

## NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ $Cs^+$ BỞI VẬT LIỆU NANO $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

*Nguyễn Đình Trung<sup>1</sup>*

*Lê Thị Hà Lan<sup>2</sup>*

*Đoàn Phương Hồng Ngọc<sup>1</sup>*

### TÓM TẮT

*Đã điều chế được  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  có kích thước nano mét làm vật liệu loại bỏ ion  $Cs^+$  khỏi dung dịch. So sánh 2 loại vật liệu này,  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  có dung lượng hấp phụ ion  $Cs^+$  cao hơn và thời gian phản ứng ngắn hơn so với  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ . Quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  của vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  với hiệu suất tốt nhất ở trong dãy pH từ 3 đến 5, dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu ở pH=4 đối 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  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  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 khóa:** Cesium, hấp phụ,  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ , vật liệu nano

### 1. 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 cesium ( $^{137}Cs$ ) 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, 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

<sup>1</sup>Trường Đại học Đà Lạt

Email: trungnd@dlu.edu.vn

<sup>2</sup>Trường THPT Trần Phú - Đà Lạt

Việt Nam hơn 200 km [3]. 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 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 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].

Các phức chất của ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được làm vật liệu hấp phụ cesium có tính chọn lọc. Nikel hexacyanoferate dạng nano ngoài việc ứng dụng làm chất bán dẫn trong việc oxy hóa các alcohol vòng thơm bằng phương pháp điện hóa, ngoài ra chúng còn có khả năng trao đổi ion với các kim loại hóa trị (I) [9-11]. Trong hai dạng phức  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  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 (I) 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 (I) có thể là khác nhau. Ứng dụng khả năng xử lý các hợp chất màu trong công nghiệp và oxy hóa benzyl alcohol của Nikel 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  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  kích thước nano và khảo sát quá trình, dung lượng và cơ chế hấp phụ cesium 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 CsCl ứng với các nồng độ dùng trong nghiên cứu

được pha từ muối CsCl (Merk);  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;  $K_3[Fe(CN)_6]$ ;  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  (Merk). Dung dịch  $HNO_3$  (0,01–0,5 N) và NaOH (0,01–1N) được dùng để chỉnh pH khi cần thiết.

Cesium trong dung dịch và trong vật liệu hấp phụ được xác định bằng thiết bị Shimadzu AA7000 và Total



Hòa tan 0,15 (mol) muối  $NiSO_4$  vào 750mL nước cất 2 lần cho vào bình phản ứng. Thêm 250 mL dung dịch  $K_4[Fe(CN)_6]$  0,05 (mol/L) từ thiết bị nhỏ giọt vào bình phản ứng. Trong suốt quá trình phản ứng, kết hợp siêu âm với tần số 50Hz và khuấy với tốc độ 1200 vòng/phút, nhiệt phản ứng duy trì ở  $45^\circ C$ . Kết thúc quá trình phản ứng, sản phẩm có màu xám là  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  theo phương trình phản ứng (1). Sản phẩm được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng cách ly tâm 10 phút với tốc độ 10.000 vòng/phút, rửa sạch 5 lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ  $60^\circ C$  dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

Hòa tan 0,2 (mol) muối  $NiSO_4$  vào 750ml nước cất 2 lần cho vào bình phản ứng. Thêm 250 mL dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]$  0,05 (mol/L) từ thiết bị nhỏ giọt vào bình phản ứng. Trong suốt quá trình phản ứng, kết hợp siêu âm với tần số 50Hz và khuấy với tốc độ 1200 vòng/phút nhiệt phản ứng duy trì ở  $45^\circ C$ . Kết thúc quá trình phản ứng, sản phẩm có màu vàng nhạt là  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  theo

reflection X-ray fluorescence (TXRF) S2 Picofox Bruker. Phân tích, xử lý số liệu, vẽ đồ thị bằng phần mềm Originlab 8.5.1.

## 2.2. Tổng hợp vật liệu hấp phụ $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ [12, 13]

Tổng hợp vật liệu theo hai phương trình phản ứng:

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  $60^\circ C$  dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

## 2.3. 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) kết hợp tán xạ tia X (EDS-TEM).

## 2.4. Nghiên cứu quá trình hấp phụ ion cesium ( $Cs^+$ ) của vật liệu $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

### 2.4.1. Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

Để an toàn trong quá trình nghiên cứu, cesium ( $Cs^+$ ) phục vụ cho nghiên cứu là muối cesium 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 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 ( $25^{\circ}\text{C}$ ), duy trì ở giá trị  $\text{pH}=5,0$ . 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  $\mu\text{m}$  và dịch lọc được phân tích trên thiết bị AAS và TXRF.

