

TỔNG HỢP, ĐẶC TÍNH CỦA NANO $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ VÀ ỨNG DỤNG TRONG HẤP PHỤ ION CESI (Cs^+)

Lê Thị Hà Lan¹

Nguyễn Đình Trung²

Thạch Thị Ngọc Trân³

Trương Văn Minh⁴

Nguyễn An Sơn²

Đỗ Thị Lệ²

Nguyễn Thị Phúc²

TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, khả năng hấp thụ ion Cs^+ từ dung dịch CsCl sử dụng hạt nano $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ được thực hiện. Vật liệu nano $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đã được tổng hợp; phổ kế nhiễu xạ tia X (XRD) được dùng để phân tích các đặc trưng của $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; kỹ thuật huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF) được sử dụng để xác định khả năng hấp phụ. Một số đặc trưng của $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ như: khoảng cách giữa các nút mạng nguyên tử (d), tham số mạng (a), thể tích của các hạt nano đã được tính toán rõ ràng. Tất cả các thực nghiệm thực hiện ở điều kiện $\text{pH} = 7$ và nhiệt độ phòng, đồng thời thay đổi nồng độ chất bị hấp phụ. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir được sử dụng để xác định hệ số hỗn hợp của quá trình hấp thụ/phản hấp thụ ($1/n$) và dung lượng hấp phụ cực đại của ion Cs^+ (q_{max}).

Từ khóa: Tổng hợp; $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; nhiễu xạ tia X (XRD); ion Cesi (Cs^+)

1. Đặt vấn đề

Khi vận hành nhà máy điện hạt nhân, một lượng lớn chất phóng xạ di chuyển ra biển, đặc biệt là sản phẩm phân hạch. Cesi là một trong những nguyên tố nặng phát ra từ phản ứng phân hạch hạt nhân trong lò phản ứng, khi đạt năng suất lớn. Hai đồng vị phóng xạ có chu kỳ bán rã cao nhất là Cs-134 và Cs-137. Trong nước biển, Cesi thường tồn tại chủ yếu ở dạng muối CsCl và di chuyển tự do trong nước biển, có nghĩa là sự khuếch tán các đồng vị phóng xạ sẽ tăng trong môi trường nước.

Trước đây, kỹ thuật cơ bản được dùng để thu thập đồng vị phóng xạ là cô đặc, bao phủ và chôn lấp vào các hầm ở

trên núi. Hiện nay, với xu hướng phát triển khoa học và công nghệ trên toàn thế giới, đặc biệt là công nghệ vật liệu, con người đã chế tạo được nhiều vật liệu có dung lượng hấp phụ cao để thu thập chất thải phóng xạ. Một số kỹ thuật được sử dụng trong việc thu thập các kim loại nặng như kết tủa, chiết dung môi, trao đổi ion,...

Trong các nghiên cứu trước đây, nhiều nhóm nghiên cứu đã đề xuất các phương pháp để sử dụng hiệu quả việc thu thập Cesi, trong đó việc chế tạo các vật liệu khác nhau dạng nano để thu thập Cs^+ (Borai et al., 2009, Yang et al., 2011; Sheha et al., 2012). Trong nghiên cứu này, nano $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ được chế tạo, đồng thời ứng dụng nó trong việc thu thập Cs^+ .

¹Trường THPT Trần Phú, Đà Lạt

²Trường Đại học Đà Lạt

³Trường phổ thông DTNT Pi Nặng Tắc, Ninh Thuận

⁴Trường Đại học Đồng Nai

Email: truongminhdnu@gmail.com

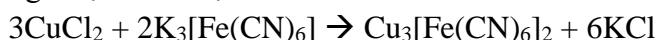
2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Vật liệu

$K_3[Fe(CN)_6]$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ và dung dịch chuẩn gốc Cs^+ ($CsCl$, 1000 mg/L) (tất cả các hóa chất được sản xuất bởi Merck Co., Ltd, có độ tinh khiết cao (99,99%)) đã được sử dụng cho nghiên cứu này.

