

Nghiên cứu quá trình hấp phụ Cs^+ bởi vật liệu nano $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

Nguyễn Đình Trung^{1,*}, Lê Thị Hà Lan², Trương Đông Phương¹



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

TÓM TẮT

Quá trình hấp phụ ion cesi từ dung dịch nước bằng vật liệu $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ có kích thước nano và ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đã được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu sơ bộ cho thấy hai loại vật liệu này là các chất hấp phụ cesi rất hiệu quả. Đã điều chế được $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ có kích thước nano mét làm vật liệu loại bỏ ion Cs^+ khỏi dung dịch. So sánh 2 loại vật liệu này, $Zn_2[Fe(CN)_6]$ có dung lượng hấp phụ ion Cs^+ cao hơn và thời gian phản ứng ngắn hơn so với $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. Đối với $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng mất đến 20 giờ trong dãy pH thích hợp từ 3-7 trong khi đó $Zn_2[Fe(CN)_6]$ là 15 phút. Quá trình hấp phụ ion Cs^+ của vật liệu $Zn_2[Fe(CN)_6]$ tuân theo cơ chế trao đổi ion, quá trình trao đổi ion của vật liệu xảy ra với hiệu suất tốt nhất ở trong dãy pH 3-5, dung lượng trao đổi ion phụ thuộc vào pH, dung lượng trao đổi ion cực đại của vật liệu ở pH=4 đối với ion Cs^+ là 1,01 meq/g. Phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion Cs^+ bị loại khỏi dung dịch lên đến 98%, cả hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich không thể mô tả quá trình hấp phụ. Do $Zn_2[Fe(CN)_6]$ có dung lượng trao đổi cực đại lớn, thời gian đạt cân bằng trao đổi nhanh, dễ tổng hợp, giá thành tổng hợp thấp nên chất này có thể trở thành chất hấp phụ hấp dẫn và đầy hứa hẹn trong việc xử lý ion Cs^+ trong nước.

Từ khoá: cesium, hấp phụ, $Zn_2[Fe(CN)_6]$, $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$, nano

MỞ ĐẦU

Sự phát triển của ngành công nghiệp hạt nhân đã sản sinh một số các chất thải có tính phóng xạ, các nguyên tố có thời gian bán rã lên đến hàng chục năm. Chất phóng xạ cesi (^{137}Cs) được tạo ra trong quá trình phân hạch, chiếm 6,3% sản phẩm phụ của quá trình phân hạch và là nguyên nhân chính gây ô nhiễm phóng xạ từ sự cố hạt nhân và chất thải hạt nhân¹. Năm 2011, một cơn sóng thần xảy ra ở Nhật Bản do động đất, kết quả là, nhà máy điện hạt nhân Fukushima Daiichi bị mất kiểm soát nhiệt độ bên trong lò phản ứng, dẫn đến sự nổ của các lò phản ứng, là nguyên nhân chính phát tán phóng xạ cesi vào môi trường². Một lượng lớn nước thải bị nhiễm phóng xạ của nhà máy bị phát tán khắp các Đại dương.

Theo Cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA), trong năm 2016, ba nhà máy điện hạt nhân của Trung Quốc nằm ở những vị trí gần với Việt Nam đã bắt đầu đi vào hoạt động. Ba nhà máy điện hạt nhân ở phía nam Trung Quốc vừa đi vào vận hành thương mại, gồm Phòng Thành (Quảng Tây) công suất 1000 MW, Trương Giang (Quảng Đông) 600 MW và tổ máy 650 MW của Sương Giang (đảo Hải Nam). Nhà máy điện hạt nhân Phòng Thành chỉ cách Quảng Ninh khoảng 50 km. Nhà máy điện Trương Giang trên đảo Hải

Nam cách đảo Bạch Long Vĩ của Việt Nam hơn 100 km. Xa nhất là Nhà máy điện Trương Giang cũng chỉ cách biên giới Việt Nam hơn 200 km³. Nghiên cứu xác định nhanh hoạt độ các đồng vị phóng xạ trong môi trường nước là vấn đề cần thiết và được làm thường xuyên, để làm cơ sở cho việc quan trắc cảnh báo nhanh về phóng xạ môi trường nước do các nhà máy điện hạt nhân gây ra trong quá trình hoạt động cũng như trong các trường hợp có thể xảy ra sự cố hạt nhân là việc làm cần được quan tâm.

Chất phóng xạ Cesi có độ hòa tan cao trong nước, có chu kỳ bán rã 30,2 năm, và nó có cơ chế, hoạt động hóa học tương tự với ion kali trong cơ thể sinh vật, chính vì vậy, khi cesi bị cơ thể người hấp phụ, nó được tập trung nhiều ở các cơ và rất khó bị đào thải, cesi có thể gây ra nhiều loại ung thư khác nhau⁴. Vì lý do này, vấn đề phát triển các kỹ thuật để nhận biết và loại bỏ cesium có tính phóng xạ được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu.

Trong kỹ thuật quan trắc và kỹ thuật xử lý môi trường, có nhiều kỹ thuật tách chiết, làm giàu cesium như chiết lỏng – lỏng, đồng kết tủa, hấp phụ Tuy nhiên, trong số các kỹ thuật được áp dụng thì hấp phụ được cho là kỹ thuật đơn giản và kinh tế nhất. Các công trình nghiên cứu trước đây đã sử dụng các zeolit⁵, amoni molybdophosphate (AMP), silicotitanate

¹Trường Đại học Đà Lạt

²Trường Trung học Phổ thông Trần Phú-Đà Lạt

Liên hệ

Nguyễn Đình Trung, Trường Đại học Đà Lạt

Email: trungnd@dlu.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 21-11-2018
- Ngày chấp nhận: 20-7-2019
- Ngày đăng: 31-12-2019

DOI: 10.32508/stdjns.v3i4.524



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Trích dẫn bài báo này: Trung N D, Hà Lan L T, Phương T D. Nghiên cứu quá trình hấp phụ Cs^+ bởi vật liệu nano $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 3(4):307-316.