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

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  $\text{HNO}_3$  hay  $\text{NaOH}$  (0,01-1N). Sau 24 giờ 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  $\mu\text{m}$  và dịch lọc được phân tích bằng thiết bị AAS và TXRF.

#### 2.4.3. Khảo sát tốc độ phản ứng

Chuẩn bị 25 bình phản ứng, cân 0,3g chất hấp phụ  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  cho vào

từng bình tam giác 250 ml, thêm vào đó 100 mL dung dịch chứa ion  $\text{Cs}^+$  với nồng độ 0,3 mg/L, nhiệt độ và giá trị  $\text{pH} = 4,0$  được duy trì 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. Sau 5 phút phản ứng, liên tục lấy mẫu lần lượt sau 1 phút. Sau khi lấy mẫu, tất cả các mẫu được xử lý như mô tả ở trên và phân tích ion  $\text{Cs}^+$  bằng thiết bị AAS và TXRF.

Chuẩn bị 25 bình phản ứng, cân 0,1g chất hấp phụ  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  cho vào từng bình tam giác 250 ml, thêm vào đó 100 mL dung dịch chứa ion  $\text{Cs}^+$  với nồng độ 0,3 mg/L, nhiệt độ và giá trị  $\text{pH} = 4,0$  được duy trì 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. Sau 5 phút phản ứng, liên tục lấy mẫu lần lượt sau 1 phút. Sau khi lấy mẫu, tất cả các mẫu được xử lý như mô tả ở trên và phân tích ion  $\text{Cs}^+$  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:  $q = \frac{V(\text{Ci}-\text{Ce})}{B}$

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  $Cs^+$  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**

$$q_e = \frac{q_m \cdot bC_e}{1 + bC_e}$$

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  $Cs^+$ ,  $C_e$  nồng độ đầu của tại một điểm của quá trình hấp phụ (mg/L),  $b$  hằng số thực nghiệm.

**Phương trình hấp phụ Freundlich**

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

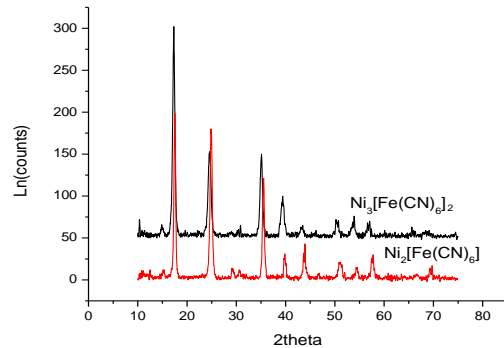
Với  $q_e$  là lượng ion  $Cs^+$  bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g),  $K$ ,  $n$  là hằng số thực nghiệm khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. 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. Kết quả nghiên cứu phổ XRD lần lượt của

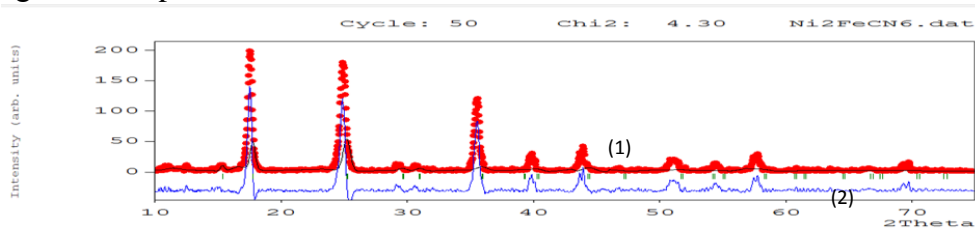
$Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  thể hiện như hình 1.