Tổng hợp $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

Để tổng hợp $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, hai dung dịch riêng biệt đã được chuẩn



Để thu được kết tủa $K_3[Fe(CN)_6]$, sử dụng máy ly tâm trong 5 phút với tốc độ 10000 vòng/phút, sau đó, phần kết tủa được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi pH trung tính và sấy khô ở $70^\circ C$ trong 50 giờ. Cuối cùng, nghiền mịn bằng cối mã não tạo ra vật liệu dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

Nghiên cứu về sự hấp phụ Cesi bằng $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

Để an toàn trong quá trình nghiên cứu, Cesi (Cs^+) trong muối ($CsCl$) được sử dụng cho nghiên cứu là đồng vị bền. 0,1g $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ được thêm vào 50 ml dung dịch chứa ion Cs^+ với nồng độ khác nhau (dao động từ 70 đến 600 mg/L). Bình phản ứng được đậy kín và hỗn hợp phản ứng được lắc với tốc độ 270 rpm trong 24 giờ để đảm bảo quá trình hấp thụ đạt trạng thái cân bằng, giữ ở nhiệt độ phòng $25^\circ C$. Độ pH được duy trì ở giá trị pH thích hợp. Sau khi hoàn thành

bị: a) 250 ml dung dịch $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,05 M và b) 750 ml dung dịch $CuCl_2$ 0,2 M. Dung dịch đầu được rót 5ml/phút vào dung dịch thứ hai được khuấy mạnh ở tốc độ 1200 vòng/phút trong 4 giờ. Vật liệu nano $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ thu được có màu xanh đen. Phản ứng hóa học giữa $CuCl_2$ và $K_3[Fe(CN)_6]$ thể hiện ở phương trình sau:

việc hấp phụ, vật liệu được tách từ tính. Chất nổi trên mặt được ly tâm (5 phút, 10000 vòng/phút) và được lọc qua một màng lọc 0,22 μm .

2.2. Phương pháp tính toán

Sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) xác định các đặc tính vật liệu nano:

Định luật Bragg thể hiện mối liên hệ giữa bước sóng (λ) của tia X phản xạ, khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử (d) và góc nhiễu xạ (θ) như sau:

$$2d \sin \theta = k\lambda_{hkl}$$

Miller chỉ ra các nghịch đảo của các phần tử phân đoạn mà mặt phẳng tạo ra với các trục tinh thể (Pearson, 1972): h, k, l. Đối với hệ lập phương, số tích phân của các chỉ số Miller h, k và l được trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1: Một số giá trị tích phân của các chỉ số Miller h , k và l có thể đạt được

Tương ứng với chỉ số hkl	$h^2 + k^2 + l^2$
100	1
110	2
111	3
200	4
210	5
211	6
220	8
221, 300	9
310	10
311	11
222	12
320	13
321	14
400	16

Đối với hệ lập phương, mối quan hệ giữa khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử (d) và chỉ số Miller h , k , l như các hàm sau:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \rightarrow \lambda = \frac{2a \sin(\theta)}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \rightarrow \sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

$$V = a^3 \quad (4)$$

Trong đó a là hằng số mạng, V là thể tích của ô đơn vị.

Tính toán sự hấp phụ

Dung lượng hấp phụ được tính toán dựa trên nồng độ ban đầu (C_0 , mg/L) và nồng độ cuối (C_e , mg/L) như sau (Dang et al., 2009, Tan et al., 2009):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} V \quad (5)$$

trong đó q_e là dung lượng hấp phụ kim loại (mg/g), V là thể tích của dung dịch CsCl (L) và M là khối lượng khô của chất hấp phụ (g).

Đẳng nhiệt Freundlich

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich (Freundlich, 1939) mô tả mối quan hệ của quá trình hấp phụ. Đường đẳng nhiệt này là một phương trình thực nghiệm và được biểu diễn tuyến tính như sau:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \rightarrow q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

trong đó K_F là hằng số Freundlich liên quan đến năng lượng liên kết, $1/n$ là hệ số không đồng nhất và n (g/L) là thước đo độ lệch tuyến tính của sự hấp phụ.

