

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT**

HUYỀN PHƯƠNG THẢO

**NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ MỘT SỐ
ION KIM LOẠI NẶNG (As^{5+}/As^{3+} , Cr^{6+}/Cr^{3+} , Pb^{2+} ,
 Cd^{2+}) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BỒI VẬT
LIỆU LÁ THÔNG BA LÁ (*PINUS KESIYA*)
TẠI ĐÀ LẠT**

Chuyên ngành: Hóa phân tích

Mã số: 9 44 01 18

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ NGÀNH HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- 1. PGS.TS. Nguyễn Ngọc Tuấn**
- 2. PGS.TS. Nguyễn Văn Hạ**

Đà Lạt - Năm 2021

Công trình được hoàn thành tại: trường đại học Đà Lạt

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng chấm luận án Tiến sĩ
hợp tại Trường Đại học Đà Lạt

vào hồi giờ ngày tháng năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Trường Đại học Đà Lạt

- Website <http://www.dlu.edu.vn>

MỞ ĐẦU

1. TÍNH CẤP THIẾT VÀ MỤC TIÊU CỦA LUẬN ÁN

1.1 Tính cấp thiết

Trong những năm gần đây ở nước ta, do sự phát triển kinh tế và gia tăng dân số nên môi trường nước ngày càng bị ô nhiễm bởi kim loại nặng mà nguồn gốc chủ yếu từ công nghiệp và giao thông vận tải. Các kim loại nặng nói chung lại rất khó loại bỏ bằng các biện pháp xử lý nước thải thông thường và nếu chúng xâm nhập vào các nguồn nước sinh hoạt ở mức cao hơn mức cho phép thì sẽ là nguồn gốc của nhiều bệnh hiểm nghèo, đe dọa sức khỏe và tính mạng của con người. Vì vậy, vấn đề phân tích, xác định hàm lượng các kim loại nặng trong môi trường nước và đánh giá mức độ ô nhiễm của chúng là vô cùng cần thiết.

Trong đa số trường hợp, khi phân tích lượng vết các kim loại nặng trong mẫu nước đều phải trải qua giai đoạn tách và làm giàu. Quá trình này nhằm nâng cao độ nhạy của phương pháp phân tích. Hiện nay, mặc dù các phương pháp phân tích công cụ hiện đại đã có những bước phát triển vượt bậc, việc xác định trực tiếp hàm lượng các độc tố trong mẫu môi trường vẫn còn gặp không ít khó khăn. Chính vì vậy, việc tách và làm giàu chất phân tích kết hợp với các phương pháp phân tích hiện đại là rất có ý nghĩa. Trong các phương pháp tách và làm giàu như chiết lỏng-lỏng, chiết pha rắn, kết tủa, cộng kết, sắc ký... thì phương pháp chiết pha rắn (Solid Phase Extraction-SPE) có nhiều ưu điểm hơn so do độ chọn lọc, hệ số làm giàu cao, sử dụng ít dung môi, thao tác đơn giản, dễ tự động hoá và tiết kiệm chi phí. Trên thế giới và ở Việt Nam, các nghiên cứu sử dụng phương pháp chiết pha rắn hiện nay ngày càng phổ biến. Kỹ thuật này đã dần thay thế cho kỹ thuật chiết lỏng-lỏng.

Hiệu quả làm việc của cột chiết pha rắn phụ thuộc rất nhiều vào vật liệu dùng làm pha tĩnh. Nhiều loại vật liệu pha tĩnh như SiO_2 , than hoạt tính, các loại vật liệu polyme, các phụ phẩm trong sản xuất nông nghiệp (bã mía, lõi ngô, chitosan, vỏ trấu...) đã được nghiên cứu, biên tính để tách, làm giàu lượng vết các ion kim loại. Trong đó, các sinh khối thực vật (vật liệu lignocellulose) đang là đối tượng nghiên cứu thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học do đây là các vật liệu rất sẵn có, dễ tìm, giá thành thấp và thân thiện với môi trường. Vật liệu lignocellulose có thể tìm thấy trong phụ phẩm nông nghiệp, công

nghiệp như mùn cưa, bã mía, giấy vụn, cỏ, thân và lá cây, vỏ trấu, ngô...

Lá thông là polyme phức tạp, có thành phần chính là cellulose, lignin và hemicellulose. Ở nước ta, việc ứng dụng lá thông làm pha rắn trong hấp phụ để tách và làm giàu các kim loại ở hàm lượng vết hầu như chưa được quan tâm. Chính vì những lý do trên, chúng tôi đã xây dựng đề tài của luận án theo hướng “Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng ($\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$, $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, Pb^{2+} , Cd^{2+}) trong môi trường nước bởi vật liệu lá thông ba lá (*Pinus kesiya*) tại Đà Lạt”, nhằm tìm ra một loại vật liệu hấp phụ mới, đóng góp vào việc xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước và ứng dụng để làm giàu kim loại nặng trong phân tích.

1.2. Mục tiêu của luận án:

Nghiên cứu phát triển phương pháp phân tích lượng vết một số ion kim loại nặng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật ngọn lửa (F-AAS), phương pháp phân tích kích hoạt neutron kết hợp hấp phụ-làm giàu bằng vật liệu từ lá thông.

Để thực hiện được mục tiêu trên, trong bản luận án này, chúng tôi tập trung giải quyết một số nội dung chính sau:

1. Xử lý lá thông khô là vật liệu tự nhiên có sẵn ở địa phương, ít giá trị về mặt kinh tế làm vật liệu hấp phụ các ion Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) và As(V) trong dung dịch nước và xác định các đặc tính của vật liệu.

2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ tĩnh của vật liệu như pH dung dịch, thời gian hấp phụ, nhiệt độ và nồng độ ban đầu chất bị hấp phụ.

3. Nghiên cứu động học của quá trình. Xây dựng đường hấp phụ đẳng nhiệt và xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu. Xác định các thông số nhiệt động học của quá trình hấp phụ.

4. Nghiên cứu sự hấp phụ cạnh tranh khi có mặt đồng thời các ion Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) và As(V) trong nước.

5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ động như tốc độ nạp mẫu, lượng chất hấp phụ, thể tích mẫu ban đầu, loại chất rửa giải, nồng độ chất rửa giải, tốc độ rửa giải...

6. Xây dựng quy trình phân tích Pb và Cd kết hợp SPE/F-AAS và thẩm định quy trình phân tích.

7. Xây dựng quy trình làm giàu lượng vết Cr và As trong mẫu nước cho mục đích phân tích kích hoạt neutron.

8. Ứng dụng quy trình đã xây dựng để phân tích lượng vết Pb, Cd, Cr và As trong một số mẫu thực.

2. Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN

2.1. Ý nghĩa khoa học:

Đây là một hướng nghiên cứu khoa học cơ bản trong lĩnh vực tách và làm giàu, ứng dụng trong phân tích kim loại ở hàm lượng vết. Kết quả nghiên cứu góp phần về mặt lý luận cho việc giải thích cơ chế của quá trình hấp phụ các ion Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) và As(V) trên vật liệu lá thông.

2.2. Ý nghĩa thực tiễn:

Nghiên cứu này rất có ý nghĩa thực tế trong việc sử dụng lá thông khô, rất sẵn có ở Đà Lạt thành một vật liệu không chỉ có ứng dụng trong lĩnh vực hóa phân tích mà còn có tiềm năng ứng dụng cao để xử lý ô nhiễm kim loại trong môi trường nước. Quy trình xử lý đơn giản phù hợp với các phòng thí nghiệm địa phương, tiết kiệm được chi phí trong quá trình xử lý.

3. NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Lần đầu tiên ở nước ta:

- Đã nghiên cứu một cách chi tiết về khả năng hấp phụ các kim loại nặng-độc: chì, cadmi, crom và asen trên lá thông, nhằm đưa ra các giải pháp hữu hiệu trong quá trình làm giàu vết các kim loại trên trong môi trường nước.

- Đã sử dụng các vật liệu lá thông trong hấp phụ-làm giàu hàm lượng vết các kim loại As và Cr có trong mẫu nước, xác định hàm lượng của chúng bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron trên lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt cũng như hấp phụ và giải hấp Pb và Cd để xác định hàm lượng của chúng bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử. Kết quả của nghiên cứu cũng cho thấy khả năng sử dụng lá thông trong việc xử lý nguồn nước bị ô nhiễm bởi các kim loại nặng-độc.

