

## NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ $Cs^+$ BỞI VẬT LIỆU NANO $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Cu_2[Fe(CN)_6]$

*Nguyễn Đình Trung<sup>1</sup>*

*Lê Thị Hà Lan<sup>2</sup>*

*Nguyễn An Sơn<sup>1</sup>*

*Trương Đông Phương<sup>1</sup>*

*Lê Vũ Trâm Anh<sup>1</sup>*

*Đường Thị Hương Giang<sup>1</sup>*

*Thạch Thị Ngọc Trân<sup>1</sup>*

### TÓM TẮT

*Quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  từ dung dịch nước bằng vật liệu nano  $Zn_2[Fe(CN)_6].5H_2O$ ,  $Cu_2[Fe(CN)_6].4H_2O$  và ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đối với quá trình hấp phụ đã được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cho thấy hai loại vật liệu này là các chất hấp phụ ion  $Cs^+$  rất hiệu quả. Đã điều chế được  $Zn_2[Fe(CN)_6].5H_2O$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6].4H_2O$ , có kích thước nano mét làm vật liệu loại bỏ ion  $Cs^+$  khỏi dung dịch. Dung lượng hấp phụ của các vật liệu phụ thuộc vào pH, quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  của 2 loại vật liệu này xảy ra với hiệu suất tốt nhất ở pH = 6,0. Hấp dung cực đại của  $Zn_2[Fe(CN)_6].5H_2O$  là 142,36 mg ( $Cs^+$ )/g trong khi đó  $Cu_2[Fe(CN)_6].4H_2O$  là 142,21 mg ( $Cs^+$ )/g.*

*Hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich có thể mô tả quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  bởi  $Cu_2[Fe(CN)_6].4H_2O$ ; đối với  $Zn_2[Fe(CN)_6].5H_2O$  thì kết quả thực nghiệm của quá trình hấp phụ không khớp với dữ liệu tính toán theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Hai chất hấp phụ  $Zn_2[Fe(CN)_6].5H_2O$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6].4H_2O$  có dung lượng hấp phụ cực đại lớn đối với ion  $Cs^+$ , 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:** Cesi, hấp phụ,  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , nano

### 1. Đặt vấn đề

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 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,

đây là nguyên nhân chính phát tán phóng xạ cesi vào môi trường [2]. Một lượng lớn nước thải bị nhiễm phóng xạ của nhà máy bị phát tán khắp các đại dương. 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  $K^+$  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 nhau [3]. Vì lý do này, vấn đề phát triển các kỹ thuật để nhận biết và loại bỏ cesi có tính phóng xạ được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu.

<sup>1</sup>Trường Đại học Đà Lạt

Email: trungnd@dlu.edu.vn

<sup>2</sup>Trường Trung học Phổ thông Trần Phú – TP. Đà Lạt

Trong kỹ thuật quan trắc và kỹ thuật xử lý môi trường, có nhiều kỹ thuật tách chiết, làm giàu cesi 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 [4], amoni molybdophosphate (AMP), silicotitanate (CST) [6] và các phức chất ferrocyanide của các kim loại chuyển tiếp [7] 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 cesi [8].

Các phức chất của ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được làm vật liệu hấp phụ cesi có tính chọn lọc. Kẽm hexacyanoferrat và đồng hexacyanoferrat 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  $M^{+1}$  [9-11]. Trong hai dạng phức  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  đều có khả năng làm chất xúc tác hay chất bán dẫn để oxy hóa phân hủy các chất màu trong công nghiệp dệt. Ngoài ra, 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 hấp phụ ion  $Cs^+$  của các phức chất của ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp và đa dạng các loại vật liệu trong xử lý môi trường. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  kích thước nano và khảo sát khả năng hấp phụ cesi lên 2 loại vật liệu này.

## 2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. 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 (Merck);  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (Merck); dung dịch  $HNO_3$  (0,01 – 0,5 N) và NaOH (0,01 – 1N) (P.A) Trung Quốc được dùng để chỉnh pH khi cần thiết.

Xác định cesi trong dung dịch trước và sau phản ứng hấp phụ bằng thiết bị Shimadzu AA-7000. Phân tích, xử lý số liệu, vẽ đồ thị bằng phần mềm Originlab 8.5.1.

### 2.2. Tổng hợp vật liệu hấp phụ $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Tổng hợp vật liệu theo hai phương trình phản ứng:



Hòa tan 0,15 mol muối  $ZnSO_4$  hay  $CuSO_4$  vào 750 mL nước cất 2 lần cho vào bình phản ứng. Thêm 250 mL dung dịch  $K_4[Fe(CN)_6]$  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  $45^\circ C$ . Kết thúc quá trình phản ứng sản phẩm có màu trắng là  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  theo phương trình phản ứng (1), sản phẩm có màu xanh là  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  theo phương trình phản ứng (2). Vật liệu tổng hợp 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°C dùng cho nghiên cứu tiếp theo [12], [13].

