

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

Đến tòa soạn 21 - 5 - 2015

Chu Mạnh Nhượng

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

SUMMARY

**SEPARATION OF ZIRCONIUM(IV) FROM IMPURITIES WITH
TRIBUTYLPHOSPHATE FOR DETERMINATION OF THEM BY ICP-MS**

The investigation of the effects of extraction time, extractant concentration, diluents, acids and loading capacity of the solvent, cycles extraction on solvent extraction of zirconium (Zr) from acid solutions with tributyl phosphate (TBP) in toluene as the extractant. With the extraction of 20.5 mg/mL Zr(IV), optimal conditions were: extraction medias was 8 to 12M HNO₃, diluent was toluene, TBP concentration was 50% in toluene, extraction time was 1 hour, loading capacity of 50% TBP in toluene after 4 times the contact phases was 20.43 mg/mL Zr(IV), stripping of metal from the loaded organic (LO) with different nitric concentrations indicated (0.05 to 0.5M) HNO₃ are the best, and (8 to 10M) HNO₃ is the poorest stripping agent. Mc Cable-Thiele plot for the extraction of Zr(IV) from nitric acid indicated the requirement of 2 stages at organic phase/aqueous phase (O/A) volume ratio of 2/1 to extract the 98.75% of Zr(IV).

With 3 to 4 cycles extraction using 8M HNO₃ (for extraction) and 10M HNO₃ (for stripping), investigated higher 95% of almost impurities (35 impurities) can be separated and Zr remained in aqueous phase about 3 - 4 %. It was found that with the mentioned amount of Zr, effect of Zr on the determination of impurities, except Hf, Ti, Fe, Ga, Cd, V, Sc, As, Se by ICP-MS can be negligible. This system extraction can be used in separation of the matrix Zr(IV) and determination of impurities in high purity zirconium (alloys, salts and oxides) by ICP-MS.

Keywords: *Extraction, zirconium, acids, TBP, toluene, impurities, ICP-MS.*

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, thế giới đã và đang sử dụng các tác nhân như TBP, D2EHPA, PC88A, Cyanex 272,... trong nghiên cứu chiết dung

môi Zr(IV) từ môi trường axit nhằm xác định tạp chất trong các vật liệu Zr độ sạch cao [1,2,3,4]. Một số công trình đã sử dụng ICP-MS để xác định tạp chất trong các hợp

kim zirconium và ZrO_2 độ sạch cao sau khi tách nền $Zr(IV)$ bằng phương pháp chiết dung môi [5, 6, 7]. Trong một số bài báo trước, chúng tôi đã thông báo các điều kiện tối ưu chiết $Zr(IV)$ bằng các tác nhân D2EHPA, PC88A nhằm tách nền $Zr(IV)$ và xác định các tạp chất trong vật liệu Zr độ sạch cao bằng ICP-MS [8, 9].

Bên cạnh tác nhân chiết mới, TBP là tác nhân kinh điển đã được sử dụng trong nghiên cứu chiết tách $Zr(IV)$, tuy nhiên các kết quả công bố còn chưa đầy đủ và thiếu hệ thống. Trong công bố này, chúng tôi tiếp tục chỉ ra kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chiết $Zr(IV)$ bằng TBP nhằm hướng đến mục tiêu phân tích tạp chất trong vật liệu Zr độ sạch cao bằng ICP-MS sau khi tách nền $Zr(IV)$ ra khỏi các nguyên tố khác bằng phương pháp chiết dung môi.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Hóa chất, dụng cụ và máy móc

Các dung dịch chuẩn đơn nguyên tố Zr , Hf , Ti ($1000\mu g/mL$) và dung dịch chuẩn hỗn hợp chứa 39 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) $1000\mu g/mL$; TBP, HCl 36,5%, $HClO_4$ 72%, H_2SO_4 98%, HNO_3 65%, H_2O siêu tinh khiết $18M\Omega$, toluen và các chất pha loãng khác. Các hóa chất trên đều có độ tinh khiết phân tích của hãng Merck.

