

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

LÊ THỊ HÀ LAN

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO
VÀ KHẢ NĂNG HẤP THU ^{137}Cs , ^{60}Co VÀ ^{90}Sr
TRONG XỬ LÝ THẢI PHÓNG XẠ LỎNG**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ NGÀNH VẬT LÝ KỸ THUẬT

Đà Lạt, năm 2022

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

LÊ THỊ HÀ LAN

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO VÀ
KHẢ NĂNG HẤP THU ^{137}Cs , ^{60}Co VÀ ^{90}Sr
TRONG XỬ LÝ THẢI PHÓNG XẠ LỎNG**

CHUYÊN NGÀNH: VẬT LÝ KỸ THUẬT

MÃ SỐ: 9 52 04 01

LUẬN ÁN TIẾN SĨ NGÀNH VẬT LÝ KỸ THUẬT

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- 1. PGS. TS. Nguyễn An Sơn**
- 2. TS. Nguyễn Đình Trung**

Đà Lạt, năm 2022

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN.....	5
1.1. Tổng quan về các nguyên tố Cs, Co và Sr	5
1.1.1. Nguyên tố Cs	5
1.1.2. Nguyên tố Sr	8
1.1.3. Nguyên tố Co	11
1.1.4. Các phương pháp loại bỏ và thu hồi ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co	14
1.2. Tổng quan về vật liệu nano họ prussian blue.....	18
1.2.1. Vật liệu nano họ Prussian Blue.....	18
1.2.2. Cấu trúc tinh thể của nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	19
1.2.3. Cấu trúc tinh thể của nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	23
1.3. Tổng quan về các phương pháp tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	26
1.3.1. Phương pháp tổng hợp từ trên xuống “top - down”	26
1.3.2. Phương pháp tổng hợp từ dưới lên “bottom - up”	27
1.4. Tổng quan ứng dụng của vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	28
1.4.1. Trong lĩnh vực chế tạo pin	29
1.4.2. Trong lĩnh vực xúc tác và lưu trữ năng lượng	29
1.4.3. Trong lĩnh vực chế tạo cảm biến sinh học	30
1.4.4. Trong lĩnh vực xử lý môi trường	31
1.5.1. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir.....	32
1.5.2. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich	33
1.6. Một số kỹ thuật thực nghiệm xác định khả năng hấp thụ của các thải phóng xạ	35
1.6.1. Phương pháp phổ hấp thụ (AAS)	35
1.6.2. Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X.....	37
1.7. Kết luận chương 1	40
Chương 2. THỰC NGHIỆM	41
2.1. Phương pháp đồng kết tủa.....	41
2.2. Tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	42
2.3. Tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	43

2.4. Thiết bị và hóa chất.....	45
2.4.1. Thiết bị.....	45
2.4.2. Hóa chất.....	45
2.5. Phương pháp đánh giá kết quả tạo vật liệu nano.....	45
2.5.2. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	49
2.5.3. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ (BET).....	50
2.5.4. Phương pháp FT-IR.....	50
2.5.5. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X.....	51
2.6. Xác định khả năng hấp thu ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} bằng kỹ thuật TXRF.....	51
2.6.1. Hệ đo và phương pháp xác định hàm lượng nguyên tố trong mẫu.....	51
2.6.2. Chuẩn bị mẫu và đo đạc trong phân tích hàm lượng chứa ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+}	52
2.7. Kết luận chương 2.....	56
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	57
3.1. Kết quả chế tạo vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	57
3.1.1. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp XRD.....	57
3.1.2. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp TEM và EDX.....	59
3.1.3. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp FT-IR.....	61
3.1.4. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp BET.....	61
3.2.1. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bằng phương pháp XRD.....	62
3.2.2. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bằng phương pháp TEM và EDX.....	64
3.2.3. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bằng phương pháp FT-IR.....	66
3.2.4. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bằng phương pháp BET.....	67
3.3. Ứng dụng vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ hấp thu ion Cs^+	67
3.4. Ứng dụng vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ hấp thu ion Sr^{2+}	70
3.5. Ứng dụng vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ hấp thu ion Co^{2+}	73
3.6. Đánh giá hiệu suất hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	76
3.6.1. Hiệu suất hấp thu trên vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	76
3.6.2. Hiệu suất hấp thu trên vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	78
3.7. So sánh khả năng hấp thu của các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trong nghiên cứu này và một số nghiên cứu trước đây.....	80

3.8. Kết luận chương 3	82
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	83
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN	85
TÀI LIỆU THAM KHẢO	86
PHỤ LỤC	104

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS. TS. Nguyễn An Sơn và TS. Nguyễn Đình Trung - Trường Đại học Đà Lạt. Các số liệu, kết quả nêu trong luận án là trung thực và chưa được ai công bố trong bất kỳ công trình nghiên cứu nào khác.

Nghiên cứu sinh

Lê Thị Hà Lan

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, tôi xin gửi lời cảm ơn đến:

PGS.TS. Nguyễn An Sơn, TS. Nguyễn Đình Trung - Trường Đại học Đà Lạt, những người Thầy tâm huyết, mẫu mực, tận tình hướng dẫn và giúp đỡ tôi hoàn thành luận án này.

Ban Giám hiệu Trường Đại học Đà Lạt, Phòng Quản lý đào tạo Sau đại học đã tạo điều kiện thuận lợi và giúp tôi giải quyết các thủ tục hành chính trong thời gian thực hiện luận án.

Quý Thầy Cô khoa Vật lý - Kỹ thuật hạt nhân, Trung tâm Phân tích và Kiểm định - Trường Đại học Đà Lạt đã nhiệt tình hỗ trợ phòng thí nghiệm, máy móc, trang thiết bị thí nghiệm và các hóa chất cần thiết khác để tôi triển khai thực hiện các nội dung nghiên cứu.

Ban Giám hiệu, Tổ Vật lý Trường THPT Trần Phú – Đà Lạt đã tạo điều kiện về thời gian, cũng như các bạn đồng nghiệp đã gánh vác công việc, hỗ trợ tôi trong thời gian thực hiện luận án.

Cuối cùng tôi xin chân thành cảm ơn gia đình, anh em bạn bè và đồng nghiệp đã đứng bên tôi, động viên hỗ trợ cho tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Nghiên cứu sinh

Lê Thị Hà Lan

PHỤ LỤC

Bảng PL1. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Cs^+	104
Bảng PL2. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Cs^+	105
Bảng PL3. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Sr^{2+}	106
Bảng PL4. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Sr^{2+}	108
Bảng PL5. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Co^{2+}	110
Bảng PL6. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Co^{2+}	111
Bảng PL7. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Cs^+	112
Bảng PL8. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Cs^+	113
Bảng PL9. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Sr^{2+}	114
Bảng PL10. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Sr^{2+}	116
Bảng PL11. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Co^{2+}	118
Bảng PL12. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Co^{2+}	119
Bảng PL13. Hiệu suất hấp thu của các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$	120
Bảng PL14. Hiệu suất hấp thu của các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$	121

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Một số tính chất của nguyên tố Cs	6
Bảng 1.2. Các đồng vị phóng xạ của Cs	7
Bảng 1.3. Một số thông số của nguyên tố Sr	9
Bảng 1.4. Đồng vị phóng xạ của Sr tiêu biểu	10
Bảng 1.5. Một số tính chất của nguyên tố Co	12
Bảng 1.6. Các đồng vị phóng xạ chính của Co	13
Bảng 1.7. Các phương pháp loại bỏ và thu hồi ion Cs ⁺ , Sr ²⁺ và Co ²⁺	15
Bảng 1.8. Các vật liệu dùng để hấp thu các ion Cs ⁺ , Sr ²⁺ và Co ²⁺	17
Bảng 1.9. Cấu trúc tinh thể của vật liệu nano A ₂ [Fe(CN) ₆]	20
Bảng 1.10. Cấu trúc tinh thể của vật liệu nano A ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	23
Bảng 1.11. Một số vật liệu nano AHCF được sử dụng để loại bỏ ¹³⁷ Cs.....	31
Bảng 2.1. Một số vật liệu nano A ₂ [Fe(CN) ₆] và A ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa	42
Bảng 2.2. Khối lượng các chất trong dung dịch để tạo vật liệu nano A ₂ [Fe(CN) ₆].....	42
Bảng 2.3. Khối lượng các chất trong dung dịch để tạo vật liệu nano A ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	44
Bảng 2.4. Nồng độ đầu các dung dịch ion Cs ⁺ , Sr ²⁺ và Co ²⁺	52
Bảng 3.1. Thông số đặc trưng phổ XRD của các vật liệu Cu ₂ [Fe(CN) ₆], Co ₂ [Fe(CN) ₆] và Ni ₂ [Fe(CN) ₆].....	58
Bảng 3.2. Góc nhiễu xạ XRD của các vật liệu nano Cu ₂ [Fe(CN) ₆], Co ₂ [Fe(CN) ₆] và Ni ₂ [Fe(CN) ₆].....	59
Bảng 3.3. Kích thước lỗ xốp hấp thu và diện tích bề mặt của các vật liệu.....	62
Bảng 3.4. Thông số đặc trưng phổ XRD của các vật liệu Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ , Co ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ , và Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	63
Bảng 3.5. Góc nhiễu xạ XRD của các vật liệu Co ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ; Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂ ; Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	64
Bảng 3.6. Kích thước lỗ xốp hấp phụ và diện tích bề mặt của các vật liệu.....	67
Bảng 3.7. Các tham số theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của ion Cs ⁺ bởi quá trình hấp thu từ các vật liệu nano A ₂ [Fe(CN) ₆] và A ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	69
Bảng 3.8. Các tham số theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của ion Sr ²⁺ bởi quá trình hấp thu từ các vật liệu nano A ₂ [Fe(CN) ₆] và A ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	72

Bảng 3.9. Các tham số theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của ion Co^{2+} bởi quá trình hấp thu từ các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 75

Bảng 3.10. So sánh khả năng hấp thu của một số vật liệu lên các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} .. 80

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể của Cs	5
Hình 1.2. Sơ đồ phân rã của ^{137}Cs	7
Hình 1.3. Cấu trúc tinh thể của Sr	9
Hình 1.4. Sơ đồ phân rã của ^{90}Sr	11
Hình 1.5. Cấu trúc tinh thể của Co	12
Hình 1.6. Sơ đồ phân rã của ^{60}Co	14
Hình 1.7. Xác xuất tạo thành các sản phẩm phân hạch từ hạt nhân ^{235}U	16
Hình 1.8. Cấu trúc ô đơn vị của Prussian Blue	19
Hình 1.9. (a) Cấu trúc tinh thể, (b) Nhiễu xạ tia X của nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	21
Hình 1.10. Cấu trúc dạng lập phương tâm mặt của vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	21
Hình 1.11. (a) Cấu trúc lập phương, (b) Phổ XRD của vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	22
Hình 1.12. (a) Sơ đồ cấu trúc, (b) Nhiễu xạ tia X, (c) Hình ảnh SEM, (d) Hình ảnh TEM của nano $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	22
Hình 1.13. Cấu trúc của vật liệu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	24
Hình 1.14. (a), (b) Cấu trúc tinh thể, (c) Phổ TEM, (d) Phổ XRD của vật liệu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	24
Hình 1.15. (a) Cấu trúc của tinh thể $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, (b) Phổ XRD, (c) Phổ TEM	25
Hình 1.16. (a) Cấu trúc của tinh thể, (b) Phổ XRD của $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	25
Hình 1.17. Sơ đồ tổng hợp vật liệu nano từ trên xuống và từ dưới lên	26
Hình 1.18. Bố trí hình học nguồn phát, mẫu và detector của hệ XRF	37
Hình 1.19. Bố trí hình học của hệ TXRF	38
Hình 2.1. Quy trình chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa	41
Hình 2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	43
Hình 2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	44
Hình 2.4. Thiết bị nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advance	46
Hình 2.5. Hệ thiết bị TEM phân giải cao	46
Hình 2.6. Kính hiển vi điện tử quét	52
Hình 2.7. Máy quang phổ hồng ngoại	47
Hình 2.8. Thiết bị phân tích diện tích bề mặt và lỗ xốp TriStar II – Micromeritics	47
Hình 2.9. Sự nhiễu xạ tia X trên bề mặt tinh thể	48

Hình 2.10. Sơ đồ nguyên lý của TEM	50
Hình 2.11. Quy trình khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng hấp thu ion Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} của vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	60
Hình 2.12. Tóm tắt quy trình tạo mẫu lỏng cho phân tích TXRF	54
Hình 2.13. Diện tích đỉnh và diện tích phông trong phổ TXRF	55
Hình 2.14. Mô tả các tham số khớp của một đỉnh phổ TXRF	56
Hình 3.1. Kết quả đo nhiễu xạ tia X của nhóm vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\text{A} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) ...	57
Hình 3.2. Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua và phổ phân bố kích thước của nhóm vật liệu (a) $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và (c) $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	59
Hình 3.3. Phân bố các nguyên tố hóa học của nhóm vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	60
Hình 3.4. Kết quả phổ FT-IR của nhóm vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	61
Hình 3.5. Hình ảnh XRD của vật liệu nano: $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	62
Hình 3.6. Ảnh TEM của: (a) $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, (b) $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và (c) $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	65
Hình 3.7. Ảnh phân bố các nguyên tố hóa học của nhóm vật liệu $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	66
Hình 3.8. Kết quả phổ FT-IR của nhóm vật liệu $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	66
Hình 3.9. Khả năng hấp thu ion Cs^+ của vật liệu nano: (a) $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	68
Hình 3.10. Đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir (a), (b); đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Freundlich (c), (d) biểu diễn sự hấp thu ion Cs^+ tương ứng trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ở 25°C , $\text{pH} = 7,0$	70
Hình 3.11. Khả năng hấp thu ion Sr^{2+} của vật liệu nano: (a) $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	71
Hình 3.12. Đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir (a), (b); đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Freundlich (c), (d) biểu diễn sự hấp thu ion Sr^{2+} tương ứng trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ở 25°C , $\text{pH} = 7,0$	81
Hình 3.13. Khả năng hấp thu ion Co^{2+} của vật liệu nano: (a) $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	74
Hình 3.14. Đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir (a), (b); đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Freundlich (c), (d) biểu diễn sự hấp thu ion Co^{2+} tương ứng trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ở 25°C , $\text{pH} = 7,0$	76
Hình 3.15. Phổ TXRF trước và sau khi hấp thu của các ion (a) Cs^+ , (b) Sr^{2+} , (c) Co^{2+} . Phổ	

TXRF của các nguyên tố Cu, Co, Ni trước và sau khi hấp thu các đồng vị phóng xạ (d) Cs ⁺ , (e) Sr ²⁺ , (f) Co ²⁺ trên vật liệu A ₂ [Fe(CN) ₆]	77
Hình 3.16. Phổ TXRF trước và sau khi hấp thu của các ion (a) Cs ⁺ , (b) Sr ²⁺ , (c) Co ²⁺ . Phổ TXRF của các nguyên tố Cu, Co, Ni trước và sau khi hấp thu các đồng vị phóng xạ (d) Cs ⁺ , (e) Sr ²⁺ , (f) Co ²⁺ trên vật liệu A ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	79

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Việt	Tiếng Anh
AAS	Phương pháp phổ hấp thu nguyên tử	Atomic Absorption Spectrometry
AHCF	Kim loại chuyển tiếp hexacyanoferrate	Transition metal hexacyanoferrate
BET	Phân tích diện tích bề mặt BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Phân tích kích thước lỗ xốp BJH	Barrett-Joyner-Halenda
EDS/ EDX	Phổ tán sắc năng lượng tia X	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy
ETA- AAS	Kỹ thuật nguyên tử hóa không ngọn lửa	Electrothermal atomisation – Atomic Absorption Spectrometry
F-AAS	Kỹ thuật nguyên tử hóa bằng ngọn lửa	Flame AAS
FT-IR	Phổ hồng ngoại	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
FWHM	Độ rộng cực đại nửa chiều cao	Full width at half maximum
HTTH	Hệ thống tuần hoàn	
IR	Tia hồng ngoại	Infrared ray
LLD	Giới hạn phát hiện thấp nhất	Lower Limit of Detection
MCA	Bộ phân tích đa kênh	Multi-channel Analyzer
PB	Prussian Blue	Prussian Blue
PBA	Chất tương tự Prussian blue	Prussian blue analogue
ppb	Phần tỉ	parts per billion
ppm	Phần triệu	parts per million
SDD	Đầu đo bán dẫn dẫn bù trôi	Silicon Drift Detector
SEM	Kính hiển vi điện tử quét	Scanning Electron Microscope
TEM	Kính hiển vi điện tử truyền qua	Transmission Electron Microscope
TLTK	Tài liệu tham khảo	
TXRF	Huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần	Total reflection X-ray fluorescence
XRD	Nhiễu xạ tia X	X-rays Diffraction
XRF	Huỳnh quang tia X	X-rays fluorescence

MỞ ĐẦU

Với nhu cầu ngày càng tăng về sử dụng điện hạt nhân thì một lượng lớn chất thải hạt nhân được tạo ra, cùng với đó là những tác hại tiềm tàng đối với con người và môi trường (Jewell, 2011). Việc kiểm soát và loại bỏ các chất gây ô nhiễm đó đúng hạn đã trở thành nhiệm vụ quan trọng trong những năm gần đây khi số nhà máy điện hạt nhân dừng hoạt động ngày càng tăng (IAEA, 1998; Laraia, 2012). Đặc biệt, các đồng vị phóng xạ có chu kỳ bán rã dài như ^{137}Cs (30,2 năm), ^{90}Sr (28,8 năm), ^{60}Co (5,3 năm), đây là những sản phẩm thường được tạo ra trong quá trình sản xuất điện hạt nhân và phát ra từ các sự cố vận hành nhà máy điện hạt nhân, đặc biệt là vụ nổ tại nhà máy điện hạt nhân Fukushima Daiichi vào năm 2011 (Manolopoulou và cộng sự, 2011). Trong các sự cố hạt nhân, nhiều sản phẩm phân hạch khác nhau phát tán vào không khí và lắng đọng trên không gian rộng. Các đồng vị phóng xạ như ^{137}Cs và ^{90}Sr có thể được tìm thấy trong các khu vực bị ô nhiễm phóng xạ chủ yếu ở pha lỏng, trong khi đó ^{60}Co không phải là hạt nhân phóng xạ sản sinh trực tiếp từ phân hạch, mà hiện diện dưới dạng tạp chất trong thép không gỉ được sử dụng trong các lò phản ứng hạt nhân.

Nhiều kỹ thuật khác nhau đã được khảo sát để loại bỏ các đồng vị phóng xạ ra khỏi dung dịch lỏng. Theo phương pháp truyền thống, các quy trình thường được áp dụng bao gồm phương pháp kết tủa, tách chiết, trao đổi ion, và hấp thu (Kozlowski và cộng sự, 2006; Kozlowski và cộng sự, 2009; Ma và cộng sự, 2011; Sylvester và cộng sự, 1998). Trong số các phương pháp đó, thì phương pháp hấp thu bằng trao đổi ion và bám dính bề mặt thường được dùng để xử lý các khu vực bị ô nhiễm phóng xạ và quản lý chất thải hạt nhân (Nilchi và cộng sự, 2007). Nhiều loại vật liệu vô cơ đã xuất hiện trong những năm gần đây dưới dạng chất trao đổi ion, bao gồm đất sét (Seliman và cộng sự, 2014), zeolit (Kubota và cộng sự, 2013) và các kim loại chuyển tiếp hexacyanoferrat (AHCF) (Tacconi và cộng sự, 2003; Vincent và cộng sự, 2014; Wang và cộng sự, 2018). Nói chung, các chất trao đổi vô cơ có tính chọn lọc cao, do đó có thể sử dụng trao đổi ion trong trường hợp có mật nồng độ rất cao của các ion cạnh tranh; đồng thời, chúng cũng thể hiện sự ổn định nhiệt và ổn định bức xạ tốt hơn so với các chất trao đổi hữu cơ (Denton và cộng sự, 2009).

Vì tính chất phát thải phóng xạ từ nhà máy điện hạt nhân làm cho các nhân phóng xạ ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co có thể rò rỉ và khuếch tán ra bên ngoài, nên việc nghiên cứu để tìm ra vật liệu hấp thu các nhân phóng xạ này luôn được quan tâm, đặc biệt hơn là trong

lĩnh vực nghiên cứu tìm ra các vật liệu hấp thu các nhân phóng xạ này với hiệu suất hấp thu cao, giá thành rẻ và dễ chế tạo. Các chất tương tự Prussian blue có công thức AHCF là một polyme phối trí điển hình bao gồm A là các ion kim loại chuyển tiếp (ví dụ: Cu^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+}) và sự phối trí của các nhóm xyanua (CN). AHCF được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, bao gồm như lĩnh vực thông tin, lưu trữ năng lượng (Aguila và cộng sự, 2016), y sinh (Catala và cộng sự, 2017), nhuộm (Nowak-Krol và cộng sự, 2019) và đặc biệt là trong xử lý môi trường.

Cho đến nay, AHCF đã được công nhận là chất hấp thu hiệu quả nhất cho các ion Cs^+ về khả năng hấp thu và tính chọn lọc. Sự hấp thu hiệu quả của các ion Cs^+ vào AHCF là do không gian mạng (Tachikawa và cộng sự, 2017). Với cấu trúc lập phương tâm mặt, AHCF có các kênh hẹp đáng kể khoảng 3,2 Å trong cấu trúc của nó, tương đương với bán kính ion ngậm nước của Cs^+ (3,25 Å) (Liu và cộng sự, 2014), nhưng quá nhỏ cho sự khuếch tán của các ion khác với bán kính ngậm nước lớn hơn vào nó, Sr^{2+} (4,12 Å), Co^{2+} (4,23 Å) (Nightingale Jr, 1959). Ngoài ra, AHCF cũng cho thấy khả năng bền khi bị chiếu xạ bởi tia gamma (Nilchi và cộng sự, 2003).

Nhiều công bố về nghiên cứu khả năng hấp thu ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} dùng các vật liệu khác nhau. Tuy nhiên, chưa có những nghiên cứu chuyên sâu về khả năng hấp thu của các ion phóng xạ Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu AHCF. Chính vì vậy, chúng tôi lựa chọn đề tài: *“Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano và khả năng hấp thu ^{137}Cs , ^{60}Co và ^{90}Sr trong xử lý thải phóng xạ lỏng”* làm nội dung nghiên cứu để thực hiện luận án tiến sĩ.

Mục tiêu của luận án là:

Nghiên cứu và tổng hợp vật liệu nano hexacyanoferrate (II), (III) của các kim loại chuyển tiếp sử dụng để hấp thu ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co trong xử lý thải phóng xạ lỏng.

Phương pháp nghiên cứu:

Kết hợp giữa thực nghiệm với các mô hình lý thuyết, và so sánh các kết quả thực nghiệm đã công bố. Phương pháp cụ thể như sau: Tổng quan tài liệu; chọn lựa nguyên vật liệu để tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ với phương châm kinh tế, dễ chế tạo, hiệu quả hấp thu cao; các phương pháp xác định tính chất vật liệu; so sánh hiệu suất hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Bố cục của luận án:

Ngoài phần mở đầu, kết luận và tài liệu tham khảo, luận án được trình bày trong

3 chương chính như sau:

Chương 1. Tổng quan. Chương này trình bày tổng quan về tính chất của các kim loại Cs, Sr, Co, các nguồn ô nhiễm chính của ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{90}Sr cũng như một số nghiên cứu dùng các vật liệu khác nhau để hấp thu chúng; trình bày tổng quan về vật liệu Prussian Blue (PB), các chất tương tự PB, một số phương pháp tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và một số ứng dụng của chúng; trình bày tổng quan về các phương pháp xác định tính chất nano của vật liệu và trình bày tổng quan về một số kỹ thuật thực nghiệm xác định khả năng hấp thu của các thải phóng xạ.

Chương 2. Thực nghiệm. Chương này giới thiệu về quy trình chế tạo vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; cơ sở đánh giá chất lượng vật liệu nano được chế tạo; phương pháp xác định khả năng hấp thu bằng mô hình lý thuyết; phương pháp xác định hiệu suất hấp thu ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} qua thực nghiệm bằng kỹ thuật huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF).

Chương 3. Kết quả và thảo luận. Chương này trình bày kết quả tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, xác định tính chất vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; kết quả hấp thu vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đối với các ion Cs^+ , Co^{2+} , Sr^{2+} ; kết quả xác định hiệu suất hấp thu ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} bằng kỹ thuật TXRF. Mỗi phần trình bày kết quả, chúng tôi luôn đánh giá, thảo luận và so sánh với các nghiên cứu trước đây trong và ngoài nước.

Ý nghĩa khoa học

Về mặt lý thuyết, đây là một hướng nghiên cứu khoa học cơ bản và kỹ thuật trong lĩnh vực hấp thu, xử lý nước thải, ngoài ra còn được ứng dụng trong phân tích kim loại ở hàm lượng vết. Kết quả nghiên cứu cũng góp phần về mặt lý luận cho việc giải thích cơ chế của quá trình hấp thu các ion kim loại Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

Ý nghĩa thực tiễn

Về mặt thực tiễn, chúng tôi đã chế tạo thành công các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, ứng dụng chúng trong việc hấp thu các ion kim loại Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} góp phần xử lý môi trường nước, nhằm góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường, đặc biệt là ô nhiễm từ nguồn thải phóng xạ.

Tính mới của luận án

Đã chế tạo và thử nghiệm thành công các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và

$A_3[Fe(CN)_6]_2$ dùng hấp thu trên cả ba ion kim loại Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , mở ra hướng ứng dụng trong xử lý, thu gom nhân thải phóng xạ của Cs, Sr và Co - đây là vấn đề luôn được quan tâm của thế giới trong lĩnh vực công nghệ xử lý thải phóng xạ, nhà máy điện hạt nhân và kỹ thuật hạt nhân.

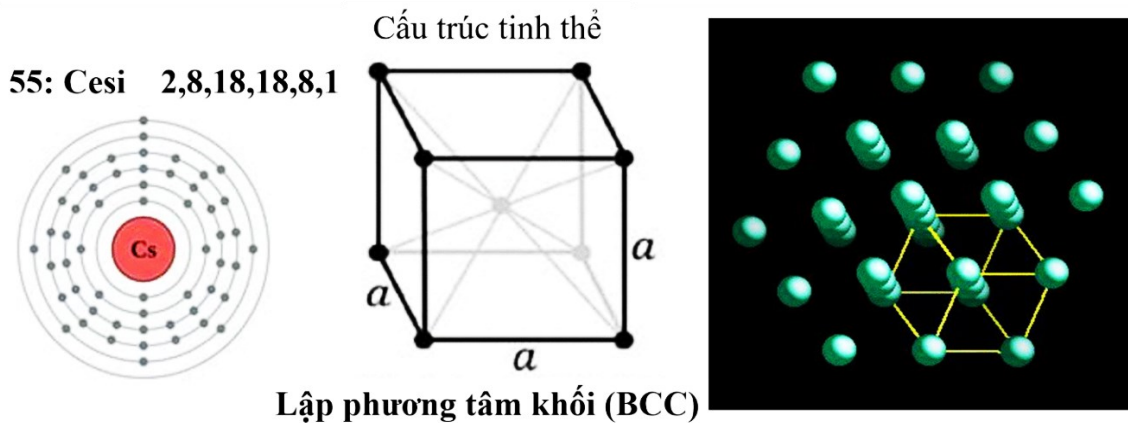
Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. Tổng quan về các nguyên tố Cs, Co và Sr

1.1.1. Nguyên tố Cs

1.1.1.1. Tính chất vật lý, hóa học của Cs và hợp chất

Cs (tiếng Latinh Caesius có nghĩa là "thiên thanh" hay "lam nhạt") được Robert Bunsen và Gustav Kirchhoff phát hiện nhờ quang phổ năm 1860 trong nước khoáng lấy từ Dürkheim, Đức. Cs là kim loại màu trắng bạc, có ánh kim. Ánh kim này nhanh chóng biến mất khi Cs tiếp xúc với không khí. Cs rất mềm (độ cứng 0,2 - là nguyên tố mềm nhất). Cs nóng chảy ở 29°C, là một trong ít các nguyên tố kim loại ở dạng lỏng trong điều kiện gần nhiệt độ phòng. Kim loại Cs có nhiệt độ sôi khá thấp, ở 666°C, thấp nhất trong tất cả các kim loại trừ thủy ngân. Cs tự do và các hợp chất dễ bay hơi của nó cháy cho ngọn lửa màu xanh lam (Hoàng Nhâm, 2006a). Ở dạng đơn chất, Cs có mạng tinh thể lập phương tâm khối. Hình 1.1 trình bày cấu trúc tinh thể của Cs.



Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể của Cs

Cs thuộc nhóm IA, là kim loại kiềm, có tính khử rất mạnh. Một số tính chất tiêu biểu của Cs được chỉ ra ở Bảng 1.1.

Bảng 1.1. Một số tính chất của nguyên tố Cs (Vũ Đăng Độ và cộng sự, 2010)

Các thông số	Nguyên tố Cs
Số thứ tự trong bảng HTTH	55
Khối lượng nguyên tử (g/mol)	132,905
Cấu hình electron	[Xe]6s ¹
Bán kính nguyên tử (nm)	0,274
Bán kính ion (nm)	0,167
Hằng số mạng (nm)	0,605
Khối lượng riêng (g/cm ³)	1,90
Nhiệt độ nóng chảy (K)	302,85
Nhiệt độ sôi (K)	973
Thế ion hóa (eV)	I ₁ (3,89), I ₂ (23,11)
Ái lực với electron (kJ/mol)	-45,5
Độ âm điện	0,86
Thế điện cực chuẩn E ⁰ (V)	-2,92
Số oxi hóa	0; +1
Tỉ số bình phương điện tích ion và bán kính Z ² /r	0,60

Cs tạo hợp kim với các kim loại kiềm khác (trừ Li). Hợp kim với tỷ lệ mol 41% Cs, 47% K và 12% Na có điểm nóng chảy thấp, - 78°C, thấp nhất trong bất kỳ hợp kim kim loại nào đã được biết đến. Nó tạo được hỗn hống với thủy ngân. Một vài hỗn hợp như: CsHg₂ có màu đen tạo ra ánh kim màu tím, trong khi CsHg có màu vàng ánh bạc.

Cs tan được trong amoniac lỏng và độ tan của nó khá cao. Dung dịch loãng có màu xanh lam và dẫn điện. Dung dịch với nồng độ cao hơn có màu đỏ đồng và có ánh kim (Hoàng Nhâm, 2006a).

Phần lớn các hợp chất của Cs chứa nguyên tố ở dạng cation Cs⁺, nó tạo liên kết ion với nhiều loại anion. Đối với các hợp chất thông thường, các muối Cs hầu như không màu, trừ những trường hợp đặc biệt, màu của muối là do màu của anion gây nên. Các muối Cs thường có nhiệt độ nóng chảy cao và dẫn điện khi nóng chảy. Các muối phosphat, acetat, cacbonat, halogenua, nitrat và sunfat của Cs đều tan trong nước. Các muối kép thường ít tan hơn, độ tan kém của Cesi nhôm sunfat được sử dụng để lấy Cs từ quặng. Muối kép với antimon (như CsSbCl₄), bismuth, cadimi, đồng, sắt, và chì cũng ít tan (Vũ Đăng Độ và cộng sự, 2010).

Khi đun nóng, Cs kết hợp với hydro tạo nên Cesi hydrua. Ở điều kiện thường và trong không khí khô Cs tự bốc cháy và tạo thành CsO₂. Nó phản ứng nổ với nước ngay ở nhiệt độ thấp, mạnh hơn các kim loại kiềm khác.

Cs₂O có màu da cam, nó tương tác với oxi ở ngay nhiệt độ thường tạo nên Cs₂O₂

màu vàng và CsO_2 màu hung - là những chất oxi hóa mạnh.

Cesi hydroxit (CsOH) là chất rắn màu trắng, nóng chảy ở 271°C , hút ẩm mạnh, dễ tan trong nước, là một bazơ cực mạnh, thông thường được coi là "bazơ mạnh nhất" (sau FrOH).

Giống như các cation kim loại, Cs^+ tạo phức với các bazơ Lewis trong dung dịch. Do có kích thước lớn, Cs^+ thường có số phối trí lớn hơn 6.

1.1.1.2. Sự ô nhiễm Cs

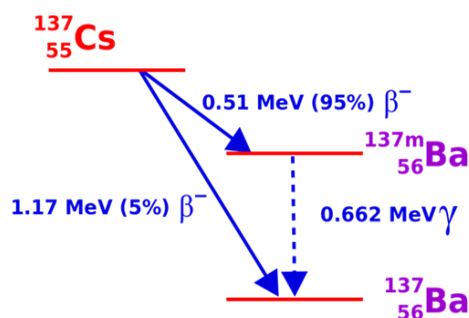
Cs có ít nhất 39 đồng vị đã biết, nhiều hơn bất kỳ một nguyên tố nào (ngoại trừ Franxi). Nguyên tử khối của các đồng vị này nằm trong khoảng từ 112 tới 151.

^{137}Cs là một đồng vị phóng xạ của Cs, được hình thành chủ yếu từ sự phân hạch hạt nhân của ^{235}U và ^{239}Pu trong các lò phản ứng. Đây là một trong số các sản phẩm phân hạch có nhiều vấn đề nhất trong nhóm có chu kỳ bán rã dài do nó dễ dàng di chuyển và phát tán trong tự nhiên bởi tính tan cao trong nước của các hợp chất hóa học tạo ra từ Cs. Bảng 1.2 trình bày một số đồng vị phóng xạ của Cs.

Bảng 1.2. Các đồng vị phóng xạ của Cs (Nguyễn Đức Vận, 2006)

Đồng vị	Chu kỳ bán rã	Hoạt độ riêng (Ci/g)	Loại phân rã	Năng lượng phân rã (MeV)		
				Alpha (α)	Beta (β)	Gamma (γ)
^{134}Cs	2,1 năm	1,300	β	-	0,16	1,6
^{135}Cs	$2,3 \cdot 10^3$ năm	0,0012	β	-	0,067	-
^{137}Cs	30,2 năm	88	β	-	0,19	-
$^{137\text{m}}\text{Ba}$ (95%) (sản phẩm phân rã từ ^{137}Cs)	2,6 phút	540×10^3		-	0,065	0,60

^{137}Cs có thời gian bán rã 30,2 năm. ^{137}Cs phân rã β^- về $^{137\text{m}}\text{Ba}$ thời gian sống của trạng thái kích thích đồng phân này xấp xỉ 2,6 phút và sau đó thành Ba bền. Sơ đồ phân rã được mô tả ở Hình 1.2.



Hình 1.2. Sơ đồ phân rã của ^{137}Cs

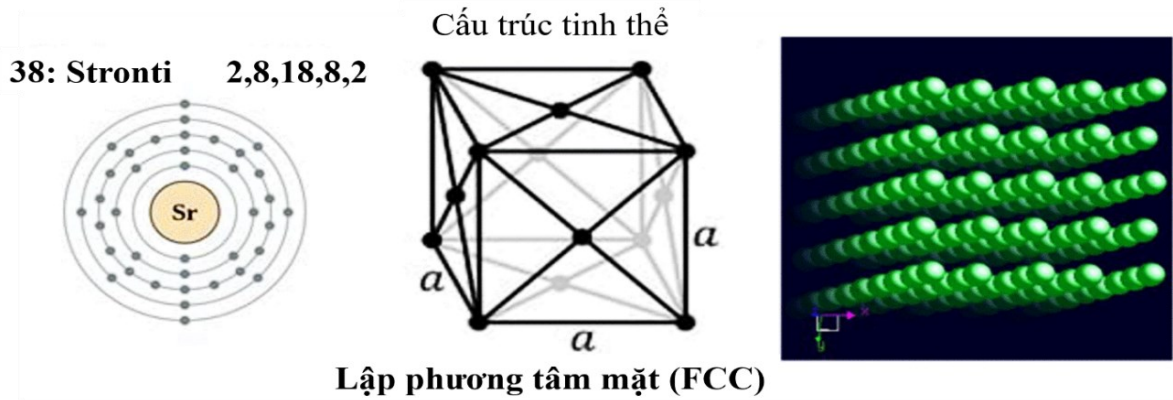
Sau khi đi vào cơ thể, Cs có thể di chuyển đều khắp cơ thể, chúng tập trung nhiều trong các mô mềm và khó bị đào thải (Sheha, 2012). Khoảng 10% Cs phóng xạ hấp thu được thải ra khỏi cơ thể tương đối nhanh theo tuyến mồ hôi và nước tiểu, 90% còn lại có chu kỳ bán rã sinh học khoảng 50 đến 150 ngày. Các thí nghiệm được tiến hành trên động vật là chó, kết quả chỉ ra rằng liều đơn 3,8 mCi (140 MBq, 4,1 μg ^{137}Cs) trên mỗi kilogram gây tử vong trong 3 tuần; một lượng nhỏ hơn có thể gây vô sinh và ung thư (Avery, 1995).

^{137}Cs phát ra tia gamma (~ 661 keV), ảnh hưởng mạnh đến nhiều cơ quan chức năng trong cơ thể. Nó tấn công và phá hủy các tế bào non trong tủy xương, gây ung thư máu (hay còn gọi là bệnh bạch cầu) và ung thư xương. Tia gamma tấn công vào nhân của các tế bào trên cơ thể người và làm cho cấu tạo của DNA bị hư hại hoặc bị phá hủy, từ đó gây đột biến DNA - dạng đột biến này có tác hại với cơ thể, đặc biệt là trẻ em và phụ nữ đang mang thai.

1.1.2. Nguyên tố Sr

1.1.2.1. Tính chất vật lý, hóa học của Sr và hợp chất

Sr được đặt theo tên của làng Strontian ở Scotland, nó được phát hiện trong các quặng lấy từ mỏ chì. Năm 1790, Adair Crawford là một bác sĩ tham gia vào việc điều chế bari, ông đã nhận thấy rằng các quặng ở Strontian thể hiện các tính chất khác nhau so với cách thông thường mà ông đã từng thấy, khoáng vật mới được đặt tên là Strontites. Sr là kim loại kiềm thổ, thuộc nhóm IIA, số hiệu nguyên tử 38. Sr là một loại kim loại mềm, có màu xám bạc hoặc hơi vàng. Về cấu trúc mạng tinh thể, Sr có cấu trúc lập phương tâm diện có cạnh $a = 6,05$ Å, mỗi nguyên tử Sr được bao quanh bởi 12 nguyên tử khác có khoảng cách giữa hai nguyên tử $d = 4,27$ Å. Ở nhiệt độ 488 K, Sr dạng α -Sr chuyển thành dạng β -Sr, có cấu trúc tinh thể lục phương ($a = 0,431$ nm, $c = 0,705$ nm). Ở 878K, β -Sr chuyển thành γ -Sr có cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối ($a = 0,484$ nm). Hình 1.3 trình bày cấu trúc tinh thể của Sr và Bảng 1.3 trình bày một số tính chất của Sr.



Hình 1.3. Cấu trúc tinh thể của Sr

Bảng 1.3. Một số thông số của nguyên tố Sr (Vũ Đăng Độ và cộng sự, 2010)

Các thông số	Nguyên tố Sr
Số thứ tự trong bảng HTTH	38
Khối lượng nguyên tử	87,62
Cấu hình electron	[Kr]5s ²
Bán kính nguyên tử (nm)	0,215
Bán kính ion (nm)	0,118
Hằng số mạng (nm)	a = 0,6072
Khối lượng riêng (g/cm ³)	2,60
Nhiệt độ nóng chảy (K)	1023
Nhiệt độ sôi (K)	1640
Thế ion hóa (eV)	I ₁ (5,76), I ₂ (11,03), I ₃ (43,6)
Độ âm điện theo Pauling	0,95
Thế điện cực chuẩn E ⁰ (V)	-2,89
Mức oxi hóa	0; +2
Tỉ số bình phương điện tích ion và bán kính Z ² /r	3,4

Trong tự nhiên, Sr có bốn đồng vị bền: ⁸⁸Sr là dạng phổ biến nhất, chiếm khoảng 82,5%. Ba đồng vị bền khác là ⁸⁴Sr chiếm 0,6%, ⁸⁶Sr chiếm 9,9% và ⁸⁷Sr chiếm 7,0%. Sr có trong tự nhiên chủ yếu là celestite (SrSO₄) và strontianite (SrCO₃), nó chứa khoảng 0,025% trong lớp vỏ trái đất (Vũ Đăng Độ và cộng sự, 2010).

Khi đun nóng, kim loại Sr tác dụng dễ dàng với hydro tạo thành hydrua ion SrH₂.

Khi để trong không khí ở nhiệt độ thường, Sr nhanh chóng tạo nên một lớp oxit màu vàng nhạt. Trong không khí ẩm tạo nên lớp cacbonat. Vì vậy, cần giữ kim loại này trong bình rất kín hoặc ngâm trong dầu hỏa khan.

Khi được đốt nóng trong không khí, Sr cháy tạo nên oxit SrO và phản ứng phát ra nhiều nhiệt.

Sr là một kim loại kiềm thổ, và cũng như kim loại kiềm, Sr có thể tan trong

amoniac lỏng cho dung dịch màu xanh thẫm. Khả năng tạo phức chất là không đặc trưng vì sự tạo phức là thuận lợi đối với những ion bé, có điện tích lớn và có obitan trống. Oxit của Stronti rất khó nóng chảy (246°C) và rất bền nhiệt (nhiệt độ sôi: 2500°C) do có năng lượng mạng lưới rất lớn (3913 kJ/mol). SrO dễ tương tác với nước tạo thành hydroxit và phản ứng sinh nhiệt. Ngoài ra có khả năng hút ẩm mạnh khi để trong không khí và có khả năng hấp thụ khí CO₂. Là oxit bazơ, SrO có thể tan trong dung dịch axit tạo thành muối. Ở nhiệt độ cao có thể bị kim loại kiềm, nhôm, silic khử đến kim loại. SrO₂ là chất bột màu trắng khó tan trong nước, khi đun nóng sẽ phân hủy thành oxit và oxi.

Stronti hydroxit, Sr(OH)₂, khan ở dạng bột màu trắng và tan nhiều trong nước. Khi kết tinh từ dung dịch thường ở dạng hydrat tinh thể không màu: Sr(OH)₂.nH₂O. Stronti hydroxit không bền với nhiệt, khi đun nóng sẽ mất nước và biến thành oxit. Sr(OH)₂ là một bazơ mạnh.

Đối với Sr, các muối clorua, bromua, iodua, nitrat, axetat, sunfat, xianua đều dễ tan; do có nhiệt hydrat hóa âm hơn so với các kim loại kiềm, muối của Sr kết tinh ở dạng hydrat tinh thể (Hoàng Nhâm, 2006b).

