

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

ĐINH XUÂN THÀNH

ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP PHỔ HẤP THỤ  
NGUYÊN TỬ ĐỂ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ  
MỘT SỐ ION KIM LOẠI NẶNG BẰNG VẬT LIỆU  
COMPOZIT PANi – VỎ LẠC

*Chuyên ngành:* Hóa phân tích

*Mã số:* 60.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC: *TS. Bùi Minh Quý*

Thái Nguyên - 2017

## LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc nhất, tôi xin gửi lời cảm ơn tới T.s Bùi Minh Quý – những người đã truyền cho tôi tri thức cũng như tâm huyết nghiên cứu khoa học, người đã tận tình hướng dẫn, giúp đỡ và tạo điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành bản luận văn này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Quý thầy cô khoa hoá học – trường Đại học Khoa Học – Đại học Thái Nguyên đã tạo điều kiện thuận lợi về cơ sở vật chất và thời gian để tôi hoàn thành luận văn.

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn tới toàn thể gia đình, bạn bè đồng nghiệp đã luôn cổ vũ, động viên tôi trong suốt thời gian qua.

Trong quá trình thực hiện luận văn do còn hạn chế về mặt thời gian, kinh phí cũng như trình độ chuyên môn nên không tránh khỏi những thiếu sót. Rất mong nhận được những ý kiến đóng góp quý báu của các thầy cô, bạn bè và đồng nghiệp.

*Tôi xin chân thành cảm ơn!*

**Tác giả luận văn**

**Đinh Xuân Thành**

## MỤC LỤC

MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	3
1.1 Ảnh hưởng của các kim loại nặng .....	3
1.1.1 Tổng quan ảnh hưởng của các kim loại nặng .....	3
1.1.2 Tổng quan về mangan.....	4
1.2 Công nghệ chế tạo vật liệu compozit trên cơ sở PANi và vỏ lạc.....	4
1.2.1 Tổng quan chung về PANi .....	4
1.2.2 Tổng quan về vỏ lạc .....	8
1.2.3 Một số phương pháp tổng hợp vật liệu compozit PANi – PPNN .....	9
1.3 Đặc điểm quá trình hấp phụ trên vật liệu PANi – PPNN.....	10
1.3.1 Các khái niệm cơ bản .....	10
1.3.2 Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt.....	12
1.3.3 Động học hấp phụ.....	16
1.3.4 Hấp phụ động .....	20
1.4. Giới thiệu một số vấn đề cơ bản về phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).....	27
1.4.1. Nguyên tắc của phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).....	27
1.4.2. Những ưu, nhược điểm của phép đo AAS.....	29
1.4.3. Đối tượng và phạm vi ứng dụng của AAS .....	31
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM .....	32
2.1 Đối tượng nghiên cứu.....	32
2.2 Hóa chất – Thiết bị, dụng cụ .....	32
2.2.1 Hóa chất.....	32
2.2.2 Thiết bị - Dụng cụ .....	32
2.3 Thực nghiệm .....	33
2.3.1 Khảo sát về phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử.....	33
2.3.2 Nghiên cứu khả năng hấp phụ Mn (VII) của compozit PANi – vỏ lạc .....	33
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....	36

3.1	Đánh giá về phép đo phổ AAS.....	36
3.1.1.	<i>Tổng hợp các điều kiện xác định Mn bằng phép đo phổ AAS.....</i>	36
3.1.2.	<i>Đường chuẩn xác định Mn (VII).....</i>	36
3.1.3	<i>Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của phép đo AAS.....</i>	37
3.2	Nghiên cứu khả năng hấp phụ Mn (VII) của composit PANi – vô lạc.....	38
3.2.1	<i>Nghiên cứu hấp phụ tĩnh.....</i>	38
3.2.2	<i>Nghiên cứu hấp phụ động.....</i>	48
	KẾT LUẬN .....	57
	TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	58

