Viện Năng lượng nguyên tử Việt Nam

Chu Mạnh Nhương

Nghiên cứu xác định tạp chất trong một số vật liệu zirconi sạch hạt nhân bằng phương pháp phân tích ICP-MS.

Chuyên ngành: Hóa Phân tích Mã số: 62 44 01 18

2015

MỞ ĐẦU

Kim loại và các hợp kim zirconi 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 [55, 82]. 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 nơtron, 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 2200^0C. Hiện nay, trên thế giới khoảng 80 - 90% Zr kim loại sản xuất ra được dùng vào lĩnh vực công nghiệp hạt nhân và khoảng 10% Zr được dùng trong các lĩnh vực khác như công nghiệp quốc phòng, điện, điện tử, chế tạo máy, hàng không, vũ trụ, luyện kim và hoá chất.

Một yêu cầu quan trọng nhất của vật liệu Zr dùng trong ngành hạt nhân là phải đạt độ sạch hạt nhân. Trong các vật liệu Zr sạch hạt nhân, hàm lượng cho phép của các nguyên tố có tiết diện bắt nơtron nhiệt lớn như Gd, Sm, Eu, Cd, Dy, B, Hf… phải rất thấp, vì chúng làm giảm thông lượng nơtron của lò phản ứng hạt nhân [82]. Trong đó, chú ý nhiều nhất là tạp chất Hf vì nguyên tố này có tính chất hóa học rất giống Zr, luôn đi cùng và khó tách khỏi Zr. Mặt khác, vật liệu Zr sạch hạt nhân thường được chế tạo từ nguồn nguyên liệu $ZrSiO_4$ và trải qua nhiều giai đoạn trung gian tạo thành các sản phẩm như ZrO_2, $ZrCl_4$, $ZrOCl_2$… Vì vậy, trong quá trình sản xuất các vật liệu Zr sạch hạt nhân, bắt buộc phải kiểm tra đánh giá chất lượng của các sản phẩm này thông qua việc phân tích xác định hàm lượng tạp chất.

Các phương pháp phân tích hàm lượng tạp chất trong các vật liệu Zr đã và đang được sử dụng như AAS, AES, NAA, X-ray, ICP-OES, ICP-MS…[25, 40, 65, 70, 89, 92]. Trong số đó, nổi bật nhất hiện nay là ICP-MS, một phương pháp phân tích hóa lý hiện đại có độ chính xác cao, giới hạn phát hiện thấp và cho phép phân tích xác định đồng thời nhiều nguyên tố lượng vết, siêu vết trong các nền mẫu lớn. So với các phương pháp khác, phổ ICP-MS có ít vạch hơn và có thể loại trừ được các yếu tố ảnh hưởng đến phép đo các nguyên tố bằng ICP-MS [21].

Tuy nhiên, khi phân tích xác định tạp chất bằng ICP-MS trong các nền mẫu quá lớn, kết quả phân tích sẽ không đảm bảo độ chính xác do ảnh hưởng nhiễu gây ra bởi nền mẫu [24, 42, 75]. Do đó, trước khi xác định các tạp chất trong các vật liệu Zr sạch hạt nhân bằng ICP-MS, cần phải tách nền Zr và các tạp chất ra khỏi nhau. Vấn đề tách Zr có thể được thực hiện theo nhiều phương pháp khác nhau như

chiết dung môi, sắc ký trao đổi ion,… trong đó, chiết lỏng - lỏng bằng các dung môi chiết khác nhau được đánh giá là phương pháp ưu việt và có nhiều triển vọng áp dụng vào thực tiễn. Hiện nay, nhiều tác nhân chiết có tính chọn lọc cao đã ra đời, trong đó một số tác nhân như TBP, PC88A, D2EHPA đã và đang được chú ý nhiều trong nghiên cứu tách các nguyên tố khác ra khỏi nền Zr để xác định chúng bằng các phương pháp phân tích khác nhau [31, 32, 78, 83].