4. BỐ CỤC CỦA LUẬN ÁN

Luận án được trình bày theo ba chương, bao gồm:

Chương một: Tổng hợp các nội dung liên quan đến luận án, những nghiên cứu trong và ngoài nước.

Chương hai: Giới thiệu về đối tượng, nội dung và phương pháp nghiên cứu được sử dụng để giải quyết các nội dung nghiên cứu của luận án.

Chương ba: Trình bày những kết quả nghiên cứu và thảo luận về kết quả mà luận án đã đạt được.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. TỔNG QUAN VỀ KIM LOẠI NẶNG

Theo từ điển Khoa học kỹ thuật do Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật Hà Nội xuất bản năm 2000, kim loại nặng là những kim loại có khối lượng riêng lớn hơn 5g/cm^3 như asen ($5,73\text{ g/cm}^3$), crôm ($7,15\text{ g/cm}^3$), cadmi ($8,65\text{ g/cm}^3$), chì ($11,34\text{ g/cm}^3$), thủy ngân ($15,534\text{ g/cm}^3$), mangan ($7,21\text{ g/cm}^3$)... Kim loại nặng được chia thành ba loại là các kim loại độc (Hg, Cr, Pb, Zn, Cu, Ni, Cd, As, Co, Sn...), các kim loại quý (Pd, Pt, Au, Ag, Ru...), các kim loại phóng xạ (U, Th, Ra, Am...). Các nguồn chính thải ra các kim loại nặng này dưới dạng chất gây ô nhiễm là từ các nhà máy cơ khí, nhà máy luyện kim, nhà máy xi măng và các nhà máy hóa chất. Trong môi trường nước, kim loại nặng tồn tại dưới dạng ion hoặc phức chất.

Trong thực tế phân tích, hàm lượng các chất có trong mẫu đặc biệt là hàm lượng các ion kim loại nặng trong nước thường rất nhỏ, nằm dưới giới hạn phát hiện của các công cụ phân tích. Vì vậy, trước khi xác định chúng thì cần thông qua quá trình tách và làm giàu. Để tách, làm giàu kim loại nặng trong nước thường dùng một số phương pháp thông dụng như phương pháp kết tủa và cộng kết, phương pháp chiết pha rắn SPE, phương pháp chiết lỏng – lỏng, phương pháp tách và làm giàu bằng điện hoá...

Việc sử dụng kỹ thuật chiết pha rắn SPE ứng dụng để tách và làm giàu các ion vô cơ trong các đối tượng mẫu hiện nay đang phát triển. Kỹ thuật này đã dần thay thế cho kỹ thuật chiết lỏng – lỏng từ giữa những năm 1970. Do vậy, đây là một hướng còn “mở” đối với các nhà phân tích, đặc biệt là việc ứng dụng các vật liệu tự nhiên thân thiện với môi trường để tách và làm giàu các ion kim loại nặng độc trong mẫu môi trường như: mẫu nước hồ, nước máy, nước ngọt vẫn còn ít được quan tâm nghiên cứu. Các ion kim loại được làm giàu trên cột chiết pha rắn có thể được rửa giải để xác định hàm lượng của chúng bằng các phương pháp như trắc quang so màu, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử, phương pháp cực phổ hoặc xác định trực tiếp hàm lượng kim loại nặng trên vật liệu pha tĩnh bằng các phương pháp như kích hoạt neutron, quang phổ huỳnh quang tia X (XRF).

1.2. TỔNG QUAN VỀ HIỆN TƯỢNG HẤP PHỤ

Hấp phụ là quá trình tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (khí-rắn, lỏng-rắn, khí-lỏng, lỏng-lỏng). Chất có bề mặt, trên đó xảy

ra sự hấp phụ, được gọi là *chất hấp phụ*; còn chất được tích lũy trên bề mặt gọi là *chất bị hấp phụ*. Trong một số trường hợp, chất bị hấp phụ có thể đi xuyên qua lớp bề mặt và đi vào thể tích của chất hấp phụ. Hiện tượng đó được gọi là *sự hấp thụ*. Ngược với sự hấp phụ, quá trình đi ra của chất bị hấp phụ khỏi lớp bề mặt được gọi là *sự giải hấp phụ*.

Trong nước, tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ phức tạp hơn rất nhiều vì trong hệ có ít nhất ba thành phần gây tương tác: Nước, chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Do sự có mặt của dung môi nên trong hệ sẽ xảy ra quá trình hấp phụ cạnh tranh giữa chất bị hấp phụ và dung môi trên bề mặt chất hấp phụ. Cặp nào có tương tác mạnh thì hấp phụ xảy ra cho cặp đó. Tính chọn lọc của cặp tương tác phụ thuộc vào các yếu tố như độ tan của chất bị hấp phụ trong nước, tính ưa nước hoặc kỵ nước của chất hấp phụ và mức độ kỵ nước của các chất bị hấp phụ trong môi trường nước.

1.3. HẤP PHỤ KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC BẰNG SINH KHỐI THỰC VẬT

Việc sử dụng những vật liệu là phụ phẩm nông, công nghiệp hoặc những thực vật ít có giá trị kinh tế được đặc biệt quan tâm vì những phụ phẩm này hiện nay không được sử dụng và trong nhiều trường hợp, lại phải tốn chi phí cho chôn lấp. Do đó, nhiều nghiên cứu đã được tiến hành nhằm tìm ra phương pháp chuyển đổi những vật liệu này thành những sản phẩm có ích. Vật liệu lignocellulose có ưu thế lớn là dễ kiếm, rất sẵn có trong tự nhiên và giá thành thấp. Hơn thế nữa, những vật liệu này cho hiệu quả xử lý tốt, hầu như không sử dụng hóa chất, chất thải không lớn và dễ xử lý; có thể tái sử dụng VLHP và thu hồi kim loại.

Cơ chế của quá trình hấp phụ bằng vật liệu sinh học khá phức tạp. Sự hấp thụ các kim loại nặng không chỉ dựa trên một cơ chế mà có thể gồm nhiều cơ chế khác nhau về bản chất, số lượng và nguồn gốc của sinh khối. Các kim loại được loại bỏ khỏi nước bởi một số cơ chế như trao đổi ion, tạo phức hoặc hấp phụ bởi liên kết vật lý.

1.4. VẬT LIỆU HẤP PHỤ TỪ LÁ THÔNG

Thông ba lá (*Pinus kesiya* Royle ex Gordon; tên đồng nghĩa: *Pinus langbianensis* A.Chev., *Pinus insularis* var. *khasiyana* (Griff.) Silba.) là một loài lá kim thuộc họ Thông (Pinaceae).

Với mục tiêu đặt ra là vật liệu có chi phí thấp, có nguồn gốc từ phế phẩm ở địa phương thì vật liệu lignocellulose sẽ là vật liệu tiềm năng trong việc loại bỏ kim loại nặng trong môi trường nước. Nghiên

cứ sử dụng vật liệu lignocellulose làm vật liệu hấp phụ góp phần xử lý ô nhiễm nguồn nước, đặc biệt là ô nhiễm kim loại nặng là vấn đề có tính thời sự, có ý nghĩa khoa học và thực tiễn. Đa số các kết quả nghiên cứu trong lĩnh vực này đều thu được kết quả hấp phụ kim loại nặng trong nước rất khả quan và cho thấy khả năng ứng dụng vật liệu lignocellulose trong xử lý nước thải có hàm lượng kim loại nặng vượt ngưỡng cho phép.

Trong số các vật liệu có nguồn gốc thực vật, lá thông là vật liệu hấp phụ có khả năng hấp phụ kim loại nặng khá tốt, lại có nhiều trong tự nhiên nhưng chưa được nghiên cứu nhiều. Ở nước ta, vật liệu hấp phụ từ lá thông dường như chưa được công bố trên bất kỳ tài liệu (sách, tạp chí) nào cũng như chưa có tài liệu nào ứng dụng vật liệu lá thông trong tách và làm giàu một số ion kim loại nặng trong các đối tượng môi trường.