(CST)⁶ và các phức chất ferrocyanide của các kim loại chuyển tiếp⁷ làm chất hấp phụ cesi. Trong số này, các phức chất ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được biết có tính hấp phụ chọn lọc cao đối với cesi⁸.

Các phức chất của ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được làm vật liệu hấp phụ cesi có tính chọn lọc. Zinc hexacyanoferate dạng nano ngoài việc ứng dụng làm chất bán dẫn trong việc xử lý các hợp chất màu bằng phương pháp điện hóa, ngoài ra chúng còn có khả năng trao đổi ion với các kim loại hóa trị M⁺¹⁹⁻¹¹. Trong hai dạng phức Zn₂[Fe(CN)₆] và Zn₃[Fe(CN)₆]₂ đều có khả năng làm chất xúc tác hay chất bán dẫn để oxy hóa phân hủy các chất màu trong công nghiệp dệt, các loại vật liệu này còn có khả năng trao đổi ion với kim loại có hóa trị M⁺¹ như Cs. Tuy nhiên, do cấu trúc phân tử và sự sắp xếp điện tử khác nhau nên chúng có khả năng trao đổi ion với kim loại hóa trị M⁺¹ có thể là khác nhau. Ứng dụng khả năng xử lý các hợp chất màu trong công nghiệp của Zinc hexacyanoferate và đa dạng các loại vật liệu trong xử lý môi trường. Trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp Zn₂[Fe(CN)₆], và Zn₃[Fe(CN)₆]₂ kích thước nano và khảo sát quá trình, dung lượng, cơ chế hấp phụ cesi lên 2 loại vật liệu này.

NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Nguyên vật liệu

Dung dịch chuẩn gốc Cs⁺ 1000 mg/L (Merck), dung dịch dùng cho nghiên cứu CsCl ứng với các nồng độ nghiên cứu được điều chế từ muối CsCl (Merk); K₄[Fe(CN)₆]; K₃[Fe(CN)₆]; ZnSO₄.7H₂O (Merk). Dung dịch; HNO₃ (0,01 – 0,5 N) và NaOH (0,01 – 1N) (P.A) Trung Quốc, được dùng để chỉnh pH khi cần thiết.

Xác định cesium trong dung dịch và trong vật liệu hấp phụ bằng thiết bị Shimadzu AA7000 và thiết bị Total reflection X-ray fluorescence (TXRF) S2 Picofox Bruker. Phân tích, xử lý số liệu, vẽ đồ thị bằng phần mềm Originlab 8.5.1.

Tổng hợp vật liệu hấp phụ Zn₂[Fe(CN)₆] và Zn₃[Fe(CN)₆]₂^{12,13}

Tổng hợp vật liệu theo hai phương trình phản ứng
 $2ZnSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Zn_2[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4$ (1)

$3ZnSO_4 + 2 K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4$ (2)

Hòa tan 0,15 M muối ZnSO₄ vào 750 mL nước cất 2 lần cho vào bình phản ứng. Thêm 250 mL dung dịch K₄[Fe(CN)₆] (0,05 M) từ thiết bị nhỏ giọt vào

bình phản ứng. Trong suốt quá trình phản ứng, vừa siêu âm với tần số (1500W-50Hz) vừa khuấy tốc độ 1200 vòng / phút nhiệt phản ứng duy trì 45^o C. Kết thúc quá trình phản ứng sản phẩm có màu trắng là Zn₂[Fe(CN)₆] theo phương trình phản ứng (1), sản phẩm được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng cách ly tâm 10 phút tốc độ 10.000 vòng/phút, rửa sạch 5 lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 60^o C dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

Hòa tan 0,2 M muối ZnSO₄ vào 750 mL nước cất 2 lần cho vào bình phản ứng. Thêm 250 mL dung dịch K₃[Fe(CN)₆] (0,05 M) từ thiết bị nhỏ giọt vào bình phản ứng. Trong suốt quá trình phản ứng, vừa siêu âm với tần số (1500W --50Hz) vừa khuấy tốc độ 1200 vòng / phút nhiệt phản ứng duy trì 45^o C. Kết thúc quá trình phản ứng sản phẩm có màu vàng xanh là Zn₃[Fe(CN)₆]₂ theo phương trình phản ứng (2), sản phẩm được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng cách ly tâm 10 phút tốc độ 10.000 vòng / phút, rửa sạch 5 lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 60^o C dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

Xác định các tính chất của vật liệu hấp phụ

Xác định phổ XRD của vật liệu được chụp trên thiết bị nhiễu xạ Scintag-XDS-2000 với bước sóng Cu K α ($\lambda=1,54059$) và góc độ quét 2 θ ở 44,9^oC. Hình thái của vật liệu được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua (JEOL JEM-1400 Transmission Electron Microscope) kết hợp tán xạ tia X (EDS-TEM).

Nghiên cứu quá trình hấp phụ ion cesium (Cs⁺) của vật liệu Zn₂[Fe(CN)₆], và Zn₃[Fe(CN)₆]₂

Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu Zn₂[Fe(CN)₆], và Zn₃[Fe(CN)₆]₂

Để an toàn trong quá trình nghiên cứu, cesium (Cs⁺) phục vụ cho nghiên cứu là muối cesium ở đồng vị bền. Cân 0,1g vật liệu hấp phụ cho vào bình tam giác 250 mL thêm vào đó 100 mL dung dịch chứa ion Cs⁺ với dãy nồng độ từ 100 đến 500 mg/L tùy theo điều kiện nghiên cứu. Nồng độ các ion trong thiết bị nghiên cứu không được điều chỉnh trong suốt quá trình hấp phụ. Bình hấp phụ được đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 basic USA) với tốc độ 180 vòng / phút, liên tục 24 giờ để đảm bảo quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng, nhiệt độ thực hiện quá trình hấp phụ ở nhiệt độ phòng (25^oC), duy trì ở giá trị pH=5,0. Sau khi kết thúc phản ứng vật liệu hấp phụ được tách loại bằng ly tâm 10 phút (universal 320- Germany) ở 10.000 vòng / phút, sau đó được lọc qua màng lọc 0,24 μ m và dịch lọc được phân tích bằng thiết bị AAS và TXRF.

Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion Cs⁺ của vật liệu Zn₂[Fe(CN)₆]₂ và Zn₃[Fe(CN)₆]₂

Giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh đến các thang giá trị nghiên cứu pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 bằng dung dịch HNO₃ hay NaOH (0,01 N) và sau đó được kiểm tra và điều chỉnh sau một khoảng thời gian là 2 giờ. Sau 24 h phản ứng, vật liệu hấp phụ được tách loại bằng ly tâm 10 phút (universal 320-Germany) ở 10.000 vòng / phút sau đó được lọc qua màng lọc 0,22 μm và dịch lọc được phân tích bằng thiết bị AAS và TXRF.

Khảo sát tốc độ phản ứng

Chuẩn bị 25 bình phản ứng, Cân 0,3 g chất hấp phụ Zn₂[Fe(CN)₆] cho vào từng bình tam giác 250 mL, thêm vào đó 100 ml dung dịch chứa ion Cs⁺ với nồng độ 0,3 mg/L. Bình hấp phụ được đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 basic USA) với tốc độ 180 vòng / phút, sau 5 phút phản ứng, liên tục lấy mẫu lần lượt sau 1 phút, quá trình hấp phụ được duy trì ở nhiệt độ phòng (25^o C), giá trị pH duy trì ở nghiên cứu. Sau khi lấy mẫu, tất cả các mẫu được xử lý như mô tả ở trên và phân tích ion Cs⁺ bằng thiết bị AAS và TXRF. Chuẩn bị 25 bình phản ứng, Cân 0,1g chất hấp phụ Zn₃[Fe(CN)₆] cho vào từng bình tam giác 250 mL, thêm vào đó 100 mL dung dịch chứa ion Cs⁺ với nồng độ 0,3 mg/L. Bình hấp phụ được đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 basic USA) với tốc độ 180 vòng / phút, sau 1 giờ phản ứng, liên tục lấy mẫu lần lượt sau 1 giờ, quá trình hấp phụ được duy trì ở nhiệt độ phòng (25^oC), giá trị pH duy trì ở nghiên cứu. Sau khi lấy mẫu, tất cả các mẫu được xử lý như mô tả ở trên và phân tích ion Cs⁺ bằng thiết bị AAS và TXRF. Các quy trình này được thực hiện trong suốt quá trình nghiên cứu. Hàm lượng cesium hấp phụ được tính bởi sự thay đổi nồng độ ban đầu và hàm lượng còn lại của cesium trong dung dịch trên khối lượng của vật liệu hấp phụ.

Hàm lượng cesium bị hấp phụ được tính theo công thức sau : $q = \frac{V(C_i - C_e)}{B}$

Trong đó q là hàm lượng cesium bị hấp phụ, hay dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g chất hấp phụ); Ci và Ce là nồng độ ion Cs⁺ trước và sau khi hấp phụ tương ứng (mg/mL), V thể tích dung dịch (mL), B là khối lượng của vật liệu hấp phụ được sử dụng (g).

Phương trình hấp phụ Langmuir: $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$
 Trong đó q_e là lượng ion Cs⁺ bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g), q_m dung lượng hấp phụ cực đại của ion Cs⁺ (mg/g), C_e nồng độ đầu của tại một điểm của quá trình hấp phụ (mg/L) b hằng số thực nghiệm.

Phương trình hấp phụ Freundlich: $q_e = K C_e^{1/n}$

Với q_e là lượng ion Cs⁺ bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g), K, n là hằng số thực nghiệm khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng.

Nghiên cứu cơ chế hấp phụ

Tất cả các mẫu dung dịch hấp phụ sau khi thí nghiệm hoàn tất, được phân tích nguyên tố theo phương pháp phân tích của thiết bị Total reflection X-ray fluorescence (TXRF) S2 Picofox Bruker với chuẩn nội là Gali, sự thay đổi thành phần của của dung dịch trước và sau khi phản ứng hoàn tất, thông qua các dữ liệu trên minh chứng cơ chế quá trình hấp phụ.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất của vật liệu hấp phụ

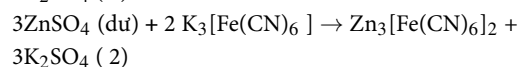
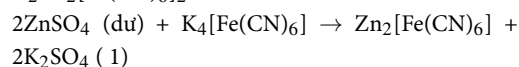
Để xác định tính chất vật liệu dùng cho nghiên cứu thông qua các phổ XRD và TEM của các loại vật liệu. Nghiên cứu phổ XRD lần lượt của Zn₂[Fe(CN)₆]₂ và Zn₃[Fe(CN)₆]₂ (**Hình 1**).

Kết quả (**Hình 1**) phổ đồ XRD, các giá trị 2 theta tại 17, 19, 23 và 24,5 là các pick đặc trưng của Zn₂[Fe(CN)₆]. Khi so sánh kết quả phân tích phổ đồ với công bố trước đây của Denisova và cộng sự¹⁴ có sự tương đồng. Tuy nhiên, tại pick có giá trị 19 và 24,5 có thể có sự đóng góp của pick nhiễu xạ của một hợp chất khác.

