

**Bài báo nghiên cứu**  
**ỨNG DỤNG VẬT LIỆU SILICA GEL MANG CHẤT LÔNG ION**  
**KHUNG BIS((TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL)AMIDE**  
**LÀM PHA TĨNH TRONG CỘT CHIẾT PHA RẮN**  
**ĐỂ PHÂN TÍCH KIM LOẠI NẶNG  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  VÀ  $Cd^{2+}$  TRONG NƯỚC**

*Nguyễn Diệu Linh, Đào Huỳnh Xuân Thủy, Trần Hoàng Phương\**

*Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam*

*\*Tác giả liên hệ: Trần Hoàng Phương – Email: [thphuong@hcmus.edu.vn](mailto:thphuong@hcmus.edu.vn)*

*Ngày nhận bài: 20-02-2024; Ngày nhận bài sửa: 22-3-2024; Ngày duyệt đăng: 22-5-2024*

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, vật liệu silica gel mang chất lông ion 3-alkyl-1-vinyl-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (XT1 và XT2) và 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (XT3) được tổng hợp thành công và xác định cấu trúc bằng các phương pháp FT-IR, TGA, EDX và BET. Sau các thí nghiệm khảo sát, vật liệu  $SiO_2$ -XT3 cho hiệu suất thu hồi tốt đối với 5 ion kim loại nặng là  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  với hiệu suất thu hồi trong khoảng từ 79-104% ở pH 8,5 với 1 mL dung môi rửa giải  $HNO_3/H_2O$  1 M. Trong điều kiện đã tối ưu, phương pháp này có thể phân tích ion kim loại nặng với LOQ từ 1,95-4,27  $\mu g/L$  đối với nước máy độ lặp lại tốt (RSD < 6%), đạt theo tiêu chuẩn AOAC.

**Từ khóa:** chất lông ion; kim loại nặng; chiết pha rắn; silica gel

## 1. Giới thiệu

Trong cơ thể con người và động vật thường chứa nhiều nguyên tố kim loại ở mức độ vi lượng, tuy nhiên khi hàm lượng vượt quá giới hạn cho phép sẽ trở thành mối lo ngại cho sức khỏe (Verma & Dwivedi, 2013). Các kim loại nặng gây ra các rối loạn trong cơ thể sống, ảnh hưởng đến sự sinh trưởng, phát triển của cơ, gây ra mất ngủ, chóng mặt, đãng trí, thần kinh, bệnh về gan, viêm thận, ung thư và có thể dẫn đến nguy cơ tử vong (Verma & Dwivedi, 2013). Tuy nhiên, kim loại nặng trong nước thường hiện diện ở nồng độ thấp và dễ bị nhiễu bởi các tác nhân khác. Do đó, phân tích kim loại nặng đòi hỏi phải có quá trình xử lý mẫu thích hợp với hàm lượng vết và siêu vết (Wang et al., 2017). Ngoài các phương pháp chiết lỏng-lỏng hay kết tủa thì chiết pha rắn cũng là một phương pháp tối ưu cho quá trình này. Ưu điểm chính của chiết pha rắn là sử dụng ít dung môi hữu cơ độc hại, dễ thực hiện, khả năng loại tạp cao và tự động hóa (Fritz & Macka, 2000).

---

**Cite this article as:** Nguyen Dieu Linh, Dao Huynh Xuan Thuy, & Tran Hoang Phuong (2024). Application of bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide coated onto silica gel as sorbent for extraction of  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  in water sample. *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 21(7), 1190-1202.

Việc thay đổi thành phần pha tĩnh của cột chiết pha rắn giúp chất phân tích được chọn lọc tốt hơn cũng như nồng độ được gia tăng đáng kể. Do đó, biến tính một số vật liệu có diện tích bề mặt lớn (silica gel, carbon vô định hình, graphene oxide) để tăng khả năng làm giàu và tính chọn lọc chất phân tích là cần thiết. Ngày nay, chất lỏng ion là một trong những hợp chất hữu cơ đã và đang được nghiên cứu trong lĩnh vực hấp phụ thông qua việc mang các chất lỏng ion này lên silica gel (Karel et al., 2016; Nguyen et al., 2020; Nguyen et al., 2018; Tran et al., 2017). Pha tĩnh silica mang chất lỏng ion alkyylimidazolium gắn dây C18 (SiO<sub>2</sub>–(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>–Im–C<sub>18</sub>) đã được tổng hợp và ứng dụng làm giàu vết kim loại nặng trong mẫu nước. Kết quả của phân tích ICP-MS cho thấy giới hạn phát hiện (LOD) đối với Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup> lần lượt là 0,724; 11,329; 4,571; 0,112 và 0,819 mg/L, tương ứng với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) trong khoảng 0,941-1,351% và hệ số làm giàu là 150 (Nguyen et al., 2022). Tương tự, vật liệu chất lỏng ion gắn trên carbon nanosphere [NMIIM]Br-CNSs cũng được sử dụng như một tác nhân tạo phức trong việc tách và làm giàu Cu<sup>2+</sup> và Pb<sup>2+</sup> trong nước thải, nước biển và trong gia vị hằng ngày với hệ số làm giàu khoảng 300 (giới hạn phát hiện là 0,30-1,76 µg/L) (Aliyari et al., 2016). La<sup>3+</sup> trong nước cũng được phân tích một cách chọn lọc và hiệu quả bằng quá trình chiết pha rắn sử dụng SG-N-PhenacylPyrNTf<sub>2</sub> mang lên silica gel làm pha tĩnh (Marwani & Alsafrani, 2013).

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sẽ tổng hợp các chất lỏng ion thế hệ mới khung imidazolium và 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium mang lên silica gel. Các vật liệu này sẽ được ứng dụng làm pha tĩnh cho cột chiết pha rắn dùng trong xử lý mẫu nước chứa Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> và Cd<sup>2+</sup>.

## 2. Vật liệu và phương pháp

### 2.1. Hóa chất

Chuẩn phân tích Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> và Cd<sup>2+</sup> (1000 ppm) và các hóa chất 1-vinyl imidazole, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, octyl bromide, decyl bromide và lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide được mua từ Sigma-Aldrich. Các dung môi như methanol, ethanol và muối potassium dihydrogenphosphate được mua từ Xilong (Trung Quốc).

