

# Nghiên cứu quá trình hấp phụ $\text{Cs}^+$ bởi vật liệu nano $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Nguyễn Đình Trung<sup>1</sup>, Lê Thị Hà Lan<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Mỹ Ngọc<sup>1</sup>, Nguyễn An Sơn<sup>1</sup>

**Tóm tắt**—Vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  có kích thước nano mét, được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa. Chúng có tính thuận từ nên dễ dàng được tách ra khỏi dung dịch nghiên cứu bằng nam châm. Quá trình hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  của vật liệu này tuân theo cơ chế trao đổi ion, khả năng trao đổi ion của vật liệu phụ thuộc vào pH. Dung lượng trao đổi ion cực đại của vật liệu ở pH=4 đối với ion  $\text{Cs}^+$  là 0,40 meq/g. Phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion  $\text{Cs}^+$  bị loại khỏi dung dịch lên đến 98%, hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freudlich có thể được sử dụng để mô tả quá trình. Do  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  có dung lượng trao đổi cực đại lớn, thời gian đạt cân bằng trao đổi nhanh, dễ dàng tách chúng ra khỏi dung dịch nghiên cứu, 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 đánh xử lý ion này trong nước.

**Từ khóa**—cesium, hấp phụ,  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano, cơ chế hấp phụ

## 1 GIỚI THIỆU

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 cesium ( $^{137}\text{Cs}$ ) 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 nhân [1]. 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, đó là nguyên nhân chính phát tán phóng xạ cesium vào môi trường [2]. Một lượng lớn nước

thải bị nhiễm phóng xạ đã được thải vào trong biển và lan tỏa 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, Trường 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 50km. Nhà máy điện Xương Giang trên đảo Hải Nam cách đảo Bạch Long Vĩ của Việt Nam hơn 100km. Xa nhất là nhà máy điện Trường Giang cũng chỉ cách biên giới Việt Nam hơn 200km [3].

Chất phóng xạ cesium 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 cesium bị cơ thể người hấp phụ, nó được tập trung nhiều ở các cơ và rất khó bị đào thải, cesium có thể gây ra nhiều loại ung thư khác nhau [4]. 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 zeolit [5], amoni molybdophosphate (AMP), silicotitanate (CST) [6] và các phức chất ferrocyanide của các kim loại chuyển tiếp [7] làm chất hấp phụ cesium. Trong số này, các phức chất ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được biết có tính hấp phụ chọn lọc cao đối với cesium [8]. Công trình nghiên cứu của Dwivedi và

Ngày nhận bản thảo: 18-8-2018; Ngày chấp nhận đăng: 15-12-2018, Ngày đăng: 30-12-2018

Nguyễn Đình Trung<sup>1</sup>, Lê Thị Hà Lan<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Mỹ Ngọc<sup>1</sup>, Nguyễn An Sơn<sup>1</sup> – <sup>1</sup>Trường Đại học Đà Lạt; <sup>2</sup> Trường Phổ thông Trung học Trần Phú - Đà Lạt

\*Email: trungnd@dlu.edu.vn

cộng sự [9] đã sử dụng hạt gel có thành phần là Cobalt hexacyanoferate gắn trên các hạt alginate với kích thước micromet làm vật liệu hấp phụ để tách loại cesium ra khỏi nước.

Mặc dù phức chất của ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được làm vật liệu hấp phụ cesium có tính chọn lọc, tuy nhiên, sau khi quá trình hấp phụ thì vấn đề thu hồi chất hấp phụ rất khó vì các hạt phân tán trong dung dịch. Để giải quyết vấn đề này, có nhiều công trình nghiên cứu gắn loại vật liệu này trên các giá thể khác nhau. Thời gian gần đây, rất nhiều các công bố ứng dụng các vật liệu có kích thước nano trong việc quan trắc và xử lý môi trường. Đặc biệt, người ta ứng dụng tính chất thuận từ của hạt nano  $Fe_3O_4$  để tách loại một số nguyên tố độc hại ra khỏi dung dịch nước [10]. Một số công trình nghiên cứu đã công bố ứng dụng các kỹ thuật tổng hợp prussian blues trên bề mặt nano carbon, nano  $Fe_3O_4$  để tách loại cesium ra khỏi dung dịch nước [11-14]. Chất hấp phụ là phức chất của ferrocyanide của kim loại chuyển tiếp, phủ trên bề mặt các hạt nano  $Fe_3O_4$  làm chất hấp phụ cesium. Ứng dụng tính chất thuận từ của chúng, sau quá trình hấp phụ người ta tách chúng ra khỏi dung dịch bằng nam châm một cách dễ dàng [15].

Trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp Coban hexacyanoferate trên bề mặt các hạt nano  $Fe_3O_4$  theo phương thức In-situ và khảo sát quá trình, dung lượng, cơ chế hấp phụ cesium lên vật liệu.

