

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC ĐÀ LẠT

HUỲNH 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 BỞI VẬT LIỆU LÁ THÔNG BA LÁ (*PINUS KESIYA*) TẠI ĐÀ LẠT**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ NGÀNH HÓA HỌC

Đà Lạt - Năm 2021

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

**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**

**Chuyên ngành: Hóa phân tích**

**Mã số: 9 44 01 18**

**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**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS.TS. Nguyễn Ngọc Tuấn và PGS.TS. Nguyễn Văn Hạ. Các số liệu, kết quả nêu trong luận án là trung thực và chưa được ai công bố trong bất kỳ công trình nghiên cứu nào khác.

Tác giả luận án

Huỳnh Phương Thảo

## MỤC LỤC

<b>LỜI CAM ĐOAN</b> .....	<b>i</b>
<b>DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT</b> .....	<b>v</b>
<b>DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ</b> .....	<b>vi</b>
<b>DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU</b> .....	<b>x</b>
<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1. TỔNG QUAN VỀ KIM LOẠI NẶNG</b> .....	<b>5</b>
1.1.1. Tình trạng ô nhiễm nước do kim loại nặng .....	5
1.1.2. Độc tính của một số kim loại nặng đến sức khỏe con người .....	7
1.1.3. Các phương pháp tách và làm giàu lượng vết ion kim loại. ....	9
1.1.4. Các phương pháp phân tích công cụ xác định hàm lượng ion kim loại nặng .....	17
<b>1.2. TỔNG QUAN VỀ HIỆN TƯỢNG HẤP PHỤ</b> .....	<b>23</b>
1.2.1. Khái niệm .....	23
1.2.2. Cân bằng đẳng nhiệt hấp phụ .....	25
1.2.3. Động học hấp phụ .....	28
1.2.4. Nhiệt động học hấp phụ .....	30
<b>1.3. HẤP PHỤ KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC BẰNG SINH KHỐI THỰC VẬT</b> .....	<b>31</b>
1.3.1. Đặc điểm của nguyên liệu sinh khối thực vật .....	31
1.3.2. Cơ sở của phương pháp.....	37
1.3.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu sử dụng vật liệu tự nhiên để hấp phụ kim loại nặng trong và ngoài nước.....	38
<b>1.4. VẬT LIỆU HẤP PHỤ TỪ LÁ THÔNG</b> .....	<b>42</b>
1.4.1. Giới thiệu về thông ba lá.....	42
1.4.2. Một số nghiên cứu về sự hấp phụ ion kim loại bằng vật liệu lá thông ...	43
<b>CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG</b> .....	<b>46</b>
<b>VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU</b> .....	<b>46</b>

<b>2.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>46</b>
<b>2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....</b>	<b>47</b>
2.2.1. Các phương pháp xác định đặc tính của vật liệu .....	47
2.2.2. Phương pháp xác định hàm lượng kim loại .....	49
<b>2.3. HOẠCH ĐỊNH THỰC NGHIỆM .....</b>	<b>53</b>
2.3.1. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ từ lá thông .....	53
2.3.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ tĩnh .....	55
2.3.3. Nghiên cứu hấp phụ động .....	59
2.3.4. Tính toán các đại lượng.....	60
<b>2.4. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ VÀ DỤNG CỤ THÍ NGHIỆM .....</b>	<b>61</b>
2.4.1. Hóa chất .....	61
2.4.2. Thiết bị .....	62
2.4.3. Dụng cụ .....	62
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN .....</b>	<b>63</b>
<b>3.1. KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU .....</b>	<b>63</b>
3.1.1. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu LT.....	63
3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ của vật liệu.....	65
3.1.3. Đặc trưng cấu trúc của vật liệu LTN.....	66
3.1.4. Khảo sát điểm điện tích không ( $pH_{pzc}$ ) .....	68
<b>3.2. KHẢO SÁT CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CÁC ION KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP TĨNH.....</b>	<b>69</b>
3.2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch .....	69
3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc .....	73
3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến khả năng hấp phụ các ion kim loại của lá thông .....	76
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.....	78
3.2.5. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ ion kim loại của lá thông.....	82

3.2.6. Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ ion kim loại của lá thông.....	91
3.2.7. Kết quả nghiên cứu nhiệt động học .....	98
3.2.8. Bàn về cơ chế hấp phụ các ion kim loại.....	102
<b>3.3. KHẢO SÁT CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN KHẢ NĂNG HẤP PHỤ CÁC ION KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐỘNG .....</b>	<b>107</b>
3.3.1. Khảo sát tốc độ nạp mẫu .....	108
3.3.2. Khảo sát nồng độ chất rửa giải.....	108
3.3.3. Khảo sát tốc độ rửa giải .....	111
3.3.4. Ảnh hưởng lượng ion kim loại đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu .....	112
<b>3.4. ĐÁNH GIÁ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH .....</b>	<b>113</b>
3.4.1. Đánh giá độ thu hồi và độ lặp lại của phép đo xác định Pb(II) và Cd(II) .....	113
3.4.2. Xác định giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp....	115
3.4.3. Quy trình phân tích.....	115
3.4.4. Ứng dụng quy trình phân tích mẫu thực tế .....	117
<b>3.5. NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG VẬT LIỆU LT VÀ LTN ĐỂ LÀM GIÀU MẪU TRONG PHÂN TÍCH KÍCH HOẠT NƠTRON.....</b>	<b>118</b>
3.5.1. Quy trình phân tích Cr và As trong mẫu nước.....	119
3.5.2. Đánh giá hiệu suất thu hồi phương pháp xác định Cr và As .....	125
<b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ .....</b>	<b>128</b>
<b>DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC.....</b>	<b>130</b>
<b>CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....</b>	<b>130</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>131</b>
<b>PHỤ LỤC.....</b>	<b>141</b>

## DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

<b>Chữ viết tắt</b>	<b>Tiếng Việt</b>	<b>Tiếng Anh</b>
AAS	Quang phổ hấp thụ nguyên tử	Atomic absorption spectroscopy
EDX	Phổ tán xạ năng lượng tia X	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
F-AAS	Quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật ngọn lửa	Flame atomic absorption spectroscopy
FTIR	Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	Fourier-transform infrared spectroscopy
GF-AAS	Quang phổ hấp thụ nguyên tử kỹ thuật lò graphit	Graphite furnace atomic absorption spectroscopy
ICP-AES	Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cao tần cảm ứng	Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy
ICP-MS	Phương pháp khối phổ plasma cao tần cảm ứng	Inductively coupled plasma mass spectroscopy
LLE	Chiết lỏng-lỏng	Liquid-Liquid Extraction
LOD	Giới hạn phát hiện	Limit of detection
LOQ	Giới hạn định lượng	Limit of quantitation
ppb	Phần tỷ	Parts per billion
ppm	Phần triệu	Parts per million
RSD	Độ lệch chuẩn tương đối	Relative Standard Deviation
SEM	Kính hiển vi điện tử quét	Scanning electron microscopy
SPE	Chiết pha rắn	Solid phase extraction
TEM	Kính hiển vi điện tử truyền qua	Transmission electron microscopy
VLHP	Vật liệu hấp phụ	
LT	Vật liệu lá thông chưa xử lý	
LTN	Vật liệu lá thông có xử lý nhiệt	

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ

Hình 1.1. Cột chiết pha rắn .....	13
Hình 1.2. Các bước trong kỹ thuật SPE ở điều kiện động .....	14
Hình 1.3. Sơ đồ phản ứng hạt nhân với neutron.....	21
Hình 1.4. Thành phần hóa học của lignocellulose .....	33
Hình 1.5. Cấu trúc của phân tử cellulose .....	34
Hình 1.6. Vùng tinh thể và vùng vô định hình của cellulose.....	35
Hình 1.7. Cấu trúc hóa học của các hợp chất chính của hemicellulose .....	36
Hình 2.1. Mô hình phản ứng bắt neutron ( $n, \gamma$ ).....	50
Hình 2.2. Các túi polyetylen đựng mẫu lá thông .....	51
Hình 2.3. Sơ đồ hệ phổ kế GMX30190. ....	53
Hình 2.4. Sơ đồ xử lý lá thông ba lá thành VLHP. ....	54
Hình 3.1. Ảnh SEM của vật liệu LT .....	63
Hình 3.2. Phổ EDX và thành phần hóa học của vật liệu LT.....	63
Hình 3.3. Phổ hồng ngoại của vật liệu LT. ....	64
Hình 3.4. Hình ảnh lá thông trước và sau khi nung ở 310 <sup>0</sup> C .....	65
Hình 3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) và As(V) .....	66
Hình 3.6. Ảnh SEM của vật liệu LTN. ....	67
Hình 3.7. Phổ EDX và thành phần hóa học của vật liệu LTN .....	67
Hình 3.8. Phổ hồng ngoại của vật liệu trước (LT) và sau khi nung ở 310 <sup>0</sup> C (LTN) .....	68
Hình 3.9. Đồ thị xác định điểm điện tích không của vật liệu LT và LTN .....	68
Hình 3.10. Ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT .....	70
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.....	72
Hình 3.12. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT (a) và vật liệu LTN (b) .....	74
Hình 3.13. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến dung lượng hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT (a) và vật liệu LTN (b) .....	77

Hình 3.14. Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến hiệu suất hấp phụ Pb(II) trên vật liệu LT.	78
Hình 3.15. Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến hiệu suất hấp phụ ion Cd(II) trên vật liệu LT.	79
Hình 3.16. Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(III) trên vật liệu LT.	80
Hình 3.17. Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) trên vật liệu LT.	81
Hình 3.18. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Pb(II) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính.	83
Hình 3.19. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Cd(II) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính.	83
Hình 3.20. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Cr(III) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính.	84
Hình 3.21. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính.	84
Hình 3.22. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính.	85
Hình 3.23. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính.	85
Hình 3.24. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Cr(III) trên vật liệu LTN theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính.	86
Hình 3.25. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu LTN theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính.	86
Hình 3.26. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) trên vật liệu LTN theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính.	87
Hình 3.27. Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên vật liệu LTN theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính.	87
Hình 3.28. Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ Pb(II) lên vật liệu LT.	92
Hình 3.29. Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình	92

hấp phụ Cd(II) lên vật liệu LT .....	92
Hình 3.30. Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình .....	93
hấp phụ Cr(III) lên vật liệu LT .....	93
Hình 3.31. Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình .....	93
hấp phụ Cr(VI) lên vật liệu LT .....	93
Hình 3.32. Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình .....	94
hấp phụ As(III) lên vật liệu LT .....	94
Hình 3.33. Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình .....	94
hấp phụ As(V) lên vật liệu LT .....	94
Hình 3.34. Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình .....	95
hấp phụ Cr(III) lên vật liệu LTN .....	95
Hình 3.35. Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình .....	95
hấp phụ Cr(VI) lên vật liệu LTN .....	95
Hình 3.36. Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình .....	96
hấp phụ As(III) lên vật liệu LTN .....	96
Hình 3.37. Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình .....	96
hấp phụ As(V) lên vật liệu LTN .....	96
Hình 3.38. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln K_C$ vào $1/T$ (vật liệu LTN) .....	98
Hình 3.39. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $\ln K_C$ vào $1/T$ (vật liệu LT) .....	99
Hình 3.40. Phổ ghép FT-IR của vật liệu LT trước và sau khi hấp phụ .....	103
Hình 3.41. Phổ ghép FT-IR của vật liệu LTN trước và sau khi hấp phụ .....	104
Hình 3.42. Cơ chế hấp phụ các ion kim loại trên vật liệu lá thông .....	107
Hình 3.43. Ảnh hưởng tốc độ nạp mẫu đến hiệu suất hấp phụ Pb(II) và Cd(II) .....	108
Hình 3.44. Ảnh hưởng của nồng độ chất rửa giải đến hiệu suất giải hấp Pb(II) .....	109
Hình 3.45. Ảnh hưởng của nồng độ chất rửa giải đến hiệu suất giải hấp Cd(II) .....	110
Hình 3.46. Ảnh hưởng tốc độ rửa giải đến hiệu suất thu hồi Pb(II) và Cd(II) .....	111
Hình 3.47. Ảnh hưởng thể tích mẫu đến hiệu suất thu hồi Pb(II) và Cd(II) .....	112
Hình 3.48. Quy trình xác định lượng vết Pb(II) và Cd(II) trong mẫu nước .....	116
Hình 3.49. Phổ gamma của của vật liệu LTN (chưa hấp phụ Cr và As) .....	120
Hình 3.50. Phổ gamma của nguyên tố Cr trong mẫu nước Hồ Xuân Hương lấy trên tầng nước mặt sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN .....	121

Hình 3.51. Phổ gamma của nguyên tố Cr trong mẫu nước máy ở khoa Hóa học sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN .....	121
Hình 3.52. Phổ gamma của nguyên tố Cr trong mẫu nước nước ngọt Sting sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN .....	122
Hình 3.53. Phổ gamma của nguyên tố As trong mẫu nước Hồ Xuân Hương lấy trên tầng nước mặt sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN.....	123
Hình 3.54. Phổ gamma của nguyên tố As trong mẫu nước máy ở khoa Hóa học sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN .....	123
Hình 3.55. Phổ gamma của nguyên tố As trong mẫu nước nước ngọt Sting sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN .....	124

## DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Ứng dụng kỹ thuật chiết pha rắn trong tách và làm giàu Pb(II) và Cd(II) .....	16
Bảng 1.2. Hàm lượng lignocellulose trong nguyên liệu thực vật .....	33
Bảng 2.1. Thông tin số liệu hạt nhân các của nguyên tố As và Cr .....	52
Bảng 2.2. Các số liệu đầu vào nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT và LTN .....	55
Bảng 2.3. Các số liệu đầu vào nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT và LTN .....	56
Bảng 2.4. Các số liệu đầu vào nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đầu đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT và LTN .....	57
Bảng 3.1. Giá trị pH dung dịch, thời gian đạt cân bằng hấp phụ Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) và As(V) của một số vật liệu có nguồn gốc tự nhiên .....	75
Bảng 3.2. Các tham số đẳng nhiệt hấp phụ các ion kim loại trên hai loại vật liệu ...	88
Bảng 3.3. So sánh dung lượng hấp phụ cực đại các ion Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) và As(V) của một số vật liệu có nguồn gốc thực vật .....	89
Bảng 3.4. Các tham số động học quá trình hấp phụ các ion kim loại trên hai loại vật liệu .....	97
Bảng 3.5. Các thông số nhiệt động quá trình hấp phụ .....	100
Bảng 3.6. So sánh độ dịch chuyển số sóng của các dao động đặc trưng của vật liệu LT trước và sau khi hấp phụ .....	103
Bảng 3.7. So sánh độ dịch chuyển số sóng của các dao động đặc trưng của vật liệu LTN trước và sau khi hấp phụ .....	104
Bảng 3.8. Hàm lượng ion kim loại trong lá thông .....	110
Bảng 3.9. Điều kiện tối ưu hấp phụ ion kim loại trên vật liệu LT theo phương pháp động .....	113
Bảng 3.10. Kết quả xác định độ thu hồi và độ lệch chuẩn tương đối .....	114
Bảng 3.11. Kết quả xác định LOD và LOQ của phương pháp .....	115
Bảng 3.12. Kết quả xác định Pb(II) và Cd(II) trong mẫu thực .....	118
Bảng 3.13. Hàm lượng nguyên tố Cr tổng trong mẫu bằng phương pháp NAA ....	120
Bảng 3.14. Hàm lượng nguyên tố As tổng trong mẫu bằng phương pháp NAA....	124

Bảng 3.15. Hiệu suất thu hồi Cr có trong mẫu nước bằng phương pháp NAA sau khi làm giàu theo phương pháp tĩnh.....	125
Bảng 3.16. Hiệu suất thu hồi As có trong mẫu nước bằng phương pháp NAA sau khi làm giàu theo phương pháp tĩnh.....	126

## MỞ ĐẦU

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  $\text{SiO}_2$ , 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, biến 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 ( $As^{5+}/As^{3+}$ ,  $Cr^{6+}/Cr^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) trong môi trường nước bởi vật liệu lá thông ba lá (*Pinus kesiya*) tại Đà Lạt”**, nhằm 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.

#### **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.

#### **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.

#### **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 để xử lý ô nhiễm kim loại trong môi trường nước. Qui trình xử lý đơn giản phù hợp với các phòng thí nghiệm địa phương, tiết kiệm được chi phí trong quá trình xử lý.

#### **Điểm 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.

#### **Hướng phát triển của luận án:**

Nghiên cứu các quy trình chế tạo vật liệu từ lá thông ba lá tại Đà Lạt có xử lý hóa học để mở rộng khả năng hấp phụ của loại vật liệu này nhằm tiến tới xử lý các chất ô nhiễm khác nhau (cả vô cơ và hữu cơ) trong môi trường nước.

## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU

### 1.1. TỔNG QUAN VỀ KIM LOẠI NẶNG

#### 1.1.1. Tình trạng ô nhiễm nước do 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  $5\text{g/cm}^3$  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.

Hiện nay, với quá trình công nghiệp hóa – hiện đại hóa, cùng với sự phát triển không ngừng của các ngành công nghiệp, nông nghiệp, dịch vụ như y tế, du lịch, thương mại... ở nước ta đã làm cho môi trường bị ô nhiễm nghiêm trọng. Đặc biệt vấn đề ô nhiễm kim loại nặng đang là một trong những vấn đề cấp thiết bởi những tác động tiêu cực mà nó gây nên, sự tích tụ các kim loại nặng trong nước ngoài gây ô nhiễm môi trường nước, còn ảnh hưởng đến đời sống của thủy sinh vật, gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người qua chuỗi thức ăn...

Một số kim loại nặng được tìm thấy trong cơ thể và thiết yếu cho sức khỏe con người như Fe, Zn, Co, Mn, Cu... Tuy nhiên, khi nồng độ của các kim loại này lớn hơn mức cho phép thì chúng sẽ là chất độc gây rối loạn chuyển hóa sinh lý và tạo ra các bệnh nguy hiểm về thần kinh, gan, thận và thậm chí các bệnh ung thư [3]. Các kim loại khác như Hg, Ni, Pb, As, Cd... là các nguyên tố không thiết yếu và có thể gây độc cao khi có mặt trong cơ thể. Kim loại nặng vào cơ thể qua các con đường hấp thụ như hô hấp, tiêu hóa và qua da. Nếu kim loại nặng đi vào cơ thể và sự tích lũy bên

trong tế bào lớn hơn sự phân giải thì hàm lượng của chúng sẽ tăng dần và sự ngộ độc sẽ xuất hiện [83].

Ô nhiễm kim loại nặng trong nước mặt là một vấn đề môi trường toàn cầu. Điều tra năm 2004, hàm lượng kim loại nặng trong sông Niger của Nigeria lên tới 50  $\mu\text{g/L}$  đối với Cd, 30  $\mu\text{g/L}$  đối với Pb, 2080  $\mu\text{g/L}$  đối với Cr [119]. Vào những năm đầu thập kỷ 90 của thế kỷ 20 và cho đến thế kỷ 21, vấn đề ô nhiễm asen trong nước sinh hoạt là mối quan tâm đặc biệt trên toàn thế giới, khi thảm họa nhiễm độc asen được phát hiện trên diện rộng ở Bangladesh, Mỹ, Trung Quốc, Chi Lê, Đài Loan, Mexico, Argentina, Hà Lan, Canada, Hungari, Nhật Bản và Ấn Độ. Ví dụ hàm lượng kim loại nặng trong nước sông Korotoa của Bangladesh đạt 11  $\mu\text{g/L}$  đối với Cd, 35  $\mu\text{g/L}$  đối với Pb, 83  $\mu\text{g/L}$  đối với Cr, và 46  $\mu\text{g/L}$  đối với As [59]. Trong khi đó, ngưỡng hàm lượng kim loại nặng trong nước cho phép theo tiêu chuẩn của Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) lần lượt là 10  $\mu\text{g/L}$  đối với Pb, 3  $\mu\text{g/L}$  đối với Cd, 50  $\mu\text{g/L}$  đối với Cr và 10  $\mu\text{g/L}$  đối với As [119].

Ở Việt Nam, nguồn nước giếng khoan của các tỉnh vùng đầu nguồn sông Cửu Long như An Giang, Đồng Tháp đều bị nhiễm As rất cao, tỷ lệ các giếng có nồng độ As từ 10 ppb đến 50ppb. Ở Đồng bằng sông Cửu Long, nồng độ As cao trên 10ppb chủ yếu tập trung vùng ven sông Tiền, sông Hậu và Đồng Tháp Mười. Tại An Giang, trong số 2.966 mẫu nghiên cứu có 40% số giếng bị nhiễm trên 50ppb, 16% nhiễm dưới 50ppb. Tại Long An trong số 4.876 mẫu nước ngầm có 56% mẫu nhiễm As; tại Đồng Tháp trong 2.960 mẫu nước ngầm có 67% nhiễm Arsen, trong đó huyện Thanh Bình nhiễm As 85% mẫu thử có hàm lượng trên 50 ppb; Kiên Giang 3.000 mẫu khảo sát có 51% nhiễm As [25].

Nguyên nhân gây nên sự ô nhiễm trên là do nước thải sinh hoạt, nước thải của các sông nhánh không được xử lý với lượng nước độc hại khoảng 600.000  $\text{m}^3/\text{ngày}$  và với chất thải của khoảng 20.000 cơ sở sản xuất công nghiệp và tác nhân ô nhiễm phân tán do các cơ sở công nghiệp nhỏ và tiểu thủ công đều trực tiếp hoặc gián tiếp thải nước vào các dòng chảy kênh rạch.

Quá trình sản xuất nông nghiệp đóng góp một lượng đáng kể vào sự gia tăng hàm lượng kim loại nặng trong nước. Các loại hóa chất bảo vệ thực vật đặc biệt là phân photpho có chứa các kim loại nặng như As, Pb, Hg. Thông qua hoạt động phun, bón thuốc hay sự rửa trôi đất có chứa các chất này mà kim loại nặng có mặt trong nước. Nước sông bị ô nhiễm ảnh hưởng đến môi trường sống của các sinh vật thủy sinh và sức khỏe của con người. Vì vậy, việc xử lý nước thải ngay tại các nhà máy, xí nghiệp, xử lý tập trung trong khu công nghiệp là điều rất cần thiết và đòi hỏi sự giám sát chặt chẽ, thường xuyên của các cơ quan chức năng.

### **1.1.2. Độc tính của một số kim loại nặng đến sức khỏe con người**

#### ***1.1.2.1. Độc tính của asen***

Asen phân bố nhiều nơi trong môi trường, chúng được xếp thứ 20 trong những nguyên tố hiện diện nhiều trong lớp vỏ của Trái Đất. Hàm lượng asen tự nhiên trong đất nói chung biến động từ 0,1 - 40 mg/kg. Tính độc của asen phụ thuộc rất nhiều vào bản chất của các hợp chất mà nó hình thành, đặc biệt là hoá trị. Độc tố và các chất gây ung thư của asen phụ thuộc vào trạng thái oxi hóa và dạng hóa học của nó. Độc tính của asen cũng liên quan đến độ tan của các hợp chất chứa asen trong nước. As(III) thường độc hơn As(V) rất nhiều. Asenat được hấp thụ dễ dàng và cũng bị loại bỏ nhanh chóng, chủ yếu qua đường nước tiểu. Asenit cũng được hấp thụ dễ dàng nhưng nó tồn tại trong các mô với lượng lớn hơn và trong khoảng thời gian dài hơn. Con người có thể bị phơi nhiễm asen qua hít thở không khí, hấp thụ thức ăn và qua nước uống [89].

Những biểu hiện của ngộ độc asen mãn tính bao gồm: yếu ớt, mất phản xạ, mệt mỏi, viêm dạ dày, viêm ruột kết, chán ăn, giảm cân, rụng tóc... Con người bị nhiễm độc asen lâu dài qua thức ăn hoặc không khí dẫn đến bệnh tim mạch, rối loạn hệ thần kinh, rối loạn tuần hoàn máu, móng giòn dễ gãy với những vạch trắng ngang móng, rối loạn chức năng gan, thận. Ngộ độc asen cấp tính có thể gây buồn nôn, khô miệng, khô họng, rút cơ, đau bụng, ngứa tay, ngứa chân, rối loạn tuần hoàn máu, suy nhược thần kinh,... [10].

### ***1.1.2.2. Độc tính của chì:***

Chì là một trong những nguyên tố rất độc hại đối với con người và động vật. Nồng độ chì trong nước uống là 0,042-1,0 mg/L sẽ làm xuất hiện triệu chứng bị ngộ độc kinh niên ở người. Chì gây độc cho hệ thần kinh trung ương lẫn hệ thần kinh ngoại biên. Chì tác dụng lên hệ enzym, nhất là hệ enzym có nhóm hoạt động chứa hidro. Người nhiễm độc chì sẽ có biểu hiện rối loạn một số chức năng cơ thể, tùy theo mức độ nhiễm độc, thường là rối loạn bộ phận tạo huyết, đau bụng, đau khớp, viêm thận, cao huyết áp vĩnh viễn, tai biến não, nhiễm độc nặng có thể gây tử vong. Trẻ em dễ bị ngộ độc chì hơn người lớn vì cơ thể của trẻ em hấp thụ chì dễ dàng hơn và ít có khả năng đào thải chúng [1].

### ***1.1.2.3. Độc tính của cadmi:***

Cadmi thâm nhập vào cơ thể qua con đường hô hấp và tiêu hóa. Sau khi thâm nhập vào cơ thể, Cd tồn tại ở dạng  $Cd^{2+}$  liên kết với các protein tạo thành metallothionein rồi được giữ lại trong thận khoảng 1% và thải ra ngoài khoảng 99%. Phần giữ lại này được tích lũy tăng dần theo tuổi và đến một lúc nào đó lượng  $Cd^{2+}$  này đủ lớn thì có thể thay thế  $Zn^{2+}$  trong các enzym và gây ra rối loạn trao đổi chất. Ở nồng độ cao, cadmi gây các bệnh thiếu máu, đau thận và phá hủy tủy xương. Nồng độ ngưỡng của cadmi gây tác hại thận là 0,2 mg/L. Nghiên cứu 1021 người đàn ông và phụ nữ bị nhiễm độc cadmi ở Thụy Điển cho thấy nhiễm độc kim loại này có liên quan đến gia tăng nguy cơ gãy xương ở độ tuổi trên 50. Lượng cadmi đưa vào mà cơ thể hàng tuần có thể chịu đựng được là  $7\mu\text{g}/\text{kg}$  thể trọng [10].

### ***1.1.2.4. Độc tính của crom:***

Crom có đặc tính bền ở nhiệt độ cao, khó oxi hóa, cứng và tạo màu tốt nên nó ngày càng được sử dụng rộng rãi. Cũng chính vì vậy mà tác hại của nó gây ra ngày càng nhiều. Crom là nguyên tố được xếp vào nhóm gây bệnh ung thư. Crom thường tồn tại ở hai dạng chính là Cr hóa trị +3 và +6, trong đó Cr(VI) độc hơn Cr(III). Nồng độ crom trong nước uống thường phải thấp hơn 0,02 ppm. Sự hấp thụ của crom vào cơ thể con người tùy thuộc vào trạng thái oxi hóa của nó. Cr(VI) hấp thụ qua dạ dày,

ruột nhiều hơn Cr(III) và có thể thấm qua màng tế bào. Nếu Cr(III) chỉ hấp thu 1% thì lượng hấp thu của Cr(VI) lên tới 50%. Tỷ lệ hấp thu qua phổi không xác định được, mặc dù một lượng đáng kể đọng lại phổi và phổi là một trong những bộ phận chứa nhiều crom nhất. Cr(VI) dễ gây viêm loét da, xuất hiện mụn com, viêm gan và ung thư phổi. Crom chủ yếu gây ra các bệnh ngoài da, ở tất cả các ngành nghề mà các công việc phải tiếp xúc, như hít thở phải crom hoặc hợp chất của crom. Crom kích thích niêm mạc, sinh ngứa mũi, hắt hơi, chảy nước mũi, nước mắt, niêm mạc mũi bị sưng đỏ và có tia máu, về sau có thể thủng vành mũi. Khi crom xâm nhập theo đường hô hấp dễ dẫn đến bệnh viêm yết hầu, viêm phế quản, viêm thanh quản do niêm mạc bị kích thích. Khi da tiếp xúc trực tiếp vào dung dịch Cr(VI), chỗ tiếp xúc dễ bị nổi phỏng và loét sâu, có thể bị loét đến xương. Nhiễm độc crom lâu năm có thể bị ung thư phổi và ung thư gan. Những công việc có thể gây nhiễm độc crom như luyện kim, sản xuất nển, sáp, thuốc nhuộm, chất tẩy rửa, thuốc nổ, pháo, diêm, xi măng, đồ gốm, bột màu, thủy tinh, chế tạo ắc quy, mạ kẽm, mạ điện và mạ crom. Nước thải sinh hoạt có thể chứa lượng crom lên tới 0,7 ppm. Cr(VI), dù chỉ một lượng nhỏ, cũng có thể gây ngộ độc đối với con người. Crom có nồng độ lớn hơn giá trị 0,1 mg/L gây rối loạn sức khỏe như nôn mửa. Khi xâm nhập vào cơ thể nó liên kết với các nhóm -SH trong enzym và làm mất hoạt tính của enzym gây ra rất nhiều bệnh đối với con người [10].

Tóm lại, hàm lượng lớn các kim loại nặng nói chung đều ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Chính vì vậy, việc xác định hàm lượng của chúng là cần thiết để đánh giá mức độ ô nhiễm nguồn nước, từ đó, có biện pháp xử lý thích hợp, đảm bảo có nước sạch cho sinh hoạt, cho sản xuất và làm trong sạch môi trường.

### **1.1.3. Các phương pháp tách và làm giàu lượng vết ion kim loại.**

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, người ta 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...[31].

### ***1.1.3.1. Phương pháp kết tủa và cộng kết***

Cộng kết là phương pháp kết tủa chất cần phân tích bằng cách đưa thêm những chất kết tủa đồng hành, thường gọi là chất góp, vào đối tượng phân tích để cộng kết các nguyên tố khi hàm lượng của chúng rất nhỏ. Nhờ vậy mà chất phân tích sẽ được thu góp lại và làm hàm lượng của nó tăng lên rất nhiều lần. Người ta có thể chọn một số hydroxyt khó tan như  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ... hoặc một số sunfua hay một số chất hữu cơ làm chất góp.

Tác giả Oya Aydin Urucu và cộng sự đã sử dụng kết tủa  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  để cộng kết lượng vết  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  và  $\text{Zn}(\text{II})$  trong nước biển trước khi xác định hàm lượng các ion trên bằng phương pháp F-AAS. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình bao gồm pH dung dịch, thể tích mẫu, lượng kết tủa và thời gian ly tâm. Giới hạn phát hiện của  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  và  $\text{Zn}(\text{II})$  lần lượt là 4,3; 9,7 và 9,6  $\mu\text{g/L}$ . Hiệu suất thu hồi chất phân tích nằm trong khoảng từ 95,00 đến 103,00% với độ lệch chuẩn tương đối dưới 6%. Quy trình được xác nhận bằng phân tích các mẫu chuẩn NASS-5 và SPS-WW1 Batch 109 và quy trình này đã được áp dụng thành công vào nước biển [108].

Sử dụng chất hữu cơ để cộng kết có thể kết tủa được những hàm lượng vết tới  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  M. Việc dùng chất hữu cơ kết tủa có ưu điểm hơn so với chất vô cơ vì kết tủa dễ lọc rửa. Bằng cách thay đổi pH của dung dịch, có thể tiến hành kết tủa lần lượt và tách được nhiều cation kim loại khác nhau với cùng một chất kết tủa hữu cơ. Hơn nữa, phân tử hữu cơ dễ dàng bị phân huỷ khi nung kết tủa; từ đó thu được nguyên tố cần xác định ở trạng thái đã được làm giàu, tinh khiết. Mặt khác, chất góp hữu cơ cũng có khả năng cộng kết được hàm lượng vết nguyên tố khi có mặt lượng lớn nguyên tố khác.

Tác giả Mehmet Tufekci và cộng sự đã đề xuất một quy trình tách và làm giàu các ion  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  và  $\text{Co}(\text{II})$  trong các mẫu môi trường. Phương pháp này dựa trên sự cộng kết các ion phân tích nhờ kết tủa  $\text{Mo}(\text{VI})$  - diethyldithiocarbamate ( $\text{Mo}(\text{VI})$  -DDTC) và xác định hàm lượng các ion kim loại bằng phương pháp F-AAS.

Ảnh hưởng của các điều kiện thí nghiệm như pH của dung dịch nước, lượng DDTC và Mo(VI), thời gian chờ, tốc độ ly tâm và thời gian, thể tích mẫu... và cả ảnh hưởng của một số ion lạ đã được nghiên cứu chi tiết. Giới hạn phát hiện nằm trong khoảng 0,1-2,2  $\mu\text{g/L}$ , trong khi độ lệch chuẩn tương đối được tìm thấy thấp hơn 5% đối với các ion được nghiên cứu. Quy trình đã được áp dụng thành công để xác định lượng vết các ion Pb(II), Cd(II), Zn(II) và Co(II) trong nước biển và nước suối dưới dạng mẫu lỏng, thức ăn trẻ em và cà tím khô dạng mẫu rắn [106].

Phương pháp cộng kết có ưu điểm là đơn giản, hiệu quả cao và nền mẫu phân tích được chuyển từ phức tạp sang đơn giản hơn. Tuy nhiên, do nhược điểm chính là mất nhiều thời gian nên phương pháp này ít được sử dụng.

### ***1.1.3.2. Phương pháp chiết lỏng-lỏng***

Chiết lỏng lỏng là một phương pháp tách dựa trên sự chuyển pha của các chất từ pha lỏng này sang pha lỏng khác do tính tan của chúng khác nhau trong hai pha lỏng riêng biệt, trong đó một pha là dung dịch chứa chất cần chiết, pha còn lại là dung môi chiết.

Chiết lỏng lỏng là một phương pháp hiệu quả để tách hoặc loại bỏ các hợp chất không mong muốn ra khỏi hỗn hợp.

Để có được kết quả chiết tốt, quá trình chiết phải có các điều kiện và đảm bảo được các yêu cầu nhất định sau đây:

- Dung môi chiết phải tinh khiết cao, để không làm nhiễm bẩn thêm các chất phân tích vào mẫu.
- Dung môi chiết phải hoà tan tốt các chất phân tích, nhưng lại không hoà tan tốt với các chất khác có trong mẫu.
- Hệ số phân bố của hệ chiết phải lớn, cân bằng chiết nhanh đạt được và thuận nghịch.
- Sự phân lớp khi chiết phải rõ ràng, nhanh và dễ tách ra riêng biệt các pha.
- Phải chọn môi trường axit, pH, loại axit thích hợp.
- Phải thực hiện trong nhiệt độ phù hợp và giữ không đổi trong cả quá trình.
- Phải lắc hay trộn đều mạnh để quá trình chiết xảy ra được tốt.

Tách và làm giàu chất bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng có nhiều ưu điểm và sự kết hợp giữa phương pháp chiết này với các phương pháp xác định tiếp theo (trắc quang, cực phổ...) có ý nghĩa rất lớn trong phân tích.

- Dùng được cho cả chiết phân tích và sản xuất tách chiết lượng lớn.
- Lấy riêng chất phân tích, loại được các chất ảnh hưởng, nhất là chất nền của mẫu.
- Thích hợp cho làm giàu lượng nhỏ chất phân tích (có thể 10-50 lần).
- Phục vụ cho chiết được cả các chất vô cơ và các chất hữu cơ.
- Sản phẩm chiết phù hợp được cho nhiều phương pháp phân tích.
- Hệ số chiết thường cao và ổn định.

Hossein Soltani và cộng sự đã điều chế acid 2-(dibutylcarbamoyl)benzoic, ứng dụng để tách và làm giàu các ion chì từ các mẫu công nghiệp bằng phương pháp chiết lỏng-lỏng. Các tham số ảnh hưởng đến hiệu suất chiết bao gồm loại chất pha loãng hữu cơ, nồng độ chất chiết, loại muối dùng để điều chỉnh cường độ ion, thời gian tiếp xúc và nhiệt độ đã được đánh giá và thảo luận. Trong điều kiện tối ưu (pha nước: 5 ml, nồng độ chì ban đầu  $1 \times 10^{-4}$  M, pH 4, natri clorua 0,1 M; pha hữu cơ: 5 ml diclometan), hiệu suất chiết chì là  $75,2 \pm 0,8\%$  và chiết chọn lọc các ion chì với sự có mặt của các ion kẽm, niken, coban và cadmi (mỗi ion  $1 \times 10^{-4}$  M) sau 20 phút ở  $25^{\circ}\text{C}$ . Các ion chì sau đó được tách khỏi pha hữu cơ bằng dung dịch acid nitric 0,1 M. Phương pháp đề xuất được nhóm nghiên cứu áp dụng để tách chì khỏi các mẫu nước thải công nghiệp [99].

Tuy nhiên, việc phải sử dụng các dung môi hữu cơ độc hại gây ô nhiễm môi trường là một hạn chế lớn của phương pháp này. Phương pháp chiết lỏng-lỏng thường yêu cầu phải tuân thủ nghiêm ngặt các điều kiện chiết như nhiệt độ, pH dung dịch, lực ion. Ngoài ra, hiện tượng bất lợi thường gặp là hình thành nhũ tương, khả năng tách và hệ số làm giàu không cao.

### ***1.1.3.3. Phương pháp chiết pha rắn (SPE)***

#### *a. Khái niệm chiết pha rắn*

Kỹ thuật chiết pha rắn ra đời vào giữa những năm 1970 và ngay lập tức đã bộc lộ những tính năng ưu việt. Tuy nhiên, mãi đến năm 1998, thuật ngữ khoa học “chiết pha rắn” mới được công nhận trên toàn thế giới. Từ đó đến nay, kỹ thuật chiết pha rắn được phát triển mạnh mẽ trong lĩnh vực phân tích, đặc biệt là phân tích lượng vết các kim loại nặng trong mẫu môi trường [31, 33].

Tương tự như quá trình chiết lỏng-lỏng, chiết pha rắn dựa trên sự phân bố chất phân tích giữa hai pha lỏng không trộn lẫn vào nhau. Chiết pha rắn (hay chiết rắn-lỏng) là sự phân bố các chất phân tích giữa pha lỏng (chất phân tích và nền mẫu) và pha rắn (chất hấp phụ).

Pha rắn (còn được gọi là pha tĩnh) thường là các hạt silica gel xốp trung tính, hạt oxit nhôm, silica gel trung tính đã được ankyl hoá nhóm  $-OH$  bằng các gốc hydrocarbon (mạch thẳng  $-C_2$ ,  $-C_4$ ,  $-C_8$ ,  $-C_{18}$ ... hay nhân phenyl), các polyme hữu cơ, các loại nhựa hoặc than hoạt tính... Các hạt này được nhồi vào cột chiết nhỏ (thường là cột có kích thước  $5 \times 1$  cm) hoặc nén ở dạng đĩa dày 1-2 mm với đường kính 3-4 cm (đĩa chiết).



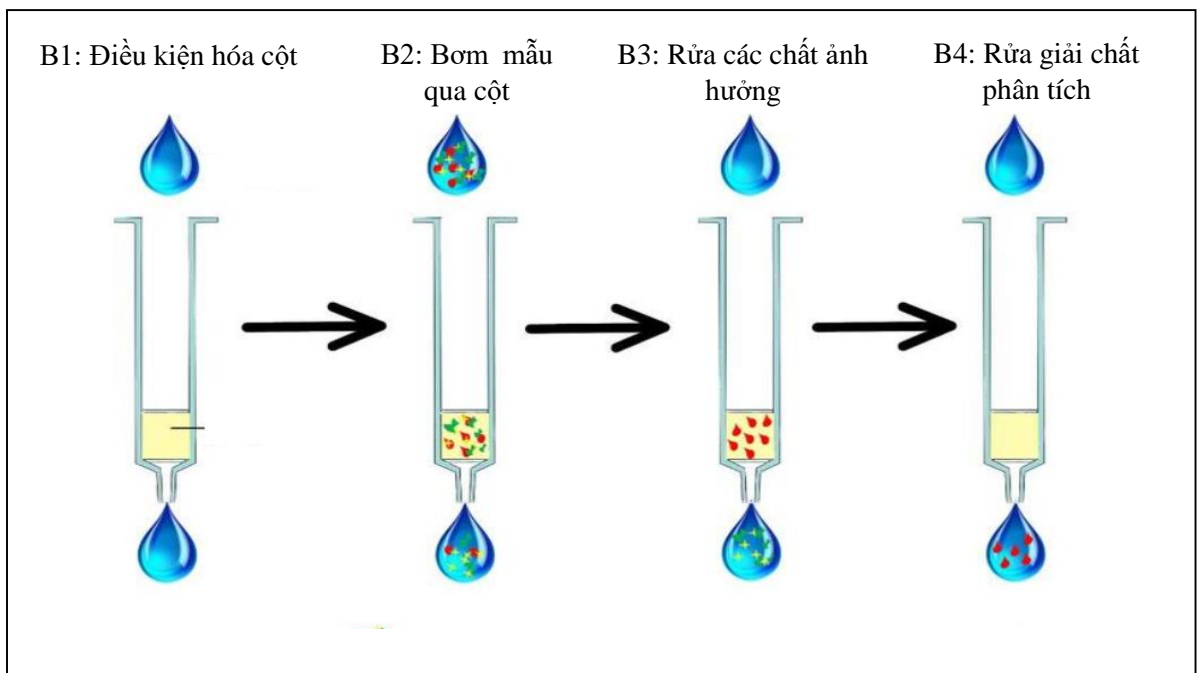
**Hình 1.1.** Cột chiết pha rắn

Pha lỏng là pha chứa chất cần phân tích, chúng có thể là dung môi hữu cơ, dung dịch đệm... Khi cho pha lỏng đi qua cột chiết (hoặc đĩa chiết), có thể xảy ra hai cơ chế: chất phân tích có thể được giữ lại trên cột và các chất cản sẽ đi ra khỏi cột chiết/đĩa chiết (pha thường), hoặc chất phân tích đi ra khỏi cột và nền mẫu được giữ lại trên cột (pha đảo).

Quá trình rửa giải (giải hấp) chất phân tích được thực hiện bằng một dung môi thích hợp. Chất hữu cơ phần lớn được rửa giải bằng axeton, axetonitril, metanol hoặc hỗn hợp các dung môi... các ion kim loại thường được rửa giải bằng dung dịch axit hoặc hỗn hợp của axit với axeton, axetonitril. Thông thường, thể tích dung dịch rửa giải nhỏ hơn nhiều lần so với dung dịch mẫu ban đầu, điều này có nghĩa là chất phân tích đã được làm giàu.

*b. Các bước cơ bản trong kỹ thuật chiết pha rắn*

Trong kỹ thuật SPE ở điều kiện động, các vật liệu pha rắn được nạp trước vào cột (cartridge) và được cố định bởi 2 tấm ngăn bằng polypropylen xốp. Có khi vật liệu SPE được cố định trong các mạng lưới polytetrafloetylen (PTFE) và ép thành khối dạng đĩa. Kỹ thuật SPE gồm 4 bước chính được mô tả trên Hình 1.2.



**Hình 1.2.** Các bước trong kỹ thuật SPE ở điều kiện động

✓ Bước 1: Điều kiện hóa chất hấp phụ pha rắn

Đây là bước quan trọng của chiết pha rắn. Vật liệu chất hấp phụ được điều kiện hóa bằng dung môi thích hợp để làm ướt vật liệu, solvat hóa các nhóm chức của chất hấp phụ và đuổi không khí, lấp đầy các khoảng trống bằng dung môi. Mặt khác, quá

trình này còn loại bỏ thành phần không tinh khiết trong vật liệu hấp phụ. Bản chất của dung môi được lựa chọn để điều kiện hóa cột phụ thuộc vào bản chất của chất hấp phụ. Cụ thể, với chất hấp phụ C18, metanol thường được sử dụng để điều kiện hóa, sau đó dùng nước hoặc hỗn hợp đệm sao cho pH dung dịch và lực ion của hỗn hợp này tương ứng với trong mẫu phân tích. Trong quá trình điều kiện hóa, nếu để khô cột thì khả năng hấp phụ xảy ra không hoàn toàn và độ thu hồi chất phân tích giảm; do vậy, phải tiến hành quá trình chuẩn bị cột (pha tĩnh) lại từ đầu.

✓ Bước 2: Quá trình hấp phụ chất phân tích

Dung dịch mẫu chứa chất phân tích được cho qua cột với tốc độ thích hợp đủ để đạt được cân bằng động. Chất phân tích được giữ lại trên cột còn các chất khác cùng dung môi đi ra khỏi cột.

Ở bước này, điều quan trọng nhất là hiểu rõ cơ chế lưu giữ chất phân tích trên chất hấp phụ khi cho mẫu chảy qua cột. Các cơ chế của quá trình lưu giữ bao gồm tương tác van der Waals, tương tác lưỡng cực-lưỡng cực, liên kết hydro, trao đổi ion, tạo phức vòng càng... Cũng có thể một số thành phần đa lượng trong nền mẫu bị giữ lại cùng với chất phân tích trên cột. Do đó cần một bước làm sạch mẫu sau đó (quá trình tách nền mẫu).

✓ Bước 3: Rửa cột

Đây là bước loại bỏ các chất gây ảnh hưởng và nền mẫu ra khỏi cột chỉ giữ lại chất phân tích. Dung môi sử dụng được lựa chọn trong quá trình này sao cho có thể loại bỏ được một số thành phần đa lượng trong nền mẫu đồng ly trích với chất phân tích trên cột mà không ảnh hưởng đến chất phân tích, hoặc ảnh hưởng ở mức độ không đáng kể.

✓ Bước 4: Rửa giải

Đây là bước cuối cùng để thu hồi chất phân tích. Dung môi được chọn phải phá vỡ dễ dàng tương tác giữa chất phân tích và chất hấp phụ nhưng không giải hấp các thành phần đa lượng trong nền mẫu bỏ được lưu giữ trên cột. Thể tích dung môi sử dụng rửa giải phải đảm bảo rửa sạch chất phân tích ra khỏi vật liệu hấp thụ và đạt

hiệu suất thu hồi chất phân tích cao nhất. Đây chính là ưu điểm của kỹ thuật SPE so với kỹ thuật LLE.

*c. Một số ứng dụng của kỹ thuật SPE trong tách và làm giàu ion kim loại*

Một số nghiên cứu sử dụng kỹ thuật SPE trong tách và làm giàu các ion kim loại trong các đối tượng mẫu được trình bày trong Bảng 1.1.

Việc sử dụng kỹ thuật chiết pha rắn để tách và làm giàu các ion vô cơ trong các đối tượng mẫu hiện nay đang rất được quan tâm. 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-nước biển vẫn còn ít được quan tâm nghiên cứu.

**Bảng 1.1.** Ứng dụng kỹ thuật chiết pha rắn trong tách và làm giàu Pb(II) và Cd(II)

Nền mẫu	Ion kim loại	Pha tĩnh	Phương pháp phân tích	Hiệu suất thu hồi (%)	Giới hạn phát hiện ( $\mu\text{g/L}$ )	Tài liệu tham khảo
Nước suối	Cd(II)	Nhựa trao đổi ion Amberlyst 15	F-AAS	$104 \pm 1$	0,23	[107]
Nước suối	Pb(II)	Nhựa trao đổi ion Amberlyst 15	F-AAS	$102 \pm 2$	0,13	[107]
Nước hồ, nước máy	Cd(II)	Nhựa trao đổi cation Dowex Marathon C	F-AAS	$\geq 95$	0,13	[37]
Nước uống	Pb(II)	Nhựa Amberlite XAD-2000	F-AAS	$96 \pm 1$	0,51	[42]
Nước uống	Cr(III)	Nhựa Amberlite XAD-2000	F-AAS	$93 \pm 2$	0,81	[42]
Nước uống	Cr(III)	Nhựa Aliquat 336	XRF	$\geq 95$	1	[17]

Nước giếng	Cr(VI)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F-AAS	99	4	[86]
Nước máy, nước hồ	As(III)	Nhựa Amberlite IRA-410	XRF	99,8±1,8	0,75	[57]
Nước máy, nước hồ	As(V)	Nhựa Amberlite IRA-410	XRF	96,7±3,2	0,75	[57]
Nước uống	As(III)	Nấm <i>Aspergillus niger</i> khô	GF-AAS	99	0,001	[96]

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).

#### 1.1.4. Các phương pháp phân tích công cụ xác định hàm lượng ion kim loại nặng

##### 1.1.4.1. Phương pháp trắc quang so màu

Phương pháp này chính là phương pháp phổ hấp thụ phân tử trong vùng UV-VIS. Ở điều kiện thường, các phân tử, nhóm phân tử của chất ở trạng thái bền vững và nghèo năng lượng. Đây là trạng thái cơ bản. Nhưng khi có một chùm sáng với năng lượng thích hợp chiếu vào thì các điện tử hoá trị trong các liên kết (d, p, n) sẽ hấp thụ năng lượng chùm sáng, chuyển lên trạng thái kích thích với năng lượng cao hơn. Hiệu số giữa hai mức năng lượng (cơ bản E<sub>0</sub> và kích thích E<sub>m</sub>) chính là năng lượng mà phân tử hấp thụ từ nguồn sáng để tạo ra phổ hấp thụ phân tử của chất.

**Nguyên tắc:** Phương pháp này dựa trên việc đo cường độ dòng sáng còn lại sau khi đi qua dung dịch. Cường độ dòng sáng này đã bị chất phân tích hấp thụ một phần. Mối quan hệ giữa cường độ màu của dung dịch và hàm lượng của chất màu trong dung dịch đó tuân theo định luật hấp thụ của Bouger - Lambert - Beer:

$$D = C.l.\epsilon$$

Với:  $D$  là mật độ quang;  $C$  là nồng độ của chất cần xác định;  $\epsilon$  là hệ số tắt phân tử của chất cần xác định và  $l$  là độ dày của lớp dung dịch mà bức xạ truyền qua, ở đây  $l$  chính bằng chiều dày của cuvet.

Phương pháp này cho phép xác định nồng độ chất ở khoảng  $10^{-5} \div 10^{-7}$  M và là một trong các phương pháp được sử dụng khá phổ biến.

Để xác định chì trong nước bề mặt, nước sinh hoạt thường dùng phương pháp chiết trắc quang với thuốc thử dithizon là phương pháp cho phép xác định từ  $0,1 \div 1,0$  mg chì trong 1 lít.

Để xác định cadimi bằng phương pháp chiết trắc quang dùng dithizon, người ta chiết bằng  $\text{CCl}_4$  từ môi trường kiềm mạnh chứa tactrat, dung dịch dithizonnat của cadimi trong dung môi hữu cơ có màu đỏ, hấp thụ cực đại ở bước sóng 515nm. Trong môi trường kiềm có một số kim loại cũng bị chiết cùng cadmi như bạc, niken, coban, đồng, để loại trừ các nguyên tố này người ta chiết chúng trong môi trường axit trước khi xác định cadmi.