**Hình 1:** Phổ XRD của  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

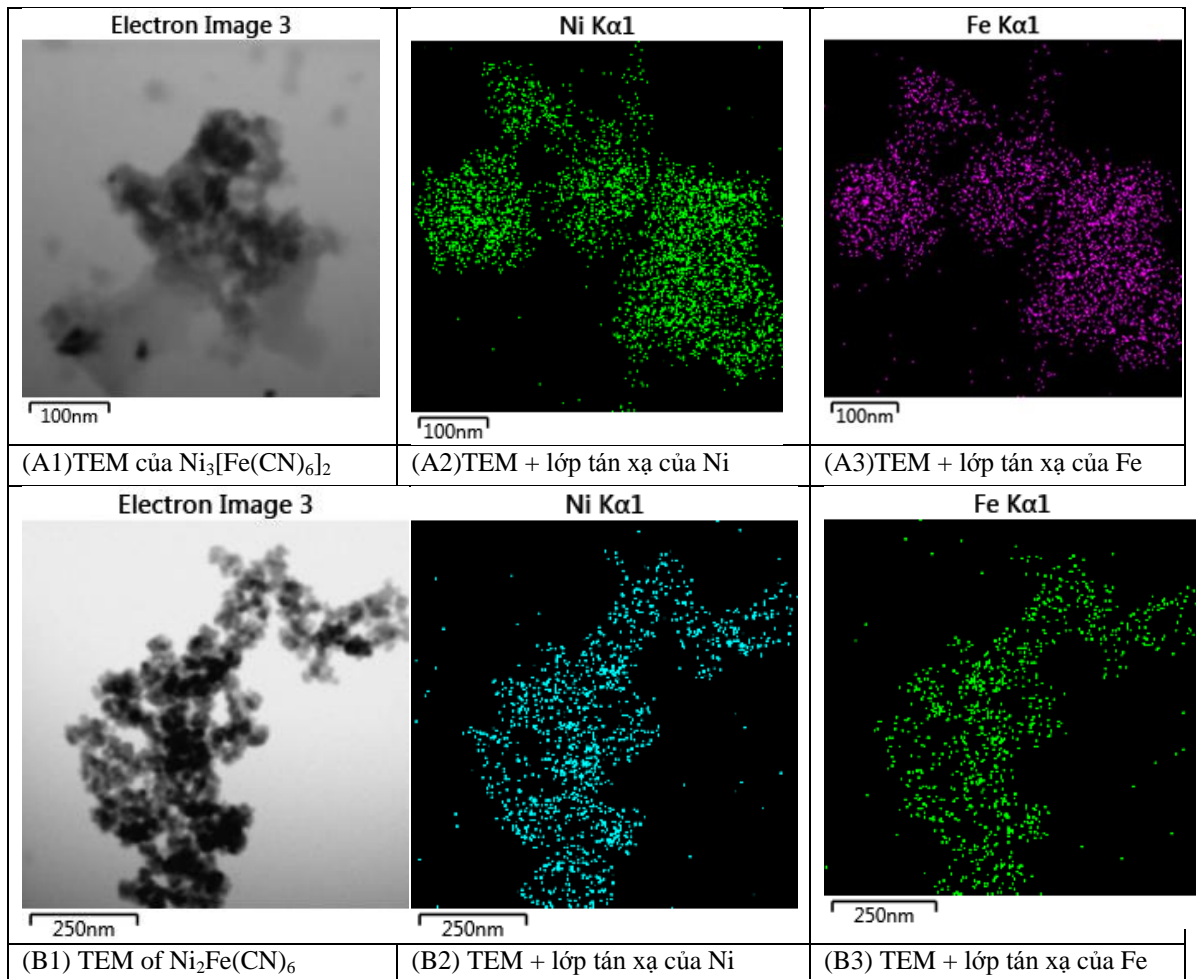
Theo kết quả phổ đồ XRD ở Hình 1, ta thấy các giá trị 2 theta tại 15,2; 17; 25; 31; 35; 40; 44; 45; 45,5; 50; 54; 57 là các peak đặc trưng của  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ . Khi so sánh kết quả phân tích phổ đồ với công bố trước đây của Ali và cộng sự [14] có sự tương đồng.

Phổ đồ XRD của  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  cho thấy tại các giá trị 2 theta hoàn toàn trùng khớp với chuẩn theo Hình 2 [15], với đường (1) là mẫu thực, đường (2) là chuẩn 1010373.cif, phân tích bằng phần mềm Fullprof suit 072017.