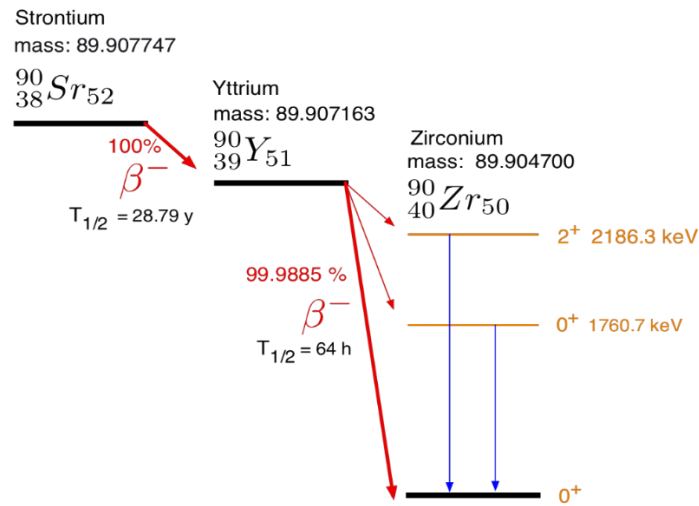
1.1.2.2. Sự ô nhiễm Sr

Stronti có 16 đồng vị từ ⁸¹Sr đến ⁹⁷Sr, không có đồng vị ⁹⁶Sr. Trong các đồng vị phóng xạ thì chỉ có ⁹⁰Sr có thời gian bán rã dài (28,8 năm). Chu kỳ bán rã của các nhân Sr khác là ít hơn 65 ngày. ⁹⁰Sr phân rã beta trừ và trở thành ⁹⁰Y, sau đó ⁹⁰Y tiếp tục phân rã bằng cách phát ra beta trừ có năng lượng lớn hơn, thời gian bán rã là 64 giờ để tạo thành ⁹⁰Zr (Bảng 1.4).

Bảng 1.4. Đồng vị phóng xạ của Sr tiêu biểu (Nguyễn Đức Vận, 2006)

Đồng vị	Chu kỳ bán rã	Hoạt độ riêng (Ci/g)	Kiểu phân rã	Năng lượng phân rã (MeV)		
				Alpha (α)	Beta (β)	Gamma (γ)
⁹⁰ Sr	28,8 năm	140	β	-	0,20	-
⁹⁰ Y	64 giờ	550	β	-	0,94	< 0,001 MeV

⁹⁰Sr là mối quan tâm chính về sức khỏe vì có liên quan đến năng lượng hạt beta từ ⁹⁰Y. Sơ đồ phân rã của ⁹⁰Sr được trình bày ở Hình 1.4.



Hình 1.4. Sơ đồ phân rã của ^{90}Sr

^{90}Sr khi đi vào cơ thể là mối quan tâm lớn nhất đối với sức khỏe. Khi vào cơ thể, ^{90}Sr hoạt động giống như canxi và dễ dàng kết hợp vào xương và răng do đó có thể gây ung thư xương, tủy xương và các mô mềm xung quanh xương (Steinhauser và cộng sự, 2013). Các tác dụng sinh học của Sr có liên quan đến sự tương đồng hóa học của nó với canxi và các nguyên tố khác trong nhóm IIA của bảng tuần hoàn. Do tính chất tương tự như canxi và hành vi tìm kiếm xương của nó, Sr tích tụ ở mức độ cao trong xương, có thể thay thế canxi trong quá trình trao đổi chất mô cứng và ở nồng độ cao cản trở sự phát triển bình thường của xương (Usuda và cộng sự, 2007). Đặc biệt, trẻ em dễ bị thừa Sr vì bộ xương chưa trưởng thành có tỷ lệ tái tạo xương cao và Sr ảnh hưởng xấu đến sự phát triển của xương. Stronti cromat được coi là nguyên nhân làm tăng tỷ lệ tử vong do ung thư phổi. Khả năng gây ung thư của Stronti cromat là do ion crom (VI) đi vào tế bào phổi và được chuyển hóa thành tác nhân gây độc gen (Watts và cộng sự, 2010).

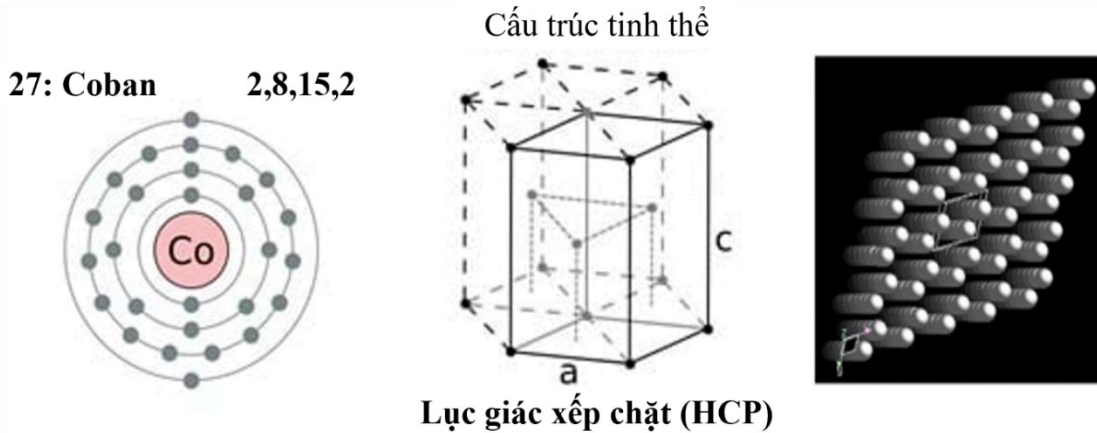
1.1.3. Nguyên tố Co

1.1.3.1. Tính chất vật lý, hóa học của Co và hợp chất

Co được biết đến từ thời cổ đại thông qua những hợp chất tạo cho thủy tinh có màu xanh dương đậm. George Brandt (1694 - 1768), là nhà khoa học đã phát hiện ra Co trong khoảng thời gian từ 1730 - 1737. Ông đã chứng minh rằng Co là nguồn gốc tạo ra màu xanh dương trong thủy tinh, mà trước đây được người ta cho là do bismuth.

Co là một kim loại cứng, có màu bạc trắng xuất hiện trong tự nhiên, chiếm phần lớn là đồng vị ^{59}Co (~100%). Co có cấu trúc mạng tinh thể lập phương 6 cạnh với $a = 2,5063 \text{ \AA}$, $c = 4,0795 \text{ \AA}$. Co có hai dạng thù hình: Ở điều kiện thường đến 417°C tồn tại ở dạng $\alpha\text{-Co}$, có mạng lục phương ($a = 2,5063 \text{ \AA}$, $c = 4,0795 \text{ \AA}$), đến khoảng 480°C tồn

tại dạng β -Co, có mạng lập phương tâm diện ($a = 3,5441 \text{ \AA}$). Hình 1.5 trình bày cấu trúc tinh thể của Co.



Hình 1.5. Cấu trúc tinh thể của Co

Co là kim loại thuộc nhóm VIIIB. Một số tính chất của Co được chỉ ra ở Bảng 1.5.

Bảng 1.5. Một số tính chất của nguyên tố Co (Vũ Đăng Độ và cộng sự, 2010)

Các thông số	Nguyên tố Co
Số thứ tự trong bảng HTTH	27
Khối lượng nguyên tử	58,933
Cấu hình electron	$[\text{Ar}]3d^74s^2$
Bán kính nguyên tử (nm)	0,125
Bán kính ion (nm)	$\text{Co}^{2+}(0,078), \text{Co}^{3+}(0,064)$
Khối lượng riêng (g/cm^3)	8,7
Nhiệt độ nóng chảy (K)	1767
Nhiệt độ sôi (K)	3173
Thế ion hóa (eV)	$I_1(7,86)$
Độ âm điện	1,88
Thế điện cực chuẩn E^0 (V)	-0,277; +1,842

Trong tự nhiên, Co được tìm thấy trong khoáng chất cobaltit, smaltite, erythrite và thường được tìm thấy trong sự liên kết với niken, bạc, chì, đồng và sắt. Kim loại Co tinh khiết được điều chế bằng cách giảm các hợp chất của nó bằng nhôm, cacbon hoặc hydro. Nó tương tự như sắt và niken trong các tính chất vật lý.

CoO là chất rắn dạng tinh thể lập phương kiểu NaCl và có thành phần không hợp thức, có màu lục và nóng chảy ở 1810°C . Khi đun nóng trong không khí có O_2 ở $400-500^\circ\text{C}$, CoO biến thành Co_3O_4 . CoO thể hiện rõ tính lưỡng tính, tan trong dung dịch kiềm mạnh, đặc và nóng tạo nên dung dịch màu xanh lam chứa ion $[\text{Co}(\text{OH})_2]^-$. $\text{Co}(\text{OH})_2$ có dạng kết tủa không nhầy, không tan trong nước, có cấu trúc lớp. $\text{Co}(\text{OH})_2$ màu hồng, trong không khí chuyển chậm thành $\text{Co}(\text{OH})_3$ có màu nâu. Tính lưỡng tính thể hiện rất

yếu ở Co(OH)_2 , tan trong dung dịch kiềm, đặc và nóng.

Khi tác dụng với dung dịch kiềm, các muối Co^{2+} mới đầu thường tạo kết tủa muối bazơ rồi sau đó mới tạo kết tủa của hidroxit. Muối Co(II) hầu hết có với các anion bền. Khi tan ở trong nước cho ion bát diện $[\text{Co(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ có màu đỏ hồng: $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Các dihalogenua khan có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cao, CoCl_2 nóng chảy ở 727°C và sôi ở 1049°C .

Những ion phức tứ diện $[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$, $[\text{CoI}_4]^{2-}$, $[\text{Co(OH)}_4]^{2-}$, $[\text{Co(SCN)}_4]^{2-}$, có màu xanh lam. Co(III) là chất bột không tan trong nước. Co_2O_3 có màu đen. Sau khi nung nóng, tinh thể lục phương Co_2O_3 kém bền, phân hủy ở 265°C tạo thành Co_3O_4 , chúng có thể bị H_2 , CO , Al hay bản thân kim loại khử đến Co_3O_4 . Co(III) oxit là chất oxi hóa mạnh: tác dụng với axit clohidric giải phóng khí clo và tác dụng với axit sunfuric giải phóng khí oxi.

Hidroxit Co(OH)_3 bền trong không khí, không tan trong nước (tích số tan 10^{-45}) và trong dung dịch NH_3 . Khi đun nóng nhẹ, mất bớt hơi nước biến thành $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ở nhiệt độ cao hơn Co(OH)_3 biến thành Co_3O_4 và CoO . Các muối đơn giản của Co(III) đều không bền đối với nước. Phương pháp chung để điều chế phức chất của ion Co(III) là oxi hóa muối Co(II) trong dung dịch bằng O_2 hay H_2O_2 khi có mặt chất xúc tác có hoạt tính bề mặt. Phức chất Co(III) bền hơn phức chất Co(II) do sự kết hợp những phân tử điện và cộng hóa trị (Hoàng Nhâm, 2005).

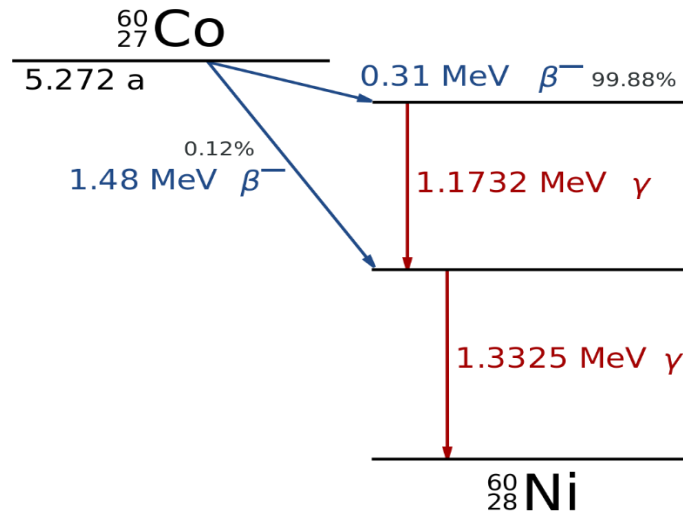
1.1.3.2. Sự ô nhiễm Coban

Coban có 9 đồng vị phóng xạ chủ yếu. Trong số đó, chỉ ^{57}Co và ^{60}Co có chu kỳ bán rã đủ dài cần quan tâm. Thời gian bán rã của tất cả các đồng vị khác ít hơn 80 ngày. ^{57}Co phân rã với thời gian bán rã 270 ngày do sự bắt electron quỹ đạo và phát gamma. Bảng 1.6 trình bày các đồng vị phóng xạ chính của Co.

Bảng 1.6. Các đồng vị phóng xạ chính của Co (Nguyễn Đức Vận, 2006)

Đồng vị	Chu kỳ bán rã	Hoạt độ riêng (Ci/g)	Kiểu phân rã	Năng lượng phân rã (MeV)		
				Alpha (α)	Beta (β)	Gamma (γ)
^{57}Co	270 ngày	8,600	Bắt electron	-	0,019	0,1366
^{60}Co	5,3 năm	1,100	β	-	0,097	1,1732 1,1332

^{60}Co có chu kỳ bán rã là 5,3 năm bằng cách phát beta trừ và phát gamma. Hình 1.6 mô tả quá trình phân rã phóng xạ của ^{60}Co .

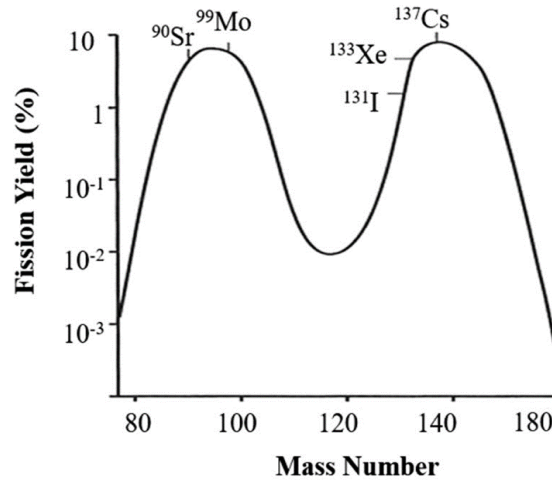


Hình 1.6. Sơ đồ phân rã của ^{60}Co

Co là chất oxy hóa mạnh tạo ra các gốc tự do, do đó gây ra tổn thương DNA. Độc tính của Co tương đối thấp so với nhiều kim loại khác. Tác dụng độc hại của nó ở nồng độ cao hơn ảnh hưởng chủ yếu đến phổi, dẫn đến hen suyễn, viêm phổi và thở khò khè. Dùng quá liều Co (> 5 mg/ngày) có thể dẫn đến chức năng tuyến giáp bất thường, đa hồng cầu và sản xuất quá mức các tế bào hồng cầu (tạo hồng cầu), làm tăng sản xuất hormone erythropoietin (Jomova và cộng sự, 2011). ^{60}Co phát bức xạ gamma với năng lượng cao, do đó việc tiếp xúc với ^{60}Co bên ngoài (chiếu xạ ngoài) có thể làm tăng nguy cơ ung thư. Hầu hết ^{60}Co khi đi vào cơ thể qua đường tiêu hóa thì bị bài tiết qua phân; tuy nhiên, một lượng nhỏ được hấp thụ bởi gan, thận hoặc mô xương có thể gây ung thư do tiếp xúc bên trong với bức xạ gamma (Leysens và cộng sự, 2017).

1.1.4. Các phương pháp loại bỏ và thu hồi ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co

Ô nhiễm phóng xạ đã trở thành vấn đề môi trường quan trọng ở nhiều quốc gia trên thế giới do một lượng lớn phóng xạ được tạo ra từ các vụ thử nghiệm vũ khí hạt nhân hay những tai nạn xảy ra trong các nhà máy điện hạt nhân do động đất và sóng thần. Hơn nữa, chất thải hạt nhân được thải từ nhà máy điện hạt nhân là một nguồn phóng xạ tiềm tàng trong môi trường sống của con người (Myasoedov và cộng sự, 2015). ^{137}Cs và ^{90}Sr là các sản phẩm phân hạch chính hình được thành từ phản ứng phân hạch hạt nhân của ^{235}U (Hình 1.7), ^{60}Co là sản phẩm kích hoạt neutron được hình thành từ các vật liệu cấu trúc trong lò phản ứng hạt nhân.



Hình 1.7. Xác suất tạo thành các sản phẩm phân hạch từ hạt nhân ^{235}U (Hasan và cộng sự, 2020)

Các đồng vị phóng xạ ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co có thời gian bán rã dài đồng thời phát ra các tia bức xạ năng lượng cao. Do đó việc xử lý chất thải phóng xạ lỏng đang được các nhà khoa học quan tâm, bởi tầm quan trọng của nó đối với việc bảo vệ sức khỏe con người và môi trường khỏi tác động bất lợi của bức xạ liên quan đến các chất thải này.

Để giảm thiểu ô nhiễm phóng xạ trong môi trường nước, nhiều kỹ thuật khác nhau đã được sử dụng như quá trình keo tụ (Kamaraj và cộng sự, 2015), thẩm thấu ngược (Ding và cộng sự, 2015), trao đổi ion (Pavel và cộng sự, 2014), hấp thu (Khandaker và cộng sự, 2017), v.v. đã được nghiên cứu để loại bỏ các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} khỏi dung dịch nước và các ưu, nhược điểm của những phương pháp này được trình bày trong Bảng 1.7 (Crini và cộng sự, 2019; Rahman và cộng sự, 2011). Trong số các kỹ thuật này, phương pháp hấp thu được đánh giá là kinh tế, linh hoạt và dễ vận hành.

Bảng 1.7. Các phương pháp loại bỏ và thu hồi ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+}

Phương pháp	Các nghiên cứu	Ưu điểm	Nhược điểm
Trao đổi ion	Cs^+ : (Rovira và cộng sự, 2019; Wiley, 1978) Sr^{2+} : (Garai và cộng sự, 2019) Co^{2+} : (Attallah và cộng sự, 2020)	Công nghệ đơn giản; Các quy trình dễ dàng kiểm soát và bảo trì; Dễ sử dụng; Tương đối rẻ tiền và hiệu quả để loại bỏ kim loại đến ngưỡng ppb; Có thể chọn lọc cho một số kim loại nhất định (với một loại nhựa đặc hiệu).	Chi phí bảo trì cao, thay thế tốn thời gian; Khối lượng xử lý lớn đòi hỏi các cột rất lớn; Bảo hòa và tắc nghẽn nhanh chóng; Hạt dễ bị hôi bởi các chất hữu cơ; Yêu cầu xử lý hóa lý trước; Hiệu suất nhạy với độ pH;

			Nhựa đặc hiệu còn hạn chế; Loại bỏ chất trao đổi sau khi dùng.
Keo tụ	Cs ⁺ : (Adella và cộng sự, 2017) Sr ²⁺ : (Su và cộng sự, 2020) Co ²⁺ : (Adellavà cộng sự, 2017); (Suvà cộng sự, 2020)	Quy trình đơn giản; Hóa chất có sẵn trên thị trường; Chi phí, vốn thấp; Nhanh chóng và hiệu quả để loại bỏ các chất gây ô nhiễm không hòa tan.	Chất xúc tác không thể tái sử dụng; Giám sát hóa lý của nước thải (pH); Chất thải nhiều.
Lọc	Cs ⁺ : (Kim và cộng sự, 2020) Sr ²⁺ : (Knobel và cộng sự, 1992) Co ²⁺ : (Jia và cộng sự, 2018)	Thiết bị có sẵn trên thị trường; Ít tốn diện tích; Đơn giản, nhanh chóng và hiệu quả, ngay cả ở nồng độ cao; Không cần hóa chất;	Chi phí đầu tư thường quá cao đối với các ngành công nghiệp vừa và nhỏ; Yêu cầu năng lượng cao; Thiết kế của hệ thống lọc màng có thể khác nhau
Thẩm thấu ngược	Cs ⁺ : (Kakehi và cộng sự, 2017) Sr ²⁺ : (Dang và cộng sự, 2016) Co ²⁺ : (Dangvà cộng sự, 2016)	Phát sinh chất thải rắn thấp; Loại bỏ hiệu quả các hạt, chất rắn lơ lửng.	với các đối tượng khác nhau; Chi phí bảo trì và vận hành cao; Hệ thống áp suất cao, bị giới hạn bởi áp suất thẩm thấu; Không thể tái sử dụng màng lọc; Màng hữu cơ bị phá hủy bởi bức xạ; Tắc nghẽn màng nhanh; Tốc độ dòng chảy thấp; Yêu cầu độ nhớt thấp.
Tách màng	Cs ⁺ : (Dulama và cộng sự, 2008); (Mohapatra và cộng sự, 2015) Sr ²⁺ : (Mohapatravà cộng sự, 2015) Co ²⁺ : (Dulamavà cộng sự, 2008)		Màng hữu cơ bị phá hủy bởi bức xạ; Tắc nghẽn màng nhanh; Tốc độ dòng chảy thấp; Yêu cầu độ nhớt thấp.
Hấp thu	Cs ⁺ : (Arnal và cộng sự, 2013); (Talaie và cộng sự, 2012) Sr ²⁺ : (Voronina và cộng sự, 2020); (Rabideau và cộng sự, 2005) Co ²⁺ : (Hashemzadeh và cộng sự, 2019); (Hashemzadeh và cộng sự, 2020)	Công nghệ đơn giản; Đáp ứng tốt với nhiều quy trình xử lý; Nhiều đối tượng có thể hấp thu; Hiệu suất cao, nhanh chóng; Nước sau khi xử lý đạt chất lượng cao.	Hiệu suất phụ thuộc vào loại vật liệu.
Kết tủa	Cs ⁺ : (Osmanlioglu, 2018)	Công nghệ đơn giản; Hiệu quả về kinh tế;	Cần dùng hóa chất để xử lý;

	Sr ²⁺ : (Warrant và cộng sự, 2013) Co ²⁺ : (Osmanlioglu, 2018)	Phù hợp với nồng độ chất ô nhiễm cao;	Giám sát hóa lý của nước thải (pH); Không hiệu quả trong việc loại bỏ các ion kim loại ở nồng độ thấp.
Tách chiết dung môi	Cs ⁺ : (Norato và cộng sự, 2003); (Dash và cộng sự, 2012) Sr ²⁺ : (Wood và cộng sự, 1997); (Attallah và cộng sự, 2018); (Dutta và cộng sự, 2013) Co ²⁺ : (Swain và cộng sự, 2015)	Chủ yếu được sử dụng cho quy mô lớn, nồng độ chất gây ô nhiễm cao; Thao tác dễ thực hiện; Khả thi về mặt kinh tế; Chi phí vận hành tương đối thấp ; Tái sử dụng dung môi chiết.	Vốn đầu tư cao (thiết bị). Không kinh tế khi nồng độ chất ô nhiễm thấp (<0,5 g/L); Sử dụng khối lượng lớn dung môi chiết xuất hữu cơ; Sử dụng dung môi độc hại; Nguy cơ cháy từ việc sử dụng dung môi hữu cơ.

Từ các ưu, nhược điểm của các phương pháp loại bỏ và thu hồi trên, có thể thấy rằng phương pháp hấp thu được chú ý nhiều do dễ vận hành, chi phí thấp và tiêu thụ ít năng lượng hơn (Wang và cộng sự, 2017). Một số vật liệu được nghiên cứu để xử lý nước có chứa các ion Cs⁺, Sr²⁺, Co²⁺ cho thấy khả năng đáp ứng tốt của phương pháp hấp thu được trình bày trong Bảng 1.8.

Bảng 1.8. Các vật liệu dùng để hấp thu các ion Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺

Chất hấp thu	pH	Khả năng	TLTK
		hấp thu (mg/g)	
Cs⁺			
Copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica	7,7	17,1	(Sangvanich và cộng sự, 2010)
Zeolite A	6,0	208,7	(El-Kamash, 2008)
Magnetic PB/GO	7,0	55,6	(Yang và cộng sự, 2014)
Montmorillonite-iron oxide composite	6,5	52,6	(Liu và cộng sự, 2014)
Conjugate adsorbent	7,0	77,7	(Awual và cộng sự, 2014)
Ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile	6,5	81,3	(Torad và cộng sự, 2012)
Cs ⁺ - imprinted polymer nanoparticle	9,0	50,0	(Shamsipur và cộng sự, 2013)
Poly(AAc-co-B18C6Am) hydrogels	6,0	74,6	(Yu và cộng sự, 2017)
Prussian Blue/Fe ₃ O ₄	7,0	280,8	(Jang và cộng sự, 2016)
CuHCF-cellulose hydrogel	7,0	309,0	(Kim và cộng sự, 2017)
CuHCF/MWCNT	7,0	310,0	(Kim và cộng sự, 2017)
MOF/KNiFC	5,0	153,0	(Naeimi và cộng sự, 2017)

Sr^{2+}			
Amorphous zirconium phosphates	11,4	134,2	(Jian và cộng sự, 2016)
Zr-MOF	7,0	7,548	(Zhu và cộng sự, 2015)
Zirconium phosphate on active carbon	6,0	2,9	(Aguila và cộng sự, 2016)
ZrO ₂ -TiO ₂	9,0	28,01	(Nagy và cộng sự, 1980)
Zirconium phosphate	1,0	34	(Tel và cộng sự, 2010)
Fower-like α -ZrP	4,0	293,43	(Mu và cộng sự, 2017)
Titanate nanofibers	7,0	55,2	(Nenoff và cộng sự, 1996)
PAN-zeolite	7,0	44,43	(Sungworawongpana và cộng sự, 2011)
Carboxymethylated cellulose	4,0	108,7	(Faghihian và cộng sự, 2013)
Graphene oxide	6,5	23,83	(Liu và cộng sự, 2015)
ZrP-SO ₃ H	4,0	183,21	(Mu và cộng sự, 2019)
Nb-doped WO ₃	7,0	54,39	(Liu và cộng sự, 2015)
Co^{2+}			
MWCNT/IO		10,61	(Ibezim-Ezeani và cộng sự, 2010)
Silica SBA-15		181,67	(Guo và cộng sự, 2013)
SiO ₂ /Nb ₂ O ₅ /ZnO		0,518	(Rámila và cộng sự, 2003)
Ordered Micro- and Mesoporous/SiO ₂		8,43	(Andersson và cộng sự, 2004)
Magnetite Based Nanocomposites		43,292	(Tizro và cộng sự, 2017)
GO-NH ₂		116,35	(FangFang và cộng sự, 2014)

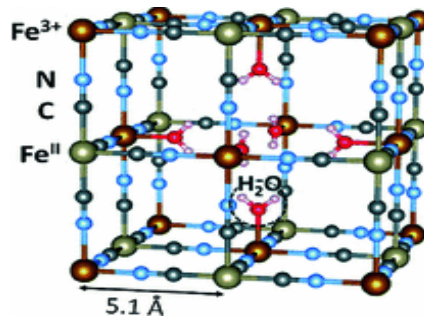
Trong các loại vật liệu hấp thu trên thì vật liệu nano nổi lên như một loại vật liệu thú vị với các ứng dụng thực tế. Các hạt nano với nhiều lợi thế về tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích cao hơn so với vật liệu khối. Trong đó, các vật liệu Prussian Blue và vật liệu tương tự Prussian Blue như hexacyanoferrat của các kim loại chuyển tiếp (MHCFs) là hợp chất phức hợp rất bền, không bị phá hỏng bởi nước, hứa hẹn đầy tiềm năng trong việc xử lý thải phóng xạ lỏng (Jassal và cộng sự, 2015)

1.2. Tổng quan về vật liệu nano họ prussian blue

1.2.1. Vật liệu nano họ Prussian Blue

Prussian Blue (PB) hay sắt (III) hexacyanoferrate (II) còn được gọi là ferric ferrocyanide. Đây là một phức chất của các hợp chất phối trí tổng hợp có lịch sử lâu đời khoảng 300 năm (Sharpe, 1976; Dunbar và cộng sự, 1997). Cấu trúc của PB được coi là mẫu nguyên thủy của hexacyanua kim loại chuyển tiếp đa nhân. Bằng chứng chỉ ra

ràng, nó được phát hiện tình cờ từ khoảng năm 1704 đến 1707 bởi nhà sản xuất sơn Diesbach ở Berlin. PB được bí mật sản xuất với số lượng lớn từ năm 1708 đến năm 1716 cho mục đích thương mại (Riederer và cộng sự, 1997). Công thức sản xuất nó vẫn là một bí mật cho đến năm 1724, sau khi nó được mô tả và xuất bản bởi John Woodward (Woodward, 1724). Vào thời điểm phát hiện ra, PB chủ yếu được sử dụng làm chất màu cho sơn, sơn mài, mực in, thuốc nhuộm quần áo vì nó rẻ hơn, sẵn có, dễ dàng sản xuất so với ultramarine hoặc các sắc tố xanh khác đã được sử dụng (Holtzman, 1945). Theo truyền thống, hợp chất PB được biết là tồn tại trong ít nhất hai hình thức là $AFe^{III}[Fe^{II}(CN)_6].1\div5H_2O$, trong đó A là các cation kim loại kiềm và $Fe^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_{3/4}.3,5\div4H_2O$ (Buser và cộng sự, 1977). Hình 1.8 mô tả cấu trúc ô đơn vị của PB, trong 1 ô, nguyên tử Fe liên kết với các nguyên tử Fe khác thông qua cầu xyanua tạo thành khối lập phương tâm mặt (Muñoz và cộng sự, 2018; Robin, 1962).

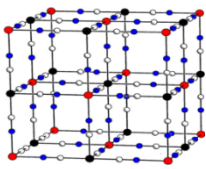
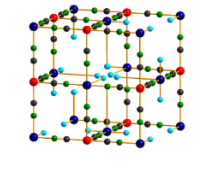
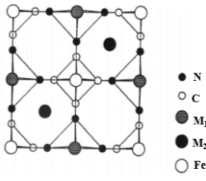
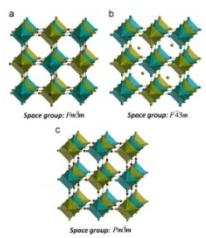


Hình 1.8. Cấu trúc ô đơn vị của Prussian Blue

1.2.2. Cấu trúc tinh thể của nano $A_2[Fe(CN)_6]$

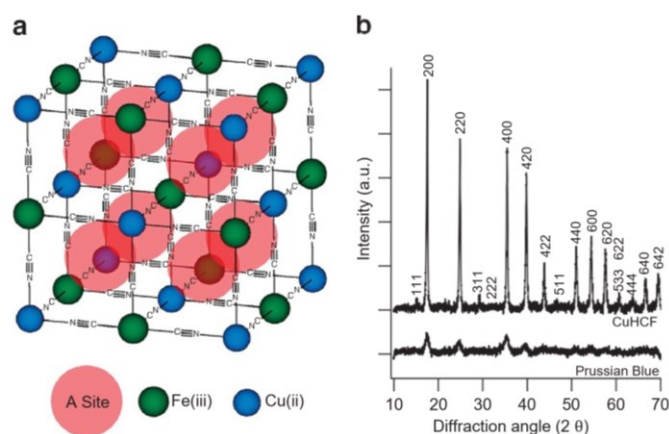
Vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ là một phức chất thuộc họ Prussian Blue (PB), được gọi là hexacyanoferrates (II), trong đó A các kim loại chuyển tiếp bao gồm (Cu, Ni, Co). Cấu trúc tinh thể có dạng lập phương được trình bày ở Bảng 1.9 (Adak và cộng sự, 2011; Avila và cộng sự, 2008; Kaye và cộng sự, 2007; Ratuszna và cộng sự, 1995). Dọc theo các cạnh hình lập phương, thứ tự các nguyên tử sắp xếp như sau: Fe-C=N-A-N=C-Fe. Cả hai ion Fe và A được phối trí theo hình bát diện bởi sáu nguyên tử C và sáu nguyên tử N tương ứng. Khối bát diện của FeC_6 và AN_6 đều đối xứng, không bị méo và các khối bát diện được liên kết thông qua cầu xyanua nhưng khoảng cách giữa nguyên tử A và nguyên tử N lớn hơn so với khoảng cách giữa nguyên tử Fe và nguyên tử C. Trường hợp với A là kim loại Cu, thì khối bát diện của CuN_6 lớn gần gấp đôi so với FeC_6 , nhưng đối với các ion kim loại khác thì tỉ lệ này giảm (Juszczuk và cộng sự, 1994b; Ratuszna và cộng sự, 1995).

Bảng 1.9. Cấu trúc tinh thể của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$

Tên phức chất	Cấu trúc và nhóm không gian	Hằng số mạng	Hình ảnh	TLTK
$M_2[Fe(CN)_6].nH_2O$ trong đó (M = Mn, Co, Ni, Cu).	Lập phương tâm mặt Màu đỏ (M), đen (Fe), trắng (C) và xanh (N)			(Kaye và cộng sự, 2007).
$T_2[Fe(CN)_6].xH_2O$ trong đó (T = Ni, Cu)	Lập phương Pm3m			(Avila và cộng sự, 2008)
	$Cu_2[Fe(CN)_6].9,9H_2O$	9,96 Å		
	$Ni_2[Fe(CN)_6].10,5H_2O$ O	10,06 Å		
$M_2[Fe(CN)_6].mH_2O$	Lập phương F43m			(Ratuszn a và cộng sự, 1995)
	$Cu_2[Fe(CN)_6].H_2O$	10,02 Å		
	$Ni_2[Fe(CN)_6].0,5H_2O$	10,08 Å		
$M^{II}_2[Fe^{II}(CN)_6].nH_2O$	Lập phương Pm3m			(Adak và cộng sự, 2011)
	$Cu_2[Fe(CN)_6].16H_2O$	9,96 Å		
	$Co_2[Fe(CN)_6].18H_2O$	10,26 Å		
	$Ni_2[Fe(CN)_6].18H_2O$	10,07 Å		

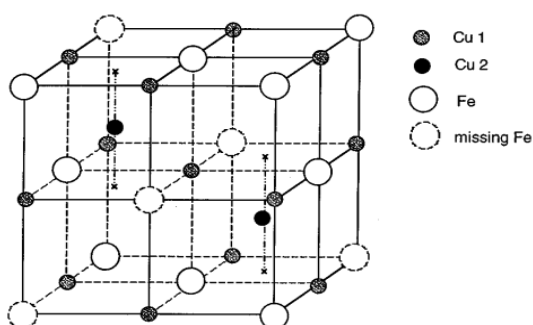
1.2.2.1. Cấu trúc tinh thể của nano $Cu_2[Fe(CN)_6]$

Copper hexacyanoferrate hay $Cu_2[Fe(CN)_6]$ được điều chế có cấu trúc lập phương (Wessells và cộng sự, 2011a). Hình 1.9a cho thấy $Cu_2[Fe(CN)_6]$ có cấu trúc tinh thể PB, trong đó các kim loại chuyển tiếp được phối trí theo hình bát diện, các nguyên tử Cu và Fe được liên kết bởi các phối tử CN, tạo thành cấu trúc lập phương tâm mặt với hằng số mạng là 10,1 Å. Mỗi ô trong số tám ô con của ô đơn vị chứa một 'vị trí A' lớn có thể bị chiếm bởi các cation kiềm ngậm nước như Cs^+ , K^+ ,... Các ion ngậm nước có thể dễ dàng đi qua giữa một vị trí A và vị trí tiếp theo qua các kênh theo hướng (1,0,0). Mạng lưới ba chiều của các vị trí A và các kênh cho phép vận chuyển Cs^+ , K^+ nhanh chóng được chèn vào và tiếp cận toàn bộ cấu trúc. Hình 1.9b là nhiễu xạ tia X của $Cu_2[Fe(CN)_6]$ và PB với các đỉnh đặc trưng (200), (220), (400), (420), (422), (440), (620), (622).



Hình 1.9. (a) Cấu trúc tinh thể, (b) Nhiễu xạ tia X của nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Wessells và cộng sự, 2011a)

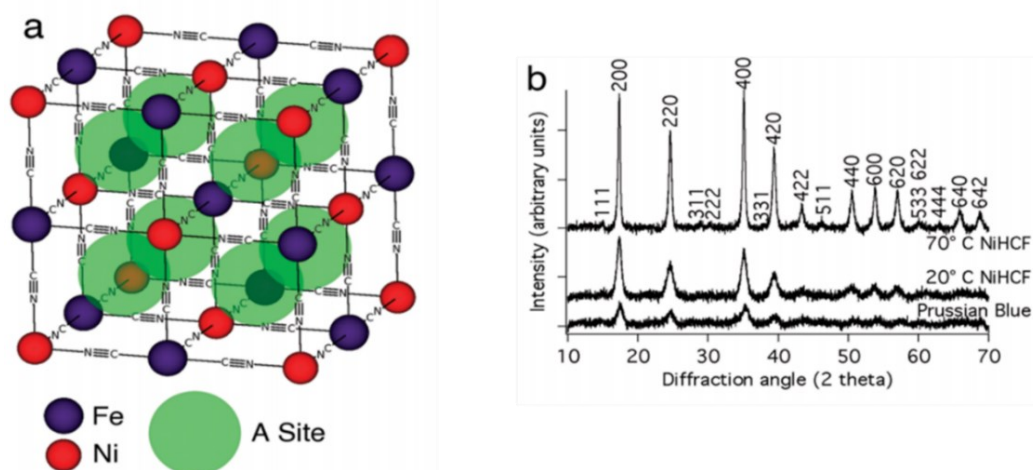
S. Ayrault và cộng sự cũng đã điều chế thành công vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có cấu trúc dạng lập phương tâm mặt ($\text{Fm}3\text{m}$) với hằng số mạng 10,1Å (Ayrault và cộng sự, 1998). Hình 1.10 cho thấy, trong cấu trúc $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có Cu 1 4b và Cu2 8c, trong đó Cu1 liên kết với các ion Fe thông qua cầu xyanua cố định trong cấu trúc còn Cu 2 không liên kết với ion Fe nên các nguyên tử Cu2 linh động hơn Cu1.



Hình 1.10. Cấu trúc dạng lập phương tâm mặt của vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Ayrault và cộng sự, 1998)

1.2.2.2. Cấu trúc tinh thể của nano $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

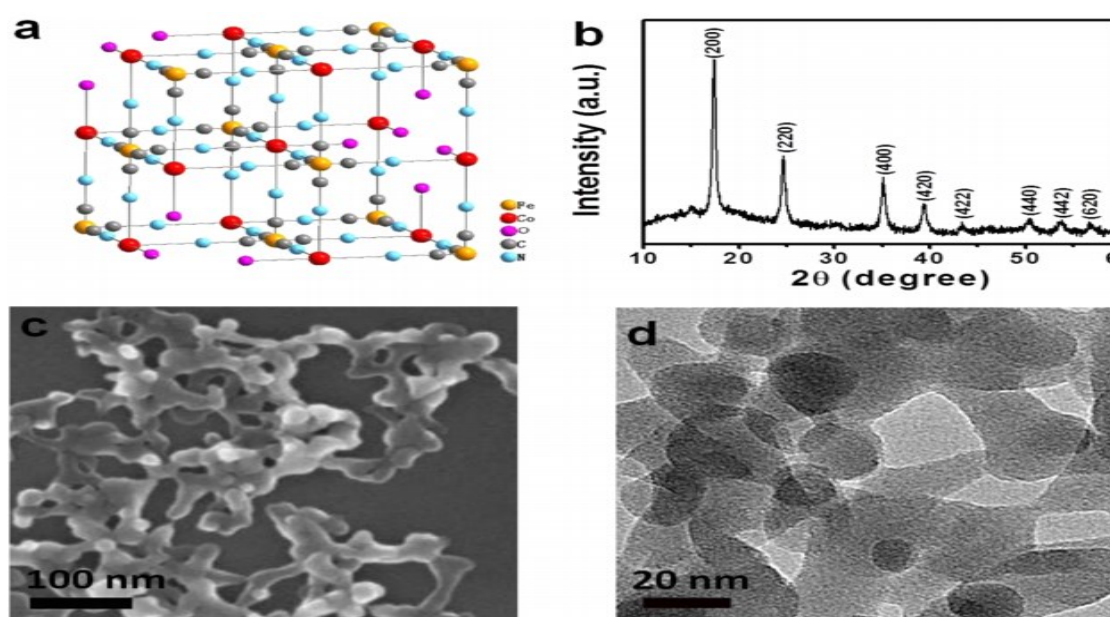
Nano niken hexacyanoferrat hay $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ đã được chế tạo bởi Colin. D Wessells cùng các cộng sự (Wessells và cộng sự, 2011b). Hình 1.11 cho thấy nano $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có dạng lập phương, dọc theo cạnh hình lập phương các nguyên tử sắp xếp theo thứ tự: Fe-C=N-Ni-N=C-Fe. Phổ XRD được chụp ở nhiệt độ 70°C có cấu trúc tinh thể cao hơn ở 20°C với các đỉnh đặc trưng (200), (220), (400), (420), (422), (440), (620), (622).



Hình 1.11. (a) Cấu trúc lập phương, (b) Phổ XRD của vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Wessells và cộng sự, 2011b)

1.2.2.3. Cấu trúc tinh thể của nano $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Cobalt hexacyanoferrate hay $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ đã được F. Zhao và cộng sự chế tạo thành công (Zhao và cộng sự, 2014). Nano $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ được tạo ra có dạng lập phương, kích thước 20 nm liên kết với nhau tạo thành mạng lưới xốp thông qua hình ảnh SEM và TEM như Hình 1.12. Phổ XRD cho thấy xuất hiện các đỉnh đặc trưng lần lượt là (200), (220), (400), (420), (422), (440), (620), (622). Hằng số mạng 10,37 Å và có sự khác nhau nhẹ là do sự tăng nồng độ đầu khác nhau trong mẫu (Kumar và cộng sự, 2018a)



Hình 1.12. (a) Sơ đồ cấu trúc, (b) Nhiễu xạ tia X, (c) Hình ảnh SEM, (d) Hình ảnh TEM của nano $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Zhao và cộng sự, 2014)

1.2.3. Cấu trúc tinh thể của nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$

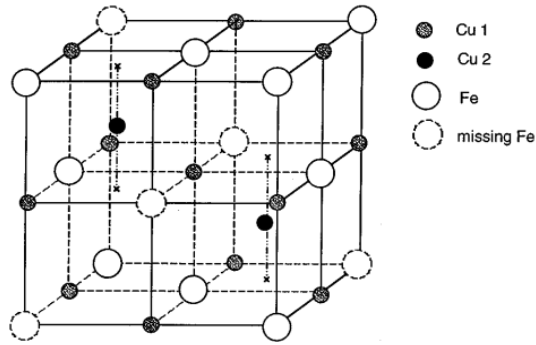
Vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ là một phức chất thuộc họ PB còn được gọi là hexacyanoferrates (III), trong đó A các kim loại chuyển tiếp bao gồm (Cu, Ni, Co). Cấu trúc tinh thể có dạng lập phương như Bảng 1.10 (Adak và cộng sự, 2011; Ratuszna và cộng sự, 1995). Dọc theo các cạnh hình lập phương, các nguyên tử sắp xếp theo thứ tự sau: Fe-C=N-A-N=C-Fe. Cả hai ion Fe và A được phối trí theo hình bát diện bởi sáu nguyên tử cacbon và sáu nguyên tử nitơ tương ứng. Khối bát diện của FeC_6 và AN_6 đều đối xứng, không bị méo và các khối bát diện được liên kết thông qua cầu CN. Cấu trúc của nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ chỉ khác biệt cơ bản so với nano $A_2[Fe(CN)_6]$ là sự thiếu hụt cation A^{2+} trong các ô đơn vị. Các ion kim loại chuyển tiếp A có thể chiếm các vị trí bên trong khối bát diện AC_6 và ở các vị trí trống nằm giữa khối bát diện (Juszczyk và cộng sự, 1994a; Ratuszna và cộng sự, 1995).