Để xác định Cr(VI) trong nước ở khoảng nồng độ 0,05mg/L đến 3 mg/L, người ta cho Cr(VI) phản ứng với 1,5- diphenylcacbazid để tạo nên màu tím đỏ của phức crom- 1,5- diphenylcacbazon, đo độ hấp thụ của phức này nằm trong khoảng 540 nm đến 550 nm.

Để xác định asen, người ta chuyển các hợp chất của asen về dạng  $\text{AsH}_3$ , sau đó cho  $\text{AsH}_3$  phản ứng với AgDDC (bạc diethyldithiocarbamate) trong piridine để hình thành dung dịch màu đỏ, có  $\lambda = 535\text{nm}$ .

#### ***1.1.4.2. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS***

Phương pháp phân tích dựa trên cơ sở hấp thụ chọn lọc bức xạ đặc trưng của nguyên tử tự do ở trạng thái hơi. Do đó, để phân tích một nguyên tố ta cần chọn các điều kiện để chuyển mẫu phân tích từ trạng thái ban đầu thành trạng thái hơi của các nguyên tử tự do. Đó là quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu. Sau khi nguyên tử hóa, nếu chiếu chùm tia sáng bức xạ đặc trưng của nguyên tố cần phân tích qua đám

hơi nguyên tử vừa điều chế được ở trên thì các nguyên tử của nguyên tố cần xác định trong đám hơi đó sẽ hấp thụ những tia bức xạ nhất định và tạo ra phổ hấp thụ của nó. Tiếp đó, nhờ một hệ thống máy quang phổ người ta thu toàn bộ chùm sáng, phân li và chọn một vạch phổ hấp thụ của nguyên tố cần nghiên cứu để đo cường độ của nó. Cường độ đó chính là tín hiệu hấp thụ của vạch phổ hấp thụ nguyên tử. Trong một giới hạn nhất định của nồng độ C, giá trị cường độ này phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ C của nguyên tố ở trong mẫu phân tích theo phương trình  $I = a.C^b$ .

Để nguyên tử hóa mẫu phân tích, ngày nay người ta thường dùng hai kỹ thuật: Ngọn lửa đèn khí (tương ứng phép đo Flame Atomic Absorption Spectrometry: F-AAS) và Lò Graphit (tương ứng phép đo Flameless Atomic Absorption Spectrometry, hay Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry: GF-AAS). Kỹ thuật ngọn lửa là dùng năng lượng nhiệt của ngọn lửa đèn khí để hoá hơi và nguyên tử hoá mẫu phân tích. Do đó, mọi quá trình xảy ra trong khi nguyên tử hoá mẫu phụ thuộc vào đặc trưng và tính chất của ngọn lửa đèn khí nhưng chủ yếu là nhiệt độ ngọn lửa. Đây là yếu tố quyết định hiệu suất nguyên tử hoá mẫu phân tích, mọi yếu tố ảnh hưởng đến nhiệt độ ngọn lửa đèn khí đều ảnh hưởng đến kết quả của phương pháp phân tích. Kỹ thuật này ra đời đầu tiên cùng với sự ra đời của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử nhưng kỹ thuật này có độ nhạy không cao, thường là trong vùng 0,05 - 1 ppm. Kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa ra đời sau, nhưng lại có độ nhạy rất cao đạt đến 0,1ng và hiện nay lại được ứng dụng nhiều hơn kỹ thuật nguyên tử hóa mẫu bằng ngọn lửa. Về nguyên tắc, kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa là quá trình nguyên tử hóa tức khắc trong thời gian rất ngắn nhờ năng lượng của dòng điện công suất lớn và trong môi trường khí trơ. Quá trình nguyên tử hóa xảy ra theo ba giai đoạn kế tiếp nhau: sấy khô, tro hóa luyện mẫu, nguyên tử hóa để đo phổ hấp thụ và cuối cùng là làm sạch cuvet. Trong đó hai giai đoạn đầu là chuẩn bị cho giai đoạn nguyên tử hóa để đạt kết quả tốt. Nhiệt độ trong cuvet graphit là yếu tố chính quyết định mọi sự diễn biến của quá trình nguyên tử hóa mẫu.

Phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử là một kỹ thuật phân tích hóa lý đã và đang được phát triển rộng rãi trong nhiều ngành khoa học kỹ thuật, trong sản xuất

nông nghiệp, công nghiệp, y dược, địa chất, hóa học. Nhất là ở các nước phát triển, phương pháp phân tích theo phổ hấp thụ nguyên tử đã là một phương pháp tiêu chuẩn để phân tích lượng vết kim loại trong nhiều đối tượng mẫu khác nhau như: đất, nước, không khí, thực phẩm... Hiện nay trong hóa học phân tích, phương pháp này là một trong những công cụ đắc lực để xác định hàm lượng các kim loại và những nguyên tố độc hại có trong các mẫu môi trường.

Sau khi làm giàu Cd, Co, Cu, Ni, Pb và Zn bằng phương pháp cộng kết với 2,2'-bipyridyl và erythrosine, tác giả Barbara Feist và cộng sự đã xây dựng quy trình xác định hàm lượng các nguyên tố trên bằng phép đo F-AAS. Giới hạn phát hiện (ng/mL) của Cd, Co, Cu, Ni, Pb và Zn lần lượt là 7,75; 57,2; 10,3; 32,8; 29,2 và 6,9. Nhóm tác giả trên đã ứng dụng quy trình để xác định lượng vết các ion kim loại này trong các mẫu rau với hiệu suất thu hồi trên 93% [43].

Sibel Saracoglu và cộng sự đã xây dựng một quy trình tách, làm giàu các kim loại nặng Cu, Fe, Pb, Cd, Co và Ni bằng phương pháp chiết pha rắn với cột nhồi Chromosorb-102 và xác định lượng vết các nguyên tố này trong mẫu nước biển bằng phương pháp F-AAS, hiệu suất thu hồi trên 95% [92].

Áp dụng phương pháp GF-AAS, tác giả Bayram Yüksel và cộng sự đã xác định hàm lượng asen trong các mẫu sinh học. Các mẫu được thu thập từ 95 công nhân được nhập viện tại Bệnh viện ở Thổ Nhĩ Kỳ. Giới hạn phát hiện và định lượng lần lượt là 0,37 g/L và 1,1 g/L. Mức arsen dao động trong khoảng 3,83-52,44 g/L trong máu; 1,26-27,54 g/L trong nước tiểu và 0,06-7,90 mg/kg trong tóc [117].

Tác giả Lisia Maria cùng các cộng sự đã ứng dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa để xác định As(III) và As(V) trong mẫu nước tinh khiết, nước khoáng và máu. Giới hạn phát hiện của phương pháp là 0,13  $\mu\text{g/L}$  và giới hạn định lượng là 1,04  $\mu\text{g/L}$  [49].

Tác giả Hoàng Thị Quỳnh Diệu và cộng sự đã xây dựng quy trình chiết đồng thời các kim loại As, Cd, Cr và Pb trong nước nhiễm mặn bằng phương pháp chiết pha rắn và xác định hàm lượng các kim loại trên bằng kỹ thuật GF-AAS. Giới hạn

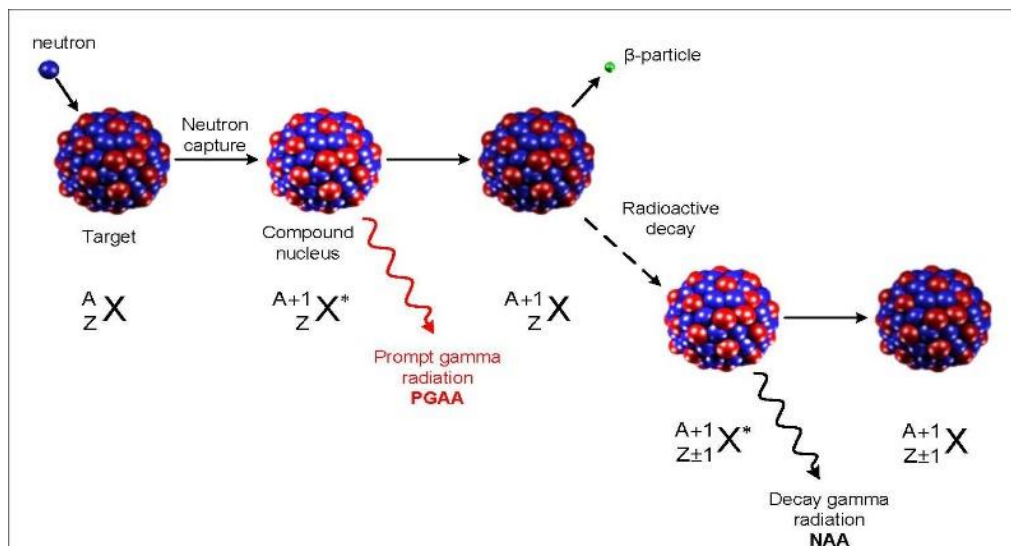
phát hiện của phương pháp cho các nguyên tố As, Cd, Cr, Pb lần lượt là 0,328  $\mu\text{g/L}$ ; 0,011  $\mu\text{g/L}$ ; 0,080  $\mu\text{g/L}$  và 0,109  $\mu\text{g/L}$ . Kết quả phân tích hàm lượng kim loại nặng trong các mẫu khá thấp (As < 10,0  $\mu\text{g/L}$ , Cd < 0,5  $\mu\text{g/L}$ , Cr < 4,0  $\mu\text{g/L}$ , Pb < 3,0  $\mu\text{g/L}$ ) [4].

Nhiều tác giả cũng đã nghiên cứu ứng dụng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử để xác định một số kim loại nặng trong các đối tượng khác nhau và nghiên cứu các vật liệu hấp phụ mới [67, 84, 106].

#### 1.1.4.3. Phương pháp kích hoạt neutron

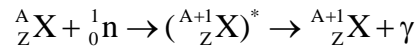
Phương pháp phân tích kích hoạt neutron là một trong những phương pháp phân tích công cụ đặc thù được dùng để phân tích (định tính và định lượng) các nguyên tố có trong các mẫu sinh học và môi trường ở hàm lượng vết.

Nguyên tắc của phương pháp phân tích kích hoạt neutron (NAA): dựa trên sự bắn phá mẫu bằng chùm neutron, làm biến đổi các nhân bền có trong mẫu thành các hạt nhân phóng xạ. Về nguyên tắc, mẫu phân tích được đặt ở vùng phát neutron, sau một thời gian nào đó, nguyên tố cần phân tích sẽ kích hoạt và biến thành đồng vị phóng xạ không bền, bị phân rã và phát bức xạ đặc trưng. Bức xạ này được ghi nhận để xác định hàm lượng nguyên tố cần phân tích [121, 122, 124, 125].



**Hình 1.3.** Sơ đồ phản ứng hạt nhân với neutron

Với nguồn neutron có thể gây nên các phản ứng loại  $(n,\gamma)$ ;  $(n,p)$ ;  $(n,\alpha)$  và  $(n,2n)$ , thế nhưng phản ứng  $(n,\gamma)$  có tiết diện phản ứng lớn hơn so với các loại phản ứng khác gây nên bởi neutron, do vậy trong phương pháp phân tích kích hoạt neutron, thường được tiến hành dựa trên phản ứng  $(n,\gamma)$  để xác định hàm lượng hầu hết các nguyên tố.



Trong đó:

A : số khối nguyên tố bia

Z : số hiệu nguyên tử của hạt nhân bia

Ký hiệu (\*) trong quá trình biểu diễn cho hạt nhân hợp phần ở giai đoạn trung gian.

Ưu điểm: Phương pháp kích hoạt neutron có nhiều ưu điểm so với nhiều phương pháp khác như có khả năng phân tích được hầu hết các nguyên tố hóa học, có thể xác định được nhiều nguyên tố cùng lúc trong mẫu phân tích, kết quả phân tích nhanh và mẫu phân tích có thể không bị phá hủy, có độ nhạy cao.

Nhược điểm: Thiết bị phân tích đắt tiền (lò phản ứng hạt nhân, hệ phổ kế gamma đa kênh), nên không phải cơ sở nghiên cứu nào cũng có thể trang bị được. Phương pháp chỉ cho phép xác định được nguyên tố có trong mẫu mà không xác định được thành phần hợp chất của chúng. Sau khi được chiếu xạ, mẫu có hoạt độ phóng xạ cao. Quá trình tách và đo hoạt độ phóng xạ của các nguyên tố có trong mẫu rất dễ gây cho người làm thí nghiệm sự nhiễm xạ. Vì vậy, trong quá trình thí nghiệm, phải tuân thủ nghiêm ngặt các quy phạm về an toàn bức xạ.

Nhìn chung, mỗi phương pháp phân tích có phạm vi ứng dụng và giới hạn phát hiện nhất định. Tuy nhiên, việc xác định chính xác hàm lượng các nguyên tố thường bị hạn chế và khó khăn do: (1) hàm lượng các nguyên tố có trong các đối tượng mẫu sinh học và môi trường rất nhỏ, nằm dưới giới hạn phát hiện của phương pháp; (2)

do nền mẫu rất phức tạp. Chính vì vậy, để tăng độ nhạy và độ chính xác của các phương pháp phân tích cần phải tách và làm giàu các nguyên tố trước khi phân tích.

## 1.2. TỔNG QUAN VỀ HIỆN TƯỢNG HẤP PHỤ

### 1.2.1. Khái niệm

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* [2, 10].

Tùy theo bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ, người ta phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Hấp phụ vật lý gây ra bởi lực van der Waals (tương tác yếu) còn hấp phụ hóa học gây ra bởi lực liên kết hóa học (tương tác mạnh).

Trong công nghệ xử lý nước thải, khi nói về phương pháp hấp phụ tức là nói về hấp phụ chất ô nhiễm hòa tan ở bề mặt phân cắt giữa pha lỏng và rắn.

Khi xử lý nước bằng hấp phụ, chất ô nhiễm trong nước chịu tác dụng của 2 lực:

- Lực tác dụng tương hỗ của các phân tử chất tan với các phân tử dung môi
- Lực tác dụng tương hỗ của các phân tử chất tan với các phân tử của vật liệu hấp phụ.

#### 1.2.1.1. Hấp phụ vật lý

Trong hấp phụ vật lý, lực khuếch tán là luôn luôn có mặt và cùng với lực tĩnh điện (cảm ứng và định hướng), liên kết hiđro, ... trong từng trường hợp riêng biệt hợp lại thành lực hấp phụ. Nếu phân tử không có momen lưỡng cực mạnh hoặc không có tương tác đặc thù khác thì lực khuếch tán chiếm ưu thế. Lực khuếch tán giảm nhanh theo khoảng cách, cho nên lớp hấp phụ thứ nhất được giữ chặt trên bề mặt, lớp thứ hai được giữ yếu hơn; do đó, nhiệt hấp phụ chỉ hơi lớn hơn nhiệt thăng hoa hoặc bay hơi.

Điều đặc biệt là nếu lực hấp phụ gây ra bởi lực khuếch tán là chủ yếu thì năng lượng hấp phụ trong các mao quản nhỏ của chất hấp phụ sẽ lớn hơn trên bề mặt phẳng, vì trong mao quản nhỏ, phân tử nằm gần nhiều nguyên tử bề mặt hơn. Vì vậy hấp phụ vật lý chủ yếu xảy ra trong các mao quản nhỏ.

### ***1.2.1.2. Hấp phụ hóa học***

Hấp phụ hóa học xảy ra khi các phân tử chất hấp phụ tạo hợp chất hóa học với các phân tử chất bị hấp phụ. Lực hấp phụ hóa học khi đó là lực liên kết thông thường (liên kết ion, liên kết cộng hóa trị, liên kết phối trí...). Lực liên kết này mạnh nên khó bị phá vỡ. Nhiệt hấp phụ hóa học lớn, có thể đạt tới giá trị 800kJ/mol.

### ***1.2.1.3. Hấp phụ trong môi trường nước***

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.

So với hấp phụ trong pha khí, sự hấp phụ trong môi trường nước thường có tốc độ chậm hơn nhiều. Đó là do tương tác giữa chất bị hấp phụ với dung môi nước và với bề mặt chất hấp phụ làm cho quá trình khuếch tán của các phân tử chất tan trở nên chậm.

#### *Ảnh hưởng của pH dung dịch*

Sự hấp phụ trong môi trường nước chịu ảnh hưởng nhiều bởi pH của môi trường. Sự thay đổi pH không chỉ dẫn đến sự thay đổi về bản chất chất bị hấp phụ (các chất có tính axit yếu, bazơ yếu hay trung tính phân ly khác nhau ở các giá trị pH khác nhau) mà còn làm ảnh hưởng đến các nhóm chức trên bề mặt chất hấp phụ.

#### *Ảnh hưởng của dung môi*

Hấp phụ trong dung dịch là hấp phụ cạnh tranh, nghĩa là khi chất tan bị hấp phụ càng mạnh thì dung môi bị hấp phụ càng yếu. Dung môi có sức căng bề mặt càng lớn thì chất tan càng dễ bị hấp phụ. Chất tan trong dung môi nước bị hấp phụ tốt hơn so với trong dung môi hữu cơ.

#### *Tính chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ*

Thông thường các chất phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt phân cực và các chất không phân cực dễ hấp phụ lên bề mặt không phân cực. Ngoài ra, độ xốp của chất hấp phụ cũng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Khi giảm kích thước mao quản trong chất hấp phụ thì sự hấp phụ dung dịch thường tăng lên, nhưng đến giới hạn nào đó, khi kích thước mao quản quá nhỏ, sẽ cản trở việc đi vào của chất bị hấp phụ.

#### *Ảnh hưởng của nhiệt độ*

Khi nhiệt độ tăng thì sự hấp phụ trong dung dịch giảm. Tuy nhiên, đối với những cấu tử tan hạn chế, khi tăng nhiệt độ, độ tan tăng làm cho nồng độ của nó trong dung dịch tăng lên.

### **1.2.2. Cân bằng đẳng nhiệt hấp phụ**

Khi một chất hấp phụ tiếp xúc với một pha thể tích có một thành phần hóa học nhất định, sự hấp phụ sẽ xảy ra. Sau một thời gian đủ dài, giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ trong pha thể tích sẽ đạt đến một trạng thái cân bằng [54]. Mối quan hệ giữa lượng chất bị hấp phụ  $q$  và nồng độ cân bằng trong pha thể tích  $C$  hay áp suất riêng phần  $P$  tại nhiệt độ  $T$  được gọi là **đẳng nhiệt hấp phụ** tại  $T$ , được biểu diễn:

$$q = q(C) \text{ tại } T = \text{const} \quad (*)$$

$$q = q(P) \text{ tại } T = \text{const} \quad (**)$$

Từ (\*), nếu gọi  $C_0$  và  $C_e$  lần lượt là nồng độ chất hấp phụ ban đầu và ở trạng thái cân bằng,  $V$  là thể tích dung dịch,  $m$  là khối lượng chất hấp phụ, thí nghiệm ở trạng thái tĩnh ta có thể xác định được  $q$  là dung lượng hấp phụ:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1.1)$$

Các đẳng nhiệt hấp phụ được biểu diễn bởi nhiều hệ thức toán học. Các hệ thức

này được rút ra từ sự mô hình hóa của quá trình hấp phụ và khử hấp phụ, hoặc được thiết lập bằng con đường kinh nghiệm (thực nghiệm) thuần túy.

Sau đây là các đẳng nhiệt hấp phụ thường gặp.

### 1.2.2.1. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir

Phương trình Langmuir được xây dựng với giả thiết rằng trên bề mặt chất hấp phụ tồn tại các trung tâm hấp phụ. Các trung tâm này tương đương với nhau về năng lượng và phân bố đồng đều trên bề mặt chất hấp phụ. Vì vậy, không có lực tương tác ngang giữa các phân tử bị hấp phụ với nhau. Do các trung tâm tương đương nhau về mặt năng lượng nên chúng có khả năng hấp phụ như nhau [26, 34, 38, 46, 105].

Mỗi trung tâm hoạt động chỉ hấp phụ được một phân tử chất bị hấp phụ. Trong trạng thái bị hấp phụ, các phân tử trên bề mặt chất rắn không tương tác với nhau, hấp phụ chỉ tạo ra đơn lớp phân tử.

Phương trình phi tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Langmuir được đưa ra bởi công thức:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1.2)$$

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir dạng tuyến tính:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \cdot C_e + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (1.3)$$

trong đó,

$C_e$ (mg/L): Nồng độ dung dịch hấp phụ

$q_e$ (mg/g): Dung lượng hấp phụ (lượng chất bị hấp phụ/1 đơn vị chất hấp phụ) tại thời điểm cân bằng

$q_m$ (mg/g): Dung lượng hấp phụ tối đa của chất hấp phụ (lượng chất bị hấp phụ/1 đơn vị chất hấp phụ) tại thời điểm cân bằng

$K_L$ (L/mg): Hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir

Ý nghĩa của mô hình đẳng nhiệt Langmuir:

- ✓ Dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được khả năng hấp phụ tối đa ( $q_m$ ) trên bề mặt đơn lớp của vật liệu.
- ✓ Từ giá trị của  $K_L$  có thể xác định hằng số tách  $R_L$  thông qua biểu thức:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (1.4)$$

Giá trị  $R_L$  sẽ cho biết sự thuận lợi của quá trình hấp phụ.

- $R_L = 0$ : Quá trình hấp phụ là một chiều
- $R_L > 1$ : Quá trình hấp phụ là không thuận lợi
- $0 < R_L < 1$ : Quá trình hấp phụ là thuận lợi
- $R_L = 1$ : Quá trình hấp phụ là tuyến tính

#### ***1.2.2.2. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich***

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich (Freundlich, 1906) [12, 26, 34, 46, 48, 105] là một phương trình thực nghiệm dựa trên sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất của vật liệu với các giả định sau:

- ✓ Sự phân bố nhiệt hấp phụ và ái lực của chất bị hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất là không đồng đều.
- ✓ Sự hấp phụ không lý tưởng và thuận nghịch, không bị hạn chế bởi sự hình thành đơn lớp.
- ✓ Tỷ lệ chất bị hấp phụ trên một khối lượng chất hấp phụ không phải là hằng số ở các dung dịch có nồng độ khác nhau.
- ✓ Các tâm hấp phụ có năng lượng không giống nhau. Lượng hấp phụ là tổng số của sự hấp phụ trên tất cả các tâm hấp phụ (mỗi tâm hấp phụ có năng lượng liên kết), trong đó, các tâm hấp phụ liên kết mạnh hơn được chiếm đầu tiên.

Phương trình phi tuyến tính của mô hình đẳng nhiệt Freundlich được biểu diễn theo công thức:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.5)$$

Để xác định các hằng số trong phương trình đẳng nhiệt hấp phụ, ta đưa phương trình về dạng:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.6)$$

trong đó,

$C_e$ (mg/L): Nồng độ tại thời điểm cân bằng

$q_e$ (mg/g): Lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp phụ tại thời điểm cân bằng

$K_F$ : Hằng số Freundlich để chỉ khả năng hấp phụ tương đối của các vật liệu hấp phụ

$n$ : Là số mũ trong phương trình Freundlich, đặc trưng cho tính không đồng nhất về năng lượng của bề mặt hấp phụ

Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm thu được, xây dựng đồ thị mô tả mối tương quan giữa  $\log q_e$  và  $\log C_e$ , từ đó xác định được các tham số  $K_F$  và  $n$  trong biểu thức (1.10).

Ý nghĩa của mô hình đẳng nhiệt Freundlich:

- ✓ Khi giá trị  $n < 1$  thì có thể dự đoán mô hình không thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ. Nếu giá trị  $n > 1$  có thể dự đoán rằng mô hình thích hợp để mô tả quá trình hấp phụ ở khoảng nồng độ nghiên cứu. Khi  $n = 1$ , quá trình hấp phụ là không thuận nghịch [26, 34, 48, 105].
- ✓ Dựa vào mô hình Freundlich có thể đánh giá cường độ hấp phụ của chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp thụ. Nếu giá trị  $n$  càng lớn thì chất bị hấp phụ càng tương tác mạnh với chất hấp phụ, khả năng hấp phụ tăng [15].
- ✓ Mô hình Freundlich chỉ phù hợp cho mô tả quá trình hấp phụ ở khoảng nồng độ hẹp [34, 46, 105].

### 1.2.3. Động học hấp phụ

Trong môi trường nước, quá trình hấp phụ xảy ra chủ yếu trên bề mặt của chất hấp phụ. Vì vậy, quá trình động học hấp phụ xảy ra theo một loạt các giai đoạn kế tiếp nhau:

- Các chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt chất hấp phụ – giai đoạn khuếch tán trong dung dịch.
- Phân tử chất bị hấp phụ chuyển động đến bề mặt ngoài của chất hấp phụ chứa các hệ mao quản – giai đoạn khuếch tán màng.
- Chất bị hấp phụ khuếch tán vào bên trong hệ mao quản của chất hấp phụ – giai đoạn khuếch tán vào trong mao quản.
- Các phân tử chất bị hấp phụ được gắn vào bề mặt chất hấp phụ – giai đoạn hấp phụ thực sự.

Trong tất cả các giai đoạn đó, giai đoạn nào có tốc độ chậm nhất sẽ quyết định tốc độ toàn bộ quá trình hấp phụ.

Trong phần này, chúng tôi chỉ trình bày các mô hình động học thường được sử dụng nhất để nghiên cứu động học sự hấp phụ kim loại; đó là bậc nhất biểu kiến (the pseudo-first order) và bậc hai biểu kiến (the pseudo-second order) [97].

### **1.2.3.1. Phương trình động học biểu kiến bậc 1**

Phương trình động học biểu kiến bậc 1 có thể đánh giá nhiều trạng thái hấp phụ khác nhau [18, 26, 34, 38, 48, 105], bao gồm:

- ✓ Hệ đạt đến trạng thái cân bằng.
- ✓ Hệ có hàm lượng chất tan độc lập theo thời gian hoặc hấp phụ đẳng nhiệt tuyến tính.
- ✓ Các trường hợp đặc biệt của hệ phức.

Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất Lagergren được trình bày như sau:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1.7)$$

Dạng tích phân của phương trình trên là:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 \cdot t}{2,303} \quad (1.8)$$

trong đó,

$q_e$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

$q_t$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm  $t$  (mg/g)

$k_1$  là hằng số tốc độ hấp phụ bậc nhất biểu kiến (phút<sup>-1</sup>)

### 1.2.3.2. Phương trình động học biểu kiến bậc 2

Phương trình động học biểu kiến bậc 2 có thể dự đoán tốc độ phản ứng tương ứng tỉ lệ với tâm hấp phụ có trên bề mặt chất hấp phụ [18, 26, 34, 38, 48, 105].

Phương trình động học hấp phụ biểu kiến bậc hai có dạng:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.9)$$

Dạng tích phân của phương trình này là:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t \quad (1.10)$$

trong đó,

$q_e$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g)

$q_t$  là dung lượng hấp phụ tại thời điểm  $t$  (mg/g)

$k_2$  là hằng số tốc độ hấp phụ bậc hai biểu kiến (g.mg<sup>-1</sup>.phút<sup>-1</sup>)

Từ các phương trình trên, có thể xác định được giá trị thực nghiệm của  $q$  theo  $t$  và tính được hằng số tốc độ hấp phụ biểu kiến  $k_1$ ,  $k_2$ . Giá trị của hằng số tốc độ biểu kiến là một trong các thông số để so sánh giữa các chất hấp phụ đối với cùng một chất bị hấp phụ.

### 1.2.4. Nhiệt động học hấp phụ

Việc tính toán các tham số nhiệt động học cũng được dùng để khẳng định lại bản chất của quá trình hấp phụ. Các tham số này bao gồm biến thiên năng lượng tự

do Gibbs ( $\Delta G$ ) (thông số này cũng có thể tính toán được nhờ vào phương trình cân bằng Langmuir), biến thiên entanpi ( $\Delta H$ ) và biến thiên entropi ( $\Delta S$ ) [120].

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (1.11)$$

$$K_C = K_L \cdot 1000.55,5 \cdot M \quad (1.12)$$

Sự thay đổi của entropi theo nhiệt được xác định dựa vào phương trình Van't Hoff.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.13)$$

Mối quan hệ giữa hằng số cân bằng  $K_L$  và entanpi được xác định theo phương trình của Clausius-Clapeyron:

$$\ln K_C = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1.14)$$

trong đó,

$K_C$  (L/mol) là hằng số cân bằng của quá trình hấp phụ

$K_L$  (L/mg) là hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir

$M$  (g/mol) là khối lượng nguyên tử của ion kim loại

$T$  (K) là nhiệt độ dung dịch,

$R$  là hằng số khí (8,314 J/mol.K)

Có thể vẽ giản đồ biểu diễn quan hệ giữa  $\ln K_C$  và  $1/T$  theo phương trình (1.14) và tính được các tham số nhiệt động học từ độ dốc và giao điểm với trục tung của đồ thị.

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

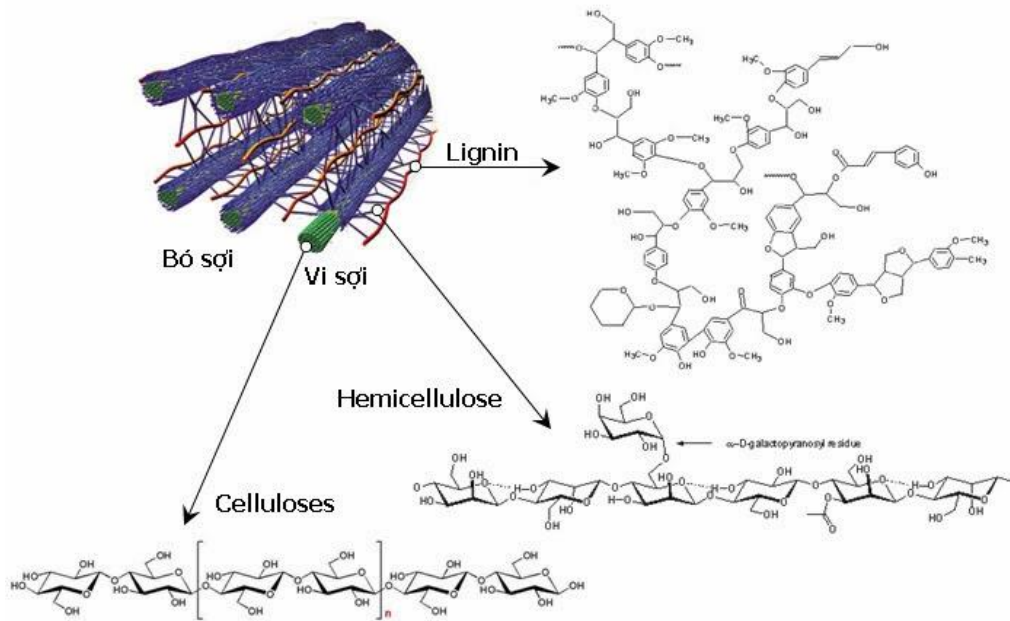
#### **1.3.1. Đặc điểm của nguyên liệu sinh khối thực vật**

Phụ phẩm công-nông nghiệp là một dạng sinh khối có thành phần lignocellulose, phổ biến nhất trong số các phụ phẩm công-nông nghiệp của Việt Nam. Hiện nay, mỗi năm quá trình sản xuất công-nông nghiệp sản sinh ra hàng trăm triệu

tán từ rom rạ, bã cà phê, mùn gỗ, thân cây ngô, vỏ trấu và hàng chục triệu tấn bã mía. Chúng thường được sử dụng để đun nấu (lãng phí nhiệt trên 80%), làm cơ chất để trồng nấm, thức ăn gia súc và phần lớn được đốt bỏ hoặc thu tro làm phân bón. Việc đốt này gây ra hiện tượng sương mù quang hóa rất độc hại và là nguyên nhân gây nên một số bệnh về mắt, phổi. Nguy hiểm hơn, chúng gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng ở vùng ven các thành phố lớn và dọc các đường cao tốc, làm giảm tầm nhìn dẫn đến tai nạn giao thông. Đặc biệt, việc đốt bỏ gây lãng phí lượng lớn chất hữu cơ có giá trị, mà nếu khai thác sử dụng hợp lý thì nguồn sinh khối này đem lại lợi ích vô cùng lớn.

Lignocellulose là một phức hợp polyme thành tế bào ở thực vật, chiếm 60% tổng sinh khối thực vật trên trái đất. Lignocellulose có các thành phần chính là các polymer carbohydrate (cellulose, hemicellulose) và một polyme thơm (lignin), trong đó cellulose và hemicellulose chiếm tỉ lệ cao. Vật liệu lignocellulose có thể tìm thấy trong phụ phẩm nông nghiệp, nông nghiệp và công nghiệp như mùn cưa, bã mía, giấy vụn, cỏ, thân và lá cây, vỏ trấu, ngô ... [52]. Các thành phần của sinh khối khác nhau tùy thuộc vào các loài và điều kiện môi trường sống. Thành phần trung bình tính theo trọng lượng của ba polyme sinh học như sau: cellulose (30-50%), hemicellulose (19-45%) và lignin (15-35%) [64]. Thành phần một số nguồn sinh khối giàu lignocellulose được trình bày trong Bảng 1.2.

Lignocellulose là phần chính hình thành nên vách tế bào thực vật. Liên kết giữa cellulose, hemicellulose và lignin qua liên kết este và ete làm cho sinh khối có tính bền vững [64]. Các vi sợi cellulose được bao quanh bởi hemicellulose để tạo thành một mạng lưới mở, mà khoảng không gian trống được lấp đầy bằng lignin (Hình 1.4).



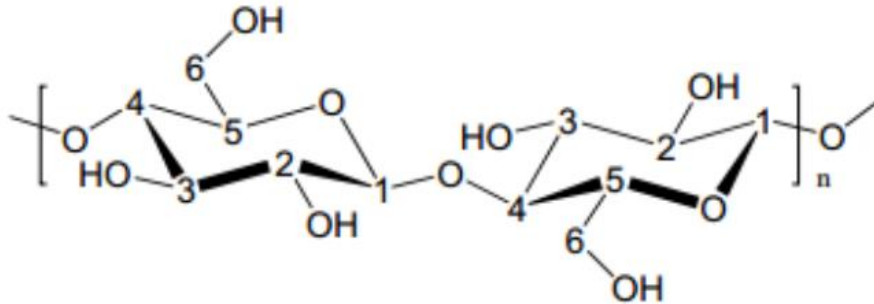
**Hình 1.4.** Thành phần hóa học của lignocellulose

**Bảng 1.2.** Hàm lượng lignocellulose trong nguyên liệu thực vật

Nguyên liệu thực vật	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Tài liệu tham khảo
Vỏ dừa	40,0	0,2	43,0	[88]
Vỏ hạnh nhân	50,7	28,9	20,4	[21]
Vỏ quả óc chó	28,1	26,6	45,3	[82]
Rơm rạ	52,3	32,8	14,9	[11]
Thân cây thông	48,1	23,5	28,4	[97]
Bã mía	31,1	15,6	25,21	[39]

Cellulose là hợp chất hữu cơ có công thức phân tử  $(C_6H_{10}O_5)_n$  và là một polyme mạch thẳng đồng nhất gồm các phân tử đường đơn glucose liên kết với nhau bởi liên kết  $\beta$ -1,4-glicozit và liên kết hydro nội phân tử và giữa các phân tử [87]. Mỗi đơn vị lặp lại trong cellulose chứa hai phân tử anhydroglucose (AGU).

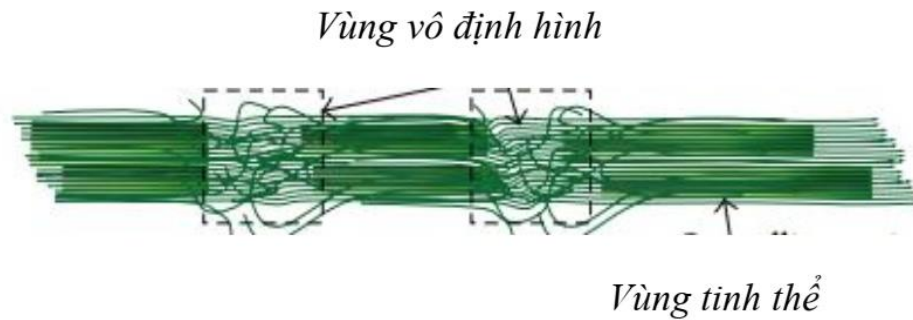
Mỗi vòng glucose có một nhóm hydroxyl (OH) bậc 1 ở vị trí C6 và hai nhóm hydroxyl bậc 2 tại vị trí C2 và C3. Vòng glucose thứ hai xoay  $180^\circ$  trong mặt phẳng (Hình 1.5). Cellulose có nhiều nhóm ưa nước hydroxyl nhưng ít tan trong nước do liên kết nội phân tử và liên phân tử mạnh.



**Hình 1.5.** Cấu trúc của phân tử cellulose

Độ trùng hợp của cellulose là 300-1700 với sợi gỗ; 800-10000 với sợi bông, sợi thực vật và còn phụ thuộc vào cellulose gốc hay đã qua xử lý [52].

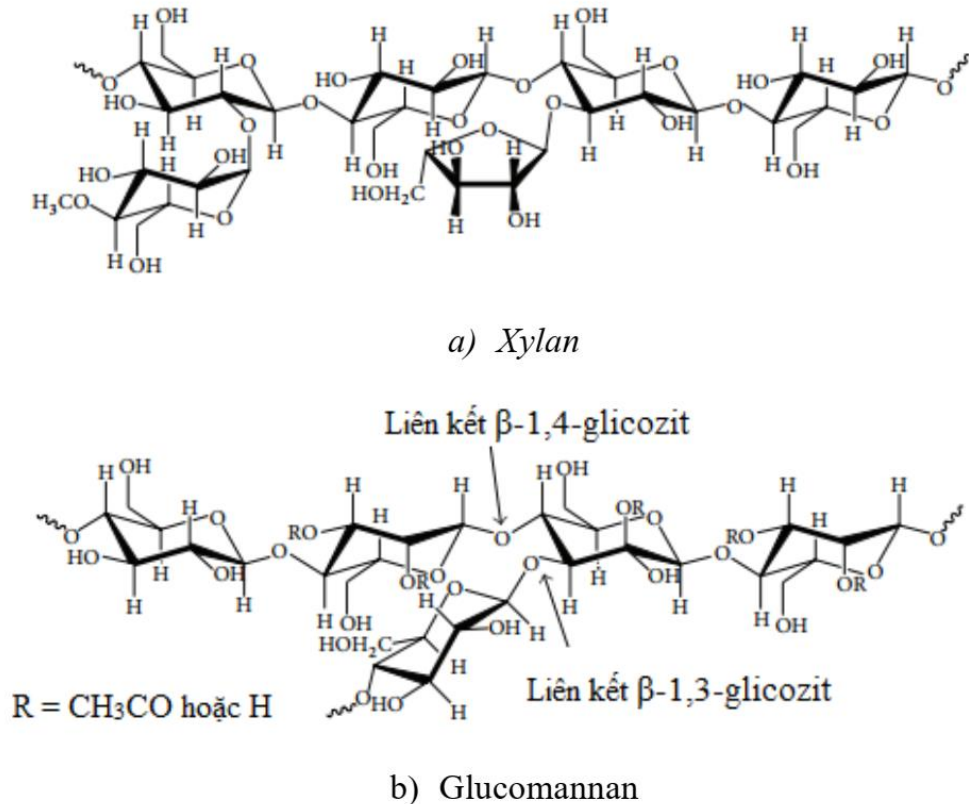
Các sợi cellulose nằm ở thành tế bào thực vật và được tạo nên bởi các vi sợi (Hình 1.6). Các bó vi sợi chứa 30-40 mạch cellulose theo các hướng khác nhau và được hình thành bởi các đại phân tử cellulose dạng tấm [30]. Các mạch cellulose được liên kết với nhau nhờ liên kết hydro và liên kết van der Waals. Do thiếu chuỗi bên hoặc chuỗi nhánh, cellulose là một polyme bán tinh thể, chứa cả pha tinh thể và pha vô định hình [50] (Hình 1.5). Liên kết hydro giữa các chuỗi cellulose và lực van der Waals giữa các phân tử glucose dẫn đến sự hình thành vùng tinh thể. Trong vùng tinh thể, các phân tử cellulose liên kết chặt chẽ với nhau; vùng này khó bị tấn công bởi enzym cũng như hóa chất. Chỉ có các mạch cellulose trên bề mặt các vi sợi là dễ dàng tiếp xúc với hóa chất. Do đó, phản ứng thủy phân của cellulose là rất thấp [64]. Ngược lại, trong vùng vô định hình, cellulose liên kết không chặt với nhau nên dễ bị tấn công [116]. Để tăng khả năng phản ứng của cellulose, các vùng tinh thể của cellulose cần được chuyển sang dạng vô định hình. Với mục đích này, một số quá trình thủy phân bằng phương pháp hóa học đã được nghiên cứu.



**Hình 1.6.** Vùng tinh thể và vùng vô định hình của cellulose

Cellulose có hai dạng tinh thể là cellulose I và cellulose II [50]. Cellulose I có các chuỗi cellulose sắp xếp song song với nhau, trong khi các chuỗi cellulose II đối song với nhau. Các dạng vô định hình của cellulose là dạng III và dạng IV. Cellulose I thường có trong cellulose tự nhiên. Trong cellulose I có hai loại liên kết hydro: Liên kết hydro nội phân tử và giữa các phân tử [50]. Liên kết hydro nội phân tử gồm hai loại:  $O-2-H \cdots O-6$  có độ dài liên kết là 2,707 Å và  $O-3-H \cdots O-5$  có độ dài liên kết là 2,802 Å. Liên kết hydro liên phân tử giữa  $C6-OH$  và  $C3$  ( $O6 - H \cdots O3$ ) có độ dài liên kết 2,874 Å [112]. Cấu trúc này rất bền nhiệt và có thể được chuyển sang các dạng cellulose khác [50, 116]. Cấu trúc tinh thể của cellulose I có thể chuyển sang dạng cellulose II thông qua quá trình xử lý bằng kiềm.

Hemicellulose là một polysaccarit có thành phần hóa học khác nhau giữa các loài thực vật, được hình thành bởi pentose (xylose, rhamnose và arabinose), hexose (glucose, manose và galactose) và các axit uronic (4-Omethyl-glucuronic, và galacturonic) [87]. Xylan polyme là loại polyme phổ biến nhất trong hemicellulose. Hemicellulose bao gồm các liên kết (1-4) không phân nhánh của xylan hoặc mannan, chuỗi xoắn ốc như liên kết (1-3), chuỗi phân nhánh như liên kết (1-4) galactoglucomannan (Hình 5). Kết quả hình thành chuỗi polyme phân nhánh mà chủ yếu gồm các monome đường năm cacbon (xylose) và đường sáu cacbon (glucose). Hemicellulose không có cấu trúc tinh thể, cấu trúc phân nhánh cao và có các nhóm axetyl kết nối các chuỗi polyme với nhau [52].



**Hình 1.7.** Cấu trúc hóa học của các hợp chất chính của hemicellulose

Hemicellulose ( $C_5H_8O_4$ )<sub>m</sub> không hòa tan trong nước ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, quá trình thủy phân của nó cao hơn so với cellulose [52]. Hemicellulose tan nhiều hơn trong dung dịch axit. Hàm lượng hemicellulose trong gỗ mềm và gỗ cứng khác nhau đáng kể. Hemicellulose làm giảm khả năng tiếp cận cellulose. Do đó, cần phải tách tối thiểu 50% hemicellulose để tăng khả năng của cellulose [87]. So với cellulose, hemicellulose dễ dàng bị thủy phân trong axit loãng, kiềm hoặc enzym. Do độ nhạy nhiệt cao, quá trình thủy phân hemicellulose tạo ra các sản phẩm phụ không mong muốn như fufuran và hydroxymetylfufuran.

Lignin [ $C_9H_{10}O_3(OCH_3)_{0.9-1.7}$ ]<sub>n</sub> là một hợp chất có cấu trúc phân tử phức tạp chứa polyime liên kết ngang của các đơn phân phenolic, đặc biệt là p-coumaryl ancol, coniferyl ancol, sinapyl ancol.

Lignin có vai trò như một màng bảo vệ tính thấm của tế bào và ngăn chặn sự xâm nhập của vi khuẩn. Về cơ bản, các loài thực vật gỗ mềm chứa hàm lượng lignin

cao hơn so với các loại sinh khối thực vật khác. Do đó, quá trình tách cellulose từ thực vật gỗ mềm thường khó khăn hơn. Vì vậy, loại bỏ lignin cần phải thực hiện để cellulose và hemicellulose được tiếp xúc với dung dịch xử lý [64].

Vật liệu lignocellulose là nguồn tài nguyên tái tạo, có thể sử dụng trực tiếp hoặc gián tiếp để sản xuất các khí sinh học hoặc chất hóa học, vật liệu xử lý [6]. Một chất hấp phụ được coi là có chi phí thấp nếu nó phong phú trong tự nhiên và là phế phẩm nông nghiệp, công nghiệp [77]. Nguồn chất thải từ sinh khối thực vật có giá trị kinh tế thấp. Tuy nhiên, các ứng dụng của nguồn tài nguyên này bị hạn chế bởi liên kết chặt chẽ giữa ba thành phần chính của thành tế bào là cellulose, hemicellulose, lignin.

### 1.3.2. Cơ sở của phương pháp

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.

Quá trình hấp phụ nên được tiến hành ở nhiệt độ không đổi. Tuy nhiên, khoảng nhiệt độ thay đổi nhỏ không làm ảnh hưởng quá lớn đến quá trình hấp phụ. Các thông số quan trọng khác như pH, nồng độ cân bằng của ion trong pha lỏng và pha rắn, kích thước VLHP (dạng hạt hay dạng viên) ... đều ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình hấp phụ [51]. Hiệu quả xử lý phụ thuộc số tâm hấp phụ, khả năng kết hợp, trạng thái hóa học, ái lực giữa VLHP và kim loại [75, 109, 110].

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.

Sự hấp phụ vật lý xảy ra do lực hút van der Waals yếu; trong khi đó, sự hấp phụ hóa học là kết quả của sự liên kết hóa học tương đối mạnh giữa các chất bị hấp phụ và các nhóm chức hấp phụ trên bề mặt [27].

Các cơ chế chính được biết đến đối với việc hấp phụ kim loại trên các vật liệu lignocellulose là quá trình trao đổi ion, tạo phức với các nhóm chức và giải phóng  $[H_3O]^+$  vào dung dịch. Trao đổi ion được biết đến như là một cơ chế liên quan đến sự tương tác tĩnh điện giữa các cation và các nhóm tích điện âm trong thành tế bào [45].

Nhiều nghiên cứu đã kết luận rằng quá trình hấp phụ sinh học là bao gồm cả cơ chế trao đổi ion, thay vì chỉ là tạo phức với các nhóm chức trên bề mặt VLHP.

Các cơ chế cũng có thể được dự đoán và xác minh thông qua việc nghiên cứu về cấu trúc bề mặt và các nhóm chức, nghiên cứu động lực học và nhiệt động học cũng như bằng cách kết hợp các phương pháp khác nhau như FTIR (phương pháp phổ hồng ngoại biến đổi Fourier), SEM (kính hiển vi điện tử quét), EDX (X-quang phân tán năng lượng), TEM (kính hiển vi điện tử truyền qua), kính hiển vi Raman, XPS (phổ tán xạ năng lượng tia X) và một số kỹ thuật thông thường như chuẩn độ, đo phổ hấp thụ nguyên tử ... [79, 103].

Như vậy, cơ chế hấp phụ có thể kéo theo phản ứng hóa học giữa các nhóm chức có trên bề mặt chất hấp phụ và ion kim loại. Việc kéo theo phản ứng này, trong đa số trường hợp, hình thành do phản ứng trao đổi cation hoặc tạo phức với kim loại bởi khả năng trao đổi cation cao của chất hấp phụ. Cơ chế khác có thể xảy ra kèm theo bao gồm quá trình chuyên khối, vận chuyển các ion trong pha lỏng, khuếch tán qua màng quanh các hạt rắn, và khuếch tán vào lõi vi mô và lõi vĩ mô của vật liệu. Diện tích bề mặt, bản chất hóa lý của bề mặt, khả năng sẵn có của bề mặt với ion bị hấp phụ, kích thước vật lý và dạng hạt vật liệu là những đặc tính quan trọng của chất hấp phụ để xác định tốc độ và dung lượng hấp phụ [27].

### **1.3.3. Tổng quan tình hình nghiên cứu sử dụng vật liệu tự nhiên để hấp phụ kim loại nặng trong và ngoài nước.**

Như đã đề cập ở trên, 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.

Tác giả Y.S. Ho và cộng sự đã nghiên cứu khả năng xử lý đồng, kẽm, chì của sinh khối cây dương xỉ ở Đài Loan. Nghiên cứu chỉ ra rằng khả năng hấp phụ của vật liệu tăng khi tăng nhiệt độ nhưng giảm khi tăng kích thước hạt của vật liệu. Các số liệu cân bằng của ion kim loại trên cây dương xỉ được phân tích theo ba mô hình cân bằng đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Redlich-Peterson. Các hệ số tương quan cho thấy mô hình Langmuir và Redlich-Peterson mô tả thực nghiệm tốt hơn so với mô hình Freundlich. Khả năng hấp phụ được sắp xếp theo thứ tự  $Pb(II) > Cu(II) > Zn(II)$ . Khả năng hấp phụ đơn lớp  $q_{max}$  đối với chì, đồng và kẽm tương ứng là 39,8; 10,6 và 7,6 mg/g. Phản ứng trao đổi ion giữa ion kim loại hóa trị 2 ( $Me^{2+}$ ) với những vị trí có cực trên bề mặt sinh khối của cây dương xỉ được chứng minh là đã xảy ra và có thể có cả liên kết hóa học [54].

M. Martínez và cộng sự đã đưa ra kết quả nghiên cứu xử lý  $Pb(II)$  và  $Cd(II)$  bằng thân cây nho – phụ phẩm từ quá trình sản xuất rượu (nhà máy rượu vùng Brava, Girona, Tây Ban Nha). Thân cây nho được cắt nhỏ, rửa ba lần bằng nước cất, làm khô trong tủ sấy ở  $110^{\circ}C$  đến khối lượng không đổi, sau đó nghiền và rây tới kích thước hạt 1,0-1,5 mm. Diện tích bề mặt của vật liệu được xác định theo phương pháp BET là  $0,376m^2/g$ . Thành phần vật liệu gồm 42,38% C; 0,8% N và 5,81% H. Khả năng hấp phụ tối đa của vật liệu đối với  $Pb(II)$  và  $Cd(II)$  tương ứng là 49,94 và 27,88 mg/g sinh khối khô. Kết quả thực nghiệm giải hấp phụ cho thấy dung dịch HCl 0,01M hoặc EDTA 0,001M có khả năng giải hấp phụ  $Pb(II)$  hoàn toàn. Tuy nhiên, đối với  $Cd(II)$ , khi sử dụng HCl 1,0M hoặc EDTA 0,1M thì chỉ có tương ứng 70% và 60% được giải hấp phụ [69].