Hiện nay, Việt Nam đang trong quá trình chuẩn bị xây dựng và vận hành nhà máy điện hạt nhân ở Ninh Thuận. Để góp phần thực hiện được kế hoạch này, công tác đánh giá vật liệu kết cấu lò phản ứng, đánh giá nhiên liệu, trong đó có các vật liệu chứa Zr là rất quan trọng. Mặt khác, 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.

Với các lý do trên, luận án này tập trung nghiên cứu xác định tạp chất trong một số vật liệu zirconi sạch hạt nhân bằng phương pháp phân tích ICP-MS.

Luận án này đặt ra mục tiêu, nội dung, phương pháp nghiên cứu như sau:

* Mục tiêu của luận án:

Xây dựng được cơ sở khoa học và phương pháp nhằm xác định tạp chất trong các vật liệu Zr sạch hạt nhân bằng ICP-MS. Kiểm chứng phương pháp phân tích này bằng thực nghiệm với mẫu chuẩn và các mẫu thực tế.

* Để thực hiện mục tiêu trên, chúng tôi sử dụng các phương pháp nghiên cứu sau:

- Thu thập, đánh giá tổng quan tài liệu trong và ngoài nước.

- Sử dụng các kỹ thuật thực nghiệm và phương pháp phân tích hóa lý trong quá trình nghiên cứu. Cụ thể là:

+ Phương pháp chiết lỏng – lỏng (chiết dung môi): được sử dụng để nghiên cứu các điều kiện tối ưu khi chiết Zr(IV) nhằm tách Zr và các nguyên tố khác ra khỏi nhau.

+ Phương pháp phổ khối plasma cảm ứng ICP-MS: được dùng để xác định lượng nhỏ các nguyên tố tạp chất (cỡ ppb, ppt) trong vật liệu Zr sạch hạt nhân nhằm kiểm tra đánh giá chất lượng của các vật liệu này.

* Đối tượng, phạm vi nghiên cứu:

- Đối tượng của luận án là nghiên cứu xác định các tạp chất trong các vật liệu Zr độ sạch cao và độ sạch hạt nhân như bột ZrO_2, $ZrOCl_2$, $ZrCl_4$ và hợp kim Zr.

- Nghiên cứu các tính chất chiết của Zr(IV) và các tạp chất khác trong môi trường axit bằng một số dung môi chiết.

- Xây dựng, đánh giá và đề xuất quy trình phân tích tạp chất trong các vật liệu Zr sạch hạt nhân bằng phương pháp ICP-MS.

* Nội dung nghiên cứu:

- Đánh giá ảnh hưởng của lượng lớn nền Zr và khả năng loại trừ ảnh hưởng của nền Zr khi xác định các nguyên tố tạp chất bằng ICP-MS

- Khảo sát các điều kiện chiết Zr(IV) tối ưu trong các môi trường khác nhau bằng một số tác nhân như TBP, D2EHPA và PC88A nhằm ứng dụng để tách các tạp chất ra khỏi nền Zr.

- Xây dựng và kiểm tra đánh giá độ tin cậy của phương pháp phân tích thông qua các mẫu giả (mẫu nhân tạo), mẫu chuẩn có chứng chỉ.

- Đề xuất quy trình phân tích tạp chất trong một số mẫu Zr sạch hạt nhân , trong đó mô tả nguyên tắc, phạm vi áp dụng, nội dung và đánh giá kết quả phân tích của quy trình.

- Áp dụng quy trình được đề xuất ở trên vào phân tích, kiểm tra xác định tạp chất của một số mẫu thực tế.

* Điểm mới của luận án:

Luận án là công trình khoa học đầu tiên ở Việt Nam nghiên cứu có tính hệ thống về vấn đề xác định các tạp chất gây độc cho các vật liệu hạt nhân chứa nền Zr. Đó chính là những nguyên tố có tiết diện bắt nơtron nhiệt rất lớn như Gd, Sm, Eu, Cd, Dy, B, Hf và những nguyên tố khác như Li, Ag, Co, W, V, Ni, Cu, Cr, Fe, Mo…. Các nguyên tố này mặc dù chúng có tiết diện bắt nơtron nhiệt nhỏ hơn, nhưng khi chúng có hàm lượng lớn trong các vật liệu hạt nhân cũng gây ảnh hưởng đến tính chất, độ bền vật liệu và thông lượng nơtron của lò phản ứng hạt nhân.