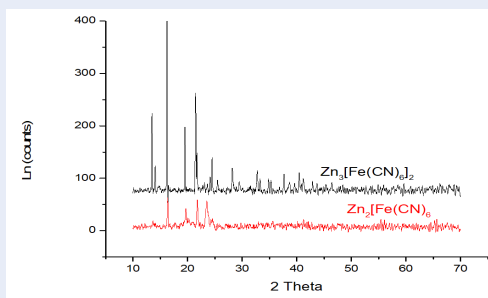
Phổ đồ XRD của Zn₃[Fe(CN)₆]₂ cho thấy tại các giá trị (2) theta: 13;14; 16,5; 18 ; 21,5 ; 24,8 ; 33 là các pick đặc trưng của Zn₃[Fe(CN)₆]₂ phù hợp với công bố của Rachana và cộng sự¹⁵.

Từ **Hình 2(b)** cho thấy dạng của vật liệu Zn₃[Fe(CN)₆]₂ có dạng là hình khối lập phương, có kích thước khoảng 50 nano mét một cạnh, các khối lập phương có kích thước tương đối đồng đều.

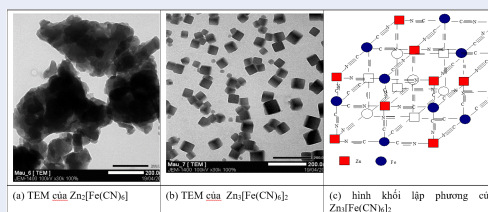
Trong quá trình tổng hợp các dạng nano thì lượng dư muối ZnSO₄ thúc đẩy quá trình phản ứng chuyển về dạng Zn₂[Fe(CN)₆]₂ và Zn₃[Fe(CN)₆]₂ là các dạng phức không tan, theo phương trình (1), (2). Khi tổng hợp vật liệu, nếu như ZnSO₄ thiếu thì có thể sản sinh ra các dạng muối phức như K₂Zn[Fe(CN)₆]; K₂Zn₂[Fe(CN)₆]₂ tan.



Đối với dạng không hòa tan có cấu trúc như Hình 2 (b) có cấu trúc hình khối lập phương, cấu trúc đó là do sự sắp xếp các nguyên tố theo dạng là tổ hợp các Zn₃[Fe(CN)₆]₂ trong đó cấu trúc khối cơ bản trong đó kẽm (II) và sắt (III) được đặt trong một mạng khối trung tâm. Các nguyên tử được sắp xếp theo cách mà các nguyên tử sắt (III) được bao quanh bởi các nguyên



Hình 1: Phổ XRD của $Zn_2[Fe(CN)_6]$, và $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$



Hình 2: Ảnh TEM của vật liệu (a), (b) và hình khối lập phương của $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ (c).

tử cacbon trong khi các nguyên tử kẽm (II) được bao quanh bởi các nguyên tử nitrogen cấu trúc đó được đề xuất như **Hình 2(c)**. Một cách tương đồng với công trình nghiên cứu của Wu và cộng sự¹⁶ khi nghiên cứu cấu trúc của Prussian blue. Theo Wu và cộng sự, nhiệt độ tổng hợp vật liệu có ảnh hưởng đến trật tự sắp xếp các nguyên tử, ảnh hưởng đến hình thái vật liệu.

Riêng đối với loại vật liệu $Zn_2[Fe(CN)_6]$ hình thái vật liệu (**Hình 2a**) có dạng như một polime. Do các công trình công bố về hợp chất này không nhiều. Vì vậy, để khẳng định loại vật liệu này đã chụp thêm phổ HR-TEM với các kết quả sau:

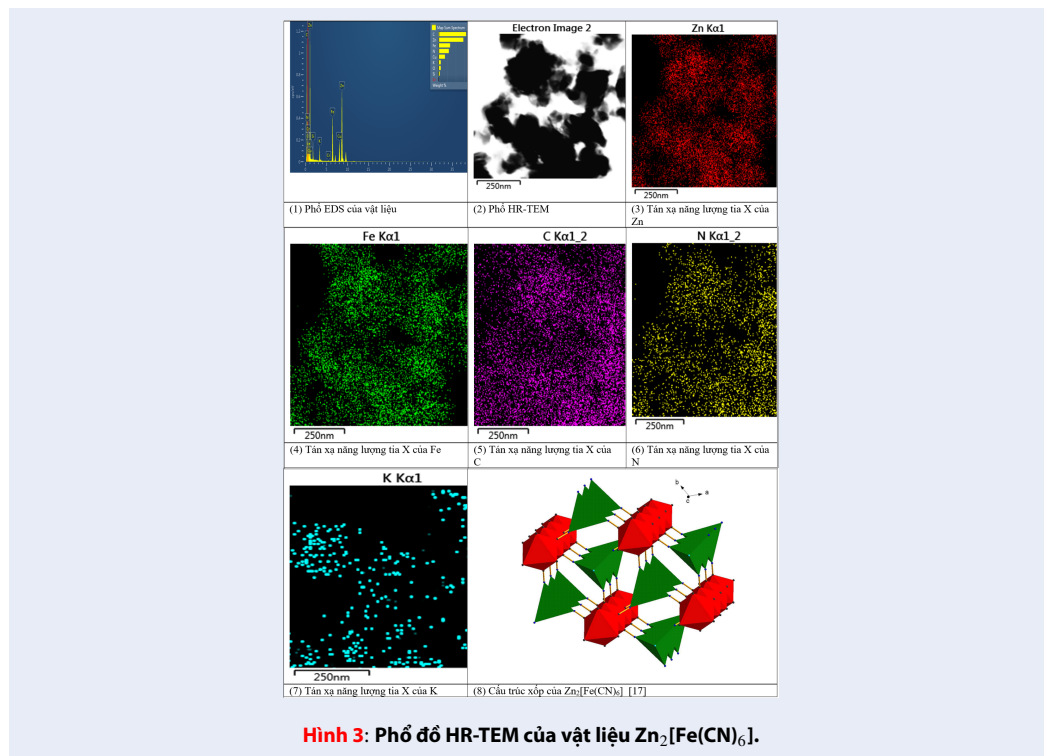
Phân tích phổ EDS của vật liệu ở **Hình 3(1)** cho thấy trong phổ có các thành phần chính là Zn, Fe, C, N là các thành phần chính của vật liệu $Zn_2[Fe(CN)_6]$, tuy nhiên còn có sự có mặt của nguyên tố kali (K). Để làm sáng tỏ vấn đề này vật liệu được chụp TEM kết hợp tán sắc năng lượng tia X. Qua phân tích phổ tán xạ từng phần của từng nguyên tố cho thấy thành phần chính của vật liệu gồm các nguyên tố Zn, Fe, C, N. Đối với C thì trên phổ tán sắc cho thấy có sự đóng góp từ 2 thành phần **Hình 3(5)** có hai giá trị đó là (K_{a1}) và (K_{a2}), đối với N **Hình 3(6)** cũng có 2 giá trị (K_{a1}) và (K_{a2}) một phần là do sự đóng góp của vật liệu một phần là do sự đóng góp từ không khí đó là CO_2 và N_2 .