Bảng 1.10. Cấu trúc tinh thể của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$

Tên phức chất	Cấu trúc và nhóm không gian	Hằng số mạng	Hình ảnh	TLTK
$M^{II}_3[Fe^{III}(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$	$Cu_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 18H_2O$ (Fm3m)	10,03 Å		(Adak và cộng sự, 2011)
	$Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 14H_2O$ (F43m)	10,20 Å		
	$Co_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 17H_2O$ (F43m)	10,09 Å		
$M_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot mH_2O$	Lập phương F43m			(Ratuszna và cộng sự, 1995)
	$Co_3[Fe(CN)_6]_2$	10,30 Å		
	$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$	10,23 Å		

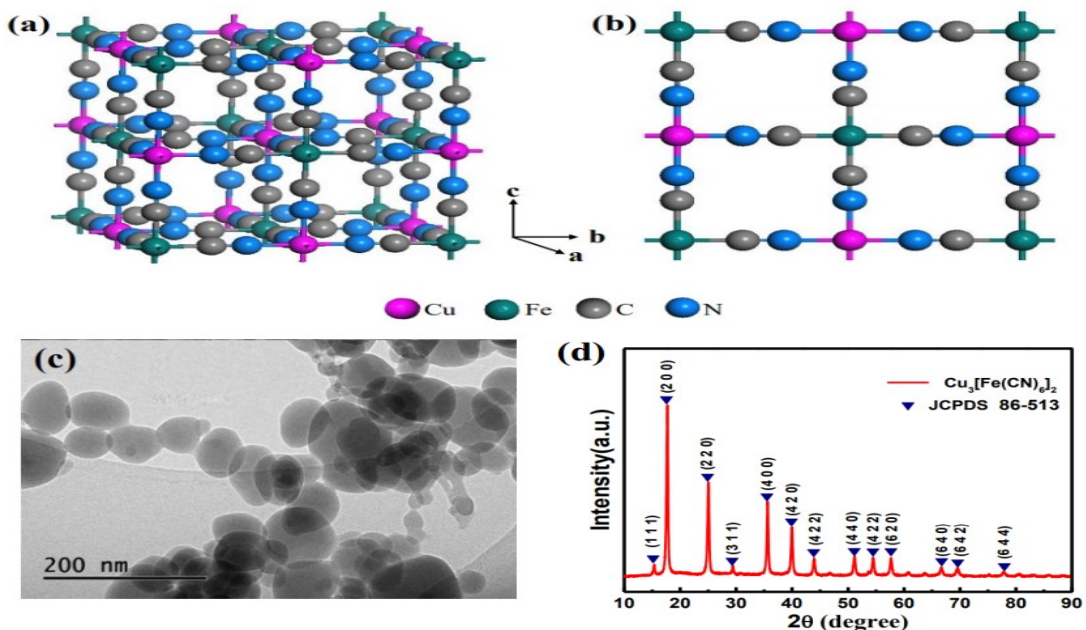
1.2.3.1. Cấu trúc tinh thể của nano $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$

S. Ayrault và cộng sự đã điều chế thành công nano $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ (Ayrault và cộng sự, 1998). Hình 1.13 cho thấy, $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ có cấu trúc dạng lập phương tâm mặt (Fm3m) với hằng số mạng 9,98 Å. Trong cấu trúc $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ chỉ có Cu 1 4b, trong đó Cu 1 liên kết với các ion Fe thông qua cầu xyanua được cố định trong cấu trúc.



Hình 1.13. Cấu trúc của vật liệu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (Ayrault và cộng sự, 1998)

Sau đó, Jiao và cộng sự đã tổng hợp $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ có cấu trúc tinh thể dạng lập phương (Chen và cộng sự, 2013; Jiao và cộng sự, 2017), thuộc nhóm không gian $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, với hằng số mạng 10,1 Å. Trong Hình 1.14, phức chất bát diện $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ và Cu^{2+} được nối với anion ($\text{C}\equiv\text{N}$) mạch thẳng thành một mạng lập phương đơn giản (FCC). Các quả bóng màu hồng và xanh lá cây đậm tượng trưng cho các nguyên tử Cu và Fe, các quả bóng màu xám và xanh lam tượng trưng cho các nguyên tử C và N tương ứng. Phổ XRD với các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng phù hợp với phổ chuẩn JCPDS-86-513. Kích thước tinh thể của $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ khoảng $30 \div 80$ nm (Chen và cộng sự, 2013; Jiao và cộng sự, 2017).

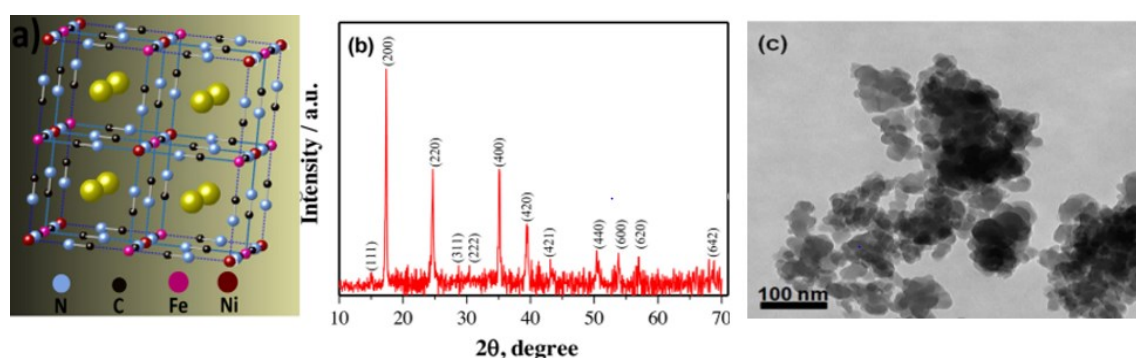


Hình 1.14. (a), (b) Cấu trúc tinh thể, (c) Phổ TEM, (d) Phổ XRD của vật liệu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (Chen và cộng sự, 2013; Jiao và cộng sự, 2017)

1.2.3.2. Cấu trúc tinh thể của nano $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

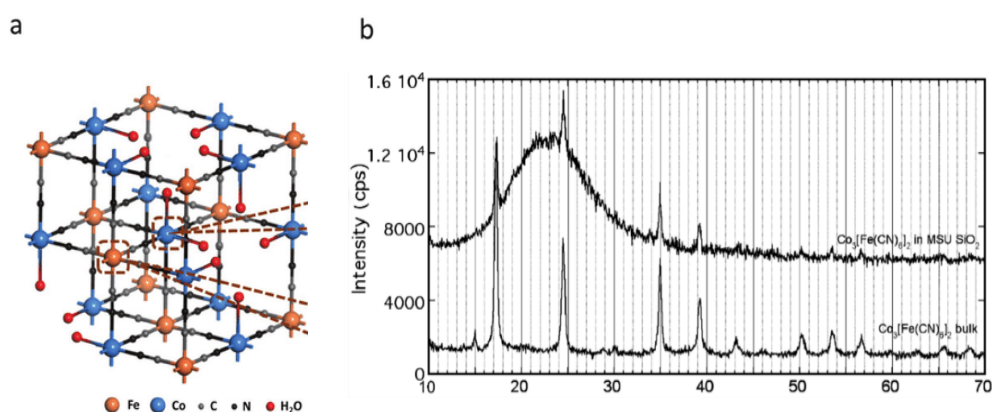
$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ được điều chế có dạng lập phương, thuộc nhóm không gian $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$,

các phức chất bát diện $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ và Ni^{2+} cũng được nối với nhau thông qua cầu xy-anua (Omarova và cộng sự, 2015; Zhang và cộng sự, 2018). Nano $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ tạo thành có kích thước hạt từ $20 \div 50$ nm (Hình 1.15). Tuy nhiên, Zhang cùng cộng sự điều chế hạt có kích thước lớn hơn từ $60 \div 85$ nm (Zhang và cộng sự, 2018). Ngoài ra M. Liu cùng cộng sự cũng đã tìm thấy sự giảm nhẹ của hằng số mạng từ 10,23 Å xuống 10,18 Å khi tăng nhiệt độ ủ vật liệu từ 140°C đến 160°C. Kết quả phổ FTIR cho thấy xuất hiện liên kết CN ở khoảng số sóng $2000 \div 2200$ cm^{-1} , liên kết $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-CN-Ni}^{\text{III}}$ ở khoảng số sóng 2106 và 2166 cm^{-1} tương ứng 140°C và 160°C, số sóng 1616 cm^{-1} là liên kết của O-H (Liu và cộng sự, 2011).



Hình 1.15. (a) Cấu trúc của tinh thể $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, (b) Phổ XRD, (c) Phổ TEM (Zhang và cộng sự, 2018)

1.2.3.3. Cấu trúc tinh thể của nano $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



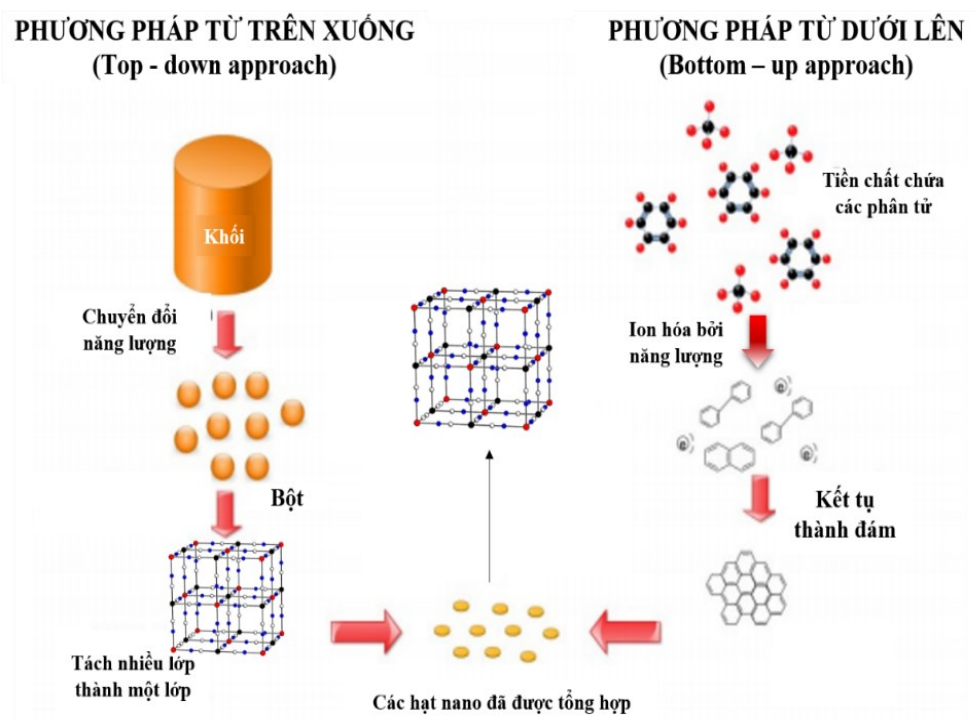
Hình 1.16. (a) Cấu trúc của tinh thể, (b) Phổ XRD của $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (Mouawia và cộng sự, 2009)

Nano $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ được điều chế có dạng lập phương, các phức chất bát diện $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ và Co^{2+} được nối với nhau thông qua cầu CN. Nano $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ tạo thành có kích thước hạt dưới 100 nm. Kết quả phổ FTIR cho thấy xuất hiện liên kết CN

ở số sóng 2111 cm^{-1} , liên kết FC/CoC ở khoảng số sóng 540 và 596 cm^{-1} , số sóng 1607 cm^{-1} là liên kết kéo dài của H-O-H (Mouawia và cộng sự, 2009).

1.3. Tổng quan về các phương pháp tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Tổng hợp, chế tạo hạt nano là một trong những đối tượng nghiên cứu cơ bản của ngành vật liệu nano. Các phương pháp chế tạo vật liệu nói chung và hạt nano nói riêng rất phong phú và đa dạng. Mỗi cách tổng hợp đều có ưu hoặc nhược điểm khác nhau. Tùy mục đích sử dụng loại vật liệu nano nào mà người ta có thể chọn cách tổng hợp thích hợp và có hiệu quả cao. Có hai dạng tổng hợp nano là từ trên xuống (top - down) và từ dưới lên (bottom - up) (Habiba và cộng sự, 2014). Có thể tóm tắt quá trình tổng hợp vật liệu nano như Hình 1.17.



Hình 1.17. Sơ đồ tổng hợp vật liệu nano từ trên xuống và từ dưới lên

1.3.1. Phương pháp tổng hợp từ trên xuống “top - down”

“Top-down” nghĩa là chia nhỏ một đơn vị lớn để tạo ra được đơn vị kích thước nhỏ hơn dần cho đến kích thước nano, chẳng hạn như phương pháp nghiền, phương pháp kích thích làm biến dạng và phân rã.

Ưu điểm của các phương pháp từ trên xuống là tổng hợp được lượng lớn các hạt nano, nhưng nhược điểm là sự đồng đều kích thước các hạt không cao, dải phân bố kích thước hạt rộng do khó điều khiển được kích thước hạt (kích thước hạt từ $10 \div 1000\text{ nm}$).

Hạt nano có hình dạng hạt đa dạng (vô định) hoặc cấu trúc hình học có chứa tạp chất (Habiba và cộng sự, 2014).

1.3.2. Phương pháp tổng hợp từ dưới lên “bottom - up”

“Bottom - up” là phương pháp tổng hợp từ các hạt thành phần có kích thước nhỏ để tổng hợp đến hạt có kích thước nano.

Các phương pháp tổng hợp từ dưới lên có thể tiến hành ở phản ứng pha lỏng, pha khí và pha hơi. Tổng hợp bằng cách này các hạt nano có hình dạng đa dạng như nano dạng hạt, dạng thanh, dạng sợi, dạng đĩa, ... và có thể được tổng hợp từ các điều kiện phản ứng rất khác nhau (Habiba và cộng sự, 2014).

Các vật liệu nano có thể được chế tạo bởi một số các phương pháp cơ bản dưới đây (Ramsden, 2009), mỗi phương pháp đều có những điểm mạnh và điểm yếu. Việc chọn lựa phương pháp chế tạo thường phụ thuộc vào điều kiện trang thiết bị của phòng thí nghiệm.

1.3.2.1. Phương pháp hóa ướt

Phương pháp hóa ướt gồm có phương pháp thủy nhiệt, sol-gel và đồng kết tủa. Theo phương pháp này, các dung dịch chứa các ion khác nhau được trộn với nhau theo một tỷ phần thích hợp. Dưới tác động của nhiệt độ, áp suất, điều kiện pH,... và kết quả là vật liệu nano được kết tủa từ dung dịch. Sau các quá trình lọc, sấy khô, ta thu được các vật liệu có kích thước nano (Yukiya Hakuta và cộng sự, 2010).

Ưu điểm của phương pháp hóa ướt là các vật liệu có thể chế tạo được rất đa dạng, chúng có thể là vật liệu vô cơ, hữu cơ, kim loại. Đặc điểm của phương pháp này là rẻ tiền và có thể chế tạo được một khối lượng lớn vật liệu nano. Tuy nhiên, nhược điểm là các hợp chất có liên kết với phân tử nước, còn phương pháp sol-gel thì hiệu suất không cao, sản phẩm không đồng nhất.

1.3.2.2. Phương pháp cơ học

Bao gồm các phương pháp: tán, nghiền, hợp kim cơ học. Theo phương pháp này, vật liệu ở dạng bột được nghiền đến kích thước nhỏ hơn. Phương pháp cơ học có ưu điểm là đơn giản, dụng cụ chế tạo không đắt tiền và có thể chế tạo với một lượng lớn vật liệu. Tuy nhiên, nó lại có nhược điểm là các hạt bị kết tụ với nhau, phân bố kích thước hạt không đồng nhất, dễ bị nhiễm bẩn từ các dụng cụ chế tạo và thường khó có thể đạt được hạt có kích thước nhỏ. Phương pháp này thường được dùng để tạo vật liệu

không phải là hữu cơ như kim loại.

1.3.2.3. Phương pháp bốc bay nhiệt

Gồm các phương pháp quang khắc (lithography), bốc bay trong chân không (vacuum deposition) vật lý, hóa học. Các phương pháp này áp dụng hiệu quả trong chế tạo màng mỏng hoặc lớp bao phủ bề mặt, người ta cũng có thể dùng nó để chế tạo hạt nano bằng cách cạo vật liệu nano từ tấm chắn. Tuy nhiên, phương pháp này không hiệu quả lắm để có thể chế tạo vật liệu ở quy mô thương mại.

1.3.2.4. Phương pháp hình thành từ pha khí

Gồm các phương pháp nhiệt phân (flame pyrolysis), nổ điện (electro-explosion), đốt laser (laser ablation method), bốc bay nhiệt độ cao, plasma. Nguyên tắc của các phương pháp này là hình thành vật liệu nano từ pha khí. Nhiệt phân là phương pháp có từ rất lâu, được dùng để tạo các vật liệu đơn giản như carbon, silicon. Phương pháp đốt laser thì có thể tạo được nhiều loại vật liệu nhưng lại chỉ giới hạn trong phòng thí nghiệm vì hiệu suất của chúng thấp. Phương pháp plasma một chiều và xoay chiều có thể dùng để tạo rất nhiều vật liệu khác nhau nhưng lại không thích hợp để tạo vật liệu hữu cơ vì nhiệt độ của nó có thể đến 9000°C.

1.4. Tổng quan ứng dụng của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$

Sự nóng lên toàn cầu và sự cạn kiệt nhiên liệu hóa thạch đã trở thành mối quan tâm ngày càng tăng trong những thập kỷ gần đây, thúc đẩy các nhà nghiên cứu quan tâm hơn đến việc sử dụng các nguồn điện xanh. Việc sử dụng năng lượng mặt trời, năng lượng gió và năng lượng hydro không chỉ cần các thiết bị chuyển đổi năng lượng, chẳng hạn như pin mặt trời, thiết bị tách nước, v.v. mà còn cần thiết bị lưu trữ năng lượng (pin ion kiềm [Li, Na, K], do tính chất không liên tục của các nguồn này. Do đó, các loại vật liệu chuyển đổi năng lượng và lưu trữ năng lượng khác nhau đã được nghiên cứu. Hiện nay, hexacyanoferrat (II, III) của các kim loại chuyển tiếp (PBA) nổi bật so với các loại vật liệu khác (oxit kim loại, photphua kim loại, sunfua kim loại, v.v.), do phương pháp tổng hợp dễ dàng của chúng, các tiền chất thô chi phí thấp và các cặp oxy hóa khử phong phú giúp tăng hiệu suất điện hóa tuyệt vời. Trong những năm gần đây, chúng đã được nghiên cứu kỹ lưỡng để làm vật liệu trong lĩnh vực chuyển đổi và lưu trữ năng lượng, chẳng hạn như pin ion kiềm (lithium-ion (LIB); natri-ion (NIB); và kali-ion (KIB), và làm chất xúc tác điện hóa. Do hoạt động khung mở của nó, các ion kiềm có

thể được chiết xuất hoặc chèn xen kẽ một cách thuận nghịch vào PBA, làm cho chúng có thể phù hợp làm vật liệu catot cho pin ion kiềm (Li^+ , Na^+ , K^+ , v.v.) và làm điện cực cho siêu tụ điện với các chất điện li hữu cơ hoặc dung dịch nước (Li và cộng sự, 2019).

1.4.1. Trong lĩnh vực chế tạo pin

Năm 2011, Colin D. Wessells và cộng sự đã chế tạo điện cực pin từ copper hexacyanoferrate (CuHCF) (Wessells và cộng sự, 2011). Sau 40000 chu kỳ xả sâu ở tốc độ 17 C, 83% công suất ban đầu của đồng hexacyanoferrate được giữ lại. Ngoài khả năng duy trì dung lượng tuyệt vời ở mật độ dòng điện cao, nghiên cứu cho thấy rằng CuHCF có tuổi thọ chu kỳ lớn hơn nhiều so với bất kỳ điện cực pin nào đã được chứng minh trước đây. Trong khi đó, pin lithium-ion thương mại hiếm khi kéo dài hơn vài trăm chu kỳ trong khi pin axit-chì có thể chịu được tới khoảng một nghìn chu kỳ phóng điện 50% và pin dòng vanadium tốt nhất đạt khoảng 5000 nghìn chu kỳ phóng điện 70%.

Năm 2015, Z. Jia và cộng sự đã chế tạo bột nano CuHCF làm cực âm cho pin ion kẽm (Jia và cộng sự, 2015). Để chuẩn bị điện cực, một hỗn hợp gồm 80% CuHCF , 15% acetylene đen, 5% polyvinylidene fluoride và một số dimethylsulfoxit được nghiền bằng tay, tạo ra hỗn hợp bùn đen đồng nhất. Bùn được rải trên bộ thu dòng điện là các tấm carbon có diện tích 1 cm^2 . Các điện cực được làm khô trong không khí ở 80°C. Vật liệu có thể được sử dụng trong dung dịch nước. Khả năng phóng điện riêng 56 mA/g/h thu được 20 mAh^{-1} .

1.4.2. Trong lĩnh vực xúc tác và lưu trữ năng lượng

Sử dụng hydro làm chất mang năng lượng trong tương lai gần có thể là một giải pháp kiểm soát sự nóng lên toàn cầu và biến đổi khí hậu do mật độ năng lượng cao và chuyển đổi sạch. Lưu trữ hydro là một thách thức quan trọng đối với sự phát triển của công nghệ hydro. Các nhà nghiên cứu đã nỗ lực rất lớn để khám phá nhiều loại vật liệu khác nhau để lưu trữ hydro.

Năm 2007, Steven S. Kaye và Jeffrey R. Long đã chế tạo Prussian Blue analogue (PBA) $\text{M}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6].n\text{H}_2\text{O}$ trong đó ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) bằng phương pháp đồng kết tủa (Kaye và cộng sự, 2007) dùng để lưu trữ hydro trong đó khả năng hấp phụ H_2 là cao nhất trên $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và thấp nhất trên $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Năm 2014, F. Zhao và cộng sự đã chế tạo Cobalt hexacyanoferrate (CoHCF) làm vật liệu điện cực siêu tụ điện tốc độ cao và siêu ổn định (Zhao và cộng sự, 2014). Trong

dung dịch Na_2SO_4 0,5 M, CoHCF thể hiện điện dung riêng $> 250 \text{ F/g}$, khả năng tốc độ tuyệt vời và độ ổn định, chu kỳ cực cao với khả năng duy trì điện dung lên đến 93,5% sau 5000 chu kỳ. Hơn nữa, CoHCF được ghép nối với điện cực âm graphene (mRGO) biến tính màu đen carbon để tạo thành siêu tụ điện không đối xứng. Chúng cung cấp điện áp làm việc rộng xấp xỉ 2,4 V trong Na_2SO_4 , mật độ năng lượng và mật độ công suất lớn. Với tính điện hóa cao của nó hiệu suất, độ bền hóa học, độ lành tính với môi trường, dễ chuẩn bị và chi phí thấp, CoHCF cũng như các chất Prussian Blue tương tự khác rõ ràng đáng được chú ý hơn cho các ứng dụng lưu trữ năng lượng trong tương lai.

Năm 2018, Asheesh Kumar và cộng sự cũng đã chế tạo CoHCF để lưu trữ hydro (Kumar và cộng sự, 2018b), các nghiên cứu về sự hấp phụ hydro được thực hiện ở nhiệt độ thay đổi. Ảnh hưởng của nồng độ tiền chất lên đặc tính lưu trữ hydro đã được nghiên cứu và thú vị là khi nồng độ tiền chất Co tăng lên, khả năng lưu trữ hydro sẽ giảm. Điều này tương quan tốt với độ mở của cấu trúc tinh thể.

1.4.3. Trong lĩnh vực chế tạo cảm biến sinh học

Là một trong những chất điện hóa trung gian được sử dụng phổ biến nhất cho các ứng dụng phân tích, Prussian Blue đã được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực cảm biến sinh học trong những năm qua. Đặc tính đặc biệt của nó là xúc tác khử hydrogen peroxide đã được ứng dụng trong xây dựng một số lượng lớn các cảm biến sinh học dựa trên enzyme oxidase để phân tích lâm sàng, môi trường và thực phẩm. Ngoài ra, việc sử dụng Prussian Blue trong phát triển cảm biến sinh học để phân tích thực phẩm đã thu hút được sự quan tâm của nhiều nhóm nghiên cứu và dẫn đến các phương pháp cải tiến để phát hiện glutamate, galactose, rượu, fructosyl amine, formate, lysine và oxalate.

Năm 2016, Ezzaldeen Younes Jomma và Shou-Nian Ding điều chế các hạt nano từ tính PB bởi quá trình thủy nhiệt (Jomma và cộng sự, 2016) để chế tạo làm cảm biến sinh học glucose. Cảm biến sinh học cho thấy các đặc tính siêu điện hóa đối với việc phát hiện glucose thể hiện phản ứng nhanh thời gian trong vòng từ 3 ÷ 4 giây, giới hạn phát hiện thấp $0,5 \mu\text{M}$ và dải tuyến tính rộng từ $5 \mu\text{M}$ đến $1,2 \text{ mM}$ với độ nhạy $32 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ và ổn định lâu dài tốt.

1.4.4. Trong lĩnh vực xử lý môi trường

Ứng dụng công nghệ nano để xử lý môi trường đã thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà nghiên cứu trong những thập kỷ qua. Trong số các chất trao đổi ion là các ion vô cơ, thì các phức chất ferrocyanide của các kim loại chuyển tiếp là các phức chất có tính hấp thu chọn lọc cao đối với Cs (Mimura và cộng sự, 1997). Công trình nghiên cứu của Dwivedi và cộng sự đã sử dụng hạt gel có thành phần là cobalt hexacyanoferrate, chúng được gắn trên các hạt alginate với kích thước micromet là giá thể để làm vật liệu hấp thu tách loại Cs ra khỏi nước.

Năm 1998, S. Ayrault và cộng sự đã điều chế $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp kết tủa (Ayrault và cộng sự, 1998) để hấp thu ion Cs^+ . Vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ với khả năng bắt tối đa là 1,5 Cs/Fe, hứa hẹn và đầy tiềm năng trong khả năng hấp thu ion Cs^+ so với vật liệu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ chỉ 0,073 Cs/Fe.

Năm 2012 (Chen và cộng sự, 2012) đã tổng hợp nano copper hexacyanoferrate (CuHCF) phân tán trong nước và sau đó phủ các hạt nano này lên các điện cực để loại bỏ Cs khỏi nước thải. Sự hấp thu và rửa giải Cs có thể được kiểm soát bằng cách chuyển đổi điện thế giữa các cực dương và cực âm. Loại bỏ Cs hiệu quả có thể được áp dụng trong phạm vi pH lớn từ 0,2 đến 8,9. Bảng 1.11 trình bày một số vật liệu nano hexacyanoferrate của các kim loại chuyển tiếp được sử dụng để loại bỏ ^{137}Cs .

Bảng 1.11. Một số vật liệu nano AHCF được sử dụng để loại bỏ ^{137}Cs .

Vật liệu	Ion hấp thu	TLTK
Đồng hexacyanoferrate	^{137}Cs	(Chen và cộng sự, 2012, 2013, 2015)
Đồng và niken hexacyanoferrate	^{137}Cs	(Arisaka và cộng sự, 2015)
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	^{137}Cs	(Ayrault và cộng sự, 1998)
Hexacyanoferrate của kim loại chuyển tiếp	^{137}Cs	(Parajuli và cộng sự, 2016)

Ở Việt Nam, năm 2019 Nguyễn Trọng Ngọc cùng cộng sự, đã xác định hoạt độ ^{137}Cs trong nước biển sử dụng sợi acrylic tẩm $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kết hợp đo phổ gamma (Lê Xuân Thắng và cộng sự, 2019). ^{137}Cs trong nước biển được tách và làm giàu từ 300 lít nước biển đi qua hộp chứa 40 gam sợi Acrylic tẩm $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ với lưu lượng

2 lít/phút. Sau khi kết thúc quá trình làm giàu, hoạt độ ^{137}Cs trong mẫu được xác định bằng phổ kế gamma phòng thấp. Kết quả cho thấy hiệu suất hấp phụ ^{137}Cs và giới hạn phát hiện đối với mẫu nước biển lần lượt là trên 99% và $0,16 \text{ Bq/m}^3$.

1.5. Tổng quan về sự hấp thu

Hấp thu là quá trình trong đó các cấu tử từ hỗn hợp lỏng hoặc khí được chuyển lên bề mặt của chất rắn, xốp.

- Chất hấp thu: là chất có bề mặt trên đó xảy ra sự hấp thu.
- Chất bị hấp thu: là chất được tích lũy trên bề mặt chất hấp thu.
- Chất mang: là vật liệu phân tán chất hấp thu.

Quá trình giải hấp là quá trình đẩy chất bị hấp thu ra khỏi bề mặt chất hấp thu. Khi quá trình hấp thu đạt trạng thái cân bằng, tốc độ hấp thu bằng tốc độ giải hấp thu.

Cân bằng hấp thu: Quá trình chất khí hoặc chất lỏng hấp thu trên bề mặt chất hấp thu là một quá trình thuận nghịch. Các phần tử chất bị hấp thu đã hấp thu trên bề mặt chất hấp thu cũng có khả năng di chuyển ngược lại. Theo thời gian, lượng chất bị hấp thu tích tụ trên bề mặt chất rắn càng nhiều thì tốc độ di chuyển ngược trở lại pha mang càng lớn. Đến một thời điểm nào đó, tốc độ hấp thu bằng tốc độ di chuyển ngược lại pha mang (giải hấp) thì quá trình hấp thu đạt cân bằng.

Các phương trình đẳng nhiệt hấp thu là các phương trình toán học được dùng để mô tả sự phân bố của chất bị hấp thu trong các pha lỏng lên trên bề mặt pha rắn, dựa trên sự giả định liên quan đến tính không đồng nhất hoặc tính đồng nhất của bề mặt rắn, độ phủ lượng chất và khả năng tương tác giữa chất hấp bị thu. Các phương trình đẳng nhiệt hấp thu thường được dùng để mô tả sự hấp thu của chất lỏng lên bề mặt rắn như Langmuir, Freundlich.

1.5.1. Phương trình đẳng nhiệt Langmuir

Phương trình Langmuir (Bordoloi và cộng sự, 2017; Kausar và cộng sự, 2018; Khandaker và cộng sự, 2020; Sheha và cộng sự, 2007) được áp dụng cho sự hấp thu đồng nhất ở đó quá trình hấp thu có năng lượng kích hoạt bằng nhau, dựa trên các giả định cơ bản sau:

- Các tiểu phân bị hấp thu ở một số vị trí tâm hấp thu được xác định rõ ràng trên bề mặt chất hấp thu.
- Một tâm hấp thu có thể liên kết với một và chỉ một tiểu phân bị hấp thu.

- Bề mặt hấp thu là đồng nhất, nghĩa là, năng lượng hấp thu trên tất cả các tâm hấp thu là như nhau.

- Không có sự tương tác giữa các tiểu phân bị hấp thu.

- Quá trình hấp thu là động, tức là quá trình hấp thu và giải hấp thu có tốc độ bằng nhau khi trạng thái cân bằng đạt được.

Phương trình phi tuyến của mô hình đẳng nhiệt Langmuir được viết như sau:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (1.1)$$

trong đó: C_e (mg/L): nồng độ dung dịch hấp thu;

q_e (mg/g): dung lượng hấp thu (lượng chất bị hấp thu trên 1 đơn vị chất hấp thu);

q_m (mg/g): dung lượng hấp thu tối đa của chất hấp thu (lượng chất bị hấp thu trên 1 đơn vị chất hấp thu);

K_L (L/mg): hằng số cân bằng hấp phụ Langmuir.

* Ý nghĩa của mô hình đẳng nhiệt Langmuir:

- Dựa vào mô hình đẳng nhiệt Langmuir có thể xác định được khả năng hấp thu tối đa (q_m) trên bề mặt đơn lớp của vật liệu.

- Từ giá trị của K_L có thể xác định hằng số tách S_L thông qua biểu thức:

$$S_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_o} \quad (1.2)$$

Giá trị S_L sẽ cho biết sự thuận lợi của quá trình hấp thu. Cụ thể:

- $S_L = 0$: quá trình hấp thu là một chiều;

- $S_L > 1$: quá trình hấp thu là không thuận lợi;

- $0 < S_L < 1$: quá trình hấp thu là thuận lợi;

- $S_L = 1$: quá trình hấp thu là tuyến tính.

1.5.2. Phương trình đẳng nhiệt Freundlich

Mô hình đẳng nhiệt Freundlich (Bordoloi và cộng sự, 2017; Kausar và cộng sự, 2018; Khandaker và cộng sự, 2020; Sheha và cộng sự, 2007) là một phương trình thực nghiệm dựa trên sự hấp thu trên bề mặt không đồng nhất của vật liệu với các giả định sau:

- Sự phân bố nhiệt hấp thu và ái lực của chất bị hấp thu trên bề mặt không đồng nhất là không đồng đều;

- Mô hình này được dùng để mô tả sự hấp thu không lý tưởng và thuận nghịch, không bị hạn chế bởi sự hình thành đơn lớp;

- Tỷ lệ chất bị hấp thu trên một khối lượng chất hấp thu không phải là hằng số ở các dung dịch có nồng độ khác nhau;

- Các tâm hấp thu có năng lượng không giống nhau. Lượng hấp thu là tổng số của sự hấp thu trên tất cả các vị trí tâm hấp thu (mỗi tâm hấp phụ có năng lượng liên kết). Trong đó, các tâm hấp thu liên kết mạnh hơn được chiếm đầu tiên, cho đến khi năng lượng hấp thu được giảm theo cấp số nhân khi hoàn thành quá trình hấp thu.

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

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.3)$$

trong đó: C_e (mg/L): nồng độ tại thời điểm cân bằng;

- ✓ q_e (mg/g): dung lượng hấp thu (lượng chất bị hấp thu trên một đơn vị khối lượng vật liệu hấp thu);
- ✓ K_F : hằng số Freundlich để chỉ khả năng hấp thu tương đối của các vật liệu hấp thu;
- ✓ n : là số mũ trong phương trình Freundlich, đặc trưng cho tính không đồng nhất về năng lượng của bề mặt hấp thu.

* Ý nghĩa của mô hình đẳng nhiệt Freundlich:

- Khi giá trị $n < 1$ thì có thể dự đoán mô hình không thích hợp để mô tả quá trình hấp thu. Nếu giá trị $n > 1$ có thể dự đoán rằng mô hình thích hợp để mô tả quá trình hấp thu ở khoảng nồng độ nghiên cứu. Khi $n = 1$, quá trình hấp thu là không thuận nghịch (Bhatt và cộng sự, 2015; Chen và cộng sự, 2014; Gao và cộng sự, 2013; Tsai và cộng sự, 2016a);

- Dựa vào mô hình Freundlich có thể đánh giá cường độ hấp thu của chất bị hấp thu trên bề mặt chất hấp thu. Nếu giá trị n càng lớn thì chất bị hấp thu càng tương tác mạnh với chất hấp thu, khả năng hấp thu tăng (Anwar và cộng sự, 2010);

- Mô hình Freundlich chỉ phù hợp cho mô tả quá trình hấp thu ở khoảng nồng độ hẹp (Chen và cộng sự, 2014; Foo và cộng sự, 2010; Tsai và cộng sự, 2016a).

1.6. Một số kỹ thuật thực nghiệm xác định khả năng hấp thụ của các thải phóng xạ

1.6.1. Phương pháp phổ hấp thụ (AAS)

1.6.1.1. Nguyên tắc và trang bị của phép đo AAS

Thông thường, phép đo AAS gồm ba quá trình:

1. Chọn các điều kiện và loại trang thiết bị phù hợp để chuyển mẫu từ dung dịch sang trạng thái hơi của các nguyên tử tự do. Đây là quá trình hóa hơi và nguyên tử hóa mẫu.

2. Chiếu chùm tia bức xạ đơn sắc đặc trưng của nguyên tố cần phân tích vào đám hơi nguyên tử tự do để tạo ra phổ hấp thụ nguyên tử.

3. Nhờ một hệ thống máy quang phổ, thu toàn bộ chùm sáng, phân li và chọn một vạch phổ hấp thụ của nguyên tố cần phân tích để đo phổ hấp thụ của nó.

Vì vậy, muốn thực hiện phép đo phổ hấp thụ nguyên tử, hệ thống máy đo phổ hấp thụ phải bao gồm các phần cơ bản sau :

Phần 1: Nguồn phát tia bức xạ đơn sắc (đèn catot rỗng HCL; đèn phóng điện không điện cực EDL; nguồn phát bức xạ liên tục đã được biến điệu).

Phần 2: Hệ thống nguyên tử hóa mẫu phân tích, gồm hai kỹ thuật: nguyên tử hóa mẫu bằng ngọn lửa F-AAS và nguyên tử hóa mẫu không ngọn lửa ETA-AAS.

* Kỹ thuật F-AAS, hệ thống bao gồm:

- Bộ phận dẫn mẫu vào buồng aerosol hóa để tạo thể sol khí hóa.
- Đèn để nguyên tử hóa - Burner Head để đốt cháy hợp chất khí có chứa mẫu tạo nguyên tử tự do.

* Kỹ thuật ETA-AAS, hệ thống bao gồm:

- Lò graphit (cuvet graphit) hay thuyền Tangtan (Ta) để chứa mẫu.
- Nguồn năng lượng có thể thấp (12 V), I rất cao (từ 50 ÷ 800 A) sinh nhiệt để đốt cháy mẫu trong cuvet graphit tạo nguyên tử tự do.

Phần 3: Hệ thống máy quang phổ hấp thụ có nhiệm vụ thu, phân ly và chọn vạch phổ cần đo hướng vào detector để đo phổ.

Phần 4: Hệ thống chỉ thị tín hiệu phổ (máy tính và máy in); bao gồm cả phần mềm xử lý phổ, lưu trữ phổ, in kết quả (Phạm Luận, 2006).

1.6.1.2. Phân tích định lượng bằng phép đo AAS

* Phương trình cơ bản của phép đo AAS

Phép đo AAS định lượng dựa trên phương trình cơ bản của định luật Bouger – Lamber – Beer:

$$D = \varepsilon.I.C = a.C^b \quad (1.4)$$

trong giới hạn nồng độ thấp (C nhỏ) thì $b = 1$, quan hệ giữa D và C là tuyến tính khi:

$$D = a.C.$$

Phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử chỉ áp dụng phương trình này khi nồng độ thấp (Phạm Luận, 2006).

** Phương pháp đường chuẩn (đồ thị chuẩn)*

Dựa vào dãy mẫu chuẩn (≥ 3) để lập đồ thị chuẩn $D = f(C)$, rồi từ đồ thị này và giá trị D_x của mẫu phân tích để xác định nồng độ C_x của nguyên tố cần phân tích trong mẫu. Đo mật độ hấp thụ của dãy dung dịch chuẩn (D) và mẫu phân tích (D_x). Từ kết quả đo được, xác định được đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của mật độ hấp thụ D vào nồng độ C sẽ là một đường thẳng. Từ đồ thị hoặc phương trình đường chuẩn $D = f(C)$ và giá trị D_x ta sẽ tính được C_x (Phạm Luận, 2006). Mẫu chuẩn phải thỏa mãn các điều kiện sau:

- Các mẫu chuẩn phải có trạng thái vật lý và hoá học gần giống mẫu phân tích;
- Các mẫu chuẩn và mẫu phân tích phải được xử lý và tiến hành phân tích trong những điều kiện như nhau;
- Mẫu chuẩn phải bền không bị thay đổi thành phần trong suốt quá trình phân tích;
- Nồng độ của các nguyên tố cần phân tích trong các mẫu chuẩn phải rất chính xác. Khoảng nồng độ của dãy mẫu chuẩn phải được phân bố đều khắp trong vùng tuyến tính của phép đo. Nồng độ của mẫu phân tích phải nằm trong khoảng nồng độ mẫu chuẩn khảo sát.

** Phương pháp thêm nguyên tố trong mẫu*

Phương pháp này dùng ngay mẫu phân tích làm nền để chuẩn bị mẫu chuẩn bằng cách lấy một lượng mẫu phân tích nhất định (C_x) rồi thêm vào đó những lượng chính xác của nguyên tố cần xác định theo từng bậc nồng độ (tăng theo cấp số nhân) C_1, C_2, C_3, \dots ta được dãy mẫu chuẩn có nồng độ là $C_x, C_x + C_1, C_x + C_2, C_x + C_3, \dots$

Chọn các điều kiện thí nghiệm thích hợp và một vạch phổ của nguyên tố cần phân tích rồi tiến hành ghi đo cường độ hấp thụ của vạch phổ đó cho tất cả các mẫu, ta thu được giá trị tương ứng là: $D_x, D_1, D_2, D_3, \dots$

Biểu diễn các giá trị đo được lên trên cùng một đồ thị ta được đường chuẩn cắt trục tung tại điểm có tọa độ $(D_x, 0)$. Để xác định giá trị C_x ta làm như sau:

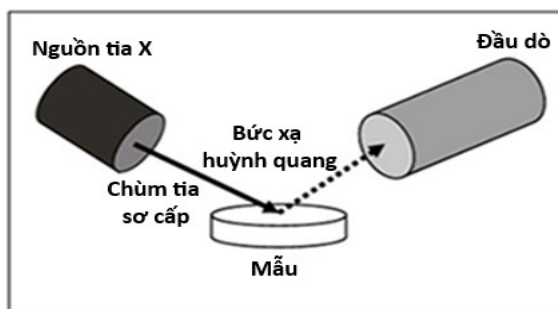
- Kéo dài đường chuẩn về phía trái, cắt trục hoành tại điểm C_x , đoạn OC_x chính là giá trị C_x cần tìm.

- Từ gốc tọa độ kẻ đường song song với đường chuẩn và từ giá trị D_x kẻ một đường song song với trục hoành cắt đường thẳng trên ở điểm M. Từ điểm M hạ đường vuông góc với trục hoành tại điểm C_x và đoạn OC_x chính là giá trị cần tìm (Phạm Luận, 2006).

