

Bài báo nghiên cứu

ỨNG DỤNG ĐỒNG HEXACYANO FERRATE (II) ĐỂ LOẠI BỎ ION CESI VÀ STRONTI RA KHỎI DUNG DỊCH NƯỚC

Nguyễn Đình Trung^{1,2*}, Lê Vũ Trâm Anh^{1,2}, Trương Đông Phương¹, Huỳnh Thị Ánh Ly¹

¹Trung tâm Phân tích và Kiểm định, Trường Đại học Đà Lạt, Việt Nam

²Khoa Hóa học và Môi trường, Trường Đại học Đà Lạt, Việt Nam

*Tác giả liên hệ: Nguyễn Đình Trung – Email trungnd@dlu.edu.vn

Ngày nhận bài: 14-6-2021; ngày nhận bài sửa: 11-3-2022; ngày duyệt đăng: 24-3-2022

TÓM TẮT

Vật liệu có kích thước nano đồng hexacyanoferrate (CuHF) được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa hóa học với giá thành tổng hợp thấp. Các kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu này là chất hấp phụ các ion chất thải phóng xạ như cesi và stronti hiệu quả. Các phương pháp phổ hồng ngoại Fourier, phổ nhiễu xạ tia X, quang phổ phân tán năng lượng tia X, và kính hiển vi điện tử truyền qua chất lượng cao được dùng để xác định hình thái của vật liệu đồng hexacyanoferrate. Vật liệu $Cu_{13}[Fe(CN)_6]_{14} \cdot (2K) \cdot 10H_2O$ có cấu trúc lập phương (nhóm không gian F-43) kích thước khoảng từ 10 đến 30 nm và có diện tích bề mặt 462,42 m²/g. Sự hấp thu Cs⁺ và Sr⁺ phụ thuộc vào giá trị pH của dung dịch, dung lượng hấp thu cực đại của vật liệu này được ghi nhận ở giá trị pH 6. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir có thể dùng để mô tả quá trình hấp phụ ion Cs⁺ và Sr⁺ bởi vật liệu CuHF. Giá trị hấp phụ cực đại tính toán theo mô hình Langmuir là 143.95 mg/g và 79.26 mg/g lần lượt đối với ion Cs⁺ và Sr⁺. Vật liệu nano CuHF trong nghiên cứu này được đánh giá là vật liệu hấp phụ tiềm năng và đầy hứa hẹn trong việc xử lý ion Cs⁺ và Sr⁺ trong dung dịch chất thải phóng xạ vì có dung lượng hấp phụ cực đại lớn, dễ tổng hợp và giá thành tổng hợp thấp.

Từ khóa: hấp thu; Cesi, đồng hexacyanoferrate; Stronti; nano

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, cùng với sự phát triển vượt bậc của nền kinh tế thì kéo theo nhu cầu sử dụng năng lượng ngày càng tăng cao, sự ra đời của ngành điện hạt nhân đã đáp ứng được nhu cầu đó. Các nguyên tố phóng xạ hạt nhân được sinh ra từ việc vận hành bình thường của các nhà máy điện hạt nhân hoặc từ các sự cố ngẫu nhiên như vụ rò rỉ phóng xạ xảy ra tại Đảo Three Mile tại Hoa Kỳ năm 1979, thảm họa hạt nhân Chernobyl ở Ukraine xảy ra năm 1986 và thảm họa hạt nhân Fukushima Daiichi xảy ra ở Nhật Bản năm 2011 (Koo et al., 2014). Nước thải của các nhà máy điện hạt nhân chứa một lượng lớn các

Cite this article as: Nguyen Dinh Trung, Le Vu Tram Anh, Trương Đông Phương, & Huỳnh Thị Ánh Ly (2022). Application of copper hexacyanoferrate in the removal of Cesium and Strontium ions from aqueous solution. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 19(3), 466-480.

hợp chất phóng xạ hòa tan và chất phóng xạ không hòa tan có chu kỳ bán rã dài hàng chục năm và sự phân hạch cao nên chúng có khả năng gây hại rất lớn cho sức khỏe con người và môi trường (Ma et al., 2011; Singh et al., 2008). Các phương pháp để loại bỏ sự nhiễm phóng xạ và giảm bớt hàm lượng của chất thải phóng xạ như cesi hay stronti đang gặp phải rất nhiều thách thức (Yasunari et al., 2011).

Cho đến nay, có nhiều phương pháp đã được đề xuất trong hơn 50 năm qua để tách và loại bỏ ion Cs^+ và Sr^{2+} ra khỏi các dung dịch nước thải phóng xạ. Các phương pháp này bao gồm phương pháp đồng kết tủa, chiết dung môi, trao đổi ion, hấp phụ, chiết pha rắn. Bên cạnh những ưu điểm, thì các phương pháp chiết xuất, kết tủa, xử lý qua màng còn những hạn chế như là hiệu quả phụ thuộc vào việc sử dụng pha lỏng và rắn, tạo ra các chất thải hữu cơ lỏng thứ cấp, gây tắc nghẽn, bức xạ làm mỏng màng hữu cơ và chi phí vận hành máy móc tốn kém. Phương pháp trao đổi hay hấp thu ion được cho là giải pháp đơn giản, phổ biến, kinh tế và hữu hiệu nhất để loại bỏ ion Cs^+ và Sr^{2+} (Voronina et al., 2020; Vipin et al., 2016; Ali et al., 2020).

Các dẫn xuất hexacyanoferrate của các kim loại chuyển tiếp đang được các nhà khoa học rất quan tâm trong những năm trở lại đây, chúng có khả năng lớn trong việc hấp thu các ion Cs^+ và Sr^{2+} từ dung dịch chất thải hạt nhân (Ali et al., 2020; Vipin et al., 2014). Các dẫn xuất hexacyanoferrate kim loại có cấu trúc và sự sắp xếp điện tử độc đáo trong mạng tinh thể của chúng nên chúng hấp thu hiệu quả và có chọn lọc đối với ion Cs^+ . Sự hấp phụ các ion Cs^+ hay Sr^{2+} từ dung dịch nước thải có thể thông qua quá trình kết tủa trên bề mặt các phức chất hexacyanoferrate – kim loại chuyển tiếp hoặc do các tương tác hóa học giữa chúng. Nhờ đó các vật liệu trên được biết có tính hấp phụ chọn lọc cao với ion cesi và có khả năng hấp phụ ion stronti (Mimura et al., 1997).

Vật liệu đồng hexacyanoferrate ở kích thước nano có cấu trúc khối tinh thể lập phương (Avila et al., 2008). Vật liệu CuHF có kích thước nano cũng đã dần được sử dụng trong việc phân tách cesi và stronti ra khỏi những hỗn hợp chất thải phóng xạ. Tuy nhiên, cho đến nay, vẫn có rất ít các nghiên cứu sâu hơn về loại vật liệu này. Có một số công trình nghiên cứu đã chỉ ra cơ chế khi dùng vật liệu đồng hexacyanoferrate để hấp thu ion cesi, tuy nhiên, những thông tin này vẫn chưa đủ cụ thể vì chỉ đề cập đến cơ chế trao đổi ion (Loos-Neskovic et al., 2004; Zong et al., 2017).

