm tắt: Bài báo chỉ ra các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng lớn Zr đến việc xác định các nguyên tố khác, ảnh hưởng của bản chất chất pha loãng (n-hexan, benzen, cacbon tetraclorea, clorofom) và bản chất môi trường axit ($\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$, HNO_3 , HCl , H_2SO_4) đến hiệu suất chiết zirconium và các nguyên tố khác bằng PC88A. Kết quả cho thấy: Để xác định hàm lượng các nguyên tố với sai số cho phép thì lượng Zr tối đa gấp 1250 lần các nguyên tố. Ở cùng nồng độ 0,3M, các môi trường axit HNO_3 và HCl thuận lợi hơn các môi trường $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$ và H_2SO_4 đến khả năng tách Zr khỏi các nguyên tố khác. Với môi trường chiết là HCl thì các dung môi n-hexan, clorofom, cacbon tetraclorea đều có thể được sử dụng để pha loãng PC88A nhưng với môi trường HNO_3 thì sử dụng dung môi benzen có tác dụng tốt hơn cả đến khả năng tách Zr khỏi các nguyên tố khác.

Các hệ chiết với môi trường HCl 0,3M và sử dụng tác nhân PC88A pha loãng trong n-hexan khi có mặt các muối Na_2SO_4 và NaNO_3 ở nồng độ 0,005M có tác dụng tốt đến khả năng tách Zr khỏi các nguyên tố khác. Đặc biệt, Na_2SO_4 gây giảm chiết đối với Zr, Hf là mạnh hơn so với NaNO_3 và khả năng tách Zr khỏi Hf được thể hiện rõ rệt nhất khi sử dụng Na_2SO_4 (0,01-0,03M).

I. MỞ ĐẦU

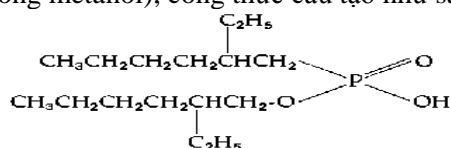
Zirconium (Zr) là một kim loại có tính chịu nhiệt cao với nhiều đặc tính cơ lý vượt trội và khả năng chống ăn mòn cao. Hiện nay trên thế giới, kim loại và các hợp kim của zirconium được sử dụng rộng rãi để chế tạo vật liệu hạt nhân (vật liệu lò phản ứng, vỏ bọc thanh nhiên liệu) trong lò phản ứng hạt nhân. Tính ưu việt của vật liệu zirconium được khẳng định dựa vào bản chất nguyên tử 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 zirconium phải đảm bảo có độ tinh khiết hạt nhân, đặc biệt là hàm lượng cho phép của hafnium và các nguyên tố có tiết diện bắt neutron lớn phải rất thấp. Vì vậy trong quá trình sản xuất các vật liệu zirconium sạch hạt nhân, cần phải xác định hàm lượng các tạp chất để đánh giá chất lượng của sản phẩm. Hiện nay có một số phương pháp xác định hàm lượng các nguyên tố tạp chất trong các vật liệu zirconium như: Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) [3]; Phương pháp kích hoạt neutron (NAA) [4]; Phổ huỳnh quang tia X (XRF) [5]; Phương pháp AES ngọn lửa [6]; Phương pháp ICP-AES [7].

Đặc biệt, hiện nay phương pháp ICP-MS được sử dụng rất rộng rãi để xác định hàm lượng nhiều nguyên tố. Tác giả Nakane Kiyoshi đã sử dụng ICP-MS độ phân giải cao để xác định lượng vết các tạp chất Na, Mg, Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Sr, Cs, La, Ce, Hf, Pb, Bi có trong bột ZrO_2 độ sạch cao [8]. Nhóm nghiên cứu Zhang và cộng sự đã sử dụng ICP-MS để xác định nhiều tạp chất trong Zr siêu mịn [9]. 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 [10]. 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, U, Th trong quặng zircon đơn khoáng [11].

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 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 zirconium sạch hạt nhân bằng kỹ thuật ICP-MS, cần phải tách bỏ lượng lớn niken Zr ra khỏi các tạp chất hoặc tách các tạp chất ra khỏi niken Zr. Việc tách Zr ra khỏi các nguyên tố khác có thể được thực hiện theo nhiều phương pháp khác nhau như: phương pháp sắc ký trao đổi ion, kết tinh phân đoạn, kết tủa phân đoạn, hòa tan chọn lọc, chưng cất và bay hơi phân đoạn, khuếch tán hợp chất bay hơi, điện phân hay chiết dung môi... Hiện nay phương pháp chiết dung môi được sử dụng trong các môi trường axit vô cơ, hữu cơ với các tác nhân chiết khác nhau như TTA, MIBK, TBP, D2EHPA, Cyanex 272,... rất ưu việt và có nhiều triển vọng [12]. Tuy nhiên hiện nay tác nhân chiết PC88A pha loãng trong các dung môi khác nhau chưa được sử dụng nhiều trong nghiên cứu chiết zirconium cùng với các nguyên tố khác.

