

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

----\*\*\*----

**NGÔ THỊ MAI VIỆT**

**NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT HẤP THU CỦA ĐÁ ONG  
VÀ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG PHÂN TÍCH  
XÁC ĐỊNH CÁC KIM LOẠI NẶNG**

Chuyên ngành: **Hoá Phân tích**

Mã số: **62.44.29.01**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ HOÁ HỌC**

**HÀ NỘI – 2010**

Công trình được hoàn thành tại:  
Khoa Hoá học, Trường Đại học KHTN – ĐHQG Hà Nội

**Người hướng dẫn khoa học:**

- GS. TS Trần Tứ Hiếu
- PGS. TS Phạm Luận

**Phản biện:**

- 1, GS. TSKH. Trịnh Xuân Giản
- 2, PGS. TS. Bùi Long Biên
- 3, PGS. TS Nguyễn Xuân Trung

Luận án được bảo vệ tại Hội đồng chấm luận án cấp Nhà nước, họp tại Khoa Hoá học, Trường Đại học KHTN, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Vào hồi 9 giờ ngày 23 tháng 12 năm 2010

**Có thể tìm hiểu luận án tại :**

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin – Thư viện, ĐHQG Hà Nội

## PHẦN I: MỞ ĐẦU

### *\* Tính cấp thiết của đề tài*

Hiện nay, cùng với sự phát triển mạnh mẽ không ngừng của sản xuất công nghiệp và nông nghiệp, cuộc sống của con người ngày càng được nâng cao. Theo đó, môi trường đã và đang bị ô nhiễm nghiêm trọng, trong đó có sự ô nhiễm các kim loại nặng. Các kim loại nặng (Cu, Pb, Cd, Co, Hg...) khi xâm nhập vào cơ thể đều gây độc hại cho sức khoẻ con người. Bởi vậy, việc phân tích hàm lượng của chúng trong các đối tượng môi trường, để từ đó đánh giá chất lượng môi trường là việc làm hết sức cần thiết.

Hàm lượng các kim loại nặng có trong nước thường rất nhỏ, khó có thể xác định trực tiếp chúng ngay cả bằng các thiết bị phân tích hiện đại, nên chi phí phân tích rất tốn kém. Vì lẽ đó, cần nghiên cứu xây dựng quy trình phân tích các kim loại nặng bằng phương pháp làm giàu sử dụng nguồn vật liệu mới đạt hiệu quả cao, đơn giản, dễ thực hiện và đặc biệt phải kinh tế. Bởi vậy, các vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên với giá thành rẻ đang thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học.

Đá tổ ong (thường gọi là đá ong, tên tiếng Anh là laterite) là nguồn khoáng liệu rất phổ biến ở Việt Nam và có tính hấp phụ vì: độ xốp tương đối cao, bề mặt riêng lớn, nhưng việc nghiên cứu, ứng dụng và chuyển hoá đá ong thành vật liệu hấp phụ hầu như chưa được nghiên cứu nhiều.

Chính vì vậy, việc chuyển hoá đá ong thành chất hấp phụ có ý nghĩa đặc biệt cả về khoa học và kinh tế, vừa tận dụng được nguồn nguyên liệu tự nhiên sẵn có, vừa tạo ra được vật liệu có ứng dụng trong phân tích và trong xử lý môi trường.

Xuất phát từ những ý nghĩa quan trọng đó, chúng tôi đã chọn đề tài luận án là: ***“Nghiên cứu tính chất hấp thu của đá ong và khả năng ứng dụng trong phân tích xác định các kim loại nặng”***.

Mục tiêu của luận án là: xác định khả năng và các điều kiện tối ưu để chuyển hoá đá ong thành chất hấp thu, có thể sử dụng để làm sạch môi trường và ứng dụng trong phân tích để xác định các kim loại nặng kết hợp với phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.

### *\* Những điểm mới của luận án*

1. Đã nghiên cứu một cách có hệ thống thành phần và cấu trúc của đá ong tự nhiên ở Thạch Thất, Hà Nội bằng các phương pháp hoá học và hoá lý hiện đại.

2. Đã biến tính đá ong tự nhiên thành vật liệu hấp thu các ion kim loại nặng bằng nhiều phương pháp, từ đó đề xuất quy trình biến tính đá ong thành vật liệu hấp thu các ion kim loại nặng.

3. Đã xác định dung lượng hấp thu các ion kim loại Cu, Pb, Cd, Co và Ni của đá ong tự nhiên và các vật liệu hấp thu đá ong biến tính.

4. Đã sử dụng vật liệu hấp thu đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm xeri (vật liệu M6) làm cột chiết pha rắn để xác định các ion kim loại Cu, Pb, Cd, Co và Ni trong các mẫu nước (nước hồ, nước máy và nước thải công nghiệp).

### *\* Bố cục của luận án*

Luận án gồm 106 trang, 37 bảng biểu, 32 hình vẽ và 93 tài liệu tham khảo. Bố cục của luận án như sau:

#### ***Phần I: Mở đầu***

#### ***Phần II: Nội dung luận án***

Chương 1: Tổng quan tài liệu

Chương 2: Mục tiêu, nội dung và phương pháp nghiên cứu

Chương 3: Thực nghiệm, kết quả và thảo luận

**Phần III: Kết luận**

**Tài liệu tham khảo**

**Phụ lục**

## **PHẦN II: NỘI DUNG LUẬN ÁN**

### **Chương 1: Tổng quan tài liệu**

Chương 1 được trình bày trong 32 trang, trong đó giới thiệu chung về vật liệu hấp phụ, đặc biệt là các vật liệu hấp phụ có nguồn gốc tự nhiên, giới thiệu vật liệu đá ong là vật liệu mà chúng tôi nghiên cứu, giới thiệu một số kim loại nặng và độc tính của chúng. Tiếp đó chúng tôi tổng kết các phương pháp được dùng để phân tích các kim loại nặng như: các phương pháp phân tích điện hóa, các phương pháp phân tích quang phổ và nhóm các phương pháp sắc kí. Cuối cùng chúng tôi tổng kết các phương pháp tách và làm giàu các kim loại nặng.

### **Chương 2: Mục tiêu, nội dung và phương pháp nghiên cứu**

#### **2.1. Mục tiêu nghiên cứu**

1, Nghiên cứu tính chất hấp thu của đá ong đồng thời nghiên cứu biến tính đá ong để tăng khả năng hấp thu của chúng.

2, Xác định một số đặc trưng vật lý về hấp thu của đá ong tự nhiên và các mẫu đá ong biến tính.

3, Xác định dung lượng hấp thu các ion kim loại nặng của đá ong trước và sau khi biến tính.

4, Nghiên cứu khả năng ứng dụng của đá ong biến tính và sử dụng để làm giàu và xác định các ion kim loại nặng; xử lý nước...

#### **2.2. Nội dung nghiên cứu**

Để đạt được các mục tiêu đề ra, luận án đã thực hiện các nội dung nghiên cứu cụ thể sau:

1, Biến tính bằng cách làm tăng độ xốp và gắn các nhóm chức hoạt động lên bề mặt đá ong tự nhiên, nhằm mục đích tăng dung lượng hấp thu và tăng độ bền của vật liệu.

2, Đề xuất quy trình biến tính đá ong tự nhiên thành chất hấp thu và xác định dung lượng hấp thu các ion kim loại nặng của vật liệu.

3, Phân tích thành phần, cấu trúc của đá ong tự nhiên và đá ong biến tính bằng các phương pháp vật lý và hoá lý hiện đại như SEM, BET, XRD...

4, Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp thu các ion kim loại nặng của các mẫu đá ong biến tính theo phương pháp tĩnh, xử lý số liệu thực nghiệm theo phương trình Langmuir và phương trình Freundlich. Từ kết quả này sẽ chọn ra mẫu vật liệu tốt nhất để sử dụng làm cột chiết pha rắn.

5, Sử dụng cột chiết pha rắn của mẫu vật liệu đã lựa chọn để nghiên cứu khả năng hấp thu các ion kim loại nặng theo phương pháp động, từ đó ứng dụng cột chiết pha rắn này để làm giàu và xác định lượng vết các ion kim loại nặng trong một số nguồn nước.

#### **2.3. Phương pháp nghiên cứu**

Trong luận án, chúng tôi sử dụng các phương pháp nghiên cứu sau:

\* Phương pháp phân tích thành phần hoá học.

\* Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc, bao gồm: phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM); phương pháp phân tích nhiệt; phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD); phương pháp phổ hồng ngoại (IR); phương pháp xác định điện tích bề mặt...

Sự hấp thu các ion kim loại trên vật liệu đá ong biến tính được nghiên cứu bằng cả hai phương pháp tĩnh và động. Để xác định hàm lượng các chất hấp thu, chúng tôi sử dụng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử và phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.

#### **2.4. Hoá chất, thiết bị và dụng cụ thí nghiệm**

Trang thiết bị chính là máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AA – 6800, Shimadzu, Nhật Bản. Máy phân tích nhiệt, máy quang phổ hồng ngoại, máy nhiễu xạ tia X...

Trang thiết bị phụ trợ. Dụng cụ và hoá chất chủ yếu.

### **Chương 3: Thực nghiệm, kết quả và thảo luận**

#### **3.1. Khảo sát đá ong tự nhiên**

Đá ong tự nhiên được lấy ở huyện Thạch Thất, Hà Nội. Rửa sạch đá ong và ngâm trong dung dịch EDTA 0,005M trong 24 giờ. Tiếp theo, tiến hành lọc và rửa sạch đá ong bằng nước cất nhiều lần, sau đó sấy khô ở  $110^{\circ}\text{C}$ . Đá ong đã sấy khô được nghiền và rây lấy các kích thước hạt khác nhau (0,2 – 0,6mm và nhỏ hơn 0,2mm). Loại đá ong này được kí hiệu là  $M_0$ , gọi là đá ong thô và được bảo quản trong lọ PE sạch, đậy kín.

Thành phần hóa học, các tính chất hóa lý và khả năng hấp thu của đá ong tự nhiên được kết hợp nghiên cứu với đá ong biến tính.

#### **3.2. Biến tính đá ong tự nhiên thành chất hấp thu**

Mục đích của việc biến tính đá ong tự nhiên là tăng độ xốp và gắn các tâm hoạt động photphat, silicat lên bề mặt của vật liệu để làm tăng khả năng hấp thu của vật liệu. Với mục đích đó, chúng tôi đã biến tính đá ong tự nhiên theo các cách sau.

Trong luận án, chúng tôi trình bày đầy đủ các cách biến tính đá ong bằng các chất biến tính khác nhau và đã tổng hợp một số vật liệu từ hóa chất tinh khiết để so sánh. Chúng tôi đã biến tính đá ong bằng chất hoạt động bề mặt Trilon (vật liệu M1) và CTAB - Cetyl trimetylammoni bromua (vật liệu M2). Nhóm vật liệu đá ong biến tính M3, M4, M5 được biến tính bằng dung dịch muối sắt (III) nitrat, natri silicat, natri photphat. Nhóm vật liệu M6, M7, M8 và M9 được biến tính bằng dung dịch các muối trên kết hợp với đất hiếm xeri.

Các mẫu vật liệu M3(0) và M4(0) được tổng hợp từ hoá chất tinh khiết là: dung dịch sắt (III) nitrat, natri silicat, natri photphat. Các mẫu M5(0) và M6(0) được tổng hợp từ dung dịch sắt (III) nitrat, natri silicat, natri photphat và đất hiếm xeri.

#### **3.3. Nghiên cứu thành phần, cấu trúc và khả năng hấp phụ của đá ong tự nhiên và đá ong biến tính**

##### **3.3.1. Nghiên cứu thành phần**

Kết quả phân tích thành phần một số nguyên tố chính có trong các mẫu vật liệu được trình bày ở bảng 3.1.

**Bảng 3.1. Thành phần một số nguyên tố trong các mẫu vật liệu**

quả tích	Nguyên tố	Hàm lượng (%)							Kết phân
		M <sub>0</sub>	M3(0)	M4(0)	M5(0)	M4	M6	M7	
	Al	7,94	-	-	-	2,81	3,18	4,07	5,30
	Fe	28,0 8	24,97	25,03	16,28	26,1 4	22,4 5	35,0 6	30,2 6
	Si	3,64	3,94	5,83	7,87	6,22	4,29	2,45	1,60
	P	0,24	2,33	4,71	5,75	3,04	3,90	2,10	2,55
	Ce	-	-	-	11,92	-	5,37	3,02	6,17

thành phần các nguyên tố có trong vật liệu cho thấy: Tất cả các mẫu đá ong biến tính đều có thành phần Al thấp hơn so với mẫu đá ong tự nhiên, nguyên tố này cũng không xuất hiện trong các mẫu tổng hợp từ hóa chất tinh khiết (M3(0), M4(0) và M5(0)).

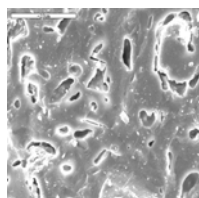
+ Hàm lượng Fe chiếm tỉ lệ cao nhất trong tất cả các mẫu. Thành phần Si và P trong hầu hết các mẫu vật liệu đá ong biến tính đều lớn hơn mẫu đá ong tự nhiên.

+ Chỉ mẫu nào có thêm đất hiếm khi biến tính mới thấy xuất hiện Ce trong thành phần (M5(0), M6, M7 và M8).

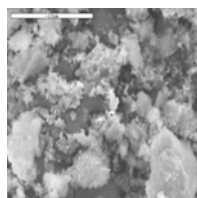
### 3.3.2. Nghiên cứu cấu trúc của đá ong tự nhiên và đá ong biến tính

#### 3.3.2.1. Chụp ảnh bề mặt của vật liệu

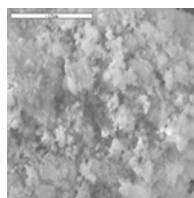
Ảnh chụp bề mặt vật liệu bằng kính hiển vi điện tử quét SEM cho thấy hầu hết các mẫu đá ong biến tính có bề mặt xốp hơn đá ong tự nhiên.



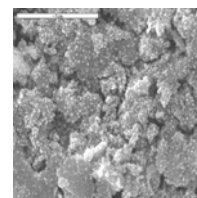
**Hình 3.1. Bề mặt laterite tự nhiên**



**Hình 3.3. Bề mặt vật liệu M4**



**Hình 3.4. Bề mặt vật liệu M6**



**Hình 3.5. Bề mặt vật liệu M8**

#### 3.3.2.2. Phân tích đặc tính nhiệt của vật liệu

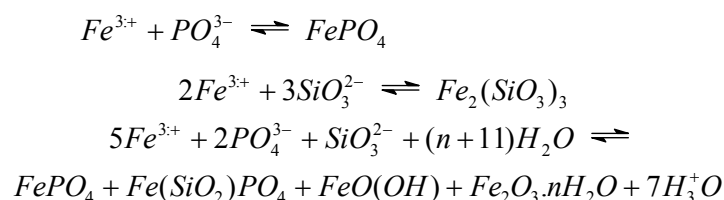
Giản đồ phân tích nhiệt của các mẫu đá ong biến tính thường xuất hiện ba hiệu ứng nhiệt sau. Hiệu ứng nhiệt thứ nhất ứng với khoảng nhiệt độ từ 90 - 310<sup>0</sup>C tương ứng với quá trình tách nước vật lý trong khoảng giữa các lớp cấu trúc và trên bề mặt của vật liệu. Ở khoảng nhiệt độ này, trọng lượng của mẫu giảm từ 4 - 17%. Hiệu ứng nhiệt thứ hai xuất hiện ở khoảng nhiệt độ 450 - 600<sup>0</sup>C có thể ứng với quá trình phá vỡ liên kết của các nhóm Si-OH trong mạng lưới cấu trúc hoặc có thể ứng với sự chuyển pha của Fe(OH)<sub>3</sub> thành Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dẫn tới sự mất nước hoá học trong vật liệu. Trong khoảng nhiệt độ này, trọng lượng của chất hấp phụ giảm dưới 5%. Ở nhiệt độ trên 600<sup>0</sup>C, trọng lượng của vật liệu hầu như không thay đổi.