Nghiên cứu này nhằm giới thiệu vật liệu hấp thu CuHF có cấu trúc lập phương được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa hóa học, phương pháp này dễ tiến hành và giá thành tổng hợp thấp. Vật liệu hấp thu được xác định tính chất bằng các phổ FTIR, XRD, EDS-TEM, ảnh HR-TEM, và phổ BET. Sự hấp thu của vật liệu trên đối với cesi và stronti cũng được nghiên cứu, thông qua quá trình hấp phụ đẳng nhiệt, sự thay đổi giá trị pH của dung dịch và ảnh hưởng của thời gian hấp phụ. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, đồng hexacyanoferrate là một trong những vật liệu hứa hẹn và hiệu quả trong việc xử lý cesi và stronti.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu

Tất cả các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều được sử dụng ở độ tinh khiết cấp phân tích. Nước cất hai lần được sử dụng để chuẩn bị dung dịch cho tất cả các thí nghiệm. Dung dịch gốc Cs^+ 1000 mg/L, Sr^{2+} 1000 mg/L (Merck, Đức); các muối $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Đức).

Dung dịch làm việc Cesi (Cs^+) và stronti (Sr^{2+}) được tạo thành bằng cách pha loãng dung dịch gốc Cs^+ và Sr^{2+} với nước cất hai lần. Các dung dịch HNO_3 và NaOH (0,1-0,5 N) được sử dụng để điều chỉnh pH của các dung dịch Cs^+ và Sr^{2+} khi cần thiết. Nồng độ dung dịch Cs^+ và Sr^{2+} trong dung dịch trước và sau khi hấp thụ được đo bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (AA-7000 Shimadzu, Nhật Bản) và máy quang phổ huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF) S2 Picofox Bruker. Vì lý do an toàn, các dung dịch nghiên cứu Cs^+ và Sr^{2+} sử dụng ở dạng muối của các đồng vị bền.

2.2. Quá trình tổng hợp vật liệu hấp phụ

Vật liệu hấp phụ $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ được tổng hợp theo quy trình sau: muối $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ được hòa tan trong 750 mL nước cất hai lần để có được nồng độ 0,15 M bằng cách khuấy mạnh và cốc phản ứng chứa dung dịch muối này được đưa vào bể siêu âm. Cốc phản ứng được trang bị một phễu nhỏ chứa 250 mL $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,05 M. Nhỏ từ từ dung dịch $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vào bình phản ứng chứa dung dịch đồng sunfat trong điều kiện khuấy liên tục và nhiệt độ được duy trì ở 40°C. Quá trình tổng hợp vật liệu hấp phụ được thực hiện trong bể siêu âm Elma S300H 1500W-50Hz. Sau bốn giờ phản ứng, kết tủa thu được có màu sô cô la, được tráng rửa bằng nước cất hai lần khoảng 5 lần rồi được li tâm 10.000 vòng/phút (Universal 320, Đức). Phần kết tủa thu được sau li tâm được sấy khô ở 60°C trong 24 giờ. Các vật liệu sau khi sấy khô được nghiền mịn để chuẩn bị cho các thí nghiệm tiếp theo.

2.3. Xác định các tính chất của vật liệu CuHF

Phổ XRD của vật liệu được chụp trên thiết bị nhiễu xạ Scintag XDS-2000 với bước sóng $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,54059$) (Shimadzu XD-3A, Nhật Bản). Phổ hồng ngoại FTIR được đo trên máy Thermo Scientific, Nicolet iS10, Hoa Kỳ. 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 kết hợp đầu dò tán xạ năng lượng tia X EDS-TEM (JEOL JSM-6510LV, Nhật Bản) và phổ BET chụp bằng máy đo diện tích bề mặt (Micromeritics – TriStar II 3020 3.02, Hoa Kỳ). Tất cả các phép đo được thực hiện ở nhiệt độ thường.

2.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion Cs^+ và Sr^{2+} của vật liệu CuHF

Ảnh hưởng của giá trị pH đối với sự hấp phụ ion Cs^+ và Sr^{2+} đã được nghiên cứu trong một loạt các thí nghiệm sử dụng cùng nồng độ ion Cs^+ ban đầu là 140 mg/L và nồng

độ Sr^{2+} ban đầu là 150 mg/L khi các giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh ở các giá trị thay đổi là 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 bằng dung dịch HNO_3 hay NaOH .

2.5. Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu CuHF

Để xác định khả năng hấp thu cesi bằng CuHF trong các điều kiện đã cho, cân chính xác 0,1 g vật liệu CuHF cho vào bình tam giác 250 mL, trong đó có chứa 100 mL dung dịch ion Cs^+ . Nồng độ ban đầu của dung dịch Cs^+ thay đổi từ 75, 100, 120, 145, 170, 200 đến 250 mg/L.

Để xác định khả năng hấp thu Stronti bằng CuHF trong các điều kiện đã cho, cân chính xác 1 g vật liệu CuHF cho vào bình tam giác 250 mL, trong đó có chứa 100 mL dung dịch ion Sr^{2+} . Nồng độ ban đầu của dung dịch Sr^{2+} được thay đổi trong khoảng 40, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 450 và 650 mg/L.

Các bình tam giác thí nghiệm được lắc trên máy lắc IKA HS 260 Basic USA ở mức 270 vòng/phút trong 24 giờ. Tất cả các quá trình thực nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ phòng. Giá trị pH ban đầu của dung dịch đem đi hấp phụ được điều chỉnh đến thang giá trị nghiên cứu bằng HNO_3 hoặc NaOH . Sau 24 giờ phản ứng, tất cả các mẫu được li tâm ở tốc độ 10.000 vòng/phút trong 5 phút và được lọc qua màng lọc 0,22 μm . Dịch lọc được đem đi phân tích nồng độ Cs^+ và Sr^{2+} bằng thiết bị đo phổ hấp thu nguyên tử AAS (Shimadzu AA-7000, Nhật Bản)

Khả năng hấp phụ cesi và stronti của vật liệu CuHF được tính toán bằng sự thay đổi nồng độ cesi và stronti trước và sau quá trình hấp phụ. Dung lượng hấp phụ được tính theo biểu thức sau:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{B} \quad (1)$$

trong đó, q_e là dung lượng hấp thu của chất hấp phụ (tính bằng mg/g chất hấp phụ); C_i và C_e lần lượt là nồng độ của cesi hoặc stronti (mg/L) trước và sau quá trình hấp phụ; B là khối lượng (g) vật liệu hấp phụ được sử dụng và V là thể tích dung dịch (L).

$$\text{Phương trình hấp phụ Langmuir: } q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

trong đó, q_e là lượng ion cesi hoặc stronti được hấp phụ bởi vật liệu (mg/g); Q_m là dung lượng hấp phụ cực đại của các ion cesi và stronti; C_e là nồng độ sau của ion cesi hoặc stronti tại điểm hấp phụ (mg/L); b là hằng số thực nghiệm giữa quá trình hấp phụ và giải hấp.

$$\text{Phương trình hấp phụ Freunlich: } q_e = K C_e^{1/n} \quad (3)$$

trong đó, q_e là lượng ion cesi hoặc stronti được hấp phụ bởi vật liệu (mg/g); K, n là các hằng số hấp phụ ở trạng thái cân bằng