Tác nhân PC88A (Di-2(etylhexyl) photphonic axit) lần đầu tiên được sử dụng trong chiết tách Co-Ni, sau này được nghiên cứu mạnh ở Nhật và Trung Quốc với tên thương phẩm là PC88A hay P507. Công thức phân tử của PC88A có là $C_{16}H_{35}PO_3$, độ tan trong nước 0,00031M, tỷ trọng 0,95g/cm³; pK₁=2,34 (trong metanol), công thức cấu tạo như sau [1]:



Trong cơ sở đó, chúng tôi nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất chất pha loãng, các môi trường axit và một số muối natri trung tính đến hiệu suất chiết và khả năng tách Zr khỏi các nguyên tố khác từ hỗn hợp đa nguyên tố bằng phương pháp chiết dung môi sử dụng tác nhân PC88A.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất, dụng cụ và máy móc

- Dung dịch chuẩn Zr, Hf, Ti (1000µg/mL) và dung dịch chuẩn chứa 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) 100µg/mL; PC88A, CH₂ClCOOH khan, HNO₃ 65%, HCl 37%, H₂SO₄ 98%, H₂O 18MΩ; các chất pha loãng n-C₆H₁₄, C₆H₆, CCl₄, CHCl₃. Các hóa 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. Các thông số khi đo phổ ICP-MS Aligent 7500a được chỉ ra ở bảng 1:

Bảng 1: Các thông số của máy phổ ICP-MS Aligent 7500a

Công suất cao tần RF	1540W	Tốc độ bơm ổn định	0,1 rps
Độ sâu mẫu	6,5mm	Thời gian bơm ổn định	30s
Lưu lượng khí tạo plasma	15L/min	Nước làm mát	2,4L/min
Lưu lượng khí mang	1,2L/min	Dạng phổ	3 điểm
Lưu lượng khí phụ trợ	0,9L/min	Thời gian đo cho 1 điểm	0,1s
Tốc độ bơm rửa	0,4 rps(v/s)	Số lần đo lặp lại cho một điểm	3 lần
Thời gian bơm rửa	30 s	Tốc độ bơm mẫu	0,1 rps

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Nghiên cứu ảnh hưởng của lượng lớn Zr đến việc xác định các nguyên tố

Chuẩn bị 6 dung dịch chứa các nguyên tố (R), nồng độ các nguyên tố trong các dung dịch là như nhau. Thêm vào các dung dịch này lượng Zr tăng dần theo các tỉ lệ Zr/R lần lượt là: 0, 50, 250, 1250, 6250, 25000 lần. Đo xác định hàm lượng các nguyên tố trong các mẫu trên bằng máy ICP-MS và đánh giá ảnh hưởng của niken Zr.

2.2.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất chất pha loãng, axit và các muối

Tiến hành pha chế lần lượt các pha nước chứa Zr và các nguyên tố, nồng độ mỗi nguyên tố là 1µg/mL trong môi trường các axit CH₂Cl-COOH (AM), HNO₃ (AN), HCl (AC), H₂SO₄ (AS) nồng độ đều là 0,3M. Nồng độ các muối trong pha nước được nghiên cứu trong pha nước từ 0 đến 0,07M.

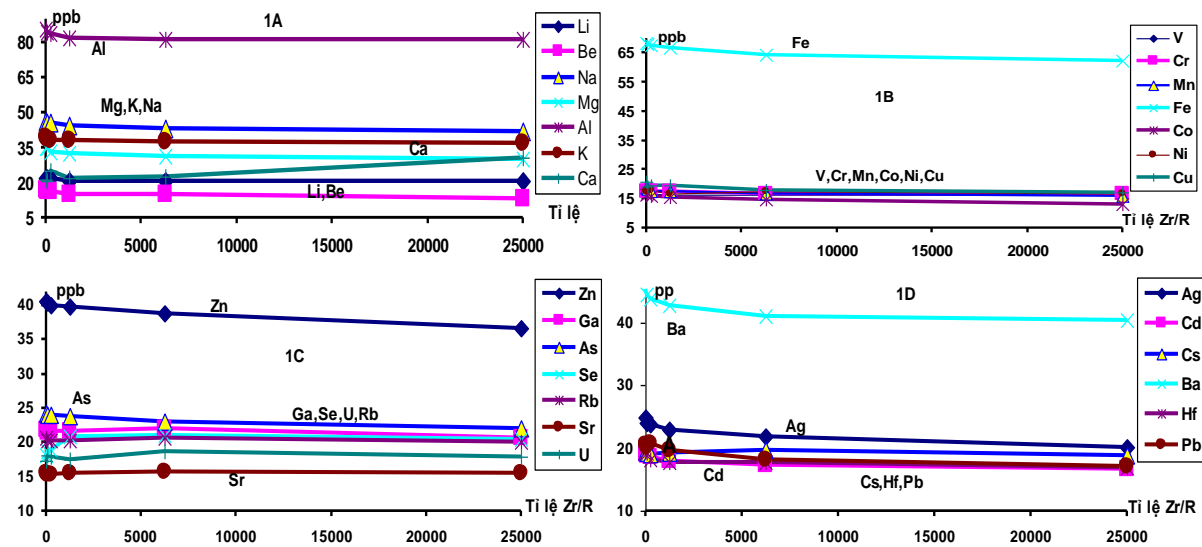
Pha chế dung dịch PC88A nồng độ $10^{-3}M$ trong các dung môi (n-hexan, benzen, cacbon tetraclorea, clorofom) và được sử dụng làm pha hữu cơ khi chiết Zr và các nguyên tố.

2.2.3. Quy trình chiết và xác định các nguyên tố

Chuyển 10mL pha nước đã chuẩn bị vào các phễu chiết dung tích 60mL, thêm vào mỗi phễu 10mL PC88A $10^{-3}M$ trong dung môi tương ứng, tiến hành lắc 30 phút và để cân bằng 15 phút. Sau đó tách lấy pha nước đem cô cạn lần 1. Tiếp tục thêm 5mL hỗn hợp (HNO_3 25% và $HClO_4$ 20%) và cô cạn lần 2. Cuối cùng dùng 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 sơ bộ đánh giá khả năng tách của Zr khỏi các nguyên tố khác.