Lần đầu tiên ở Việt Nam, sử dụng phương pháp ICP-MS để xác định các tạp chất trong vật liệu Zr sạch hạt nhân trực tiếp và sau khi tách chúng ra khỏi nền Zr.

Ngoài ra, phương pháp chiết dung môi cũng được sử dụng lần đầu tiên một cách hệ thống trong nghiên cứu chiết nhằm tách nền Zr và các tạp chất ra khỏi nhau.

* Ý nghĩa khoa học và ý nghĩa thực tiễn của luận án:

Ý nghĩa khoa học:

Do tính phức tạp về số lượng tạp chất rất lớn và hàm lượng của chúng khá nhỏ trong các vật liệu sạch hạt nhân, cũng như khả năng tách một số tạp chất khỏi nền Zr là rất khó, đòi hỏi sử dụng các kỹ thuật, phương pháp phân tích hóa lý hiện đại như ICP-MS. Chính vì vậy, nghiên cứu của luận án được các nhà hóa học trong và ngoài nước đánh giá là một vấn đề chứa hàm lượng khoa học cao.

Ở Việt Nam, các nghiên cứu của luận án này lần đầu tiên đề cập đến vấn đề xác định tạp chất trong vật liệu sạch hạt nhân, góp phần làm rõ cơ sở khoa học chiết và phân tách Zr để xác định tạp chất bằng ICP-MS.

Luận án đã nghiên cứu và sử dụng các kỹ thuật, phương pháp phân tích hiện đại ở Việt Nam, đó là các kỹ thuật tách bằng chiết dung môi và xác định nguyên tố bằng phép đo ICP-MS. Vấn đề mà luận án nghiên cứu có tính mới cả về phương pháp, nội dung, đối tượng nghiên cứu và có ý nghĩa quan trọng, đóng góp thêm cho ngành năng lượng nguyên tử một quy trình phân tích tạp chất trong các vật liệu Zr độ sạch cao.

Ý nghĩa thực tiễn: Quy trình phân tích được đề xuất trong luận án có ứng dụng trong phân tích tạp chất phục vụ sản xuất và kiểm tra chất lượng vật liệu Zr sạch hạt nhân. Các kết quả nghiên cứu của luận án có thể được ứng dụng trong các lĩnh vực khác như phân tích quặng, nhiên liệu hạt nhân, địa chất…. Việt Nam có trữ lượng khoáng zircon khá lớn lên tới hàng triệu tấn nằm dọc bờ biển miền Trung. Đây là nguồn nguyên liệu ban đầu sẵn có phục vụ sản xuất các vật liệu Zr độ sạch cao cho ngành công nghiệp điện hạt nhân. Vì vậy, luận án này góp phần từng bước nội địa hóa các vật liệu hạt nhân trên cơ sở nguồn nguyên liệu dồi dào trong nước, phục vụ cho quá trình xây dựng, vận hành nhà máy điện hạt nhân ở Ninh Thuận dự kiến sẽ hoạt động sau năm 2030.

Chương 1
TỔNG QUAN

1.1. XÁC ĐỊNH TẠP CHẤT TRONG CÁC VẬT LIỆU ZIRCONI SẠCH HẠT NHÂN

1.1.1. Zirconi và các vật liệu zirconi trong ngành công nghiệp hạt nhân

Nguyên tố Zr nằm ở ô 40 bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học và là nguyên tố hiếm, phân tán. Trong vỏ trái đất Zr chiếm khoảng 4.10^{-3}% khối lượng. Sản xuất kim loại Zr đã có từ khoảng những năm 1950 và chủ yếu đi từ việc xử lý các khoáng vật của Zr như zircon ($ZrSiO_4$) thường chứa gần 49% Zr và 0,4-1,5% Hf hoặc badeleit (ZrO_2) chứa 73% Zr và 0,4-1,7% Hf. Tên gọi zirconi xuất phát từ tên khoáng vật zircon chủ yếu có ở Australia, Ấn Độ, Nga, Brasil,…[1, 8, 12].