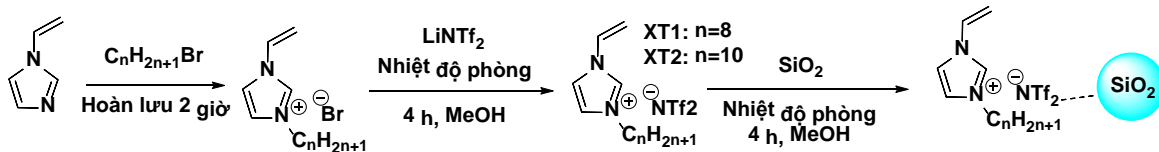
### 2.2. Thiết bị và dụng cụ

Phản ứng tổng hợp vật liệu được thực hiện trên máy khuấy từ (IKA, Mĩ). Thiết bị quang phổ nguồn plasma cảm ứng cao tần kết nối khối phổ ICP-MS (Agilent ICP-MS 7700x).

**Bảng 1.** Thông số kỹ thuật đo ICP-MS

Thông số	Giá trị	Thông số	Giá trị
Chế độ Plasma	Cơ bản	Tốc độ dòng khí pha loãng (L/min)	0,0
RF power (W)	1550	Điều chỉnh ống kính	Autotune
Nhiệt độ buồng phun (°C)	2	Tốc độ dòng khí cell (mL/min)	4,3
Độ sâu mẫu (mm)	10	Năng lượng (V)	5,0
Tốc độ dòng khí máy phun sương (L/min)	1,09	Số nguyên tố	25 analytes, 5 ISTDs

**2.3. Quy trình điều chế vật liệu silica gel mang chất lỏng ion XT1 và XT2**



**Hình 1.** Quy trình điều chế vật liệu  $SiO_2$ -XT1 và  $SiO_2$ -XT2

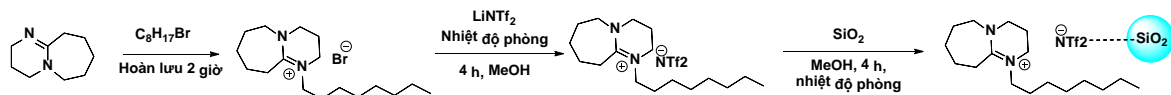
Trước tiên, silica gel sẽ được hoạt hóa bằng cách un hoàn lưu hỗn hợp silica gel và nitric acid (tỉ lệ 1:2) trong 4 giờ. Sau đó, silica gel được rửa bằng nước cất và kiểm tra bằng giấy pH đến môi trường trung tính ( $pH \approx 7$ ). Sau đó, silica gel tiếp tục được khuấy trong dung dịch HCl ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ để loại các oxide kim loại lẫn trong silica gel. Silica gel hoạt hóa sẽ được rửa bằng nước cất đến khi pH đạt trung tính ( $pH \approx 7$ ). Silica gel sau rửa sẽ được sấy khô ở  $100\text{ }^\circ C$  trong tủ sấy trong 24 giờ (Gharehbaghi & Shemirani, 2012).

Để điều chế vật liệu từ silica gel hoạt hóa và các chất lỏng ion, bước đầu tiên, chất lỏng ion sẽ được tổng hợp bằng cách khuấy hoàn lưu hỗn hợp gồm 1-vinylimidazole (5 mmol; 0,47 g) và 2 loại alkyl bromide là octyl bromide (5 mmol; 0,96 g) và decyl bromide (5 mmol; 1,7 g) trong 2 giờ ở  $100\text{ }^\circ C$  để thu được 2 loại chất lỏng ion lần lượt là 3-octyl-1-vinyl-1H-imidazol-3-ium bromide và 3-decyl-1-vinyl-1H-imidazol-3-ium bromide có dạng lỏng sánh màu vàng. Các chất lỏng ion được tạo thành sẽ được rửa bằng dung môi diethyl ether (3 mL x 3). Tiếp theo, cho hỗn hợp 3-alkyl-1-vinyl-1H-imidazol-3-ium bromide (5 mmol) và muối lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (5 mmol; 1,5 g) hoà tan hoàn toàn trong 20 mL methanol ở nhiệt độ phòng trong 4 h. Hỗn hợp dung dịch sau phản ứng được lọc qua celite để loại muối vô cơ. Dung dịch sau lọc được cô quay để loại hoàn toàn dung môi thu được chất lỏng ion sánh màu vàng nhạt lần lượt là 3-octyl-1-vinyl-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (XT1) và 3-decyl-1-vinyl-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (XT2). Cuối cùng, chất lỏng ion 3-alkyl-1-vinyl-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (2 g) được khuấy với silica gel hoạt hóa (6 g) trong dung môi methanol trong 12 h. Sau đó, hỗn hợp sau phản ứng được cô quay để thu được hai vật liệu là  $SiO_2$ -XT1 và  $SiO_2$ -XT2 màu trắng mịn.

**2.4. Quy trình điều chế vật liệu silica gel mang chất lỏng ion  $SiO_2$ -XT3**

Để điều chế vật liệu  $SiO_2$ -XT3 từ silica gel hoạt hóa và các chất lỏng ion XT3, bước đầu tiên, chất lỏng ion sẽ được tổng hợp bằng cách khuấy hoàn lưu hỗn hợp gồm 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (5 mmol; 0,76 g) và octyl bromide (5 mmol; 0,96 g) và decyl bromide (5 mmol; 1,7 g) trong 2 giờ ở  $100\text{ }^\circ C$  để thu được dạng lỏng sánh màu trắng. Các chất lỏng ion được tạo thành sẽ được rửa bằng dung môi diethyl ether (3 mL x 3). Tiếp theo, cho hỗn hợp 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium bromide (5 mmol) và muối lithium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (5 mmol; 1,5 g) hoàn tan hoàn toàn trong 20 mL methanol ở nhiệt độ phòng trong 4 h. Hỗn hợp dung dịch sau phản ứng được lọc qua celite để loại muối vô cơ. Dung dịch sau lọc được cô quay để loại hoàn toàn dung môi thu được

chất lỏng ion sánh màu trắng là 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (XT3). Cuối cùng, chất lỏng ion 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (2 g) được khuấy với silica gel hoạt hóa (6 g) trong dung môi methanol trong 12 h. Sau đó, hỗn hợp sau phản ứng được cô quay để thu được vật liệu là SiO<sub>2</sub>-XT3 màu trắng mịn.