2.6. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

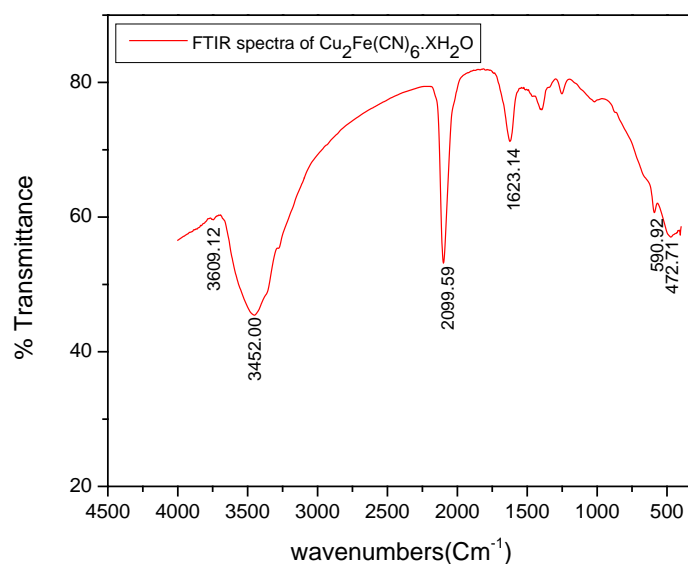
Ảnh hưởng của thời gian đến quá trình hấp phụ cesi và stronti đã được nghiên cứu qua một loạt các dung dịch thí nghiệm có nồng độ cesi ban đầu là 10 mg/L và nồng độ stronti ban đầu là 40 mg/L trong khi các mức thời gian được thay đổi từ 0 đến 25 giờ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu tính chất của vật liệu hấp phụ $Cu_2[Fe(CN)_6]$

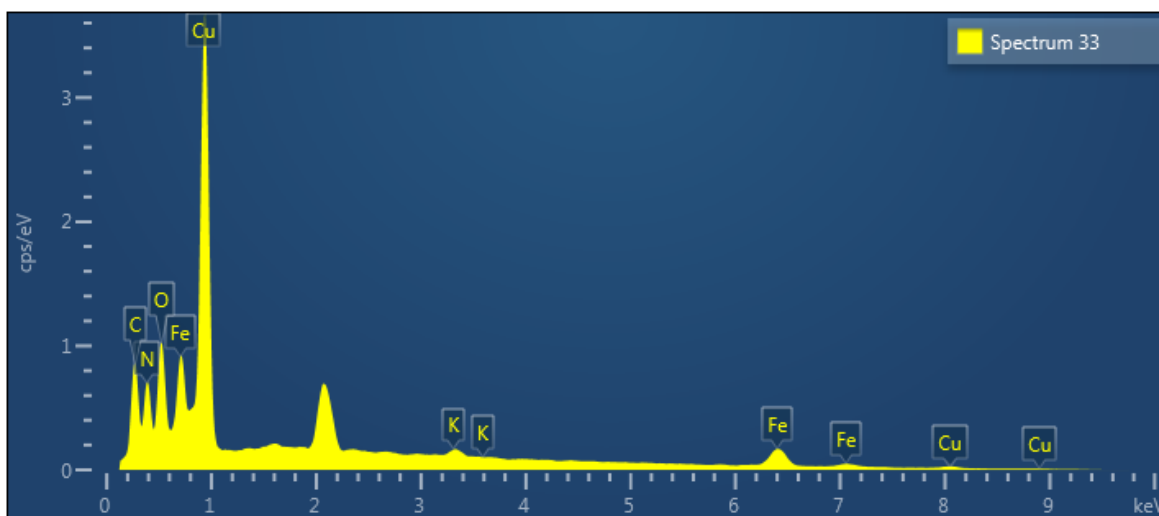
Hình 1 là phổ FTIR của vật liệu CuHF được tổng hợp được trong nghiên cứu này. Từ kết quả ở Hình 1, phổ IR của CuHF cho thấy 3 dao động tập trung trong khối tứ diện $[Fe(CN)_6]^{4-}$: $\nu(CN)$, $\delta(Fe-CN)$, và $\nu(Fe-C)$ là các dao động đặc trưng của dẫn xuất hexacyanoferrate của kim loại chuyển tiếp. Đỉnh peak ở vị trí 2099.59 cm^{-1} với tần số tương đối cao là dao động đặc trưng liên quan đến dao động giãn với cường độ mạnh $\nu(CN)$ trong liên kết phối trí tứ diện của $[Fe(CN)_6]^{4-}$ với nguyên tử đồng. Khi nguyên tử Cu được phối trí theo phương bát diện với nguyên tử N của nhóm CN, dao động ở đỉnh 2095 cm^{-1} . Tương tự như vậy, các pic là dao động lực cường độ thấp của liên kết $\delta(Fe-CN)$ và dao động giãn cường độ thấp của liên kết $\nu(Fe-C)$ được ghi nhận ở vị trí các đỉnh pic $590,92\text{ cm}^{-1}$ và $472,71\text{ cm}^{-1}$.

Đỉnh pic ghi nhận được ở vị trí $1623,14\text{ cm}^{-1}$ là đặc trưng cho dao động lực của $\delta(HOH)$, ngoài ra trong vùng của $\nu(OH)$ xuất hiện hai đỉnh pic tại $3609,12\text{ cm}^{-1}$ và $3452,00\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với sự dao động giãn bất đối xứng và đối xứng của $\nu(OH)$ trong liên kết phối trí của phân tử nước. Kết quả này chỉ ra rằng vật liệu CuHF tổng hợp được là dạng tinh thể và tinh thể đó có chứa nước $Cu_2[Fe(CN)_6].xH_2O$. Các kết quả từ phổ FTIR của nghiên cứu này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Avila et al (2008).



Hình 1. Phổ FTIR của vật liệu Copper hexacyanoferrate

Thành phần nguyên tố của phức chất được kiểm tra bằng cách sử dụng kính hiển vi điện tử quét kết hợp với đầu dò tán xạ năng lượng tia X (EDS), phổ EDS của $Cu_2[Fe(CN)_6].xH_2O$ được thể hiện trong Hình 2.



Hình 2. Phổ EDS của $Cu_2[Fe(CN)_6].xH_2O$

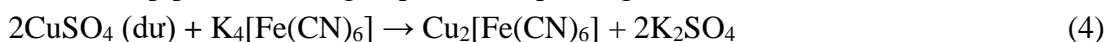
Bảng 1. Thành phần nguyên tố của phức chất CuHF

Element	Line Type	Weight (%)	Atomic (%)
Cu	L series	22,74	7,11
Fe	L series	18,71	6,64
C	K series	24,05	39,81
N	K series	28,06	39,81
O	K series	4,58	5,69
K	K series	1,86	0,95

Phần trăm nguyên tử của các nguyên tố khác nhau trong phức chất được mô tả chi tiết trong Bảng 1, từ đó có thể suy ra công thức phân tử của đồng hexacyanoferrate là $Cu_{13}[Fe(CN)_6]_{14} \cdot (2K)_{10}H_2O$. CuHF cho thấy có rất nhiều thành phần trong cấu trúc của nó, cùng một kim loại chuyển tiếp có thể thu được các cấu trúc giống nhau hoặc khác nhau một số thành phần, điều này tùy thuộc vào phương pháp điều chế (Kiener et al., 2019).