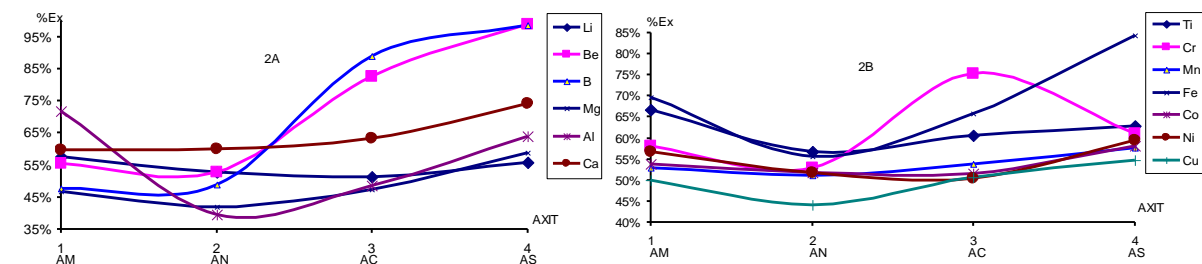
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

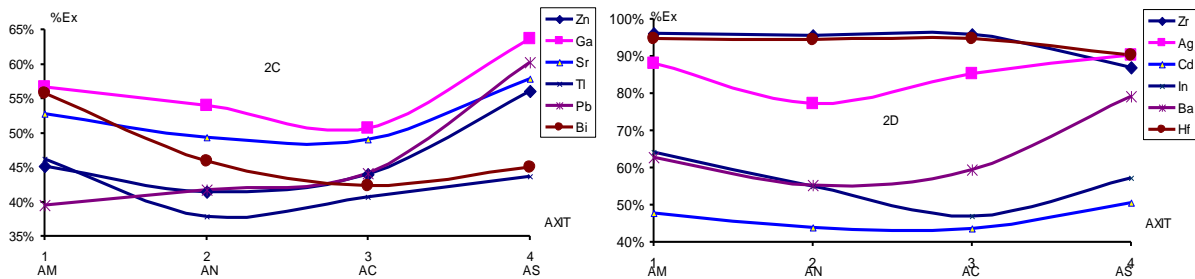
1. Ảnh hưởng của lượng lớn nền Zr đến việc xác định các nguyên tố



Kết quả chỉ ra trên hình 1(A,B,C,D) cho thấy lượng lớn nền Zr có ảnh hưởng đến việc xác định hàm lượng của hầu hết các nguyên tố. Khi tăng hàm lượng Zr trong nền thì khi xác định các nguyên tố bằng ICP-MS thì cho kết quả giảm so với mẫu đối chứng. Trong đó các nguyên tố Al, Mg, Ca, Ba, Pb, Fe, Zn, As và đặc biệt Ag, Cd bị ảnh hưởng rất mạnh khi tỉ lệ Zr lớn gấp 1250 lần các nguyên tố. Các nguyên tố còn lại bị ảnh hưởng bởi lượng lớn Zr ít hơn và có thể xác định được với sai số cho phép khi lượng Zr lớn gấp 6250 lần các nguyên tố. Như vậy để đảm bảo có thể xác định được các nguyên tố đi kèm với Zr với sai số cho phép ($\leq 5\%$) thì trước tiên cần phải tách nền Zr sao cho lượng Zr còn lại chỉ được phép lớn gấp 1250 lần lượng các nguyên tố.

