

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN TRUNG KIÊN

**XÁC ĐỊNH TẠP CHẤT TRONG $ZrCl_4$
BẰNG PHƯƠNG PHÁP ICP-MS, TINH CHẾ ZrO_2 ,
CHẾ TẠO VẬT LIỆU $Zr(HPO_4)_2$ NANO VÀ BƯỚC ĐẦU
THĂM DÒ XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN - 2019

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN TRUNG KIÊN

**XÁC ĐỊNH TẠP CHẤT TRONG $ZrCl_4$
BẰNG PHƯƠNG PHÁP ICP-MS, TINH CHẾ ZrO_2 ,
CHẾ TẠO VẬT LIỆU $Zr(HPO_4)_2$ NANO VÀ BƯỚC ĐẦU
THĂM DÒ XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG**

Ngành: Hóa phân tích

Mã số: 8.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Giảng viên hướng dẫn khoa học: TS. Chu Mạnh Nhung

THÁI NGUYÊN - 2019

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: Đề tài: *“Xác định tạp chất trong $ZrCl_4$ bằng phương pháp ICP-MS, tinh chế ZrO_2 , chế tạo vật liệu $Zr(HPO_4)_2$ nano và bước đầu thăm dò xử lý môi trường”* là do bản thân tôi thực hiện. Các số liệu, kết quả trong đề tài là trung thực. Nếu sai sự thật tôi xin chịu trách nhiệm.

Thái nguyên, tháng 11 năm 2019

Tác giả luận văn

Nguyễn Trung Kiên

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, em xin chân thành cảm ơn **TS. Chu Mạnh Nhương**, thầy giáo trực tiếp hướng dẫn em làm luận văn này. Cảm ơn các thầy, cô giáo Khoa Hóa học, các thầy cô đã giảng dạy, tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ em trong quá trình học tập, nghiên cứu, để hoàn thành luận văn khoa học.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy, cô giáo và các cán bộ phòng thí nghiệm Hoá phân tích - Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên và các bạn đồng nghiệp đã giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi để em hoàn thành luận văn.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng, song do thời gian có hạn, khả năng nghiên cứu của bản thân còn hạn chế, nên kết quả nghiên cứu có thể còn nhiều thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của các thầy giáo, cô giáo, các bạn đồng nghiệp và những người đang quan tâm đến vấn đề đã trình bày trong luận văn, để luận văn được hoàn thiện hơn.

Em xin trân trọng cảm ơn!

Thái Nguyên, tháng 11 năm 2019

Tác giả

Nguyễn Trung Kiên

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	iv
DANH MỤC CÁC BẢNG	v
DANH MỤC CÁC HÌNH	vi
MỞ ĐẦU	1
Chương 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU	2
1.1. Giới thiệu về Zr và hợp chất của nó	2
1.1.1. Giới thiệu về Zr	2
1.1.2. Hợp chất của zirconium	6
1.1.3. Zirconium photphat (Zr-PO ₄)	8
1.2. Tình hình nghiên cứu tách Zr(IV) bằng chiết dung môi	9
1.2.1. Các công trình nghiên cứu trên thế giới	9
1.2.2. Các công trình nghiên cứu trong nước	10
1.3. Giới thiệu về tác nhân chiết, chất pha loãng	11
1.3.1. Giới thiệu về tác nhân chiết	11
1.3.2. Chất pha loãng và xanh metylen	12
1.4. Các phương pháp nghiên cứu	13
1.4.1. Phương pháp phổ hồng ngoại và phổ tử ngoại	13
1.4.2. Phương pháp đường chuẩn	14
1.4.3. Phương pháp chiết dung môi	15
1.4.4. Phương pháp phân tích ICP-MS trong xác định tạp chất	17
1.4.5. Phân tích nhiệt khối lượng (TGA)	21
1.4.6. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	22

