



ISSN 1859-4794

TẠP CHÍ

KHOA HỌC & CÔNG NGHỆ Việt Nam

**Vietnam Journal of
Science and Technology - MOST**

B

Tập 63 - Số 11ĐB - Tháng 11 năm 2021

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.

- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.

- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (^{1,2,...}) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

Định nghĩa vấn đề, tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện (^{1,2,3...}) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote). Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được in nghiêng).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này **in đậm**).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa soạn không trả lại bản thảo.

- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.

- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất và môi trường
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học nano
- 1.8. Khoa học tính toán
- 1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. Kỹ thuật dân dụng: kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của Y - dược học

4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

LỜI NÓI ĐẦU



PGS.TSKH Vũ Hoàng Linh

*Hiệu trưởng Trường Đại học Khoa học Tự nhiên,
Đại học Quốc gia Hà Nội*

Ngày 4/11/2021, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội đã tổ chức Hội nghị Khoa học năm 2021 với chủ đề “Đổi mới sáng tạo gắn với nghiên cứu cơ bản ở Trường Đại học Khoa học Tự nhiên” bao gồm Phiên toàn thể và Hội nghị khoa học ở 9 tiểu ban chuyên môn. Đây là hoạt động khoa học quan trọng của Nhà trường nằm trong chuỗi các sự kiện chào mừng 65 năm truyền thống Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội, nay là Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Hội nghị là diễn đàn để các nhà khoa học trong và ngoài Đại học Quốc gia Hà Nội cùng chia sẻ kinh nghiệm và kết quả nghiên cứu cập nhật trong Khoa học Tự nhiên và Toán học, Khoa học Cơ bản định hướng ứng dụng cũng như một số lĩnh vực liên ngành mới.

Trong khuôn khổ Hội nghị Khoa học năm 2021, Tiểu ban liên ngành Công nghệ Môi trường và Phát triển Bền vững tổ chức Hội nghị với chủ đề “Khoa học phân tích phục vụ nghiên cứu môi trường biển, an toàn thực phẩm và y sinh” vào ngày 24 tháng 11

năm 2021. Hội nghị đã thu hút sự quan tâm của đông đảo các nhà khoa học đến từ Đại học Quốc gia Hà Nội, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên, Trường Đại học Quy Nhơn, Trường Đại học Công nghiệp thực phẩm thành phố Hồ Chí Minh, Viện Hóa học, Viện Công nghệ Môi trường, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự. Đây là một hoạt động vô cùng ý nghĩa, tạo mạng lưới liên kết giữa các nhà khoa học thuộc nhiều lĩnh vực, mở ra khả năng hợp tác liên ngành để giải quyết các vấn đề mang tính thời sự tại Việt Nam cũng như quốc tế. Hội nghị cũng là cơ hội để khuyến khích thế hệ cán bộ trẻ năng động, sáng tạo tham gia vào nghiên cứu khoa học và phục vụ xã hội.

Nhằm quảng bá rộng rãi nội dung Hội nghị chuyên đề “Khoa học phân tích phục vụ nghiên cứu môi trường biển, an toàn thực phẩm và y sinh” tới cộng đồng khoa học trong nước, chúng tôi xin trân trọng giới thiệu ấn phẩm đặc biệt này với những kết quả nghiên cứu mới nhất của các nhà khoa học trong lĩnh vực ***Nghiên cứu đánh giá và kiểm soát ô nhiễm môi trường nước bằng các vật liệu thân thiện môi trường*** được báo cáo tại Hội nghị. Hy vọng ấn phẩm sẽ cung cấp cho độc giả cái nhìn về hiện trạng môi trường Việt Nam hiện nay và các xu hướng nghiên cứu liên quan tới kiểm soát chất lượng môi trường và phát triển bền vững.

TM BAN TỔ CHỨC HNKH TRƯỜNG ĐHKHTN 2021

HIỆU TRƯỞNG

PGS.TSKH Vũ Hoàng Linh

Nghiên cứu lý thuyết khả năng hấp phụ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid trên carbon hoạt tính biến tính bởi Fe và Ag

Nguyễn Thúy Hằng¹, Phạm Thị Bé^{1,2}, Nguyễn Thị Kim Giang¹,
Nguyễn Hoàng Hào³, Nguyễn Hồng Anh⁴, Nguyễn Thị Thu Hà^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Khoa Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Tây Nguyên

³Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh

⁴Viện Khoa học Năng lượng, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 8/9/2021; ngày chuyển phản biện 13/9/2021; ngày nhận phản biện 13/10/2021; ngày chấp nhận đăng 21/10/2021

Tóm tắt:

Phương pháp phiếm hàm mật độ liên kết chặt (GFN2-xTB) được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ của 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) trên carbon hoạt tính (AC) và AC được biến tính bởi Fe và Ag (AC-M). Các đặc tính electron của hệ nghiên cứu được khảo sát thông qua thế năng ion hóa, ái lực electron và chỉ số electrophin toàn phần. Năng lượng hấp phụ, mật độ điện tích và các thông số hình học đã được tính toán và phân tích để làm rõ khả năng hấp phụ của AC và AC-M. Kết quả cho thấy, việc đưa các nguyên tử kim loại vào AC đã nâng cao đáng kể khả năng hấp phụ đối với 2,4-D. Cơ chế hấp phụ thay đổi từ hấp phụ vật lý (trên AC) sang hấp phụ hóa học (trên AC-M). Ảnh hưởng của các dung môi khác nhau (nước, methanol, acetonitrile) đến quá trình hấp phụ cũng được nghiên cứu và phân tích thông qua thuật toán Poisson-Boltzmann.

Từ khóa: carbon hoạt tính, doping kim loại, GFN2-xTB, hấp phụ, 2,4-D.

Chỉ số phân loại: 1.4

Đặt vấn đề

Sự tích tụ các chất ô nhiễm hữu cơ khó phân hủy (POPs) trong môi trường gây ra những ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người và động vật [1]. Công ước Stockholm về xóa bỏ hoặc hạn chế sản xuất và sử dụng các hợp chất POPs ra đời năm 2001, đến năm 2019 đã thu hút sự tham gia của 184 quốc gia và vùng lãnh thổ, trong đó có Việt Nam [2].

2,4-D là một hợp chất POPs phổ biến, được biết đến như một trong những loại thuốc diệt cỏ và trừ sâu lâu đời và phổ biến nhất, nên hợp chất này thường được tìm thấy trong môi trường nước mặt và nước ngầm [3].

Gần đây, nhiều phương pháp và công nghệ khác nhau đã được phát triển để xử lý 2,4-D như: phân hủy sinh học [4], xử lý bằng quang xúc tác [5], ôxy hóa điện hóa [6]... Thách thức đối với xử lý 2,4-D là nó thường được tìm thấy trong môi trường với nồng độ thấp. Do đó, bước đầu tiên để xử lý hiệu quả 2,4-D là “thu gom”, và hấp phụ là một phương pháp phù hợp để thực hiện điều này.

AC là một trong những chất hấp phụ được sử dụng rộng rãi nhất do diện tích bề mặt cao, cấu trúc xốp và chế tạo đơn giản [7]. Hơn nữa, đặc tính kỵ nước và cấu trúc hệ electron π của AC rất thích hợp để hấp phụ các hợp chất có độ phân cực thấp và chứa vòng thơm như các POPs [8]. Tuy nhiên, do tính hấp phụ linh hoạt và đa dạng, AC có khả năng hấp

phụ nhiều hợp chất khác nhau trong dung dịch. Do đó, cần phải biến tính AC để thúc đẩy quá trình hấp phụ có chọn lọc các POPs. Biến tính AC bằng kim loại chuyển tiếp là một trong những phương pháp phổ biến có thể làm tăng khả năng hấp phụ của AC. Ví dụ: pha tạp các kim loại (Cu, Co, Fe, Ni, Zn và Mg) làm tăng đáng kể hiệu quả hấp phụ của AC đối với 2,4-D [9]. AC biến tính bởi các hạt nano magnetite Fe_3O_4 thể hiện khả năng hấp phụ tốt hơn 60% so với AC nguyên chất ban đầu [10].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu lý thuyết về sự hấp phụ của 2,4-D trên AC và AC-M. Trong đó, Fe đại diện cho kim loại chuyển tiếp được sử dụng tương đối rộng rãi trong xử lý POPs [5, 10] và Ag đại diện cho nhóm xúc tác kim loại quý, tương đối bền về mặt hóa học. Kết quả thu được cung cấp thông tin về khả năng tương tác giữa 2,4-D và AC, AC-M ở cấp độ phân tử, góp phần cung cấp những thông tin hữu ích cho việc thiết kế và tổng hợp các vật liệu được áp dụng trong xử lý POPs.

Mô hình và phương pháp tính toán

Mô hình AC được xây dựng dựa trên hình ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM) [11]. Mô hình này chứa 134 nguyên tử, chủ yếu là các vòng carbon 6 cạnh, có một số vòng carbon 5 và 7 cạnh để biểu thị các khuyết tật trên bề mặt [12]. Các nguyên tử biên trên bề mặt AC được bão hòa hóa trị bằng các nguyên tử hydrogen.

*Tác giả liên hệ: Email: ntt.ha@hnue.edu.vn

Fe and Ag supported on activated carbon as an effective adsorbent for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid treatment: a theoretical study

Thuy Hang Nguyen¹, Thi Be Pham^{1,2},
Thi Kim Giang Nguyen¹, Hoang Hao Nguyen³,
Hong Anh Nguyen⁴, Thi Thu Ha Nguyen^{1*}

¹Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education

²Faculty of Natural Sciences and Technology, Tay Nguyen University

³Institute of Natural Sciences Education, Vinh University

⁴Institute of Energy Science, VAST

Received 8 September 2021; accepted 21 October 2021

Abstract:

Extended tight-binding quantum chemical method (GFN2-xTB) was performed to investigate the adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on activated carbon (AC) and AC modified by Fe or Ag (AC-M). Electronic properties of the studied systems were estimated via vertical ionisation potential, vertical electron affinity, and global electrophilicity index. Adsorption energy, population analysis, and geometrical parameters were calculated to clarify the adsorption ability of AC and AC-M. The results indicated that the introduction of metal atoms to AC substantially enhanced the adsorption ability for 2,4-D. The adsorption mechanism changed from physical adsorption (on AC) to chemisorption (on AC-M). The influence of different solvents (water, methanol, and acetonitrile) on the adsorption process was studied via an Analytical linearized Poisson-Boltzmann algorithm.