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Mối tương quan của $R_L$ và dạng mô hình [12, 30] .....	15
Bảng 1.2. Một số mô hình động học bậc 2 .....	19
Bảng 1.3. Độ nhạy của các nguyên tố theo phép đo AAS .....	30
Bảng 3.1. Các điều kiện đo F-ASS xác định Mn trong nước.....	36
Bảng 3.2. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ vào nồng độ Mn(VII).....	36
Bảng 3.3. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ Mn (VII) trên vật liệu compozit PANi – vô lạp vào pH .....	38
Bảng 3.4. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ Mn (VII) trên vật liệu compozit PANi – vô lạp vào thời gian hấp phụ .....	40
Bảng 3.5. Sự phụ thuộc của dung lượng và hiệu suất hấp phụ vào nồng độ ban đầu Mn (VII) trên vật liệu compozit PANi – vô lạp .....	41
Bảng 3.6. Các thông số trong mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir và Freundlich của ion Mn (VII) trên vật liệu compozit PANi – vô lạp .....	42
Bảng 3.7. Sự phụ thuộc của tham số $R_L$ vào nồng độ ban đầu của ion Mn (VII) trên vật liệu compozit PANi – vô lạp .....	43
Bảng 3.8. Các tham số trong mô hình động học bậc 1 và bậc 2 quá trình hấp phụ Mn (VII) của vật liệu compozit PANi – vô lạp .....	45
Bảng 3.9. Hiệu suất giải hấp phụ Mn (VII) trên PANi – vô lạp với các dung dịch giải hấp khác nhau.....	46
Bảng 3.10. Hiệu suất hấp phụ ion Mn (VII) khi sử dụng vật liệu tái hấp phụ PANi – vô lạp .....	47
Bảng 3.11. Ảnh hưởng của tốc độ dòng chảy đến khả năng hấp phụ Mn(VII) .....	48
của vật liệu compozit PANi – vô lạp.....	48
Bảng 3.12. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến khả năng hấp phụ Mn(VII).....	49
của vật liệu compozit PANi – vô lạp.....	49
Bảng 3.13. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp phụ đến khả năng hấp phụ Mn(VII) của vật liệu compozit PANi – vô lạp.....	50
Bảng 3.14 Các tham số và phương trình động học hấp phụ theo tốc độ dòng chảy, khối lượng chất hấp phụ và nồng độ Mn(VII) ban đầu theo mô hình Thomas .....	54
Bảng 3.15 Các tham số và phương trình động học hấp phụ theo tốc độ dòng chảy, khối lượng chất hấp phụ và nồng độ Mn(VII) ban đầu theo mô hình Yoon-nelson.....	54
Bảng 3.16 Các tham số và phương trình động học hấp phụ theo tốc độ dòng chảy, khối lượng chất hấp phụ và nồng độ Mn(VII) ban đầu theo mô hình Bohart - adam .....	55