Một số bài báo đã đề xuất công thức cho vật liệu đồng hexacyanoferrate mà họ đã tổng hợp được như sau: $K_{1,97}Cu^{II}1.00Fe(CN)_6$ (Loos-Neskovic et al., 2004), $K_{2/3}Cu[Fe(CN)_6]_{2/3} \cdot zH_2O$ (Takahashi et al., 2015), $K_2CoFe(CN)_6$ (Wang et al, 2009). Trong công thức hóa học, các chỉ số phải là số nguyên nên việc diễn đạt công thức hóa học như các công thức này $K_{1,97}Cu^{II}1.00Fe(CN)_6$ gây hiểu nhầm. Nếu các phân tử phức có chứa K trong khung $K_2CuFe(CN)_6$ thì thành phần này có thể tan trong nước (Vincent et al., 2015).

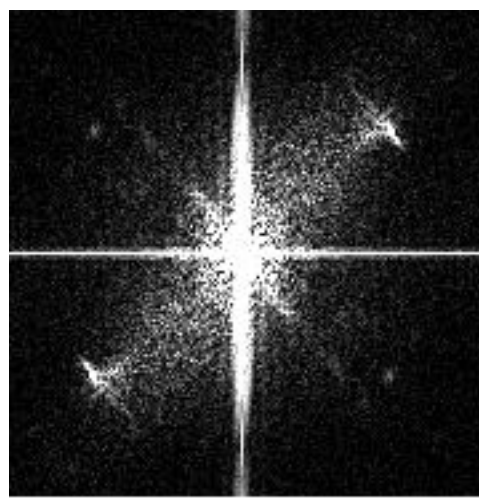
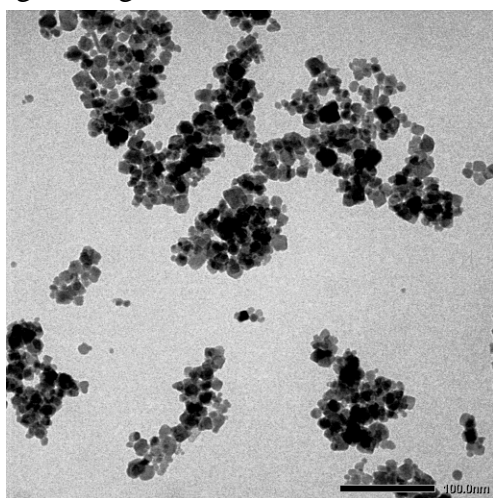
Vật liệu hấp phụ được tổng hợp theo các phương trình sau:



$K_2Cu[Fe(CN)_6]$ tan trong dung dịch (Vincent et al., 2015), vì vậy, nó được loại bỏ sau khi rửa kết tủa sơ bộ bằng nước cất 5 lần. Như vậy, các ion K^+ quan sát được trong

phổ của vật liệu hấp phụ có khả năng là ion K^+ đã bị hấp phụ lại bởi chính vật liệu hấp phụ vừa điều chế được. Lượng ion K^+ không thể bị loại bỏ cũng là minh chứng cho tính hấp phụ các cation kim loại có hóa trị (I).

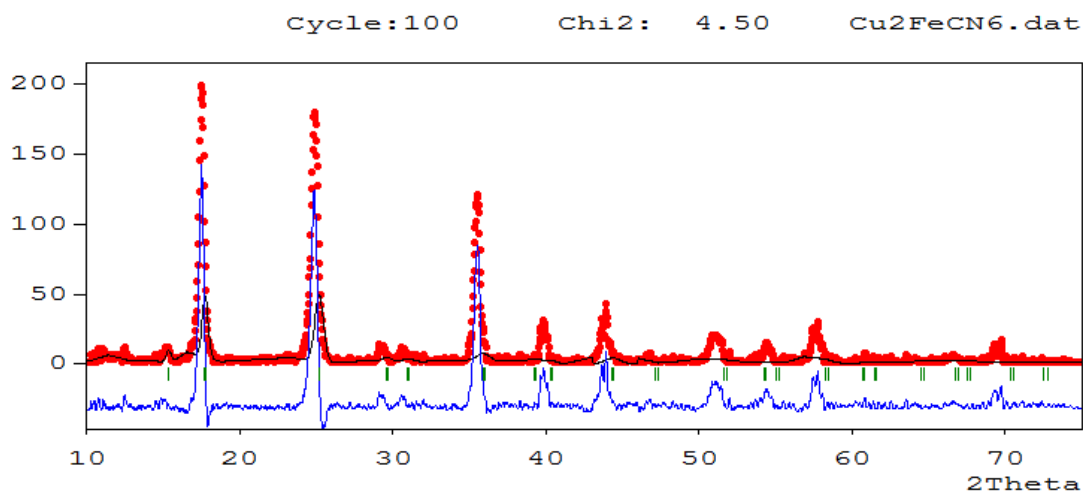
Hình thái của vật liệu CuHF được đo trên thiết bị JEM 2100, HSX: Jeol, và kết quả được thể hiện trong Hình 3a, 3b. Ảnh HR-TEM (Hình 3a) cho thấy vật liệu CuHF thu được có kích thước nano mét, tinh thể ở dạng cubic (F-43m). Hình ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua TEM của đơn tinh thể CuHF (Hình 3b) cho thấy chúng có cấu trúc zeolitic trong khoảng 30 nm.



Hình 3(a). Ảnh HR-TEM của vật liệu CuHF

Hình 3(b). Ảnh HR-TEM của đơn tinh thể CuHF

Để khẳng định cấu trúc tinh thể của vật liệu CuHF đã tổng hợp được, các kết quả phân tích từ phổ XRD bởi phần mềm Fullfrop suite với chuẩn 101038.cif (Murray-Rust, 2021) được trình bày trong Hình 4 với đường màu đỏ là giản đồ XRD của vật liệu CuHF và đường màu xanh là giản đồ chuẩn.

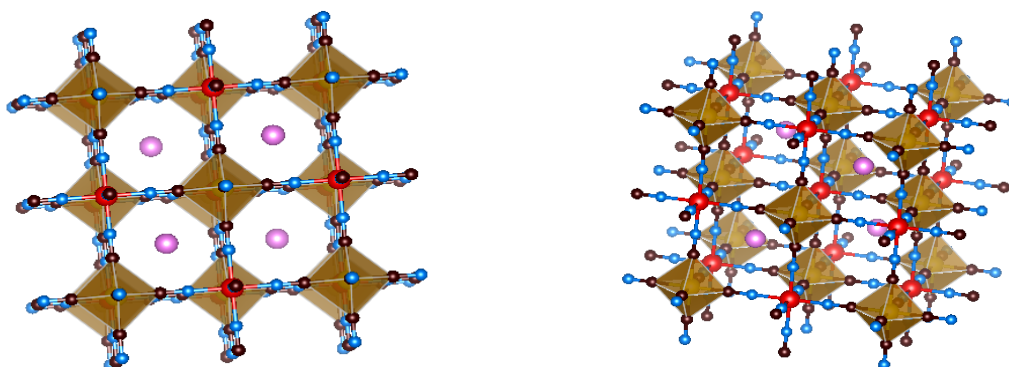


Hình 4. Giản đồ XRD của đồng hexacyanoferrate so với phổ chuẩn

Các thông số lattice của hệ tinh thể CuHF được tính bằng phần mềm FullProf Suite. Tinh thể lập phương CuHF với các chỉ số Miller $d [h, k, l]$ là:

$d[1,1,1] = \frac{a}{\sqrt{3}} = 5,01$; $d[2,0,0] = \frac{a}{2} = 3,04$ and $d[2,2,0] = \frac{a}{2\sqrt{2}} = 3,01$. Khối chính được kết hợp bởi 8 khối phụ, điều này phù hợp với các công bố trước đây (Sun et al., 2020). Điều này, có thể cho phép khẳng định phức chất CuHF ở dạng zeolitic có cấu hình lập phương.