Keywords: activated carbon, adsorption, GFN2-xTB, metal doping, 2,4-D.

Classification number: 1.4

Tất cả các tính toán tối ưu hóa và năng lượng được thực hiện bằng phương pháp phiếm hàm mật độ liên kết chặt mở rộng (GFN2-xTB) [13]. Năng lượng thu được từ GFN2-xTB bao gồm: năng lượng đẩy giữa các cặp nguyên tử (E_{rep}), phân tán phụ thuộc vào mật độ (E_{disp}), Huckel kiểu mở rộng (E_{EHT}), tĩnh điện đẳng hướng và trao đổi đẳng hướng ($E_{\text{IES+JXC}}$), tĩnh điện dị hướng (E_{AES}), trao đổi dị hướng E_{AXC} và thế năng hóa học của electron (G_{Fermi}).

$$E = E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{EHT}} + E_{\text{IES+JXC}} + E_{\text{AES}} + E_{\text{AXC}} + G_{\text{Fermi}} \quad (1)$$

Các phép toán được thực hiện ở nhiệt độ electron là 300 K, tiêu chuẩn về hội tụ năng lượng là $0,1 \times 10^{-5}$ Hartree và hội tụ hàm sóng là $0,1 \times 10^{-3}$ e. Các đặc tính electron của các hệ nghiên cứu được đánh giá thông qua năng lượng ion hóa (IP), ái lực electron (EA) và chỉ số electrophin toàn phần (GEI). GEI được tính theo công thức sau:

$$GEI = \frac{(IP+EA)^2}{8(IP-EA)} \quad (2)$$

Vấn đề xác định các cấu hình hấp phụ tối ưu, cũng như việc xác định cực tiểu toàn phần của một cấu trúc luôn là vấn đề được quan tâm đặc biệt trong nghiên cứu lý thuyết do mức độ phức tạp của nó. Trong nghiên cứu này, để xác định vị trí hấp phụ thuận lợi nhất khi đưa các kim loại Fe, Ag lên trên AC hoặc hấp phụ 2,4-D trên AC và AC-M, cũng như cấu trúc có năng lượng thấp nhất (cực tiểu toàn phần đối với 2-4 D), chúng tôi tiến hành như sau: trước tiên, mô phỏng siêu động lực học mở rộng (meta-dynamic - MTD) kết hợp với trường lực cổ điển và bổ sung bước chuyển giao ma trận z-GC (genetic z-matrix crossing) được sử dụng để “lấy mẫu” (sampling), tạo ra các cấu trúc có năng lượng thấp (khoảng 200 cấu trúc được tạo ra). Các cấu trúc có năng lượng thấp nhất sẽ được lựa chọn để tối ưu hoàn toàn sau đó bằng GFN2-xTB. Thuật toán MTD kết hợp ma trận z-GC (iMTD-GC) được tích hợp với phần mềm CREST (mã nguồn mở GFN-Xtb) đã được chứng minh là một công cụ hiệu quả trong xác định các vị trí hấp phụ tối ưu, cũng như các cực tiểu toàn phần, đặc biệt là đối với các phân tử hữu cơ [14, 15].

Năng lượng hấp phụ được tính theo công thức sau:

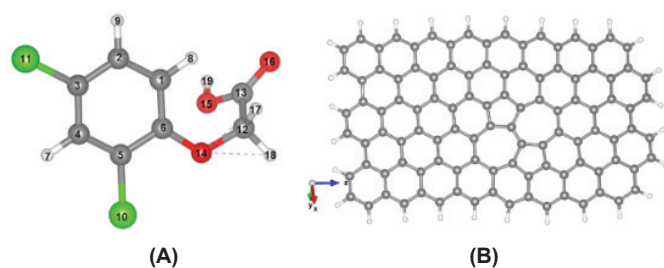
$$E_{\text{ads}} = E_{\text{cấu hình hấp phụ}} - E_{\text{chất hấp phụ}} - E_{\text{chất bị hấp phụ}} \quad (3)$$

Ảnh hưởng của dung môi đến quá trình hấp phụ được đánh giá bằng cách sử dụng thuật toán phân tích tuyến tính Poisson-Boltzmann [16].

Kết quả và thảo luận

Cấu trúc hình học và tính chất electron của 2,4-D, AC, AC-M

Hình 1 trình bày cấu trúc tối ưu của 2,4-D và AC. Kết quả tính toán các thông số được thể hiện ở bảng 1.



Hình 1. Cấu trúc tối ưu của 2,4-D (A) và AC (B).

Bảng 1. Các kết quả tính toán cấu trúc và đặc tính electron cho 2,4-D và AC bằng GFN2-xTB.

Thông số	GFN2-xTB	Tài liệu tham khảo
2,4-D		
d(C6-O14) (Å)	1,359	1,378* [17], 1,369** [18]
d(C12-O14) (Å)	1,401	1,421 [17], 1,413** [18]
<C12C13O15H19 (độ)	178,4	180** [18]
<O16C13O15H19 (độ)	0,4	0*** [19]
IP (eV)	8,544	-
EA (eV)	0,004	-
GEI (eV)	1,069	-
AC		
IP (eV)	5,384	-
EA (eV)	3,372	-
GEI (eV)	4,763	-

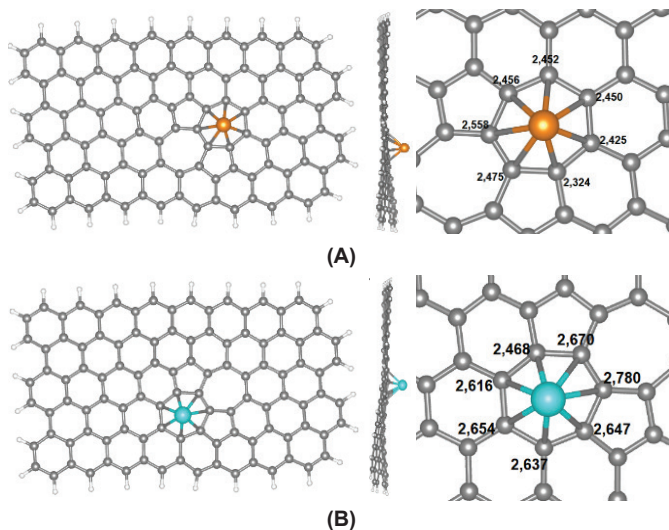
Ghi chú: *: tính cho phenoxyacetic acid; **: tính theo phương pháp phiếm hàm mật độ (DFT) với bộ hàm cơ sở aug-cc-pvqz/6-311++G(3df, 2p); ***: tính theo phương pháp DFT với bộ hàm cơ sở B3LYP/6-311G"; d: độ dài liên kết; <: góc liên kết.

So sánh kết quả tính toán bằng GFN2-xTB với các tài liệu tham khảo cho thấy, tính chính xác và phù hợp của phương pháp này đối với các hệ được nghiên cứu.

Mối tương quan giữa khả năng nhận electron của 2,4-D và AC có thể được đánh giá dựa trên các giá trị IP, EA và GEI. Do AC có giá trị GEI cao hơn, nên AC có xu hướng nhận electron dễ dàng hơn 2,4-D. Tuy nhiên, do năng lượng ion hóa của 2,4-D cao hơn đáng kể so với AC, nên sự chuyển electron từ 2,4-D sang AC thông qua tương tác vật lý là không thuận lợi.

Việc đưa các nguyên tử kim loại lên bề mặt AC có thể gây ra những thay đổi đáng kể trong cấu trúc và tính chất electron của vật liệu. Vị trí thuận lợi khi pha tạp nguyên tử Fe/Ag vào AC được xác định bằng thuật toán MTD-GC kết hợp với GFN2-xTB như đã trình bày ở trên. Các cấu trúc được tối ưu hóa và các thông số được tính toán cho AC-M được trình bày ở hình 2 và bảng 2. Tương tác giữa kim loại và AC được đặc trưng bởi năng lượng tương tác (E_f) của AC-M và được tính theo công thức sau:

$$E_f = E_{AC-M} - E_{AC} - E_M \quad (4)$$



Hình 2. Cấu trúc tối ưu của AC-M. (A) AC-Fe, (B) AC-Ag.

Bảng 2. Các thông số tính toán cho AC-M (M = Fe, Ag).

Thông số	AC-Fe	AC-Ag
E_f (kJ mol ⁻¹)	-384,87	-131,85
$d_{min}^*(M-AC)$ (Å)	2,324	2,468
BO ^{**} (M-AC)	1,803	1,238
q(M) ^{***} (e)	+0,425	+0,314
IP (eV)	5,415	5,272
EA (eV)	3,465	3,362
GEI (eV)	5,052	4,878

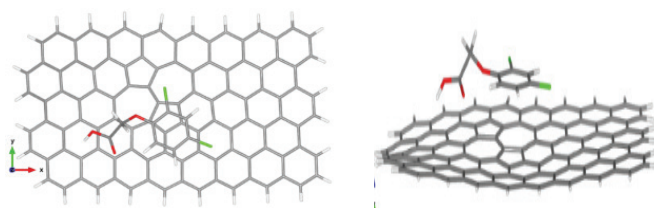
Ghi chú: *: khoảng cách nhỏ nhất từ M đến AC; **: BO là tổng bậc liên kết Wiberg giữa M và AC; ***: điện tích theo thang Mulliken trên nguyên tử M.