Zr được M.H. Klaproth phát hiện năm 1789 và được Humphry thu nhận vào năm 1808 bằng phương pháp điện phân nhưng chưa thành công, sau đó lần đầu tiên được J. J. Berzelius thu nhận ở dạng bột Zr màu đen không tinh khiết năm 1824 bằng cách nung với K, K_2ZrF_6 để phân hủy trong ống sắt. Phương pháp iotdua do Anton Eduarvan Arket và Jan Hendrink De Beer phát minh năm 1925 là phương pháp công nghệ đầu tiên để sản xuất Zr nguyên chất. Phương pháp này được thực hiện bằng cách phân hủy ZrI_4 bằng nhiệt và được thay thế bằng phương pháp Kroll do William Juston Kroll phát minh vào năm 1945, theo phương pháp này Zr được hoàn nguyên trong môi trường nóng chảy $ZrCl_4$ bằng Mg [44].

Kim loại Zr và các hợp kim của chúng có những ứng dụng đặc biệt quan trọng trong ngành công nghiệp hạt nhân. Sở dĩ kim loại và các hợp kim của Zr được sử dụng rộng rãi để chế tạo các loại vật liệu (vật liệu lò phản ứng, vỏ bọc thanh nhiên liệu) trong lò phản ứng hạt nhân là do chúng có các đặc tính cơ lý vượt trội và khả năng chống ăn mòn rất tốt, nhất là do nguyên tố Zr có tiết diện bắt nơtron nhiệt rất nhỏ (gần như nhỏ nhất) [99]. Để có thể sử dụng các vật liệu Zr vào mục đích trên, yêu cầu trước tiên là chúng phải đảm bảo có độ sạch hạt nhân, nhất là hàm lượng cho phép của Hf và các nguyên tố có tiết diện bắt nơtron nhiệt lớn (Gd, Sm, Eu, Cd, Dy, B, Hf,…) phải rất thấp. Chỉ tiêu chất lượng về hàm lượng tạp chất của các loại vật liệu Zr sạch hạt nhân rất nghiêm ngặt, được chỉ ra ở các bảng 1.1 và 1.2 [26].

Bảng 1.1. Hàm lượng các tạp chất tối đa cho phép (µg/g) trong ZrO_2 và Zr sạch hạt nhân [26]

Nguyên tố	ZrO_2 viên	ZrO_2 bột	Zr xốp	
	ASTM-C1066-97	NFC	ASTM	NFC
Al	1500	50	75	75
B	100	1,0	0,5	0,5
Cd	-	0,5	0,5	0,5
Cr	-	100	200	150
Cu	-	25	30	25
Fe	1000	600	1500	800
Hf	200	25	100	25
Ca	3000	-	-	-
Mg	1200	25	600	150
Mn	-	25	50	50
Mo	-	25	50	25
Co	100	-	-	-
Ni	-	25	70	50
Si	2000	-	120	50
Sn	-	25	50	50
Ti	100	150	50	25
U	-	10	3	3
Th	400	-	-	-
W	-	25	50	50
Gd - Σ(Gd+Sm+Eu+Dy)	50 - 200	-	-	-
F - Σ(F+Cl+Br+I)	30 - 100	-	-	-
ΣH	2	-	-	-

Bảng 1.2. Hàm lượng (µg/g) của các nguyên tố tạp chất trong một số hợp kim Zr sạch dạng thỏi [26, 27] ([a] - theo %)

Nguyên tố	Zircaloy-2	Zircaloy-4	Zr-2,5%Nb	Zr-2,5%Nb-0,5%Cu
Sn	1,20-1,70[a]	1,20-1,70 [a]	50	100