### 2.3. 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  $\alpha$  ( $\lambda=1,54059$ ) và góc độ quét  $2\theta$  ở 44,9°C. Hình thái của vật liệu được chụp trên các thiết bị: kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HR-TEM (JEM 2100, HSX: Jeol, Nhật Bản). Kính hiển vi điện tử quét – Đầu dò tán xạ năng lượng tia X JEOL JSM-6510LV, Nhật bản) kết hợp tán xạ tia X (EDS-TEM). Phổ BET chụp bằng máy đo diện tích bề mặt (Micromeritics - TriStar II 3020 3.02, Hoa Kỳ). Phổ hồng ngoại, được đo trên máy IR (Thermo Scientific, Nicolet iS10, Hoa Kỳ).

### 2.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> của vật liệu Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] và Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

Để an toàn trong quá trình nghiên cứu, cesi (Cs<sup>+</sup>) phục vụ cho nghiên cứu là muối cesi 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<sup>+</sup> với nồng độ 150 mg/L. 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 HNO<sub>3</sub> hay NaOH (0,01 N) và sau đó được kiểm tra và điều chỉnh sau một khoảng thời gian là 2 giờ. Sau 24h phản ứng, vật liệu hấp phụ được tách loại bằng ly tâm 10 phút (Universal 320-Germany) ở 10.000 vòng/phút rồi lọc qua màng lọc 0,22  $\mu$ m và dịch lọc được phân tích bằng thiết bị AA-7000.

### 2.5. Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] và Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

Cân 0,1g vật liệu hấp phụ cho vào bình tam giác 250 mL thêm vào đó 100 mL dung dịch chứa ion Cs<sup>+</sup> với dãy nồng độ 75, 100, 120, 145, 170 và 210 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 270 vòng/phút, lắc 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°C), duy trì ở giá trị pH = 6,0. Sau khi kết thúc phản ứng vật liệu hấp phụ được tách loại bằng cách ly tâm 10 phút (Universal 320- Germany) ở 10.000 vòng/phút rồi lọc qua màng lọc 0,22  $\mu$ m và dịch lọc được phân tích bằng thiết bị AA-7000.

Hàm lượng cesi bị hấp phụ được tính theo công thức sau:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{B}$$

Trong đó  $q_e$  là hàm lượng cesi 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 Cs<sup>+</sup> trước và sau khi hấp phụ tương ứng (mg/mL),  $V$  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 Cs<sup>+</sup> bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g);  $q_m$  dung lượng hấp phụ cực đại của ion Cs<sup>+</sup>;  $C_e$  nồng độ

sau của  $Cs^+$  tại từng điểm của quá trình hấp phụ (mg/L); b hằng số thực nghiệm.

### Phương trình hấp phụ Freundlich

$$q_e = KC_e^{1/n}$$

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

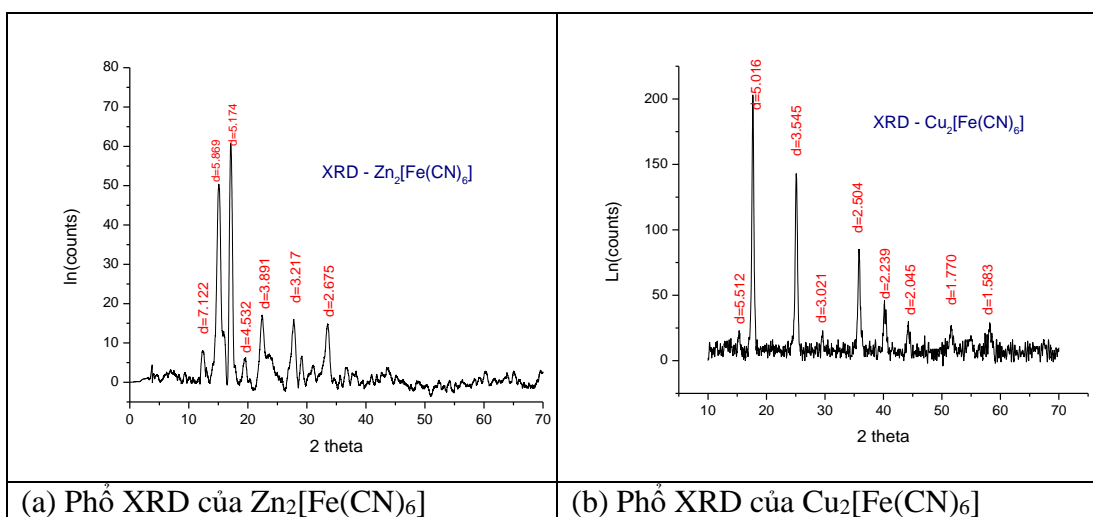
## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Tính chất của vật liệu hấp phụ