Theo K.G. Bhattacharyya và A. Sharma, lá cây Neem rụng được thu gom từ một số cây to (ở quận Morigaon, Assam, Ấn Độ) có thể được sử dụng để xử lý chì. Đối với dung dịch  $Pb(II)$ , khi pH tăng từ 2,0-7,0, tỉ lệ lỏng-rắn là 0,4 g/L, thời gian khuấy trộn là 3 giờ tại  $27^{\circ}C$ , hiệu suất xử lý  $Pb(II)$  tăng từ 0,92 đến 78,56%. Có thể thấy rằng hiệu suất hấp phụ tăng theo giá trị pH của dung dịch và đạt giá trị gần như không đổi trong khoảng  $pH = 4,5 \div 5,5$ , sau đó nếu tiếp tục tăng pH thì  $Pb(II)$  có thể kết tủa. Nghiên cứu hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich tại  $30^{\circ}C$  với nồng

độ Pb(II) là 50, 75, 100, 125 và 150 mg/L, thời gian tiếp xúc 4 giờ cho thấy Pb(II) được hấp phụ tốt trên bề mặt vật liệu. Lá cây Neem thực sự là một chất hấp phụ rẻ tiền để xử lý Pb(II). Bên cạnh đó, vật liệu còn có thể tái sử dụng vì giải hấp phụ bằng nước cất và axit loãng có thể thu hồi Pb(II) [28].

M. Momčilović và cộng sự đã sử dụng than hoạt tính được tạo ra từ quả cây thông đen châu Âu làm chất hấp phụ để loại bỏ ion Pb(II) khỏi dung dịch nước. Ảnh hưởng của pH, nồng độ ban đầu của ion Pb(II), thời gian tiếp xúc và liều lượng hấp phụ đã được nghiên cứu. Dữ liệu cân bằng được phân tích theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich và Tempkin. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir mô tả tốt nhất cho dữ liệu cân bằng với khả năng hấp phụ tối đa 27,53 mg/g. Các dữ liệu động học cho thấy mô hình tuân theo động học biểu kiến bậc hai [72].

Ba tác giả Arunakumara, Buddhi Charana Walpola và Min-Ho Yoon đã sử dụng vỏ chuối để hấp phụ các ion Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) và Co(II). Kết quả nghiên cứu cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại đối với các ion Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) và Co(II) lần lượt là 7,97 mg/g; 6,88 mg/g; 5,8 mg/g; 4,75 mg/g và 2,55 mg/g [19].

Việc sử dụng vỏ chuối để hấp phụ ion kim loại nặng cũng được một nhóm tác giả khác ở Braxin thực hiện. Renata S.D. Castro cùng các cộng sự đã dùng vỏ chuối biến tính với axit humic để hấp phụ ion Cu(II) và Pb(II). Kết quả cho thấy dung lượng hấp phụ cực đại đối với các ion Cu(II) và Pb(II) lần lượt là 20,97 mg/g và 41,44 mg/g [32].

Vỏ lạc cũng được sử dụng để loại bỏ Cr(III) từ nước thải. Ảnh hưởng của pH, thời gian tiếp xúc, kích cỡ hạt và liều lượng chất hấp phụ đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy cơ chế loại bỏ chủ yếu là hấp phụ, phụ thuộc vào các đặc tính vật lý và hóa học của vật liệu. Điều kiện hấp phụ tối ưu Cr(III) xảy ra ở pH= 4, kích thước hạt 0,25mm, thời gian tiếp xúc 180 phút và liều hấp thụ 20g, với hiệu quả cao nhất 98,01%. Quá trình hấp phụ tuân theo đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich với  $R^2$  là 0,9613.

Nhìn chung, khả năng hấp phụ của vỏ lạc hoạt tính được tìm thấy là 2,6172mg/g, đảm bảo rằng chúng có thể được sử dụng để loại bỏ Cr(III) từ nước thải [76].

Ở Việt Nam, những công trình nghiên cứu về xử lý kim loại nặng bằng phương pháp sinh học nói chung và sử dụng sinh khối khô của thực vật nói riêng còn rất hạn chế. Tuy nhiên, cũng đã có một số công trình nghiên cứu liên quan đến các loại vật liệu hấp phụ này. Các nhà nghiên cứu đã có các cách tiếp cận khác nhau, sử dụng sinh khối chết của một số loài tảo, bột xơ dừa, vỏ trấu lúa, vỏ lạc, vỏ chuối, bã đậu nành làm vật liệu xử lý kim loại nặng và đã đạt được những thành công nhất định.

Vật liệu hấp phụ thu được từ vỏ trấu được xử lý bằng kiềm và axit xitric đã được tác giả Nguyễn Văn Nội chứng minh có khả năng tách loại và thu hồi tốt Pb(II) trong dung dịch. Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình Langmuir của vật liệu hấp phụ đối với chì là 30,8 mg/g, vật liệu hấp phụ chế tạo cũng có khả năng tách loại rất tốt chì trong dung dịch bằng phương pháp hấp phụ động trên cột. Bên cạnh đó vật liệu hấp phụ cũng được rửa giải dễ dàng bằng dung dịch HNO<sub>3</sub> 1M, hệ số làm giàu đạt đến 83 lần [8].

Phạm Hoàng Giang và cộng sự đã nghiên cứu tiến hành biến tính một số vật liệu phụ phẩm nông nghiệp bằng axit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, từ đó nhận thấy vật liệu sau biến tính có khả năng hấp phụ cao hơn so với vật liệu gốc từ 2 đến 5 lần. Qua đó, lựa chọn 2 vật liệu có hiệu suất hấp phụ tốt nhất là vỏ chuối và rom để tiến hành thí nghiệm hấp phụ kim loại nặng. Ảnh SEM của vật liệu cho thấy quá trình biến tính đã làm thay đổi cấu trúc của vật liệu theo hướng làm tăng tổng diện tích bề mặt vật liệu dẫn tới khả năng hấp phụ tăng. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion KLN tới quá trình hấp phụ cho thấy, quá trình hấp phụ tuân theo mô hình đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với dung lượng hấp phụ cực đại (Q<sub>max</sub>) của các vật liệu vỏ chuối biến tính là 121,95 mg Pb<sup>2+</sup>/g và 53,2 mg Cu<sup>2+</sup>/g; rom biến tính là 55,56 mg Pb<sup>2+</sup>/g và 46,3 mg Cu<sup>2+</sup>/g [5].

Năm 2012, tác giả Trần Lệ Minh đã bảo vệ thành công luận án tiến sĩ ngành công nghệ môi trường với đề tài “Nghiên cứu xử lý kim loại nặng trong nước bằng

vật liệu nguồn gốc thực vật”. Kết quả đã đạt được của nghiên cứu này như sau: Đưa ra quy trình chế tạo sinh khối khô của cây cỏ lác và cây dương xỉ có giá trị kinh tế thấp ở Việt Nam thành vật liệu hấp phụ sinh học để loại bỏ kim loại nặng trong nước là F1M và P1M. Khả năng loại bỏ Pb(II) trong nước thải thực là 1g P1M có thể xử lý 8 lít nước thải xỉ làng nghề tái chế chì Đông Mai, xã Chỉ Đạo, tỉnh Hưng Yên, với nồng độ Pb(II) trong nước thải từ 4,2 đến 4,9 mg/L tới tiêu chuẩn cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT cột B và có thể giải hấp tới 96,8% lượng chì đã hấp phụ trên cột bão hòa với 40 mL HNO<sub>3</sub> 0,5M [7].

Chất hấp phụ sinh học ngày càng thể hiện được khả năng xử lý ion kim loại nặng trong môi trường nước và đang được các nhà khoa học trên thế giới cũng như trong nước quan tâm nghiên cứu. Từ nguồn nguyên liệu dồi dào, đặc trưng ở từng địa phương khác nhau, những vật liệu này tưởng chừng như là nguồn rác thải cần được xử lý lại trở thành những vật liệu tiềm năng trong việc loại bỏ kim loại nặng trong nước thải. Chính vì những lợi ích đó, việc nghiên cứu áp dụng quy trình hấp phụ kim loại nặng trong nước thải bằng loại vật liệu này cần được đầu tư nghiên cứu kỹ lưỡng hơn nữa để áp dụng vào thực tế một cách có hiệu quả nhằm bảo vệ môi trường và sức khỏe cộng đồng. Bên cạnh đó, nhiều tác giả đã tiến hành biến tính vật liệu tự nhiên sẵn có để tăng khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng. Tuy nhiên, việc biến tính vật liệu đòi hỏi thời gian chuẩn bị vật liệu lâu hơn và chi phí cao hơn vì phải tiêu tốn khá nhiều hóa chất, đặc biệt là axit và bazơ. Điều này dẫn đến việc gây ô nhiễm thứ cấp cho môi trường và không đáp ứng được mục đích xử lý nước thải như đã đề ra ban đầu là sử dụng vật liệu có chi phí thấp để xử lý ô nhiễm.

## **1.4. VẬT LIỆU HẤP PHỤ TỪ LÁ THÔNG**

### **1.4.1. Giới thiệu về thông ba lá**

Thông ba lá (*Pinus kesiya* Royle ex Gordon; tên đồng nghĩa: *Pinus langbianensis* A.Chev., *Pinus insularis* var. *khasyana* (Griff.) Silba là một loài lá kim thuộc họ Thông (Pinaceae) [28].

**Đặc điểm:** Là cây gỗ lớn, vỏ màu nâu xám, nứt dọc rãnh sâu, nhựa ít nhưng có mùi hắc. Tán cây hình trứng rộng. Lá cây hình kim, thường đính 3 lá kim trên một đầu cành ngắn. Lá kim thường có màu xanh ngọc, mỗi lá kim thường dài 20-25 cm, lá thường cứng. Đầu cành ngắn đính lá thường có độ dài 1,5 cm, đính các vòng xoắn ốc trên cành lớn.

Nón đơn tính cùng gốc, nón cái thường chín trong 2 năm, khi chín hóa gỗ. Nón hình trứng, có kích thước: cao 5–9 cm, rộng 4–5 cm. Cuống thường cong, có chiều dài 1,5 cm. Lá bắc không phát triển. Lá noãn phát triển thành vảy, mỗi vảy có 2 hạt, hạt có cánh. Mặt vảy hình thoi, có gờ ngang nổi rõ, có rốn vảy hơi lõm.

**Phân bố:** Ưa đất tốt, khí hậu mát nhiều sương mù, thường phân bố ở độ cao trên 900 m. Trên thế giới có thể thấy thông ba lá phân bố ở Ấn Độ, nam Trung Quốc, Thái Lan, Việt Nam, Malaysia, Philippines.

Ở Việt Nam, 90% diện tích thông ba lá là ở cao nguyên LangBiang. Thông ba lá mọc ở độ cao từ 1000 m đến 1800 m. Tuy nhiên, loài thông này cũng có thể mọc được ở độ cao thấp hơn từ 800 m đến 1000 m trên cao nguyên Di Linh. Thông ba lá có diện tích lớn nhất trong số các loài thông ở Việt Nam, mọc ở Hà Giang, Sơn La, Gia Lai, Kon Tum... nhưng nhiều nhất là trên cao nguyên LangBiang thuộc tỉnh Lâm Đồng.

#### **1.4.2. Một số nghiên cứu về sự hấp phụ ion kim loại bằng vật liệu lá thông**

Gần đây, một số nhà khoa học nước ngoài đã nghiên cứu khả năng loại bỏ ion As(V), Cd(II), Pb(II), Cu(II) và Ni(II) từ dung dịch nước bằng lá thông và đạt được những thành quả khá tốt.

U. Shafique và cộng sự đã nghiên cứu việc sử dụng lá thông tươi để loại bỏ ion As(V) khỏi dung dịch nước [95]. Lá thông Chir (*P. roxburghii*) được thu thập tại Balakot (Pakistan), nơi có độ cao trung bình 1400 m so với mực nước biển. Lá thông được rửa sạch bằng nước cất và sấy khô ở 70<sup>0</sup>C trong 8 giờ. Sau đó lá thông được nghiền nhỏ, rây để được kích thước hạt từ 100 ÷ 150 μm và bảo quản trong túi plastic. Ảnh hưởng của các thông số hấp phụ khác nhau như liều lượng hấp phụ, pH dung dịch, thời gian tiếp xúc, tốc độ khuấy, và nồng độ asen ban đầu đã được nghiên cứu

kỹ để đánh giá các điều kiện tối ưu. Kết quả cho thấy hấp phụ tối đa ở pH = 4, liều hấp phụ 1g cho 50 mL dung dịch asen 10 mg/L, thời gian tiếp xúc 35 phút và tốc độ khuấy 100 vòng/phút. Các mô hình đẳng nhiệt Langmuir, Freundlich, Tempkin, Elovich, Dubinin-Radushkevich và Flory-Huggins đã được sử dụng để giải thích hiện tượng này. Thứ tự phù hợp với hệ số tương quan là Langmuir  $\approx$  Flory-Huggins > Freundlich > Dubinin-Radushkevich > Temkin > Elovich. Khả năng hấp phụ tối đa là 3,37 mg As(V) trên mỗi gram lá thông *P. roxburghii*. Nhiệt hấp phụ nằm trong khoảng 50-60 kJ/mol. Quá trình hấp phụ không phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc nhất mà phù hợp với mô hình động học biểu kiến bậc hai.

M. Rahman và cộng sự đã nghiên cứu loại bỏ cadmi trong dung dịch bằng lá thông Quetta (*Pinus halepensis* Mill.). Giá trị pH tối ưu cho sự hấp phụ là 7,0 và thời gian tối ưu cho sự cân bằng là 30 phút với liều lượng 10 gam/lít. Khả năng hấp phụ tối đa của vật liệu là 14,28 mg/g [85].

Gần đây, S. Asgarzadeh và cộng sự đã thu thập lá thông *P. eldarica* tại Tehran (Iran) để nghiên cứu khả năng loại bỏ cation Pb(II), Cu(II) và Ni(II) từ dung dịch nước [20]. Nghiên cứu thực nghiệm cho thấy các điều kiện tối ưu như sau: pH = 4, thời gian hấp phụ 30 phút và nồng độ ban đầu 300 mg/L đối với Pb(II); pH = 4, thời gian hấp phụ 60 phút và nồng độ ban đầu 400 mg/L đối với Cu(II) và pH = 4, thời gian hấp phụ 30 phút và nồng độ ban đầu 200 mg/L đối với Ni(II). Dung lượng hấp phụ tối đa tương ứng là 40; 26 và 33 mg/g cho Pb(II), Cu(II) và Ni(II). Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy mô hình Langmuir và Fritz-Schlunder có mối tương quan tốt nhất với số liệu thực nghiệm.

Các nghiên cứu trên cho thấy lá thông có khả năng hấp phụ tốt một số ion kim loại nhưng các nghiên cứu mới chỉ dừng lại ở sự hấp phụ các ion kim loại mà chưa ứng dụng lá thông để tách và làm giàu kim loại nặng trong nước, nhằm phục vụ cho quá trình phân tích lượng vết kim loại nặng trong nước bằng các phương pháp phân tích thông thường trong phòng thí nghiệm, có giới hạn định lượng cao như phương pháp trắc quang so màu, phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-VIS,...

***Tóm lại, những thông tin từ sự tổng quan các tài liệu liên quan cho thấy:***

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 cứu 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, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ NỘI DUNG 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.

Luận án tập trung nghiên cứu các nội dung cụ thể 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, 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.

## 2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

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

#### 2.2.1.1. Phương pháp xác định hình thái học bề mặt bằng hiển vi điện tử quét

Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) giúp quan sát ảnh chụp bề mặt các đối tượng cực nhỏ để đánh giá cấu trúc nhờ độ phóng đại đến hàng chục vạn lần.

Cơ sở của phương pháp: Trong kính hiển vi điện tử mẫu bị bắn phá bởi chùm tia điện tử có độ hội tụ cao. Nếu mẫu đủ mỏng (< 200 nm) chùm tia sẽ xuyên qua mẫu, sự thay đổi của chùm tia khi qua mẫu sẽ cho những thông tin về các khuyết tật, thành phần pha của mẫu; đó là kỹ thuật hiển vi điện tử xuyên qua (TEM). Khi mẫu dày hơn thì sau khi tương tác với bề mặt tia điện tử thứ cấp sẽ đi theo hướng khác. Các điện tử thứ cấp này sẽ được thu nhận và chuyển đổi thành hình ảnh (ảnh hiển vi điện tử quét SEM).

Ảnh SEM của các vật liệu lá thông ba lá trong đề tài được thực hiện trên máy FE-SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

#### 2.2.1.2. Phương pháp quang phổ hồng ngoại (IR)

Nguyên tắc của phương pháp này là chiếu một chùm tia đơn sắc qua chất cần phân tích với số sóng nằm trong vùng hồng ngoại, một phần năng lượng bị hấp thụ sẽ giảm cường độ tia tới. Sự hấp thụ năng lượng này tuân theo định luật Lambert – Beer:

$$D = \log \frac{I_0}{I} = KdC$$

trong đó,

D: Mật độ quang

$I, I_0$ : Cường độ ánh sáng trước và sau khi đi qua chất phân tích

$C$ : Nồng độ chất cần phân tích

$K$ : Hệ số hấp thụ

$d$ : Chiều dày chất phân tích

$T = I/I_0$ : Độ truyền qua

Độ dài liên kết giữa các nguyên tử và góc hóa trị tăng giảm tuần hoàn do phân tử bị hấp thụ năng lượng sẽ làm xô dịch các hạt nhân nguyên tử xung quanh vị trí cân bằng của nó. Đường cong biểu diễn sự phụ thuộc của độ truyền qua vào bước sóng được gọi là phổ hồng ngoại. Trên phổ hồng ngoại sẽ xuất hiện những bước sóng đặc trưng bằng các điểm cực đại hấp thụ của mỗi nhóm chức hoặc mỗi liên kết. Căn cứ vào điểm cực đại này có thể xác định được liên kết giữa các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử, từ đó xác định được cấu trúc của chất nghiên cứu.

Các mẫu vật liệu trong nghiên cứu này được phân tích bằng phương pháp đo quang phổ hồng ngoại trên thiết bị đo phổ hồng ngoại Nicolet iS5 tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Đà Lạt.

### **2.2.1.3. Phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)**

Sự hiện diện của các nguyên tố C và O được xác định bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), sử dụng thiết bị FE-SEM Hitachi S-4800 (Nhật Bản) tại Viện Khoa học Vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ EDX được tiến hành kết hợp với ảnh SEM, ghi nhận thông tin về sự tồn tại của nguyên tố trong một đơn vị diện tích bề mặt được phân tích (kỹ thuật bề mặt - “mapping”), hoặc hàm lượng và thành phần các nguyên tố trong một khu vực đại diện của mẫu (kỹ thuật điểm - “point” hoặc đường - “line”).

### **2.2.1.4. Phương pháp xác định điểm điện tích không của vật liệu**

Điểm điện tích không (Point of zero charge, pzc) của bề mặt một chất là giá trị pH tại đó bề mặt vật liệu trung hòa về điện. Phương pháp xác định dựa trên giả thiết là các proton  $H^+$  và các nhóm hydroxyl  $OH^-$  là các ion quyết định điện tích, các hạt

vật liệu trong dung dịch sẽ hấp thụ  $H^+$  hoặc  $OH^-$ . Điện tích bề mặt của vật liệu phụ thuộc vào pH của dung dịch. Các nhóm chức trên bề mặt vật liệu có thể liên kết hoặc không liên kết với proton, phụ thuộc vào đặc điểm của vật liệu và pH của dung dịch. Do đó, bề mặt của vật liệu sẽ tích điện dương khi kết hợp với proton của dung dịch trong môi trường axit và sẽ tích điện âm khi mất proton trong môi trường kiềm.

### **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.

#### **2.2.2.1. Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS)**

Việc tiến hành đo đạc, thu thập số liệu được tiến hành trên thiết bị AAS (AA-6800) của hãng Shimadzu, tại Trung tâm Phân tích, Viện Nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt.

Nồng độ của nguyên tố trong mẫu phân tích có thể được xác định theo phương pháp đường chuẩn (chuẩn ngoại) hoặc phương pháp thêm chuẩn. Thực hiện đề tài này, chúng tôi tiến hành theo phương pháp đường chuẩn.

Cơ sở phương pháp: Dựa trên sự phụ thuộc của cường độ vạch hấp thụ (hay độ hấp thụ nguyên tử) vào nồng độ nhỏ của cấu tử cần xác định trong mẫu theo phương trình  $A_\lambda = a.C^b$  để có sự phụ thuộc tuyến tính giữa  $A_\lambda$  và C.

Kỹ thuật thực nghiệm:

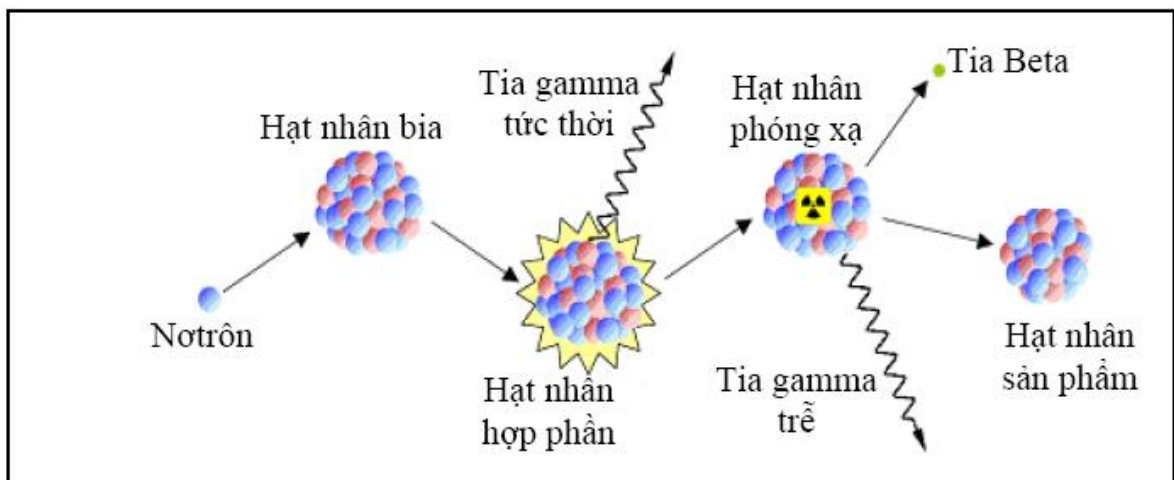
- ✓ Pha chế một dãy dung dịch chuẩn có hàm lượng chất phân tích tăng dần trong cùng điều kiện về lượng thuốc thử, độ axit...
- ✓ Đo độ hấp thụ nguyên tử của các nguyên tố cần nghiên cứu trong dãy dung dịch chuẩn.
- ✓ Xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp thụ nguyên tử vào nồng độ các nguyên tố cần nghiên cứu. Đồ thị này được gọi là đường chuẩn.

- ✓ Pha chế các dung dịch phân tích với điều kiện như dung dịch chuẩn và đem đo độ hấp thụ nguyên tử. Dựa vào giá trị độ hấp thụ nguyên tử này và đường chuẩn tìm được nồng độ nguyên tố cần phân tích trong mẫu phân tích.

Phương trình đường chuẩn xác định các kim loại Cr, Cd và Pb bằng phương pháp F-AAS và đường chuẩn xác định As bằng phương pháp GF-AAS được trình bày ở Phụ lục I.

### 2.2.2.2. Phương pháp phân tích kích hoạt neutron (NAA)

Mỗi một nguyên tố tồn tại trong tự nhiên có các thông số đặc trưng như: Khối lượng nguyên tử ( $M$ ), độ phổ biến đồng vị ( $\theta$ ), tiết diện bắt neutron ( $\sigma$ ), v.v... Cơ sở của phương pháp NAA là dựa trên phản ứng hạt nhân giữa hạt neutron và một hạt nhân bền. Nguyên tắc chung là bắn phá mẫu bằng chùm neutron hoặc các hạt tích điện như  $\alpha$ ,  $d$ ,  $p$ , v.v... Khi tương tác với neutron trong lò phản ứng, nếu năng lượng neutron vượt quá năng lượng liên kết của hạt nhân thì trong mẫu sẽ xảy ra phản ứng hạt nhân, sản phẩm tạo thành sau phản ứng là các đồng vị phóng xạ. Mỗi một đồng vị phóng xạ có các đặc trưng như: Hoạt độ ( $A$ ), chu kỳ bán hủy ( $T_{1/2}$ ), cường độ phát bức xạ ( $\gamma$ ), năng lượng bức xạ phát ra ( $E\gamma$ ), v.v...



**Hình 2.1.** Mô hình phản ứng bắt neutron ( $n, \gamma$ )

Để kiểm tra chất lượng của phân tích, mẫu chuẩn Certified Reference Materials - CRMs/Standard Reference Materials - SRMs được chiếu kèm trong từng loạt mẫu

phân tích một cách độc lập nhằm để kiểm tra chất lượng của kết quả và nhận diện các lỗi có thể có trong qui trình. Trong thí nghiệm này chúng tôi sử dụng phương pháp chuẩn hóa k0-NAA [41].

Quy trình phân tích sử dụng phương pháp phân tích kích hoạt gồm các công đoạn sau đây: Chuẩn bị mẫu => Chiếu mẫu => Đo mẫu => Xử lý số liệu

a) Chuẩn bị mẫu

- Các mẫu lá thông được sấy khô ở nhiệt độ 40°C trong 10 giờ để loại bỏ phần nước bên trong mẫu.

- Xác định chính xác độ ẩm bằng máy đo độ ẩm (điều này cần thiết cho việc hiệu chỉnh khối lượng mẫu chính xác).

- Xác định khối lượng mẫu với sai số cân điện tử < 0,1%.

- Các mẫu được cân và đưa vào trong các túi polyetylen sạch và hàn kín (kích thước 10mm x 15mm, độ dày mẫu từ 1mm-1.5mm).



**Hình 2.2.** Các túi polyetylen đựng mẫu lá thông

b) Chiếu mẫu:

- Các mẫu được bố trí trong một túi polyetylen sạch và hàn kín để đảm bảo kín nước. Toàn bộ các mẫu lá thông + mẫu lá dò Au + mẫu chuẩn IAEA-392 được đưa vào trong container nhôm và sau đó mẫu được chiếu tại vị trí Mâm Quay, lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt.

- Mục đích sử dụng lá dò vàng hàm lượng (99.9% Al và 0.1% Au) để xác định thông số trường neutron tại vị trí chiếu mẫu (thông lượng neutron nhiệt, trên nhiệt). Các mẫu chuẩn sinh học IAEA-392 Algae là các mẫu chuẩn nền matrix sinh học tương đồng với mẫu lá thông dùng để kiểm tra quy trình thực nghiệm thông qua phép so sánh hàm lượng nguyên tố được phân tích trên mẫu chuẩn và giá trị hàm lượng chứng nhận bởi nhà sản xuất.

- Các thông số đo phân tích kích hoạt neutron tại lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt được nêu trong Phụ lục I.

- Đặc trưng vật lý của các nguyên tố As và Cr gây nên bởi phản ứng hạt nhân  $(n,\gamma)$  sử dụng cho phân tích kích hoạt neutron được cho bảng sau.

**Bảng 2.1.** Thông tin số liệu hạt nhân các của nguyên tố As và Cr

Nguyên tố	Phản ứng quan tâm	Đồng vị	Độ phổ biến đồng vị	Tiết diện bắt neutron nhiệt (barns)	Tích phân cộng hưởng (barns)	Thời gian bán rã	Năng lượng gamma (keV)	Cường độ phát gamma
As	$^{75}\text{As}(n, \gamma)^{76}\text{As}$	$^{76}\text{As}$	100% ( $\text{As}^{75}$ )	15,2	8,1	26,32 giờ	559,10	44,60%
Cr	$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$	$^{51}\text{Cr}$	4.35% ( $\text{Cr}^{50}$ )	3,86	52,5	27,70 ngày	320,08	10,08%

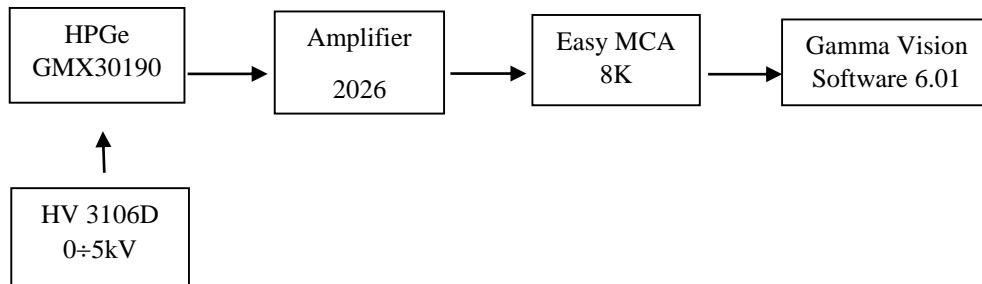
c) Đo mẫu và xử lý số liệu

- Mẫu đã kích hoạt được đo bằng hệ phổ kế gamma với đầu dò bán dẫn GMX30190, độ phân giải năng lượng FWHM tại 1332.5 keV là 1.9 keV.

- Các phổ gamma được đo bằng phần mềm Gamma Vision 6.01 được phát hành bởi hãng Ortec (Vị trí đo mẫu 48.8 mm, phổ gamma có dạng số đếm theo năng lượng tia gamma).

- Hàm lượng các nguyên tố được xử lý bằng phần mềm k0-IAEA Version 7.16 (k0-IAEA được phát hành bởi IAEA).

Sơ đồ hệ phổ kế sử dụng trong thực nghiệm đo các mẫu lá thông như hình sau:



**Hình 2.3.** Sơ đồ hệ phổ kế GMX30190.

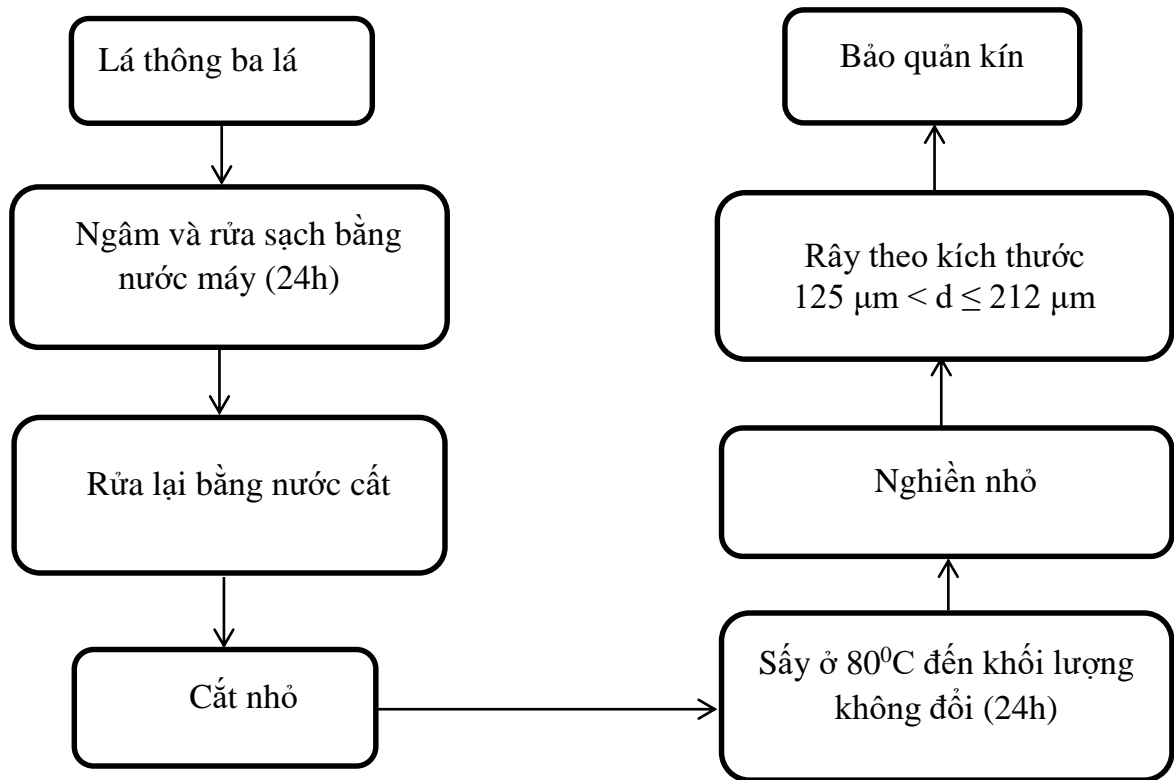
## 2.3. HOẠCH ĐỊNH THỰC NGHIỆM

### 2.3.1. Chuẩn bị vật liệu hấp phụ từ lá thông

Lá thông sử dụng trong quá trình nghiên cứu là lá thông ba lá (*Pinus kesiya* Royle ex Gordon; tên đồng nghĩa: *Pinus langbianensis* A.Chev., *Pinus insularis* var. *khasiyana* (Griff.) Silba được thu thập tại khuôn viên Khoa Hóa học, Trường Đại học Đà Lạt.

Đây là những lá thông đã rụng, khô. 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  $125 \mu\text{m} < d \leq 212 \mu\text{m}$ , mẫu được đựng trong lọ plastic, vắn chặt nắp và được bảo quản ở nhiệt độ phòng, trong bình hút ẩm. Ký hiệu vật liệu là LT.

Sơ đồ xử lý VLHP từ lá thông ba lá thu tại Đà Lạt được trình bày ở Hình 2.1. dưới đây.



**Hình 2.4.** Sơ đồ xử lý lá thông ba lá thành VLHP.

Hoạt hóa lá thông bằng nhiệt: Cân 10,0 g vật liệu LT, tiến hành nung ở các nhiệt độ thay đổi từ 250÷350°C trong điều kiện yếm khí. Tại mỗi nhiệt độ sau khi nung, cân 0,1 g mỗi vật liệu cho vào bình tam giác 100mL có chứa sẵn 50mL dung dịch As(V) có nồng độ 10ppm, chỉnh pH = 4, khuấy 150 vòng/phút trong 150 phút; tiến hành thí nghiệm tương tự với dung dịch Cr(VI). Lọc lấy dung dịch, pha loãng dung dịch với hệ số thích hợp rồi đem xác định hàm lượng arsen và crom bằng phương pháp AAS. Từ kết quả xác định được dung lượng hấp phụ của mẫu vật liệu, thời gian nung tối ưu cho vật liệu hấp phụ sẽ được xác định.

Mỗi thí nghiệm tiến hành 3 lần rồi lấy giá trị trung bình. Sử dụng dung dịch HNO<sub>3</sub> (hoặc HCl) 0,1N; 0,01N và dung dịch NaOH 0,1N; 0,01N để hiệu chỉnh giá trị pH.

Để xác định điểm tích điện không của vật liệu, chuẩn bị 10 bình tam giác chứa sẵn 50 ml dung dịch KCl 0,1M, điều chỉnh giá trị pH bằng dung dịch axit HNO<sub>3</sub> 0,1N; 0,01N hoặc NaOH 0,1N; 0,01N để thu được các giá trị pH<sub>i</sub> tương ứng 2, 3, 4, 5, 6, 7,

8, 9, 10 và 11. Cho 0,5 gam lá thông thô hoặc 0,1 gam lá thông xử lý nhiệt vào các bình trên, đậy kín, khuấy trong 24 giờ. Sau đó, lọc lấy dung dịch và đo giá trị pH (gọi là  $pH_f$ ). Lập đồ thị sự phụ thuộc  $\Delta pH$  ( $pH_i - pH_f$ ) vào  $pH_i$ . Điểm cắt trục hoành tại giá trị  $\Delta pH = 0$  chính là giá trị pH tại điểm điện tích không của vật liệu ( $pH_{pzc}$ ). Thí nghiệm được lặp lại ba lần ứng với mỗi giá trị  $pH_i$  của dung dịch.

### 2.3.2. Nghiên cứu khả năng 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 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.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ được khảo sát bao gồm:

#### 2.3.2.1. Ảnh hưởng của pH dung dịch

**Bảng 2.2.** Các số liệu đầu vào nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT và LTN

Vật liệu	Ion kim loại	Khối lượng vật liệu (g)	Khoảng pH khảo sát	Thời gian khuấy (phút)	Nồng độ ion kim loại ban đầu (ppm)
LT	Pb(II)	0,5	2 đến 8	180 phút	50
	Cd(II)				
	Cr(III)				
	Cr(VI)				10
	As(III)				
	As(V)				
LTN	Cr(III)	0,1			10
	Cr(VI)				10
	As(III)				10
	As(V)				

pH dung dịch được điều chỉnh bằng dung dịch HCl 0,1N; 0,01N và dung dịch NaOH 0,1N; 0,01N. Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần, sau đó chọn giá trị pH tối ưu cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 2.3.2.2. Ảnh hưởng của thời gian khuấy

**Bảng 2.3.** Các số liệu đầu vào nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT và LTN

Vật liệu	Ion kim loại	Khối lượng vật liệu (g)	pH	Khoảng thời gian khuấy (phút)	Nồng độ ion kim loại ban đầu (ppm)
LT	Pb(II)	0,5	5,0	10 đến 240	80
	Cd(II)		6,0		50
	Cr(III)		6,0		
	Cr(VI)		3,0		
	As(III)		3,0		10
	As(V)		3,0		
LTN	Cr(III)	0,1	6,0	10 đến 240	10
	Cr(VI)		6,0		
	As(III)		5,0		10
	As(V)		4,0		

Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần, sau đó chọn giá trị thời gian cân bằng hấp phụ cho các nghiên cứu tiếp theo.

Từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ, xây dựng các mô hình động học và tính toán được các tham số động học của quá trình hấp phụ.

### 2.3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ các ion kim loại

**Bảng 2.4.** Các số liệu đầu vào nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ đầu đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT và LTN

Vật liệu	Ion kim loại	Khối lượng vật liệu (g)	pH	Thời gian khuấy (phút)	Khoảng nồng độ ion kim loại ban đầu (ppm)
LT	Pb(II)	0,5	5,0	180 phút	50 đến 500
	Cd(II)		6,0		50 đến 300
	Cr(III)		6,0		
	Cr(VI)		3,0		10 đến 100
	As(III)		3,0		
	As(V)		3,0		
LTN	Cr(III)	0,1	6,0	180 phút	10 đến 100
	Cr(VI)		6,0		10 đến 100
	As(III)		5,0		
	As(V)		4,0		10 đến 100

Thí nghiệm được tiến hành tại nhiệt độ phòng (25°C). Mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần, từ kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ các ion kim loại, xây dựng các đường đẳng nhiệt hấp phụ và xác định dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu.

### 2.3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ

Thí nghiệm được tiến hành tương tự như thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu của ion kim loại; mỗi nồng độ được thực hiện ở 3 nhiệt độ 30, 40 và 50°C, mỗi thí nghiệm lặp lại 3 lần. Từ kết quả thực nghiệm, xây dựng phương trình đẳng nhiệt Langmuir và xác định hằng số  $K_L$  tại mỗi nhiệt độ; từ đó xác định các giá trị nhiệt động học để khẳng định thêm bản chất của quá trình hấp phụ.

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

**✚ Ion Pb(II)**

Cân 0,5 gam vật liệu LT, lần lượt cho vào bình tam giác chứa 50mL dung dịch hỗn hợp các ion kim loại (Pb, Cd), (Pb, Cu), (Pb, Zn) và (Pb, Cd, Cu, Zn); trong đó nồng độ của Pb(II) được giữ nguyên không đổi (50ppm) và thay đổi nồng độ từng ion Cd(II), Cu(II), Zn(II) theo thứ tự 10ppm, 20ppm, 30ppm, 40 ppm và 50ppm, khuấy 240 vòng/phút trong 90 phút, pH được hiệu chỉnh bằng 5. Sau đó, lọc dung dịch và xác định hàm lượng Pb(II) trên thiết bị AAS.

**✚ Ion Cd(II)**

Cân 0,5 gam vật liệu LT, lần lượt cho vào bình tam giác chứa 50mL dung dịch hỗn hợp các ion kim loại (Cd, Pb), (Cd, Cu), (Cd, Zn) và (Cd, Cd, Cu, Zn); trong đó nồng độ của Cd(II) được giữ nguyên không đổi (50ppm) và thay đổi nồng độ từng ion Pb(II), Cu(II), Zn(II) theo thứ tự 10ppm, 20ppm, 30ppm, 40 ppm và 50ppm, khuấy 240 vòng/phút trong 90 phút, pH được hiệu chỉnh bằng 6. Sau đó, lọc dung dịch và xác định hàm lượng Cd(II) trên thiết bị AAS.

**✚ Ion Cr(III)**

Cân 0,5 gam vật liệu LT, lần lượt cho vào bình tam giác chứa 50mL dung dịch hỗn hợp các ion kim loại (Cr, Pb), (Cr, Cd) và (Cr, Pb, Cd); trong đó nồng độ của Cr(III) được giữ nguyên không đổi (50ppm) và thay đổi nồng độ từng ion Cd(II), Pb(II) theo thứ tự 10ppm, 20ppm, 30ppm, 40 ppm và 50ppm, khuấy 240 vòng/phút trong 180 phút, pH được hiệu chỉnh bằng 6. Sau đó, lọc dung dịch và xác định hàm lượng Cr(III) trên thiết bị AAS.

**✚ Ion Cr(VI)**

Cân 0,5 gam lá thông, lần lượt cho vào bình tam giác chứa 50mL dung dịch hỗn hợp các ion kim loại (Cr(VI), As(III)), (Cr(VI), As(V)) và (Cr(VI), As(III), As(V)); trong đó nồng độ của Cr(VI) được giữ nguyên không đổi (50ppm) và thay đổi nồng độ từng ion As(III), As(V) theo thứ tự 10ppm, 20ppm, 30ppm, 40 ppm và 50ppm,

khuấy 240 vòng/phút trong 180 phút, pH được hiệu chỉnh bằng 3. Sau đó, lọc dung dịch và xác định hàm lượng Cr(VI) trên thiết bị AAS.

### **2.3.3. Nghiên cứu hấp phụ động**

Chuẩn bị cột chiết pha rắn (SPE) có chiều dài 10 cm và đường kính 0,5 cm; nhồi vào cột 1,0 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.

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tách và làm giàu trên cột chiết được khảo sát bao gồm tốc độ nạp mẫu; khảo sát tìm chất rửa giải và nồng độ chất rửa giải thích hợp, tốc độ rửa giải. Từ đó, xác định hệ số làm giàu, xây dựng quy trình phân tích và thẩm định quy trình thông qua các đại lượng như độ lặp lại, hiệu suất thu hồi, giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phương pháp.

#### **2.3.3.1. Khảo sát tốc độ nạp mẫu**

Nhồi vào cột 1,0 g vật liệu LT. Lấy 100 mL dung dịch các ion kim loại, điều chỉnh pH = 5,5; nồng độ ion Pb(II) là 0,5 ppm và Cd(II) là 0,1 ppm, cho dung dịch chảy qua cột chiết với tốc độ thay đổi từ 0,2 đến 2,5 mL/phút. Giải hấp hết lượng ion kim loại trên cột bằng 10 mL dung dịch HNO<sub>3</sub> 0,5N, tốc độ giải hấp 0,5 mL/phút, xác định hàm lượng ion kim loại thu được sau khi giải hấp bằng phương pháp F-AAS.

### **2.3.3.2. Khảo sát nồng độ chất rửa giải**

Nhồi vào cột chiết pha rắn 1,0 g vật liệu LT. Lấy 100 mL dung dịch các ion kim loại, điều chỉnh pH = 5,5; nồng độ ion Pb(II) là 0,5 ppm và Cd(II) là 0,1 ppm, cho chảy qua cột chiết với tốc độ nạp mẫu là 1,0 mL/phút. Giải hấp hết lượng ion kim loại trên cột bằng 10 mL dung dịch axit có nồng độ thay đổi từ 0,5 N đến 4 N, tốc độ giải hấp 0,5 mL/phút, xác định hàm lượng ion kim loại thu được sau khi giải hấp bằng phương pháp F-AAS.

### **2.3.3.3. Khảo sát tốc độ rửa giải**

Tốc độ chảy của dung dịch rửa giải cũng ảnh hưởng quan trọng đối với hiệu suất thu hồi vì nó liên quan đến việc thiết lập cân bằng động giữa pha tĩnh và pha động. Nhồi vào cột 1,0 g vật liệu LT. Lấy 100 mL dung dịch các ion kim loại, điều chỉnh pH = 5,5; nồng độ ion Pb(II) là 0,5 ppm và Cd(II) là 0,1 ppm, cho chảy qua cột chiết với tốc độ nạp mẫu là 1,0 mL/phút. Giải hấp hết lượng ion kim loại trên cột bằng 10 mL dung dịch axit HNO<sub>3</sub> có nồng độ 3,0N với các tốc độ khác nhau từ 0,2 đến 2,5 mL/phút, xác định hàm lượng ion kim loại thu được sau khi giải hấp bằng phương pháp F-AAS.

### **2.3.3.4. Ảnh hưởng lượng ion kim loại đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu**

Để nhận được hiệu suất thu hồi cao và thông qua đó đánh giá được hệ số làm giàu P.F (Preconcentration Factor) cho cả hai ion khảo sát, nhồi vào cột chiết pha rắn 1,0 g vật liệu LT, cho lần lượt 50 đến 500 mL dung dịch chứa 0,05 mg Pb(II) và 0,01 mg Cd(II), điều chỉnh pH = 5,5; cho chảy qua cột chiết với tốc độ nạp mẫu là 1,0 mL/phút. Giải hấp hết lượng ion kim loại trên cột bằng 10 mL dung dịch axit HNO<sub>3</sub> có nồng độ 3,0N với tốc độ 0,5 mL/phút, xác định hàm lượng ion kim loại thu được sau khi giải hấp bằng phương pháp F-AAS.

### **2.3.4. Tính toán các đại lượng**

- Dung lượng hấp phụ (q) được xác định theo công thức:

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2.1)$$

➤ Hiệu suất hấp phụ được xác định theo công thức:

$$H\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

trong đó,

V (L): Thể tích dung dịch

m (g): Khối lượng chất hấp phụ

$C_0$ (mg/L): Nồng độ chất bị hấp phụ thời điểm ban đầu

$C_e$ (mg/L): Nồng độ chất bị hấp phụ có trong dung dịch sau quá trình hấp phụ

➤ Hiệu suất thu hồi:

$$H\% = \frac{C}{C_0} \cdot 100 \quad (2.3)$$

trong đó,

H(%) là hiệu suất thu hồi

C (mg/L) là nồng độ chất chuẩn tìm được bằng thực nghiệm

$C_0$  (mg/L) là nồng độ chất chuẩn thêm ban đầu

## 2.4. HÓA CHẤT, THIẾT BỊ VÀ DỤNG CỤ THÍ NGHIỆM

### 2.4.1. Hóa chất

- Các dung dịch chuẩn gốc Pb(II) (1000ppm), Cd(II) (1000ppm), Cr(III) (1000ppm) và As(V) (1000ppm) của Merck.
- Dung dịch axit nitric (HNO<sub>3</sub>) 65%, dung dịch axit clohidric (HCl) 37%, axit ascorbic, aceton, NH<sub>4</sub>OH, P.A. của Merck.
- Các dung dịch có nồng độ nhỏ hơn đều pha từ dung dịch gốc.
- Tinh thể Natri hiđroxit (NaOH), kali dicromat (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), arsen(III) oxit (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), kali iodua (KI), P.A. của Merck.
- Nước cất hai lần.

### 2.4.2. Thiết bị

- Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử Shimadzu AA – 6800, Nhật Bản.
- Lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt có công suất 500kW, thông lượng neutron tại kênh chiếu mẫu (mâm quay) là  $(3.61 \pm 0.11) \cdot 10^{12} \text{n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ .
- Hệ phổ kế gamma đa kênh, có độ phân giải tại đỉnh năng lượng 1332 keV là 1,9 keV.
- Cân phân tích có độ nhạy  $10^{-5}$  của hãng Satorius, Cộng hòa Liên bang Đức.
- Tủ sấy Shellab của Vương Quốc Anh
- Máy khuấy từ gia nhiệt IKA model RCT basic, Cộng hòa Liên bang Đức.
- Máy đo pH để bàn WTW inoLab 730, Cộng hòa Liên bang Đức.
- Máy nghiền IKA model A11 basic, Cộng hòa Liên bang Đức. Rây có kích thước  $212 \div 125 \mu\text{m}$ .

### 2.4.3. Dụng cụ

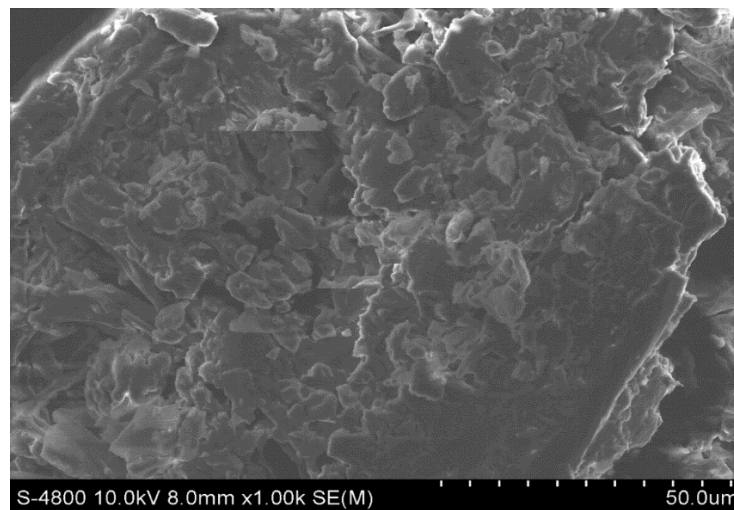
- Cốc, phễu, bình tam giác, bình định mức Isolab các loại, pipet các loại; micropipet hãng Eppendorf loại 20, 100, 5000  $\mu\text{L}$ , Cộng hòa Liên bang Đức.
- Các ống nghiệm polyetylen (P.E) dung tích 10 mL đựng mẫu; đĩa thủy tinh; giấy lọc Whatman lỗ lọc 20 – 25  $\mu\text{m}$ .

## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

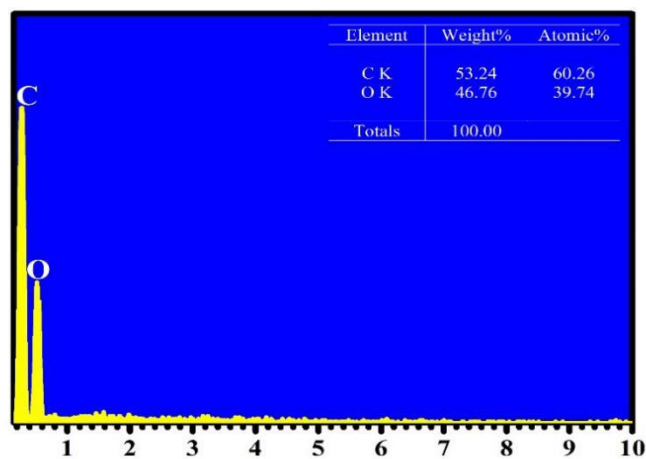
### 3.1. KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH ĐẶC TÍNH CỦA VẬT LIỆU

#### 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%.



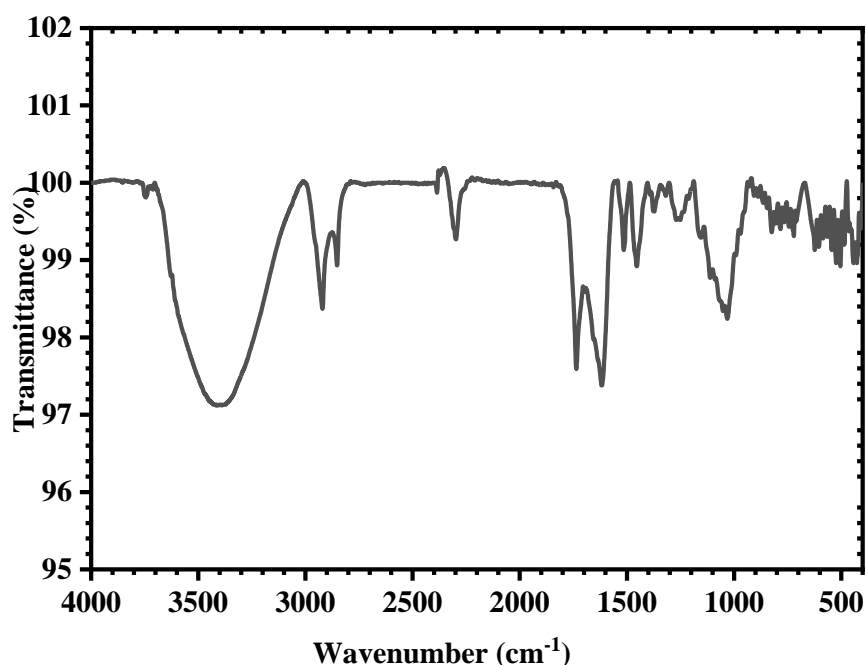
**Hình 3.1.** Ảnh SEM của vật liệu LT



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

Để định tính và phân tích những nhóm chức chủ yếu có thể tham gia vào quá trình hấp phụ kim loại, phổ hồng ngoại (IR) của vật liệu hấp phụ được đo theo phương pháp ép KBr trên thiết bị Nicolet iS5 và thể hiện trên Hình 3.3.

Dải rộng tại  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$  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  $2925-2913\text{ cm}^{-1}$  cho thấy sự dao động của nhóm  $\text{CH}_2$  liên kết với gốc metyl và metylen, dao động biến dạng của liên kết C–H [44, 60, 66]. Tại khoảng  $1735\text{ cm}^{-1}$  có sự dao động của nhóm C=O của nhóm cacbonyl có trong hemicellulose và vùng giữa  $1630-1600\text{ cm}^{-1}$  biểu hiện liên kết C=C kéo căng của vòng thơm và liên kết C=C. Dải  $1400-1300\text{ cm}^{-1}$  biểu hiện dao động của nhân thơm và vòng gắn với nhóm C–O trong lignin [58]. Tại  $1035\text{ cm}^{-1}$  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  $663-653\text{ cm}^{-1}$  cho thấy cấu trúc của vòng thơm [126].



**Hình 3.3.** Phổ hồng ngoại của vật liệu LT.

Vật liệu LT hấp phụ Pb(II), Cd(II) tốt hơn so với Cr(III), Cr(VI), As(III) và As(V) (phần thực nghiệm và kết quả ở mục 3.2). Vì vậy, chúng tôi tiến hành hoạt hóa vật liệu bằng cách nung yếm khí vật liệu LT trong khoảng nhiệt độ 250 đến 350°C nhằm tìm ra nhiệt độ tối ưu, tạo vật liệu mới nhằm tăng khả năng hấp phụ Cr và As.

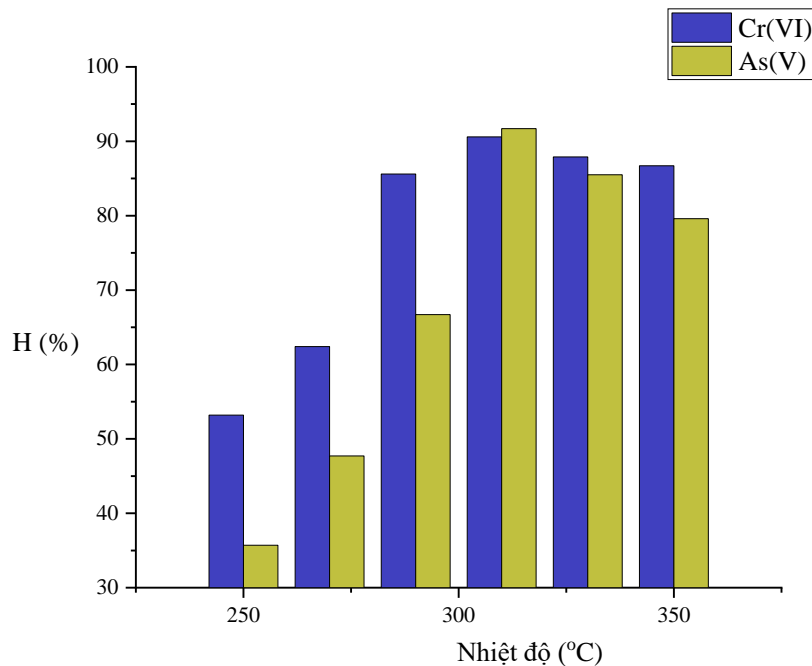
### 3.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Kết quả cho thấy, dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cr(VI) và As(V) lớn nhất ở điều kiện ứng với vật liệu thô được nung ở 310°C.



**Hình 3.4.** Hình ảnh lá thông trước và sau khi nung ở 310°C

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°C 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 [115]. 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 hình thành bộ khung C-C mới [47, 70].

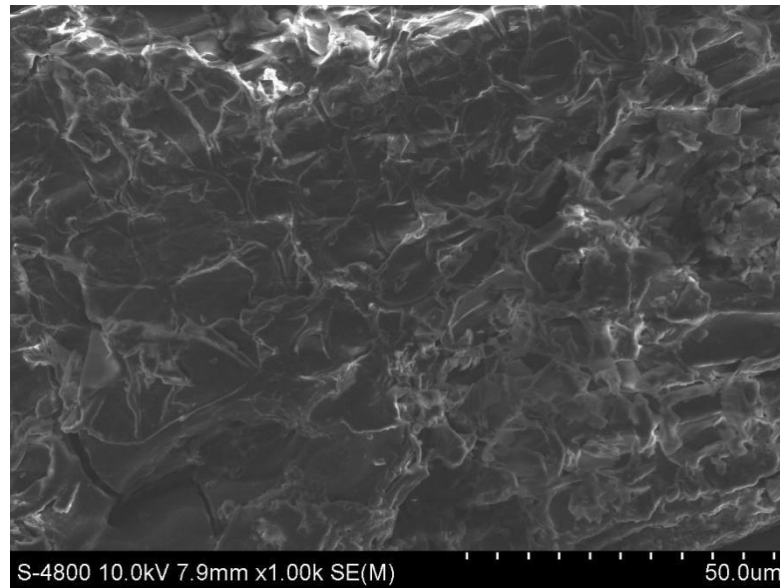


**Hình 3.5.** Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) và As(V)

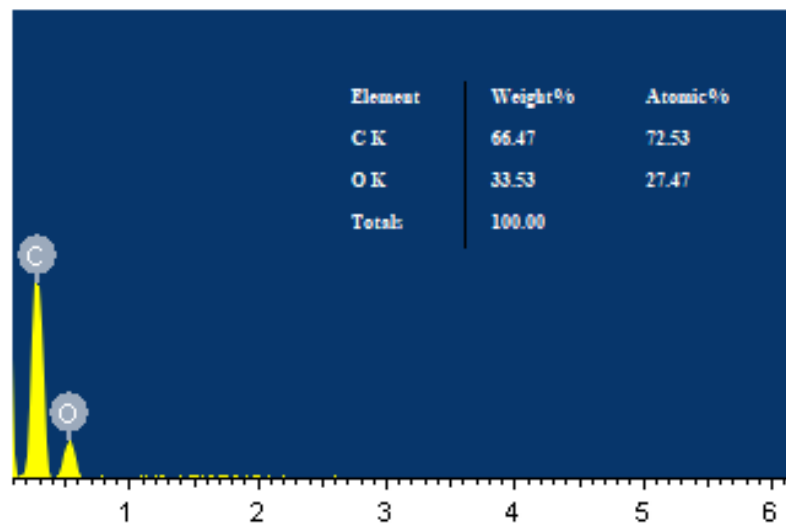
Số liệu thu được trên Hình 3.5 cho thấy, 310<sup>0</sup>C là nhiệt độ tối ưu để nung vật liệu LT thu được vật liệu mới (LTN) có khả năng hấp phụ Cr(VI) và As(V) cao hơn 90%.

### 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 bớt thô 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<sup>0</sup>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.

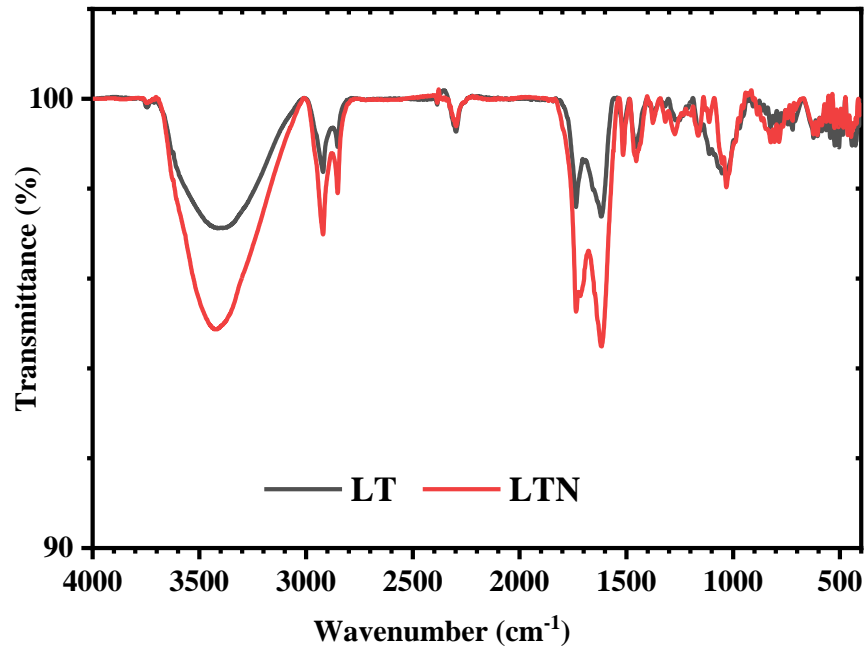


**Hình 3.6.** Ảnh SEM của vật liệu LTN.



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

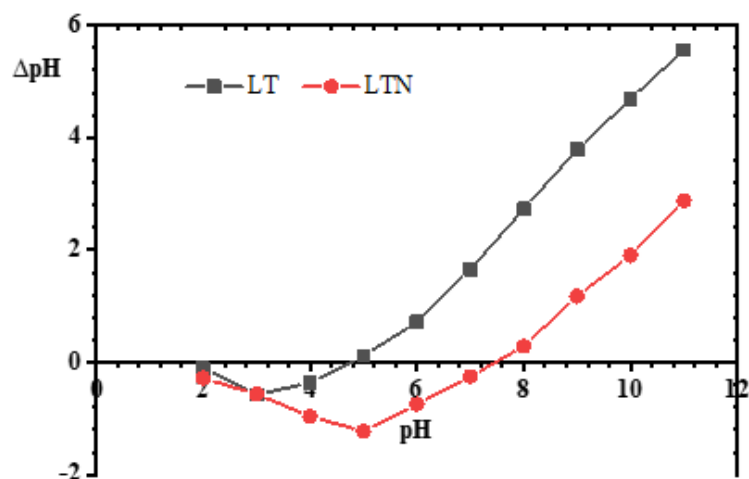
Hemicellulose và cellulose là những hợp chất cao phân tử (khung C-C linh động) chứa nhóm OH. Phổ FTIR (Hình 3.8.) cho thấy peak đặc trưng cho nhóm chức hydroxyl ở bước sóng 3200 đến 3550  $\text{cm}^{-1}$  có độ lớn giảm khi nhiệt độ nung là 310°C. Nguyên nhân là do ở nhiệt độ tăng, phản ứng dehydrat làm đứt liên kết C-O hình thành bộ khung C-C mới và tạo nên các lỗ trống trên bề mặt vật liệu góp phần nâng cao khả năng hấp phụ ion kim loại [35, 94].



**Hình 3.8.** Phổ hồng ngoại của vật liệu trước (LT) và sau khi nung ở 310°C (LTN)

### 3.1.4. Khảo sát điểm điện tích không ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

Kết quả xác định  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  của vật liệu được cho ở Bảng II.2 (Phụ lục II) và Hình 3.9. 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.



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

Như vậy, khi pH của dung dịch nhỏ hơn  $pH_{pzc}$  thì bề mặt của vật liệu hấp phụ mang điện tích dương và sẽ hấp phụ anion tốt hơn. Ngược lại, nếu pH dung dịch lớn hơn  $pH_{pzc}$ , bề mặt vật liệu 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 [60].

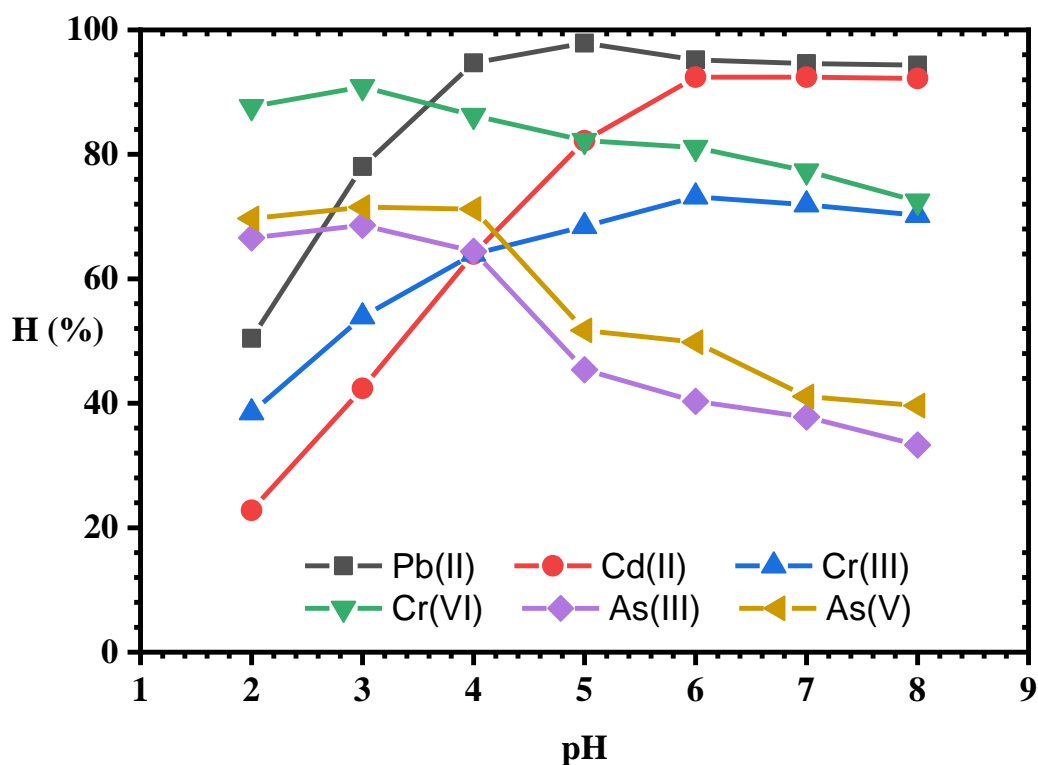
$pH_{pzc}$  của vật liệu LTN cao hơn so với vật liệu LT góp phần cải thiện khả năng hấp phụ Cr và As. Vấn đề này sẽ được làm rõ trong phần thực nghiệm nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion kim loại của hai loại vật liệu.

## **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**

pH dung dịch là một trong những yếu tố môi trường quan trọng nhất, không chỉ ảnh hưởng đến vị trí tương tác, mà còn ảnh hưởng đến độ hòa tan của các kim loại trong dung dịch. Hiện tượng tạo hydroxyt, tạo phức do phản ứng oxy hóa khử và kết tủa chịu ảnh hưởng lớn bởi pH của môi trường. pH dung dịch thay đổi dẫn đến thay đổi sự phân bố các dạng thủy phân của ion kim loại và dẫn đến làm thay đổi bản chất, điện tích, kích thước của ion kim loại, làm cho chúng có thể tạo phức, hấp phụ và tích tụ trên bề mặt vật liệu [109]. Ngoài ảnh hưởng đến các dạng tồn tại của ion kim loại trong dung dịch, pH dung dịch còn ảnh hưởng đến trạng thái ion của các nhóm chức có trên bề mặt vật liệu hấp phụ, tức là ảnh hưởng quyết định tới điện tích bề mặt VLHP [123]. Do đó, pH dung dịch được xem là một trong những yếu tố quan trọng cần được khảo sát.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT được thể hiện trong Bảng III.1 (Phụ lục III) và minh họa ở Hình 3.10.



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

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.

Điều này có thể được giải thích như sau: Ở pH thấp (dưới  $pH_{pzc}$ ), các ion Pb(II), Cd(II) và Cr(III) tồn tại trong dung dịch ở dạng cation và nồng độ  $H^+$  cao sẽ xảy ra sự hấp phụ cạnh tranh giữa các cation kim loại với ion  $H^+$ . Trong môi trường pH thấp, bề mặt vật liệu dễ bị proton hóa dẫn đến mang tích điện dương, lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ là lực đẩy tĩnh điện, làm cản trở quá trình hấp phụ các ion này lên bề mặt LT. Khi pH tăng dần, nồng độ ion  $OH^-$  cũng tăng dần, sự hấp phụ cạnh tranh giữa các cation kim loại với ion  $H^+$  giảm. Mặt khác, pH dung dịch lớn hơn  $pH_{pzc}$  thì điện tích âm trên bề mặt vật liệu tăng lên, làm tăng lực hút tĩnh điện giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ và dẫn đến sự hấp phụ ion kim loại tăng.

Tuy nhiên, tăng pH lên giá trị cao hơn pH > 6 đối với các ion Pb(II) và Cd(II), Cr(III) sẽ làm xuất hiện kết tủa hydroxit, ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ [27, 63].

Các ion Cr(VI), As(III) và As(V) tồn tại chủ yếu ở dạng anion trong dung dịch nên hiệu suất hấp phụ các anion trên ở pH thấp là cao hơn. Trong khoảng pH từ 1- 6, Cr(VI) tồn tại chủ yếu ở dạng  $\text{HCrO}_4^-$  và  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sau đó chuyển dần sang dạng  $\text{CrO}_4^{2-}$  khi pH tăng nên việc loại bỏ Cr(VI) trong dung dịch chủ yếu là do sự hấp phụ  $\text{HCrO}_4^-$  và  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  [71]. Asen trong nước tồn tại ở dạng hữu cơ hoặc vô cơ, trong đó dạng vô cơ phổ biến hơn. Asen ở dạng vô cơ có thể tồn tại ở các dạng oxi hoá -3, +3, +5; trong đó As(III) và As(V) là dạng chủ yếu trong nước tự nhiên. Trạng thái oxi hoá của asen trong nước phụ thuộc chủ yếu vào pH và các điều kiện oxi hoá khử. Đất và nước ngầm có pH thấp và thế oxi hoá khử thuận lợi cho dạng As(III) nhưng As(V) là dạng bền về mặt nhiệt động học phổ biến trong nước bề mặt [14]. As(V) hay các arsenate tồn tại trong hợp chất  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  ở pH < 2,2 ( $\text{pK}_{a1}$ ),  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  ở pH = 2,2-6,9 ( $\text{pK}_{a2}$ ),  $\text{HAsO}_4^{2-}$  ở pH = 6,9 -11,5 ( $\text{pK}_{a3}$ ) và  $\text{AsO}_4^{3-}$  ở pH > 11,5; còn dạng As(III) hay các arsenit gồm  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  chiếm tỉ lệ chính ở pH < 9,2,  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ ,  $\text{HAsO}_3^{2-}$  và  $\text{AsO}_3^{3-}$  tồn tại ở pH cao hơn 9 [114].

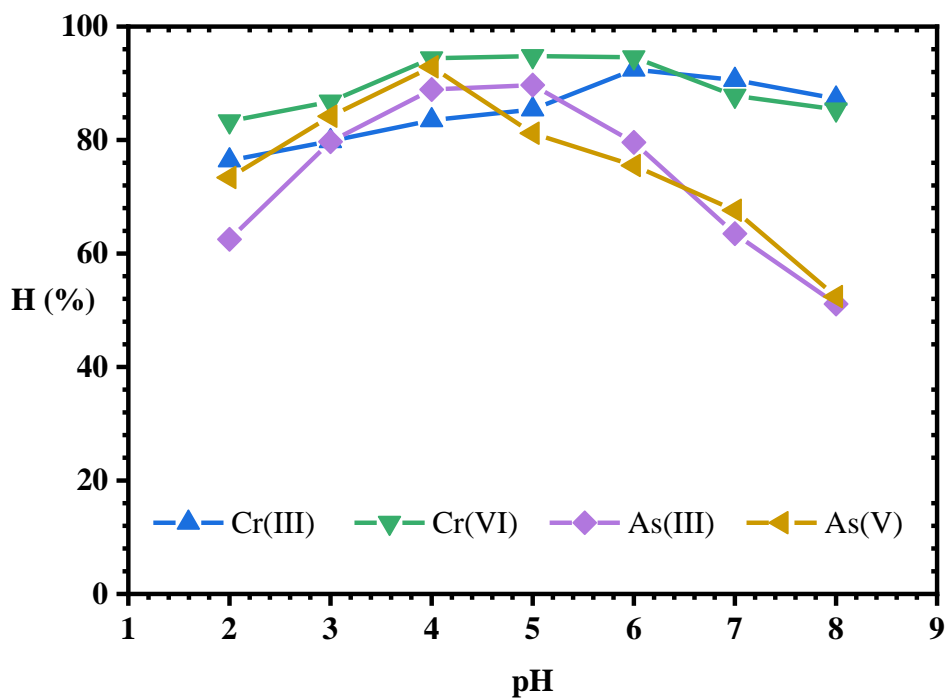
Ở pH cao, hiệu suất hấp phụ của vật liệu đối với Cr(VI) và As(V) giảm là do sự cạnh tranh giữa các dạng ion Cr(VI) và As(V) tích điện âm với ion  $\text{OH}^-$  trong dung dịch và lực đẩy tĩnh điện giữa bề mặt lá thông tích điện âm với các dạng ion Cr(VI) và As(V) cũng tích điện âm [80, 90]. As(III) trong nước ở dạng phân tử chỉ tạo liên kết van der Waals yếu với bề mặt vật liệu nên hiệu suất hấp phụ thấp hơn [14].

Kết quả này phù hợp với kết quả của một số nghiên cứu hấp phụ các ion kim loại trên của một số vật liệu có nguồn gốc tự nhiên [23, 68, 114].

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.

Tuy nhiên, trong khảo sát này, chúng tôi nhận thấy vật liệu hấp phụ từ lá thông (LT) theo cách xử lý ở trên có khả năng hấp phụ tốt hai nguyên tố Pb(II) và Cd(II), nhưng hấp phụ chưa tốt Cr(III) và Cr(VI); As(III) và As(V). Vì vậy, chúng tôi đã tiến hành khảo sát khả năng hấp phụ của vật liệu lá thông đã qua xử lý nhiệt ở 310°C (LTN) đối với Cr và As trong môi trường nước.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH dung dịch đến hiệu suất hấp phụ các ion Cr(III) và Cr(VI); As(III) và As(V) của vật liệu LTN được thể hiện trong Bảng III.2 (phụ lục III) và Hình 3.11.



**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 vì Cr(III) tồn tại ở dạng  $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3+}$  có kích thước lớn nên khó bị hấp phụ trên bề mặt vật liệu hơn [71]. 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.

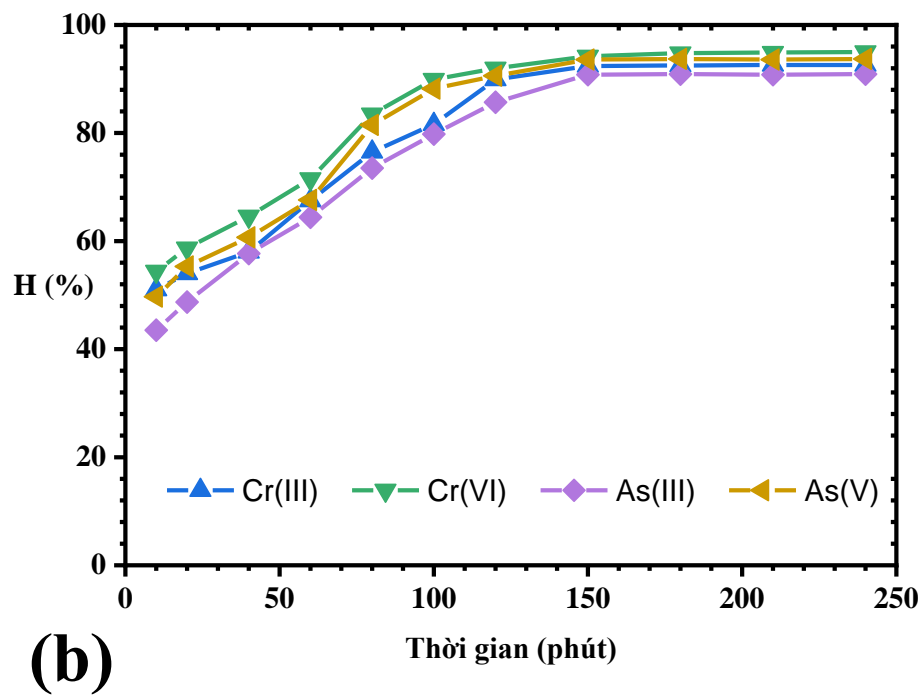
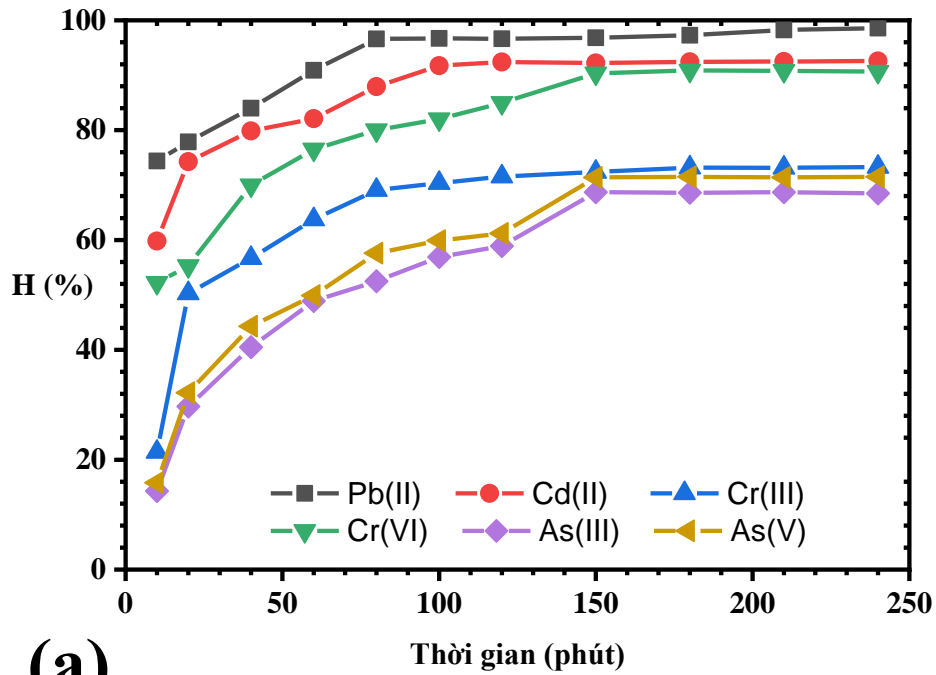
Hiệu suất hấp phụ Cr và As của vật liệu LTN cao hơn so với vật liệu LT cho thấy việc nung yếm khí vật liệu tại 310°C đã làm tăng khả năng hấp phụ Cr và As. Vật liệu LT hấp phụ Cr(VI), As(III) và As(V) tại giá trị pH thấp (pH=3) nên khả năng ứng dụng vật liệu LT trong xử lý ô nhiễm các ion trên trong nước thải còn hạn chế. Vật liệu LTN có  $pH_{pzc}=7,5$  (cao hơn so với vật liệu LT có  $pH_{pzc}=4,5$ ) tạo điều kiện thuận lợi cho sự hấp phụ Cr(VI), As(III) và As(V) tốt hơn trong khoảng pH gần trung tính (khoảng pH từ 5 tới 6), tăng khả năng ứng dụng của vật liệu LTN khi xử lý nước thải nhiễm các ion trên.

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**

Thời gian tiếp xúc giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ là vấn đề quan trọng liên quan đến khả năng hấp phụ của vật liệu. Ban đầu khi thời gian khuấy tăng lên, các ion kim loại đi vào các mao quản của VLHP nhiều hơn là do lúc này bề mặt trống của VLHP rất lớn nên dễ dàng hấp phụ chúng trong dung dịch. Sau một thời gian tiếp xúc, các ion kim loại bị giữ lại trên bề mặt VLHP càng nhiều, dẫn đến bề mặt trống còn lại rất ít. Mặt khác, quá trình hấp phụ diễn ra chậm do lực đẩy tĩnh điện giữa các phân tử chất tan trong dung dịch cũng như các phân tử chất tan đã hấp phụ trên bề mặt VLHP, nên quá trình hấp phụ xảy ra chậm và dần đạt đến cân bằng, nên dù thời gian có kéo dài thêm nữa thì hiệu suất hấp phụ tăng lên không đáng kể [13, 45].

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian khuấy đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của hai loại vật liệu được thể hiện trong Bảng III.3, Bảng III.4 (phụ lục III) và Hình 3.12.



**Hình 3.12.** Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT (a) và vật liệu LTN (b)

Sự hấp phụ của ion kim loại trên VLHP là sinh khối thực vật đã được chứng minh theo một xu hướng chung đó là lượng ion kim loại được hấp phụ tăng rất nhanh

ngay trong giai đoạn đầu của quá trình hấp phụ vì lúc đó số lượng các nhóm chức hoạt động trên bề mặt VLHP nhiều, thuận lợi cho quá trình hấp phụ ion kim loại. Sau khi các vị trí hoạt động trên bề mặt của vật liệu đã bị các ion kim loại chiếm giữ, quá trình hấp phụ sẽ diễn ra chậm dần và đến một thời điểm nào đó sẽ đạt trạng thái cân bằng [24].

Kết quả thực nghiệm được biểu diễn ở Hình 3.12. cho thấy 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 [118]. 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.

**Bảng 3.1.** Giá trị pH dung dịch, thời gian đạt cân bằng hấp phụ Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) và As(V) của một số vật liệu có nguồn gốc tự nhiên

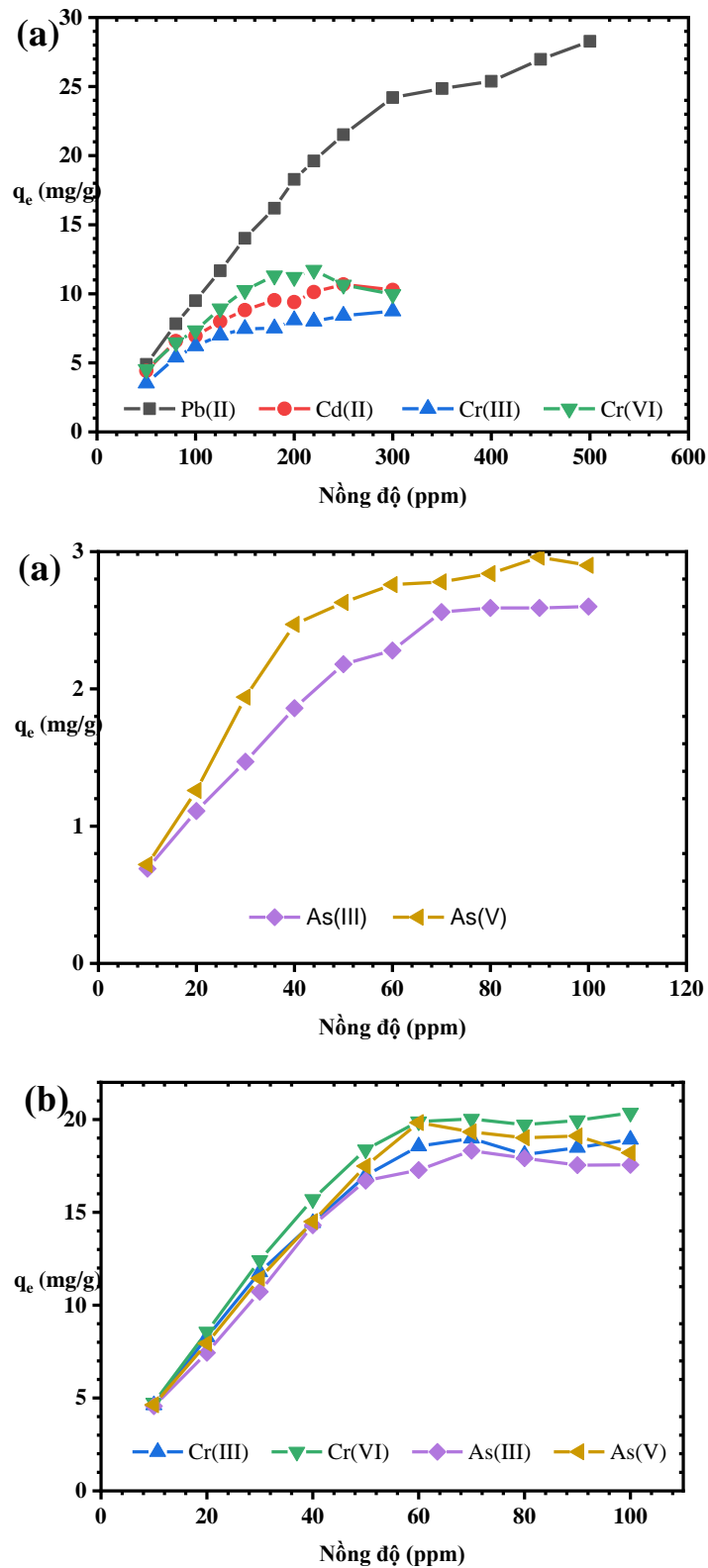
Vật liệu	Ion kim loại	pH	Thời gian (phút)	Tài liệu tham khảo
Vỏ dưa hấu	Pb(II)	4,0	180	[113]
Vỏ dưa hấu	Cd(II)	4,0	120	[113]
Vỏ xoài	Pb(II)	4,0	40	[81]
Vỏ xoài	Cd(II)	4,0	15	[81]
Vỏ ca cao	Pb(II)	3,0	40	[81]
Vỏ ca cao	Cd(II)	4,0	15	[81]
Lá thông <i>Pinus eldarica</i>	Pb(II)	4,0	30	[20]
Lá thông (miền bắc Iran)	Cr(VI)	3,0	45	[29]
Lá thông <i>Pinus halepensis</i>	Cd(II)	7,0	30	[85]
Lá thông <i>Pinus roxburghii</i>	As(V)	4,0	35	[95]
Bã trà	Cd(II)	5,5	480	[61]

Vật liệu	Ion kim loại	pH	Thời gian (phút)	Tài liệu tham khảo
Bã trà	As(III)	7,5	480	[61]
Vỏ đậu phụng	Cr(III)	4,0	180	[76]
Vỏ dừa	Cr(VI)	5,0	180	[22]
Vỏ trấu	Cr(III)	6,0	20	[98]
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	Pb(II)	5,0	90	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	Cd(II)	6,0	120	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	Cr(III)	6,0	180	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	Cr(VI)	3,0	180	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	As(III)	3,0	150	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	As(V)	3,0	150	Nghiên cứu này

Như vậy có thể thấy, giá trị pH khi sử dụng VLHP bằng lá thông ba lá chưa qua biến tính thu tại Đà Lạt để hấp phụ các ion Pb(II), Cd(II), Cr(III) và Cr(VI) khá tương đồng với các vật liệu hấp phụ khác. Tuy nhiên, thời gian khuấy để đạt cân bằng lại dài hơn so với VLHP là lá thông ở miền bắc Iran, lá thông *Pinus eldarica* và lá thông *Pinus halepensis*.

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

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian khuấy đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của hai loại vật liệu được thể hiện trong Bảng III.5, Bảng III.6 và Bảng III.7 (phụ lục III) và Hình 3.13.



**Hình 3.13.** Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến dung lượng hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT (a) và vật liệu LTN (b)

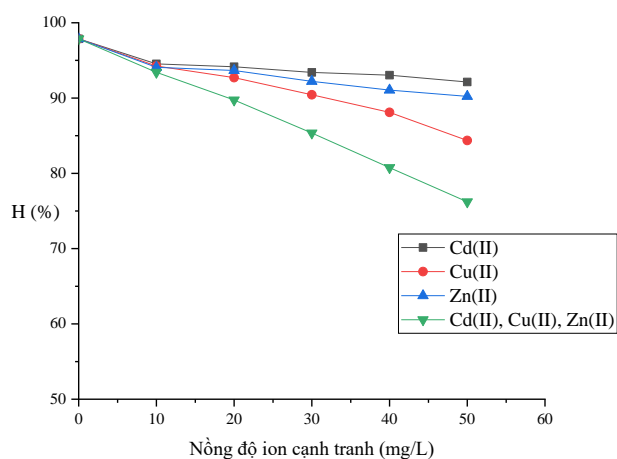
Kết quả thực nghiệm cho thấy, trong khoảng nồng độ khảo sát, khi tăng nồng độ ban đầu của dung dịch thì dung lượng hấp phụ tăng đến khi đạt giá trị bão hòa, còn hiệu suất hấp phụ của VLHP lại giảm.

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 [53, 98, 118].

### 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

#### 3.2.4.1. Ion Pb(II)

Kết quả khảo sát hiệu suất hấp phụ Pb(II) của vật liệu LT khi có mặt các ion Cd(II), Cu(II) và Zn(II) được trình bày trong Bảng III.8 (phụ lục III) và Hình 3.14.



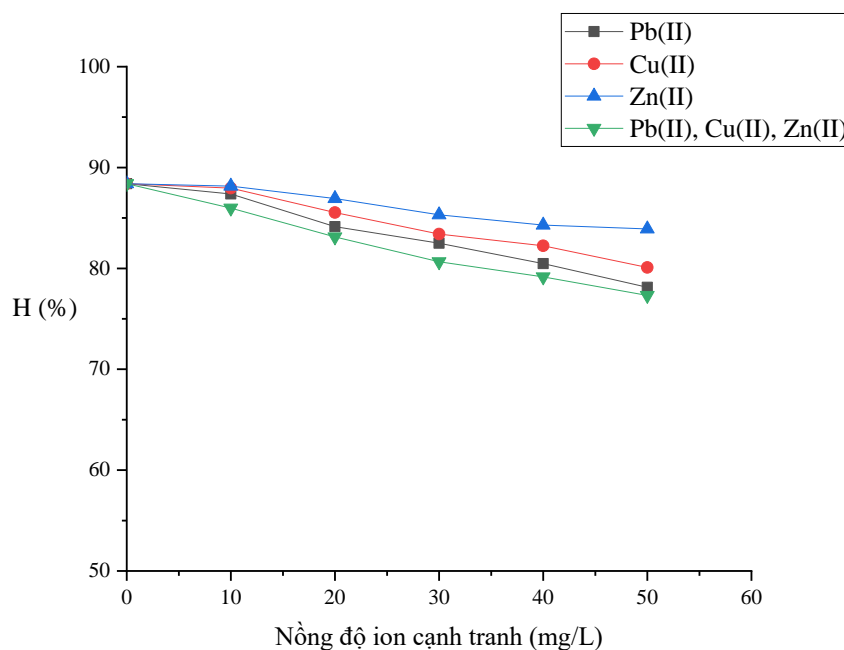
**Hình 3.14.** Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến hiệu suất hấp phụ Pb(II) trên vật liệu LT.

Kết quả thực nghiệm cho thấy sự có mặt riêng lẻ của các ion Cd(II), Cu(II) và Zn(II) với nồng độ thấp ít ảnh hưởng đến sự hấp phụ của lá thông đối với Pb(II), nhưng khi nồng độ các ion kim loại tăng lên khả năng hấp phụ Pb(II) đã bị giảm nhẹ; trong đó, sự có mặt của Cu(II) có ảnh hưởng nhiều hơn so với Cd(II) và Zn(II). Khi nồng độ của Cu(II) là 50ppm, khả năng hấp phụ của lá thông đối với Pb(II) giảm 10,44%.

Sự có mặt đồng thời các ion Cd(II), Cu(II) và Zn(II) ở nồng độ thấp ( $\leq 10$  mg/L) ảnh hưởng không nhiều đến sự hấp phụ Pb(II), nhưng khi nồng độ các ion này tăng lên đến 50ppm thì đã làm giảm 18,58% khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu lá thông. Điều này có nghĩa, giữa các ion có sự hấp phụ cạnh tranh, làm giảm khả năng hấp phụ của chì [74].

### 3.2.4.2. Ion Cd(II)

Kết quả khảo sát hiệu suất hấp phụ Cd(II) của vật liệu LT khi có mặt các ion Pb(II), Cu(II) và Zn(II) được trình bày trong Bảng III.9 (phụ lục III) và Hình 3.15.



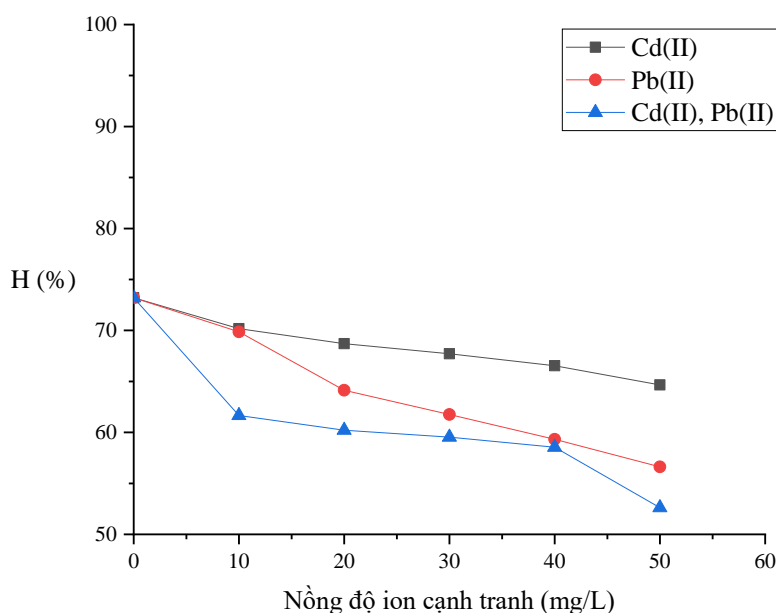
**Hình 3.15.** Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến hiệu suất hấp phụ ion Cd(II) trên vật liệu LT.

Kết quả thực nghiệm cho thấy sự có mặt riêng lẻ của các ion Pb(II), Cu(II) và Zn(II) với nồng độ thấp ít ảnh hưởng đến sự hấp phụ của lá thông đối với Cd(II), nhưng khi nồng độ các ion kim loại tăng lên khả năng hấp phụ Cd(II) đã bị giảm nhẹ; trong đó, sự có mặt của Pb(II) có ảnh hưởng nhiều hơn so với Cu(II) và Zn(II). Khi nồng độ của Pb(II) là 50ppm, khả năng hấp phụ của lá thông đối với Cd(II) giảm từ 88,4% xuống 78,12%.

Sự có mặt đồng thời các ion Pb(II), Cu(II) và Zn(II) ở nồng độ thấp ( $\leq 10$  mg/L) ảnh hưởng không nhiều đến sự hấp phụ Cd(II), nhưng khi nồng độ các ion này tăng lên đến 50ppm thì đã làm giảm 11,08% khả năng hấp phụ Cd(II) của vật liệu lá thông. Điều này có nghĩa, giữa các ion có sự hấp phụ cạnh tranh làm giảm khả năng hấp phụ của cadmi [74].

### 3.2.4.3. Ion Cr(III)

Kết quả khảo sát hiệu suất hấp phụ Cr(III) của vật liệu LT khi có mặt các ion Pb(II) và Cd(II) được trình bày trong Bảng III.10 (phụ lục III) và Hình 3.16.

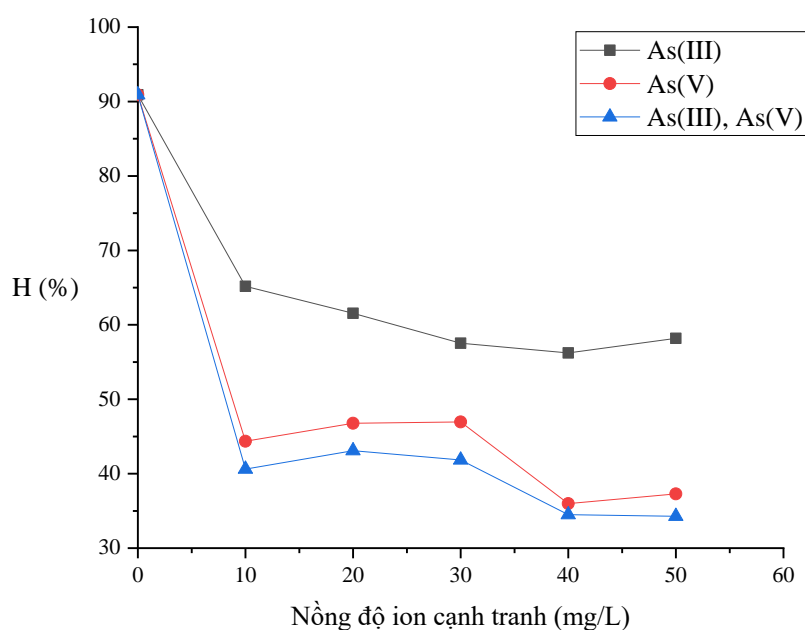


**Hình 3.16.** Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(III) trên vật liệu LT.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, sự có mặt riêng lẻ của các ion Cd(II) và Pb(II) ở nồng độ 10 mg/L hầu như không ảnh hưởng đến sự hấp phụ Cr(III). Tuy nhiên, sự có mặt đồng thời của các ion Cd(II) và Pb(II) trong dung dịch đã làm giảm đáng kể khả năng hấp phụ Cr(III) của lá thông (giảm 11,52%). Sự có mặt của chì ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Cr(III) của lá thông nhiều hơn so với cadmi. Khi hàm lượng ion trong dung dịch là 50ppm, hiệu suất hấp phụ Cr(III) giảm còn 56,62% đối với chì và 52,62% khi có mặt đồng thời chì và cadmi. Điều này có nghĩa, giữa các ion có sự hấp phụ cạnh tranh làm giảm khả năng hấp phụ của crôm.

#### 3.2.4.4. Ion Cr(VI)

Kết quả khảo sát hiệu suất hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LT khi có mặt các ion As(III) và As(V) được trình bày trong Bảng III.11 (phụ lục III) và Hình 3.17.



**Hình 3.17.** Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến hiệu suất hấp phụ ion Cr(VI) trên vật liệu LT.

Kết quả thực nghiệm cho thấy sự có mặt của các ion As(III) và As(V) với nồng độ thấp ảnh hưởng rất nhiều đến sự hấp phụ của lá thông đối với Cr(VI); trong đó, sự

có mặt của As(V) có ảnh hưởng nhiều hơn so với As(III). Khi nồng độ của As(V) là 50ppm, khả năng hấp phụ của lá thông đối với Cr(VI) giảm còn 37,28%.

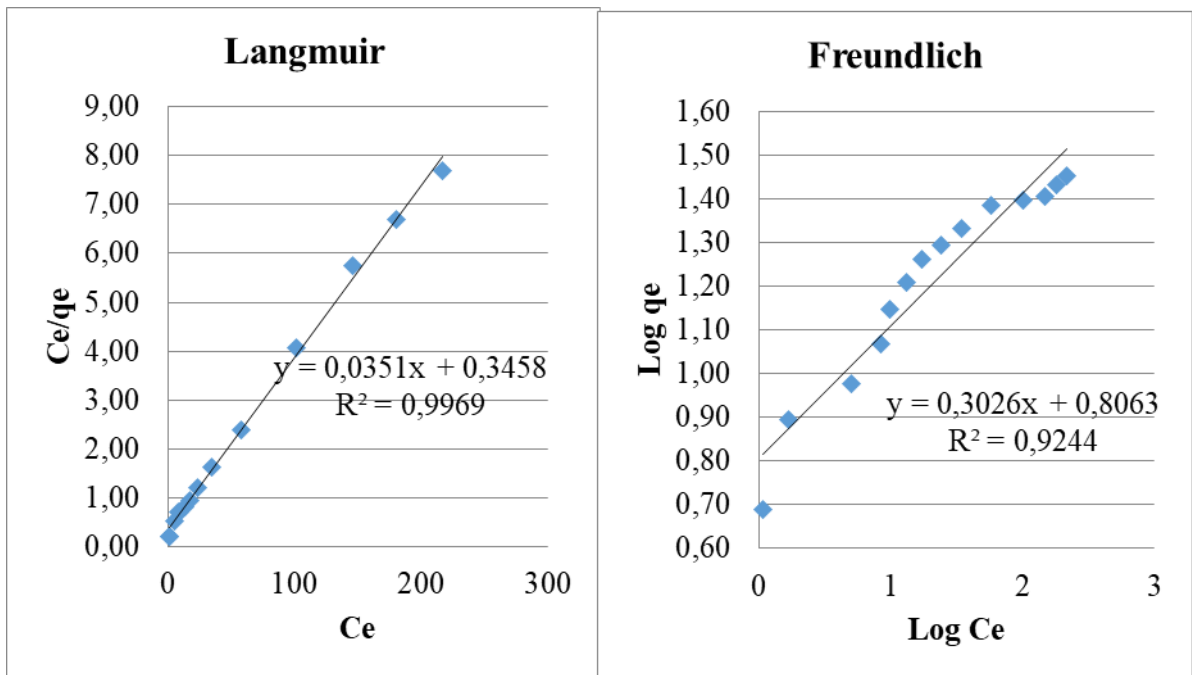
**Nhận xét chung:** Các ion Pb(II), Cu(II), Cd(II) và Cr(III) tồn tại trong dung dịch ở dạng cation nên có sự hấp phụ cạnh tranh khi có mặt đồng thời các cation này trong dung dịch. Tuy nhiên, từ kết quả thực nghiệm cho thấy dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ không thay đổi nhiều khi có mặt đồng thời các ion trong dung dịch ở mức hàm lượng cao (50ppm mỗi ion kim loại).

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 khi hàm lượng arsen trong nước cao. 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.