Đẳng nhiệt Langmuir

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir (Langmuir, 1918) cho rằng sự hấp phụ là đơn lớp trên một bề mặt đồng nhất với số lượng hữu hạn các vị trí hấp phụ. Khi một vị trí được lấp đầy, không có sự hấp phụ nào khác có thể diễn ra tại vị trí đó. Công thức như sau:

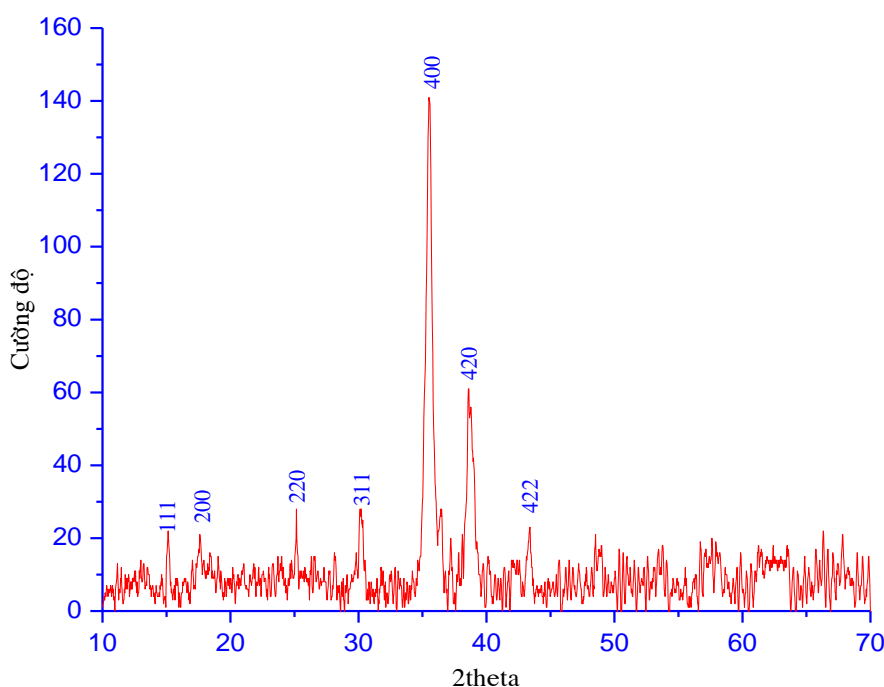
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \rightarrow q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

trong đó K_L là hằng số Langmuir liên quan đến năng lượng hấp phụ và q_{\max} là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g).

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đặc tính của $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

Giản đồ XRD ghi lại được cấu trúc của $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ bằng cách sử dụng máy nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advance với bước sóng $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$. Hình 1 là giản đồ XRD của mẫu $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$.



Hình 1: Giản đồ XRD của mẫu hạt nano $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

Tính toán một số đặc điểm của $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, các công thức (1) ÷ (4) được sử dụng. Bảng 2 cho thấy kết quả.

Bảng 2: Các thông số chỉ số Miller, tham số mạng và thể tích của ô đơn vị

Đỉnh	2 θ	d (Å)	1/d ²	h ² +k ² +l ²	h	k	l	a (Å)	V = a ³ (Å ³)
1	15,16	5,840	0,0293	3	1	1	1	10,114	1034,72
2	17,62	5,029	0,0395	4	2	0	0	10,059	1017,77
3	25,15	3,538	0,0799	8	2	2	0	10,007	1002,16
4	28,12	3,171	0,0995	11	3	1	1	10,516	1163,01
5	35,62	2,518	0,1577	16	4	0	0	10,074	1022,32
6	40,12	2,246	0,1983	20	4	2	0	10,043	1013,04
7	43,42	2,082	0,2306	24	4	2	2	10,202	1061,73

Theo các lý thuyết, kết quả cho thấy rằng $\sin^2(\theta)$ gồm các giá trị 1, 2, 3, 4, 5, 6, ..., thì tinh thể nano có dạng khối lập phương đối xứng tâm. Đối với nghiên cứu này, Bảng 2 đã chỉ ra điều đó. Như vậy, cấu trúc hạt nano $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ là hình khối lập phương đối xứng tâm. Điều này phù hợp với nghiên cứu của Yun và cộng sự (Yun et al., 2003)