**Hình 2:** Phổ XRD của  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  so sánh với chuẩn 1010373.cif

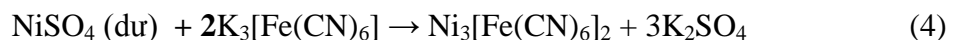
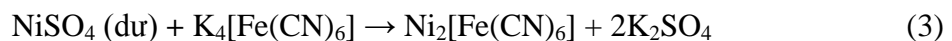
Hình thái của vật liệu được chụp với phổ tán sắc năng lượng tia X (JEOL JEM-1400 Energy-dispersive X-ray)



**Hình 3:** Ảnh EDX-TEM của Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> và Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

Từ hình 3 cho thấy dạng của vật liệu Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> và Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] có kích thước là nano mét tuy nhiên đối với Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> có cấu trúc mạng tinh thể phức tạp hơn so với Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

Trong quá trình tổng hợp các dạng nano thì lượng dư muối NiSO<sub>4</sub> thúc đẩy



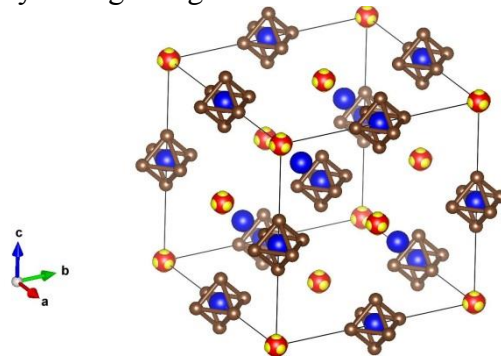
Khi phân tích phổ XRD của vật liệu bằng phần mềm Fullfrop suit 072017 kết hợp với phổ EDX-TEM của Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> và Ni<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> như (hình 1, 2, 3). Nikel hexacyanoferate có cấu

quá trình phản ứng chuyển về dạng Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] và Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> là các dạng phức không tan. Theo phương trình (3), (4) khi tổng hợp vật liệu, nếu như NiSO<sub>4</sub> thiếu thì có thể sản sinh ra các dạng muối phức như K<sub>2</sub>Ni[Fe(CN)<sub>6</sub>]; K<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> tan.

trúc mạng lưới hệ tinh thể là sự sắp xếp các khối lập phương với nhau. Cấu trúc của từng khối lập phương là do sự sắp xếp tổ hợp các nguyên tố (Ni, Fe), trong đó niken và sắt được đặt trong một

mạng khối trung tâm. Các nguyên tử được sắp xếp theo cách mà các nguyên tử sắt được bao quanh bởi các nguyên tử nitơ trong khi các nguyên tử nikel được bao quanh bởi các nguyên tử carbon cấu trúc đó được đề xuất như hình 4. Cấu trúc này tương đồng với

công trình nghiên cứu của Wu và cộng sự [16] 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.



**Hình 4:** Cấu trúc tinh thể Nickel hexacyanoferrate

### 3.2. Quá trình hấp phụ cesium ( $\text{Cs}^+$ ) của vật liệu

#### 3.2.1. Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Quá trình hấp phụ được thực hiện tại nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$  ở  $\text{pH}=5,0$ . Kết quả dung lượng hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  lên trên vật liệu được thể hiện tại bảng 1. Khi đạt trạng thái cân bằng lượng  $\text{Cs}^+$  mất đi trong dung dịch được tính theo công thức tại mục 2.4.3.

**Bảng 1:** Dung lượng hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  bởi  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  và  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  theo các thang nồng độ

$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$			$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$		
Nồng độ dung dịch (mg/L)	Dung lượng hấp phụ $\text{Cs}^+$ (mg/g)	Số mili đương lượng $\text{Cs}^+$ bị hấp phụ (meq/g)	Nồng độ dung dịch	Dung lượng hấp phụ $\text{Cs}^+$ (mg/g)	Số mili đương lượng $\text{Cs}^+$ 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

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  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ , dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 133-134,5 mg/g còn đối với  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  thì dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 122-124,5 mg/g.

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  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  theo mô hình Langmuir và Freundlich được thể hiện tại hình 5, bảng 2.