### 3.3.2.3. Phân tích cấu trúc của vật liệu bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen (nhiều xạ tia X)

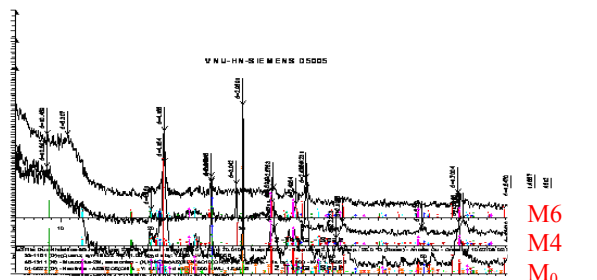
Các mẫu vật liệu đá ong biến tính (M4 và M6) có cấu trúc tinh thể khá giống nhau do quá trình biến tính tương tự nhau (hình 3.7).

M<sub>0</sub>, M4 và M6 đều có thành phần đá ong nên xuất hiện các pic đặc trưng của tinh thể SiO<sub>2</sub> dạng quartz, tinh thể hematite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, của kaolinite Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> và tinh thể muscovite. Riêng đá ong tự nhiên có thêm mikasaite chứa Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích thành phần nguyên tố: M<sub>0</sub> có hàm lượng Fe và Al cao hơn M4 và M6. Như vậy, việc biến tính đá ong ở đây hoàn toàn không làm thay đổi cấu trúc tinh thể của đá ong tự nhiên. Tuy vậy, trên bề mặt đá ong biến tính có thể đã xuất hiện các kết tủa vô định hình của Fe<sup>3+</sup> với PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> và SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Phương trình phản ứng dự đoán như sau:



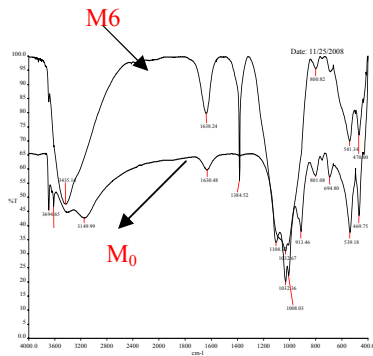
Đây có thể là một trong các nguyên do giải thích vì sao đá ong biến tính có dung lượng hấp phụ các ion kim loại nặng lớn hơn nhiều so với đá ong tự nhiên.



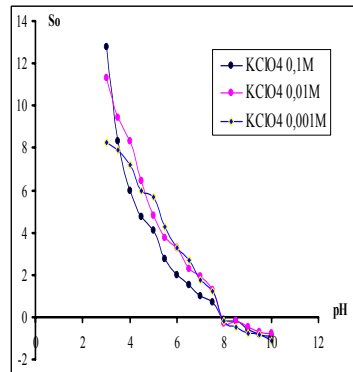
Hình 3.7. Giảm đồ nhiễu xạ Ronghen của M<sub>0</sub>, M4 và M6

### 3.3.2.4. Phân tích các nhóm chức hoạt động của vật liệu dựa vào phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của các mẫu đá ong biến tính không có sự khác biệt nhưng rất khác so với phổ hồng ngoại của đá ong tự nhiên. Các cực đại hấp thụ của đá ong tự nhiên bị che khuất bởi các đỉnh hấp thụ có cường độ mạnh của các mẫu vật liệu đá ong biến tính. Điều đó chứng tỏ các nhóm chức bề mặt của đá ong tự nhiên đã bị thay đổi.



**Hình 3.10. Phổ hồng ngoại của  $M_0$  và  $M_6$**



**Hình 3.12. Đồ thị xác định điện tích bề mặt của vật liệu  $M_6$**

Cực đại hấp thụ mạnh và nhọn ở  $1032,36\text{cm}^{-1}$ ;  $1008,03\text{cm}^{-1}$  của đá ong tự nhiên đặc trưng cho các liên kết hóa trị Si-O-Si, tuy nhiên trong đá ong biến tính, các cực đại này bị che khuất bởi một cực đại hấp thụ mạnh và rộng ở  $1032,67\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết hóa trị P-O-H. Mặt khác, phổ hồng ngoại của đá ong biến tính xuất hiện cực đại chân rộng ở bước sóng  $3435,14\text{cm}^{-1}$ , đặc trưng cho các tâm axit yếu tại nhóm Si-OH. Cực đại hấp thụ của các nhóm silan Si-O-H ở vùng  $3700\text{cm}^{-1}$  của đá ong tự nhiên cũng bị che khuất bởi cực đại hấp thụ  $3446,92\text{cm}^{-1}$  của đá ong biến tính. Cực đại hấp thụ ở  $1638,24\text{cm}^{-1}$  của đá ong biến tính đặc trưng cho liên kết biến dạng O-H của  $\text{H}_2\text{O}$  kết tinh, điều đó cho thấy sự tồn tại các tinh thể kết tinh trong đá ong biến tính. Việc phân tích phổ hồng ngoại phần nào cho thấy, quá trình biến tính đã làm thay đổi các nhóm chức bề mặt của đá ong tự nhiên, có thể làm xuất hiện các tâm hoạt động như  $\text{PO}_4^{3-}$  và  $\text{SiO}_3^{2-}$  trên bề mặt của đá ong biến tính.

### 3.3.2.5. Xác định điện tích bề mặt của vật liệu

Điện tích bề mặt của vật liệu được xác định theo phương pháp chuẩn độ điện thế và được tính theo phương trình sau:  $S_o = \frac{\Delta v \cdot C_M \cdot F}{S \cdot A \cdot V}$  (3.3.2.5)

Trong đó:  $S_o$  là điện tích bề mặt ( $\text{C}/\text{m}^2$ );  $C_M$  là nồng độ của dung dịch HCl hoặc NaOH ( $\text{mol}/\text{l}$ );  $F$  là hằng số Faraday ( $\text{C}/\text{mol}$ );  $S$  là điện tích bề mặt ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) xác định theo phương pháp BET;  $A$  là lượng chất hấp phụ dùng để chuẩn độ ( $\text{g}/\text{l}$ ).

Kết quả xác định điện tích bề mặt của các vật liệu cho thấy: bề mặt của các vật liệu tích điện dương (hình 3.12 trình bày đồ thị xác định điện tích bề mặt của vật liệu điển hình  $M_6$ ). (Do môi trường pH tổng hợp vật liệu và biến tính đá ong cũng như môi trường nghiên cứu quá trình hấp phụ các ion kim loại nặng trên các mẫu vật liệu đều ở vùng trung tính ( $\text{pH} = 6,0 \div 7,0$ ) và axit yếu ( $\text{pH} = 4,5 \div 5,5$ ) nên khi dựa vào biểu thức (3.3.2.5) để tính điện tích bề mặt của vật liệu thì sẽ luôn thu được kết quả là bề mặt tích điện dương). Điều đó chứng tỏ cơ chế hấp phụ các ion kim loại trên các vật liệu không chỉ đơn thuần là hấp phụ vật lý mà còn có cả hấp phụ hóa học.

### 3.3.2.6. Xác định điện tích bề mặt riêng của vật liệu

Điện tích bề mặt của một số vật liệu điển hình được trình bày trong bảng 3.3.



**Bảng 3.3. Diện tích bề mặt của vật liệu**

Diện tích bề mặt (S)	Vật liệu			
	M <sub>0</sub>	M5(0)	M4	M6
Tính theo BET (m <sup>2</sup> /g)	94,07	136,03	94,37	<b>105,18</b>
Tính theo Langmuir (m <sup>2</sup> /g)	122,54	194,23	67,03	<b>143,73</b>

Kết quả xác định diện tích bề mặt bằng hai mô hình BET Langmuir khá phù hợp nhau: Vật liệu đá ong tự nhiên M<sub>0</sub> có diện tích bề mặt khá lớn, song kết quả khảo sát sơ bộ dung lượng hấp phụ các ion kim loại nặng trên M<sub>0</sub> đều rất nhỏ. Điều này có thể giải thích là do bề mặt của đá ong tự nhiên trơn, chưa có những trung tâm hấp phụ nên khả năng hấp phụ các ion kim loại của đá ong tự nhiên kém. Vật liệu M5(0) có diện tích bề mặt lớn nhất, M6 cũng có diện tích bề mặt tương đối cao. Sự có mặt của nguyên tố đất hiếm xeri đã làm cho mạng lưới cấu trúc tinh thể của đá ong biến tính bền vững hơn và yếu tố này đóng vai trò quyết định đến độ xốp và độ bền của vật liệu. Do đó, quá trình biến tính đá ong có gia thêm đất hiếm xeri đã làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu. Điều này chứng minh quá trình biến tính đá ong đã thu được kết quả.