Hình 2. Quy trình điều chế vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT3

## 2.5. Quy trình khảo sát quá trình chiết pha rắn kim loại nặng

Cân 200 mg vật liệu silica gel mang chất lỏng ion và nhồi vào cột Strata SPE được cố định bằng 2 màng lọc 20 µm Molderd Frits cho loại 3 mL. Thực hiện cố định miếng frit với lực đẩy là như nhau cho từng cột. Dung dịch hỗn hợp chuẩn 50 µg/L gồm các ion kim loại nặng Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ở pH = 8,5 (30 mL) được tải qua cột chiết pha rắn chứa 200 mg mỗi vật liệu. Sau đó, cột SPE được rửa giải bằng 1 mL dung dịch HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (1 M). Dịch rửa giải sau đó được thổi khô và định mức bằng HNO<sub>3</sub> 2% và phân tích bằng ICP-MS.

### 2.5.1. Tối ưu quy trình làm giàu mẫu trên vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT1

Thực hiện các khảo sát bao gồm xác định pH tối ưu, thể tích mẫu tối đa tải qua cột, thể tích dung môi rửa giải, điều kiện thổi khô và đánh giá hiệu suất thu hồi, độ lặp lại của quá trình làm giàu hỗn hợp ion kim loại nặng Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> và Cd<sup>2+</sup>.

### 2.5.2. Thẩm định phương pháp

Sau quá trình tối ưu hóa, quy trình phân tích được định lượng dựa trên các tiêu chí như giới hạn phát hiện (LOD), giới hạn định lượng (LOQ) trong các mẫu thực tế, khoảng tuyến tính, đánh giá độ lặp lại, độ ổn định của phương pháp, và hiệu suất thu hồi trên một số mẫu thực tế. Mẫu nước máy được lấy tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Thành phố Hồ Chí Minh và được chỉnh pH đến 8,5 và được bảo quản ở nhiệt độ phòng. Sau đó, 12 mẫu nước máy sẽ được chia thành 2 nhóm với 6 mẫu được thêm chuẩn ion kim loại với nồng độ 5 µg/L và 6 mẫu được thêm chuẩn với nồng độ là 20 µg/L. Các mẫu thật sẽ được tải qua cột vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT3 với quy trình chiết pha rắn đã được tối ưu hóa. Dịch rửa giải sau đó được định mức bằng dung dịch HNO<sub>3</sub> 2% và nồng độ các ion kim loại sẽ được xác định bằng phương pháp ICP-MS. Giới hạn định lượng và giới hạn phát hiện được tính toán theo công thức như sau:

$$\text{LOD} = 3\text{SD}$$

$$\text{LOQ} = 3\text{LOD}$$

(trong đó, SD là độ lệch chuẩn của 6 mẫu nước máy được thêm chuẩn)

Độ tái lặp được khảo sát thông qua việc lặp lại kết quả của 6 mẫu dung dịch đã được tải qua cột với nồng độ như nhau, kết quả sau khi phân tích sẽ được tính toán khoảng tin cậy dựa theo công thức

$$\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\bar{x}}$$

(trong đó,  $\bar{x}$  là nồng độ trung bình của 6 mẫu khảo sát)

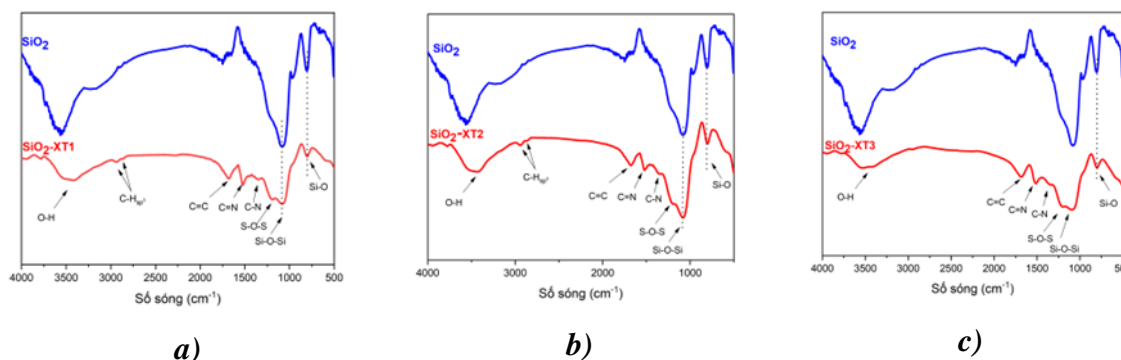
### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Xác định cấu trúc và hình thái của vật liệu chất lỏng ion tẩm lên silica gel

Các đặc tính cấu trúc và hình thái của các vật liệu được tổng hợp từ chất lỏng ion mang trên silica gel hoạt hóa thông qua tương tác vật lí được xác nhận bằng quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), phổ cộng hưởng từ hạt nhân  $^1\text{H}$  và  $^{13}\text{C}$ -NMR, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phương pháp đo diện tích bề mặt Brunauer-Emmett-Teller (BET). Trong giai đoạn đầu, bề mặt silica gel được hoạt hóa thông qua phản ứng thủy giải các nối Si-O-Si trên bề mặt để tạo ra các nối Si-OH tự do (Gharehbaghi & Shemirani, 2012). Với 3 loại vật liệu đã tổng hợp ở phần thực nghiệm thì chất lỏng ion tương tác vật lí với silica gel thông qua liên kết hydrogen (Vafaezadeh & Fattahi, 2014).