Rõ ràng, sự tương tác giữa M và AC là thuận lợi về mặt năng lượng do các giá trị E_f đều âm. Cả Fe và Ag đều có vị trí hấp phụ thuận lợi nhất trên vòng 7 cạnh trên bề mặt AC. Cần lưu ý rằng, sự tồn tại của các vòng 5 và 7 cạnh mô tả các khuyết tật trên bề mặt AC [12]. Các vị trí khuyết tật này đều hoạt động mạnh hơn các nguyên tử carbon trong vòng 6 cạnh [11]. Phân tích các giá trị bậc liên kết cho thấy có sự hình thành liên kết hóa học giữa các nguyên tử Fe/Ag và C của AC. Ngoài ra, có sự chuyển dịch điện tích đáng kể từ các nguyên tử kim loại sang cấu trúc AC. Do đó, có thể kết luận tương tác giữa Fe/Ag với AC là tương tác hóa học. Hơn nữa, so sánh các giá trị E_f , BO và q (M) của AC-Fe và AC-Ag dễ dàng nhận thấy tương tác giữa Fe với AC mạnh hơn tương tác giữa Ag với AC.

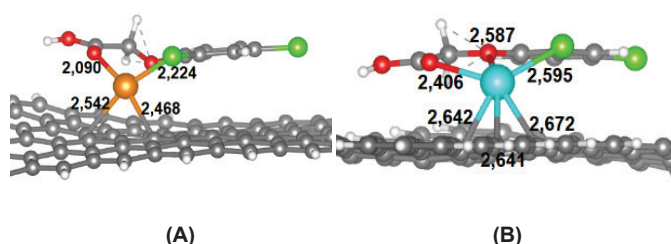
Do tương tác hóa học, các đặc tính của hệ AC-M được cho là sẽ khác với AC ban đầu. Thật vậy, sự có mặt của các nguyên tử kim loại đã làm tăng giá trị GEI của AC, do đó AC-M được dự đoán sẽ có khả năng nhận electron cao hơn so với AC ban đầu và khả năng hấp phụ của AC-M có thể sẽ được cải thiện đáng kể.

Hấp phụ của 2,4-D trên AC và AC-M

Các cấu hình hấp phụ tối ưu của 2,4-D trên AC và AC-M được trình bày ở hình 3 và 4. Các thông số tính toán cho các cấu hình hấp phụ này được trình bày ở bảng 3.



Hình 3. Hấp phụ 2,4-D trên AC.



Hình 4. Hấp phụ 2,4-D trên AC-Fe và AC-Ag. (A) 2,4-D/AC-Fe; (B) 2,4-D/AC-Ag.

Bảng 3. Kết quả tính toán các thông số cho cấu hình hấp phụ 2,4-D trên AC và AC-M (M = Fe, Ag).

Thông số	2,4-D/AC	2,4-D/AC-Fe	2,4-D/AC-Ag
E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	-82,7	-333,5	-267,6
d_{min}^* (Å)	2,714	2,150 (Fe-O)	2,406 (Ag-O)
$q(2,4-D)^{**}$ (e)	-0,012	+0,213	+0,329
BO ^{***}	0,000	1,149	0,646

Ghi chú: *: khoảng cách nhỏ nhất từ 2,4-D đến chất hấp phụ; **: điện tích theo thang Mulliken trên 2,4-D; ***: tổng bậc liên kết theo Wiberg giữa 2,4-D và chất hấp phụ.

Đối với sự hấp phụ 2,4-D trên AC và AC-M, thông qua giá trị E_{ads} , có thể nhận thấy quá trình hấp phụ này là thuận lợi về mặt năng lượng. Khoảng cách ngắn nhất từ 2,4-D đến AC tương ứng với khoảng cách C-H là 2,714 Å, lớn hơn đáng kể so với tổng bán kính cộng hóa trị của các nguyên tử (bán kính cộng hóa trị của H là 0,32 Å, của C là 0,75 Å). Sự chuyển điện tích từ AC sang 2,4-D là không đáng kể (0,012 e). Hơn nữa, không có sự hình thành liên kết hóa học giữa AC và 2,4-D (BO=0). Do đó, sự hấp phụ 2,4-D trên AC được coi là sự hấp phụ vật lý.

Việc biến tính AC bằng Fe và Ag đã cải thiện đáng kể khả năng hấp phụ 2,4-D. Năng lượng hấp phụ và giá trị d_{min} đối với hấp phụ 2,4-D trên AC-M về cơ bản thấp hơn đáng kể so với AC. Ngoài ra, có sự chuyển dịch điện tích đáng kể từ 2,4-D sang AC-Fe và AC-Ag. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả tính chỉ số GEI đã trình bày ở trên. Tương tác mạnh giữa AC-M và 2,4-D được giải thích là do

sự hình thành các liên kết hóa học giữa kim loại hoạt động M được gắn trên AC và phân tử 2,4-D. Tổng bậc liên kết được hình thành giữa 2,4-D và AC-Fe, AC-Ag lần lượt là 1,149 và 0,646. Do đó, sự hấp phụ 2,4-D trên AC-M là hấp phụ hóa học.

Khi nghiên cứu vị trí hấp phụ ưu tiên của 2,4-D trên AC-M, một điều cần lưu ý là sự hấp phụ phân tử 2,4-D được ưu tiên định hướng song song với bề mặt AC chứa các vòng 6 cạnh. Sự định hướng này thuận lợi, bởi ngoài tương tác hóa học được hình thành với các vị trí hoạt động của kim loại (nếu có), còn có thêm tương tác xếp chồng π - π , đặc trưng cho tương tác giữa các vòng thơm [20].

Ảnh hưởng của dung môi

Kết quả tính toán trên đã minh họa rõ khả năng hấp phụ mạnh của hệ AC-Fe và AC-Ag. Tuy nhiên, trong thực tế, các quá trình hấp phụ thường diễn ra trong dung dịch. Vì vậy, cần khảo sát ảnh hưởng của dung môi đến quá trình hấp phụ.

Bảng 4 trình bày các kết quả tính toán đối với sự hấp phụ 2,4-D trên AC-Fe và AC-Ag trong các dung môi nước, methanol và acetonitrile. Các tính toán trong sự có mặt của dung môi cũng được thực hiện bằng phần mềm GFN-xTB.

Bảng 4. Ảnh hưởng của dung môi đến quá trình hấp phụ 2,4-D trên AC-Fe và AC-Ag.

	2,4-D/AC-Fe	2,4-D/AC-Ag
Trong nước		
E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	-199,5	-257,3
d_{min} (Å)	2,062 (Fe-Cl)	2,408 (Ag-O)
BO	0,707	0,723
$q(2,4-D)$ (e)	+0,232	+0,413
Trong methanol		
E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	-314,9	-237,9
d_{min} (Å)	1,927 (Fe-O)	2,411 (Ag-O)
BO	1,212	0,710
$q(2,4-D)$ (e)	+0,345	+0,402
Trong acetonitrile		
E_{ads} (kJ mol ⁻¹)	-333,4	-236,7
d_{min} (Å)	1,865 (Fe-O)	2,410 (Ag-O)
BO	1,245	0,697
$q(2,4-D)$ (e)	+0,301	+0,392

Kết quả bảng 4 cho thấy, khả năng hấp phụ của phụ 2,4-D trên AC-Fe và AC-Ag giảm khi có mặt của dung môi. Sự giảm đáng kể được quan sát thấy trong dung môi nước. Điều này được giải thích là do 2,4-D tan tốt trong nước và các dung môi hữu cơ [3]. Hơn nữa, tính kỵ nước của bề mặt AC cũng làm giảm đáng kể khả năng hấp phụ 2,4-D trong

nước. Một điểm cần lưu ý là, khi có mặt của dung môi nước, giá trị năng lượng hấp phụ 2,4-D trên AC-Ag lại thấp hơn đáng kể so với trên AC-Fe, tức là ngược với xu hướng trong pha khí. Điều này chưa được giải thích và làm rõ trong các tài liệu tham khảo, đòi hỏi các nghiên cứu sâu hơn về ảnh hưởng của dung môi tới cấu trúc electron cũng như tính chất của vật liệu.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, GFN2-xTB được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ 2,4-D của AC và AC-M (M = Fe, Ag). Kết quả tính toán cho thấy, việc pha tạp các nguyên tử kim loại trên bề mặt AC đã gây ảnh hưởng đáng kể đến tính chất electron của vật liệu, từ đó cải thiện khả năng hấp phụ. Sự hấp phụ 2,4-D trên AC nguyên chất là hấp phụ vật lý. Trong khi đó, quá trình hấp phụ trên AC-M được coi là quá trình hấp phụ hóa học, là kết quả của sự hình thành các liên kết cộng hóa trị giữa các tâm kim loại và 2,4-D. Sự có mặt của các dung môi như nước, methanol và acetonitrile làm giảm khả năng hấp phụ của vật liệu. Trong số các vật liệu được nghiên cứu, AC-Fe được coi là ứng cử viên tiềm năng nhất để hấp phụ 2,4-D hiệu quả. Nghiên cứu này có thể cung cấp thông tin hữu ích cho việc phát triển và thiết kế các hệ vật liệu hiệu quả để xử lý 2,4-D.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Bộ Khoa học và Công nghệ thông qua đề tài mã số ĐTĐL.CN-66/19 và Tập đoàn Vingroup, và hỗ trợ bởi chương trình học bổng đào tạo thạc sỹ, tiến sỹ trong nước thông qua Quỹ đổi mới sáng tạo Vingroup (VinIF), Viện Nghiên cứu dữ liệu lớn Vingroup (VINBigdata), mã số VINIF.2020.ThS.54. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] L. Ritter, K.R. Solomon, J. Forget, M. Stemeroff, C. O'Leary (2007), *Persistent Organic Pollutants*, United Nations Environment.
- [2] <http://data.europa.eu/eli/reg/2019/1021/oj>.
- [3] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK507418/>
- [4] S. Cardona, E. Suarez (2010), "Biodegradation pathway prediction of POPs (persistent organic pollutants) and biobarrier treatment", *Dyna Rev. Fac. Nac. Minas*, **77(163)**, pp.115-123.
- [5] N.V. Huy, S.M. Smith, K. Wantala, P. Kajitvichyanukul (2020), "Photocatalytic remediation of persistent organic pollutants (POPs): a review", *Arabian Journal of Chemistry*, **13(11)**, pp.8309-8337.
- [6] S.J. Chung, S. Balaji, M. Matheswaran, T. Ramesh, I.S. Moon (2007), "Preliminary studies using hybrid mediated electrochemical oxidation (HMEO) for the removal of persistent organic pollutants (POPs)", *Water Science & Technology*, **55(1-2)**, pp.261-266.