### 3.4. Nghiên cứu khả năng hấp thu của đá ong tự nhiên và đá ong biến tính

#### 3.4.1. Nghiên cứu khả năng hấp thu hơi nước

Nghiên cứu khả năng hấp phụ hơi nước của các mẫu vật liệu chúng tôi nhận thấy các mẫu đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm có khả năng hút ẩm tốt hơn mẫu đá ong biến tính không có đất hiếm, trong đó mẫu M6 có khả năng hút ẩm (hấp phụ hơi nước) tốt nhất.

#### 3.4.2. Nghiên cứu khả năng hấp thu xanh – metylen

Sự hấp thu xanh – metylen trên các vật liệu khác nhau đã được nhiều tác giả nghiên cứu để xác định tính chất bề mặt (độ xốp) của một số vật liệu hấp phụ. Lượng xanh – metylen được hấp phụ trên 1 gam vật liệu càng lớn thì vật liệu càng xốp và ngược lại.

Chúng tôi nghiên cứu khả năng hấp thu xanh – metylen trên đá ong tự nhiên và một số mẫu đá ong biến tính, kết quả được trình bày trong bảng 3.5.

**Bảng 3.5. Dung lượng hấp phụ xanh – metylen của các vật liệu**

Dung lượng hấp thu (mg/g)					
M <sub>0</sub>	M3	M4	M6	M7	M8
8,50	37,25	38,13	44,62	41,73	40,03
Dung lượng hấp thu của Mi so với M <sub>0</sub>	4,38	4,48	<b>5,25</b>	4,91	4,71

Bảng kết quả cho thấy dung lượng hấp thu xanh – metylen trên đá ong biến tính cao hơn đá ong tự nhiên và tăng theo thứ tự: M3<M4<M8<M7<M6. Điều này có nghĩa là độ

xốp của các mẫu đá ong biến tính tăng theo thứ tự trên và cao hơn đá ong tự nhiên. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với hình ảnh SEM của các vật liệu.

### 3.4.3. Nghiên cứu khả năng hấp thu các ion kim loại nặng của vật liệu bằng phương pháp tĩnh

#### 3.4.3.1. Các điều kiện đo phổ F-AAS và đường chuẩn xác định đồng, chì, cadimi, coban và niken

Để xác định các ion kim loại còn lại trong dung dịch sau khi hấp thu, chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích F-AAS. Các điều kiện đo đồng, chì, cadimi, coban và niken đã được chuẩn hoá trong bảng 3.6. Từ các điều kiện trên, chúng tôi tiến hành xây dựng đường chuẩn đối với từng ion kim loại.

**Bảng 3.6. Các điều kiện đo phổ F-AAS xác định Cu, Pb, Cd, Co và Ni**

Điều kiện đo		Kim loại				
		Cu	Pb	Cd	Co	Ni
Vạch đo (nm)		324,8	217,0	228,8	240,7	232,0
Khe đo (nm)		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Cường độ đèn HCL (mA)		10	10	9	12	12
Chiều cao đèn NTH (mm)		6	6	5	6	6
Khoảng tuyến tính (ppm)		0,25 ÷ 5,0	0,5 ÷ 10,0	0,1 ÷ 2,0	0,5 ÷ 5,0	1,0 ÷ 8,0
Thành phần khí	Không khí (l/ph)	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
	Axetylen (l/ph)	1,6	1,8	1,8	1,6	1,6
Thành phần nền	HNO <sub>3</sub> (%)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	NH <sub>4</sub> Ac (%)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

#### 3.4.3.2. Xác định dung lượng hấp thu ( $q_{max}$ ) của các ion kim loại trên vật liệu

Dung lượng hấp phụ cực đại  $q_{max}$  của các ion kim loại trên các mẫu đá ong biến tính và tỷ số giữa  $q_{max}(Mi)/q_{max}(M_0)$  ( $Mi$  là các mẫu đá ong biến tính từ  $M1 \div M9$ ,  $M_0$  là mẫu đá ong tự nhiên) được trình bày tóm tắt trong bảng 3.12.

**Bảng 3.12. Giá trị  $q_{max}$  và tỷ số  $q_{max}(Mi)/q_{max}(M_0)$  của các mẫu đá ong biến tính**

Vật liệu	Giá trị $q_{max}$ (mg/g) và tỷ số $q_{max}(Mi)/q_{max}(M_0)$ với mỗi ion kim loại								
	Cu	$\frac{q_{max}(Mi)}{q_{max}(M_0)}$	Pb	$\frac{q_{max}(Mi)}{q_{max}(M_0)}$	Cd	$\frac{q_{max}(Mi)}{q_{max}(M_0)}$	Co	$\frac{q_{max}(Mi)}{q_{max}(M_0)}$	Ni

M <sub>0</sub>	0,17		0,40		0,20		0,11		0,12	
M1	-		1,92	4,80	-		-		-	
M2	-		1,86	4,65	-		-		-	
M3	36,50	214,70	105,50	263,75	41,80	209,00	23,5 0	213,6 3	24,5 0	204,16
M4	47,28	278,12	169,92	424,80	74,07	370,35	34,4 8	313,4 5	30,5 5	254,58
M5	38,52	226,59	125,00	312,50	60,03	300,15	28,0 0	254,5 4	26,3 2	219,33
<b>M6</b>	<b>52,10</b>	<b>307,59</b>	<b>190,83</b>	<b>477,07</b>	<b>88,01</b>	<b>440,05</b>	<b>49,5 0</b>	<b>450,0 0</b>	<b>42,8 1</b>	<b>356,75</b>
M7	42,35	249,12	151,90	379,75	75,00	375,00	38,9 6	354,1 8	34,5 2	287,66
M8	45,87	269,82	178,42	446,05	81,56	407,80	40,7 2	370,1 8	33,9 3	282,75
M9	39,53	232,53	162,64	406,60	72,54	362,70	30,4 1	276,4 5	28,0 0	233,33

Kết quả trình bày trong bảng 3.12 cho thấy, dung lượng hấp phụ các ion kim loại trên đá ong biến tính cao hơn hẳn với đá ong tự nhiên và tuân theo thứ tự: M6>M8>M7>M9>M4>M5>M3>M1>M2. Kết quả này nhìn chung là phù hợp với các kết quả nghiên cứu các tính chất hoá lý (diện tích bề mặt, độ xốp, phổ hồng ngoại,...) của các vật liệu.

### 3.4.3.3. Xác định mô hình của quá trình hấp thụ

Sự hấp phụ các ion kim loại trên vật liệu có thể là đơn lớp hoặc đa lớp. Nếu mô hình hấp phụ tuân theo quy luật Langmuir thì sự hấp phụ các ion kim loại trên vật liệu là đơn lớp. Ngược lại, sự hấp phụ là đa lớp nếu mô hình hấp phụ tuân theo phương trình Freundlich.

Phương trình tuyến tính Langmuir có dạng: 
$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{Kq_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}}$$

Trong đó:  $q_e$ : là độ hấp phụ riêng, là số mg chất bị hấp phụ trên 1gam chất hấp phụ ở thời điểm cân bằng (mg/g);  $q_{\max}$ : là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g);  $C_e$ : là nồng độ chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/l); K: là hằng số Langmuir.

Phương trình Freundlich có dạng:  $Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n}$

Trong đó:  $Q_e$ : là độ hấp phụ riêng (số g chất bị hấp phụ trên 1g chất hấp phụ);  $K_f$ , n: là hệ số thực nghiệm với  $n > 1$ ;  $C_e$ : là nồng độ của chất bị hấp phụ. Phương trình tuyến tính Langmuir và phương trình Freundlich của một số vật liệu đá ong biến tính điển hình được tóm tắt trong bảng dưới đây.