Chính vì vậy, chúng tôi đã xây dựng đề tài: “Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng (As^{5+}/As^{3+} , Cr^{6+}/Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) trong môi trường nước bởi vật liệu lá thông ba lá (*Pinus kesiya*) tại Đà Lạt” nhằm nghiên cứu một cách có hệ thống về khả năng hấp phụ ion kim loại nặng và ứng dụng vật liệu này trong tách và làm giàu lượng vết ion kim loại trong nước, đáp ứng mục tiêu là làm ra loại vật liệu hấp phụ có giá thành thấp, chi phí trong quá trình xử lý môi trường thấp, có khả năng tái tạo và thân thiện với môi trường.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

Vật liệu nghiên cứu: Lá thông khô thu thập tại thành phố Đà Lạt, tỉnh Lâm Đồng được xử lý làm vật liệu hấp phụ kim loại nặng cho cột chiết pha rắn.

Mẫu phân tích: Các mẫu nước chứa lượng vết các kim loại nặng độc hại như chì, cadmi, crom, asen được cho hấp phụ bằng vật liệu lá thông, sau đó xác định nồng độ các ion kim loại nặng này bằng phương pháp AAS.

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Các phương pháp xác định đặc tính của vật liệu

Phương pháp xác định hình thái học bề mặt bằng hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp quang phổ hồng ngoại (IR)

Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX)

Phương pháp xác định điểm điện tích không của vật liệu

2.2.2. Phương pháp xác định hàm lượng kim loại

Trong đề tài nghiên cứu này, chúng tôi chọn phương pháp phân tích phổ nguyên tử để xác định hàm lượng các ion kim loại trong dung dịch và phương pháp phân tích kích hoạt neutron để xác định trực tiếp hàm lượng ion kim loại trên vật liệu.

Việc tiến hành đo đạc, thu thập số liệu được tiến hành trên thiết bị AAS (AA-6800) của hãng Shimadzu, đặt tại Trung tâm Phân tích, Viện Nghiên cứu hạt nhân và lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt có công suất 500kW, thông lượng neutron tại kênh chiếu mẫu (mâm quay) là $(3.61 \pm 0.11) \cdot 10^{12} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$.

2.2.3. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ từ lá thông

Lá thông được thu thập tại khuôn viên khoa Hóa học – Đại học Đà Lạt. Đây là những Lá thông khô được rửa sạch để loại bỏ hoàn toàn bụi và các chất bẩn bám dính, tiến hành ngâm bằng nước sạch trong một ngày. Sau đó rửa lại bằng nước cất đến khi nước rửa không có màu nâu đục, thao tác này nhằm loại bỏ màu của lá thông có thể gây ảnh hưởng đến quá trình xử lý sau này. Mẫu lá thông được cắt nhỏ với kích thước khoảng 2 cm, tiến hành sấy khô ở nhiệt độ 80°C cho đến khối lượng không đổi (24 giờ), sau đó mẫu được nghiền nhỏ và rây để có kích thước trong khoảng sau: $125 \mu\text{m} < d \leq 212 \mu\text{m}$, mẫu được đựng trong lọ plastic, vận chặt và được bảo quản ở nhiệt độ phòng, trong bình hút ẩm. Ký hiệu vật liệu là LT.

Hoạt hóa lá thông bằng nhiệt: Cân 50g mẫu lá thông sau khi sấy khô ở 80°C vào chén sứ, đặt kín bằng giấy bạc và nung ở 310°C trong vòng 1 giờ. Sau đó, mẫu được đựng trong lọ plastic, vận chặt nắp và được bảo quản ở nhiệt độ phòng, trong bình hút ẩm. Ký hiệu vật liệu là LTN.

2.2.4. Phương pháp nghiên cứu khả năng hấp phụ

Phương pháp hấp phụ tĩnh

Cách tiến hành: Lấy 50 mL dung dịch các ion kim loại cần nghiên cứu có nồng độ biết trước, cho vào bình tam giác loại 100 mL đã rửa sạch và sấy khô, sau đó thêm lượng vật liệu xác định, tiến hành khuấy từ với tốc độ 150 vòng/phút, để lắng, lọc lấy dung dịch, pha

loãng dung dịch với hệ số thích hợp rồi đem xác định hàm lượng các ion kim loại bằng phương pháp AAS.

Phương pháp hấp phụ động

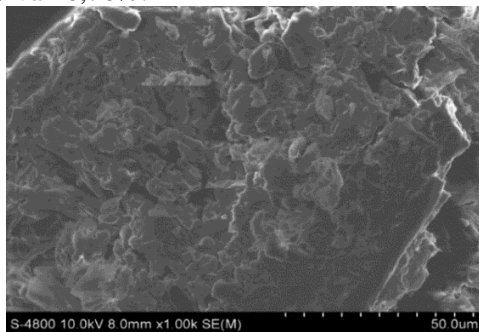
Chuẩn bị cột chiết pha rắn (SPE) có chiều dài 10 cm và đường kính 0,5 cm; nhồi vào cột 1,0000 g vật liệu LT theo phương pháp nhồi khô. Cố định và nén chặt lớp vật liệu hấp phụ bằng 1 lớp polypropylene. Điều kiện hóa cột chiết 2 lần, mỗi lần bằng 10 mL nước cất đã được điều chỉnh pH bằng với pH của nền mẫu sẽ cho hấp phụ qua cột chiết. Cho dung dịch mẫu chứa ion kim loại cần nghiên cứu (bao gồm các ion Pb(II), Cd(II)) chảy qua cột với tốc độ phù hợp. Sau khi dung dịch mẫu di chuyển hết qua cột chiết pha rắn, cột chiết được rửa với 10 mL nước cất đã được điều chỉnh pH bằng pH của nền mẫu đã cho qua cột chiết. Cuối cùng rửa giải các ion kim loại bằng dung dịch rửa giải thích hợp và xác định hàm lượng ion kim loại bằng phương pháp F-AAS.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

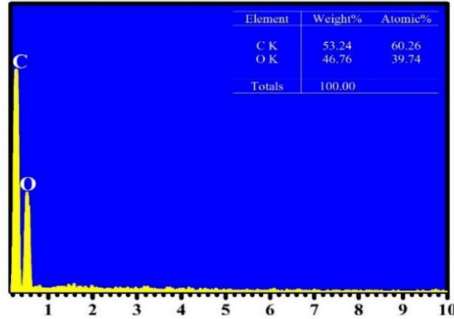
3.1. KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU

3.1.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu LT

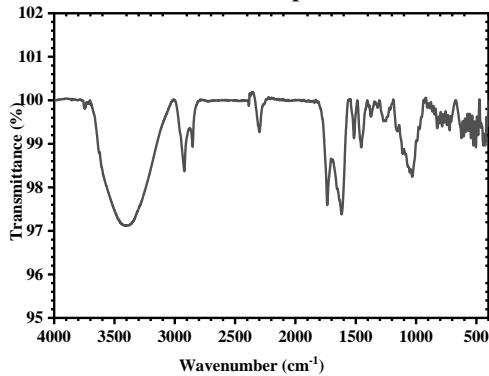
Hình ảnh bề mặt của vật liệu LT được xác định bởi thiết bị FE-SEM Hitachi S-4800 cho thấy vật liệu có bề mặt gồ ghề, không đồng nhất (Hình 3.1.). Kết quả phân tích phổ EDX (Hình 3.2.) cho thấy thành phần chính của vật liệu bao gồm carbon và oxy với tỷ lệ tương ứng là 53,24% và 46,76%.