## 2 VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 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),  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (Merk),  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , dung dịch  $NH_4OH$  25%,  $HNO_3$  (0,01–0,5 N) và  $NaOH$  (0,01–1N)  $NH_4OH$  được dùng để chỉnh pH khi cần thiết (P.A) Trung Quốc.

Xác định ion  $Cs^+$  trong dung dịch và trong vật liệu hấp phụ bằng 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

#### Điều chế $Fe_3O_4$ [16]

Hòa tan hỗn hợp muối  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  và  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  theo tỷ lệ mol tương ứng là 2:1 trong nước cất 2 lần (lọc qua giấy lọc nếu có kết tủa), dung dịch này được cho vào bình phản ứng 1000 ml, sục khí nitơ 10 phút để đuổi sạch oxy không khí có trong dung dịch, đun nóng dung dịch lên đến  $70^\circ C$  trong thiết bị siêu âm Elmasonic S300H có kết hợp với máy khuấy. Thêm 25 mL dung dịch  $NH_4OH$  (25%) 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  $70^\circ C$ . Kết thúc quá trình phản ứng trong khoảng 40 phút dung dịch phản ứng chuyển thành màu xanh đen, tách lấy kết tủa bằng nam châm sau đó rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi pH trung tính, thu được  $Fe_3O_4$ .

#### Điều chế chất hấp phụ $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ [17, 18]

Phân tán 4g  $Fe_3O_4$  vừa được tổng hợp trên vào 500ml dung dịch  $CoCl_2$  (0.01 M) trong bình phản ứng đáy bằng dung tích 1500ml. Thêm 250 mL dung dịch  $K_4[Fe(CN)_6]$  (0,1 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  $25^\circ C$ . Kết thúc quá trình phản ứng sản phẩm có màu nâu đen, sản phẩm được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng nam châm, rửa sạch bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ  $60^\circ C$  dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

### Xác định các tính chất của vật liệu hấp phụ

Phổ XRD của vật liệu được chụp trên thiết bị nhiễu xạ Scintag-XDS-2000 với bước sóng  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1,54059$ ) và góc độ quét  $2\theta$  ở  $44,9^\circ C$ . Hình thái của vật liệu được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua (JEOL JEM-1400 Transmission Electron Microscope). Thành phần của vật liệu trước và sau khi phản ứng được chụp trên thiết bị Total reflection X-ray fluorescence (TXRF) S2 Picofox Bruker.

### Nghiên cứu quá trình hấp phụ ion cesium ( $\text{Cs}^+$ ) của vật liệu $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$

*Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$*

Đề an toàn trong quá trình nghiên cứu, cesium ( $\text{Cs}^+$ ) 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  $\text{Cs}^+$  với dãy nồng độ từ 30 đến 90 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 ( $25^\circ\text{C}$ ), duy trì ở giá trị pH thích hợp. Sau khi kết thúc phản ứng vật liệu hấp phụ được tách loại bằng nam châm, phần dịch nước được ly tâm 5 phút (universal 320- Germany) ở 10.000 vòng/phút sau đó được lọc qua màng lọc  $0,24\mu\text{m}$  và dung dịch qua lọc được phân tích cesium bằng TXRF.

*Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  của vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$*

Giá trị pH của dung dịch ban đầu (100 ml dung dịch nồng độ 50 mg/L và 0,1g vật liệu) được điều chỉnh đến các thang giá trị nghiên cứu pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 bằng dung dịch  $\text{HNO}_3$  hay  $\text{NaOH}$  (0,01 N) và sau đó được kiểm tra và điều chỉnh sau một khoảng thời gian là 2 giờ. Sau 24 giờ phản ứng, vật liệu hấp phụ được tách loại bằng nam châm, phần dịch nước được ly tâm 5 phút (universal 320- Germany) ở 10.000 vòng/phút sau đó được lọc qua màng lọc  $0,24\mu\text{m}$  và dịch lọc được phân tích cesium bằng TXRF.

*Khảo sát tốc độ phản ứng*

Chuẩn bị 25 bình phản ứng, cân 0,1g chất hấp phụ cho vào từng bình tam giác 250 ml, thêm vào đó 100 ml dung dịch chứa ion  $\text{Cs}^+$  với nồng độ 0,1 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 ( $25^\circ\text{C}$ ), giá trị pH duy trì ở giá trị nghiên cứu. Sau khi lấy mẫu, tất cả các mẫu được xử lý như mô tả ở trên và phân tích ion  $\text{Cs}^+$  bằng 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 ion cesium ( $\text{Cs}^+$ ) 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);  $C_i$  và  $C_e$  là nồng độ ion  $\text{Cs}^+$  trước và sau khi hấp phụ tương ứng, V thể tích dung dịch, B là khối lượng của vật liệu hấp phụ được sử dụng.