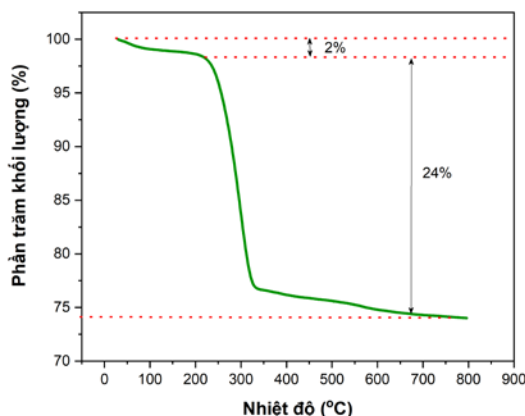
Trong phổ FT-IR (Hình 3a), các đỉnh hấp thụ của silica hoạt hóa ở  $1079\text{ cm}^{-1}$  và  $792\text{ cm}^{-1}$  được quy cho các tín hiệu bất đối xứng và đối xứng của liên kết Si-O-Si, kèm theo đỉnh hấp thụ rộng điển hình của nhóm hydroxyl (-OH) tại  $3517\text{ cm}^{-1}$  (Xu et al., 2015). Bên cạnh đó, phổ FT-IR của vật liệu từ silica gel và chất lỏng ion XT1 cho thấy đỉnh hấp thụ của liên kết C-H ( $\text{sp}^3$ ) tại  $2940\text{ cm}^{-1}$  và  $2859\text{ cm}^{-1}$  ứng với dao động của góc methyl hoặc methylene có trong cấu trúc vật liệu (Amarasekara & Owereh, 2010; Berktaş et al., 2020), đỉnh hấp thụ của C=C trong vòng hương phương được quan sát ở  $1677\text{ cm}^{-1}$ , đỉnh hấp thụ của liên kết C=N và C-N lần lượt tại  $1521\text{ cm}^{-1}$  và  $1361\text{ cm}^{-1}$ . Ngoài ra, đỉnh hấp thụ tại  $1189\text{ cm}^{-1}$  ứng với sự dao động của S-O-S (Amarasekara & Owereh, 2010). Các tín hiệu của C-H ( $\text{sp}^3$ ), C=N, C=C trong vòng hương phương có thể quan sát rõ ràng trên phổ FT-IR của vật liệu  $\text{SiO}_2$ -XT1. Tương tự như phổ của vật liệu  $\text{SiO}_2$ -XT1, phổ FT-IR của vật liệu  $\text{SiO}_2$ -XT2 (Hình 3b) cũng cho các đỉnh hấp thụ đặc trưng. Dữ liệu trên chỉ ra rằng, ion  $\text{Br}^-$  đã trao đổi thành công với anion trifluoromethanesulfonate. Bên cạnh đó, chất lỏng ion mang nhóm alkyl (C-8) và (C-10) đã được cố định thành công trên silica gel hoạt hóa.

Đối với vật liệu  $\text{SiO}_2$ -XT3 (Hình 3c), phổ FT-IR cho thấy đỉnh hấp thụ của nhóm  $\text{NH}_2$  tại  $3543\text{ cm}^{-1}$ , đỉnh hấp thụ của liên kết C-H ( $\text{sp}^3$ ) tại  $2900\text{ cm}^{-1}$  và  $2871\text{ cm}^{-1}$ , đỉnh hấp thụ của C=C trong vòng hương phương được quan sát ở  $1683\text{ cm}^{-1}$ . Ngoài ra, tín hiệu của C-N được quan sát thấy tại  $1337\text{ cm}^{-1}$  và tín hiệu C=N hấp thụ tại  $1513\text{ cm}^{-1}$ . Do đó, có thể thấy rằng chất lỏng ion XT3 đã được gắn thành công lên bề mặt silica gel hoạt hóa. Dựa trên các đỉnh hấp thụ trên phổ hồng ngoại FT-IR, các chất lỏng ion đã được gắn thành công lên bề mặt silica gel hoạt hóa dựa trên tương tác hóa học.



**Hình 3.** Phổ FT-IR của a) vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT1, b) vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT2, c) vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT3

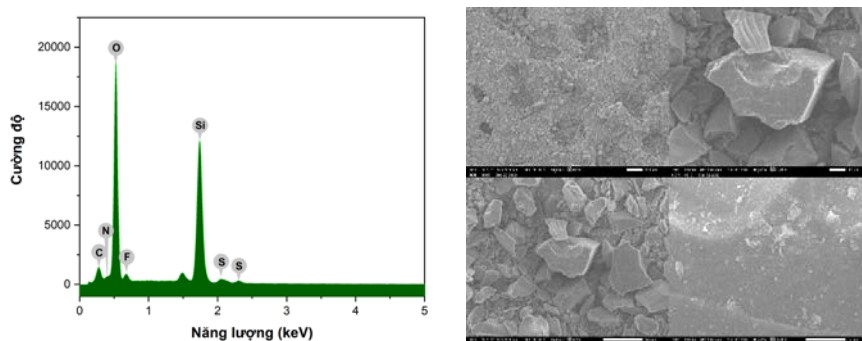
Phương pháp phân tích trọng lượng nhiệt (Hình 4) đã được sử dụng để xác định độ bền nhiệt và khối lượng của chất lỏng ion phủ trên bề mặt của silica gel hoạt hóa. Việc đo lường được tiến hành trong khoảng nhiệt độ từ 25-800 °C, với tốc độ gia nhiệt là 20 °C/phút trong môi trường nitrogen. Kết quả cho thấy vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT1 đã trải qua một sự giảm trọng lượng khoảng 2% ở nhiệt độ dưới 150 °C do sự bay hơi của dung môi và nước. Đồng thời, sự giảm mạnh về trọng lượng lên đến 24% từ 250 đến 800 °C có nguyên nhân từ lớp hợp chất hữu cơ tương ứng với chất lỏng ion. Kết quả phân tích trọng lượng nhiệt đã chứng minh hiệu quả của quá trình tổng hợp silica gel gắn chất lỏng ion.



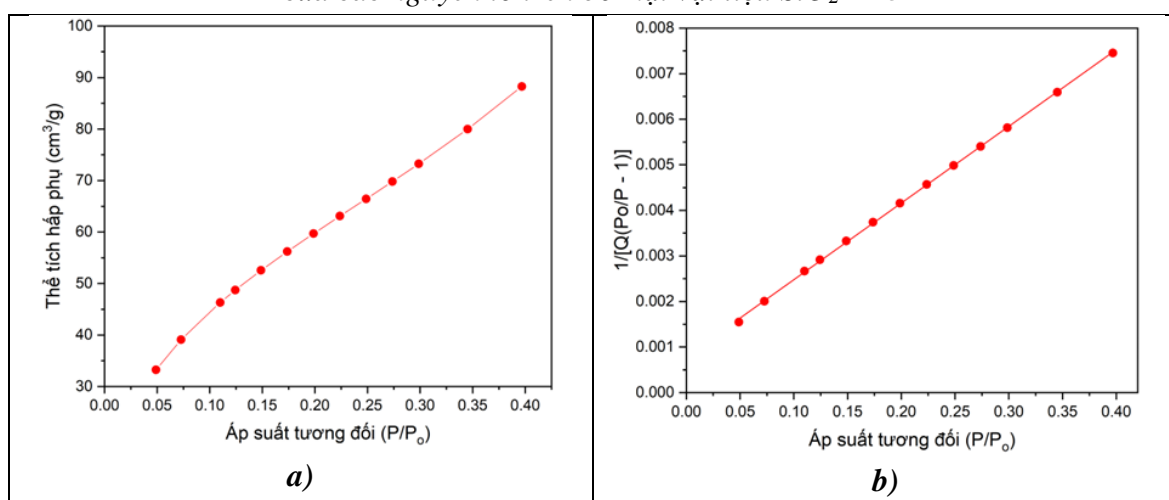
**Hình 4.** TGA của vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT3