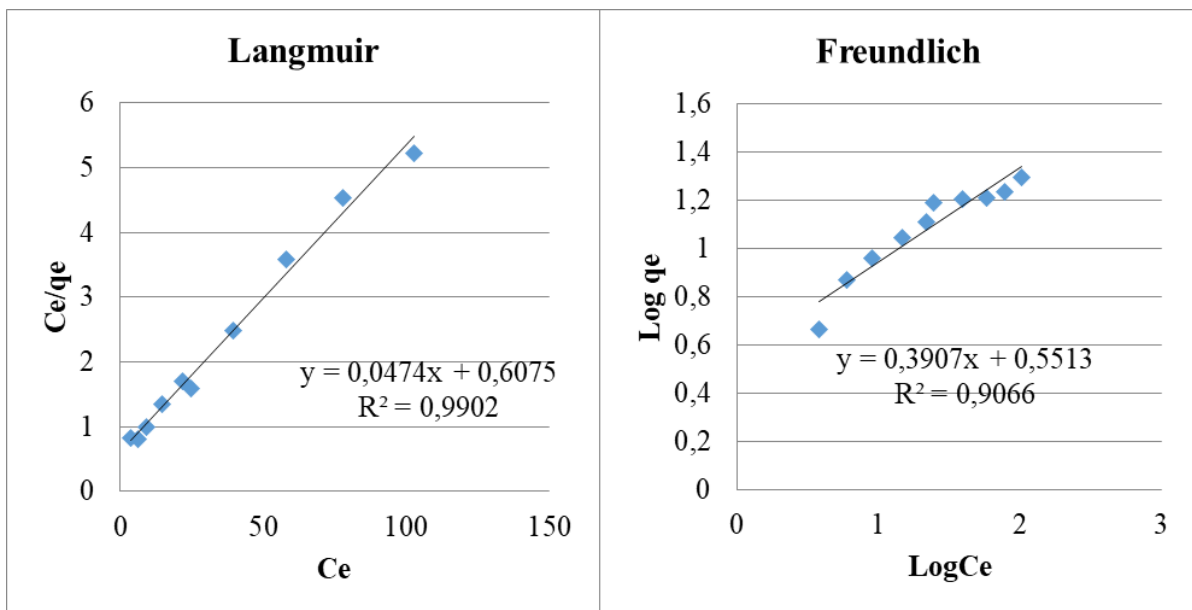
### **3.2.5. Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ ion kim loại của lá thông**

Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Pb(II), Cd(II), Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) của vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich được thể hiện lần lượt trên các Hình 3.18., Hình 3.19., Hình 3.20., Hình 3.21., Hình 3.22. và Hình 3.23.

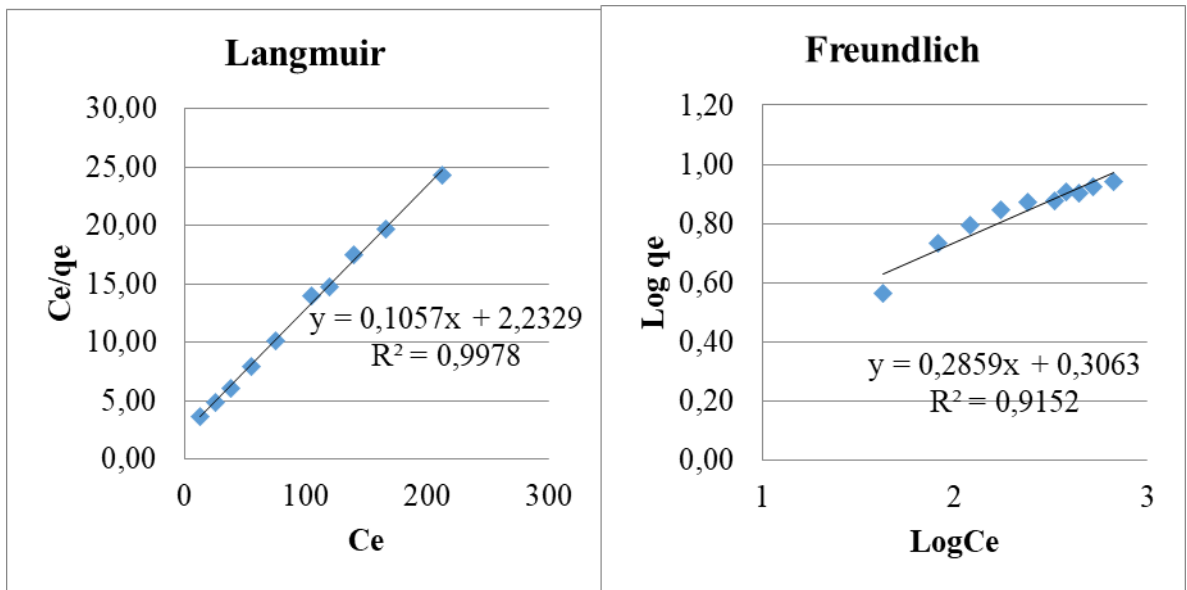
Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) của vật liệu LTN theo Langmuir và Freundlich được thể hiện lần lượt trên các Hình 3.24., Hình 3.25., Hình 3.26. và Hình 3.27.



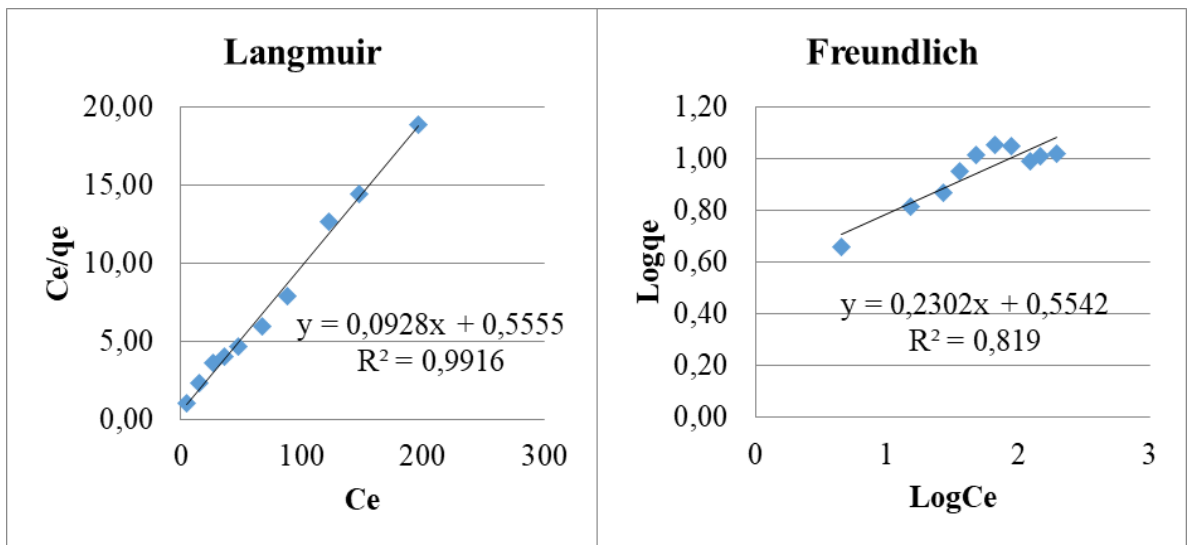
**Hình 3.18.** Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Pb(II) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính



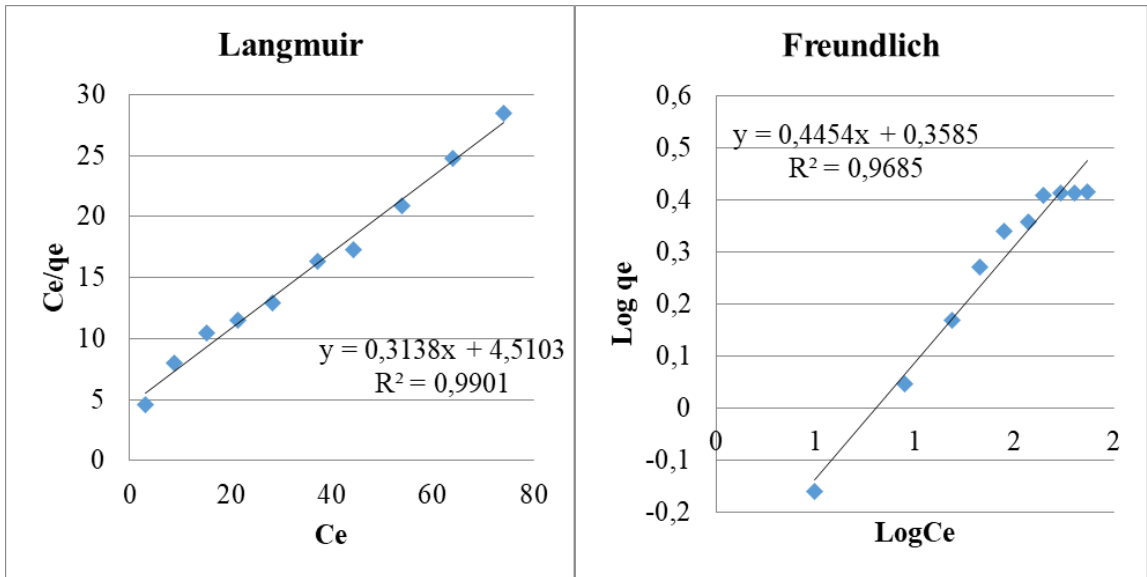
**Hình 3.19.** Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Cd(II) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính



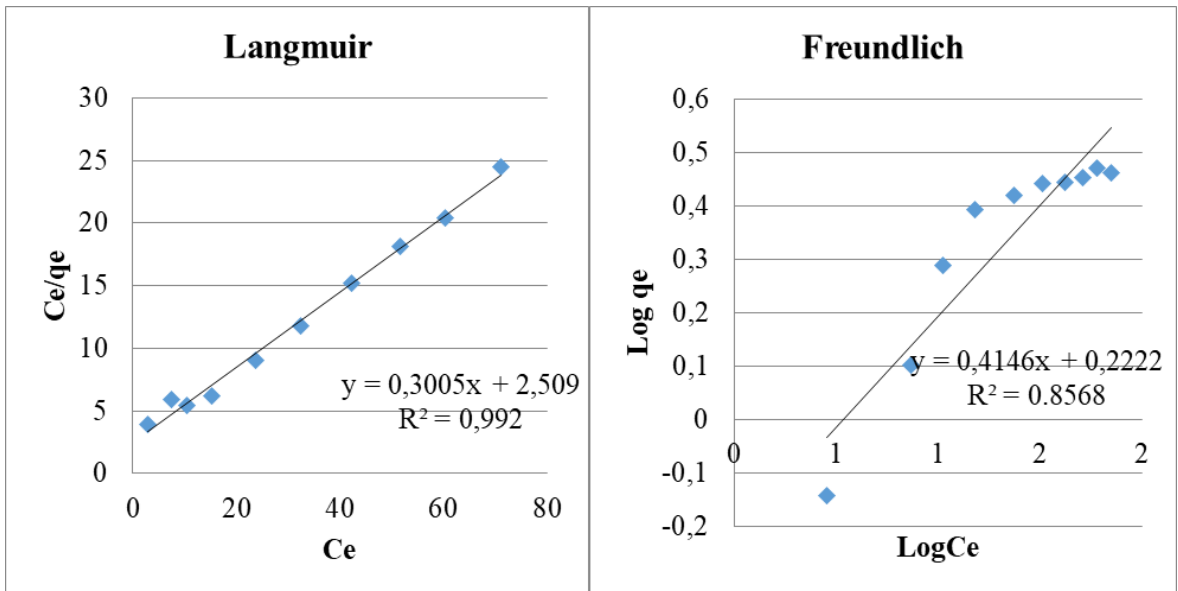
**Hình 3.20.** Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Cr(III) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính



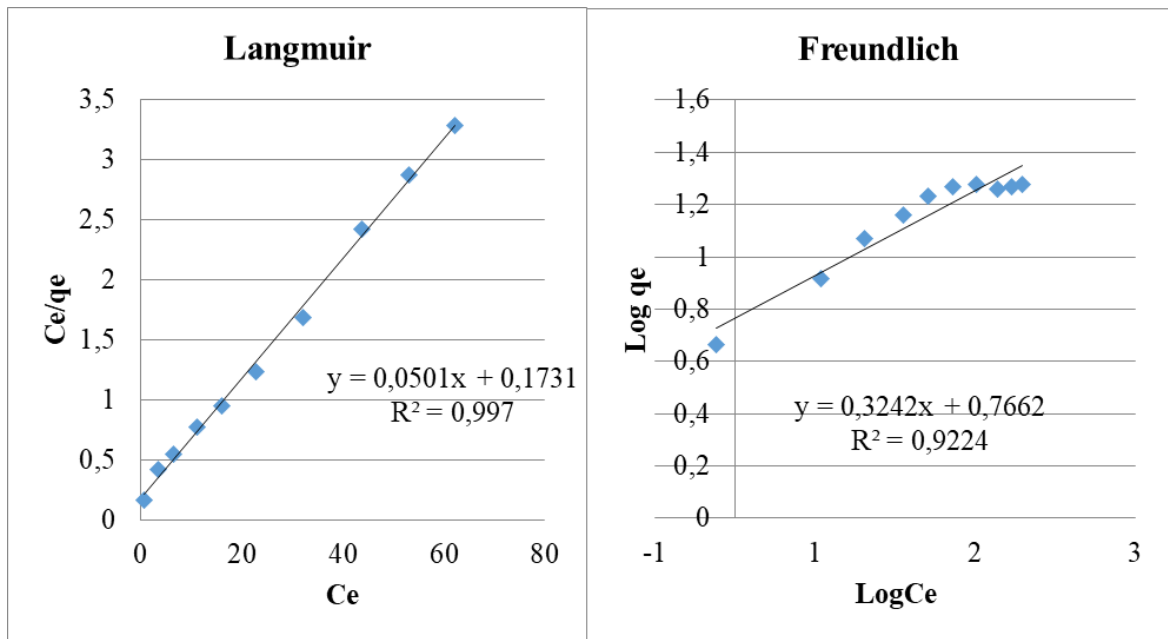
**Hình 3.21.** Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính



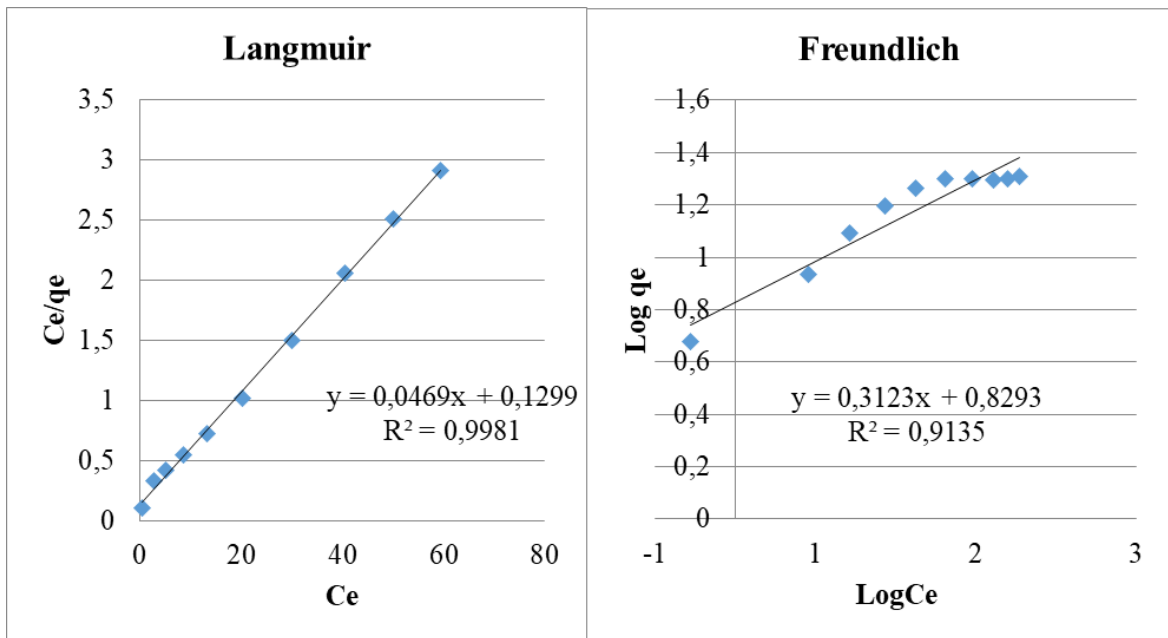
**Hình 3.22.** Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính



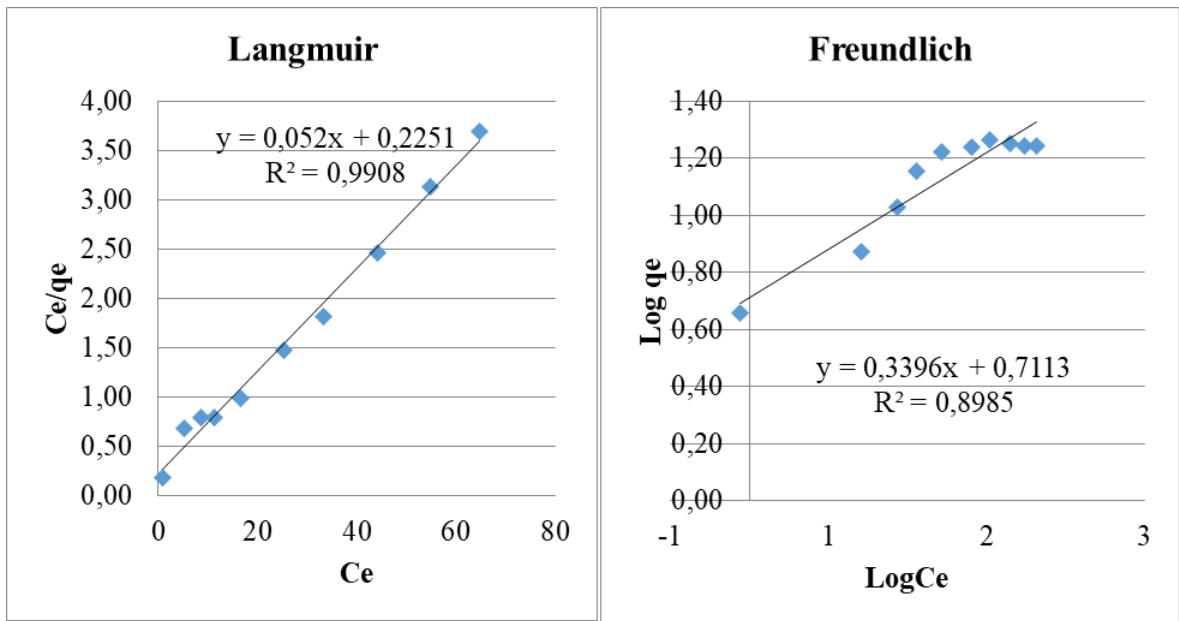
**Hình 3.23.** Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên vật liệu LT theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính



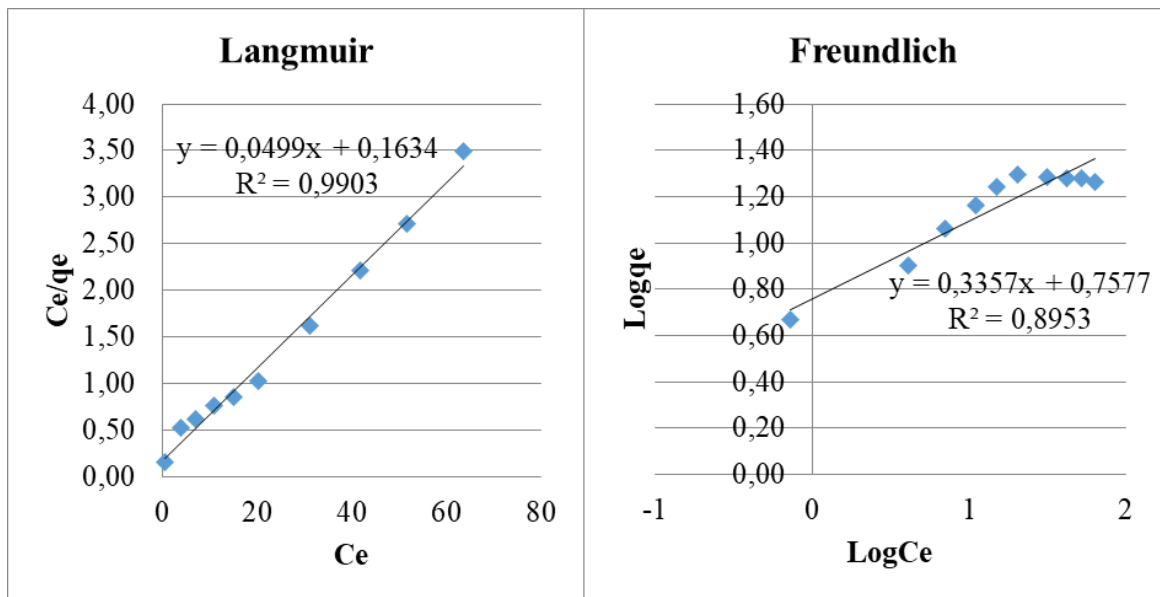
**Hình 3.24.** Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Cr(III) trên vật liệu LTN theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính



**Hình 3.25.** Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) trên vật liệu LTN theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính



**Hình 3.26.** Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ As(III) trên vật liệu LTN theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính



**Hình 3.27.** Đồ thị đường đẳng nhiệt hấp phụ As(V) trên vật liệu LTN theo Langmuir và Freundlich dạng tuyến tính

**Bảng 3.2.** Các tham số đẳng nhiệt hấp phụ các ion kim loại trên hai loại vật liệu

Vật liệu	Ion kim loại	Giá trị các tham số						
		Mô hình Langmuir				Mô hình Freundlich		
		$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$n$	$R^2$
LT	Pb(II)	28,49	0,1015	0,1646	0,9969	6,4018	3,3047	0,9244
	Cd(II)	21,10	0,0780	0,2041	0,9902	3,5588	2,5595	0,9066
	Cr(III)	9,46	0,0473	0,2972	0,9978	2,0244	3,4977	0,9152
	Cr(VI)	10,78	0,1671	0,1069	0,9916	3,5826	4,3440	0,8190
	As(III)	3,19	0,0696	0,2233	0,9916	2,2830	2,2452	0,8190
	As(V)	3,33	0,1198	0,1431	0,9920	1,6680	2,4120	0,8190
LTN	Cr(III)	19,88	0,2550	0,2921	0,9963	5,8492	3,1008	0,9194
	Cr(VI)	21,32	0,2169	0,3610	0,9981	6,7499	3,2020	0,9135
	As(III)	19,23	0,2310	0,3021	0,9908	0,9908	5,1440	0,8985
	As(V)	20,04	0,3054	0,2467	0,9903	0,9903	5,7240	0,8953

Từ phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich dạng tuyến tính, xác định được hằng số Freundlich  $K_F$  và hệ số  $n$  như Bảng 3.2. 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 [95].

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 [20].

Dựa vào giá trị dung lượng hấp phụ cực đại cho thấy, vật liệu LTN có khả năng hấp phụ Cr và As tốt hơn so với vật liệu LT. Việc nung yếm khí lá thông tại 310°C đã thay đổi bề mặt vật liệu, kích thước và số lượng các lỗ trống cũng như tâm hấp phụ, cải thiện rõ khả năng hấp phụ Cr và As trong nước.

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.

Bán kính ion của Pb(II), Cd(II) và Cr(III) được sắp xếp theo thứ tự Pb (1.19 Å) > Cd (0.95 Å) > Cr (0.62 Å). Theo nghiên cứu của Michael Horsfall và cộng sự vào năm 2005, bán kính ion càng nhỏ, ion càng dễ bị thủy phân dẫn đến giảm khả năng hấp phụ [56]. Kết luận này tương đồng với kết quả trong nghiên cứu nhóm tác giả Danny C.K. Ko: Khả năng hấp phụ phụ thuộc vào bản chất của ion, ion nào có bán kính lớn hơn thì có khả năng hấp phụ cao hơn vì các ion có bán kính lớn thì độ phân cực lớn, đồng thời có lớp vỏ solvat hóa mỏng hơn và dễ tiến gần bề mặt vật rắn hơn [36]. Điều này góp phần giải thích dung lượng hấp phụ cực đại của các ion kim loại trên vật liệu lá thông ba lá được sắp xếp theo thứ tự Pb(II) > Cd(II) > Cr(III).

**Bảng 3.3.** So sánh dung lượng hấp phụ cực đại các ion Pb(II), Cd(II), Cr(III), Cr(VI), As(III) và As(V) của một số vật liệu có nguồn gốc thực vật

Vật liệu	Ion kim loại	$q_{max}$ (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Bã mía	Pb(II)	21,28	[84]
Lá cây tùng <i>Araucaria heterophylla</i>	Cd(II)	9,25	[93]
Cây hướng dương	Cr(III)	25,07	[100]
Cây hướng dương	Cd(II)	11,40	[67]
	Cr(VI)	12,21	

<b>Vật liệu</b>	<b>Ion kim loại</b>	<b>q<sub>max</sub> (mg/g)</b>	<b>Tài liệu tham khảo</b>
	Pb(II)	22,64	
Thân cây ngô	Cd(II)	12,73	[118]
Vỏ lạc	Cr(III)	2,62	[76]
Lõi ngô	Cd(II)	13,58	[67]
	Cr(VI)	18,78	
	Pb(II)	29,17	
Vỏ chuối	Cd(II)	3,66	[67]
	Cr(VI)	6,86	
	Pb(II)	20,90	
Vỏ cam	Cd(II)	13,70	[63]
	Pb(II)	15,27	
Vỏ dừa	Cd(II)	8,58	[101]
Vỏ trấu	Cr(III)	22,5	[98]
Vỏ trấu	Cr(VI)	33,1	[80]
Lá thông <i>Pinus roxburghii</i>	As(V)	3,27	[95]
Lá ổi	As(III)	1,06	[62]
	As(V)	2,39	[62]
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	Pb(II)	28,49	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	Cd(II)	21,10	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	Cr(III)	9,46	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	Cr(VI)	10,78	Nghiên cứu này

Vật liệu	Ion kim loại	q <sub>max</sub> (mg/g)	Tài liệu tham khảo
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	As(III)	3,19	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i>	As(V)	3,33	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i> có xử lý nhiệt	Cr(III)	19,88	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i> có xử lý nhiệt	Cr(VI)	21,32	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i> có xử lý nhiệt	As(III)	19,23	Nghiên cứu này
Lá thông <i>Pinus kesiya</i> có xử lý nhiệt	As(V)	20,04	Nghiên cứu này

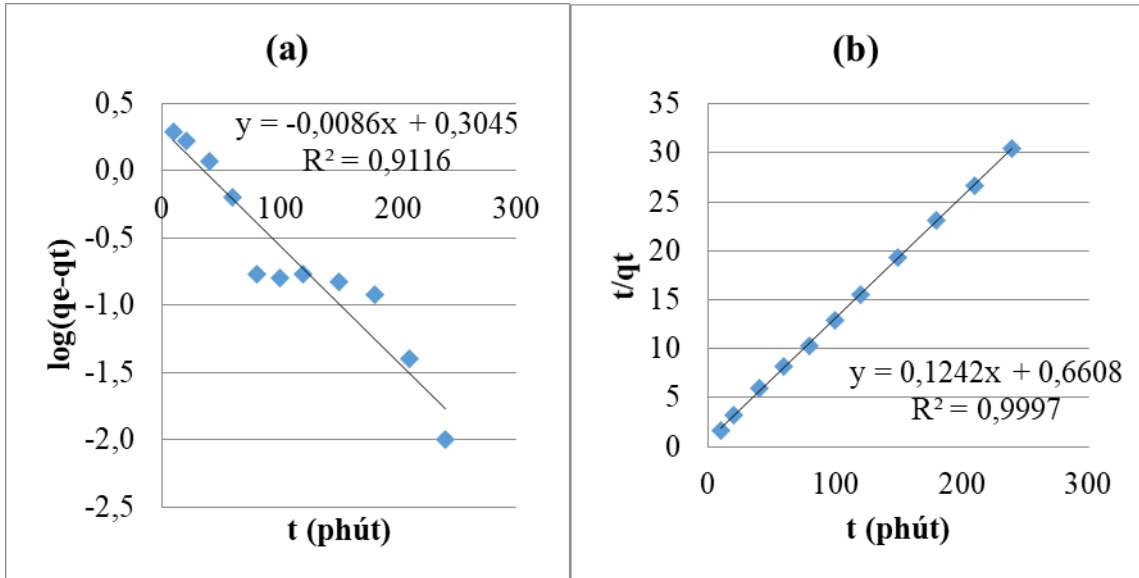
Số liệu trong Bảng 3.3 cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại của Pb(II), Cd(II), Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) trên lá thông ba lá tại Đà Lạt cao hơn so với một số vật liệu lignocellulose khác như vỏ dừa, vỏ chuối và lá cây tùng *Araucaria heterophylla*. Điều này cho phép kết luận rằng, lá thông ba lá *Pinus kesiya* thu tại Đà Lạt có thể được sử dụng để xử lý nguồn nước ô nhiễm các ion kim loại trên.

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

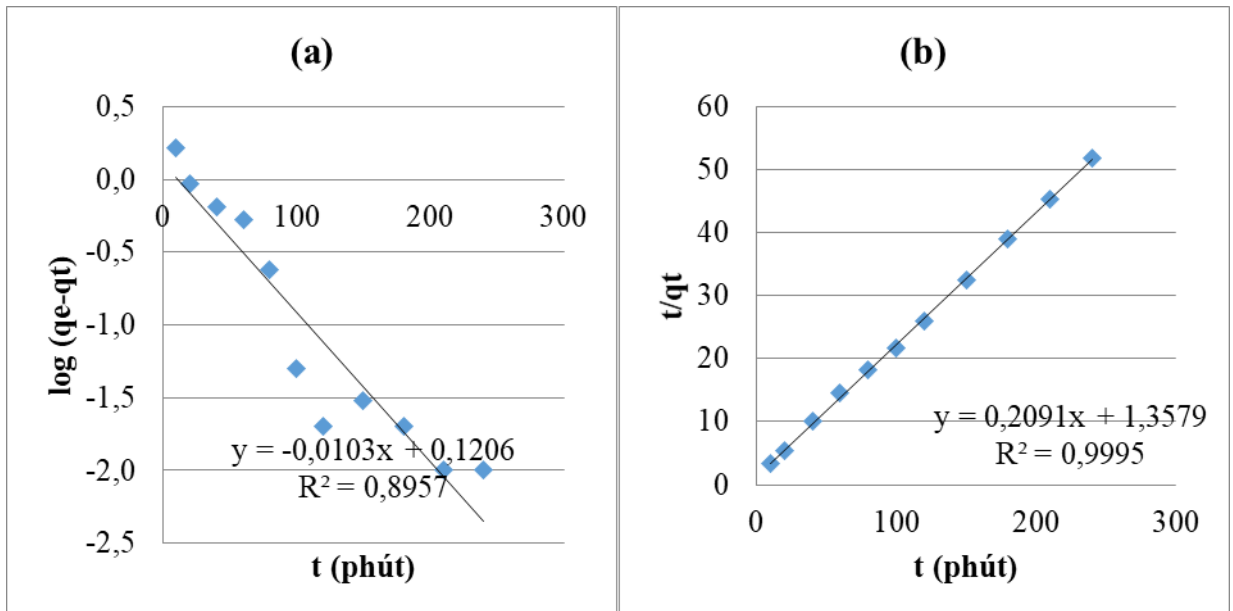
Động học các quá trình hấp phụ ion kim loại được sử dụng để xác định kiểu quá trình chi phối cơ chế hấp phụ. Cơ chế của quá trình hấp phụ phụ thuộc vào các đặc tính vật lý và hóa học của vật liệu hấp phụ cũng như quá trình chuyển khối từ chất bị hấp phụ vào vật liệu hấp phụ. Do đó, sự phân biệt cơ chế hấp phụ thường liên quan đến việc sử dụng các mô hình động học để xác định cơ chế chi phối quá trình hấp phụ ion kim loại dựa trên hình dạng và sự phù hợp với các mô hình động học có các giả thiết cơ bản trong thiết kế, có thể được ngoại suy cho hệ. Thông tin từ mô hình động học có thể được sử dụng để giải thích các loại cơ chế vận chuyển và do đó có thể tiến hành mô tả quá trình hấp phụ.

Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ bậc nhất và bậc hai của quá trình hấp phụ Pb(II), Cd(II), Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) trên vật liệu LT được thể hiện lần lượt trên các Hình 3.28., Hình 3.29., Hình 3.30., Hình 3.31, Hình 3.32. và Hình 3.33.

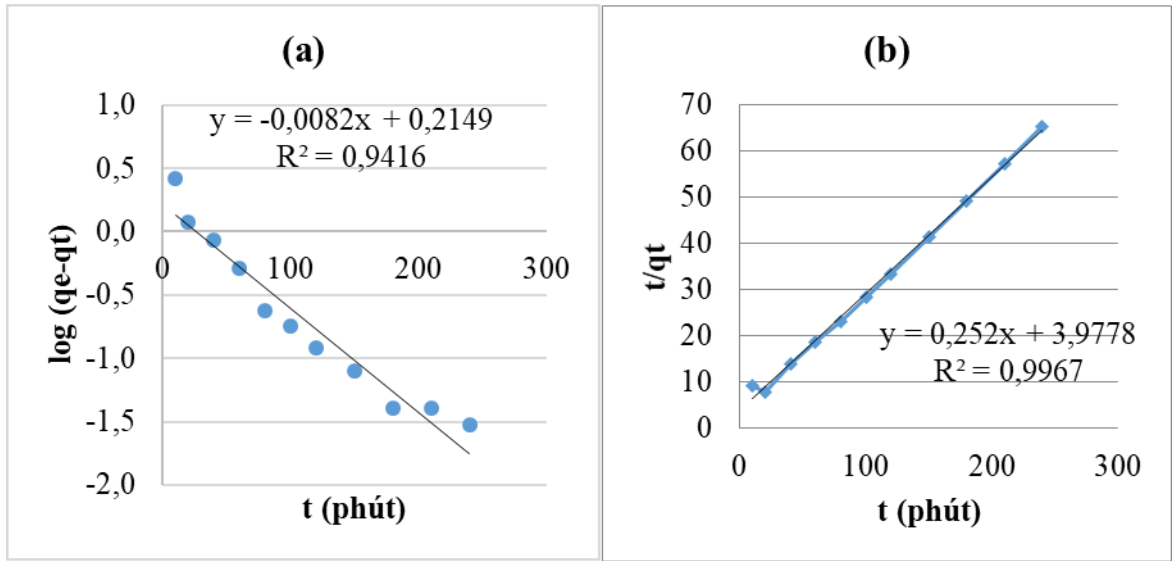
Kết quả nghiên cứu động học hấp phụ bậc nhất và bậc hai của quá trình hấp phụ Cr(III) và Cr(VI), As(III) và As(V) trên vật liệu LTN được thể hiện lần lượt trên các Hình 3.34., Hình 3.35., Hình 3.36. và Hình 3.37.



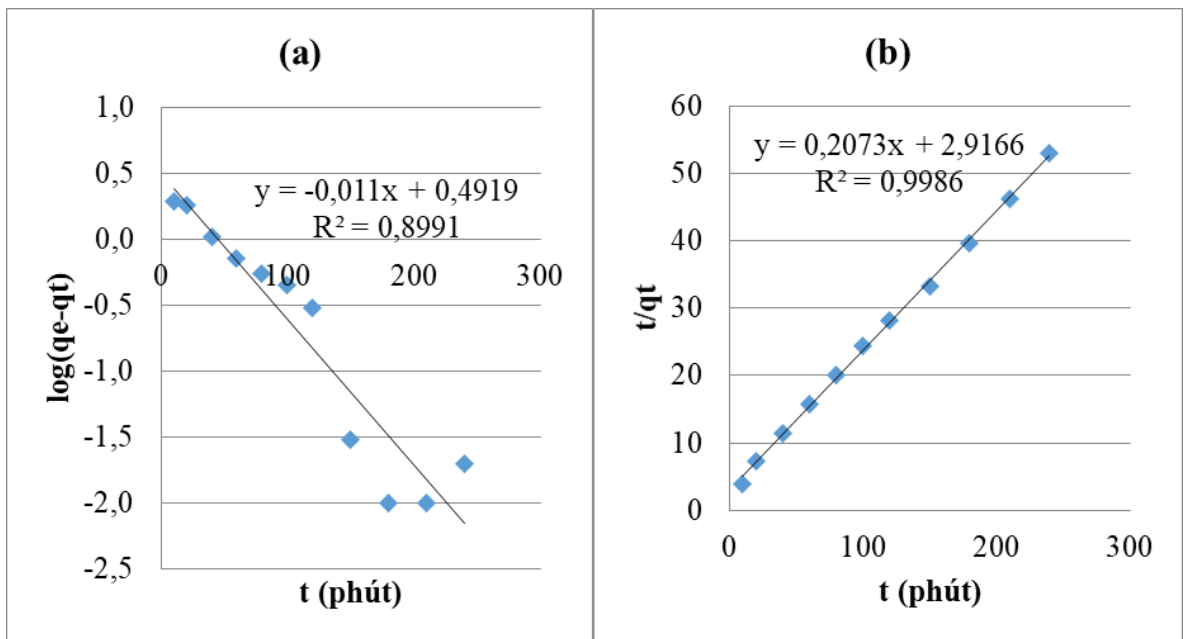
**Hình 3.28.** Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ Pb(II) lên vật liệu LT



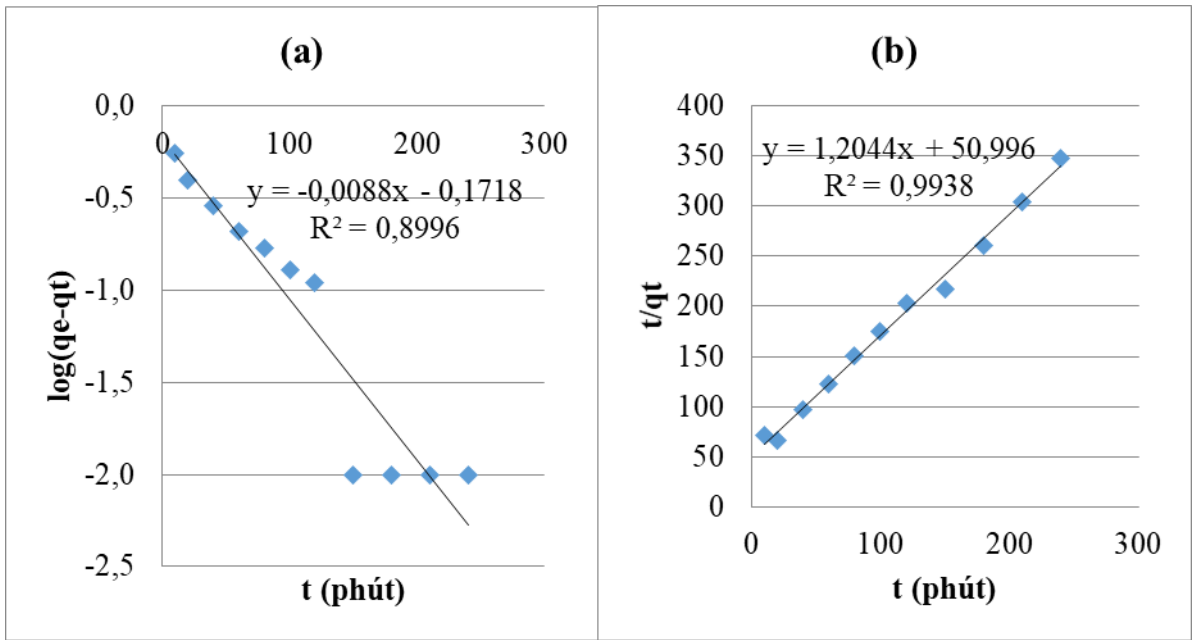
**Hình 3.29.** Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ Cd(II) lên vật liệu LT



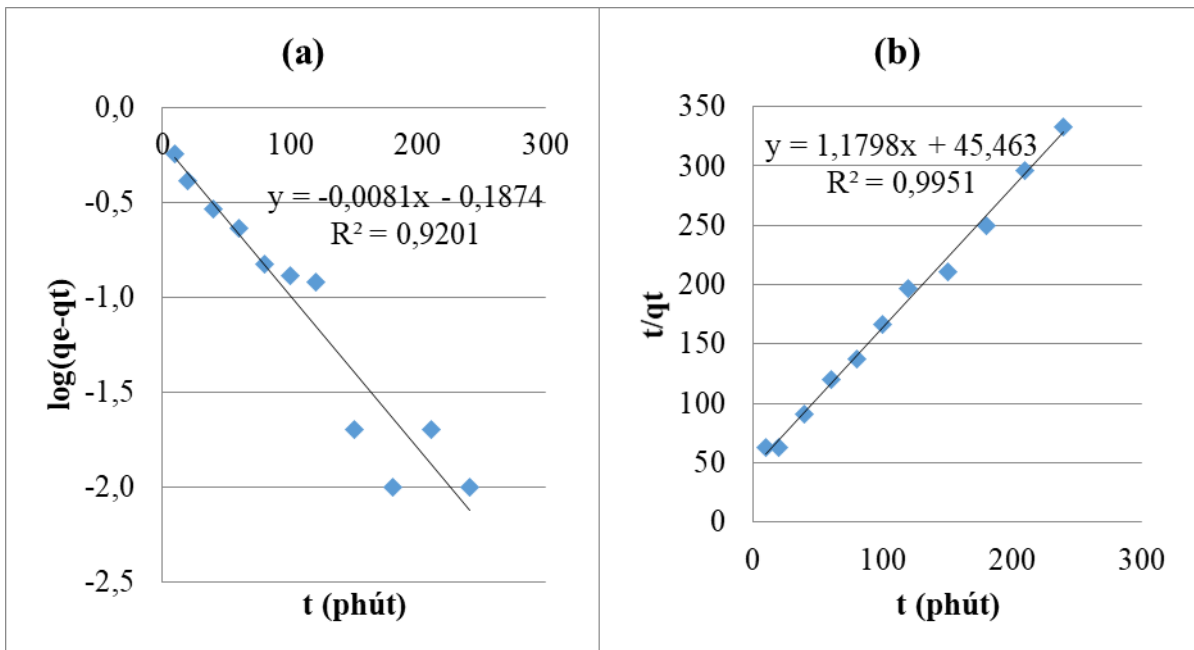
**Hình 3.30.** Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ Cr(III) lên vật liệu LT



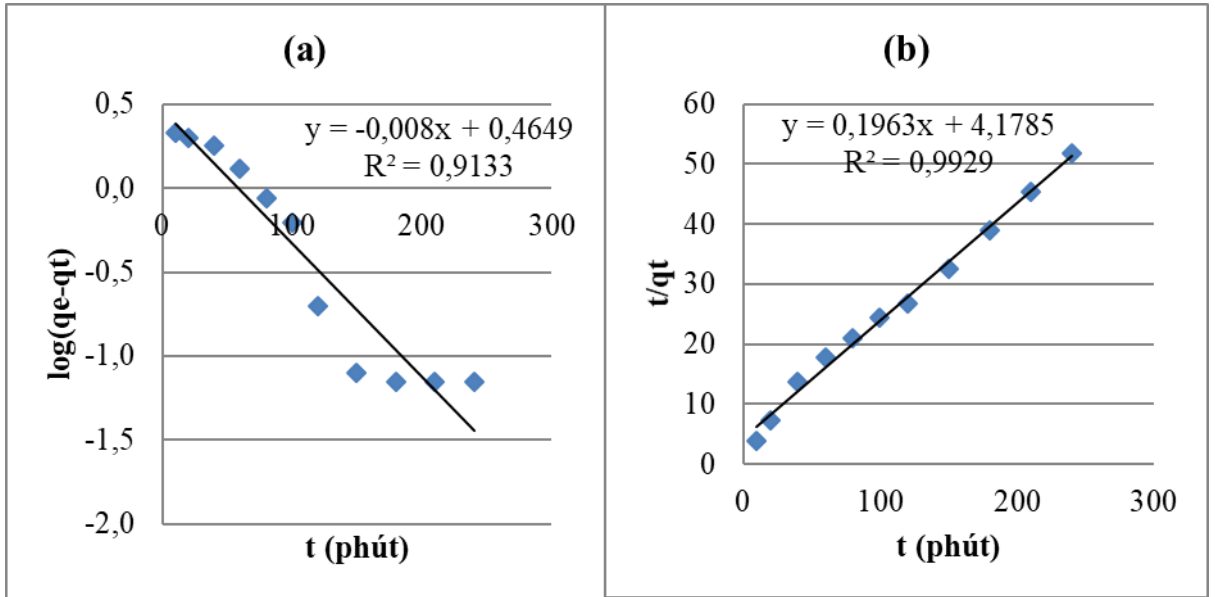
**Hình 3.31.** Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ Cr(VI) lên vật liệu LT



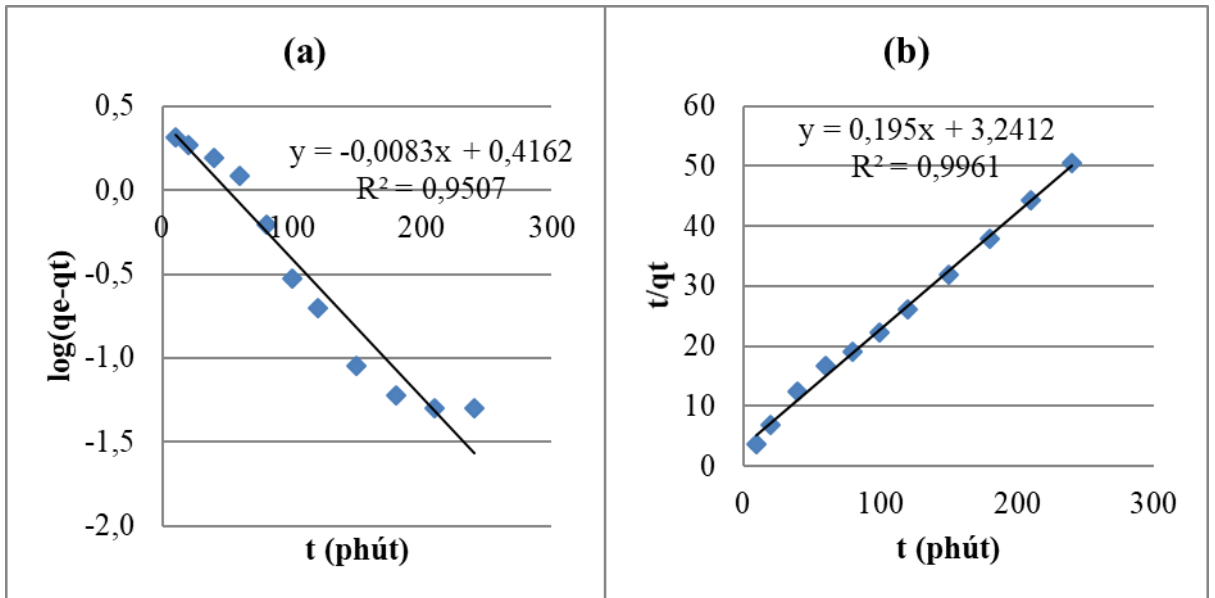
**Hình 3.32.** Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ As(III) lên vật liệu LT



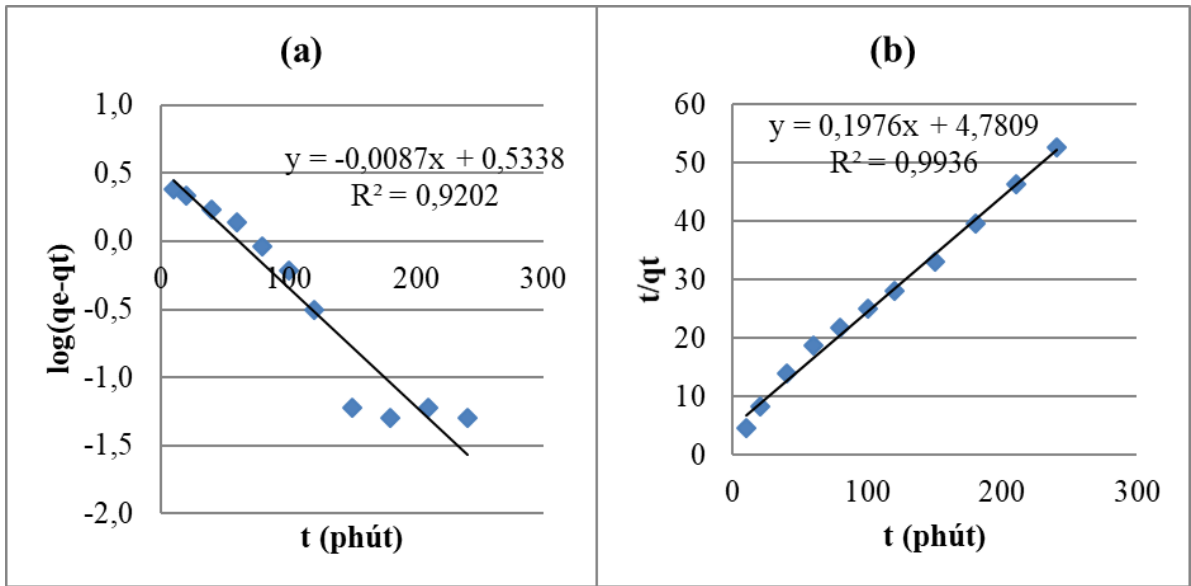
**Hình 3.33.** Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ As(V) lên vật liệu LT



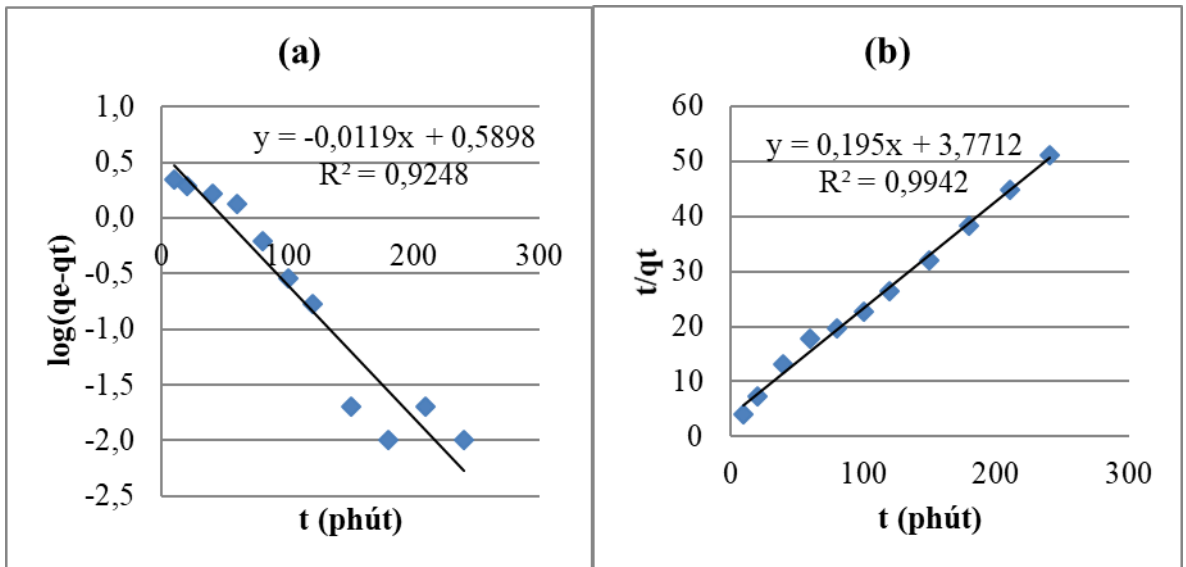
**Hình 3.34.** Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ Cr(III) lên vật liệu LTN