**Phương trình hấp phụ Langmuir**

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Trong đó  $q_e$  là lượng ion  $\text{Cs}^+$  bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g),  $q_m$  dung lượng hấp phụ cực đại của ion  $\text{Cs}^+$ ,  $C_e$  nồng độ dung dịch tại một điểm của quá trình hấp phụ (mg/L), b hằng số được xác định bằng thực nghiệm.

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

Với  $q_e$  là lượng ion  $\text{Cs}^+$  bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g), K, n là hằng số hấp phụ khi đạt trạng thái cân bằng.

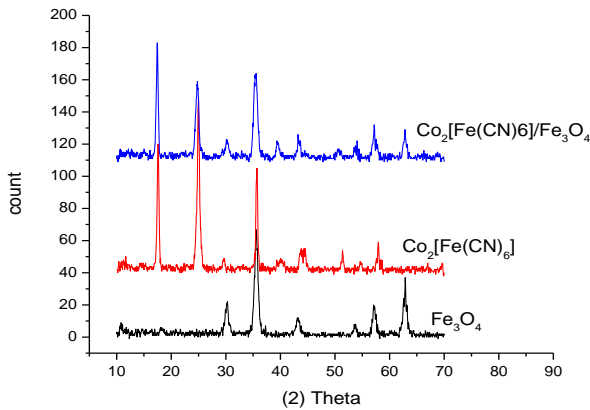
**Nghiên cứu cơ chế hấp phụ**

Tất cả các mẫu vật liệu hấp phụ sau khi thí nghiệm hoàn tất được thu hồi, rửa sạch nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$ . Các vật liệu này được phân tích nguyên tố theo phương pháp phân tích chất rắn của thiết bị Total reflection X-ray fluorescence (TXRF). Sự thay đổi thành phần của vật liệu trước và sau khi phản ứng, kết hợp với sự thay đổi thành phần các nguyên tố của dung dịch trước và sau khi phản ứng, là cơ sở để giải thích cơ chế quá trình hấp phụ.

3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất của vật liệu hấp phụ

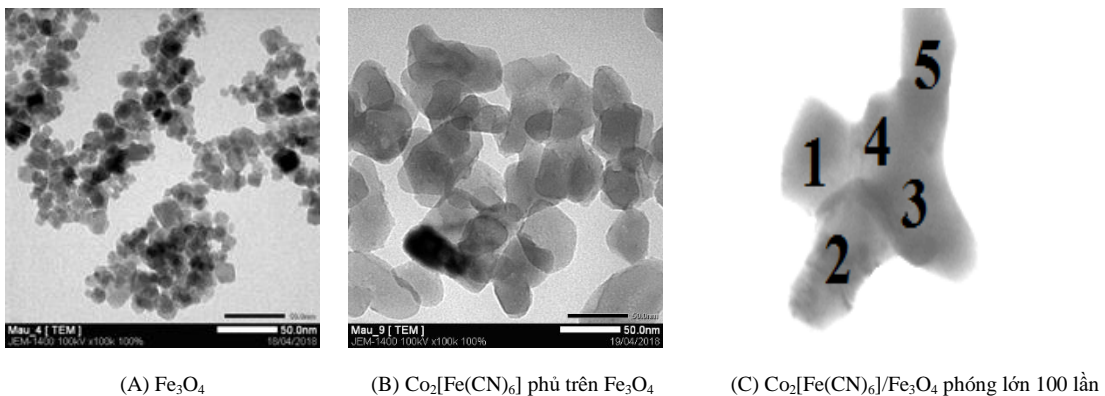
Tính chất vật liệu dùng cho nghiên cứu được xác định thông qua các phổ XRD và TEM của các loại vật liệu. Phổ XRD của  $Fe_3O_4$ ,  $Co_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Co_2[Fe(CN)_6]$  phủ lên  $Fe_3O_4$  ( $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ ) được trình bày trong Hình 1.



Hình 1. Phổ XRD của hệ  $Fe_3O_4$ ;  $Co_2[Fe(CN)_6]$ ;  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$

Kết quả (Hình 1) phổ đồ XRD của  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  cho thấy các peak tại các giá trị (2) theta: 18, 25; 37; 41; 44 trùng với các peak đặt trưng của  $Co_2[Fe(CN)_6]$ . Ngoài ra, peak tại giá trị (2) theta: 65 trùng với peak của  $Fe_3O_4$ . Do đó, phổ XRD cho thấy vật liệu tổng hợp được là  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ . Khi so sánh các phổ  $Fe_3O_4$ ;  $Co_2[Fe(CN)_6]$  hoàn toàn phù hợp với các công bố trước đây của Retno R. và cộng sự [16], Giorgetti M. và cộng sự [18].