1.6.2. Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X

1.6.2.1. Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X (XRF)

Phương pháp phân tích huỳnh quang tia X (X-rays Fluorescence) là phương pháp phân tích định tính, định lượng thành phần các nguyên tố có trong mẫu phân tích dựa trên cơ sở ghi đo tia X đặc trưng phát ra từ mẫu. Cách bố trí mẫu và detector như Hình 1.18. Phân tích XRF được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp bao gồm chất bán dẫn, viễn thông, vi điện tử, hoàn thiện và tinh chế kim loại, thực phẩm, dược phẩm, mỹ phẩm,... đặc biệt là trong phân tích môi trường. Phương pháp này nhanh, chính xác, phân tích được nhiều nguyên tố cùng lúc mà không phá hủy mẫu và thường chỉ cần chuẩn bị một lượng rất nhỏ (\sim mg) mẫu để phân tích.



Hình 1.18. Bố trí hình học nguồn phát, mẫu và detector của hệ XRF

Phân tích huỳnh quang tia X định tính dựa trên năng lượng của tia X đặc trưng thu được từ mẫu sau khi bị kích thích. Theo định luật Moseley năng lượng của tia X đặc trưng có mối liên hệ với số proton của hạt nhân nguyên tử. Việc ghi nhận được đỉnh năng lượng sẽ tính toán ra được số proton của nguyên tố, từ đó đánh giá được thành phần nguyên tố cấu thành nên mẫu phân tích.

Phân tích huỳnh quang tia X định lượng: quy trình thực hiện tương tự như định tính, độ lớn của đỉnh phổ tỉ lệ với nồng độ chất trong mẫu. Thông thường, sử dụng một nguyên tố đã biết trước nồng độ để làm chuẩn, gọi là nguyên tố chuẩn nội. Sử dụng một

nguyên tố để làm mẫu chuẩn phải đạt hai yêu cầu:

Một, nguyên tố được chọn làm chuẩn nội phải không được xuất hiện trong mẫu phân tích, không được làm tăng hiệu ứng matrix. Việc xác định nguyên tố này phụ thuộc rất lớn vào phân tích định tính cho mẫu.

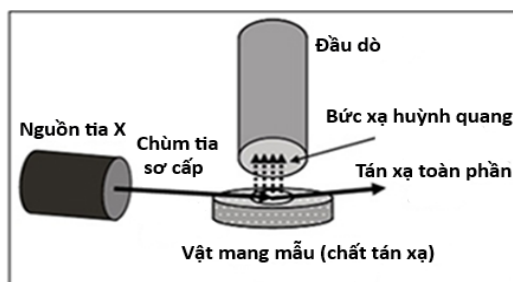
Hai, nồng độ của chuẩn phải không được quá cao hoặc quá thấp so với nguyên tố cần định lượng.

Kết quả phân tích huỳnh quang tia X dựa vào việc ghi nhận và xử lý tia X đặc trưng từ mẫu phát ra, mà chủ yếu các photon này được phát ở lớp K, L nằm ở các lớp bên trong cùng của nguyên tử, còn các liên kết hóa học giữa các nguyên tố chủ yếu liên kết với nhau bởi các electron ở lớp cùng của vỏ nguyên tử, do vậy, kết quả của phương pháp phân tích huỳnh quang tia X không phụ thuộc vào liên kết hóa học.

1.6.2.2. Phương pháp huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF)

Huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF) là một kỹ thuật phân tích đa nguyên tố, dải nguyên tố phân tích rộng từ natri đến uranium, thường được sử dụng để phân tích các nguyên tố vết. Ưu điểm là: ngưỡng phát hiện thấp, có thể đạt đến ppb (part per billion); chỉ cần sử dụng một lượng nhỏ mẫu để đem đi phân tích; có thể phân tích được nhiều nguyên tố cùng một lúc; phương pháp đơn giản, có độ nhạy cao; làm giảm rõ rệt hiệu ứng matrix và hiệu ứng kích thích; chi phí thấp.

Huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF) là một kỹ thuật đo phổ xuất phát từ kỹ thuật huỳnh quang tia X (X-ray fluorescence - XRF). Hình 1.19 trình bày bố trí đo đặc TXRF giữa nguồn phát, bia mẫu và detector.



Hình 1.19. Bố trí hình học của hệ TXRF

Điểm khác nhau chủ yếu giữa TXRF và XRF là về hình dạng hình học. Phương pháp TXRF khác phương pháp XRF thông thường về sự kích thích mẫu, chỉnh sửa hình học cũng như sự chuẩn bị mẫu:

- Mẫu được chuẩn bị thành một lớp mỏng trên vật mang mẫu có độ nhẵn cao;

- Chùm tia kích thích được điều chỉnh đến bề mặt của vật mang mẫu với một góc tới tối ưu. Nghĩa rằng có rất ít bức xạ tán xạ của vật mang mẫu được ghi nhận bởi detector;

- Detector được đặt gần với vật mang mẫu và phát hiện bức xạ huỳnh quang tia X của mẫu với hiệu suất cao.

Trong kỹ thuật TXRF, chùm tia kích thích được điều chỉnh tới bề mặt vật mang mẫu với một góc tới rất nhỏ cỡ $0,1^\circ$. Điều này có nghĩa là rất ít bức xạ tán xạ của vật mang mẫu được phát hiện trong phổ đo. Đầu dò được đặt rất gần vật mang mẫu và ghi nhận bức xạ huỳnh quang tia X của mẫu với hiệu suất rất cao.

** Phương pháp so sánh tương đối*

Là phương pháp so sánh cường độ tia X đặc trưng của nguyên tố quan tâm ở mẫu phân tích và mẫu chuẩn (đã biết rõ hàm lượng) với nhau. Mẫu chuẩn phải đạt yêu cầu hàm lượng và các nguyên tố cấu thành mẫu phân tích (đảm bảo tương đồng về hiệu ứng matrix), đồng thời được kích thích và ghi đo ở cùng một điều kiện với nhau. Sau khi đo được cường độ tia X đặc trưng của hai mẫu thì hàm lượng của nguyên tố quan tâm trong mẫu phân tích được xác định thông qua công thức (Nguyễn Văn Đỗ, 2004):

$$M_x = \frac{I_x}{I_s} \times M_s \quad (1.5)$$

trong đó: M_x , M_s lần lượt là hàm lượng của mẫu phân tích và mẫu chuẩn;

I_x , I_s là cường độ tia X đặc trưng của mẫu phân tích và mẫu chuẩn.

** Phương pháp chuẩn nội*

Phương pháp này dựa trên sự chênh lệch của cường độ tia X đặc trưng của nguyên tố phân tích và nguyên tố làm chuẩn phát ra trên cùng một mẫu. Khi đó hàm lượng mẫu cần xác định được tính như sau (IAEA, 2011):

$$M_x = \frac{I_x}{I_s} \times M_s \times \frac{G_s}{G_x} \quad (1.6)$$

trong đó: M_x , M_s : hàm lượng của mẫu phân tích và mẫu chuẩn;

I_x , I_s : cường độ tia X đặc trưng của mẫu phân tích và mẫu chuẩn;

G_x , G_s : hệ số phát tia X đặc trưng của nguyên tố phân tích và nguyên tố chuẩn nội.

** Phương pháp pha loãng mẫu*

Mục đích của phương pháp này chủ yếu để giảm sự sai số do hiệu ứng matrix gây ra, cụ thể là hiệu ứng tự hấp thụ và hiệu ứng kích thích thứ cấp (hiệu ứng tăng cường). Bằng việc pha loãng mẫu với các hợp chất hóa học có hệ số hấp thụ nhỏ với khối lượng

lớn như $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 ,... hoặc các chất có hệ số hấp thụ lớn với khối lượng nhỏ như La_2O_3 , BaO , BaSO_4 ,... (Nguyễn Văn Đổ, 2004). Việc xác định hàm lượng mẫu sau khi pha loãng tương tự như hai cách nói trên.

1.7. Kết luận chương 1

Trong chương này đã trình bày một số tính chất lý hóa của các nguyên tố Cs, Sr, Co - đây là những nguyên tố hóa học có các đồng vị phóng xạ sinh ra trong quá trình vận hành lò phản ứng hạt nhân, nhà máy điện hạt nhân. Các đồng vị ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co là những đồng vị có thời gian phân rã lớn, phát beta, đồng thời ^{137}Cs , ^{60}Co còn phát gamma năng lượng lớn. Do vậy, vấn đề thu nhận, lưu giữ các đồng vị này là cần thiết và bắt buộc trong vận hành nhà máy điện hạt nhân.

Nội dung chương này cũng đã trình bày tổng quan các phương pháp để chế tạo vật liệu cấu trúc nano, có hai dạng tổng hợp chính để chế tạo vật liệu nano là từ trên xuống (top - down) và từ dưới lên (bottom - up). Tiếp theo, phần tổng quan về tính chất và một số ứng dụng của vật liệu hexacyanoferrat (II, III) của các kim loại chuyển tiếp cũng được trình bày. Để đánh giá khả năng hấp thụ, các phương trình đẳng nhiệt dùng để mô tả sự hấp thụ của chất lỏng lên bề mặt rắn như Langmuir, Freundlich cũng được đề cập. Sau cùng, chúng tôi cũng đưa ra hai phương pháp xác định hàm lượng nguyên tố trong mẫu trước và khi hấp thụ là phương pháp phổ hấp thụ (AAS) và phương pháp huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần (TXRF).

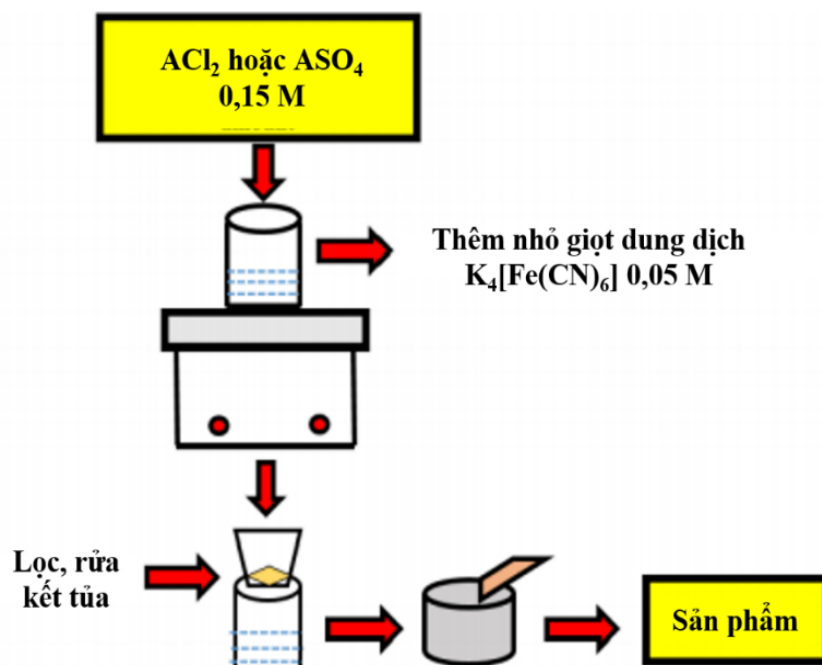
Chương 2. THỰC NGHIỆM

Để đạt được mục tiêu của nghiên cứu, chúng tôi tiến hành chọn lựa phương pháp để tổng hợp vật liệu nano AHCF, từ đó, đánh giá chất lượng vật liệu nano AHCF để chế tạo và ứng dụng trong hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} , đồng thời đánh giá hiệu suất hấp thu của từng loại vật liệu trên từng ion cụ thể. Trên cơ sở đó, đưa ra phương pháp nghiên cứu cụ thể và tiến hành thực nghiệm cho từng giai đoạn như sau:

2.1. Phương pháp đồng kết tủa

Như đã đề cập ở Chương 1, có nhiều phương pháp chế tạo vật liệu nano, trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp đồng kết tủa vì: tính chất đồng đều của cấu trúc nano và tính hiệu quả kinh tế cũng như phù hợp với điều kiện thiết bị, hóa chất hiện có tại các phòng thí nghiệm.

Trước tiên, cần thực hiện khuếch tán các chất tham gia phản ứng ở mức độ phân tử. Sau đó chuẩn bị hỗn hợp dung dịch ban đầu có tỷ lệ các ion kim loại đúng theo tỉ lệ và thành phần của hợp chất mà ta cần tổng hợp, rồi thực hiện phản ứng đồng kết tủa dưới dạng hydroxit, cacbonat, oxalat,... Cuối cùng tiến hành nhiệt phân sản phẩm rắn đó. Hình 2.1 mô tả quy trình chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa.



Hình 2.1. Quy trình chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa

Từ quy trình trên, chúng tôi tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bằng phương pháp đồng kết tủa từ những nguyên liệu ban đầu được trình bày ở Bảng 2.1

Bảng 2.1. Một số vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$ được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa

Tiền chất	Điều kiện	Sản phẩm	TLTK
$Li_4Fe(CN)_6$ hoặc $Na_4Fe(CN)_6$ 0,125 M $Cu(NO_3)_2$ 0,375 M	Cu/Fe = 3. Trộn hỗn hợp vào trong nước cát ở 50°C	$Cu_2[Fe(CN)_6]$	(Ayrault và cộng sự, 1998)
$K_3[Fe(CN)_6]$ 0,125 M $Cu(NO_3)_2$ 0,375 M		$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$	
$A(NO_3)_2$ 0,0375 M	Hòa tan trong 250 ml nước	$A_3[Fe(CN)_6]_2$	(Adak và cộng sự, 2011)
$K_3[Fe(CN)_6]$ 0,025 M	Hòa tan trong 250 ml nước		
$A(NO_3)_2$ 0,003 M	Hòa tan trong 50 ml nước	$A_2[Fe(CN)_6]$	
$K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ 0,015 M	Hòa tan trong 100 ml nước		

2.2. Tổng hợp vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$

Vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đã được chế tạo thành công bởi các nghiên cứu trước đây (Adak và cộng sự, 2011; Ayrault và cộng sự, 1998; Ghosh, 1974; Itaya và cộng sự, 1986). Trong nghiên cứu này, chúng tôi chuẩn bị các hóa chất gồm: 250 mL dung dịch $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,05 M (dung dịch A) và 750 mL dung dịch $CuCl_2$, $CoCl_2$ hoặc $NiSO_4$ 0,15 M (dung dịch B). Bảng 2.2 đưa ra chi tiết khối lượng các chất trong dung dịch A và dung dịch B.

Bảng 2.2. Khối lượng các chất trong dung dịch để tạo vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$

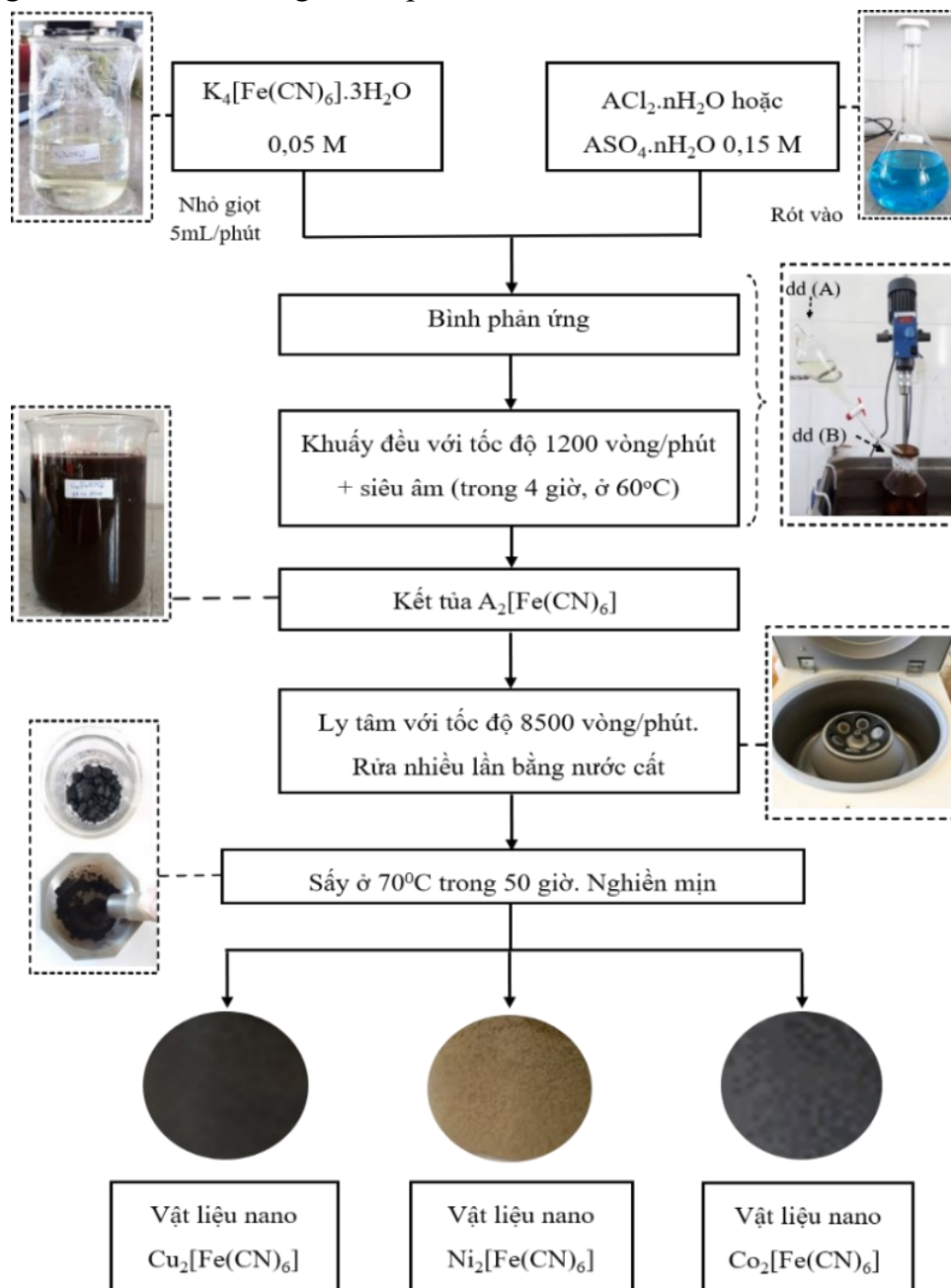
	$K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$	$CuCl_2.2H_2O$	$CoCl_2.6H_2O$	$NiSO_4.6H_2O$
Dung dịch A	5,2798 g			
Dung dịch B		19,1790 g	26,7671 g	29,5700 g

- Dung dịch A được nhỏ giọt (5 mL/phút) vào bình phản ứng có chứa dung dịch B được khuấy ở tốc độ 1200 vòng/phút kết hợp với siêu âm trong 4 giờ, nhiệt phản ứng duy trì ở 60°C. Quy trình được thực hiện như Hình 2.2.

- Kết thúc phản ứng, sản phẩm là $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $Co_2[Fe(CN)_6]$ và $Ni_2[Fe(CN)_6]$ có màu như Hình 2.2. Phản ứng hóa học thể hiện ở các phương trình sau:



- Để thu được kết tủa rắn $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sử dụng máy ly tâm trong 5 phút, quay với tốc độ 8500 vòng/phút, 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 và lưu giữ sản phẩm.



Hình 2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

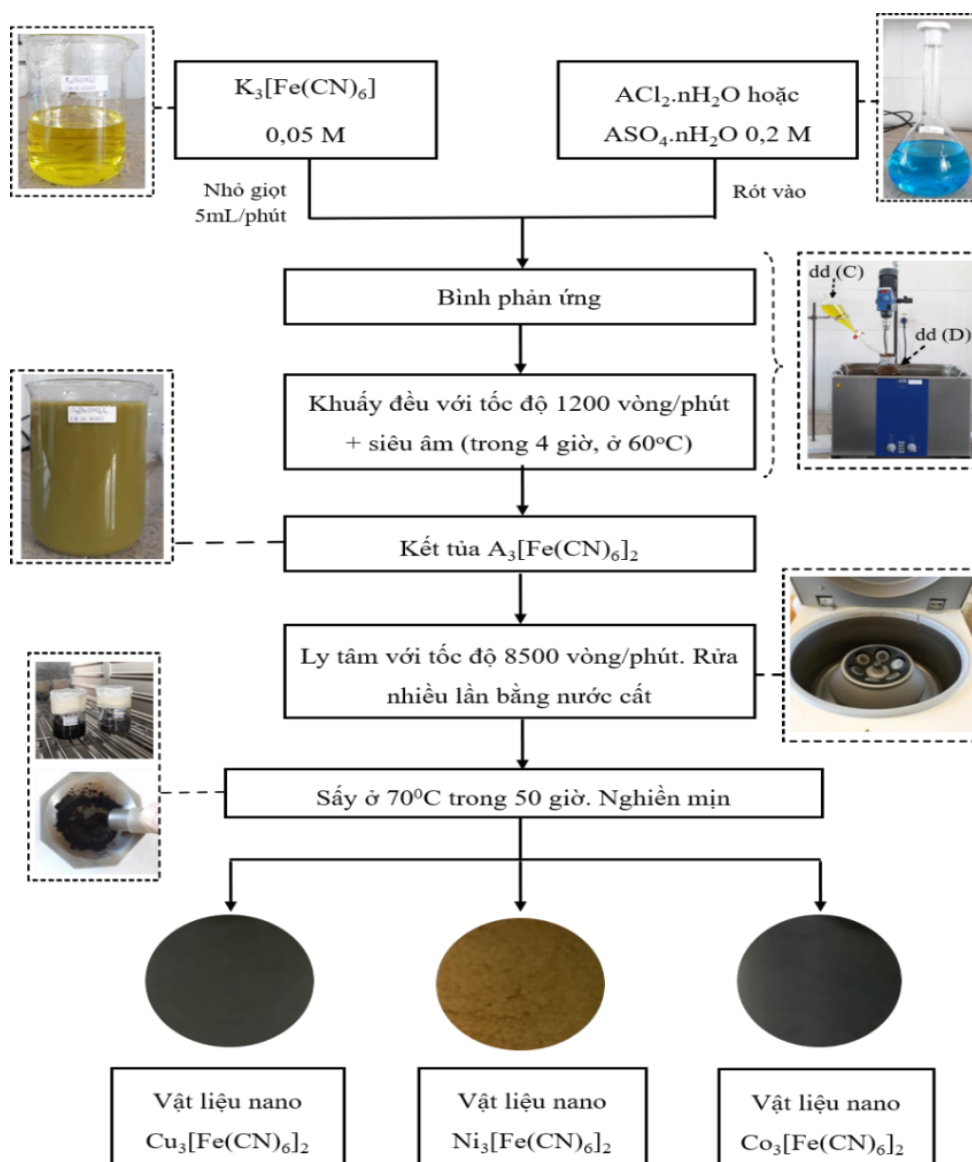
2.3. Tổng hợp vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

- Chuẩn bị: 250 mL dung dịch $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 0,05 M (dung dịch C) và 750 mL dung dịch CuCl_2 , CoCl_2 hoặc NiSO_4 0,2 M (dung dịch D). Bảng 2.3 đưa ra chi tiết khối lượng các chất trong dung dịch C và dung dịch D.

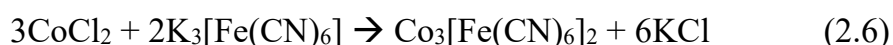
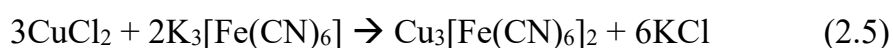
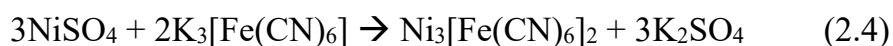
Bảng 2.3. Khối lượng các chất trong dung dịch để tạo vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$

	$K_3[Fe(CN)_6]$	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$
Dung dịch C	4,1156 g			
Dung dịch D		25,5720 g	35,6895 g	39,4200 g

- Dung dịch C được nhỏ giọt (5 mL/phút) vào bình phản ứng có chứa dung dịch D được khuấy ở tốc độ 1200 vòng/phút kết hợp với siêu âm trong 4 giờ, nhiệt phản ứng duy trì ở 60°C. Quy trình được thực hiện như Hình 2.3.

**Hình 2.3.** Quy trình tổng hợp vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$

- Kết thúc phản ứng, sản phẩm là $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ có màu như Hình 2.3. Phản ứng hóa học thể hiện ở các phương trình sau:



- Để thu được kết tủa rắn $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, sử dụng máy ly tâm trong 5 phút, quay với tốc độ 8500 vòng/phút, 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 và lưu giữ sản phẩm.

2.4. Thiết bị và hóa chất

2.4.1. Thiết bị

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng các dụng cụ, thiết bị sau để chế tạo vật liệu nano, bao gồm:

- Bể rửa siêu âm;
- Cân phân tích - Sartorius TE214S, $d = 0,1$ mg, độ chính xác 10^{-4} g, Đức;
- Chày cối mã não;
- Dụng cụ thủy tinh: pipet các loại, ống đong, bình định mức, cốc...
- Máy cất nước hai lần;
- Máy đo pH để bàn - Mi 150, Rumani
- Máy khuấy đũa;
- Máy khuấy từ gia nhiệt IKA Ret Basic, Đức;
- Máy lắc mẫu IKA HS 260 basic;
- Máy li tâm Universal 320R Hettich;
- Tủ sấy.

2.4.2. Hóa chất

Các hóa chất dùng trong nghiên cứu bao gồm:

- Dung dịch chuẩn gốc: Cs^+ (1000 mg/L), Sr^{2+} (1000 mg/L), Co^{2+} (1000 mg/L), CsCl , SrCl_2 , CoCl_2 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Tất cả các hóa chất này của Công ty Meck (Đức), độ tinh khiết là 99,99%.

- Dung dịch HNO_3 (0,01 ÷ 0,5N) và NaOH (0,01 ÷ 0,1N); được dùng để chỉnh pH khi cần thiết (P.A) Trung Quốc.

2.5. Phương pháp đánh giá kết quả tạo vật liệu nano

Để đánh giá sản phẩm của vật liệu nano được tạo ra, NCS đã sử dụng năm phương pháp là:

- **Phương pháp chụp phổ nhiễu xạ XRD.** Các mẫu vật liệu nano sau khi chế tạo được chụp bằng thiết bị nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advance của hãng Bruker, Đức sản

xuất. Điện thế hoạt động 40 kV, dòng 40 mA. Anode: Cu, bức xạ Cu-K α 1 bước sóng $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ và góc quét 2θ từ $10^\circ \div 80^\circ$, tại phòng thí nghiệm trọng điểm vật liệu polyme và composit, thành phố Hồ Chí Minh.



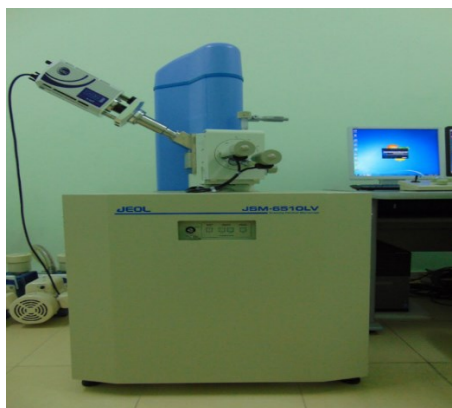
Hình 2.4. Thiết bị nhiễu xạ tia X Bruker D8 Advance (HSX: Bruker, Đức)

- **Phương pháp chụp ảnh TEM.** Hệ thiết bị TEM loại JEM 2100 - Jeol (Nhật Bản) chụp tại Viện Hóa học Viện hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam.



Hình 2.5. Hệ thiết bị TEM phân giải cao (JEM 2100, HSX: Jeol, Nhật Bản)

- **Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX).** Phân tích định lượng thành phần các nguyên tố có trong mẫu được ghi nhận trên máy JEM 2100 - Jeol (Nhật Bản) tại Viện Hóa học Viện hàn lâm Khoa học và Công Nghệ Việt Nam.



Hình 2.6. Kính hiển vi điện tử quét – Đầu dò tán xạ năng lượng tia X, JEM 2100 - Jeol (Nhật Bản)

- **Phương phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (FT-IR).** Phân tích các phân tử và nhóm phân tử xuất hiện dưới tác dụng của chùm sáng kích thích có năng lượng phù hợp nằm trong vùng hồng ngoại được đo trên thiết bị Nicolet iS10 - Thermo Scientific (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 2.7. Máy quang phổ hồng ngoại Nicolet iS10- Thermo Scientific (Mỹ)

- **Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ (BET).** Xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu được đo trên thiết bị TriStar II – Micromeritics (Mỹ) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.



Hình 2.8. Thiết bị phân tích diện tích bề mặt và lỗ xốp TriStar II – Micromeritics (Mỹ)

2.5.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X

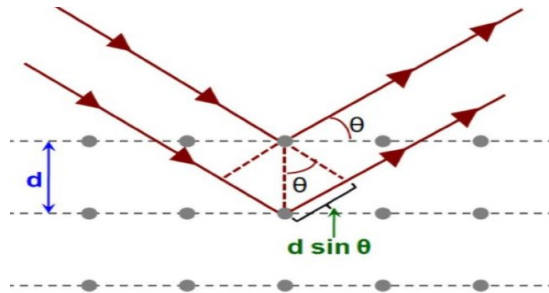
Dựa trên hiện tượng nhiễu xạ của chùm tia X trên mạng lưới tinh thể. Khi bức xạ tia X tương tác với vật chất sẽ có hiệu ứng tán xạ đàn hồi với các điện tử của các nguyên tử trong vật liệu có cấu trúc tinh thể, dẫn đến hiện tượng nhiễu xạ tia X. Phương pháp này cung cấp các thông tin về thành phần pha và cấu trúc của vật liệu thông qua các thông số cấu trúc mạng, cho phép tính toán kích thước hạt và phân tích bán định lượng hàm lượng các chất có trong vật liệu (Klug và cộng sự, 1974).

Hiện tượng nhiễu xạ tia X chỉ xảy ra với 3 điều kiện sau: Vật liệu có cấu trúc tinh thể; có tán xạ đàn hồi và bước sóng của tia X phải có giá trị cùng bậc với khoảng cách giữa các nguyên tử trong mạng tinh thể.

Khi chiếu chùm tia X lên mạng lưới tinh thể, mỗi nút mạng tinh thể trở thành trung tâm nhiễu xạ. Các tia tới và tia phản xạ giao thoa với nhau tạo nên các vân sáng và tối xen kẽ nhau. Hình 2.9 mô tả sự nhiễu xạ tia X trên bề mặt tinh thể. Các cực đại nhiễu xạ (vân sáng) được xác định theo định luật Bragg với phương trình 2.7 như sau:

$$2d \sin \theta = k\lambda_{khl} \quad (2.7)$$

trong đó: k là bậc nhiễu xạ và có giá trị nguyên ($k = 1, 2, 3, \dots$), λ là chiều dài bước sóng bức xạ tia X, d là khoảng cách giữa hai mặt mạng tinh thể cạnh nhau, θ là góc giữa tia tới và mặt phẳng mạng phản xạ.



Hình 2.9. Sự nhiễu xạ tia X trên bề mặt tinh thể

Như vậy, việc đo các cực đại nhiễu xạ tia X theo góc θ khác nhau sẽ cho phép xác định được hằng số d đặc trưng cho mạng tinh thể. Đây là phương trình cơ sở dùng để xác định cấu trúc tinh thể. Theo phương trình, khi biết λ và góc θ , có thể xác định các hệ mặt phẳng mạng và khoảng cách d_{hkl} giữa hai mặt phẳng mạng gần nhau nhất trong mỗi hệ. Khoảng cách d_{hkl} phụ thuộc vào hằng số mạng và chỉ số Miller $[h, k, l]$ của mặt phẳng mạng đối với mạng tinh thể lập phương như trong các công thức (2.8), (2.9), (2.10) dưới đây:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.8)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \rightarrow \lambda = \frac{2a \sin(\theta)}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (2.9)$$

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

$$V = a^3 \quad (2.10)$$

trong đó: a là hằng số mạng, V là thể tích của ô mạng đơn vị.

Kích thước tinh thể trung bình được tính theo công thức Scherer (Cullity, 1956; Klug và cộng sự, 1974; Monshi và cộng sự, 2012).

$$D = \frac{K.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (2.11)$$

trong đó: D là kích thước tinh thể, bằng hoặc nhỏ hơn kích thước hạt; K là yếu tố hình dạng không có thứ nguyên, có giá trị gần bằng phần tử đơn vị. Yếu tố hình dạng có một giá trị điển hình khoảng 0,9, nhưng thay đổi theo hình dạng thực tế của các tinh thể;

λ là bước sóng của tia X;

β là độ rộng cực đại nửa chiều cao (FWHM), có đơn vị là radians;

θ là góc Bragg nhiễu xạ (đơn vị là rad).

Phương pháp XRD được dùng để xác định cấu trúc, thành phần pha dựa trên số lượng, vị trí và cường độ các peak trên phổ nhiễu xạ tia X, từ đó suy đoán kiểu mạng và xác định bản chất của vật thể.

2.5.2. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

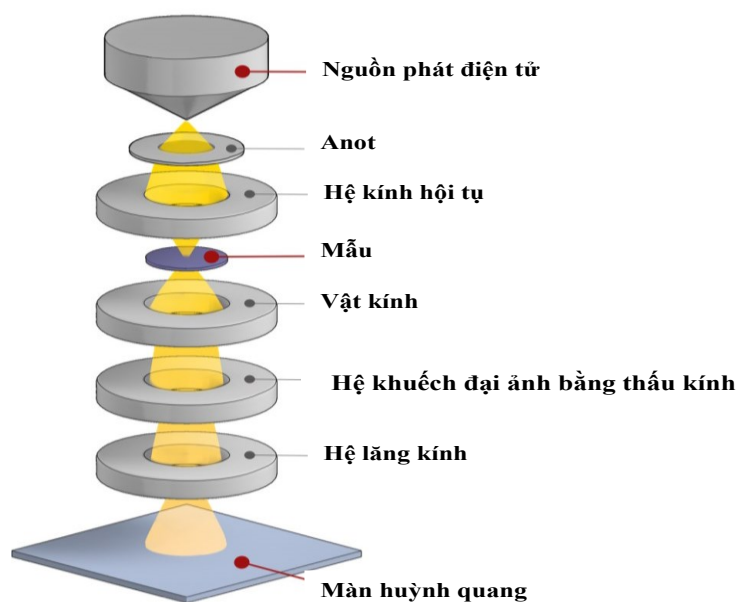
TEM là một kỹ thuật hiển vi để nghiên cứu vi cấu trúc bên trong vật liệu, sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao (thường từ vài chục kV tới vài trăm hoặc thậm chí trên 1000 kV) chiếu xuyên qua mẫu vật rắn mỏng (thường dưới 200 nm) để tạo ảnh vi cấu trúc bên trong vật rắn nhờ sử dụng hệ thấu kính từ cho khả năng phóng đại từ vài trăm tới hàng triệu lần (Fultz và cộng sự, 2012; Reimer, 2013). Do sử dụng chùm điện tử năng lượng cao, các kết cấu của TEM (súng phóng điện tử, cột điện tử, thấu kính từ, hệ ghi ảnh,...) được đặt trong buồng chân không cao (thậm chí siêu cao) được duy trì nhờ hệ thống bơm chân không tinh vi. Sự tạo ảnh ở TEM tương tự như nguyên lý trong các kính hiển vi quang học, chỉ khác là sử dụng sóng điện tử và thấu kính từ. Khả năng tạo ra hình ảnh có độ phân giải siêu cao là nhờ bước sóng rất ngắn của chùm điện tử, phụ thuộc vào thế tăng tốc ở nguồn phát điện tử như công thức (2.12) (Ngô Đức Thế, 2015)

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e.e.V}} \quad (2.12)$$

nếu tính đến hiệu ứng tương đối tính nếu thế tăng tốc đủ lớn (trên 120 kV) thì bước sóng được tính theo công thức (2.13) (Ngô Đức Thế, 2015):

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e.e.V}} \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{e.V}{2m_e.c^2}}} \quad (2.13)$$

với m_e là khối lượng tĩnh của điện tử, V là thế tăng tốc, e là điện tích của điện tử và c là tốc độ ánh sáng trong chân không. Hình 2.10 mô tả sơ đồ nguyên lý của TEM.



Hình 2.10. Sơ đồ nguyên lý của TEM

2.5.3. Phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ (BET)

Sử dụng phương pháp BET để đo diện tích bề mặt vật liệu đã trở thành quy trình tiêu chuẩn được sử dụng rộng rãi nhất để xác định diện tích bề mặt của vật liệu xốp, mặc dù sự mô phỏng quá trình mô hình dựa trên lý thuyết. Năm 1938, Stephen Brunauer và cộng sự công bố bài báo đầu tiên về lý thuyết BET trong tạp chí của Hiệp hội Hóa học Hoa Kỳ (Moulik và cộng sự, 1999).

Phương trình BET:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (2.14)$$

với P là áp suất cân bằng của chất bị hấp phụ, P_0 là áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ, C là hằng số BET, V (cm^3/g) là thể tích của khí hấp phụ tại P/P_0 , V_m (cm^3/g) thể tích của lớp hấp phụ đơn phân tử tính cho một gam chất hấp phụ trong điều kiện tiêu chuẩn.

2.5.4. Phương pháp FT-IR

Phổ hồng ngoại là phổ của các phân tử và nhóm phân tử xuất hiện dưới tác dụng của chùm sáng kích thích có năng lượng phù hợp nằm trong vùng hồng ngoại (IR), làm cho các điện tử hóa trị trong các liên kết π và σ của các nguyên tử trong phân tử bị kích thích, làm cho nó bị chuyển mức năng lượng lên trạng thái năng lượng cao, đồng thời khi đó phân tử, các nhóm phân tử, nguyên tử quay và dao động. Ba quá trình đó sinh ra phổ hấp thụ hồng ngoại của nó dưới tác dụng của chùm sáng kích thích. Máy đo phổ

thu toàn bộ phổ IR của chất, phân ly và ghi phổ IR đó lại. Hệ thống máy tính kết hợp với thư viện phổ để cho ra kết quả.

Phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (FT-IR) về nguyên tắc vẫn như kỹ thuật hồng ngoại phân tán thông thường. Nhưng ở đây, bộ phận giải phổ IR không phải là hệ lăng kính hay tấm cách tử, mà là một hệ gương giao thoa kế kiểu Michell và máy tính điều khiển hệ giao thoa này hoạt động làm nhiệm vụ chuyển hóa Fourier tín hiệu phổ IR. Do đó khả năng phân giải, tốc độ phân tích của loại máy phổ FT-IR này cao hơn.

2.5.5. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X

Phổ tán sắc năng lượng tia X là kỹ thuật phân tích thành phần hóa học của vật rắn dựa vào việc ghi lại phổ tia X phát ra từ vật rắn do tương tác với các bức xạ (mà chủ yếu là chùm điện tử có năng lượng cao trong các kính hiển vi điện tử).

Kỹ thuật EDX chủ yếu được dùng trong các kính hiển vi điện tử, ở đó, ảnh vi cấu trúc vật rắn được ghi lại thông qua việc sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao tương tác với vật rắn. Việc ghi nhận phổ tia X phát ra từ vật rắn sẽ cho thông tin về các nguyên tố hóa học có mặt trong mẫu đồng thời cho các thông tin về tỉ phần các nguyên tố.

2.6. Xác định khả năng hấp thụ ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} bằng kỹ thuật TXRF

2.6.1. Hệ đo và phương pháp xác định hàm lượng nguyên tố trong mẫu

Hệ TXRF S2 PICOFOXTM là hệ huỳnh quang tia X phản xạ toàn phần, loại để bàn di động đầu tiên trên thế giới, dùng phân tích đa nguyên tố trong các mẫu chất lỏng, huyền phù, chất rắn (Bruker, 2020). Giới hạn phát hiện các nguyên tố có thể đạt được đến ppb, hệ S2 PICOFOXTM phù hợp để phân tích các nguyên tố vi lượng.

Có nhiều phương pháp xác định hàm lượng của các nguyên tố trong mẫu như phương pháp so sánh tương đối, phương pháp chuẩn nội, ... Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp chuẩn nội với chất chuẩn nội là Galium.

Phương pháp chuẩn nội dựa trên sự chênh lệch của cường độ tia X đặc trưng của nguyên tố phân tích và nguyên tố làm chuẩn phát ra trên cùng một mẫu. Khi đó khối lượng mẫu cần xác định được tính như sau (IAEA, 2011).

$$M_x = \frac{I_x}{I_s} \times M_s \times \frac{G_s}{G_x} \quad (2.15)$$

trong đó: M_x , M_s : hàm lượng của mẫu phân tích và mẫu chuẩn;

I_x , I_s : cường độ tia X đặc trưng của mẫu phân tích và mẫu chuẩn;

G_x , G_s : hệ số phát tia X đặc trưng của nguyên tố phân tích và nguyên tố chuẩn nội.

