

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

-----

**LÊ THỊ HÀ LAN**

**CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN  
ĐẾN LUẬN ÁN**

**Đà Lạt - Năm 2021**



## MUC LỤC

### NGOÀI NƯỚC

1. **Le Thi Ha Lan**, Nguyen Thi Minh Sang, Nguyen Dinh Trung, Nguyen An Son, Suk Soo Dong. *Application of Cobalt Hexacyanoferrate Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle for Cesium ion (Cs<sup>+</sup>) Adsorption.*, the KNS 2019 Spring Meeting, Jeju, May 22-24, 2019 (**Oral presentation- Proceedings**). ..... 1
2. **Le Thi Ha Lan**, Nguyen An Son, Nguyen Dinh Trung, Le Thi Cam Van, Cao Van Hai, Nguyen Bao Ngoc, Le Thi Phuong Thao, 2021. *Prussian Blue Analogues of A<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (A: Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, and Ni<sup>2+</sup>) and Their Composition-Dependent Sorption Performances towards Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup>*. Journal of Nanomaterial, USA (Hindawi Publishing Corporation), **Q2**, Volume 2021, Article ID 5533620 <https://doi.org/10.1155/2021/5533620> ..... 4

### TRONG NƯỚC

3. Nguyễn Đình Trung, **Lê Thị Hà Lan**, Nguyễn Thị Mỹ Ngọc, Nguyễn An Son, 2018. *Nghiên cứu quá trình hấp phụ Cs<sup>+</sup> bởi vật liệu nano Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*. Science and Technology Development Journal-Natural Sciences, 2(6), 192-200. .... 16
4. Nguyễn Đình Trung, **Lê Thị Hà Lan**, Đoàn Phương Hồng Ngọc, 2019. *Nghiên cứu quá trình hấp phụ Cs<sup>+</sup> bởi vật liệu nano Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] và Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>*. Tạp chí Khoa học – Đại học Đồng Nai, số 15 (2019), ISSN 2354-1482. .... 25
5. **Lê Thị Hà Lan**, Nguyễn Đình Trung, Thạch Thị Ngọc Trân, Trương Văn Minh, Nguyễn An Sơn, Đỗ Thị Lệ, Nguyễn Thị Phúc, 2020. *Tổng hợp, đặc tính của nano Cu<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> và ứng dụng trong hấp phụ ion cesi (Cs<sup>+</sup>)*. Tạp chí Khoa học – Đại học Đồng Nai. .... 37
6. **Lê Thị Hà Lan**, Nguyễn An Sơn, Thạch Thị Ngọc Trân, Nguyễn Đình Trung, Đỗ Thị Lệ, Nguyễn Thị Phúc, 2020. *Synthesis, characterization, and application of Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] nanoparticle for the adsorption of Cesium ion (Cs<sup>+</sup>) (Tổng hợp, đặc tính và ứng dụng của nano Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] trong hấp phụ ion cesium (Cs<sup>+</sup>))*. Tạp chí Khoa học – Trường Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh, tập 17, số 9 (2020): 1696-1702. .... 45
7. Nguyễn Đình Trung, **Lê Thị Hà Lan**, Nguyễn An Sơn, Lê Vũ Trâm Anh, Đường Thị Hương Giang, Thạch Thị Ngọc Trân, 2020. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ Cs<sup>+</sup> bởi vật liệu nano Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] và Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*. Tạp chí Khoa học – Đại học Đồng Nai. .... 52

# Application of Cobalt Hexacyanoferrate Coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle for Cesium ion (Cs<sup>+</sup>) Adsorption

Le Thi Ha Lan, Nguyen Thi Minh Sang, Nguyen Dinh Trung, Nguyen An Son\*, Suk Soo Dong

Dalat University, Lam Dong, Viet Nam

Corresponding author: sonna@dlu.edu.vn

## 1. Introduction

The development of the nuclear industry has produced a lot of long half-life radioactive wastes. Cesium radioactive isotope (<sup>137</sup>Cs) is the main radioactive material derived from nuclear accident and nuclear waste, accounting for 6.3% of the fission product.

Previous works have demonstrated zeolite [1], ammonium molybdophosphate (AMP), silicotitanate (CST) [2], and ferrocyanide complexes [3] as good cesium absorbent. In particular, ferrocyanide - transition metal complexes (FTMC) have been known as high selective absorbent for cesium [4]. Dwivedi et al. [5] used a micro gel composed of Cobalt hexacyanoferrate attached to Alginate to separate cesium from water.

FTMC are selective for cesium, but its the recovery and reusability of ferrocyanide-transition metal complexes are practically difficult due to the dispersion of the particles in the solution. The deposition of FTMC on different substrates is a promising method to solve this problem.

In this paper, the process of synthesis nanocomposite comprising cobalt hexacyanoferrate deposited on the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles is reported. The obtained nanocomposite is applied as cesium absorbent, and its adsorption capacity and mechanism are discussed.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

In this study, standard solutions (Cs<sup>+</sup> (1000 mg/L), CsCl, K<sub>4</sub>[Fe (CN)<sub>6</sub>], CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) of 99.99% purity (Merck) were mainly used, and also used are FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, 25% NH<sub>4</sub>OH solution, HNO<sub>3</sub> (0.01-0.1N), NaOH (0.01-0.1 N), and NH<sub>4</sub>OH, among others.

### 2.2. Synthesis of Iron oxide nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

An aqueous solution containing FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O with a molar ratio of 2:1 (filter out the solution if it precipitated) was added into a flask, bubbled by N<sub>2</sub> for 10 min, and heated up to 70°C in a ultra-sonifier. The above solution was dropwisely added to 25 mL of NH<sub>4</sub>OH (25%). The temperature of the chemical reaction was maintained at 70°C with stirring speed of 1200 rpm. The reaction solution became dark green. After the products were separated

by a magnet machine and rinsed several times by distilled water until neutral pH was obtained reaction completion.

### 2.3. Synthesis of Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

4g of as-prepared Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles were dispersed in 500 ml of CoCl<sub>2</sub> solution (0.01 M), which was dropwisely added by 250 mL of K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] solution (0.1 M). The temperature of the reaction was maintained at 25°C and stirring speed of 1200 rpm was applied. After reaction, the dark brown product was separated from the reaction solution by a magnet machine, rinsed with distilled water, and dried at 60°C.

### 2.4. Analyses of synthetic materials

The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern of materials was collected using a Scintag - XDS-2000 diffractometer with Copper (Cu) K<sub>α</sub> (λ = 1.54059 Å) and two-theta (2θ) range from 10° to 70°. Transmission electron microscopy (TEM) images were obtained using JEOL JEM-1400 TEM. The elements in the materials were determined by total reflection X-ray fluorescence spectroscopy analysis (TXRF).

### 2.5. Determination of cesium adsorption capacity of Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

0.1 g of Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was added into 100 ml of vary concentrations (from 30 to 90 mg/L) of Cs<sup>+</sup> solution, which was stored in the closed jar, and was shaken at 180 rpm for 24 hours until reached equilibrium absorption at 25°C. After the adsorption, the material was separated by a magnet machine. The supernatant was centrifuged at 10,000 rpm in 5 min, then filtered through a 0.24 μm filter.

The pH of the solution (3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, and 9.0) was adjusted by using HNO<sub>3</sub> (0.01-0.1M) or NaOH (0.01-0.1M). After 24 hours of reaction, the absorbent material was separated by a magnet. The supernatant was centrifuged, filtered, and detected by TXRF.

### 2.6. Investigation on the reaction rate

0.1 g of Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> was added into 100 ml of a Cs<sup>+</sup> solution (0.1 mg/L) which were stored in the jar. This component was shaken at 180 rpm at 25°C in 5 min, and was then taken out in an interval of one minute.

The absorbed cesium content was based on the original and residual concentration of cesium in the solution with following formula:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{B} \quad (1)$$

where  $q$  is the amount of cesium absorbed, or the absorbed capacity of the material (mg/g adsorbent);  $C_i$  and  $C_e$  are  $Cs^+$  concentrations before and after absorption, respectively;  $V$  is the volume of solution, and  $B$  is the mass of adsorbent used.

Langmuir adsorption isotherm equation is given by:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

where  $q_e$  is the amount of  $Cs^+$  absorbed by the material (mg/g adsorbent),  $q_m$  is the maximum absorption capacity (MAC) of the  $Cs^+$ ,  $C_e$  is the initial concentration of the adsorption at time,  $b$  is the constant of the adsorption/desorption ratio.

Freundlich adsorption isotherm equation is given by:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (3)$$

where  $q_e$  is the amount of  $Cs^+$  absorbed by the material (mg/g);  $K$ ,  $n$  are the adsorption constants when the reaction reaches equilibrium.

All samples of the adsorbent material after adsorption experiments were washed several times by distilled water, dried at  $60^\circ C$ , and then detected by TXRF method. The  $Cs^+$  concentration change in the solution can reveal the adsorption mechanism.

### 3. Results and discussion

The characterizations of materials were determined by PXRD and TEM. PXRD patterns of  $Fe_3O_4$ ,  $Co_2[Fe(CN)_6]$ , and  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  are shown in Fig. 1.

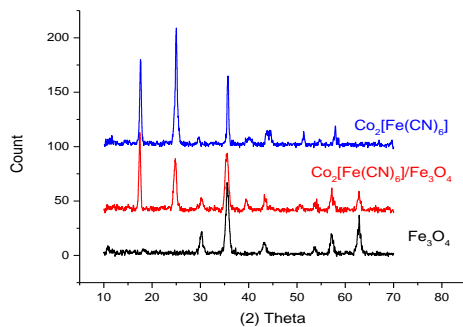


Fig. 1. PXRD patterns of  $Fe_3O_4$ ,  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ , and  $Co_2[Fe(CN)_6]$

The PXRD pattern of  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  is clearly composed of both crystalline phases, illustrated by  $Co_2[Fe(CN)_6]$  ( $2\theta = 18, 25, 37, 41, \text{ and } 44^\circ$ ) and  $Fe_3O_4$  ( $2\theta = 65^\circ$ ), which confirm the successful formation of the composite materials.

Determination of  $Fe_3O_4$  and  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  by TXRF confirms that  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  is composed of several  $Fe_3O_4$  nanoparticles. The molecular weight of  $Co_2[Fe(CN)_6]$  is 329.8158 g/mol, and the elemental composition is shown in Table 1.

Table 1. Theoretical element composition of  $Co_2[Fe(CN)_6]$

Elements	Molecular weigh	Stoichiometry	Weight percent (%)
Co	58.93	2	35.73
Fe	55.84	1	16.93
C	12.01	6	21.84
N	14.01	6	25.48

According to the theory, the atomic weight ratio of Co/Fe in  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  is  $\sim 117/55$ . From the elemental analysis of  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ , the atomic weigh ratio of Co/Fe is  $\sim 714/1977$ . Comparison between theoretical and empirical results shows that the weight percentage of  $Co_2[Fe(CN)_6]$  accounts for 20.65% of  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  when  $Co_2[Fe(CN)_6]$  is deposited on  $Fe_3O_4$  nanoparticle.

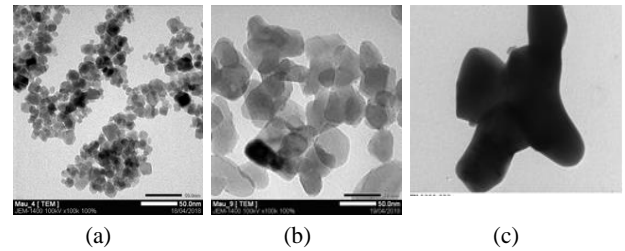


Fig. 2. TEM images of (a)  $Fe_3O_4$ ; (b)  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ ; (c) a high-magnification TEM image of  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$

Based on the TEM image in Fig. 2, the increase in particle size upon the deposition of  $Co_2[Fe(CN)_6]$  onto  $Fe_3O_4$  nanoparticles is attributed to the aggregate of several  $Fe_3O_4$  nanoparticles, and  $Co_2[Fe(CN)_6]$  plays a role as an outer covering layer. The  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  nano composite with the mean size of around 50 nm is used for further  $Cs^+$  adsorption studies.

The adsorption happened at  $25^\circ C$  and  $pH = 5.0$ , the results of the  $Cs^+$  adsorbent on the materials are shown in Table 2. When the reaction reached the balance condition, the amount of  $Cs^+$  adsorbed in the solution was calculated by the formulas (1, 2, 3). The results showed that the process of the balance condition depended on the concentration of the original solution.

Table 2. The absorbed capacity of  $Cs^+$  by  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
30	46.52	0.35	65	52.10	0.39
35	48.11	0.36	70	52.90	0.40
40	49.04	0.37	75	53.30	0.40
45	50.11	0.37	80	53.43	0.40
50	50.24	0.38	85	53.29	0.40
55	51.70	0.39	90	53.37	0.40
60	51.57	0.39			

(1):  $Cs^+$  concentration (mg/g)

(2): The absorbed capacity of  $Cs^+$  material (mg/g)

(3): The absorbed mili-equivalent of  $Cs^+$  material (meq/g)

(4):  $Cs^+$  concentration

(5): The absorbed capacity of  $Cs^+$  material (mg/g)

(6): The absorbed mili-equivalent of  $Cs^+$  material (meq/g)

The experimental results in table 2 shows the appropriation with the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models. Table 3 and Fig. 3 show the parameters of the isothermal adsorption of  $Cs^+$  on  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  which are based on Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models. MAC of materials based on Langmuir adsorption isotherm model was  $q_m = 58.18 \text{ mg/g}$ ,  $R^2 = 0.97$ , and  $b = 0.13$ .

Table 3. The parameters of the Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models for  $Cs^+$  on  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  adsorption

$Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ adsorption			
The Langmuir adsorption isotherm model			
Ion adsorption	$q_m$ (mg/g)	b	$R^2$
$Cs^+$	58.18	0.13	0.97
The Freundlich adsorption isotherm model			
Ion adsorption	K (L/mg)	1/n	$R^2$
$Cs^+$	9.88	0.12	0.95

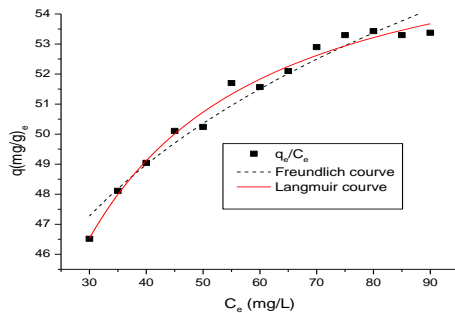
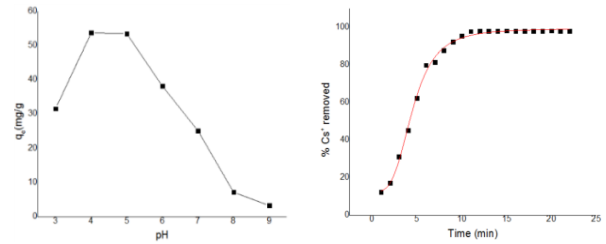


Fig. 3.  $Cs^+$  adsorption isotherm by  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$

TXRF method was used for the analysis of  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  sample which adsorbed  $Cs^+$ . MAC reached 53.42 mg/g. MAC based on the Langmuir adsorption isotherm model is  $q_{max} = 58.18 \text{ mg/g}$ , that is 4 units higher than the practical value ( $q_{exp} = 53.42 \text{ mg/g}$ ). The results show that  $Co^{2+}$  after adsorption decreased more than the original sample, and the reaction happened on the surface of  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ .

It can be seen in the Fig. 4 (a) that the adsorption process of  $Cs^+$  reached MAC in range pH of 4.0 -5.0; at pH = 4.0, MAC of  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  is 53.67mg/g. At pH = 3.0, MAC of material was low because the surface of absorbent was dissolved. At pH>5, the adsorption process decreased because the surface of absorbent was hydrated to create a film on the surface that limited the contact of  $Cs^+$  absorbent. At pH=4.0,  $Cs^+$  concentration was used in dilute solution during the investigation of reaction rate.



(a) The effective of the absorption capacity on pH (b) Percentage remove of  $Cs^+$  depend on time

Fig. 4. The effective of pH and time on the absorption capacity of  $Cs^+$  on  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$

It can be seen from the Fig. 4 (b) result that the reaction reached the balance condition in 10 min, and  $Cs^+$  is eliminated from the solution up to 98%.

### 3.3. Mechanism of $Cs^+$ adsorption on $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$

After the reaction reached the balance condition, there were a corresponding change in the material of  $Cs^+$  and  $Co^{2+}$  in the reaction. The absorbed mili-equivalent of  $Co^{2+}$  was created in solution 0.2 meq/mL. As we can see, there changed the appearance of Fe ion because it was diluted by the surface of the absorbent. The amount of  $Co^{2+}$  appeared in the solution corresponding to the losing of  $Cs^+$  after the reaction while there weren't any  $Co^{2+}$  in the solution before the reaction.

## 4. Conclusions

The achievement of this study is successfully synthesize the  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$  material in nano size which can effectively absorb  $Cs^+$  ion.  $Co_2[Fe(CN)_6]$  constitutes 20.56 % of the weight of  $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ , which is paramagnetic material and easily separated from the solution by using magnet. The  $Cs^+$  adsorption process of this material based on the ion structure exchange. The ion exchange process of this material occurred effectively at pH = 4.0. The maximum absorption capacity of the material at pH = 4.0 for ion  $Cs^+$  was 0.40 meq/g, and around 98% of initial  $Cs^+$  concentration was removed.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the Nuclear Engineering Department, Dalat University (VietNam) who sponsored the equipment for this research.

## REFERENCES

- [1]. E. H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, A. Paaanen, J. Hazard Mater, pages 416-422, 2009
- [2]. T. A. Todd, V. N. Romanovskiy, T.A. & Romanovskiy, V.N. Radiochemistry, Pages 364-367, 2005
- [3]. P. A. Hass, Separation Science and Technology, Pages 2479-2506, 1993
- [4]. H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula, Journal of Nuclear Science and Technology, pages 1343-1350, 1997
- [5]. C. Dwivedi, S. K. Pathak, M. Kumar, S. C. Tripathi, P. N. Bajai, RSC Advances, pages 8286-8290, 2013

## Research Article

# Prussian Blue Analogues of $A_2[Fe(CN)_6]$ (A: $Cu^{2+}$ , $Co^{2+}$ , and $Ni^{2+}$ ) and Their Composition-Dependent Sorption Performances towards $Cs^+$ , $Sr^{2+}$ , and $Co^{2+}$

Lan Ha Thi Le,<sup>1,2</sup> Son An Nguyen ,<sup>2</sup> Trung Dinh Nguyen,<sup>2</sup> Van Cam Thi Le,<sup>3</sup> Hai Van Cao,<sup>2</sup> Ngoc Bao Nguyen,<sup>2</sup> and Thao Phuong Thi Le<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tran Phu High School, Da Lat, Vietnam

<sup>2</sup>Department of Physics and Nuclear Engineering, Dalat University, Da Lat, Vietnam

<sup>3</sup>Department of Environmental Sciences and Engineering, Hallym University, Chuncheon, Republic of Korea

Correspondence should be addressed to Son An Nguyen; [sonna@dlu.edu.vn](mailto:sonna@dlu.edu.vn)

Received 10 January 2021; Revised 5 March 2021; Accepted 18 March 2021; Published 27 March 2021

Academic Editor: Duong Tuan Quang

Copyright © 2021 Lan Ha Thi Le et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Investigation in radioactive contaminant removal from aqueous solutions has been considered essential upon unexpected nuclear accidents. In this report, we have successfully prepared Prussian blue analogues (PBAs) with different substituted cations ( $A_2[Fe(CN)_6]$  (A:  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , and  $Ni^{2+}$ )). The synthesized PBAs were characterized and employed for the removal of  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Co^{2+}$  as sorption models, which are commonly found in radioactive waste. Sorption examinations reveal that  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  has the highest sorption capacity towards  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Co^{2+}$  compared with those of  $Co_2[Fe(CN)_6]$  and  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ . This is mainly attributed to the cation-exchange ability of substituted metal within the framework of PBAs. The sorption mechanism is qualitatively and quantitatively supported by infrared spectroscopy (IR) and total reflection X-ray fluorescence spectroscopy analysis (TXRF). In addition, it was found that  $Cs^+$  is adsorbed most effectively by PBAs due to the size matching between  $Cs^+$  ions and the channel windows of PBAs. These findings are important for the design of sorbents with suitable ion-exchange capacity and selectivity toward targeted radioactive wastes.

## 1. Introduction

Increasing demand for nuclear power plants (NPP) has caused a large amount of highly radioactive waste, which brings with it the risk of severe impact on humans and the environment in the event of a nuclear accident [1]. Real-time monitoring and removal of such contaminants are considered an important task upon a NPP shutdown [2, 3]. Radioactive nuclides with long half-life, e.g.,  $^{137}Cs$  (30.2 years) [4–6],  $^{90}Sr$  (28.8 years) [7], and  $^{60}Co$  (5.3 years) [8], are the primary species produced in the nuclear reactions and are potentially discharged into the environment during an accident, such as the explosion at the Fukushima Daiichi power plant in 2011 [9]. The isotopes  $^{137}Cs$  and  $^{90}Sr$  can be found in radioactive nuclide-contaminated areas, primarily

in the aqueous phase, whereas  $^{60}Co$  is found as an impurity in the stainless steel used in nuclear reactors.  $^{60}Co$  is also used as a gamma ray source in radiotherapy or used as a disinfectant in the food industry [10]. Thus far, a variety of techniques, e.g., precipitation, extraction, ion-exchange, and adsorption [11–14] have been extensively developed to remove radioactive nuclides from aqueous solutions. Of great interest is the combination of adsorption- and ion-exchange-based approaches because the combined techniques can considerably enhance removal efficiency and selectivity towards the targeted radioactive waste rather than the coexisting competitors or inhibitors [15]. Therefore, it is highly desirable to develop advanced materials with a high degree of porosity and well-established pore size distribution and controllable ion-exchange capability for improved removal efficiency.

In recent years, there have been several classes of porous inorganic materials that match the aforementioned standards, such as clays [16], zeolites [17], and Prussian blue (PB) and Prussian blue analogues (PBAs) [18–20]. In particular, PB and/or PBAs are constructed via coordination bonds between transition metals (e.g.,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$ ) and  $\text{CN}^-$  ligands. In particular, PBAs can be synthesized in a facile and cost-effective manner. Such materials often exhibit high porosity, excellent thermal, and radiation stability [21], which render them highly applicable in many fields, including information/energy storage [22], biomedicine [23], and dye [24] or radioactive waste removal. In addition, PBAs have been regarded as one of the most efficient and selective adsorbents for cesium ions. The selective cesium adsorption is attributable to the size matching between PBAs (3.2 Å) and cesium ions (3.25 Å) [25]. Although a number of publications have demonstrated adsorption performance of PBAs towards individual radioactive nuclides  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  (Table 1), there is few research comparing the adsorption capacity of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  ions and the correlation between PBA compositions and adsorption activities.

Herein, we successfully synthesized different PBAs, including  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (A:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$ ) and compared their adsorption performances with  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  ions. It was found that the substitution of the transition metal ions used ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$ ) in the framework of PBAs led to improved adsorption capacity and selectivity. Total reflection X-ray fluorescence spectroscopy analysis (TXRF) provides quantitative evidence with respect to the adsorption mechanism of the obtained PBAs.

## 2. Materials and Methods

**2.1. Materials.** Standard solutions ( $\text{Cs}^+$  (1000 mg/L),  $\text{Sr}^{2+}$  (1000 mg/L),  $\text{Co}^{2+}$  (1000 mg/L)),  $\text{CsCl}$  (99.99%, Meck),  $\text{SrCl}_2$  (99.99%, Meck),  $\text{CoCl}_2$  (99.99%, Meck),  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (99.99%, Meck),  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Meck),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Meck), and  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99%, Meck) were used as received. pH was adjusted using  $\text{HNO}_3$  (0.01–0.1 N) and  $\text{NaOH}$  (0.01–0.1 N).

**2.2. Synthesis of  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .** The synthetic protocol for  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (A = Co, Ni, and Cu) was slightly modified from previous reports [26–29]. For the synthesis of  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , a 250 mL of 0.05 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  solution was slowly added to a 750 mL of 0.15 M  $\text{CuCl}_2$  solution. The reaction mixture was stirred at 1200 rpm and sonicated, prior to heating to 60°C for 4 h. Upon reaction completion, the product was purified by repeated washing with water and centrifugation and dried at 70°C. For the synthesis of  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , a  $\text{CoCl}_2$  or  $\text{NiSO}_4$  solution was, respectively, used in place of  $\text{CuCl}_2$  in the aforementioned procedure. The other reaction conditions remained unchanged, unless stated otherwise.

**2.3. Adsorption Performance of  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  towards  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$ .** For the sake of safety,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  used in this study were stable isotopes. A series of reaction flasks containing 50 mL of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  solutions with

concentrations of 0.1 mg/L, 1 mg/L, 10 mg/L, 30 mg/L, 50 mg/L, 70 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L, 200 mg/L, 250 mg/L, 300 mg/L, 350 mg/L, 400 mg/L, 450 mg/L, 500 mg/L, 550 mg/L, and 600 mg/L were prepared. To the above solutions, 0.1 g of the as-synthesized  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  was added. The pH was adjusted to 7.0, and the mixture was sealed and shaken at 270 times/min for 24 hours at 25°C in order to reach equilibrium. After adsorption completion, the adsorbent was separated by centrifugation (8500 rpm, 10 min), and the remaining solution was filtered through a 220 nm filter for further analysis with TXRF.

The adsorption capacity of  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  toward  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  is calculated using the following formula:

$$q = \frac{V \times (C_i - C_e)}{B}, \quad (1)$$

where  $q$  is the adsorption capacity of the adsorbent material (mg/g adsorbent),  $C_i$  and  $C_e$  are the concentrations of adsorbate (i.e.,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$ ) before and after adsorption, respectively,  $V$  is the volume of the solution, and  $B$  is the mass of the adsorbent used.

Langmuir and Freundlich models were used to assess the adsorption performance of  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

$$\text{Langmuir adsorption equation } q_e = \frac{Q_m \times b \times C_e}{1 + bC_e}, \quad (2)$$

where  $q_e$  is the amount of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  ions adsorbed by the material (mg/g),  $Q_m$  is the maximum adsorption capacity for  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  ions,  $C_e$  is the initial concentration at a point of adsorption (mg/L), and rate constant  $b$  is the adsorption/desorption.

$$\text{Freundlich adsorption equation } q_e = K \times C_e^{1/n}, \quad (3)$$

where  $q_e$  is the amount of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  ions adsorbed by the material (mg/g), and  $K$  and  $n$  are the adsorption constant at equilibrium.

**2.4. TXRF Analyses of the Samples and  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  Solution prior to and after Adsorption.** After adsorption completion, the adsorbents were washed several times with distilled water and dried at 60°C. The sample elemental contents were analyzed by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) to monitor the change in the composition of the material before and after the reaction. The content of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  before and after adsorption remaining in the solution was also measured by TXRF.

**2.5. Characterizations.** Crystalline structures of  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  were investigated by powder X-ray diffraction (PXRD) performed with a Bruker D8 Advance diffractometer using  $\text{Cu K}\alpha$  radiation (wavelength 1.541 Å) in focused beam and in the range 10–80°. The morphologies and elemental composition of  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  were characterized using field emission transmission electron microscopy (FE-TEM; JEM 2100-Jeol, Japan) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS; JEM 2100-Jeol, Japan). Gas adsorption isotherms at

TABLE 1: Comparison of the adsorption capacity of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  ions on different adsorbent materials.

Adsorbent	pH	Maximum adsorption capacity ( $\text{mg g}^{-1}$ )	References
<i>Cs<sup>+</sup> ion</i>			
Copper hexacyanoferrate (CuHCF)	7.0	155.60	This research
Cobalt hexacyanoferrate (CoHCF)	7.0	154.46	This research
Nickle hexacyanoferrate (NiHCF)	7.0	120.31	This research
Copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica	7.7	17.1	[37]
Zeolite A	6.0	208.7	[38]
Magnetic PB/GO	7.0	55.6	[39]
Montmorillonite-iron oxide composite	6.5	52.6	[25]
Conjugate adsorbent	7.0	77.7	[40]
Ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile	6.5	81.3	[41]
$\text{Cs}^+$ -imprinted polymer nanoparticle	9.0	50.0	[42]
Poly(AAc-co-B18C6Am) hydrogels	6.0	74.6	[6]
Prussian blue/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$	7.0	280.82	[43]
CuHCF-cellulose hydrogel	7.0	309	[44]
CuHCF/MWCNT	7.0	310	[44]
MOF/KNiFC	5.0	153	[45]
<i>Sr<sup>2+</sup> ion</i>			
Copper hexacyanoferrate(CuHCF)	7.0	59.95	This research
Cobalt hexacyanoferrate(CoHCF)	7.0	32.73	This research
Nickle hexacyanoferrate (NiHCF)	7.0	29.17	This research
Amorphous zirconium phosphates	11.4	134.2	[46]
Zr-MOF	7.0	7.548	[47]
Zirconium phosphate on active carbon	6.0	2.9	[22]
$\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$	9.0	28.01	[48]
Zirconium phosphate	1.0	34	[49]
Fower-like $\alpha\text{-ZrP}$	4.0	293.43	[50]
Titanate nanofibers	7.0	55.2	[51]
PAN-zeolite	7.0	44.43	[52]
Carboxymethylated cellulose	4.0	108.7	[53]
Graphene oxide	6.5	23.83	[54]
ZrP- $\text{SO}_3\text{H}$	4.0	183.21	[55]
Nb-doped $\text{WO}_3$	7.0	54.39	[54]
<i>Co<sup>2+</sup> ion</i>			
Copper hexacyanoferrate (CuHCF)	7.0	62.08	This research
Nickle hexacyanoferrate (NiHCF)	7.0	32.34	This research
MWCNT/IO		10.61	[56]
Silica SBA-15		181.67	[57]
$\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$		0.518	[58]
Ordered micro- and mesoporous/ $\text{SiO}_2$		8.43	[59]
Magnetite-based nanocomposites		43.292	[60]
GO- $\text{NH}_2$		116.35	[61]

77 K are obtained using TriStar II-Micromeritics, America. The IR spectra of the samples were recorded in the 399-4000  $\text{cm}^{-1}$  range using KBr pellets on a Nicolet iS10 (Thermo Scientific, America). The composition of the material before and after the reaction was analyzed using total reflection X-ray fluorescence (TXRF) S2 Picofox Bruker.