**Bảng 3.21. Phương trình Langmuir và phương trình Freundlich của một số vật liệu đá ong biến tính**

Vật liệu	Nguyên tố	Phương trình Langmuir	R <sup>2</sup>	Phương trình Freundlich	R <sup>2</sup>
M4	Cu	$y = 0,01290.x + 13,3842$	R <sup>2</sup> = 0,99409	$y = 0,55673.x + (-0,1898)$	R <sup>2</sup> = 0,98543
	Pb	$y = 0,00567.x + 0,5749$	R <sup>2</sup> = 0,99738	$y = 0,2590.x + 3,3676$	R <sup>2</sup> = 0,92700
	Cd	$y = 0,01193.x + 10,4382$	R <sup>2</sup> = 0,99120	$y = 0,49888.x + 0,4829$	R <sup>2</sup> = 0,9865
	Co	$y = 0,02293.x + 12,2590$	R <sup>2</sup> = 0,99774	$y = 0,50169.x + (-0,0483)$	R <sup>2</sup> = 0,98083
	Ni	$y = 0,02697.x + 24,4091$	R <sup>2</sup> = 0,99339	$y = 0,69384x + (-1,5987)$	R <sup>2</sup> = 0,98922
M6	Cu	$y = 0,01185.x + 10,0565$	R <sup>2</sup> = 0,99156	$y = 0,59621.x + (-0,3153)$	R <sup>2</sup> = 0,98533
	Pb	$y = 0,00490.x + 0,2300$	R <sup>2</sup> = 0,99842	$y = 0,34781.x + 3,1454$	R <sup>2</sup> = 0,88001
	Cd	$y = 0,00654.x + 8,3608$	R <sup>2</sup> = 0,99295	$y = 0,64799.x + (-0,3080)$	R <sup>2</sup> = 0,98813
	Co	$y = 0,01298.x + 10,4504$	R <sup>2</sup> = 0,99735	$y = 0,58432.x + (-0,3027)$	R <sup>2</sup> = 0,97862
	Ni	$y = 0,01392.x + 14,2597$	R <sup>2</sup> = 0,99138	$y = 0,61877.x + (-0,7309)$	R <sup>2</sup> = 0,98404

Tổng hợp các kết quả nghiên cứu, chúng tôi nhận thấy, sự hấp thu các ion kim loại Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> và Ni<sup>2+</sup> trên các vật liệu phù hợp với cả hai mô hình Langmuir và Freundlich. Như vậy, sự hấp thu các ion kim loại trên các vật liệu xảy ra theo cả hai cơ chế là hấp thu vật lý (hấp thu đơn lớp) và hấp thu hóa học (hấp thu đa lớp). Điều này cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu về phổ hồng ngoại, điện tích bề mặt và diện tích bề mặt ... của vật liệu.

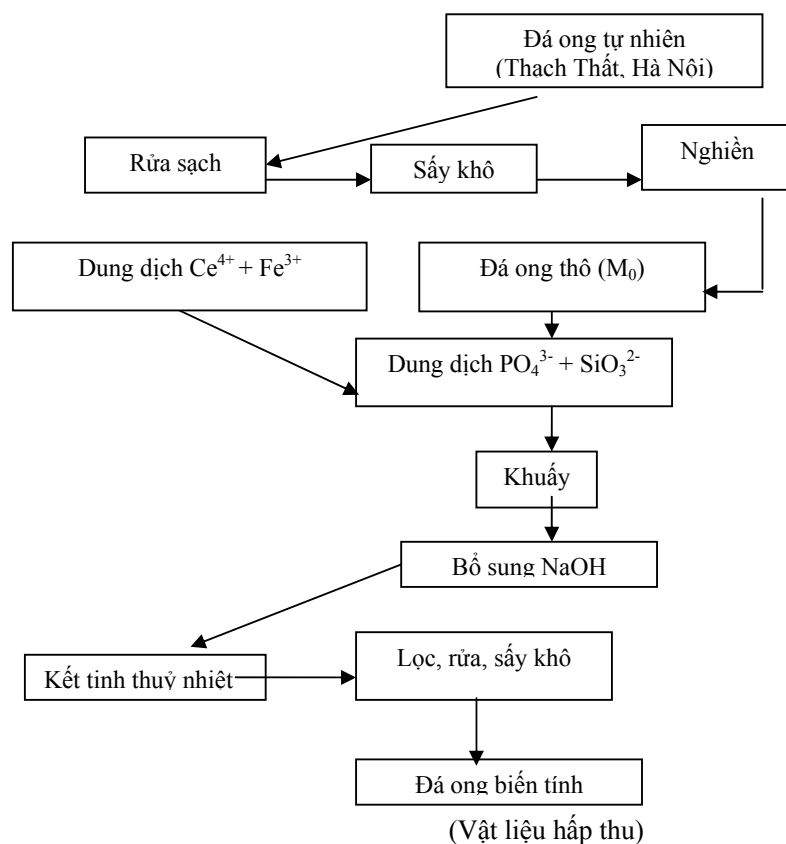
#### 3.4.4. Nghiên cứu khả năng hấp thu các ion kim loại nặng của vật liệu M6 theo phương pháp động

Khi nghiên cứu khả năng hấp thu các ion kim loại trên các vật liệu đá ong biến tính theo phương pháp tĩnh, chúng tôi hướng tới hai mục đích: xác định

dung lượng hấp thu cực đại của mỗi loại vật liệu và bước đầu đánh giá độ bền của vật liệu. Từ các kết quả này sẽ tìm ra cách biến tính để có vật liệu tốt nhất và dùng vật liệu đó để nghiên cứu khả năng hấp thu các ion kim loại theo phương pháp động.

Các kết quả nghiên cứu trên cho thấy vật liệu M6 (vật liệu đá ong biến tính trên nền sắt, silicat, photphat và có gia thêm đất hiếm xêri) có nhiều ưu điểm hơn cả. Chúng tôi đã sử dụng vật liệu này để làm pha tĩnh cho cột chiết pha rắn và tiến hành hấp thu các ion kim loại theo phương pháp động trên cột chiết pha rắn (SPE).

Sau khi nghiên cứu và làm nhiều thí nghiệm, chúng tôi đã đề xuất quy trình biến tính đá ong thành vật liệu hấp thu M6 như sau (hình 3.27):



### **Hình 3.27. Quy trình biến tính đá ong thành vật liệu hấp thụ M6**

#### **3.4.4.1. Chuẩn bị cột chiết pha rắn từ M6**

Nhồi 1,0g vật liệu M6 có kích thước hạt  $0,2 \div 0,6\text{mm}$  vào cột có chiều dài 6cm, đường kính 0,5cm; làm sạch cột bằng nước cất 2 lần và kiểm tra xem trong dung dịch rửa giải cột chiết có mặt 5 ion kim loại nghiên cứu không. Kết quả đo phổ hấp thụ nguyên tử cho thấy trong dung dịch rửa giải cột chiết được chế tạo từ M6 không có 5 ion kim loại Cu, Pb, Cd, Co và Ni.

#### **3.4.4.2. Kết quả nghiên cứu khả năng hấp thụ**

Chuẩn bị 6 cột hấp phụ. Cho dung dịch chứa ion kim loại chảy qua cột chiết đã chuẩn bị với tốc độ 2,0ml/phút, sau đó xác định nồng độ các ion kim loại đi ra khỏi cột sau những đơn vị thể tích khác nhau bằng F-AAS. Dung lượng hấp thụ  $q_e$  là hiệu của tổng lượng ion kim loại đi vào và ion kim loại đã đi ra tính từ thời điểm ban đầu đến khi cân bằng hấp thụ.

\* Cột 1: Cho 600ml dung dịch  $\text{Cu}^{2+}$  100ppm qua cột chiết pha rắn chế tạo từ M6 với tốc độ 2,0 ml/phút. Sau mỗi phân đoạn thể tích là 50ml, thu lấy dung dịch và định lượng ion  $\text{Cu}^{2+}$  có trong đó bằng phép đo F-AAS.

\* Cột 2: Cho 1,5 lít dung dịch  $\text{Pb}^{2+}$  200ppm qua cột chiết pha rắn chế tạo từ M6 với tốc độ 2,0 ml/phút. Sau mỗi phân đoạn thể tích là 100ml, thu lấy dung dịch và định lượng ion  $\text{Pb}^{2+}$  có trong đó bằng phép đo F-AAS.

\* Cột 3: Cho 1,0 lít dung dịch  $\text{Cd}^{2+}$  100ppm qua cột chiết pha rắn chế tạo từ M6 với tốc độ 2,0 ml/phút. Sau mỗi phân đoạn thể tích là 100ml, thu lấy dung dịch và định lượng ion  $\text{Cd}^{2+}$  có trong đó bằng phép đo F-AAS.

\* Cột 4: Cho 800ml dung dịch  $\text{Co}^{2+}$  50ppm qua cột chiết pha rắn chế tạo từ M6 với tốc độ 2,0 ml/phút. Sau mỗi phân đoạn thể tích là 50ml, thu lấy dung dịch và định lượng ion  $\text{Co}^{2+}$  có trong đó bằng phép đo F-AAS.