Trong cùng một điều kiện chụp và kết quả thể hiện cùng độ phân giải, hình thái của  $Fe_3O_4$  và  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  được thể hiện thông qua phổ TEM. Hình 2A cho thấy vật liệu  $Fe_3O_4$  có dạng là hình khối lập phương, có kích thước khoảng 15 nano mét. Tuy nhiên, khi tổng hợp  $Co_2[Fe(CN)_6]$  lên trên bề mặt của  $Fe_3O_4$  thì kích thước  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  lớn hơn vật liệu nền ( $Fe_3O_4$ ) lên 4 đến 5 lần (Hình 2B). Khi phóng to ảnh TEM của Hình 2B thì thấy cấu trúc nano của  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  là sự kết hợp của 3-4 hạt nano  $Fe_3O_4$  (Hình 2C).



Hình 2. Ảnh TEM của vật liệu

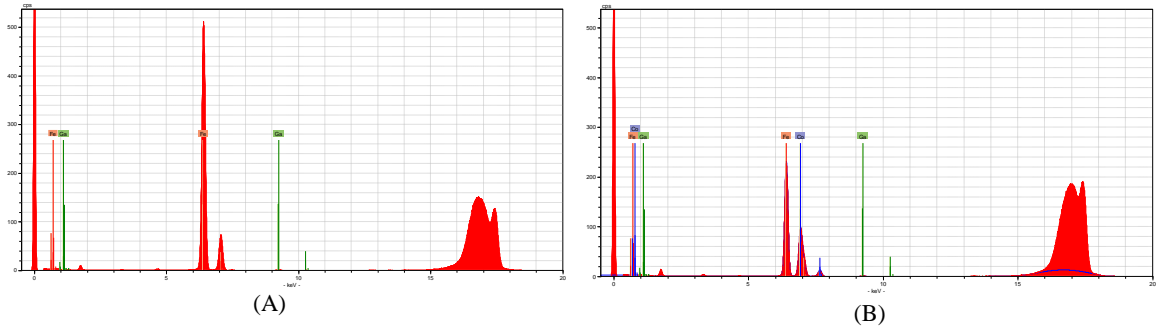
Phân tích phổ TXRF của vật liệu  $Fe_3O_4$  và  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  để xác định hàm lượng  $Co_2[Fe(CN)_6]$  được phủ trên  $Fe_3O_4$ . Kết quả phân tích định lượng thành phần các nguyên tố được thể hiện tại Hình 3.

Đối với hợp chất  $Co_2[Fe(CN)_6]$  có khối lượng phân tử là 329.8158 g/mol và thành phần nguyên tố được thể hiện trong Bảng 1.

Khi đo  $Co_2[Fe(CN)_6]$  trên thiết bị phân tích TXRF tỷ lệ Co/Fe là 117,86/55,84 (đơn vị là số đếm Count). Khi đo  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  thành phần Co/Fe trong mẫu là 714,19/1977,13 (đơn vị là số đếm Count). So sánh hai kết quả thực nghiệm trên cho thấy khi tổng hợp  $Co_2[Fe(CN)_6]$  lên bề mặt nano  $Fe_3O_4$  thì % khối lượng của  $Co_2[Fe(CN)_6]$  chiếm 20,65% của vật liệu  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ .

Kết quả phân tích trên và Hình 2C cho thấy khi tổng hợp  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  lên bề mặt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thì kích thước vật liệu tăng so với  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  là do sự gắn kết các hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  lại với nhau và  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  đóng vai trò như một màng bao phủ

bên ngoài. Vậy vật liệu vừa tổng hợp được là  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  có kích thước 50 nano mét là vật liệu được dùng cho phần nghiên cứu hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$ .



Hình 3. Phổ TXRF của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A) và  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B)

Bảng 1. Thành phần nguyên tố  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  theo lý thuyết

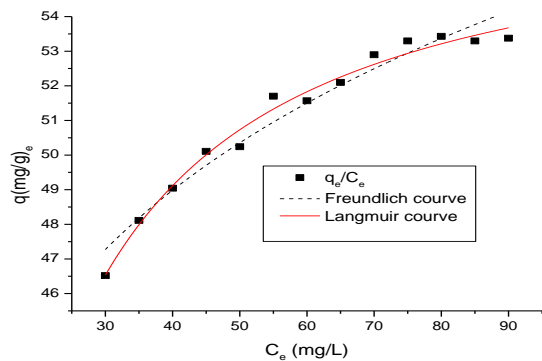
Nguyên tố	Trọng lượng nguyên tử	Số nguyên tố	Phần trăm trọng lượng phân tử (%)
Co	58,93	2	35,73
Fe	55,84	1	16,93
C	12,01	6	21,84
N	14,01	6	25,48