1.4.7. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)	24
1.4.8. Hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	26
1.4.9. Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)	27
Chương 2: THỰC NGHIỆM	30
2.1. Thiết bị, dụng cụ, hóa chất	30
2.1.1. Thiết bị, dụng cụ.....	30
2.1.2. Hóa chất.....	31
2.2. Pha chế dung dịch nghiên cứu.....	31
2.2.1. Pha chế dung dịch axit HNO ₃	31
2.2.2. Pha dung dịch D2EHPA trong p-xylene hoặc AP.....	31
2.3. Pha chế dung dịch Zr(IV).....	32
2.4. Pha dung dịch xanh metylen (MB)	32
2.5. Quá trình tách nền Zr(IV) và phép đo ICP-MS.....	32
2.5.1. Quá trình tách nền Zr(IV).....	32
2.5.2. Tinh chế ZrO ₂ nano.....	34
2.5.3. Nghiên cứu các điều kiện tối ưu của máy ICP-MS	34
Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	36
3.1. Xác định trực tiếp tạp chất trong nền Zr(IV) bằng ICP-MS.....	36
3.2. Khảo sát phổ IR của muối Zr(IV), D2EHPA/chất pha loãng và phức chiết được	37
3.2.1. Hệ dung môi D2EHPA/p-xylene.....	37
3.2.2. Trong dung môi D2EHPA/AP	40
3.3. Xác định gián tiếp tạp chất sau khi tách nền Zr(IV) bằng D2EHPA/chất pha loãng.....	42
3.3.1. Với dung môi D2EHPA/p-xylene.....	42
3.3.2. Với dung môi D2EHPA/AP	43
3.4. Tinh chế và đánh giá sản phẩm ZrO ₂ sau khi tinh chế	44
3.4.1. Tinh chế ZrO ₂ bằng D2EHPA/p-xylene.....	44
3.4.2. Đánh giá sản phẩm sau khi tinh chế.....	45

3.5. Tổng hợp và đánh giá vật liệu Zr-PO ₄	47
3.5.1. Quá trình tổng hợp Zr-PO ₄	47
3.5.2. Đánh giá vật liệu Zr-PO ₄	47
3.6. Bước đầu sử dụng vật liệu Zr-PO ₄ thăm dò xử lý MB	50
3.6.1. Khảo sát bước sóng tối ưu và xây dựng đường chuẩn xác định MB.....	50
3.6.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý MB bằng Zr-PO ₄	52
KẾT LUẬN	59
DANH MỤC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ	60
TÀI LIỆU THAM KHẢO	61
PHỤ LỤC	

DANH MỤC KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng anh	Tiếng việt
C_0	The initial concentration of Zr	Nồng độ đầu của Zr
$[Zr]_{hc}$	The organic phase concentration of Zr	Nồng độ Zr trong pha hữu cơ
$[Zr]_{nc}$	The aqueous phase concentration of Zr	Nồng độ Zr(IV) trong pha nước
AP	Airplane Petroleum	Xăng máy bay
D2EHPA	Di-(2-EthylHexyl) Phosphoric Acid	Di-(2-Etyl Hexyl) Photphoric Axit
EDS	Energy-dispersive X-ray Spectroscopy	Phổ tán sắc năng lượng tia X
FT-IR	Fourrier Transformation InfraRed	Phổ hồng ngoại
ICP-MS	Inductivity Coupled Plasma Mass Spectrography	Phổ khối plasma cảm ứng
Ims	Impurities	Các tạp chất
MB	Methylene Blue	Xanh metylen
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
TEM	Transmission Electron Microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
TGA	Thermo Gravimetric Analysis	Phân tích nhiệt trọng lượng
UV - Vis	UltraViolet - Visble	Phổ tử ngoại - khả kiến
V_{hc}	The volume of the organic phase	Thể tích pha hữu cơ
V_{nc}	The volume of aqueous phase	Thể tích pha nước
XRD	X-Ray powder Diffraction	Nhiều xạ tia X
Zr	Zirconium	Zirconi
Zr-PO ₄	Zirconium Phosphate	Zirconi Photphat