Máy khối phổ plasma cảm ứng (ICP-MS) của hãng Agilent 7500a - Mỹ, micropipet, 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 đặc trưng của hệ chiết $Zr(IV)$ bằng TBP

Các yếu tố ảnh hưởng được khảo sát gồm: thời gian tiếp xúc 2 pha (5-60 phút), nồng độ TBP/toluen từ (10-60%), toluen và 5 chất pha loãng khác, nồng độ các axit từ (1-15M), nồng độ $Zr(IV)$ từ ($10,00-71,26\text{ mg/mL}$), xác định dung lượng chiết cực đại của TBP 50%/toluen, đánh giá khả năng giải chiết $Zr(IV)$ ra khỏi pha hữu cơ bằng các dung dịch HNO_3 , xác định số bậc chiết thích hợp theo giản đồ MC Cable-Thiele.

2.2.2. Khảo sát hiệu suất chiết của $Zr(IV)$ và một số nguyên tố trong môi trường HNO_3 bằng TBP/toluen

Pha nước được chuẩn bị chứa các ion kim loại đại diện cho từng nhóm nguyên tố, gồm: Zr , Hf , Ti , Na , Al , $Fe(III)$, Zn , Pb , V , Ga , Ag , Cd , Y , Sc , $Ce(III)$, Ho , Tm , Lu với nồng độ mỗi ion đều là 1 mg/mL trong môi trường HNO_3 (4 - 12M). Pha hữu cơ được sử dụng là TBP 50%/toluen.

2.2.3. Nghiên cứu tách $Zr(IV)$ trong môi trường HNO_3 với dung môi TBP/toluen nhằm xác định các tạp chất khác bằng ICP-MS

Pha nước chứa ($Zr(IV)$ $20,5\text{ mg/mL}$ và 43 tạp chất, nồng độ mỗi nguyên tố tạp chất đều là $0,5\text{ }\mu g/mL$) trong môi trường HNO_3 có nồng độ từ (4 - 12M). Pha hữu cơ là dung môi TBP 50%/toluen.

2.2.4. Quy trình chiết và xác định các nguyên tố

Các điều kiện của quá trình chiết gồm: tỷ lệ thể tích hai pha $V_o/V_a = 1/1$ hoặc $2/1$, thời gian tiếp xúc pha 1 giờ, thời gian phân pha 0,5 giờ, nhiệt độ chiết $25\pm 0,5^\circ C$. Sau khi phân pha, tách lấy phần nước cái và cô cạn lần 1. Tiếp tục cô cạn lần 2 với 5mL hỗn hợp (HNO_3 25%+ $HClO_4$ 20%). Cuối cùng, dùng HNO_3

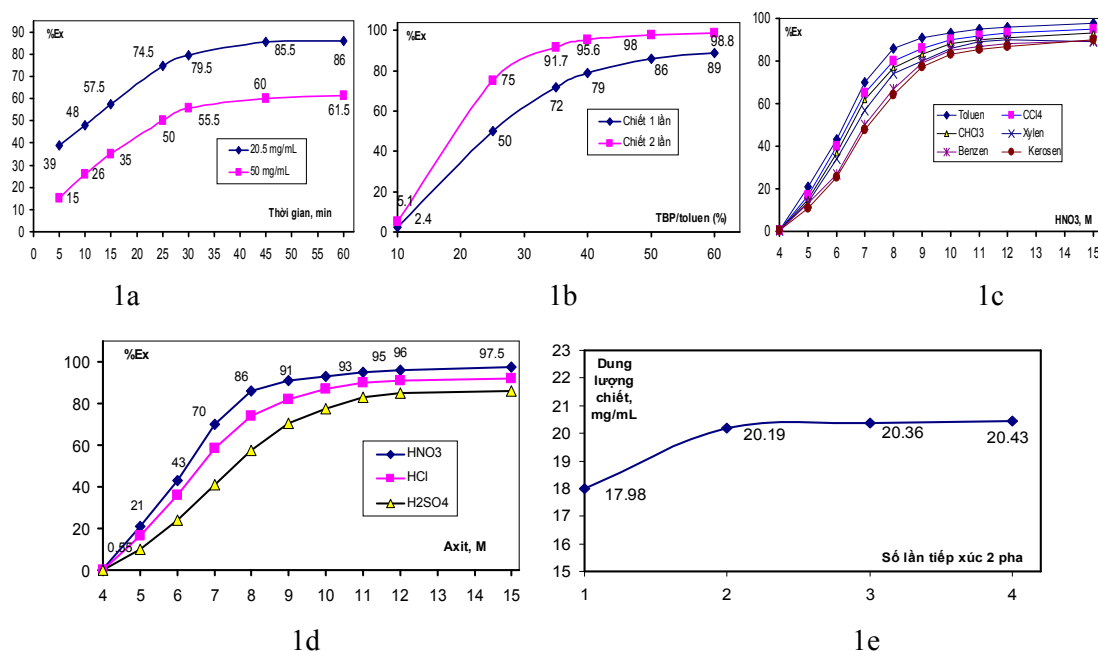
0,3M định mức đến 10 mL và đo xác định trên máy ICP-MS Agilent 7500a.