- [7] S.D. Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola (2016), "Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review", *Sustainable Materials and Technologies*, **9**, pp.10-40.
- [8] H.N. Catherine, M.H. Ou, B. Manu, Y. Shih (2018), "Adsorption mechanism of emerging and conventional phenolic compounds on graphene oxide nanoflakes in water", *Science of the Total Environment*, **635**, pp.629-638.
- [9] K.M. Ponvel, D. Kavitha, K.M. Kim, C.H. Lee (2009), "Adsorption of 2,4-dichlorophenol on metal-nitrate modified activated carbon", *Korean Journal Chemical Engineering*, **26(5)**, pp.1379-1382.
- [10] U. Herrera-García, J. Castillo, D. Patiño-Ruiz, R. Solano, A. Herrera (2019), "Activated carbon from yam peels modified with Fe₃O₄ for removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution", *Water*, **11(11)**, DOI: 10.3390/w11112342.
- [11] R. Ishikawa, S.D. Findlay, T. Seki, G. Sánchez-Santolino, Y. Kohno, Y. Ikuhara, N. Shibata (2018), "Direct electric field imaging of graphene defects", *Nature Communications*, **9(1)**, DOI: 10.1038/s41467-018-06387-8.
- [12] P.J.F. Harris, Z. Liu, K. Suenaga (2008), "Imaging the atomic structure of activated carbon", *Journal of Physics*, **20(36)**, DOI: 10.1088/0953-8984/20/36/362201.
- [13] C. Bannwarth, S. Ehlert, S. Grimme (2019), "GFN2-xTB - An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions", *Journal of Chemical Theory and Computation*, **15(3)**, pp.1652-1671.
- [14] P. Pracht, F. Bohle, S. Grimme (2020), "Automated exploration of the low-energy chemical space with fast quantum chemical methods", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**, pp.7169-7192.
- [15] S. Spicher, M. Bursch, S. Grimme (2020), "Efficient calculation of small molecule binding in metal-organic frameworks and porous organic cages", *The Journal of Physical Chemistry C*, **124(50)**, pp.27529-27541.
- [16] S. Ehlert, M. Stahn, S. Spicher, S. Grimme (2021), "A robust and efficient implicit solvation model for fast semiempirical methods", *Journal of Chemical Theory and Computation*, **17(7)**, pp.4250-4261.
- [17] A. Srivastav, R. Subha, S.M. Saxena, Y. Singh (2012), "Molecular structure, experimental and theoretical spectroscopic studies and quantum chemical calculation of phenoxyacetic acid and its p-chloro derivative", *Orient Journal of Chem.*, **28(3)**, pp.1517-1529.
- [18] J.M. Romero, N.L. Jorge, A. Grand, A. Hernández-Laguna (2015), "Hydrolysis reaction of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid - a kinetic and computational study", *Chemical Physics Letters*, **639**, pp.57-62.
- [19] H.M. Badawi (2010), "Molecular structure and vibrational assignments of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide", *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **77(1)**, DOI: 10.1016/j.saa.2010.04.010.
- [20] E.M. Pérez, N. Martín (2015), " π - π interactions in carbon nanostructures", *Chemical Society Reviews*, **44(18)**, pp.6425-6433.

Phân tích đặc tính của rác thải vi nhựa trong trầm tích bãi biển vùng duyên hải Việt Nam: Nghiên cứu ban đầu tại Đà Nẵng

Đỗ Văn Mạnh^{1,2*}, Đặng Thị Thơm^{1,2}, Lê Xuân Thanh Thảo¹, Nguyễn Duy Thành², Huỳnh Đức Long¹, Nguyễn Thị Linh¹, Doãn Thị Thùy Linh¹, Vũ Đình Ngô³, Dương Hồng Anh⁴, Phạm Hùng Việt^{4*}

¹Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

²Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

³Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

⁴Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 1/9/2021; ngày chuyển phản biện 6/9/2021; ngày nhận phản biện 4/10/2021; ngày chấp nhận đăng 12/10/2021

Tóm tắt:

Ô nhiễm vi nhựa trong môi trường đang là vấn đề được thế giới và Việt Nam quan tâm, đặc biệt đối với môi trường ven biển. Nghiên cứu được thực hiện với đối tượng là trầm tích tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng là Mỹ Khê, T20 và Sơn Thủy. Việc phân tích định tính và định lượng vi nhựa được thực hiện bằng hệ thiết bị kính hiển vi ghép nối với quang phổ hồng ngoại chuyển hóa Fourier (μ FTIR). Quy trình phân tích đã được áp dụng thích nghi với điều kiện tại phòng thí nghiệm gồm 5 bước: (1) Làm khô và đồng nhất mẫu; (2) Làm sạch mẫu; (3) Tách vi nhựa bằng tuyển nổi; (4) Lọc lấy vi nhựa; (5) Định lượng và nhận dạng vi nhựa. Kết quả cho thấy, mật độ vi nhựa tổng số ở 3 bãi biển Sơn Thủy, T20, Mỹ Khê lần lượt là 1.460 ± 758 , 1.799 ± 370 và 29.232 ± 2.577 mảnh/kg trầm tích khô. Vi nhựa được phân loại theo các kích cỡ khác nhau, trong đó, loại có kích thước nhỏ hơn $150 \mu\text{m}$ chiếm tỷ lệ lớn nhất: 77,83% ở Sơn Thủy, 87,96% ở T20 và 65,91% ở Mỹ Khê. Thành phần hóa học của vi nhựa với các loại polymer khác nhau đã được xác định chính xác, trong đó 3 loại polymer PTFE [Polytetrafluoroethylene (Teflon)], EVOH (Ethylene vinyl alcohol) và PA [Polyamide (Nylon)] chiếm ưu thế trong các mẫu. Kết quả sơ bộ về đặc tính của trầm tích tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng là cơ sở cho những nghiên cứu tiếp theo về rác thải vi nhựa ở dải ven bờ, ngoài khơi và các mẫu liên quan khác để đưa ra kết luận về nguồn gốc ô nhiễm vi nhựa trong thủy quyển ven biển Việt Nam trong tương lai.

Từ khóa: quy trình phân tích vi nhựa thích nghi, rác thải vi nhựa, trầm tích bãi biển.

Chỉ số phân loại: 1.5

Đặt vấn đề

Theo định nghĩa, vi nhựa là các tiểu phần nhựa với bản chất là các polymer tổng hợp dạng rắn không tan trong nước có kích thước nhỏ hơn 5 mm xuống tới vài micromet [1]. Vi nhựa đã và đang được cho là đối tượng gây ô nhiễm môi trường mang tính toàn cầu và đáng báo động bởi sự tích tụ rộng rãi của chúng trong môi trường nước ngọt, nước biển, trầm tích và sinh vật thủy sinh [2-5]. Về bản chất, ngoài thành phần nền là các polymer, vi nhựa còn chứa nhiều hóa chất độc hại đi kèm như các chất hóa dẻo, chất tạo màu, chất chống oxy hóa và các phụ gia... do đó, chúng sẽ là nguồn gây ô nhiễm khi xâm nhập vào các chuỗi thức ăn, để ảnh hưởng đến môi trường thủy sinh và sức khỏe con người.

Sự có mặt của rác thải vi nhựa trong môi trường biển có nguồn chính là ô nhiễm từ đất liền. Do vậy, việc xác định đặc tính của rác thải vi nhựa trên bãi biển có thể được coi là bằng chứng hữu ích cho việc định hướng các nghiên cứu về ô nhiễm vi nhựa trong môi trường biển, bao gồm cả trong nước biển, trầm tích đáy biển, cũng như hệ sinh thái ven biển, động thực vật thủy sinh và dây chuyền thức ăn [6-10]. Các đặc tính của vi nhựa được quan tâm là mật độ, kích cỡ, màu sắc (đen,

xanh, trắng, đỏ...), hình dạng (dạng mảnh, sợi, hạt hoặc màng mỏng...) và thành phần hóa học của polymer như Polystyrene (PS), Polypropylen (PP), Low density polyethylene (LDPE), High density polyethylene (HDPE), Polyvinyl chloride (PVC), Nylon... có thể được xác định bằng các phương pháp phân tích khác nhau.

Việt Nam được xác định là quốc gia phát thải nhựa lớn thứ 4 trên thế giới với khoảng 0,28-0,73 triệu tấn nhựa thải vào môi trường biển hàng năm [11]. Kết quả khảo sát năm 2019 của Tổ chức Bảo tồn thiên nhiên quốc tế (IUCN) Việt Nam và Trung tâm Hỗ trợ phát triển xanh (Greenhub) cho thấy, rác thải nhựa chiếm 92,2% số lượng và 64,8% khối lượng trên tổng số rác thải được thu gom trên các bãi biển của Việt Nam [12]. Trong 28 thành phố ven biển ở nước ta, Đà Nẵng nổi tiếng về phát triển du lịch biển với đường bờ biển dài hơn 90 km cùng nhiều bãi biển đẹp. Với tốc độ đô thị hóa nhanh và sự gia tăng của các hoạt động phát triển kinh tế đã khiến thành phố phải chịu nhiều áp lực về môi trường, trong đó có cả ô nhiễm rác thải nhựa.