### 3. Results and Discussion

$\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (A: Cu, Co, and Ni) was readily synthesized by precipitating  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$  salt with  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  aqueous solution at 60°C for 4 h. The chemical reactions for  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  are as follows:

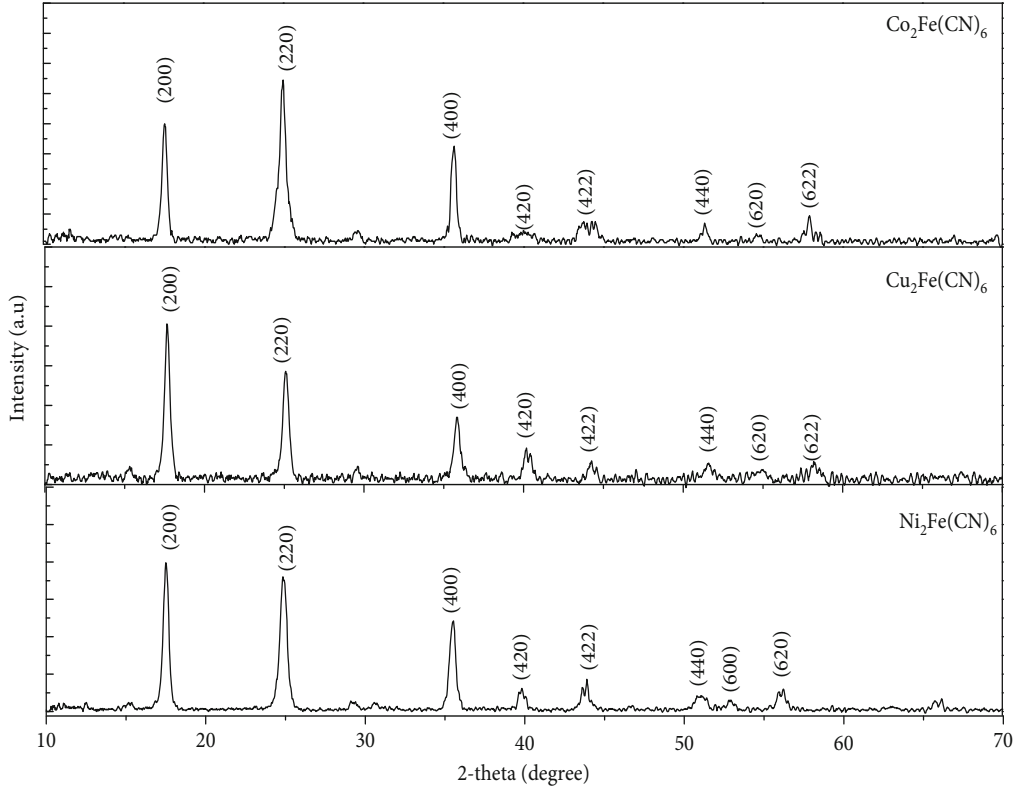


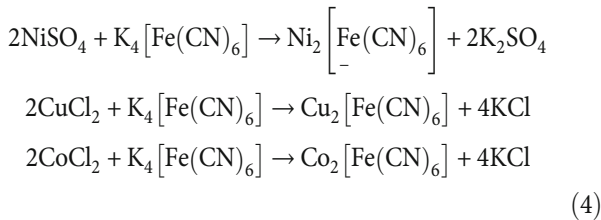
FIGURE 1: PXRD of  $A_2[Fe(CN)_6]$  (A: Co, Cu, Ni).

TABLE 2: Typical parameters estimated from XRD patterns of  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Co_2[Fe(CN)_6]$ , and  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ .

Sample	A (Å)	The average crystallite size D (Å)	Unit cell volume V (Å <sup>3</sup> )
$Cu_2Fe(CN)_6$	$9.92 \pm 0.1$	142.3	1003.9
$Co_2Fe(CN)_6$	$10.22 \pm 0.2$	309.6	1022.5
$Ni_2Fe(CN)_6$	$10.26 \pm 0.2$	166.6	1032.5

TABLE 3: BJH pore size and BET surface areas of  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Co_2[Fe(CN)_6]$ , and  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ .

	$Cu_2Fe(CN)_6$	$Co_2Fe(CN)_6$	$Ni_2Fe(CN)_6$
BJH pore size (nm)	22.105	34.9401	34.0211
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	5.857	63.9561	59.0432



Crystalline properties of the *as-synthesized*  $A_2[Fe(CN)_6]$  were examined using PXRD, and the data are shown in Figure 1.  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Co_2[Fe(CN)_6]$ , and  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  exhibit a high degree of crystallinity with a set of diffraction peak characteristic for the PBA family (JCPDS 77-1161) [26, 30, 31]. The respective lattice constant estimated from

the PXRD data for  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Co_2[Fe(CN)_6]$ , and  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  is  $9.92 \pm 0.1$  Å,  $10.22 \pm 0.2$  Å, and  $10.26 \pm 0.2$  Å, respectively (Table 2). Although the estimated lattice constants show a slight deviation, presumably due to the size difference among the metal ions, these results are highly consistent with the lattice constant of the face-centered cubic (Pm3m) of PBAs previously reported [26]. The specific surface area of  $A_2[Fe(CN)_6]$  was also characterized using N<sub>2</sub> isotherm adsorption at 77 K, and the results were tabulated in Table 3. The surface area of  $Co_2Fe(CN)_6$  and  $Ni_2Fe(CN)_6$  is around 60 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, which are tenfold higher than that of  $Cu_2Fe(CN)_6$ . This could be attributed to the slight aggregation of  $Cu_2Fe(CN)_6$  as seen by TEM.

The particle size and morphological properties of  $A_2[Fe(CN)_6]$  were examined using transmission electron microscopy (TEM) (Figure 2).  $Co_2Fe(CN)_6$  shows pseudo-spherical particles with the size varying between 25 and 55 nm (Figure 2(a)). For  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , the particles are formed from the aggregation of smaller subparticles, resulting in a wider spectrum of distribution. Among the synthesized PBAs,  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  shows the smallest size, ranging from 15 nm to 35 nm. Essentially, the elemental composition of  $A_2[Fe(CN)_6]$  was confirmed using X-ray energy dispersion spectroscopy (EDX) (Figure 3). The data show that the elements Co, Cu, and Ni were uniformly distributed throughout the examined area in  $Co_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , and  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ , respectively. This further confirms the successful synthesis of  $A_2[Fe(CN)_6]$ .

Infrared spectroscopy (IR) is used to investigate the characteristic bonding information within the structure of  $A_2[Fe(CN)_6]$  (Figure 4). In addition to a vibrational band at

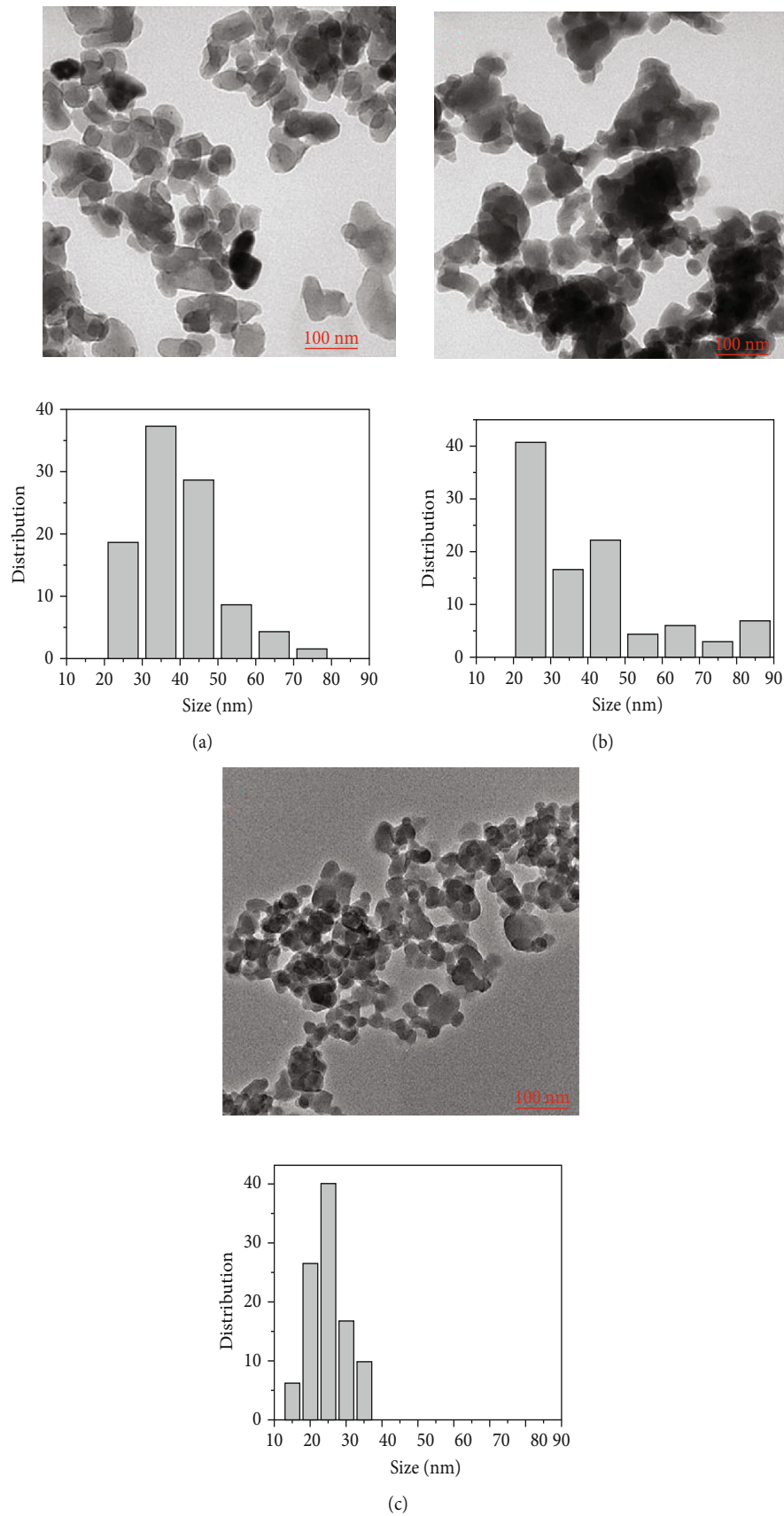


FIGURE 2: TEM images and the corresponding particle size distribution of (a)  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , (b)  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , and (c)  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

$590\text{ cm}^{-1}$  and  $3450\text{ cm}^{-1}$  corresponding to Fe-C bond [32, 33] and bending mode of  $\text{H}_2\text{O}$  [34], all of the  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  exhibit a characteristic peak assigned to the C-N bonding located at

around  $2000\text{ cm}^{-1}$ , which belongs to the  $\text{CN}^-$  ligand. Principally, the peak position of C-N vibration is indirectly indicative of the bond strength between metal cation and  $\text{CN}^-$

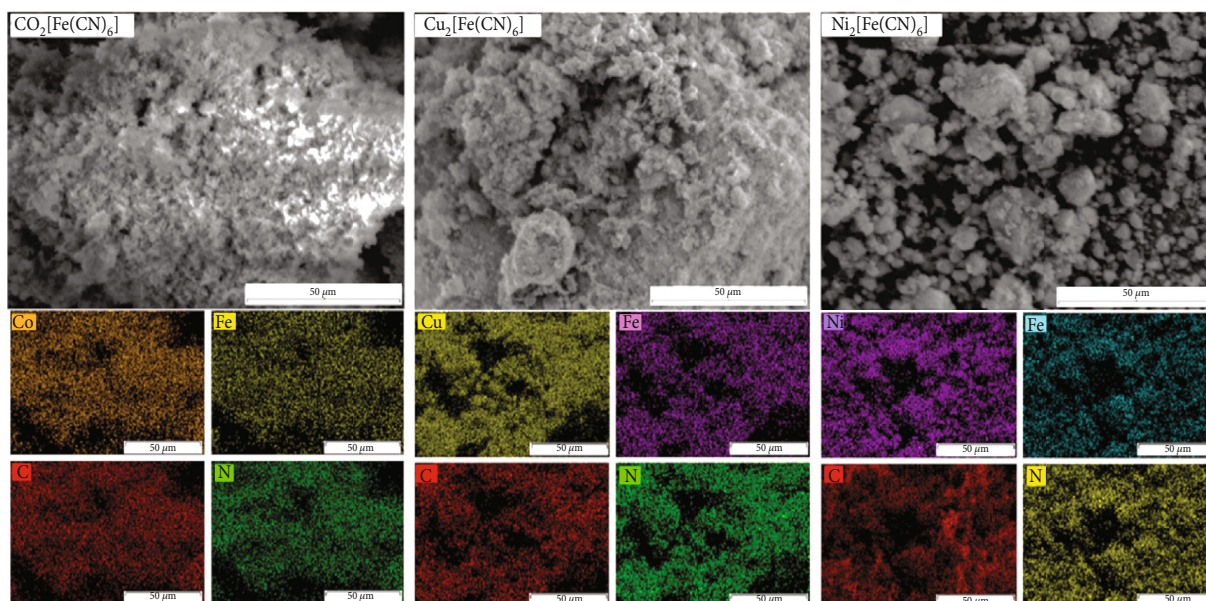


FIGURE 3: SEM images and the corresponding elemental mapping by EDX of  $A_2[Fe(CN)_6]$ .

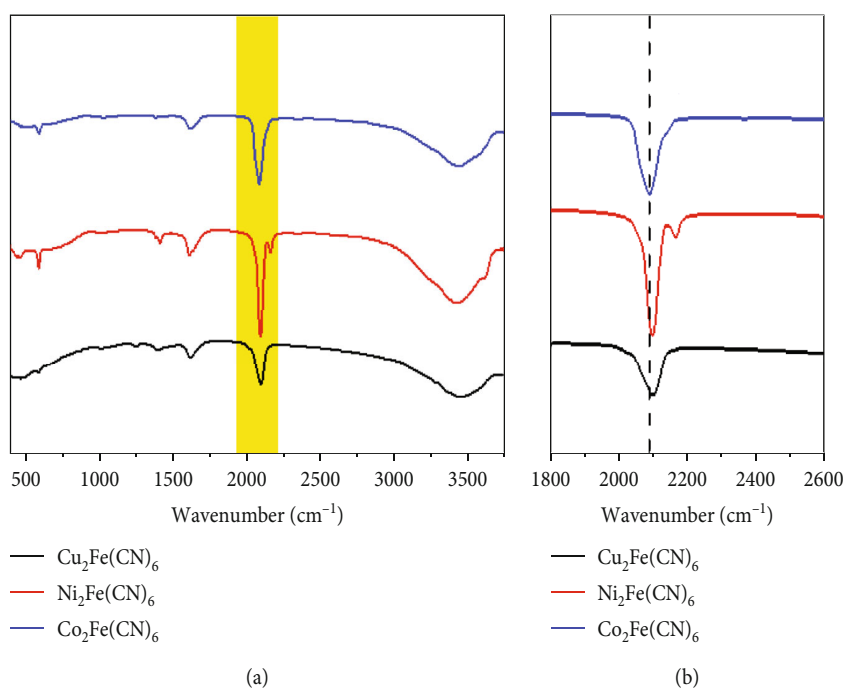


FIGURE 4: FT-IR spectra of (a)  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ , and  $Co_2[Fe(CN)_6]$  exhibit a characteristic peak of C-N around  $2000\text{ cm}^{-1}$ . (b) The location of the C-N vibration peak in  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ , and  $Co_2[Fe(CN)_6]$  is at  $2099\text{ cm}^{-1}$ ,  $2097\text{ cm}^{-1}$ , and  $2088\text{ cm}^{-1}$ , respectively.

ligands. It is observed that the location of C-N vibration peak in  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  is at  $2099\text{ cm}^{-1}$ , which is slightly higher than those of  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  ( $2097\text{ cm}^{-1}$ ) and  $Co_2[Fe(CN)_6]$  ( $2088\text{ cm}^{-1}$ ), revealing that the contribution of  $\pi$ -back bonding to the antibonding orbital of CN<sup>-</sup> ligand from  $Cu^{2+}$  is less significant than those from  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$ . In other words,  $Cu^{2+}$  within the framework of  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  binds less strongly to CN ligand than  $Ni^{2+}$  and  $Co^{2+}$  do in  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  and  $Co_2[Fe(CN)_6]$ . This is an important evidence as it is explicitly correlated with the ion-exchange capacity of  $A_2[Fe(CN)_6]$  discussed later.

The adsorption isotherms of  $A_2[Fe(CN)_6]$  towards  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Co^{2+}$  were examined at  $25^\circ\text{C}$  and pH 7 (Figures 5 and 6). The parameters of the isothermal adsorption of  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Co^{2+}$  ions on  $A_2[Fe(CN)_6]$  estimated from Langmuir and Freundlich models are shown in Table 4. It is interesting to note that  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  shows much higher maximum adsorption capacity ( $Q_m$ ) towards  $Cs^+$  ( $155.60\text{ mg g}^{-1}$ ),  $Sr^{2+}$  ( $59.95\text{ mg g}^{-1}$ ), and  $Co^{2+}$  ( $62.08\text{ mg g}^{-1}$ ) than those of  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  ( $120.31$ ,  $29.17$ , and  $32.34$  for  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Co^{2+}$ , respectively) and  $Co_2[Fe(CN)_6]$  ( $154.46$  and  $59.95$  for  $Cs^+$  and  $Sr^{2+}$ , respectively).

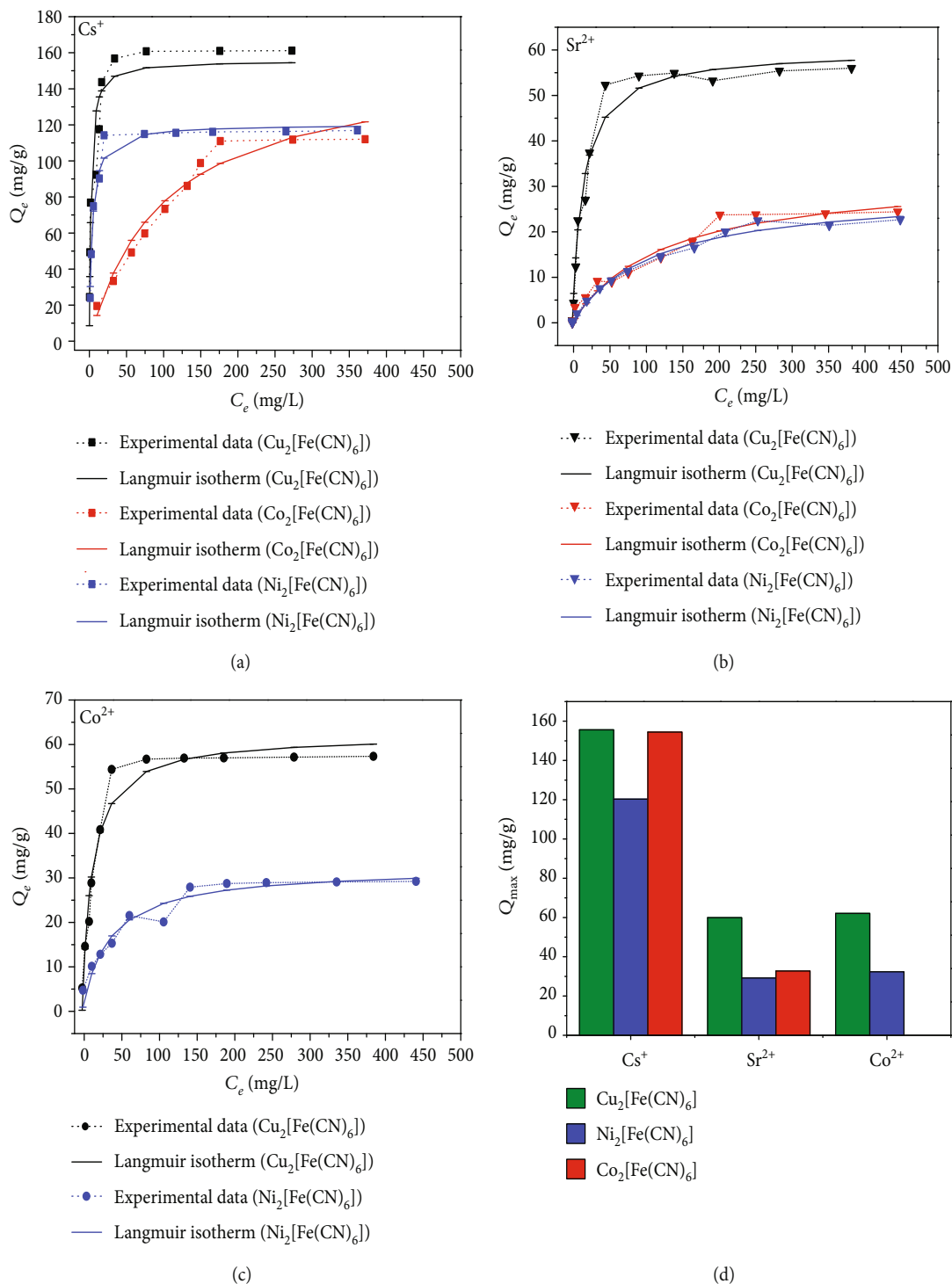


FIGURE 5: The Langmuir isotherm model fitted for the adsorption of (a) Cs<sup>+</sup>, (b) Sr<sup>2+</sup>, and (c) Co<sup>2+</sup> on A<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] at pH 7. (d) The maximum adsorption capacity of Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup> ions of A<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] estimated from their corresponding Langmuir model.

Considering crystallographic similarity among the structures of Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], and Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], the difference in adsorption capacity can be associated with the ion-exchange capability of the metal nodes in the framework of A<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. More specifically, the metal nodes that bond less strongly to the CN<sup>-</sup> ligand are more likely to participate in ion-exchange with adsorbate (i.e., Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup>). In order to further understand the sorption mechanism, TXRF was used to investigate the solution composition before and after sorption (Figure 7). Figures 7(a)–7(c),

respectively, demonstrate the change in the peak intensity of Cs<sup>+</sup> (4.3 keV), Sr<sup>2+</sup> (14.2 keV), and Co<sup>2+</sup> (6.93 keV) in the solution before and after adding Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], and Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] into the solution. As seen, after the sorption reaches equilibrium, the peak intensity corresponding to Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup> decreases, revealing the sorption process of those cations by A<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. Interestingly, the peak located at 8.05 keV, which is assigned to Cu K<sub>α</sub>, is clearly observed after the sorption process in all solutions (Figures 7(d)–7(f)); however, we could not observe

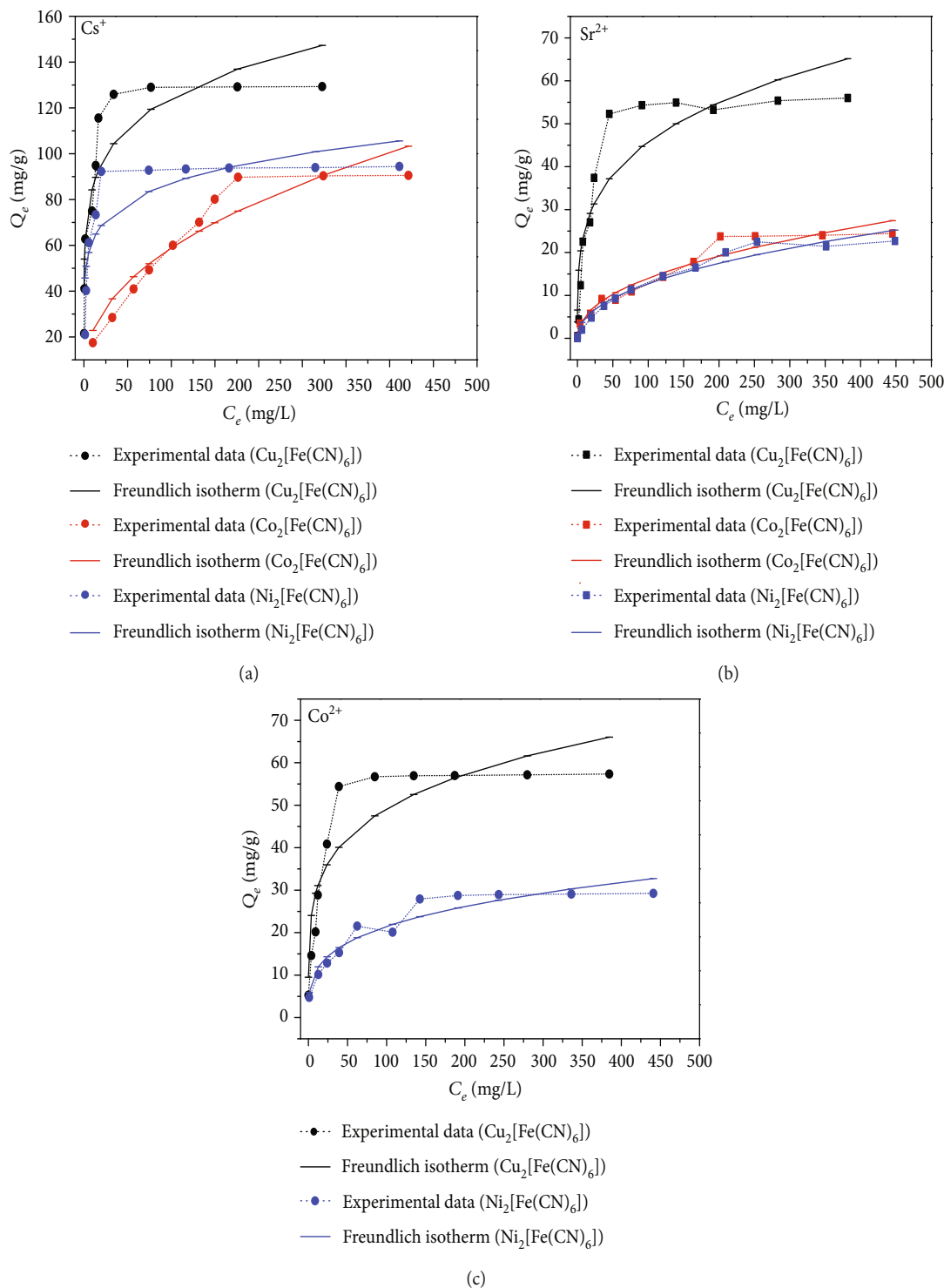


FIGURE 6: The Freundlich isotherm model fitted for the adsorption of (a)  $\text{Cs}^+$ , (b)  $\text{Sr}^{2+}$ , and (c)  $\text{Co}^{2+}$  on  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  at pH 7.

any peaks corresponding to those of  $\text{Ni}^{2+}$  or  $\text{Co}^{2+}$ . These data imply that only  $\text{Cu}^{2+}$  cations within the framework of  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  meaningfully participate in the sorption via ion exchanging with the adsorbates. This is in concert with the IR data in which  $\text{Cu}^{2+}$  binds less strongly to  $\text{CN}^-$  ligands, thus readily subjected to readily ion exchange with  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$ . Ion-exchange-based sorption for removal of radioactive waste was also previously reported for PBAs [35]. In addition, among the tested cations,  $\text{Cs}^+$

was found to be the most effectively adsorbed PBAs. This is mainly attributed to the size similarity between  $\text{Cs}^+$  cation (3.25 Å) [25] and the channel window of PBAs (3.2 Å), while the size of  $\text{Sr}^{2+}$  (4.12 Å) and  $\text{Co}^{2+}$  (4.23 Å) [36] is comparably larger than the window size. These are important points as these findings can allow for the potential design of adsorbent with designed ion-exchange capacity, so that we could further control the sorption process as well as enhance the selectivity.

TABLE 4: Adsorption isothermal parameters of  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , and  $\text{Co}^{2+}$  by  $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  extract from Langmuir and Freundlich models.

Ion	Adsorbent material	$Q_m$ (mg/g)	Langmuir		Freundlich		
			$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$n$	$R^2$
$\text{Cs}^+$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	155.60	0.996	0.927	62.69	6.797	0.907
	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	154.46	0.010	0.954	9.44	2.269	0.890
	$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	120.31	0.272	0.973	53.49	6.570	0.708
$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	59.95	0.068	0.980	13.65	3.804	0.871
	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	32.73	0.008	0.961	1.79	2.233	0.953
	$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	29.17	0.009	0.989	1.58	2.204	0.965
$\text{Co}^{2+}$	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	62.08	0.078	0.961	18.03	4.585	0.827
	$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	32.34	0.028	0.935	5.81	3.523	0.914

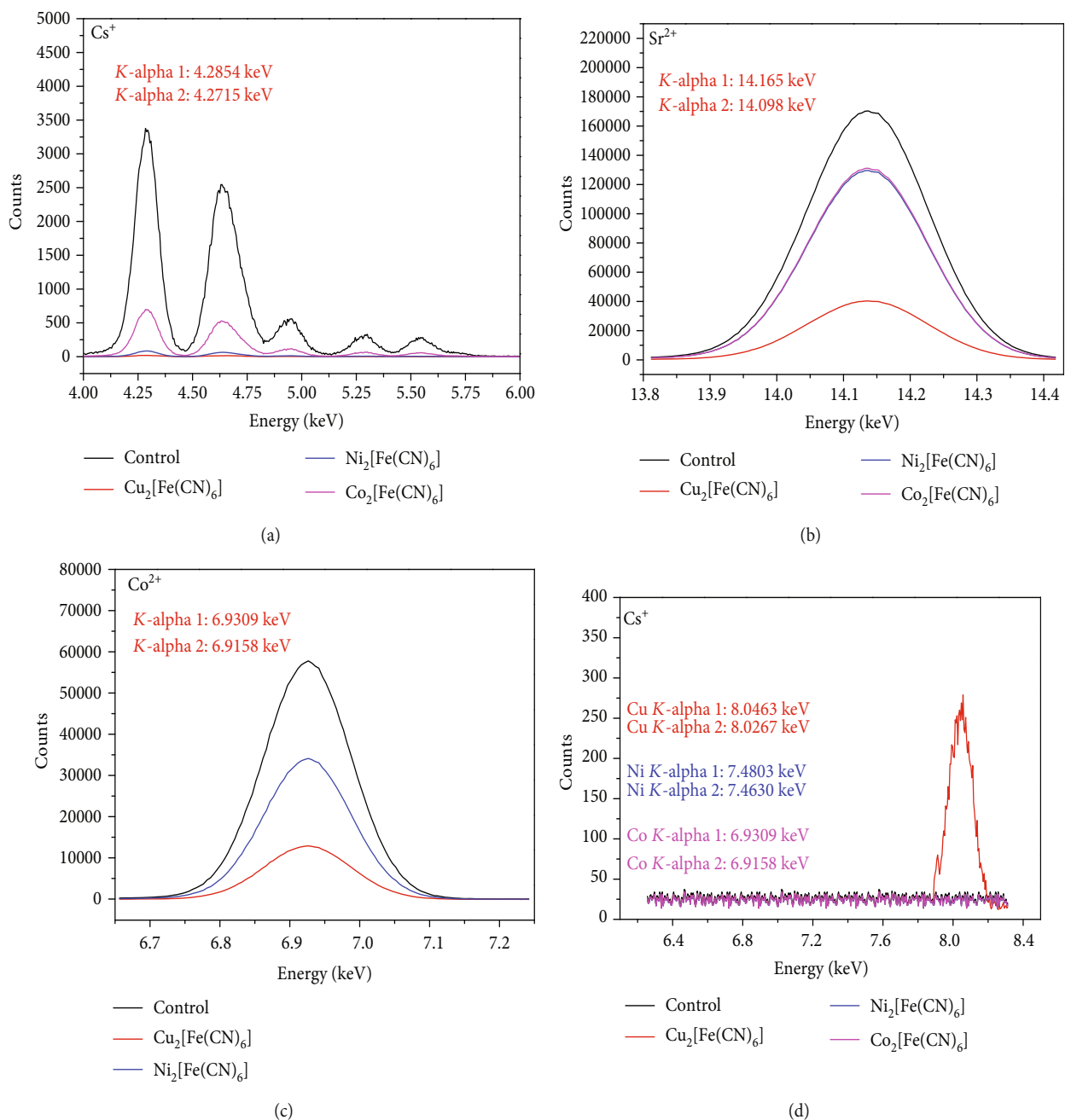


FIGURE 7: Continued.