Hình 3.1. Ảnh SEM của vật liệu LT



Hình 3.2. Phổ EDX và thành phần hóa học của vật liệu LT



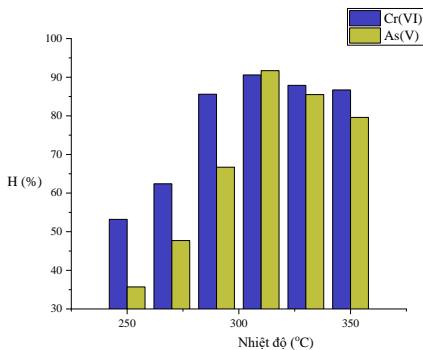
Hình 3.3. Phổ hồng ngoại của vật liệu LT

Dải rộng tại $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ cho thấy nhóm OH bị kéo căng, cũng có thể ứng với dao động hóa trị N–H ở amin bậc 1 và bậc 2. Dải cường độ thấp hơn tại $2925\text{--}2913\text{ cm}^{-1}$ cho thấy sự dao động của nhóm CH_2 liên kết với gốc metyl và metylen, dao động biến dạng của liên kết C–H. Tại khoảng 1735 cm^{-1} có sự dao động của nhóm C=O của nhóm cacbonyl có trong hemicellulose và vùng giữa $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ biểu hiện liên kết C=C kéo căng của vòng thơm và liên kết C=C. Dải $1400\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ biểu hiện dao động của nhân thơm và vòng gắn với nhóm C–O trong lignin. Tại 1035 cm^{-1} cho thấy sự biến dạng của liên kết C–H và C–O của cellulose, hemicellulose và lignin hoặc dao động hóa trị C–O–C trong cellulose và hemicellulose, cũng có thể là sự có mặt của liên kết C–N của amin. Vùng $663\text{--}653\text{ cm}^{-1}$ cho thấy cấu trúc của vòng thơm.

3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Kết quả của những nghiên cứu trước đây cho thấy khi phân tích nhiệt của một số vật liệu tự nhiên, ở khoảng nhiệt độ 200 đến 270°C thì sự phân hủy của hemicellulose chiếm ưu thế; trong khi đó, từ 270 đến 450°C là khoảng nhiệt độ xảy ra sự phân hủy của cellulose một cách mãnh liệt nhưng sự nhiệt phân của lignin thì hầu như không thấy. Ở nhiệt độ cao hơn, 450 đến 500°C, lignin bắt đầu phân hủy nhiều. Nhiệt độ 250°C đến 350°C; phản ứng chủ yếu là phản ứng dehydrat làm đứt liên kết C-O.

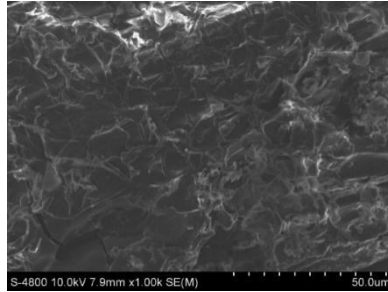
Số liệu thu được trên Hình 3.5 cho thấy, 310°C là nhiệt độ tối ưu để nung vật liệu LT thu được vật liệu mới (LTN) có khả năng hấp phụ Cr(VI) và As(V) cao hơn 90%.



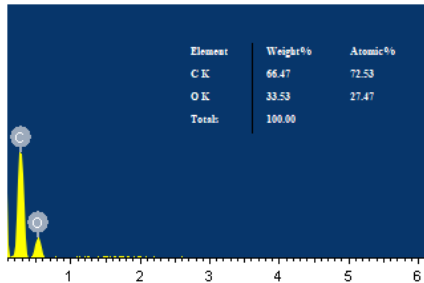
Hình 3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) và As(V)

3.1.3. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu LTN

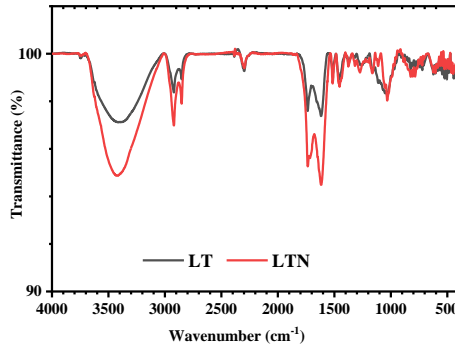
Hình ảnh SEM của vật liệu LTN trên Hình 3.6. cho thấy so với vật liệu LT có kích thước lớn, bề mặt thô, không đồng nhất thì bề mặt vật liệu LTN bột mịn hơn, các hạt liên kết với nhau, có độ mịn hơn, nhiều lỗ trống và kích thước các lỗ trống khá đồng đều nhau. Ngoài ra, nung yếm khí vật liệu LT tại 310°C đã làm tăng diện tích tiếp xúc của bề mặt vật liệu lên tạo điều kiện hấp phụ ion kim loại tốt hơn. Kết quả phân tích phổ EDX (Hình 3.7.) cho kết quả thành phần chính của vật liệu bao gồm carbon và oxy với tỷ lệ tương ứng là 66,47% và 33,53%. Hàm lượng carbon tăng 13,23% so với vật liệu LT.



Hình 3.6. Ảnh SEM của vật liệu LTN.



Hình 3.7. Phổ EDX và thành phần hóa học của vật liệu LTN



Hình 3.8. Phổ hồng ngoại (IR) của vật liệu LT trước và sau khi nung

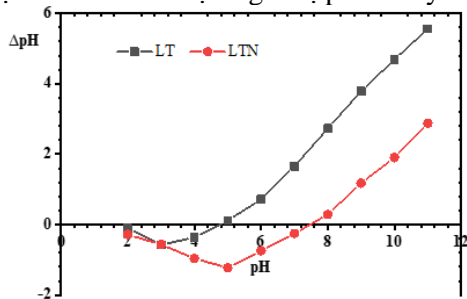
Hemicellulose và cellulose là những hợp chất cao phân tử (khung C-C linh động) chứa nhóm OH. Phổ FTIR (Hình 3.8.) cho thấy peak đặc trưng cho nhóm chức hydroxyl ở bước sóng 3200 đến 3550 cm^{-1} có độ lớn giảm khi nhiệt độ nung là 310°C. Nguyên nhân là do ở

nhệt độ tăng, phản ứng dehydrat làm đứt liên kết C–O hình thành bộ khung C–C mới và tạo nên các lỗ trống trên bề mặt vật liệu.

3.1.4. Khảo sát điểm điện tích không (pH_{pzc})

Từ kết quả thu được cho phép dự đoán điểm điện tích không của vật liệu LT ở khoảng 4,3 và vật liệu LTN ở khoảng 7,5.

Như vậy, khi pH của dung dịch $< pH_{pzc}$ thì bề mặt của vật liệu hấp phụ mang điện tích dương, kết quả sẽ hấp phụ anion tốt hơn. Ngược lại, nếu pH dung dịch $> pH_{pzc}$ bề mặt vật liệu sẽ mang điện tích âm và sẽ hấp phụ cation tốt hơn. pH_{pzc} là một yếu tố xác nhận khả năng hấp phụ ion kim loại trong điều kiện các tâm hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ mang điện tích trái dấu với điện tích của ion kim loại. Do đó, dựa vào pH_{pzc} có thể dự đoán khả năng hấp phụ của vật liệu đối với các dạng tồn tại của ion kim loại ở giá trị pH bất kỳ.



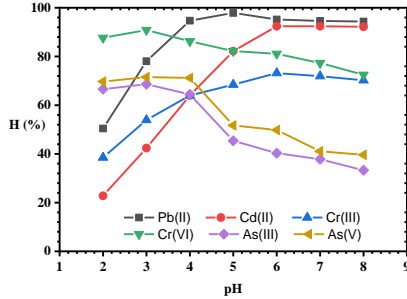
Hình 3.9. Đồ thị xác định điểm điện tích không của vật liệu LT và LTN

3.2. KHẢO SÁT CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CÁC ION KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP TĨNH

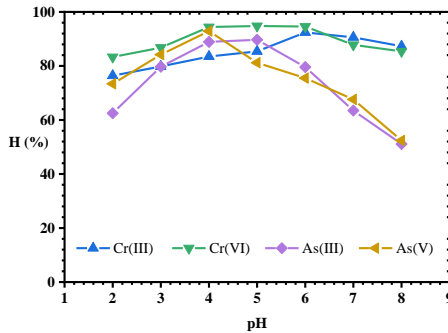
3.2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

Kết quả thực nghiệm cho thấy đối với các ion Pb(II), Cd(II) và Cr(III), hiệu suất hấp phụ tăng khi tăng pH từ 2 đến 4 và đạt hiệu suất cao trong khoảng pH từ 5 đến 6. Ngược lại, đối với ion Cr(VI), As(III) và As(V), hiệu suất hấp phụ tăng nhẹ khi tăng pH từ 2 đến 3 và bắt đầu giảm khi tiếp tục tăng pH.