Các thí nghiệm giải chiết, rửa chiết Zr và các nguyên tố được tiến hành tương tự như khi chiết bằng dung dịch rửa giải thích hợp. 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.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất chiết Zr và xác định dung lượng chiết của dung môi

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



Hình 1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc pha (1a), nồng độ tác nhân chiết (1b), các chất pha loãng (1c), bản chất và nồng độ axit (1d) đến hiệu suất chiết Zr và dung lượng chiết của dung môi (1e).

Từ hình 1a nhận thấy, sau 0,5 giờ tiếp xúc 2 pha hiệu suất chiết Zr(IV) trong hệ Zr(IV) 20,5 mg/mL đạt 79,5%, trong khi đó hệ Zr(IV) 50 mg/mL chỉ đạt 55,5%. Thời gian đạt cân bằng chiết của cả hai hệ là 1 giờ. Kết quả trên hình 1b cho thấy với nồng độ TBP 50%/toluen, hiệu suất chiết Zr(IV) đạt được khá cao, sau 1 - 2 lần chiết lần lượt là 86; 98% và dung lượng chiết của pha hữu cơ đạt gần tối đa. Mặt khác, khi nồng độ TBP/toluen cao hơn 50%, độ nhớt pha hữu

cơ tăng, thời gian phân pha và xử lý mẫu sau khi chiết kéo dài. Vì vậy, nồng độ dung môi thích hợp được chọn là TBP 50%/toluen khi chiết Zr(IV) trong môi trường HNO₃ 8M.

Hình 1c cho nhận thấy, hiệu suất chiết Zr(IV) tương ứng với 6 loại dung môi chứa TBP 50% trong 6 chất pha loãng khác nhau khi chiết Zr(IV) 20,5 mg/mL trong các môi trường HNO₃ từ 1-15M là khác nhau. Đặc biệt với toluen, nhận thấy hiệu suất chiết

Zr(IV) cao hơn so với các chất pha loãng khác. Vì vậy, dung môi TBP/toluen được chúng tôi chọn để chiết Zr(IV) từ môi trường HNO_3 8 - 12M trong các thí nghiệm tiếp theo. Qua hình 1d, khi sử dụng các môi trường axit HNO_3 , HCl và H_2SO_4 trong khoảng nồng độ từ 1-15M khi chiết Zr(IV) 20,5 mg/mL bằng TBP 50%/toluen ở nhiệt độ $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, cho thấy: hiệu suất chiết Zr(IV) trong môi trường HNO_3 là cao hơn hẳn so với các môi trường HCl và H_2SO_4 . Cũng qua đó, chúng tôi nhận thấy môi trường thuận lợi để chiết Zr(IV) 20,5 mg/mL bằng TBP 50%/toluen là HNO_3 nồng độ từ 8-12M.

Hình 1e đã chỉ ra dung lượng chiết của dung môi TBP 50%/toluen ở nhiệt độ $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ sau 1 đến 4 lần tiếp xúc hai pha.