Thực tế cho thấy, mặc dù vấn đề ô nhiễm vi nhựa đang rất được quan tâm nhưng số lượng nghiên cứu đã thực hiện

*Tác giả liên hệ: Email: dovanmanh@yahoo.com, phamhungviet@hus.edu.vn

Characterisation of microplastic debris in beach sediment of the coastal zone in Vietnam: A preliminary study in Da Nang

Van Manh Do^{1,2*}, Thi Thom Dang^{1,2},
Xuan Thanh Thao Le¹, Duy Thanh Nguyen²,
Duc Long Huynh¹, Thi Linh Nguyen¹, Thi Thuy Linh Doan¹,
Dinh Ngo Vu³, Hong Anh Duong⁴, Hung Viet Pham^{4*}

¹Institute of Environmental Technology, VAST

²Graduate University of Science and Technology, VAST

³Viet Tri University of Industry

⁴University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Received 1 September 2021; accepted 12 October 2021

Abstract:

Microplastic (MP) pollution has become a global concern and a hot issue in Vietnam, especially along the coastal hydrosphere. The investigation was carried out by collecting the sediment samples from three typical urbanised beaches in Da Nang: My Khe, T20, and Son Thuy. The qualitative identification and quantitative analysis of MP samples were conducted using micro-Fourier-transform-infrared spectroscopy (μ FTIR). A tailored analysis based on adaptation procedure of well-known ones was applied including 5 steps: (1) Drying and homogenising sediment sample; (2) Digestion and cleaning sediment sample; (3) MPs separation by the flotation; (4) MPs sample filtration; (5) MPs quantification and identification. The obtained data showed that the abundances of MPs at three beaches of Son Thuy, T20, and My Khe were $1,460 \pm 758$, $1,799 \pm 370$, and $29,232 \pm 2,577$ items/kg dry sediment, respectively. MPs were classified by different sizes, in which the one with sizes being smaller than $150 \mu\text{m}$ was accounted for the highest proportion of 77.83% at Son Thuy, 87.96% at T20, and 65.91% at My Khe beach. The chemical composition of MPs with various polymers was precisely identified, in which three dominant polymers were determined as PTFE [Polytetrafluoroethylene (Teflon)], EVOH (Ethylene vinyl alcohol), and PA [Polyamide (Nylon)]. Preliminary results of MPs analysis in sediment samples of the three selected beaches in Da Nang can be interpreted as a solid basis for further investigation of MP debris in the shoreline, offshore, and other related samples towards conclusions about the sources of MP pollution in the marine environment in Vietnam's coastal hydrosphere in future.

Keywords: beach sediment, microplastic debris, tailored analytical adaptation procedure for microplastics.

Classification number: 1.5

vẫn còn hạn chế, bởi đây là vấn đề mới, thiếu trang thiết bị và phương pháp phân tích vi nhựa chưa được hoàn thiện. Trong nghiên cứu này, trên cơ sở tham khảo dữ liệu từ các công trình công bố trên các tạp chí có uy tín, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn các điều kiện phù hợp để đưa ra một quy trình phân tích vi nhựa trong trầm tích với 5 bước, bao gồm các công đoạn xử lý mẫu và nhận biết định tính cấu trúc hóa học các hợp chất polymer cũng như phân tích định lượng các mẫu vi nhựa bằng kỹ thuật phân tích hình ảnh trên cơ sở sử dụng hệ thiết bị kính hiển vi ghép nối với μ FTIR. Quy trình này đã được áp dụng cho việc xác định một số đặc tính của vi nhựa trên bãi biển Đà Nẵng, đóng góp vào các nghiên cứu ban đầu về rác thải vi nhựa tại Đà Nẵng, đồng thời góp phần định hướng nghiên cứu về vi nhựa trong môi trường biển ở Việt Nam nói chung.

Nội dung nghiên cứu

Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Các mẫu trầm tích được lấy tại 3 bãi biển Mỹ Khê, T20 và Sơn Thủy của Đà Nẵng trong tháng 3/2021 để phân tích mật độ vi nhựa tổng số, kích cỡ và thành phần hoá học của vi nhựa theo quy trình phân tích vi nhựa thích nghi trong nghiên cứu này. Các vị trí lấy mẫu vi nhựa trong trầm tích tại 3 bãi biển được minh họa ở hình 1.



Hình 1. Các vị trí lấy mẫu trầm tích bãi biển tại Đà Nẵng.

Phương pháp nghiên cứu

Mẫu trầm tích bãi biển để phân tích vi nhựa được lấy theo phương pháp tham khảo từ một số tài liệu: hướng dẫn của Cơ quan Quản lý khí quyển và đại dương quốc gia Mỹ (NOAA) [13]; các nghiên cứu của Frias và cs (2018) [1], Sartain và cs (2021) [14] và được điều chỉnh để phù hợp với điều kiện thực tế tại các khu vực lấy mẫu. Khu vực lấy mẫu được chọn bằng cách đánh dấu một đường cắt ngang có chiều rộng 100 m, song song với đường bờ biển. Các mẫu được thu thập dọc theo đường bờ trên (triều cao), đường bờ giữa (triều giữa) và đường mép nước (triều thấp). Mỗi đường kẻ này được chia thành 4 khoảng cách bằng nhau (hình 2). Mẫu trầm tích bãi biển được thu thập bằng xẻng kim loại. Tại mỗi bãi biển, mẫu đơn được

lấy ngẫu nhiên trong 3 khoảng chia thuộc 3 đường triều theo diện tích lấy mẫu trong khung inox có kích thước 50×50 cm, ở độ sâu 0-5 cm tại 4 góc và điểm giao nhau của hai đường chéo, 5 mẫu đơn nền trên được trộn đều sẽ tạo ra một mẫu tổ hợp khoảng 1.000 g. Cứ như vậy, mẫu tổ hợp cuối cùng được lấy tại 3 đường triều và trộn đều lại với khối lượng khoảng 1.000 g sẽ đại diện cho khu vực được lấy mẫu. Mẫu được bảo quản trong lọ thủy tinh Duran (Đức) 1.000 ml có dán nhãn mẫu và mang về phòng thí nghiệm phân tích. Lấy lặp lại 3 lần mẫu tổ hợp tại mỗi bãi biển với khoảng cách 200 m dọc theo đường bờ tại bãi biển đó. Tại phòng thí nghiệm, trước khi phân tích, mẫu trầm tích được làm khô theo tiêu chuẩn hóa khối lượng trầm tích [1, 13], mật độ vi nhựa trong trầm tích bãi biển được tính theo khối lượng trầm tích khô (mảnh vi nhựa/kg trầm tích khô). Các mẫu được phân tích với độ lặp lại 3 lần nhằm đảm bảo tính đại diện cho kết quả nghiên cứu của mỗi khu vực lấy mẫu. Như vậy, tổng số mẫu vi nhựa được phân tích là 27 (3 mẫu/bãi biển × 3 lần × 3 bãi biển).



Hình 2. Đánh dấu các điểm lấy mẫu tại mỗi vị trí nghiên cứu.

Quy trình xử lý mẫu bao gồm các bước: làm sạch, tách bằng tuyến nổi, lọc lấy vi nhựa được xây dựng thích nghi trên cơ sở tổng hợp theo tài liệu tham khảo [5, 15-17], lựa chọn và thử nghiệm với các mẫu thực tế. Mẫu vi nhựa sau xử lý được phân tích bằng kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX (Thermo Fisher Scientific, Hoa Kỳ) tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội để xác định mật độ tổng số, kích cỡ và thành phần hóa học của vi nhựa.

Kiểm soát chất lượng (QA/QC)

Để tránh ô nhiễm vi nhựa trong quá trình xử lý và phân tích mẫu, cần phải tuân thủ những nguyên tắc làm sạch khu vực làm việc bằng cồn trước khi thực hiện quy trình, mang quần áo bông và găng tay nitrile trong phòng thí nghiệm; sử dụng thiết bị và vật chứa bằng thủy tinh hoặc kim loại để lấy mẫu và phân tích, xác định vi nhựa trong phòng kín có che chắn, nước cất và các dung dịch hóa chất được lọc qua màng lọc cỡ 0,22 µm (MCE, Membrane Solutions, Mỹ) trước khi sử dụng; kiểm tra sự xuất hiện vi nhựa trong không khí bằng cách đặt 1 màng lọc thủy tinh (loại sử dụng cho bộ lọc chân không, GF/A 1,6 µm, đường kính 47 mm, Membrane Solutions, Mỹ) vào đĩa petri, mở nắp. Thao tác này được thực hiện đồng thời khi phân tích vi nhựa trong các mẫu [1, 5]. Kết quả thí nghiệm cho thấy, không có vi nhựa nào được phát hiện trong các màng lọc này.

Để đánh giá hiệu quả thu hồi của quy trình đề xuất trong nghiên cứu này, 20 hạt vi nhựa PE và PVC (Sigma - Aldrich, Mỹ) kích thước khoảng 1 mm đã được trộn 3 mẫu trầm tích lấy tại 3 bãi biển với khối lượng khoảng 100 g trầm tích/mẫu. Các mẫu trộn sau đó được phân tích theo quy trình thích nghi đề xuất. Tỷ lệ thu hồi của các vi nhựa chuẩn lần lượt là 95,0±7,1 và 90,0±0,0%. Kết quả này cho thấy, khả năng thu hồi vi nhựa hiệu quả từ quy trình được sử dụng trong nghiên cứu này tương tự như nghiên cứu của Wu và cs (2020) [18].

Xử lý số liệu

Toàn bộ kết quả của quá trình thực nghiệm đều được lấy giá trị trung bình, lặp lại 3 lần và xử lý bằng phần mềm Microsoft Excel 2016. Phương pháp phân tích phương sai một yếu tố (Oneway Anova) được sử dụng để kiểm tra sự khác biệt về mật độ vi nhựa giữa 3 bãi biển với sự khác biệt có ý nghĩa thống kê khi $p < 0,05$.

Kết quả và thảo luận

Quy trình thích nghi phân tích mẫu vi nhựa trong trầm tích bãi biển

Quy trình phân tích mẫu vi nhựa trong trầm tích bãi biển gồm 5 bước: (1) Làm khô và đồng nhất mẫu trầm tích; (2) Làm sạch mẫu; (3) Tách vi nhựa bằng tuyến nổi; (4) Lọc lấy vi nhựa; (5) Định lượng và nhận dạng vi nhựa.