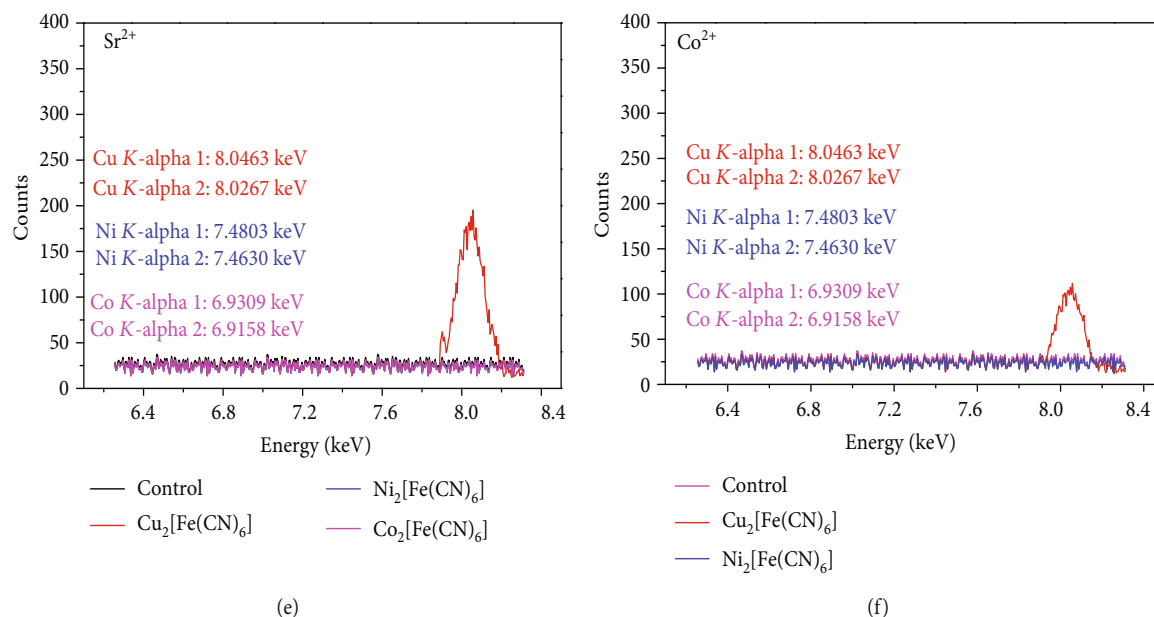


FIGURE 7: TXRF spectra analyzing the composition of the waste solution before and after adsorption by  $A_2[Fe(CN)_6]$ .

## 4. Conclusions

Prussian blue analogues (PBAs) with different substituted cations ( $A_2[Fe(CN)_6]$  (A:  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , and  $Ni^{2+}$ )) were successfully synthesized and applied for the removal of  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Co^{2+}$ , which are commonly found in radioactive waste. It was found that  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  exhibits the highest sorption capacity towards  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Co^{2+}$  compared with those of  $Co_2[Fe(CN)_6]$  and  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ . IR and TXRF data reveal that the cation-exchange ability of substituted metal within the framework of PBAs has a significant impact on the sorption performance of PBAs. In addition, the similarity between the  $Cs^+$  size and the channel window size of PBAs leads to a preferential sorption of  $Cs^+$  over  $Sr^{2+}$  and  $Co^{2+}$ .

## Data Availability

The data has been provided by the DaLat University.

## Conflicts of Interest

The authors declare that they have no conflicts of interest.

## References

- [1] J. Jewell, "Ready for nuclear energy?: An assessment of capacities and motivations for launching new national nuclear power programs," *Energy Policy*, vol. 39, no. 3, pp. 1041–1055, 2011.
- [2] Anonymus, *Radiological Characterization of Shut Down Nuclear Reactors for Decommissioning Purposes*, Atomic Energy Agency, 1998.
- [3] M. Laraia, "Introduction to nuclear decommissioning: definitions and history," in *Nuclear Decommissioning*, Elsevier, 2012.
- [4] M. Xing, S. Zhuang, and J. Wang, "Efficient removal of  $Cs(I)$  from aqueous solution using graphene oxide," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 119, article 103167, 2020.
- [5] H.-M. Yang, K. S. Hwang, C. W. Park, and K.-W. Lee, "Sodium-copper hexacyanoferrate-functionalized magnetic nanoclusters for the highly efficient magnetic removal of radioactive caesium from seawater," *Water Research*, vol. 125, pp. 81–90, 2017.
- [6] H.-R. Yu, J.-Q. Hu, Z. Liu et al., "Ion-recognizable hydrogels for efficient removal of cesium ions from aqueous environment," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 323, no. Part B, pp. 632–640, 2017.
- [7] A. M. Emar, F. H. El-Sweify, S. F. Abo-Zahra, A. I. Hashim, and T. E. Siyam, "Removal of Cs-137 and Sr-90 from reactor actual liquid waste samples using a new synthesized bionanocomposite-based carboxymethylcellulose," *Radiochimica Acta*, vol. 107, no. 8, pp. 695–711, 2019.
- [8] G. L. Brownell and C. J. Maletskos, "Half-Life of Fe55 and Co60," *Physical Review*, vol. 80, no. 6, pp. 1102–1103, 1950.
- [9] M. Manolopoulou, E. Vagena, S. Stoulos, A. Ioannidou, and C. Papastefanou, "Radioiodine and radiocesium in Thessaloniki, northern Greece due to the Fukushima nuclear accident," *Journal of Environmental Radioactivity*, vol. 102, no. 8, pp. 796–797, 2011.
- [10] D. Kim, A. Jo, H.-M. Yang, B.-K. Seo, K.-W. Lee, and T. S. Lee, "Colorimetric detection and removal of radioactive co ions using sodium alginate-based composite beads," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 326, pp. 69–76, 2017.
- [11] C. A. Kozłowski, J. Kozłowska, W. Pellowski, and W. Walkowiak, "Separation of cobalt-60, strontium-90, and cesium-137 radioisotopes by competitive transport across polymer inclusion membranes with organophosphorous acids," *Desalination*, vol. 198, no. 1-3, pp. 141–148, 2006.
- [12] C. A. Kozłowski, W. Walkowiak, and W. Pellowski, "Sorption and transport of Cs-137, Sr-90 and co-60 radionuclides by polymer inclusion membranes," *Desalination*, vol. 242, no. 1-3, pp. 29–37, 2009.
- [13] B. Ma, S. Oh, W. S. Shin, and S.-J. Choi, "Removal of  $Co^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  and  $Cs^+$  from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM)," *Desalination*, vol. 276, no. 1-3, pp. 336–346, 2011.
- [14] P. Sylvester and A. Clearfield, "The removal of strontium and cesium from simulated Hanford groundwater using inorganic

- ion exchange materials," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 16, no. 6, pp. 1527–1539, 1998.
- [15] A. Nilchi, H. Atashi, A. H. Javid, and R. Saberi, "Preparations of PAN-based adsorbents for separation of cesium and cobalt from radioactive wastes," *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 65, no. 5, pp. 482–487, 2007.
- [16] A. F. Seliman, Y. F. Lasheen, M. A. E. Youssief, M. M. Abo-Aly, and F. A. Shehata, "Removal of some radionuclides from contaminated solution using natural clay: bentonite," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 300, no. 3, pp. 969–979, 2014.
- [17] T. Kubota, S. Fukutani, T. Ohta, and Y. Mahara, "Removal of radioactive cesium, strontium, and iodine from natural waters using bentonite, zeolite, and activated carbon," *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 296, no. 2, pp. 981–984, 2013.
- [18] N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, and R. O. Lezna, "Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications," *Chemistry of Materials*, vol. 15, no. 16, pp. 3046–3062, 2003.
- [19] T. Vincent, C. Vincent, Y. Barré, Y. Guari, G. le Saout, and E. Guibal, "Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 26, pp. 10007–10021, 2014.
- [20] J. Wang, S. Zhuang, and Y. Liu, "Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 374, pp. 430–438, 2018.
- [21] M. S. Denton, M. J. Manos, and M. G. Kanatzidi, "Highly selective removal of cesium and strontium utilizing a new class of inorganic ion specific media-92670," *Northwestern University, Department of Chemistry*, vol. 2145, pp. 60208–63113, 2009.
- [22] B. Aguila, D. Banerjee, Z. Nie, Y. Shin, S. Ma, and P. K. Thallapally, "Selective removal of cesium and strontium using porous frameworks from high level nuclear waste," *Chemical Communications*, vol. 52, no. 35, pp. 5940–5942, 2016.
- [23] L. Catala and T. Mallah, "Nanoparticles of Prussian blue analogs and related coordination polymers: from information storage to biomedical applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 346, pp. 32–61, 2017.
- [24] A. Nowak-Król and F. Würthner, "Progress in the synthesis of perylene bisimide dyes," *Organic Chemistry Frontiers*, vol. 6, no. 8, pp. 1272–1318, 2019.
- [25] X. Liu, G.-R. Chen, D.-J. Lee et al., "Adsorption removal of cesium from drinking waters: a mini review on use of biosorbents and other adsorbents," *Bioresource Technology*, vol. 160, pp. 142–149, 2014.
- [26] S. Adak, L. L. Daemen, M. Hartl, D. Williams, J. Summerhill, and H. Nakotte, "Thermal expansion in 3d-metal Prussian Blue Analogs-a survey study," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 184, no. 11, pp. 2854–2861, 2011.
- [27] S. Ayrault, B. Jimenez, E. Garnier, M. Fedoroff, D. J. Jones, and C. Loos-Neskovic, "Sorption Mechanisms of cesium on  $\text{Cu}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  and  $\text{Cu}^{\text{II}}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  hexacyanoferrates and their relation to the crystalline structure," *Journal of solid state Chemistry*, vol. 141, no. 2, pp. 475–485, 1998.
- [28] S. N. Ghosh, "Infrared spectra of the Prussian blue analogs," *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 36, no. 11, pp. 2465–2466, 1974.
- [29] K. Itaya, I. Uchida, and V. D. Neff, "Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues," *Accounts of Chemical Research*, vol. 19, no. 6, pp. 162–168, 1986.
- [30] L. Hu, P. Zhang, Q. W. Chen, J. Y. Mei, and N. Yan, "Room-temperature synthesis of Prussian blue analogue  $\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  porous nanostructures and their  $\text{CO}_2$  storage properties," *RSC Advances*, vol. 1, pp. 1574–1578, 2011.
- [31] S. Xu, X. Qian, and G. Li, "Size and morphology-controlled  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$  Prussian Blue analogue fabricated via a hydrothermal route," *Materials Research Bulletin*, vol. 43, no. 1, pp. 135–140, 2008.
- [32] F. Karadas, H. el-Faki, E. Deniz, C. T. Yavuz, S. Aparicio, and M. Atilhan, " $\text{CO}_2$  adsorption studies on Prussian blue analogues," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 162, pp. 91–97, 2012.
- [33] J. Lejeune, J.-B. Brubach, P. Roy, and A. Bleuzen, "Application of the infrared spectroscopy to the structural study of Prussian blue analogues," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, no. 6, pp. 534–540, 2014.
- [34] X. Li, J. Liu, A. I. Rykov et al., "Excellent photo-Fenton catalysts of Fe-Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 179, pp. 196–205, 2015.
- [35] J. Liu, X. Li, A. I. Rykov et al., "Zinc-modulated Fe-Co Prussian blue analogues with well-controlled morphologies for the efficient sorption of cesium," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 7, pp. 3284–3292, 2017.
- [36] E. R. Nightingale Jr., "Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 63, no. 9, pp. 1381–1387, 1959.
- [37] T. Sangvanich, V. Sukwarotwat, R. J. Wiacek et al., "Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 182, no. 1-3, pp. 225–231, 2010.
- [38] A. M. El-Kamash, "Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 151, no. 2-3, pp. 432–445, 2008.
- [39] H. Yang, L. Sun, J. Zhai, H. Li, Y. Zhao, and H. Yu, "In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 2, pp. 326–332, 2014.
- [40] M. R. Awual, T. Yaita, T. Taguchi, H. Shiwaku, S. Suzuki, and Y. Okamoto, "Selective cesium removal from radioactive liquid waste by crown ether immobilized new class conjugate adsorbent," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 278, pp. 227–235, 2014.
- [41] N. L. Torad, M. Hu, M. Imura, M. Naito, and Y. Yamauchi, "Large Cs adsorption capability of nanostructured Prussian blue particles with high accessible surface areas," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 35, pp. 18261–18267, 2012.
- [42] M. Shamsipur and H. R. Rajabi, "Flame photometric determination of cesium ion after its preconcentration with nanoparticles imprinted with the cesium-dibenzo-24-crown-8 complex," *Microchimica Acta*, vol. 180, no. 3-4, pp. 243–252, 2013.
- [43] J. Jang and D. S. Lee, "Magnetic Prussian blue nanocomposites for effective cesium removal from aqueous solution," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, no. 13, pp. 3852–3860, 2016.

- [44] Y. Kim, Y. K. Kim, S. Kim, D. Harbottle, and J. W. Lee, "Nanostructured potassium copper hexacyanoferrate-cellulose hydrogel for selective and rapid cesium adsorption," *Chemical Engineering Journal*, vol. 313, pp. 1042–1050, 2017.
- [45] S. Naeimi and H. Faghihian, "Performance of novel adsorbent prepared by magnetic metal-organic framework (MOF) modified by potassium nickel hexacyanoferrate for removal of  $\text{Cs}^+$  from aqueous solution," *Separation and Purification Technology*, vol. 175, pp. 255–265, 2017.
- [46] Y. JIAN, W.-J. MU, N. LIU, and S.-M. PENG, "Removal of  $\text{Sr}^{2+}$  ions by ta-doped hexagonal  $\text{WO}_3$ : zeta potential measurements and adsorption mechanism determination," *Acta Physico-Chimica Sinica*, vol. 32, no. 8, pp. 2052–2058, 2016.
- [47] Y. Zhu, T. Shimizu, T. Kitajima et al., "Synthesis of robust hierarchically porous zirconium phosphate monolith for efficient ion adsorption," *New Journal of Chemistry*, vol. 39, no. 4, pp. 2444–2450, 2015.
- [48] L. Nagy, G. Török, N. Vajda, and I. Gerlei, *Preparation of Zirconium-Phosphate on Support Material and its Application for the Sorption of some Radioactive Ions*, *Mitteilungsblatt der Chemischen Gesellschaft der Deutschen Demokratischen Republik*, Beiheft, 1979.
- [49] H. Tel, Y. Altaş, M. Eral, Ş. Sert, B. Çetinkaya, and S. İnan, "Preparation of  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ - $\text{TiO}_2$  microspheres by the sol-gel method and an experimental design approach to their strontium adsorption behaviours," *Chemical Engineering Journal*, vol. 161, no. 1-2, pp. 151–160, 2010.
- [50] W. Mu, Q. Yu, R. Zhang et al., "Controlled fabrication of flower-like  $\alpha$ -zirconium phosphate for the efficient removal of radioactive strontium from acidic nuclear wastewater," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 46, pp. 24388–24395, 2017.
- [51] T. M. Nenoff, J. E. Miller, S. G. Thoma, and D. E. Trudell, "Highly selective inorganic crystalline ion exchange material for  $\text{Sr}^{2+}$  in acidic solutions," *Environmental Science & Technology*, vol. 30, no. 12, pp. 3630–3633, 1996.
- [52] S. Sungworawongpana and S. Pengprecha, "Calcination effect of diatomite to chromate adsorption," *Procedia Engineering*, vol. 8, pp. 53–57, 2011.
- [53] H. Faghihian, M. Iravani, M. Moayed, and M. Ghannadi-Maragheh, "Preparation of a novel PAN-zeolite nanocomposite for removal of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies," *Chemical Engineering Journal*, vol. 222, pp. 41–48, 2013.
- [54] B. Liu, W. Mu, X. Xie et al., "Enhancing the adsorption capacity of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Cs}^+$  onto hexagonal tungsten oxide by doped niobium," *RSC Advances*, vol. 5, no. 20, pp. 15603–15611, 2015.
- [55] W. Mu, S. du, Q. Yu et al., "Highly efficient removal of radioactive  $^{90}\text{Sr}$  based on sulfonic acid-functionalized  $\alpha$ -zirconium phosphate nanosheets," *Chemical Engineering Journal*, vol. 361, pp. 538–546, 2019.
- [56] M. U. Ibezim-Ezeani, F. A. Okoye, and O. Akaranta, "Studies on the ion exchange properties of modified and unmodified orange mesocarp extract in aqueous solution," *International Archive of Applied Science & Technology*, vol. 1, pp. 33–40, 2010.
- [57] W. Guo, R. Chen, Y. Liu et al., "Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of  $\text{Co(II)}$ ," *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, vol. 436, pp. 693–703, 2013.
- [58] A. Rámila, B. Muñoz, J. Pérez-Pariente, and M. Vallet-Regí, "Mesoporous MCM-41 as drug host system," *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 26, no. 1/3, pp. 1199–1202, 2003.
- [59] J. Andersson, J. Rosenholm, S. Areva, and M. Lindén, "Influences of material characteristics on ibuprofen drug loading and release profiles from ordered micro- and mesoporous silica matrices," *Chemistry of Materials*, vol. 16, no. 21, pp. 4160–4167, 2004.
- [60] S. Tizro and H. Baseri, "Removal of cobalt ions from contaminated water using magnetite based nanocomposites: effects of various parameters on the removal efficiency," *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, vol. 2, no. 3, pp. 174–185, 2017.
- [61] F. Fang, L. Kong, J. Huang et al., "Removal of cobalt ions from aqueous solution by an amination graphene oxide nanocomposite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 270, pp. 1–10, 2014.

# Nghiên cứu quá trình hấp phụ $\text{Cs}^+$ bởi vật liệu nano $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Nguyễn Đình Trung<sup>1</sup>, Lê Thị Hà Lan<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Mỹ Ngọc<sup>1</sup>, Nguyễn An Sơn<sup>1</sup>

**Tóm tắt**—Vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  có kích thước nano mét, được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa. Chúng có tính thuận từ nên dễ dàng được tách ra khỏi dung dịch nghiên cứu bằng nam châm. Quá trình hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  của vật liệu này tuân theo cơ chế trao đổi ion, khả năng trao đổi ion của vật liệu phụ thuộc vào pH. Dung lượng trao đổi ion cực đại của vật liệu ở pH=4 đối với ion  $\text{Cs}^+$  là 0,40 meq/g. Phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion  $\text{Cs}^+$  bị loại khỏi dung dịch lên đến 98%, hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich có thể được sử dụng để mô tả quá trình. Do  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  có dung lượng trao đổi cực đại lớn, thời gian đạt cân bằng trao đổi nhanh, dễ dàng tách chúng ra khỏi dung dịch nghiên cứu, dễ tổng hợp, giá thành tổng hợp thấp nên chất này có thể trở thành chất hấp phụ hấp dẫn và đầy hứa hẹn trong việc đánh xử lý ion này trong nước.

**Từ khóa**—cesium, hấp phụ,  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  nano, cơ chế hấp phụ

## 1 GIỚI THIỆU

Sự phát triển của ngành công nghiệp hạt nhân đã sản sinh một số các chất thải có tính phóng xạ, các nguyên tố có thời gian bán rã lên đến hàng chục năm. Chất phóng xạ cesium ( $^{137}\text{Cs}$ ) được tạo ra trong quá trình phân hạch, chiếm 6,3% sản phẩm phụ của quá trình phân hạch và là nguyên nhân chính gây ô nhiễm phóng xạ từ sự cố hạt nhân và chất thải hạt nhân [1]. Năm 2011, một cơn sóng thần xảy ra ở Nhật Bản do động đất. Kết quả là, nhà máy điện hạt nhân Fukushima Daiichi bị mất kiểm soát nhiệt độ bên trong lò phản ứng, dẫn đến sự nổ của các lò phản ứng, đó là nguyên nhân chính phát tán phóng xạ cesium vào môi trường [2]. Một lượng lớn nước

thải bị nhiễm phóng xạ đã được thải vào trong biển và lan tỏa khắp các đại dương.

Theo Cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA), trong năm 2016, ba nhà máy điện hạt nhân của Trung Quốc nằm ở những vị trí gần với Việt Nam đã bắt đầu đi vào hoạt động. Ba nhà máy điện hạt nhân ở phía nam Trung Quốc vừa đi vào vận hành thương mại, gồm Phòng Thành (Quảng Tây) công suất 1000 MW, Trường Giang (Quảng Đông) 600 MW và tổ máy 650 MW của Sương Giang (đảo Hải Nam). Nhà máy điện hạt nhân Phòng Thành chỉ cách Quảng Ninh khoảng 50km. Nhà máy điện Xương Giang trên đảo Hải Nam cách đảo Bạch Long Vĩ của Việt Nam hơn 100km. Xa nhất là nhà máy điện Trường Giang cũng chỉ cách biên giới Việt Nam hơn 200km [3].

Chất phóng xạ cesium có độ hòa tan cao trong nước, có chu kỳ bán rã 30,2 năm và nó có cơ chế, hoạt động hóa học tương tự với ion kali trong cơ thể sinh vật. Chính vì vậy, khi cesium bị cơ thể người hấp phụ, nó được tập trung nhiều ở các cơ và rất khó bị đào thải, cesium có thể gây ra nhiều loại ung thư khác nhau [4]. Vì lý do này, vấn đề phát triển các kỹ thuật để nhận biết và loại bỏ cesium có tính phóng xạ được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu.

Trong kỹ thuật quan trắc và kỹ thuật xử lý môi trường, có nhiều kỹ thuật tách chiết, làm giàu cesium như chiết lỏng - lỏng, đồng kết tủa, hấp phụ... Tuy nhiên, trong số các kỹ thuật được áp dụng thì hấp phụ được cho là kỹ thuật đơn giản và kinh tế nhất. Các công trình nghiên cứu trước đây đã sử dụng các zeolit [5], amoni molybdophosphate (AMP), silicotitanate (CST) [6] và các phức chất ferrocyanide của các kim loại chuyển tiếp [7] làm chất hấp phụ cesium. Trong số này, các phức chất ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được biết có tính hấp phụ chọn lọc cao đối với cesium [8]. Công trình nghiên cứu của Dwivedi và

Ngày nhận bản thảo: 18-8-2018; Ngày chấp nhận đăng: 15-12-2018, Ngày đăng: 30-12-2018

Nguyễn Đình Trung<sup>1</sup>, Lê Thị Hà Lan<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Mỹ Ngọc<sup>1</sup>, Nguyễn An Sơn<sup>1</sup> – <sup>1</sup>Trường Đại học Đà Lạt; <sup>2</sup> Trường Phổ thông Trung học Trần Phú - Đà Lạt

\*Email: trungnd@dlu.edu.vn

cộng sự [9] đã sử dụng hạt gel có thành phần là Cobalt hexacyanoferate gắn trên các hạt alginate với kích thước micromet làm vật liệu hấp phụ để tách loại cesium ra khỏi nước.

Mặc dù phức chất của ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được làm vật liệu hấp phụ cesium có tính chọn lọc, tuy nhiên, sau khi quá trình hấp phụ thì vấn đề thu hồi chất hấp phụ rất khó vì các hạt phân tán trong dung dịch. Để giải quyết vấn đề này, có nhiều công trình nghiên cứu gắn loại vật liệu này trên các giá thể khác nhau. Thời gian gần đây, rất nhiều các công bố ứng dụng các vật liệu có kích thước nano trong việc quan trắc và xử lý môi trường. Đặc biệt, người ta ứng dụng tính chất thuận từ của hạt nano  $Fe_3O_4$  để tách loại một số nguyên tố độc hại ra khỏi dung dịch nước [10]. Một số công trình nghiên cứu đã công bố ứng dụng các kỹ thuật tổng hợp prussian blues trên bề mặt nano carbon, nano  $Fe_3O_4$  để tách loại cesium ra khỏi dung dịch nước [11-14]. Chất hấp phụ là phức chất của ferrocyanide của kim loại chuyển tiếp, phủ trên bề mặt các hạt nano  $Fe_3O_4$  làm chất hấp phụ cesium. Ứng dụng tính chất thuận từ của chúng, sau quá trình hấp phụ người ta tách chúng ra khỏi dung dịch bằng nam châm một cách dễ dàng [15].

Trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp Coban hexacyanoferate trên bề mặt các hạt nano  $Fe_3O_4$  theo phương thức In-situ và khảo sát quá trình, dung lượng, cơ chế hấp phụ cesium lên vật liệu.

## 2 VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### Vật liệu

Dung dịch chuẩn gốc  $Cs^+$  1000 mg/L (Merck), dung dịch dùng cho nghiên cứu  $CsCl$  ứng với các nồng độ nghiên cứu được điều chế từ muối  $CsCl$  (Merk),  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $CoCl_2.6H_2O$  (Merk),  $FeCl_3.6H_2O$ ,  $FeCl_2.4H_2O$ , dung dịch  $NH_4OH$  25%,  $HNO_3$  (0,01–0,5 N) và  $NaOH$  (0,01–1N)  $NH_4OH$  được dùng để chỉnh pH khi cần thiết (P.A) Trung Quốc.

Xác định ion  $Cs^+$  trong dung dịch và trong vật liệu hấp phụ bằng thiết bị Total reflection X-ray fluorescence (TXRF) S2 Picofox Bruker, phân tích, xử lý số liệu, vẽ đồ thị bằng phần mềm Originlab 8.5.1.

### Tổng hợp vật liệu hấp phụ

#### *Điều chế $Fe_3O_4$ [16]*

Hòa tan hỗn hợp muối  $FeCl_3.6H_2O$  và  $FeCl_2.4H_2O$  theo tỷ lệ mol tương ứng là 2:1 trong nước cất 2 lần (lọc qua giấy lọc nếu có kết tủa), dung dịch này được cho vào bình phản ứng 1000 ml, sục khí nitơ 10 phút để đuổi sạch oxy không khí có trong dung dịch, đun nóng dung dịch lên đến  $70^\circ C$  trong thiết bị siêu âm Elmasonic S300H có kết hợp với máy khuấy. Thêm 25 mL dung dịch  $NH_4OH$  (25%) từ thiết bị nhỏ giọt vào bình phản ứng. Trong suốt quá trình phản ứng, vừa siêu âm với tần số (1500W-50Hz) vừa khuấy tốc độ 1200 vòng/phút nhiệt phản ứng duy trì  $70^\circ C$ . Kết thúc quá trình phản ứng trong khoảng 40 phút dung dịch phản ứng chuyển thành màu xanh đen, tách lấy kết tủa bằng nam châm sau đó rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi pH trung tính, thu được  $Fe_3O_4$ .

#### *Điều chế chất hấp phụ $Co_2[Fe(CN)_6]/Fe_3O_4$ [17, 18]*

Phân tán 4g  $Fe_3O_4$  vừa được tổng hợp trên vào 500ml dung dịch  $CoCl_2$  (0.01 M) trong bình phản ứng đáy bằng dung tích 1500ml. Thêm 250 mL dung dịch  $K_4[Fe(CN)_6]$  (0,1 M) từ thiết bị nhỏ giọt vào bình phản ứng. Trong suốt quá trình phản ứng, vừa siêu âm với tần số (1500W-50Hz) vừa khuấy tốc độ 1200 vòng/phút nhiệt phản ứng duy trì  $25^\circ C$ . Kết thúc quá trình phản ứng sản phẩm có màu nâu đen, sản phẩm được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng nam châm, rửa sạch bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ  $60^\circ C$  dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

### Xác định các tính chất của vật liệu hấp phụ

Phổ XRD của vật liệu được chụp trên thiết bị nhiễu xạ Scintag-XDS-2000 với bước sóng  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1,54059$ ) và góc độ quét  $2\theta$  ở  $44,9^\circ C$ . Hình thái của vật liệu được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua (JEOL JEM-1400 Transmission Electron Microscope). Thành phần của vật liệu trước và sau khi phản ứng được chụp trên thiết bị Total reflection X-ray fluorescence (TXRF) S2 Picofox Bruker.

### Nghiên cứu quá trình hấp phụ ion cesium ( $\text{Cs}^+$ ) của vật liệu $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$

*Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$*

Đề an toàn trong quá trình nghiên cứu, cesium ( $\text{Cs}^+$ ) phục vụ cho nghiên cứu là muối cesium ở đồng vị bền.

Cân 0,1g vật liệu hấp phụ cho vào bình tam giác 250 ml thêm vào đó 100 ml dung dịch chứa ion  $\text{Cs}^+$  với dãy nồng độ từ 30 đến 90 mg/L tùy theo điều kiện nghiên cứu. Nồng độ các ion trong thiết bị nghiên cứu không được điều chỉnh trong suốt quá trình hấp phụ. Bình hấp phụ được đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 basic USA) với tốc độ 180 vòng/phút, liên tục 24 giờ để đảm bảo quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng, nhiệt độ thực hiện quá trình hấp phụ ở nhiệt độ phòng ( $25^\circ\text{C}$ ), duy trì ở giá trị pH thích hợp. Sau khi kết thúc phản ứng vật liệu hấp phụ được tách loại bằng nam châm, phần dịch nước được ly tâm 5 phút (universal 320- Germany) ở 10.000 vòng/phút sau đó được lọc qua màng lọc  $0,24\mu\text{m}$  và dung dịch qua lọc được phân tích cesium bằng TXRF.

*Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  của vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$*

Giá trị pH của dung dịch ban đầu (100 ml dung dịch nồng độ 50 mg/L và 0,1g vật liệu) được điều chỉnh đến các thang giá trị nghiên cứu pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 bằng dung dịch  $\text{HNO}_3$  hay  $\text{NaOH}$  (0,01 N) và sau đó được kiểm tra và điều chỉnh sau một khoảng thời gian là 2 giờ. Sau 24 giờ phản ứng, vật liệu hấp phụ được tách loại bằng nam châm, phần dịch nước được ly tâm 5 phút (universal 320- Germany) ở 10.000 vòng/phút sau đó được lọc qua màng lọc  $0,24\mu\text{m}$  và dịch lọc được phân tích cesium bằng TXRF.

*Khảo sát tốc độ phản ứng*

Chuẩn bị 25 bình phản ứng, cân 0,1g chất hấp phụ cho vào từng bình tam giác 250 ml, thêm vào đó 100 ml dung dịch chứa ion  $\text{Cs}^+$  với nồng độ 0,1 mg/L. Bình hấp phụ được đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 basic USA) với tốc độ 180 vòng/phút, sau 5 phút phản ứng, liên tục lấy mẫu lần lượt sau 1 phút, quá trình hấp phụ được duy trì

ở nhiệt độ phòng ( $25^\circ\text{C}$ ), giá trị pH duy trì ở giá trị nghiên cứu. Sau khi lấy mẫu, tất cả các mẫu được xử lý như mô tả ở trên và phân tích ion  $\text{Cs}^+$  bằng TXRF.

Các quy trình này được thực hiện trong suốt quá trình nghiên cứu. Hàm lượng cesium hấp phụ được tính bởi sự thay đổi nồng độ ban đầu và hàm lượng còn lại của cesium trong dung dịch trên khối lượng của vật liệu hấp phụ.

Hàm lượng ion cesium ( $\text{Cs}^+$ ) bị hấp phụ được tính theo công thức sau:

$$q = \frac{V(C_i - C_e)}{B}$$

Trong đó q là hàm lượng cesium bị hấp phụ hay dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g chất hấp phụ);  $C_i$  và  $C_e$  là nồng độ ion  $\text{Cs}^+$  trước và sau khi hấp phụ tương ứng, V thể tích dung dịch, B là khối lượng của vật liệu hấp phụ được sử dụng.

### Phương trình hấp phụ Langmuir

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Trong đó  $q_e$  là lượng ion  $\text{Cs}^+$  bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g),  $q_m$  dung lượng hấp phụ cực đại của ion  $\text{Cs}^+$ ,  $C_e$  nồng độ dung dịch tại một điểm của quá trình hấp phụ (mg/L), b hằng số được xác định bằng thực nghiệm.

### Phương trình hấp phụ Freundlich $q_e = K C_e^{1/n}$

Với  $q_e$  là lượng ion  $\text{Cs}^+$  bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g), K, n là hằng số hấp phụ khi đạt trạng thái cân bằng.

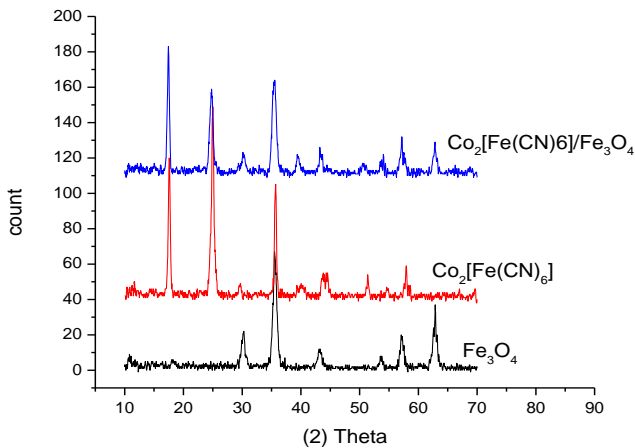
### Nghiên cứu cơ chế hấp phụ

Tất cả các mẫu vật liệu hấp phụ sau khi thí nghiệm hoàn tất được thu hồi, rửa sạch nhiều lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$ . Các vật liệu này được phân tích nguyên tố theo phương pháp phân tích chất rắn của thiết bị Total reflection X-ray fluorescence (TXRF). Sự thay đổi thành phần của vật liệu trước và sau khi phản ứng, kết hợp với sự thay đổi thành phần các nguyên tố của dung dịch trước và sau khi phản ứng, là cơ sở để giải thích cơ chế quá trình hấp phụ.