Trong phổ EDS **Hình 3(1)** có sự xuất hiện của Kali, giả thuyết là Kali tồn tại ở hai dạng là $K_2Zn[Fe(CN)_6]$ và dạng K_2SO_4 nằm kẹp trong các lỗ xốp của mạng vật liệu. Nếu như có dạng $K_2Zn[Fe(CN)_6]$ tồn tại thì

phổ tán sắc của vật liệu với các lớp tán sắc của Zn, Fe, C, N, và K phải tương đồng với nhau **Hình 3(3)**, 3 (4), 3 (5), 3 (6), và 3 (7). Tuy nhiên từ **Hình 3 (7)** thì dạng hình phổ tán sắc của kali hoàn toàn riêng biệt, mặt khác, dạng muối $K_2Zn[Fe(CN)_6]$ tan trong nước nên khi xử lý mẫu chúng đã bị rửa sạch khỏi mẫu. Kết hợp phân tích phổ đồ và tính chất của $K_2Zn[Fe(CN)_6]$ cho thấy chúng không tồn tại trong mẫu vật liệu. Vậy, kali có thể tồn tại dưới dạng K_2SO_4 , là các phân tử nằm trong các lỗ xốp của vật liệu. Theo Avila và cộng sự¹⁷, cấu trúc của $Zn_2[Fe(CN)_6]$ là dạng poly hexagonal **Hình 3(8)** và tại các lỗ xốp của phân tử có thể chứa các phân tử như H_2O , K_2SO_4 .

Quá trình hấp phụ cesium (Cs^+) của vật liệu $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$

Quá trình hấp phụ được thực hiện tại nhiệt độ 25 °C ở pH=5,0, kết quả dung lượng hấp phụ ion Cs^+ lên trên vật liệu được thể hiện tại **Bảng 1**. Khi đạt trạng thái cân bằng lượng Cs^+ mất đi trong dung dịch được tính theo công thức tại mục khảo sát tốc độ phản ứng. Kết quả từ **Bảng 1** cho thấy khi đạt trạng thái cân bằng, mặc dù nồng độ Cs^+ có tăng lên nữa thì dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu không tăng. Đối với vật liệu $Zn_2[Fe(CN)_6]$, dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 132 – 134 mg/g còn đối với $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ thì dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 123 – 124 mg/g.



Bảng 1: Dung lượng hấp phụ ion Cs^+ bởi $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ theo các thang nồng độ

$Zn_2[Fe(CN)_6]$			$Zn_3[Fe(CN)_6]_2$		
Nồng độ dung dịch (mg/L)	Dung lượng hấp phụ Cs^+ (mg/g)	Số mili đương lượng Cs^+ bị hấp phụ (meq/g)	Nồng độ dung dịch	Dung lượng hấp phụ Cs^+ (mg/g)	Số mili đương lượng Cs^+ bị hấp phụ (meq/g)
99,996	49,899	0,375	99,996	49,62186	0,373
169,572	84,565	0,636	169,572	84,26412	0,634
203,204	100,176	0,754	203,204	100,5861	0,757
255,986	120,639	0,908	255,986	124,6648	0,953
292,506	133,527	1,005	292,506	122,5825	0,994
354,327	134,422	1,011	354,327	124,422	0,936
399,415	132,779	0,999	399,415	122,779	0,924
450,011	133,559	1,005	450,011	123,559	0,949
500,193	132,123	0,994	500,193	122,123	0,919

Dùng phần mềm Originlab 8.5.1 để phân tích kết quả tại **Bảng 1**, các thông số của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt ion Cs^+ lên vật liệu $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ theo mô hình Langmuir và Freundlich được thể hiện tại **Hình 4; Bảng 2**.

Phương trình hấp phụ Langmuir theo lý thuyết $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$; tuy nhiên, giá trị b của số liệu thực nghiệm tiến về giá trị zero đồng thời dung lượng hấp phụ cực đại theo như tính toán (q_{max}) lớn hơn rất nhiều so với giá trị thực nghiệm đối với cả hai vật liệu hấp phụ. Xét các thông số quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng riêng đối với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich có giá trị $1/n < 1$ là phù hợp với lý thuyết. Tuy nhiên, giá trị R^2 trong khoảng 0,708 – 0,790 đối với cả hai trường hợp là rất thấp. Quá trình hấp phụ ion Cs^+ trong nước bởi hai loại vật liệu $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ không tuân theo quy luật của quá trình hấp phụ đơn thuần, nên mô 2 hình hấp phụ Langmuir và Freundlich không thể mô tả quá trình này. Điều này có sự tương đồng với công bố của nhóm tác giả Li và cộng sự¹².

Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion Cs^+ của vật liệu $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Kết quả thực nghiệm được thể hiện qua Hình 5, đối với $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ khi giá trị pH=2 thì quá trình hấp phụ gặp khó khăn, dung lượng hấp phụ của vật liệu thấp. Khi giá trị pH là 3,4,5 dung lượng hấp phụ của quá trình đạt giá trị cực đại, nhưng đến khi pH đạt đến các giá trị 6,7,8,9 thì dung lượng hấp phụ giảm. Điều này có thể do Zn trên bề mặt chất hấp phụ bị hydrat hóa, tạo thành một lớp màng trên bề mặt chất hấp phụ, hạn chế quá trình tiếp xúc của ion Cs^+ lên bề mặt chất hấp phụ và cũng có thể do thay đổi điện tích trong dung dịch, làm cho ion Cs^+ không tương tác hút tĩnh điện với bề mặt. Từ kết quả thực nghiệm cho thấy quá trình hấp phụ ion Cs^+ của vật liệu $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ đạt dung lượng hấp phụ cao nhất, tại giá trị pH từ 3 -5 tại pH =4,0 thì giá trị hấp phụ cực đại của $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ là 134 mg/g.

Riêng đối với $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ sự thay đổi pH không ảnh hưởng nhiều đến quá trình hấp phụ. Trong dãy pH từ 3 -7, dung lượng hấp phụ gần như không thay đổi nhiều, có thể là do cấu trúc hình khối lập phương của vật liệu, trong quá trình thay đổi của môi trường dung dịch, để ứng phó sự thay đổi đó thì trong phân tử có thể có sự dịch chuyển các điện tích. Tại các giá trị pH =2 dung lượng hấp phụ giảm có thể ion H^+ cạnh tranh mạnh đối với quá trình hấp phụ. Tại các giá trị pH =8 và pH=9 dung lượng hấp phụ giảm. Điều này có thể có thể do Zn trên bề mặt chất hấp phụ bị

hydrat hóa, tạo thành một lớp màng trên bề mặt chất hấp phụ, hạn chế quá trình tiếp xúc của ion Cs^+ lên bề mặt chất hấp phụ.

Khảo sát tốc độ phản ứng

Quá trình hấp phụ được thực hiện như theo mục khảo sát tốc độ phản ứng và phản ứng được thực hiện tại giá trị pH=4, trong quá trình khảo sát tốc độ phản ứng của thí nghiệm này dùng nồng độ Cs^+ trong dung dịch loãng. Kết quả được thể hiện tại hình 6. Từ kết quả cho thấy phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 10 phút và ion Cs^+ bị loại khỏi dung dịch lên đến 98% đối với $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Đối với $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ thì quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng chậm, phản ứng đạt cân bằng phải mất đến 20 giờ và ion Cs^+ bị loại ra khỏi dung dịch là 91%. Tốc độ phản ứng của loại vật liệu $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ chậm có thể do cấu trúc hình khối lập phương (**Hình 2(c)**) có sự chuyển dời các điện tích trong khối phân tử làm cho chúng luôn được bảo toàn về mặt điện tích nên chúng bền vững trong các môi trường khác nhau chính vì vậy quá trình hấp phụ xảy ra khó khăn.

Tóm lại, khi so sánh hai loại vật liệu $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, cho thấy loại vật liệu $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dễ điều chế, có khả năng loại ion Cs^+ lên đến 98% đồng thời dễ áp dụng vào thực tế.

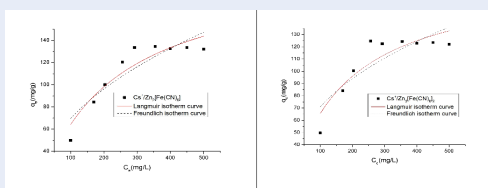
Cơ chế hấp phụ ion Cs^+ lên vật liệu $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Sau khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng, nghiên cứu hình 7a và 7b cho thấy dung dịch nghiên cứu có sự thay đổi tương ứng của 2 ion Cs^+ và Zn^{2+} trước và sau phản ứng. **Hình 7a** là thành phần dung dịch trước khi thực hiện phản ứng hấp phụ. Từ phổ đo thực nghiệm, thông qua phân tích bằng TXRF thì không thấy pick của Zn^{2+} ($K_{a1}=8,5$ KeV) và Pick của kali ($K_{a1}=3,31$ KeV), trong khi đó Pick của Cs^+ ($L_{a1}=4,28$ KeV) rất mạnh. Tại hình 7 b là dung dịch nghiên cứu, sau khi hoàn tất quá trình hấp phụ. Từ phổ đo thực nghiệm, thông qua phân tích bằng TXRF cho thấy pick của Cs^+ ($L_{a1}=4,28$ KeV) giảm đi rất mạnh gần như bằng không, trong khi đó các pick của Zn^{2+} ($K_{a1}=8,5$ KeV) và Pick của kali ($K_{a1}=3,31$ KeV) lại thể hiện rất mạnh.

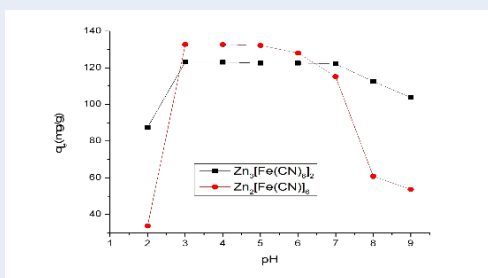
Sau khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng, nghiên cứu hình 7 cho thấy vật liệu có sự trao đổi tương ứng của 2 nhóm ion (Cs^+) và (K^+ , Zn^{2+}) trước và sau phản ứng. Kết quả phân tích cho thấy, số mili đương lượng (meq) ion Cs^+ trong dung dịch sau khi phản ứng suy giảm 1,01 meq/mL tương ứng với tổng số mili đương lượng ion Zn^{2+} sinh ra trong dung dịch 0,31 meq/mL và K^+ là 0,38 meq /mL (**Hình 7b**). Từ kết quả phân

Bảng 2: Các thông số của phương trình hấp phụ Langmuir và Freundlich đối với ion Cs⁺ trên vật liệu hấp phụ