2.6.2. Chuẩn bị mẫu và đo đạc trong phân tích hàm lượng chứa ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+}

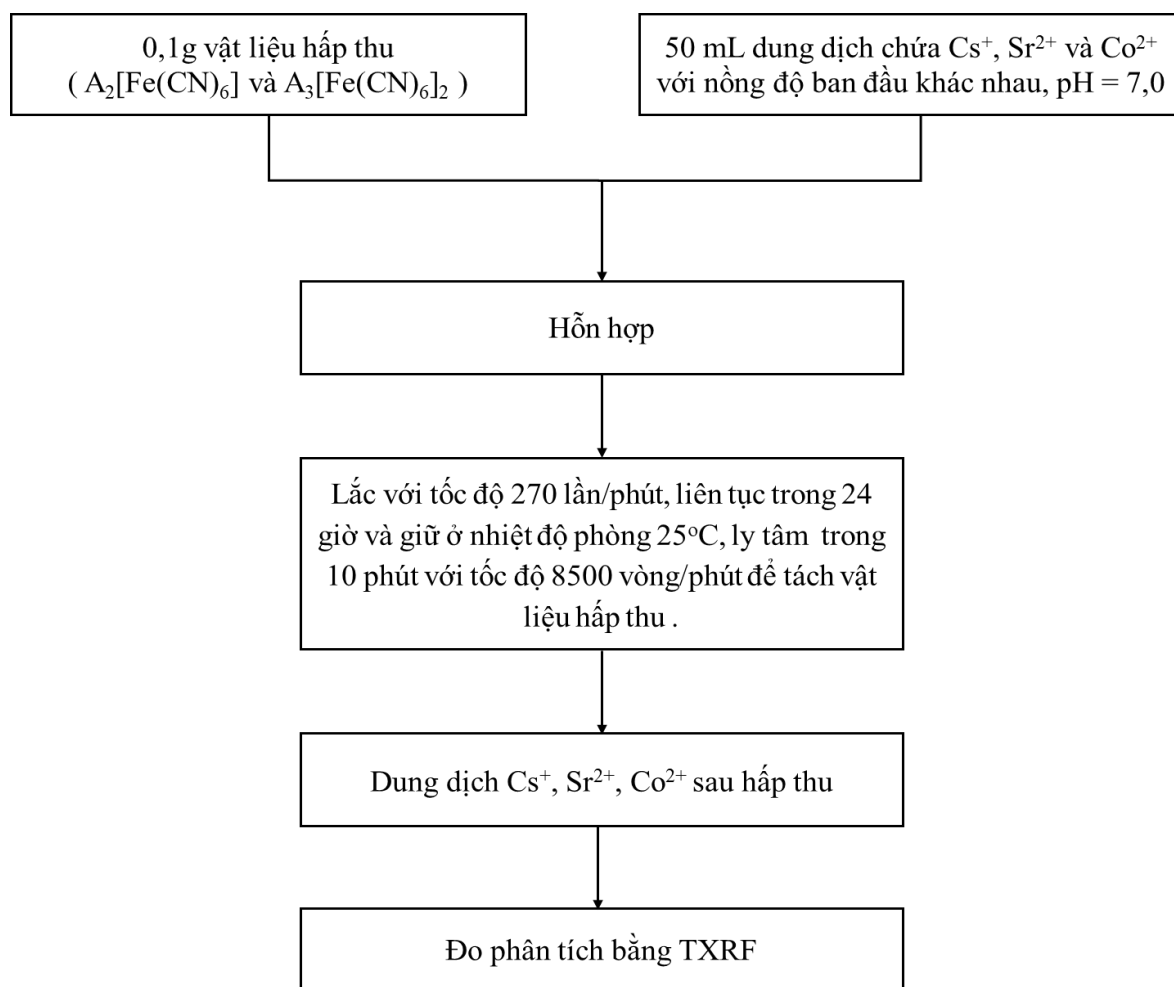
Các đồng vị phóng xạ và đồng vị bền là tương đồng về bản chất hóa học và kích thước ion, do đó để phục vụ cho nghiên cứu chúng tôi sử dụng muối Cs, muối Sr và muối Co ở đồng vị bền. Dung dịch chuẩn gốc của Merck có nồng độ chuẩn 1000 mg/L cho từng ion kim loại được dùng pha các dung dịch để nghiên cứu.

Sau khi khảo sát sơ bộ khoảng nồng độ hấp thu từ 0,1 mg/L đến 600 mg/L, chúng tôi thấy rằng khoảng nồng độ hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} là khác nhau trên nhóm vật liệu nghiên cứu. Do đó, khoảng nồng độ tối ưu để tiến hành nghiên cứu các ion hấp thu trên vật liệu được trình bày ở Bảng 2.4.

Bảng 2.4. Nồng độ đầu các dung dịch ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+}

Ion	Nồng độ đầu (C_0) mg/L													
	0,1	1	10	30	50	70	100	150	200	250	300	400	500	600
Cs^+					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Sr^{2+}	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
Co^{2+}			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	

Cân khoảng 0,1g vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$ cho vào bình phản ứng. Chuẩn bị 50 mL dung dịch chứa Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} với nồng độ ban đầu khác nhau từ 0,1 mg/L ÷ 600 mg/L (tùy thuộc vào các ion trên). Nồng độ các ion không được thay đổi trong suốt quá trình hấp thu và giữ độ pH = 7, sau đó trộn hỗn hợp trên, đậy kín và lắc trên máy lắc (IKA HS 260 Basic USA) với tốc độ 270 lần/phút, liên tục trong 24 giờ và giữ ở nhiệt độ phòng 25°C để đảm bảo quá trình hấp thu đạt trạng thái cân bằng. Sau khi kết thúc quá trình hấp thu, vật liệu hấp thu được tách loại bằng máy ly tâm (Universal 320 - Germany) trong 10 phút với tốc độ 8500 vòng/phút, sau đó được lọc qua màng lọc 220 nm và dịch lọc được phân tích trên thiết bị TXRF. Hình 2.11 mô tả quá trình khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng hấp thu ion Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$.



Hình 2.11. Quy trình khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đến khả năng hấp thu ion Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} của vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Sau khi hấp thu xong, mẫu lỏng được chuẩn bị theo các bước sau:

Bước 1: Mẫu sau khi hấp thu xong được ly tâm ở 8500 vòng/ phút trong 5 phút và lọc bằng giấy lọc nhằm loại bỏ chất hấp thu.

Bước 2: Dùng micropipette hút 900 μL dung dịch sau khi đồng nhất vào ống đựng mẫu 1,5 mL.

Bước 3: Thêm vào ống đựng mẫu trên 100 μL dung dịch chuẩn nội gali (100 ppm).

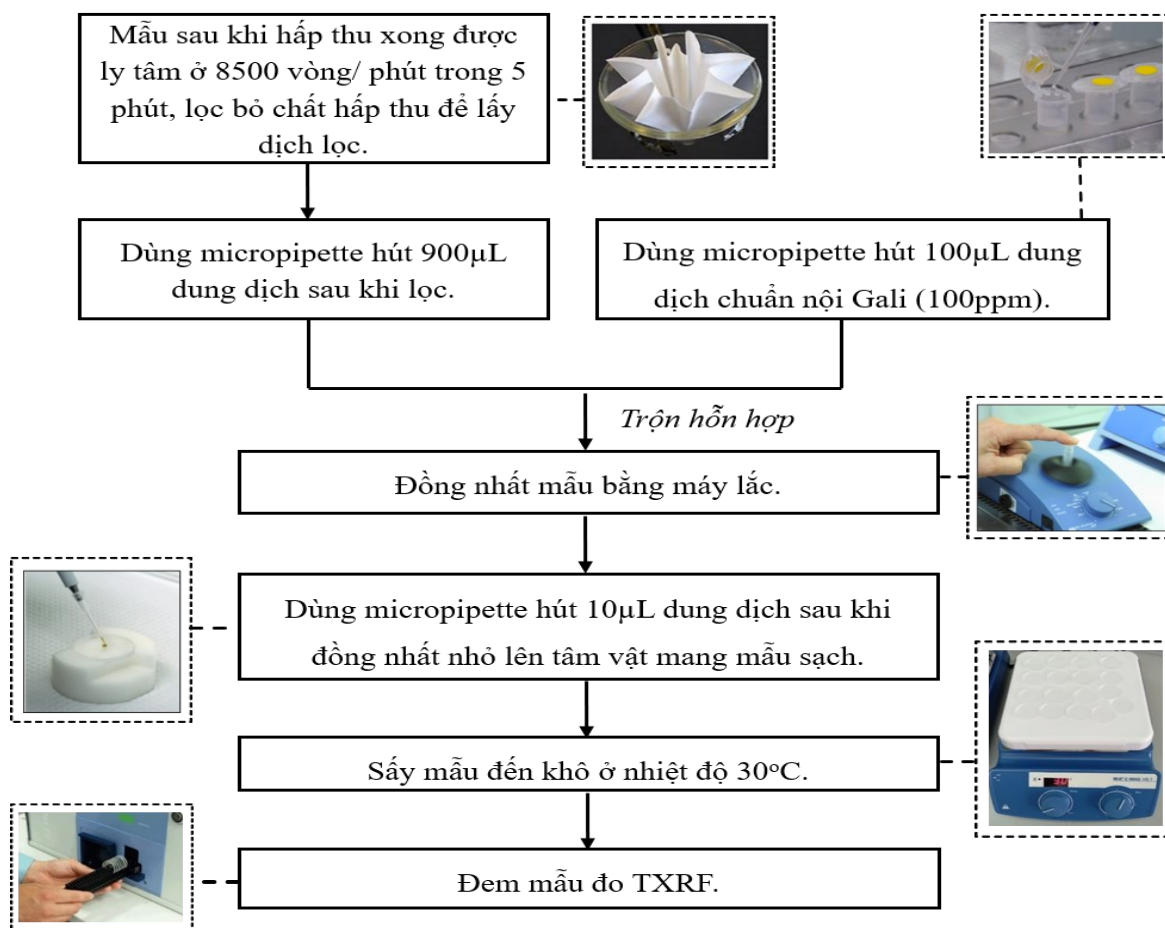
Bước 4: Đồng nhất mẫu sau khi thêm chuẩn nội Gali bằng máy rung.

Lưu ý: Trước khi nhỏ mẫu phân tích, tinh thể được làm sạch:

- Dung dịch rửa Extran trung tính;
- Tráng lại bằng nước cất 2 lần;
- Làm khô bằng aceton tinh khiết (PA).

Bước 5: Dùng micropipette hút 10 μL dung dịch khi đồng nhất lên tấm vật mang mẫu sạch.

Bước 6: Sấy khô mẫu ở nhiệt độ 30°C trong 20 phút với đường kính vệt mẫu khi khô vào khoảng 3 mm. Mẫu sau khi được sấy khô đã sẵn sàng cho vào máy phân tích. Quy trình chuẩn bị mẫu cho phân tích TXRF được mô tả tóm tắt ở Hình 2.12.



Hình 2.12. Tóm tắt quy trình tạo mẫu lỏng cho phân tích TXRF

Để thu được số liệu chính xác nhất có thể, còn phụ thuộc rất nhiều cách xử lý phổ bức xạ tia X đặc trưng thu được sau khi phân tích bằng hệ phổ kế TXRF S2 PICOFOX™. Trong phân tích nguyên tố vết, giới hạn phát hiện thấp nhất của một nguyên tố trong mẫu là một trong những tiêu chuẩn quan trọng nhất đối với một thiết bị phân tích, nó quyết định nguyên tố trong mẫu có thể được phát hiện hay không, với sai số thống kê nhất định.

Khi các nguyên tố được định tính và định lượng từ đỉnh huỳnh quang của chúng, giới hạn phát hiện được xác định dựa trên sự thống kê của đỉnh đó và nền phông (Hình 2.13). Do đó, một nguyên tố được xem là được phát hiện nếu diện tích đỉnh lớn hơn ba lần số đếm thống kê của phông (tiêu chuẩn 3-sigma):

$$LLD_i = \frac{3 \cdot C_i \cdot \sqrt{N_{BG}}}{N_i} \quad (2.16)$$

trong đó: LLD_i : giới hạn phát hiện thấp nhất của nguyên tố i ;

C_i : nồng độ của nguyên tố i ;

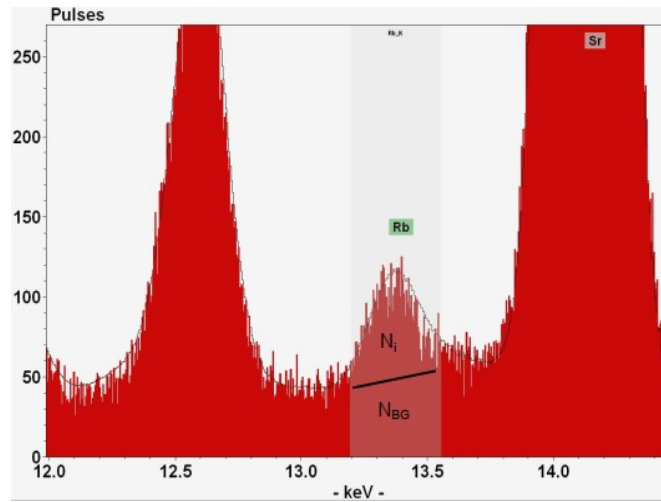
N_i : số đếm đỉnh của nguyên tố i ;

N_{BG} : số đếm phông dưới đỉnh huỳnh quang.

Giới hạn phát hiện thấp nhất là một hàm của thời gian:

$$LLD \approx \frac{1}{\sqrt{T}} \quad (2.17)$$

Bên cạnh việc chọn thời gian đo, giới hạn phát hiện của phép phân tích cũng bị ảnh hưởng bởi matrix mẫu.



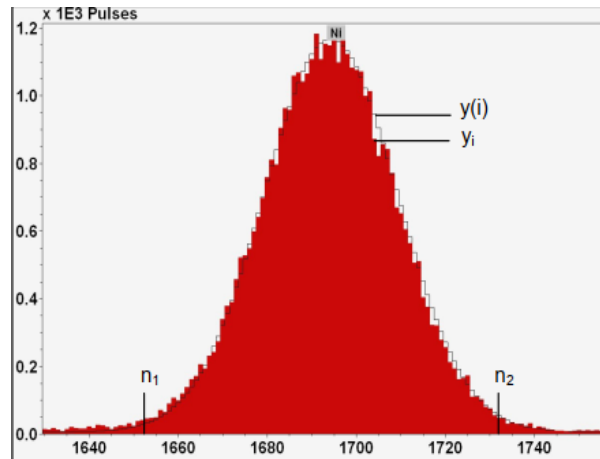
Hình 2.13. Diện tích đỉnh và diện tích phông trong phổ TXRF

Đối với mỗi đỉnh huỳnh quang, độ lệch chuẩn tuyệt đối trên cơ sở sai số thống kê của số đếm đỉnh phổ và phông nền được tính toán.

$$\delta_i = \sqrt{N_i + 2N_{BG}} \quad (2.18)$$

Giá trị cho việc khớp là chính xác, được khuyến cáo bởi nhà sản xuất, nên nhỏ hơn 10%. Các giá trị cao (> 10%) cho thấy kết quả định lượng là sai hoặc không xác định tương ứng cho một điều chỉnh độ lợi không chính xác. Việc xác định giá trị χ^2 được tính theo công thức (2.19) và mô tả theo Hình 2.14.

$$\chi^2 = \frac{1}{n_2 - n_1} \sum_{i=n_1}^{n_2} \frac{1}{\delta_i^2} (y_i - y(i))^2 \quad (2.19)$$



Hình 2.14. Mô tả các tham số khớp của một đỉnh phổ TXRF

2.7. Kết luận chương 2

Nội dung Chương 2 đã trình bày quy trình, dụng cụ, hóa chất và phương pháp để chế tạo vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$ dùng trong nghiên cứu hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} . Để đánh giá chất lượng vật liệu nano, chúng tôi đã sử dụng 05 phương pháp là XRD, TEM, BET, FT-IR và EDX. Các quy trình xác định hiệu suất hấp thu của các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} được mô tả chi tiết với việc sử dụng kỹ thuật phân tích hàm lượng bằng TXRF với pha trộn chuẩn nội là Galium.

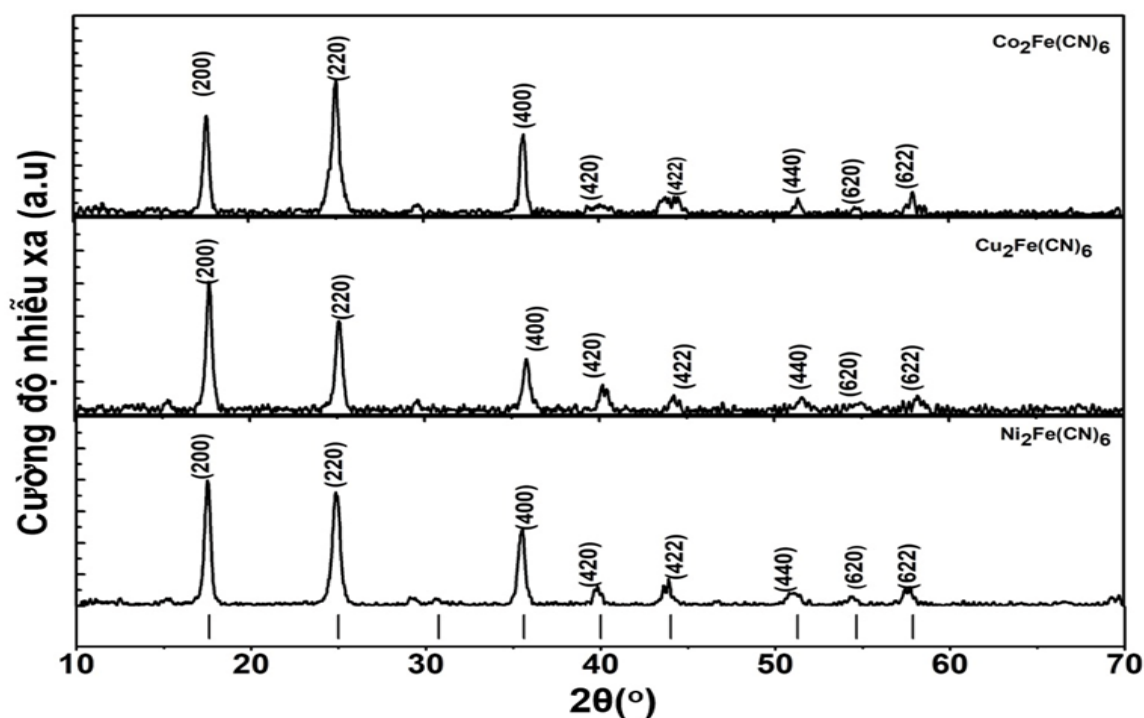
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để đánh giá khả năng hấp thu của các vật liệu nano đã chế tạo, chúng tôi tiến hành đánh giá chất lượng vật liệu sau chế tạo bằng các phương pháp trên, sau đó tiến hành cho hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} . Kết quả hấp thu được đánh giá bởi các phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich; đồng thời kiểm tra hiệu suất hấp thu bằng kỹ thuật đo TXRF.

3.1. Kết quả chế tạo vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

3.1.1. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp XRD

Các mẫu vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sau khi chế tạo được kiểm tra cấu trúc bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD). Kết quả nhiễu xạ được trình bày trong Hình 3.1.



Hình 3.1. Kết quả đo nhiễu xạ tia X của nhóm vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\text{A} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$)

Kết quả đo nhiễu xạ XRD cho thấy, các mẫu vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ lần lượt ứng với vị trí góc 2θ tương ứng với mặt tinh thể có giá trị hkl lần lượt là: (200); (220); (400); (420); (422); (440); (620) và (622). Các mặt tinh thể này đặc trưng cho cấu trúc lập phương tâm mặt ($Fm\bar{3}m$). Các kết quả chụp XRD của các vật liệu mà chúng tôi chế tạo hoàn toàn trùng khớp với các kết quả đã được công bố (Adak và cộng sự, 2011; Xu và cộng sự, 2008).

Do các vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có cấu trúc lập

phương, nên sử dụng công thức (2.8) ÷ (2.11) để xác định các tham số vật liệu, kết quả trình bày ở Bảng 3.1. Hằng số mạng của nhóm vật liệu được tính toán và cho kết quả hằng số mạng lần lượt là $9,92 \pm 0,10$ Å đối với $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $10,22 \pm 0,20$ Å với $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $10,26 \pm 0,20$ Å với $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Kết quả tính toán này hoàn toàn phù hợp với hằng số mạng của nhóm vật liệu đã được nghiên cứu trước đây (Adak và cộng sự, 2011; Xu và cộng sự, 2008).

Bảng 3.1. Thông số đặc trưng phổ XRD của các vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Đỉnh	hkl	Vị trí đỉnh 2 θ (độ)	Khoảng cách mặt mạng d (nm)	Độ rộng cực đại nửa chiều cao (FWHM) (rad)	Hằng số mạng a (Å)	Kích thước tinh thể D (Å)	V = a ³ (Å ³)
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$							
1	200	17,669	5,01	0,007	10,02	208,74	1007,30
2	220	25,101	3,54	0,008	10,02	178,24	1006,90
3	400	35,833	2,50	0,008	10,01	172,93	1003,10
4	420	40,250	2,13	0,010	9,54	144,08	997,30
5	422	44,252	2,05	0,010	10,02	151,76	1004,90
$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$							
1	200	17,586	5,17	0,007	10,34	209,07	1028,20
2	220	24,976	3,60	0,008	10,18	178,74	1021,40
3	400	35,676	2,54	0,003	10,15	541,04	1018,00
$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$							
1	200	17,515	5,18	0,007	10,37	193,85	1038,60
2	220	24,888	3,57	0,009	10,09	153,46	1025,70
3	400	35,505	2,54	0,008	10,17	181,12	1029,60
4	420	39,844	2,27	0,009	10,15	168,79	1027,30
5	422	43,840	2,15	0,011	10,54	135,88	1041,20

Hằng số mạng giữa các vật liệu nano có sự khác biệt, điều này có thể được lý giải dựa trên kích thước các ion kim loại (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) tham gia liên kết vào mạng tinh thể của vật liệu (Adak và cộng sự, 2011). Cũng chính lý do này đã làm các đỉnh nhiễu xạ tia X có sự dịch vị trí góc nhiễu xạ của các vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Sự sai khác về vị trí góc nhiễu xạ được trình bày ở Bảng 3.2.

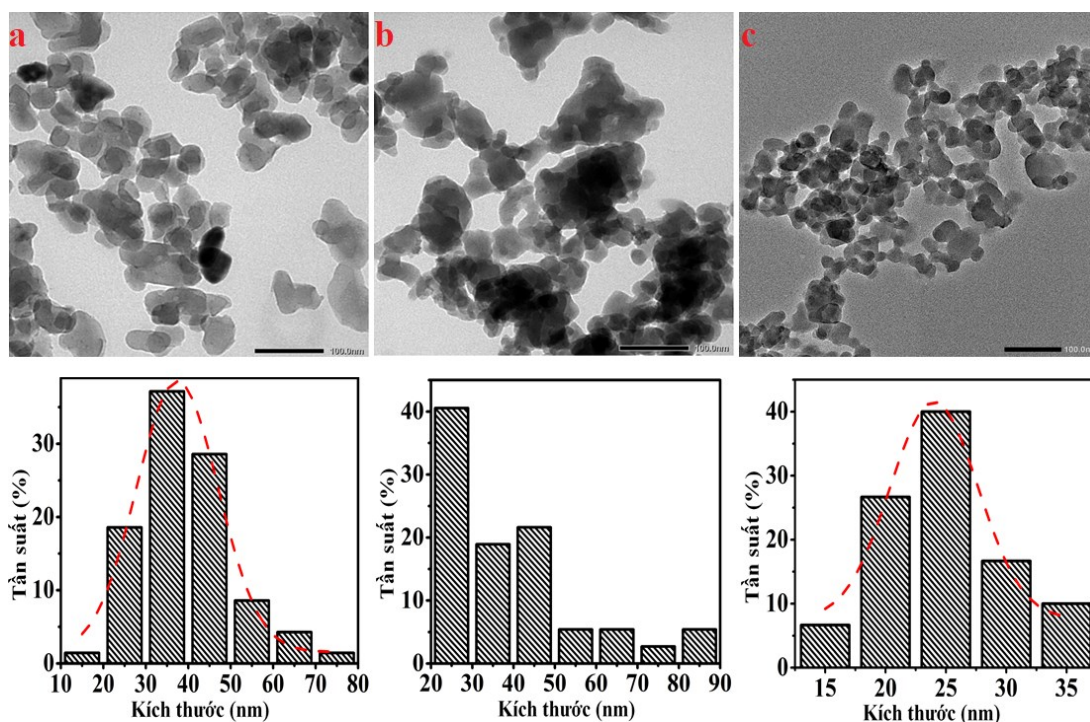
Bảng 3.2. Góc nhiễu xạ XRD của các vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

STT	hkl	Vị trí góc nhiễu xạ 2 θ		
		$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
1	200	17,67	17,59	17,51
2	220	25,10	24,97	24,89
3	222	29,56	29,62	29,27
4	400	35,83	35,68	35,50
5	420	40,25	40,07	39,84
6	422	44,25	44,08	43,84
7	440	51,59	51,38	51,08
8	620	54,76	54,70	54,43
9	622	58,22	57,92	57,64

Kết quả phân tích phổ XRD cho thấy, nhóm vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ với các vật liệu thành phần là $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ đã chế tạo trong nghiên cứu này ở dạng vật liệu nano. Các vật liệu này đều ở dạng vật liệu kết tinh và có tỉ phần đơn pha rất cao.

3.1.2. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp TEM và EDX

Hình thái và kích thước của nhóm vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. Kết quả về hình thái và kích thước được trình bày ở Hình 3.2.



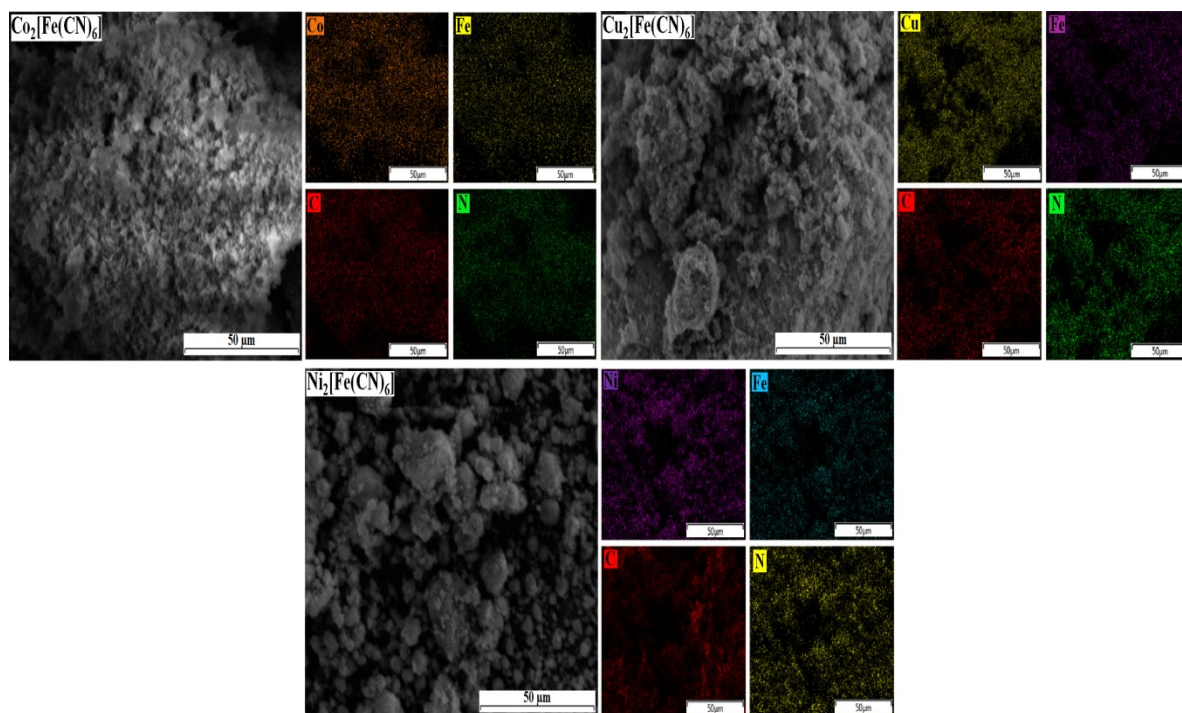
Hình 3.2. Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua và phổ phân bố kích thước của nhóm vật liệu (a) $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và (c) $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ phân bố kích thước từ 25 nm đến 85 nm. Tập trung nhiều nhất với kích thước 25 nm với tỉ lệ phần trăm là 40,54%. Các hạt có phổ phân bố rộng và độ đồng đều không cao. Kết quả kích thước đã thu nhỏ đáng kể so với kết quả được công bố của nhóm Kazuko Matsumoto và cộng sự (Matsumoto và cộng sự, 2018).

Vật liệu $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có phổ phân bố kích thước từ 15 nm đến 75 nm. Tập trung nhiều nhất với kích thước 35 nm với tỉ lệ phần trăm là 37,1%. Vật liệu $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có phổ phân bố kích thước rộng hơn so với $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Kích thước hạt $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ lớn hơn khi so sánh với nghiên cứu của nhóm tác giả A. Shanmugavani và cộng sự (Shanmugavani và cộng sự, 2015).

Vật liệu $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ có kích thước nhỏ hơn hai vật liệu trên. Phổ phân bố trong khoảng từ 15 nm đến 35 nm. Kích thước hạt tập trung nhiều trong khoảng từ 20 nm đến 25 nm với tỉ lệ phần phân bố lần lượt là 26% và 40%. Kết quả về kích thước của vật liệu $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vẫn còn lớn khi so sánh với kết quả được trình bày trong công trình của nhóm nghiên cứu Joulia Larionova (Larionova và cộng sự, 2009). Điều này có thể được giải thích là do phương pháp chế tạo khác nhau nên đưa đến kết quả về kích thước khác nhau.

Sự phân bố các nguyên tố hóa học trong các mẫu vật liệu được kiểm tra bằng phép đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Sự phân bố các nguyên tố hóa học được trình bày trong Hình 3.3.



Hình 3.3. Ảnh phân bố các nguyên tố hóa học của nhóm vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

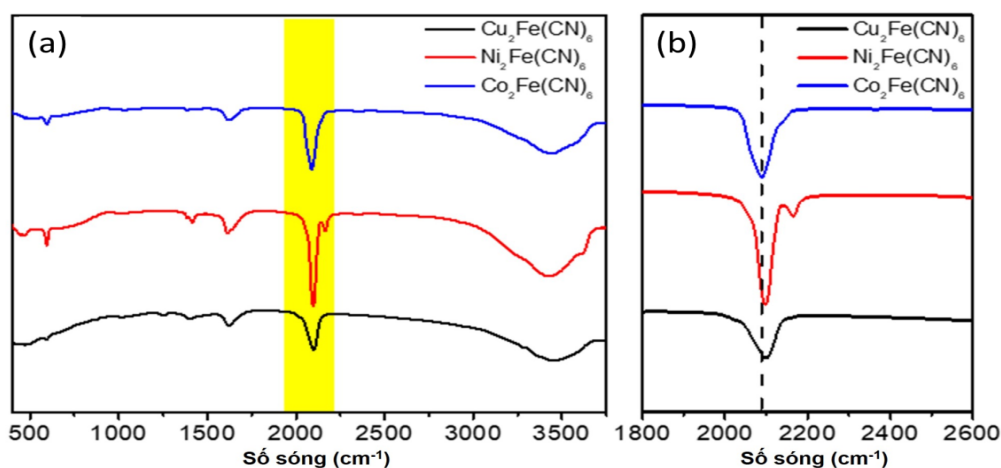
Hình 3.3 trình bày sự phân bố các nguyên tố hóa học trên mẫu vật liệu theo các màu sắc khác nhau. Đối với vật liệu $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ các nguyên tố được thể hiện lần lượt với các màu cam là Co, vàng là Fe, đỏ là C và xanh lá là N. Tương tự như vậy, các mẫu vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ cũng được biểu diễn các thành phần nguyên tố hóa học hợp thành với các màu sắc khác nhau.

3.1.3. Đánh giá vật liệu nano $A_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp FT-IR

Phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR) được sử dụng để kiểm tra các liên kết xuất hiện trong nhóm vật liệu $A_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Kết quả được trình bày ở Hình 3.4.

Kết quả phổ hấp thụ của 3 vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ đều cho thấy có liên kết CN ở khoảng số sóng $2058 \div 2186 \text{ cm}^{-1}$ (Ghosh, 1974; Itaya và cộng sự, 1986). Trong khi, liên kết Fe-C được thể hiện trong khoảng số sóng $540 \div 590 \text{ cm}^{-1}$ (Karadas và cộng sự, 2012; Lejeune và cộng sự, 2014).

Ngoài ra, một số hấp thụ được tìm thấy ở khoảng số sóng $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ được cho là của liên kết kéo dài của H-O-H (Li và cộng sự, 2015). Đặc biệt, các đỉnh hấp thụ $\sim 3360 \text{ cm}^{-1}$ và $\sim 3650 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với sự tồn tại H_2O (Li và cộng sự, 2015). Điều này chỉ ra rằng các mẫu vật liệu $A_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ được chế tạo có chứa một lượng đáng kể các phân tử H_2O cư trú trong các hốc tinh thể (Li và cộng sự, 2015).



Hình 3.4. Kết quả phổ FT-IR của nhóm vật liệu $A_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

3.1.4. Đánh giá vật liệu nano $A_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ bằng phương pháp BET

Kết quả phân tích diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp của vật liệu $A_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ được thể hiện ở Bảng 3.3. Theo phân loại của UPAC các vật liệu có kích thước lỗ xốp có $d > 50 \text{ nm}$ là vật liệu mao quản lớn, vật liệu mao quản trung bình ($2 < d < 50 \text{ nm}$) và vật liệu mao quản nhỏ ($d < 2 \text{ nm}$) (Tsai và cộng sự, 2016b). Kết quả phân tích cho thấy

các vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$ là vật liệu nano xốp, có kích thước mao quản trung bình. Tuy nhiên, diện tích bề mặt của $Cu_2[Fe(CN)_6]$ nhỏ hơn khoảng 10,91 lần so với $Co_2[Fe(CN)_6]$ và nhỏ hơn 10,08 lần so với $Ni_2[Fe(CN)_6]$.

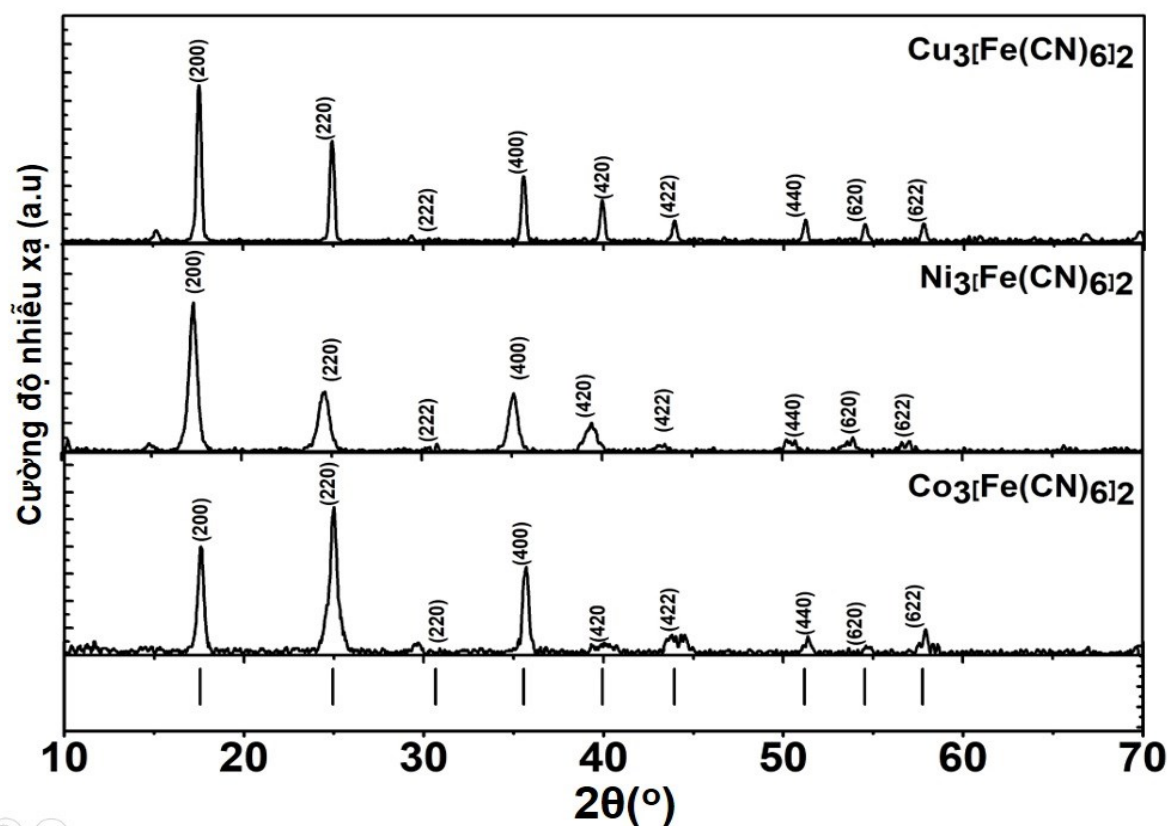
Bảng 3.3. Kích thước lỗ xốp hấp thu và diện tích bề mặt của các vật liệu

Vật liệu nano	$Co_2[Fe(CN)_6]$	$Ni_2[Fe(CN)_6]$	$Cu_2[Fe(CN)_6]$
Kích thước lỗ xốp BJH (nm)	34,94	34,02	22,11
Diện tích bề mặt BET (m^2/g)	63,96	59,04	5,86

3.2. Kết quả chế tạo vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$

3.2.1. Đánh giá vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ bằng phương pháp XRD

Các mẫu vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$ được kiểm tra cấu trúc bằng phép đo nhiễu xạ tia X (XRD).



Hình 3.5. Kết quả đo nhiễu xạ tia X của nhóm vật liệu $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ và $Co_3[Fe(CN)_6]_2$

Hình 3.5 trình bày kết quả nhiễu xạ tia X của các vật liệu nhóm $A_3[Fe(CN)_6]_2$. Trong đó, các vật liệu $Co_3[Fe(CN)_6]_2$, và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ có các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của cấu trúc lập phương ($F43m$), và ($Fm3m$) với $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ (Adak và cộng sự, 2011).

Sử dụng công thức (2.8) ÷ (2.11) để xác định các tham số vật liệu, kết quả được trình bày ở Bảng 3.4. Hằng số mạng của các vật liệu là $10,10 \pm 0,10$ Å với $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $10,30 \pm 0,10$ Å với $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, và $10,21 \pm 0,10$ Å với $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Các kết quả tính toán này hoàn toàn trùng khớp với kết quả hằng số mạng đã được công bố trước đó về nhóm vật liệu $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (Adak và cộng sự, 2011; Jiao và cộng sự, 2017).

Bảng 3.4. Thông số đặc trưng phổ XRD của các vật liệu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Đỉnh	hkl	Vị trí đỉnh 2 θ (độ)	Khoảng cách mặt mạng d (nm)	Độ rộng cực đại nửa chiều cao (FWHM) (rad)	Hằng số mạng a (Å)	Kích thước tinh thể D (Å)	$V = a^3$ (Å ³)
$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$							
1	200	17,552	5,06	0,005	10,13	276,41	1038,58
2	220	24,937	3,57	0,005	10,09	282,70	1025,66
3	400	35,573	2,53	0,005	10,12	284,91	1036,23
4	420	39,929	2,25	0,004	10,07	300,16	1022,41
5	422	43,938	2,06	0,004	10,08	347,64	1023,33
$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$							
1	200	17,586	5,15	0,007	10,31	204,67	1095,25
2	220	24,975	3,64	0,008	10,30	165,10	1091,14
3	400	35,676	2,58	0,006	10,30	226,83	1092,79
4	420	40,062	2,30	0,023	10,29	62,41	1090,25
5	422	44,082	2,10	0,025	10,30	60,06	1093,24
$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$							
1	200	17,307	5,10	0,010	10,20	146,61	1061,21
2	220	24,568	3,63	0,012	10,27	115,54	1083,37
3	400	35,076	2,56	0,010	10,22	138,66	1068,57
4	420	39,381	2,27	0,014	10,13	108,03	1039,11

Các mặt tinh thể (200); (220); (222); (400); (420); (422); (440); (620) và (622) với các vị trí góc nhiễu xạ 2 θ đặc trưng được trình bày ở Bảng 3.5. Sự sai khác về vị trí góc nhiễu xạ được cho là do sự khác nhau về kích thước nguyên tử của Ni, Co và Cu.

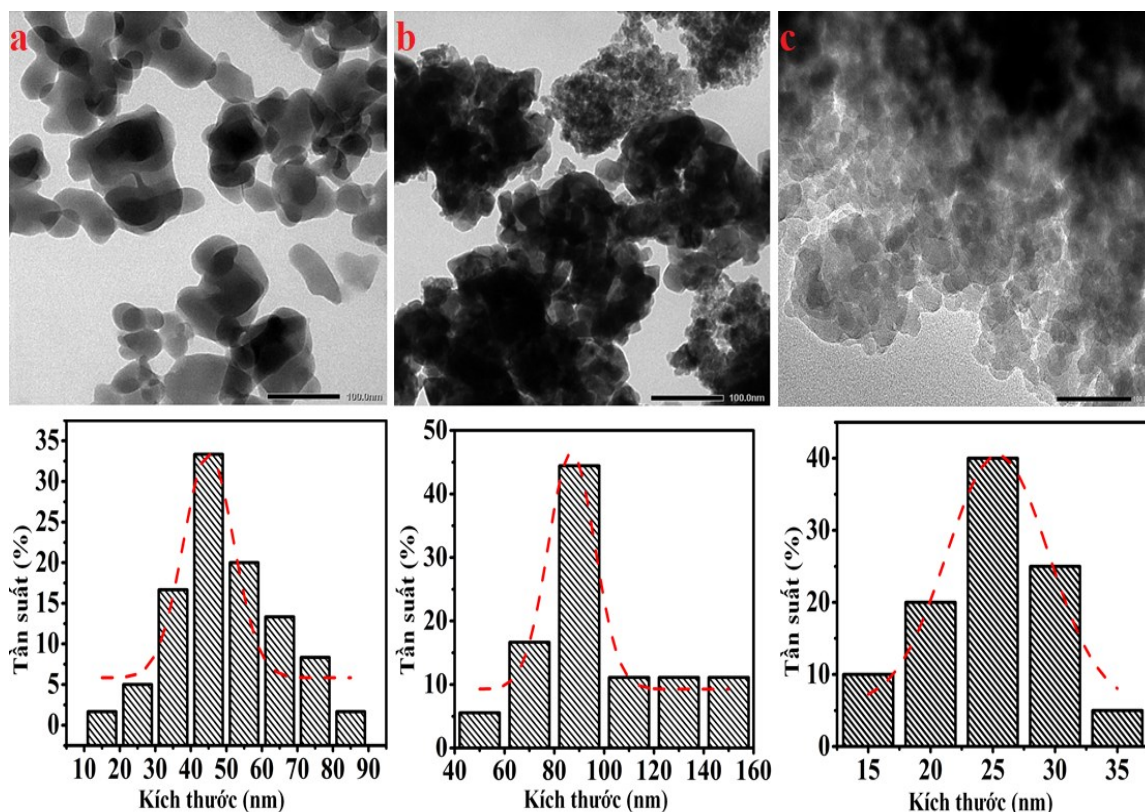
Bảng 3.5. Góc nhiễu xạ XRD của các vật liệu $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

STT	hkl	Vị trí góc nhiễu xạ		
		$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
1	200	17,55	17,58	17,30
2	220	24,56	24,97	24,56
3	222	29,34	29,62	29,30
4	400	35,57	35,67	35,07
5	420	39,92	40,06	39,38
6	422	43,93	44,07	43,29
7	440	51,19	51,37	50,43
8	620	54,52	54,70	53,76

3.2.2. Đánh giá vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ bằng phương pháp TEM và EDX

Hình thái và kích thước của nhóm vật liệu $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ được kiểm tra bằng kính hiển vi điện tử truyền qua. Kết quả về hình thái và kích thước được trình bày ở Hình 3.6.