\* Cột 5: Cho 800ml dung dịch  $\text{Co}^{2+}$  50ppm qua cột chiết pha rắn chế tạo từ M6 với tốc độ 2,0 ml/phút. Sau mỗi phân đoạn thể tích là 50ml, thu lấy dung dịch và định lượng ion  $\text{Co}^{2+}$  có trong đó bằng phép đo F-AAS.

\* Cột 6: Cho 1,5 lít dung dịch hỗn hợp gồm 5 ion kim loại:  $\text{Cu}^{2+}$  100ppm;  $\text{Pb}^{2+}$  200ppm;  $\text{Cd}^{2+}$  100ppm;  $\text{Co}^{2+}$  50ppm và  $\text{Ni}^{2+}$  50ppm qua cột chiết pha rắn chế tạo từ M6 với tốc độ 2,0 ml/phút. Sau mỗi phân đoạn thể tích là 50ml, thu lấy dung dịch và định lượng các ion trong dung dịch bằng phép đo F-AAS.

Dung lượng hấp thụ động của 5 ion kim loại trong dung dịch từng ion và trong dung dịch hỗn hợp 5 ion được tóm tắt trong bảng 3.27.

**Bảng 3.27. Dung lượng hấp thu động của  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  và  $Ni^{2+}$** 

Dung lượng $q_e$	$Cu^{2+}$		$Pb^{2+}$		$Cd^{2+}$		$Co^{2+}$		$Ni^{2+}$	
	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g
Trong dung dịch từng ion	40,13	<b>0,627</b>	136,05	<b>0,657</b>	41,88	<b>0,373</b>	33,33	<b>0,565</b>	28,20	<b>0,480</b>
Trong dung dịch hỗn hợp	12,82	<b>0,200</b>	80,96	<b>0,391</b>	14,84	<b>0,131</b>	10,37	<b>0,175</b>	9,12	<b>0,155</b>

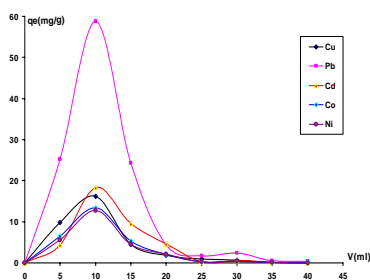
Như vậy, dung lượng hấp thu động của các ion trên vật liệu đá ong biến tính M6 thường nhỏ hơn 70% so với dung lượng hấp phụ tĩnh (của  $Cd^{2+}$  là 47,55%; của  $Pb^{2+}$  là 66,66%; của  $Co^{2+}$  là 43,26%...). Điều này là phù hợp với lý thuyết về hấp phụ.

Dung lượng hấp thu chỉ ra ở bảng 3.27 chỉ là dung lượng hấp thu biểu kiến. Để xác định chính xác dung lượng thực khi chạy động thì cần phải giải hấp các ion kim loại trên cột SPE bằng một pha động thích hợp. Do đó chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu khả năng giải hấp các ion kim loại ra khỏi cột chiết pha rắn. Kết quả nghiên cứu được trình bày trong mục 3.4.4.3.

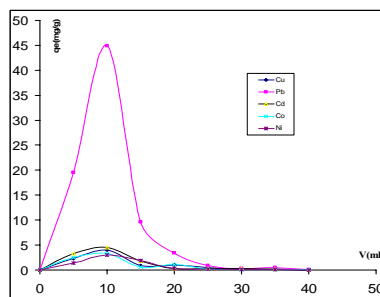
#### 3.4.4.3. Nghiên cứu khả năng giải hấp

Do vật liệu được biến tính trên nền sắt và đá ong nên không thể dùng các axit để giải hấp, vì các axit có khả năng phá hủy vật liệu. Vì EDTA có khả năng tạo phức tốt với cả 5 kim loại Cu, Pb, Cd, Co và Ni nên EDTA đã được chúng tôi sử dụng để giải hấp các ion kim loại ra khỏi cột chiết pha rắn của vật liệu. Sau khi nghiên cứu khả năng giải hấp các ion kim loại bằng các dung dịch EDTA ở 3 nồng độ: 0,001M; 0,005M và 0,01M chúng tôi nhận thấy: dung dịch EDTA 0,01M có khả năng giải hấp các ion kim loại rất tốt, pic giải hấp khá cân đối và thể tích pha động giải hấp nhỏ (khoảng 20ml) đồng thời không ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu hấp thu M6, do đó dung dịch EDTA 0,01M đã được sử dụng để giải hấp các ion kim loại.

Kết quả giải hấp các ion kim loại bằng dung dịch EDTA 0,01M theo từng phân đoạn 5ml được biểu diễn bằng đồ thị ở các hình 3.29 và 3.30.



**Hình 3.29. Đồ thị giải hấp các ion kim loại trong dung dịch riêng**



**Hình 3.30. Đồ thị giải hấp các ion kim loại trong dung dịch hỗn hợp**

Đồ thị giải hấp các ion kim loại cho thấy: dung dịch EDTA 0,01M có thể dùng để giải hấp tốt các ion kim loại hấp phụ trên vật liệu; pic giải hấp khá cân đối và không bị kéo đuôi; chỉ cần 5 phân đoạn ứng với thể tích 25ml đã có thể giải hấp gần như hoàn toàn các ion kim loại (trên 95%). Từ đây có thể thống kê dung lượng hấp phụ động thực của Cu, Pb, Cd, Co và Ni trên vật liệu M6 như sau (bảng 3.28).

**Bảng 3.28. Dung lượng hấp phụ động thực của  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$**

Dung lượng $q_e$	$\text{Cu}^{2+}$		$\text{Pb}^{2+}$		$\text{Cd}^{2+}$		$\text{Co}^{2+}$		$\text{Ni}^{2+}$	
	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g	mg/g	mmol/g
Trong dung dịch từng ion	37,09	<b>0,579</b>	117,78	<b>0,569</b>	38,03	<b>0,338</b>	28,18	<b>0,477</b>	25,74	<b>0,438</b>
Trong dung dịch hỗn hợp	8,81	<b>0,135</b>	79,20	<b>0,382</b>	10,66	<b>0,094</b>	8,06	<b>0,136</b>	7,18	<b>0,122</b>

Như vậy, dung lượng hấp phụ động của các ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  trên vật liệu đá ong biến tính M6 là khá cao và tuân theo thứ tự:  $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni}$  (nếu tính đơn vị của dung lượng hấp phụ là mg/g). Tuy nhiên, nếu tính dung lượng hấp phụ theo đơn vị là mmol/g thì thứ tự hấp phụ trên thay đổi.

#### 3.4.4.4. Phân tích mẫu giả

Sau khi nghiên cứu khả năng giải hấp, chúng tôi sử dụng vật liệu đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm (mẫu M6) làm pha tĩnh cho kỹ thuật chiết pha rắn để làm giàu và xác định lượng vết các ion kim loại  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  trong 08 mẫu thực. Nhưng trước khi phân tích mẫu thực, chúng tôi tiến hành phân tích mẫu giả và nghiên cứu khả năng tái sử dụng vật liệu.

Chuẩn bị 2 cột vật liệu như ở mục 3.4.4.1. Lấy nước cất vào 2 can nhựa thể tích 3,0 lít. Thêm vào can thứ nhất 6ml dung dịch chuẩn hỗn hợp 5 ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  với nồng độ của mỗi ion là 10ppm, khi đó nồng độ các ion kim loại có trong mẫu giả ở can thứ nhất là 20ppb. Tương tự như vậy, thêm vào can thứ hai 15ml dung dịch chuẩn hỗn hợp 5 ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  10ppm, khi đó nồng độ các ion kim loại có trong mẫu giả ở can thứ hai là 50ppb. Để dung dịch chảy qua cột với tốc độ 2,0ml/phút sau đó rửa sạch cột bằng nước cất 2 lần. Rửa giải các ion kim loại bằng dung dịch EDTA 0,01M với tốc độ chảy là 0,5ml/phút và xác định nồng độ của chúng sau khi giải hấp bằng F-AAS. Hiệu suất thu hồi được tính bằng hàm lượng của ion kim loại được giải hấp chia cho hàm lượng của ion kim loại ban đầu:



$$H(\%) = \frac{m_{gh}}{m_0} \times 100\% \quad (3.4.4.4)$$

Trong đó:  $m_{gh}$  là hàm lượng kim loại được giải hấp ( $\mu\text{g}$ );  $m_0$  là hàm lượng kim loại ban đầu ( $\mu\text{g}$ ). Kết quả phân tích mẫu giả và hiệu suất thu hồi các ion kim loại được chỉ ra ở bảng 3.29.