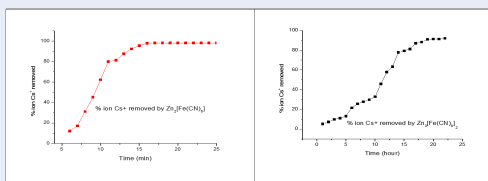
Vật liệu hấp phụ Zn ₂ [Fe(CN) ₆]			
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir			
Ion bị hấp phụ	q _m (mg/g)	b	R ²
Cs ⁺	208,440	0,004	0,873
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich			
Ion bị hấp phụ	K _F (mg/g)	1/n	R ²
Cs ⁺	8,163	0,465	0,791
Vật liệu hấp phụ Zn₃[Fe(CN)₆]			
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir			
Ion bị hấp phụ	q _m (mg/g)	b	R ²
Cs ⁺	178.994	0,005	0,814
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich			
Ion bị hấp phụ	K _F (mg/g)	1/n	R ²
Cs ⁺	11,115	0,403	0,708



Hình 4: Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của Zn₂[Fe(CN)₆] và Zn₃[Fe(CN)₆]₂ đối với ion Cs⁺

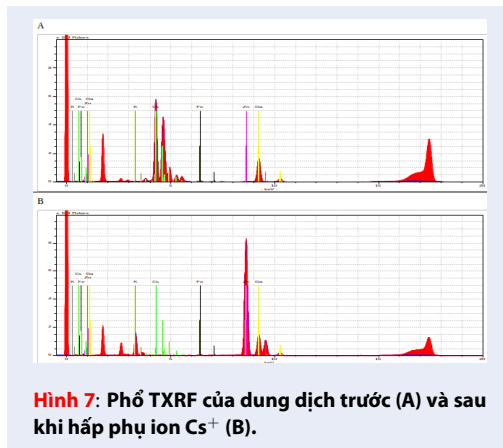
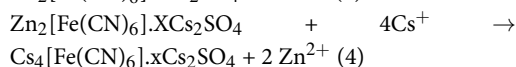
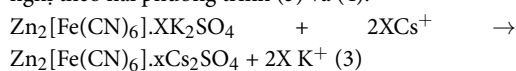


Hình 5: Ảnh hưởng của pH và thời gian đến quá trình hấp phụ ion Cs⁺ lên vật liệu Zn₂[Fe(CN)₆] và Zn₃[Fe(CN)₆]₂



Hình 6: Ảnh hưởng thời gian đến quá trình hấp phụ ion Cs⁺ của Zn₂[Fe(CN)₆] và Zn₃[Fe(CN)₆]₂

tích trong phổ đồ có sự hiện diện của ion sắt trước và sau khi phản ứng có thay đổi nhưng không đáng kể, lượng vết của ion sắt có thể do bề mặt chất hấp phụ hòa tan ra. Từ hình 7 a và hình 7 b khi so sánh các kết quả phân tích hàm lượng các nguyên tố trong dung dịch trước và sau phản ứng cho thấy, hàm lượng ion Cs⁺ thay đổi đáng kể sau phản ứng. Trước phản ứng trong dung dịch hoàn toàn không có ion Zn²⁺ và K⁺, dung dịch sau phản ứng có tổng số mili đương lượng của hai ion Zn²⁺ và K⁺ xuất hiện một cách tương ứng với sự mất đi của ion Cs⁺ (Hình 7 b). Quá trình hấp phụ ion Cs⁺ của vật liệu Zn₂[Fe(CN)₆] theo cơ chế trao đổi ion tương tự công bố của Dwivedi và cộng sự khi nghiên cứu cơ chế hấp phụ ion Cs⁺ bởi vật liệu Co₂[Fe(CN)₆] ¹⁸, từ kết quả phân tích cấu trúc của Zn₂[Fe(CN)₆] và kết quả phân tích dung dịch trước và sau khi hấp phụ, quá trình hấp phụ được đề nghị theo hai phương trình (3) và (4).



Hình 7: Phổ TXRF của dung dịch trước (A) và sau khi hấp phụ ion Cs⁺ (B).

KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 2 loại vật liệu Zn₂[Fe(CN)₆] và Zn₃[Fe(CN)₆]₃ có kích thước nano mét làm vật liệu hấp phụ ion Cs⁺. Khi so sánh 2 loại vật liệu này mặc dù Zn₃[Fe(CN)₆]₃ có kích thước nhỏ hơn, nhưng Zn₂[Fe(CN)₆] có dung lượng hấp phụ ion Cs⁺ cao hơn và thời gian phản ứng ngắn hơn. Quá trình hấp phụ ion Cs⁺ của vật liệu Zn₂[Fe(CN)₆] tuân theo cơ chế trao đổi ion, quá trình trao đổi ion của vật liệu xảy ra với hiệu suất tốt nhất ở trong dãy pH 3-5, dung lượng trao đổi ion cực đại của vật liệu ở pH=4 đối với ion Cs⁺ là 1,01 meq/g. Phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion Cs⁺ bị loại khỏi dung dịch lên đến 98%. Cả hai mô hình hấp phụ Langmuir

và Freundlich không thể mô tả quá trình hấp phụ này.

DANH MỤC VIẾT TẮT

AAS: Atomic Absorption Spectrophotometer;
TXRF: Total reflection X-ray Fluorescence;
AMP : amoni molybdophosphate;
CST : silicotitanate;
X (HR-TEM): JEOL JEM-1400 Transmission Electron Microscope – X-ray;
EDS: Energy-dispersive X-ray; XRD: Nhiễu xạ X-ray;
IAEA : Cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế;
MW: Megawatts.

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Chúng tôi cam kết không xung đột lợi ích.

ĐÓNG GÓP CỦA CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Đình Trung là tác giả chính của công trình: thiết kế thí nghiệm, tổng hợp các dạng nano, phân tích phổ XRD, xử lý số liệu, viết báo.