3.2. Khả năng hấp phụ

Kỹ thuật huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF) được thực hiện. Kỹ thuật này được sử dụng phổ biến trong phân tích định tính và định

lượng các thành phần nguyên tố trong các mẫu rắn, lỏng và khí. Nghiên cứu này nhằm xác định nồng độ Cs^+ trước và sau khi hấp phụ bằng các hạt nano $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Dữ liệu thu được từ các ion Cs^+ trên các hạt nano $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ cho thấy thời gian phản ứng trong 24 giờ là đủ để đạt được trạng thái cân bằng. Vì thế, nồng độ hấp phụ Cs^+ (C_e , mg/L) và dung lượng hấp phụ (q_e , mg/g) sau 24 giờ được đưa ra dưới dạng các giá trị cân bằng. Bảng 3 trình bày kết quả.

Bảng 3: Các thông số hấp phụ ion Cs^+ bằng $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

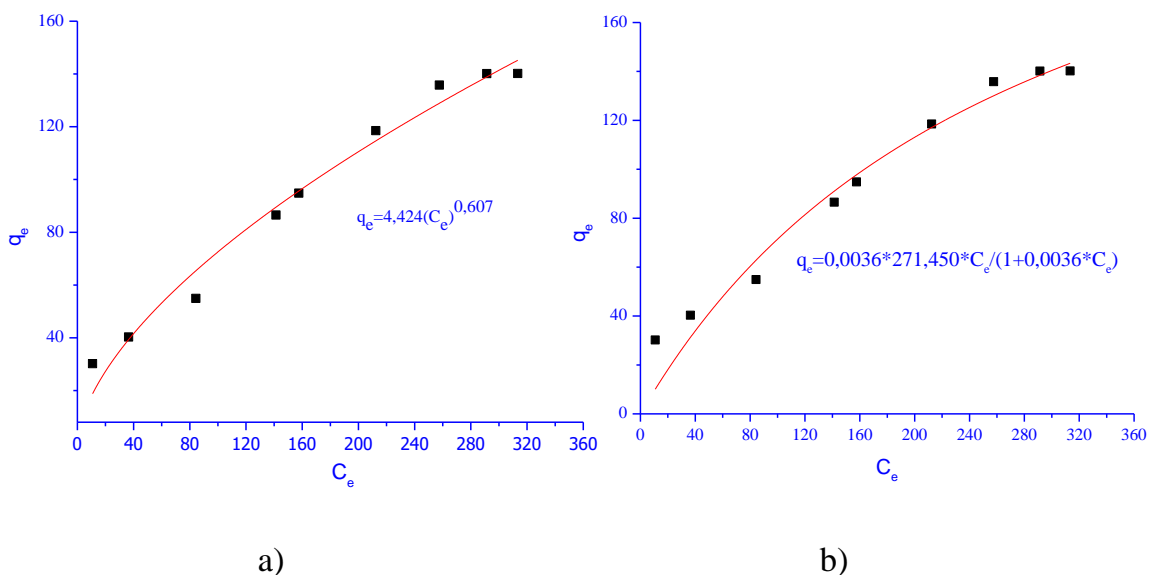
STT	Nồng độ đầu của ion Cs^+ (mg/L), C_0	Nồng độ hấp phụ ion Cs^+ (mg/L), C_e	Dung lượng hấp phụ ion Cs^+ (mg/g), q_e
1	71,235	10,823	30,21
2	117,142	36,495	40,32
3	194,137	84,290	54,92
4	314,451	141,378	86,54
5	7347,223	157,563	94,83
6	449,359	212,368	118,50
7	529,184	257,599	135,79
8	571,671	291,378	140,15
9	593,733	313,371	140,18

Kết quả cho thấy sự ảnh hưởng của nồng độ chất hấp phụ ban đầu (%) ion Cs^+ thay đổi theo nồng độ chất hấp phụ. Lượng Cs^+ được hấp phụ tăng lên khi tăng nồng độ $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ từ 71 đến 570 mg/L; đồng thời lượng Cs^+ bão hòa khi nồng độ $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ trong dung dịch đạt tới hơn 570 mg/L.