Các nguyên tố có mặt trên bề mặt silica gel được đánh giá bằng phương pháp quang phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX). Kết quả từ giản đồ EDX cho thấy sự hiện diện của carbon, fluorine, oxygen, silicon, nitrogen và sulfur trong cấu trúc của vật liệu, chứng minh rằng quá trình phủ chất lỏng ion trên bề mặt của silica gel đã thành công (Hình 5). Hình ảnh phân bố nguyên tố cho thấy sự phân bố đồng đều của C, N, O, Si, F và S trên bề mặt silica gel. Sau quá trình tổng hợp bằng cách gắn chất lỏng ion lên bề mặt silica, vật liệu có dạng phiến và có kích thước không đồng đều. Ngoài ra, trên bề mặt hạt silica cũng xuất hiện các kênh vĩ mô, chứng tỏ các chất lỏng ion đã được gắn thành công lên bề mặt của silica gel hoạt hóa.





**Hình 5.** Giản đồ EDX, ảnh chụp SEM và ảnh phân bố của các nguyên tố trên bề mặt vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT3



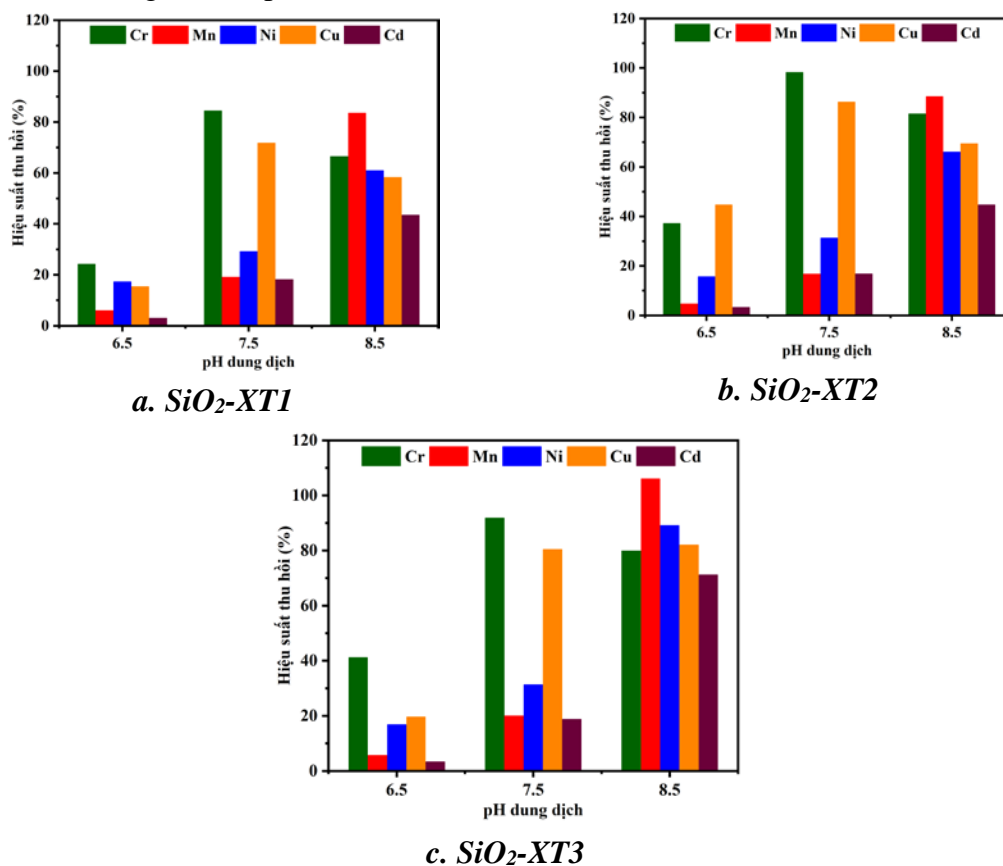
**Hình 6.** a) Đường đẳng nhiệt hấp phụ của SiO<sub>2</sub>-XT3  
b) Đồ thị biểu diễn  $1/[Q((P_0/P)^{-1})]$  theo  $P/P_0$

Ngoài ra, dựa trên đường đẳng nhiệt lưu giữ N<sub>2</sub> ở 350 °C (Hình 6a), và đồ thị biểu diễn giá trị  $1/[Q((P_0/P)^{-1})]$  theo áp suất tương đối của phương pháp đo diện tích bề mặt, kết quả cho thấy diện tích bề mặt (BET) của vật liệu là 246,9683 m<sup>2</sup>/g với bán kính lỗ xốp trung bình là 22,116 Å. Có thể nhận thấy rằng, sau khi gắn chất lỏng ion thông qua tương tác vật lí lên bề mặt silica gel hoạt hóa, một phần chất lỏng ion đã đi vào các lỗ xốp làm giảm diện tích bề mặt vật liệu so với silica gel ban đầu (450 m<sup>2</sup>/g), đồng thời cũng làm giảm bán kính lỗ xốp trung bình của vật liệu so với silica gel.