Các mẫu được trình bày lần lượt từ Hình 3.6a ÷ Hình 3.6c, tương ứng với các mẫu từ $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đến $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Vật liệu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ có kích thước khá lớn. Phổ phân bố kích thước nằm trong khoảng từ 50 nm đến 150 nm. Kích thước tập trung ở khoảng 90 nm với tỉ lệ phần trăm là 44,44%. Hình 3.6a hạt có xu hướng kết đám, tạo thành các nhóm hạt có kích thước lớn hơn. Kích thước hạt lớn hơn khi so sánh với công bố của Do-Hwan Nam (Nam và cộng sự, 2019).

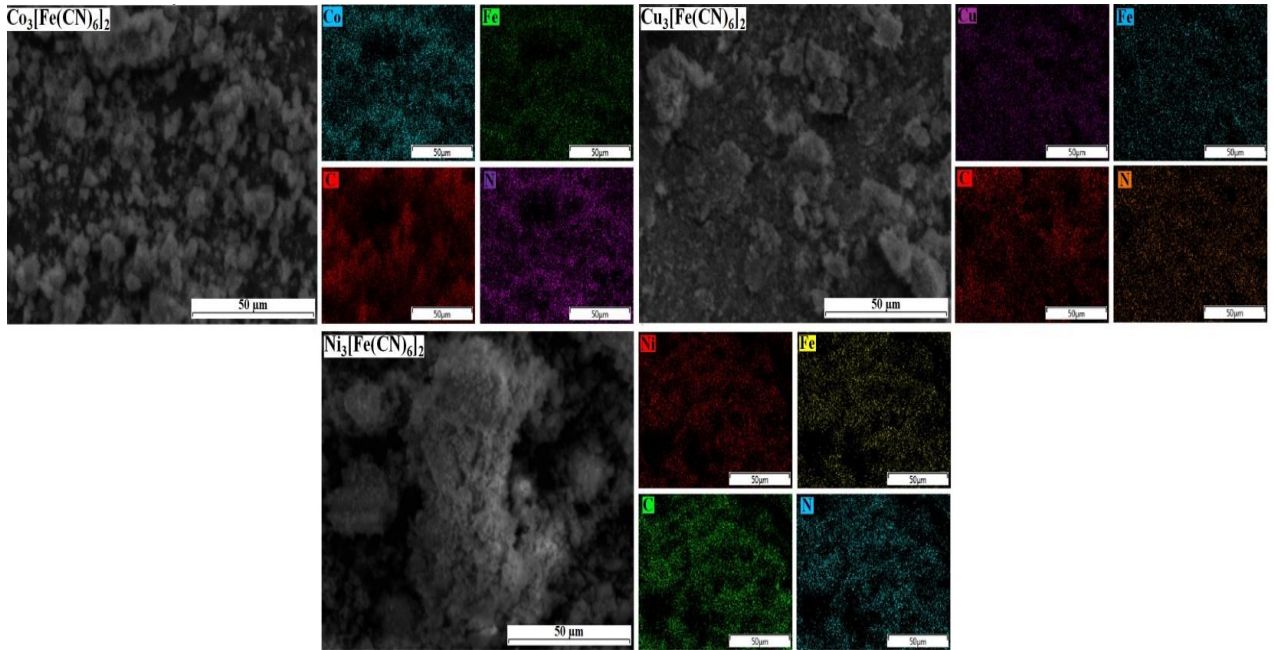


Hình 3.6. Hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua và phổ phân bố kích thước của nhóm vật liệu (a) $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, (b) $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và (c) $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Vật liệu $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ có kích thước nằm trong khoảng từ 15 nm đến 85 nm. Kích thước hạt tập trung ở khoảng từ 35 nm đến 45 nm chiếm đến 70%. Kích thước hạt khá lớn khi so sánh với nhóm của Rola Mouawia (Mouawia và cộng sự, 2009). Sự khác biệt về kích thước này là do phương pháp chế tạo của nhóm Rola Mouawia.

Vật liệu $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ có phổ phân bố kích thước 15 nm đến 35 nm. Phổ phân bố kích thước hạt này khá hẹp khi so sánh với các vật liệu khác trong nhóm $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Kích thước hạt chủ yếu phân bố ở khoảng $20 \div 25$ nm, chiếm đến khoảng 65%. Kích thước nhỏ hơn khi được so sánh với nhóm của Zhang, nhưng lại không tốt về hình thái và kích thước hạt (Zhang và cộng sự, 2018).

Sự phân bố các nguyên tố hóa học trong các mẫu vật liệu được kiểm tra bằng phép đo phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX). Sự phân bố các nguyên tố hóa học được trình bày trong Hình 3.7.



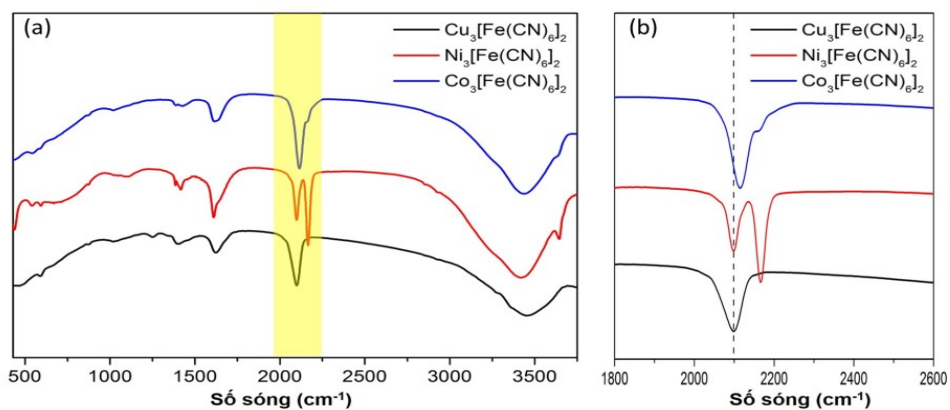
Hình 3.7. Ảnh phân bố các nguyên tố hóa học của nhóm vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$

Hình 3.7 trình bày kết quả kiểm tra thành phần các nguyên tố hóa học của nhóm vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$. Các mẫu vật liệu đều có đầy đủ các nguyên tố hóa học trong công thức hợp phần. Các nguyên tố được đặc trưng thể hiện bằng các màu sắc khác nhau.

Đối với các mẫu vật liệu $Co_3[Fe(CN)_6]_2$, $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ và $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ đều xuất hiện các nguyên tố đặc trưng như Co, Cu và Ni. Đặc biệt không xuất hiện các nguyên tố lạ nằm ngoài công thức hóa học. Điều này thể hiện các mẫu được chế tạo với độ tinh sạch cao.

3.2.3. Đánh giá vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ bằng phương pháp FT-IR

Phổ hấp thụ hồng ngoại (FT-IR) được sử dụng để kiểm tra các liên kết xuất hiện trong nhóm vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$. Kết quả được trình bày ở Hình 3.8.



Hình 3.8. Kết quả phổ FT-IR của nhóm vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$

Hình 3.8 trình bày kết quả đo phổ hấp thụ hồng ngoại của nhóm vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$. Kết quả phổ hấp thụ đều thể hiện có liên kết CN ở khoảng số sóng $2058 \div 2186 \text{ cm}^{-1}$, kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây (Ghosh, 1974; Itaya và cộng sự, 1986). Liên kết Fe-C thể hiện trong khoảng số sóng $540 \div 590 \text{ cm}^{-1}$ (Karadas và cộng sự, 2012; Lejeune và cộng sự, 2014). Hấp thụ ở khoảng số sóng $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ là của liên kết kéo dài của H-O-H (Li và cộng sự, 2015). Các đỉnh hấp thụ $\sim 3360 \text{ cm}^{-1}$ và $\sim 3650 \text{ cm}^{-1}$ tương ứng với chế độ hấp thụ H_2O (Li và cộng sự, 2015). Điều này chỉ ra rằng các mẫu vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$ được chế tạo có chứa một lượng đáng kể các phân tử H_2O cư trú trong các hốc tinh thể (Li và cộng sự, 2015).

3.2.4. Đánh giá vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ bằng phương pháp BET

Kết quả đánh giá diện tích bề mặt và kích thước lỗ xốp của vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$ được thể hiện ở Bảng 3.6. Kết quả phân tích cho thấy các vật liệu $A_3[Fe(CN)_6]_2$ là vật liệu nano xốp, có kích thước mao quản trung bình. Tuy nhiên, diện tích bề mặt của $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ nhỏ hơn khoảng 1,36 lần so với $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ và nhỏ hơn khoảng 2,22 lần so với $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$.

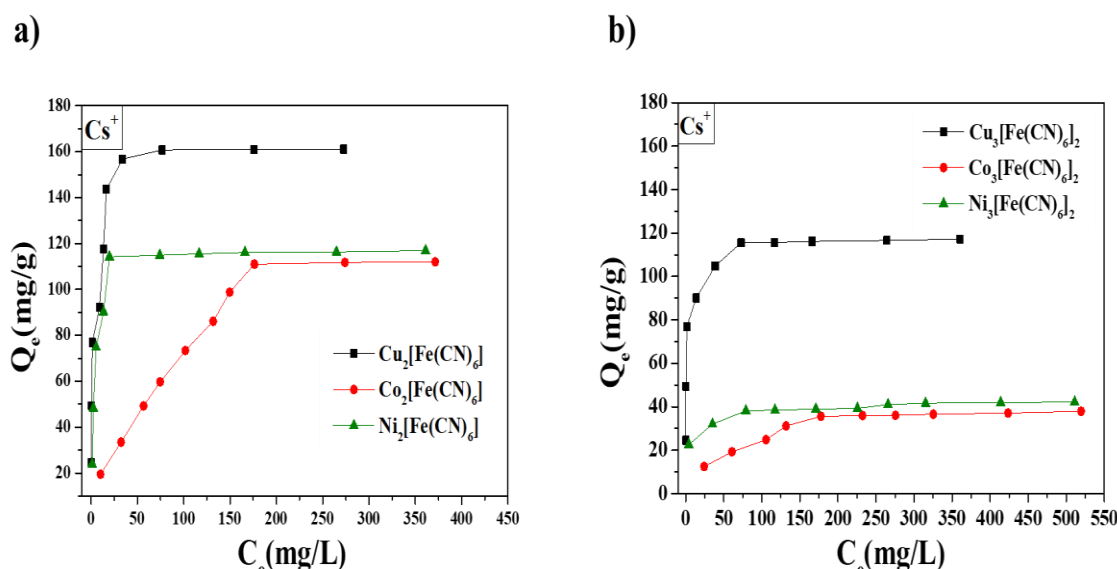
Bảng 3.6. Kích thước lỗ xốp hấp thụ và diện tích bề mặt của các vật liệu

Vật liệu nano	$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$	$Co_3[Fe(CN)_6]_2$	$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$
Kích thước lỗ xốp BJH (nm)	21,05	15,37	14,57
Diện tích bề mặt BET (m^2/g)	64,45	39,46	29,01

3.3. Ứng dụng vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$ hấp thụ ion Cs^+

Quá trình hấp thụ các ion Cs^+ trên vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$ được thực hiện tại nhiệt độ phòng ở $25^\circ C$, $pH = 7,0$ và thời gian phản ứng trong 24 giờ là đủ để đạt được trạng thái cân bằng. Vì thế, nồng độ ion Cs^+ còn lại (C_e , mg/L) và dung lượng hấp thụ (q_e , mg/g) sau 24 giờ được đưa ra dưới dạng các giá trị cân bằng. Kết quả dung lượng hấp thụ các ion Cs^+ lên trên 06 vật liệu được thể hiện tại Hình 3.9. Đối với cả hai vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$, ion Cs^+ bị hấp thụ tăng lên khi tăng nồng độ đầu và trở nên bão hòa khi nồng độ ban đầu đạt tới hơn 250 mg/L đối với $Ni_2[Fe(CN)_6]$ và $Co_3[Fe(CN)_6]_2$; 300 mg/L đối với $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$; 350 mg/L đối với $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ và 400 mg/L đối với $Cu_2[Fe(CN)_6]$ và $Co_2[Fe(CN)_6]$. Nguyên nhân là khi nồng độ ban đầu của các ion Cs^+ còn thấp, tức là dung dịch càng loãng thì sự tương tác giữa các phân tử bị hấp thụ (ion Cs^+) lên các trung tâm hấp thụ trên bề mặt của vật liệu hấp thụ càng thấp nên dung lượng hấp thụ thấp. Hơn nữa, khi nồng độ các ion Cs^+

tăng lên thì sự tương tác giữa các phân tử bị hấp thu (ion Cs^+) lên các trung tâm hấp thu trên bề mặt của vật liệu hấp thu càng cao nên dung lượng hấp thu tăng là nhờ cấu trúc xốp của khung kim loại hữu cơ của vật liệu hấp thu. Ngoài ra, khi nồng độ ion Cs^+ tăng có khả năng tạo dạng “keo cation kim loại”, ngăn cản quá trình tập hợp cation kim loại lên trung tâm bề mặt vật liệu hấp thu, nên làm giảm hiệu suất hấp thu của nó khi tăng nồng độ đầu.

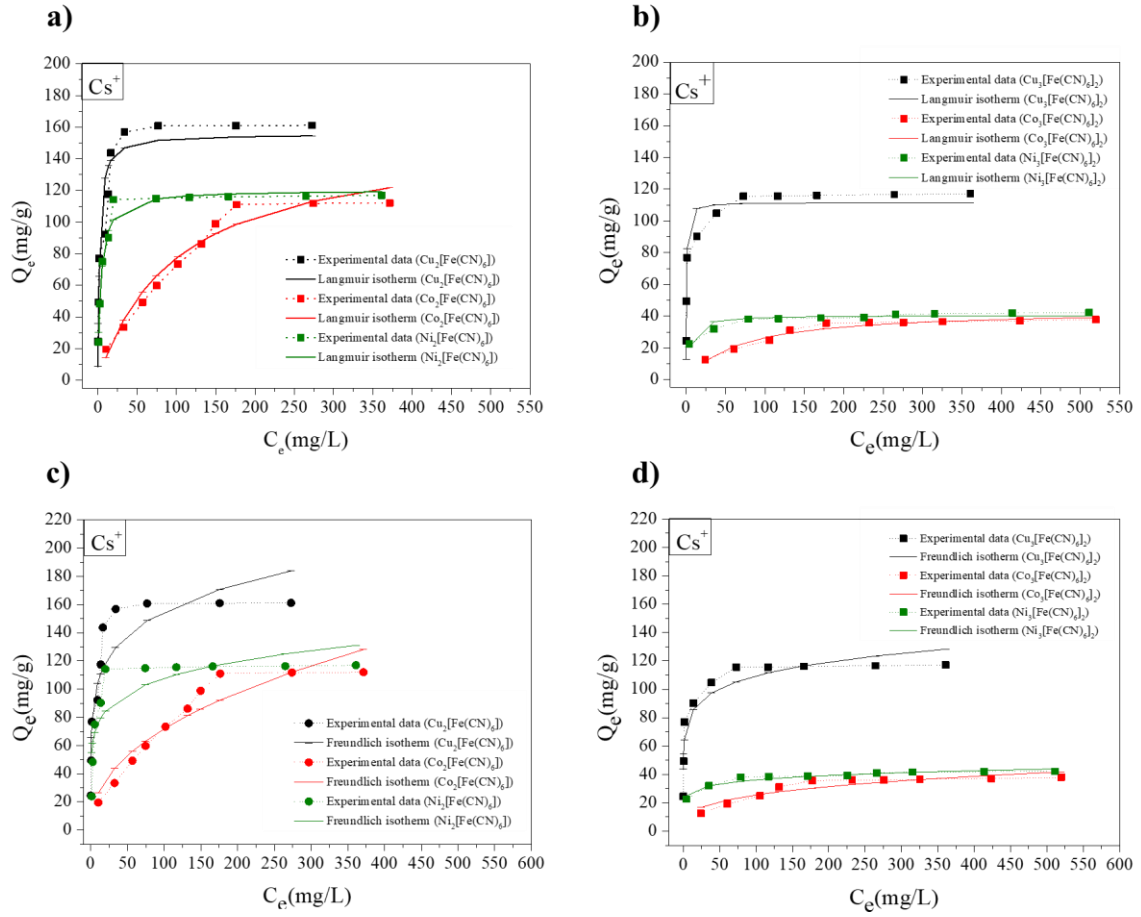


Hình 3.9. Khả năng hấp thu ion Cs^+ của vật liệu nano: (a) $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Phân tích dữ liệu thực nghiệm, kết hợp kết quả tính toán các thông số của quá trình hấp thu đẳng nhiệt ion Cs^+ lên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ theo mô hình Freundlich và Langmuir, kết quả được trình bày ở Bảng 3.7, Hình 3.10 cho thấy quá trình hấp thu ion Cs^+ thuộc dạng hấp thu vật lý vì $n > 1$. Thông số S_L tính toán được theo bảng PL1 có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1, chứng tỏ vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ là vật liệu rất thích hợp để sử dụng hấp thu ion Cs^+ . Cả hai phương trình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich đều có hệ số tương quan R^2 khá cao từ 0,708 đến 0,973. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về hấp thu ion Cs^+ trong môi trường nước trên các vật liệu khác (Khandaker và cộng sự, 2020; Sheha và cộng sự, 2007).

Bảng 3.7. Các tham số theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của ion Cs^+ bởi quá trình hấp thu từ các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

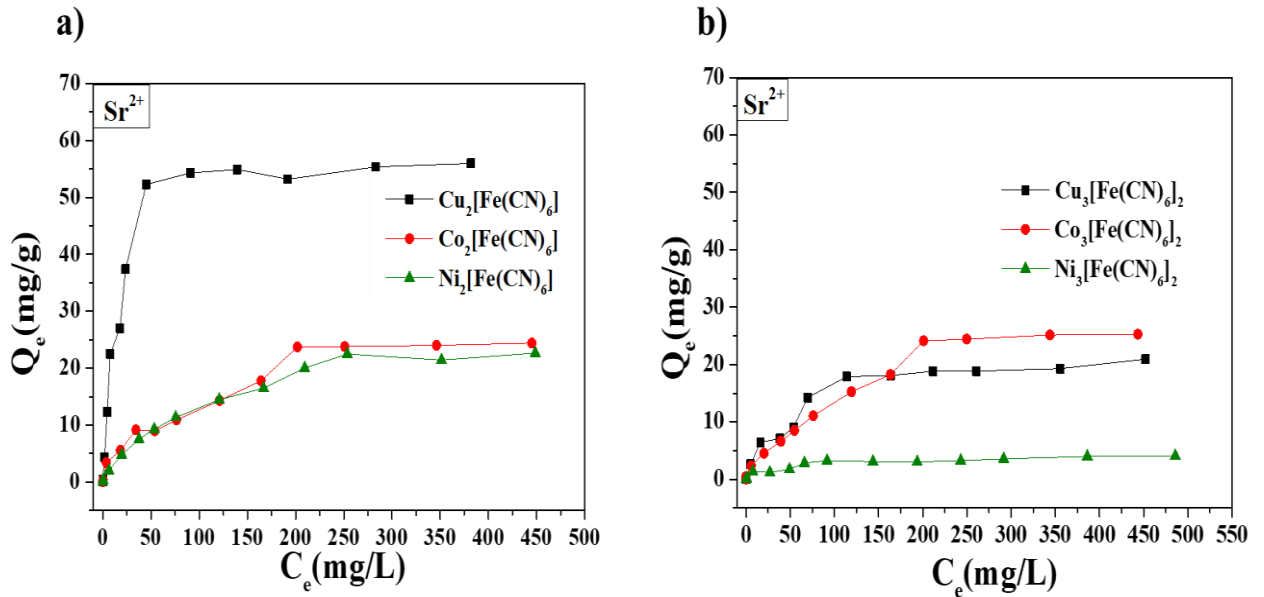
Vật liệu	Mô hình đẳng nhiệt	Giá trị các tham số		R^2
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,883
		155,60	0,50	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,907
71,66		5,95		
$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,954
		154,46	0,01	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,890
9,44		2,27		
$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,973
		120,31	0,27	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,708
53,49		6,57		
$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,925
		111,65	2,09	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,893
61,99		8,09		
$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,953
		44,24	0,02	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,843
6,49		3,36		
$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,879
		40,60	0,26	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,930
21,06		8,49		



Hình 3.10. Đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir (a), (b); đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Freundlich (c), (d) biểu diễn sự hấp thu ion Cs^+ tương ứng trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ở 25°C , $\text{pH} = 7,0$

3.4. Ứng dụng vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ hấp thu ion Sr^{2+}

Cũng tương tự như với ion Cs^+ , quá trình hấp thu được thực hiện tại nhiệt độ phòng ở 25°C và $\text{pH} = 7,0$. Kết quả thu được từ hấp thu ion Sr^{2+} trên các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ cho thấy thời gian phản ứng trong 24 giờ là đủ để đạt được trạng thái cân bằng. Vì thế, nồng độ ion Sr^{2+} còn lại (C_e , mg/L) và dung lượng hấp thu (q_e , mg/g) sau 24 giờ được đưa ra dưới dạng các giá trị cân bằng. Kết quả dung lượng hấp thu ion Sr^{2+} lên trên 06 vật liệu được thể hiện trên Hình 3.11. Đối với cả hai vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: Lượng ion Sr^{2+} được hấp thu tăng lên khi tăng nồng độ đầu; đồng thời lượng ion Sr^{2+} bão hòa khi nồng độ ban đầu đạt tới hơn 100 mg/L đối với $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; 150 mg/L đối với $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; 200 mg/L đối với $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 250 mg/L đối với $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

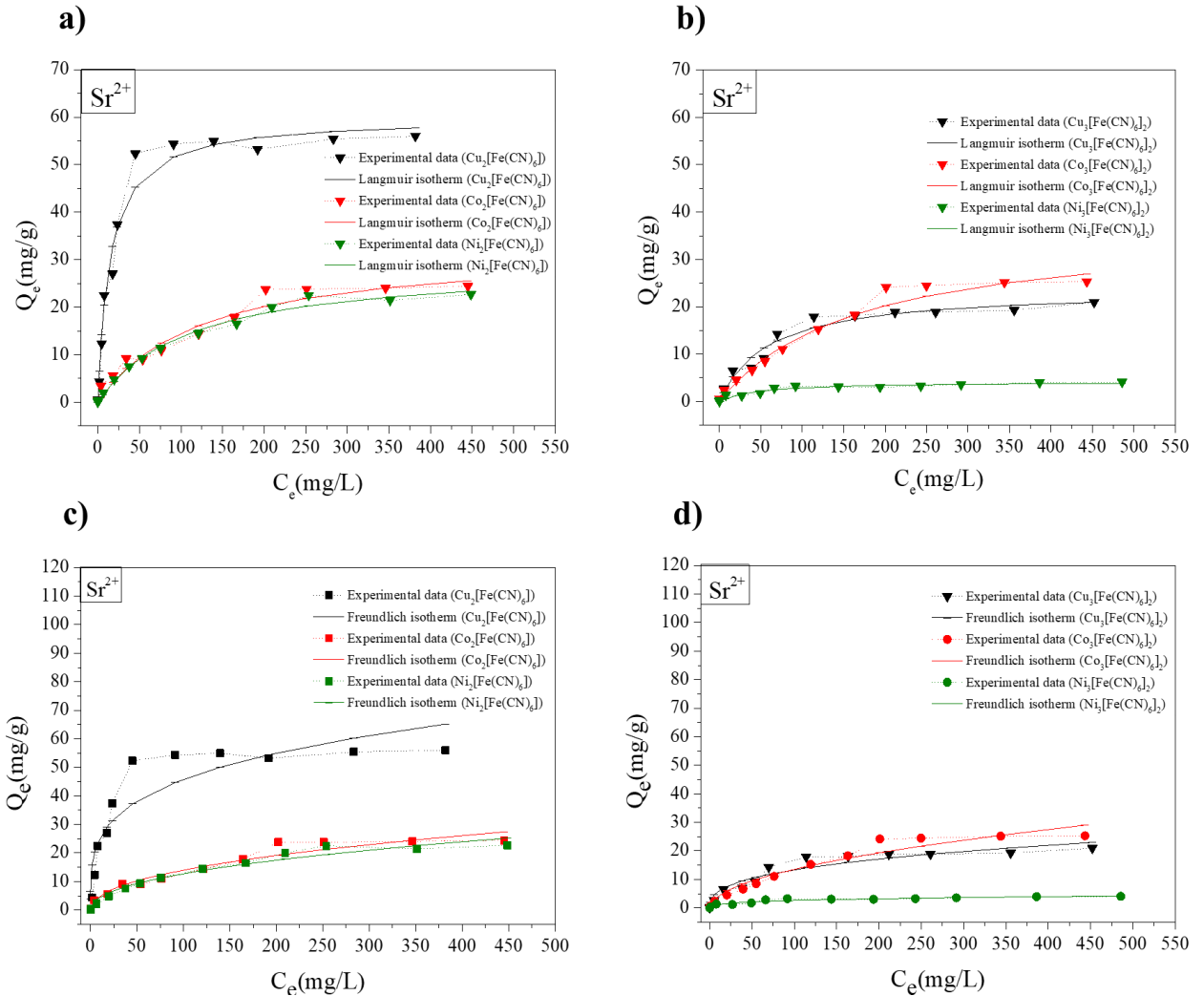


Hình 3.11. Khả năng hấp thu ion Sr^{2+} của vật liệu nano: (a) $A_2[Fe(CN)_6]$, (b) $A_3[Fe(CN)_6]_2$

Phân tích dữ liệu thực nghiệm và đánh giá với kết quả tính toán các thông số của quá trình hấp thu đẳng nhiệt của ion Sr^{2+} lên các vật liệu $A_2[Fe(CN)_6]$ và $A_3[Fe(CN)_6]_2$ theo mô hình Freundlich và Langmuir được trình bày ở Bảng 3.8, Hình 3.12 cho thấy quá trình hấp thu ion Sr^{2+} thuộc dạng hấp thu vật lý vì $n > 1$. Thông số R_L tính toán được theo Bảng PL3 có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1, chứng tỏ vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ và $A_2[Fe(CN)_6]$ là vật liệu thích hợp để sử dụng hấp thu ion Sr^{2+} . Phương trình đẳng nhiệt Langmuir mô tả quy luật đẳng nhiệt hấp thu Sr^{2+} tốt hơn nhiều so với phương trình đẳng nhiệt Freundlich vì có hệ số tương quan R^2 cao hơn. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về hấp thu ion Sr^{2+} trong môi trường nước trên các vật liệu khác (Mironyuk và cộng sự, 2019).

Bảng 3.8. Các tham số theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của ion Sr^{2+} bởi quá trình hấp thu từ các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Vật liệu	Mô hình đẳng nhiệt	Giá trị các tham số		R^2
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,980
		59,95	0,07	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,871
		13,65	3,80	
$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,961
		32,73	0,01	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,953
		1,79	2,23	
$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,989
		29,17	0,01	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,965
		1,58	2,20	
$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,968
		23,69	0,02	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,925
		2,58	2,80	
$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,978
		37,07	0,01	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,949
		1,30	1,96	
$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,920
		4,19	0,02	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,927
		0,64	3,28	

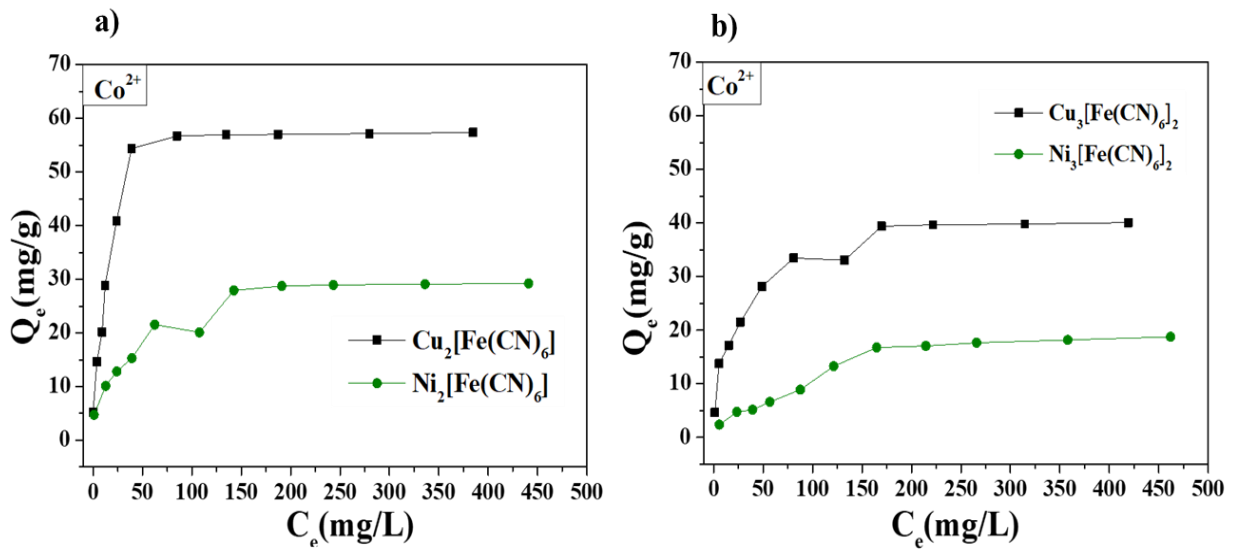


Hình 3.12. Đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir (a), (b); đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Freundlich (c), (d) biểu diễn sự hấp thu ion Sr^{2+} tương ứng trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ở 25°C , $\text{pH} = 7,0$.

3.5. Ứng dụng vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ hấp thu ion Co^{2+}

Cũng như hai trường hợp trên, quá trình hấp thu được thực hiện tại nhiệt độ phòng ở 25°C , $\text{pH} = 7,0$ và được phân tích bằng kỹ thuật TXRF. Dữ liệu thu được từ việc hấp thu ion Co^{2+} trên các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ cho thấy thời gian phản ứng trong 24 giờ là đủ để đạt được trạng thái cân bằng. Vì thế, nồng độ ion Co^{2+} còn lại (C_e , mg/L) và dung lượng hấp thu (q_e , mg/g) sau 24 giờ được đưa ra dưới dạng các giá trị cân bằng. Kết quả dung lượng hấp thu ion Co^{2+} lên trên bốn vật liệu được thể hiện trên Hình 3.13. Đối với cả hai vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$: Lượng ion Co^{2+} được hấp thu tăng lên khi tăng nồng độ đầu; đồng thời lượng ion Co^{2+} bão hòa

khi nồng độ ban đầu đạt tới hơn 200 mg/L đối với $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; 250 mg/L đối với $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$.

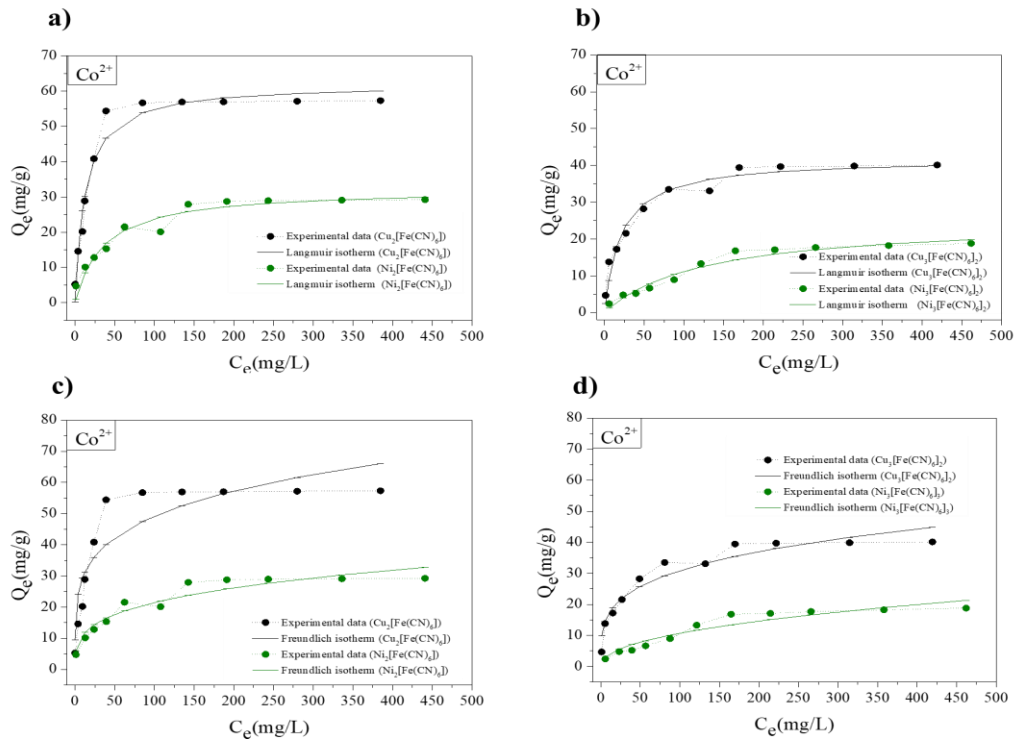


Hình 3.13. Khả năng hấp thu ion Co^{2+} của vật liệu nano: (a) $A_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b) $A_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Kết hợp kết quả thực nghiệm với kết quả tính toán các thông số của quá trình hấp thu đẳng nhiệt ion Co^{2+} lên vật liệu $A_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $A_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ theo mô hình hấp thu đẳng nhiệt Freundlich và Langmuir được thể hiện tại Bảng 3.9, Hình 3.14 cho thấy quá trình hấp thu ion Co^{2+} thuộc dạng hấp thu vật lý vì $n > 1$. Thông số S_L tính toán được theo Bảng PL5 có giá trị nằm trong khoảng từ 0 đến 1, chứng tỏ vật liệu nano $A_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $A_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ là vật liệu thích hợp để sử dụng hấp thu ion Co^{2+} . Phương trình đẳng nhiệt Langmuir mô tả quy luật đẳng nhiệt hấp thu Co^{2+} tốt hơn nhiều so với phương trình đẳng nhiệt Freundlich vì có hệ số tương quan R^2 cao hơn. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với các nghiên cứu về hấp thu ion Co^{2+} trong môi trường nước trên các vật liệu khác (Monier và cộng sự, 2010).

Bảng 3.9. Các tham số theo mô hình đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của ion Co^{2+} bởi quá trình hấp thu từ các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Vật liệu	Mô hình đẳng nhiệt	Giá trị các tham số		R^2
		q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,961
		62,08	0,08	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,827
		18,03	4,59	
$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,935
		32,34	0,03	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,914
		5,81	3,52	
$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,960
		41,83	0,05	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,927
		9,35	3,86	
$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	Langmuir	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	0,955
		25,16	0,01	
	Freundlich	K_F (mg/g).(L/mg) ^{1/n}	n	0,902
		1,35	2,22	

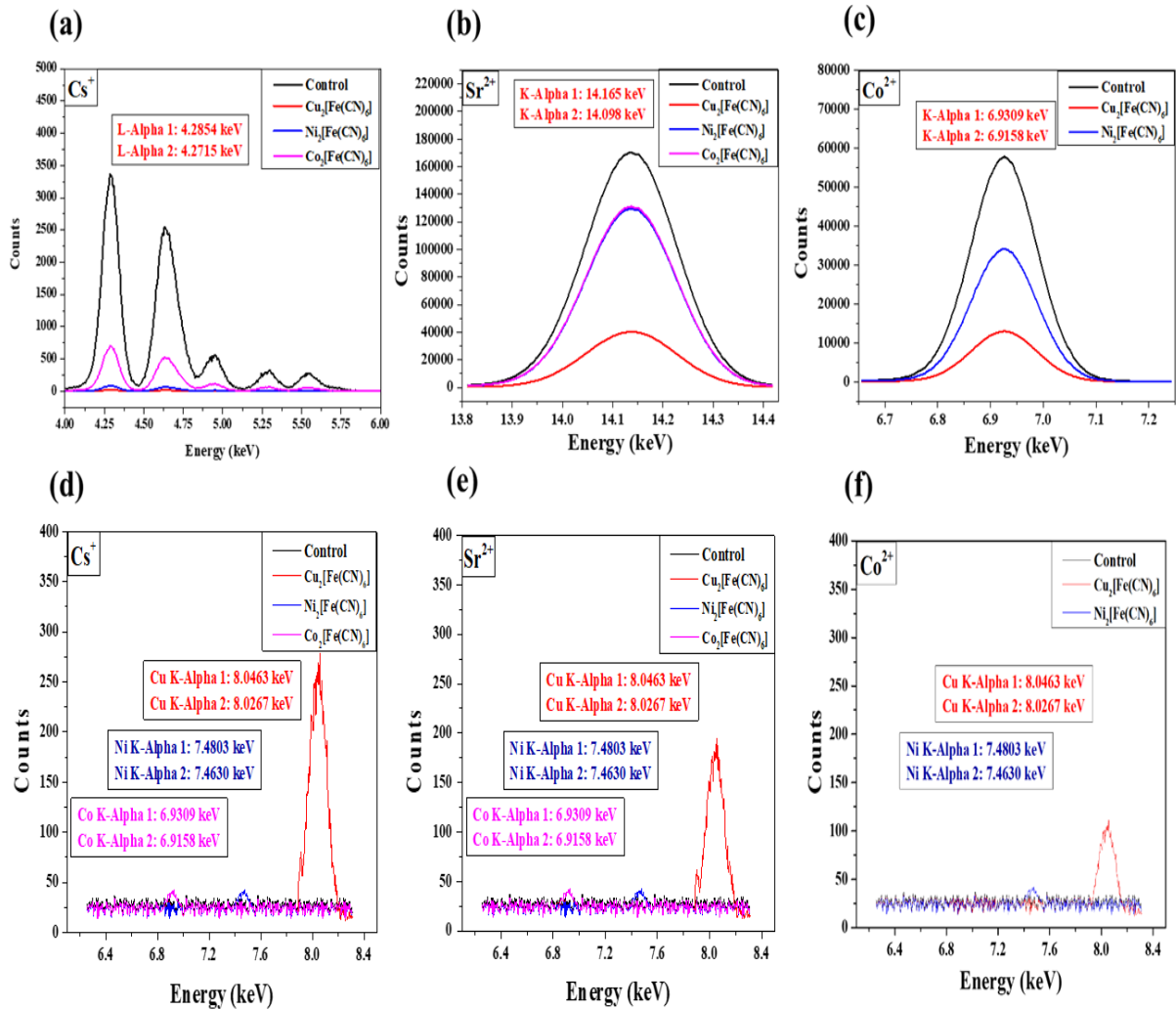


Hình 3.14. Đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Langmuir (a), (b); đường thực nghiệm và đường đẳng nhiệt theo mô hình Freundlich (c), (d) biểu diễn sự hấp thu ion Co^{2+} tương ứng trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ở 25°C , $\text{pH} = 7,0$

3.6. Đánh giá hiệu suất hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

3.6.1. Hiệu suất hấp thu trên vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Kết quả hấp thu với các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ được trình bày ở Bảng PL13 và Hình 3.15. Ở Hình 3.15, thể hiện phổ TXRF trước và sau khi hấp phụ ba ion Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Tại vị trí đỉnh tia X đặc trưng của ba nguyên tố, gồm: 4,854 keV và 4,272 keV (tia X đặc trưng $L_{\alpha 1}$, $L_{\alpha 2}$ của nguyên tố Cs), 14,165 keV và 14,098 keV (tia X đặc trưng $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ của nguyên tố Sr) và 6,931 keV và 6,946 keV (tia X đặc trưng $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ của nguyên tố Co). Kết quả ở Bảng PL13 cho thấy hiệu suất hấp thu với các ion chứa đồng vị phóng xạ gồm Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano dạng $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ thì với $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ là cao nhất, đạt 99,76% đối với Cs^+ , 95,87% đối với Sr^{2+} và 99,50% đối với Co^{2+} tương ứng với các nồng độ 49,23 mg/L, 0,10 mg/L và 10,57 mg/L.



Hình 3.15. Phổ TXRF trước và sau khi hấp thụ của các ion (a) Cs^+ , (b) Sr^{2+} , (c) Co^{2+} . Phổ TXRF của các nguyên tố Cu, Co, Ni trước và sau khi hấp thụ các đồng vị phóng xạ (d) Cs^+ , (e) Sr^{2+} , (f) Co^{2+} trên vật liệu $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

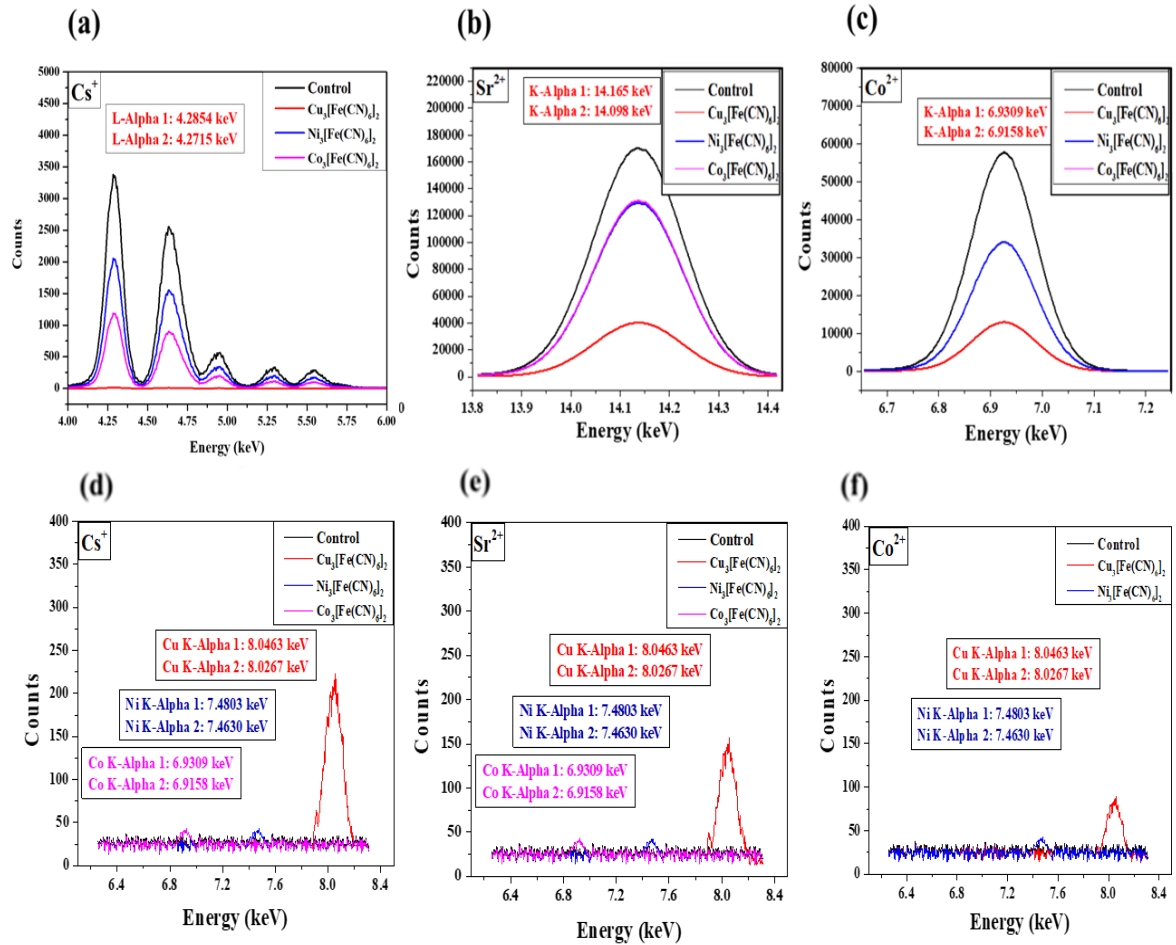
Từ Hình 3.15a ÷ 3.15c cho thấy, khả năng hấp thụ của $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ đối các ion trên là cao nhất. Bên cạnh đó, phương pháp TXRF cũng cho thấy rất rõ sự trao đổi ion của vật liệu $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ trên các đồng vị phóng xạ Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} thông qua sự xuất hiện đỉnh đặc trưng của đồng (8,0575 keV) trong dung dịch sau khi hấp thụ, còn vật liệu $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ không quan sát thấy đỉnh năng lượng tia X đặc trưng nên hiện tượng trao đổi ion không góp phần vào khả năng hấp phụ của chúng (Hình 3.15d ÷ 3.15f). Số đếm đỉnh phổ của nguyên tố đồng lần lượt là 279, 195 và 111, tương ứng với ba nguyên tố phóng xạ lần lượt là Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} . Từ đó cho thấy khả năng trao đổi ion còn phụ thuộc vào vật liệu được trao đổi, hiệu suất trao đổi cao nhất trên dung dịch chứa ion Cs^+ và thấp nhất ở dung dịch ion Co^{2+} .