**Hình 3.35.** Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ Cr(VI) lên vật liệu LTN



**Hình 3.36.** Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ As(III) lên vật liệu LTN



**Hình 3.37.** Động học biểu kiến bậc nhất (a) và bậc hai (b) của quá trình hấp phụ As(V) lên vật liệu LTN

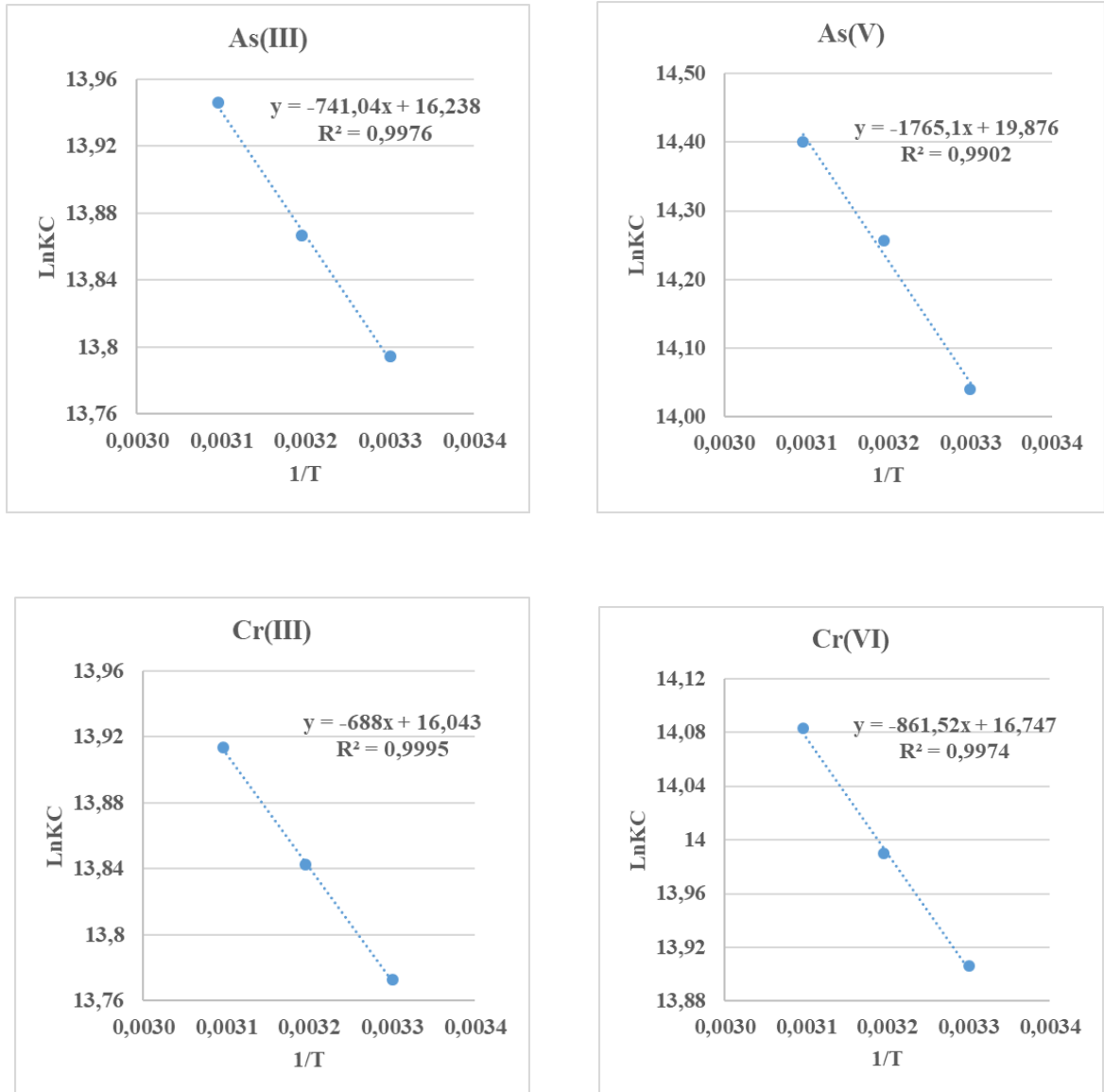
**Bảng 3.4.** Các tham số động học quá trình hấp phụ các ion kim loại trên hai loại vật liệu

Vật liệu	Ion kim loại	Động học bậc 1			$q_{e,exp}$ (mg/g)	Động học bậc 2		
		$R^2$	$q_e, cal$ (mg/g)	$k_1$ (phút <sup>-1</sup> )		$R^2$	$q_e, cal$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg.phút)
LT	Pb(II)	0,9116	2,0160	0,0198	7,90	0,9997	8,0515	0,0233
	Cd(II)	0,8892	1,3201	0,0237	4,64	0,9995	4,7824	0,0322
	Cr(III)	0,9416	1,6402	0,0189	3,70	0,9967	3,9683	0,0160
	Cr(VI)	0,8991	3,1038	0,0253	4,55	0,9986	4,8239	0,0147
	As(III)	0,8984	1,4853	0,0203	0,69	0,9929	0,8303	0,0284
	As(V)	0,9201	1,5396	0,0187	0,73	0,9951	0,8476	0,0306
LTN	Cr(III)	0,9133	2,9168	0,0184	4,62	0,9929	5,0942	0,0092
	Cr(VI)	0,9507	2,6074	0,0191	4,74	0,9961	5,1282	0,0117
	As(III)	0,9560	3,3083	0,0177	4,54	0,9930	4,9044	0,0095
	As(V)	0,9382	3,6000	0,0237	4,68	0,9930	5,0659	0,0107

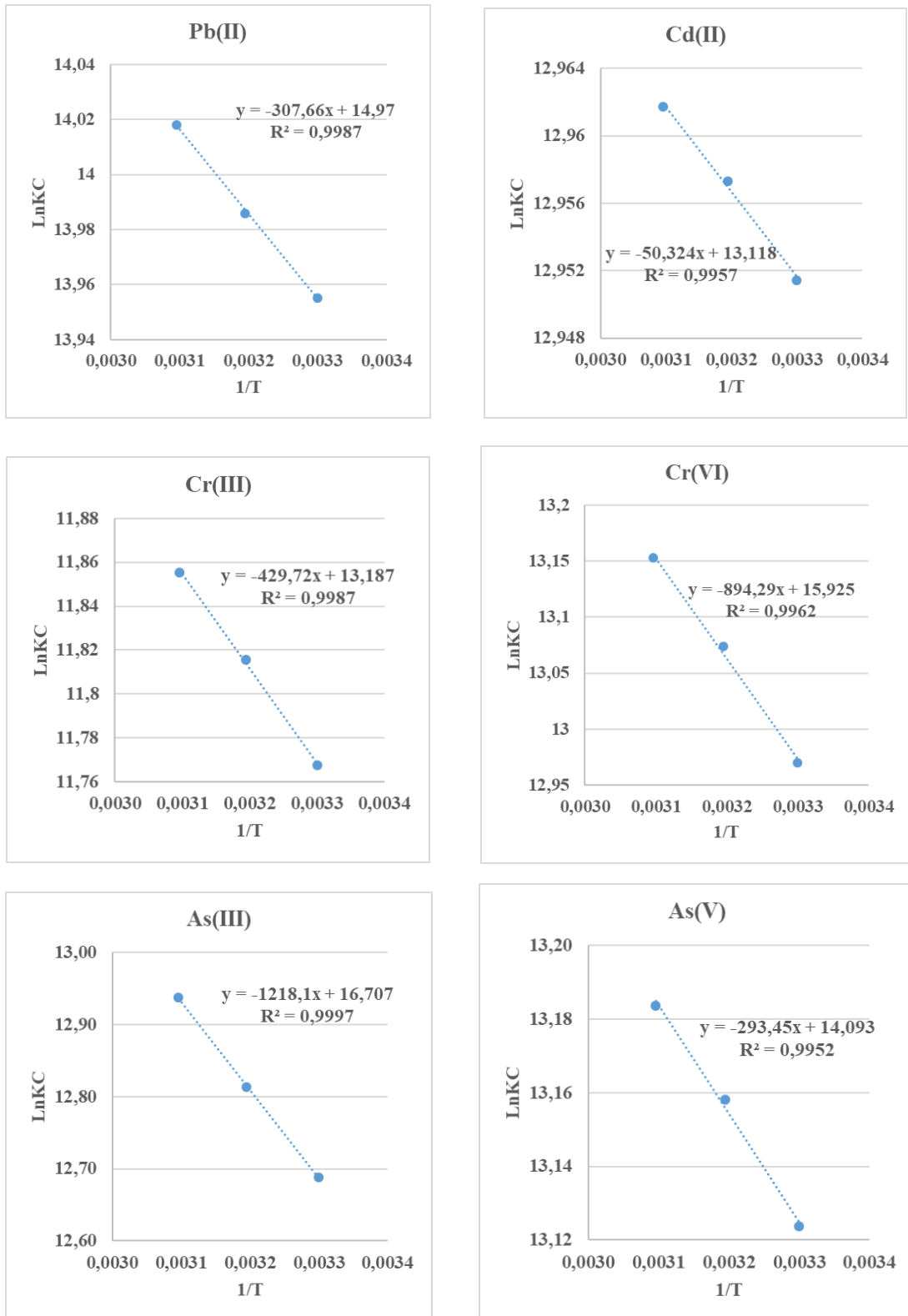
**Nhận xét:** Đối với sự hấp phụ các ion kim loại bằng vật liệu lá thông ba lá, mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc hai cho mối quan hệ tuyến tính với hệ số tương quan cao ( $R^2 > 0,99$ ), các giá trị  $q_e$  (mg/g) tính toán từ mô hình động học biểu kiến bậc hai gần với  $q_e$  thực nghiệm. Mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc nhất cũng cho mối 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* [29, 67, 102].

### 3.2.7. Kết quả nghiên cứu nhiệt động học

Kết quả nghiên cứu nhiệt động học hấp phụ các ion kim loại trên hai loại vật liệu được thể hiện trên Hình 3.38., Hình 3.39. và Bảng 3.5.



**Hình 3.38.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $\ln K_C$  vào  $1/T$  (vật liệu LTN)



**Hình 3.39.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của LnK<sub>c</sub> vào 1/T (vật liệu LT)

**Bảng 3.5.** Các thông số nhiệt động quá trình hấp phụ

Ion kim loại	Nhiệt độ (K)	K <sub>c</sub> (L/mol)	LnK <sub>c</sub>	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)
<b>Pb(II)/LT</b>	303(30°C)	1149998,85	13,96	-35,16	25,58	124,46
	313(40°C)	1185613,20	13,99	-36,39		
	323(50°C)	1224674,10	14,02	-37,64		
<b>Cd(II)/LT</b>	303(30°C)	421444,80	12,95	-32,63	0,42	109,06
	313(40°C)	423931,20	12,96	-33,72		
	323(50°C)	425796,00	12,96	-34,81		
<b>Cr(III)/LT</b>	303(30°C)	129004,20	11,77	-29,64	3,57	109,64
	313(40°C)	135353,40	11,82	-30,75		
	323(50°C)	140836,80	11,86	-31,84		
<b>Cr(VI)/LT</b>	303(30°C)	429436,80	12,97	-32,67	3,57	132,40
	313(40°C)	476478,60	13,07	-34,02		
	323(50°C)	515439,60	13,15	-35,32		
<b>As(III)/LT</b>	303(30°C)	323891,97	12,69	-31,96	10,13	138,90
	313(40°C)	366920,87	12,81	-33,34		
	323(50°C)	415468,47	12,94	-34,74		
<b>As(V)/LT</b>	303(30°C)	500666,00	13,12	-33,06	24,40	117,17
	313(40°C)	518247,68	13,16	-34,24		
	323(50°C)	531567,73	13,18	-35,40		
<b>Cr(III)/LTN</b>	303(30°C)	958152,00	13,77	-34,70	5,72	133,38
	313(40°C)	1027542,86	13,84	-36,02		

Ion kim loại	Nhiệt độ (K)	$K_c$ (L/mol)	$\ln K_c$	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
	323(50°C)	1102855,99	13,91	-37,36		
<b>Cr(VI)/LTN</b>	303(30°C)	1095346,53	13,91	-35,03	7,16	139,23
	313(40°C)	1190375,80	13,99	-36,41		
	323(50°C)	1306419,75	14,08	-37,82		
<b>As(III)/LTN</b>	303(30°C)	979411,76	13,79	-34,75	6,16	135,00
	313(40°C)	1052280,00	13,87	-36,08		
	323(50°C)	1139704,23	13,95	-37,45		
<b>As(V)/LTN</b>	303(30°C)	1252113,11	14,04	-35,37	14,68	165,25
	313(40°C)	1555290,70	14,26	-37,10		
	323(50°C)	1794769,83	14,40	-38,67		

**Nhận xét:**  $\Delta G$  có giá trị âm ở các nhiệt độ nghiên cứu và giá trị âm càng âm khi nhiệt độ dung dịch tăng chứng tỏ quá trình hấp phụ tự xảy ra và tăng theo nhiệt độ [68, 93]. Giá trị  $\Delta H$  dương cho biết quá trình hấp phụ các ion kim loại lên vật liệu lá thông là quá trình thu nhiệt. Giá trị  $\Delta H$  trong khoảng từ 4 đến 25 kJ/mol cho phép dự đoán quá trình hấp phụ là hấp phụ vật lý.  $\Delta S$  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 [73, 103].

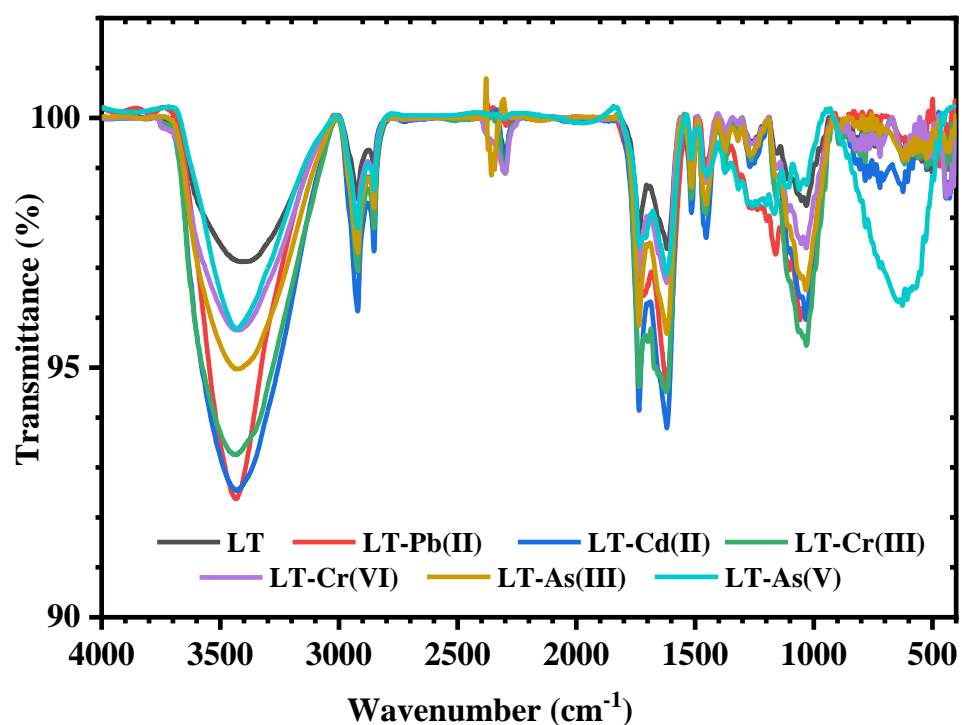
### 3.2.8. Bàn về cơ chế hấp phụ các ion kim loại

Hấp phụ kim loại nặng bằng vật liệu có nguồn gốc tự nhiên là một quá trình hấp phụ phức tạp, bao gồm quá trình hấp phụ hóa học như tạo phức, trao đổi ion hoặc hấp phụ trên bề mặt và lỗ xốp của vật liệu do tương tác giữa các ion kim loại với các nhóm chức của vật liệu [65].

Vật liệu hấp phụ từ lá thông là một loại vật liệu tự nhiên, từ kết quả khảo sát hình thái bề mặt qua ảnh chụp SEM, cho thấy đây là một vật liệu không đồng nhất về hình dạng, kích thước nên chúng khác với các vật liệu vô cơ thuần túy. Do có nhiều loại nhóm chức trong cấu trúc của vật liệu nên quá trình loại bỏ kim loại nặng không tuân theo một cơ chế mà xảy ra theo nhiều cơ chế. Chính vì vậy, khi sử dụng thuyết Langmuir hay Freundlich để mô tả quá trình hấp phụ bởi vật liệu này thì chỉ có thể mô tả gần đúng. Mô hình đẳng nhiệt Langmuir phù hợp hơn cho thấy lực liên kết của các ion kim loại với bề mặt vật liệu chủ yếu là lực Van der Waals (hấp phụ vật lý) và năng lượng của tất cả các vị trí hấp phụ đều như nhau [111].

Nghiên cứu động học quá trình hấp phụ ion kim loại có thể cung cấp thông tin chi tiết về tốc độ và cơ chế hấp phụ. Phương trình động học hấp phụ bậc hai được giả định đối với quá trình hấp phụ hóa học liên quan đến các tương tác hóa học thông qua việc trao đổi điện tử. Dựa trên kết quả nghiên cứu động học ở mục 3.2.6 cho thấy quá trình hấp phụ các ion kim loại lên lá thông chủ yếu tuân theo mô hình động học bậc hai, tức là tốc độ hấp phụ của vật liệu tại thời điểm  $t$  phụ thuộc vào bình phương dung lượng đã hấp phụ của vật liệu, dự đoán quá trình hấp phụ liên quan đến việc tạo phức giữa ion kim loại với các nhóm chức trên bề mặt vật liệu [66].

Kết quả phân tích phổ FT-IR của vật liệu LT trước và sau hấp phụ các ion kim loại cho thấy sự dịch chuyển tần số và thay đổi cường độ của các dao động được mô tả trong Bảng 3.6 và Hình 3.40.

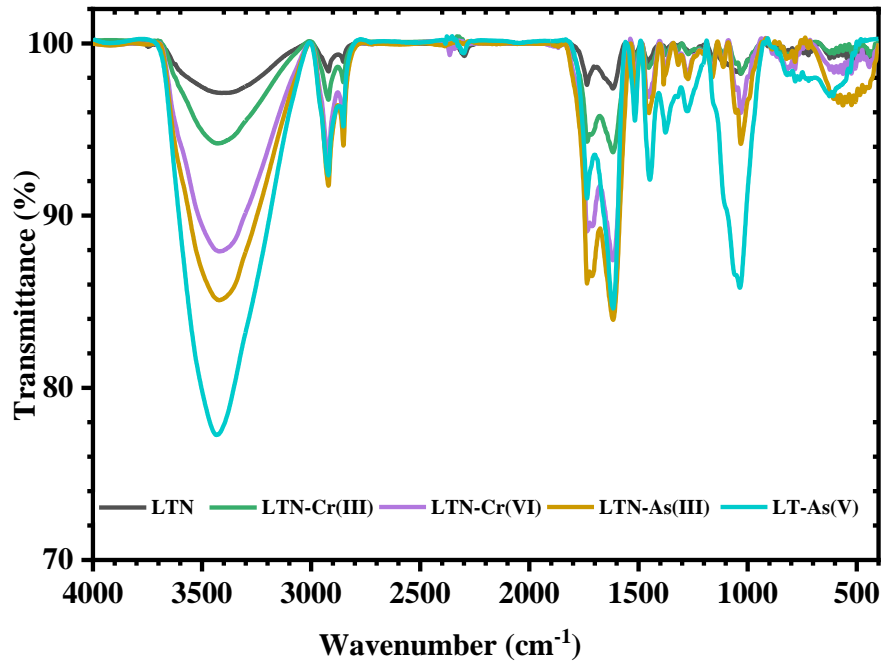


**Hình 3.40.** Phổ ghép FT-IR của vật liệu LT trước và sau khi hấp phụ các ion kim loại

**Bảng 3.6.** So sánh độ dịch chuyển số sóng của các dao động đặc trưng của vật liệu LT trước và sau khi hấp phụ

Mẫu	Số sóng (cm <sup>-1</sup> )	
	Dao động kéo dài của nhóm – OH	Dao động của liên kết C–O hoặc dao động hóa trị C–O–C
LT	3415	1035
LT-Pb(II)	3434	1061
LT-Cd(II)	3435	1059
LT-Cr(III)	3437	1058
LT-Cr(VI)	3426	1053
LT-As(III)	3425	1050
LT-As(V)	3428	1052

Kết quả phân tích phổ FT-IR của vật liệu LTN trước và sau hấp phụ các ion kim loại cho thấy sự dịch chuyển tần số và thay đổi cường độ của các dao động được mô tả trong Bảng 3.7 và Hình 3.41.



**Hình 3.41.** Phổ ghép FT-IR của vật liệu LTN trước và sau khi hấp phụ các ion kim loại

**Bảng 3.7.** So sánh độ dịch chuyển số sóng của các dao động đặc trưng của vật liệu LTN trước và sau khi hấp phụ

Mẫu	Số sóng (cm <sup>-1</sup> )	
	Dao động kéo dài của nhóm –OH	Dao động của liên kết C–O hoặc dao động hóa trị C–O–C
LTN	3431	1032
LTN-Cr(III)	3442	1031
LTN-Cr(VI)	3438	1030
LTN-As(III)	3424	1033
LTN-As(V)	3428	1036

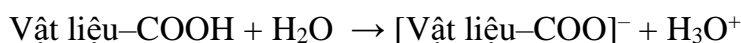
Quan sát phổ FT-IR của vật liệu LT trước và sau khi hấp phụ các ion kim loại cho thấy, có sự dịch chuyển số sóng và cường độ của các dao động của các nhóm đặc trưng O–H, C–O của cellulose, hemicellulose và lignin hoặc dao động hóa trị C–O–C trong cellulose và hemicellulose. Trong đó, sự dịch chuyển số 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  $621\text{cm}^{-1}$ , 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  $621\text{cm}^{-1}$ .

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.

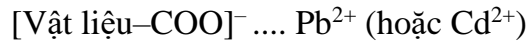
Tuy nhiên, sự dịch chuyển tần số này không lớn chứng tỏ tương tác giữa các ion kim loại và các tâm hấp phụ cũng là các tương tác yếu.

Sự hấp phụ các ion kim loại lên vật liệu lá thông có thể xảy ra theo các cơ chế: lực hút tĩnh điện, tạo phức và tương tác  $n-\pi$ .

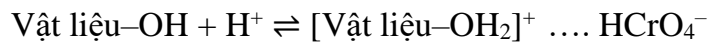
Lực hút tĩnh điện có thể được giải thích dựa trên sự tương tác giữa cation kim loại và các vị trí tích điện âm trên bề mặt của lá thông khi pH dung dịch  $> \text{pH}_{\text{pzc}}$ . Rõ ràng, các giá trị pH của dung dịch được sử dụng trong hấp phụ là pH=5 đối với Pb(II), pH=6 đối với Cd(II) và Cr(III), cao hơn giá trị  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  của vật liệu LT là 4,5. Do đó, các nhóm chức chứa oxy (chủ yếu là nhóm cacboxylic) trở thành anion liên kết với các cation kim loại bằng lực hút tĩnh điện [111]. Giá trị pKa của nhóm cacboxylic (trong khoảng 2,0–4,0) cũng góp phần giải thích điện tích bề mặt của chất hấp phụ. Nhóm cacboxylic bị phân ly và mang điện tích âm khi pH dung dịch vượt quá giá trị pKa của chúng [104]. Như vậy, tại các giá trị pH của dung dịch là pH=5 đối với Pb(II), pH=6 đối với Cd(II) và Cr(III) thì các nhóm cacboxylic (–COOH) phân ly, tạo thành các nhóm cacboxylat (–COO<sup>–</sup>) tích điện âm theo phương trình sau:



Lực hút tĩnh điện giữa bề mặt vật liệu tích điện âm với cation kim loại:



Sự hấp phụ Cr(VI) bị ảnh hưởng bởi các dạng tồn tại của Cr(VI) trong dung dịch và sự phân ly của các nhóm chức hóa học. Sự tồn tại của Cr(VI) trong dung dịch bị chi phối bởi nồng độ Cr và pH dung dịch. Các dạng Cr(VI) phổ biến là  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  và  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Khi giá trị pH dung dịch trong nghiên cứu hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LT và LTN lần lượt là 3 và 6, dạng oxyanion chiếm ưu thế sẽ là  $\text{HCrO}_4^-$  và  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Trong điều kiện pH dung dịch thấp, bề mặt vật liệu tích điện dương nên có lực hút tĩnh điện với anion hoặc phức anion của Cr(VI) [91]:



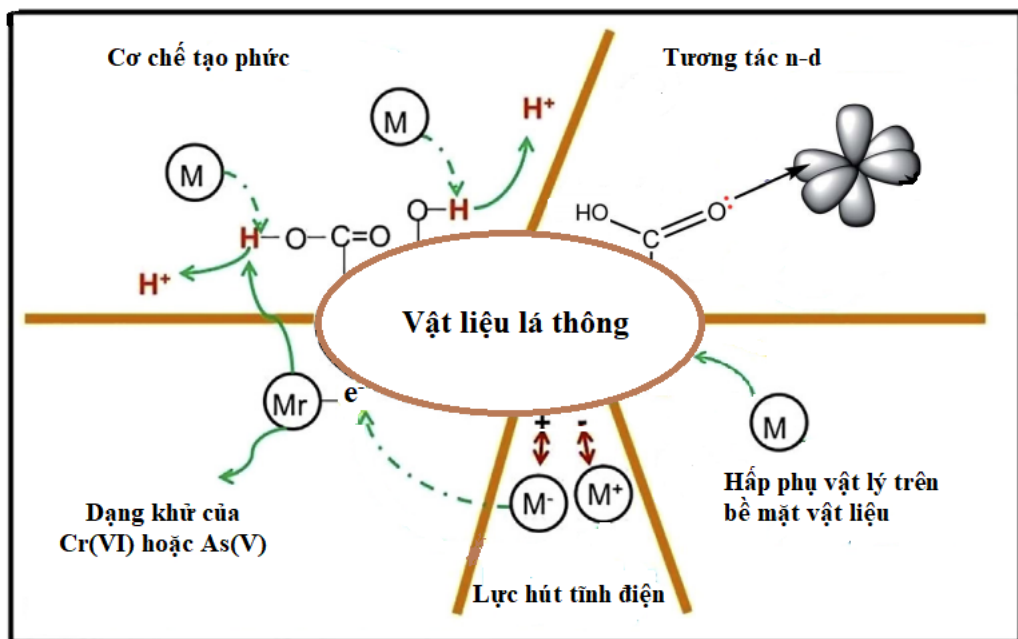
Một số nghiên cứu chỉ ra rằng vật liệu lignocellulose như lá thông có thể khử Cr(VI) trong dung dịch thành Cr(III). Quá trình này được cho là do nhiều nhóm chức chứa điện tử trên bề mặt vật liệu thực hiện [91]. Cr(VI) mang thế oxy hóa khử dương cao và hoạt động như chất oxy hóa mạnh trong môi trường axit và không bền khi có mặt các chất cho điện tử là  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ , và  $-\text{CO}$  hoặc  $-\text{C}=\text{O}$  là các nhóm chức đặc trưng được tìm thấy trên vật liệu thông qua phổ FT-IR. Các nhóm chức này cho các cặp electron và khử Cr(VI) thành Cr(III) và dẫn tới hệ quả là pH của dung dịch tăng sau quá trình hấp phụ [78].



Sau đó, Cr(III) bị khử có thể vẫn còn trong dung dịch do lực đẩy giữa  $\text{Cr}^{3+}$  và các nhóm tích điện dương trên bề mặt chất hấp phụ, hoặc kết hợp với  $\text{OH}^-$  để tạo thành các dạng  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$  và  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  [16]. Nhìn chung, có thể xem quá trình hấp phụ Cr trên lá thông theo nhiều cơ chế, cụ thể là lực hút tĩnh điện, tạo phức và kết tủa trên bề mặt vật liệu; tất cả cơ chế đồng thời, liên tục hoặc tuần tự trong môi trường nước-chất bị hấp phụ-chất hấp phụ. Sự hấp phụ As(III) và As(V) trên lá thông theo cơ chế tương tự Cr(VI) vừa trình bày [65].

Tương tác n – d là tương tác giữa cặp electron không liên kết và orbital trống. Tương tác được hình thành giữa các nguyên tử cho electron bao gồm các cặp electron, chẳng hạn như oxy hoặc nitơ, và chất nhận là các orbital d tự do trong ion kim loại. Trong nghiên cứu này, oxy trong nhóm cacbonyl trên bề mặt của chất hấp phụ cho điện tử và các orbital d tự do của các ion kim loại như chất nhận electron [40].

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 được thể hiện trên Hình 3.42. Cơ chế bao gồm hấp phụ vật lý trên bề mặt vật liệu, tương tác tĩnh điện, tạo phức bề mặt và tương tác n-d [55, 111].



**Hình 3.42.** Cơ chế hấp phụ các ion kim loại trên vật liệu lá thông

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

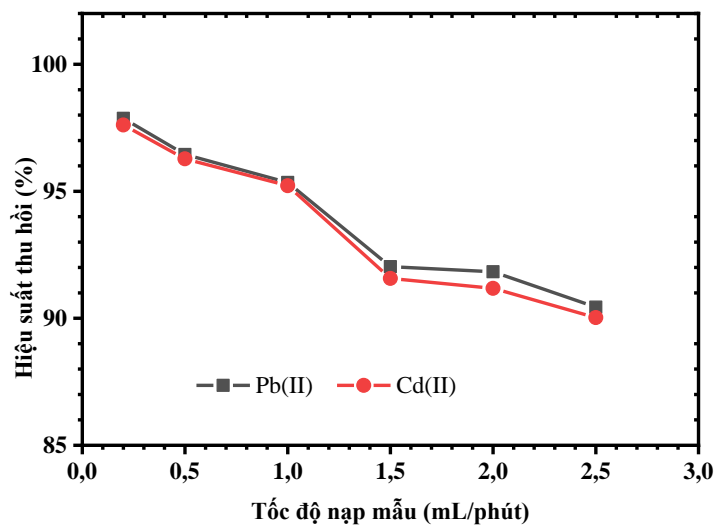
Vật liệu LT có kích thước lớn hơn so với vật liệu LTN nên sử dụng vật liệu LT để nhờ cột tránh được hiện tượng nghẽn cột và từ kết quả trên mục 3.2 cho thấy, vật liệu LT có khả năng hấp phụ Pb và Cd tốt hơn so với Cr và As nên chúng tôi chọn vật liệu LT để làm giàu Pb, Cd trên cột SPE có chiều dài 10 cm, đường kính 0,5 cm.

Đối với hai nguyên tố còn lại là Cr và As, chúng tôi chọn hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN và xác định hàm lượng Cr và As trên vật liệu bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron được trình bày trong mục 3.5.

### 3.3.1. Khảo sát tốc độ nạp mẫu

Đối với hấp phụ động, việc lựa chọn tốc độ nạp mẫu là rất quan trọng vì tốc độ nạp mẫu có ảnh hưởng lớn tới khả năng hấp phụ các ion kim loại của vật liệu, nếu tốc độ nạp mẫu quá nhanh thì thời gian thiết lập cân bằng chưa đủ, còn tốc độ hấp phụ quá chậm sẽ mất nhiều thời gian.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng tốc độ nạp mẫu đến hiệu suất hấp phụ Pb(II) và Cd(II) được trình bày trong Bảng IV.1. (Phụ lục IV) và Hình 3.43.



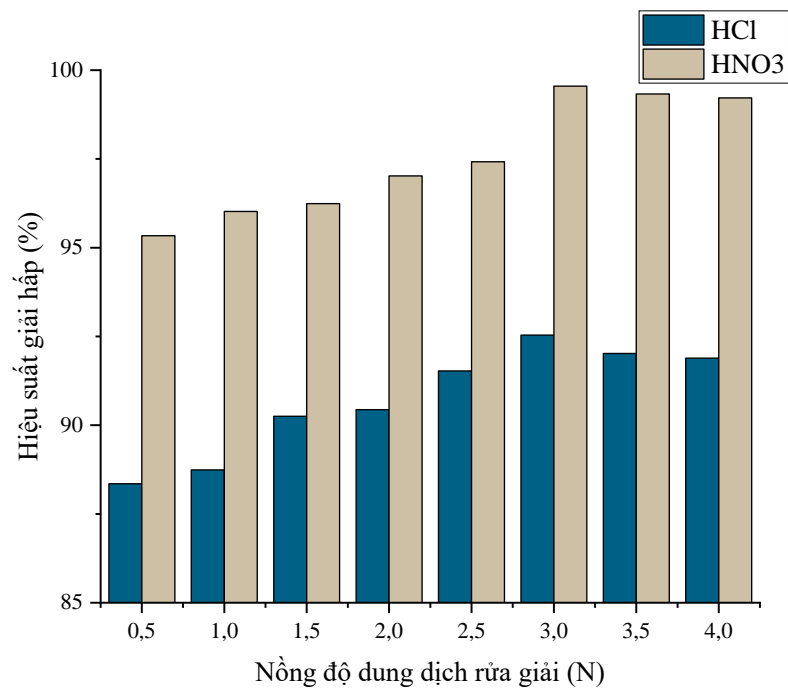
**Hình 3.43.** Ảnh hưởng tốc độ nạp mẫu đến hiệu suất hấp phụ Pb(II) và Cd(II)

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).

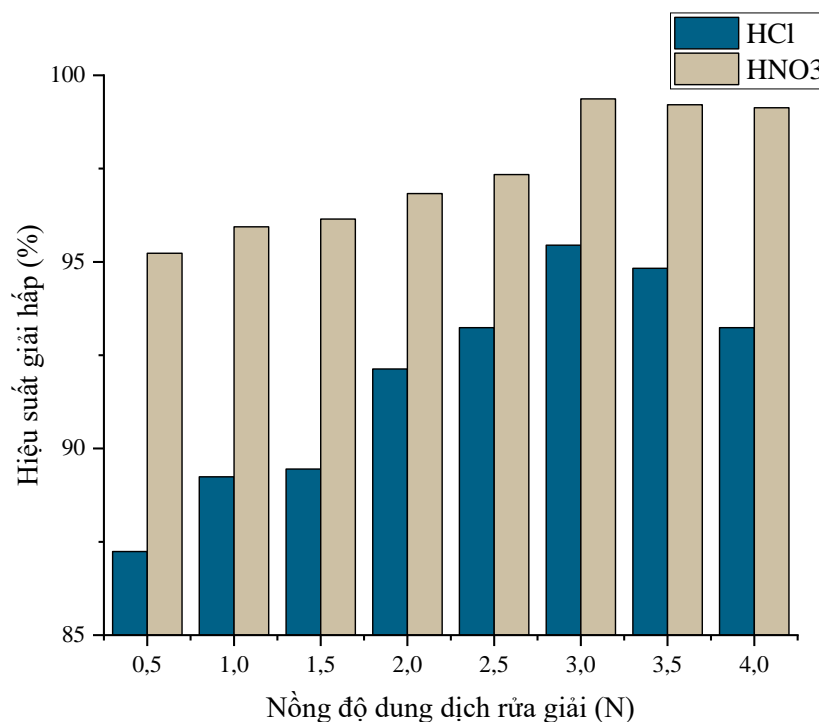
### 3.3.2. Khảo sát nồng độ chất rửa giải

Kết quả khảo sát nồng độ axit rửa giải đến hiệu suất giải hấp Pb(II) và Cd(II) được thể hiện trên Bảng IV.2. (Phụ lục IV), Hình 3.44. và Hình 3.45.

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



**Hình 3.44.** Ảnh hưởng của nồng độ chất rửa giải đến hiệu suất giải hấp Pb(II)



**Hình 3.45.** Ảnh hưởng của nồng độ chất rửa giải đến hiệu suất giải hấp Cd(II)

Hàm lượng các ion kim loại nặng trong lá thông được xác định theo TCVN 10643:2014 (AOAC 999.11) tại Trung tâm Phân tích – Viện Nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt.

**Bảng 3.8.** Hàm lượng ion kim loại trong lá thông

Nguyên tố	Đơn vị	Kết quả	Phương pháp
Pb	mg/kg	0,18	AOAC 999.11
Cd	mg/kg	0,025	AOAC 999.11
Cr	mg/kg	0,034	AOAC 999.11
As	mg/kg	0,062	AOAC 999.11

Hàm lượng ion kim loại có sẵn trong lá thông cũng có thể được giải hấp làm ảnh hưởng đến kết quả khảo sát về hiệu suất thu hồi. Vì vậy, tiến hành quy trình tương tự cho mẫu trắng (mẫu không có ion kim loại Pb và Cd) để khẳng định về độ chính

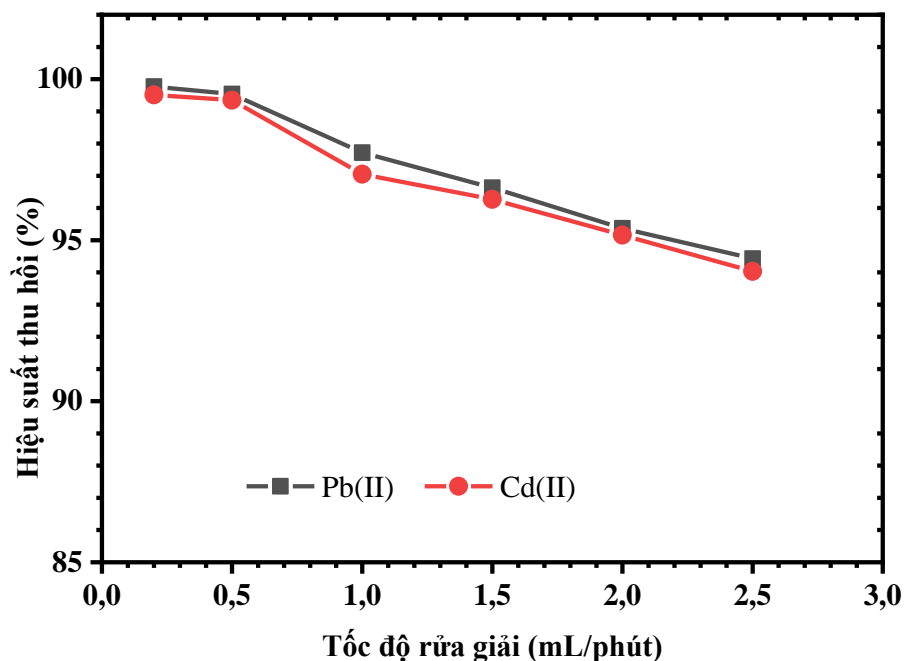
xác của quy trình. Kết quả đo phổ hấp thụ nguyên tử cho thấy trong dung dịch giải hấp không có hai ion kim loại Pb và Cd.

Kết quả thu được cho phép kết luận hàm lượng ion kim loại sẵn có trong lá thông là thấp và việc sử dụng axit HCl và HNO<sub>3</sub> ở mức nồng độ từ thấp đến cao để giải hấp cho mẫu trắng thì không phát hiện có ion kim loại Pb và Cd trong dung dịch giải hấp. Như vậy, sử dụng dung dịch axit HNO<sub>3</sub> 3N để giải hấp Pb và Cd trên cột chiết cho hiệu suất rửa giải cao, được áp dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.3.3. Khảo sát tốc độ rửa giải

Kết quả khảo sát tốc độ rửa giải được chỉ ra trong các Bảng IV.3. (Phụ lục IV) và Hình 3.46.

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  $\geq 99\%$ .

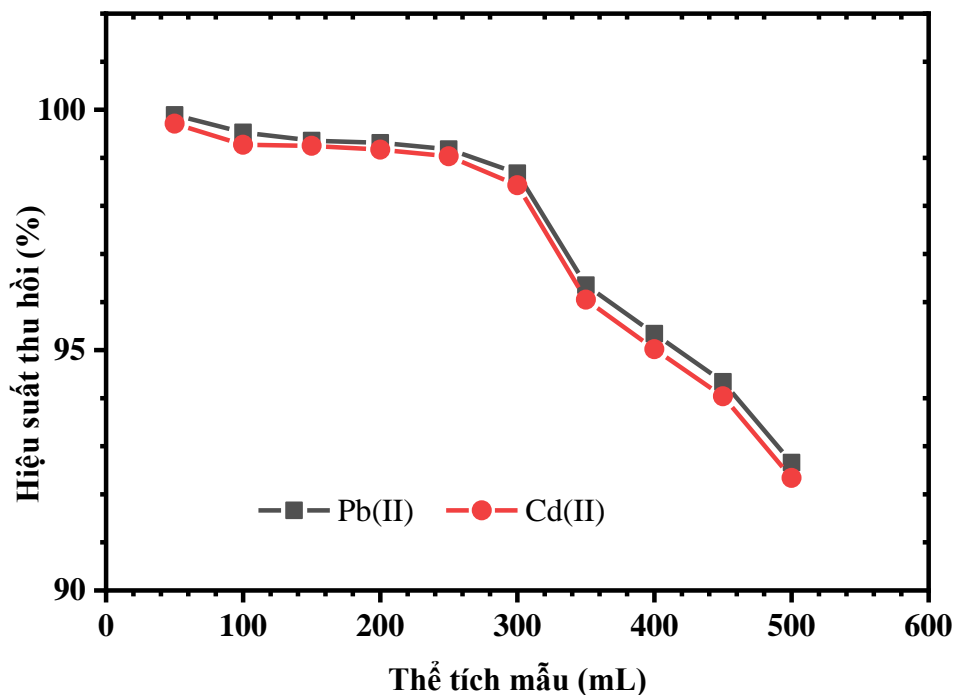


**Hình 3.46.** Ảnh hưởng tốc độ rửa giải đến hiệu suất thu hồi Pb(II) và Cd(II)

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

Kết quả khảo sát lượng ion kim loại đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu được chỉ ra trong các Bảng IV.4. (Phụ lục IV) và Hình 3.47.

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.



**Hình 3.47.** Ảnh hưởng thể tích mẫu đến hiệu suất thu hồi Pb(II) và Cd(II)

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 hấp phụ, làm giàu Pb(II) và Cd(II) trên vật liệu LT theo phương pháp động được tổng hợp trong Bảng 3.9.

**Bảng 3.9.** Điều kiện tối ưu hấp phụ ion kim loại trên vật liệu LT theo phương pháp động

Các yếu tố ảnh hưởng	Điều kiện tối ưu
Tốc độ nạp mẫu (mL/phút)	1,0
Thể tích mẫu (mL)	250
Lượng chất hấp phụ (g)	1,0
Chất rửa giải	HNO <sub>3</sub> 3,0N
Tốc độ rửa giải (mL/phút)	0,5
Thể tích dung dịch rửa giải (mL)	10
Hệ số làm giàu (P.F)	25
Hiệu suất thu hồi	> 99%

Như 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

Nhằm kiểm nghiệm độ đúng của phương pháp phân tích, sau khi tìm được các điều kiện hấp phụ động, chúng tôi đánh giá phương pháp thông qua độ thu hồi, độ lệch chuẩn tương đối, xác định giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của 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)

Kiểm tra tính ổn định của phương pháp: Chuẩn bị 250 mL dung dịch chứa lần lượt 10 µg, 50 µg, 100 µg Pb(II) và 250 mL dung dịch chứa lần lượt 2 µg, 10 µg và 20 µg Cd(II); chỉnh giá trị pH bằng 5,5. Cho 250 mL dung dịch chảy qua cột chiết pha rắn với tốc độ 1,0 mL/phút, giải hấp lượng ion kim loại hấp phụ trên cột bằng 10 mL HNO<sub>3</sub> 3,0N với tốc độ 0,5 mL/phút, định lượng Pb(II) và Cd(II) bằng phương

pháp F-AAS. Thực hiện thí nghiệm 5 lần, tính độ thu hồi và độ lệch chuẩn tương đối giữa các lần thí nghiệm.

Kết quả thu được chỉ ra trong Bảng 3.10.

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

Ion kim loại	Pb(II)			Cd(II)			
<b>Lượng ban đầu (µg)</b>	10	50	100	2	10	20	
<b>Lượng xác định được (µg)</b>	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
<b>Giá trị trung bình (µg)</b>	9,19	45,78	91,50	1,82	9,002	18,15	
<b>SD</b>	0,10	0,40	0,49	0,04	0,09	0,14	
<b>RSD (%)</b>	1,04	0,86	0,54	2,22	0,96	0,79	
<b>Độ thu hồi (%)</b>	91,88	91,56	91,50	90,80	90,02	90,73	

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 3.11. 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. Giá trị độ thu hồi chấp nhận ở các nồng độ khác nhau (theo AOAC) được trình bày trong Bảng IV.7. (Phụ lục IV).

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. Giá trị độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau (theo AOAC) được trình bày trong Bảng IV.9. (Phụ lục IV).

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) [107]. Giá trị  $LOD_i$  và  $LOQ_i$  được tính toán và trình bày trong Bảng I.1. (Phụ lục I).

$$MDL = \frac{LOD_i}{P.F} \qquad MQL = \frac{LOQ_i}{P.F}$$

Trong đó: P.F là hệ số làm giàu

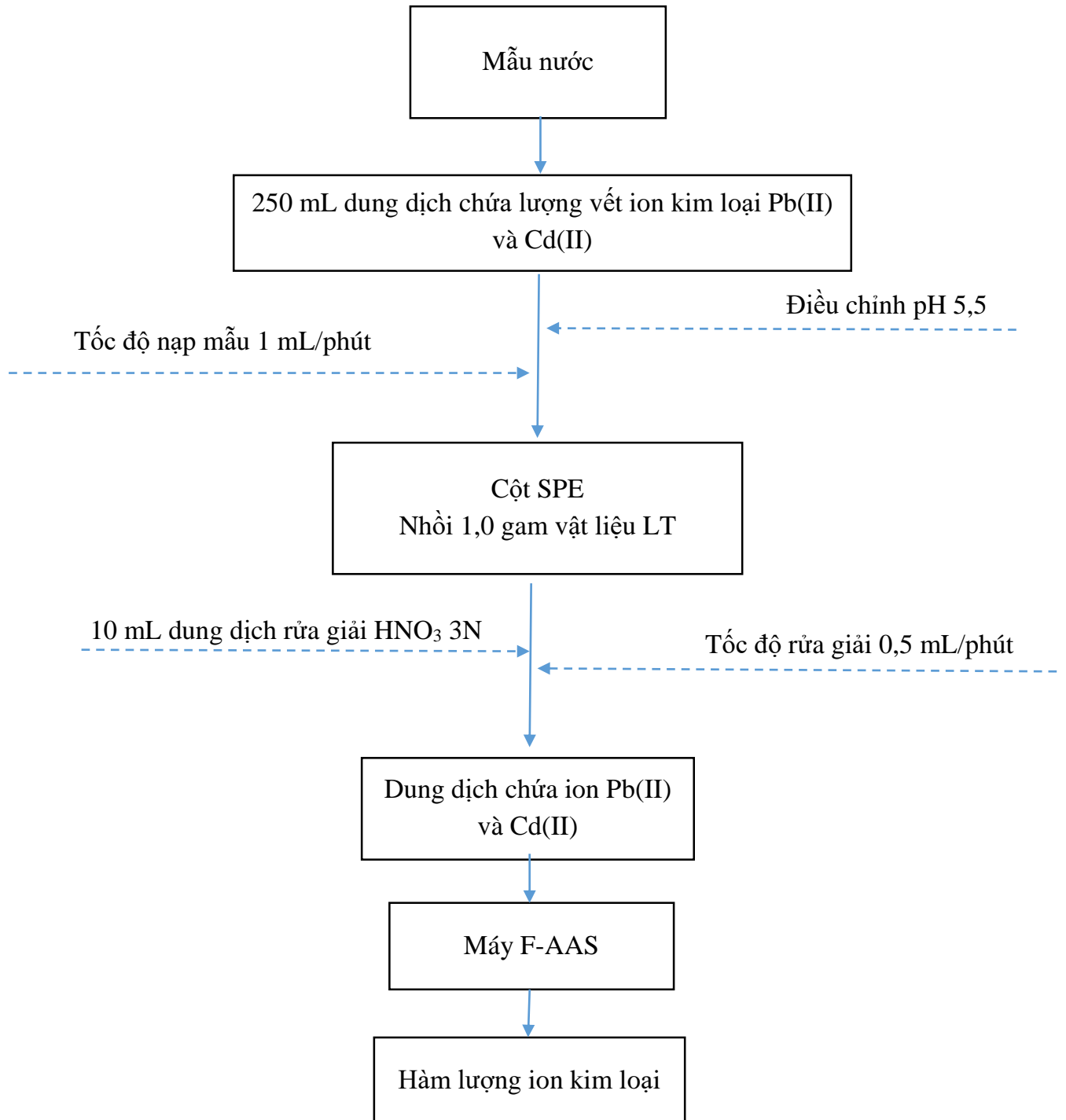
Kết quả xác định MDL và MQL của phương pháp được thể hiện trong Bảng 3.11.

**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) trên các mẫu có hàm lượng các ion này thấp bằng vật liệu LT như trong Hình 3.48.

**QUI TRÌNH PHÂN TÍCH****Hình 3.48.** Quy trình xác định lượng vết Pb(II) và Cd(II) trong mẫu nước

#### 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.

Lấy mẫu là khâu đầu tiên và rất quan trọng của quá trình phân tích. Trước khi lấy mẫu dụng cụ phải được cọ rửa sạch sẽ, tráng kỹ bằng dung dịch EDTA, sau đó tráng sạch lại bằng nước cất. Mẫu khi lấy phải được đựng trong bình polyetylen để tránh sự hấp thu các ion kim loại phân tích lên thành bình. Khi lấy mẫu cần phải tráng 3 lần bằng chính mẫu và ghi đầy đủ, cụ thể các thông tin như: địa chỉ nơi lấy mẫu, ngày, tháng, năm lấy mẫu, và các thông tin khác có liên quan đến việc lấy mẫu. Các mẫu nước được lấy theo quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về chất lượng nước (QCVN 08-MT:2015/BTNMT và QCVN 01-1:2018/BYT). Sau khi lấy mẫu, axit hoá mẫu bằng HNO<sub>3</sub> 65% (Mecrk) để dung dịch có pH = 2. Sau đó để lắng, lọc bỏ phần lơ lửng và thu lấy phần nước trong rồi điều chỉnh đến pH = 5,5.

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.

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. 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. 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 HNO<sub>3</sub> 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. Kết quả phân tích được trình bày trong Bảng 3.12.