Từ các kết quả phân tích phổ hồng ngoại IR, EDS-TEM, phổ BET, hình ảnh HR-TEM và phổ XRD, vật liệu tổng hợp được là: đồng hexacyanoferrate có công thức $Cu_{13}[Fe(CN)_6]_{14} \cdot 10H_2O$ ở dạng tinh thể lập phương (cubic F-43m), kích thước trong khoảng 30 nm đã được điều chế với giá thành thấp và quy trình đơn giản. Cấu trúc tinh thể của đơn phân tử vật liệu CuHF được vẽ bằng phần mềm VESTA trong Hình 5, phức chất này được sử dụng làm vật liệu hấp thụ cho những nghiên cứu tiếp theo.



Đơn tinh thể CuHF: Xanh (N); đen (C), đỏ (Cu), vàng (Fe), hồng (H_2O hoặc K^+)

Hình 5. Cấu trúc đơn tinh thể của $Cu_{13}[Fe(CN)_6]_{14} \cdot (2K) \cdot 10H_2O$

Bảng 2. Các tính chất hóa lí của đồng hexacyanoferrate

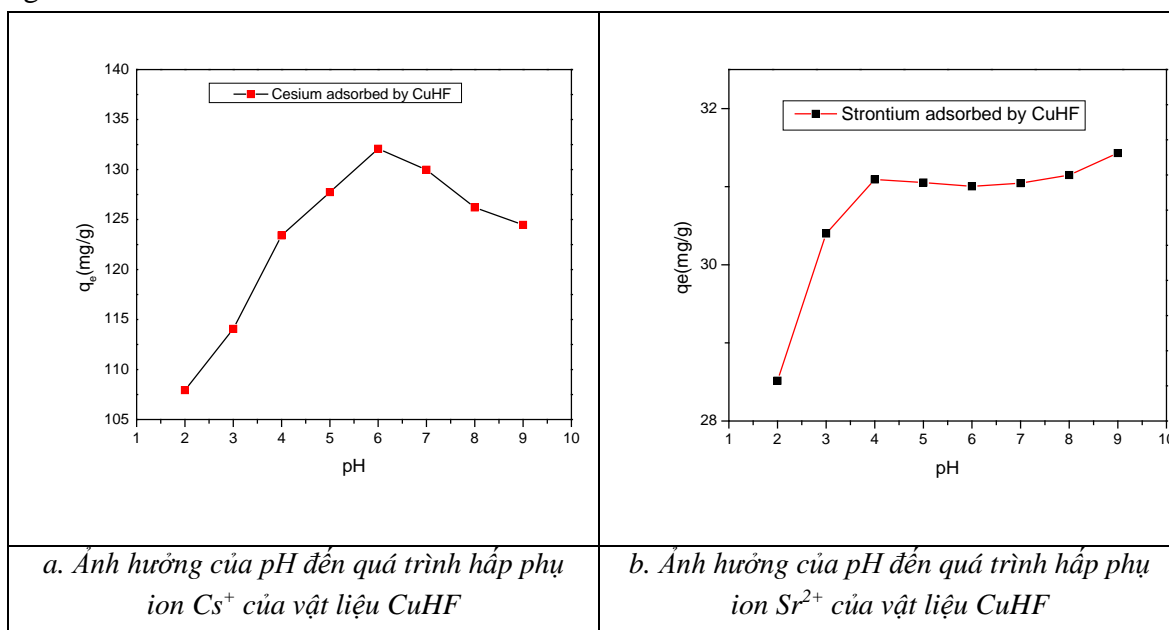
BET Surface Area	462.42 m ² /g
Pore volume (cm ³ /g)	0.07 cm ³ /g
D-H Adsorption average pore width	3.12 nm

Vật liệu CuHF có cấu trúc lập phương zeolitic với các lỗ trống có thể chứa các ion K^+ và các phân tử nước (Loos-Neskovic et al., 2004), nó được dùng để hấp phụ Cs^+ và Sr^{2+} với quá trình tổng hợp có thể lặp đi lặp lại và các thành phần duy trì không đổi, diện tích bề mặt BET là 462,42 m²/g (Bảng 2).

3.2. Sự ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion Cs^+ và Sr^{2+} của vật liệu CuHF

Sự ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ các ion Cs^+ và Sr^{2+} trên vật liệu CuHF với các dung dịch nồng độ ban đầu như nhau được thể hiện trong Hình 6a và 6b. Kết quả nghiên cứu cho thấy, cả hai quá trình hấp phụ của ion Cs^+ và Sr^{2+} đều phụ thuộc vào giá trị pH của dung dịch. Đối với cesi (Hình 6a) cho thấy dung lượng hấp thụ của vật liệu đạt đến cực đại khi giá trị pH đạt đến giá trị 6, khi giá trị pH tăng thì dung lượng hấp thụ giảm. Kết

quả này phù hợp với nhóm nghiên cứu của Loos-Neskovic (pH 5-8 trong khi nghiên cứu của Clarke và Wai cho rằng việc loại bỏ cesi bởi vật liệu CuHF xảy ra tốt nhất trong dung dịch từ trung tính đến axit (Clarke & Wai, 1998). Đối với stronti (Hình 6b), dung lượng hấp thu của CuHF với ion Sr^{2+} thay đổi rất ít trong phạm vi pH từ 4 đến 9. Kết quả này phù hợp với kết quả nghiên cứu của nhóm Vipin (Vipin et al., 2014). Vì vậy, trong suốt các quá trình nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi điều chỉnh đến giá trị pH = 6,0 để tiến hành nghiên cứu.