**Bảng 3.29. Kết quả phân tích mẫu giả và hiệu suất thu hồi**

Mẫu	Nguyên tố	$V_{\text{ban đầu}}$ (ml)	$V_{\text{giải hấp}}$ (ml)	$m_0$ ( $\mu\text{g}$ )	$m_{gh}$ ( $\mu\text{g}$ )	Hệ số làm giàu ( $V_{\text{bandầu}}/V_{\text{giảihấp}}$ )	H%
20ppb	<b>Cu</b>	300 0	15	60,0	52,0	200	<b>86,7</b>
	<b>Pb</b>	300 0	15	60,0	55,1	200	<b>91,9</b>
	<b>Cd</b>	300 0	15	60,0	51,1	200	<b>85,1</b>
	<b>Co</b>	300 0	15	60,0	51,2	200	<b>85,3</b>
	<b>Ni</b>	300 0	15	60,0	52,3	200	<b>87,1</b>
50ppb	<b>Cu</b>	300 0	30	150, 0	130, 2	100	<b>86,7</b>
	<b>Pb</b>	300 0	30	150, 0	137, 9	100	<b>91,9</b>
	<b>Cd</b>	300 0	30	150, 0	131, 2	100	<b>87,5</b>
	<b>Co</b>	300 0	30	150, 0	129, 4	100	<b>86,3</b>
	<b>Ni</b>	300 0	30	150, 0	128, 6	100	<b>85,7</b>

Kết quả phân tích mẫu giả cho thấy: ở vùng nồng độ 50ppb thì hệ số làm giàu là 100 lần trong khi đó ở vùng nồng độ 20ppb thì hệ số làm giàu tăng lên 200 lần. Hiệu suất thu hồi các ion kim loại khá cao (đều trên 80%). Điều này cho thấy có thể sử dụng M6 như vật liệu chiết pha rắn để làm giàu lượng vết Cu, Pb, Cd, Co và Ni.

#### 3.4.4.5. Khả năng tái sử dụng vật liệu

##### a. Khả năng tái sử dụng lần một

Vật liệu sau khi phân tích mẫu giả được rửa giải bằng dung dịch EDTA 0,01M, sau đó được rửa sạch bằng nước cất 2 lần và sấy khô ở 80<sup>0</sup>C. Lại tiến hành thí nghiệm như mục 3.4.4.4, chúng tôi thấy, so với vật liệu ban đầu, vật liệu tái sử dụng lần thứ nhất vẫn có khả năng làm giàu các kim loại tốt, hiệu suất thu hồi giảm không đáng kể (hiệu suất thu hồi các kim loại vẫn đạt trên 78%).

*b. Khả năng tái sử dụng lần hai*

Vật liệu sau khi đã tái sử dụng lần một được rửa giải bằng dung dịch EDTA 0,01M, sau đó rửa sạch bằng nước cất 2 lần và sấy khô ở 80<sup>0</sup>C. Lại tiến hành thí nghiệm như mục 3.4.4.4, chúng tôi thấy rằng vật liệu tái sử dụng lần hai vẫn có khả năng làm giàu các kim loại với hiệu suất thu hồi lớn (trên 75%). Như vậy, vật liệu hấp thu đá ong biến tính có thể sử dụng trong phân tích để tách và làm giàu các ion kim loại.

**3.4.4.6. Phân tích mẫu thực**

Chúng tôi tiến hành phân tích 3 nhóm mẫu thực. Nhóm 1 là mẫu nước sông, hồ, ao... (mẫu 1 và mẫu 2, lấy 4 lít mẫu – V<sub>0</sub>); nhóm 2 là mẫu nước máy sinh hoạt (mẫu 3 và 4, lấy 4 lít – V<sub>0</sub>); nhóm 3 là mẫu nước thải công nghiệp luyện kim và sản xuất kim loại (mẫu 5, 6, 7, 8, lấy 2 lít – V<sub>0</sub>).

Tám mẫu nước được nạp qua 08 cột chiết pha rắn được chuẩn bị như mục 3.4.4.1, để mẫu chảy qua cột với tốc độ 2,0ml/phút. Khi các mẫu chảy hết, tiến hành rửa cột bằng nước cất 2 lần, sau đó rửa giải các ion kim loại bằng 20ml dung dịch EDTA 0,01M (V<sub>giải hấp</sub>) với tốc độ chảy là 0,5ml/phút và xác định nồng độ các ion kim loại trong dung dịch giải hấp bằng F-AAS. Kết quả phân tích mẫu thực sau khi làm giàu bằng cột chiết pha rắn chế tạo từ M6 được chỉ ra ở bảng 3.32.

**Bảng 3.32. Kết quả xác định mẫu thực sau khi làm giàu bằng SPE**

Mẫu	Hệ số làm giàu (lần) V <sub>0</sub> /V <sub>g</sub> h	Cu		Pb		Cd		Co		Ni	
		C sau khi làm giàu (ppm)	C trước khi làm giàu (ppb)	C sau khi làm giàu (ppm)	C trước khi làm giàu (ppb)	C sau khi làm giàu (ppm)	C trước khi làm giàu (ppb)	C sau khi làm giàu (ppm)	C trước khi làm giàu (ppb)	C sau khi làm giàu (ppm)	C trước khi làm giàu (ppb)
1	200	1,21	<b>6,0</b>	1,08	<b>5,4</b>	-	-	-	-	1,41	<b>7,1</b>
2	200	1,41	<b>7,0</b>	1,36	<b>6,8</b>	0,10	<b>0,5</b>	-	-	0,84	<b>4,2</b>
3	200	0,22	<b>1,1</b>	0,44	<b>2,2</b>	-	-	-	-	0,41	<b>2,1</b>
4	200	2,50	<b>12,5</b>	-	-	0,16	<b>0,8</b>	-	-	0,59	<b>3,0</b>
5	100	1,30	<b>13,0</b>	0,76	<b>7,6</b>	-	-	-	-	0,17	<b>1,7</b>

6	100	3,15	<b>31,5</b>	7,02	<b>70,2</b>	-	-	-	-	1,95	<b>19,5</b>
7	100	0,29	<b>2,9</b>	6,62	<b>66,2</b>	0,37	<b>3,7</b>	-	-	0,85	<b>8,6</b>
8	100	19,3 2	<b>193,2</b>	39,5 2	<b>395,2</b>	2,00	<b>20,0</b>	0,65	<b>6,50</b>	6,00	<b>60,0</b>

*Ghi chú:* Dấu (-) chỉ hàm lượng quá nhỏ, không phát hiện được bằng AAS.

*c. So sánh kết quả phân tích mẫu thực với phương pháp ICP-MS*

Phương pháp ICP-MS là một trong những phương pháp hiện đại dùng để phân tích lượng vết các ion kim loại. Phương pháp này có độ nhạy và độ chính xác cao. Để đánh giá độ đúng của kỹ thuật chiết pha rắn SPE sử dụng cột chiết làm từ vật liệu M6 kết hợp với phép đo F-AAS, chúng tôi tiến hành so sánh kết quả phân tích với phương pháp ICP-MS. Kết quả so sánh hai phương pháp phân tích mẫu thực (bảng 3.33) cho thấy khi sử dụng vật liệu đá ong biến tính M6 làm pha tĩnh trong kỹ thuật chiết pha rắn, kết hợp với phép đo phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa cho kết quả có độ chính xác cao với cấp hàm lượng ppb với sai số nhỏ hơn 15%. Như vậy vật liệu đá ong biến tính M6 và phương pháp F-AAS sử dụng chất chiết pha rắn M6 là rất thích hợp cho việc phân tích 5 ion kim loại đã nêu ở cấp hàm lượng ppb trong mẫu nước.