Làm khô và đồng nhất mẫu trầm tích: mẫu trầm tích bãi biển được làm khô trước khi phân tích như sau: cân chính xác 100 g mẫu trầm tích sau khi đã loại bỏ phần rác thô, mẫu cân được sấy khô ở nhiệt độ 55-60°C trong vòng 48-72 giờ trong tủ sấy DX402 (Yamato, Nhật Bản) đến khối lượng không đổi. Mức nhiệt và thời gian sấy mẫu này không làm ảnh hưởng đến hình dạng và tính chất của vi nhựa trong mẫu [4]. Với nhiệt độ sấy cao hơn, có thể kích thích quá trình oxy hóa nhiệt của vi nhựa, có thể ảnh hưởng đến phổ hồng ngoại, mật độ hạt... [2]. Khi đủ thời gian và cân đến giá trị không đổi, mẫu được lưu giữ ở nhiệt độ phòng, trong bình hút ẩm. Sau đó, đồng nhất mỗi mẫu 10 g được cân bằng cân phân tích (AND-Japan/HR-202i, Nhật Bản) có độ chính xác 0,1 mg và đựng trong cốc thủy tinh chịu nhiệt 1.000 ml (Duran, Đức) có dán nhãn để thực hiện bước tiếp theo.

Làm sạch mẫu: các mẫu trầm tích bãi biển có chứa nhiều vật chất hữu cơ, bước làm sạch được thực hiện để loại bỏ các chất hữu cơ, các tạp chất gây sai số cho việc định lượng vi nhựa. Để làm sạch mẫu cho phân tích nhựa, có hai phương pháp được sử dụng là phân hủy bằng enzyme và hóa học.

Khi phân hủy bằng enzyme, mẫu chứa vi nhựa được xử lý bằng một phức hợp các enzyme (chitinase, proteinase, lipase, amylase) để loại bỏ các chất hữu cơ (carbohydrate, protein, lipid), trong khi các mảnh vi nhựa không bị ảnh hưởng [19]. Tuy nhiên, việc bảo quản và nhiệt độ phản ứng của enzyme cần thiết phải kiểm soát nghiêm ngặt. Hiện nay, giá thành của các enzyme thương mại do các hãng cung cấp còn khá cao nên

việc dùng phương pháp này để làm sạch mẫu vẫn luôn được cân nhắc và cải tiến, đặc biệt là việc đánh giá ô nhiễm vi nhựa cho các mẫu sinh học như hàu, sò, cá... Do đó, phương pháp này không nhất thiết phải sử dụng cho phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích.

Trong phương pháp phân hủy hóa học, mẫu chứa vi nhựa có thể được xử lý với các hóa chất khác nhau như dung dịch 30% H_2O_2 hoặc H_2O_2 kết hợp với H_2SO_4 . Nhiều nghiên cứu cho thấy, H_2SO_4 và HNO_3 có thể phá hủy hình thái của vi nhựa [4, 17]. Hiệu quả xử lý chất hữu cơ bởi các axit, kiềm khác nhau là thấp ở nhiệt độ phòng khi lượng lớn các chất hữu cơ vẫn còn lại sau quá trình xử lý. Việc sử dụng thêm Fe^{2+} kết hợp với H_2O_2 sẽ hiệu quả hơn để phá hủy các chất hữu cơ hỗn tạp trong mẫu vi nhựa cần phân tích bởi cơ chế oxy hóa mạnh của phản ứng Fenton khi kết hợp Fe^{2+} với H_2O_2 trong điều kiện dưới $70^\circ C$ mà không ảnh hưởng đến hình thái và việc nhận dạng phổ hồng ngoại của vi nhựa khi phân tích polymer [20, 21]. Do vậy, nghiên cứu này đã lựa chọn, sử dụng kết hợp Fe^{2+} với H_2O_2 trong bước làm sạch mẫu để phân hủy các chất hữu cơ.

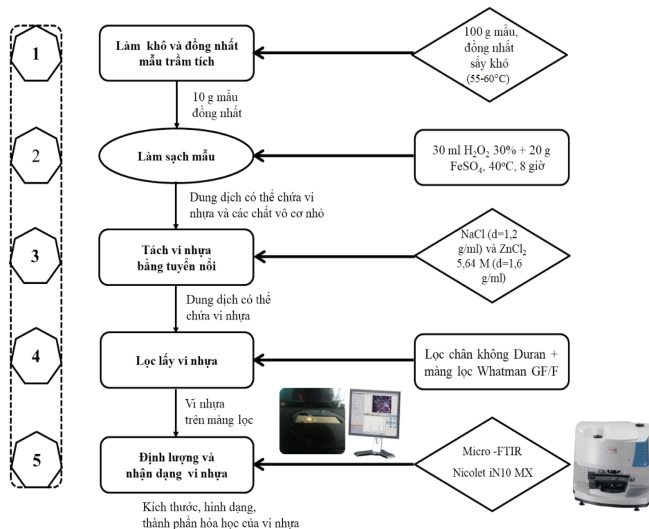
Tách vi nhựa bằng tuyển nổi: các mẫu trầm tích thường chứa nhiều vật chất gây ảnh hưởng tới quá trình định lượng và nhận dạng vi nhựa [22]. Sự khác nhau về tỷ trọng trong mẫu có thể sử dụng để phân tách vi nhựa ($d=0,80-1,45$ g/ml) từ tập hợp vật chất của trầm tích ($2,65$ g/ml). Vì vậy, việc trộn mẫu trầm tích với dung dịch muối tỷ trọng cao có thể làm vi nhựa nổi lên bề mặt dung dịch và tách ra được. Dung dịch muối được dùng phổ biến là NaCl ($d=1,2$ g/ml) [4]. Tuy nhiên, các loại vi nhựa có tỷ trọng cao hơn chứa polyvinyl chloride ($d=1,16-1,58$ g/ml), polyformaldehyde ($d=1,41-1,61$ g/ml), polyethylene terephthalate ($d=1,38-1,43$ g/ml) không thể tách được bằng dung dịch NaCl [23]. Quy trình từ tài liệu [15, 16] cũng sử dụng dung dịch NaCl ($d=1,2$ g/ml) cho mục đích tách vi nhựa bằng tuyển nổi, tuy nhiên vẫn không tách được chính xác lượng vi nhựa ra khỏi cát [24, 25]. Nhiều nghiên cứu đã thảo luận và đánh giá ưu và nhược điểm khi dùng các dung dịch $CaCl_2$ ($d=1,3$ g/ml), NaI ($d=1,8$ g/ml), $ZnCl_2$ ($d=1,6$ g/ml) cho mục đích tách vi nhựa bằng tuyển nổi. Một số nghiên cứu đã sử dụng kết hợp NaCl và NaI cũng đạt được tỷ lệ tách chiết vi nhựa cao, tuy nhiên NaI có giá thành cao. Một số nghiên cứu đã sử dụng dầu canola với nước để lọc hoặc dầu olive kết hợp với NaCl. Dựa trên các đánh giá về ưu, nhược điểm của việc sử dụng các dung dịch có tỷ trọng cao nêu trên, nghiên cứu này đã lựa chọn và làm thực nghiệm với dung dịch NaCl 5,33 M ($d=1,2$ g/ml), $ZnCl_2$ 5,64 M ($d=1,6$ g/ml) theo tỷ lệ 1:3. Kết quả cho thấy, vi nhựa trong mẫu trầm tích được tách với hiệu quả 96-100% đối với loại có kích thước 1-5 mm và 96% với loại <1 mm, ít gây độc hại cho môi trường và con người [26]. Sau bước này, phần dung dịch nổi bên trên sẽ được chuyển sang bước lọc lấy vi nhựa.

Lọc lấy vi nhựa: mẫu trầm tích sau khi được tách vi nhựa bằng tuyển nổi nêu trên được lọc lấy vi nhựa bằng bộ lọc chân không Duran sử dụng màng lọc bằng sợi thủy tinh Whatman, GF/F 0,47 μm , đường kính 47 mm. Màng lọc chứa vi nhựa

được bảo quản riêng rẽ từng mẫu trong phòng thí nghiệm để định lượng và nhận dạng vi nhựa.

Định lượng và nhận dạng vi nhựa: các quy trình phân tích vi nhựa theo [15-17] có kết quả thu được không đề cập đến dữ liệu về thành phần polymer, trong khi đây là một thông số quan trọng để đánh giá các nguồn gây phát thải từ môi trường. Trong nghiên cứu này, việc định lượng và nhận dạng vi nhựa theo phương pháp sử dụng kính hiển vi ghép nối với $\mu FTIR$ trên cơ sở thiết bị Micro-FTIR Nicolet iN10 MX. Mẫu vi nhựa trên mỗi màng lọc được dàn đều trên khay vàng bằng dụng cụ que gạt chuyên dụng của thiết bị. Khay vàng được lắp vào đúng vị trí của bàn soi mẫu Ultra-fast mapping. Sau đó, vi nhựa được đo ở chế độ phản xạ toàn phần ATR (Attenuated total reflection) sử dụng detector MCT (Mercury - Cadmium - Telluride detector) được làm lạnh bằng nitơ lỏng với số lần quét (scan) tùy thuộc vào mật độ vi nhựa có trong mẫu [27]. Detector này cho độ nhạy và tốc độ phân tích cao, với khoảng phổ $7.800-650$ cm^{-1} . Sau đó, phần mềm chuyên dụng OMNIC Picta (Thermo Scientific, Madison, Mỹ) sẽ hỗ trợ cho việc quét, ghi phổ và đo kích thước các hạt vi nhựa xuất hiện trong vùng mẫu trên toàn bộ khay vàng.

Các thông số thu được bao gồm: kích thước (chiều dài, chiều rộng), định danh chủng loại của từng mảnh vi nhựa với độ tương đồng (% matching) khi so sánh với thư viện quang phổ hồng ngoại cho các cấu trúc hóa học của polymer IR spectra library HR Hummel Polymer and Additives và hình ảnh phổ của từng mảnh vi nhựa. Phương pháp này có thể xác định được các vi nhựa có kích thước vài micromet mà không phá hủy mẫu. Đây là phương pháp có nhiều thuận lợi trong việc xác định các thành phần hóa học của vi nhựa, độ chính xác cao. Tuy nhiên, thời gian phân tích tùy thuộc vào số lượng các hạt vi nhựa có trong mẫu [28]. Sau khi có các dữ liệu này, cần tiếp tục tổng hợp, phân nhóm, xử lý số liệu để có bộ kết quả cuối cùng về vi nhựa gồm: mật độ, kích thước, hình dạng và cấu trúc hóa học của polymer các mẫu vi nhựa (hình 3).