Fe	0,07-0,20 [a]	0,18-0,24 [a]	650	1500
Cr	0,05-0,15 [a]	0,07-0,13 [a]	200	200
Ni	0,03-0,08 [a]	70	70	70
Nb	100	100	2,40-2,80 [a]	2,40-2,80 [a]
Fe+Cu+Ni	0,18-0,38 [a]	-	-	-
Fe+Cr	-	0,28-0,37 [a]	-	-
Cu	50	50	50	0,3-0,7 [a]
Al	75	75	75	75
B	0,5	0,5	0,5	0,5
Cd	0,5	0,5	0,5	0,5
Co	20	20	20	20
Hf	100	100	50	150
Pb	130	130	130	130
Mg	20	20	20	20
Mn	50	50	50	50
Mo	50	50	50	50
Si	120	120	120	120
Ta	200	200	200	200
Ti	50	50	50	50
W	100	100	100	100
U	3,5	3,5	3,5	3,5
V	50	50	50	50

Thông tin đưa ra ở bảng 1.1 và bảng 1.2 cho thấy, các vật liệu Zr sạch hạt nhân thường chứa số lượng lớn các tạp chất nhưng hàm lượng của chúng ở mức rất nhỏ, ngoài một số tạp chất với cỡ hàm lượng từ 0,03-2,80% như Sn, Fe, Cr, Ni, Nb, Cu, đa số các tạp chất còn lại chỉ ở mức 0,5-1500 µg/g (cỡ ppm). Bên cạnh các tạp chất có tiết diện bắt nơtron lớn như Gd, Cd, B, Hf,...được khống chế ở mức hàm lượng rất thấp, các tạp chất khác tuy có tiết diện bắt nơtron nhỏ nhưng tổng của chúng lại là rất lớn sẽ ảnh hưởng đến tính chất, độ bền của vật liệu. Vì vậy, trong quá trình sản xuất các vật liệu Zr sạch hạt nhân, bắt buộc phải xác định hàm lượng các tạp chất nhằm kiểm tra đánh giá chất lượng của sản phẩm.

Gần đây, một trong những lĩnh vực nghiên cứu quan trọng nhất về Zr đã được các nhà hóa học hướng đến là việc tách và xác định các tạp chất khác có trong vật liệu Zr độ sạch cao nhằm sản xuất và kiểm tra chất lượng của các sản phẩm này.

Hiện nay, phương pháp chiết dung môi được đánh giá là có hiệu quả để tách Zr và các tạp chất ra khỏi nhau và xu thế sử dụng các phương pháp phân tích hiện đại như ICP-OES, ICP-MS với độ chính xác cao, nhanh chóng, cho phép phân tích đồng thời nhiều nguyên tố đang được lựa chọn để xác định tạp chất trong vật liệu Zr sạch hạt nhân nói riêng và các vật liệu khoa học nói chung [3, 35, 93].

1.1.2. Xác định tạp chất bằng các phương pháp phân tích thông thường

Những năm gần đây, trên thế giới việc xác định hàm lượng các nguyên tố tạp chất trong vật liệu Zr độ sạch cao đã được thực hiện bằng nhiều phương pháp, trong đó có các phương pháp phân tích thông thường như AAS, AES, NAA, X-ray...

Khi phân tích tạp chất trong kim loại Zr, người ta đã tiến hành chiết nền Zr từ môi trường axit vô cơ bằng ancol izoamylic và xác định 18 vết vi lượng Ag, Al, Ba,... sau khi cô đặc bằng AAS, AES với độ nhạy của phép xác định từ 10^{-2} - 10^{-5}%. Với các hợp kim của Zr, người ta chiết nền Zr trong môi trường H_2SO_4 1N bằng axit nitrozophenyl hidroxanovic, sau đó xác định các vi lượng Al, Be, Mg, U, Zn bằng phương pháp UV-Vis với độ nhạy từ 10^{-1} - 10^{-4}% [13, 51].

Tạp chất Fe, Si được xác định lần lượt bằng phương pháp UV-Vis với thuốc thử 1,10-orthophenanthrolin và molipđen xanh hoặc phổ khối MS [45]; xác định sunfat theo phương pháp đốt cháy; xác định U theo phương pháp huỳnh quang tia X; xác định Sn bằng phương pháp chuẩn độ [1, 8, 12].