### 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### Tính chất của vật liệu hấp phụ

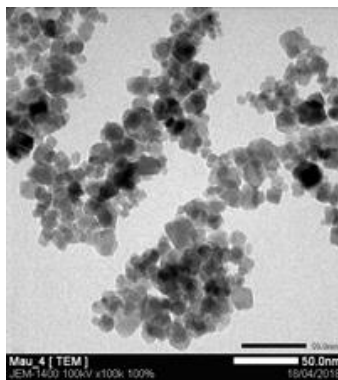
Tính chất vật liệu dùng cho nghiên cứu được xác định thông qua các phổ XRD và TEM của các loại vật liệu. Phổ XRD của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  phủ lên  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) được trình bày trong Hình 1.



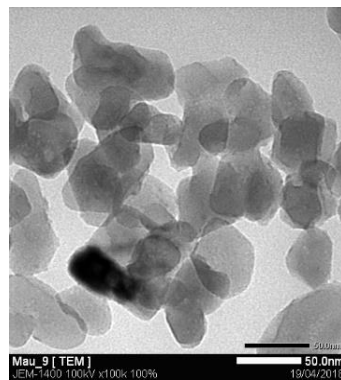
Hình 1. Phổ XRD của hệ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ;  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Kết quả (Hình 1) phổ đồ XRD của  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  cho thấy các peak tại các giá trị (2) theta: 18, 25; 37; 41; 44 trùng với các peak đặt trưng của  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Ngoài ra, peak tại giá trị (2) theta: 65 trùng với peak của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Do đó, phổ XRD cho thấy vật liệu tổng hợp được là  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Khi so sánh các phổ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  hoàn toàn phù hợp với các công bố trước đây của Retno R. và cộng sự [16], Giorgetti M. và cộng sự [18].

Trong cùng một điều kiện chụp và kết quả thể hiện cùng độ phân giải, hình thái của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  được thể hiện thông qua phổ TEM. Hình 2A cho thấy vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  có dạng là hình khối lập phương, có kích thước khoảng 15 nano mét. Tuy nhiên, khi tổng hợp  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  lên trên bề mặt của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thì kích thước  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  lớn hơn vật liệu nền ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) lên 4 đến 5 lần (Hình 2B). Khi phóng to ảnh TEM của Hình 2B thì thấy cấu trúc nano của  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  là sự kết hợp của 3-4 hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Hình 2C).



(A)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



(B)  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  phủ trên  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



(C)  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  phóng lớn 100 lần

Hình 2. Ảnh TEM của vật liệu

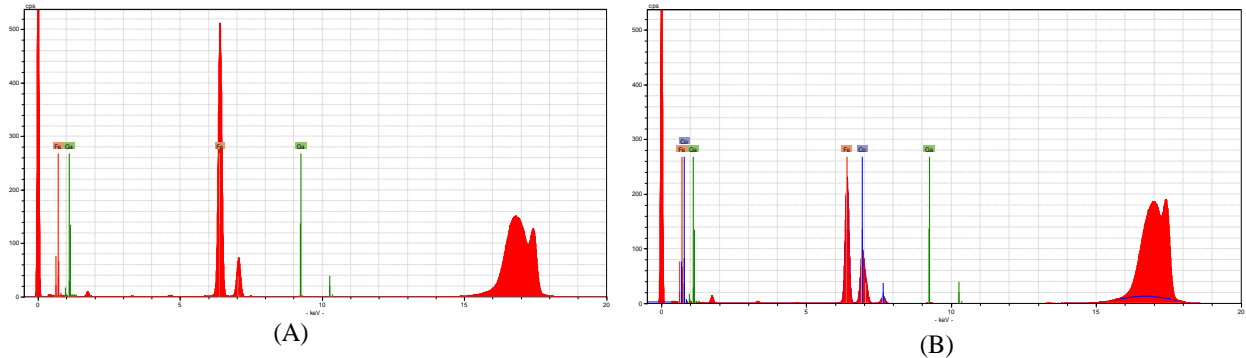
Phân tích phổ TXRF của vật liệu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  để xác định hàm lượng  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  được phủ trên  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Kết quả phân tích định lượng thành phần các nguyên tố được thể hiện tại Hình 3.

Đối với hợp chất  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  có khối lượng phân tử là 329.8158 g/mol và thành phần nguyên tố được thể hiện trong Bảng 1.

Khi đo  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  trên thiết bị phân tích TXRF tỷ lệ Co/Fe là 117,86/55,84 (đơn vị là số đếm Count). Khi đo  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  thành phần Co/Fe trong mẫu là 714,19/1977,13 (đơn vị là số đếm Count). So sánh hai kết quả thực nghiệm trên cho thấy khi tổng hợp  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  lên bề mặt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thì % khối lượng của  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  chiếm 20,65% của vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Kết quả phân tích trên và Hình 2C cho thấy khi tổng hợp  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  lên bề mặt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  thì kích thước vật liệu tăng so với  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  là do sự gắn kết các hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  lại với nhau và  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  đóng vai trò như một màng bao phủ

bên ngoài. Vậy vật liệu vừa tổng hợp được là  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  có kích thước 50 nano mét là vật liệu được dùng cho phân nghiên cứu hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$ .



Hình 3. Phổ TXRF của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (A) và  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B)

Bảng 1. Thành phần nguyên tố  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  theo lý thuyết

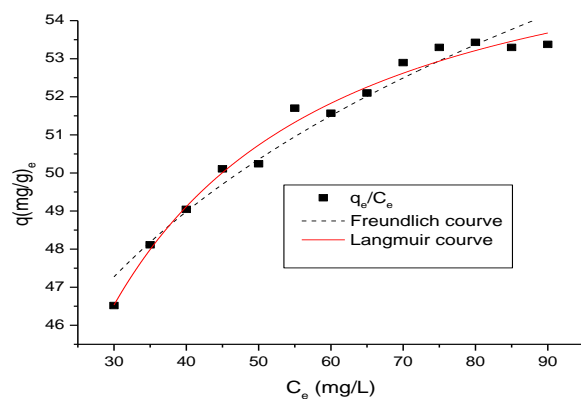
Nguyên tố	Trọng lượng nguyên tử	Số nguyên tố	Phần trăm trọng lượng phân tử (%)
Co	58,93	2	35,73
Fe	55,84	1	16,93
C	12,01	6	21,84
N	14,01	6	25,48

#### Quá trình hấp phụ cesium ( $\text{Cs}^+$ ) của vật liệu $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$

Quá trình hấp phụ được thực hiện tại nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$  ở  $\text{pH}=5,0$ . Khi đạt trạng thái cân bằng lượng  $\text{Cs}^+$  mất đi trong dung dịch được tính theo công thức tại mục 2.5.3. Dùng phần mềm Originlab 8.5.1 để tính toán, ta thấy được rằng kết quả thực nghiệm phù hợp với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich. Các thông số của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt ion  $\text{Cs}^+$  lên vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  theo mô hình Langmuir và Freundlich được thể hiện tại Hình 4 và Bảng 2. Giá

trị hấp phụ cực đại của vật liệu theo mô hình tính toán Langmuir là  $q_m = 58,18 \text{ mg/g}$ .



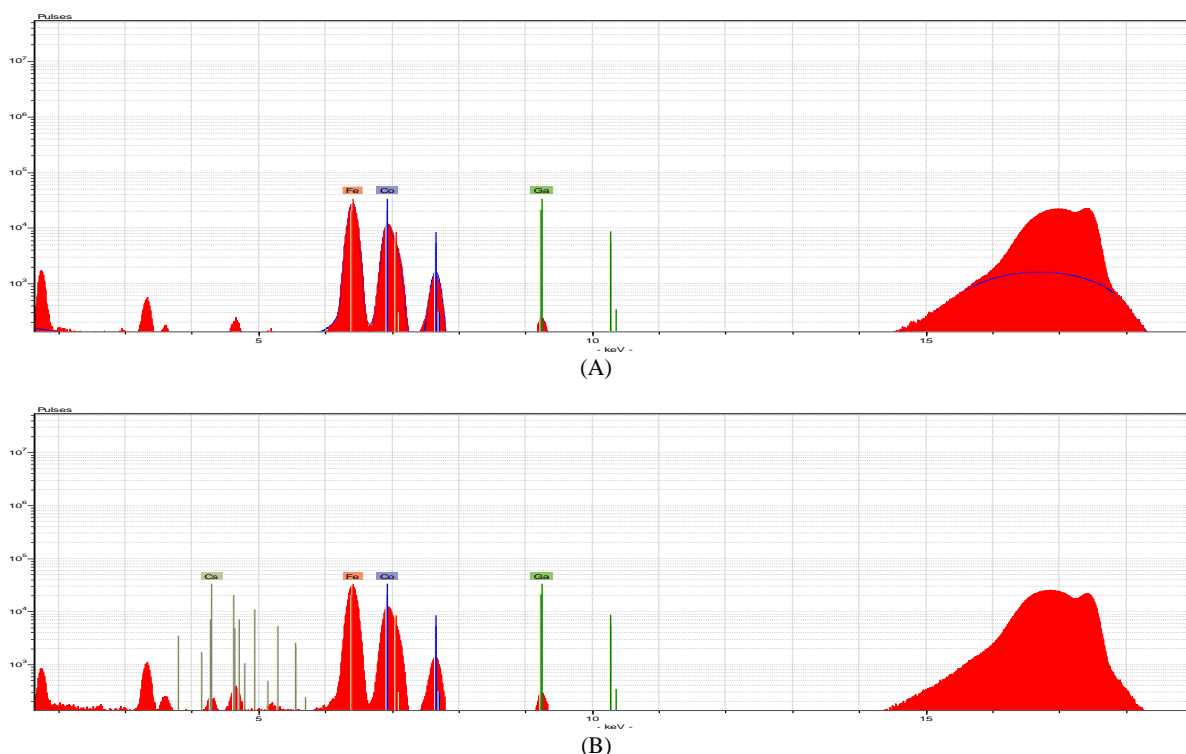
Hình 4. Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  đối với ion  $\text{Cs}^+$

**Bảng 2.** Các thông số của phương trình hấp phụ Langmuir và Freundlich đối với ion Cs<sup>+</sup> trên vật liệu hấp phụ

Vật liệu hấp phụ Co <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir			
Ion bị hấp phụ	q <sub>m</sub> (mg/g)	b	R <sup>2</sup>
Cs <sup>+</sup>	58,18	0,13	0,97
Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich			
Ion bị hấp phụ	K <sub>F</sub> (mg/g)	1/n	R <sup>2</sup>
Cs <sup>+</sup>	9,88	0,12	0,95
Cs <sup>+</sup>	9,88	0,12	0,95

Phân tích mẫu vật liệu hấp phụ Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sau khi hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> bằng phương pháp phân tích mẫu rắn của thiết bị TXRF với chuẩn nội là Gali thì dung lượng hấp phụ cực đại 53,42 mg/g Hình 5. Khi so sánh hai kết quả về giá trị hấp dung cực đại có sự sai lệch theo mô hình tính toán Langmuir là q<sub>max</sub> = 58,18 mg/g cao hơn giá trị thực nghiệm (q<sub>exp</sub> = 53,42 mg/g) lên

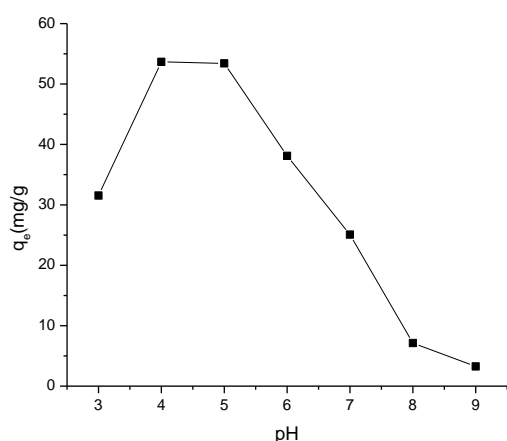
đến 4 đơn vị mặc dù các giá trị R<sup>2</sup> lớn lên đến 0,97. Quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> không phải là quá trình hấp phụ đơn thuần mà là quá trình hấp phụ hay có sự trao đổi. Kết quả phân tích cho thấy ion Co<sup>2+</sup> của vật liệu sau khi hấp phụ có sự suy giảm so với mẫu ban đầu. Điều đó có nghĩa có xảy ra phản ứng trên bề mặt chất hấp phụ Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Hình 5.** Kết quả phân tích nguyên tố của vật liệu Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> trước (A) và sau khi hấp phụ Cs<sup>+</sup> (B)

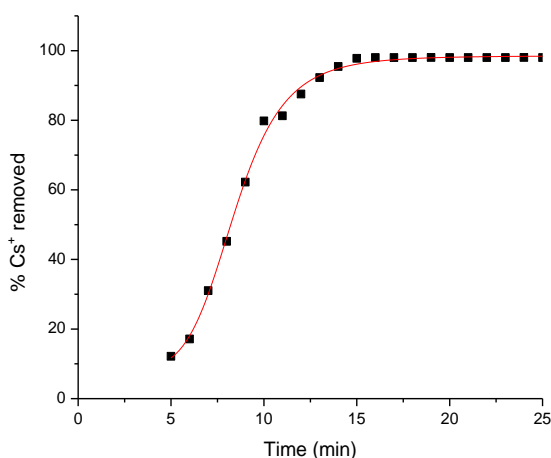
*Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> của vật liệu Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>*

Quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> được thực hiện như trong mục 2.5.2. Kết quả được thể hiện qua Hình 6A. Kết quả cho thấy quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> của vật liệu đạt dung lượng hấp phụ cao nhất tại pH từ 4-5. Tại pH =4,0 thì giá trị hấp phụ cực đại của Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> là 53,67mg/g. Tuy nhiên,



(A) Ảnh hưởng của pH

khi pH=3 dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu thấp. Khi giá trị pH>5 quá trình hấp phụ giảm nhanh do có thể Co<sup>2+</sup> trên bề mặt chất hấp phụ bị hydrat hóa tạo thành một lớp màng trên bề mặt chất hấp phụ hạn chế quá trình tiếp xúc của ion Cs<sup>+</sup> lên bề mặt chất hấp phụ và cũng có thể do thay đổi điện tích trong dung dịch làm cho ion Cs<sup>+</sup> không tương tác hút tĩnh điện với bề mặt.



(B) % ion Cs<sup>+</sup> bị loại khỏi dung dịch theo thời gian

**Hình 6.** Ảnh hưởng của pH và thời gian đến quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> lên vật liệu Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

*Khảo sát tốc độ phản ứng*

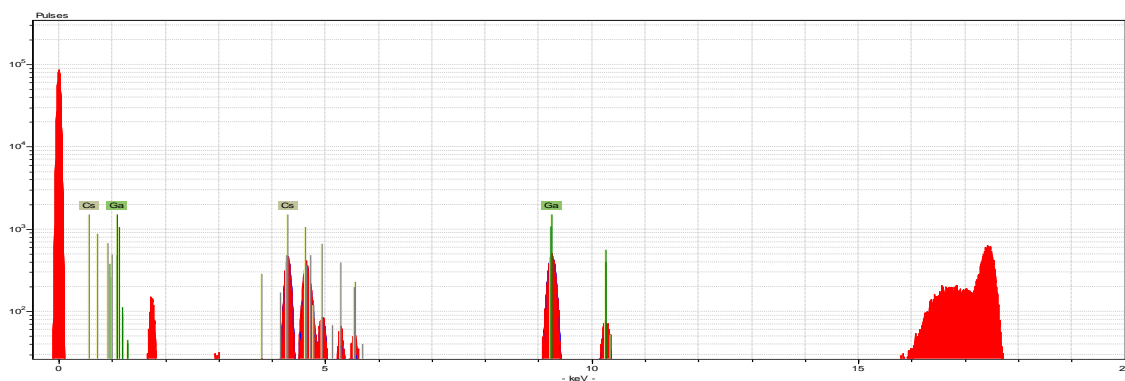
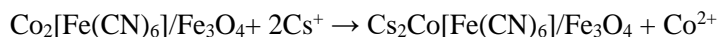
Quá trình hấp phụ và phản ứng được thực hiện tại giá trị pH=4, trong quá trình khảo sát tốc độ phản ứng của thí nghiệm này dùng nồng độ Cs<sup>+</sup> trong dung dịch loãng, kết quả được thể hiện tại Hình 6B. Từ kết quả cho thấy phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion Cs<sup>+</sup> bị loại khỏi dung dịch lên đến 98% tương ứng với nghiên cứu của Dwivedi C. và cộng sự [19].

**Cơ chế hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> lên vật liệu Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>**

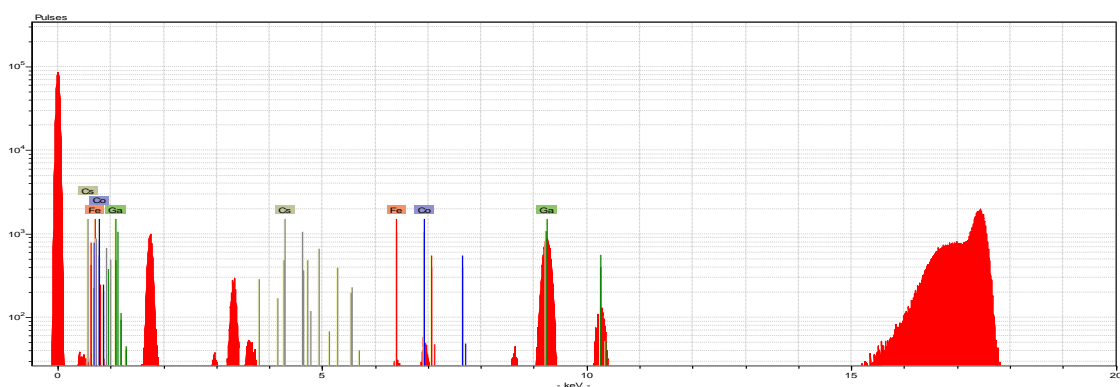
Sau khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng, nghiên cứu Hình 5A và B cho thấy vật liệu có sự thay đổi tương ứng của 2 ion Cs<sup>+</sup> và Co<sup>2+</sup> trước và sau phản ứng. Hình 5A là vật liệu trước khi thực hiện phản ứng hấp phụ, qua phân tích bằng TXRF thì không thấy peak của Cs<sup>+</sup>. Tại Hình 5B là vật liệu sau khi hấp phụ trên phổ đồ có peak của ion Cs<sup>+</sup>. Khi nghiên cứu dung dịch hấp phụ trước và sau phản ứng, Hình 7A là dung dịch phản ứng

trước khi phản ứng, trong phổ đồ không có dấu hiệu của Co<sup>2+</sup>. Hình 7B là dung dịch sau khi thực hiện phản ứng hấp phụ ion Cs<sup>+</sup>, trên phổ đồ có sự suy giảm của ion Cs<sup>+</sup> và đồng thời xuất hiện peak của ion Co<sup>2+</sup>. Đây là dấu hiệu của quá trình trao đổi ion Co<sup>2+</sup> của vật liệu với ion Cs<sup>+</sup> từ dung dịch.

Kết quả phân tích cho thấy số mili đương lượng (meq) ion Cs<sup>+</sup> trong dung dịch sau khi phản ứng suy giảm 0,40 meq/mL tương ứng với số mili đương lượng ion Co<sup>2+</sup> sinh ra trong dung dịch 0,2 meq/mL (Hình 7B). Kết quả phân tích trong phổ đồ cho thấy có sự hiện diện của ion sắt trước và sau khi phản ứng có thay đổi nhưng không đáng kể, lượng vết của ion sắt có thể do bề mặt chất hấp phụ hòa tan ra. Lượng ion Cs<sup>+</sup> thay đổi đáng kể khi so sánh phổ đồ từ Hình 7A và B; lượng ion Co<sup>2+</sup> cũng thay đổi một cách tương ứng trước và sau phản ứng. Quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> của vật liệu Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> theo cơ chế trao đổi ion tương tự công bố của Dwivedi, C. và cộng sự [19], phản ứng được đề nghị là:



(A)



(B)

**Hình 7.** Dung dịch trước (A) và sau khi hấp phụ ion Cs<sup>+</sup>(B)

#### 4 KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  có kích thước nano mét, % khối lượng của  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  chiếm 20,65% của vật liệu  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{Fe}_3\text{O}_4$  là loại vật liệu có tính thuận từ, dễ dàng tách chúng ra khỏi dung dịch nghiên cứu bằng nam châm. Quá trình hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  của vật liệu này tuân theo cơ chế trao đổi ion, quá trình trao đổi ion của vật liệu xảy ra với hiệu suất tốt nhất ở pH=4, dung lượng trao đổi ion cực đại của vật liệu ở pH=4 đối với ion  $\text{Cs}^+$  là 0,40 meq/g. Phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion  $\text{Cs}^+$  bị loại khỏi dung dịch lên đến 98%, mô hình hấp phụ Langmuir có thể được sử dụng để mô tả quá trình.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] D.J. Yang, S. Sarina, H. Zhu, H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S.V. Smith, S. Komarneni, "Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and

nanotubes", *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 50, pp. 10594–10598, 2011.

[2] T.J. Yasunari, A. Stohl, R.S. Hayano, J.F. Burkhart, S. Eckhardt, T. Yasunari, "137 Cesium deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 108, pp. 19530–19534, 2011.

[3] <http://nangluongvietnam.vn/news/vn/nhan-dinh-phan-bien-kien-nghi/dien-hat-nhan-o-trung-quoc-va-nhung-quan-ngai-cua-viet-nam.html>.

[4] R.R. Sheha, "Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions", *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, pp. 21–30, 2012.

[5] E.H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, A. Paajanen, "Efficient removal of cesium form low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals", *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no.1, pp. 416–422, 2009.

[6] T.A. Todd, V.N. Romanovskiy, "A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste", *Radio Che.*, vol. 47, no. 4, pp. 398–402, 2005.

[7] P.A. Hass, "A review of information on ferrocyanide solid for removal of cesium from solutions", *Sep. Sci. Technol.*,

- vol. 28, pp. 2479–2506, 1993.
- [8] H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula, “Selective removal of cesium from simulated high-level liquid wastes by insoluble ferrocyanides”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 607–609, 1997.
- [9] C. Dwivedi, S.K. Pathak, M. Kumar, S.C. Tripathi, P.N. Bajai, “Potassium cobalt hexacyanoferrate-gel beads for cesium removal : kinetics and sorption studies”, *RSC. Adv.*, vol. 3, pp. 22102–22110, 2013.
- [10] V. Avramenko, S. Bratskaya, V. Zheleznov, I. Sheveleva, O. Volitenko, V. Sergienko, “Colloid stable sorbents for cesium removal: Preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, pp. 1343–1350, 2011.
- [11] C. Thammawong, P. Opaprakasit, P. Tangboriboonrat, P. Sreearunothai, “Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment”, *J. Nanopart. Res.*, vol. 15, pp. 1689–1699, 2013.
- [12] H. Yang, L. Sun, J. Zhai, H. Li, Y. Zhao, H. Yu, “In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water”, *J. Mater. Chem. A.*, vol 2, pp. 326–332, 2014.
- [13] T. Sasaki, S. Tanaka, “Magnetic separation of cesium ion using Prussian blue modified magnetic”, *Chem. Lett.*, vol. 41, pp. 32–34, 2012.
- [14] Y. Namiki, T. Namiki, Y. Ishii, S. Koido, Y. Nagase, A. Tsubota, N. Tada, Y. Kitamoto, “Inorganic-organic magnetic nanocomposites for use in preventive medicine : a rapid and reliable elimination system for cesium”, *Pharm. Res.*, vol. 29, pp. 1404–1418, 2012.
- [15] H.M. Yang, S.C. Jang, S.B. Hong, K.W. Lee, C.H. Rho, Y.S. Huh, B.K. Seo, “Prussian blue-functionalized magnetic nanoclusters for the removal of radioactive cesium from water”, *J. Alloys. Comp.*, vol. 657, pp. 387–393, 2016.
- [16] R. Retno., G.P. Mohammad, H. Bill, Nugraha, Y. Brian, Suyatman, K. Deddy, “Optimization of Frequency and Stirring Rate for Synthesis of Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) Nanoparticles by Using Coprecipitation- Ultrasonic Irradiation Methods”, *Proced. Engin.*, vol. 170, pp. 55 – 59, 2017.
- [17] H.M. Yang, S.B. Hong, Y.S. Choi, K.W. Lee, B.K. Seo, J.K. Moon, “Copper ferrocyanide-functionalized magnetic adsorbents using polyethyleneimine coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the removal of radioactive cesium”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 16, no.3, pp. 3067–3070, 2016.
- [18] M. Giorgetti, M. Berrettoni, S. Zamponi, P.J. Kulesza, J.A. Cox, “Cobalt hexacyanoferrate in PAMAM doped silica matrix. 2. Structural and electronic characterization”, *Electrochim. Acta.*, vol. 51, pp. 511–516, 2005.
- [19] C. Dwivedi, S.K. Pathak, M. Kumar, S.C. Tripathi, P. N. Bajaj, “Potassium cobalthexacyanoferrate-gel beads for cesium removal: Kinetics and sorption studies”, *RSC Adv.*, vol.3, pp. 22102–22110, 2013.

# Investigating the adsorption of cesium ion (Cs<sup>+</sup>) on cobalt hexacyanoferrate coated magnetite nanoparticles

Nguyen Dinh Trung<sup>1,\*</sup>, Le Thi Ha Lan<sup>2</sup>, Nguyen Thi My Ngoc<sup>1</sup>, Nguyen An Son<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Da Lat University; <sup>2</sup>Tran Phu High School

\*Corresponding author: trungnd@dlu.edu.vn

Received: 18-8-2018-; Accepted: 15-12-2018; Published: 31-12-2018

**Abstract**—Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle adsorbent for ion cesium (Cs<sup>+</sup>) sorption was prepared by a chemical co-precipitation method. The magnetization of the materials makes them to be separated easily from an aqueous solution by an external magnetic field. The ion Cs<sup>+</sup> absorption by Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle follow the ion exchange mechanism, ion exchange capacity depends on the pH, the maximum ion exchange capacity of

the material at pH = 4 is 0.40 meq (Cs<sup>+</sup>) / g. After 15 min, about 98% of initial ion Cs<sup>+</sup> concentration was removed from the solution, the adsorption could be described by Langmuir and Freundlich isotherms. The high adsorption capacity and good performance on other aspects, make the Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle a promising adsorbent for the removal of ion Cs<sup>+</sup> from water.

**Keywords**—cesium; adsorption; Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle; ion exchange mechanism

## NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ $Cs^+$ BỞI VẬT LIỆU NANO $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

Nguyễn Đình Trung<sup>1</sup>

Lê Thị Hà Lan<sup>2</sup>

Đoàn Phương Hồng Ngọc<sup>1</sup>

### TÓM TẮT

Đã điều chế được  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  có kích thước nano mét làm vật liệu loại bỏ ion  $Cs^+$  khỏi dung dịch. So sánh 2 loại vật liệu này,  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  có dung lượng hấp phụ ion  $Cs^+$  cao hơn và thời gian phản ứng ngắn hơn so với  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ . Quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  của vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  với hiệu suất tốt nhất ở trong dãy pH từ 3 đến 5, dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu ở pH=4 đối ion  $Cs^+$  là 1,01 meq/g. Phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion  $Cs^+$  bị loại khỏi dung dịch lên đến 98%. Cả hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich không thể mô tả quá trình hấp phụ. Do  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  có dung lượng trao đổi cực đại lớn, thời gian đạt cân bằng trao đổi nhanh, dễ tổng hợp, giá thành tổng hợp thấp nên chất này có thể trở thành chất hấp phụ hấp dẫn và đầy hứa hẹn trong việc xử lý ion  $Cs^+$  trong nước.

**Từ khóa:** Cesium, hấp phụ,  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ ,  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ , vật liệu nano

### 1. Mở đầu

Sự phát triển của ngành công nghiệp hạt nhân đã sản sinh một số các chất thải có tính phóng xạ, các nguyên tố có thời gian bán rã lên đến hàng chục năm. Chất phóng xạ cesium ( $^{137}Cs$ ) được tạo ra trong quá trình phân hạch, chiếm 6,3% sản phẩm phụ của quá trình phân hạch và là nguyên nhân chính gây ô nhiễm phóng xạ từ sự cố hạt nhân và chất thải hạt nhân [1]. Năm 2011, một cơn sóng thần xảy ra ở Nhật Bản do động đất. Kết quả là, nhà máy điện hạt nhân Fukushima Daiichi bị mất kiểm soát nhiệt độ bên trong lò phản ứng, dẫn đến sự nổ của các lò phản ứng, đó là nguyên nhân chính phát tán phóng xạ cesium vào môi trường [2]. Một lượng lớn nước thải bị nhiễm phóng xạ đã

được thải vào trong biển và lan tỏa khắp các đại dương.

Theo Cơ quan Năng lượng nguyên tử quốc tế (IAEA), trong năm 2016 ba nhà máy điện hạt nhân của Trung Quốc nằm ở những vị trí gần với Việt Nam đã bắt đầu đi vào hoạt động. Ba nhà máy điện hạt nhân ở phía nam Trung Quốc vừa đi vào vận hành thương mại gồm Phòng Thành (Quảng Tây) công suất 1000 MW, Trường Giang (Quảng Đông) 600 MW và tổ máy 650 MW của Sương Giang (đảo Hải Nam). Nhà máy điện hạt nhân Phòng Thành chỉ cách Quảng Ninh khoảng 50km. Nhà máy điện Xương Giang trên đảo Hải Nam cách đảo Bạch Long Vĩ của Việt Nam hơn 100km. Xa nhất là Nhà máy điện Trường Giang cũng chỉ cách biên giới

<sup>1</sup>Trường Đại học Đà Lạt

Email: trungnd@dlu.edu.vn

<sup>2</sup>Trường THPT Trần Phú - Đà Lạt

Việt Nam hơn 200 km [3]. Nghiên cứu xác định nhanh hoạt độ các đồng vị phóng xạ trong môi trường nước là vấn đề cần thiết và được làm thường xuyên, để làm cơ sở cho việc quan trắc, cảnh báo nhanh về phóng xạ môi trường nước do các nhà máy điện hạt nhân gây ra trong quá trình hoạt động cũng như trong các trường hợp có thể xảy ra sự cố hạt nhân là việc làm cần được quan tâm.

Chất phóng xạ Cesium có độ hòa tan cao trong nước, có chu kỳ bán rã 30,2 năm và nó có cơ chế hoạt động hóa học tương tự với ion kali trong cơ thể sinh vật. Chính vì vậy, khi cesium bị cơ thể người hấp phụ, nó được tập trung nhiều ở các cơ và rất khó bị đào thải, cesium có thể gây ra nhiều loại ung thư khác nhau [4]. Vì lý do này, vấn đề phát triển các kỹ thuật để nhận biết và loại bỏ cesium có tính phóng xạ được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu.

Trong kỹ thuật quan trắc và xử lý môi trường, có nhiều kỹ thuật tách chiết, làm giàu cesium như chiết lỏng – lỏng, đồng kết tủa, hấp phụ... Tuy nhiên, trong số các kỹ thuật được áp dụng thì hấp phụ được cho là kỹ thuật đơn giản và kinh tế nhất. Các công trình nghiên cứu trước đây đã sử dụng các zeolit [5], amoni molybdophosphate (AMP), silicotitanate (CST) [6] và các phức chất ferrocyanide của các kim loại chuyển tiếp [7] làm chất hấp phụ cesium. Trong số này, các phức chất ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp

được biết có tính hấp phụ chọn lọc cao đối với cesium [8].