**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 ( $\mu\text{g/L}$ )	Hàm lượng ion kim loại trong mẫu ( $\mu\text{g/L}$ )	Hàm lượng ion kim loại sau khi làm giàu ( $\mu\text{g/L}$ )	Hàm lượng ion kim loại trong mẫu ( $\mu\text{g/L}$ )
1	25	211,02 $\pm$ 0,67	8,44 $\pm$ 0,03	90,81 $\pm$ 0,19	3,63 $\pm$ 0,01
2	25	174,61 $\pm$ 0,34	6,98 $\pm$ 0,01	41,04 $\pm$ 0,17	1,64 $\pm$ 0,01
3	25	168,08 $\pm$ 0,23	6,72 $\pm$ 0,01	30,48 $\pm$ 0,57	1,22 $\pm$ 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 PHÂN 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 neutron, 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 neutron 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 neutron. Quá trình làm giàu Cr và As trong dung dịch bằng vật liệu LTN, sau đó xác định hàm lượng của chúng trên vật liệu bằng phương pháp kích hoạt neutron có điểm thuận lợi là sau khi các ion trong mẫu bị hấp phụ trên vật liệu, chỉ cần sấy khô mẫu, chiếu xạ để kích hoạt các nguyên tố này theo phản ứng  $(n, \gamma)$ . Các đồng vị tạo thành được đo hoạt độ phóng xạ trên hệ phổ kế gamma đa kênh nối với detector HP(Ge) ứng với năng lượng  $E_\gamma$  của từng đồng vị. Dựa trên phổ chuẩn của đồng vị đã biết hàm lượng và phổ của đồng vị cần xác định ghi nhận được sẽ tính được hàm lượng nguyên tố có trong mẫu.

Khi xác định lượng vết Cr và As trong mẫu nước bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron, quá trình làm giàu hai nguyên tố này từ một thể tích lớn của mẫu phân tích trước khi chiếu xạ trong lò phản ứng hạt nhân là hết sức cần thiết. Chủ yếu là vì các lý do sau đây: hạn chế chiếu xạ mẫu lỏng vì bình chứa mẫu rất dễ bị nổ do áp suất trong bình tăng lên rất lớn trong quá trình chiếu xạ, quá trình tách và làm giàu mẫu trước khi chiếu xạ là để nâng cao độ nhạy và độ chọn lọc của phương pháp phân tích kích hoạt neutron đối với hai nguyên tố Cr và As [9].

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

Theo kết quả nghiên cứu hấp phụ Cr(III) và Cr(VI) trong mục 3.2, vật liệu LTN có khả năng hấp phụ tốt Cr(III) và Cr(VI) tại pH=6. Vì vậy, trong phần ứng dụng vật liệu LTN như là chất hấp thu lưu giữ Cr từ dung dịch nước để thực hiện sự kích hoạt, quy trình làm giàu và phân tích Cr tổng trong nước như sau: Lấy 500mL lít mẫu nước tiến hành khử Cr(VI) về Cr(III) bằng axit ascorbic, 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 (25<sup>0</sup>C) với tốc độ 150 vòng/phút, lọc dung dịch và tách lấy phần chất rắn. Mẫu rắn được sấy khô ở 80<sup>0</sup>C trong 24h giờ và gửi phân tích kích hoạt neutron tại lò

phản ứng hạt nhân thuộc Viện nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt. Kết quả phân tích được trình bày ở Bảng 3.13, phổ gamma của nguyên tố Cr trước và sau khi hấp phụ làm giàu bởi vật liệu LTN bằng phương pháp tính được thể hiện trên Hình 3.49, Hình 3.50, Hình 3.51 và Hình 3.52.

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

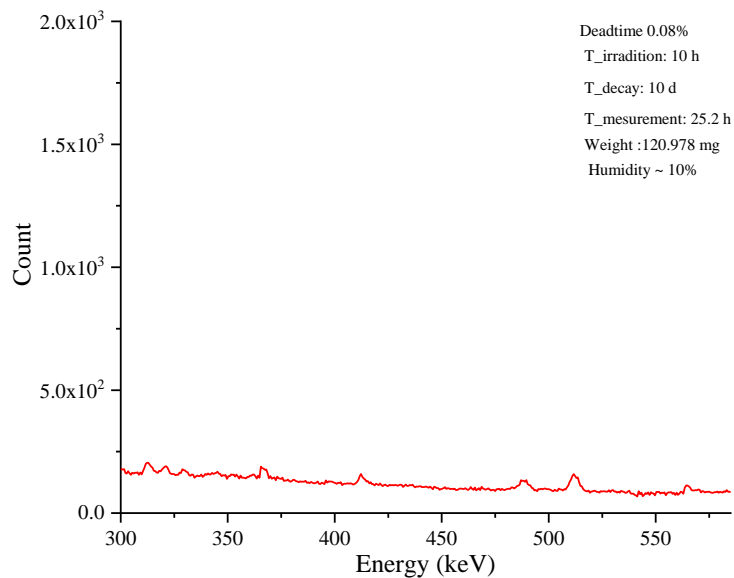
Mẫu 1: Mẫu nước Hồ Xuân Hương.

Mẫu 2: Mẫu nước máy ở khoa Hóa học.

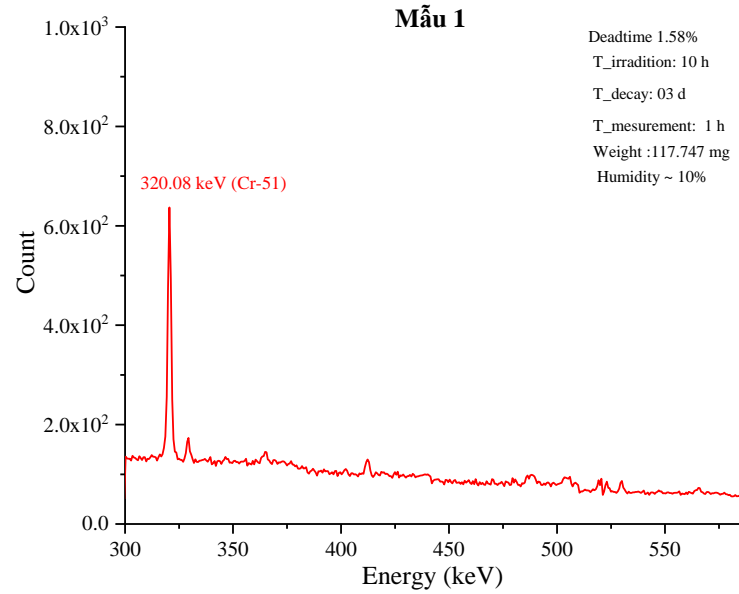
Mẫu 3: Mẫu nước ngọt Sting.

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

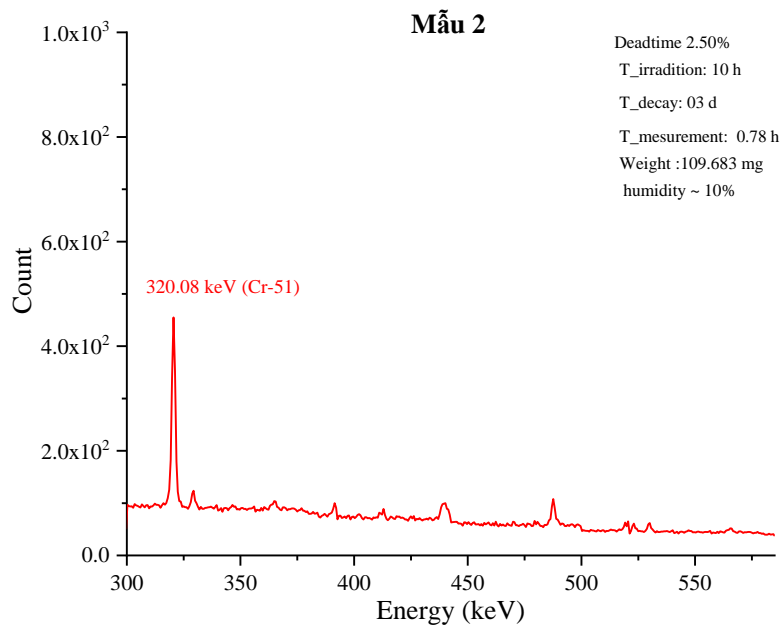
Mẫu	Hàm lượng ion kim loại trên vật liệu sau hấp phụ (mg/kg)	Hàm lượng ion kim loại trong mẫu ( $\mu\text{g/L}$ )
1	$1,32 \pm 0,02$	$0,66 \pm 0,01$
2	$0,94 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,01$
3	$0,59 \pm 0,02$	$0,30 \pm 0,01$



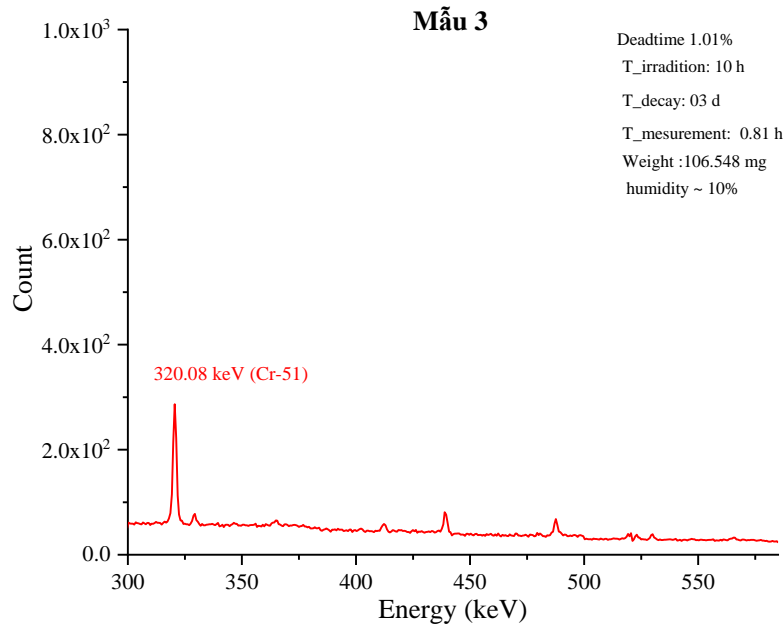
**Hình 3.49.** Phổ gamma của của vật liệu LTN (chưa hấp phụ Cr và As)



**Hình 3.50.** Phổ gamma của nguyên tố Cr trong mẫu nước Hồ Xuân Hương lấy trên tầng nước mặt sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN

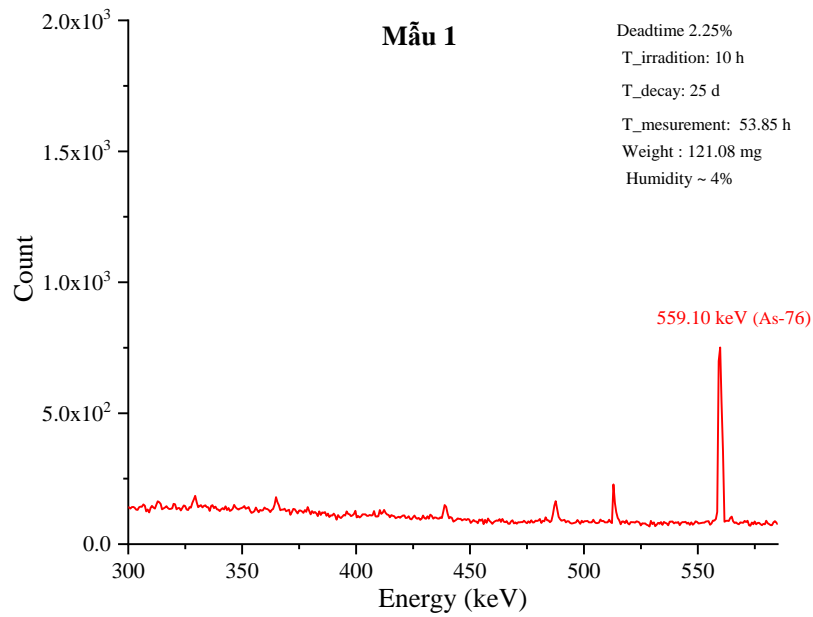


**Hình 3.51.** Phổ gamma của nguyên tố Cr trong mẫu nước máy ở khoa Hóa học sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN

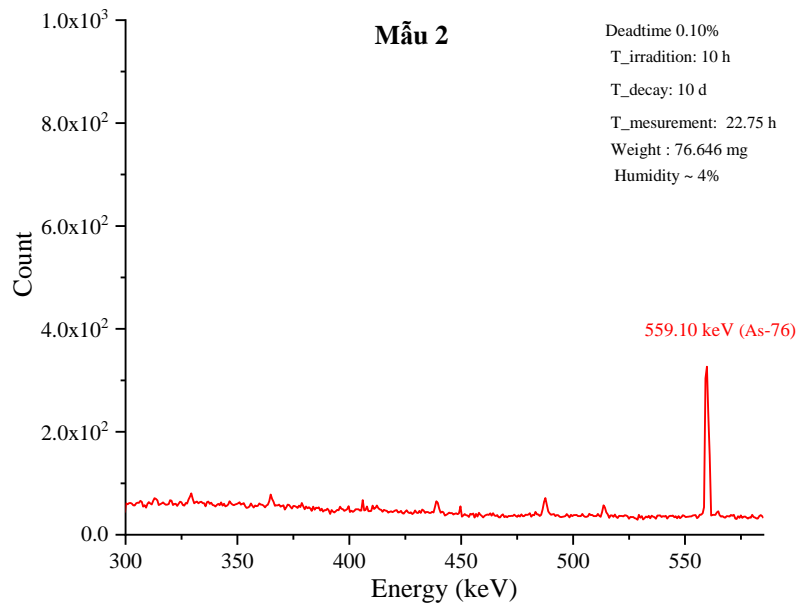


**Hình 3.52.** Phổ gamma của nguyên tố Cr trong mẫu nước ngọt Sting sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN

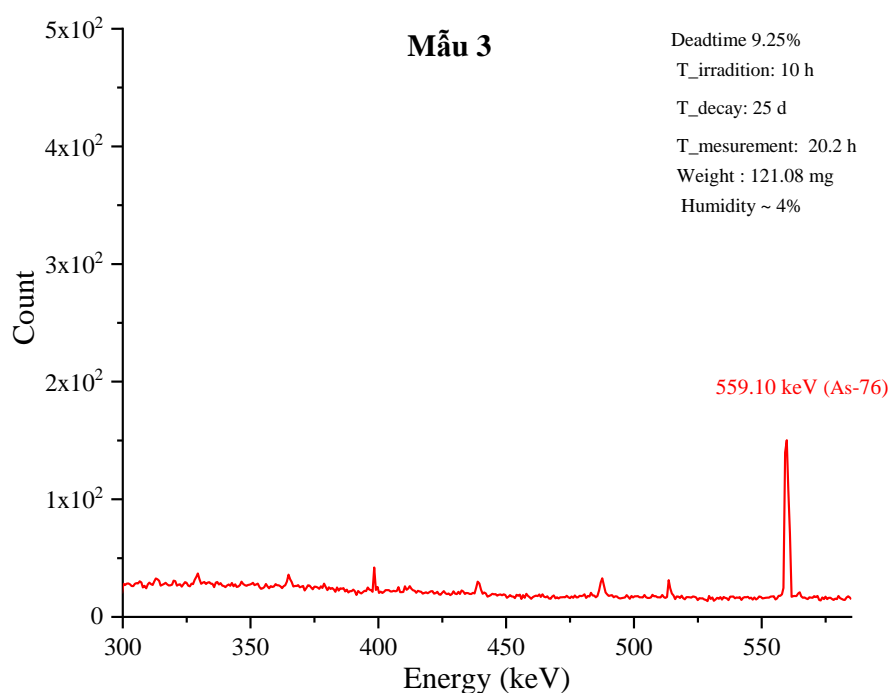
Quy trình làm giàu và phân tích As tổng trong nước bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron như sau: Lấy 500 mL mẫu nước tiến hành khử As(V) về As(III) bằng hệ khử KI/HCl/ascobic, điều chỉnh pH = 5,0 rồi cho vào cốc thủy tinh có chứa sẵn 1,0 gam vật liệu LTN. Tiến hành lắc trong 150 phút ở nhiệt độ phòng (25°C) với tốc độ 150 vòng/phút, lọc dung dịch và tách lấy phần chất rắn. Mẫu rắn được sấy khô ở 80°C trong 24h giờ và gửi phân tích kích hoạt neutron tại lò phản ứng hạt nhân thuộc Viện nghiên cứu hạt nhân Đà Lạt. Kết quả phân tích được trình bày ở Bảng 3.14., phổ gamma của nguyên tố As sau khi hấp phụ làm giàu bởi vật liệu LTN bằng phương pháp tĩnh được thể hiện trên Hình 3.53., Hình 3.54. và Hình 3.55.



**Hình 3.53.** Phổ gamma của nguyên tố As trong mẫu nước Hồ Xuân Hương lấy trên tầng nước mặt sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN



**Hình 3.54.** Phổ gamma của nguyên tố As trong mẫu nước máy ở khoa Hóa học sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN



**Hình 3.55.** Phổ gamma của nguyên tố As trong mẫu nước ngọt Sting sau khi hấp phụ làm giàu trên vật liệu LTN

**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 ( $\mu\text{g/L}$ )
1	$0,90 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$
2	$0,39 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,01$
3	$0,16 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,02$

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

Để đánh giá độ chính xác của phương pháp đề xuất, chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng crom tổng và asen tổng có trong mẫu nước sau khi thêm một lượng xác định chính xác hàm lượng ion kim loại vào trong mẫu phân tích và tiến hành phân tích theo quy trình đã nêu. Mẫu phân tích và mẫu thêm chuẩn được phân tích trong cùng điều kiện. Kết quả phân tích được trình bày ở Bảng 3.15 và Bảng 3.16.

**Bảng 3.15.** Hiệu suất thu hồi Cr 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	0,66 $\pm$ 0,01	
	5	5,72 $\pm$ 0,88	101,20
	10	10,65 $\pm$ 0,73	99,90
	20	20,71 $\pm$ 0,61	100,25
Mẫu 2	0	0,47 $\pm$ 0,01	
	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	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 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

**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

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.

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  $310^\circ\text{C}$  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 quy 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 quy 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, Trinh Duy 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(2020), 383-393.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

### Tài liệu tiếng Việt

1. Lê Huy Bá (2000), *Độc học môi trường*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia thành phố Hồ Chí Minh.
2. Lê Văn Cát (2002), *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, NXB thống kê Hà Nội.
3. Đặng Kim Chi (2005), *Hoá học môi trường*, Nhà xuất bản khoa học và kỹ thuật.
4. Hoàng Thị Quỳnh Diệu, Nguyễn Thành Nho và Nguyễn Văn Đông (2014), "Nghiên cứu quy trình chiết đồng thời As, Cd, Cr và Pb trong nước nhiễm mặn và phân tích bằng phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa (GF-AAS)", *Tạp chí phát triển KH&CN*, 17(3), 83-91.
5. Phạm Hoàng Giang and Đỗ Quang Huy (2016), "Nghiên cứu xử lý kim loại nặng trong nước bằng phương pháp hấp phụ trên phụ phẩm nông nghiệp biến tính axit photphoric", *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường*, 32(1S), 96-101.
6. Lê Thanh Hưng (2008), "Nghiên cứu khả năng hấp phụ và trao đổi ion của xơ dừa và vỏ trấu biến tính", *Tạp chí Phát triển KH&CN*, 11(08), 5-11.
7. Trần Lê Minh (2012), *Nghiên cứu xử lý kim loại nặng trong nước bằng vật liệu nguồn gốc thực vật*, Luận án tiến sĩ Công nghệ môi trường, Đại học Bách khoa Hà Nội.
8. Nguyễn Văn Nội (2005), "Nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp phụ từ vỏ trấu và ứng dụng để tách loại chì từ dung dịch nước", *Tạp chí phân tích Hóa Lý sinh*, 10, 9-12.
9. Nguyễn Văn Sức, Nguyễn Văn Hùng, Ngô Quang Huy, Phan Thanh Tông và các cộng sự (2002), "Xác định thủy ngân và asen trong nước ngầm bằng phương pháp phân tích kích hoạt neutron", *Tạp chí Hóa học*, 42(1), 8-12.
10. Trịnh Thị Thanh (2001), *Độc học môi trường và sức khỏe con người*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.

### Tài liệu tiếng Anh

11. Abbasi T. and Abbasi S.A. (2010), "Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization", *Renew Sustain Energy Rev*, 14, 919-937.
12. Ahmad Rais and Haseeb Shazia (2017), "Adsorption of Pb(II) on Mentha piperita carbon (MTC) in single and quaternary systems", *Arabian Journal of Chemistry*, 10, Supplement 1, S412-S421.
13. Ajmal M., RAK Rao, Anwar S., Ahmad J., et al. (2003), "Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater", *Bioresour Technol* 86(2), 147-149.

14. Altundoğan Soner, Altundoğan Sema, FikretTümen, and Bildik Memnune (2000), "Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud", *Waste Management*, 20(8), 761-767.
15. Anwar Jamil, Shafique Umer, Waheed uz Zaman, Salman Muhammad, et al. (2010), "Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana", *Bioresource Technology*, 101(6), 1752-1755.
16. Aranda-García Erick and Cristiani-Urbina Eliseo (2019), "Effect of pH on hexavalent and total chromium removal from aqueous solutions by avocado shell using batch and continuous systems", *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 157–3173.
17. Aranda Pedro R., Moyano Susana, Martinez Luis D., and Vito Irma E. De (2010), "Determination of trace chromium(VI) in drinking water using X-ray fluorescence spectrometry after solid-phase extraction", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 398(2), 1043–1048.
18. Argun Mehmet Emin, Dursun Sukru, Ozdemir Celalettin, and Karatas Mustafa (2007), "Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics", *J. Hazard. Mater.*, 141(1), 77-85.
19. Arunakumara, Walpola Buddhi Charana, and Yoon Min- Ho (2013), "Banana peel: A green solution for metal removal from contaminated waters", *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 32(2), 108-116.
20. Asgarzadeh S., Rostamian R., Faez E., Maleki A., et al. (2015), "Biosorption of Pb(II), Cu(II), and Ni(II) ions onto novel lowcost *P. eldarica* leaves-based biosorbent: isotherm, kinetics, and operational parameters investigation", *Desalination and Water Treatment*, 57(31), 1-8.
21. Ayhan Demirbas (2004), "Combustion characteristics of different biomass fuels", *Prog Energy Combust Sci*, 30, 219-230.
22. Babel Sandhya and Kurniawan Tonni Agustiono (2004), "Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan", *Chemosphere*, 54(7), 951-967.
23. Barakat M.A. (2011), "New trends in removing heavy metals from industrial wastewater", *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361-377.
24. Benaïssa H. and Elouchdi M.A. (2007), "Removal of copper ions from aqueous solution by dried sunflower leaves", *Chem Eng Process*, 46, 614-622.
25. Berg Michael, Stengel Caroline, Pham Thi Kim Trang, Pham Hung Viet, et al. (2007), "Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas-Cambodia and Vietnam", *Science of The Total Environment*, 372(2-3), 413-425.
26. Bhatt Riddhish R. and Shah Bhavna A. (2015), "Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid–formaldehyde–catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics", *Arabian Journal of Chemistry*, 8(3), 414-426.

27. Bhattacharyya K.G. and Sharma A. (2004), "Adsorption of Pb (II) from aqueous solution by Azadirachta indica (Neem) leaf powder", *Journal of Hazardous Materials*, 113(1), 97-109.
28. Bhattacharyya K.G. and Sharma A. (2004), "Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by Azadirachta indica (Neem) leaf powder", *Journal of Hazardous Materials*, 113, 97-109.
29. Biparva Pourya and Reza Mohammad (2011), "Removal of Cr(VI) from aqueous solution using pine needles powder as a biosorbent", *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 6(1), 1-13.
30. Bruce Carl (2014), *Surface Modification of Cellulose by Covalent Grafting and Physical Adsorption for Biocomposite Applications*, Doctoral Thesis KTH Chemical Science and Engineering.
31. Camel Valerie (2003), "Solid phase extraction of trace elements", *Spectrochimica Acta*, 58, 1177-1233.
32. Castro Renata S. D., Caetano Laércio, Ferreira Guilherme, Padilha Pedro M., et al. (2011), "Banana Peel Applied to the Solid Phase Extraction of Copper and Lead from River Water: Preconcentration of Metal Ions with a Fruit Waste", *I & EC*, 50, 3446-3451.
33. Cesur Hasan (2002), "Determination of Manganese, Copper, Cadmium and Lead by F-AAS after Solid-Phase Extraction of their Phenylpiperazine Dithiocarbamate Complexes on Activated Carbon", *Turk J Chem*, 27, 307-314.
34. Chen Yiyong and Zhang Dejin (2014), "Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from Vaccinium Bracteatum Thunb leaves on NKA-2 resin", *Chemical Engineering Journal*, 254, 579-585.
35. Collard F.X. and Blin L. (2014), "A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 594-608.
36. Danny C.K. Ko, Cheung Chun Wai, Keith K.H. Choy, John F. Porter, et al. (2004), "Sorption equilibria of metal ions on bone char", *Chemosphere*, 54.
37. Daşbaşı Teslima, Saçmacı Şerife, Ülgen Ahmet, and Kartal Şenol (2015), "A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb(II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry", *Food Chemistry*, 174, 591-596.
38. Dawodu Folasegun Anthony and Akpomie Kovo Godfrey (2014), "Simultaneous adsorption of Ni(II) and Mn(II) ions from aqueous solution onto a Nigerian kaolinite clay", *Journal of Materials Research and Technology*, 3(2), 129-141.
39. Demiral H., Demiral I., Karabacakoglu B., and Tumsek F. (2011), "Production of activated carbon from bagasse by physical activation", *Chem Eng Design*, 89, 206-213.

40. Dinh Van-Phuc, Huynh Thuy-Diem-Thuy, Le Hung M., Nguyen Van-Dong, et al. (2019), "Insight into the adsorption mechanisms of methylene blue and chromium(III) from aqueous solution onto pomelo fruit peel", *RSC Advances*, 9, 25847-25860.
41. Dung Ho Manh and Hien Pham Duy (2003), "The application and development of k<sub>0</sub>-standardization method of neutron activation analysis at Dalat research reactor", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 257, 643–647.
42. Elci Latif, Aslihan A.K., and Soylak Mustafa (2008), "Solid phase extraction method for the determination of iron, lead and chromium by atomic absorption spectrometry using Amberlite XAD-2000 column in various water samples", *Journal of Hazardous Materials*, 153, 454–461.
43. Feist Barbara, Mikula Barbara, Pytlakowska Katarzyna, Puzio Bozena, et al. (2008), "Determination of heavy metals by ICP-OES and F-AAS after preconcentration with 2,2'-bipyridyl and erythrosine", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1122-1129.
44. Feng N., Guo X., Liang S., Zhu Y., et al. (2011), "Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel", *J Hazard Mater*, 185, 49-54.
45. Fiol N., Villaescusa I., Martínez M., Miralles N., et al. (2006), "Sorption of Pb (II), Ni (II), Cu (II) and Cd (II) from aqueous solution by olive stone waste", *Separation and Purification Technology*, 50(1), 132-140.
46. Foo K. Y. and Hameed B. H. (2010), "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems", *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2-10.
47. Gani Asri and Naruse Ichiro (2007), "Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass", *Renewable Energy*, 32, 649–661.
48. Gao Zhen Peng, Yu Zhi Fang, Yue Tian Li, and Quek Siew Young (2013), "Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin", *Journal of Food Engineering*, 116(1), 195-201.
49. Gobbo Lisia Maria and Silvana do Couto (2009), "Optimization and validation of a methodology to determine total arsenic, As(III) and As(V), in water samples, through graphite furnace atomic absorption spectrometry", *Food Science and Technology*, 29(1), 120-123.
50. Gurdag Gulden and Sarmad Shokat (2013), "Cellulose Graft Copolymers: Synthesis, Properties and Applications," in Susheel Kalia M.W. Sabaa, Editor, *Polysaccharide Based Graft Copolymers*, Springer Berlin Heidelberg.
51. Hansen H.K., Arancibia F., and C Gutiérrez (2010), "Adsorption of copper onto agriculture waste materials", *Journal of Hazardous Materials*, 180(1), 442-448.

52. Harmsen P.F.H. (2010), *Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass*, Energy research Centre of the Netherlands, ECN-E--10-013.
53. Henryk K., Jaraslaw C., and Witold Z. (2016), "Peat and coconut fiber as biofilters for chromium adsorption from contaminated wastewaters", *Environmental Science and Pollution Research*, 23(1), 527-534.
54. Ho Y.S., Huang C.T., and Huang H.W. (2002), "Equilibrium sorption isotherm for metal ions on tree fern", *Process Biochemistry*, 37, 1421-1430.
55. HongboLi, XiaolingDong, Silva Evandro B.da, Oliveira Letuzia M.de, et al. (2017), "Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications", *Chemosphere*, 178, 466-478.
56. Horsfall Michael and Spiff Ayebaem I (2005), "Effect of metal ion concentration on the biosorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> by Caladium bicolor (wild cocoyam)", *African Journal of Biotechnology*, 4(2), 191-196.
57. Hosseini Mohammad Saeid and Nazemi Sahar (2013), "Preconcentration determination of arsenic species by sorption of As(V) on Amberlite IRA-410 coupled with fluorescence quenching of L-cysteine capped CdS nanoparticles", *Analyst*, 138(19), 5769-5776.
58. Iqbal M., Saeed A., and Zafar S.I. (2009), " FTIR spectrophotometry, kinetics and adsorption isotherms modeling, ion exchange, and EDX analysis for understanding the mechanism of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> removal by mango peel waste", *J Hazard Mater*, 164, 161-171.
59. Islam Md Saiful, Ahmed Md Kawser, Raknuzzaman Mohammad, Mamun Md Habibullah -Al-, et al. (2015), "Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country", *Ecological Indicators*, 48(2015), 282-291.
60. Jalali M. and Aboulghazi F. (2013), "Sunflower stalk, an agricultural waste, as an adsorbent for the removal of lead and cadmium from aqueous solutions", *Journal of Material Cycles and Waste Management* 15, 548-555.
61. Kamsonlian Suantak, Balomajumder Chandrajit, Chand Shri, and Suresh S. (2011), "Biosorption of Cd (II) and As (III) ions from aqueous solution by tea waste biomass", *African Journal of Environmental Science and Technology*, 5(1), 1-7.
62. Kamsonlian Suantak, Suresh S., Majumder C.B., and Chand Shri (2012), "Biosorption of Arsenic from Contaminated Water onto Solid Psidium guajava Leaf Surface: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics, and Desorption Study", *Bioremediation Journal*, 16(2), 97-112.
63. Lasheen M.R., Ammar N.S., and Ibrahim H.S. (2012), "Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: equilibrium and kinetic studies", *Solid State Sci*, 14(2), 202-210.
64. Lee H.V., Hamid S.B.A., and Zai S.K. (2014), "Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and chemical Process", *The Scientific World Journal*,, 1-20.

65. Lindholm-Lehto P.C. (2019), "Biosorption of heavy metals by lignocellulosic biomass and chemical analysis", *BioRes*, 14(2), 4952-4995.
66. Lu Ningqin, Hu Tianjue, Zhai Yunbo, Qin Huaqing, et al. (2020), "Fungal cell with artificial metal container for heavy metals biosorption: Equilibrium, kinetics study and mechanisms analysis", *Environmental Research*, 182(2020), p. 109061.
67. Mahmood-Ul-Hassan M., Suthor V., Rafique E., and Yasin M. (2015), "Removal of Cd, Cr, and Pb from aqueous solution by unmodified and modified agricultural wastes", *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(2).
68. Malik D.S., JainAnuj C.K., and Yadav K. (2017), "Removal of heavy metals from emerging cellulosic low-cost adsorbents: a review", *Applied Water Science*, 7(5), 2113-2136.
69. Martínez M., Miralles N., Hidalgo S., Fiol N., et al. (2006), "Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste", *Journal of Hazardous Materials*, B133, 203-211.
70. McGrath T.E., Chan W.G., and Hajaligol M.R. (2003), "Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose.", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 66, 51-70.
71. Miretzkya P. and Cirelli A. Fernandez (2010), "Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review", *Journal of Hazardous Materials*, 180, 1-19.
72. Momčilović M., Purenović M., Bojić A., Zarubica A., et al. (2011), "Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon", *Desalination*, 276, 53-59.
73. Mondal D.K., Nandi B.K., and Purkait M.K. (2013), "Removal of mercury (II) from aqueous solution using bamboo leaf powder: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 891-898.
74. Montes-Atenas Gonzalo and Schroeder Sven L. M. (2015), "Sustainable natural adsorbents for heavy metal removal from wastewater: lead sorption on pine bark (*Pinus radiata* D.Don)", *Surface and Interface Analysis* 47, 996-1000.
75. Muhammad A.H., Nadeem Raziya, Bhatti H.N., Ahmad N.R., et al. (2007), "Ni (II) biosorption by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass ", *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 345-355.
76. Mwegoha William J. S. and Lema Meserecordias W. J. (2016), "Effectiveness of Activated Groundnut Shells to Remove Chromium from Tannery Wastewater", *International Journal of Environmental Monitoring and Protection*, 3(4), 36-42.

77. Ngah W.S. Wan and Hanafiah M.A. (2008), "Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review.", *Bioresour Technol.* , 99(10), 3935-3948.
78. Nguyen T. A. H., Ngo H. H., Guo W. S., Zhang J., et al. (2013), "Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater", *Bioresource Technology*,, 48, 574-585.
79. Ofomaja A.E. (2011), "Kinetics and pseudo-isotherm studies of 4-nitrophenol adsorption onto mansonia wood sawdust", *Industrial Crops and Products*, 33(2), 418-428.
80. Olguin M.Y., Lopez-Gonzalez H., and Serrano-Gomez J. (2013), "Hexavalent chromium removal from aqueous solutions by Fe-modified peanut husk", *Water Air Soil Pollut*, 224, p. 1654.
81. Olu-owolabi B.I., Oputu O.U., Adebowale K.O., Ogunsolu O., et al. (2012), "Biosorption of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions onto mango stone and cocoa pod waste: Kinetic and equilibrium studies", *Scientific Research and Essays*, 7(15), 1614-1629.
82. Prasad S., Singh A., and Joshi H.C. (2007), "Ethanol as an alternative fuel from agricultural, industrial and urban residues", *Resour Conserv Recycl*, 50, 1-39.
83. Pujari Mamta and Kapoor Dhriti (2021), "1 - Heavy metals in the ecosystem: Sources and their effects", in Kumar Vinod, Sharma Anket, and Cerdà Artemi, Editors, *Heavy Metals in the Environment*, Elsevier, pp. 1-7.
84. Putra Wiwid Pranata, Kamari Azlan, Yusoff Siti Najiah Mohd, Ishak Che Fauziah, et al. (2014), "Biosorption of Cu(II), Pb(II) and Zn(II) Ions from Aqueous Solutions Using Selected Waste Materials: Adsorption and Characterisation Studies", *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 4, 25-35.
85. Rahman M., Gul S., Ajmal M., Iqbal A., et al. (2014), "Removal of cadmium from aqueous solution using excised leaves of Quetta pine (*Pinus halepensis* Mill.)", *Bangladesh J. Bot*, 43(3), 277-281.
86. Rajesh N., Agarwal Vikas, and Aarthy S. (2008), "Solid phase extraction of chromium (VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on an alumina column", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 86(1), 72-76.
87. Ramos Luiz Pereira (2003), "The chemistry involved in the steam treatment of lignocellulosic materials", *Quim. Nova* , 26(6).
88. Reddy N. and Yang Y. (2005), "Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications", *Trends Biotechnol*, 23(1), 22-27.
89. S.Y. Choong, T.G. Chuah, Y. Robiah, K.F.L Gregory, et al. (2007), "Arsenic Toxicity, health hazards and removal technologies from water: An overview", *Desalination*, 217, 139-166.

90. Saha R., Mukherjee K., Saha I., Ghosh A., et al. (2013), "Removal of hexavalent chromium from water by adsorption on mosambi (Citrus limetta) peel", *Res Chem Intermed*, 39, 2245-2257.
91. Sannasi Palsan and Sathiaselvan Dilaasha (2019), "Characterizing chromium(VI) removal mechanism by raw leaf powder of local 'Gapis' (Saraca thaipingensis) tree for use as biosorbent", *AIP Conference Proceedings*, 2124(1).
92. Saracoglu Sibel, Soylak Mustafa, Elci Latif, and Dogan Mehmet (2002), "Determination of Cu, Fe, Ni, Co, Pb, Cd, Mn and Cr in natural water samples after solid phase extraction on Chromosorb 102", *Analytical Letters*, 35(15), 2603-2616.
93. Sarada M.B., Prasad K. Krishna, and Kumar Kishore (2017), "Biosorption of Cd<sup>2+</sup> by green plant biomass, Araucaria heterophylla: characterization, kinetic, isotherm and thermodynamic studies", *Applied Water Science*, 7(7), 3483-3496.
94. Scheirs J., Camino G., and Tumiatti W. (2001), "Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose", *European Polymer Journal*, 37(5), 933-942.
95. Shafique U., Ijaz A., Salman M., Zaman W., et al. (2012), "Removal of arsenic from water using pine leaves", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 256-263.
96. Shahlaei Mohsen and Pourhossein Alireza (2014), "Determination of Arsenic in Drinking Water Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration Using the Biomass of *Aspergillus niger* Loaded on Activated Charcoal", *Journal of Chemistry*, 2014, p. open access.
97. Shen D.K., Gu S., Luo K.H., Bridgwater A.V., et al. (2009), "Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment", *Fuel*, 88, 1024-1030.
98. Sobhanardakani S., Parvizimosaed H., and Olyaie E. (2013), "Heavy metals removal from wastewaters using organic solid waste—rice husk", *Environ Sci Pollut Res*, 20, 5265-5271.
99. Soltani Hossein, Yaftian Mohammad Reza, Zamani Abbasali, and Ghorbanloo Massomeh (2015), "Selective Liquid-Liquid Extraction of Lead Ions Using Newly Synthesized Extractant 2-(Dibutylcarbamoyl) benzoic Acid", *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 2(2), 91-98.
100. Sun G. and Shi W. (1998), "Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metal ions from wastewater", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 1324-1328.
101. Tan W.T., Ooi S.T., and Lee S.K. (1993), "Removal of chromium (VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibres", *Environ Technol*, 14, 277-282.
102. Taty-Costodes Christian, Fauduet Henri, Porte Catherine, and Hoa Yuh-Shan (2005), "Removal of lead (II) ions from synthetic and real effluents using

- immobilized *Pinus sylvestris* sawdust: Adsorption on a fixed-bed column", *Journal of Hazardous Materials*, B123, 135-144.
103. Torab-Mostaedi M., Asadollahzadeh M., Hemmati A., and Khosravi A. (2013), "Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44(2), 295-302.
  104. Tran Hai Nguyen, You Sheng-Jie, Nguyen Tien Vinh, and Chao Huan-Ping (2017), "Insight into the adsorption mechanism of cationic dye onto biosorbents derived from agricultural wastes", *Chemical Engineering Communications*, 204(9), 1020-1036.
  105. Tsai Wan-Chi, Ibarra-Buscana Sonia, Kan Chi-Chuan, Futralan Cybelle Morales, et al. (2016), "Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single- and multi-metal system", *Desalination and Water Treatment*, 57(21), 9799-9812.
  106. Tufekci Mehmet, Bulut Volkan Numan, Elvan Hamide, Ozdes Duygu, et al. (2013), "Determination of Pb(II), Zn(II), Cd(II), and Co(II) ions by flame atomic absorption spectrometry in food and water samples after preconcentration by coprecipitation with Mo(VI)-diethyldithiocarbamate", *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(2), 1107-1115.
  107. Tunceli Adalet, Ulas Abdullah, Acar Orhan, and Turker Ali Rehber (2019), "Solid Phase Extraction of Cadmium and Lead from Water by Amberlyst 15 and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 102(2), 297-302.
  108. Urucu Oya Aydin and Aydin Adnan (2015), "Coprecipitation for the Determination of Copper(II), Zinc(II), and Lead(II) in Seawater by Flame Atomic Absorption Spectrometry", *Analytical Letters* 48(11), 1767-1776.
  109. Villaescusa I., Fiol N., Martínez M., Miralles N., et al. (2004), "Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes", *Water Research*, 38(4), 992-1002.
  110. Volesky B. and Holan Z.R. (1995), "Biosorption of heavy metals", *Biotechnology Progress*, 11(3), 235-250.
  111. Wang Tongtong, Zheng Jiyong, Liu Hongtao, Peng Qin, et al. (2021), "Adsorption characteristics and mechanisms of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> by a new agricultural waste—*Caragana korshinskii* biomass derived biochar", *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 13800-13818.
  112. Wang Ying (2008), *Cellulose fiber dissolution in sodium hydroxide solution at low temperature: dissolution kinetics and solubility improvement*, Doctor of Philosophy thesis, Georgia Institute of Technology.
  113. Wanja Nthiga Esther, Murungi Jane, Ali Ahmed Hassan, and Wanjau Ruth (2016), "Efficacy of Adsorption of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) Ions onto Acid Activated Watermelon Peels Biomass from Water", *International Journal of Science and Research*, 5(8), 671-679.

114. Wu Yunhai, Wen Yajun, Zhou Jianxin, Cao Julin, et al. (2013), "Comparative and competitive adsorption of Cr(VI), As(III) and Ni(II) onto coconut charcoal", *Environ Sci Pollut Res*, 20, 2210–2219.
115. Yang H.S., Xing Z.J., Duan Z.K., Li M., et al. (2007), "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis", *Fuel*, 86, 1781-1788.
116. Yoo Chang Geun (2012), *Pretreatment and fractionation of lignocellulosic biomass for production of biofuel and value-added products*, Graduate Theses and Dissertations, Iowa State University.
117. Yüksel Bayram, Kayaalti Zeliha, Söylemezoglu Tülin, Türksoy Vugar Ali, et al. (2015), "GF-AAS Determination of Arsenic Levels in Biological Samples of Workers Occupationally Exposed to Metals: An Application in Analytical Toxicology", *Atomic Spectroscopy*, 36(4), 171-176.
118. Zheng L., Danga Z., Yia X., and Zhanga H. (2010), "Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk", *J Hazard Mater*, 176, 650-656.
119. Zhou Qiaoqiao, Yang Nan, Li Youzhi, Ren Bo, et al. (2020), "Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017", *Global Ecology and Conservation*, 22(2020), p. e00925.
120. Zhou Xueyong and Zhou Xin (2014), "The Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation", *Chem Eng Commun*, 201(11), 1459-1467.
121. Bode Peter (1996), *Instrumental and organizational aspects of a neutron activation analysis laboratory*, Delft University of Technology.
122. Corte Frans De (1987), *The Ko-Standardization Method. A move to the optimization of neutron activation analysis.*, Rijksuniversiteit Gent.
123. Kumar Arvind and Jena Hara Mohan (2017), "Adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by prepared high surface area activated carbon from Fox nutshell by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 2032-2041.
124. S. William and Jr. Lyon (1964), *Guide to activation analysis*, D. Van Nostrand Company, Inc. .
125. Soete D. De, Gijbels R., and Hoste J. (1972), *Neutron Activation Analysis.*, Wiley-Interscience.
126. Yagub Mustafa T., Sen Tushar Kanti, and Ang H. M. (2012), "Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption by Pine Tree Leaves", *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(8), 5267-5282.

## PHỤ LỤC

## PHỤ LỤC I - PHƯƠNG PHÁP QUANG PHỔ HẤP THỤ NGUYÊN TỬ

**Bảng I.1.** Điều kiện đo phổ xác định hàm lượng các nguyên tố chì, crom và cadmi bằng phương pháp F-AAS và xác định As bằng phương pháp GF-AAS

Điều kiện đo		Nguyên tố			
		Cr	Cd	Pb	As
Vạch đo (nm)		357,9	228,8	283,3	193,7
Burner Height (mm) (Chiều cao đèn)		7	7	7	7
Cường độ đèn (mA)		10	8	10	12
Slit Width (nm) (Độ rộng khe)		0,5	0,7	0,7	1,0
Thành phần khí	Acetylen (Lít/phút)	1,8	1,9	2	
	Không khí (Lít/phút)	15	15	15	
Thành phần nền	HNO <sub>3</sub> (%)	2,0	2,0	2,0	2,0
	NH <sub>4</sub> Ac (%)	1,0	1,0	1,0	
Khoảng tuyến tính		0,2-5,0 (ppm)	0,2-2,0 (ppm)	0,5-10,0 (ppm)	2-32 (ppb)
LOD (ppb)		18,81	5,49	54,26	0,0250
LOQ (ppb)		57,01	16,64	164,42	0,0758

**Bảng I.2.** Kết quả khảo sát để xác định LOD, LOQ của Pb

Thí nghiệm		C <sub>o</sub> (mg/L)					a	b	R <sup>2</sup>
		0,5	1	2	5	10			
Độ hấp thụ	Lần 1	0,0042	0,0119	0,0241	0,0553	0,1089	0,0109	0,0007	0,9998
	Lần 2	0,0043	0,0117	0,0238	0,0550	0,1091	0,0109	0,0005	0,9999
	Lần 3	0,0041	0,0121	0,0239	0,0550	0,1087	0,0108	0,0007	0,9998
	Lần 4	0,0039	0,0119	0,0236	0,0551	0,1093	0,0109	0,0003	0,9999
	Lần 5	0,0039	0,0120	0,0236	0,0548	0,1089	0,0109	0,0004	0,9999
Trung bình							0,0109	0,0005	
SD								<b>0,0002</b>	

**Bảng I.3.** Kết quả khảo sát để xác định LOD, LOQ của Cd

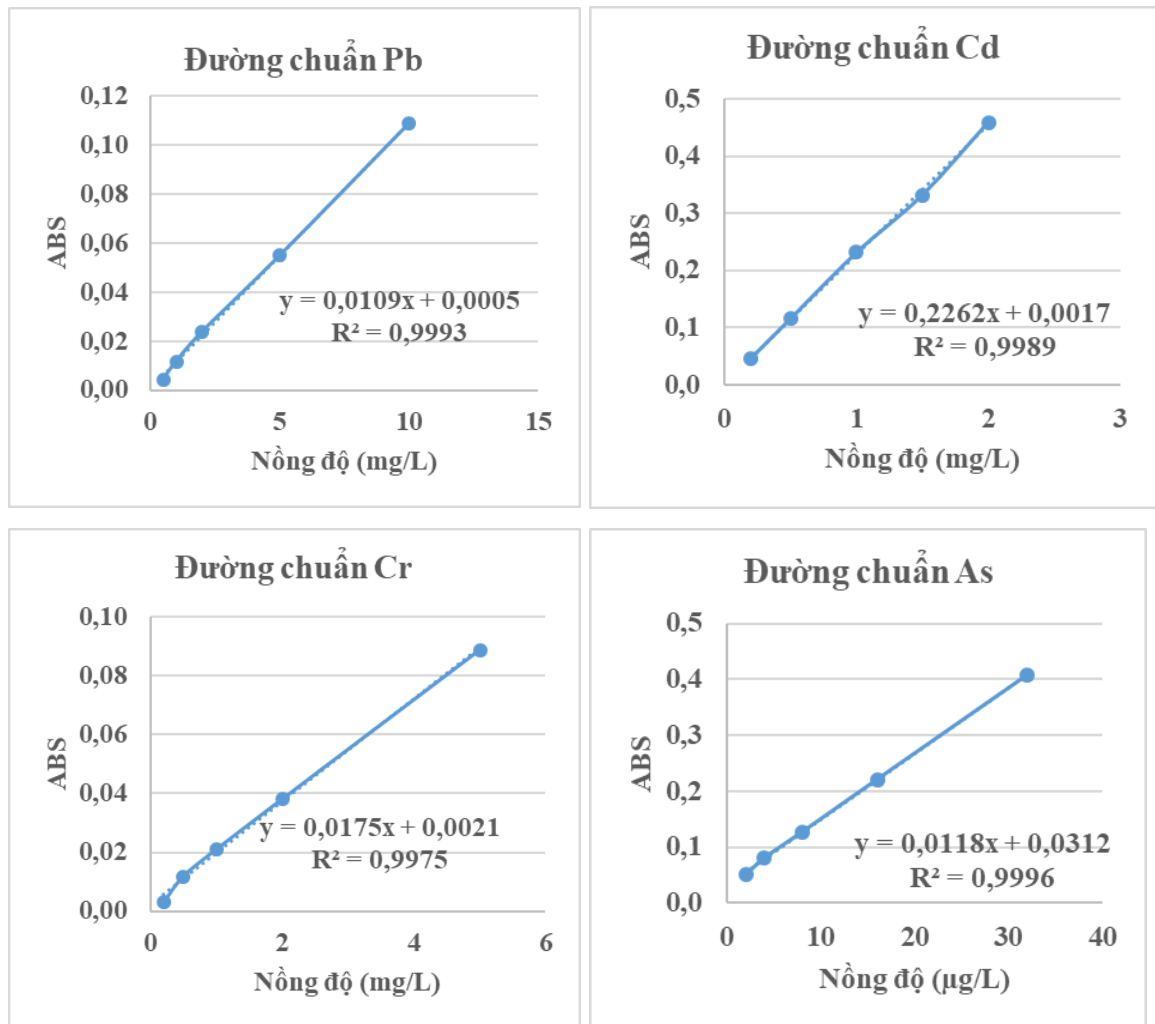
Thí nghiệm		C <sub>o</sub> (mg/L)					a	b	R <sup>2</sup>
		0,2	0,5	1	1,5	2			
Độ hấp thụ	0,0471	0,1153	0,2313	0,3323	0,4593	0,1089	0,2264	0,0016	0,9990
	0,0473	0,1160	0,2303	0,3311	0,4613	0,1091	0,2268	0,0013	0,9986
	0,0470	0,1162	0,2324	0,3321	0,4589	0,1087	0,2260	0,0023	0,9989
	0,0466	0,1159	0,2314	0,3318	0,4589	0,1093	0,2262	0,0017	0,9989
	0,0467	0,1158	0,2319	0,3317	0,4602	0,1089	0,2267	0,0015	0,9987
Trung bình							0,2264	0,0017	
SD								<b>0,0004</b>	

**Bảng I.4.** Kết quả khảo sát để xác định LOD, LOQ của Cr

Thí nghiệm		C <sub>o</sub> (mg/L)					a	b	R <sup>2</sup>
		0,2	0,5	1	2	5			
Độ hấp thụ	0,0027	0,0116	0,0212	0,0381	0,0892	0,1089	0,0176	0,0020	0,9973
	0,0029	0,0118	0,0210	0,0381	0,0889	0,1091	0,0175	0,0021	0,9986
	0,0028	0,0117	0,0214	0,0384	0,0890	0,1087	0,0175	0,0022	0,9970
	0,0026	0,0119	0,0211	0,0382	0,0891	0,1093	0,0176	0,0020	0,9971
	0,0027	0,0120	0,0213	0,0383	0,0891	0,1089	0,0175	0,0022	0,9970
Trung bình							0,0175	0,0021	
SD								<b>0,0001</b>	

**Bảng I.5.** Kết quả khảo sát để xác định LOD, LOQ của As

Thí nghiệm		C <sub>o</sub> (µg/L)					a	b	R <sup>2</sup>
		2	4	8	16	32			
Độ hấp thụ	0,0503	0,0811	0,1273	0,2213	0,4078	0,1089	0,0118	0,0312	0,9996
	0,0508	0,0813	0,1270	0,2215	0,4077	0,1091	0,0118	0,0314	0,9996
	0,0506	0,0812	0,1269	0,2212	0,4075	0,1087	0,0118	0,0313	0,9996
	0,0507	0,0813	0,1270	0,2215	0,4077	0,1093	0,0118	0,0314	0,9996
	0,0504	0,0815	0,1271	0,2214	0,4076	0,1089	0,0118	0,0314	0,9996
Trung bình							0,0118	0,0313	
SD								<b>0,0001</b>	