Để xác định tính chất vật liệu dùng cho nghiên cứu thông qua các phổ XRD

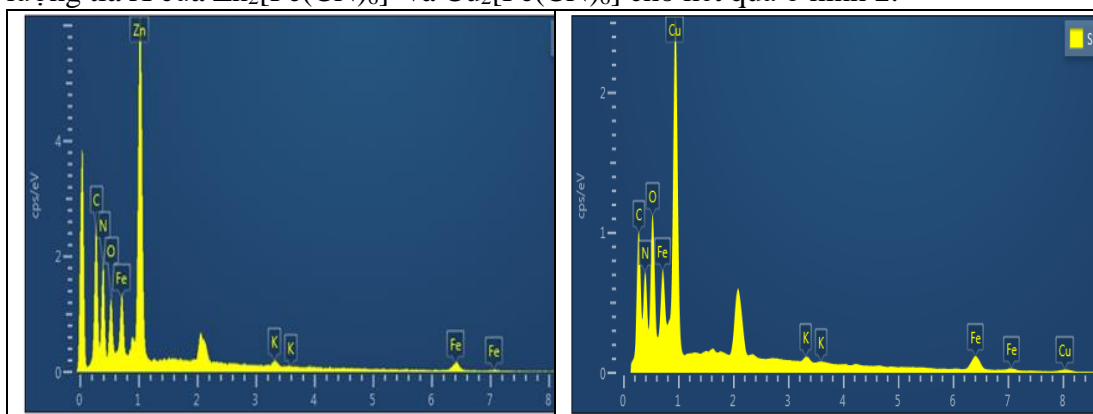
phổ HR-TEM, phổ EDS-TEM, phổ BET và phổ hồng ngoại của các loại vật liệu.

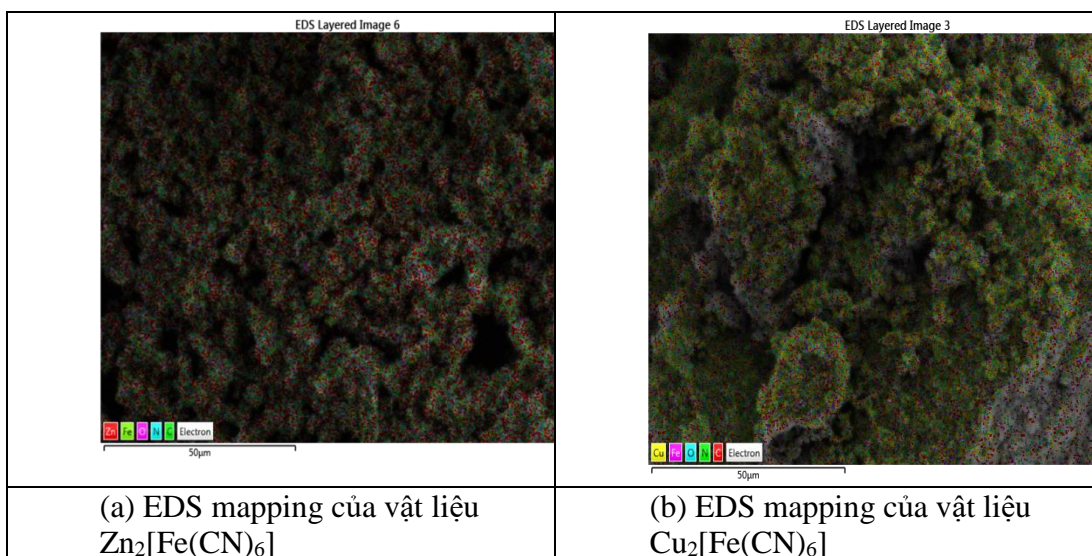
Khi phân tích phổ XRD của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  (hình 1a, 1b), trong cùng điều kiện tổng hợp như (mục 2.2), kết quả phân tích XRD trên thiết bị Scintag-XDS-2000 với bước sóng Cu  $K\alpha$  ( $\lambda=1,54059$ ) và góc độ quét  $2\theta$  ở  $44,9^\circ C$ .



**Hình 1:** Phổ XRD  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Phân tích phổ EDS-TEM, kính hiển vi điện tử quét kết hợp đầu dò tán xạ năng lượng tia X của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  cho kết quả ở hình 2.