2. Ảnh hưởng của môi trường axit khi chiết bằng PC88A $10^{-3}M$ trong n-hexan





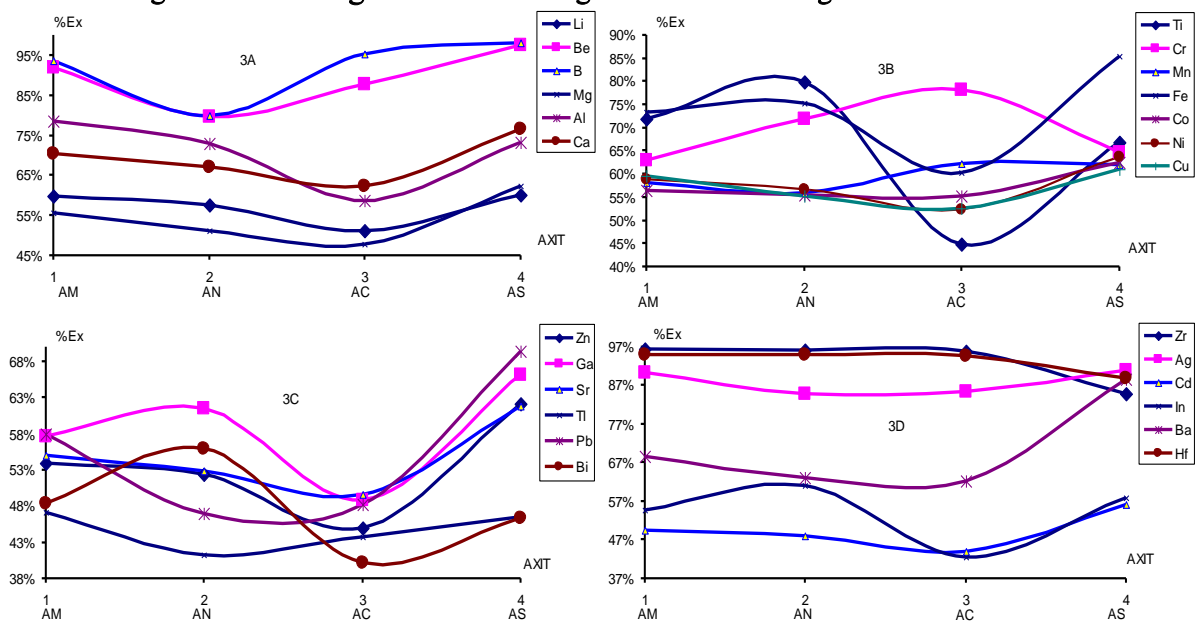
Kết quả chỉ ra trên hình 2(A,B,C,D) cho thấy: khi sử dụng PC88A trong dung môi n-hexan, hiệu suất chiết Zr trong các môi trường axit đều rất cao nhưng các nguyên tố khác biến đổi không giống nhau. Trong môi trường axit $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ thì cả Zr và các nguyên tố khác đều có hiệu suất chiết khá cao. Riêng với môi trường H_2SO_4 thì hiệu suất chiết của Zr thấp hơn và các nguyên tố khác lại khá lớn và cao hơn hẳn so với 3 môi trường axit còn lại. Đặc biệt, các môi trường HNO_3 và HCl cho hiệu suất chiết của Zr rất cao khoảng 96% và của các nguyên tố khác thì không cao và thấp hơn so với các môi trường axit khác. Như vậy khả năng tách Zr khỏi các nguyên tố trong các môi trường axit HNO_3 và HCl là cao hơn so với hai môi trường còn lại và môi trường HNO_3 thuận lợi hơn HCl . Kết quả tính toán qua 6 bậc chiết và giải chiết khi sử dụng môi trường HNO_3 và HCl thì lượng các nguyên tố bị chiết và còn lại được chỉ ra ở bảng 2.

Bảng 2: Hàm lượng các nguyên tố trong các pha khí chiết từ môi trường HCl 0,3M và HNO_3 0,3M (hệ n-hexan, 6 bậc chiết)

n- C_6H_{14} Nguyên tố	Môi trường HNO_3		Môi trường HCl	
	Pha hữu cơ, %	Pha nước, %	Pha hữu cơ, %	Pha nước, %
Zr	77	23	78	22
Hf	71	29	72	28
B	1	99	49	51
Be	2	98	32	68
Ag	21	79	38	62
Các ion khác	5	95	5	95

Như vậy sau 6 bậc chiết và giải chiết trong các môi trường HNO_3 và HCl , có thể tách được gần như hoàn toàn các tạp chất và lượng Zr trong pha nước còn lại khoảng 22-23% sẽ không gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất bằng ICP-MS trừ một số nguyên tố như Hf, Ag, B, Be.

3. Ảnh hưởng của môi trường axit khí chiết bằng PC88A 10^{-3}M trong benzen



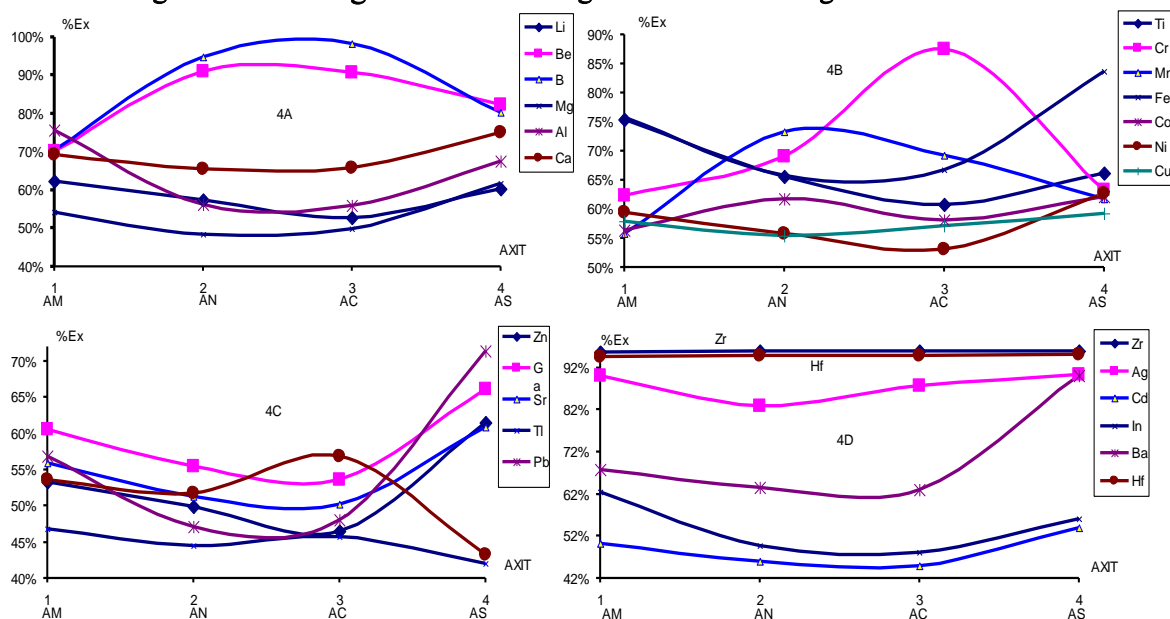
Trong trường hợp sử dụng chất pha loãng là benzen, kết quả cho thấy: với hai môi trường axit $\text{CH}_2\text{Cl-COOH}$, HNO_3 gây hiệu ứng chiết gần giống nhau, cả Zr và các nguyên tố khác đều có hiệu suất chiết khá cao. Riêng môi trường axit HCl cho hiệu suất của Zr cao khoảng 96% và các nguyên tố lại thấp hơn hẳn so với các môi trường axit khác. Còn môi trường H_2SO_4 cũng cho kết quả tương tự như với trường hợp sử dụng dung môi n-hexan, hiệu suất chiết của Zr nhỏ hơn và các nguyên tố khác cao hơn so với các môi trường axit khác. Như vậy, khi sử dụng chất pha loãng là benzen thì hệ chiết với môi trường HCl sẽ cho khả năng tách Zr khỏi các nguyên tố khác là cao nhất và kết quả tính toán qua 7 bậc chiết và giải chiết khi sử dụng môi trường HCl thì lượng các nguyên tố bị chiết và còn lại chỉ ra ở bảng 3.