Qua đó cho thấy dung lượng chiết cực đại của pha hữu cơ (LO) đạt được là 20,43 mg/mL Zr(IV) ứng với hiệu suất chiết Zr(IV) đạt 99,75%.

3.2. Đánh giá khả năng giải chiết Zr(IV) ra khỏi pha hữu cơ bằng dung dịch HNO_3

Với phương pháp tách bằng chiết dung môi, sau khi chiết cấu tử đa lượng và các vi lượng lên pha hữu cơ, cần phải giải chiết cấu tử đa lượng (nền) khỏi pha hữu cơ. Để đánh giá khả năng giải chiết Zr(IV) ra khỏi pha hữu cơ TBP 50%/toluen (chứa 20,43 mg/mL Zr(IV)), chúng tôi sử dụng các dung dịch HNO_3 trong khoảng nồng độ (0,05 - 10M) làm dung dịch giải chiết và kết quả giải chiết được chỉ ra trong bảng 1.

Bảng 1. Hiệu quả giải chiết Zr(IV) khỏi TBP 50%/toluen bằng các dung dịch HNO_3

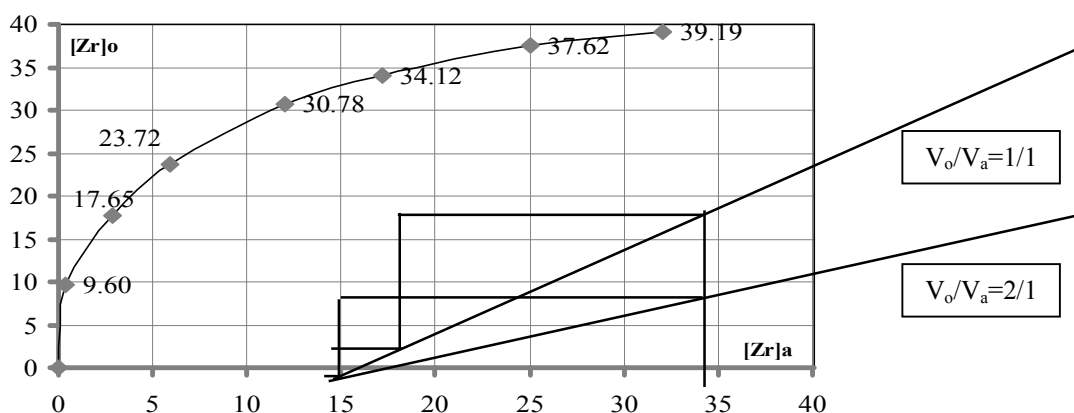
Tỷ lệ V_a/V_o	Dung dịch giải chiết $[\text{HNO}_3]$, M	[Zr], mg/mL			Hiệu quả giải chiết (%)
		Giải chiết lần 1	Giải chiết lần 2	Giải chiết lần 3	
1:1	0,05	17,62	1,25	0,0	92,36
	0,1	18,97	1,23	0,0	98,87
	0,5	19,78	0,65	0,0	100
	8,0	0,79	0,25	0,0	5,09
	10,0	0,50	0,15	0,0	3,18
2:1	0,05	17,34	2,45	0,0	96,87
	0,1	17,63	2,80	0,0	100
	0,5	19,63	0,80	0,0	100
	8,0	1,15	0,40	0,0	7,59
	10,0	0,91	0,25	0,0	5,68
3:1	0,05	17,53	2,25	0,65	100
	0,1	20,18	0,20	0,05	100
	0,5	20,28	0,15	0,0	100

Kết quả chỉ ra ở bảng 1 cho thấy, Zr(IV) được giải chiết hoàn toàn khỏi pha hữu cơ với các điều kiện: tỷ lệ $V_a/V_o = 1/1$ bằng dung dịch HNO_3 0,5M; tỷ lệ $V_a/V_o = 2/1$ bằng HNO_3 0,1-0,5M và tỷ lệ $V_a/V_o = 3/1$ bằng HNO_3 0,05-0,5M với số bậc giải chiết tối thiểu từ 2-3 bậc để thu hồi hoàn toàn Zr(IV) trở lại pha nước. Tuy nhiên, với mục tiêu vừa giữ được nền Zr(IV) nằm chủ yếu trên pha hữu cơ và giảm thiểu sự tiêu hao

hóa chất, nghĩa là lượng Zr(IV) bị giải chiết là ít nhất, chúng tôi lựa chọn môi trường HNO_3 10M làm dung dịch rửa giải sau khi chiết với tỷ lệ thể tích $V_a/V_o = 1/1$.