Như vậy, dựa vào đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT, có thể rút ra kết luận rằng: Giá trị pH dung dịch tốt nhất cho sự hấp phụ là pH=5 đối với Pb(II), pH=6 đối với Cd(II) và Cr(III), pH=3 đối với Cr(VI), As(III) và As(V). Các giá trị pH này được chọn để nghiên cứu trong các thí nghiệm tiếp theo.



Hình 3.10. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT



Hình 3.11. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(III) và Cr(VI); As(III) và As(V) của vật liệu LTN

Số liệu thu được cho thấy, hiệu suất hấp phụ tăng dần và đạt giá trị cao nhất tại pH = 5 (89,7%) đối với As(III) và pH = 4 (92,9%) đối với As(V). Sau đó, hiệu suất hấp phụ As(III) và As(V) giảm dần tới pH = 8. Hiệu suất hấp phụ Cr(III) tăng dần và đạt giá trị cao nhất tại pH = 6 (92,4%), tiếp tục tăng pH lên cao hơn thì hiệu suất hấp phụ giảm dần. Hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LTN đạt giá trị cao trong khoảng pH từ 4 đến 6 (trên 94%), sau đó giảm dần đến pH=8.

Như vậy, dựa vào đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ Cr và As của vật liệu LTN có thể rút ra kết luận rằng: Giá trị pH dung dịch tốt nhất cho sự hấp phụ là pH=6 đối với Cr(III) và Cr(VI), pH=5 đối với As(III) và pH=4 đối với As(V). Các giá trị pH này được chọn để nghiên cứu trong các thí nghiệm tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Trong khoảng 150 phút đầu tiên, hiệu suất hấp phụ tăng theo thời gian. Trong đó, hiệu suất hấp phụ tăng nhanh ở vùng 10-80 phút; sau khoảng 120-150 phút, hiệu suất hấp phụ thay đổi không đáng kể, đồ thị là đường thẳng nằm ngang, chứng tỏ sự hấp phụ đã đạt cân bằng. Do đó, thời gian khuấy là 90 phút đối với Pb(II); 120 phút đối với Cd(II); 180 phút đối với Cr(III) và Cr(VI); 150 phút đối với ion As(III) và As(V) được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ các ion kim loại của lá thông

Trong khoảng nồng độ khảo sát, khi tăng nồng độ đầu của dung dịch thì dung lượng hấp phụ tăng, còn hiệu suất hấp phụ của VLHP lại giảm. Cùng một lượng VLHP, khi nồng độ các ion kim loại ban đầu còn thấp (dung dịch loãng), các ion kim loại chuyển động tự do, các trung tâm hoạt động trên bề mặt của VLHP vẫn chưa được lấp đầy bởi các ion, vì vậy hiệu suất hấp phụ tăng theo nồng độ ban đầu. Tuy nhiên, khi nồng độ đầu tăng đến một giá trị mà các trung tâm hoạt động đã được lấp đầy bởi ion kim loại thì khả năng hấp phụ của VLHP với ion sẽ giảm, bề mặt VLHP trở nên bão hòa dần với các ion kim loại. Ở nồng độ cao, các phân tử va chạm, cản trở chuyển động của nhau nên hạn chế khả năng hấp phụ và hiệu suất giảm.

3.2.4. Khảo sát khả năng hấp phụ Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI) của vật liệu khi có sự hiện diện của các ion kim loại khác

Các ion Pb(II), Cu(II), Cd(II) và Cr(III) tồn tại trong dung dịch ở dạng cation nên có sự hấp phụ cạnh tranh khi có mặt đồng thời các cation này trong dung dịch. Tuy nhiên, từ kết quả thực nghiệm, dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ không thay đổi nhiều khi có mặt đồng thời các ion trong nước. Điều đó cho thấy có thể mở rộng khả năng ứng dụng của vật liệu lá thông để hấp phụ đồng thời các cation trong nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng.

Khi có mặt đồng thời As(III), As(V) và Cr(VI) trong dung dịch sẽ xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa các anion trong dung dịch. Kết quả thực nghiệm cho thấy, sự có mặt của arsen ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của lá thông. Điều này có nghĩa là đã có sự hấp phụ cạnh tranh giữa các ion. Do đó, khi sử dụng vật liệu này để xử lý ô nhiễm các ion này trong môi trường, cần có những khảo sát cụ thể loại ion bị ô nhiễm để đưa ra quy trình hấp phụ tối ưu.

3.2.5. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ ion kim loại của lá thông

Sự hấp phụ các ion kim loại của vật liệu hấp phụ từ lá thông được miêu tả khá tốt theo 2 mô hình, điều này được thể hiện ở hệ số hồi quy của các phương trình đều khá cao. Tuy nhiên, hệ số hồi quy của phương trình Langmuir lớn hơn so với hệ số hồi quy của phương trình Freundlich chứng tỏ sự hấp phụ các ion kim loại theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir phù hợp hơn so với mô hình Freundlich.

Từ phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính, xác định dung lượng hấp phụ cực đại của Pb(II), Cd(II), Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) trên vật liệu LT theo thứ tự là 28,49; 21,10; 9,46 và 10,78 mg/g; 3,19 và 3,33 mg/g; dung lượng hấp phụ cực đại của Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) trên vật liệu LTN lần lượt là 19,88 và 21,32 mg/g; 19,23 và 20,04 mg/g. Giá trị R_L nằm trong khoảng $0 < R_L < 1$ cho thấy quá trình hấp phụ là thuận lợi.

Từ phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich dạng tuyến tính, xác định được hằng số Freundlich K_F và hệ số n ; giá trị n thu được nằm trong khoảng từ $1 \div 10$ là khoảng thuận lợi cho sự hấp phụ, chứng tỏ lá thông ba lá là vật liệu hấp phụ tốt ion kim loại.

3.2.6. Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ ion kim loại của lá thông

Đối với sự hấp phụ các ion kim loại bằng vật liệu lá thông ba lá, mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc hai cho mỗi quan hệ tuyến tính với hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,99$), các giá trị q_e (mg/g) tính toán từ mô hình động học biểu kiến bậc hai gần với q_e thực nghiệm.

Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất cũng cho mỗi quan hệ tuyến tính với hệ số tương quan khá cao; tuy nhiên, các tham số q_e (mg/g) tính toán từ mô hình động học biểu kiến bậc nhất lại không phù hợp với q_e thực nghiệm nên có thể kết luận rằng mô hình hấp phụ biểu kiến bậc hai mô tả tốt nhất cho quá trình hấp phụ các ion kim loại lên vật liệu lá thông *Pinus kesiya*.

3.2.7. Kết quả nghiên cứu nhiệt động học

ΔG có giá trị âm ở các nhiệt độ nghiên cứu và giá trị âm càng tăng khi nhiệt độ dung dịch tăng chứng tỏ quá trình hấp phụ tự xảy ra và tăng theo nhiệt độ. Giá trị ΔH dương cho biết quá trình hấp phụ các ion kim loại lên vật liệu lá thông là quá trình thu nhiệt. ΔS có giá trị dương cho thấy quá trình hấp phụ các ion làm tăng mức độ hỗn loạn

trên bề mặt phân cách pha rắn – lỏng, nghĩa là các ion kim loại tập trung nhiều trên bề mặt chất hấp phụ.

3.2.8. Bàn về cơ chế hấp phụ các ion kim loại

Quan sát phổ FT-IR của vật liệu LT trước và sau khi hấp phụ các ion kim loại cho thấy, có sự dịch chuyển số sóng và cường độ của các dao động của các nhóm đặc trưng O–H, C–O của cellulose, hemicellulose và lignin hoặc dao động hóa trị C–O–C trong cellulose và hemicellulose. Trong đó, sự dịch chuyển số sóng của dao động C–O đối với các ion Cr(VI), As(III) và As(V) không nhiều như đối với ion Pb(II), Cd(II) và Cr(III). Do đó, chúng tôi dự đoán tâm hấp phụ của vật liệu LT là các nhóm đặc trưng O–H và C–O, trong đó nhóm O–H đóng vai trò quan trọng hơn. Phổ hấp phụ As(V) xuất hiện peak 621cm^{-1} , có thể do As(V) tạo phức mới làm cản trở quá trình hấp phụ As(V) của vật liệu LT, phổ hấp phụ As(V) của vật liệu LTN không thấy xuất hiện peak 621cm^{-1} .