**Bảng 3.33. Kết quả phân tích mẫu nước bằng phương pháp nghiên cứu (SPE/F-AAS) và phương pháp ICP-MS**

Nguyên tố	Mẫu	Hàm lượng (ppb)		Sai lệch tương đối (%) giữa 2 phương pháp
		SPE/F-AAS	ICP-MS	
Cu	1	6,1	5,9	<b>2,8</b>
	2	7,0	6,7	<b>3,3</b>
	3	1,1	1,0	<b>7,3</b>
	4	12,5	12,5	<b>-0,5</b>
	5	13,0	12,8	<b>1,5</b>
	6	31,5	30,0	<b>4,7</b>
	7	2,9	3,0	<b>-3,5</b>
	8	193,2	191,1	<b>1,1</b>
Pb	1	5,4	5,4	<b>-0,6</b>
	2	6,8	7,4	<b>-9,1</b>
	3	2,2	2,2	<b>1,4</b>
	4	-	-	-
	5	7,6	7,4	<b>2,5</b>
	6	70,2	67,8	<b>3,4</b>

	7	60,5	59,9	<b>1,0</b>
	8	395,2	392,2	<b>0,8</b>
Cd	1	-	-	-
	2	0,5	0,6	<b>-14,0</b>
	3	-	0,1	-
	4	0,9	0,8	<b>3,5</b>
	5	-	-	-
	6	-	-	-
	7	3,7	3,8	<b>-3,8</b>
	8	20,1	18,8	<b>6,0</b>
Co	1	-	0,1	-
	2	-	0,4	-
	3	-	0,2	-
	4	-	0,1	-
	5	-	0,1	-
	6	-	0,3	-
	7	-	0,2	-
	8	6,5	5,8	<b>10,8</b>
Ni	1	7,1	6,7	<b>5,0</b>
	2	4,2	3,8	<b>9,5</b>
	3	2,1	2,2	<b>-7,8</b>
	4	3,0	2,8	<b>4,4</b>
	5	1,7	1,8	<b>-3,0</b>
	6	19,5	20,0	<b>-2,6</b>
	7	8,6	7,4	<b>13,6</b>

Các kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng các kim loại nặng trong mẫu nước ở tầng đáy Hồ Hoàn Kiếm (mẫu 2) đều lớn hơn tầng mặt (mẫu 1), mẫu nước hồ có hàm lượng ion kim loại nặng lớn hơn mẫu nước máy ở thành phố Hà Nội (mẫu 3). Mẫu nước máy ở thành phố Thái Nguyên (mẫu 4) không có chì nhưng hàm lượng đồng và cadimi lại cao hơn mẫu nước máy ở Hà Nội. Tuy nhiên hàm lượng của chúng vẫn nằm trong giới hạn cho phép theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt. Hàm lượng các ion kim loại đồng và chì trong mẫu nước thải của nhà máy Gang (mẫu số 8) tương đối cao, đặc biệt là chì. Theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp thì hàm lượng các kim loại nặng trong các mẫu nước thải tuy chưa vượt ngưỡng cho phép nhưng cũng cần thiết phải xử lý chúng trước khi thải ra môi trường, tránh khả năng lắng đọng ở trầm tích, gây ô nhiễm về sau.

### PHẦN III: KẾT LUẬN

1. Đã nghiên cứu một cách có hệ thống thành phần và cấu trúc của đá ong tự nhiên ở Thạch Thất, Hà Nội bằng các phương pháp hoá học và hoá lý hiện đại (phương pháp nhiễu xạ Ronghen XRD, phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại IR, phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM, phương pháp xác định điện tích bề mặt...). Tỷ lệ của các oxit tạo khung cho chất hấp phụ của đá ong tự nhiên là khoảng 40% SiO<sub>2</sub>, 32% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và 14% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Đây là cơ sở rất tốt để chuyển hoá đá ong tự nhiên thành chất hấp phụ.

2. Để tăng khả năng hấp thụ của đá ong, chúng tôi đã nghiên cứu biến tính đá ong bằng chất hoạt động bề mặt (Trilon và CTAB); dung dịch muối sắt (III) nitrat, natri silicat, natri photphat; dung dịch các muối trên kết hợp với đất hiếm xeri và tổng hợp các mẫu vật liệu bằng hoá chất tinh khiết (sắt (III) nitrat, natri silicat, natri photphat; sắt (III) nitrat, natri silicat, natri photphat và đất hiếm xeri) làm mẫu đối chứng.

3. Đã nghiên cứu và xây dựng được quy trình biến tính đá ong bằng các chất: sắt (III) nitrat, natri silicat, natri photphat và đất hiếm xeri.

4. Bằng các phương pháp vật lý và hoá lý, đã nghiên cứu và chứng minh quá trình biến tính đá ong bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt ở nhiệt độ 60 – 70<sup>0</sup>C kết hợp với phụ gia đất hiếm xeri tạo được chất hấp thụ tốt (vật liệu M6).

5. Đã nghiên cứu các đặc trưng hoá lý: ảnh chụp bề mặt, phổ nhiễu xạ Ronghen, diện tích bề mặt, điện tích bề mặt, độ xốp, phổ hồng ngoại... của đá ong tự nhiên và của các vật liệu đá ong biến tính. Kết quả cho thấy, hầu hết các sản phẩm đá ong biến tính xốp hơn đá ong tự nhiên; trên bề mặt đá ong biến tính đã được gắn các tâm hoạt động như PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Nhờ đó các sản phẩm đá ong biến tính có khả năng hấp thụ tốt hơn rất nhiều so với đá ong tự nhiên.

6. Đã nghiên cứu khả năng hấp thụ hơi nước, khả năng hấp thụ chất màu hữu cơ (xanh - metylen) và các ion kim loại nặng của các vật liệu. Điều này đã chứng minh khả năng hấp thụ của vật liệu hấp thụ đá ong biến tính.

7. Đã nghiên cứu khả năng hấp thụ của các vật liệu nghiên cứu đối với các ion kim loại nặng. Kết quả cho thấy, dung lượng hấp thụ các ion kim loại trên nhóm vật liệu đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm xeri cao hơn rất nhiều so với đá ong tự nhiên và cao hơn các nhóm vật liệu đá ong biến tính còn lại, trong đó vật liệu M6 có dung lượng hấp thụ tốt nhất.

8. Đã nghiên cứu khả năng ứng dụng vật liệu hấp thụ đá ong biến tính (vật liệu M6) để tách và làm giàu bằng kỹ thuật chiết pha rắn (SPE) kết hợp với phương pháp F-AAS, xác định 05 kim loại: Cu, Pb, Cd, Co và Ni trong nước. Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy vật liệu hấp thụ đá ong biến tính có khả năng làm giàu cao, hiệu suất thu hồi khá cao và có khả năng tái sử dụng.

9. Luận án đã giải quyết thành công việc chuyển hoá một loại khoáng liệu phổ biến là đá ong thành chất hấp thụ đa tính, có thể sử dụng để làm giàu, tách và xác định các ion kim loại trong phân tích nước và có khả năng sử dụng trong công nghệ môi trường.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÓ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

1. Ngô Thị Mai Việt, Nguyễn Thanh Tùng, Nguyễn Văn Thắng, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu, Chu Đình Bính (2007), *Khảo sát khả năng hấp phụ của các cation Pb(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II) và Co(II) trên đá ong biến tính*, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, T – 12, số 3, trang 14 – 19.
2. Ngô Thị Mai Việt, Nguyễn Thanh Tùng, Phạm Tiến Đức, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu, Chu Đình Bính (2008), *Seperation and Preconcentration of Lead, Cadmium, Copper, Nickel and Cobalt from Waste Water by Denatured Laterite for Determination of these Elements*, The 10<sup>th</sup> Eurasia Conference on Chemical Sciences (EuAs C<sub>2</sub>S-10), Manila, Philippines, 7-11 January 2008, pp.268.
3. Phạm Tiến Đức, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu, Ngô Thị Mai Việt, Chu Đình Bính (2009), *Khảo sát dung lượng hấp phụ các ion kim loại nặng của vật liệu đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm*, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, T – 14, số 2, trang 103 – 109.
4. Phạm Tiến Đức, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu, Ngô Thị Mai Việt, Chu Đình Bính (2009), *Các đặc trưng hoá lý của vật liệu hấp phụ đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm*, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, T – 14, số 2, trang 117 – 121.
5. Ngô Thị Mai Việt, Phạm Tiến Đức, Phạm Luận, Trần Tứ Hiếu (2009), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ và giải hấp của vật liệu đá ong biến tính có gia thêm đất hiếm và khảo sát khả năng ứng dụng trong phân tích, làm giàu các kim loại nặng*, Tạp chí Phân tích Hoá, Lý và Sinh học, T – 14, số 2, trang 110 – 116.