**Quá trình hấp phụ cesium ( $\text{Cs}^+$ ) của vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$**

*Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$*

Quá trình hấp phụ được thực hiện tại nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$  ở  $\text{pH}=5,0$ . Khi đạt trạng thái cân bằng lượng  $\text{Cs}^+$  mất đi trong dung dịch được tính theo công thức tại mục 2.5.3. Dùng phần mềm Originlab 8.5.1 để tính toán, ta thấy được rằng kết quả thực nghiệm phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Các thông số của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt ion  $\text{Cs}^+$  lên vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  theo mô hình Langmuir và Freundlich được thể hiện tại Hình 4 và Bảng 2. Giá

trị hấp phụ cực đại của vật liệu theo mô hình tính toán Langmuir là  $q_m = 58,18 \text{ mg/g}$ .



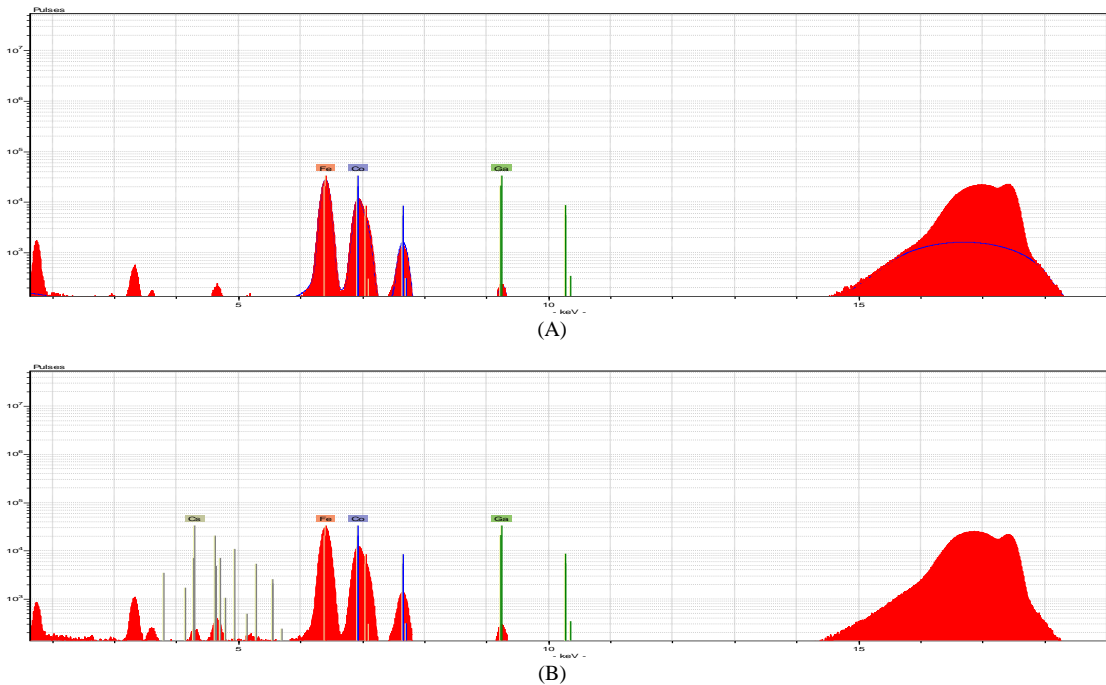
Hình 4. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  đối với ion  $\text{Cs}^+$

**Bảng 2.** Các thông số của phương trình hấp phụ Langmuir và Freundlich đối với ion Cs<sup>+</sup> trên vật liệu hấp phụ

Vật liệu hấp phụ Co <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir			
Ion bị hấp phụ	q <sub>m</sub> (mg/g)	b	R <sup>2</sup>
Cs <sup>+</sup>	58,18	0,13	0,97
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich			
Ion bị hấp phụ	K <sub>F</sub> (mg/g)	1/n	R <sup>2</sup>
Cs <sup>+</sup>	9,88	0,12	0,95
Cs <sup>+</sup>	9,88	0,12	0,95

Phân tích mẫu vật liệu hấp phụ Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sau khi hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> bằng phương pháp phân tích mẫu rắn của thiết bị TXRF với chuẩn nội là Gali thì dung lượng hấp phụ cực đại 53,42 mg/g Hình 5. Khi so sánh hai kết quả về giá trị hấp phụ cực đại có sự sai lệch theo mô hình tính toán Langmuir là q<sub>max</sub> = 58,18 mg/g cao hơn giá trị thực nghiệm (q<sub>exp</sub> = 53,42 mg/g) lên