Các phức chất của ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được làm vật liệu hấp phụ cesium có tính chọn lọc. Nikel hexacyanoferate dạng nano ngoài việc ứng dụng làm chất bán dẫn trong việc oxy hóa các alcohol vòng thơm bằng phương pháp điện hóa, ngoài ra chúng còn có khả năng trao đổi ion với các kim loại hóa trị (I) [9-11]. Trong hai dạng phức  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  đều có khả năng làm chất xúc tác hay chất bán dẫn để oxy hóa phân hủy các chất màu trong công nghiệp dệt, các loại vật liệu này còn có khả năng trao đổi ion với kim loại có hóa trị (I) như Cs. Tuy nhiên, do cấu trúc phân tử và sự sắp xếp điện tử khác nhau nên chúng có khả năng trao đổi ion với kim loại hóa trị (I) có thể là khác nhau. Ứng dụng khả năng xử lý các hợp chất màu trong công nghiệp và oxy hóa benzyl alcohol của Nikel hexacyanoferate và đa dạng các loại vật liệu trong xử lý môi trường. Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  kích thước nano và khảo sát quá trình, dung lượng và cơ chế hấp phụ cesium lên 2 loại vật liệu này.

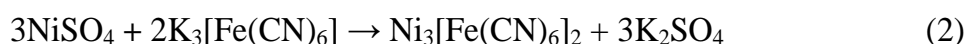
## **2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu**

### **2.1. Nguyên vật liệu**

Dung dịch chuẩn gốc  $Cs^+$  1000 mg/L (Merck), dung dịch CsCl ứng với các nồng độ dùng trong nghiên cứu

được pha từ muối CsCl (Merk);  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;  $K_3[Fe(CN)_6]$ ;  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  (Merk). Dung dịch  $HNO_3$  (0,01–0,5 N) và NaOH (0,01–1N) được dùng để chỉnh pH khi cần thiết.

Cesium trong dung dịch và trong vật liệu hấp phụ được xác định bằng thiết bị Shimadzu AA7000 và Total



Hòa tan 0,15 (mol) muối  $NiSO_4$  vào 750mL nước cất 2 lần cho vào bình phản ứng. Thêm 250 mL dung dịch  $K_4[Fe(CN)_6]$  0,05 (mol/L) từ thiết bị nhỏ giọt vào bình phản ứng. Trong suốt quá trình phản ứng, kết hợp siêu âm với tần số 50Hz và khuấy với tốc độ 1200 vòng/phút, nhiệt phản ứng duy trì ở  $45^\circ C$ . Kết thúc quá trình phản ứng, sản phẩm có màu xám là  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  theo phương trình phản ứng (1). Sản phẩm được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng cách ly tâm 10 phút với tốc độ 10.000 vòng/phút, rửa sạch 5 lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ  $60^\circ C$  dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

Hòa tan 0,2 (mol) muối  $NiSO_4$  vào 750ml nước cất 2 lần cho vào bình phản ứng. Thêm 250 mL dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]$  0,05 (mol/L) từ thiết bị nhỏ giọt vào bình phản ứng. Trong suốt quá trình phản ứng, kết hợp siêu âm với tần số 50Hz và khuấy với tốc độ 1200 vòng/phút nhiệt phản ứng duy trì ở  $45^\circ C$ . Kết thúc quá trình phản ứng, sản phẩm có màu vàng nhạt là  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  theo

reflection X-ray fluorescence (TXRF) S2 Picofox Bruker. Phân tích, xử lý số liệu, vẽ đồ thị bằng phần mềm Originlab 8.5.1.

## 2.2. Tổng hợp vật liệu hấp phụ $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ [12, 13]

Tổng hợp vật liệu theo hai phương trình phản ứng:

phương trình phản ứng (2). Sản phẩm được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng cách ly tâm 10 phút tốc độ 10.000 vòng/phút, rửa sạch 5 lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ  $60^\circ C$  dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

## 2.3. Xác định các tính chất của vật liệu hấp phụ

Phổ XRD của vật liệu được chụp trên thiết bị nhiễu xạ Scintag-XDS-2000 với bước sóng  $Cu K\alpha$  ( $\lambda=1,54059$ ) và góc độ quét  $2\theta$  ở  $44,9^\circ C$ . Hình thái của vật liệu được chụp trên kính hiển vi điện tử truyền qua (JEOL JEM-1400 Transmission Electron Microscope) kết hợp tán xạ tia X (EDS-TEM).

## 2.4. Nghiên cứu quá trình hấp phụ ion cesium ( $Cs^+$ ) của vật liệu $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

### 2.4.1. Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

Để an toàn trong quá trình nghiên cứu, cesium ( $Cs^+$ ) phục vụ cho nghiên cứu là muối cesium đồng vị bền.

Cân 0,1g vật liệu hấp phụ cho vào bình tam giác 250 mL thêm vào đó 100 mL dung dịch chứa ion  $Cs^+$  với dãy nồng độ từ 100 đến 500 mg/L tùy theo điều kiện nghiên cứu. Nồng độ các ion trong thiết bị nghiên cứu không được điều chỉnh trong suốt quá trình hấp phụ. Bình hấp phụ được đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 basic USA) với tốc độ 180 vòng/phút liên tục 24 giờ để đảm bảo quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng, nhiệt độ thực hiện quá trình hấp phụ ở nhiệt độ phòng ( $25^{\circ}C$ ), duy trì ở giá trị  $pH=5,0$ . Sau khi kết thúc phản ứng, vật liệu hấp phụ được tách loại bằng ly tâm 10 phút (Universal 320- Germany) ở 10.000 vòng/phút, sau đó được lọc qua màng lọc 0,24  $\mu m$  và dịch lọc được phân tích trên thiết bị AAS và TXRF.

#### 2.4.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion $Cs^+$ của vật liệu $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

Giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh đến các thang giá trị nghiên cứu pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 bằng dung dịch  $HNO_3$  hay  $NaOH$  (0,01-1N). Sau 24 giờ phản ứng, vật liệu hấp phụ được tách loại bằng ly tâm 10 phút (Universal 320- Germany) ở 10.000 vòng/phút, sau đó được lọc qua màng lọc 0,24  $\mu m$  và dịch lọc được phân tích bằng thiết bị AAS và TXRF.

#### 2.4.3. Khảo sát tốc độ phản ứng

Chuẩn bị 25 bình phản ứng, cân 0,3g chất hấp phụ  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  cho vào

từng bình tam giác 250 ml, thêm vào đó 100 mL dung dịch chứa ion  $Cs^+$  với nồng độ 0,3 mg/L, nhiệt độ và giá trị  $pH = 4,0$  được duy trì trong suốt quá trình hấp phụ. Bình hấp phụ được đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 basic USA) với tốc độ 180 vòng/phút. Sau 5 phút phản ứng, liên tục lấy mẫu lần lượt sau 1 phút. Sau khi lấy mẫu, tất cả các mẫu được xử lý như mô tả ở trên và phân tích ion  $Cs^+$  bằng thiết bị AAS và TXRF.

Chuẩn bị 25 bình phản ứng, cân 0,1g chất hấp phụ  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  cho vào từng bình tam giác 250 ml, thêm vào đó 100 mL dung dịch chứa ion  $Cs^+$  với nồng độ 0,3 mg/L, nhiệt độ và giá trị  $pH = 4,0$  được duy trì trong suốt quá trình hấp phụ. Bình hấp phụ được đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 basic USA) với tốc độ 180 vòng/phút. Sau 5 phút phản ứng, liên tục lấy mẫu lần lượt sau 1 phút. Sau khi lấy mẫu, tất cả các mẫu được xử lý như mô tả ở trên và phân tích ion  $Cs^+$  bằng thiết bị AAS và TXRF.

Các quy trình này được thực hiện trong suốt quá trình nghiên cứu. Hàm lượng cesium hấp phụ được tính bởi sự thay đổi nồng độ ban đầu và hàm lượng còn lại của cesium trong dung dịch trên khối lượng của vật liệu hấp phụ.

Hàm lượng cesium bị hấp phụ được tính theo công thức sau:  $q = \frac{V(Ci-Ce)}{B}$

Trong đó  $q$  là hàm lượng cesium bị hấp phụ hay dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g chất hấp phụ);  $C_i$  và  $C_e$  là nồng độ ion  $Cs^+$  trước và sau khi hấp phụ tương ứng (mg/mL),  $V$  thể tích dung dịch (mL),  $B$  là khối lượng của vật liệu hấp phụ được sử dụng (g).

### Phương trình hấp phụ Langmuir

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

Trong đó  $q_e$  là lượng ion  $Cs^+$  bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g),  $q_m$  dung lượng hấp phụ cực đại của ion  $Cs^+$ ,  $C_e$  nồng độ đầu của tại một điểm của quá trình hấp phụ (mg/L),  $b$  hằng số thực nghiệm.

### Phương trình hấp phụ Freundlich $q_e = K C_e^{1/n}$

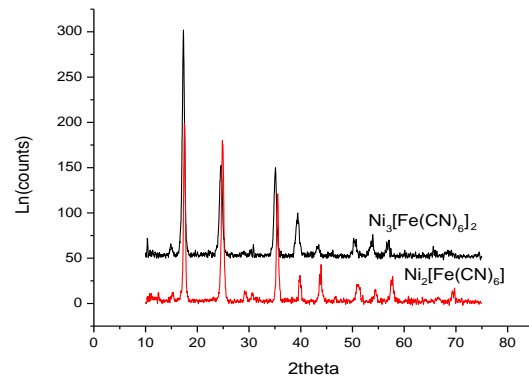
Với  $q_e$  là lượng ion  $Cs^+$  bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g),  $K$ ,  $n$  là hằng số thực nghiệm khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Tính chất của vật liệu hấp phụ

Tính chất vật liệu dùng cho nghiên cứu được xác định thông qua các phổ XRD và TEM của các loại vật liệu. Kết quả nghiên cứu phổ XRD lần lượt của

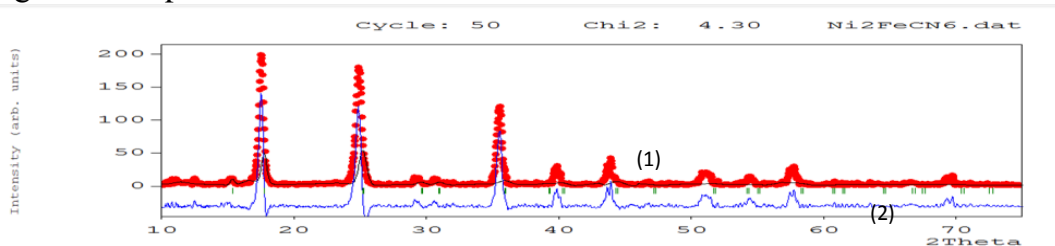
$Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  thể hiện như hình 1.



**Hình 1:** Phổ XRD của  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

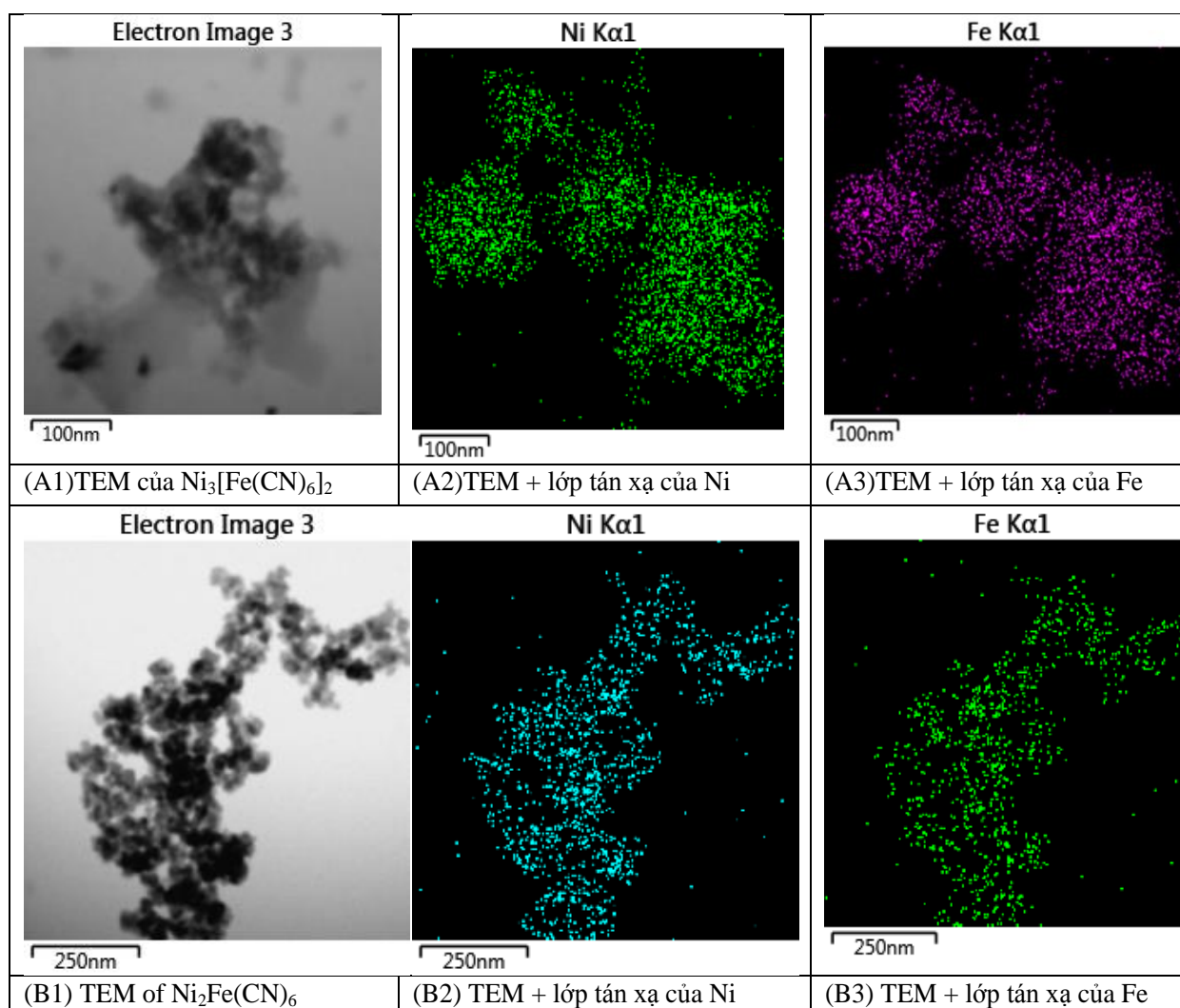
Theo kết quả phổ đồ XRD ở Hình 1, ta thấy các giá trị  $2\theta$  tại 15,2; 17; 25; 31; 35; 40; 44; 45; 45,5; 50; 54; 57 là các peak đặc trưng của  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ . Khi so sánh kết quả phân tích phổ đồ với công bố trước đây của Ali và cộng sự [14] có sự tương đồng.

Phổ đồ XRD của  $Ni_2[Fe(CN)_6]_2$  cho thấy tại các giá trị  $2\theta$  hoàn toàn trùng khớp với chuẩn theo Hình 2 [15], với đường (1) là mẫu thực, đường (2) là chuẩn 1010373.cif, phân tích bằng phần mềm Fullprof suit 072017.



**Hình 2:** Phổ XRD của  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  so sánh với chuẩn 1010373.cif

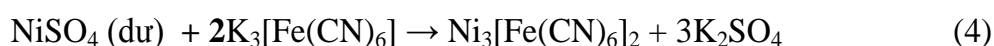
Hình thái của vật liệu được chụp với phổ tán sắc năng lượng tia X (JEOL JEM-1400 Energy-dispersive X-ray)



**Hình 3:** Ảnh EDX-TEM của Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> và Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

Từ hình 3 cho thấy dạng của vật liệu Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> và Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] có kích thước là nano mét tuy nhiên đối với Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> có cấu trúc mạng tinh thể phức tạp hơn so với Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].

Trong quá trình tổng hợp các dạng nano thì lượng dư muối NiSO<sub>4</sub> thúc đẩy



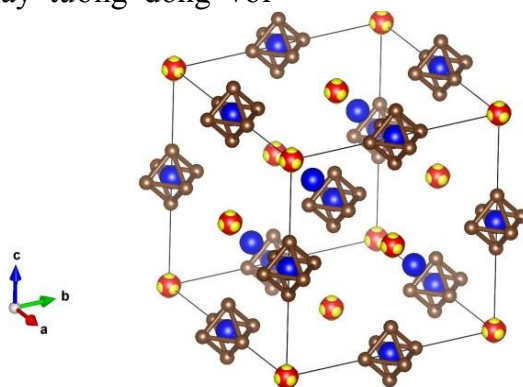
Khi phân tích phổ XRD của vật liệu bằng phần mềm Fullprof suit 072017 kết hợp với phổ EDX-TEM của Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> và Ni<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> như (hình 1, 2, 3). Nikel hexacyanoferate có cấu

quá trình phản ứng chuyển về dạng Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] và Ni<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> là các dạng phức không tan. Theo phương trình (3), (4) khi tổng hợp vật liệu, nếu như NiSO<sub>4</sub> thiếu thì có thể sản sinh ra các dạng muối phức như K<sub>2</sub>Ni[Fe(CN)<sub>6</sub>]; K<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> tan.

trúc mạng lưới hệ tinh thể là sự sắp xếp các khối lập phương với nhau. Cấu trúc của từng khối lập phương là do sự sắp xếp tổ hợp các nguyên tố (Ni, Fe), trong đó niken và sắt được đặt trong một

mạng khối trung tâm. Các nguyên tử được sắp xếp theo cách mà các nguyên tử sắt được bao quanh bởi các nguyên tử nitơ trong khi các nguyên tử nikel được bao quanh bởi các nguyên tử carbon cấu trúc đó được đề xuất như hình 4. Cấu trúc này tương đồng với

công trình nghiên cứu của Wu và cộng sự [16] khi nghiên cứu cấu trúc của Prussian blue. Theo Wu và cộng sự, nhiệt độ tổng hợp vật liệu có ảnh hưởng đến trật tự sắp xếp các nguyên tử, ảnh hưởng đến hình thái vật liệu.



**Hình 4:** Cấu trúc tinh thể Nickel hexacyanoferrate

### 3.2. Quá trình hấp phụ cesium ( $\text{Cs}^+$ ) của vật liệu

#### 3.2.1. Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Quá trình hấp phụ được thực hiện tại nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$  ở  $\text{pH}=5,0$ . Kết quả dung lượng hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  lên trên vật liệu được thể hiện tại bảng 1. Khi đạt trạng thái cân bằng lượng  $\text{Cs}^+$  mất đi trong dung dịch được tính theo công thức tại mục 2.4.3.

**Bảng 1:** Dung lượng hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  bởi  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  và  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  theo các thang nồng độ

$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$			$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$		
Nồng độ dung dịch (mg/L)	Dung lượng hấp phụ $\text{Cs}^+$ (mg/g)	Số mili đương lượng $\text{Cs}^+$ bị hấp phụ (meq/g)	Nồng độ dung dịch	Dung lượng hấp phụ $\text{Cs}^+$ (mg/g)	Số mili đương lượng $\text{Cs}^+$ bị hấp phụ (meq/g)
99,996	49,899	0,375	99,996	49,62186	0,373
169,572	84,565	0,636	169,572	84,26412	0,634
203,204	100,176	0,754	203,204	100,5861	0,757
255,986	120,639	0,908	255,986	124,6648	0,953
292,506	133,527	1,005	292,506	122,5825	0,994
354,327	134,422	1,011	354,327	124,422	0,936
399,415	132,779	0,999	399,415	122,779	0,924
450,011	133,559	1,005	450,011	123,559	0,949
500,193	132,123	0,994	500,193	122,123	0,919

Kết quả từ bảng 1 cho thấy, khi đạt trạng thái cân bằng mặc dù nồng độ  $Cs^+$  có tăng lên nữa thì dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu không tăng. Đối với vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$ , dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 133-134,5 mg/g còn đối với  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  thì dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 122-124,5 mg/g.

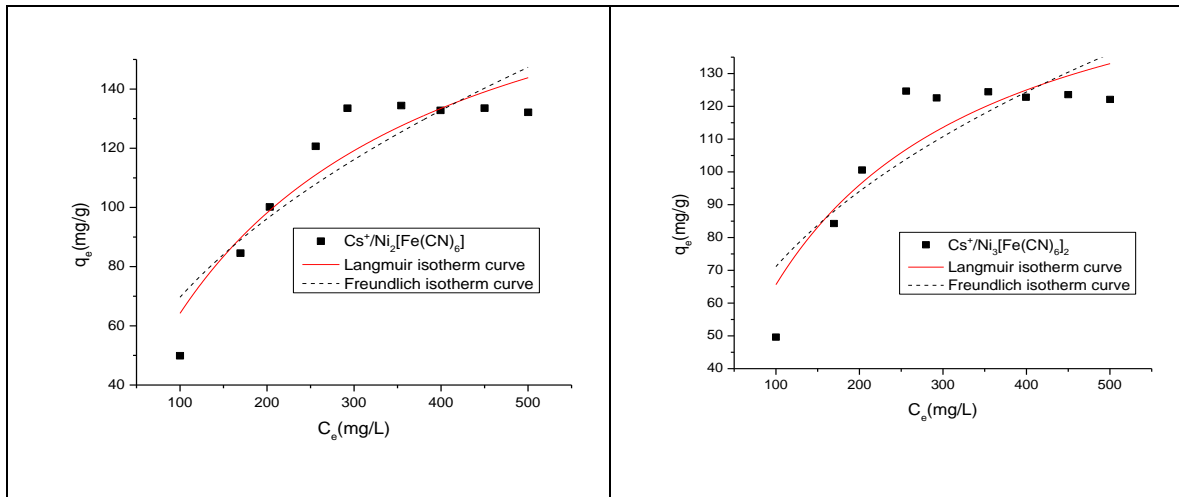
Dùng phần mềm Originlab 8.5.1 để phân tích kết quả tại bảng 1, các thông số của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt ion  $Cs^+$  lên vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  theo mô hình Langmuir và Freundlich được thể hiện tại hình 5, bảng 2.

**Bảng 2:** Các thông số của phương trình hấp phụ Langmuir và Freundlich đối với ion  $Cs^+$  trên vật liệu hấp phụ

<b>Vật liệu hấp phụ <math>Ni_2[Fe(CN)_6]</math></b>			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Ion bị hấp phụ	$q_m$ (mg/g)	b	$R^2$
$Cs^+$	208,440	0,004	0,873
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Ion bị hấp phụ	$K_F$ (mg/g)	1/n	$R^2$
$Cs^+$	8,163	0,465	0,791
<b>Vật liệu hấp phụ <math>Ni_3[Fe(CN)_6]_2</math></b>			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Ion bị hấp phụ	$q_m$ (mg/g)	b	$R^2$
$Cs^+$	178,994	0,005	0,814
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Ion bị hấp phụ	$K_F$ (mg/g)	1/n	$R^2$
$Cs^+$	11,115	0,403	0,708

Phương trình hấp phụ Langmuir theo lý thuyết  $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$ ; tuy nhiên, giá trị b của số liệu thực nghiệm tiến về giá trị zero đồng thời dung lượng hấp phụ cực đại theo như tính toán ( $q_{max}$ ) lớn hơn rất nhiều so với giá trị thực nghiệm đối với cả hai vật liệu hấp phụ. Xét các thông số quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng riêng đối với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich có giá trị  $1/n < 1$  là phù hợp với lý

thuyết. Tuy nhiên, giá trị  $R^2$  trong khoảng 0,708 - 0,790 đối với cả hai trường hợp là rất thấp. Quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  trong nước bởi hai loại vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  không tuân theo quy luật của quá trình hấp phụ đơn thuần, nên 2 mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich không thể mô tả quá trình này. Điều này có sự tương đồng với công bố của nhóm tác giả B. Li và cộng sự [12].

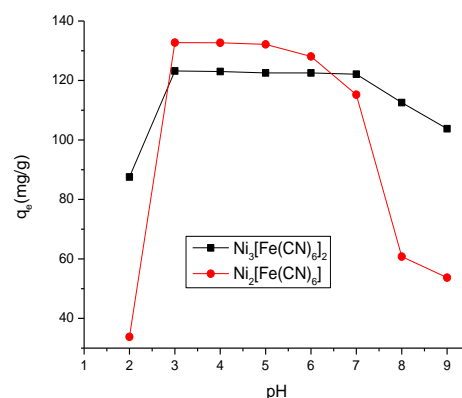


**Hình 5:** Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt của  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  đối với ion  $Cs^+$

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion  $Cs^+$  của vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

Kết quả thực nghiệm được thể hiện qua hình 6, đối với  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  khi giá trị pH=2 thì quá trình hấp phụ gặp khó khăn, dung lượng hấp phụ của vật liệu thấp. Khi giá trị pH là 3,4,5 dung lượng hấp phụ của quá trình đạt giá trị cực đại, nhưng đến khi pH đạt đến các giá trị 6, 7, 8, 9 thì dung lượng hấp phụ giảm có thể do Ni trên bề mặt chất hấp phụ bị hydrat hóa, tạo thành một lớp màng trên bề mặt chất hấp phụ, hạn chế quá trình tiếp xúc của ion  $Cs^+$  lên bề mặt chất hấp phụ và cũng có thể do thay đổi điện tích trong dung dịch, làm cho ion  $Cs^+$  không tương tác hút tĩnh điện với bề mặt. Từ kết quả cho thấy quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  của vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  đạt dung lượng hấp phụ cao nhất, tại giá trị pH từ 3-5 tại pH =4,0 thì giá trị hấp phụ cực đại của  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  là 134 mg/g.

Riêng đối với  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$  sự thay đổi pH không ảnh hưởng nhiều đến quá trình hấp phụ. Trong dãy pH từ 3-7, dung lượng hấp phụ gần như không thay đổi nhiều, có thể là do cấu trúc hình khối lập phương của vật liệu, trong quá trình thay đổi của môi trường dung dịch, để ứng phó sự thay đổi đó thì trong phân tử có thể có sự dịch chuyển các điện tích. Tại các giá trị pH 2, 8, 9 thì dung lượng hấp phụ giảm.

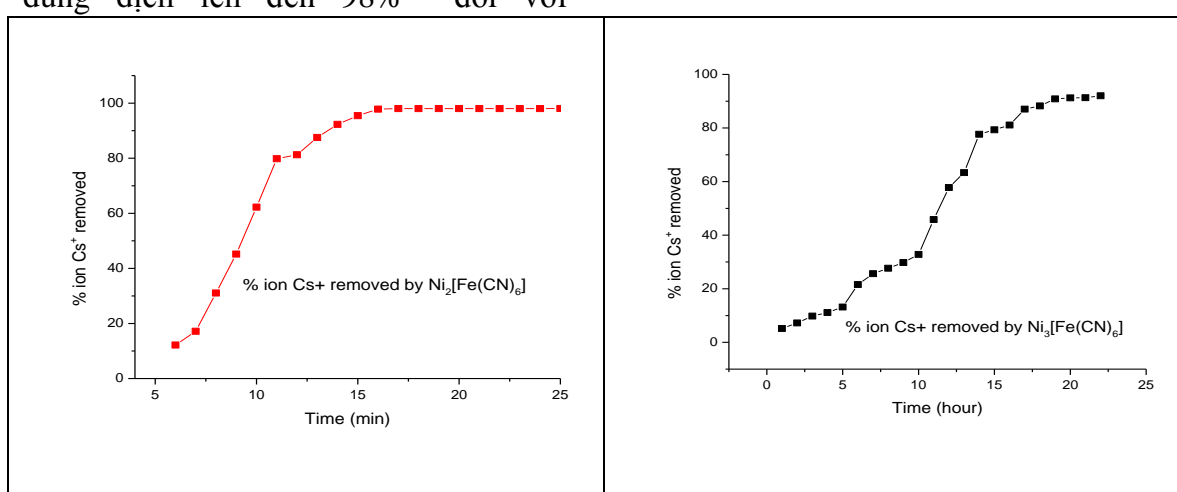


**Hình 6:** Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  lên vật liệu  $Ni_2[Fe(CN)_6]$  và  $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$

### 3.2.3. Khảo sát tốc độ phản ứng

Quá trình hấp phụ được thực hiện như theo mục 2.4.3 và phản ứng được thực hiện tại giá trị pH=4, trong quá trình khảo sát tốc độ phản ứng của thí nghiệm này dùng nồng độ  $\text{Cs}^+$  trong dung dịch loãng. Kết quả được thể hiện tại hình 7. Từ kết quả cho thấy phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion  $\text{Cs}^+$  bị loại khỏi dung dịch lên đến 98% đối với

$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Đối với  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  thì quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng chậm, phản ứng đạt cân bằng phải mất đến 20 giờ và ion  $\text{Cs}^+$  bị loại ra khỏi dung dịch là 91%. Tốc độ phản ứng của loại vật liệu  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  chậm có thể do cấu trúc của loại vật liệu này có sự cân bằng về mặt điện tích, cấu trúc bền vững nên quá trình hấp phụ khó xảy ra.



**Hình 7:** Ảnh hưởng thời gian đến quá trình hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  của  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  và  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Khi so sánh hai loại vật liệu  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  và  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  cho thấy loại vật liệu  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  dễ điều chế, có khả năng loại ion  $\text{Cs}^+$  lên đến 98% đồng thời dễ áp dụng vào thực tế.

### 4. Kết luận

Đã tổng hợp được 2 loại vật liệu  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  và  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  có kích thước nano mét làm vật liệu hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$ , khi so sánh 2 loại vật liệu này mặc dù  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  có kích thước nhỏ hơn, nhưng  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  có dung lượng

hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  cao hơn và thời gian phản ứng ngắn hơn. Quá trình hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  của vật liệu  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  xảy ra với hiệu suất tốt nhất ở trong dãy pH 3-5, dung lượng trao đổi ion cực đại của vật liệu ở pH=4 đối với ion  $\text{Cs}^+$  là 1,01 meq/g. Phản ứng đạt cân bằng trong thời gian khoảng 15 phút và ion  $\text{Cs}^+$  bị loại khỏi dung dịch lên đến 98%. Cả hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich không thể mô tả quá trình hấp phụ.