Hình 6. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion Cs^{+} và Sr^{2+} bởi vật liệu CuHF

3.3. Dung lượng hấp phụ ion Cs^{+} và Sr^{2+} của vật liệu CuHF

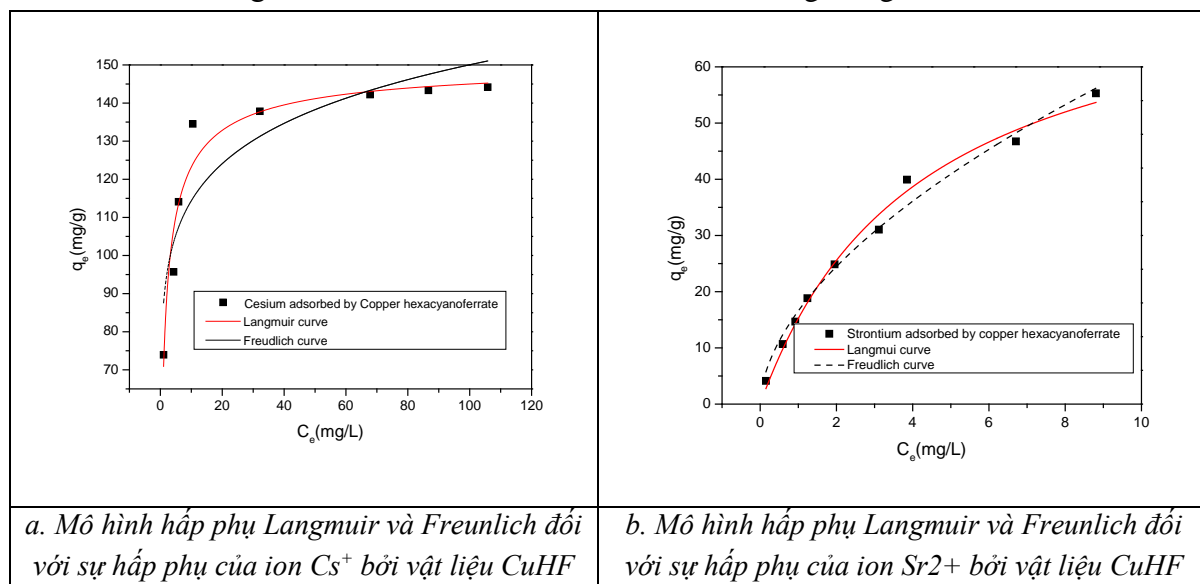
Dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu CuHF đối với Cs^{+} được thực hiện trong dãy nồng độ từ 75 đến 250 mg/L, đối với ion Sr^{2+} là trong dãy nồng độ từ khoảng 40 đến 650 mg/L. Tất cả các thí nghiệm được thực hiện tại giá trị pH = 6,0 và lượng vật liệu hấp thu được sử dụng là 1 g/L. Các kết quả được thể hiện trên Hình 7 và Hình 8.

Đối với ion cesi (Hình 7a), dung lượng hấp thu tăng nhanh khi tăng nồng độ đầu của Cs^{+} từ 75 lên đến 170 mg/L. Khi nồng độ ban đầu của ion Cs^{+} là 200 mg/L, lúc này giá trị dung lượng ion Cs^{+} được hấp thu bởi vật liệu CuHF là 142,21 mg/g. Và khi nồng độ ban đầu của Cs^{+} tiếp tục tăng lên đến 250 mg/L thì khả năng hấp phụ ion Cs^{+} bởi vật liệu CuHF tăng chậm, sau đó cho dù tăng nồng độ ban đầu thì giá trị hấp dung không tăng lên nữa. Kết quả trên có thể là do khi nồng độ ion Cs^{+} cao, nhiều vị trí hấp phụ bị bão hòa và quá trình hấp thu đã đạt đến giá trị cân bằng. Dung lượng hấp thu cực đại của ion Cs^{+} bởi vật liệu CuHF là 144,17 mg/g.

Đối với ion stronti (Hình 7b): kết quả nghiên cứu cho thấy vật liệu CuHF hấp thu ion Sr^{2+} rất chậm, cho đến khi nồng độ Sr^{2+} là 400 mg/L thì dung lượng hấp thu đạt 39,93

mg/g. Khi quá trình hấp thu dần đạt đến cân bằng khi nồng độ đầu của Sr^{2+} là trên 560 mg/L, dung lượng hấp thu cực đại của ion Sr^{2+} bởi vật liệu CuHF là 55,29 mg/g.

Các thông số của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt của ion Cs^+ và Sr^{2+} lên vật liệu CuHF theo mô hình Langmuir và Freunlich được mô tả chi tiết trong Bảng 3.



Hình 7. Mô hình hấp phụ Langmuir và Freunlich đối với sự hấp phụ của ion Cs^+ và Sr^{2+} bởi vật liệu CuHF

Bảng 3. Các thông số của mô hình hấp phụ Langmuir và Freunlich đối với sự hấp phụ ion Cs^+ và Sr^{2+} bởi vật liệu CuHF

Mô hình Langmuir			
	q_m (mg/g)	b	R^2
Cs^+	143,95	0,76	0,91
Sr^{2+}	79,26	0,24	0,98
Mô hình Freundlich			
	K_F (mg/g)	1/n	R^2
Cs^+	87,14	0,12	0,81
Sr^{2+}	16,57	0,56	0,98

Giá trị hệ số tương quan (R^2) là 0,91 và 0,98 (mô hình Langmuir) và 0,81 và 0,98 (mô hình Freunlich) đối với ion Cs^+ và Sr^{2+} được hấp phụ bởi vật liệu CuHF (Bảng 3). Qua đó nhận thấy mô hình Langmuir phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ Cs^+ và Sr^{2+} bởi vật liệu CuHF vì hệ số hồi quy phù hợp, quá trình hấp phụ ion Cs^+ và Sr^{2+} trong nước bởi vật liệu CuHF tuân theo quy luật hấp phụ đơn thuần. Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} đối với quá trình hấp thu ion cesi được tính theo mô hình Langmuir là 143,95 mg/g, tương đương với giá trị thực nghiệm là 143,33 mg/g. Trong khi đó, dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} tính theo mô hình Langmuir đối với quá trình hấp thu ion Sr^{2+} cao hơn giá trị thực nghiệm.

So sánh khả năng hấp thu của vật liệu CuHF trong nghiên cứu này với các vật liệu khác của các nhóm nghiên cứu khác nhau được chỉ ra trong Bảng 4. Vật liệu CuHF được tổng hợp trong nghiên cứu này được đánh giá là vật liệu tiềm năng để xử lý môi trường nước có sự ô nhiễm các chất phóng xạ nhờ khả năng hấp thu cao hai ion Cs^+ và Sr^{2+} .