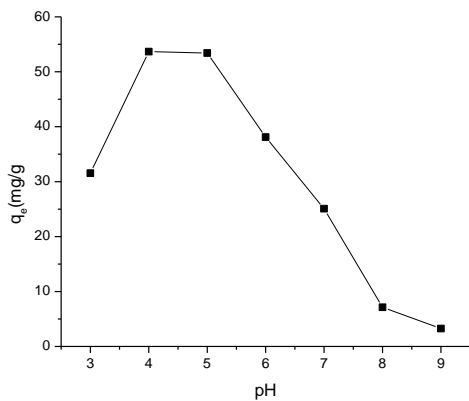
đến 4 đơn vị mặc dù các giá trị R<sup>2</sup> lớn lên đến 0,97. Quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> không phải là quá trình hấp phụ đơn thuần mà là quá trình hấp phụ hay có sự trao đổi. Kết quả phân tích cho thấy ion Co<sup>2+</sup> của vật liệu sau khi hấp phụ có sự suy giảm so với mẫu ban đầu. Điều đó có nghĩa có xảy ra phản ứng trên bề mặt chất hấp phụ Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Hình 5.** Kết quả phân tích nguyên tố của vật liệu Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trước (A) và sau khi hấp phụ Cs<sup>+</sup>(B)

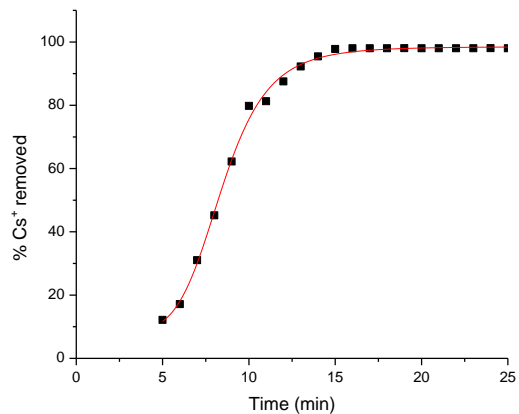
*Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> của vật liệu Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*

Quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> được thực hiện như trong mục 2.5.2. Kết quả được thể hiện qua Hình 6A. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> của vật liệu đạt dung lượng hấp phụ cao nhất tại pH từ 4-5. Tại pH =4,0 thì giá trị hấp phụ cực đại của Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là 53,67mg/g. Tuy nhiên,



(A) Ảnh hưởng của pH

khi pH=3 dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu thấp. Khi giá trị pH>5 quá trình hấp phụ giảm nhanh do có thể Co<sup>2+</sup> 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<sup>+</sup> lên bề mặt chất hấp phụ và cũng có thể do thay đổi điện tích trong dung dịch làm cho ion Cs<sup>+</sup> không tương tác hút tĩnh điện với bề mặt.



(B) % ion Cs<sup>+</sup> bị loại khỏi dung dịch theo thời gian

**Hình 6.** Ảnh hưởng của pH và thời gian đến quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> lên vật liệu Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

*Khảo sát tốc độ phản ứng*

Quá trình hấp phụ 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<sup>+</sup> trong dung dịch loãng, kết quả được thể hiện tại Hình 6B. Từ kết quả cho thấy phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion Cs<sup>+</sup> bị loại khỏi dung dịch lên đến 98% tương ứng với nghiên cứu của Dwivedi C. và cộng sự [19].

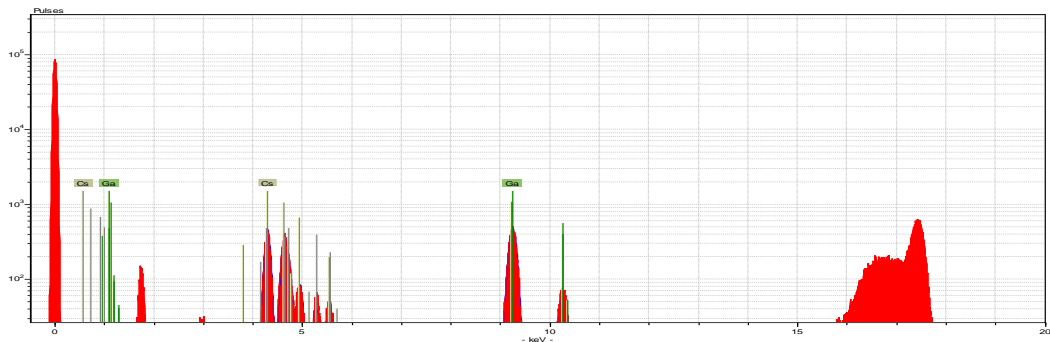
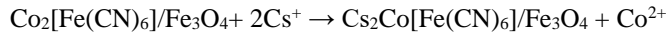
**Cơ chế hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> lên vật liệu Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