3.3. Giảm đồ MC Cable-Thiele của hệ chiết Zr(IV) - HNO_3 8M - TBP 50%/toluen

Hình 2 biểu diễn giảm đồ MC Cable-Thiele của hệ chiết Zr(IV) - HNO_3 8M - TBP 50%/toluen.

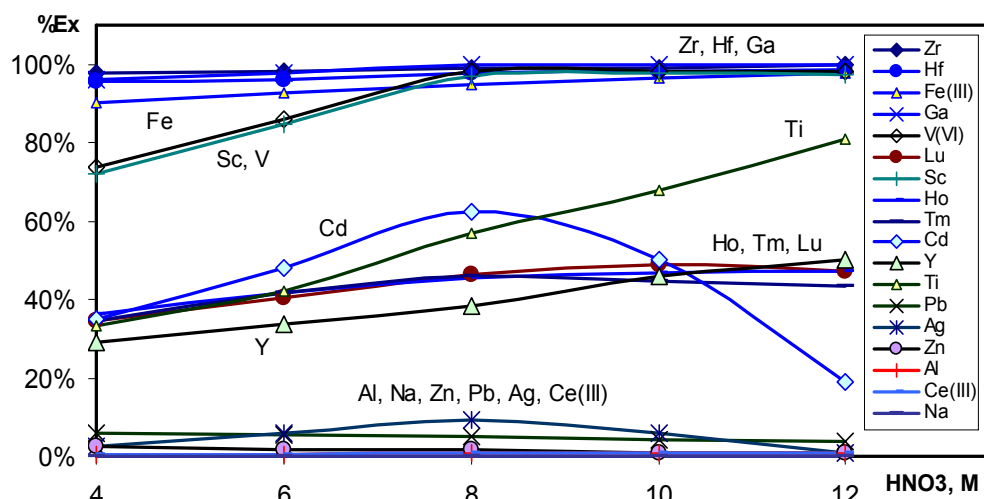


Hình 2. Giảm đồ MC Cable-Thiele của hệ Zr(IV) - HNO_3 8M - TBP 50%/toluen

Giảm đồ MC Cable-Thiele gồm có: đường cân bằng đẳng nhiệt ở $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$ khi chiết Zr(IV) nồng độ từ 10-70,26 mg/mL trong môi trường HNO_3 8M và các đường làm việc với tỷ lệ $V_o/V_a = 1/1$ và $2/1$, các đường này có hệ số góc lần lượt là 1 và $1/2$. Qua giảm đồ nhận thấy, khi sử dụng TBP 50%/toluen, tương ứng với các tỷ lệ thể tích $V_o/V_a = 1/1$ và $2/1$, để có thể chiết được 98,75% lượng Zr(IV) ban đầu, cần thực hiện lần lượt 3 hoặc 2 bậc chiết. 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 HNO_3 8M bằng TBP/toluen.

3.4. Khảo sát hiệu suất chiết của các nguyên tố trong môi trường HNO_3 bằng TBP 50%/toluen

Kết quả tính hiệu suất chiết của Zr(IV) và một số nguyên tố của mẫu đại diện trong môi trường HNO_3 (4-12M) bằng TBP 50%/toluen được chỉ ra trên hình 3. Qua đó cho thấy, khi tăng nồng độ axit, hiệu suất chiết của Zr, Hf, Ti, Fe, Sc, V tăng còn của các nguyên tố khác giảm, riêng Cd có hiệu suất cực đại ở HNO_3 8M. Hiệu suất chiết của Zr, Hf rất cao và tăng không đáng kể đạt từ (95,56 - 99,69%), Ga, Fe (90,15 - 99,99%), Sc, V (72,28 - 98,04%), Ti, Y, Ho, Tm, Lu, Cd từ (29,10-80,91%) và các nguyên tố khác có hiệu suất chiết rất nhỏ từ 0,01% (Na) đến 5,95% (Pb).