Bảng 3: Hàm lượng các nguyên tố trong các pha khí chiết từ môi trường HCl 0,3M (hệ benzen, 7 bậc chiết)

C ₆ H ₆ Nguyên tố	Môi trường HCl	
	Pha hữu cơ, %	Pha nước, %
Zr	74	26
Hf	69	31
B	62	28
Be	40	60
Ag	33	67
Các ion khác	4	96

Như vậy sau 7 bậc chiết và giải chiết trong môi trường HCl 0,3M, có thể tách được gần như hoàn toàn các tạp chất, lượng Zr trong pha nước còn lại khoảng 26% sẽ không gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất bằng ICP-MS trừ Hf, B, Be, Ag.

4. Ảnh hưởng của môi trường axit khí chiết bằng PC88A 10^{-3}M trong carbon tetrachlorua



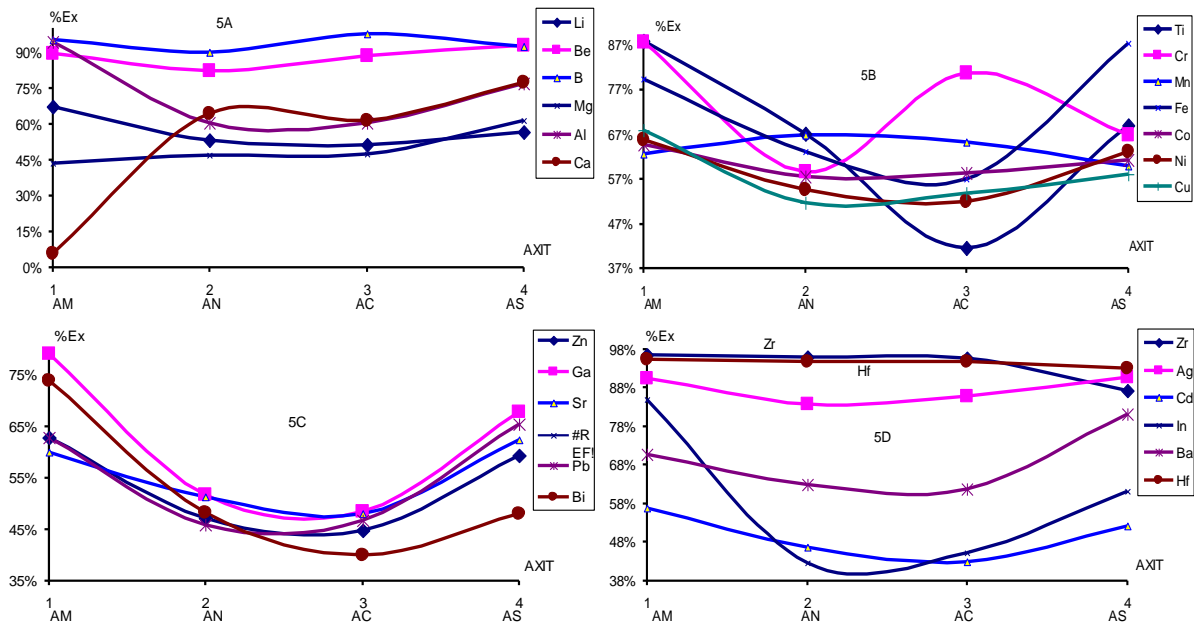
Với dung môi CCl_4 , nhận thấy hiệu suất chiết của Zr đều đạt giá trị rất cao khoảng 96% trong tất cả các môi trường axit. Tuy nhiên trong các môi trường HNO_3 và HCl thì hiệu suất chiết của các nguyên tố khác là thấp hơn so với hai trường hợp còn lại và môi trường HNO_3 là tốt hơn cả để tách Zr khỏi các nguyên tố khác. Như vậy kết quả này có sự tương tự như trường hợp sử dụng n-hexan và điểm khác biệt nhất ở đây là hiệu suất chiết của Zr trong môi trường H_2SO_4 cao hơn khi sử dụng n-hexan và benzen. Chúng tôi cho rằng cấu trúc tứ diện bền của CCl_4 và nặng hơn nước của chất pha loãng đã gây nên sự khác biệt nói trên. Kết quả tính toán qua 10 bậc chiết và giải chiết khi sử dụng môi trường HNO_3 thì lượng các nguyên tố bị chiết và còn lại chỉ ra ở bảng 4.