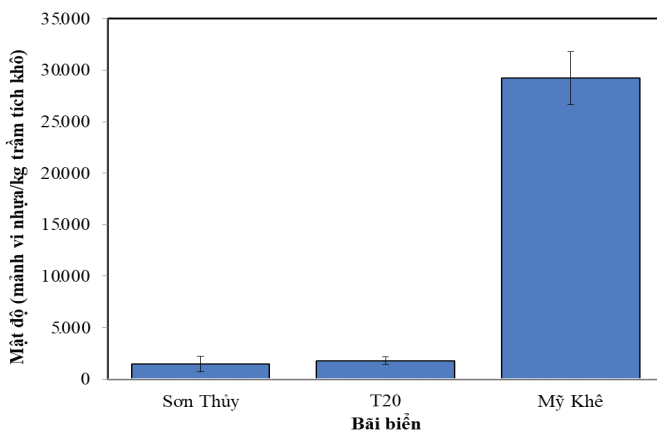


Hình 3. Quy trình phân tích vi nhựa trong mẫu trầm tích bãi biển.

Một số kết quả phân tích vi nhựa trong trầm tích bãi biển ở Đà Nẵng

Quy trình phân tích vi nhựa thích nghi gồm 5 bước xây dựng ở trên đã được áp dụng để phân tích vi nhựa trong các mẫu trầm tích lấy tại 3 bãi biển Sơn Thủy, T20 và Mỹ Khê ở Đà Nẵng. Kết quả mật độ vi nhựa tổng số, kích cỡ và chủng loại thành phần vi nhựa được trình bày cụ thể dưới đây.

Mật độ vi nhựa tổng số tại 3 bãi biển khảo sát: mật độ vi nhựa tổng số tại 3 bãi biển khảo sát Sơn Thủy, T20 và Mỹ Khê lần lượt là 1.460 ± 758 , 1.799 ± 370 và 29.232 ± 2.577 mảnh vi nhựa/kg trầm tích khô (hình 4).



Hình 4. Mật độ vi nhựa tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng.

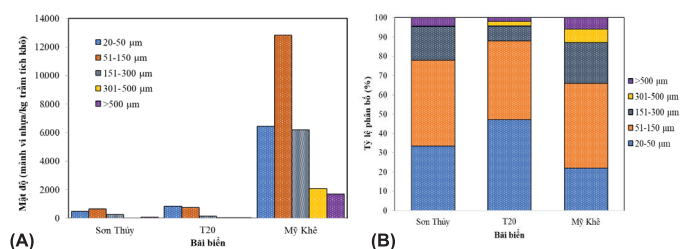
Mật độ vi nhựa cao nhất được tìm thấy tại bãi biển Mỹ Khê và cao hơn đáng kể so với 2 địa điểm còn lại. Kết quả phân tích phương sai một yếu tố cho thấy sự khác biệt có ý nghĩa thống kê về mật độ vi nhựa giữa 3 bãi biển này ($p < 0,05$). Như đã trình bày, bãi biển Mỹ Khê là nơi tập trung đông không chỉ người dân địa phương mà còn thu hút rất đông khách du lịch đến tham quan, tắm biển và kéo theo nhiều hoạt động kinh doanh, dịch vụ biển, thể thao dưới nước... hơn hẳn so với 2 địa điểm còn lại. Mặc dù bãi biển T20 cũng tập trung đông khách du lịch nhưng so với Sơn Thủy thì số liệu thu được về mật độ vi nhựa không có sự khác biệt, dù bãi biển Sơn Thủy chủ yếu phục vụ hoạt động tắm biển của người dân địa phương và là nơi có các thuyền bè đánh bắt hải sản của ngư dân neo đậu. Điều này chứng tỏ, các hoạt động sản xuất, sinh hoạt của con người là tác nhân chính có thể gây nên tình trạng ô nhiễm vi nhựa. Trong nghiên cứu của To Thi Hien và cs [9] ở các bãi biển tại Tiền Giang và Vũng Tàu năm 2020 cũng cho thấy, mật độ vi nhựa cao hơn ở các bãi biển nếu có nhiều hơn hoạt động của con người, ví dụ như tắm biển, điều này càng chứng tỏ ô nhiễm vi nhựa bị ảnh hưởng rất lớn từ các hoạt động của con người. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Zhu và cs (2020) [27], Schröder và cs (2021) [10]. Nghiên cứu của Kor và cs (2020) [29] cho thấy, dân số, nguồn nước thải và hệ thống thoát nước thải, hướng gió, du lịch, hoạt động công nghiệp ở vùng phụ cận môi trường biển được coi là những nhân tố chính ảnh hưởng đến sự phân bố cũng như sự phong

phú của vi nhựa trong môi trường biển nói chung.

Hiện nay, tại Đà Nẵng, rác thải nhựa ngoài việc được thu gom, tái chế thì phần lớn sẽ chôn lấp cùng với chất thải rắn sinh hoạt tại bãi rác của thành phố, tại đây chúng có thể bị phân hủy thành vi nhựa và rò rỉ vào nước rỉ rác. Từ đây, nước rỉ rác sau khi được xử lý sẽ được vận chuyển đến một số kênh rạch và cuối cùng thải ra vịnh Đà Nẵng. Hơn nữa, nước thải sinh hoạt từ các khu dân cư, nhà hàng, khách sạn liên kề cũng có thể là nguồn gốc của vi nhựa trên các bãi biển. Thêm vào đó, nước thải công nghiệp, đặc biệt từ ngành dệt may sau khi được xử lý cũng thải ra sông ở hạ lưu và biển. Ngoài ra, các hoạt động nuôi trồng, đánh bắt thủy hải sản cũng có thể là một nguồn phát thải vi nhựa đáng kể. Tất cả những dẫn chứng này có thể lý giải cho sự đa dạng và phân bố của vi nhựa tại đây.

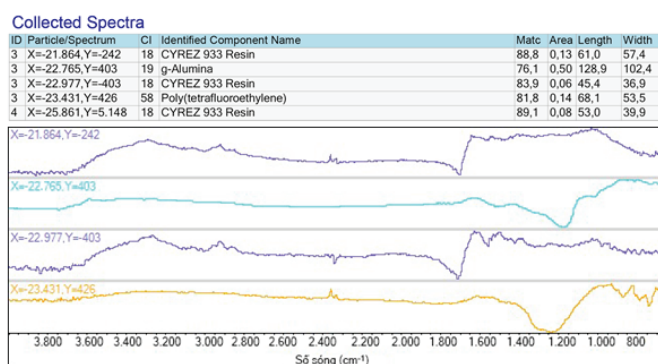
Giá trị trung bình của mật độ vi nhựa trong nghiên cứu này (10.830 mảnh/kg trầm tích khô) tương đương với nghiên cứu của Quynh Anh Tran Nguyen và cs (2020) [30] tại khu vực Đà Nẵng với mật độ vi nhựa là 9.238 mảnh/kg trầm tích khô. Khác với nghiên cứu của chúng tôi là lấy mẫu tổ hợp trên 3 đường triều song song với mép nước, nghiên cứu của nhóm tác giả này thu mẫu trên một mặt cắt được phác họa từ mép nước, ở độ sâu 0-5 và 5-10 cm tại 8 bãi biển trải dài toàn bộ bờ biển Đà Nẵng. Tuy nhiên, có thể thấy được sự tương đồng về mật độ vi nhựa tại cùng phạm vi nghiên cứu. Cũng cần phải làm rõ hơn về lý do chúng tôi lấy mẫu tại độ sâu 0-5 cm là vì đã có nhiều công bố đề cập đến xu hướng tập trung nhiều vi nhựa ở lớp trầm tích bề mặt hơn ở sâu bên dưới [30-32], do đó, cách lấy mẫu trong nghiên cứu này có tính đại diện hơn cho khu vực nghiên cứu.

Sự phân bố kích cỡ vi nhựa: vi nhựa tìm thấy trong các mẫu trầm tích ở 3 bãi biển Đà Nẵng có phân bố kích cỡ $22,7-1.272,6 \mu\text{m}$ và kích thước trung bình là $113,9 \pm 152,8 \mu\text{m}$. Các vi nhựa có kích cỡ nhỏ hơn $150 \mu\text{m}$ chiếm ưu thế ở cả 3 bãi biển Sơn Thủy, T20 và Mỹ Khê với tỷ lệ tương ứng là 77,83, 87,96 và 65,91% (hình 5A). Trong đó, vi nhựa có kích cỡ 51-150 μm là nhóm có số lượng trung bình cao nhất ở bãi biển Mỹ Khê (12.825 mảnh/kg trầm tích khô) và Sơn Thủy (649 mảnh/kg trầm tích khô), còn ở bãi biển T20 cao nhất là nhóm vi nhựa $< 50 \mu\text{m}$, với số lượng 846 mảnh/kg trầm tích khô (hình 5B). Các kết quả kích cỡ vi nhựa tìm thấy trong các mẫu trầm tích ở bãi biển Đà Nẵng là phù hợp với một số nghiên cứu vi nhựa trong các mẫu trầm tích bãi biển trước đây là nhựa có kích cỡ nhỏ chiếm số lượng cao hơn [6, 10, 21].



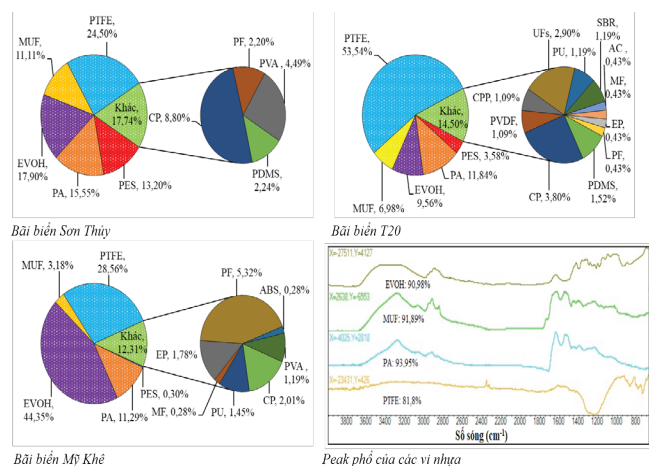
Hình 5. Phân bố kích cỡ của vi nhựa tại 3 bãi biển ở Đà Nẵng.