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

1. D.J. Yang, S. Sarina, H. Zhu, H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S. V. Smith, S. Komarneni (2011), "Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes," *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 50, pp. 10594–10598
2. T. J. Yasunari, A. Stohl, R. S. Hayano, J. F. Burkhart, S. Eckhardt, T. Yasunari (2011), "137 Cesium deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 108, pp. 19530–19534
3. <http://nangluongvietnam.vn/news/vn/nhan-dinh-phan-bien-kien-nghi/dien-hat-nhan-o-trung-quoc-va-nhung-quan-ngai-cua-viet-nam.html>
4. R. Sheha (2012), "Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, pp. 21–30
5. E. H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, A. Paajanen (2009), "Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no.1, pp. 416–422
6. T. A. Todd, V. N. Romanovskiy (2005), "A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste," *Radio Chem.*, vol. 47, no. 4, pp. 398–402
7. P. A. Hass (1993), "A review of information on ferrocyanide solid for removal of cesium from solutions," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 2479–2506
8. H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula (1997), "Selective removal of cesium from simulated high-level liquid wastes by insoluble ferrocyanides," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 607–609
9. L.-Neskovic, C.; Fedoroff, M. Fixation (1989), "Mechanisms of cesium on nickel and zinc ferrocyanides", *Solvent Extr. Ion Exch.* vol 7, pp.131–158
10. H. Guo, T.t. Li, W.w. Chen, L. x. Liu, J.l. Qiao, J. j. Zhang (2015), "Self-assembly formation of hollow Ni-Fe-O nanocage architectures by metal-organic frameworks with high-performance lithium storage", *J. Scientificreports*, pp. 1-10
11. J. Narang, N. Chauhan, C.S Pundir (2013), "Construction of triglyceride biosensor based on nickel oxide-chitosan/zinc oxide/zinc hexacyanoferrate film. *Int. J. Biol. Macromol*, vol 60, pp. 45–51
12. B. Li, J. Liao, J. j. Wu, D. Zhang, N. Liu (2008), "Removal of radioactive cesium from solutions by zinc ferrocyanide", *J. Nuclear Sci. and Tech*, vol 19, no 2, pp. 88-92
13. V. assal, U. Shanker, S. Shankar (2015), "Synthesis, Characterization and Applications of Nano-structured Metal Hexacyanoferrates: A Review, *J. Environ Anal. Chem* 2, vol 2, no. 2, pp. 1-14
14. S. R. Ali, P. Chandra, M. Latwal, S.K. Jain, V.K. Bansal (2011), "Synthesis of Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles and Their Potential as Heterogeneous Catalysts for the Solvent-Free Oxidation of Benzyl Alcohol", *Chin J Catal* vol 32, pp. 1844–1849

15. C.D. Wessels, S.V. Peddada, R.A. Huggins, Y. Cui (2011), "Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries". *Nano Lett* No.11, pp. 5421-5425

16. X. L. Wu, M. H. Cao, C. W. Hu, and X. Y. He (2006), "Sonochemical Synthesis of Prussian Blue Nanocubes from a Single-Source Precursor" *J. Crystal Growth & Design*, ACS, vol.6, no.1, pp. 26–28

### INVESTIGATE THE ADSORPTION OF CESIUM ION ( $\text{Cs}^+$ ) ON $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ AND $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ NANOPARTICLES

#### ABSTRACT

*$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  nanoparticle adsorbents for removal  $\text{Cs}^+$  ion from solution have been successfully synthesized. Comparison between two materials, the  $\text{Cs}^+$  ion adsorption capacity of  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  was higher than  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  and the reaction time was shorter. The  $\text{Cs}^+$  ion adsorption by  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nanoparticle depends on the pH, the maximum adsorption capacity of the material at pH = 4 is 1.01 meq/g. After 15 minutes, about 98% of initial ion  $\text{Cs}^+$  concentration was removed from solution, the adsorption data did not accord with Langmuir and Freundlich isotherms. The high adsorption capacity and good performance on other aspects, make the  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nanoparticle a promising adsorbent for the removal of ion  $\text{Cs}^+$  from water.*

**Keywords:** *Cesium, adsorption,  $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ , nanoparticle*

(Received: 5/6/2019, Revised: 5/7/2019, Accepted for publication: 16/12/2019)

# TỔNG HỢP, ĐẶC TÍNH CỦA NANO $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ VÀ ỨNG DỤNG TRONG HẤP PHỤ ION CESI ( $\text{Cs}^+$ )

Lê Thị Hà Lan; Nguyễn Đình Trung; Thạch Thị Ngọc Trân; Trương Văn Minh  
Nguyễn An Sơn; Đỗ Thị Lệ; Nguyễn Thị Phúc

## TÓM TẮT

Trong nghiên cứu này, khả năng hấp thụ ion  $\text{Cs}^+$  từ dung dịch  $\text{CsCl}$  sử dụng hạt nano  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  được thực hiện. Vật liệu nano  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  đã được tổng hợp; phổ kế nhiễu xạ tia X (XRD) được dùng để phân tích các đặc trưng của  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ; kỹ thuật huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF) được sử dụng để xác định khả năng hấp phụ. Một số đặc trưng của  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  như: khoảng cách giữa các nút mạng nguyên tử ( $d$ ), tham số mạng ( $a$ ), thể tích của các hạt nano đã được tính toán rõ ràng. Tất cả các thực nghiệm thực hiện ở điều kiện  $\text{pH} = 7$  và nhiệt độ phòng, đồng thời thay đổi nồng độ chất bị hấp phụ. Mô hình đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir được sử dụng để xác định hệ số hỗn hợp của quá trình hấp thụ/phân hấp thụ ( $1/n$ ) và dung lượng hấp phụ cực đại của ion  $\text{Cs}^+$  ( $q_{\text{max}}$ ).

**Từ khoá:** Tổng hợp;  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ; nhiễu xạ tia X (XRD); ion Cesi ( $\text{Cs}^+$ )

## 1. Đặt vấn đề

Khi vận hành nhà máy điện hạt nhân, một lượng lớn chất phóng xạ di chuyển ra biển, đặc biệt là sản phẩm phân hạch. Cesi là một trong những nguyên tố nặng phát ra từ phản ứng phân hạch hạt nhân trong lò phản ứng, khi đạt năng suất lớn. Hai đồng vị phóng xạ có chu kỳ bán rã cao nhất là  $\text{Cs-134}$  và  $\text{Cs-137}$ . Trong nước biển, Cesi thường tồn tại chủ yếu ở dạng muối  $\text{CsCl}$  và di chuyển tự do trong nước biển, có nghĩa là sự khuếch tán các đồng vị phóng xạ sẽ tăng trong môi trường nước.

Trước đây, kỹ thuật cơ bản được dùng để thu thập đồng vị phóng xạ là cô đặc, bao phủ và chôn lấp vào các hầm ở trên núi. Hiện nay, với xu hướng phát triển khoa học và công nghệ trên toàn thế giới, đặc biệt là công nghệ vật

liệu, con người đã chế tạo được nhiều vật liệu có dung lượng hấp phụ cao để thu thập chất thải phóng xạ. Một số kỹ thuật được sử dụng trong việc thu thập các kim loại nặng như kết tủa, chiết dung môi, trao đổi ion,...

Trong các nghiên cứu trước đây, nhiều nhóm nghiên cứu đã đề xuất các phương pháp để sử dụng hiệu quả việc thu thập Cesi, trong đó việc chế tạo các vật liệu khác nhau dạng nano để thu thập  $\text{Cs}^+$  (Borai et al., 2009, Yang et al., 2011; Sheha et al., 2012). Trong nghiên cứu này, nano  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  được chế tạo, đồng thời ứng dụng nó trong việc thu thập  $\text{Cs}^+$ .

## 2. Vật liệu và phương pháp

### 2.1. Vật liệu

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và dung dịch chuẩn gốc  $\text{Cs}^+$  ( $\text{CsCl}$ , 1000 mg/L) (tất cả các hóa

Trương THPT Trần Phú, Đà Lạt

Trường Đại học Đà Lạt

Trường phổ thông DTNT Pi Năng Tắc, Ninh Thuận

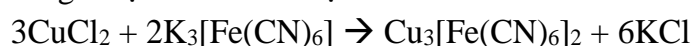
Trường Đại học Đồng Nai

Email: truongminhdnu@gmail.com

chất được sản xuất bởi Merck Co., Ltd, có độ tinh khiết cao (99,99%)) đã được sử dụng cho nghiên cứu này.

### Tổng hợp $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

Để tổng hợp  $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ , hai dung dịch riêng biệt đã được chuẩn bị: a) 250 ml dung dịch  $K_3[Fe(CN)_6]$  0,05 M và b) 750 ml dung dịch  $CuCl_2$  0,2 M. Dung dịch đầu được



Đề thu được kết tủa  $K_3[Fe(CN)_6]$ , sử dụng máy ly tâm trong 5 phút với tốc độ 10000 vòng/phút, sau đó, phần kết tủa được lọc, rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi pH trung tính và sấy khô ở 70°C trong 50 giờ. Cuối cùng, nghiền mịn bằng cối mã não tạo ra vật liệu dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

### Nghiên cứu về sự hấp phụ Cesi bằng $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

Để an toàn trong quá trình nghiên cứu, Cesi ( $Cs^+$ ) trong muối ( $CsCl$ ) được sử dụng cho nghiên cứu là đồng vị bền. 0,1g  $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$  được thêm vào 50 ml dung dịch chứa ion  $Cs^+$  với nồng độ khác nhau (dao động từ 70 đến 600 mg/L). Bình phản ứng được đậy kín và hỗn hợp phản ứng được lắc với tốc độ 270 rpm trong 24 giờ để đảm bảo quá trình hấp thụ đạt trạng thái cân bằng, giữ ở nhiệt độ phòng 25°C. Độ pH được duy trì ở giá trị pH thích hợp. Sau khi hoàn thành

**Bảng 1**. Một số giá trị tích phân của các chỉ số Miller h, k và l có thể đạt được

Trùng ứng với chỉ số hkl	$h^2 + k^2 + l^2$
100	1

rót 5ml/phút vào dung dịch thứ hai được khuấy mạnh ở tốc độ 1200 vòng/phút trong 4 giờ. Vật liệu nano  $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$  thu được có màu xanh đen. Phản ứng hóa học giữa  $CuCl_2$  và  $K_3[Fe(CN)_6]$  thể hiện ở phương trình sau:

việc hấp phụ, vật liệu được tách từ tính. Chất nổi trên mặt được ly tâm (5 phút, 10000 vòng/phút) và được lọc qua một màng lọc 0,22  $\mu m$ .

### 2.2. Phương pháp tính toán

Sử dụng kỹ thuật nhiễu xạ tia X (XRD) xác định các đặc tính vật liệu nano:

Định luật Bragg thể hiện mối liên hệ giữa bước sóng ( $\lambda$ ) của tia X phản xạ, khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử ( $d$ ) và góc nhiễu xạ ( $\theta$ ) như sau:

$$2d \sin \theta = k\lambda_{hkl}$$

Miller chỉ ra các nghịch đảo của các phần tử phân đoạn mà mặt phẳng tạo ra với các trục tinh thể (Pearson, 1972): h, k, l. Đối với hệ lập phương, số tích phân của các chỉ số Miller h, k và l được trình bày trong Bảng 1.

110	2
111	3
200	4
210	5
211	6
220	8
221, 300	9
310	10
311	11
222	12
320	13
321	14
400	16

Đối với hệ lập phương, mối quan hệ giữa khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử ( $d$ ) và chỉ số Miller  $h, k, l$  như các hàm sau:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \rightarrow \lambda = \frac{2a \sin(\theta)}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \rightarrow \sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3)$$

$$V = a^3 \quad (4)$$

Trong đó  $a$  là hằng số mạng,  $V$  là thể tích của ô đơn vị.

#### Tính toán sự hấp phụ

Dung lượng hấp phụ được tính toán dựa trên nồng độ ban đầu ( $C_0$ , mg/L) và nồng độ cuối ( $C_e$ , mg/L) như sau (Dang et al., 2009, Tan et al., 2009):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} V \quad (5)$$

trong đó  $q_e$  là dung lượng hấp phụ kim loại (mg/g),  $V$  là thể tích của dung dịch CsCl (L) và  $M$  là khối lượng khô của chất hấp thụ (g).

#### Đẳng nhiệt Freundlich

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich (Freundlich, 1939) mô tả mối quan hệ của quá trình hấp phụ. Đường đẳng nhiệt này là một phương trình thực nghiệm và được biểu diễn tuyến tính như sau:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \rightarrow q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

trong đó  $K_F$  là hằng số Freundlich liên quan đến năng lượng liên kết,  $1/n$  là hệ số không đồng nhất và  $n$  (g/L) là thước đo độ lệch tuyến tính của sự hấp phụ.

### Đẳng nhiệt Langmuir

Mô hình đẳng nhiệt Langmuir (Langmuir, 1918) cho rằng sự hấp phụ là đơn lớp trên một bề mặt đồng nhất với số lượng hữu hạn các vị trí hấp phụ. Khi một vị trí được lấp đầy, không có sự hấp phụ nào khác có thể diễn ra tại vị trí đó. Công thức như sau:

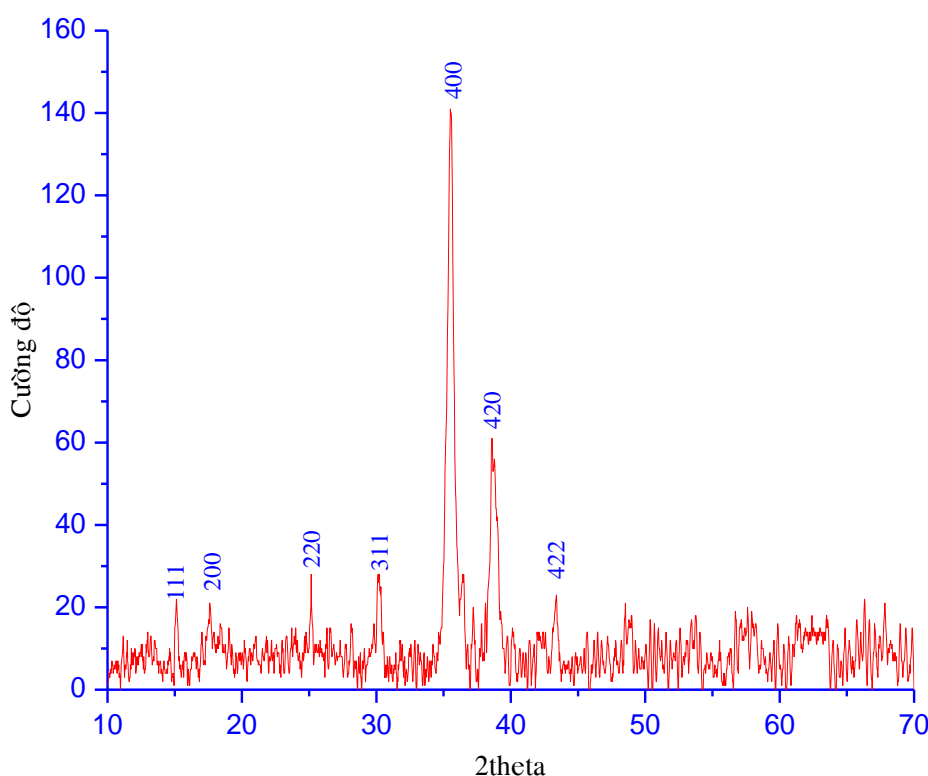
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \rightarrow q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

trong đó  $K_L$  là hằng số Langmuir liên quan đến năng lượng hấp phụ và  $q_{\max}$  là dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Đặc tính của $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

Giản đồ XRD ghi lại được cấu trúc của  $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$  bằng cách sử dụng máy nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advance với bước sóng  $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ . Hình 1 là giản đồ XRD của mẫu  $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ .



**Hình 1.** Giản đồ XRD của mẫu hạt nano  $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

Tính toán một số đặc điểm của  $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ , các công thức (1) ÷ (4) được sử dụng. Bảng 2 cho thấy kết quả.

**Bảng 2.** Các thông số chỉ số Miller, tham số mạng và thể tích của ô đơn vị

Đỉnh	2 $\theta$	d (Å)	1/d <sup>2</sup>	h <sup>2</sup> +k <sup>2</sup> +l <sup>2</sup>	h	k	l	a (Å)	V = a <sup>3</sup> (Å <sup>3</sup> )
1	15,16	5,840	0,0293	3	1	1	1	10,114	1034,72
2	17,62	5,029	0,0395	4	2	0	0	10,059	1017,77
3	25,15	3,538	0,0799	8	2	2	0	10,007	1002,16
4	28,12	3,171	0,0995	11	3	1	1	10,516	1163,01
5	35,62	2,518	0,1577	16	4	0	0	10,074	1022,32
6	40,12	2,246	0,1983	20	4	2	0	10,043	1013,04
7	43,42	2,082	0,2306	24	4	2	2	10,202	1061,73

Theo các lý thuyết, kết quả cho thấy rằng  $\sin^2(\theta)$  gồm các giá trị 1, 2, 3, 4, 5, 6, ..., thì tinh thể nano có dạng khối lập phương đối xứng tâm. Đối với nghiên cứu này, Bảng 2 đã chỉ ra điều đó. Như vậy, cấu trúc hạt nano  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  là hình khối lập phương đối xứng tâm. Điều này phù hợp với nghiên cứu của Yun và cộng sự (Yun et al., 2003)

### 3.2. Khả năng hấp phụ

Kỹ thuật huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF) được thực hiện. Kỹ thuật này được sử dụng phổ biến trong phân tích định tính và định

**Bảng 3.** Các thông số hấp phụ ion  $\text{Cs}^+$  bằng  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 

STT	Nồng độ đầu của ion $\text{Cs}^+$ (mg/L), $C_0$	Nồng độ hấp phụ ion $\text{Cs}^+$ (mg/L), $C_e$	Dung lượng hấp phụ ion $\text{Cs}^+$ (mg/g), $q_e$
1	71,235	10,823	30,21
2	117,142	36,495	40,32
3	194,137	84,290	54,92
4	314,451	141,378	86,54
5	7347,223	157,563	94,83
6	449,359	212,368	118,50
7	529,184	257,599	135,79
8	571,671	291,378	140,15
9	593,733	313,371	140,18

Kết quả cho thấy sự ảnh hưởng của nồng độ chất hấp phụ ban đầu (%)

lượng các thành phần nguyên tố trong các mẫu rắn, lỏng và khí. Nghiên cứu này nhằm xác định nồng độ  $\text{Cs}^+$  trước và sau khi hấp thụ bằng các hạt nano  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ .

Dữ liệu thu được từ các ion  $\text{Cs}^+$  trên các hạt nano  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  cho thấy thời gian phản ứng trong 24 giờ là đủ để đạt được trạng thái cân bằng. Vì thế, nồng độ hấp phụ  $\text{Cs}^+$  ( $C_e$ , mg/L) và dung lượng hấp phụ ( $q_e$ , mg/g) sau 24 giờ được đưa ra dưới dạng các giá trị cân bằng. Bảng 3 trình bày kết quả.

ion  $\text{Cs}^+$  thay đổi theo nồng độ chất hấp phụ. Lượng  $\text{Cs}^+$  được hấp phụ tăng lên

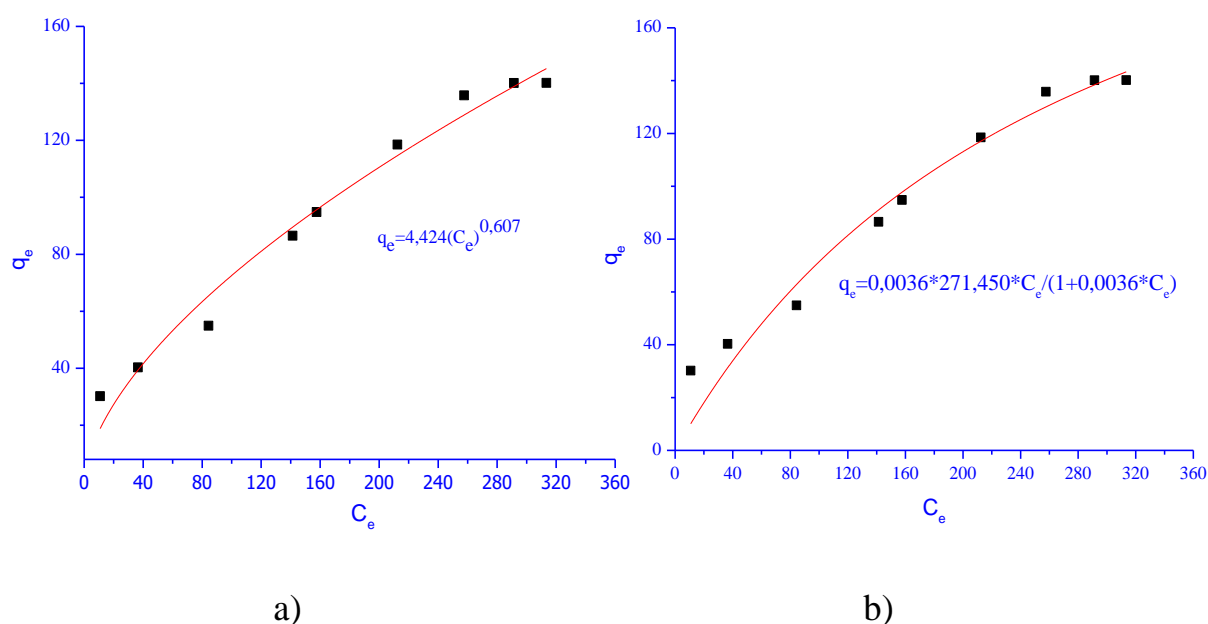
khi tăng nồng độ  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  từ 71 đến 570 mg/L; đồng thời lượng  $\text{Cs}^+$  bão hòa khi nồng độ  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  trong dung dịch đạt tới hơn 570 mg/L.

dùng phần mềm Origin 8.5 đã được dùng để tính toán. Bảng 4 thể hiện các thông số khớp theo hàm đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir

Áp dụng các phương trình (6) và (7), sử dụng dữ liệu ở Bảng 3,

**Bảng 4.** Thông số  $K_F$ ,  $1/n$ ,  $K_L$  và  $q_{\max}$  đối với hấp thụ  $\text{Cs}^+$  trên  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Các điều kiện: nhiệt độ phòng, pH = 7	$K_F$ (mg/g)	$1/n$	$R^2$
	4,424	0,607	0.974
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Các điều kiện: nhiệt độ phòng, pH = 7	$q_{\max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$
	271,45	0,0036	0.953



**Hình 2.** a) Đường đẳng nhiệt Freundlich; b) Đường đẳng nhiệt Langmuir biểu diễn sự hấp phụ  $\text{Cs}^+$  trên  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  ở nhiệt độ phòng, pH = 7

Kết quả khớp cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại ( $q_{\max - \text{fit}}$ ) có giá trị là 271,45 mg/g. Các dữ liệu thực nghiệm thu được bằng phân tích kỹ

thuật TXRF dung lượng hấp phụ cực đại ( $q_{\max - \text{exp}}$ ) là 333,46 mg/g. Lý do sự khai lệch này là ở vùng nồng độ thấp, có sự sai khác với giá trị tính toán đẳng

nhiệt Langmuir là do lượng hấp phụ quá lớn.

#### 4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu nano  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  đã được tổng hợp, và  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  có khoảng cách giữa các mặt phẳng nguyên tử (d) từ 2,082 đến 5,840 Å, các tham số mạng là khoảng 10,145 Å. Phân tích phổ XRD của  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  cho thấy rằng  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  có cấu trúc hình khối lập phương đơn giản, đó là cấu trúc được xây dựng dựa trên các giá

trị tích phân của các chỉ số Miller h, k và l là (111), (200), (220), (311), (400), (420) và (422).

Chúng tôi đã nghiên cứu được vật liệu nano  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  để hấp thụ  $\text{Cs}^+$  ở điều kiện nhiệt độ phòng và độ pH = 7. Hiệu quả của nồng độ chất hấp phụ vào (%) ion  $\text{Cs}^+$  bị loại bỏ ở điều kiện cân bằng khi nồng độ  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  trong dung dịch đạt đến hơn 570 mg/L và dung lượng hấp phụ tối đa ( $q_{\text{max}} - \text{fit}$ ) đạt 271,45 mg/g.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Borai, E. H., R. Harjula, L. Malinen, A. Paajanen, 2009. Efficient removal of cesium form low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no.1, pp. 416-422.
2. Dang, V.B.H., Doan, H.D., Dang-Vu, T., Lohi, A., 2009. Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium(II) and copper(II) ions by wheat straw. *Biores. Technol.* 100, 211–219.
3. Freundlich, H., 1939. Adsorption in solution. *J. Am. Chem. Soc.* 61, 2-28.
4. Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
5. Pearson, W. B., 1972. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys.* John Wiley & Sons, Inc.
6. Sheha, R. R., 2012. Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, pp. 21-30.
7. Tan, G.Q., Xiao, D., 2009. Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. *J. Hazard. Mater.* 164, 1359–1363.
8. Yang, D.J, S. Sarina, H. Zhu, H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S. V. Smith, S. Komarneni, 2011. Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanatenanofibers and nanotubes. *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 50, pp. 10594-10598

9. Yun, H. E, DAI Yao-Dong, HUANG Hong-Bo, A. M. Ali, LIN Jun, YU Zhi, XIA Yuan-Fu, 2003. Mossbauer Investigation of the Ferromagnetic Coupling in Copper-Iron Polycyanides. Vol. 20, no.9 (2003)1630.

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$   
NANOPARTICLE AND APPLY OF ADSORPTION ION CESIUM ( $\text{Cs}^+$ )**

**ABSTRACT**

*In this study, the ability to absorb  $\text{Cs}^+$  ions from  $\text{CsCl}$  solution using  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  nanoparticles was carried out.  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  nanoparticles were synthesized; X-ray diffraction (XRD) spectrometer was used to analyze the characteristics of  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ; Total reflectance X-ray fluorescence (TXRF) technique was used to determine the adsorption capacity. Some characteristics of  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  such as: the spacing between the atomic planes ( $d$ ), the lattice parameter ( $a$ ), and the volume of unit cell ( $V$ ) were calculated clearly, the lattice parameters ( $a$ ), the volume of nanoparticles were clearly calculated. All experiments were performed at  $\text{pH} = 7$  and room temperature, while changing the adsorbent concentration. Freundlich and Langmuir isotherm models were used to determine the heterogeneity factor ( $1/n$ ) and the maximum adsorption capacity of  $\text{Cs}^+$  ions ( $q_{\text{max}}$ ).*

**Keywords:** *Synthesis;  $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ; X-ray diffraction (XRD); Cesium ion ( $\text{Cs}^+$ ).*

(Received: 14/7/2020, Revised: 20/7/2020, Accepted for publication: 23/7/2020)



## Research Article

# SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION OF $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ NANOPARTICLE FOR THE ADSORPTION OF CESIUM ION ( $\text{Cs}^+$ )

*Le Thi Ha Lan*<sup>1</sup>, *Nguyen An Son*<sup>2\*</sup>, *Thach Thi Ngoc Tran*<sup>3</sup>,  
*Nguyen Dinh Trung*<sup>2</sup>, *Do Thi Le*<sup>2</sup> *Nguyen Thi Phuc*<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Tran Phu High School, Dalat City, Vietnam*

<sup>2</sup>*Dalat University, Vietnam*

<sup>3</sup>*Pi Nang Tac Ethnic Minority Boarding School, Ninhthuan, Vietnam*

*Corresponding author email: [sonna@dlu.edu.vn](mailto:sonna@dlu.edu.vn)*

*\*Corresponding author: Nguyen An Son – Email: [sonna@dlu.edu.vn](mailto:sonna@dlu.edu.vn)*

*Received: February 07, 2020; Revised: September 04, 2020; Accepted: September 25, 2020*

## ABSTRACT

*In this investigation, the sorptive removal of Cesium ions ( $\text{Cs}^+$ ) from  $\text{CsCl}$  aqueous using  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nanoparticles was studied. The synthesis of  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nanoparticle was carried out, X-ray diffraction (XRD) was used to analyze the characteristics of  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , and the total reflection X-ray fluorescence (TXRF) technique was applied to detect absorbent capacity. Some characteristics of  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  including Miller indices ( $h,k,l$ ), the spacing between the atomic planes ( $d$ ), the lattice parameter ( $a$ ), and volume of the unit cell ( $V$ ) were calculated. All experiments in this research were studied at  $\text{pH} = 7$  level and room temperature and change solute concentration. The Freundlich and the Langmuir isotherm model are applied to determine the heterogeneity factor ( $1/n$ ) and the maximum adsorption capacity ( $q_{\text{max}}$ ).*

**Keywords:** Synthesis;  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; X-ray diffraction (XRD); Cesium ion ( $\text{Cs}^+$ )

## 1. Introduction

As a consequence of operating nuclear power plants, a huge amount of the radioactive wastes possibly will move to the sea, especially, fission products. Cesium is a heavy element emitted from the nuclear reaction in the nuclear reactor, which is the result of the fission reaction. Two radioisotopes, Cs-134 and Cs-137, have a long half-life (Eisenbud, 1997; Glasstone, & Sesonke, 1994). In the ocean, Cesium usually is in the salt forms, and  $\text{CsCl}$  is the popular form. They move freely in sea water, which are the main reasons the diffusion of radioisotopes increase in the water environment.

---

*Cite this article as:* Le Thị Ha Lan, Nguyen An Son, Thach Thi Ngoc Tran, Nguyen Dinh Trung, Do Thi Le, & Nguyen Thi Phuc (2020). Synthesis, characterization, and application of  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nanoparticle for the adsorption of cesium ion ( $\text{Cs}^+$ ). *Ho Chi Minh City University of Education Journal of Science*, 17(9), 1696-1702.

The previous work showed that the radioisotopes should be encased in concrete and stored underground (Walker et al., 1992). Nowadays, with the current development of science and technology in the world, especially, material technology, scientists produced more new materials which can collect much radiation waste. Normally, the collection of heavy metals such as radioisotopes requires some different techniques, such as precipitation, electrocoagulation, the solvent extraction, and the exchange of ions on resins.

The absorption techniques are well known to collect Cesium. Some nanoparticle materials are synthesized and applied to accumulate  $\text{Cs}^+$  (Borai et al., 2009; Yang et al., 2011; Sheha, 2012). This study was carried out with  $\text{Cs}^+$  on  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  nanoparticles which were synthesized by the researchers.

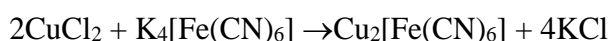
## 2. Materials and methods

### 2.1. Materials

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and standard solution  $\text{Cs}^+$  ( $\text{CsCl}$ , 1000 mg/L) which were produced by Merck Co., Ltd were used in our study. They have a high purity level of 99.99%.

- **Synthesis of  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$**

For the synthesis of  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , two separate solutions were prepared: a) 250 ml 0.05 M  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Merck) aqueous solution and b) 750 ml 0.15 M  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck) aqueous solution. The first solution was poured with 5 ml/min into the second one with a vigorous stirring of 1200 rpm for four hrs.  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  is brown. The chemical reaction between  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  happens as follows:



$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  solid precipitate was filtered by a centrifuge machine, washed multiple times with distilled water until it reaches a neutral pH level, and dried at  $70^\circ\text{C}$  for 50 hrs. Finally, grinding with a mortar and pestle produced absorption material.

- **Investigation of Cesium adsorption using  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$**

For safety, cesium ( $\text{Cs}^+$ ) ( $\text{CsCl}$ ) salt used for the research is the stable isotope. 0.1 g of  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  was added into 100 ml of a  $\text{Cs}^+$  ion solution with different concentrations (ranging from 30 to 90 mg/L). The reactor was tightly closed, and the reaction mixture was shaken at 180 rpm for 24 hrs. to ensure that the absorption reaches equilibrium at  $25^\circ\text{C}$ . The pH is maintained at an appropriate pH. Upon the completion of adsorption, the material was magnetically separated. The supernatant solution was centrifuged (5 mins, 10,000 rpm) and filtered through a  $0.24\ \mu\text{m}$  filter.

### 2.2. Calculation methods

Using X-ray diffraction technique (XRD) to determine nanomaterial characteristics The Bragg's law relates the wavelength ( $\lambda$ ) of the reflected X-ray, the spacing between the atomic planes ( $d$ ) and the angle of diffraction ( $\theta$ ) as follows:

$$2d\sin\theta = k\lambda_{khl} \quad (1)$$

Miller indices the reciprocals of the fractional intercepts which the plane makes with the crystallographic axes (Pearson, 1972): h, k, l. For a cubic class case, some integer values of the Miller indices h, k, and l are possible as presented in Table 1.

**Table 1.** Some integral values of the Miller indices h, k, and l are possible

Corresponding hkl	$h^2 + k^2 + l^2$
100	1
110	2
111	3
200	4
210	5
211	6
220	8
221, 300	9
310	10
311	11
222	12
320	13
321	14
400	16

For the cubic system, the spacing between the atomic planes (d) and Miller indices k, h, l as illustrated in the following functions:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \tag{2}$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)}} \rightarrow \lambda = \frac{2a \sin(\theta)}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \rightarrow \sin^2(\theta) = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \tag{3}$$

$$V = a^3 \tag{4}$$

where a is the lattice parameter and V is the volume of the unit cell.