Lê Thị Hà Lan: chuẩn bị dung dịch nghiên cứu, đo đạt trên thiết bị TXRF.

Trương Đông Phương: Chỉnh pH dung dịch nghiên cứu, đo đạt trên thiết bị AAS.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Yang DJ, Sarina S, Zhu H, Liu H, Zheng Z, Xie M, et al. Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes. *Angew Chem Int Edit.* 2011;50:10594–10598.
2. Yasunari TJ, Stohl A, Hayano RS, Burkhart JF, Eckhardt S, Yasunari T. 137 Cesium deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident. *Proc Natl Acad Sci.* 2011;108:19530–19534.
3. 25/05/2018. Available from: <http://nangluongvietnam.vn/news/vn/nhan-dinh-phan-bien-kien-nghi-dien-hat-nhan-o-trung-quoc-va-nhung-quan-ngai-cua-viet-nam.html>.
4. Sheha R. Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions. *J Colloid Interface Sci.* 2012;388:21–30.
5. Borai EH, Harjula R, Malinen L, Paajanen A. Efficient removal of cesium form low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. *J Hazard Mater.* 172(1):416–422.
6. Todd TA, Romanovskiy VN. A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste. *Radio Che.* 2005;47(4):398–402.
7. Hass PA. A review of information on ferrocyanide solid for removal of cesium from solutions. *Sep Sci Technol.* 1993;28:2479–2506.
8. Mimura H, Lehto J, Harjula R. Selective removal of cesium from simulated high-level liquid wastes by insoluble ferrocyanides. *J Nucl Sci Technol.* 1997;34:607–609.

9. Neskovic L, Fedoroff C, Fixation M. mechanisms of cesium on nickel and zinc ferrocyanides. *Solvent Extr Ion Exch.* 1989;7:131–158.
10. Sharma O, Sharma MK. Use of zinc hexacyanoferrate (II) semiconductor in photocatalytic degradation of neutral red dye. *Int J Chemtech App.* 2013;2:1–13.
11. Narang J, Chauhan N, Pundir C. Construction of triglyceride biosensor based on nickel oxide-chitosan/zinc oxide/zinc hexacyanoferrate film. *Int J Biol Macromol.* 2013;60:45–51.
12. Li B, Liao J, Wu JJ, Zhang D, Liu N. Removal of radioactive cesium from solutions by zinc ferrocyanide. *J Nuclear Sci and Tech.* 2008;19(2):88–92.
13. assal V, Shanker U, Shankar S. Synthesis, Characterization and Applications of Nano-structured Metal Hexacyanoferrates: A Review. *J Environ Anal Chem 2.* 2015;2(2):1–14.
14. Denisova TA, Maksimova LG, Leonidova ON, Zhuravlev NA. Physical and Chemical Properties of Zinc Cyanoferrates(II). *Russian J Inorganic Chemistry.* 2009;54(1):6–12.
15. Rachana S, Anand K, Iqbal MD, Kamaluddin. Role of Double Metal Cyanides in Chemical Evolution: Interaction of Ribose Nucleotides with Metal Hexacyanocobaltate(III). *J Astrobiol Outreach.* 2015;p. 1–9.
16. Wu XL, Cao MH, Hu CW, He XY. Sonochemical Synthesis of Prussian Blue Nanocubes from a Single-Source Precursor. *J Crystal Growth & Design, ACS.* 2006;6(1):26–28.
17. Avila M, Rodriguez-Hernandez J, Reguera E. Porous Transition Metal Hexacyanoferrates (II) with High Available Free Volume: Framework Stability. 2008; Available from: <https://www.researchgate.net/publication/237090312>.
18. Dwivedi C, Pathak SK, Kumar M, Tripathi SC, Bajaj PN. Potassium cobalthexacyanoferrate-gel beads for cesium removal: Kinetics and sorption studies. *J RSC Adv.* 2013;3:22102–22110.

Investigate the adsorption of cesium ion (Cs^+) on $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ AND $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ nanoparticles

Nguyen Dinh Trung^{1,*}, Le Thi Ha Lan², Truong Dong Phuong¹



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Adsorption of Cs^+ ion from aqueous solution by $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ nanoparticle, and the effect of experimental conditions on the adsorption were investigated. Preliminary results showed that two materials were very efficient as an adsorbent. $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ and $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ nanoparticle adsorbents for removal Cs^+ ion from solution have been successfully synthesized. Comparison between two materials, the Cs^+ ion adsorption capacity of $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ was higher than $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ and the reaction time was shorter. The adsorption equilibrium time of $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ was about 20 hours, and the suitable pH range 3-7 while the $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ was 15 minutes. The Cs^+ ion adsorption by $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nanoparticle follow the ion exchange mechanism, the best exchange capacities of the material were in the pH 3-5 range, ion exchange capacity depended on the pH, the maximum ion exchange capacity of the material at pH = 4 was 1.01 meq (Cs^+) / g. After 15 min, about 98% of initial Cs^+ ion concentration was removed from the solution; the adsorption data did not accord with Langmuir and Freundlich isotherms. The high adsorption capacity and good performance on other aspects, make the $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ nanoparticle a promising adsorbent for the removal of Cs^+ ion from water.

Key words: cesium, adsorption, $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, nanoparticle

¹Da Lat University

²Tran Phu Hight School-DaLat

Correspondence

Nguyen Dinh Trung, Da Lat University

Email: trungnd@dlu.edu.vn

History

- Received: 21-11-2018
- Accepted: 20-7-2019
- Published: 31-12-2019

DOI : 10.32508/stdjns.v3i4.524



Copyright

© VNU-HCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Dinh Trung N, Thi Ha Lan L, Dong Phuong T. Investigate the adsorption of cesium ion (Cs^+) on $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ AND $\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ nanoparticles. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 3(4):307-316.