## DANH MỤC CÁC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Sơ đồ tổng quát về sự hình thành PANi bằng con đường điện hóa .....	6
Hình 1.2. Sơ đồ tổng hợp PANi bằng phương pháp hóa học.....	8
Hình 1.4. Đồ thị sự phụ thuộc của $C/q$ vào $C$ [1] .....	14
Hình 1.3. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir [1] .....	14
Hình 1.5. Đường hấp phụ đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich (a), đồ thị để tìm các hằng số trong phương trình Freundlich (b) [1] .....	15
Hình 1.6. Đồ thị sự phụ thuộc của $\lg(q_e - q_t)$ vào $t$ .....	17
Hình 1.7. Đường cong thoát của cột hấp phụ [3,4].....	21
Hình 1.8. Đồ thị sự phụ thuộc $\ln[(C_0/C_e)-1]$ vào $t$ .....	22
Hình 1.9. Đồ thị sự phụ thuộc $\ln[C_e/(C_0-C_e)]$ vào $t$ .....	23
Hình 1.10. Máy Quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS).....	27
Hình 1.11. Sơ đồ khối thiết bị AAS .....	28
Hình 2.1. Mô hình cột hấp phụ theo phương pháp hấp phụ động.....	35
Hình 3.2. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ Mn (VII) vào pH của vật liệu composit PANi – vỏ lạc .....	39
Hình 3.3. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ Mn (VII) theo thời gian của vật liệu composit PANi – vỏ lạc .....	40
Hình 3.4. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ (a) và hiệu suất hấp phụ (b) vào nồng độ ban đầu Mn (VII) trên vật liệu composit PANi – vỏ lạc .....	41
Hình 3.5. Đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (a) và Freundlich (b) dạng tuyến tính quá trình hấp phụ Mn (VII) của vật liệu composit PANi – vỏ lạc .....	42
Hình 3.6. Sự phụ thuộc của tham số $R_L$ vào nồng độ ban đầu của ion Mn (VII) trên vật liệu composit PANi – vỏ lạc .....	43
Hình 3.7. Phương trình động học hấp phụ Mn (VII) dạng tuyến tính bậc 1 (a) và bậc 2 (b) của vật liệu composit PANi – vỏ lạc .....	44
Hình 3.8. Sự phụ thuộc của $\ln(C_s/C_e)$ vào $C_s$ của Mn(VII) trên composit PANi – vỏ lạc ở 30°C .....	46
Hình 3.9. Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ Mn (VII) khi sử dụng vật liệu tái hấp phụ PANi – vỏ lạc .....	47

Hình 3.10. Đường cong thoát của Mn (VII) tại các tốc độ dòng chảy khác nhau, nồng độ ban đầu của Mn (VII) $C_0 = 49,396\text{mg/l}$ .....	48
Hình 3.11: Đường cong thoát của Mn (VII) tại các nồng độ ban đầu khác nhau, tốc độ dòng chảy $Q = 0,5 \text{ ml/phút}$ .....	49
Hình 3.12. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu hấp phụ đến đường cong thoát.....	50
của Mn(VII) , $Q = 0,5 \text{ ml/phút}$ , $C_0 = 49,396\text{mg/l}$ .....	50
Hình 3.13. Phương trình động học Thomas (a), Yoon – Nelson (b) và Bohart-Adam (c) dạng tuyến tính tại các tốc độ dòng chảy khác nhau, nồng độ Mn(VII) ban đầu $C_0 = 49,396 \text{ mg/l}$ , $H = 0,6 \text{ cm}$ .....	51
Hình 3.14. Phương trình động học Thomas (a), Yoon – Nelson (b) và Bohart – Adam (c) dạng tuyến tính tại các nồng độ ban đầu của Mn(VII), tốc độ dòng chảy $Q = 0,5 \text{ ml/phút}$ , $\text{pH}=6$ .....	52
Hình 3.15. Phương trình động học Thomas (a), Yoon – Nelson (b) và Bohart-Adam (c) dạng tuyến tính tại các chiều cao cột hấp phụ khác nhau, nồng độ Mn(VII) ban đầu $C_0 = 49,396 \text{ mg/l}$ , $Q = 0,5 \text{ ml/phút}$ .....	53
Bảng 3.17 Độ dài tầng chuyển khối L .....	56

## DANH MỤC CÁC KÍ HIỆU, CHỮ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tên tiếng Việt	Ký hiệu	Tên tiếng Việt
PANi	Polyanilin	$C_0$	Nồng độ ban đầu
VLHP	Vật liệu hấp phụ	$C_e$	Nồng độ tại thời điểm cân bằng
PPNN	Phụ phẩm nông nghiệp	$C$	Nồng độ tại thời điểm t
TLTK	Tài liệu tham khảo	$C_t$	Nồng độ sau tái hấp thụ
BV	Thể tích cơ sở	$C_i$	Nồng độ sau giải hấp phụ
		$T$	Thời gian
		$H$	Hiệu suất hấp phụ
		$Q$	Dung lượng hấp phụ
		$q_e$	Dung lượng hấp phụ cân bằng
		$q_{max}$	Dung lượng hấp phụ cực đại
		$K_L$	Hằng số Langmuir
		$R_L$	Tham số cân bằng trong phương trình Langmuir
		$K_F$	Hằng số Freundlich
		$N$	Hệ số trong phương trình Freundlich
		$k_1, k_2$	Hằng số tốc độ bậc 1, bậc 2
		$E_a$	Năng lượng hoạt động quá trình hấp phụ
		$R$	Hằng số khí
		$T$	Nhiệt độ tuyệt đối
		$m$	Khối lượng chất hấp phụ
		$L$	Độ dài tầng chuyển khối