Bảng 4: Hàm lượng các nguyên tố trong các pha khí chiết từ môi trường HNO₃ 0,3M (hệ cacbon tetraclorea, 10 bậc chiết)

CCl ₄ Nguyên tố	Môi trường HNO ₃	
	Pha hữu cơ, %	Pha nước, %
Zr	67	33
Hf	59	41
B	49	51
Be	39	61
Ag	15	85
Các ion khác	2	98

Như vậy qua 10 bậc chiết và giải chiết trong môi trường HCl, có thể tách được gần như hoàn toàn các tạp chất và lượng Zr trong pha nước còn lại khoảng 33% sẽ không gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất bằng ICP-MS trừ Hf, B, Be, Ag.

5. Ảnh hưởng của môi trường axit khi chiết bằng PC88A 10⁻³M trong clorofom



Trong trường hợp sử dụng dung môi clorofom, kết quả cũng cho thấy: các môi trường HNO₃ và HCl cho hiệu suất chiết Zr rất cao khoảng 96% và các nguyên tố khác được chiết kém hơn so với các môi trường CH₂ClCOOH và H₂SO₄. Đặc biệt, khi sử dụng CHCl₃ thì trong môi trường H₂SO₄, Zr được chiết kém hơn so với khi sử dụng CCl₄ mặc dù hai dung môi này đều nặng hơn nước. Chúng tôi cho rằng cấu trúc của CHCl₃ phân cực hơn so với CCl₄ đã làm giảm khả năng chiết phức không mang điện của Zr-PC88A trong môi trường H₂SO₄. Kết quả tính toán qua 7 bậc chiết và giải chiết khi sử dụng môi trường HCl thì lượng các nguyên tố bị chiết và còn lại được chỉ ra ở bảng 5.

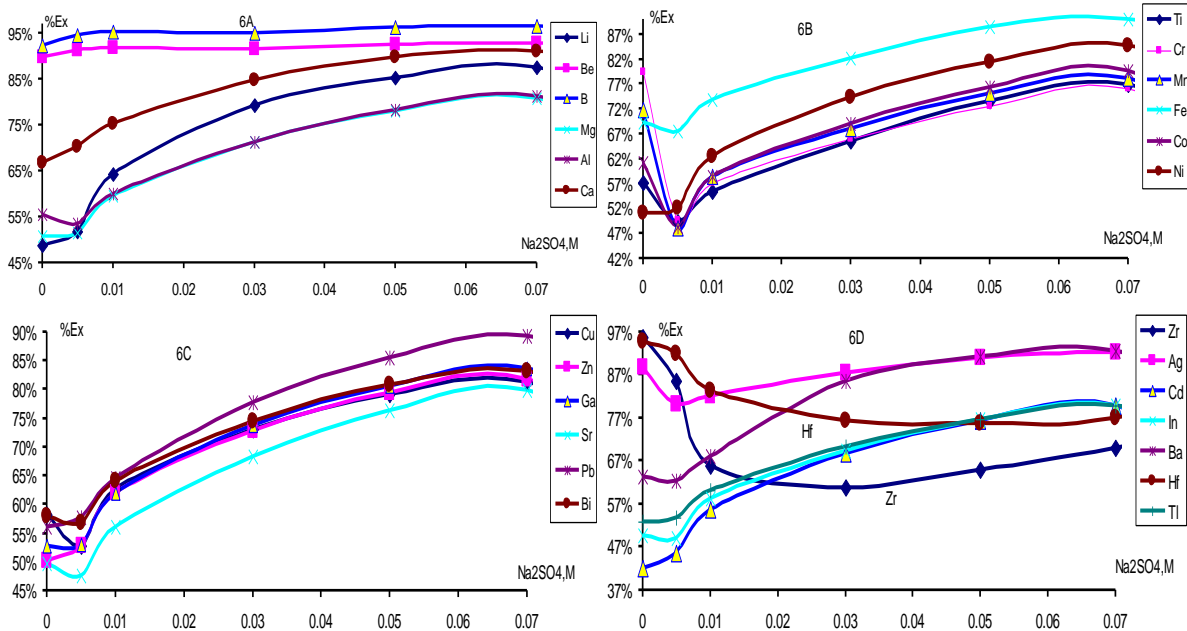
Bảng 5: Hàm lượng các nguyên tố trong các pha khí chiết từ môi trường HCl 0,3M (hệ clorofom, 7 bậc chiết)

CHCl ₃ Nguyên tố	Môi trường HCl	
	Pha hữu cơ, %	Pha nước, %
Zr	75	25
Hf	69	31
B	85	15
Be	42	58
Ag	35	65
Cr	23	77
Các ion khác	5	95

Như vậy sau 7 bậc chiết và giải chiết trong môi trường HCl 0,3M, có thể tách được gần như hoàn toàn các tạp chất, và lượng Zr trong pha nước còn lại khoảng 25% sẽ không gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất bằng ICP-MS trừ Hf, B, Be, Ag, Cr.

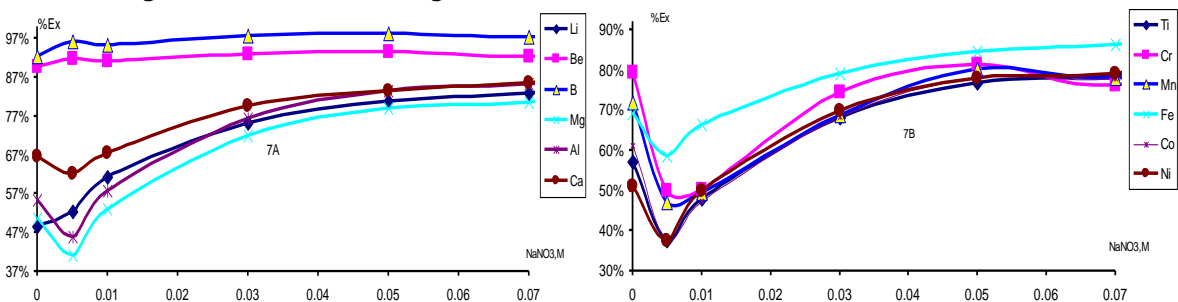
Trên cơ sở các kết quả đã khảo sát ở trên, chúng tôi chọn môi trường chiết là HCl và tác nhân PC88A trong dung môi n-hexan để tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của một số muối natri khi chiết Zr và các nguyên tố khác.