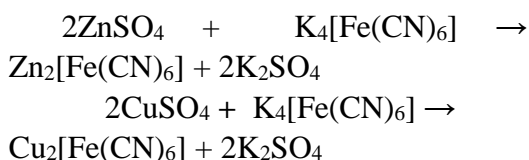




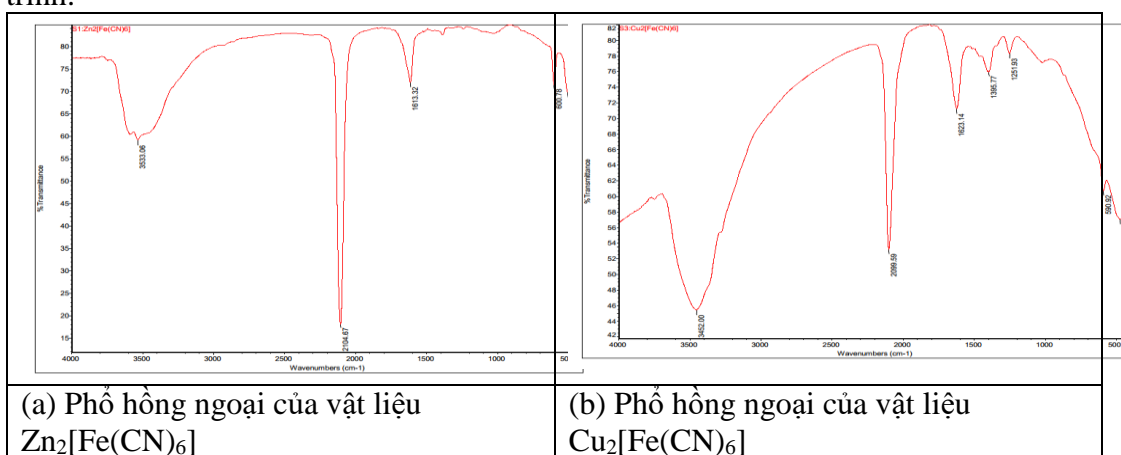
**Hình 2:** Phổ EDS-TEM của vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Từ kết quả phân tích từ hình 2a cho thấy vật liệu gồm các thành phần chính đó là Zn, Fe, C, N đối với vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ . Kết quả phân tích từ hình 2b cho thấy vật liệu gồm các thành phần chính đó là Cu, Fe, C, N đối với vật liệu  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ . Tuy nhiên, trong cả hai vật liệu, còn các thành phần khác như kali (K) và oxy (O).

Có khả năng  $K^+$  là sản phẩm phụ sau khi phản ứng tổng hợp theo 2 phương trình:



Chúng bị chính các vật liệu đó hấp phụ lại, qua quá trình rửa vật liệu bằng nước cất, lượng ion  $K^+$  không thể bị loại bỏ đây cũng là minh chứng cho tính chất hấp phụ các cation kim loại có hóa trị  $M^+$ .



**Hình 3:** Phổ Hồng ngoại của vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Khi nghiên cứu phổ hồng ngoại của 02 vật liệu được đo trên máy trên máy IR Thermo Scientific, Nicolet IS10. Phổ IR

cung cấp thêm các thông tin có giá trị để khẳng định cấu trúc của các vật liệu tổng hợp được.

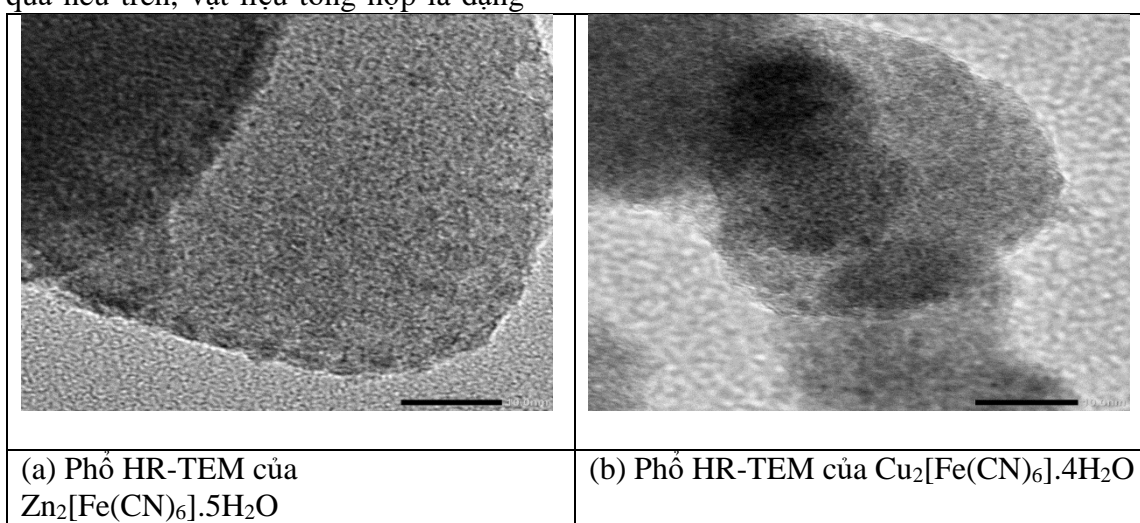
Dẫn xuất các kim loại chuyển tiếp-hexacyanoferrat ( $M_2[Fe(CN)_6]$  với M: Cu, Zn), phổ IR của chúng thường là tập hợp của 3 dao động tập trung trong khối tứ diện (tetrahedral  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ), đó là các dao động  $\nu(CN)$ ,  $\nu(Fe-C)$  và  $\delta(Fe-CN)$ . Đồng thời, nếu như trong tinh thể đó còn có chứa các phân tử nước thì trên phổ hồng ngoại có sự đóng góp của các dao động  $\nu(OH)$  và  $\delta(HOH)$  [14].

