

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ HẠNH

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO
GRAPHITE OXIDE BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN
PLASMA VÀ ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ
As(III), Cd(II) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

THÁI NGUYÊN - 2017

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

NGUYỄN THỊ HẠNH

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU NANO
GRAPHITE OXIDE BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN PHÂN
PLASMA VÀ ỨNG DỤNG LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ
As(III), Cd(II) TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Chuyên ngành: Hóa Phân Tích

Mã số: 60.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Người hướng dẫn khoa học: PGS.TS. Đỗ Trà Hương

THÁI NGUYÊN - 2017

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan: Đề tài: *“Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano graphite oxide bằng phương pháp điện phân plasma và ứng dụng làm vật liệu hấp phụ As(III), Cd(II) trong môi trường nước”* là do bản thân tôi thực hiện. Các số liệu, kết quả trong đề tài là trung thực. Nếu sai sự thật tôi xin chịu trách nhiệm.

Thái Nguyên, tháng 4 năm 2017

Tác giả luận văn

Nguyễn Thị Hạnh

Xác nhận
của Trưởng khoa chuyên môn

PGS.TS. Nguyễn Thị Hiền Lan

Xác nhận
của giáo viên hướng dẫn

PGS.TS. Đỗ Trà Hương

LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, em xin chân thành cảm ơn **PGS.TS Đỗ Trà Hương**, cô giáo trực tiếp hướng dẫn em làm luận văn này. Cảm ơn các thầy, cô giáo Khoa Hóa học, các thầy cô Phòng Đào tạo, các thầy cô trong Ban Giám hiệu trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên đã giảng dạy, tạo điều kiện thuận lợi và giúp đỡ em trong quá trình học tập, nghiên cứu, để hoàn thành luận văn khoa học.

Em xin chân thành cảm ơn các thầy, cô giáo và các cán bộ phòng thí nghiệm Hoá lý - Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên và các bạn đã giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi để em hoàn thành luận văn. Em cũng xin gửi lời cảm ơn chân thành tới TS. Đặng Văn Thành, Bộ môn Vật lý - Lý Sinh, Trường Đại học Y - Dược đã cho phép em sử dụng cơ sở vật chất và trang thiết bị trong quá trình thực hiện các công việc thực nghiệm.

Mặc dù đã có nhiều cố gắng, song do thời gian có hạn, khả năng nghiên cứu của bản thân còn hạn chế, nên kết quả nghiên cứu có thể còn nhiều thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của các thầy giáo, cô giáo, các bạn đồng nghiệp và những người đang quan tâm đến vấn đề đã trình bày trong luận văn, để luận văn được hoàn thiện hơn.

Em xin trân trọng cảm ơn!

Thái Nguyên, tháng 4 năm 2017

Tác giả

Nguyễn Thị Hạnh

MỤC LỤC

	Trang
Trang bìa phụ	
Lời cam đoan	i
Lời cảm ơn	ii
Mục lục	iii
Danh mục các ký hiệu, các chữ viết tắt	iv
Danh mục bảng biểu	v
Danh mục các hình	vi
MỞ ĐẦU	1
Chương 1. TỔNG QUAN	3
1.1. Khái quát chung về Asen	3
1.1.1. Giới thiệu chung về Asen	3
1.1.2. Dạng tồn tại của asen trong tự nhiên	3
1.1.3. Ảnh hưởng của pH.....	3
1.1.4. Độc tính của Asen.....	4
1.1.5. Tình trạng ô nhiễm Asen	5
1.1.6. Các cách xử lý ô nhiễm asen	8
1.2. Tổng quan về cadimi.....	10
1.2.1. Giới thiệu về cadimi.....	10
1.2.2. Tác hại của cadimi đối với sức khỏe con người	10
1.2.3. Tình hình ô nhiễm cadimi.....	11
1.2.4. Các phương pháp xử lý Cadimi	13
1.3. Tình hình nghiên cứu hấp phụ asen, cadimi	14
1.3.1. Một số nghiên cứu sử dụng chất hấp phụ để loại bỏ As(III) trong môi trường nước.....	14
1.3.2. Một số nghiên cứu sử dụng chất hấp phụ để loại bỏ Cd(II) trong môi trường nước.....	15
1.4. Giới thiệu chung về vật liệu cacbon	17
1.4.1. Kim cương và graphite	17