Bảng 4. So sánh dung lượng hấp thu ion cesi với các nghiên cứu khác

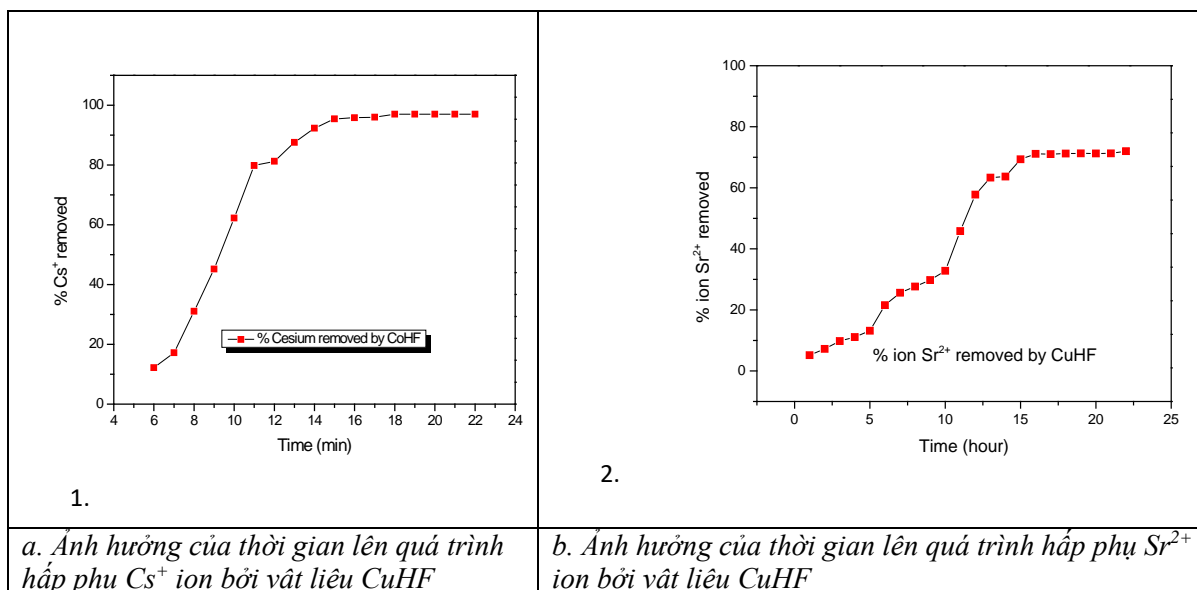
Vật liệu hấp thu	pH	Dung lượng hấp phụ cực đại đối với cesi (mg g^{-1})	Dung lượng hấp phụ cực đại đối với stronti (mg g^{-1})	Tài liệu tham khảo
Copper hexacyanoferrate	6.0	143.95	79.26	Kết quả trong nghiên cứu này
MIL-101-SO ₃ H	6.0	36.47	-	Aguila et al., 2016
Zeolite	2-10	102	96.15	Vipin et al., 2016
Zeolite + MWCNT	2-10	113.6	107.5	Vipin et al., 2016
zeolite A	2-8	207.47	303	El-Kamash et al., 2008
AC-PBNP	6.8	36.1	9.26	Ali et al., 2020
Nanozeolite composite	7	208.38	97.08	Faghihian et al., 2013
Microzeolite composite	7	160.01	78.90	Faghihian et al., 2013

3.4. Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ

Động học hấp phụ là một trong những yếu tố quan trọng cần được xem xét để xác định hiệu quả của quá trình hấp phụ. Trong nghiên cứu này, động học của quá trình hấp phụ các ion cesi và stronti lên vật liệu CuHF đã được nghiên cứu. Giá trị pH của các dung dịch được điều chỉnh ở giá trị pH = 6,0, quá trình hấp phụ của các ion Cs^+ và Sr^{2+} lên vật liệu CuHF được tiến hành ở các khoảng thời gian khác nhau.

Hình 8a là kết quả của quá trình hấp phụ ion cesi lên vật liệu CuHF tại các khoảng thời gian khác nhau. Kết quả cho thấy sự hấp phụ này phụ thuộc vào thời gian. Sự hấp phụ của ion Cs^+ diễn ra nhanh chóng trong 10 phút đầu tiên khi tỉ lệ hấp thu đạt 62%, cân bằng hấp thu đạt được sau 18 phút và sự loại bỏ ion Cs^+ ra khỏi dung dịch thí nghiệm là 97,03%. Trong nghiên cứu của nhóm tác giả Hwang cũng có đề cập đến việc sự hấp thu cesi của vật liệu CuHF đạt đến trạng thái cân bằng trong vòng 10 phút (Hwang et al., 2017). Trong khi nhóm tác giả Parajuli cho rằng giá trị pH sử dụng tốt nhất trong khoảng pH 4-8, và thời gian cần để đạt được trạng thái cân bằng là trong vòng 2 giờ (Parajuli et al., 2016).

Sự hấp phụ ion stronti cũng phụ thuộc vào thời gian. Theo kết quả ở hình 9b, cân bằng hấp phụ đạt được sau 18 giờ và khả năng loại trừ ion stronti khỏi dung dịch thí nghiệm là 71,29%.



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian lên quá trình hấp phụ ion Cs⁺ và Sr²⁺ bởi vật liệu CuHF

4. Kết luận

Vật liệu đồng hexacyanoferrate CuHF đã được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa hóa học với quy trình đơn giản và giá thành thấp. Từ các kết quả phân tích của phổ FTIR, EDS-TEM, XRD và phổ BET, chúng tôi kết luận rằng vật liệu CuHF đã tổng hợp được có công thức Cu₁₃[Fe(CN)₆]₁₄.(2K).10H₂O, với cấu trúc tinh thể lập phương F-43m zeolitic trong khoảng từ 10-30 nm, và diện tích bề mặt BET là 462,42 m²/g.

Việc loại bỏ ion Cs⁺ và Sr²⁺ ra khỏi dung dịch nước phụ thuộc vào giá trị pH, dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với ion Cs⁺ và Sr²⁺ đạt được cực đại ở giá trị pH = 6. Mô hình Langmuir cho thấy sự phù hợp để mô tả quá trình hấp phụ của ion Cs⁺ và Sr²⁺ bằng vật liệu CuHF. Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir q_{max} = 143,95 mg/g, và 79,26 mg/g lần lượt đối với Cs⁺ và Sr²⁺. Sự hấp phụ của Cs⁺ diễn ra nhanh chóng, sau 18 phút có đến 97,03% ion Cs⁺ bị loại ra khỏi dung dịch thí nghiệm. Trong khi đó, quá trình hấp phụ ion Sr²⁺ diễn ra chậm, phải mất 18 giờ để khoảng 71,29% được loại bỏ ra khỏi dung dịch nghiên cứu.

- ❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.
- ❖ **Lời cảm ơn:** Chúng tôi chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo đã cấp kinh phí cho nghiên cứu này thông qua đề tài cấp Bộ mã số B2020-DLA 01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Aguila, B., Banerjee, D., Nie, Z., Shin, Y., Ma, S., & Thallapally, P. K. (2016). Selective removal of cesium and strontium using porous frameworks from high level nuclear waste. *Chemical Communications*, 52(35), 5940-5942. doi:10.1039/c6cc00843g
- Ali, M. M. S., Sami, N. M., & El-Sayed, A. A. (2020). Removal of Cs⁺, Sr²⁺ and Co²⁺ by activated charcoal modified with Prussian blue nanoparticle (PBNP) from aqueous media: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. doi:10.1007/s10967-020-07067-y
- Avila, M., Reguera, L., Rodríguez-Hernández, J., Balmaseda, J., & Reguera, E. (2008). Porous framework of T₂[Fe(CN)₆] \cdot xH₂O with T=Co, Ni, Cu, Zn, and H₂ storage. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(11), 2899-2907. doi:10.1016/j.jssc.2008.07.030
- Clarke, T. D., & Wai, C. M. (1998). Selective Removal of Cesium from Acid Solutions with Immobilized Copper Ferrocyanide. *Analytical Chemistry*, 70(17), 3708-3711. doi:10.1021/ac971138b
- El-Kamash, A. M. (2008). Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *Journal of Hazardous Materials*, 151(2-3), 432-445. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.06.009
- Faghihian, H., Iravani, M., Moayed, M., & Ghannadi-Maragheh, M. (2013). Preparation of a novel PAN-zeolite nanocomposite for removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 222, 41-48. doi:10.1016/j.cej.2013.02.035
- <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106210>
- Hwang, K. S., Park, C. W., Lee, K.-W., Park, S.-J., & Yang, H.-M. (2017). Highly efficient removal of radioactive cesium by sodium-copper hexacyanoferrate-modified magnetic nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 516, 375-382. doi:10.1016/j.colsurfa.2016.12.052
- Kiener, J., Limousy, L., Jeguirim, M., Le Meins, J.-M., Hajjar-Garreau, S., Bigoin, G., & Ghimbeu, C. M. (2019). Activated Carbon/Transition Metal (Ni, In, Cu) Hexacyanoferrate Nanocomposites for Cesium Adsorption. *Materials*, 12(8), 1253. doi:10.3390/ma12081253
- Koo, Y.-H., Yang, Y.-S., & Song, K.-W. (2014). Radioactivity release from the Fukushima accident and its consequences: A review. *Progress in Nuclear Energy*, 74, 61-70. doi:10.1016/j.pnucene.2014.02.013
- Loos-Neskovic, C., Ayrault, S., Badillo, V., Jimenez, B., Garnier, E., Fedoroff, M., ... Merinov, B. (2004). Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium. *Journal of Solid State Chemistry*, 177(6), 1817-1828.
- Ma, B., Oh, S., Shin, W. S., & Choi, S.-J. (2011). Removal of Co²⁺, Sr²⁺ and Cs⁺ from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM). *Desalination*, 276(1-3), 336-346. doi:10.1016/j.desal.2011.03.072
- Mimura, H., Lehto, J., & Harjula, R. (1997). Selective Removal of Cesium from Simulated High-level Liquid Wastes by Insoluble Ferrocyanides. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 34(6), 607-609. doi:10.1080/18811248.1997.9733715

- Murray-Rust, P. *Open-access collection of crystal structures of organic, inorganic, metal-organics compounds and minerals, excluding biopolymers*. Retrieved from <http://www.crystallography.net/cod/>
- Parajuli, D., Takahashi, A., Noguchi, H., Kitajima, A., Tanaka, H., Takasaki, M., ... Kawamoto, T. (2016). Comparative study of the factors associated with the application of metal hexacyanoferrates for environmental Cs decontamination. *Chemical Engineering Journal*, 283, 1322-1328. doi:10.1016/j.cej.2015.08.076
- Singh, S., Eapen, S., Thorat, V., Kaushik, C. P., Raj, K., & D'Souza, S. F. (2008). Phytoremediation of ¹³⁷cesium and ⁹⁰strontium from solutions and low-level nuclear waste by *Vetiveria zizanioides*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 69(2), 306-311. doi:10.1016/j.ecoenv.2006.12.004
- Sun, Sh. D., Zhang, X. Ch., Cui, J., & Liang Sh. H. (2020). Identification of the Miller indices of crystallographic plane: A tutorial and comprehensive review on fundamental theory, universal methods based on different case studies and matters needing attention, *RCS. Nanoscale*, 12,16657-16677, doi:10.1039/D0NR03637D
- Takahashi, A., Kitajima, A., Parajuli, D., Hakuta, Y., Tanaka, H., Ohkoshi, S., & Kawamoto, T. (2016). Radioactive cesium removal from ash-washing solution with high pH and high K⁺ concentration using potassium zinc hexacyanoferrate. *Chemical Engineering Research and Design*, 109, 513-518. doi:10.1016/j.cherd.2016.02.027
- Vincent, T., Vincent, C., & Guibal, E. (2015). Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents—A Mini-Review. *Molecules*, 20(11), 20582-20613. doi:10.3390/molecules201119718
- Vipin, A. K., Ling, S., & Fugetsu, B. (2014). Sodium cobalt hexacyanoferrate encapsulated in alginate vesicle with CNT for both cesium and strontium removal. *Carbohydrate Polymers*, 111, 477-484. doi:10.1016/j.carbpol.2014.04.037
- Vipin, A. K., Ling, S., & Fugetsu, B. (2016). Removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from water using MWCNT reinforced Zeolite-A beads. *Microporous and Mesoporous Materials*, 224 84-88 <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2015.11.024>
- Voronina, A. V., Noskov, Yu, A., Semenishchev V. S., & Gupta, D. K. (2020). Decontamination of seawater from ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr radionuclides using inorganic sorbents. *Journal of Environmental Radioactivity*, 217, 106210.
- Wang, L., Feng, M., Liu, C., Zhao, Y., Li, S., Wang, H., ... Li, S. (2009). Supporting of Potassium Copper Hexacyanoferrate on Porous Activated Carbon Substrate for Cesium Separation. *Separation Science and Technology*, 44(16), 4023-4035. doi:10.1080/01496390903183253
- Yasunari, T. J., Stohl, A., Hayano, R. S., Burkhart, J. F., Eckhardt, S., & Yasunari, T. (2011). Cesium-137 deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(49), 19530-19534. doi:10.1073/pnas.1112058108
- Zong, Y., Zhang, Y., Lin, X., Ye, D., Qiao, D., & Zeng, S. (2017). Correction: Facile synthesis of potassium copper ferrocyanide composite particles for selective cesium removal from wastewater in the batch and continuous processes. *RSC Advances*, 7(54), 33974-33974. doi:10.1039/c7ra90079a

APPLICATION OF COPPER HEXACYANOFERRATE IN THE REMOVAL OF CESIUM AND STRONTIUM IONS FROM AQUEOUS SOLUTION**Nguyen Dinh Trung^{1,2*}, Le Vu Tram Anh^{1,2}, Trương Dong Phương¹, Huỳnh Thị Anh Ly¹**¹Center for analysis and testing, Da Lat University, Lam Dong, Viet Nam²Faculty of Chemistry and Environment, Dalat University, Lam Dong, Vietnam

* Corresponding author: Nguyen Dinh Trung – Email: trungnd@dlu.edu.vn

Received: June 14, 2021; Revised: March 11, 2022; Accepted: March 24, 2022

ABSTRACT

Nanoscale copper hexacyanoferrate (CuHF) material was prepared by a low-cost chemical co-precipitation method. The research results show that CuHF is an effective adsorbent for both radioactive cesium and strontium ions. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) spectra, and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were performed to determine the morphologies of CuHF. The $\text{Cu}_{13}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{14} \cdot (2\text{K}) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ material has a cubic structure (space group $F-43$) in the range of 10 and 30 nm and a surface area of 462.42 m^2/g . The absorption of Cs^+ and Sr^{2+} ion depends on pH value; the maximum value of absorption capacity (q_{max}) of this material is recorded at pH 6. The Langmuir model was conformable to describe the adsorption process of both Cs^+ and Sr^{2+} ions by CuHF. According to the Langmuir model, the maximum adsorption capacity q_{max} obtained is 190.52 mg/g and 72.43 mg/g for Cs^+ and Sr^{2+} , respectively. The nanoscale copper hexacyanoferrate (CuHF) material in this study is evaluated as a potential and promising adsorbent in treating Cs^+ and Sr^{2+} ions in nuclear water because of their excellent adsorption capacity, easy and low-cost synthesis.

Keywords: adsorption; cesium; copper hexacyanoferrate; strontium; nanoparticle