Đối với vật liệu LTN, sự dịch chuyển số sóng của dao động C–O không đáng kể và cường độ của các dao động O–H lại giảm rõ rệt sau khi hấp phụ Cr và As nên tâm hấp phụ của vật liệu LTN chủ yếu là nhóm O–H. Tuy nhiên, sự dịch chuyển tần số này không lớn chứng tỏ tương tác giữa các ion kim loại và các tâm hấp phụ cũng là các tương tác yếu.

Kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình hấp phụ các ion kim loại nặng bằng lá thông là một quá trình hấp phụ tổng hợp hóa lý. Cơ chế hấp phụ bao gồm: hấp phụ vật lý trên bề mặt vật liệu, tương tác tĩnh điện, tạo phức bề mặt và tương tác n-d.

3.3. KHẢO SÁT CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CÁC ION KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG

Chúng tôi chọn vật liệu LT để tách và làm giàu Pb, Cd trên cột chiết có chiều dài 10 cm, đường kính 0,5 cm.

3.3.1. Khảo sát tốc độ nạp mẫu

Kết quả thu được cho thấy hiệu suất hấp phụ giảm dần khi tăng tốc độ nạp mẫu. Với tốc độ nạp mẫu từ 0,2 đến 1,0 mL/phút, Pb(II) và Cd(II) hấp phụ tốt trên cột chiết nhưng khi tăng tốc độ nạp mẫu từ 1,5 mL/phút trở lên thì lượng chất hấp phụ giảm rõ rệt. Để hiệu suất hấp phụ đạt giá trị cao và tiêu tốn ít thời gian, chúng tôi chọn tốc độ nạp mẫu là 1,0 mL/phút cho cả Pb(II) và Cd(II).

3.3.2. Khảo sát nồng độ chất rửa giải

Theo các kết quả thực nghiệm, khi tăng nồng độ axit, các ion kim loại được tách ra khỏi cột chiết tốt hơn. HNO₃ là chất rửa giải tốt hơn so với HCl cho cả ion Pb(II) và Cd(II). Mặt khác, HNO₃ là môi trường đo mẫu của các ion kim loại trong phương pháp phân tích F-AAS, nên dung dịch HNO₃ 3,0N được sử dụng làm dung dịch rửa giải Pb(II) và Cd(II) trong quá trình nghiên cứu về sau.

3.3.3. Khảo sát tốc độ rửa giải

Kết quả cho thấy, hiệu suất thu hồi Pb(II) và Cd(II) cao trên 99% khi rửa giải với tốc độ $\leq 0,5$ mL/phút. Khi tăng tốc độ rửa giải lên cao hơn 0,5 mL/phút thì hiệu suất thu hồi giảm dần. Vì vậy, trong các nghiên cứu tiếp theo, chúng tôi chọn tốc độ rửa giải là 0,5 mL/phút với hiệu suất giải hấp $\geq 99\%$.

3.3.4. Ảnh hưởng lượng ion kim loại đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu

Hệ số làm giàu được xác định bằng tỉ lệ giữa thể tích dung dịch mẫu chứa chất phân tích ban đầu và thể tích dung dịch chứa chất phân tích sau khi rửa giải đem đi xác định.

Các kết quả thu được cho thấy, sử dụng vật liệu LT làm pha tĩnh trong cột chiết pha rắn có thể tách và làm giàu Pb(II) với hệ số làm giàu 25, hiệu suất thu hồi 99,18%, ion Cd(II) có hệ số làm giàu 25, hiệu suất thu hồi 99,03%.

Kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng trong tách, làm giàu PbNhư vậy, việc sử dụng vật liệu LT để tách và làm giàu Pb(II) và Cd(II) trong nước đạt hiệu suất thu hồi cũng như hệ số làm giàu cao, phù hợp để tách làm giàu lượng vết các ion kim loại trên, ứng dụng vào việc phân tích các mẫu thực tế.

3.4. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

3.4.1. Đánh giá độ thu hồi và độ lặp lại của phép đo xác định Pb(II) và Cd(II)

Độ đúng của phương pháp được đánh giá thông qua độ thu hồi các mẫu thêm chuẩn ở các mức nồng độ thấp, trung bình và cao. Kết quả từ Bảng 3.13. cho thấy độ thu hồi của Pb và Cd ở ba mức nồng độ đều lớn hơn 90% và nằm trong giới hạn cho phép theo AOAC.

Bảng 3.10. Kết quả xác định độ thu hồi và độ lệch chuẩn tương đối

Ion kim loại	Pb(II)			Cd(II)		
Lượng ban đầu (µg)	10	50	100	2	10	20

Lượng xác định được (μg)	Lần 1	9,21	45,72	90,92	1,83	8,96	18,11
	Lần 2	9,11	46,14	91,24	1,84	9,02	18,03
	Lần 3	9,08	45,13	92,12	1,86	9,11	18,01
	Lần 4	9,32	46,02	91,89	1,76	8,88	18,35
	Lần 5	9,22	45,89	91,35	1,79	9,04	18,23
Giá trị trung bình (μg)		9,19	45,78	91,50	1,82	9,002	18,15
SD		0,10	0,40	0,49	0,04	0,09	0,14
RSD (%)		1,04	0,86	0,54	2,22	0,96	0,79
Độ thu hồi (%)		91,88	91,56	91,50	90,80	90,02	90,73

Độ lặp lại của phương pháp được xác định qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD). Kết quả tính độ lệch chuẩn tương đối từ 0,54 đến 1,04% đối với Pb, từ 0,79 đến 2,22% đối với Cd; cho phép kết luận phương pháp có độ chụm (precision) cao hay phép đo có độ lặp lại tốt. Như vậy, phương pháp chiết pha rắn kết hợp với phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS) xác định Pb(II) và Cd(II) có độ đúng cao và độ lặp lại tốt.

3.4.2. Xác định giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp

Để đánh giá khả năng làm giàu Pb(II) và Cd(II) của vật liệu LT, chúng tôi tiến hành xác định giới hạn phát hiện (MDL) và giới hạn định lượng (MQL) của phương pháp phân tích thông qua giá trị LOD_i (giới hạn phát hiện của thiết bị) và LOQ_i (giới hạn định lượng của thiết bị).

Bảng 3.11. Kết quả xác định LOD và LOQ của phương pháp

Nguyên tố	Pb	Cd
LOD_i ($\mu\text{g/L}$)	54,26	5,49
MDL ($\mu\text{g/L}$)	2,17	0,22
LOQ_i ($\mu\text{g/L}$)	164,42	16,64
MQL ($\mu\text{g/L}$)	6,58	0,67

3.4.3. Quy trình phân tích

Sau khi xác định các điều kiện tối ưu quá trình hấp phụ một số ion kim loại của vật liệu theo phương pháp động, chúng tôi đề xuất quy trình làm giàu và xác định Pb(II) và Cd(II) bằng vật liệu LT như sau: Chuẩn bị cột chiết pha rắn (SPE) có chiều dài 10 cm và đường

kính 0,5 cm; nhồi vào cột 1,0 g vật liệu LT theo phương pháp nhồi khô. Cột định và nén chặt lớp vật liệu hấp phụ bằng 1 lớp polypropylene. Điều kiện hóa cột chiết 2 lần, mỗi lần bằng 10 mL nước cất đã được điều chỉnh pH bằng với pH của nền mẫu sẽ cho hấp phụ qua cột chiết. Lấy 250 mL mẫu nước đã được xử lý cho chạy qua cột chứa 1,0 gam vật liệu LT với tốc độ 1,0 mL/phút, giải hấp lượng ion kim loại hấp phụ trên cột bằng 10 mL HNO₃ 3,0N với tốc độ 0,5 mL/phút, định lượng Pb(II) và Cd(II) bằng phương pháp F-AAS, tính nồng độ của từng ion kim loại.