Đối với  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  (hình 3a), có các dao động đặc trưng ở vị trí  $2104,67\text{ cm}^{-1}$ . Tại vị trí này liên quan đến dao động giãn với cường độ mạnh đặc trưng  $\nu(CN)$  trong liên kết phối trí của  $[Fe(CN)_6]$  với Zn ở dạng khối lập phương (tetrahedral hay triclinic) [15]. Trên phổ IR (hình 3a) còn có peak là các dao động giãn ở cường độ thấp của liên kết  $\nu(Fe-C)$  ở vị trí  $504,60\text{ cm}^{-1}$  và peak là dao động lắc cường độ thấp của liên kết  $\delta(Fe-CN)$  ở vị trí  $600,78\text{ cm}^{-1}$ . Ngoài ra, trên phổ IR còn xuất hiện 1 peak đơn ở vị trí  $1613,32\text{ cm}^{-1}$  là đặc trưng dao động lắc  $\delta(HOH)$  và có 2 peak tại  $3533\text{ cm}^{-1}$  và  $3595\text{ cm}^{-1}$  là dao động dẫn đối xứng và bất đối xứng  $\nu(OH)$ . Từ các kết quả nêu trên, vật liệu tổng hợp là dạng

tinh thể và trong tinh thể đó có chứa nước. Thông qua các kết quả phân tích thì hợp chất tổng hợp được có dạng triclinic với công thức là  $Zn_2[Fe(CN)_6].5H_2O$ .

Một cách tương tự đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  (hình 3b), có các dao động đặc trưng ở vị trí  $2099,59\text{ cm}^{-1}$ . Tại vị trí này liên quan đến dao động giãn với cường độ mạnh đặc trưng  $\nu(CN)$  trong liên kết phối trí của  $[Fe(CN)_6]$  với Cu ở dạng khối lập phương (Cubic) [15].

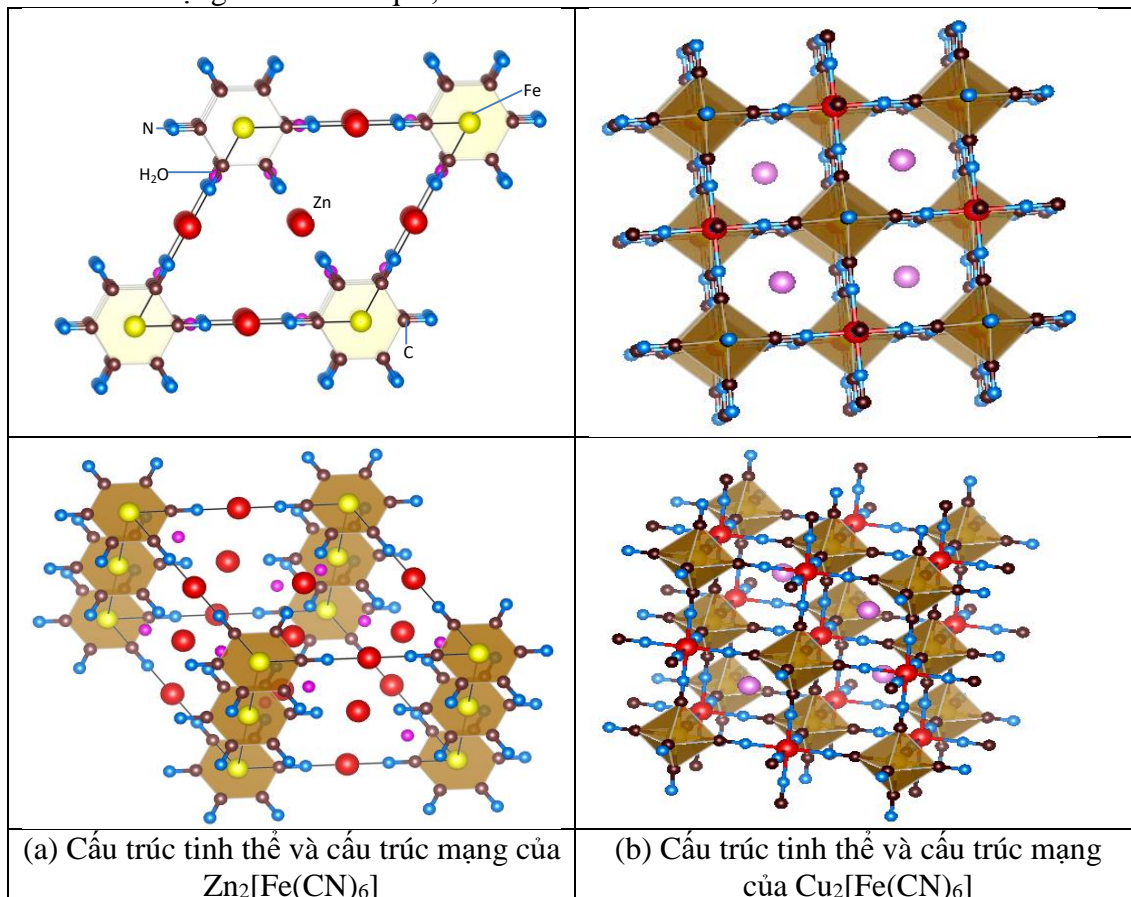
Phổ IR (hình 3b) có peak là các dao động giãn ở cường độ thấp của liên kết  $\nu(Fe-C)$  ở vị trí  $472,71\text{ cm}^{-1}$  và peak là dao động lắc cường độ thấp của liên kết  $\delta(Fe-CN)$  ở vị trí  $590,92\text{ cm}^{-1}$ . Trên phổ IR còn xuất hiện 1 peak đơn ở vị trí  $1623,14\text{ cm}^{-1}$  là đặc trưng dao động lắc  $\delta(HOH)$  và có 2 peak tại  $3452\text{ cm}^{-1}$  là dao động dẫn đối xứng và bất đối xứng  $\nu(OH)$ . Từ các kết quả nêu trên, vật liệu tổng hợp là dạng tinh thể trong tinh thể đó có chứa nước. Thông qua các kết quả phân tích thì hợp chất tổng hợp được có dạng cubic với công thức là  $Cu_2[Fe(CN)_6].4H_2O$  [16].