Sau khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng, nghiên cứu Hình 5A và B cho thấy vật liệu có sự thay đổi tương ứng của 2 ion Cs<sup>+</sup> và Co<sup>2+</sup> trước và sau phản ứng. Hình 5A là vật liệu trước khi thực hiện phản ứng hấp phụ, qua phân tích bằng TXRF thì không thấy peak của Cs<sup>+</sup>. Tại Hình 5B là vật liệu sau khi hấp phụ trên phổ đồ có peak của ion Cs<sup>+</sup>. Khi nghiên cứu dung dịch hấp phụ trước và sau phản ứng, Hình 7A là dung dịch phản ứng

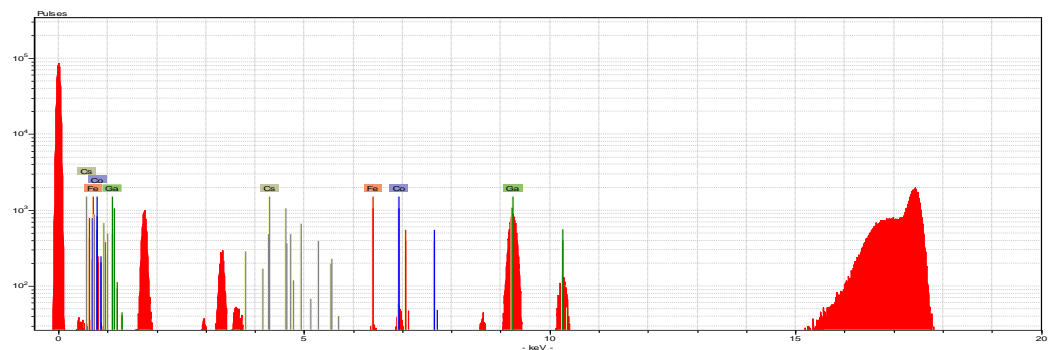
trước khi phản ứng, trong phổ đồ không có dấu hiệu của Co<sup>2+</sup>. Hình 7B là dung dịch sau khi thực hiện phản ứng hấp phụ ion Cs<sup>+</sup>, trên phổ đồ có sự suy giảm của ion Cs<sup>+</sup> và đồng thời xuất hiện peak của ion Co<sup>2+</sup>. Đây là dấu hiệu của quá trình trao đổi ion Co<sup>2+</sup> của vật liệu với ion Cs<sup>+</sup> từ dung dịch.

Kết quả phân tích cho thấy số mili đương lượng (meq) ion Cs<sup>+</sup> trong dung dịch sau khi phản ứng suy giảm 0,40 meq/mL tương ứng với số mili đương lượng ion Co<sup>2+</sup> sinh ra trong dung dịch 0,2 meq/mL (Hình 7B). Kết quả phân tích trong phổ đồ cho thấy 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. Lượng ion Cs<sup>+</sup> thay đổi đáng kể khi so sánh phổ đồ từ Hình 7A và B; lượng ion Co<sup>2+</sup> cũng thay đổi một cách tương ứng trước và sau phản ứng. Quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> của vật liệu Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> theo cơ chế trao đổi ion tương tự công bố của Dwivedi, C. và cộng sự [19], phản ứng được đề nghị là:





(A)



(B)

Hình 7. Dung dịch trước (A) và sau khi hấp phụ ion Cs<sup>+</sup>(B)

#### 4 KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  có kích thước nano mét, % khối lượng của  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  chiếm 20,65% của vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  là loại vật liệu có tính thuận từ, dễ dàng tách chúng ra khỏi dung dịch nghiên cứu bằng nam châm. Quá trình hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  của vật liệu này tuân theo cơ chế trao đổi ion, quá trình trao đổi ion của vật liệu xảy ra với hiệu suất tốt nhất ở pH=4, dung lượng trao đổi ion cực đại của vật liệu ở pH=4 đối với ion  $\text{Cs}^+$  là 0,40 meq/g. Phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion  $\text{Cs}^+$  bị loại khỏi dung dịch lên đến 98%, mô hình hấp phụ Langmuir có thể được sử dụng để mô tả quá trình.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] D.J. Yang, S. Sarina, H. Zhu, H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S.V. Smith, S. Komarneni, "Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and

nanotubes", *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 50, pp. 10594–10598, 2011.

[2] T.J. Yasunari, A. Stohl, R.S. Hayano, J.F. Burkhart, S. Eckhardt, T. Yasunari, "137 Cesium deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 108, pp. 19530–19534, 2011.

[3] <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] R.R. Sheha, "Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, pp. 21–30, 2012.

[5] E.H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, A. Paajanen, "Efficient removal of cesium form low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals", *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no.1, pp. 416–422, 2009.

[6] T.A. Todd, V.N. Romanovskiy, "A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste", *Radio Che.*, vol. 47, no. 4, pp. 398–402, 2005.