Hình 3. Hiệu suất chiết Zr(IV) và một số nguyên tố trong HNO₃ (4-12M) bằng TBP 50%/toluen

3.5. Nghiên cứu tách nền Zr(IV) khỏi các tạp chất để xác định chúng bằng ICP-MS

Dựa vào hiệu suất chiết của Zr(IV) và một số nguyên tố đại diện trong môi trường HNO₃ bằng TBP 50%/toluen ở trên, chúng tôi tiếp tục sử dụng TBP 50%/toluen để tách Zr(IV) từ hỗn hợp chứa (Zr 20,5 mg/mL và 43 ion khác, mỗi ion có nồng độ

0,5 µg/mL) trong môi trường HNO₃ 8M theo quy trình chiết như mô tả ở phần trên. Kết quả tính toán lượng các ion bị chiết lên pha hữu cơ và còn lại trong pha nước sau 1 lần chiết bằng HNO₃ 8M và 2-3 lần rửa chiết bằng dung dịch HNO₃ 10M được chỉ ra ở các bảng 2a và 2b.

Bảng 2a. Lượng phân bố của các tạp chất ở hai pha sau 1 lần chiết bằng TBP 50%/toluen trong môi trường HNO₃ 8M và 2 lần rửa chiết bằng HNO₃ 10M

Tạp chất	Bi, Tl, Mg, Pb, Ni, Na, Li, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Al, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, B, Ag	Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Cu -Zn, Y	As, Se - Co, Mn Lu, Tm	Cd	Ti	Fe	Sc	V	Ga	Hf	Zr
Pha nước, %	100	91–94	88–90	76	82	14	09	05	01	06	03
Pha hữu cơ, %	Không phát hiện	06–09	10– 12	24	18	86	91	95	99	94	97

Bảng 2b. Lượng phân bố của các tạp chất ở hai pha sau 1 lần chiết bằng TBP 50%/toluen trong môi trường HNO₃ 8M và 3 lần rửa chiết bằng HNO₃ 10M

Tạp chất	Bi, Tl, Mg, Pb, Ni, Na, Li, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Al, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, B, Ag	Co, Cu, Mn, Lu – Tm, Yb, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb – Zn – Y	As, Se	Cd	Ti	Fe	Sc	V	Ga	Hf	Zr
Pha nước, %	100	95 – 96 – 97 – 98	94	85	90	19	12	07	02	08	04
Pha hữu cơ, %	Không phát hiện	02 – 03 – 04 – 05	06	15	10	81	88	93	98	92	96

Kết quả ở bảng 2a và 2b cho thấy, khi sử dụng TBP 50%/toluen, qua 1 lần chiết trong môi trường HNO₃ 8M và 2-3 lần rửa chiết bằng dung dịch HNO₃ 10M, đã tách được > 95% hầu hết các tạp chất (35 nguyên tố) ra khỏi nền và lượng Zr(IV) còn lại chỉ từ 03-04% sẽ không gây ảnh hưởng đến phép xác định các tạp chất bằng phép đo ICP-MS, trừ một số nguyên tố như Hf, Ga, V, Sc, Fe, Ti, Cd, As, Se.

4. KẾT LUẬN

1. Đã khảo sát các điều kiện tối ưu khi chiết hệ Zr(IV) 20,5 mg/mL bằng TBP như sau: môi trường chiết HNO₃ (8 - 12M); dung môi TBP/toluen nồng độ 50%; thời gian tiếp xúc pha 60 phút, cân bằng phân pha 30 phút; Dung lượng chiết cực đại của TBP 50%/toluen là 20,43 mg/mL Zr(IV); dung dịch HNO₃ (8 - 10M) có khả năng giải chiết Zr(IV) kém nhất; Giản đồ MC Cable-Thiele cho thấy để chiết được 98,75% lượng Zr(IV) bằng TBP 50%/toluen cần thực hiện 2 hoặc 3 bậc chiết với $V_o/V_a = 2/1$ hoặc $1/1$ tương ứng.