Mặc khác, theo các nghiên cứu trước đây cho thấy, số sóng càng cao thì liên kết giữa phối tử $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ với ion kim loại Cu^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+} càng yếu (Clark-Baldwin và cộng sự, 1998). Chính vì vậy các ion kim loại Cu^{2+} , Co^{2+} và Ni^{2+} càng dễ phân li vào dung dịch và vị trí trống của khung kim loại hữu cơ AHCF được thay thế bởi các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} .

Theo kết quả FT-IR, số sóng hấp thụ của các phức $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ cao nhất so với $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, cụ thể đối với $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ là 2099 cm^{-1} , $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ số sóng dịch chuyển về vị trí thấp hơn tại vị trí 2097 cm^{-1} , số sóng hấp thụ của $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ thấp nhất tại vị trí 2088 cm^{-1} (Clark-Baldwin và cộng sự, 1998). Từ kết quả thực nghiệm trên, liên kết phối trí giữa ion Cu^{2+} và phối tử $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ là yếu nhất so với liên kết phối trí của $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Chính vì vậy, ion Cu^{2+} dễ dàng tách ra từ khung kim loại hữu cơ của $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vào dung dịch (Liu và cộng sự, 2017). Trong khi đó, các ion có chứa nhân phóng xạ bao gồm Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} thay thế vào vị trí trống của ion Cu^{2+} trong bộ khung kim loại hữu cơ. Sự giải thích này đồng nhất với kết quả đo thực nghiệm bằng phương pháp TXRF.

3.6.2. Hiệu suất hấp thụ trên vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Kết quả hấp thụ với các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ được trình bày ở Bảng PL14 và Hình 3.16. Ở Hình 3.16 kết quả phân tích định lượng bằng kỹ thuật TXRF cho thấy rất rõ sự trao đổi ion của vật liệu $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ trên các ion có chứa nhân phóng xạ Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} thông qua sự xuất hiện đỉnh đặc trưng của đồng (8.05 keV) trong dung dịch sau khi hấp thụ, còn vật liệu $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ không quan sát thấy đỉnh năng lượng tia X đặc trưng rõ rệt nên hiện tượng trao đổi ion không góp phần vào khả năng hấp thụ của chúng. Số đếm đỉnh phổ của nguyên tố đồng lần lượt là 232, 156 và 89, tương ứng với ba nguyên tố phóng xạ lần lượt là Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} . Từ đó cho thấy khả năng trao đổi ion còn phụ thuộc vào vật liệu được trao đổi, hiệu suất trao đổi cao nhất trên dung dịch chứa ion Cs^+ và thấp nhất ở dung dịch ion Co^{2+} .



Hình 3.16. Phổ TXRF trước và sau khi hấp thu của các ion (a) Cs⁺, (b) Sr²⁺, (c) Co²⁺. Phổ TXRF của các nguyên tố Cu, Co, Ni trước và sau khi hấp thu các đồng vị phóng xạ (d) Cs⁺, (e) Sr²⁺, (f) Co²⁺ trên vật liệu A₃[Fe(CN)₆]₂.

Cũng tương tự như khả năng hấp thu và trao đổi ion Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺ với các vật liệu A₂[Fe(CN)₆], hiệu suất hấp thu và trao đổi ion Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺ với các vật liệu A₃[Fe(CN)₆]₂ thể hiện ở các Hình 3.16. Ở các Hình 3.16d ÷ 3.16f, bằng phương pháp TXRF cho thấy sự trao đổi ion của vật liệu Cu₃[Fe(CN)₆]₂ trên các đồng vị phóng xạ Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺ thông qua sự xuất hiện đỉnh đặc trưng của đồng (8,058 keV) trong dung dịch sau khi hấp thu, còn vật liệu Ni₃[Fe(CN)₆]₂ và Co₃[Fe(CN)₆]₂ không quan sát thấy đỉnh năng lượng tia X đặc trưng nên hiện tượng trao đổi ion không góp phần đáng kể vào khả năng hấp thu của chúng. Số đếm đỉnh phổ của nguyên tố đồng lần lượt là 232, 156 và 89, tương ứng các ion Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺.

Theo kết quả đo bằng phương pháp FT-IR, số sóng hấp thu của các phức Cu₃[Fe(CN)₆]₂ cao nhất so với Co₃[Fe(CN)₆]₂ và Ni₃[Fe(CN)₆]₂. Từ kết quả thực nghiệm trên, liên kết phối trí giữa ion Cu³⁺ và phối tử [Fe(CN)₆] là yếu nhất so với liên

kết phối trí của $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Chính vì vậy, ion Cu^{3+} dễ dàng tách ra từ khung kim loại hữu cơ của $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ vào dung dịch (Liu và cộng sự, 2017), trong khi đó, các ion có chứa nhân phóng xạ bao gồm Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} thay thế vào vị trí trống của ion Cu^{3+} trong bộ khung kim loại hữu cơ. Sự giải thích này đồng nhất với kết quả đo thực nghiệm bằng phương pháp TXRF.

3.7. So sánh khả năng hấp thu của các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trong nghiên cứu này và một số nghiên cứu trước đây

Khả năng ứng dụng của các vật liệu hấp thu phụ thuộc vào dung lượng hấp thu, diện tích bề mặt, tính sẵn có, giá thành và ảnh hưởng đến môi trường. Dung lượng hấp thu cực đại các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ sử dụng trong hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} được so sánh với các nghiên cứu tương tự gần đây (Bảng 3.12). Có thể kết luận rằng, khả năng hấp thu của vật liệu nhóm $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ hiệu quả hơn hầu hết các chất hấp thu khác.

Bảng 3.10. So sánh khả năng hấp thu của một số vật liệu lên các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+}

Vật liệu hấp thu	pH	Dung lượng hấp thu cực đại (mg/g)	TLTK
Cs^+			
$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	7,0	155,60	Tác giả
$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	7,0	154,46	Tác giả
$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	7,0	120,31	Tác giả
$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	7,0	111,65	Tác giả
$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	7,0	44,24	Tác giả
$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	7,0	40,60	Tác giả
Copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica	7,7	17,1	(Sangvanich và cộng sự, 2010)
Zeolite A	6,0	208,7	(El-Kamash, 2008)
Magnetic PB/GO	7,0	55,6	(Yang và cộng sự, 2014)
Montmorillonite-iron oxide composite	6,5	52,6	(Liu và cộng sự, 2014)
Conjugate adsorbent	7,0	77,7	(Awual và cộng sự, 2014)
Ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile	6,5	81,3	(Torad và cộng sự, 2012)
Cs^+ - imprinted polymer nanoparticle	9,0	50,0	(Shamsipur và cộng sự, 2013)
Poly(AAc-co-B18C6Am) hydrogels	6,0	74,6	(Yu và cộng sự, 2017)

Prussian Blue/Fe ₃ O ₄	7,0	280,82	(Jang và cộng sự, 2016)
CuHCF-cellulose hydrogel	7,0	309	(Kim và cộng sự, 2017)
CuHCF/MWCNT	7,0	310	(Kim và cộng sự, 2017)
MOF/KNiFC	5,0	153	(Naeimi và cộng sự, 2017)
Sr²⁺			
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	7,0	59,95	Tác giả
Co ₂ [Fe(CN) ₆]	7,0	32,73	Tác giả
Ni ₂ [Fe(CN) ₆]	7,0	29,17	Tác giả
Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	7,0	23,693	Tác giả
Co ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	7,0	37,068	Tác giả
Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	7,0	4,186	Tác giả
Amorphous zirconium phosphates	11,4	134,2	(Jian và cộng sự, 2016)
Zr-MOF	7,0	7,548	(Zhu và cộng sự, 2015)
Zirconium phosphate on active carbon	6,0	2,9	(Aguila và cộng sự, 2016)
ZrO ₂ -TiO ₂	9,0	28,01	(Nagy và cộng sự, 1979)
Zirconium phosphate	1,0	34	(Tel và cộng sự, 2010)
Fower-like α-ZrP	4,0	293,43	(Mu và cộng sự, 2017)
Titanate nanofibers	7,0	55,2	(Nenoff và cộng sự, 1996)
PAN-zeolite	7,0	44,43	(Sungworawongpana và cộng sự, 2011)
Carboxymethylated cellulose	4,0	108,7	(Faghihian và cộng sự, 2013)
Graphene oxide	6,5	23,83	(Liu và cộng sự, 2015)
ZrP-SO ₃ H	4,0	183,21	(Mu và cộng sự, 2019)
Nb-doped WO ₃	7,0	54,39	(Liu và cộng sự, 2015)
Co²⁺			
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	7,0	62,08	Tác giả
Ni ₂ [Fe(CN) ₆]	7,0	32,34	Tác giả
Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	7,0	41,829	Tác giả
Ni ₃ [Fe(CN) ₆] ₂	7,0	25,159	Tác giả
MWCNT/IO		10,61	(Ibezim-Ezeani và cộng sự, 2010)

Silica SBA-15		181,67	(Guo và cộng sự, 2013)
SiO ₂ /Nb ₂ O ₅ /ZnO		0,518	(Rámila và cộng sự, 2003)
Ordered Micro- and Mesoporous/SiO ₂		8,43	(Andersson và cộng sự, 2004)
Magnetite Based Nanocomposites		43,292	(Tizro và cộng sự, 2017)
GO-NH ₂		116,35	(Fang và cộng sự, 2014)

Trong những năm gần đây, đã có nhiều vật liệu vô cơ xốp dùng trong nghiên cứu khả năng hấp thu các ion Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺, chẳng hạn như đất sét, zeolit, và các chất (PB) và (PBA). Những vật liệu như vậy thường có độ xốp cao, độ ổn định nhiệt và bức xạ tốt, khiến chúng có tính ứng dụng cao trong lĩnh vực loại bỏ chất thải phóng xạ. Ngoài ra, PBA được coi là một trong những chất hấp phụ hiệu quả và chọn lọc đối với các ion Cs⁺. Kết quả nghiên cứu này đã cho thấy sự tổng hợp thành công các PBA khác nhau và ứng dụng chúng trong xử lý thải các nhân phóng xạ chứa Cs, Sr và Co. Các vật liệu nano PBA khác nhau mang lại khả năng hấp thu cao trên các nhân phóng xạ trên.

3.8. Kết luận chương 3

Nội dung chương 3 đã trình bày kết quả chế tạo các vật liệu nano gồm: Co₂[Fe(CN)₆], Ni₂[Fe(CN)₆], Cu₂[Fe(CN)₆], Cu₃[Fe(CN)₆]₂, Ni₃[Fe(CN)₆]₂ và Co₃[Fe(CN)₆]₂. Bảng 5 phương pháp kiểm tra về: pha vật liệu, độ đồng đều của vật liệu, độ tinh khiết của vật liệu và phân bố cấu trúc của vật liệu, kết quả cho thấy các vật liệu mà chúng tôi chế tạo có độ tinh khiết cao, có cấu trúc đáp ứng vật liệu có cấu trúc nano, các tính chất vật liệu được chế tạo trong nghiên cứu này tương đồng với các phương pháp chế tạo trước đây.

Để đánh giá khả năng hấp thu các nhân phóng xạ chứa các ion Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺, thực nghiệm được tiến hành trên các đồng vị bền ở điều kiện 25°C, pH = 7,0, đây là điều kiện gần với điều kiện tự nhiên trong môi trường nước. Kết quả hấp thu được kiểm tra, đánh giá bằng hai mô hình đẳng nhiệt là Langmuir và Freundlich, cho thấy sự tương đồng giữa thực nghiệm và hai mô hình trên. Để đánh giá hiệu suất hấp thu của các vật liệu nano A₂[Fe(CN)₆], A₃[Fe(CN)₆]₂ với các ion Cs⁺, Sr²⁺ và Co²⁺, chúng tôi đã sử dụng kỹ thuật TXRF để xác định hàm lượng vết các ion trên ở các mẫu trước và sau khi hấp thu.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết quả nghiên cứu đáp ứng với nội dung đặt ra ban đầu, cụ thể:

1. Đã tổng hợp thành công vật liệu nano hexacyanoferrate (II) của các kim loại chuyển tiếp gồm: $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
2. Đã tổng hợp thành công vật liệu nano hexacyanoferrate (III) của các kim loại chuyển tiếp, gồm: $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$;
3. Đã ứng dụng thành công vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ để hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trong môi trường nước - đây là những ion của các đồng vị phóng xạ như ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co .

Luận án được tiến hành bằng phương pháp thực nghiệm kết hợp với phân tích số liệu dựa trên các mô hình lý thuyết và có so sánh tính hiệu quả với các nghiên cứu trước đây. Kết quả nghiên cứu này cho thấy, khả năng hấp thu các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} không có cạnh tranh giữa các ion khác bởi các vật liệu nano mà chúng tôi chế tạo là rất cao, có những nhân phóng xạ bị hấp thu gần như 100% (~99,87% đối với Cs^+ khi sử dụng vật liệu nano $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ tại nồng độ 49,23 mg/L; tương tự ~99,76% với vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Điều này cho thấy, việc chọn lựa để chế tạo vật liệu dùng trong quá trình xử lý thải trong môi trường nước chứa các ion trên là hợp lý, mang tính hiệu quả cao trong xử lý môi trường. Phương pháp và nhiên vật liệu, hóa chất mà chúng tôi chế tạo các vật liệu nano trên rất dễ triển khai, giá thành thấp, đây cũng là một tính nổi trội khác trong nghiên cứu này.

Mặt khác, nội dung nghiên cứu của luận án cho thấy, nghiên cứu này vừa thực hiện chế tạo các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đồng thời thử nghiệm trong hấp thu trên cả ba ion kim loại Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , mở ra hướng ứng dụng xử lý, thu gom các đồng vị phóng xạ của Cs, Sr và Co - đây là vấn đề luôn được quan tâm của thế giới trong lĩnh vực công nghệ xử lý thải phóng xạ nói chung và xử lý thải môi trường nói riêng đối với các nguyên tố trên.

Tuy nhiên, trong nghiên cứu này các đồng vị phóng xạ và đồng vị bền là tương đồng về bản chất hóa học và kích thước ion, do đó các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} được chúng tôi sử dụng là các đồng vị bền. Hơn nữa, việc đánh giá hấp thu của các ion này với vật liệu hấp thu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ chỉ tiến hành ở một điều kiện môi

trường nhất định (25°C , $\text{pH} = 7,0$); đồng thời thực hiện trong môi trường đơn chất, nghĩa là không có sự cạnh tranh hấp thu của các cation kim loại khác - điều này chưa đánh giá một cách hoàn chỉnh các quá trình thay đổi độ phản ứng theo điều kiện môi trường, cũng như khả năng cạnh tranh hấp thu của các cation trong môi trường nước, đặc biệt là môi trường nước biển - nơi dễ xảy ra các quá trình rò rỉ chất thải phóng xạ từ các nhà máy điện hạt nhân.

Thiết nghĩ, để khắc phục một số hạn chế trên, cần phát triển tiếp theo hướng nghiên cứu của đề tài. Cụ thể: cần đánh giá trực tiếp khả năng hấp thu của các nhân phóng xạ ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co lên các vật liệu nano $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ và $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$; đồng thời, khảo sát các điều kiện môi trường khác nhau về nhiệt độ, độ pH để xác định ảnh hưởng của chúng lên môi trường xử lý thải phóng xạ. Một vấn đề cũng cần quan tâm là sử dụng môi trường có chứa các cation kim loại tương tự như môi trường nước biển để khảo sát, đánh giá khả năng tác động phản ứng hấp thu của các vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ và $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ đối các đồng vị phóng xạ ^{137}Cs , ^{90}Sr và ^{60}Co .

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

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 Fe₃O₄ Nanoparticle for Cesium ion (Cs⁺) Adsorption.*, the KNS 2019 Spring Meeting, Jeju, May 22-24, 2019 (Oral presentation- Proceedings). https://www.kns.org/files/pre_paper/41/19S-113-Sang.pdf
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 A₂[Fe(CN)₆] (A: Cu²⁺, Co²⁺, and Ni²⁺) and Their Composition-Dependent Sorption Performances towards Cs⁺, Sr²⁺, and Co²⁺*. Journal of Nanomaterial, USA (Hindawi Publishing Corporation), Q2, Volume 2021, Article ID 5533620 <https://doi.org/10.1155/2021/5533620>

TRONG NƯỚC

3. Nguyễn Đình Trung, Lê Thị Hà Lan, Nguyễn Thị Mỹ Ngọc, Nguyễn An Sơn, 2018. *Nghiên cứu quá trình hấp phụ Cs⁺ bởi vật liệu nano Co₂[Fe(CN)₆]/Fe₃O₄*. *Science and Technology Development Journal-Natural Sciences*, 2(6), 192-200.
DOI: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v2i6.882>
4. Nguyễn Đình Trung, Lê Thị Hà Lan, Đoàn Phương Hồng Ngọc, 2019. *Nghiên cứu quá trình hấp phụ Cs⁺ bởi vật liệu nano Ni₂[Fe(CN)₆] và Ni₃[Fe(CN)₆]₂*. Tạp chí Khoa học – Đại học Đồng Nai, số 15 (2019), ISSN 2354-1482.
5. Lê Thị Hà Lan, Nguyễn Đình Trung, Thạch Thị Ngọc Trân, Trương Văn Minh, Nguyễn An Sơn, Đỗ Thị Lê, Nguyễn Thị Phúc, 2020. *Tổng hợp, đặc tính của nano Cu₃[Fe(CN)₆]₂ và ứng dụng trong hấp phụ ion cesi (Cs⁺)*. Tạp chí Khoa học – Đại học Đồng Nai.
6. 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⁺ bởi vật liệu nano Zn₂[Fe(CN)₆] và Cu₂[Fe(CN)₆]*. Tạp chí Khoa học – Đại học Đồng Nai.
7. Lê Thị Hà Lan, Nguyễn An Sơn, Thạch Thị Ngọc Trân, Nguyễn Đình Trung, Đỗ Thị Lê, Nguyễn Thị Phúc, 2020. *Tổng hợp, đặc tính và ứng dụng của nano Cu₂[Fe(CN)₆] trong hấp phụ ion cesium (Cs⁺)*. Tạp chí Khoa học – Trường Đại học Sư phạm TP. Hồ Chí Minh, tập 17, số 9 (2020): 1696-1702.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu tiếng Việt

- Hoàng Nhâm. (2005). Hóa học vô cơ Tập 3. In. NXB Giáo dục Việt Nam.
- Hoàng Nhâm. (2006a). Hóa học vô cơ Tập 1. In. NXB Giáo dục Hà Nội.
- Hoàng Nhâm. (2006b). *Hóa học vô cơ Tập 2* NXB Giáo dục.
- Ngô Đức Thế. (2015). Tổng quan về IN-situ TEM ứng dụng trong các nguyên cứu vật lý, hóa học và năng lượng. *Tạp chí Khoa học và công nghệ Việt Nam*, 54 - 64.
- Nguyễn Đức Vận. (2006). *Hóa học vô cơ Tập 2*. NXB Khoa học và kỹ thuật Hà Nội.
- Nguyễn Văn Đổ. (2004). *Các phương pháp phân tích hạt nhân*. NXB Đại học quốc gia Hà Nội.
- Phạm Luận. (2006). *Phương pháp phân tích phổ nguyên tử*. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
- Vũ Đăng Độ & Triệu Thị Nguyệt. (2010). *Hóa học vô cơ Quyển 1*. NXB giáo dục Việt Nam.

Tài liệu tiếng Anh

- Adak, S., Daemen, L. L., Hartl, M., Williams, D., Summerhill, J., & Nakotte, H. (2011). *Thermal expansion in 3d-metal Prussian Blue Analogs—A survey study*. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(11), 2854-2861.
- Adella, P. S., Wijayanti, A., Indrawati, D., & Purnomo, S. (2017). *¹³⁷Cs and ⁶⁰Co concentration removal on radioactive liquid waste by ion exchange and coagulation-flocculation method*. *Indonesian Journal of Urban And Environmental Technology*, 1(1), 1-15.
- Adenot, F., Advocat, T., Bisel, I., Broudic, J., Brun, P., Cau-Dit-Coumes, C., Delage, F., Dussosoy, J., Faure, S., & Fournel, B. (2005). *Le traitement et le conditionnement des desechts*, Rapport Technique DTCD\SCD\2005\001. CEA, France.
- Aguila, B., Banerjee, D., Nie, Z., Shin, Y., Ma, S., & Thallapally, P. K. (2016). *Selective removal of cesium and strontium using porous frameworks from high level nuclear waste*. *Chemical Communications*, 52(35), 5940-5942.
- Andersson, J., Rosenholm, J., Areva, S., & Lindén, M. (2004). *Influences of material characteristics on ibuprofen drug loading and release profiles from ordered*

micro-and mesoporous silica matrices. Chemistry of Materials, 16(21), 4160-4167.

Anwar, J., Shafique, U., Waheed uz, Z., Salman, M., Dar, A., & Anwar, S. (2010). *Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana*. Bioresource technology, 101(6), 1752-1755.

Doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2009.10.021>

Arisaka, M., Watanabe, M., Ishizaki, M., Kurihara, M., Chen, R., & Tanaka, H. (2015). *Cesium adsorption ability and stability of metal hexacyanoferrates irradiated with gamma rays*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 303(2), 1543-1547.

Arnal, J., Sancho, M., & García-Fayos, B. (2013). *Treatment of ^{137}Cs contaminated water by selective adsorption*. Desalination, 321, 22-27.

Avery, S. V. (1995). *Caesium accumulation by microorganisms: uptake mechanisms, cation competition, compartmentalization and toxicity*, 14(2), 76-84.

Attallah, M., El Afifi, E., & Shehata, F. (2020). *Performance of Some Ion-Exchange Resins in Removal of $^{241}\text{Am(III)}$, $^{152+154}\text{Eu(III)}$, $^{99}\text{Mo(VI)}$, $^{137}\text{Cs(I)}$, and $^{60}\text{Co(II)}$ from Simulated Nuclear Acidic Solutions*. Radiochemistry, 62(5), 681-688.

Attallah, M., Rizk, S., & Shady, S. (2018). *Separation of $^{152+154}\text{Eu}$, ^{90}Sr from radioactive waste effluent using liquid-liquid extraction by polyglycerol phthalate*. Nuclear Science and Techniques, 29(6), 1-9.

Avila, M., Reguera, L., Rodríguez-Hernandez, J., Balmaseda, J., & Reguera, E. (2008). *Porous framework of $\text{T}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_x\text{H}_2\text{O}$ with $\text{T} = \text{Co, Ni, Cu, Zn}$, and H_2 storage*. Journal of Solid State Chemistry, 181(11), 2899-2907.

Awual, M. R., Yaita, T., Taguchi, T., Shiwaku, H., Suzuki, S., & Okamoto, Y. (2014). *Selective cesium removal from radioactive liquid waste by crown ether immobilized new class conjugate adsorbent*. Journal of hazardous materials, 278, 227-235.

Awual, M. R., Yaita, T., Shiwaku, H., & Suzuki, S. (2015). *A sensitive ligand embedded nano-conjugate adsorbent for effective Co(II) ions capturing from contaminated water*. Chemical Engineering Journal, 276, 1-10.

Ayrault, S., Jimenez, B., Garnier, E., Fedoroff, M., Jones, D., & Loos-Neskovic, C. (1998). *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, 141(2), 475-485.

Bhatt, R. R., & Shah, B. A. (2015). *Sorption studies of heavy metal ions by salicylic acid-formaldehyde-catechol terpolymeric resin: Isotherm, kinetic and thermodynamics.* Arabian Journal of Chemistry, 8(3), 414-426.

Doi: <http://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.03.012>

Bordoloi, N., Goswami, R., Kumar, M., & Kataki, R. (2017). *Biosorption of Co(II) from aqueous solution using algal biochar: kinetics and isotherm studies.* Bioresource technology, 244, 1465-1469.

Bruker. (2020). The World's First TXRF Spectrometer for Trace Analysis.

Buser, H., Schwarzenbach, D., Petter, W., & Ludi, A. (1977). *The crystal structure of Prussian blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$.* Inorganic chemistry, 16(11), 2704-2710.

Catala, L., & Mallah, T. (2017). *Nanoparticles of Prussian blue analogs and related coordination polymers: From information storage to biomedical applications.* Coordination Chemistry Reviews, 346, 32-61.

Chen, R., Asai, M., Fukushima, C., Ishizaki, M., Kurihara, M., Arisaka, M., Nankawa, T., Watanabe, M., Kawamoto, T., & Tanaka, H. (2015). *Column study on electrochemical separation of cesium ions from wastewater using copper hexacyanoferrate film.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 303(2), 1491-1495.

Chen, Y., & Zhang, D. (2014). *Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from Vaccinium Bracteatum Thunb leaves on NKA-2 resin.* Chemical Engineering Journal, 254, 579-585.

Chen, R., Tanaka, H., Kawamoto, T., Asai, M., Fukushima, C., Kurihara, M., Ishizaki, M., Watanabe, M., Arisaka, M., & Nankawa, T. (2013). *Thermodynamics and mechanism studies on electrochemical removal of cesium ions from aqueous solution using a nanoparticle film of copper hexacyanoferrate.* ACS applied materials & interfaces, 5(24), 12984-12990.

Chen, R., Tanaka, H., Kawamoto, T., Asai, M., Fukushima, C., Kurihara, M., Watanabe, M., Arisaka, M., & Nankawa, T. (2012). *Preparation of a film of copper hexacyanoferrate nanoparticles for electrochemical removal of cesium from radioactive wastewater.* Electrochemistry communications, 25, 23-25.

Doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.120>

- Clark-Baldwin, K., Tierney, D. L., Govindaswamy, N., Gruff, E. S., Kim, C., Berg, J., Koch, S. A., & Penner-Hahn, J. E. (1998). *The limitations of X-ray absorption spectroscopy for determining the structure of zinc sites in proteins. When is a tetrathiolate not a tetrathiolate?* Journal of the American Chemical Society, 120(33), 8401-8409.
- Colombo, P., Garamszeghy, M., & Griffiths, C. (2001). *Handling and Processing of Radioactive Waste From Nuclear Applications: IAEA TRS-402*. Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency.
- Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). *Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment*. Environmental Chemistry Letters, 17(1), 145-155.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*: Addison-Wesley Publishing.
- de Tacconi, N. R., Rajeshwar, K., & Lezna, R. O. (2003). *Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and applications*. Chemistry of Materials, 15(16), 3046-3062.
- Dang, T. T. H., Li, C.-W., & Choo, K.-H. (2016). *Comparison of low-pressure reverse osmosis filtration and polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration for the removal of Co and Sr from nuclear plant wastewater*. Separation and Purification Technology, 157, 209-214.
- Dash, A., Ram, R., Pamale, Y. A., Deodhar, A. S., & Venkatesh, M. (2012). *Recovery of ¹³⁷Cs from laboratory waste using solvent extraction with sodium tetraphenylboron (TPB)*. Separation science and technology, 47(1), 81-88.
- Denton, M. S., Manos, M. J., & Kanatzidi, M. G. (2009). *Highly Selective Removal of Cesium and Strontium Utilizing a New Class of Inorganic Ion Specific Media-92670*. Northwestern University, Department of Chemistry, 2145, 60208-63113.
- Ding, S., Yang, Y., Huang, H., Liu, H., & Hou, L.a. (2015). *Effects of feed solution chemistry on low pressure reverse osmosis filtration of Cesium and Strontium*. Journal of hazardous materials, 294, 27-34.
- Dulama, M., Deneanu, N., Dulama, C., & Pavelescu, M. (2008). *Experimental studies concerning the semipermeable membrane separation efficiency for ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁵⁷Co, ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn in liquid radioactive waste*. Rev Chim, 59, 544-549.

- Dunbar, K. R., & Heintz, R. A. (1997). *Chemistry of transition metal cyanide compounds: Modern perspectives*. Progress in Inorganic Chemistry, 45, 283-392.
- Dutta, S., & Mohapatra, P. (2013). *Studies on the separation of ^{90}Y from ^{90}Sr by solvent extraction and supported liquid membrane using TODGA: role of organic diluent*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 295(3), 1683-1688.
- El-Kamash, A. (2008). *Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs^+ and Sr^{2+} ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations*. Journal of hazardous materials, 151(2-3), 432-445.
- Faghihian, H., Iravani, M., Moayed, M., & Ghannadi-Maragheh, M. (2013). *Preparation of a novel PAN-zeolite nanocomposite for removal of Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*. Chemical Engineering Journal, 222, 41-48.
- Fang, F., Kong, L., Huang, J., Wu, S., Zhang, K., Wang, X., Sun, B., Jin, Z., Wang, J., & Huang, X.-J. (2014). *Removal of cobalt ions from aqueous solution by an amination graphene oxide nanocomposite*. Journal of hazardous materials, 270, 1-10.
- FangFang, LingtaoKong, JiaruiHuang, ShibiaoWu, KaishengZhang, XuelongWang, B., ZhenJin, JinWang, Xing-JiuHuang, & JinhuaiLiu. (2014). *Removal of cobalt ions from aqueous solution by an amination graphene oxide nanocomposite*. Journal of hazardous materials, 270, 1-10.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). *Insights into the modeling of adsorption isotherm systems*. Chemical Engineering Journal, 156(1), 2-10.
Doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Fultz, B., & Howe, J. M. (2012). *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials: Springer Science & Business Media*.
- Gao, Z. P., Yu, Z. F., Yue, T. L., & Quek, S. Y. (2013). *Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin*. Journal of Food Engineering, 116(1), 195-201.
Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.10.037>
- Garai, M., & Yavuz, C. T. (2019). *Radioactive strontium removal from seawater by a MOF via two-Step ion exchange*. Chem, 5(4), 750-752

- Ghosh, S. N. (1974). *Infrared spectra of the Prussian blue analogs*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 36(11), 2465-2466.
- Guo, W., Chen, R., Liu, Y., Meng, M., Meng, X., Hu, Z., & Song, Z. (2013). *Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of Co(II)*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 436, 693-703.
- Habiba, K., Makarov, V. I., Weiner, B. R., & Morell, G. (2014). *Manufacturing nanostructures. In Fabrication of Nanomaterials by Pulsed Laser Synthesis (pp. 263-292)*. One Central Press (OCN).
- Hasan, S., & Prelas, M. A. (2020). *Molybdenum-99 production pathways and the sorbents for $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator systems using (n, γ) ^{99}Mo : a review*. SN Applied Sciences, 2(11), 1-28.
- Hashemzadeh, M., Hassani, A. H., & Nilchi, A. (2020). *Removal of ^{60}Co Radionuclides from Aqueous Solution Using Novel surface-modified Hematite Nanoparticles*. Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran, 39(2), 57-74.
- Hashemzadeh, M., Nilchi, A., Hassani, A., & Saberi, R. (2019). *Synthesis of novel surface-modified hematite nanoparticles for the removal of ^{60}Co radiocations from aqueous solution*. International Journal of Environmental Science And Technology, 16(2), 775-792.
- Holtzman, H. (1945). *Alkali Resistance of the Iron Blues*. Industrial & Engineering Chemistry, 37(9), 855-861.
- Hwang, K. S., Park, C. W., Lee, K.-W., Park, S.-J., & Yang, H.-M. (2017). *Highly efficient removal of radioactive cesium by sodium-copper hexacyanoferrate-modified magnetic nanoparticles*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 516, 375-382.
- IAEA. (1998). *Radiological characterization of shut down nuclear reactors for decommissioning purposes. Technical Reports Series 389*, IAEA, Vienna.
- IAEA. (2011). *Total Reflection X Ray Fluorescence Analysis*. International Atomic Energy Agency.
- Retrieved from Vienna (Austria): <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TCS-51/html/index.html>

- IAEA. (2002). *Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers*. Technical Reports Series No. 408, IAEA, Vienna.
- IAEA. (2001). *Handling and processing of radioactive waste from nuclear applications*. International Atomic Energy Agency (IAEA). Technical Reports Series, No. 402, IAEA, Vienna.
- Ibezim-Ezeani, M. U., Okoye, F. A., & Akaranta, O. (2010). *Studies on the ion exchange properties of modified and unmodified orange mesocarp extract in aqueous solution*. International Archive of Applied Sciences and Technology, 1(1), 33-40.
- Itaya, K., Uchida, I., & Neff, V. D. (1986). *Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues*. Accounts of Chemical Research, 19(6), 162-168.
- Jang, J., & Lee, D. S. (2016). *Magnetic Prussian blue nanocomposites for effective cesium removal from aqueous solution*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 55(13), 3852-3860.
- Jassal, V., Shanker, U., & Shankar, S. (2015). *Synthesis characterization and applications of nano-structured metal hexacyanoferrates: a review*. J Environ Anal Chem, 2(128), 2.
- Jewell, J. (2011). *Ready for nuclear energy?: An assessment of capacities and motivations for launching new national nuclear power programs*. Energy Policy, 39(3), 1041-1055.
- Jia, F., Yin, Y., & Wang, J. (2018). *Removal of cobalt ions from simulated radioactive wastewater by vacuum membrane distillation*. Progress In Nuclear Energy, 103, 20-27.
- Jia, Z., Wang, B., & Wang, Y. (2015). *Copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for aqueous zinc ion batteries*. Materials Chemistry and Physics, 149, 601-606.
- Jian, Y., MU, W. J., Liu, N., & Peng, S. M. (2016). *Removal of Sr²⁺ Ions by Ta-Doped Hexagonal WO₃: Zeta Potential Measurements and Adsorption Mechanism Determination*. Acta Physico-Chimica Sinica, 32(8), 2052-2058.

- Jiao, S., Tuo, J., Xie, H., Cai, Z., Wang, S., & Zhu, J. (2017). *The electrochemical performance of $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ as a cathode material for sodium-ion batteries*. *Materials Research Bulletin*, 86, 194-200.
- Jomma, E. Y., & Ding, S. N. (2016). *One-pot hydrothermal synthesis of magnetite prussian blue nano-composites and their application to fabricate glucose biosensor*. *Sensors*, 16(2), 243.
- Jomova, K., & Valko, M. (2011). *Advances in metal-induced oxidative stress and human disease*. *Toxicology*, 283(2-3), 65-87.
- Juszczyk, S., Johansson, C., Hanson, M., Ratuszna, A., & Malecki, G. (1994a). *Ferromagnetism of the $\text{Me}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ compounds, where $\text{Me} = \text{Ni}$ and Co* . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(29), 5697.
- Juszczyk, S., Johansson, C., Hanson, M., Ratuszna, A., & Malecki, G. (1994b). *Structural and magnetic properties of $\text{Me}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ compounds, where Me are 3rd transition metals*. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 138(3), 281-286.
- Takehi, J. i., Kamio, E., Takagi, R., & Matsuyama, H. (2017). *Effects of coexistent ions on $^{137}\text{Cs}^+$ rejection of a polyamide reverse osmosis membrane in the decontamination of wastewater with low ^{137}Cs concentration*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(23), 6864-6868.
- Kamaraj, R., & Vasudevan, S. (2015). *Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution*. *Chemical Engineering Research and Design*, 93, 522-530.
- Karadas, F., El-Faki, H., Deniz, E., Yavuz, C., Aparicio, S., & Atilhan, M. (2012). *CO_2 adsorption studies on Prussian blue analogues*. *Microporous and mesoporous materials*, 162, 91-97.
- Kausar, A., MacKinnon, G., Alharthi, A., Hargreaves, J., Bhatti, H. N., & Iqbal, M. (2018). *A green approach for the removal of Sr(II) from aqueous media: kinetics, isotherms and thermodynamic studies*. *Journal of Molecular Liquids*, 257, 164-172.
- Kaye, S. S., & Long, J. R. (2007). *The role of vacancies in the hydrogen storage properties of Prussian blue analogues*. *Catalysis today*, 120(3-4), 311-316.

- Khandaker, S., Toyohara, Y., Saha, G. C., Awual, M. R., & Kuba, T. (2020). *Development of synthetic zeolites from bio-slag for cesium adsorption: kinetic, isotherm and thermodynamic studies*. *Journal of Water Process Engineering*, 33, 101055.
- Khandaker, S., Kuba, T., Kamida, S., & Uchikawa, Y. (2017). *Adsorption of cesium from aqueous solution by raw and concentrated nitric acid–modified bamboo charcoal*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1456-1464.
- Kim, H., Seon, J., Yoon, S., Bae, S., Choung, S., & Hwang, Y. (2020). *Roll-to-roll production of a cellulose filter with immobilized Prussian blue for ^{137}Cs adsorption*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104273.
- Kim, Y., Kim, Y. K., Kim, S., Harbottle, D., & Lee, J. W. (2017). *Nanostructured potassium copper hexacyanoferrate-cellulose hydrogel for selective and rapid cesium adsorption*. *Chemical Engineering Journal*, 313, 1042-1050.
- Klug, H. P., & Alexander, L. E. (1974). *X-ray diffraction procedure*. For polycrystalline and amorphous materials.
- Knobel, L. L., Cecil, L. D., Wegner, S. J., & Moore, L. L. (1992). *Comparison of the effects of filtration and preservation methods on analyses for ^{90}Sr in ground water*. *Environmental Monitoring And Assessment*, 20(1), 67-80.
- Kozłowski, C. A., Kozłowska, J., Pellowski, W., & Walkowiak, W. (2006). *Separation of ^{60}Co , ^{90}Sr , and ^{137}Cs radioisotopes by competitive transport across polymer inclusion membranes with organophosphorous acids*. *Desalination*, 198(1-3), 141-148.
- Kozłowski, C. A., Walkowiak, W., & Pellowski, W. (2009). *Sorption and transport of ^{60}Co , ^{90}Sr , and ^{137}Cs radionuclides by polymer inclusion membranes*. *Desalination*, 242(1-3), 29-37.
- Kubota, T., Fukutani, S., Ohta, T., & Mahara, Y. (2013). *Removal of radioactive cesium, strontium, and iodine from natural waters using bentonite, zeolite, and activated carbon*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 296(2), 981-984.
- Kumar, A., Kanagare, A., Banerjee, S., Kumar, P., Kumar, M., & Sudarsan, V. (2018a). *Synthesis of cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and its hydrogen storage properties*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(16), 7998-8006.

- Kumar, A., Kanagare, A. B., Banerjee, S., Kumar, P., Kumar, M., & Sudarsan, V. (2018b). *Synthesis of cobalt hexacyanoferrate nanoparticles and its hydrogen storage properties*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(16), 7998-8006.
- Laraia, M. (2012). *Introduction to nuclear decommissioning: definitions and history*. In *Nuclear Decommissioning (pp. 1-10)*: Elsevier.
- Larionova, J., Guari, Y., Sangregorio, C., & Guérin, C. (2009). *Cyano-bridged coordination polymer nanoparticles*. *New Journal of Chemistry*, 33(6), 1177-1190.
- Le Xuan, T., Nguyen, T. N., Nguyen, V. P., Le Nhu, S., Phan, Q. T., Nguyen, M. D., Nguyen, T. H. L., & Vo, T. M. T. (2019). *Determination of ^{137}Cs in seawater by using $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ impregnated acrylic fibers and gamma-ray spectrometry*. Vietnam Conference on Nuclear Science and Technology VINANST-13
- Lejeune, J., Brubach, J.-B., Roy, P., & Bleuzen, A. (2014). *Application of the infrared spectroscopy to the structural study of Prussian blue analogues*. *Comptes Rendus Chimie*, 17(6), 534-540.
- Leysens, L., Vinck, B., Van Der Straeten, C., Wuyts, F., & Maes, L. (2017). *Cobalt toxicity in humans-A review of the potential sources and systemic health effects*. *Toxicology*, 387, 43-56.
- Li, W. J., Han, C., Cheng, G., Chou, S. L., Liu, H. K., & Dou, S. X. (2019). *Chemical properties, structural properties, and energy storage applications of prussian blue analogues*. *Small*, 15(32), 1900470.
- Li, X., Liu, J., Rykov, A. I., Han, H., Jin, C., Liu, X., & Wang, J. (2015). *Excellent photo-Fenton catalysts of Fe-Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 179, 196-205.
- Liu, J., Li, X., Rykov, A. I., Fan, Q., Xu, W., Cong, W., Jin, C., Tang, H., Zhu, K., & Ganeshraja, A. S. (2017). *Zinc-modulated Fe-Co Prussian blue analogues with well-controlled morphologies for the efficient sorption of Cesium*. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(7), 3284-3292.
- Liu, B., Mu, W., Xie, X., Li, X., Wei, H., Tan, Z., Jian, Y., & Luo, S. (2015). *Enhancing the adsorption capacity of Sr^{2+} and Cs^+ onto hexagonal tungsten oxide by doped niobium*. *RSC advances*, 5(20), 15603-15611.