3.4.4. Ứng dụng quy trình phân tích mẫu thực tế

Để ứng dụng phương pháp phân tích đã nghiên cứu ở trên vào thực tế, chúng tôi nghiên cứu phân tích hàm lượng Pb và Cd trong một số mẫu nước.

Mẫu 1: Mẫu nước Hồ Xuân Hương lấy trên tầng nước mặt.

Mẫu 2: Mẫu nước máy ở khoa Hóa học.

Mẫu 3: Mẫu nước ngọt Sting.

Bảng 3.12. Kết quả xác định Pb(II) và Cd(II) trong mẫu thực

Mẫu	Hệ số làm giàu	Pb(II)		Cd(II)	
		Hàm lượng ion kim loại sau khi làm giàu (µg/L)	Hàm lượng ion kim loại trong mẫu (µg/L)	Hàm lượng ion kim loại sau khi làm giàu (µg/L)	Hàm lượng ion kim loại trong mẫu (µg/L)
1	25	211,02±0,67	8,44±0,03	90,81±0,19	3,63±0,01
2	25	174,61±0,34	6,98±0,01	41,04±0,17	1,64±0,01
3	25	168,08±0,23	6,72±0,01	30,48±0,57	1,22±0,02

Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng Pb và Cd trong các mẫu nước thấp. Mẫu nước hồ Xuân Hương có hàm lượng Pb và Cd dưới giới hạn cho phép là 20 ppb đối với Pb và 5 ppb đối với Cd theo tiêu chuẩn chất lượng đối với nước mặt (QCVN 08-MT:2015/BTNMT).

Mẫu nước máy và nước ngọt có hàm lượng Pb và Cd dưới giới hạn cho phép là 10 ppb đối với Pb và 3 ppb đối với Cd theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia đối với nước khoáng thiên nhiên và nước uống đóng chai của Bộ y tế (QCVN 6-1:2010/BYT).

3.5. NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG VẬT LIỆU LT VÀ LTN ĐỂ LÀM GIÀU MẪU TRONG PHẦN TÍCH KÍCH HOẠT NOTRON

Các ion kim loại được làm giàu trên vật liệu có thể được rửa giải để xác định hàm lượng của chúng bằng các phương pháp như trắc quang so màu, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử, phương pháp cực phổ hoặc xác định trực tiếp hàm lượng kim loại nặng trên vật liệu sau khi hấp phụ bằng các phương pháp như kích hoạt notron, XRF. Việc ứng dụng vật liệu có nguồn gốc tự nhiên để làm giàu ion kim loại trong mẫu nước cho phương pháp phân tích kích hoạt notron hầu như chưa được quan tâm nghiên cứu ở trong và ngoài nước.

Chúng tôi chọn phương pháp chiết pha rắn để làm giàu Pb, Cd và xác định hàm lượng Pb và Cd trong dung dịch rửa giải bằng phương pháp F-AAS như đã trình bày ở phần trên. Đối với hai nguyên tố còn lại trong luận án, chúng tôi chọn làm giàu lượng vết Cr và As trong mẫu nước cho mục đích phân tích kích hoạt notron.

3.5.1. Quy trình phân tích Cr và As trong mẫu nước

Quy trình làm giàu và phân tích Cr tổng trong nước bằng phương pháp phân tích kích hoạt notron như sau: Lấy 500mL lít mẫu nước tiến hành khử Cr(VI) về Cr(III) bằng axit ascobic, điều chỉnh pH = 6,0 rồi cho vào cốc thủy tinh có chứa sẵn 1,0 gam vật liệu LTN. Tiến hành lắc trong 180 phút ở nhiệt độ phòng (25⁰C) với tốc độ 150 vòng/phút, lọc dung dịch và tách lấy phần chất rắn. Mẫu rắn được sấy khô ở 80⁰C trong 24h giờ và gửi phân tích kích hoạt notron tại lò phản ứng hạt nhân thuộc Viện nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt.

Các mẫu nước được thu thập và ký hiệu như mục 3.4.4.

Bảng 3.13. Hàm lượng nguyên tố Cr tổng trong mẫu bằng phương pháp NAA

Mẫu	Hàm lượng ion kim loại trên vật liệu sau hấp phụ (mg/kg)	Hàm lượng ion kim loại trong mẫu (µg/L)
1	1,32±0,02	0,66±0,01
2	0,94±0,02	0,47±0,01
3	0,59±0,02	0,30±0,01

Quy trình làm giàu và phân tích As tổng trong nước bằng phương pháp phân tích kích hoạt notron như sau: Lấy 500 mL mẫu nước tiến hành khử As(V) về As(III) bằng hệ khử KI/HCl/ascobic, điều chỉnh pH = 5,0 rồi cho vào cốc thủy tinh có chứa sẵn 1,0 gam vật

liệu LTN. Tiến hành lắc trong 150 phút ở nhiệt độ phòng (25⁰C) với tốc độ 150 vòng/phút, lọc dung dịch và tách lấy phần chất rắn. Mẫu rắn được sấy khô ở 80⁰C trong 24h giờ và gửi phân tích kích hoạt neutron tại lò phản ứng hạt nhân thuộc Viện nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt.

Bảng 3.14. Hàm lượng nguyên tố As tổng trong mẫu bằng phương pháp NAA

Mẫu	Hàm lượng ion kim loại trên vật liệu sau hấp phụ (mg/kg)	Hàm lượng ion kim loại trong mẫu (µg/L)
1	0,90±0,01	0,45±0,01
2	0,39±0,02	0,19±0,01
3	0,16±0,01	0,08±0,02

Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng Cr và As trong các mẫu nước thấp. Mẫu nước hồ Xuân Hương có hàm lượng Cr và As dưới giới hạn cho phép là 10 ppb theo tiêu chuẩn chất lượng đối với nước mặt (QCVN 08-MT:2015/BTNMT).

Mẫu nước máy và nước ngọt có hàm lượng Cr và As dưới giới hạn cho phép theo Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia đối với nước khoáng thiên nhiên và nước uống đóng chai của Bộ y tế (QCVN 6-1:2010/BYT).

Hàm lượng Cr và As trong các mẫu nước rất thấp (dưới 1 ppb) nên đối với các phương pháp phân tích thông dụng như phương pháp trắc quang, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử hoặc phương pháp phân tích kích hoạt neutron sẽ không xác định được nếu không thực hiện qua giai đoạn làm giàu mẫu.

3.5.2. Đánh giá hiệu suất thu hồi phương pháp xác định Cr và As

Bảng 3.15. Hiệu suất thu hồi Cr có trong mẫu nước bằng phương pháp NAA sau khi làm giàu theo phương pháp tinh

Mẫu	Hàm lượng ion kim loại thêm vào (µg/L)	Hàm lượng ion kim loại tìm được (µg/L)	Hiệu suất thu hồi (%)
Mẫu 1	0	0,66±0,01	
	5	5,72±0,88	101,20
	10	10,65±0,73	99,90
	20	20,71±0,61	100,25
Mẫu 2	0	0,47±0,01	

Mẫu	Hàm lượng ion kim loại thêm vào ($\mu\text{g/L}$)	Hàm lượng ion kim loại tìm được ($\mu\text{g/L}$)	Hiệu suất thu hồi (%)
	5	5,49 \pm 0,85	100,40
	10	10,54 \pm 0,67	100,70
	20	20,44 \pm 0,58	99,85
Mẫu 3	0	0,3 \pm 0,01	
	5	5,31 \pm 0,82	100,20
	10	10,33 \pm 0,74	100,30
	20	20,26 \pm 0,66	99,80

Kết quả nghiên cứu cho thấy, việc làm giàu các nguyên tố Cr và As có trong mẫu nước hồ Xuân Hương, nước ngọt và nước máy bằng vật liệu LTN trước khi xác định bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron trên lò phản ứng thu được kết quả khá tốt; hiệu suất thu hồi đối với mẫu nước hồ dao động từ 99,8-101,2%, với mẫu nước máy dao động từ 99,8 - 100,70%; với mẫu nước ngọt dao động từ 99,6 - 100,30%. Từ đó có thể kết luận rằng phương pháp làm giàu đề xuất có độ tin cậy cao.