Kulik A.N. và cộng sự [62] đã nghiên cứu ảnh hưởng của nền sunfat khi xác định tạp chất trong vật liệu Zr lò phản ứng hạt nhân bằng phương pháp AAS. Các nguyên tố Al, Be trong nền mẫu môi trường sulfuric hoặc florua được phát hiện khá thuận lợi. Tuy nhiên, không thể xác định các tạp chất khác trong nền Zr do tín hiệu phân tích bị giảm trong nền mẫu cao. Phương pháp AAS-ETA được đề xuất để xác định lượng vết một số tạp chất khi nồng độ trong các mẫu thực tương đương với nồng độ của chúng trong các mẫu thí nghiệm, trừ các nguyên tố Pb, Sn, và Si là không xác định được trong môi trường sunfat.

Phương pháp AAS với ngọn lửa nitơ oxit-axetilen đã được Ghersini G. và cộng sự dùng để xác định tạp chất Ca trong Zr và zircaloy-2 sạch hạt nhân. Kết quả xác định Ca trong Zr và zircaloy-2 từ 6 - 20 ppm với sai số từ 0,8 - 1,8 ppm. Ảnh

hưởng cản trở của nền Zr, sự lựa chọn các điều kiện của thiết bị đo và qui trình hiệu chỉnh nền Zr đã được xem xét [50].

Batistoni D. A. và cộng sự [40, 82] đã dùng phương pháp AAS để xác định hàm lượng các kim loại trong Zr và các zircaloy. Phương pháp thêm chuẩn được sử dụng để đo dung dịch mẫu 10% và cho giá trị LOD của 5 nguyên tố Cd, Cu, Mn, Ni, Pb từ 0,6 - 10 μg/g.

Tác giả Luke C. L. [65] đã tiến hành xác định lượng nhỏ Hf trong nền Zr và lượng nhỏ Zr trong nền Hf bằng phương pháp X-ray sau khi tách chúng bằng sắc ký trao đổi ion. Ở đây, tác giả đã sử dụng nhựa trao đổi anion Dowex 1-X8 và môi trường tách là axit HCl. Phương pháp này có thể xác định Hf, Zr lần lượt ở mức hàm lượng 0,004 - 2% và 0,002-2% trong các nền Zr, Hf tương ứng.

Hasany M. và cộng sự [55] đã sử dụng phổ huỳnh quang tia X phân giải theo bước sóng để nghiên cứu xác định lượng vết Hf trong ZrO_2. Kết quả xác định hàm lượng Hf có giá trị từ 6,8 - 1004 μg/g. LOD của phép đo là 6,8 μg/g và RSD từ 1 - 6% và trong hầu hết các trường hợp RSD < 5%.

Krishna G. R. và cộng sự [61] đã xác định Fe trong ZrO_2 tinh khiết hạt nhân bằng phổ huỳnh quang tia X cho kết quả xác định từ 10 - 2500 μg/g với giá trị RSD < 1%. Kohl F. [60] đã phân tích xác định một số tạp chất trong ZrO_2, SiC và Al_2O_3.

Al-Jobori S. M. [25] đã sử dụng phương pháp NAA để xác định 11 tạp chất Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Sn, Sb, Hf và W có trong zircaloy-2 và zircaloy-4. Ngoài ra, phương pháp NAA còn được nghiên cứu để phân tích lượng vết 6 tạp chất Cu, Cd, Mn, Co, Cr, và Zn có trong vật liệu Th và Zr trong kĩ thuật viễn thông và lò phản ứng hạt nhân.

Khi có mặt các tạp chất khí như H_2, N_2, O_2 đã ảnh hưởng đến tính chất cơ lý, chống ăn mòn, không bắt nơtron nhiệt của Zr và hợp kim của nó. Vì vậy, tác giả Akhtar J. và cộng sự đã xác định các khí H_2, N_2 và O_2 trong các mẫu Zr và các hợp kim Zr sử dụng công nghệ chiết bằng khí Ar (với H_2) và He (với N_2, O_2). Kết quả cho giá trị RSD nhỏ hơn 5% và hàm lượng xác định được là (16 - 56 μg/g) đối với H_2, (45 - 118 μg/g với N_2 và (1008 - 1826 μg/g) với O_2 [23].