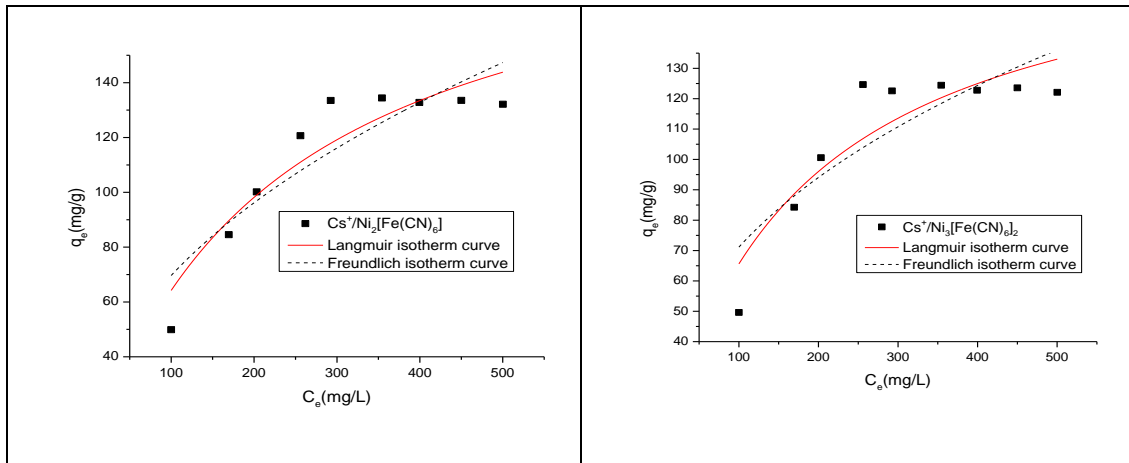
**Bảng 2:** Các thông số của phương trình hấp phụ Langmuir và Freundlich đối với ion  $Cs^+$  trên vật liệu hấp phụ

<b>Vật liệu hấp phụ <math>Ni_2[Fe(CN)_6]</math></b>			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Ion bị hấp phụ	$q_m$ (mg/g)	b	$R^2$
$Cs^+$	208,440	0,004	0,873
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Ion bị hấp phụ	$K_F$ (mg/g)	1/n	$R^2$
$Cs^+$	8,163	0,465	0,791
<b>Vật liệu hấp phụ <math>Ni_3[Fe(CN)_6]_2</math></b>			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Ion bị hấp phụ	$q_m$ (mg/g)	b	$R^2$
$Cs^+$	178,994	0,005	0,814
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Ion bị hấp phụ	$K_F$ (mg/g)	1/n	$R^2$
$Cs^+$	11,115	0,403	0,708

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  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  không tuân theo quy luật của quá trình hấp phụ đơn thuần, nên 2 mô 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 B. Li và cộng sự [12].



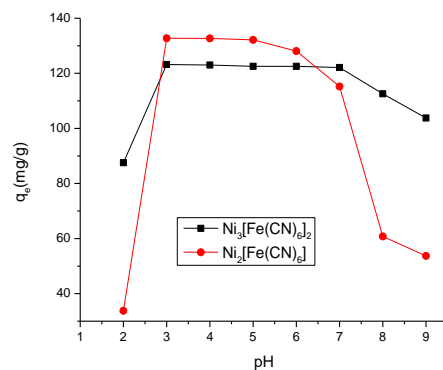


**Hình 5:** Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  đối với ion  $Cs^+$

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion  $Cs^+$  của vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

Kết quả thực nghiệm được thể hiện qua hình 6, đối với  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  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 có thể do Ni 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 cho thấy quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  của vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  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  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  là 134 mg/g.

Riêng đối với  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  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, 8, 9 thì dung lượng hấp phụ giảm.