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1.	Số sóng dao động hóa trị của các nhóm nguyên tử thường gặp (cm^{-1}).....	13
Bảng 2.1.	Số khối các nguyên tố được chọn để phân tích bằng ICP-MS	34
Bảng 3.1.	Xác định trực tiếp một số tạp chất ($\mu\text{g/g}$) trong ZrCl_4 (Merck) bằng ICP-MS (Nexion 300Q).....	36
Bảng 3.2.	Tóm tắt phổ IR của $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, D2EHPA/p-xylene và Zr-D2EHPA/p-xylene (cm^{-1}).....	39
Bảng 3.3.	Tóm tắt phổ IR của $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, D2EHPA/AP và Zr-D2EHPA/AP (cm^{-1}).....	41
Bảng 3.4.	Tóm tắt các tính chất đặc trưng của hệ chiết Zr(IV)/ HNO_3 bằng D2EHPA/p-xylene, AP	42
Bảng 3.5.	Kết quả xác định, độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của các tạp chất trong ZrCl_4 (Merck) sau khi tách nền Zr(IV) bằng D2EHPA 50%/p-xylene	43
Bảng 3.6.	Kết quả xác định, độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của các tạp chất trong ZrCl_4 (Merck) sau khi tách nền Zr(IV) bằng D2EHPA 50%/AP.....	44
Bảng 3.7.	Giá trị độ hấp thụ quang của các dung dịch đường chuẩn	51
Bảng 3.8.	Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu đến hiệu suất xử lý MB	52
Bảng 3.9.	Ảnh hưởng của nồng độ MB đến hiệu suất xử lý MB khi có mặt Zr- PO_4	55
Bảng 3.10.	Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất xử lý MB trong điều kiện ánh sáng thường và chiếu đèn UV 30W.....	57

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1.	Quặng Zircon (Tinh thể Zircon tại vùng Tocantins, Brazil)	2
Hình 1.2.	Kim loại Zr	3
Hình 1.3.	Cấu trúc tinh thể của ZrO_2	7
Hình 1.4.	Bột ZrO_2	7
Hình 1.5.	Mạng lưới phân tử Zirconi photphat	9
Hình 1.6.	Công thức cấu tạo của D2EHPA	11
Hình 1.7.	Công thức cấu tạo của p-xylen	12
Hình 1.8.	Công thức cấu tạo của MB^+	12
Hình 1.9.	Nguồn ICP	18
Hình 1.10.	Vùng trung gian của thiết bị ICP-MS.....	18
Hình 1.11.	Sơ đồ bộ lọc khối tứ cực.....	20
Hình 1.12.	Các bộ phận chính của máy ICP-MS	20
Hình 1.13.	Hiện tượng nhiễu xạ trên tinh thể.....	22
Hình 1.14.	Sơ đồ nguyên lý cấu tạo máy XRD	23
Hình 1.15.	Máy nhiễu xạ tia X D5005	24
Hình 1.16.	Kính hiển vi điện tử quét	25
Hình 1.17.	(a) Kính hiển vi điện tử truyền qua (b) Sơ đồ nguyên lý của hiển vi điện tử truyền qua.....	26
Hình 1.18.	Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)	29
Hình 2.1.	Quy trình tách chiết dung môi	33
Hình 3.1	Phổ FT-IR của Zr(IV) (a), D2EHPA/p-xylen (b) và Zr-D2EHPA/p-xylen (c).....	38
Hình 3.2.	Phổ UV của Zr(IV) (a), D2EHPA/p-xylen (b) và Zr-D2EHPA(c)	39
Hình 3.3.	Phổ FT-IR của Zr(IV) (a), D2EHPA/AP (b) và Zr-D2EHPA/AP (c).	40
Hình 3.4.	Giản đồ TGA của sản phẩm Zr trước khi nung.....	45
Hình 3.5.	Phổ EDS của sản phẩm Zr sau khi tinh chế bằng D2EHPA 50%/p-xylen	46
Hình 3.6.	Giản đồ XRD của ZrO_2 độ sạch cao sau khi tinh chế bằng D2EHPA 50%/p-xylen	46