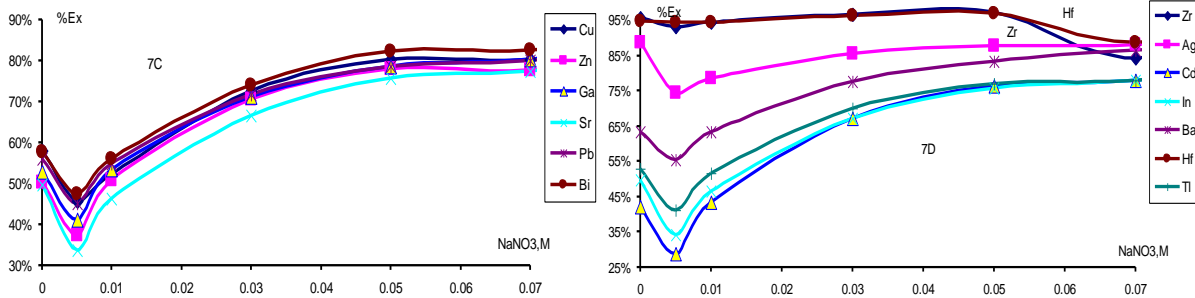
6. Ảnh hưởng của Na_2SO_4 , môi trường HCl 0,3M, PC88A $10^{-3}\text{M}/\text{C}_6\text{H}_{14}$



Khi nghiên cứu ảnh hưởng của muối Na_2SO_4 (môi trường trung tính), kết quả khảo sát cho thấy: ngay ở nồng độ nhỏ của Na_2SO_4 là 0,005M đã gây hiệu ứng giảm chiết đối với khá nhiều nguyên tố như Al, Ti, Fe, Cr, Mn, Co, Cu, Sr, Bi, Ag, Ba, In. Đặc biệt Zr, Hf cũng bị giảm chiết ngay khi có mặt của Na_2SO_4 và sự giảm chiết này tăng dần theo nồng độ của muối, đồng thời nhận thấy Zr bị giảm chiết mạnh hơn Hf. Điều này cho thấy, anion SO_4^{2-} có khả năng phản ứng rất mạnh với Zr, Hf và tạo ra các phức mang điện khó bị chiết lên pha hữu cơ nên hiệu suất chiết của chúng giảm dần khi tăng nồng độ của muối. Ở nồng độ Na_2SO_4 0,005M thì hiệu suất chiết Zr giảm từ 96% xuống còn 86%, nên mặc dù các nguyên tố khác cũng bị giảm chiết khá mạnh, nhưng khả năng tách của Zr khỏi các nguyên tố khác là chưa cao. Tuy nhiên, khả năng tách Zr khỏi Hf lại được thể hiện khá rõ trong khoảng nồng độ Na_2SO_4 từ 0,01-0,03M.

7. Ảnh hưởng của NaNO_3 , môi trường HCl 0,3M, PC88A $10^{-3}\text{M}/\text{C}_6\text{H}_{14}$





Kết quả khảo sát ảnh hưởng của muối NaNO_3 (cũng có môi trường trung tính) cho thấy có sự tương tự như ảnh hưởng của muối Na_2SO_4 đã nghiên cứu ở trên. Hầu hết các nguyên tố bị giảm chiết và chỉ có Zr, Hf, B, Be, Li được cường chiết. Đặc biệt khi nồng độ $\text{NaNO}_3 < 0,05\text{M}$ thì Zr, Hf có hiệu suất chiết cao gần như không đổi và chỉ khi nồng độ $\text{NaNO}_3 > 0,05\text{M}$ thì Zr, Hf mới bắt đầu bị giảm chiết. Như vậy các phối tử sunfat và nitrat đều gây giảm chiết đối với nhiều nguyên tố nhưng gốc sunfat gây giảm chiết Zr và Hf là mạnh hơn gốc nitrat. Trong môi trường có NaNO_3 0,005M, hiệu suất chiết Zr, Hf đạt 94%; Be, B đạt 93%; Ag đạt 75%; Ca, Fe, Ba khoảng 60%; các nguyên tố khác đạt dưới 50%. Kết quả tính toán qua 7 bậc chiết và giải chiết khi sử dụng môi trường HCl 0,3M có NaNO_3 0,005M thì lượng các nguyên tố bị chiết và còn lại được chỉ ra ở bảng 6.

Bảng 6: Hàm lượng các nguyên tố trong các pha khi chiết từ môi trường HCl 0,3M++ NaNO_3 0,005M (hệ n-hexan, 7 bậc chiết)

n- C_6H_{14} Nguyên tố	Môi trường HCl 0,3M+ NaNO_3 0,005M	
	Pha hữu cơ, %	Pha nước, %
Zr	61	39
Hf	67	33
B	76	24
Be	55	45
Ag	13	87
Các ion khác	4	96

Như vậy sau 7 bậc chiết và giải chiết với môi trường trên, có thể tách được gần như hoàn toàn các tạp chất, và lượng Zr trong pha nước còn lại khoảng 39% không gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất bằng ICP-MS trừ Hf, B, Be, Ag.