**Hình 4:** Phổ HR-TEM của  $Zn_2[Fe(CN)_6].5H_2O$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6].4H_2O$

Hình thái của vật liệu được đo trên thiết bị HR-TEM JEM 2100, HSX: Jeol kết quả thể hiện tại (hình 4a, 4b). Vật liệu thu được có kích thước nano mét, vật liệu liên kết ở dạng lactic. Kết quả, đối với

vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  tinh thể ở dạng trigonal ( $p-3c1$ ), còn đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  tinh thể ở dạng cubic (F-43m) (hình 5).



**Hình 5:** Cấu trúc tinh thể và cấu trúc mạng của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$

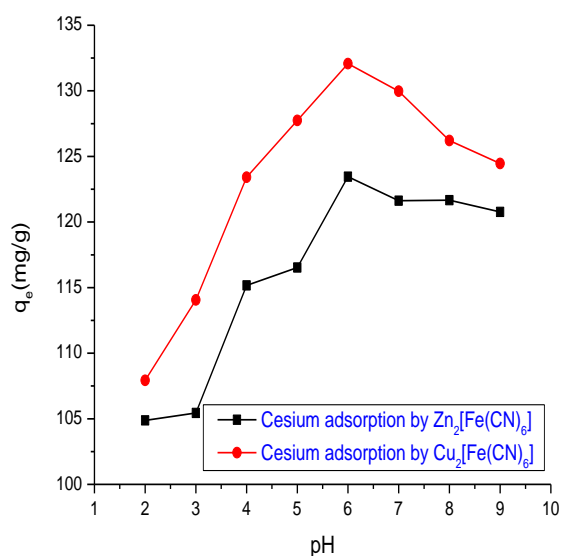
Từ kết quả phân tích phổ XRD, EDS-TEM, phổ hồng ngoại IR, phổ BET và phổ HR-TEM của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , vật liệu tổng hợp được là:  $Zn_2[Fe(CN)_6].5H_2O$  có diện tích bề mặt là  $43,08 \text{ m}^2/\text{g}$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6].4H_2O$  có diện tích bề mặt là  $12,80 \text{ m}^2/\text{g}$  (hình 4 và 5), có kích thước nano mét, được sử dụng như là vật liệu hấp phụ được dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion $Cs^+$ của vật liệu $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Sử dụng 0,1g vật liệu hấp phụ, thể tích dung dịch nghiên cứu là 100 mL dung dịch chứa ion  $Cs^+$  với nồng độ 140 mg/L. 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. Kết quả phân tích được thể hiện tại bảng 1 và hình 6.

**Bảng 1:** Dung lượng hấp phụ của vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  theo pH

pH	Khối lượng vật liệu (g)	Nồng độ $Cs^+$ sau khi hấp phụ bởi $Zn_2[Fe(CN)_6]$ (mg/L)	Dung lượng hấp phụ $q_e$ của $Zn_2[Fe(CN)_6]$ (mg/g)
2	0,102	33,547	104,880
3	0,101	33,400	105,441
4	0,101	23,795	115,169
5	0,101	22,772	116,529
6	0,101	14,816	123,456
7	0,101	17,041	121,621
8	0,102	16,147	121,663
9	0,101	17,785	120,766
pH	Khối lượng vật liệu (g)	Nồng độ $Cs$ sau khi hấp phụ bởi $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (mg/L)	Dung lượng hấp phụ $q_e$ của $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (mg/g)
2	0,101	30,988	107,933
3	0,101	25,140	114,062
4	0,101	15,478	123,411
5	0,101	10,470	127,742
6	0,101	7,130	132,078
7	0,101	8,724	129,976
8	0,100	13,286	126,209
9	0,101	13,794	124,464