1.4.2. Graphite oxide.....	18
1.4.3. Các phương pháp chế tạo graphite oxide.....	19
1.4.4. Ứng dụng của GO làm vật liệu hấp phụ	23
1.5. Giới thiệu về một số phương pháp nghiên cứu sản phẩm	26
1.5.1. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)	26
1.5.2. Phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM)	28
1.5.3. Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM).....	28
1.5.4. Phương pháp phổ tán xạ Raman	29
1.5.5. Phương pháp đo diện tích bề mặt riêng (BET).....	29
1.5.6. Phương pháp hấp thụ nguyên tử (AAS)	30
1.5.7. Phương pháp phổ phát xạ plasma cảm ứng (ICP - OES)	30
Chương 2. THỰC NGHIỆM	32
2.1. Dụng cụ, hóa chất	32
2.1.1. Thiết bị.....	32
2.1.2. Hoá chất	32
2.2. Thực nghiệm.....	32
2.2.1. Chế tạo vật liệu graphite oxide (CGO).....	32
2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất điện phân KOH.....	34
2.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của hỗn hợp chất điện phân	35
2.2.4. Lập đường chuẩn xác định nồng độ As(III)	35
2.2.5. Lập đường chuẩn xác định nồng độ Cd(II).....	36
2.3. Khảo sát đặc điểm bề mặt, tính chất vật lý, cấu trúc của CGO	36
2.4. Xác định điểm đẳng điện của CGO	37
2.5. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ ion As(III), Cd(II) của VLHP theo phương pháp hấp phụ tĩnh.....	37
2.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH.....	37
2.5.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian	38
2.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng VLHP.....	38
2.5.4. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ban đầu.....	39
2.5.5. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ.....	39
2.6. Xử lý mẫu nước suối chứa ion As(III), Cd(II).....	40

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	41
3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất điện phân KOH.....	41
3.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hỗn hợp chất điện phân KOH và NaOH đến diện tích bề mặt riêng của CGO.....	44
3.3. Kết quả khảo sát đặc điểm bề mặt, tính chất vật lý, cấu trúc của CGO	44
3.4. Điểm đẳng điện của CGO	49
3.5. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ Cd(II) và As(III) của CGO theo phương pháp hấp phụ tĩnh	50
3.5.1. Khảo sát ảnh hưởng của pH.....	50
3.5.2. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian	54
3.5.3. Khảo sát ảnh hưởng của khối lượng CGO.....	57
3.5.4. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ của CGO	60
3.5.5. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ đầu As(III), Cd(II).....	62
3.6. Khảo sát dung lượng hấp phụ ion As(III), Cd(II) theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir	64
3.7. Khảo sát dung lượng hấp phụ ion As(III), Cd(II) theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich	66
3.8. Động học hấp phụ ion As(III) và Cd(II) của CGO.....	68
3.9. Kết quả tính các thông số nhiệt động lực học quá trình hấp phụ As(III), Cd(II) của CGO	73
3.10. Kết quả xử lý mẫu nước suối Cát chứa As(III), Cd(II) theo phương pháp hấp phụ tĩnh	75
KẾT LUẬN	76
TÀI LIỆU THAM KHẢO	78
PHỤ LỤC	

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

STT	Kí hiệu viết tắt	Nội dung
1	AAS	Atomic Absorption Spectrophotometric (Phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử)
2	BET	Brunauer Emnet and Teller
3	BTNMT	Bộ Tài nguyên Môi trường
4	CGO	Crumped graphite oxide
5	HVG – AAS	Hydride vapor generator – Atomic Absorption Spectrometry (Phổ hấp thụ nguyên tử không ngọn lửa)
6	GO	Graphite oxide
7	ICP – OES	Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (quang phổ phát xạ plasma cảm ứng)
8	QCVN	Quy chuẩn Việt Nam
9	TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam
10	SEM	Scanning Electron Microscopy (hiển vi điện tử quét)
11	TEM	Transmission electron microscopy (hiển vi điện tử truyền qua)
12	XRD	X-ray Diffraction (nhiễu xạ tia X)