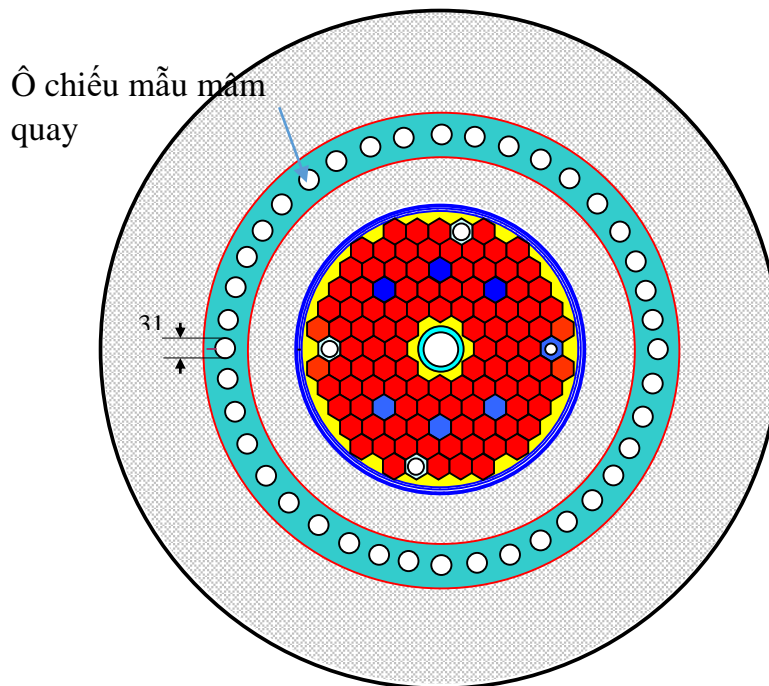
**Hình I.1.** Đường chuẩn của các nguyên tố Pb, Cd, Cr và As

**Bảng I.6.** Chế độ chiếu, đo cho các mẫu kính

Thời gian chiếu/vị trí chiếu	Thời gian rã	Thời gian đo
Chiếu dài 10 giờ/ Mâm quay	~ 4-6 ngày  ~ 10 ngày	10800 giây, xác định nguyên tố: As. 36000 giây xác định nguyên tố Cr

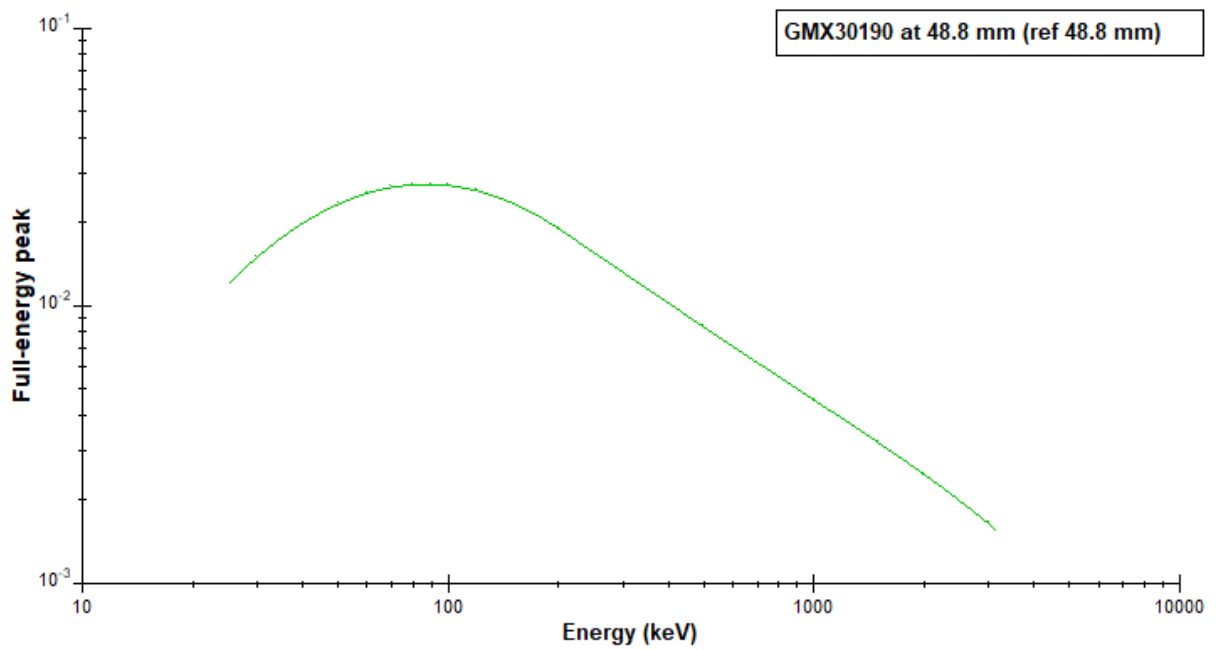
**Bảng I.7.** Thông số trường neutron tại Mâm quay lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt

Thông số	Thông lượng neutron nhiệt	Tỷ số thông lượng nhiệt / trên nhiệt	Hệ số Alpha
Giá trị	$(3,61 \pm 0,11) \times 10^{12}$ n.cm <sup>-2</sup>	35,7±3,1	0,073±0,005

**Hình I.2.** Sơ đồ vùng hoạt lò phản ứng hạt nhân Đà Lạt và các ô chiếu mẫu



**Hình I.3.** Container nhôm dùng trong chiếu mẫu



**Hình I.4.** Đường cong hiệu suất ghi theo năng lượng thang Logarithm tại vị trí đo 48.8 mm

## PHỤ LỤC II - XÁC ĐỊNH TÍNH CHẤT VẬT LÝ CỦA VẬT LIỆU

**Bảng II.1.** Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến khả năng hấp phụ ion Cr(VI) và As(V)

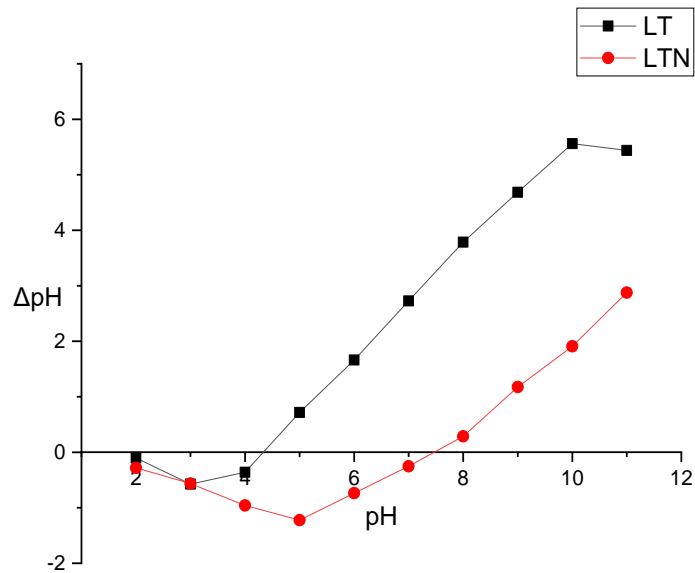
Nhiệt độ nung ( $^{\circ}\text{C}$ )	Cr(VI)		As(V)	
	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)
250	10	6,43	1,79	35,7
260	10	5,83	2,09	41,7
270	10	5,23	2,39	47,7
280	10	4,65	2,68	53,5
290	10	3,33	3,34	66,7
300	10	2,83	3,59	71,7
310	10	0,83	4,59	91,7
320	10	1,14	4,43	88,6
330	10	1,45	4,28	85,5
340	10	1,56	4,22	84,4
350	10	2,04	3,98	79,6



**Hình II.1.** Hình ảnh lá thông trước và sau khi nung ở  $310^{\circ}\text{C}$

**Bảng II.2.** Kết quả khảo sát điểm điện tích không của vật liệu LT và LTN

$\text{pH}_i$	LT		LTN	
	$\text{pH}_f$	$\text{pH}_i - \text{pH}_f$	$\text{pH}_f$	$\text{pH}_i - \text{pH}_f$
<b>2,00</b>	2,1	-0,10	2,28	-0,28
<b>3,01</b>	3,58	-0,57	3,57	-0,56
<b>3,99</b>	4,35	-0,36	4,95	-0,96
<b>5,00</b>	4,35	0,12	6,22	-1,22
<b>6,00</b>	4,28	0,72	6,74	-0,74
<b>7,09</b>	4,34	1,66	7,34	-0,25
<b>8,05</b>	4,36	2,73	7,76	0,29
<b>9,02</b>	4,26	3,79	7,84	1,18
<b>10,03</b>	4,33	4,69	8,12	1,91
<b>11,01</b>	4,47	5,56	8,13	2,88

**Hình II.2..** Đồ thị xác định điểm điện tích không của vật liệu LT và LTN

### PHỤ LỤC III - KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ TÍNH TRÊN HAI LOẠI VẬT LIỆU

**Bảng III.1.** Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT

pH	Hiệu suất hấp phụ (%)					
	Pb(II)	Cd(II)	Cr(III)	Cr(VI)	As(III)	As(V)
2	50,45	22,82	38,48	87,66	66,60	69,70
3	78,04	42,44	53,92	90,88	68,60	71,50
4	94,71	64,04	63,98	86,24	64,40	71,20
5	97,88	82,24	68,44	82,22	45,40	51,70
6	95,19	92,24	73,18	81,10	40,30	49,80
7	94,58	92,40	71,90	77,32	37,80	41,10
8	94,34	92,20	70,22	72,48	33,30	39,60

**Bảng III.2.** Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion Cr(III) và Cr(VI); As(III) và As(V) của vật liệu LTN

pH	Cr(III)		Cr(VI)		As(III)		As(V)	
	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)
2	3,82	76,40	4,17	83,30	3,13	62,50	3,67	73,40
3	3,99	79,80	4,34	86,80	3,99	79,70	4,21	84,20
4	4,18	83,50	4,72	94,40	4,45	88,90	4,65	92,90
5	4,27	85,40	4,74	94,80	4,49	89,70	4,06	81,20
6	4,62	92,40	4,73	94,60	3,98	79,60	3,78	75,50
7	4,53	90,60	4,39	87,80	3,18	63,50	3,38	67,60
8	4,37	87,30	4,27	85,40	2,56	51,10	2,62	52,40

**Bảng III.3.** Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hấp phụ các ion kim loại của vật liệu LT

Thời gian	Hiệu suất hấp phụ (%)					
	Pb(II)	Cd(II)	Cr(III)	Cr(VI)	As(III)	As(V)
10	74,38	59,80	21,40	52,22	14,30	15,80
20	77,86	74,28	50,28	55,28	29,70	32,20
40	83,99	79,86	56,70	69,98	40,50	44,30
60	90,90	82,10	63,74	76,50	48,90	49,90
80	96,60	87,92	69,10	80,02	52,50	57,60
100	96,70	91,74	70,36	82,02	56,90	59,90
120	96,65	92,40	71,56	84,96	58,90	61,20
150	96,84	92,24	72,40	90,34	68,70	71,40
180	97,28	92,44	73,18	90,88	68,60	71,50
210	98,26	92,50	73,14	90,80	68,70	71,40
240	98,58	92,58	73,30	90,66	68,50	71,50

**Bảng III.4 .** Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ ion Cr(III) và Cr(VI); As(III) và As(V) của vật liệu LTN

Thời gian (phút)	Cr(III)		Cr(VI)		As(III)		As(V)	
	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)
10,00	2,55	51,00	2,72	54,40	2,18	43,50	2,49	49,70
20,00	2,70	54,00	2,94	58,70	2,44	48,70	2,77	55,30
40,00	2,90	58,00	3,23	64,60	2,89	57,70	3,04	60,70
60,00	3,38	67,50	3,58	71,50	3,22	64,40	3,38	67,60
80,00	3,83	76,50	4,18	83,50	3,68	73,50	4,08	81,50
100,00	4,08	81,60	4,50	89,90	3,99	79,80	4,41	88,20
120,00	4,50	89,90	4,60	92,00	4,29	85,70	4,53	90,60
150,00	4,62	92,40	4,71	94,20	4,54	90,80	4,68	93,60
180,00	4,63	92,50	4,74	94,80	4,55	90,90	4,69	93,70
210,00	4,63	92,60	4,75	94,90	4,54	90,80	4,68	93,60
240,00	4,63	92,60	4,75	95,00	4,55	90,90	4,69	93,70

**Bảng III.5.** Ảnh hưởng của nồng độ đầu các ion kim loại Pb(II), Cd(II), Cr(III) và Cr(VI) đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu LT

Nồng độ đầu (ppm)	Ion KL							
	Pb(II)		Cd(II)		Cr(III)		Cr(VI)	
	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)
50,00	4,89	97,86	4,42	88,40	3,52	70,40	4,54	90,88
80,00	7,83	97,90	6,58	82,21	5,40	67,46	6,48	80,98
100,00	9,50	94,97	6,94	69,35	6,21	62,11	7,34	73,35
125,00	11,67	93,34	7,99	63,95	6,99	55,90	8,93	71,43
150,00	14,02	93,45	8,82	58,83	7,47	49,77	10,26	68,39
180,00	16,19	92,50	9,53	52,96	7,50	41,67	11,31	62,84
200,00	18,28	91,39	9,40	47,01	8,09	40,47	11,20	56,01
220,00	19,61	89,14	10,12	45,98	8,00	36,36	11,72	53,28
250,00	21,52	86,06	10,68	42,73	8,42	33,68	10,65	42,62
300,00	24,20	80,65	10,28	34,28	8,74	29,15	9,96	33,18
350,00	24,86	71,01						
400,00	25,38	63,44						
450,00	26,97	59,92						
500,00	28,28	56,55						

**Bảng III.6.** Ảnh hưởng của nồng độ đầu các ion kim loại As(III) và As(V) đến hiệu suất hấp phụ của vật liệu LT

Nồng độ đầu (ppm)	As(III)		As(VI)	
	$q_e$ (mg/g)	H (%)	$q_e$ (mg/g)	H (%)
10,00	0,69	68,70	0,72	71,50
20,00	1,11	55,60	1,26	62,80
30,00	1,47	48,83	1,94	64,80
40,00	1,86	46,58	2,47	61,68
50,00	2,18	43,52	2,63	52,68
60,00	2,28	38,03	2,76	45,92
70,00	2,56	36,63	2,78	39,67
80,00	2,59	32,41	2,84	35,51
90,00	2,59	28,80	2,96	32,93
10,00	2,60	25,96	2,90	28,96

**Bảng III.7.** Ảnh hưởng của nồng độ đầu đến khả năng hấp phụ ion Cr(III) và Cr(VI); As(III) và As(V) của vật liệu LTN

Nồng độ (ppm)	Cr(III)		Cr(VI)		As(III)		As(V)	
	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)	q <sub>e</sub> (mg/g)	H (%)
10,00	4,62	92,40	4,74	94,80	4,57	91,30	4,64	92,80
20,00	8,28	82,75	8,57	85,70	7,44	74,40	7,94	79,40
30,00	11,78	78,53	12,42	82,77	10,73	71,50	11,45	76,30
40,00	14,43	72,13	15,71	78,55	14,31	71,53	14,50	72,48
50,00	16,98	67,90	18,38	73,52	16,71	66,82	17,49	69,94
60,00	18,56	61,87	19,89	66,28	17,28	57,58	19,83	66,08
70,00	18,98	54,23	20,03	57,23	18,32	52,34	19,33	55,23
80,00	18,11	45,26	19,72	49,30	17,92	44,79	19,01	47,53
90,00	18,48	41,06	19,95	44,32	17,54	38,98	19,11	42,46
100,00	18,92	37,84	20,36	40,71	17,56	35,11	18,21	36,41

**Bảng III.8.** Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến khả năng hấp phụ Pb(II) của vật liệu LT

Nồng độ ion cạnh tranh (mg/L)	Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ Pb(II) khi có sự hiện diện của các ion kim loại khác							
	Cd(II)		Cu(II)		Zn(II)		Cd(II), Cu(II), Zn(II)	
	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)
0	4,89	97,86	4,89	97,86	4,89	97,86	4,89	97,86
10	4,73	94,54	4,71	94,26	4,70	94,08	4,67	93,42
20	4,71	94,16	4,64	92,72	4,68	93,66	4,49	89,74
30	4,67	93,40	4,52	90,44	4,61	92,22	4,27	85,36
40	4,65	93,04	4,41	88,10	4,55	91,06	4,04	80,76
0	4,61	92,14	4,22	84,36	4,51	90,22	3,81	76,22

**Bảng III.9.** Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến khả năng hấp phụ Cd(II) của vật liệu LT.

Nồng độ ion cạnh tranh (mg/L)	Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ Cd(II) khi có sự hiện diện của các ion kim loại khác							
	Pb(II)		Cu(II)		Zn(II)		Pb(II), Cu(II), Zn(II)	
	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)
0	4,42	88,40	4,42	88,40	4,42	88,40	4,42	88,40
10	4,37	87,38	4,40	87,96	4,41	88,16	4,30	85,98
20	4,21	84,14	4,28	85,54	4,35	86,92	4,16	83,12
30	4,13	82,50	4,17	83,40	4,27	85,32	4,03	80,66
40	4,02	80,48	4,11	82,24	4,22	84,30	3,96	79,16
50	3,91	78,12	4,01	80,10	4,20	83,92	3,87	77,32

**Bảng III.10.** Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến khả năng hấp phụ Cr(III) của vật liệu LT

Nồng độ ion cạnh tranh (mg/L)	Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ Cr(III) khi có sự hiện diện của các ion kim loại khác					
	Cd(II)		Pb(II)		Cd(II), Pb(II)	
	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)
0	3,66	73,20	3,66	73,20	3,66	73,20
10	3,51	70,18	3,49	69,86	3,08	61,66
20	3,44	68,70	3,21	64,14	3,01	60,22
30	3,39	67,72	3,09	61,76	2,98	59,54
40	3,33	66,54	2,97	59,32	2,93	58,54
50	3,23	64,66	2,83	56,62	2,63	52,62

**Bảng III.11.** Ảnh hưởng của ion kim loại khác đến khả năng hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LT

Nồng độ ion cạnh tranh (mg/L)	Dung lượng hấp phụ và hiệu suất hấp phụ Cr(VI) khi có sự hiện diện của các ion kim loại khác					
	As(III)		As(V)		As(III), As(V)	
	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)	q (mg/g)	H (%)
0	4,55	90,90	4,55	90,90	4,55	90,90
10	3,26	65,18	2,22	44,36	2,03	40,62
20	3,08	61,56	2,34	46,78	2,16	43,10
30	2,88	57,54	2,35	46,96	2,09	41,84
40	2,81	56,22	1,80	35,98	1,73	34,50
50	2,91	58,18	1,86	37,28	1,71	34,28

**Bảng III.12.** Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Pb(II) của vật liệu LT (pH=5, thời gian khuấy 180 phút, khối lượng vật liệu 0,5 g)

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
50	1,07	4,89	0,22	0,03	0,69
80	1,68	7,83	0,21	0,23	0,89
100	5,03	9,50	0,53	0,70	0,98
125	8,33	11,67	0,71	0,92	1,07
150	9,82	14,02	0,70	0,99	1,15
180	13,13	16,19	0,81	1,12	1,21
200	17,23	18,28	0,94	1,24	1,26
220	23,89	19,61	1,22	1,38	1,29
250	34,84	21,52	1,62	1,54	1,33
300	58,04	24,20	2,40	1,76	1,38
350	101,45	24,86	4,08	2,01	1,40
400	146,23	25,38	5,76	2,17	1,40
450	180,34	26,97	6,69	2,26	1,43
500	217,24	28,28	7,68	2,34	1,45

**Bảng III.13.** Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Cd(II) của vật liệu LT (pH=6, thời gian khuấy 180 phút, khối lượng vật liệu 0,5 g)

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
50	5,80	4,42	1,31	0,76	0,65
80	14,23	6,58	2,16	1,15	0,82
100	30,65	6,94	4,42	1,49	0,84
125	45,06	7,49	6,02	1,65	0,87
150	61,76	8,82	7,00	1,79	0,95
180	84,67	9,03	9,38	1,93	0,96
200	105,98	9,40	11,27	2,03	0,97
220	118,84	10,12	11,74	2,07	1,01
250	143,17	9,68	15,82	2,19	0,99
300	197,16	9,88	20,36	2,30	0,99

**Bảng III.14.** Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Cr(III) của vật liệu LT (pH=6, thời gian khuấy 180 phút, khối lượng vật liệu 0,5 g)

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
50	13,41	3,66	3,66	1,13	0,56
80	26,03	5,40	4,82	0,73	0,82
100	37,89	6,21	6,10	0,79	0,84
125	55,12	6,99	7,89	0,84	0,87
150	75,34	7,47	10,09	0,87	0,95
180	105,00	7,50	14,00	0,88	0,96
200	119,07	8,09	14,71	0,91	0,97
220	140,00	8,00	17,50	0,90	1,01
250	165,79	8,42	19,69	0,93	0,99
300	212,56	8,74	24,31	0,94	0,99

**Bảng III.15.** Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LT (pH=3, thời gian khuấy 180 phút, khối lượng vật liệu 0,5 g)

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
50	4,56	4,54	1,00	0,66	0,66
80	15,22	6,48	2,35	1,18	0,81
100	26,65	7,34	3,63	1,43	0,87
125	35,71	8,93	4,00	1,55	0,95
150	47,42	10,26	4,62	1,68	1,01
180	66,89	11,31	5,91	1,83	1,05
200	87,98	11,20	7,86	1,94	1,05
220	122,78	9,72	12,63	2,09	0,99
250	147,66	10,23	14,43	2,17	1,01
300	195,87	10,41	18,82	2,29	1,02

**Bảng III.16.** Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ As(III) của vật liệu LT (pH=3, thời gian khuấy 150 phút, khối lượng vật liệu 0,5 g)

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
10	3,13	0,69	4,54	0,50	-0,16
20	8,88	1,11	8,00	0,95	0,05
30	15,35	1,47	10,44	1,19	0,17
40	21,37	1,86	11,49	1,33	0,27
50	28,24	2,18	12,95	1,45	0,34
60	37,18	2,28	16,31	1,57	0,36
70	44,36	2,56	17,33	1,65	0,41
80	54,07	2,59	20,88	1,73	0,41
90	64,08	2,59	24,74	1,81	0,41
100	74,04	2,60	28,48	1,87	0,41

**Bảng III.17.** Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ As(V) của vật liệu LT (pH=3, thời gian khuấy 150 phút, khối lượng vật liệu 0,5 g)

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
10	2,85	0,72	3,96	0,45	-0,14
20	7,44	1,26	5,90	0,87	0,10
30	10,56	1,94	5,44	1,02	0,29
40	15,33	2,47	6,21	1,19	0,39
50	23,66	2,63	9,00	1,37	0,42
60	32,45	2,76	11,76	1,51	0,44
70	42,23	2,78	15,19	1,63	0,44
80	51,59	2,84	18,17	1,71	0,45
90	60,36	2,96	20,39	1,78	0,47
100	71,04	2,90	24,50	1,85	0,46

**Bảng III.18.** Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Cr(III) của vật liệu LTN (pH=6, thời gian khuấy 180 phút, khối lượng vật liệu 0,1 g)

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
10	0,76	4,62	0,16	-0,12	0,66
20	3,45	8,28	0,42	0,54	0,92
30	6,44	11,78	0,55	0,81	1,07
40	11,15	14,43	0,77	1,05	1,16
50	16,05	16,98	0,95	1,21	1,23
60	22,88	18,56	1,23	1,36	1,27
70	32,04	18,98	1,69	1,51	1,28
80	43,79	18,11	2,42	1,64	1,26
90	53,05	18,48	2,87	1,72	1,27
100	62,16	18,92	3,29	1,79	1,28

**Bảng III.19.** Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LTN (pH=6, thời gian khuấy 180 phút, khối lượng vật liệu 0,1 g)

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
10	0,52	4,74	0,11	-0,28	0,68
20	2,86	8,57	0,33	0,46	0,93
30	5,17	12,42	0,42	0,71	1,09
40	8,58	15,71	0,55	0,93	1,20
50	13,24	18,38	0,72	1,12	1,26
60	20,23	19,89	1,02	1,31	1,30
70	29,94	20,03	1,49	1,48	1,30
80	40,56	19,72	2,06	1,61	1,29
90	50,11	19,95	2,51	1,70	1,30
100	59,29	20,36	2,91	1,77	1,31

**Bảng III.20.** Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ As(III) của vật liệu LTN (pH=5, thời gian khuấy 150 phút, khối lượng vật liệu 0,1 g)

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
10	0,92	4,54	0,20	0,20	0,66
20	5,12	7,44	0,69	0,69	0,87
30	8,55	10,73	0,80	0,80	1,03
40	11,39	14,31	0,80	0,80	1,16
50	16,59	16,71	0,99	0,99	1,22
60	25,45	17,28	1,47	1,47	1,24
70	33,36	18,32	1,82	1,82	1,26
80	44,17	17,92	2,47	2,47	1,25
90	54,92	17,54	3,13	3,13	1,24
100	64,89	17,56	3,70	3,70	1,24

**Bảng III.21.** Kết quả nghiên cứu đẳng nhiệt hấp phụ As(V) của vật liệu LTN (pH=4, thời gian khuấy 150 phút, khối lượng vật liệu 0,1 g)

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$C_e/q_e$ (g/L)	$\text{Log}C_e$	$\text{Log}q_e$
10	0,64	4,68	0,14	0,14	0,67
20	4,12	7,94	0,52	0,90	0,61
30	7,11	11,45	0,62	1,06	0,85
40	11,01	14,50	0,76	1,16	1,04
50	15,03	17,49	0,86	1,24	1,18
60	20,35	19,83	1,03	1,30	1,31
70	31,34	19,33	1,62	1,29	1,50
80	41,98	19,01	2,21	1,28	1,62
90	51,79	19,11	2,71	1,28	1,71
100	63,59	18,21	3,49	1,26	1,80

**Bảng III.22.** Kết quả khảo sát động học hấp phụ Pb(II) của vật liệu LT (pH=5, nồng độ ion Pb(II) là 80 ppm, khối lượng vật liệu 0,5 g)

Thời gian (phút)	$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	$t/qt$	$\log(q_e - qt)$
10	80	20,50	5,95	74,38	0,290
20	80	17,71	6,23	77,86	0,223
40	80	12,81	6,72	83,99	0,072
60	80	7,28	7,27	90,90	-0,201
80	80	2,72	7,73	96,60	-0,770
100	80	2,64	7,74	96,70	-0,796
120	80	2,68	7,73	96,65	-0,770
150	80	2,53	7,75	96,84	-0,824
180	80	2,18	7,78	97,28	-0,921
210	80	1,39	7,86	98,26	-1,398
240	80	1,13	7,89	98,58	-2,000

**Bảng III.23.** Kết quả khảo sát động học hấp phụ Cd(II) của vật liệu LT (pH=6, nồng độ ion Cd(II) là 50 ppm, khối lượng vật liệu 0,5 g)

Thời gian (phút)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q (mg/g)	t/qt	log(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> )
10	50	20,10	2,99	3,34	0,215
20	50	12,86	3,71	5,39	-0,036
40	50	10,07	3,99	10,03	-0,194
60	50	8,95	4,11	14,60	-0,284
80	50	6,04	4,40	18,18	-0,638
100	50	4,13	4,59	21,79	-1,398
120	50	3,80	4,62	25,97	-1,699
150	50	3,88	4,61	32,54	-1,523
180	50	3,78	4,62	38,96	-1,699
210	50	3,75	4,63	45,36	-2,000
240	50	3,71	4,63	51,84	-2,000

**Bảng III.24.** Kết quả khảo sát động học hấp phụ Cr(III) của vật liệu LT (pH=6, nồng độ ion Cr(III) là 50 ppm, khối lượng vật liệu 0,5 g)

Thời gian (phút)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q (mg/g)	t/qt	log(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> )
10	50	39,30	1,07	9,35	0,420
20	50	24,86	2,51	7,97	0,076
40	50	21,65	2,84	14,08	-0,066
60	50	18,13	3,19	18,81	-0,292
80	50	15,45	3,46	23,12	-0,620
100	50	14,82	3,52	28,41	-0,745
120	50	14,22	3,58	33,52	-0,921
150	50	13,80	3,62	41,44	-1,097
180	50	13,41	3,66	49,18	-1,398
210	50	13,43	3,66	57,38	-1,398
240	50	13,35	3,67	65,40	-1,523

**Bảng III.25.** Kết quả khảo sát động học hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LT (pH=3, nồng độ ion Cr(VI) là 50 ppm, khối lượng vật liệu 0,5 g)

Thời gian (phút)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q (mg/g)	t/qt	log(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> )
10	50	23,89	2,61	3,83	0,288
20	50	22,36	2,76	7,25	0,253
40	50	15,01	3,50	11,43	0,021
60	50	11,75	3,83	15,67	-0,143
80	50	9,99	4,00	20,00	-0,260
100	50	8,99	4,10	24,39	-0,347
120	50	7,52	4,25	28,24	-0,523
150	50	4,83	4,52	33,19	-1,523
180	50	4,56	4,54	39,65	-2,000
210	50	4,60	4,54	46,26	-2,000
240	50	4,67	4,53	52,98	-1,699

**Bảng III.26.** Kết quả khảo sát động học hấp phụ As(III) của vật liệu LT (pH=3, nồng độ ion As(III) là 10 ppm, khối lượng vật liệu 0,5 g)

Thời gian (phút)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q (mg/g)	t/qt	log(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> )
10	10	8,57	0,14	71,43	-0,252
20	10	7,03	0,30	66,67	-0,398
40	10	5,95	0,41	97,56	-0,538
60	10	5,11	0,49	122,45	-0,678
80	10	4,75	0,53	150,94	-0,770
100	10	4,31	0,57	175,44	-0,886
120	10	4,11	0,59	203,39	-0,959
150	10	3,13	0,69	217,39	-2,000
180	10	3,14	0,69	260,87	-2,000
210	10	3,13	0,69	304,35	-2,000
240	10	3,15	0,69	347,83	-2,000

**Bảng III.27.** Kết quả khảo sát động học hấp phụ As(V) của vật liệu LT (pH=3, nồng độ ion As(V) là 10 ppm, khối lượng vật liệu 0,5 g)

Thời gian (phút)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q (mg/g)	t/qt	log(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> )
10	10	8,42	0,16	62,50	-0,244
20	10	6,78	0,32	62,50	-0,387
40	10	5,57	0,44	90,91	-0,538
60	10	5,01	0,50	120,00	-0,638
80	10	4,24	0,58	137,93	-0,824
100	10	4,01	0,60	166,67	-0,886
120	10	3,88	0,61	196,72	-0,921
150	10	2,86	0,71	211,27	-1,699
180	10	2,85	0,72	250,00	-2,000
210	10	2,86	0,71	295,77	-1,699
240	10	2,85	0,72	333,33	-2,000

**Bảng III.28.** Kết quả khảo sát động học hấp phụ Cr(III) của vật liệu LTN (pH=6, nồng độ ion Cr(III) là 10 ppm, khối lượng vật liệu 0,1 g)

Thời gian (phút)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q (mg/g)	t/qt	log(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> )
10	10	4,90	2,55	3,92	0,332
20	10	4,60	2,70	7,41	0,301
40	10	4,20	2,90	13,79	0,255
60	10	3,25	3,38	17,75	0,121
80	10	2,35	3,83	20,89	-0,060
100	10	1,84	4,08	24,51	-0,208
120	10	1,01	4,50	26,67	-0,699
150	10	0,76	4,62	32,47	-1,097
180	10	0,75	4,63	38,88	-1,155
210	10	0,74	4,63	45,36	-1,155
240	10	0,74	4,63	51,84	-1,155

**Bảng III.29.** Kết quả khảo sát động học hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LTN (pH=6, nồng độ ion Cr(VI) là 10 ppm, khối lượng vật liệu 0,1 g)

Thời gian (phút)	$C_o$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	$t/qt$	$\log(q_e - q_t)$
10	10	4,56	2,72	3,68	0,318
20	10	4,13	2,94	6,80	0,270
40	10	3,54	3,23	12,38	0,196
60	10	2,85	3,58	16,76	0,086
80	10	1,65	4,18	19,14	-0,208
100	10	1,01	4,50	22,22	-0,523
120	10	0,80	4,60	26,09	-0,699
150	10	0,58	4,71	31,85	-1,046
180	10	0,52	4,74	37,97	-1,222
210	10	0,51	4,75	44,21	-1,301
240	10	0,50	4,75	50,53	-1,301

**Bảng III.30.** Kết quả khảo sát động học hấp phụ As(III) của vật liệu LTN (pH=5, nồng độ ion As(III) là 10 ppm, khối lượng vật liệu 0,1g)

Thời gian (phút)	$C_o$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	$t/qt$	$\log(q_e - q_t)$
10	10	5,65	2,18	4,59	0,384
20	10	5,13	2,44	8,20	0,334
40	10	4,23	2,89	13,84	0,233
60	10	3,56	3,22	18,63	0,140
80	10	2,65	3,68	21,74	-0,036
100	10	2,02	3,99	25,06	-0,215
120	10	1,43	4,29	27,97	-0,509
150	10	0,92	4,54	33,04	-1,222
180	10	0,91	4,55	39,56	-1,301
210	10	0,92	4,54	46,26	-1,222
240	10	0,91	4,55	52,75	-1,301

**Bảng III.31.** Kết quả khảo sát động học hấp phụ As(V) của vật liệu LTN (pH=4, nồng độ ion As(V) là 10 ppm, khối lượng vật liệu 0,1g)

Thời gian (phút)	C <sub>o</sub> (mg/L)	C <sub>e</sub> (mg/L)	q (mg/g)	t/qt	log(q <sub>e</sub> - q <sub>t</sub> )
10	10	5,03	2,49	4,02	0,344
20	10	4,47	2,77	7,22	0,286
40	10	3,93	3,04	13,16	0,220
60	10	3,24	3,38	17,75	0,121
80	10	1,85	4,08	19,61	-0,208
100	10	1,18	4,41	22,68	-0,538
120	10	0,94	4,53	26,49	-0,770
150	10	0,64	4,68	32,05	-1,699
180	10	0,63	4,69	38,38	-2,000
210	10	0,64	4,68	44,87	-1,699
240	10	0,63	4,69	51,17	-2,000

**Bảng III.32.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ Pb(II) của vật liệu LT (pH=5, thời gian khuấy 180 phút, 0,5 g vật liệu)

C <sub>o</sub>	303K			313K			323K		
	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
50	1,04	4,90	0,21	0,83	4,92	0,17	0,68	4,93	0,14
80	1,63	7,84	0,21	1,44	7,86	0,18	1,23	7,88	0,16
100	4,89	9,51	0,51	4,63	9,54	0,49	4,03	9,60	0,42
125	8,04	11,70	0,69	7,63	11,74	0,65	7,21	11,78	0,61
150	9,65	14,04	0,69	9,44	14,06	0,67	9,20	14,08	0,65
175	13,03	16,20	0,80	12,77	16,22	0,79	11,87	16,31	0,73
200	17,01	18,30	0,93	16,24	18,38	0,88	15,82	18,42	0,86
220	23,19	19,68	1,18	22,80	19,72	1,16	22,09	19,79	1,12
250	34,45	21,56	1,60	34,01	21,60	1,57	33,72	21,63	1,56
300	57,84	24,22	2,39	56,01	24,40	2,30	55,13	24,49	2,25
350	100,05	25,00	4,00	98,45	25,16	3,91	96,15	25,39	3,79
400	143,32	25,67	5,58	138,03	26,20	5,27	136,43	26,36	5,18
450	177,24	27,28	6,50	175,19	27,48	6,38	171,29	27,87	6,15
500	213,01	28,70	7,42	210,34	28,97	7,26	206,14	29,39	7,01

**Bảng III.33.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ Cd(II) của vật liệu LT (pH=6, thời gian khuấy 180 phút, 0,5 g vật liệu)

C <sub>0</sub>	303K			313K			323K		
	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
50	5,65	4,44	1,27	5,31	4,47	1,19	5,02	4,50	1,12
80	14,01	6,60	2,12	13,38	6,66	2,01	12,65	6,74	1,88
100	30,21	6,98	4,33	30,02	7,00	4,29	29,13	7,09	4,11
125	45,03	8,00	5,63	44,38	8,06	5,51	42,73	8,23	5,19
150	61,34	8,87	6,92	61,24	8,88	6,90	60,04	9,00	6,67
175	84,05	9,10	9,24	83,33	9,17	9,09	82,12	9,29	8,84
200	105,34	9,47	11,12	104,31	9,57	10,90	103,15	9,69	10,64
220	117,24	10,28	11,40	116,35	10,37	11,22	114,06	10,59	10,77
250	142,51	10,75	13,26	141,34	10,87	13,00	140,53	10,95	12,83
300	195,03	10,50	18,57	193,92	10,61	18,28	191,03	10,90	17,53

**Bảng III.34.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ Cr(III) của vật liệu LT (pH=6, thời gian khuấy 180 phút, 0,5 g vật liệu)

C <sub>0</sub>	303K			313K			323K		
	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
50	13,11	3,69	3,55	12,56	3,74	3,36	12,16	3,78	3,22
80	25,67	5,43	4,73	24,63	5,54	4,45	23,18	5,68	4,08
100	37,01	6,30	5,87	35,89	6,41	5,60	35,04	6,50	5,39
125	54,89	7,01	7,83	54,01	7,10	7,61	53,53	7,15	7,49
150	74,67	7,53	9,92	73,66	7,63	9,65	72,49	7,75	9,35
175	104,55	7,05	14,83	103,23	7,18	14,38	102,45	7,26	14,11
200	118,32	8,17	14,48	116,78	8,32	14,04	115,97	8,40	13,81
220	138,28	8,17	16,93	137,02	8,30	16,51	136,34	8,37	16,29
250	163,56	8,64	18,93	162,33	8,77	18,51	162,46	8,75	18,57
300	211,03	8,90	23,71	210,03	9,00	23,34	208,35	9,17	22,72

**Bảng III.35.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LT (pH=3, thời gian khuấy 180 phút, 0,5 g vật liệu)

C <sub>0</sub>	303K			313K			323K		
	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
50	4,16	4,58	0,91	3,84	4,62	0,83	3,01	4,70	0,64
80	14,66	6,53	2,25	13,62	6,64	2,05	12,34	6,77	1,82
100	25,97	7,40	3,51	24,45	7,56	3,23	23,68	7,63	3,10
125	35,03	9,00	3,89	33,82	9,12	3,71	32,82	9,22	3,56
150	46,64	10,34	4,51	45,24	10,48	4,32	44,72	10,53	4,25
175	65,72	10,93	6,01	64,23	11,08	5,80	63,24	11,18	5,66
200	86,82	11,32	7,67	84,35	11,57	7,29	83,24	11,68	7,13
220	121,82	9,82	12,41	120,02	10,00	12,00	119,24	10,08	11,83
250	144,28	10,57	13,65	143,24	10,68	13,41	142,84	10,72	13,32
300	193,62	10,64	18,20	192,19	10,78	17,83	190,37	10,96	17,37

**Bảng III.36.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ As(III) của vật liệu LT (pH=3, thời gian khuấy 180 phút, 0,5 g vật liệu)

C <sub>0</sub>	303K			313K			323K		
	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
10	2,96	0,70	4,23	2,74	0,73	3,75	2,53	0,75	3,37
20	8,01	1,20	6,68	7,15	1,29	5,54	6,78	1,32	5,14
30	15,24	1,48	10,30	14,04	1,60	8,78	13,11	1,69	7,76
40	20,34	1,97	10,32	19,35	2,07	9,35	18,54	2,15	8,62
50	27,66	2,23	12,40	26,46	2,35	11,26	25,44	2,46	10,34
60	36,37	2,36	15,41	35,86	2,41	14,88	34,13	2,59	13,18
70	43,75	2,63	16,63	42,58	2,74	15,54	41,52	2,85	14,57
80	53,22	2,68	19,86	52,34	2,77	18,90	51,03	2,90	17,60
90	63,73	2,63	24,23	62,85	2,72	23,11	61,45	2,86	21,49
100	73,35	2,67	27,47	71,56	2,84	25,20	71,22	2,88	24,73

**Bảng III.37.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ As(V) của vật liệu LT (pH=3, thời gian khuấy 180 phút, 0,5 g vật liệu)

C <sub>0</sub>	303K			313K			323K		
	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
10	2,78	0,72	3,86	2,71	0,73	3,71	2,54	0,75	3,39
20	7,23	1,28	5,65	6,98	1,30	5,37	6,87	1,31	5,24
30	10,01	2,00	5,01	9,67	2,03	4,76	9,04	2,10	4,30
40	14,98	2,50	5,99	14,01	2,60	5,39	13,56	2,64	5,14
50	23,45	2,66	8,82	22,77	2,72	8,37	21,57	2,84	7,60
60	32,01	2,80	11,43	31,14	2,89	10,78	32,73	2,73	11,99
70	41,78	2,82	14,82	40,56	2,94	13,80	39,82	3,02	13,19
80	50,73	2,93	17,31	49,66	3,03	16,39	48,82	3,12	15,65
90	59,83	3,02	19,81	58,63	3,14	18,67	58,84	3,12	18,86
100	70,33	2,97	23,68	69,73	3,03	23,01	68,63	3,14	21,86

**Bảng III.38.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ Cr(III) của vật liệu LTN (pH=6, thời gian khuấy 180 phút, 0,1 g vật liệu)

C <sub>0</sub>	303K			313K			323K		
	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
10	0,68	4,66	0,15	0,61	4,70	0,13	0,53	4,74	0,11
20	3,12	8,44	0,37	2,89	8,56	0,34	2,73	8,64	0,32
30	5,89	12,06	0,49	5,01	12,50	0,40	4,54	12,73	0,36
40	10,76	14,62	0,74	9,86	15,07	0,65	9,11	15,45	0,59
50	15,53	17,24	0,90	14,78	17,61	0,84	13,69	18,16	0,75
60	22,03	18,99	1,16	21,34	19,33	1,10	20,68	19,66	1,05
70	31,35	19,33	1,62	30,67	19,67	1,56	29,73	20,14	1,48
80	42,89	18,56	2,31	41,97	19,02	2,21	41,02	19,49	2,10
90	52,66	18,67	2,82	51,56	19,22	2,68	50,45	19,78	2,55
100	61,89	19,06	3,25	60,58	19,71	3,07	59,56	20,22	2,95

**Bảng III.39.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ Cr(VI) của vật liệu LTN (pH=6, thời gian khuấy 180 phút, 0,1 g vật liệu)

C <sub>0</sub>	303K			313K			323K		
	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
10	0,41	4,80	0,09	0,32	4,84	0,07	0,24	4,88	0,05
20	2,74	8,63	0,32	2,56	8,72	0,29	2,44	8,78	0,28
30	4,87	12,57	0,39	4,43	12,79	0,35	3,67	13,17	0,28
40	8,01	16,00	0,50	7,32	16,34	0,45	6,83	16,59	0,41
50	12,78	18,61	0,69	11,87	19,07	0,62	10,94	19,53	0,56
60	19,64	20,18	0,97	18,78	20,61	0,91	17,83	21,09	0,85
70	29,01	20,50	1,42	28,12	20,94	1,34	27,03	21,49	1,26
80	39,74	20,13	1,97	38,65	20,68	1,87	37,75	21,13	1,79
90	49,22	20,39	2,41	48,24	20,88	2,31	47,12	21,44	2,20
100	58,35	20,83	2,80	57,24	21,38	2,68	56,02	21,99	2,55

**Bảng III.40.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ As(III) của vật liệu LTN (pH=5, thời gian khuấy 150 phút, 0,1 g vật liệu)

C <sub>0</sub>	303K			313K			323K		
	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
10	0,81	4,60	0,18	0,65	4,68	0,14	0,57	4,72	0,12
20	4,89	7,56	0,65	4,57	7,72	0,59	4,37	7,82	0,56
30	8,01	11,00	0,73	7,53	11,24	0,67	7,32	11,34	0,65
40	10,69	14,66	0,73	10,15	14,93	0,68	9,76	15,12	0,65
50	15,89	17,06	0,93	15,33	17,34	0,88	14,75	17,63	0,84
60	24,43	17,79	1,37	24,03	17,99	1,34	21,67	19,17	1,13
70	32,56	18,72	1,74	32,01	19,00	1,68	30,05	19,98	1,50
80	43,17	18,42	2,34	42,87	18,57	2,31	42,46	18,77	2,26
90	53,62	18,19	2,95	53,18	18,41	2,89	51,76	19,12	2,71
100	63,69	18,16	3,51	62,59	18,71	3,35	61,87	19,07	3,24

**Bảng III.41.** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ As(V) của vật liệu LTN (pH=4, thời gian khuấy 150 phút, 0,1 g vật liệu)

$C_0$	303K			313K			323K		
	$C_e$	$q_e$	$C_e/q_e$	$C_e$	$q_e$	$C_e/q_e$	$C_e$	$q_e$	$C_e/q_e$
10	0,65	4,68	0,14	0,58	4,71	0,12	0,48	4,76	0,10
20	3,89	8,06	0,48	3,01	8,50	0,35	2,31	8,85	0,26
30	6,67	11,67	0,57	6,05	11,98	0,51	5,55	12,23	0,45
40	10,66	14,67	0,73	10,16	14,92	0,68	9,14	15,43	0,59
50	14,53	17,74	0,82	13,93	18,04	0,77	13,03	18,49	0,70
60	19,89	20,06	0,99	19,04	20,48	0,93	18,04	20,98	0,86
70	30,64	19,68	1,56	29,83	20,09	1,48	28,93	20,54	1,41
80	41,05	19,48	2,11	40,24	19,88	2,02	39,84	20,08	1,98
90	50,63	19,69	2,57	49,68	20,16	2,46	49,84	20,08	2,48
100	62,35	18,83	3,31	61,87	19,07	3,24	59,95	20,03	2,99

## PHỤ LỤC IV - KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ ĐỘNG TRÊN VẬT LIỆU LÁ THÔNG

**Bảng IV.1.** Kết quả khảo sát ảnh hưởng tốc độ nạp mẫu

Tốc độ (mL/phút)	Hiệu suất thu hồi (%)	
	Pb(II)	Cd(II)
0,2	97,87	97,61
0,5	96,45	96,28
1	95,35	95,22
1,5	92,03	91,57
2	91,83	91,18
2,5	90,44	90,03

**Bảng IV.2.** Kết quả khảo sát ảnh hưởng nồng độ axit giải hấp Pb(II)

Nồng độ dung dịch rửa giải (N)	Hiệu suất thu hồi Pb(II) (%)		Hiệu suất thu hồi Cd(II) (%)	
	HCl/H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	HCl/H <sub>2</sub> O	HNO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O
0,5	88,35	95,34	87,24	95,23
1,0	88,74	96,02	89,24	95,94
1,5	90,25	96,24	89,45	96,15
2,0	90,44	97,02	92,13	96,83
2,5	91,53	97,42	93,24	97,34
3,0	92,54	99,55	95,45	99,37
3,5	92,02	99,33	94,83	99,21
4,0	91,89	99,22	93,24	99,13

**Bảng IV.3.** Kết quả khảo sát ảnh hưởng tốc độ rửa giải

<b>Tốc độ (mL/phút)</b>	<b>Hiệu suất thu hồi (%)</b>	
	<b>Pb(II)</b>	<b>Cd(II)</b>
0,2	99,77	99,51
0,5	99,54	99,35
1,0	97,12	97,05
1,5	96,23	96,27
2,0	95,37	95,16
2,5	94,43	94,03

**Bảng IV.4.** Sự phụ thuộc hiệu suất thu hồi vào thể tích mẫu

<b>Thể tích mẫu (mL)</b>	<b>Hiệu suất thu hồi (%)</b>	
	<b>Pb(II)</b>	<b>Cd(II)</b>
50	99,89	99,71
100	99,53	99,27
150	99,36	99,25
200	99,31	99,17
250	99,18	99,03
300	98,68	98,43
350	96,35	96,05
400	95,34	95,02
450	94,34	94,04
500	92,66	92,34

**Bảng IV.5.** 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	9,19	45,78	91,50	1,82	9,00
SD		0,10	0,10	0,40	0,49	0,04	0,09
RSD (%)		1,04	1,04	0,86	0,54	2,22	0,96
Độ thu hồi (%)		91,88	91,88	91,56	91,50	90,80	90,02

**Bảng IV.6.** Kết quả xác định LOD và LOQ của phương pháp

Nguyên tố	Pb	Cd
LOD <sub>i</sub> (µg/L)	54,26	5,49
MDL (µg/L)	2,17	0,22
LOQ <sub>i</sub> (µg/L)	164,42	16,64
MQL (µg/L)	6,58	0,67

**Bảng IV.7.** Độ thu hồi chấp nhận ở các nồng độ khác nhau (theo AOAC)

<b>TT</b>	<b>Hàm lượng [%]</b>	<b>Tỷ lệ chất</b>	<b>Đơn vị</b>	<b>Độ thu hồi [%]</b>
1.	100	1	100%	98-102
2.	$\geq 10$	$10^{-1}$	10%	98-102
3.	$\geq 1$	$10^{-2}$	1%	97-103
4.	$\geq 0,1$	$10^{-3}$	0,1 %	95-105
5.	0,01	$10^{-4}$	100 ppm	90-107
6.	0,001	$10^{-5}$	10 ppm	80-110
7.	0,0001	$10^{-6}$	1 ppm	80-110
8.	0,00001	$10^{-7}$	100 ppb	80-110
9.	0,000001	$10^{-8}$	10 ppb	60-115
10.	0,0000001	$10^{-9}$	1 ppb	40-120

**Bảng IV.8.** Quy định về độ thu hồi của hội đồng châu Âu

<b>TT</b>	<b>Hàm lượng chất</b>	<b>Đơn vị</b>	<b>Độ thu hồi [%]</b>
1.	$\leq 1 \mu\text{g/kg}$	$\leq 1 \text{ ppb}$	50%-120%
2.	$> 1 \mu\text{g/kg}$ đến $< 10 \mu\text{g/kg}$	1-10 ppb	70%-110%
3.	$\geq 10 \mu\text{g/kg}$	$\geq 10 \text{ ppb}$	80%-110%

**Bảng IV.9.** Độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau (theo AOAC)

TT	Hàm lượng %	Tỷ lệ chất	Đơn vị	RSD (%)
1.	100	1	100%	1,3
2.	10	$10^{-1}$	10%	1,8
3.	1	$10^{-2}$	1%	2,7
4.	0,1	$10^{-3}$	0,1 %	3,7
5.	0,01	$10^{-4}$	100 ppm	5,3
6.	0,001	$10^{-5}$	10 ppm	7,3
7.	0,0001	$10^{-6}$	1 ppm	11
8.	0,00001	$10^{-7}$	100 ppb	15
9.	0,000001	$10^{-8}$	10 ppb	21
10.	0,0000001	$10^{-9}$	1 ppb	30

**Hình IV.1.** Một số hình ảnh thực nghiệm của phương pháp chiết pha rắn