

BẢN TRÍCH YẾU LUẬN ÁN

Tên tác giả: HUỲNH PHƯƠNG THẢO

Tên luận án: 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.

Ngành: Hóa học

Chuyên ngành: Hóa phân tích **Mã số:** 9 44 01 18

Đơn vị đào tạo Sau đại học: Trường Đại học Đà Lạt

NỘI DUNG BẢN TRÍCH YẾU

1. Mục đích và đối tượng nghiên cứu của luận án

Mục đích của luận án:

- Nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) và As(V) trong dung dịch nước bằng vật liệu lá thông.
- Xây dựng quy trình phân tích Pb và Cd kết hợp SPE/F-AAS và thẩm định quy trình phân tích.
- Xây dựng quy trình làm giàu lượng vết Cr và As trong mẫu nước cho mục đích phân tích kích hoạt neutron.
- Ứng dụng quy trình đã xây dựng để phân tích lượng vết Pb, Cd, Cr và As trong một số mẫu thực.

Đối tượng nghiên cứu của luận án:

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. Các phương pháp nghiên cứu đã sử dụng

- Các phương pháp dùng để nghiên cứu các đặc trưng của vật liệu như SEM, EDX, FT-IR, xác định điểm đẳng điện pH_{pzc} của vật liệu.
- 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.

3. Những điểm mới của luận án và kết luận

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 mối 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. Quá trình hấp phụ các ion kim loại nặng bằng lá thông là một quá trình hấp phụ tổng hợp hóa lý bao gồm hấp phụ vật lý trên bề mặt vật liệu, tương tác tĩnh điện, tạo phức bề mặt và tương tác n-d.

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.

T/M TẬP THỂ HƯỚNG DẪN
(Ký và ghi rõ họ tên)



Nguyễn Văn Hạ

NGHIÊN CỨU SINH
(Ký và ghi rõ họ tên)



Huỳnh Phương Thảo

THE ABSTRACT OF DOCTORAL THESIS

The author's name: HUYNH PHUONG THAO

Thesis title: "Study on adsorption of some heavy metal ions ($\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$, $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, Pb^{2+} , Cd^{2+}) in aqueous solutions by pine leaves (*Pinus kesiya*) collected in Da Lat".

Scientific branch of the thesis: Chemistry

Major: Analytical Chemistry

Code: 9 44 01 18

The name of postgraduate training institution: The university of DaLat

THE CONTENT OF THE ABSTRACT

1. Thesis purpose and objectives

Thesis purpose

1. Study on the adsorption of Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) and As(V) ions in aqueous solutions using pine leaves.

2. Development of Pb and Cd analysis procedures in combination with SPE/F-AAS and validation of analytical procedures.

3. Develop a process to enrich trace amounts of Cr and As in water samples for the purpose of neutron activation analysis.

4. Apply the developed procedure to analyze the trace amounts of Pb, Cd, Cr and As in some real samples.

Objectives

Materials: Dry pine needles collected in Da Lat city, Lam Dong province

Analytical samples: Water samples containing toxic heavy metals such as lead, cadmium, chromium, arsenic will be studied for adsorption onto pine needles, then determining the concentration of this heavy metal ions by AAS method.

2. Research methods

1. Methods used to study the characteristics of materials are SEM, EDX, FT-IR and points of zero charge.

2. Atomic absorption spectroscopy method to determine the concentration of metal ions in solution and neutron activation analysis to directly determine the metal ion content on the material.

3. Major results and conclusions

1. Investigates the feasibility of using pine leaves, as a low cost adsorbent to remove some heavy metal ions from aqueous solutions. Materials of size $125 \mu\text{m} < d \leq 212 \mu\text{m}$ were used to investigate the adsorption capacity of Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI). Study on the adsorption of As(III), As(V) on thermal materials (310°C).
2. The prepared adsorbents were characterized by SEM and FTIR analyses. The point of zero charge of LT and LTN are 4.5 and 7.5, respectively.
3. The factors affecting the metal ion adsorption process of both materials such as pH, time, temperature and initial metal ion concentration have been studied. For LT materials, the best solution pH value for adsorption is pH=5 for Pb(II), pH=6 for Cd(II) and Cr(III), pH=3 for Cr(VI), As(III) and As(V). For LTN materials, the optimal pH values for adsorption Cr(III) and Cr(VI) ion is 6.0; As(III) and As(V) ions adsorb best at pH values of 5.0 and 4.0, respectively. The time to reach adsorption equilibrium is 90 minutes for Pb(II); 120 minutes for Cd(II); 180 minutes for Cr(III) and Cr(VI); 150 minutes for As(III) and As(V) ions.
4. The experimental results were analysed using two adsorption isotherm models, the Freundlich and Langmuir isotherm models. The obtained results were in good agreement with the Langmuir isotherm model, and the maximum adsorption capacity of Pb(II), Cd(II), Cr(III) and Cr(VI), As(III) and As(V) ions onto LT materials are 28.49; 11.10; 9.46 and 10.78 mg/g; 3.19 and 3.33 mg/g, respectively; the maximum adsorption capacity of Cr(III) and Cr(VI), As(III) and As(V) ions of LTN materials are 19.88 and 21.32 mg/g; 19.23 and 20.04 mg/g, respectively. Kinetics studies presented that the uptake of these ions on two materials followed the pseudo-second-order model. Good correlation of data for second-order model and the resemblance between calculated and experimental adsorption capacities corroborated that the adsorption followed second-order model. Nature of biosorption was found to be endothermic and spontaneous, confirmed by thermodynamic studies at different temperatures. The adsorption mechanism of heavy metal ions by pine leaves is a physico-chemical process, including physical adsorption on the surface of the material, electrostatic interaction, surface complexation and n-d interaction.
5. Applied LT material as solid phase to absorb and enrich Pb(II) and Cd(II) ions in water by the batch and column adsorption methods before determining by F-AAS. Results showed that the preconcentration factors were 25, recovery efficiency is higher than 90%.
6. Proposed a procedure for analyzing trace amounts of Pb(II) and Cd(II) in water samples using F-AAS method combined with solid phase extraction technique (SPE). Good recoveries

were found higher 90% and the relative standard deviations (% RSD) were found lower than 3%, indicating high accuracy and precision. It has been concluded that pine leaves is a good solid phase extraction for the preconcentration of Pb(II) and Cd(II) ions from aqueous solutions.

7. Proposed a procedure for analyzing total Cr and total As traces in water samples by neutron activation method after enriching metal ions on LTN material by static adsorption method, applying the proposed procedure for analyzing total Cr and total As in lake, freshwater and tap water samples.

On behalf of academic supervisors



Nguyen Van Ha

PhD. Student



Huynh Phuong Thao