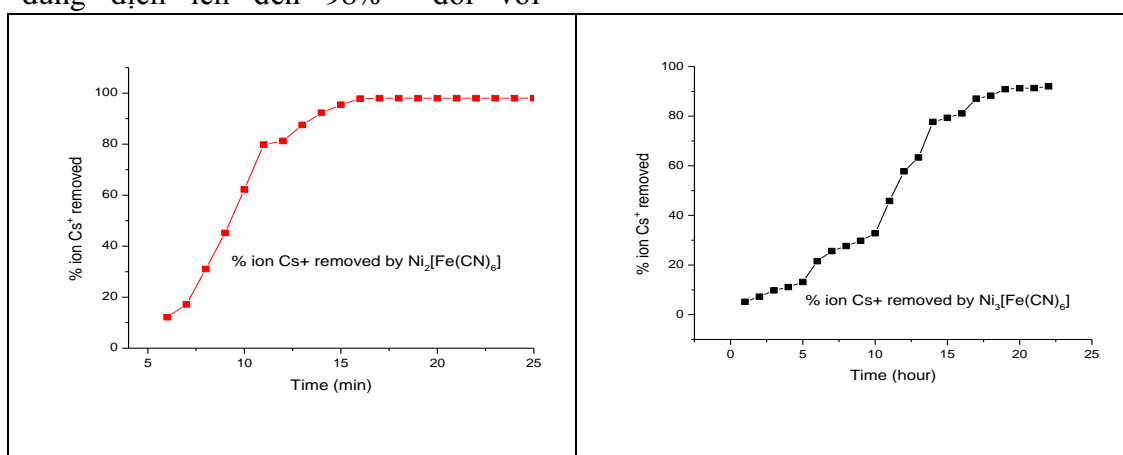


**Hình 6:** Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  lên vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

### 3.2.3. Khảo sát tốc độ phản ứng

Quá trình hấp phụ được thực hiện như theo mục 2.4.3 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  $\text{Cs}^+$  trong dung dịch loãng. Kết quả được thể hiện tại hình 7. Từ kết quả cho thấy phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion  $\text{Cs}^+$  bị loại khỏi dung dịch lên đến 98% đối với

$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Đối với  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  thì quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng chậm, phản ứng đạt cân bằng phải mất đến 20 giờ và ion  $\text{Cs}^+$  bị loại ra khỏi dung dịch là 91%. Tốc độ phản ứng của loại vật liệu  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  chậm có thể do cấu trúc của loại vật liệu này có sự cân bằng về mặt điện tích, cấu trúc bền vững nên quá trình hấp phụ khó xảy ra.



**Hình 7:** Ảnh hưởng thời gian đến quá trình hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  của  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  và  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

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

## 4. Kết luận

Đã tổng hợp được 2 loại vật liệu  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  và  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  có kích thước nano mét làm vật liệu hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$ , khi so sánh 2 loại vật liệu này mặc dù  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  có kích thước nhỏ hơn, nhưng  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  có dung lượng

hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  cao hơn và thời gian phản ứng ngắn hơn. Quá trình hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  của vật liệu  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  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  $\text{Cs}^+$  là 1,01 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%. Cả hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich không thể mô tả quá trình hấp phụ.

**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. H. Guo, T.t. Li, W.w. Chen, L. x. Liu, J.l. Qiao, J. j. Zhang (2015), "Self-assembly formation of hollow Ni-Fe-O nanocage architectures by metal-organic frameworks with high-performance lithium storage", *J. Scientificreports*, pp. 1-10
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. S. R. Ali, P. Chandra, M. Latwal, S.K. Jain, V.K. Bansal (2011), "Synthesis of Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles and Their Potential as Heterogeneous Catalysts for the Solvent-Free Oxidation of Benzyl Alcohol", *Chin J Catal* vol 32, pp. 1844–1849

15. C.D. Wessels, S.V. Peddada, R.A. Huggins, Y. Cui (2011), “Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries”. *Nano Lett* No.11, pp. 5421-5425

16. X. L. Wu, M. H. Cao, C. W. Hu, and X. Y. He (2006), “Sonochemical Synthesis of Prussian Blue Nanocubes from a Single-Source Precursor” *J. Crystal Growth & Design*, ACS, vol.6 , no.1, pp. 26–28

### INVESTIGATE THE ADSORPTION OF CESIUM ION ( $\text{Cs}^+$ ) ON $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ AND $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ NANOPARTICLES

#### ABSTRACT

*$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  nanoparticle adsorbents for removal  $\text{Cs}^+$  ion from solution have been successfully synthesized. Comparison between two materials, the  $\text{Cs}^+$  ion adsorption capacity of  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  was higher than  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  and the reaction time was shorter. The  $\text{Cs}^+$  ion adsorption by  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nanoparticle depends on the pH, the maximum adsorption capacity of the material at  $\text{pH} = 4$  is 1.01 meq/g. After 15 minutes, about 98% of initial ion  $\text{Cs}^+$  concentration was removed from solution, the adsorption data did not accord with Langmuir and Freundlich isotherms. The high adsorption capacity and good performance on other aspects, make the  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nanoparticle a promising adsorbent for the removal of ion  $\text{Cs}^+$  from water.*

**Keywords:** Cesium, adsorption,  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , nanoparticle

(Received: 5/6/2019, Revised: 5/7/2019, Accepted for publication: 16/12/2019)