DANH MỤC BẢNG BIỂU

	Trang
Bảng 2.1: Kết quả đo độ hấp thụ quang As(III) với các nồng độ khác nhau	35
Bảng 2.2: Kết quả đo cường độ vạch phổ Cd(II) với các nồng độ khác nhau.....	36
Bảng 3.1: Ảnh hưởng của chất điện phân KOH và NaOH đến điện tích bề mặt riêng của CGO	44
Bảng 3.2: Kết quả xác định điểm đẳng điện của vật liệu CGO.....	49
Bảng 3.3: Sự phụ thuộc dung lượng và hiệu suất hấp phụ As(III) vào pH	51
Bảng 3.4: Sự phụ thuộc dung lượng và hiệu suất hấp phụ Cd(II) vào pH	52
Bảng 3.5: Ảnh hưởng của thời gian đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ As(III), Cd(II) của CGO.....	55
Bảng 3.6: Ảnh hưởng của khối lượng CGO đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ Cd(II)....	58
Bảng 3.7: Sự phụ thuộc của hiệu suất hấp phụ và dung lượng hấp phụ..... As(III) và Cd(II) vào nhiệt độ.....	60
Bảng 3.8: Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến dung lượng, hiệu suất hấp phụ As(III), Cd(II).....	62
Bảng 3.9: Dung lượng hấp phụ cực đại q_{max} và hằng số Langmuir b	65
Bảng 3.10: Kết quả khảo sát sự phụ thuộc của $\log q$ vào $\log C_{cb}$ trong quá trình hấp phụ ion As(III), Cd(II) của CGO.....	66
Bảng 3.11: Các hằng số của phương trình Freundlich	67
Bảng 3.12: Số liệu khảo sát động học hấp phụ ion As(III) và Cd(II).....	68
Bảng 3.13: Một số tham số động học hấp phụ bậc 1 đối với ion As(III) và Cd(II)	71
Bảng 3.14: Một số tham số động học hấp phụ bậc 2 đối với ion As(III) và Cd(II)	71
Bảng 3.15: Giá trị năng lượng hoạt động quá trình hấp phụ ion As(III), Cd(II) của CGO	72
Bảng 3.16: Kết quả tính K_D tại các nhiệt độ khác nhau	73
Bảng 3.17: Các thông số nhiệt động đối với quá trình hấp phụ As(III), Cd(II)	74
Bảng 3.18: Kết quả xử lí mẫu nước suối Cát chứa As(III), Cd(II) theo phương pháp tĩnh.....	75

DANH MỤC CÁC HÌNH

	Trang
Hình 1.1: Ảnh hưởng của pH đến dạng tồn tại của Asen [28]	4
Hình 1.2: Ảnh hưởng của Asen lên da tay con người	5
Hình 1.3: Phân bố các khu vực bị ô nhiễm asen trên toàn thế giới, cho thấy nguồn gốc của asen và số người có nguy cơ phơi nhiễm mãn tính.	6
Hình 1.4: Cấu trúc của kim cương và graphite	18
Hình 1.5: Cấu trúc hóa học của graphite oxide (GO)	19
Hình 1.6: Các phương pháp tổng hợp GO	20
Hình 1.7: Sơ đồ mô tả quá trình chế tạo GO bằng phương pháp Hummers.....	21
Hình 1.8: Cơ chế hình thành GO từ graphite.....	21
Hình 1.9: Sơ đồ chế tạo graphite oxide bằng phương pháp điện hóa.....	23
Hình 1.10: Các cách sử dụng vật liệu nền graphene làm vật liệu hấp phụ ion kim loại khỏi môi trường nước.	24
Hình 1.11: Phân xạ của tia X trên họ mặt mạng tinh thể.....	27
Hình 2.1: Sơ đồ hệ (a) điện phân plasma sử dụng cho chế tạo CGO và (b) ảnh chụp phản ứng điện phân plasma.....	33
Hình 2.2: Các giai đoạn chế tạo vật liệu	34
Hình 2.3: Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ As(III)	35
Hình 2.4: Đồ thị đường chuẩn xác định nồng độ Cd(II).....	36
Hình 3.1: Hình thái học bề mặt của CGO 10.....	41
Hình 3.2: Hình thái bề mặt của CGO 15	42
Hình 3.3: Hình thái bề mặt của CGO 20	42
Hình 3.4: Phổ XRD của các vật liệu CGO10, CGO 15, CGO 20	43
Hình 3.5: Phổ Raman của các vật liệu RG, CGO 10, CGO 15, CGO 20.....	43
Hình 3.6: Hình thái học bề mặt của thanh RG.....	45
Hình 3.7: Hình thái học bề mặt của vật liệu CGO.....	45
Hình 3.8: Ảnh TEM của vật liệu CGO	46
Hình 3.9: Giản đồ nhiễu xạ tia X của RG (đường màu đen) và CGO (đường màu đỏ)	47
Hình 3.10: Phổ Raman của RG (đường màu đen), CGO (đường màu đỏ)	48
Hình 3.11. Đồ thị xác định điểm đẳng điện của CGO.....	50