- Liu, X., Chen, G. R., Lee, D. J., Kawamoto, T., Tanaka, H., Chen, M. L., & Luo, Y. K. (2014). *Adsorption removal of cesium from drinking waters: A mini review on use of biosorbents and other adsorbents*. *Bioresource technology*, 160, 142-149.
- Liu, M., Bian, X., Xia, Y., Bao, Z., Wu, H., & Xu, M. (2011). *Variation of magnetic properties with different annealed temperatures in the $Ni_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$* . *Current Applied Physics*, 11(3), 271-275.
- Liu, H.-D., Li, F.-Z., & Zhao, X. (2008). *Preparation of high surface area porous potassium titanium hexacyanoferrate/SiO₂ bead for radioactive waste water treatment*. *無機化學學報*, 24(10), 1657-1663.
- Ma, B., Oh, S., Shin, W. S., & Choi, S.-J. (2011). *Removal of Co^{2+} , Sr^{2+} and Cs^+ from aqueous solution by phosphate-modified montmorillonite (PMM)*. *Desalination*, 276(1-3), 336-346.
- Manolopoulou, M., Vagena, E., Stoulos, S., Ioannidou, A., & Papastefanou, C. (2011). *Radioiodine and radiocesium in Thessaloniki, Northern Greece due to the Fukushima nuclear accident*. *Journal of environmental radioactivity*, 102(8), 796-797.
- Matsumoto, K., Yamato, H., Kakimoto, S., Yamashita, T., Wada, R., Tanaka, Y., Akita, M., & Fujimura, T. (2018). *A Highly Efficient Adsorbent Cu-Prussian Blue@Nanodiamond for Cesium in Diluted Artificial Seawater and Soil-Treated Wastewater*. *Scientific reports*, 8(1), 1-14.
- Mimura, H., Lehto, J., & Harjula, R. (1997). *Selective removal of cesium from simulated high-level liquid wastes by insoluble ferrocyanides*. *Journal of nuclear science and technology*, 34(6), 607-609.
- Mironyuk, I., Tatarchuk, T., Vasylyeva, H., Gun'ko, V. M., & Mykytyn, I. (2019). *Effects of chemisorbed arsenate groups on the mesoporous titania morphology and enhanced adsorption properties towards Sr(II) cations*. *Journal of Molecular Liquids*, 282, 587-597.
- Mohapatra, P., & Raut, D. (2015). *Separation of ^{137}Cs and ^{90}Sr from acidic radioactive wastes using liquid membrane based separation methods-5282*. In *GLOBAL 2015 Proceedings*.

- Monier, M., Ayad, D., Wei, Y., & Sarhan, A. (2010). *Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin*. Journal of Hazardous Materials, 177(1-3), 962-970.
- Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). *Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD*. World journal of nano science and engineering, 2(3), 154-160.
- Mouawia, R., Larionova, J., Guari, Y., Oh, S., Cook, P., & Prouzet, E. (2009). *Synthesis of $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ molecular-based nanomagnets in MSU mesoporous silica by integrative chemistry*. New Journal of Chemistry, 33(12), 2449-2456.
- Moulik, S., De, G., Panda, A., Bhowmik, B., & Das, A. (1999). *Dispersed molecular aggregates. 1. Synthesis and characterization of nanoparticles of $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/n\text{-heptane}$ water-in-oil microemulsion media*. Langmuir, 15(24), 8361-8367.
- Mu, W., Du, S., Yu, Q., Li, X., Wei, H., Yang, Y., & Peng, S. (2019). *Highly efficient removal of radioactive ^{90}Sr based on sulfonic acid-functionalized α -zirconium phosphate nanosheets*. Chemical Engineering Journal, 361, 538-546.
- Mu, W., Yu, Q., Zhang, R., Li, X., Hu, R., He, Y., Wei, H., Jian, Y., & Yang, Y. (2017). *Controlled fabrication of flower-like α -zirconium phosphate for the efficient removal of radioactive Strontium from acidic nuclear wastewater*. Journal of Materials Chemistry A, 5(46), 24388-24395.
- Muñoz, M. J. P., & Martínez, E. C. (2018). *Prussian Blue and Its Analogues. Structure, Characterization and Applications*. In *Prussian Blue Based Batteries (9-22)*: Springer.
- Myasoedov, B. F., & Kalmykov, S. N. (2015). *Nuclear power industry and the environment*. Mendeleev Communications, 25(5), 319-328.
- Naeimi, S., & Faghihian, H. (2017). *Performance of novel adsorbent prepared by magnetic metal-organic framework (MOF) modified by potassium nickel hexacyanoferrate for removal of Cs^+ from aqueous solution*. Separation and Purification Technology, 175, 255-265.
- Nagy, L., Toeroek, G., Vajda, N., & Gerlei, I. (1979). *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.

- Nagy, L., Török, G., Vajda, N., & Gerlei, I. (1980). *Preparation of zirconium phosphate on support material and its application for the sorption of some radioions*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 58(1-2), 215-220.
- Nam, D. H., Lumley, M. A., & Choi, K. S. (2019). *A desalination battery Combining $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ as a Na-storage electrode and Bi as a Cl-storage electrode enabling membrane-free desalination*. Chemistry of Materials, 31(4), 1460-1468.
- Nenoff, T. M., Miller, J. E., Thoma, S. G., & Trudell, D. E. (1996). *Highly selective inorganic crystalline ion exchange material for Sr^{2+} in acidic solutions*. Environmental science & technology, 30(12), 3630-3633.
- Nightingale Jr, E. (1959). *Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions*. The Journal of Physical Chemistry, 63(9), 1381-1387.
- Nilchi, A., Malek, B., Maragheh, M. G., & Khanchi, A. (2003). *Investigation of the resistance of the potassium copper nickel hexacyanoferrate(II) ion exchanger against gamma irradiation*. Radiation Physics and Chemistry, 68(5), 837-842.
- Nilchi, A., Atashi, H., Javid, A., & Saberi, R. (2007). *Preparations of PAN-based adsorbers for separation of Cesium and Cobalt from radioactive wastes*. Applied radiation and isotopes, 65(5), 482-487.
- Norato, M., Beasley, M., Campbell, S., Coleman, A., Geeting, M., Guthrie, J., Kennell, C., Pierce, R., Ryberg, R., & Walker, D. (2003). *Demonstration of the caustic-side solvent extraction process for the removal of ^{137}Cs from Savannah River Site high level waste*. Separation Science And Technology, 38(12-13), 2647-2666.
- Nowak-Krol, A., & Würthner, F. (2019). *Progress in the synthesis of perylene bisimide dyes*. Organic Chemistry Frontiers, 6(8), 1272-1318.
- Omarova, M., Koishybay, A., Yesibolati, N., Mentbayeva, A., Umirov, N., Ismailov, K., Adair, D., Babaa, M.-R., Kurmanbayeva, I., & Bakenov, Z. (2015). *Nickel hexacyanoferrate nanoparticles as a low cost cathode material for lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 184, 58-63.
- Osmanlioglu, A. E. (2018). *Decontamination of radioactive wastewater by two-staged chemical precipitation*. Nuclear Engineering and Technology, 50(6), 886-889.

- Parajuli, D., Takahashi, A., Noguchi, H., Kitajima, A., Tanaka, H., Takasaki, M., Yoshino, K., & Kawamoto, T. (2016). *Comparative study of the factors associated with the application of metal hexacyanoferrates for environmental Cs decontamination*. *Chemical Engineering Journal*, 283, 1322-1328.
- Pavel, C. C., & Popa, K. (2014). *Investigations on the ion exchange process of Cs⁺ and Sr²⁺ cations by ETS materials*. *Chemical Engineering Journal*, 245, 288-294.
- Rabideau, A. J., Van Benschoten, J., Patel, A., & Bandilla, K. (2005). *Performance assessment of a zeolite treatment wall for removing ⁹⁰Sr from groundwater*. *Journal of Contaminant Hydrology*, 79(1-2), 1-24.
- Rahman, R. t., Ibrahim, H., & Hung, Y. T. (2011). *Liquid radioactive wastes treatment: a review*. *Water*, 3(2), 551-565.
- Rais, J., & Kyrs, M. (1968). *The Study of the Extraction Exchange Reaction Cs⁺ (aq) + H⁺(Org) ↔ Cs⁺(Org) + H⁺(aq) Between An Aqueous Phase and Nitrobenzene*. Inst. of Nuclear Research, Czechoslovakia Academy of Sciences.
- Ramila, A., Munoz, B., Perez-Pariente, J., & Vallet-Regí, M. (2003). *Mesoporous MCM-41 as drug host system*. *Journal of sol-gel science and technology*, 26(1), 1199-1202.
- Ramsden, J. (2009). *Essentials of Nanotechnology*. Ventus publishing ApS.
- Ratuszna, A., Juszczka, S., & Małcki, G. (1995). *Crystal structure of the three-dimensional magnetic network of type Me_k[Fe(CN)₆]_l.mH₂O, where Me = Cu, Ni, Co*. *Powder Diffraction*, 10(4), 300-305.
- Reimer, L. (2013). *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis* (Vol. 36): Springer.
- Riederer, J., Schweppe, H., Winter, J., Feller, R. L., Johnston-Feller, R. M., Berrie, B. H., Fiedler, I., Bayard, M., Newman, R., & Laver, M. (1997). *Artists' pigments: a handbook of their history and characteristics*. *Bibliographie d'Histoire de l'Art*, 3.
- Robin, M. B. (1962). *The color and electronic configurations of Prussian blue*. *Inorganic chemistry*, 1(2), 337-342.
- Rovira, A. M., Fiskum, S. K., Colburn, H. A., Allred, J. R., Smoot, M. R., Peterson, R. A., & Colisi, K. (2019). *Cesium ion exchange testing using crystalline silicotitanate with Hanford tank waste 241-AP-107*. *Separation Science And Technology*, 54(12), 1942-1951.

- Sangvanich, T., Sukwarotwat, V., Wiacek, R. J., Grudzien, R. M., Fryxell, G. E., Addleman, R. S., Timchalk, C., & Yantasee, W. (2010). *Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica*. *Journal of hazardous materials*, 182(1-3), 225-231.
- Sekine, Y., Motokawa, R., Kozai, N., Ohnuki, T., Matsumura, D., Tsuji, T., Kawasaki, R., & Akiyoshi, K. (2017). *Calcium-deficient hydroxyapatite as a potential sorbent for strontium*. *Scientific Reports*, 7(1), 1-8.
- Seliman, A., Lasheen, Y., Youssief, M., Abo-Aly, M., & Shehata, F. (2014). *Removal of some radionuclides from contaminated solution using natural clay: bentonite*. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 300(3), 969-979.
- Shamsipur, M., & Rajabi, H. R. (2013). Flame photometric determination of cesium ion after its preconcentration with nanoparticles imprinted with the cesium-dibenzo-24-crown-8 complex. *Microchimica Acta*, 180(3), 243-252.
- Shanmugavani, A., Kalpana, D., & Selvan, R. K. (2015). *Electrochemical properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles as negative and $Co(OH)_2$ and $Co_2Fe(CN)_6$ as positive electrodes for supercapacitors*. *Materials Research Bulletin*, 71, 133-141.
- Sharma, S. K., & Sanghi, R. (2012). *Wastewater reuse and management*: Springer Science & Business Media.
- Sharpe, A. G. (1976). *Chemistry of cyano complexes of the transition metals*: Academic Press.
- Sheha, R., & Metwally, E. (2007). *Equilibrium isotherm modeling of cesium adsorption onto magnetic materials*. *Journal of hazardous materials*, 143(1-2), 354-361.
- Sheha, R. R. (2012). *Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate(II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions*. *Journal of colloid and interface science*, 388(1), 21-30.
- Steinhauser, G., Schauer, V., & Shozugawa, K. (2013). *Concentration of Strontium-90 at selected hot spots in Japan*. *Plos one*, 8(3), e57760.
- Su, T., Han, Z., Qu, Z., Chen, Y., Lin, X., Zhu, S., Bian, R., & Xie, X. (2020). *Effective recycling of Co and Sr from Co/Sr-bearing wastewater via an integrated Fe coagulation and hematite precipitation approach*. *Environmental Research*, 187, 109654.

- Sungworawongpana, S., & Pengprecha, S. (2011). *Calcination effect of diatomite to chromate adsorption*. *Procedia Engineering*, 8, 53-57.
- Swain, B., Cho, S. S., Lee, G. H., Lee, C. G., & Uhm, S. (2015). *Extraction/separation of cobalt by solvent extraction: a review*. *Applied Chemistry for Engineering*, 26(6), 631-639.
- Sylvester, P., & Clearfield, A. (1998). *The removal of strontium and cesium from simulated Hanford groundwater using inorganic ion exchange materials*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 16(6), 1527-1539.
- Tachikawa, H., Haga, K., & Yamada, K. (2017). *Mechanism of K^+ , Cs^+ ion exchange in nickel ferrocyanide: a density functional theory study*. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1115, 175-178.
- Talaie, N., Aghabozorg, H., & Alamdar Milani, S. (2012). *Synthesis and characterization of Nb–Ge doped titanosilicate nanoparticles and study of their selectivity for absorption of ^{137}Cs and ^{90}Sr* . *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 292(2), 473-479.
- Tel, H., Altaş, Y., Eral, M., Sert, Ş., Çetinkaya, B., & İnan, S. (2010). *Preparation of ZrO_2 and ZrO_2 – TiO_2 microspheres by the sol–gel method and an experimental design approach to their Strontium adsorption behaviours*. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), 151-160.
- Tizro, S., & Baseri, H. (2017). *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*, 2(3), 174-185.
- Torad, N. L., Hu, M., Imura, M., Naito, M., & Yamauchi, Y. (2012). *Large Cs adsorption capability of nanostructured Prussian Blue particles with high accessible surface areas*. *Journal of Materials Chemistry*, 22(35), 18261-18267.
- Tsai, W. C., Ibarra-Buscano, S., Kan, C.-C., Futralan, C. M., Dalida, M. L. P., & Wan, M. W. (2016). *Removal of copper, nickel, lead, and zinc using chitosan-coated montmorillonite beads in single-and multi-metal system*. *Desalination and Water Treatment*, 57(21), 9799-9812.
- Usuda, K., Kono, K., Dote, T., Watanabe, M., Shimizu, H., Tanimoto, Y., & Yamadori, E. (2007). *An overview of boron, lithium, and strontium in human health and*

profiles of these elements in urine of Japanese. Environmental health and preventive medicine, 12(6), 231-237.

- Vincent, T., Vincent, C., Barre, Y., Guari, Y., Le Saout, G., & Guibal, E. (2014). *Immobilization of metal hexacyanoferrates in chitin beads for cesium sorption: synthesis and characterization.* Journal of Materials Chemistry A, 2(26), 10007-10021.
- Voronina, A. V., Semenishchev, V. S., & Gupta, D. K. (2020). *Use of sorption method for strontium removal. In Strontium contamination in the environment (pp. 203-226):* Springer.
- Wang, J., Zhuang, S., & Liu, Y. (2018). *Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal.* Coordination Chemistry Reviews, 374, 430-438.
- Wang, J., & Zhuang, S. (2017). *Removal of various pollutants from water and wastewater by modified chitosan adsorbents.* Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 47(23), 2331-2386.
- Warrant, R. W., Reynolds, J. G., & Johnson, M. E. (2013). *Removal of ⁹⁰Sr and ²⁴¹Am from concentrated Hanford chelate-bearing waste by precipitation with Strontium nitrate and sodium permanganate.* Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 295(2), 1575-1579.
- Watts, P., & Howe, P. (2010). *Strontium and strontium compounds:* World Health Organization.
- Wessells, C. D., Huggins, R. A., & Cui, Y. (2011a). *Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power.* Nature communications, 2(1), 1-5.
- Wessells, C. D., Peddada, S. V., Huggins, R. A., & Cui, Y. (2011b). *Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries.* Nano letters, 11(12), 5421-5425.
- Wiley, J. (1978). *Decontamination of alkaline radioactive waste by ion exchange.* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 17(1), 67-71.
- Wood, D. J., & Law, J. D. (1997). *Evaluation of the SREX solvent extraction process for the removal of ⁹⁰Sr and hazardous metals from acidic nuclear waste solutions containing high concentrations of interfering alkali metal ions.* Separation Science And Technology, 32(1-4), 241-253.

- Woodward, J. (1724). *IV. Praeparatio Caerulei Prussiaci Ex Germania Missa ad Johannem Woodward, MD Prof. Med. Gresh. RS S.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 33(381), 15-17.
- Xu, S., Qian, X., & Li, G. (2008). *Size and morphology-controlled Ni₂[Fe(CN)₆].xH₂O Prussian Blue analogue fabricated via a hydrothermal route.* Materials Research Bulletin, 43(1), 135-140.
- Yang, H., Sun, L., Zhai, J., Li, H., Zhao, Y., & Yu, H. (2014). *In situ controllable synthesis of magnetic Prussian blue/graphene oxide nanocomposites for removal of radioactive cesium in water.* Journal of Materials Chemistry A, 2(2), 326-332.
- Yu, H. R., Hu, J. Q., Liu, Z., Ju, X. J., Xie, R., Wang, W., & Chu, L. Y. (2017). *Ion-recognizable hydrogels for efficient removal of Cesium ions from aqueous environment.* Journal of hazardous materials, 323, 632-640.
- Yukiya Hakuta, & Hiromichi Hayashi. (2010). *Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water.* Material, 3(7), 3794-3817.
- Zhang, X., Liu, P., Sun, Y., Zhan, T., Liu, Q., Tang, L., Guo, J., & Xia, Y. (2018). *Ni₃[Fe(CN)₆]₂ nanocubes boost the catalytic activity of Pt for electrochemical hydrogen evolution.* Inorganic Chemistry Frontiers, 5(7), 1683-1689.
- Zhao, F., Wang, Y., Xu, X., Liu, Y., Song, R., Lu, G., & Li, Y. (2014). *Cobalt hexacyanoferrate nanoparticles as a high-rate and ultra-stable supercapacitor electrode material.* ACS applied materials & interfaces, 6(14), 11007-11012.
- Zhu, Y., Shimizu, T., Kitajima, T., Morisato, K., Moitra, N., Brun, N., Kiyomura, T., Kanamori, K., Takeda, K., & Kurata, H. (2015). *Synthesis of robust hierarchically porous Zirconium phosphate monolith for efficient ion adsorption.* New Journal of Chemistry, 39(4), 2444-2450.

PHỤ LỤC

Bảng PL1. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Cs^+

$Cu_2[Fe(CN)_6]$					
C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e, exp (mg/g)	C_e/Q_e	Q_e mô hình (mg/g)	S(L)
49,230	0,117	24,507	0,005	8,600	0,063
99,377	0,599	49,340	0,012	35,862	0,032
155,342	1,465	76,862	0,019	65,788	0,021
194,363	9,165	92,322	0,099	127,728	0,017
248,965	13,459	117,518	0,208	135,471	0,013
304,196	16,566	143,671	0,208	138,840	0,011
347,897	33,961	156,811	0,208	146,948	0,009
398,543	76,695	160,763	0,208	151,647	0,008
497,956	175,645	160,995	0,208	153,850	0,007
595,667	272,753	161,135	0,208	154,469	0,005
$Co_2[Fe(CN)_6]$					
C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e, exp (mg/g)	C_e/Q_e	Q_e mô hình (mg/g)	S(L)
49,230	10,191	19,500	0,523	14,285	0,155
99,377	32,427	33,408	0,971	37,821	0,083
155,342	56,793	49,225	1,154	55,947	0,055
194,363	74,635	59,744	1,249	66,012	0,044
248,965	101,777	73,374	1,387	77,909	0,035
304,196	131,808	86,108	1,531	87,826	0,029
347,897	149,656	98,824	1,514	92,590	0,025
398,543	176,324	110,999	1,589	98,561	0,022
497,956	273,956	111,776	2,451	113,154	0,018
595,667	371,425	112,009	3,316	121,694	0,015
$Ni_2[Fe(CN)_6]$					
C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	Q_e, exp (mg/g)	C_e/Q_e	Q_e mô hình (mg/g)	S(L)
49,230	1,239	23,972	0,052	30,326	0,058
99,377	2,564	48,310	0,053	49,432	0,030
155,342	5,510	74,841	0,074	72,162	0,019
194,363	13,520	90,241	0,150	94,589	0,015
248,965	19,851	114,214	0,174	101,511	0,012
304,196	74,175	114,896	0,646	114,629	0,010
347,897	116,586	115,540	1,009	116,633	0,009
398,543	166,104	116,103	1,431	117,706	0,008
497,956	264,846	116,322	2,277	118,664	0,006
595,667	361,071	116,947	3,087	119,098	0,005

Bảng PL2. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Cs^+

$Cu_2[Fe(CN)_6]$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
49,230	0,117	24,507	0,005	49,962
99,377	0,599	49,340	0,012	63,059
155,342	1,465	76,862	0,019	71,686
194,363	9,165	92,322	0,099	93,240
248,965	13,459	117,518	0,208	98,520
304,196	16,566	143,671	0,477	101,498
347,897	33,961	156,811	0,800	112,501
398,543	76,695	160,763	0,989	126,438
497,956	175,645	160,995	1,716	142,387
595,667	272,753	161,135	2,435	151,661
$Co_2[Fe(CN)_6]$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
49,230	10,191	19,500	0,523	26,267
99,377	32,427	33,408	0,971	43,748
155,342	56,793	49,225	1,154	56,004
194,363	74,635	59,744	1,249	63,170
248,965	101,777	73,374	1,387	72,424
304,196	131,808	86,108	1,531	81,165
347,897	149,656	98,824	1,514	85,838
398,543	176,324	110,999	1,589	92,271
497,956	273,956	111,776	2,451	112,048
595,667	371,425	112,009	3,316	128,134
$Ni_2[Fe(CN)_6]$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
49,230	1,239	23,972	0,052	55,267
99,377	2,564	48,310	0,053	61,736
155,342	5,510	74,841	0,074	69,359
194,363	13,520	90,241	0,150	79,513
248,965	19,851	114,214	0,174	84,300
304,196	74,175	114,896	0,646	103,030
347,897	116,586	115,540	1,009	110,371
398,543	166,104	116,103	1,431	116,481
497,956	264,846	116,322	2,277	125,053
595,667	361,071	116,947	3,087	131,093

Bảng PL3. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Sr^{2+}

$Cu_2[Fe(CN)_6]$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
0,097	0,008	0,044	0,181	0,033	0,992
1,056	0,063	0,496	0,127	0,256	0,923
10,527	1,777	4,371	0,407	6,462	0,548
29,392	4,600	12,359	0,372	14,283	0,302
52,702	7,607	22,502	0,338	20,437	0,195
71,912	17,797	27,030	0,658	32,823	0,150
98,356	23,500	37,391	0,629	36,871	0,115
149,818	45,123	52,295	0,863	45,211	0,078
199,828	91,071	54,324	1,676	51,611	0,060
249,565	139,389	54,923	2,538	54,224	0,049
298,693	192,020	53,230	3,607	55,681	0,041
394,324	283,227	55,382	5,114	56,986	0,031
493,974	381,897	55,983	6,822	57,722	0,025
$Co_2[Fe(CN)_6]$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
0,097	0,004	0,046	0,086	0,001	0,998
1,056	0,301	0,377	0,798	0,079	0,983
10,527	3,677	3,422	1,075	0,935	0,856
29,392	18,200	5,579	3,262	4,160	0,680
52,702	34,327	9,169	3,744	7,052	0,543
71,912	53,925	8,985	6,002	9,865	0,465
98,356	76,500	10,917	7,007	12,427	0,389
149,818	121,147	14,321	8,459	16,110	0,294
199,828	164,200	17,796	9,227	18,584	0,238
249,565	201,936	23,743	8,505	20,217	0,200
298,693	251,012	23,793	10,550	21,851	0,173
394,324	346,121	24,029	14,404	24,047	0,137
493,974	445,087	24,419	18,227	25,555	0,112
$Ni_2[Fe(CN)_6]$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
0,097	0,010	0,043	0,231	0,003	0,999
1,056	0,403	0,326	1,236	0,105	0,985
10,527	6,490	2,016	3,218	1,610	0,872
29,392	19,730	4,817	4,096	4,399	0,708
52,702	37,560	7,556	4,971	7,370	0,575
71,912	53,321	9,286	5,742	9,460	0,498
98,356	75,634	11,350	6,664	11,816	0,421

149,818	120,809	14,490	8,337	15,197	0,323
199,828	166,823	16,486	10,119	17,511	0,263
249,565	209,365	20,040	10,447	19,059	0,223
298,693	253,635	22,484	11,281	20,287	0,193
394,324	351,350	21,423	16,401	22,165	0,153
493,974	448,571	22,679	19,779	23,382	0,126

Bảng PL4. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Sr^{2+}

$Cu_2[Fe(CN)_6]$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
0,097	0,008	0,044	0,181	3,837
1,056	0,063	0,496	0,127	6,601
10,527	1,777	4,371	0,407	15,881
29,392	4,600	12,359	0,372	20,393
52,702	7,607	22,502	0,338	23,276
71,912	17,797	27,030	0,658	29,104
98,356	23,500	37,391	0,629	31,310
149,818	45,123	52,295	0,863	37,168
199,828	91,071	54,324	1,676	44,704
249,565	139,389	54,923	2,538	49,996
298,693	192,020	53,230	3,607	54,389
394,324	283,227	55,382	5,114	60,239
493,974	381,897	55,983	6,822	65,164
$Co_2[Fe(CN)_6]$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
0,097	0,004	0,046	0,086	0,151
1,056	0,301	0,377	0,798	1,043
10,527	3,677	3,422	1,075	3,200
29,392	18,200	5,579	3,262	6,549
52,702	34,327	9,169	3,744	8,701
71,912	53,925	8,985	6,002	10,652
98,356	76,500	10,917	7,007	12,458
149,818	121,147	14,321	8,459	15,305
199,828	164,200	17,796	9,227	17,538
249,565	201,936	23,743	8,505	19,241
298,693	251,012	23,793	10,550	21,210
394,324	346,121	24,029	14,404	24,492
493,974	445,087	24,419	18,227	27,411
$Ni_2[Fe(CN)_6]$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
0,097	0,010	0,043	0,231	0,196
1,056	0,403	0,326	1,236	1,046
10,527	6,490	2,016	3,218	3,691
29,392	19,730	4,817	4,096	6,113
52,702	37,560	7,556	4,971	8,187
71,912	53,321	9,286	5,742	9,598
98,356	75,634	11,350	6,664	11,248

149,818	120,809	14,490	8,337	13,911
199,828	166,823	16,486	10,119	16,104
249,565	209,365	20,040	10,447	17,852
298,693	253,635	22,484	11,281	19,476
394,324	351,350	21,423	16,401	22,579
493,974	448,571	22,679	19,779	25,226

Bảng PL5. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Co^{2+}

$Cu_2[Fe(CN)_6]$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
10,568	0,053	5,247	0,010	0,256	0,437
32,989	3,749	14,605	0,257	14,046	0,199
49,658	9,254	20,182	0,459	26,025	0,142
70,051	12,147	28,865	0,421	30,202	0,105
105,580	23,719	40,849	0,581	40,298	0,072
147,896	38,992	54,398	0,717	46,718	0,053
198,423	84,897	56,706	1,497	53,934	0,040
248,656	134,665	56,939	2,365	56,683	0,032
301,196	187,102	56,990	3,283	58,098	0,026
394,442	279,784	57,158	4,895	59,359	0,020
499,522	384,629	57,332	6,709	60,077	0,016
$Ni_2[Fe(CN)_6]$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
10,568	1,064	4,743	0,224	0,936	0,730
32,989	12,718	10,125	1,256	8,491	0,464
49,658	23,998	12,817	1,872	12,996	0,365
70,051	39,380	15,290	2,576	16,958	0,290
105,580	62,421	21,536	2,898	20,569	0,213
147,896	107,624	20,096	5,356	24,280	0,162
198,423	142,548	27,910	5,107	25,858	0,126
248,656	191,123	28,738	6,651	27,246	0,103
301,196	243,248	28,945	8,404	28,197	0,087
394,442	336,106	29,081	11,558	29,231	0,068
499,522	441,002	29,231	15,087	29,914	0,054

Bảng PL6. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich của vật liệu nano $A_2[Fe(CN)_6]$ đối với ion Co^{2+}

$Cu_2[Fe(CN)_6]$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
10,568	0,053	5,247	0,010	9,500
32,989	3,749	14,605	0,257	24,052
49,658	9,254	20,182	0,459	29,291
70,051	12,147	28,865	0,421	31,081
105,580	23,719	40,849	0,581	35,965
147,896	38,992	54,398	0,717	40,084
198,423	84,897	56,706	1,497	47,497
248,656	134,665	56,939	2,365	52,525
301,196	187,102	56,990	3,283	56,431
394,442	279,784	57,158	4,895	61,607
499,522	384,629	57,332	6,709	66,035
$Ni_2[Fe(CN)_6]$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
10,568	1,064	4,743	0,224	5,915
32,989	12,718	10,125	1,256	11,962
49,658	23,998	12,817	1,872	14,325
70,051	39,380	15,290	2,576	16,487
105,580	62,421	21,536	2,898	18,790
147,896	107,624	20,096	5,356	21,932
198,423	142,548	27,910	5,107	23,753
248,656	191,123	28,738	6,651	25,815
301,196	243,248	28,945	8,404	27,644
394,442	336,106	29,081	11,558	30,301
499,522	441,002	29,231	15,087	32,730

Bảng PL7. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Cs^+

$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
49,230	0,061	24,560	0,002	12,646	0,038
99,377	0,353	49,413	0,007	39,447	0,019
155,342	1,365	76,912	0,018	61,098	0,012
194,363	13,772	90,115	0,153	73,832	0,010
248,965	38,697	104,820	0,369	74,939	0,008
304,196	72,813	115,576	0,630	75,231	0,006
347,897	116,337	115,664	1,006	75,355	0,006
398,543	166,046	116,132	1,430	75,418	0,005
497,956	264,232	116,629	2,266	75,472	0,004
595,667	360,579	117,192	3,077	75,497	0,003
$Co_3[Fe(CN)_6]_2$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
49,230	24,221	12,492	1,939	11,790	0,544
99,377	60,797	19,251	3,158	21,103	0,372
155,342	105,560	24,866	4,245	27,117	0,275
194,363	131,820	31,209	4,224	29,383	0,232
248,965	177,573	35,589	4,990	32,167	0,191
304,196	232,219	35,953	6,459	34,375	0,162
347,897	275,708	36,058	7,646	35,628	0,145
398,543	325,309	36,580	8,893	36,718	0,129
497,956	423,607	37,100	11,418	38,227	0,106
595,667	519,591	37,924	13,701	39,212	0,090
$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
49,230	4,075	22,555	0,181	20,849	0,191
99,377	35,197	32,026	1,099	36,590	0,105
155,342	78,975	38,145	2,070	38,711	0,070
194,363	117,286	38,462	3,049	39,310	0,056
248,965	170,888	38,922	4,391	39,707	0,045
304,196	225,601	39,258	5,747	39,921	0,037
347,897	265,829	40,993	6,485	40,023	0,032
398,543	315,178	41,641	7,569	40,113	0,028
497,956	413,877	41,956	9,865	40,229	0,023
595,667	511,084	42,165	12,121	40,300	0,019

Bảng PL8. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freunlich của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Cs^+

$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Q_e, exp (mg/g)	Ce/Q_e	Q_e mô hình (mg/g)
49,230	0,061	24,560	0,002	43,878
99,377	0,353	49,413	0,007	54,506
155,342	1,365	76,912	0,018	64,418
194,363	13,772	90,115	0,153	85,711
248,965	38,697	104,820	0,369	97,380
304,196	72,813	115,576	0,630	105,290
347,897	116,337	115,664	1,006	111,566
398,543	166,046	116,132	1,430	116,579
497,956	264,232	116,629	2,266	123,466
595,667	360,579	117,192	3,077	128,300
$Co_3[Fe(CN)_6]_2$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Q_e, exp (mg/g)	Ce/Q_e	Q_e mô hình (mg/g)
49,230	24,221	12,492	1,939	16,769
99,377	60,797	19,251	3,158	22,058
155,342	105,560	24,866	4,245	25,998
194,363	131,820	31,209	4,224	27,777
248,965	177,573	35,589	4,990	30,355
304,196	232,219	35,953	6,459	32,881
347,897	275,708	36,058	7,646	34,606
398,543	325,309	36,580	8,893	36,354
497,956	423,607	37,100	11,418	39,329
595,667	519,591	37,924	13,701	41,796
$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Q_e, exp (mg/g)	Ce/Q_e	Q_e mô hình (mg/g)
49,230	4,075	22,555	0,181	24,846
99,377	35,197	32,026	1,099	32,030
155,342	78,975	38,145	2,070	35,228
194,363	117,286	38,462	3,049	36,908
248,965	170,888	38,922	4,391	38,581
304,196	225,601	39,258	5,747	39,864
347,897	265,829	40,993	6,485	40,642
398,543	315,178	41,641	7,569	41,466
497,956	413,877	41,956	9,865	42,818
595,667	511,084	42,165	12,121	43,895

Bảng PL9. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Sr^{2+}

$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
0,097	0,010	0,043	0,231	0,004	0,998
1,056	0,456	0,300	1,522	0,182	0,976
10,527	5,245	2,638	1,988	1,940	0,803
29,392	16,400	6,477	2,532	5,165	0,594
52,702	38,461	7,106	5,412	9,367	0,449
71,912	53,726	9,084	5,914	11,310	0,374
98,356	69,820	14,254	4,898	12,859	0,304
149,818	113,990	17,896	6,370	15,628	0,223
199,828	163,607	18,092	9,043	17,427	0,177
249,565	211,786	18,833	11,245	18,543	0,147
298,693	260,902	18,858	13,835	19,334	0,126
394,324	355,659	19,275	18,452	20,330	0,098
493,974	452,064	20,934	21,595	20,965	0,080
$Co_3[Fe(CN)_6]_2$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
0,097	0,002	0,047	0,042	0,000	0,999
1,056	0,056	0,500	0,112	0,012	0,987
10,527	5,816	2,353	2,472	1,250	0,888
29,392	20,300	4,532	4,479	4,025	0,739
52,702	39,441	6,617	5,960	7,093	0,613
71,912	54,869	8,513	6,445	9,181	0,537
98,356	76,205	11,064	6,887	11,631	0,459
149,818	119,267	15,260	7,816	15,462	0,357
199,828	163,309	18,241	8,953	18,345	0,294
249,565	201,148	24,136	8,334	20,271	0,250
298,693	249,715	24,440	10,217	22,231	0,218
394,324	343,879	25,147	13,675	24,967	0,174
493,974	443,352	25,286	17,534	26,940	0,144
$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)	S(L)
0,097	0,031	0,033	0,944	0,003	0,997
1,056	0,564	0,246	2,295	0,051	0,973
10,527	7,763	1,381	5,623	0,611	0,785
29,392	26,989	1,198	22,530	1,560	0,567
52,702	49,200	1,748	28,154	2,176	0,422
71,912	66,178	2,864	23,106	2,482	0,348
98,356	91,851	3,249	28,268	2,800	0,281

149,818	143,656	3,078	46,673	3,180	0,204
199,828	193,762	3,030	63,948	3,391	0,161
249,565	243,035	3,255	74,660	3,526	0,134
298,693	291,556	3,561	81,866	3,621	0,114
394,324	386,336	3,982	97,019	3,745	0,089
493,974	485,788	4,089	118,806	3,828	0,072

Bảng PL10. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freunlich của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Sr^{2+}

$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
0,097	0,010	0,043	0,231	0,497
1,056	0,456	0,300	1,522	1,948
10,527	5,245	2,638	1,988	4,664
29,392	16,400	6,477	2,532	7,011
52,702	38,461	7,106	5,412	9,509
71,912	53,726	9,084	5,914	10,716
98,356	69,820	14,254	4,898	11,769
149,818	113,990	17,896	6,370	14,023
199,828	163,607	18,092	9,043	15,957
249,565	211,786	18,833	11,245	17,499
298,693	260,902	18,858	13,835	18,854
394,324	355,659	19,275	18,452	21,063
493,974	452,064	20,934	21,595	22,948
$Co_3[Fe(CN)_6]_2$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
0,097	0,002	0,047	0,042	0,055
1,056	0,056	0,500	0,112	0,300
10,527	5,816	2,353	2,472	3,193
29,392	20,300	4,532	4,479	6,035
52,702	39,441	6,617	5,960	8,463
71,912	54,869	8,513	6,445	10,013
98,356	76,205	11,064	6,887	11,835
149,818	119,267	15,260	7,816	14,867
199,828	163,309	18,241	8,953	17,447
249,565	201,148	24,136	8,334	19,401
298,693	249,715	24,440	10,217	21,659
394,324	343,879	25,147	13,675	25,491
493,974	443,352	25,286	17,534	29,012
$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
0,097	0,031	0,033	0,944	0,223
1,056	0,564	0,246	2,295	0,539
10,527	7,763	1,381	5,623	1,199
29,392	26,989	1,198	22,530	1,753
52,702	49,200	1,748	28,154	2,106
71,912	66,178	2,864	23,106	2,305
98,356	91,851	3,249	28,268	2,547

149,818	143,656	3,078	46,673	2,919
199,828	193,762	3,030	63,948	3,198
249,565	243,035	3,255	74,660	3,427
298,693	291,556	3,561	81,866	3,622
394,324	386,336	3,982	97,019	3,947
493,974	485,788	4,089	118,806	4,232

Bảng PL11. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Co^{2+}

$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Q_e, exp (mg/g)	Ce/Q_e	Q_e mô hình (mg/g)	S(L)
10,568	1,247	4,651	0,268	2,409	0,645
32,989	5,410	13,776	0,393	8,765	0,368
49,658	15,247	17,188	0,887	17,887	0,279
70,051	26,861	21,530	1,248	23,770	0,215
105,580	49,055	28,206	1,739	29,540	0,154
147,896	80,812	33,475	2,414	33,395	0,115
198,423	132,219	33,069	3,998	36,236	0,088
248,656	169,774	39,402	4,309	37,340	0,072
301,196	221,768	39,674	5,590	38,304	0,060
394,442	314,561	39,821	7,899	39,281	0,046
499,522	419,261	40,090	10,458	39,887	0,037
$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$					
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Q_e, exp (mg/g)	Ce/Q_e	Q_e mô hình (mg/g)	S(L)
10,568	5,791	2,384	2,429	1,114	0,907
32,989	23,461	4,759	4,930	3,976	0,758
49,658	39,338	5,155	7,631	6,022	0,675
70,051	56,776	6,618	8,579	7,858	0,595
105,580	87,677	8,934	9,814	10,372	0,494
147,896	121,293	13,275	9,137	12,390	0,411
198,423	164,805	16,792	9,814	14,307	0,342
248,656	214,501	17,060	12,573	15,896	0,293
301,196	265,809	17,676	15,038	17,112	0,255
394,442	357,912	18,210	19,654	18,647	0,207
499,522	461,936	18,774	24,605	19,801	0,171

Bảng PL12. Kết quả khảo sát đẳng nhiệt hấp phụ Freunlich của vật liệu nano $A_3[Fe(CN)_6]_2$ đối với ion Co^{2+}

$Cu_3[Fe(CN)_6]_2$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
10,568	1,247	4,651	0,268	9,905
32,989	5,410	13,776	0,393	14,494
49,658	15,247	17,188	0,887	18,964
70,051	26,861	21,530	1,248	21,964
105,580	49,055	28,206	1,739	25,678
147,896	80,812	33,475	2,414	29,228
198,423	132,219	33,069	3,998	33,210
248,656	169,774	39,402	4,309	35,435
301,196	221,768	39,674	5,590	37,978
394,442	314,561	39,821	7,899	41,582
499,522	419,261	40,090	10,458	44,800
$Ni_3[Fe(CN)_6]_2$				
C_0 (mg/L)	Ce (mg/L)	Qe, exp (mg/g)	Ce/Qe	Qe mô hình (mg/g)
10,568	5,791	2,384	2,429	2,966
32,989	23,461	4,759	4,930	5,565
49,658	39,338	5,155	7,631	7,022
70,051	56,776	6,618	8,579	8,282
105,580	87,677	8,934	9,814	10,070
147,896	121,293	13,275	9,137	11,653
198,423	164,805	16,792	9,814	13,376
248,656	214,501	17,060	12,573	15,060
301,196	265,809	17,676	15,038	16,585
394,442	357,912	18,210	19,654	18,960
499,522	461,936	18,774	24,605	21,266

Bảng PL13. Hiệu suất hấp thu của các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $\text{A}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Nồng độ C_0 (mg/L)	Hiệu suất hấp thu (%)		
	$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Đối với ion Cs^+			
49,23	99,76	79,3	97,48
99,38	99,4	67,37	97,42
155,34	99,06	63,44	96,45
194,36	95,28	61,6	93,04
248,97	94,59	59,12	92,03
304,2	94,55	56,67	75,62
347,9	90,24	56,98	66,49
398,54	80,76	55,76	58,32
497,96	64,73	44,98	46,81
595,67	54,21	37,65	39,38
Đối với ion Sr^{2+}			
0,1	95,87	91,74	89,67
1,06	94,03	71,5	61,84
10,53	83,12	65,07	38,35
29,39	84,35	38,08	32,87
52,7	85,57	34,87	28,73
71,91	75,25	25,01	25,85
98,36	76,11	22,22	23,1
149,82	69,88	19,14	19,36
199,83	54,43	17,83	16,52
249,57	44,15	19,08	16,11
298,69	35,71	15,96	15,09
394,32	28,17	12,22	10,9
493,97	22,69	9,9	9,19
Đối với ion Co^{2+}			
10,57	99,5		89,93
32,99	88,64		61,45
49,66	81,36		51,67
70,05	82,66		43,78
105,58	77,53		40,88
147,9	73,64		27,23
198,42	57,21		28,16
248,66	45,84		23,14
301,2	37,88		19,24
394,44	29,07		14,79
499,52	23,09		11,71

Bảng PL14. Hiệu suất hấp thu của các ion Cs^+ , Sr^{2+} và Co^{2+} trên vật liệu nano $\text{A}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$

Nồng độ C_0 (mg/L)	Hiệu suất hấp thu (%)		
	$\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	$\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Đối với ion Cs^+			
49,230	99,87	50,80	91,72
99,377	99,64	38,82	64,58
155,342	99,12	32,04	49,16
194,363	92,91	32,17	39,65
248,965	84,46	28,67	31,36
304,196	76,06	23,66	25,84
347,897	66,56	20,75	23,59
398,543	58,34	18,38	20,92
497,956	46,94	14,93	16,88
595,667	39,47	12,77	14,20
Đối với ion Sr^{2+}			
0,097	89,67	97,93	67,98
1,056	56,82	94,70	46,59
10,527	50,18	44,75	26,26
29,392	44,20	30,93	8,18
52,702	27,02	25,16	6,64
71,912	25,29	23,70	7,97
98,356	29,01	22,52	6,61
149,818	23,91	20,39	4,11
199,828	18,13	18,27	3,04
249,565	15,14	19,40	2,62
298,693	12,65	16,39	2,39
394,324	9,81	12,79	2,026
493,974	8,48	10,25	1,66
Đối với ion Co^{2+}			
10,568	88,20		45,20
32,989	83,60		28,88
49,658	69,29		20,78
70,051	61,65		18,95
105,58	53,54		16,96
147,896	45,36		17,99
198,423	33,36		16,94
248,656	31,72		13,73
301,196	26,37		11,75
394,442	20,25		9,26
499,522	16,07		7,52