**Hình 6:** Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$

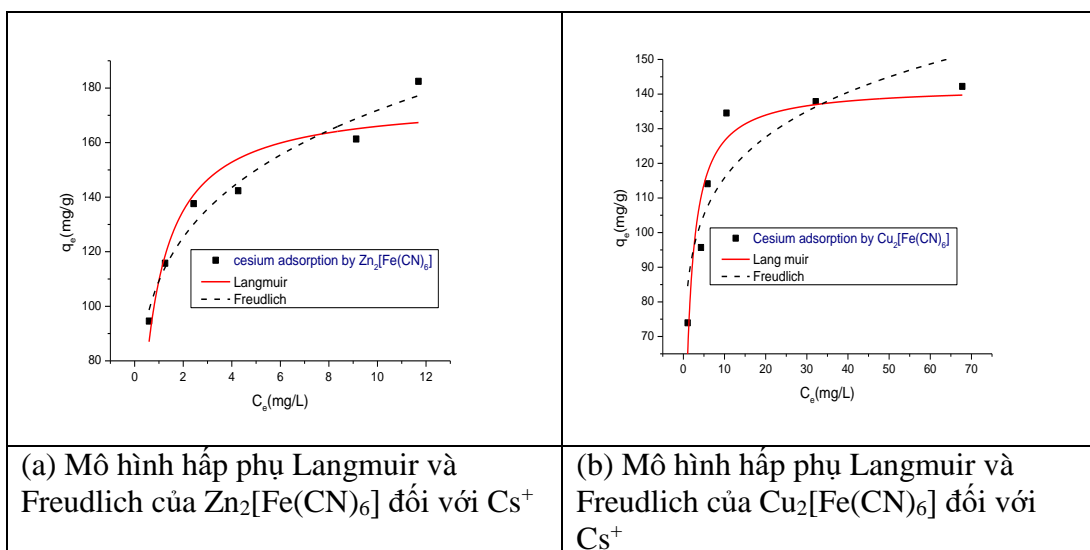


Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ  $Cs^+$  của hai loại vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ : đối với  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  tại giá trị pH 2 - 3 thì dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với  $Cs^+$  rất thấp, tại từng giá trị pH có sự thay đổi rõ rệt, đến khi pH = 6 thì dung lượng hấp phụ của vật liệu đạt giá trị cực đại; đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  khi giá trị pH tăng thì dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với  $Cs^+$  tăng theo, đến khi pH = 6 thì dung lượng hấp phụ của vật liệu cũng đạt giá trị cực đại. Nhìn chung, dạng vật liệu họ prussian blue có công thức chung  $M_2[Fe(CN)_6]$  (với M: Zn, Cu), Zn và Cu

thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp nên có tính chất hóa học gần như tương đồng. Tuy nhiên, Zn là kim loại có tính lưỡng tính nên có thể nó tương đối nhạy khi thay đổi pH môi trường dung dịch nghiên cứu.

### 3.3. Dung lượng hấp phụ của vật liệu $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Khi nghiên cứu dung lượng hấp phụ cực đại của hai loại vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  ở dãy nồng độ  $Cs^+$  75, 100, 120, 145, 170 và 210 mg/L tại giá trị pH = 6,0, cách thức tiến hành như mục II.5. Kết quả nghiên cứu được thể hiện tại hình 7a và 7b.



**Hình 7:** Mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  đối với  $Cs^+$

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 137,63 - 142,36 mg/g còn đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  thì dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 137,83 - 142,21 mg/g.

Dùng phần mềm Originlab 8.5.1 để phân tích kết quả tại bảng 2, các thông số của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt ion  $Cs^+$  lên vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  theo mô hình Langmuir và Freundlich được thể hiện tại hình 7 và bảng 2.

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

<b>Vật liệu hấp phụ <math>Zn_2[Fe(CN)_6].5H_2O</math></b>			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Ion bị hấp phụ	$q_m$ (mg/g)	b	$R^2$
$Cs^+$	176,05	1,64	0,88
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Ion bị hấp phụ	$K_F$ (mg/g)	1/n	$R^2$
$Cs^+$	109,27	0,20	0,95
<b>Vật liệu hấp phụ <math>Cu_2[Fe(CN)_6].4H_2O</math></b>			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Ion bị hấp phụ	$q_m$ (mg/g)	b	$R^2$
$Cs^+$	142,27	0,81	0,87
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Ion bị hấp phụ	$K_F$ (mg/g)	1/n	$R^2$
$Cs^+$	84,01	0,14	0,79

Dung lượng hấp phụ cực đại theo như tính toán ( $q_{max}$ ) của vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  lớn hơn rất nhiều so với giá trị thực nghiệm. Đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  thì giá trị ( $q_{max}$ ) tính toán tương đương với giá trị thực nghiệm.

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 cho cả hai trường hợp. Tuy nhiên, giá trị  $R^2$  trong khoảng 0,87 - 0,88 đối với cả hai trường hợp là phù hợp. Quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  trong nước bởi vật liệu  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  tuân theo quy luật của quá trình hấp phụ đơn thuần. Hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich có thể dùng mô tả quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  bởi vật liệu  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , riêng đối với  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  thì không phù hợp.

#### 4. Kết luận

Thông qua các kết quả phân tích phổ XRD, EDS-TEM, phổ hồng

ngoại IR, phổ BET và phổ HR-TEM của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , chúng tôi kết luận rằng: đã tổng hợp được  $Zn_2[Fe(CN)_6].5H_2O$  có diện tích bề mặt là 43,08  $m^2/g$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6].4H_2O$  có diện tích bề mặt là 12,80  $m^2/g$ , có kích thước nano mét và được sử dụng làm vật liệu hấp phụ.