Từ các kết quả nghiên cứu ở trên cho thấy: Ở nồng độ 0,005M thì NaNO_3 có khả năng tách Zr khỏi các tạp chất tốt hơn so với Na_2SO_4 . Còn khả năng tách Zr khỏi Hf trong các hệ có muối là chưa cao và lớn nhất khi chiết trong môi trường có Na_2SO_4 từ 0,01-0,03M.

IV. KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu của lượng lớn Zr đến việc xác định các nguyên tố bằng ICP-MS. Kết quả cho thấy lượng Zr tối đa lớn gấp 1250 lần các nguyên tố thì việc xác định các nguyên tố với sai số cho phép.

2. Đã khảo sát ảnh hưởng của bản chất axit khi sử dụng tác nhân PC88A đến hiệu suất chiết của Zr và các nguyên tố khác cho thấy:

- Trong các môi trường $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ và H_2SO_4 0,3M: hiệu suất chiết của Zr và các nguyên tố khác đều khá cao. Đặc biệt trong môi trường H_2SO_4 thì Zr được chiết kém hơn so với các trường hợp axit khác.

- Môi trường HNO_3 và HCl 0,3M rất thuận lợi cho việc tách Zr khỏi các nguyên tố. Qua 6-10 bậc chiết và giải chiết với hai môi trường axit này thì 80% Zr được tách khỏi pha nước và lượng Zr còn lại sẽ không gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất bằng ICP-MS trừ Hf, B, Be, Ag.

3. Đã nghiên cứu ảnh hưởng của bản chất chất pha loãng cho thấy:

- Khi sử dụng các hệ chiết với: dung môi là n-hexan, clorofom, cacbon tetraclohua và các môi trường HNO₃, HCl 0,3M đều có khả năng tách lượng lớn Zr khỏi các nguyên tố khác qua một số bậc chiết và giải chiết.

- Với dung môi benzen thì môi trường axit HCl 0,3M là thích hợp hơn các môi trường axit khác.

4. Đã khảo sát ảnh hưởng của các muối natri trung tính và cho thấy: muối Na₂SO₄ và NaNO₃ ở nồng độ 0,005M đã gây hiệu ứng giảm chiết khá nhiều nguyên. Tuy nhiên Na₂SO₄ gây giảm chiết đối với Zr, Hf là mạnh hơn so với NaNO₃ và khả năng tách Zr khỏi Hf rõ rệt nhất khi sử dụng Na₂SO₄ từ 0,01-0,03M. Sau 7 bậc chiết và giải chiết với môi trường HCl 0,3M+ NaNO₃ 0,005M, các nguyên tố được tách khỏi pha nước gần như hoàn toàn và lượng Zr còn lại không gây ảnh hưởng đến việc xác định các tạp chất bằng ICP-MS trừ Hf, B, Be, Ag.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lê Bá Thuận. *Sử dụng đồng vị phóng xạ nghiên cứu hệ chiết dung môi và mô hình hóa toán học hệ chiết dung môi nhiều bậc*. Đề tài cấp bộ mã số R/B 95/01, Bộ Khoa học công nghệ và Môi trường, Hà Nội, 1996.
- [2] Hoàng Nhuận. *Nghiên cứu khả năng tinh chế zirconium từ zirconium dioxide bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng với dung môi tributyl photphat*. Đề tài cấp cơ sở mã số CS/08/03-04/CNXH, Viện Công nghệ Xạ hiếm, Viện năng lượng Nguyên tử Việt Nam, Hà Nội, 2010.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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) pp537-541.
- [8] 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.
- [9] 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).
- [10] S. Burger, L.R. Ricuputi. *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.
- [11] 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.

- [12] Taghizadeh, M., Ghasemzadeh, R., Ashrafizadeh, 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.

**RESEARCH ON THE SEPARATION OF ZIRCONIUM
FROM IMPURITIES IN ACIDS USING SOLVENT EXTRACTION
WITH PC88A IN ORGANIC SOLVENTS**

Abstract: Results of research on the effects of large Zr to the determination of the elements, nature of solvents (n-hexane, benzene, carbon tetrachloride, chloroform) and acids (CH_2ClCOOH , HNO_3 , HCl , H_2SO_4) and sodium salts on solvent extraction efficiency of zirconium and other elements with 2-ethylhexyl phosphonic acid (PC88A) has been carried out. Results showed that: For determination of the elements with the tolerance, the amount of Zr up to 1250 times the elements. At the same concentration of 0.3 M HNO_3 and HCl acids better than CH_2ClCOOH and H_2SO_4 on the separation of Zr from elements. The extraction environment is HCl solvents as: n-hexane, chloroform, carbon tetrachloride can be used to dilute PC88A but with HNO_3 environment, using benzene solvent works better than the separation of Zr from other elements.

The system extraction with 0.3 M HCl environment and use PC88A extractant diluted in n-hexane in the presence of 0.005M sodium sunfate and sodium nitrate salt have good on the separation of Zr from elements. Especially, Na_2SO_4 salt cause decreased extraction of Zr, Hf stronger than NaNO_3 and the separation of Zr from Hf was showed most clearly when using (0.01-0.03M) Na_2SO_4 .

Keyword: extraction, zirconium, acids, solvents, PC88A, sodium sunfate, sodium nitrate.