### 3.2. Khảo sát sự ảnh hưởng của pH đến hiệu suất thu hồi hỗn hợp kim loại nặng

Trong nghiên cứu này, có 3 loại vật liệu silica gel mang 3 loại chất lỏng khác nhau được tổng hợp và khảo sát khả năng lưu giữ hỗn hợp. Đồng thời, pH của dung dịch ban đầu góp phần ảnh hưởng đến sự tồn tại của các ion kim loại nặng nên pH của dung dịch cũng được khảo sát trong nghiên cứu này (Hình 7). Dung dịch hỗn hợp chuẩn 50 µg/L của hỗn hợp gồm Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, ở pH = 8,5 (30 mL) được tải qua cột chiết pha rắn chứa 200 mg mỗi vật liệu. Sau đó, cột SPE được rửa giải bằng 1 mL dung dịch HNO<sub>3</sub>/Ethanol (1M), lọc qua màng lọc 0,45 µm, thổi khô, định mức bằng HNO<sub>3</sub> 2% và phân tích bằng ICP-

MS. Thông thường, trong môi trường pH thích hợp, các ion kim loại có thể tạo phức với anion bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (Williams et al., 2005) trên 3 loại vật liệu đã được tổng hợp làm tăng hiệu suất thu hồi của các ion kim loại nặng. Dựa trên kết quả thực nghiệm ở Hình 7, trong khoảng pH từ 7,5-8,5 cho khả năng lưu giữ đối với cation  $Cr^{3+}$  và  $Cu^{2+}$ , các cation còn lại gồm  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  và  $Cd^{2+}$  cho khả năng lưu giữ tốt hơn ở pH 8,5 trên cả ba loại vật liệu. Trong đó, có thể thấy vật liệu  $SiO_2$ -XT3 cho khả năng lưu giữ tốt đối hỗn hợp các cation kim loại nặng, biểu hiện qua hiệu suất thu hồi đối với 5 cation kim loại nặng từ 75-104%. Vì vậy, vật liệu  $SiO_2$ -XT3 được chọn làm vật liệu để xác định các điều kiện làm giàu tối ưu ở các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 7. Khảo sát sự ảnh hưởng của pH

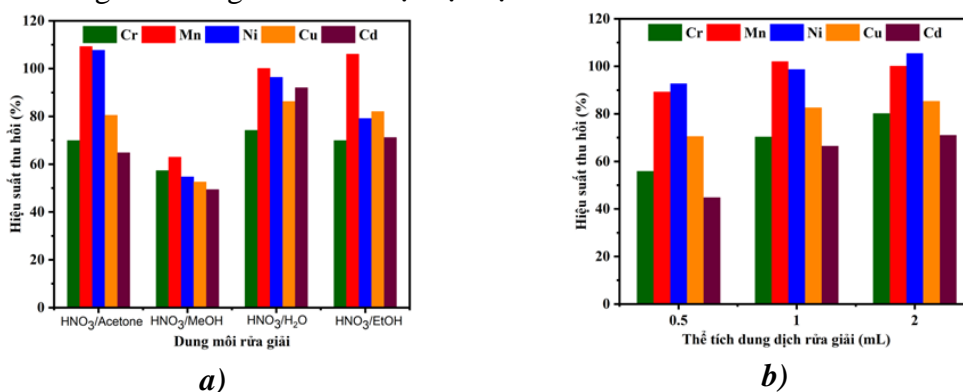
đến hiệu suất thu hồi các ion kim loại nặng ở từng loại vật liệu tổng hợp

### 3.3. Khảo sát sự ảnh hưởng của dung môi rửa giải và thể tích rửa giải đến độ thu hồi các ion kim loại nặng

Dung môi rửa giải cũng là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi của các ion kim loại nặng. Dung dịch hỗn hợp chuẩn 50  $\mu\text{g/L}$  của hỗn hợp gồm  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , ở pH = 8,5 (30 mL) được tải qua cột chiết pha rắn chứa 200 mg mỗi vật liệu được tải qua cột chiết pha rắn chứa 200 mg vật liệu  $SiO_2$ -XT3. Sau đó, cột SPE được rửa giải bằng 1 mL của các hệ dung môi khác nhau như  $HNO_3$ /Acetone,  $HNO_3$ /MeOH,  $HNO_3$ / $H_2O$  và  $HNO_3$ /Ethanol với nồng độ 1M cho tất cả các loại dung môi rửa giải. Sau



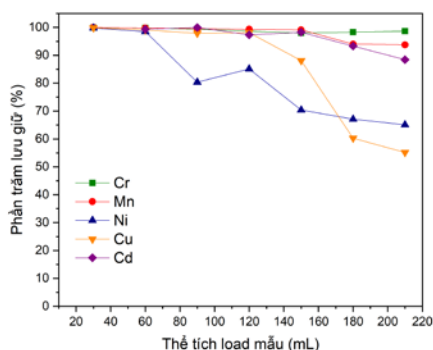
cùng, lọc qua màng lọc 0,45  $\mu\text{m}$ , thổi khô, định mức bằng  $\text{HNO}_3$  2% và phân tích bằng ICP-MS. Kết quả Hình 8a cho thấy là hệ dung môi  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  1 M là tối ưu với hiệu suất thu hồi của  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Cd}^{2+}$  với hiệu suất thu hồi trong khoảng từ 78-100%. Tiếp theo đó, hệ dung môi  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  1 M sẽ tiếp tục được áp dụng để khảo sát thể tích rửa giải thích hợp với cùng quy trình tải mẫu như trên. Từ biểu đồ cột ở Hình 8b, ở thể tích rửa giải là 0,5mL, hiệu suất thu hồi của các kim loại nhìn chung còn khá thấp, chẳng hạn như hiệu suất thu hồi của  $\text{Cd}^{2+}$  thấp hơn 50%. Trong khi đó, thể tích rửa giải 1 mL và 2 mL cho hiệu suất thu hồi không có sự chênh lệch đáng kể. Vì vậy, 1 mL thể tích  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  1 M sẽ được lựa chọn để làm dung môi rửa giải đối với cột vật liệu  $\text{SiO}_2\text{-XT3}$ .