*Calculation of the sorption*

The amount of the sorption was calculated based on the initial (C<sub>0</sub>, mg/L) and final concentration (C<sub>e</sub>, mg/L) as follows (Dang et al., 2009; Tan. G. Q et al., 2009):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{M} V \tag{5}$$

where q<sub>e</sub> is the metal uptake capacity (mg/g), V is the volume of the CsCl solution (L) and M is the dry sorbent mass (g).

*Freundlich isotherm*

The Freundlich isotherm model (Freundlich, 1939) shows the adsorption process. This isotherm is an empirical equation and is expressed as follows in the linear form:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{N} \log C_e \rightarrow q_e = K_F C_e^{1/N} \tag{6}$$

where K<sub>F</sub> is the Freundlich constant related to the bonding energy, 1/n is the heterogeneity factor, and n (g/L) is a measure of the deviation from linearity of adsorption.

*Langmuir isotherm*

The Langmuir isotherm model (Langmuir, 1918) presumes that monolayer adsorption occurs on a uniform surface with a finite number of adsorption sites. Once a site is filled, no other sorption can take place at that site. The function is as follows:

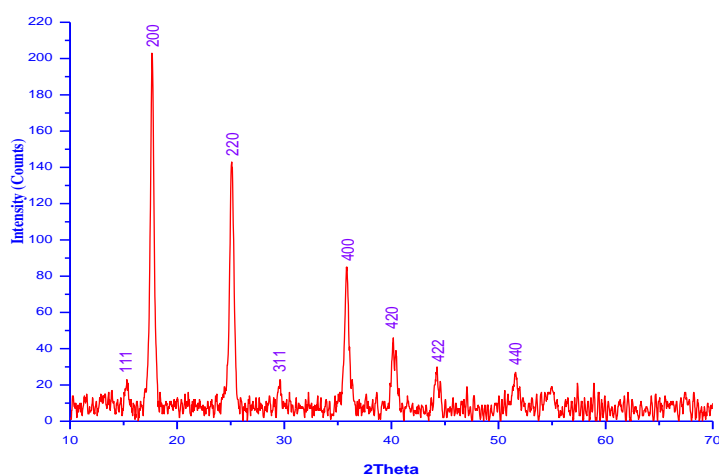
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e \rightarrow q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

where  $K_L$  is the Langmuir constant related to the energy of adsorption and  $q_{max}$  is the maximum adsorption capacity (mg/g).

### 3. Results and discussions

#### 3.1. The characteristics of $Cu_2[Fe(CN)_6]$

The XRD pattern was recorded to determine the structure of  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  by using a Bruker D8 advance X-ray diffractometer with  $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ . Fig. 1 shows the XRD pattern of  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ .



**Fig. 1.** XRD pattern of  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  nanoparticle

To calculate some characteristics of  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , the formulas (1) ÷ (4) is used. Table 2 shows the results.

**Table 2.** Assignment of Miller indices, the lattice parameter and volume of the unit cell

Peak #	$2\theta$	$d$ (Å)	$1/d^2$	$h^2+k^2+l^2$	h	k	l	a (Å)	$V = a^3$
1	15.27	5.798	0.0297	3	1	1	1	10.042	1012.65
2	17.65	5.021	0.0397	4	2	0	0	10.042	1012.63
3	25.06	3.551	0.0793	8	2	2	0	10.043	1012.82
4	29.59	3.017	0.1099	11	3	1	1	10.005	1001.39
5	35.77	2.508	0.1590	16	4	0	0	10.033	1009.92
6	40.12	2.246	0.1983	20	4	2	0	10.043	1013.04
7	44.17	2.049	0.2382	24	4	2	2	10.037	1011.11
8	51.61	1.770	0.3194	32	4	4	0	10.010	1003.02

For a cubic structure (Pearson, 1972), the result shows that  $\sin^2(\theta)$  follows in a ratio of 1, 2, 3, 4, 5, 6..., then the unit cell is likely primitive cubic. In this study, Table 2 shows that  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  nanoparticle structures are primitive cubic.

3.2. *The adsorption capacity*

The total reflection X-ray fluorescence (TXRF) technique was carried out. This technique is popularly used in a qualitative and quantitative analysis of element compositions in solid, liquid, and gas samples. This study aimed to determine the concentration of Cs<sup>+</sup> before and after being absorbed in Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] nanoparticles.

The data obtained from Cs<sup>+</sup> ions onto Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] nanoparticles shows that the contact time of 24 hrs. was sufficient to achieve the equilibrium. Therefore, the adsorbed Cs<sup>+</sup> concentrations (C<sub>e</sub>, mg/L) and the uptake (q<sub>e</sub>, mg/g) at the end of 24 hrs. are given as the equilibrium values. The volume of all samples is 0.05 liters, and the dry sorbent mass is 0.1g. Table 3 presents the results.

**Table 3.** *The ion Cs<sup>+</sup> adsorbent by Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*

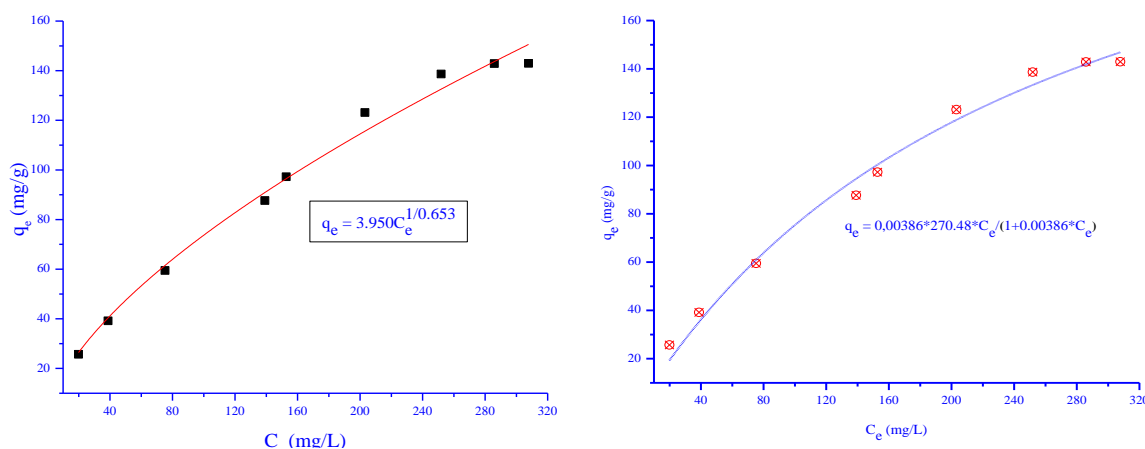
No.	Cs <sup>+</sup> ion initial concentrations (in mg/L), C <sub>0</sub>	Cs <sup>+</sup> ion adsorbed concentrations (in mg/L), C <sub>e</sub>	Cs <sup>+</sup> ion uptake capacity (in mg/g), q <sub>e</sub>
1	71.244	19.882	25.68
2	117.142	38.810	39.17
3	194.137	75.215	59.46
4	314.451	139.135	87.66
5	338.701	152.748	97.24
6	425.649	203.084	123.14
7	506.764	251.835	138.67
8	562.118	285.926	142.87
9	597.133	307.794	142.97

The present result shows that the effect of adsorbent concentration on the Cs<sup>+</sup> (%) removal at equilibrium conditions was investigated. The amount of Cs<sup>+</sup> varied with the adsorbent concentration. The amount of Cs<sup>+</sup> adsorbed increases with an increase in Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] concentration from 71 to 560 mg/g, and the amount of Cs<sup>+</sup> was simply stable with Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] concentration in the aqueous solution reaching over 560 mg/g.

Applying the equations (6) and (7), using data in Table 3, the Origin 8.5 software was employed for fitting. Table 4 shows the Freundlich constant, the heterogeneity factor, the Langmuir constant, and the maximum adsorption capacity.

**Table 4.** *K<sub>F</sub>, 1/n, K<sub>L</sub> and q<sub>max</sub> for Cs<sup>+</sup> sorption by Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]*

<b>Freundlich isotherm</b>			
The conditions:	K <sub>F</sub> (mg/g)	1/n	R <sup>2</sup>
room temperature, pH = 7	3.950	0.635	0.989
<b>Langmuir isotherm</b>			
The conditions: room temperature, pH = 7	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>
	270.48	0.00386	0.989



**Fig. 2.** Freundlich isotherm (left) and Langmuir isotherm (right) for  $Cs^+$  sorption onto  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  at room temperature and  $pH = 7$

The experimental data was fitted by Origin 8.5 software. This result shows that the maximum adsorption capacity ( $q_{\max\text{-fit}}$ ) is 207.48 mg/g. The experimental data were analyzed by TXRF technique, the maximum adsorption capacity ( $q_{\max\text{-exp}}$ ) is 281.71 mg/g. The experimental data confirms the Langmuir isotherm model.

#### 4. Conclusion

In this research,  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  nanoparticle was synthesized.  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  has the spacing the atomic plane (d) forms are between 1.770 to and 5.798 Å. The lattice parameter is around 10.040 Å. The analysis of  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  of XRD pattern shows that  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  has the primitive cubic structure. The integral values of the Miller indices h, k, and l are (111), (200), (220), (311), (400), (420), (422) and (440) respectively.

This study also investigated  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  nanoparticle to absorb  $Cs^+$  at room temperature and  $pH = 7$  conditions. The effect of adsorbent concentration on the  $Cs^+$  (%) removal at equilibrium conditions was  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  concentrated in the aqueous solution of over 560 mg/g, and the maximum adsorption capacity ( $q_{\max\text{-fit}}$ ) reaching 270.48 mg/g.

❖ **Conflict of Interest:** Authors have no conflict of interest to declare.

#### REFERENCES

- Borai, E. H., Harjula, R., Malinen, L., & Paaajanen, A., (2009). Efficient removal of cesium form low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. *J. Hazard. Mater*, (172), 416-422.
- Dang, V. B. H., Doan, H. D., Dang-Vu, T., & Lohi, A., (2009). Equilibrium and kinetics of biosorption of cadmium (II) and copper (II) ions by wheat straw. *Biores. Technol*, (100), 211-219.
- Eisenbud, M. (1997). *Environmental Radioactivity, from Natural, Industrial, and Military Sources*. San Francisco: Morgan Kaufman.
- Freundlich, H., (1939). Adsorption in solution. *J. Am. Chem. Soc.*, (61), 2-28.

- Glasstone, S., & A. Sesonske (1994). *Nuclear Reactor Engineering*. New York: Chapman & Hall.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica, and platinum. *J. Amer. Chem. Soc.*, 40, 1361-1403.
- Pearson, W. B., (1972). *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. John Wiley & Sons, Inc.
- Sheha, R. R., (2012). Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 388, 21-30.
- Tan, G. Q., Xiao, D., (2009). Adsorption of cadmium ion from aqueous solution by ground wheat stems. *J. Hazard. Mater.*, 164, 1359-1363.
- Walker, S, Hyde, R A, Piper, R B, & Roy, M W. 1992. *An Overview of In Situ Waste Treatment Technologies*. The Spectrum '92 Conference, Boise, Idaho.
- Yang, D. J., Sarina, S., Zhu, H., Liu, H., Zheng, Z., Xie, M., Smith, S. V., & Komarneni S., (2011). Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 50, 10594-10598.

**TỔNG HỢP, ĐẶC TÍNH VÀ ỨNG DỤNG CỦA NANO  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   
TRONG HẤP PHỤ ION CESIUM ( $\text{Cs}^+$ )**

**Lê Thị Hà Lan<sup>1\*</sup>, Nguyễn An Sơn<sup>2</sup>, Thạch Thị Ngọc Trân<sup>3</sup>,  
Nguyễn Đình Trung<sup>2</sup>, Đỗ Thị Lệ<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Phúc<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Trường THPT Trần Phú, Đà Lạt, Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Đà Lạt, Việt Nam

<sup>3</sup>Trường PT DTNT Pi Năng Tắc, Ninh Thuận, Việt Nam

\*Tác giả liên hệ: Nguyễn An Sơn – Email: sonna@dlu.edu.vn

Ngày nhận bài: 22-7-2020; ngày nhận bài sửa: 07-9-2020, ngày chấp nhận đăng: 25-09-2020

**TÓM TẮT**

Trong nghiên cứu này, khả năng hấp thụ ion  $\text{Cs}^+$  từ dung dịch  $\text{CsCl}$  sử dụng hạt nano  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  được quan tâm. Vật liệu nano  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  đã được tổng hợp; phổ kế nhiễu xạ tia X (XRD) được dùng để phân tích các đặc trưng của  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; kỹ thuật huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần được sử dụng để xác định khả năng hấp phụ. Một số đặc trưng của  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  như: khoảng cách giữa các nút mạng nguyên tử ( $d$ ), tham số mạng ( $a$ ), và thể tích của các hạt nano đã được tính toán rõ ràng. Tất cả các thực nghiệm thực hiện ở điều kiện  $\text{pH} = 7$  và nhiệt độ phòng, đồng thời thay đổi nồng độ chất bị hấp phụ. Mô hình lý thuyết đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir được sử dụng để xác định hệ số hỗn hợp của quá trình hấp thụ/ phản hấp thụ ( $1/n$ ), và dung lượng hấp phụ cực đại của ion  $\text{Cs}^+$  ( $q_{\text{max}}$ ).

**Từ khóa:** tổng hợp;  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ; nhiễu xạ tia X (XRD); ion Cesi ( $\text{Cs}^+$ )

**BAN BIÊN TẬP  
TẠP CHÍ KHOA HỌC - ĐẠI HỌC ĐỒNG NAI**

Căn cứ Luật báo chí ngày 28 tháng 12 năm 1989 và Luật sửa đổi, bổ sung một số điều của Luật báo chí ngày 12 tháng 6 năm 1999;

Căn cứ Nghị định số 51/2002/NĐ-CP ngày 26 tháng 4 năm 2002 của Chính phủ quy định chi tiết thi hành Luật Báo chí, Luật sửa đổi, bổ sung một số điều của Luật báo chí;

Căn cứ Giấy phép hoạt động báo chí in số 572/GP-BTTTT của Bộ trưởng Bộ Thông tin và Truyền thông ngày 26/10/2015 cấp cho Tạp chí Khoa học-Đại học Đồng Nai;

Theo đề nghị của tác giả viết bài đăng trên Tạp chí Khoa học,

**XÁC NHẬN:**

**Bài viết: “Nghiên cứu khả năng hấp phụ  $Cs^+$  bởi vật liệu nano  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ ”**

Của tác giả: Nguyễn Đình Trung, Lê Thị Hà Lan, Nguyễn An Sơn, Trương Đông Phương, Lê Vũ Trâm Anh, Đường Thị Hương Giang, Thạch Thị Ngọc Trân.

Đã được phản biện, chỉnh sửa và chấp nhận đăng trên Tạp chí Khoa học – Đại học Đồng Nai.

Giấy xác nhận này có giá trị công nhận về việc đăng bài trước khi tạp chí được in ấn và phát hành.

Xác nhận của  
Trưởng Đại học Đồng Nai



**HIỆU TRƯỞNG**  
*TS. Trần Minh Hùng*

**KT. TỔNG BIÊN TẬP  
P. TỔNG BIÊN TẬP**

**PGS.TS. Nguyễn Duy Anh Tuấn**

# NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ Cs<sup>+</sup> BỞI VẬT LIỆU NANO Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] và Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

Nguyễn Đình Trung<sup>1</sup>, Lê Thị Hà Lan<sup>2</sup>, Nguyễn An Sơn<sup>1</sup>, Trương Đông Phương<sup>1</sup>, Lê Vũ Trâm Anh<sup>1</sup>, Đường Thị Hương Giang<sup>1</sup>, Thạch Thị Ngọc Trân<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Trường Đại học Đà Lạt

<sup>2</sup> Trường Trung học Phổ thông Trần Phú-Đà Lạt

## TÓM TẮT

Quá trình hấp phụ ion cesi từ dung dịch nước bằng vật liệu nano Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 5H<sub>2</sub>O và Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 4H<sub>2</sub>O và ảnh hưởng của các điều kiện phản ứng đối với quá trình hấp phụ đã được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cho thấy hai loại vật liệu này là các chất hấp phụ ion cesi rất hiệu quả. Đã điều chế được Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 5H<sub>2</sub>O và Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 4H<sub>2</sub>O, có kích thước nano mét làm vật liệu loại bỏ ion Cs<sup>+</sup> khỏi dung dịch. Dung lượng hấp phụ của các vật liệu phụ thuộc vào pH, quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> của 2 loại vật liệu này xảy ra với hiệu suất tốt nhất ở pH = 6,0. Hấp dung cực đại của Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 5H<sub>2</sub>O là 142,36 mg (Cs<sup>+</sup>)/g trong khi đó Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 4H<sub>2</sub>O là 142,21 mg (Cs<sup>+</sup>)/g.

Hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich có thể mô tả quá trình hấp phụ ion Cs<sup>+</sup> bởi Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 4H<sub>2</sub>O, đối với Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 5H<sub>2</sub>O, kết quả thực nghiệm của quá trình hấp phụ không khớp với dữ liệu tính toán theo đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Hai chất hấp phụ Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 5H<sub>2</sub>O và Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]. 4H<sub>2</sub>O, có dung lượng hấp phụ cực đại lớn đối với ion Cs<sup>+</sup>, dễ tổng hợp, giá thành tổng hợp thấp nên chất này có thể trở thành chất hấp phụ hấp dẫn và đầy hứa hẹn trong việc xử lý ion Cs<sup>+</sup> trong nước.

**Từ khoá:** Cesium, hấp phụ, Zn<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], Cu<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], nano

## I. MỞ ĐẦU

Sự phát triển của ngành công nghiệp hạt nhân đã sản sinh một số các chất thải có tính phóng xạ, các nguyên tố có thời gian bán rã lên đến hàng chục năm. Chất phóng xạ cesi ( <sup>137</sup>Cs) được tạo ra trong quá trình phân hạch, chiếm 6,3% sản phẩm phụ của quá trình phân hạch và là nguyên nhân chính gây ô nhiễm phóng xạ từ sự cố hạt nhân và chất thải hạt nhân [1]. Năm 2011, một cơn sóng thần xảy ra ở Nhật Bản do động đất, kết quả là, nhà máy điện hạt nhân Fukushima Daiichi bị mất kiểm soát nhiệt độ bên trong lò phản ứng, dẫn đến sự nổ của các lò phản ứng, là nguyên nhân chính phát tán phóng xạ cesi vào môi trường [2]. Một lượng lớn nước thải bị nhiễm phóng xạ của nhà máy bị phát tán khắp các Đại dương. Chất phóng xạ Cesi có độ hòa tan cao trong nước, có chu kỳ bán rã 30,2 năm, và nó có cơ chế, hoạt động hóa học tương tự với ion kali trong cơ thể sinh vật, chính vì vậy, khi cesi bị cơ thể người hấp phụ, nó được tập trung nhiều ở các cơ và rất khó bị đào thải, cesi có thể gây ra nhiều loại ung thư khác nhau [3]. Vì lý do này, vấn đề phát triển các kỹ thuật để nhận biết và loại bỏ cesium có tính phóng xạ được các nhà khoa học tập trung nghiên cứu.

Trong kỹ thuật quan trắc và kỹ thuật xử lý môi trường, có nhiều kỹ thuật tách chiết, làm giàu cesium như chiết lỏng – lỏng, đông kết tủa, hấp phụ .... Tuy nhiên, trong số các kỹ thuật được áp dụng thì hấp phụ được cho là kỹ thuật đơn giản và kinh tế nhất. Các công trình nghiên cứu trước đây đã sử dụng các zeolit [4], amoni molybdophosphate (AMP), silicotitanate (CST) [6] và các phức chất ferrocyanide của các kim loại chuyển tiếp [7] làm chất hấp phụ cesi. Trong

số này, các phức chất ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được biết có tính hấp phụ chọn lọc cao đối với cesi [8].

Các phức chất của ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp được làm vật liệu hấp phụ cesium có tính chọn lọc. Zinc hexacyanoferate và Copper hexacyanoferate dạng nano ngoài việc ứng dụng làm chất bán dẫn trong việc xử lý các hợp chất màu bằng phương pháp điện hóa, ngoài ra chúng còn có khả năng trao đổi ion với các kim loại hóa trị  $M^{+1}$  [9- 11]. Trong hai dạng phức  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  đều có khả năng làm chất xúc tác hay chất bán dẫn để oxy hóa phân hủy các chất màu trong công nghiệp dệt. Ngoài ra, các loại vật liệu này còn có khả năng trao đổi ion với kim loại có hóa trị  $M^{+1}$  như Cs. Tuy nhiên, do cấu trúc phân tử và sự sắp xếp điện tử khác nhau nên chúng có khả năng trao đổi ion với kim loại hóa trị  $M^{+1}$  có thể là khác nhau. Ứng dụng khả năng hấp phụ ion  $Cs^+$  của các phức chất của ferrocyanide - kim loại chuyển tiếp và đa dạng các loại vật liệu trong xử lý môi trường. Trong khuôn khổ bài báo này chúng tôi nghiên cứu tổng hợp  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ , và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  kích thước nano và khảo sát khả năng hấp phụ cesi lên 2 loại vật liệu này.

## II. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

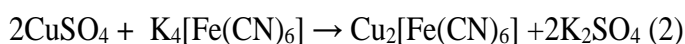
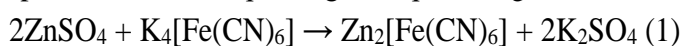
### II.1. Nguyên vật liệu

Dung dịch chuẩn gốc  $Cs^+$  1000 mg/L (Merck), dung dịch dùng cho nghiên cứu CsCl ứng với các nồng độ nghiên cứu được điều chế từ muối CsCl (Merk);  $K_4[Fe(CN)_6]$ ;  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ;  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (Merk). Dung dịch;  $HNO_3$  (0,01 – 0,5 N) và  $NaOH$  (0,01 – 1N) (P.A) Trung Quốc, được dùng để chỉnh pH khi cần thiết.

Xác định cesium trong dung dịch trước và sau phản ứng hấp phụ bằng thiết bị Shimadzu AA7000. Phân tích, xử lý số liệu, vẽ đồ thị bằng phần mềm Originlab 8.5.1.

### II.2. Tổng hợp vật liệu hấp phụ $Zn_2[Fe(CN)_6]$ và $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Tổng hợp vật liệu theo hai phương trình phản ứng



Hòa tan 0,15 M muối  $ZnSO_4$  hay  $CuSO_4$  vào 750 mL nước cất 2 lần cho vào bình phản ứng. Thêm 250 mL dung dịch  $K_4[Fe(CN)_6]$  (0,05 M) từ thiết bị nhỏ giọt vào bình phản ứng. Trong suốt quá trình phản ứng, vừa siêu âm với tần số (1500W-50Hz) vừa khuấy tốc độ 1200 vòng / phút nhiệt phản ứng duy trì 45 °C. Kết thúc quá trình phản ứng sản phẩm có màu trắng là  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  theo phương trình phản ứng (1), sản phẩm có màu Xanh là  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  theo phương trình phản ứng (2). Vật liệu tổng hợp, được tách ra khỏi dung dịch phản ứng bằng cách ly tâm 10 phút tốc độ 10.000 vòng/phút, rửa sạch 5 lần bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 60 °C dùng cho nghiên cứu tiếp theo [12,13].

### II.3. Xác định các tính chất của vật liệu hấp phụ

Xác định phổ XRD của vật liệu được chụp trên thiết bị nhiễu xạ Scintag-XDS-2000 với bước sóng  $Cu K \alpha$  ( $\lambda=1,54059$ ) và góc độ quét  $2\theta$  ở 44,9 °C. Hình thái của vật liệu được chụp trên các thiết bị: kính hiển vi điện tử truyền qua độ phân giải cao HR-TEM (JEM 2100, HSX: Jeol, Nhật Bản) . Kính hiển vi điện tử quét – Đầu dò tán xạ năng lượng tia X JEOL JSM-6510LV, Nhật bản) kết hợp tán xạ tia X (EDS-TEM). Phổ BET chụp bằng máy đo diện tích bề mặt (Micromeritics - TriStar II 3020 3.02, Hoa kỳ). Phổ hồng ngoại, được đo trên máy IR (Thermo Scientific, Nicolet iS10, Hoa Kỳ).

### II.4. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion $Cs^+$ của vật liệu $Zn_2[Fe(CN)_6]$ , và $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Để an toàn trong quá trình nghiên cứu, cesium ( $\text{Cs}^+$ ) phục vụ cho nghiên cứu là muối cesium ở đồng vị bền.

Cân 0,1g vật liệu hấp phụ cho vào bình tam giác 250 mL thêm vào đó 100 mL dung dịch chứa ion  $\text{Cs}^+$  với nồng độ 150 mg/L. Giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh đến các thang giá trị nghiên cứu pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 bằng dung dịch  $\text{HNO}_3$  hay  $\text{NaOH}$  (0,01 N) và sau đó được kiểm tra và điều chỉnh sau một khoảng thời gian là 2 giờ. Sau 24 h phản ứng, vật liệu hấp phụ được tách loại bằng ly tâm 10 phút (universal 320-Germany) ở 10.000 vòng/ phút sau đó được lọc qua màng lọc 0,22  $\mu\text{m}$  và dịch lọc được phân tích bằng thiết bị AAS.

## II.5. Xác định dung lượng hấp phụ của vật liệu $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , và $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Cân 0,1g vật liệu hấp phụ cho vào bình tam giác 250 mL thêm vào đó 100 mL dung dịch chứa ion  $\text{Cs}^+$  với dãy nồng độ 75, 100, 120, 145, 170 và 210 mg/L tùy theo điều kiện nghiên cứu. Nồng độ các ion trong thiết bị nghiên cứu không được điều chỉnh trong suốt quá trình hấp phụ. Bình hấp phụ được đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 basic USA) với tốc độ 270 vòng / phút, liên tục 24 giờ để đảm bảo quá trình hấp phụ đạt trạng thái cân bằng, nhiệt độ thực hiện quá trình hấp phụ ở nhiệt độ phòng (25  $^\circ\text{C}$ ), duy trì ở giá trị pH=6,0. Sau khi kết thúc phản ứng vật liệu hấp phụ được tách loại bằng ly tâm 10 phút (universal 320- Germany) ở 10.000 vòng / phút, sau đó được lọc qua màng lọc 0,24  $\mu\text{m}$  và dịch lọc được phân tích bằng thiết bị AAS .

Hàm lượng cesium bị hấp phụ được tính theo công thức sau:  $q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{B}$

Trong đó q là hàm lượng cesium bị hấp phụ hay dung lượng hấp phụ của vật liệu (mg/g chất hấp phụ);  $C_i$  và  $C_e$  là nồng độ ion  $\text{Cs}^+$  trước và sau khi hấp phụ tương ứng (mg/mL), V thể tích dung dịch, B là khối lượng của vật liệu hấp phụ được sử dụng.

**Phương trình hấp phụ Langmuir**  $q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$

Trong đó  $q_e$  là lượng ion  $\text{Cs}^+$  bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g),  $q_m$  dung lượng hấp phụ cực đại của ion  $\text{Cs}^+$ ,  $C_e$  nồng độ sau của  $\text{Cs}^+$  tại từng điểm của quá trình hấp phụ (mg/L), b hằng số thực nghiệm.

**Phương trình hấp phụ Freundlich**  $q_e = K C_e^{1/n}$

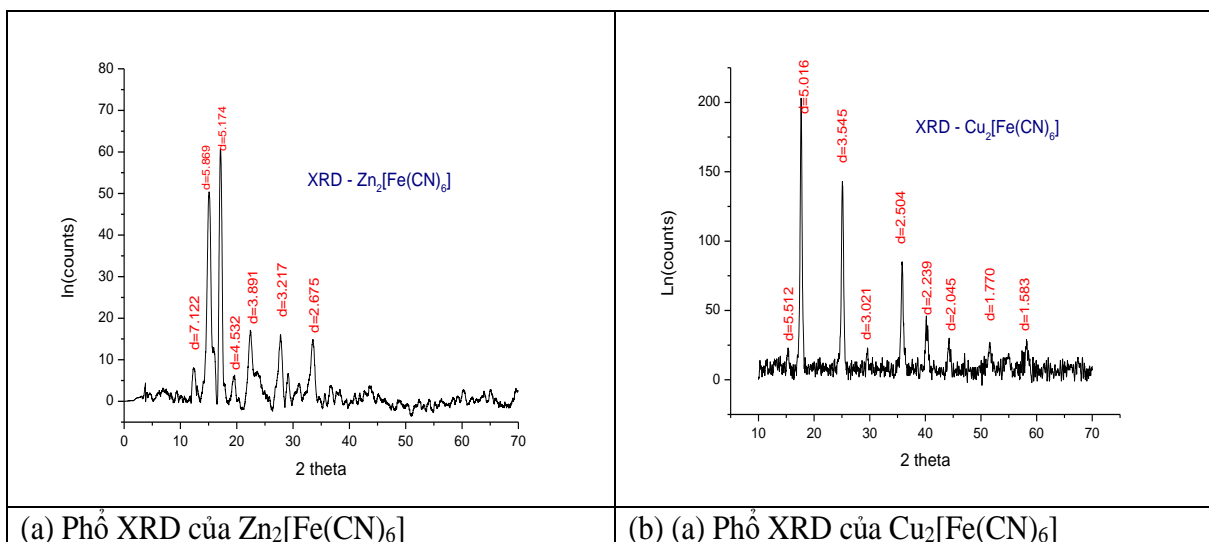
Với  $q_e$  là lượng ion  $\text{Cs}^+$  bị hấp phụ bởi vật liệu (mg/g), K, n là hằng số khi quá trình hấp phụ khi đạt trạng thái cân bằng.

## III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### III.1. Tính chất của vật liệu hấp phụ

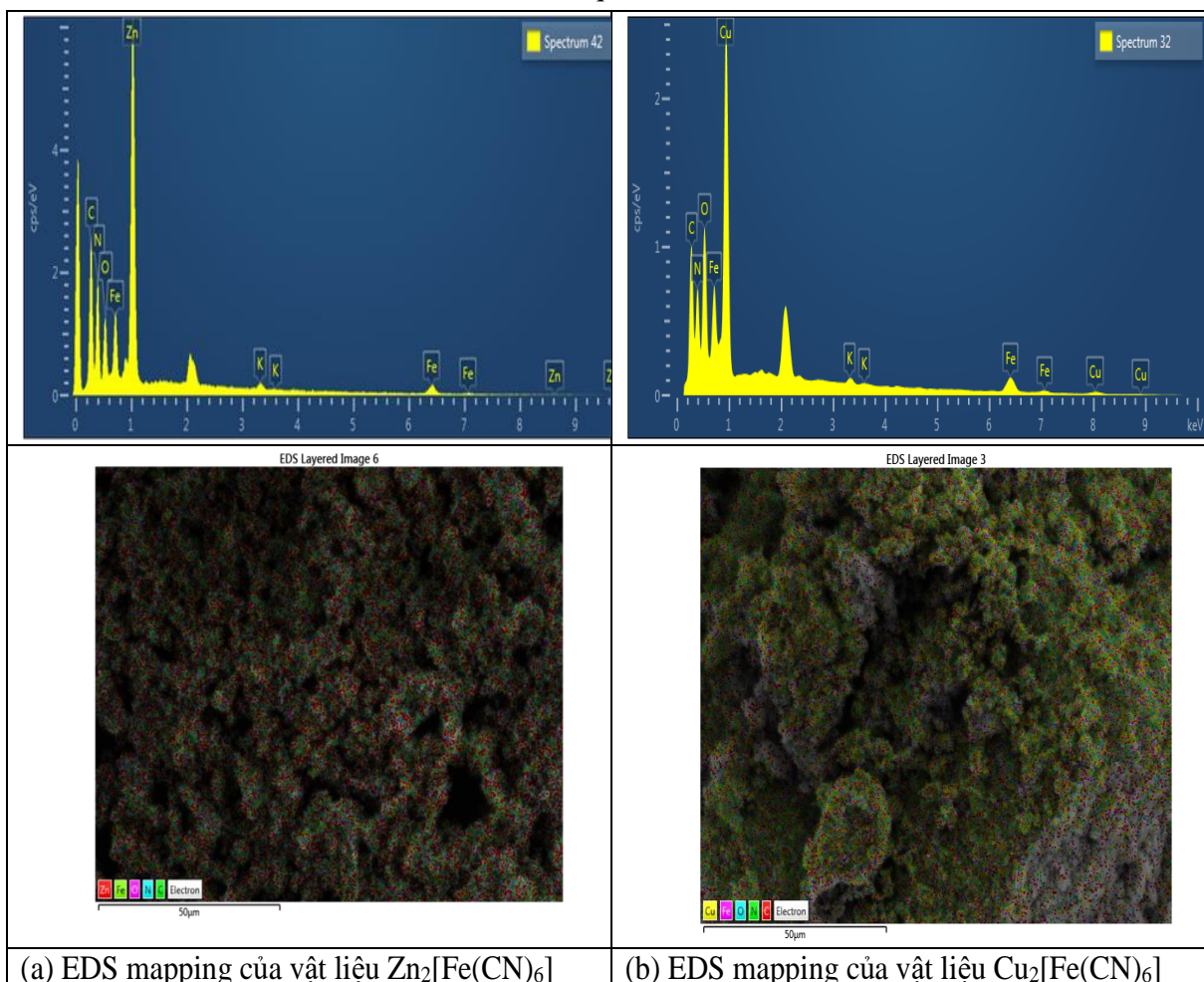
Để xác định tính chất vật liệu dùng cho nghiên cứu thông qua các phổ XRD phổ HR-TEM, phổ EDS-TEM, phổ BET và phổ hồng ngoại của các loại vật liệu.