		$\eta$	Hiệu suất sử dụng cột hấp phụ
		Q	Hằng số tốc độ dòng chảy
		V	Thể tích chảy qua cột hấp phụ
		$K_T$	Hệ số tốc độ Thomas
		$K_{YN}$	Hệ số tốc độ Yoon-Nelson
		$K_B$	Hệ số tốc độ Borhart-Adam
		$\tau$	Thời gian để hấp phụ 50% chất bị hấp phụ
		$K_t$	Hằng số tốc độ khuếch tán
		$R^2$	Hệ số tương quan

## MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường bởi kim loại nặng do các hoạt động công nghiệp và phi công nghiệp của con người là một trong những vấn đề hiện hữu đối với tất cả các quốc gia trên thế giới. Hàng ngày, các chất thải từ nhiều nguồn khác nhau thải ra môi trường là nguyên nhân chính gây ảnh hưởng trực tiếp và gián tiếp tới hệ sinh thái và cuộc sống của con người.

Đã có nhiều phương pháp được áp dụng nhằm tách các ion kim loại nặng ra khỏi môi trường như: phương pháp cơ học, phương pháp hóa lý (phương pháp hấp phụ, phương pháp trao đổi ion, ...), phương pháp sinh học, phương pháp hóa học... Trong đó phương pháp hấp phụ là một phương pháp được sử dụng phổ biến bởi nhiều ưu điểm so với các phương pháp khác [4, 5].

Polyanilin là một trong những polyme dẫn được các nhà khoa học trên thế giới ngày càng quan tâm nghiên cứu nhiều hơn về khả năng ứng dụng của vật liệu đó. Đây là vật liệu được xem như vật liệu lý tưởng vì dẫn điện tốt, bền nhiệt, dễ tổng hợp lại thân thiện với môi trường [30]. Polyanilin (PANi) cũng đã được biến tính, lai ghép với nhiều vật liệu vô cơ, hữu cơ thành dạng composit nhằm làm tăng khả năng ứng dụng của nó trong thực tế. Một trong những vật liệu sử dụng để lai ghép với PANi đang được các nhà khoa học quan tâm là các phụ phẩm nông nghiệp (PPNN) [19, 27, 28, 30 – 32]. Hướng nghiên cứu này còn có nhiều ưu điểm là tận dụng được nguồn nguyên liệu rẻ tiền, dễ kiếm, phù hợp với đặc điểm kinh tế Việt Nam là một nước nông nghiệp. Tuy nhiên ở Việt Nam, hướng nghiên cứu này là mới và còn ít được khai thác. Loại vật liệu composit này đã và đang được thế giới quan tâm nghiên cứu, đặc biệt là xem xét đến khả năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ các ion kim loại nặng.

Mangan là một trong những nguyên tố thuộc nhóm kim loại nặng và cũng là nguyên tố vi lượng cơ bản của sự sống, giữ nhiều vai trò quan trọng trong cơ thể như: tác động đến sự hô hấp tế bào, sự phát triển xương, chuyển hóa glucit và hoạt động của não. Mặc dù không gây ra các tác động trực tiếp đến sức khỏe con người, nhưng nếu tiếp xúc, ăn uống, sử dụng nguồn nước có nhiễm mangan trong thời gian dài cũng để lại những hậu quả xấu, đặc biệt là đối với hệ thần kinh. Vì vậy, nếu có thể, con người nên lựa chọn cho mình giải pháp để có thể sử dụng nguồn nước sạch