[7] P.A. Hass, "A review of information on ferrocyanide solid for removal of cesium from solutions", *Sep. Sci. Technol.*,



- vol. 28, pp. 2479–2506, 1993.
- [8] H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula, “Selective removal of cesium from simulated high-level liquid wastes by insoluble ferrocyanides”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 607–609, 1997.
- [9] C. Dwivedi, S.K. Pathak, M. Kumar, S.C. Tripathi, P.N. Bajaj, “Potassium cobalt hexacyanoferrate-gel beads for cesium removal : kinetics and sorption studies”, *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 22102–22110, 2013.
- [10] V. Avramenko, S. Bratskaya, V. Zheleznov, I. Sheveleva, O. Volitenko, V. Sergienko, “Colloid stable sorbents for cesium removal: Preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, pp. 1343–1350, 2011.
- [11] C. Thammawong, P. Opaprakasit, P. Tangboriboonrat, P. Sreearunothai, “Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment”, *J. Nanopart. Res.*, vol. 15, pp. 1689–1699, 2013.
- [12] H. Yang, L. Sun, J. Zhai, H. Li, Y. Zhao, H. Yu, “In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water”, *J. Mater. Chem. A.*, vol 2, pp. 326–332, 2014.
- [13] T. Sasaki, S. Tanaka, “Magnetic separation of cesium ion using Prussian blue modified magnetic”, *Chem. Lett.*, vol. 41, pp. 32–34, 2012.
- [14] Y. Namiki, T. Namiki, Y. Ishii, S. Koido, Y. Nagase, A. Tsubota, N. Tada, Y. Kitamoto, “Inorganic-organic magnetic nanocomposites for use in preventive medicine : a rapid and reliable elimination system for cesium”, *Pharm. Res.*, vol. 29, pp. 1404–1418, 2012.
- [15] H.M. Yang, S.C. Jang, S.B. Hong, K.W. Lee, C.H. Rho, Y.S. Huh, B.K. Seo, “Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water”, *J. Alloys. Comp.*, vol. 657, pp. 387–393, 2016.
- [16] R. Retno., G.P. Mohammad, H. Bill, Nugraha, Y. Brian, Suyatman, K. Deddy, “Optimization of Frequency and Stirring Rate for Synthesis of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles by Using Coprecipitation- Ultrasonic Irradiation Methods”, *Proced. Engin.*, vol. 170, pp. 55 – 59, 2017.
- [17] H.M. Yang, S.B. Hong, Y.S. Choi, K.W. Lee, B.K. Seo, J.K. Moon, “Copper ferrocyanide-functionalized magnetic adsorbents using polyethyleneimine coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the removal of radioactive cesium”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, no.3, pp. 3067–3070, 2016.
- [18] M. Giorgetti, M. Berrettoni, S. Zamponi, P.J. Kulesza, J.A. Cox, “Cobalt hexacyanoferrate in PAMAM doped silica matrix. 2. Structural and electronic characterization”, *Electrochim. Acta.*, vol. 51, pp. 511–516, 2005.
- [19] C. Dwivedi, S.K. Pathak, M. Kumar, S.C. Tripathi, P. N. Bajaj, “Potassium cobalthexacyanoferrate-gel beads for cesium removal: Kinetics and sorption studies”, *RSC Adv.*, vol.3, pp. 22102–22110, 2013.

# Investigating the adsorption of cesium ion (Cs<sup>+</sup>) on cobalt hexacyanoferrate coated magnetite nanoparticles

Nguyen Dinh Trung<sup>1,\*</sup>, Le Thi Ha Lan<sup>2</sup>, Nguyen Thi My Ngoc<sup>1</sup>, Nguyen An Son<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Da Lat University; <sup>2</sup>Tran Phu High School

\*Corresponding author: trungnd@dlu.edu.vn

Received: 18-8-2018-; Accepted: 15-12-2018; Published: 31-12-2018

**Abstract**—Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle adsorbent for ion cesium (Cs<sup>+</sup>) sorption was prepared by a chemical co-precipitation method. The magnetization of the materials makes them to be separated easily from an aqueous solution by an external magnetic field. The ion Cs<sup>+</sup> absorption by Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle follow the ion exchange mechanism, ion exchange capacity depends on the pH, the maximum ion exchange capacity of

the material at pH = 4 is 0.40 meq (Cs<sup>+</sup>) / g. After 15 min, about 98% of initial ion Cs<sup>+</sup> concentration was removed from the solution, the adsorption could be described by Langmuir and Freundlich isotherms. The high adsorption capacity and good performance on other aspects, make the Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle a promising adsorbent for the removal of ion Cs<sup>+</sup> from water.

**Keywords**—cesium; adsorption; Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle; ion exchange mechanism