Đối với  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  dung lượng hấp phụ của các vật liệu đạt giá trị cực đại ở giá trị pH = 6. Đối với vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ , dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 137,63 - 142,36 mg/g còn đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  thì dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 137,83 - 142,21 mg/g. Dung lượng hấp phụ cực đại theo như tính toán ( $q_{max}$ ) của vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  lớn hơn rất nhiều so với giá trị thực nghiệm, còn đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  thì giá trị ( $q_{max}$ ) tính toán tương đương với giá trị thực nghiệm.

Quá trình hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  trong nước bởi vật liệu  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  tuân theo quy luật của quá trình hấp phụ đơn thuần. Hai mô hình hấp phụ Langmuir và

Freundlich có thể dùng mô tả quá trình hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  bởi vật liệu  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , riêng đối với  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  thì không phù hợp.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. J. Yang, S. Sarina, H. Zhu, H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S. V. Smith, S. Komarneni (2011), "Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes", *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 50, pp. 10594–10598
2. T. J. Yasunari, A. Stohl, R. S. Hayano, J. F. Burkhart, S. Eckhardt, T. Yasunari (2011), "137 Cesium deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 108, pp. 19530–19534
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. Sheha (2012), "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
5. E. H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, A. Paajanen (2009), "Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals", *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no.1, pp. 416–422
6. T. A. Todd, V. N. Romanovskiy (2005), "A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste", *Radio Chem.*, vol. 47, no. 4, pp. 398–402
7. P. A. Hass (1993), "A review of information on ferrocyanide solid for removal of cesium from solutions", *Sep. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 2479–2506
8. H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula (1997), "Selective removal of cesium from simulated high-level liquid wastes by insoluble ferrocyanides," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 607–609
9. L.-Neskovic, C.; Fedoroff, M. Fixation, (1989), "Mechanisms of cesium on nickel and zinc ferrocyanides", *Solvent Extr. Ion Exch.* vol 7, pp.131–158
10. O. Sharma, M.K. Sharma (2013), "Use of zinc hexacyanoferrate (II) semiconductor in photocatalytic degradation of neutral red dye", *Int J Chemtech App*, vol 2, pp.1-13
11. J. Narang, N. Chauhan, C.S Pundir (2013), "Construction of triglyceride biosensor based on nickel oxide-chitosan/zinc oxide/zinc hexacyanoferrate film", *Int. J. Biol. Macromol*, vol 60, pp. 45–51
12. B. Li, J. Liao, J. j. Wu, D. Zhang, N. Liu (2008), "Removal of radioactive cesium from solutions by zinc ferrocyanide", *J. Nuclear Sci. and Tech*, vol 19, no 2, , pp. 88-92

13. V. assal, U. Shanker, S. Shankar (2015), "Synthesis, Characterization and Applications of Nano-structured Metal Hexacyanoferrates: A Review", *J. Environ Anal. Chem* 2, vol 2, no. 2, pp 1-14

14. K. Nakamoto (1986), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination*, Compounds, Wiley, New York, pp. 484

15. J. Rodríguez-Hernández, E. Reguera, E. Lima, J. Balmaseda, R. Martínez-García, H. Yee-Madeira (2007), "An atypical coordination in hexacyanometallates: Structure and properties of hexagonal zinc phases", *J Phys Chem Solids*, no. 68, pp.1630–1642

16. M. Avila, L. Reguera, J. Rodriguez-Hernandez, J. Balmaseda, E Reguera (2008), "Porous framework of T2 [Fe (CN) 6] · xH<sub>2</sub>O with T= Co, Ni, Cu, Zn, and H<sub>2</sub> storage", *Journal of Solid State Chemistry vol 181, no 11*, pp. 2899-2907

### INVESTIGATE THE ADSORPTION OF CESIUM ION (Cs<sup>+</sup>) ON Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] AND Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] NANOPARTICLES

#### ABSTRACT

*Adsorption of Cs<sup>+</sup> ion from aqueous solution by Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].5H<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].4H<sub>2</sub>O nanoparticle and the effect of experimental conditions on the adsorption were investigated. Preliminary results showed that two materials were very efficient as an Cesium absorbent. Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].5H<sub>2</sub>O và Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].4H<sub>2</sub>O nanoparticle adsorbents for removal Cs<sup>+</sup> ion from solution have been successfully synthesized. The maximum adsorption capacities depended on the pH, the best adsorption capacities of the materials were in the pH = 6.0. The maximum adsorption capacity of Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].5H<sub>2</sub>O was 142,36 mg (Cs<sup>+</sup>)/g and the maximum adsorption capacity of Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].4H<sub>2</sub>O was 142,21 mg (Cs<sup>+</sup>)/g.*

*Langmuir and Freundlich models were found to fit the experimental adsorption data of the Cs<sup>+</sup> ion onto Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].4H<sub>2</sub>O. The experimental adsorption data of Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].5H<sub>2</sub>O did not accord with Langmuir isotherms. The high adsorption capacity and good performance on other aspects, make the Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].5H<sub>2</sub>O and Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].4H<sub>2</sub>O nanoparticle these promising adsorbents for the removal of Cs<sup>+</sup> ion from water.*

**Keywords:** Cesium; adsorption; Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]; Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], nanoparticle

(Received: 25/6/2020, Revised: 30/7/2020, Accepted for publication: 10/8/2020)