Hình 8. Khảo sát sự ảnh hưởng của a) loại dung môi rửa giải và b) thể tích dung môi rửa giải đến hiệu suất thu hồi kim loại nặng

### 3.4. Khảo sát sự ảnh hưởng của thể tích mẫu tải đến khả năng lưu giữ kim loại nặng

Thể tích mẫu lớn nhất hay khả năng làm giàu của vật liệu là thể tích mẫu tải qua chất hấp phụ  $\text{SiO}_2\text{-XT3}$  mà tại thể tích này không bị rò rỉ kim loại nặng (Hình 9). Các thể tích khác nhau (từ 30 đến 210 mL) dung dịch hỗn hợp chuẩn 50  $\mu\text{g/L}$  của  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Cd}^{2+}$  được tải qua cột chiết pha rắn chứa 200 mg vật liệu  $\text{SiO}_2\text{-XT3}$ . Sau đó, dung dịch hứng được lọc qua màng lọc 0,45  $\mu\text{m}$ , thổi khô, định mức bằng  $\text{HNO}_3$  2% và phân tích bằng ICP-MS. Với các ion kim loại nặng như  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  thì hầu như khi tải từ 30 đến 150mL mẫu thì giá trị phần trăm lưu giữ không thay đổi đáng kể, từ 180 đến 210 mL thì có sự giảm nhẹ khả năng lưu giữ. Trong khi đó, với  $\text{Cu}^{2+}$  thì giá trị phần trăm lưu giữ bắt đầu giảm từ 150 mL, tuy nhiên vẫn ở mức trên 85% và giảm mạnh khi tăng thể tích tải cao hơn 150 mL. Phần trăm lưu giữ của  $\text{Ni}^{2+}$  bắt đầu giảm ở thể tích 90 mL và duy trì trên 75% ở thể tích 120 mL. Vì vậy, thể tích mẫu lớn nhất mà các ion kim loại nặng có thể hấp phụ tốt lên bề mặt vật liệu  $\text{SiO}_2\text{-XT3}$  là 120 mL.



Hình 9. Khảo sát sự ảnh hưởng của thể tích mẫu tải đến hiệu suất thu hồi các ion kim loại nặng

### 3.5. Thẩm định phương pháp

Đường chuẩn được xây dựng dựa trên nồng độ chất phân tích của mẫu trong khoảng nồng độ từ 0 ppb đến 1000 ppb. Kết quả phương trình hồi quy tuyến tính ở dạng  $y = a + bx$ , trong đó x là nồng độ của chất phân tích và y là tỉ lệ của chất phân tích trên nội chuẩn. Kết quả thu được cho thấy độ tuyến tính của bốn kim loại cao ( $0,9950 \leq R^2 \leq 1$ ) Bảng 2.

Bảng 2. Đường chuẩn của kim loại phân tích

Kim loại	Phương trình hồi quy tuyến tính	R <sup>2</sup>
Cr	$y = 0,4507x + 2,4860$	0,9998
Mn	$y = 0,0463x - 0,0097$	0,9999
Ni	$y = 0,2329x + 5,4233$	0,9998
Cu	$y = 0,6305x + 0,0603$	0,9997
Cd	$y = 0,0142x - 0,0013$	0,9999

Áp dụng quy trình đã tối ưu để phân tích các mẫu nước sinh hoạt. Các mẫu nước này được lấy theo TCVN 6663:2016, mẫu đựng trong chai nhựa PE và bảo quản ở 4 °C ở phòng thí nghiệm, mẫu được lọc cặn rắn bằng giấy lọc định tính trước khi tải qua cột. Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) được khảo sát trên mẫu nước sinh hoạt tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh. Trong thí nghiệm này, chuẩn bị 6 mẫu thực giống nhau ở 2 nồng độ lần lượt là 5 µg/L và 20 µg/L nạp qua 12 cột như nhau với quy trình tối ưu đã được khảo sát, sau đó hàm lượng kim loại được xác định bằng ICP-MS. Kết quả thu được thể hiện trong Bảng 3 cho thấy, giới hạn phát hiện của các kim loại nặng của phương pháp làm giàu sử dụng vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT3 trong khoảng 2,57-4,01 µg/L với giá trị RSD của các ion kim loại nặng bé hơn 6%. Bảng 4 là kết quả của phương pháp thêm chuẩn vào mẫu thật. Dựa vào kết quả Bảng 4, hiệu suất thu hồi của các ion kim loại nặng trong mẫu thật có giá trị lớn hơn 90%, đạt hiệu suất thu hồi theo tiêu chuẩn AOAC ở mức nồng độ 10 µg/L (60-110%). Điều này chứng tỏ, vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT3 có tiềm năng để áp dụng làm vật liệu pha tĩnh của cột chiết pha rắn trong thực tế.

**Bảng 3. Kết quả LOD và LOQ của thiết bị**

Chất phân tích	LOQ (µg/L)	LOD (µg/L)	RSD (%)
Cr <sup>3+</sup>	4,01	13,38	5,66
Mn <sup>2+</sup>	4,27	14,25	5,99
Ni <sup>2+</sup>	1,95	6,50	3,40
Cu <sup>2+</sup>	2,29	7,65	4,99
Cd <sup>2+</sup>	2,57	8,55	4,46

**Bảng 4. Nồng độ các ion kim loại nặng trong nước máy**

Mẫu thật	Nước máy		Hiệu suất thu hồi (%)	
	Nồng độ chuẩn thêm vào (µg/L)			
		5	20	
Nồng độ	Cr	4,72 ± 1,21	20,97 ± 2,63	91,89
	Mn	4,75 ± 1,22	23,48 ± 1,66	92,47
	Ni	3,82 ± 0,61	18,01 ± 1,89	97,53
	Cu	3,07 ± 0,65	18,59 ± 1,39	94,20
	Cd	3,84 ± 0,75	19,65 ± 1,49	94,41

#### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu silica gel mang chất lỏng ion đã được tổng hợp dựa trên 2 khung hợp chất hữu cơ là 1-vinylimidazole (SiO<sub>2</sub>-XT1 và SiO<sub>2</sub>-XT2), và 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (SiO<sub>2</sub>-XT3) thông qua tương tác vật lí. Các vật liệu đã được xác định cấu trúc bằng các phương pháp như FT-IR, NMR, TGA, SEM-EDX, BET. Thông qua các khảo sát, vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT3 cho khả năng ứng dụng làm pha tĩnh để chiết pha rắn một số kim loại nặng ở hàm lượng vết trong mẫu nước máy với hiệu suất thu hồi cao và RSD phù hợp theo tiêu chuẩn AOAC. Trong đó, dung dịch hỗn hợp chuẩn 50 µg/L của Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> và Cd<sup>2+</sup> ở pH = 8,5 (30 mL) được tải qua cột chiết pha rắn chứa 200 mg vật liệu SiO<sub>2</sub>-XT3 thì cột SPE được rửa giải bằng 1 mL dung dịch HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O 1 M. Kết quả cho thấy hiệu suất thu hồi của Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> và Cd<sup>2+</sup> lần lượt là 100, 110 và 81%.