Khi phân tích phổ XRD của  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  và  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (hình 1a,1b), trong cùng điều kiện tổng hợp như (mục II.2), kết quả phân tích XRD trên thiết bị Scintag-XDS-2000 với bước sóng  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1,54059$ ) và góc độ quét  $2\theta$  ở 44,9  $^\circ\text{C}$ .



**Hình 1** Phổ XRD  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Phân tích phổ EDS-TEM, kính hiển vi điện tử quét kết hợp đầu dò tán xạ năng lượng tia X của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  cho kết quả ở hình 2.

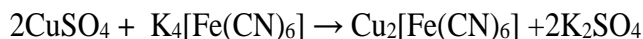
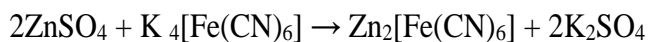


**Hình 2** phổ EDS-TEM của vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$

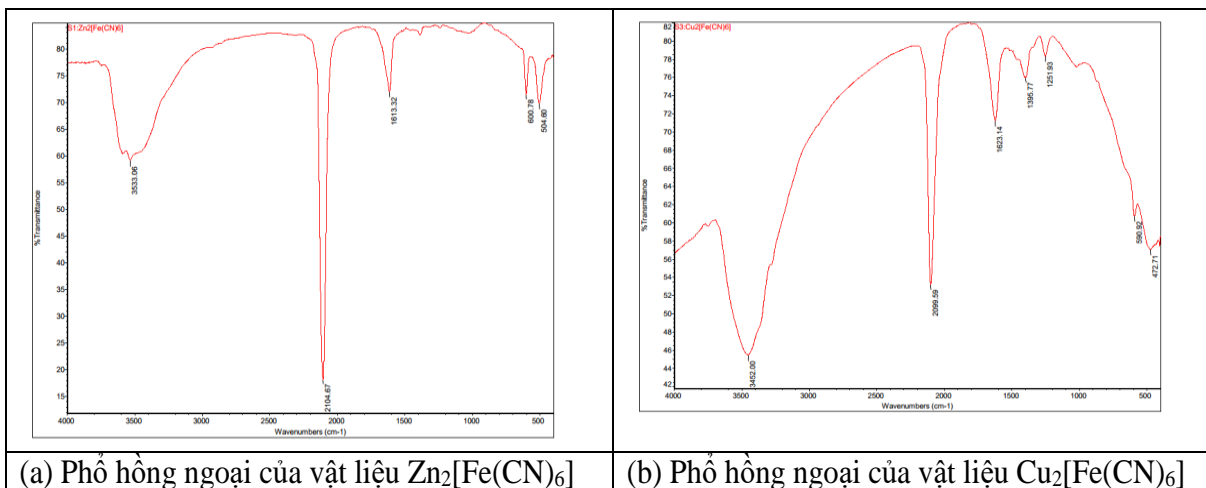
Từ kết quả phân tích từ hình 2(a) cho thấy vật liệu gồm các thành phần chính đó là Zn, Fe, C, N, đối với vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ . Kết quả phân tích từ hình 2(b) cho thấy vật liệu gồm các

thành phần chính đó là Cu, Fe, C,N, đối với vật liệu  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Tuy nhiên, trong cả hai vật liệu, còn các thành phần khác như Kali (K) và oxy (O).

Có khả năng  $\text{K}^+$  là sản phẩm phụ sau khi phản ứng tổng hợp theo 2 phương trình



Chúng bị chính các vật liệu đó hấp phụ lại, qua quá trình rửa vật liệu bằng nước cất, lượng ion  $\text{K}^+$  không thể bị loại bỏ đây cũng là minh chứng cho tính chất hấp phụ các cation kim loại có hóa trị  $\text{M}^+$ .



**Hình 3** Phổ Hồng ngoại của vật liệu  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  và  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

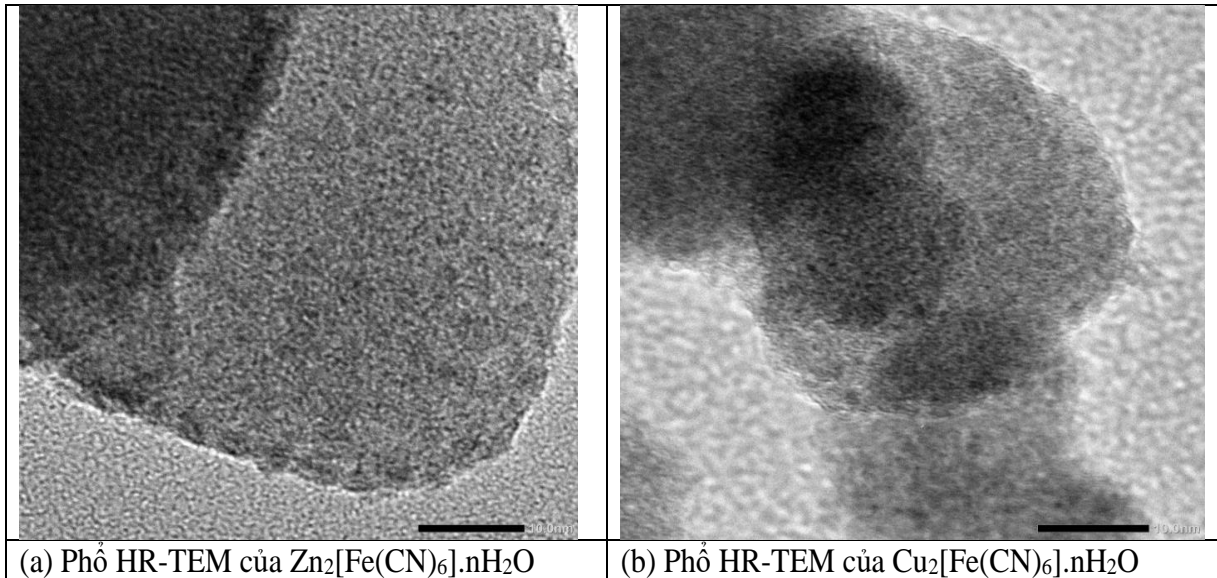
Khi nghiên cứu phổ hồng ngoại của 02 vật liệu được đo trên máy trên máy IR Thermo Scientific, Nicolet IS10. Phổ IR cung cấp thêm các thông tin thông tin có giá trị để khẳng định cấu trúc của các vật liệu tổng hợp được.

Dẫn xuất các kim loại chuyển tiếp-hexacyanoferrat ( $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  với  $\text{M}=\text{Cu}, \text{Zn}$ ), phổ IR của chúng thường là tập hợp của 3 dao động tập trung trong khối tứ diện (tetrahedral  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ) đó là các dao động  $\nu(\text{CN})$ ,  $\nu(\text{Fe}-\text{C})$  và  $\delta(\text{Fe}-\text{CN})$ . Đồng thời, nếu như trong tinh thể đó còn có chứa các phân tử nước, thì trên phổ hồng ngoại có sự đóng góp của các dao động  $\nu(\text{OH})$  và  $\delta(\text{HOH})$  [14].

Đối với  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (hình 3a), có các dao động đặc trưng ở vị trí  $2104.67\text{cm}^{-1}$ . Tại vị trí này liên quan đến dao động giãn với cường độ mạnh đặc trưng  $\nu(\text{CN})$  trong liên kết phối trí của  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  với Zn ở dạng khối lập phương (tetrahedral hay triclinic) [15]. Trên phổ IR (hình 3a) còn có peak là các dao động giãn ở cường độ thấp của liên kết  $\nu(\text{Fe}-\text{C})$  ở vị trí  $504.60\text{cm}^{-1}$  và peak là dao động lắc cường độ thấp của liên kết  $\delta(\text{Fe}-\text{CN})$  ở vị trí  $600.78\text{cm}^{-1}$ . Ngoài ra trên phổ IR còn xuất hiện 1 peak đơn ở vị trí  $1613.32\text{cm}^{-1}$  là đặc trưng dao động lắc  $\delta(\text{HOH})$  và có 2 peak tại  $3533\text{cm}^{-1}$  và  $3595\text{cm}^{-1}$  là dao động dẫn đối xứng và bất đối xứng  $\nu(\text{OH})$ , từ các kết quả nêu trên vật liệu tổng hợp là dạng tinh thể trong tinh thể đó có chứa nước. Thông qua các kết quả phân tích nêu trên thì hợp chất tổng hợp được có dạng triclinic với công thức là  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

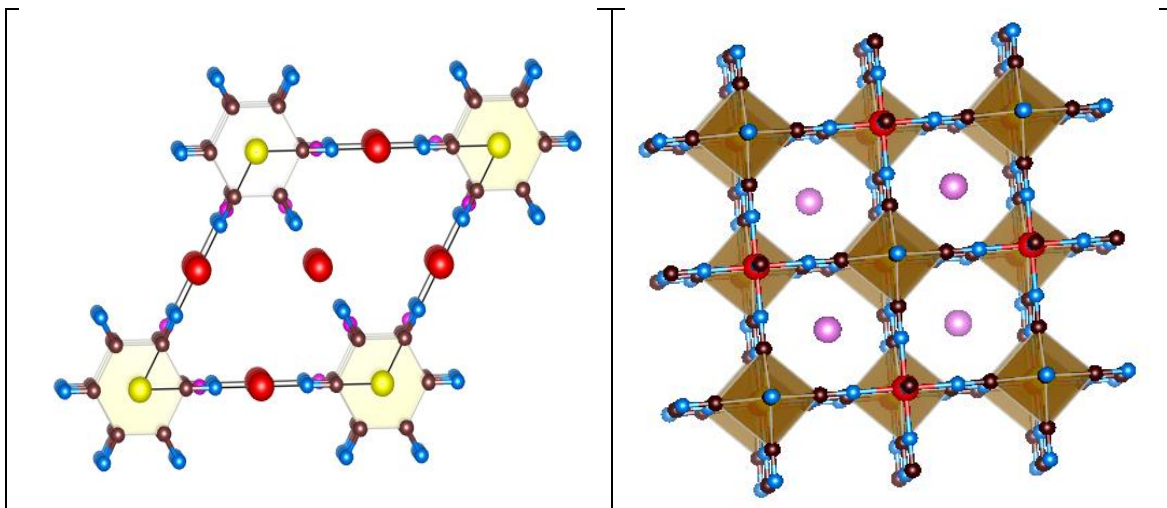
Một cách tương tự Đối với  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (hình 3b), có các dao động đặc trưng ở vị trí  $2099.59\text{cm}^{-1}$ . Tại vị trí này liên quan đến dao động giãn với cường độ mạnh đặc trưng  $\nu(\text{CN})$  trong liên kết phối trí của  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  với Cu ở dạng khối lập phương (Cubic) [15].

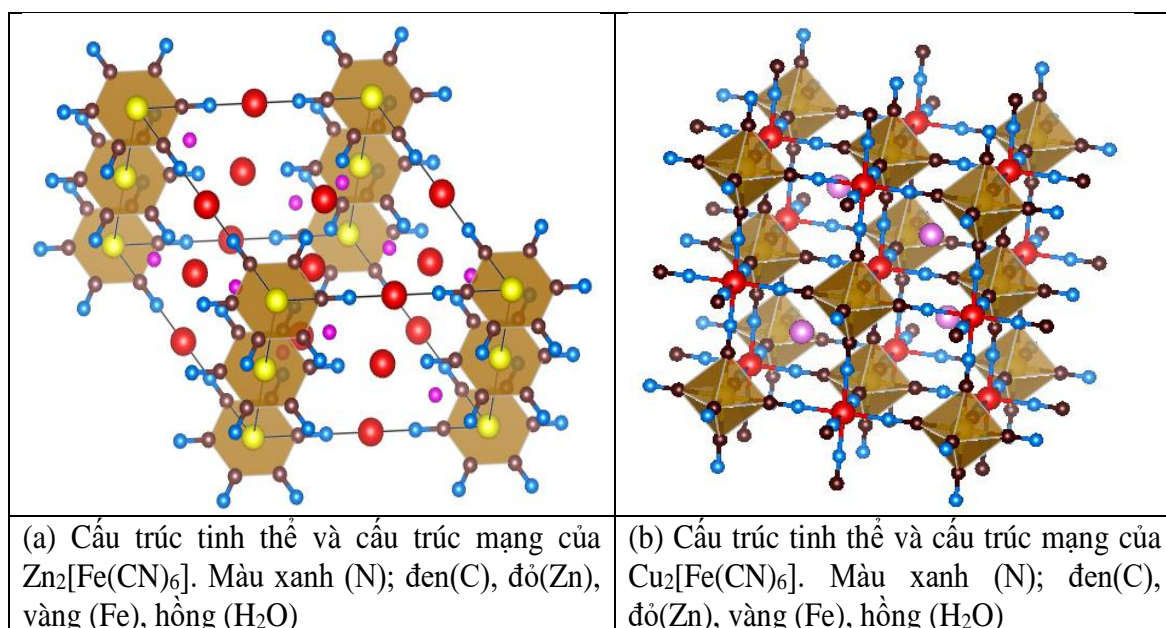
Phổ đồ IR (hình 3b) có peak là các dao động giãn ở cường độ thấp của liên kết  $\nu(\text{Fe-C})$  ở vị trí  $472.71 \text{ cm}^{-1}$  và peak là dao động lắc cường độ thấp của liên kết  $\delta(\text{Fe-CN})$  ở vị trí  $590.92 \text{ cm}^{-1}$ . Trên phổ đồ còn xuất hiện 1 peak đơn ở vị trí  $1623.14 \text{ cm}^{-1}$  là đặc trưng dao động lắc  $\delta(\text{HOH})$  và có 2 peak tại  $3452 \text{ cm}^{-1}$  là dao động dẫn đối xứng và bất đối xứng  $\nu(\text{OH})$ , từ các kết quả nêu trên vật liệu tổng hợp là dạng tinh thể trong tinh thể đó có chứa nước. Thông qua các kết quả phân tích nêu trên thì hợp chất tổng hợp được có dạng cubic với công thức là  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [16].



**Hình 4** Phổ HR-TEM của  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Hình thái của vật liệu được đo trên thiết bị HR-TEM JEM 2100, HSX: Jeol kết quả thể hiện tại (hình 4a, 4b). Vật liệu thu được có kích thước nano mét, vật liệu liên kết ở dạng lactic. Kết quả, đối với vật liệu  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  tinh thể ở dạng trigonal ( $p-3c1$ ), còn đối với  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  tinh thể ở dạng cubic ( $F-43m$ ) (hình 5).





**Hình 5** Cấu trúc tinh thể và cấu trúc mạng của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Từ kết quả phân tích phổ XRD, EDS-TEM, phổ hồng ngoại IR, phổ BET và phổ HR-TEM của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ . Vật liệu tổng hợp được là  $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$  có diện tích bề mặt là  $43,08 \text{ m}^2/\text{g}$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$  có diện tích bề mặt là  $12,80 \text{ m}^2/\text{g}$  (Hình 4 và 5) có kích thước nano mét, được sử dụng như là vật liệu hấp phụ được dùng cho nghiên cứu tiếp theo.

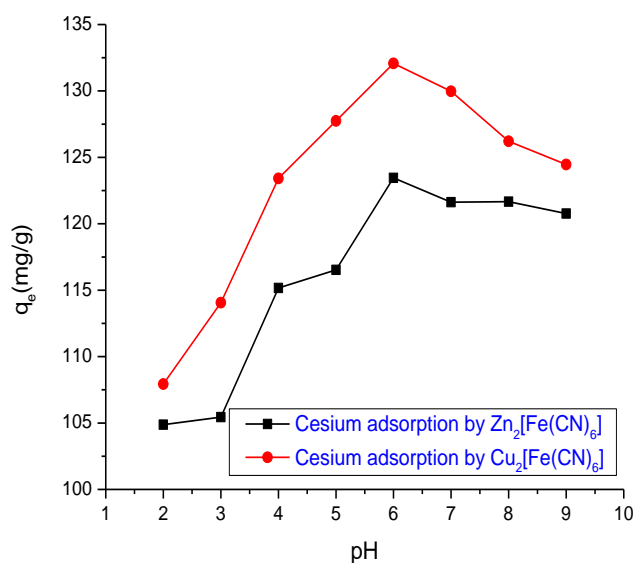
### III.2. Ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ ion $Cs^+$ của vật liệu $Zn_2[Fe(CN)_6]$ , và $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Sử dụng 0,1g vật liệu hấp phụ, thể tích dung dịch nghiên cứu là 100 mL dung dịch chứa ion  $Cs^+$  với nồng độ 140 mg/L. Giá trị pH của dung dịch được điều chỉnh đến các thang giá trị nghiên cứu pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0. Kết quả phân tích được thể hiện tại bảng 1 và hình 6.

**Bảng 1** Dung lượng hấp phụ của vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ , và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  theo pH

pH	Trọng lượng vật liệu (g)	Ce Nồng độ Cs sau khi hấp phụ bởi $Zn_2[Fe(CN)_6]$ (mg/L)	Dung lượng hấp phụ qe của $Zn_2[Fe(CN)_6]$ (mg/g)
2	0,102	33.547	104.880
3	0.101	33.400	105.441
4	0.101	23.795	115.169
5	0.101	22.772	116.529
6	0.101	14.816	123.456
7	0.101	17.041	121.621
8	0.102	16.147	121.663
9	0.101	17.785	120.766
pH	Trọng lượng vật liệu (g)	Ce Nồng độ Cs sau khi hấp phụ bởi $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (mg/L)	Dung lượng hấp phụ qe của $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (mg/g)
2	0.101	30.988	107.933
3	0.101	25.140	114.062

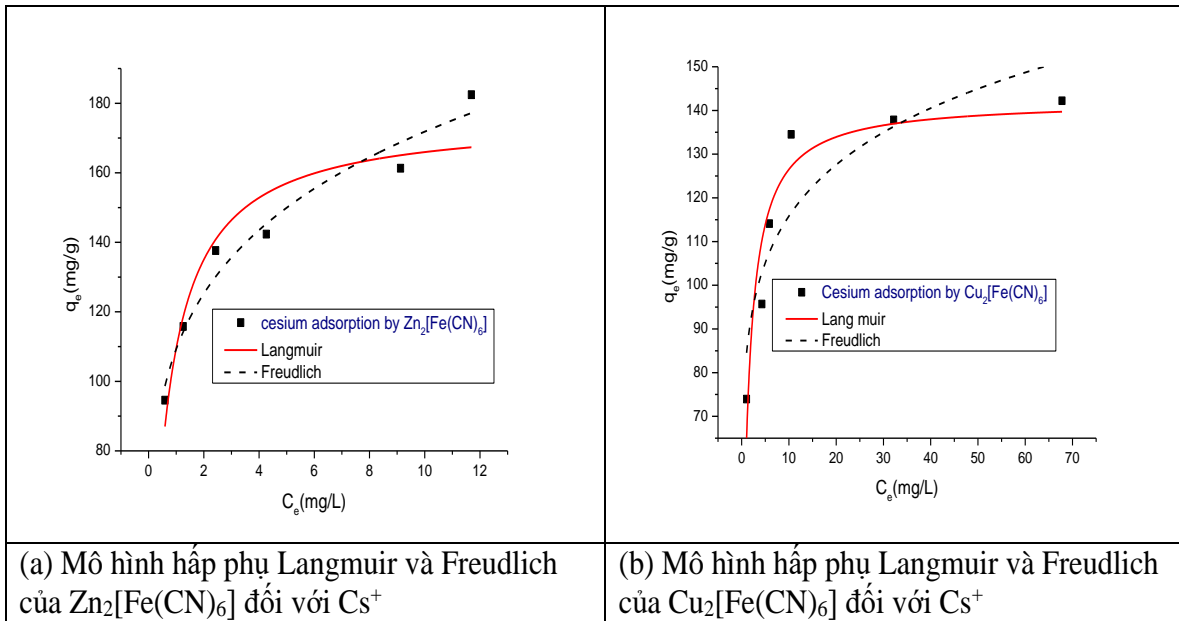
4	0.101	15.478	123.411
5	0.101	10.470	127.742
6	0.101	7.130	132.078
7	0.101	8.724	129.976
8	0.100	13.286	126.209
9	0.101	13.794	124.464



**Hình 6** Ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Kết quả nghiên cứu sự ảnh hưởng của pH đến quá trình hấp phụ  $Cs^+$  của hai loại vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ . Đối với  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  tại giá trị pH 2-3 thì dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với  $Cs^+$  rất thấp, khi thay đổi pH, tại từng giá trị pH có sự thay đổi rõ rệt, đến khi pH=6 thì dung lượng hấp phụ của vật liệu đạt giá trị cực đại. Đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  khi giá trị pH tăng thì dung lượng hấp phụ của vật liệu đối với  $Cs^+$  tăng theo, đến khi pH=6 thì dung lượng hấp phụ của vật liệu cũng đạt giá trị cực đại. Nhìn chung dạng vật liệu họ Prussian Blue có công thức chung  $M_2[Fe(CN)_6]$  (với M= Zn, Cu), Zn và Cu thuộc nhóm kim loại chuyển tiếp nên có tính chất hóa học gần như tương đồng. Tuy nhiên, Zn là kim loại có tính lưỡng tính nên có thể nó tương đối nhạy khi thay đổi pH môi trường dung dịch nghiên cứu.

Khi nghiên cứu dung lượng hấp phụ cực đại của hai loại vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  ở dãy nồng độ  $Cs^+$  75, 100, 120, 145, 170 và 210 mg/L tại giá trị pH=6,0, cách thức tiến hành như mục II.5. Kết quả nghiên cứu được thể hiện tại hình 6a và 6b.



**Hình 7** Mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  đối với  $Cs^+$

Khi đạt trạng thái cân bằng mặc dù nồng độ  $Cs^+$  có tăng lên nữa thì dung lượng hấp phụ cực đại của vật liệu không tăng. Đối với vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ , dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 137,63-142,36 mg/g còn đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  thì dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 137,83-142,21 mg/g.

Dùng phần mềm Originlab 8.5.1 để phân tích kết quả tại bảng 2, các thông số của quá trình hấp phụ đẳng nhiệt ion  $Cs^+$  lên vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  theo mô hình Langmuir và Freundlich được thể hiện tại hình 7 và bảng 2.

**Bảng 2.** Các thông số của phương trình hấp phụ Langmuir và Freundlich đối với ion  $Cs^+$  trên các vật liệu hấp phụ

<b>Vật liệu hấp phụ <math>Zn_2[Fe(CN)_6]. 5H_2O</math></b>			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Ion bị hấp phụ	$q_m$ (mg/g)	b	$R^2$
$Cs^+$	176,05	1,64	0,88
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Ion bị hấp phụ	$K_F$ (mg/g)	1/n	$R^2$
$Cs^+$	109,27	0,20	0,95
<b>Vật liệu hấp phụ <math>Cu_2[Fe(CN)_6]. 4H_2O</math></b>			
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir</b>			
Ion bị hấp phụ	$q_m$ (mg/g)	b	$R^2$
$Cs^+$	142,27	0,81	0,87
<b>Mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich</b>			
Ion bị hấp phụ	$K_F$ (mg/g)	1/n	$R^2$
$Cs^+$	84,01	0,14	0,79

Dung lượng hấp phụ cực đại theo như tính toán ( $q_{max}$ ) của vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  lớn hơn rất nhiều so với giá trị thực nghiệm. Đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  thì giá trị ( $q_{max}$ ) tính toán tương đương với giá trị thực nghiệm.

Xét các thông số quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng riêng đối với mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich có giá trị  $1/n < 1$  là phù hợp với lý thuyết cho cả hai trường hợp. Tuy nhiên, giá trị  $R^2$  trong khoảng 0,87 - 0,88 đối với cả hai trường hợp là phù hợp. Quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  trong nước bởi vật liệu  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  tuân theo quy luật của quá trình hấp phụ đơn thuần. Hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich có thể dùng mô tả quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  bởi vật liệu  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , riêng đối với  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  thì không phù hợp.

#### IV. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được là  $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$  có diện tích bề mặt là 43,08  $m^2/g$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$  có diện tích bề mặt là 12,80  $m^2/g$  có kích thước nano mét được sử dụng như là vật liệu hấp phụ, thông qua các kết quả phân tích phổ XRD, EDS-TEM, phổ hồng ngoại IR, phổ BET và phổ HR-TEM của  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ .

Đối với  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  và  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  dung lượng hấp phụ của các vật liệu đạt giá trị cực đại ở giá trị pH=6. Đối với vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ , dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 137,63-142,36 mg/g còn đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  thì dung lượng hấp phụ cực đại dao động từ 137,83-142,21 mg/g. Dung lượng hấp phụ cực đại theo như tính toán ( $q_{max}$ ) của vật liệu  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  lớn hơn rất nhiều so với giá trị thực nghiệm, còn đối với  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  thì giá trị ( $q_{max}$ ) tính toán tương đương với giá trị thực nghiệm.

Quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  trong nước bởi vật liệu  $Cu_2[Fe(CN)_6]$  tuân theo quy luật của quá trình hấp phụ đơn thuần. Hai mô hình hấp phụ Langmuir và Freundlich có thể dùng mô tả quá trình hấp phụ ion  $Cs^+$  bởi vật liệu  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , riêng đối với  $Zn_2[Fe(CN)_6]$  thì không phù hợp.

## INVESTIGATE THE ADSORPTION OF CESIUM ION ( $Cs^+$ ) ON $Zn_2[Fe(CN)_6]$ AND $Cu_2[Fe(CN)_6]$ NANOPARTICLES

Nguyen Dinh Trung<sup>1</sup>, Le Thi Ha Lan<sup>2</sup>, Nguyen An Son<sup>1</sup>, Trương Dong Phương<sup>1</sup>, Le Vu Tram Anh<sup>1</sup>, Duong Thi Huong Giang<sup>1</sup>, Thạch Thị Ngọc Trần<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>Da Lat University

<sup>2</sup>Tran Phu Hight School-DaLat

#### ABSTRACT

Adsorption of  $Cs^+$  ion from aqueous solution by  $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$  and  $Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$  nanoparticle and the effect of experimental conditions on the adsorption were investigated. Preliminary results showed that two materials were very efficient as an Cesium absorbent.  $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$  and  $Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$  nanoparticle adsorbents for removal  $Cs^+$  ion from solution have been successfully synthesized. The maximum adsorption capacities depended on the pH, the best adsorption capacities of the materials were in the pH=6.0. The maximum adsorption capacity of  $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$  was 142,36 mg ( $Cs^+$ )/g and the maximum adsorption capacity of  $Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$  was 142,21 mg ( $Cs^+$ )/g.

Langmuir and Freundlich models were found to fit the experimental adsorption data of the  $Cs^+$  ion onto  $Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$ . The experimental adsorption data of  $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$  did not accord with Langmuir isotherms. The high adsorption capacity and good performance on other aspects, make the  $Zn_2[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$  and  $Cu_2[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$  nanoparticle these promising adsorbents for the removal of  $Cs^+$  ion from water.

**Keywords:** cesium; adsorption;  $Zn_2[Fe(CN)_6]$ ;  $Cu_2[Fe(CN)_6]$ , nanoparticle

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.J. Yang, S. Sarina, H. Zhu, H. Liu, Z. Zheng, M. Xie, S. V. Smith, S. Komarneni, "Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes," *Angew. Chem. Int. Edit.*, vol. 50, pp. 10594–10598, 2011.
- [2] T. J. Yasunari, A. Stohl, R. S. Hayano, J. F. Burkhart, S. Eckhardt, T. Yasunari, "137 Cesium deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 108, pp. 19530–19534, 2011.
- [3]. <http://nangluongvietnam.vn/news/vn/nhan-dinh-phan-bien-kien-nghi/dien-hat-nhan-o-trung-quoc-va-nhung-quan-ngai-cua-viet-nam.html>.
- [4] R. Sheha, "Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 388, pp. 21–30, 2012.
- [5] E. H. Borai, R. Harjula, L. Malinen, A. Paaajanen, "Efficient removal of cesium form low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no.1, pp. 416–422, 2009.
- [6] T. A. Todd, V. N. Romanovskiy, "A comparison of crystalline silicotitanate and ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbent for the separation of cesium from acidic waste," *Radio Chem.*, vol. 47, no. 4, pp. 398–402, 2005.
- [7] P. A. Hass, "A review of information on ferrocyanide solid for removal of cesium from solutions," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 28, pp. 2479–2506, 1993.
- [8] H. Mimura, J. Lehto, R. Harjula, "Selective removal of cesium from simulated high-level liquid wastes by insoluble ferrocyanides," *J. Nucl. Sci. Technol.*, vol. 34, pp. 607–609, 1997.
- [9] . L.-Neskovic, C.; Fedoroff, M. Fixation "mechanisms of cesium on nickel and zinc ferrocyanides. *Solvent Extr. Ion Exch.* vol 7, pp.131–158. 1989.
- [10] O. Sharma, M.K. Sharma, "Use of zinc hexacyanoferrate (II) semiconductor in photocatalytic degradation of neutral red dye". *Int J Chemtech App*, vol 2, pp.1-13, 2013.
- [11]. J. Narang, N. Chauhan, C.S Pundir, "Construction of triglyceride biosensor based on nickel oxide-chitosan/zinc oxide/zinc hexacyanoferrate film. *Int. J. Biol. Macromol*, vol 60, pp. 45–51, 2013.
- [12]. B. Li, J. Liao, J. j. Wu, D. Zhang, N. Liu, "Removal of radioactive cesium from solutions by zinc ferrocyanide", *J. Nuclear Sci. and Tech*, vol 19, no 2, , pp. 88-92, 2008.
- [13]. V. assal, U. Shanker, S. Shankar, "Synthesis, Characterization and Applications of Nano-structured Metal Hexacyanoferrates: A Review, *J. Environ Anal. Chem* 2, vol 2, no. 2, pp 1-14, 2015.
- [14]. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination, Compounds*, Wiley, New York, pp. 484,1986.
- [15]. J. Rodríguez-Hernández, E. Reguera, E. Lima, J. Balmaseda, R. Martínez-García, H. Yee-Madeira An atypical coordination in hexacyanometallates: Structure and properties of hexagonal zinc phases. *J Phys Chem Solids*, no. 68, pp.1630–1642. 2007.
- [16]. ]. M. Avila, L. Reguera, J. Rodriguez-Hernandez, J. Balmaseda, E Reguera. "Porous framework of T2 [Fe (CN) 6]· xH2O with T= Co, Ni, Cu, Zn, and H2 storage", *Journal of Solid State Chemistry* vol 181, no 11, pp. 2899-2907, 2008.