Bảng 3.16. Hiệu suất thu hồi As có trong mẫu nước bằng phương pháp NAA sau khi làm giàu theo phương pháp tĩnh

Mẫu	Hàm lượng ion kim loại thêm vào ($\mu\text{g/L}$)	Hàm lượng ion kim loại tìm được ($\mu\text{g/L}$)	Hiệu suất thu hồi (%)
Mẫu 1	0	0,90 \pm 0,01	
	5	5,92 \pm 0,26	100,40
	10	10,95 \pm 0,41	100,50
	20	20,86 \pm 0,55	99,80
Mẫu 2	0	0,39 \pm 0,02	
	5	5,42 \pm 0,31	100,60
	10	10,37 \pm 0,43	99,80
	20	20,43 \pm 0,62	100,20
Mẫu 3	0	0,16 \pm 0,01	
	5	5,14 \pm 0,27	99,60
	10	10,33 \pm 0,46	100,30
	20	20,26 \pm 0,65	99,80

So với kỹ thuật làm giàu trước khi phân tích bằng các phương pháp khác như AAS hay UV-Vis cần phải tiến hành giải hấp bằng các dung dịch axit thì việc sử dụng kỹ thuật hấp phụ tĩnh và xác định trực tiếp hàm lượng kim loại nặng trên vật liệu sau khi hấp phụ bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron sẽ đơn giản hơn.

Chính nhờ có sự kết hợp giữa phương pháp phân tích kích hoạt neutron có xử lý hóa nên độ nhạy của phương pháp được nâng nhiều bậc với độ chính xác cao, đồng thời đã mở rộng đối tượng nghiên cứu và ứng dụng làm cho phương pháp phân tích kích hoạt neutron ngày càng hoàn thiện và luôn giữ vai trò chủ đạo trong tập hợp các kỹ thuật phân tích cổ điển và hiện đại.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Trong thời gian nghiên cứu thuộc phạm vi của luận án, đã thu được các kết quả như sau:

1. Đã xử lý lá thông ba lá (*Pinus kesiya*) thu tại Đà Lạt thành vật liệu hấp phụ. Vật liệu có kích thước $125 \mu\text{m} < d \leq 212 \mu\text{m}$ được dùng để khảo sát khả năng hấp phụ ion Pb(II), Cd(II), Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) trong nước. Biến tính vật liệu bằng cách nung yếm khí tại 310°C thu được vật liệu có khả năng hấp phụ Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) trong nước.

2. Đã nghiên cứu hình thái học, định tính và phân tích những nhóm chức chủ yếu có thể tham gia vào quá trình hấp phụ kim loại của vật liệu và xác định điểm đẳng điện của vật liệu LT khoảng 4,5 và vật liệu LTN khoảng 7,5.

3. Đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ ion kim loại của cả hai vật liệu như pH, thời gian, nhiệt độ và nồng độ ion kim loại ban đầu. Đối với vật liệu LT, giá trị pH dung dịch tốt nhất cho sự hấp phụ là pH=5 đối với Pb(II), pH=6 đối với Cd(II) và Cr(III), pH=3 đối với Cr(VI), As(III) và As(V). Đối với vật liệu LTN, giá trị pH tối ưu cho sự hấp phụ ion Cr(III) và Cr(VI) là 6,0; ion As(III) và As(V) hấp phụ tốt nhất tại giá trị pH lần lượt là 5,0 và 4,0. Thời gian đạt cân bằng hấp phụ là 90 phút đối với Pb(II); 120 phút đối với Cd(II); 180 phút đối với Cr(III) và Cr(VI); 150 phút đối với ion As(III) và As(V).

4. Sự hấp phụ các ion kim loại của vật liệu hấp phụ từ lá thông theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir phù hợp hơn so với mô hình Freundlich. Dung lượng hấp phụ cực đại của Pb(II), Cd(II), Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) trên vật liệu LT theo thứ tự là 28,49; 21,10; 9,46 và 10,78 mg/g; 3,19 và 3,33 mg/g; dung lượng hấp phụ cực đại của Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) trên vật liệu LTN lần lượt là 19,88 và 21,32 mg/g; 19,23 và 20,04 mg/g. Đối với sự hấp phụ các ion kim loại bằng vật liệu lá thông ba lá, mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc hai cho mỗi quan hệ tuyến tính với hệ số tương quan cao ($R^2 > 0,99$), các giá trị q_e (mg/g) tính toán từ mô hình động học biểu kiến bậc hai gần với q_e thực nghiệm hơn so với mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất. Các tham số nhiệt động học tính toán được đã khẳng định thêm bản chất của quá trình hấp phụ các ion kim loại trên vật liệu lá thông là quá trình thu nhiệt, tự xảy ra tại nhiệt độ nghiên cứu.

5. Đã ứng dụng vật liệu LT làm pha rắn để hấp phụ làm giàu ion Pb(II) và Cd(II) trong nước. Nghiên cứu các điều kiện hấp phụ động các ion trên cột chiết pha rắn và xác định được hệ số làm giàu là 25, hiệu suất thu hồi cao hơn 90%.

6. Đề xuất qui trình phân tích lượng vết Pb(II) và Cd(II) có trong mẫu nước bằng phương pháp F-AAS kết hợp kỹ thuật chiết pha rắn (SPE). Phương pháp cho độ chính xác cao và độ lặp lại tốt, có thể ứng dụng để phân tích Pb(II) và Cd(II) trong các mẫu nước môi trường.

7. Đề xuất qui trình phân tích lượng vết Cr tổng và As tổng trong mẫu nước bằng phương pháp kích hoạt neutron sau khi làm giàu các ion kim loại trên vật liệu LTN theo phương pháp hấp phụ tĩnh, ứng dụng quy trình đề xuất để phân tích Cr tổng và As tổng trong mẫu nước hồ, nước ngọt và nước máy.

KIẾN NGHỊ HƯỚNG NGHIÊN CỨU TIẾP THEO

1. Tiếp tục nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu lá thông LT và LTN đối với các ion kim loại khác. Giải thích cơ chế hấp phụ các ion kim loại của hai loại vật liệu.

2. Nghiên cứu tạo vật liệu biến tính mới từ lá thông nhằm ứng dụng trong xử lý môi trường và lĩnh vực Hóa phân tích.

3. Nghiên cứu khả năng hấp phụ các chất màu hữu cơ của vật liệu lá thông.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. **Huỳnh Phương Thảo**, Trần Đức Tiệp, Nguyễn Văn Hạ, Nguyễn Ngọc Tuấn, Đỗ Tâm Nhân (2017) “Nghiên cứu khả năng hấp phụ Pb^{2+} trong dung dịch nước bằng vật liệu lá thông ba lá *Pinus kesiya*”, Tạp chí Hóa học, 55(3e12), 162-166.

2. **Huỳnh Phương Thảo**, Nguyễn Văn Hạ, Nguyễn Ngọc Tuấn (2019). “Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cd^{2+} trong dung dịch nước bằng vật liệu lá thông ba lá tại Đà Lạt”, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 24 (1), 46-49.

3. **Huỳnh Phương Thảo**, Nguyễn Văn Hạ, Nguyễn Ngọc Tuấn, Nguyễn Giảng, Đỗ Tâm Nhân (2019). “Sự hấp phụ As(III) và As(V) trong dung dịch nước bằng vật liệu lá thông ba lá *Pinus kesiya* có xử lý nhiệt”, Tạp chí Hóa học, 57 (4e1,2), 275-279.

4. **Huỳnh Phương Thảo**, Nguyễn Văn Hạ, Nguyễn Ngọc Tuấn, Đỗ Tâm Nhân, Trần Quang Hiếu (2019). “Khảo sát sự hấp phụ Cr(III) và Cr(VI) trong nước của vật liệu lá thông ba lá (*Pinus kesiya*) tại Đà Lạt”, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 24(3), 86-90.

5. **Phuong-Thao Huynh**, Ngoc-Tuan Nguyen, Ha Nguyen Van, Phuong-Tung Nguyen, Van- Phuc Dinh (2020). “Modeling and optimization of biosorption of lead (II) ions from aqueous solution onto Pine leaves (*Pinus Kesiya*) using response surface methodology”, Desalination and Water Treatment, 173, 383-393.