2. Đã khảo sát hiệu suất chiết của một số nguyên tố của mẫu đại diện trong môi trường HNO₃ 4 - 12M bằng TBP 50%/toluen. Kết quả cho thấy, khi tăng nồng độ axit, hiệu suất chiết của Zr, Hf, Ti, Fe, Sc, V tăng còn của các nguyên tố khác giảm. Hiệu suất chiết của Zr, Hf rất cao và tăng không đáng kể đạt từ (95,56 - 99,69%), Ga, Fe (90,15 - 99,99%), Sc, V (72,28 - 98,04%), Ti, Y, Ho, Tm, Lu, Cd (29,10 - 80,91%) và các nguyên tố khác có hiệu suất chiết rất nhỏ từ Na (0,01%) đến Pb (5,95%).

3. Đối với mẫu nghiên cứu chứa (Zr(IV) 20,5 mg/mL và 43 tạp chất 0,5 µg/mL), sau 1 lần chiết từ HNO₃ 8M và 2 - 3 lần rửa chiết bằng HNO₃ 10M, đã tách được trên 95% hầu hết các tạp chất và lượng Zr(IV) còn lại chỉ từ 03 - 04% sẽ không gây ảnh hưởng đến phép xác định tạp chất bằng ICP-MS, trừ một số nguyên tố Hf, Ga, V, Sc, Ti, Fe, Cd, As, Se. Hệ chiết này có thể dùng để tách nền Zr rồi xác định các tạp chất trong vật liệu Zr độ sạch cao và sạch hạt nhân bằng phép đo ICP-MS.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I.V. Blazheva, Yu.S. Fedorov, B.Ya. Zilberman, L.G. Mashirov, (2008) *Extraction of zirconium with tributyl phosphate from nitric acid solutions*, Radiochemistry, Vol. 50, No. 3, pp. 221-224.
2. Biswas, R.K, Hayat, M.A., (2002) *Solvent extraction of zirconium(IV) from chloride media by D2EHPA in kerosene*, Hydrometallurgy 63 (2), pp.149-158.
3. Redy B. R., Rajesh K. B., Reddy J. V., Neela Priya, (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.
4. Redy B. R., Rajesh K. B., Reddy J. V., (2004) *Liquid – liquid extraction of tetravalent zirconium from acidic chloride solutions using Cyanex 272*, Anal. Sci. 20, pp. 501-505.
5. Shen Kay Luo, Fu Chung Chang, (1990) *Determination of trace elements in zirconium base alloy by inductively coupled plasma mass spectrometry*, Spectrochimica Acta, Vol. 45B, No. 4/5, pp. 527-535.
6. K. Pandey, J.S. Becker, H.J. Dietze, (1995) *Trace impurities in zircalloys by inductively coupled plasma-mass spectrometry after removal of the matrix by liquid liquid extraction*, At. Spectros., 16, pp. 97-101.
7. Chen S., (2006) *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.
8. Lê Bá Thuận, Nguyễn Xuân Chiến, Chu Mạnh Nhương, (2014) *Nghiên cứu tách zirconi khỏi các tạp chất bằng Di-2-Etylhexylphosphoric axit để xác định chúng bằng ICP-MS*, Tạp chí Phân tích, Hóa, Lý và Sinh học, T.19, Số 4, trang 71-78.
9. Lê Bá Thuận, Nguyễn Xuân Chiến, Chu Mạnh Nhương, (2014) *Nghiên cứu xác định các tạp chất bằng ICP-MS sau khi tách nền zirconi bằng phương pháp chiết dung môi với 2-Etylhexylphosphonic axit mono 2-etylhexyl este*, Tạp chí Phân tích, Hóa, Lý và Sinh học, T.19, Số 4, trang 79-85.