- ❖ **Tuyên bố về quyền lợi:** Các tác giả xác nhận hoàn toàn không có xung đột về quyền lợi.
- ❖ **Lời cảm ơn:** Nghiên cứu này được hỗ trợ kinh phí từ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM, mã số U2022-17.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Aliyari, E., Alvand, M., & Shemirani, F. (2016). Modified surface-active ionic liquid-coated magnetic graphene oxide as a new magnetic solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace nickel. *RSC Adv.*, 6(69), 64193-64202. <https://doi.org/10.1039/C6RA04163A>
- Amarasekara, A. S., & Owereh, O. S. (2010). Synthesis of a sulfonic acid functionalized acidic ionic liquid modified silica catalyst and applications in the hydrolysis of cellulose. *Catal. Commun.*, 11(13), 1072-1075. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.05.012>
- Berktaş, I., Ghafar, A. N., Fontana, P., Caputcu, A., Menciloglu, Y., & Okan, B. S. (2020). Facile synthesis of graphene from waste tire/silica hybrid additives and optimization study for the fabrication of thermally enhanced cement grouts. *Molecules*, 25(4), Article 886. <https://doi.org/10.3390/molecules25040886>
- Fritz, J. S., & Macka, M. (2000). Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis. *J. Chromatogr. A*, 902(1), 137-166. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00792-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00792-5)
- Gharehbaghi, M., & Shemirani, F. (2012). Ionic liquid modified silica sorbent for simultaneous separation and preconcentration of heavy metals from water and tobacco samples prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Methods*, 4(9), 2879-2886. <https://doi.org/10.1039/C2AY25171J>
- Karel, G., Kathleen, L., & Koen, B. (2016). Ionic Liquid Crystals: Versatile Materials. *Chem. Rev.*, 116(8), 4643-4807. <https://doi.org/10.1021/cr400334b>
- Marwani, H. M., & Alsafrani, A. E. (2013). New solid phase extractor based on ionic liquid functionalized silica gel surface for selective separation and determination of lanthanum. *J. Anal. Sci. Technol.*, 4(1), 1-10. <https://doi.org/10.1186/2093-3371-4-13>
- Nguyen, H. T., Truong, V. A., & Tran, P. H. (2020). Synthesis of polyhydroquinolines and propargylamines through one-pot multicomponent reactions using an acidic ionic liquid immobilized onto magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as an efficient heterogeneous catalyst under solvent-free sonication. *RSC Adv.*, 10(42), 25358-25363. <https://doi.org/10.1039/D0RA04008H>
- Nguyen, P. T., Nguyen, T. N., Nguyen, V. S., Nguyen, H. T., Ngo, D. K. T., & Tran, P. H. (2018). 1-Alkenyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquids: novel and low-viscosity ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells. *RSC Adv.*, 8(24), 13142-13147. <https://doi.org/10.1039/C7RA12904A>
- Nguyen, T.-H. D., Huynh, T. T. T., Dang, M.-H. D., Nguyen, L. H. T., Doan, T. L. H., Nguyen, T. P., Nguyen, M.A., Tran, P. H. (2022). Ionic liquid-immobilized silica gel as a new sorbent for solid-phase extraction of heavy metal ions in water samples. *RSC Adv.*, 12(31), 19741-19750. <https://doi.org/10.1039/D2RA02980D>
- Tran, P. H., Nguyen, A.-T. D., Nguyen, H. T., & Le, T. N. (2017). Brønsted acidic ionic liquid-promoted direct C3-acylation of N-unsubstituted indoles with acid anhydrides under microwave irradiation. *RSC Adv.*, 7(86), 54399-54406. <https://doi.org/10.1039/C7RA11362E>
- Vafaezadeh, M., & Fattahi, A. (2014). Interaction of ionic liquids with the surface of silica gel using nanocluster approach: a combined density functional theory and experimental study. *J. Phy. Org. Chem.*, 27(2), 163-167. <https://doi.org/10.1002/poc.3243>

- Verma, R., & Dwivedi, P. (2013). Heavy metal water pollution-A case study. *Recent Res. Sci. Technol.*, 5(5), 98-99.
- Wang, L., Gong, X., Wang, R., Gan, Z., Lu, Y., & Sun, H. (2017). Application of an immobilized ionic liquid for the passive sampling of perfluorinated substances in water. *Journal of Chromatography A*, 1515, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.08.001>
- Williams, D. B., Stoll, M. E., Scott, B. L., Costa, D. A., & Oldham Jr, W. J. (2005). Coordination chemistry of the bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anion: molecular interactions in room temperature ionic liquids. *Chem. Commun.*, (11), 1438-1440. <https://doi.org/10.1039/B416830E>
- Xu, H., Zhao, H., Song, H., Miao, Z., Yang, J., Zhao, J., Liang, N., Chou, L. (2015). Functionalized ionic liquids supported on silica as mild and effective heterogeneous catalysts for dehydration of biomass to furan derivatives. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 410, 235-241. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.09.020>

---

**APPLICATION OF BIS((TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL)AMIDE COATED ONTO SILICA GEL AS SORBENT FOR EXTRACTION OF Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> AND Cd<sup>2+</sup> IN WATER SAMPLES**

*Nguyen Dieu Linh, Dao Huynh Xuan Thuy, Tran Hoang Phuong\**

*University of Science, Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam*

*\*Corresponding author: Tran Hoang Phuong – Email: thphuong@hcmus.edu.vn*

*Received: February 20, 2024; Revised: March 22, 2024; Accepted: May 22, 2024*

**ABSTRACT**

*In this study, 3-alkyl-1-vinyl-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (XT1, XT2) and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (XT3) ionic liquid modified onto silica gel was successfully prepared and characterized by FT-IR, TGA, SEM-EDX, and BET methods. Following the experiments, SiO<sub>2</sub>-XT3 exhibited a good recovery efficiency for five heavy metal ions including Cr<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> with recoveries ranging from 79 – 104% at pH 8.5 with 1 mL of 1 M HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O elution solvent and high enrichment factors for each cation. Under optimized conditions, SiO<sub>2</sub>-XT3 was utilized to analyze heavy metal ions in tap water with a limit of quantification (LOQ) ranging from 1.95 - 4.27 µg/L and good repeatability (RSD <6%), meeting AOAC standards.*

**Keywords:** ionic liquid; heavy metal; solid-phase extraction; silica gel