Áp dụng các phương trình (6) và (7), sử dụng dữ liệu ở Bảng 3, dùng phần mềm Origin 8.5 đã được dùng để tính toán. Bảng 4 thể hiện các thông số khớp theo hàm đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir

Bảng 4: Thông số K_F , $1/n$, K_L và q_{max} đối với hấp thụ Cs^+ trên $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich			
Các điều kiện: nhiệt độ phòng, pH = 7	K_F (mg/g)	1/n	R^2
	4,424	0,607	0.974
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir			
Các điều kiện: nhiệt độ phòng, pH = 7	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
	271,45	0,0036	0.953



Hình 2: a) Đường đẳng nhiệt Freundlich; b) Đường đẳng nhiệt Langmuir biểu diễn sự hấp phụ Cs trên $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ ở nhiệt độ phòng, pH = 7

Kết quả khớp cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại ($q_{max-fit}$) có giá

trị là 271,45 mg/g. Các dữ liệu thực nghiệm thu được bằng phân tích kỹ

thuật TXRF dung lượng hấp phụ cực đại ($q_{\max - \text{exp}}$) là 333,46 mg/g. Lý do sự khai lệch này là ở vùng nồng độ thấp, có sự sai khác với giá trị tính toán đẳng nhiệt Langmuir là do lượng hấp phụ quá lớn.

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đã được tổng hợp, và $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ có khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử (d) từ 2,082 đến 5,840 Å, các tham số mạng là khoảng 10,145 Å. Phân tích phổ XRD của $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ cho thấy rằng $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ có cấu trúc

hình khối lập phương đơn giản, đó là cấu trúc được xây dựng dựa trên các giá trị tích phân của các chỉ số Miller h, k và l là (111), (200), (220), (311), (400), (420) và (422).

Chúng tôi đã nghiên cứu được vật liệu nano $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ để hấp thụ Cs^+ ở điều kiện nhiệt độ phòng và độ pH = 7. Hiệu quả của nồng độ chất hấp phụ vào (%) ion Cs^+ bị loại bỏ ở điều kiện cân bằng khi nồng độ $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ trong dung dịch đạt đến hơn 570 mg/L và dung lượng hấp phụ tối đa ($q_{\max - \text{fit}}$) đạt 271,45 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Borai, E. H., R. Harjula, L. Malinen, A Paajanen, 2009. 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.
2. Dang, V.B.H., Doan, H.D., Dang-Vu, T., Lohi, A., 2009. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Biores. Technol.* 100, 211–219.
3. Freundlich, H., 1939. Adsorption in solution. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 2-28.
4. Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
5. Pearson, W. B., 1972. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys.* John Wiley & Sons, Inc.
6. Sheha, R. R., 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.
7. Tan, G.Q., Xiao, D., 2009. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. *J. Hazard. Mater.* 164, 1359–1363.
8. Yang, D.J, 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 titanatenanofibers and nanotubes. *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 50, pp. 10594-10598

9. Yun, H. E, DAI Yao-Dong, HUANG Hong-Bo, A. M. Ali, LIN Jun, YU Zhi, XIA Yuan-Fu, 2003. Mossbauer Investigation of the Ferromagnetic Coupling in Copper-Iron Polycyanides. Vol. 20, no.9 (2003)1630.

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
NANOPARTICLE AND APPLY OF ADSORPTION ION CESIUM (Cs^+)**

ABSTRACT

In this study, the ability to absorb Cs^+ ions from CsCl solution using $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ nanoparticles was carried out. $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ nanoparticles were synthesized; X-ray diffraction (XRD) spectrometer was used to analyze the characteristics of $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; Total reflectance X-ray fluorescence (TXRF) technique was used to determine the adsorption capacity. Some characteristics of $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ such as: the spacing between the atomic planes (d), the lattice parameter (a), and the volume of unit cell (V) were calculated clearly, the lattice parameters (a), the volume of nanoparticles were clearly calculated. All experiments were performed at $\text{pH} = 7$ and room temperature, while changing the adsorbent concentration. Freundlich and Langmuir isotherm models were used to determine the heterogeneity factor ($1/n$) and the maximum adsorption capacity of Cs^+ ions (q_{max}).

Keywords: *Synthesis; $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; X-ray diffraction (XRD); Cesium ion (Cs^+).*

(Received: 14/7/2020, Revised: 20/7/2020, Accepted for publication: 23/7/2020)