Sự phân bố vi nhựa theo chủng loại: bằng phương pháp μ FTIR có thể định danh được từng mảnh vi nhựa khi quét và so sánh phổ hồng ngoại của chúng với thư viện phổ polymer IR spectra library HR Hummel Polymer and Additives. Hình 6 là kết quả (vị trí, kích thước, phổ hồng ngoại, thành phần hóa học và độ tương đồng khi so sánh với phổ chuẩn trong thư viện) khi đo một số mảnh vi nhựa bằng kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX.



Hình 6. Minh họa kết quả đo vi nhựa trên kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX.

Thành phần hóa học của vi nhựa là tiêu chí cơ bản nhất trong xác định ô nhiễm vi nhựa [4]. Tổng cộng có 19 loại polymer khác nhau được phát hiện trong mẫu trầm tích tại 3 bãi biển nghiên cứu, trong đó tỷ lệ chủng loại vi nhựa chiếm ưu thế theo thứ tự PTFE (24,50-53,54%)>EVOH (9,56-44,35%)>PA (11,29-15,55%) (hình 7).



Hình 7. Thành phần hóa học của vi nhựa tại 3 bãi biển Sơn Thủy, T20 và Mỹ Khê.

Các polymer chiếm ưu thế (PTFE, PA, EVOH) có tỷ trọng cao hơn so với nước biển: PTFE 2,1-2,2 g/cm³, PA 1,14 g/cm³ và EVOH 1,1-1,2 g/cm³, nên chúng có thể theo dòng nước biển tích lũy ở bề mặt bãi biển nhiều hơn [33]. Theo báo cáo của Ủy ban châu Âu về các loại vi nhựa bổ sung vào các sản phẩm [34], PTFE được bổ sung vào các mỹ phẩm và sản phẩm chăm sóc cá nhân như kem dưỡng da, chống nắng, mỹ phẩm

trạng điểm... để tạo độ mịn mượt và căng bóng, do đó có thể thấy hoàn toàn hợp lý về dữ liệu thành phần hóa học của vi nhựa. Ngoài ra, loại polymer này còn được dùng trong các loại quần áo chống thấm nước như đồ bơi, phao bơi... EVOH thì được dùng nhiều cho ứng dụng màng bọc thực phẩm, quần áo bảo hộ và là thành phần chính của các hộp, tuýp chứa mỹ phẩm với khả năng bảo quản tốt. Trong khi đó, PA được dùng nhiều trong hoạt động đánh bắt cá, dây cáp, vì độ bền cao, khả năng chống mài mòn tốt [35] và thành phần này cũng có trong các sản phẩm như đồ bơi, áo lót, áo choàng...

So sánh kết quả của chúng tôi với nghiên cứu của Quynh Anh Tran Nguyen và cs (2020) [30] cho thấy, mức độ tương đối cao về thành phần hóa học của vi nhựa dù cho nghiên cứu này phân tích thành phần hóa học của 10 sợi vi nhựa với thành phần chính là các polymer gồm PA, PVA, PES. Điểm đáng lưu ý là nghiên cứu này và của chúng tôi đều không phát hiện thấy thành phần PE, PP trong mẫu vi nhựa. Liên hệ với thực tế có thể thấy rõ, chính quyền thành phố đang có những chính sách quản lý tốt rác thải bãi biển. Do đó, không hề có sự xuất hiện của vi nhựa nào từ quá trình lão hóa polymer (Aging) tạo thành từ sự phân mảnh các sản phẩm như chai đựng đồ uống, hộp đựng thức ăn, bàn ghế để ngoài trời hay các vật dụng đồ bếp làm từ PP và PE.

Kết quả xác định mật độ vi nhựa tổng số, phân bố kích cỡ vi nhựa và thành phần hóa học của polymer trong các mẫu trầm tích tại bãi biển nêu trên khẳng định việc thích nghi quy trình phân tích vi nhựa là cần thiết và mang lại hiệu quả cao trong phân tích vi nhựa bằng hệ thiết bị kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX. Ngoài ra, từ quy trình phân tích này, vi nhựa vẫn có thể được phân loại về hình dạng (sợi, mảnh, tròn...) dựa vào kích thước chiều dài và chiều rộng các hạt vi nhựa được thiết bị đo ghi trên máy tính. Đồng thời, mẫu vi nhựa sau khi xử lý bằng quy trình này vẫn có thể soi chụp ảnh, định dạng màu sắc trên kính hiển vi soi nổi Leica LED3000 SLI (Leica Microsystems, Switzerland) có gắn camera chụp hình với độ phóng đại thích hợp.

Kết luận

Đây là nghiên cứu thuộc nhóm các nghiên cứu ban đầu về đặc tính của rác thải vi nhựa trên bãi biển với đối tượng là trầm tích lấy từ 3 bãi biển ở Đà Nẵng. Áp dụng quy trình phân tích vi nhựa đã tối ưu hóa gồm 5 bước từ xử lý mẫu tới phân tích công cụ đã thu được tập hợp số liệu về mật độ vi nhựa tổng số, kích cỡ và đặc biệt là chủng loại vi nhựa được xác định bằng kính hiển vi hồng ngoại Micro-FTIR Nicolet iN10 MX với độ tin cậy cao. Kết quả của nghiên cứu này góp phần khẳng định thêm về kết quả đã được công bố về hiện trạng vi nhựa tại các bãi biển ở Đà Nẵng của nhóm tác giả Quynh Anh Tran Nguyen và cs (2020) [30]. Những kết quả này còn tạo cơ sở cho những nghiên cứu tiếp theo về bản chất, nguồn gốc các rác thải vi nhựa ở dải ven bờ và môi trường sinh thái biển, mở ra khả

năng đánh giá quá trình di chuyển của vi nhựa cũng như các hóa chất liên kết trong chuỗi thức ăn tự nhiên cho các nghiên cứu về hệ sinh thái biển của Việt Nam trong tương lai.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện thông qua đề tài mã số NVCC30.06/21-21 do Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam quản lý. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Frias, et al. (2018), *Standardised Protocol for Monitoring Microplastics in Sediments*, JPI - Oceans Baseman, DOI: 10.13140/RG.2.2.36256.89601/1.
- [2] N.N. Phuong, V. Fauvelle, C. Gren (2021), "Highlights from a review of microplastics in marine sediments", *Science of the Total Environment*, **777**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.146225.
- [3] Y. Matsuguma, et al. (2017), "Microplastics in sediment cores from Asia and Africa as indicators of temporal trends in plastic pollution", *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **73**, pp.230-239.
- [4] L. Yang, et al. (2021), "Microplastics in freshwater sediment: a review on methods, occurrence, and sources", *Science of the Total Environment*, **754**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141948.
- [5] Y. Adomat, T. Grischek (2021), "Sampling and processing methods of microplastics in river sediments - A review", *Science of the Total Environment*, **758**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.143691.
- [6] H. Aslam, et al. (2019), "Evaluation of microplastics in beach sediments along the coast of Dubai, UAE", *Marine Pollution Bulletin*, **150**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110739.
- [7] M. Tiwari, et al. (2019), "Distribution and characterization of microplastics in beach sand from three different Indian coastal environments", *Marine Pollution Bulletin*, **140**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.01.055.
- [8] M.C. Chen, T.H. Chen (2020), "Spatial and seasonal distribution of microplastics on sandy beaches along the coast of the Hengchun Peninsula, Taiwan", *Marine Pollution Bulletin*, **151**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.110861.
- [9] To Thi Hien, et al. (2020), "The distribution of microplastics in beach sand in Tien Giang province and Vung Tau city, Vietnam", *Journal of Engineering and Technological Sciences*, **52**, pp.208-221.
- [10] K. Schröder, E. Kossel, M. Lenz (2021), "Microplastic abundance in beach sediments of the Kiel Fjord, western Baltic sea", *Environmental Science and Pollution Research*, **28**, DOI: 10.1007/s11356-020-12220-x.
- [11] J.R. Jambeck, et al. (2015), "Marine pollution: plastic waste inputs from land into the ocean", *Science*, **347**, pp.768-771.
- [12] <http://moit.gov.vn/bao-ve-moi-truong/buoc-dau-danh-gia-hien-trang-o-nhiem-rac-thai-nhua-tai-mot-s.html>.
- [13] S. Opfer, C. Arthur, S. Lippiatt (2012), *NOAA Marine Debris Shoreline Survey Field Guide*, U.S. Department of Commerce, National Oceanic and Atmospheric Administration, National Ocean Service, Office of Response and Restoration, NOAA Marine Debris Program 2012.
- [14] <http://extension.msstate.edu/publications/microplastics-sampling-and-processing-guidebook>.
- [15] J. Masura, et al. (2015), *Laboratory Methods for the Analysis of Microplastics in the Marine Environment: Recommendations for Quantifying Synthetic Particles in Waters and Sediments*, NOAA Marine Debris Division.
- [16] <https://urn.fi/URN:NBN:fi:amk-201901231515>.
- [17] A. Besley, et al. (2017), "A standardized method for sampling and extraction methods for quantifying microplastics in beach sand", *Marine Pollution Bulletin*, **114**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.08.055.
- [18] P. Wu, et al. (2020), "Spatial-temporal distribution of microplastics in surface water and sediments of Maozhou river within Guangdong-Hong Kong-Macao greater bay area", *Science of the Total Environment*, **717**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135187.
- [19] V.C. Shruti, et al. (2019), "Microplastics in freshwater sediments of Atoyac river basin, Puebla city, Mexico", *Sci. Total Environ.*, **654**, pp.154-163.
- [20] R.R. Hurley, et al. (2018), "Validation of a method for extracting microplastics from complex, organic-rich, environmental matrices", *Environ. Sci. Technol.*, **52**, pp.7409-7417.
- [21] A.S. Tagg, et al. (2015), "Identification and quantification of microplastics in wastewater using focal plane array-based reflectance micro-FT-IR imaging", *Analytical Chemistry*, **87**, pp.6032-6040.
- [22] R.C. Hale, et al. (2020), "A global perspective on microplastics", *Journal of Geophysical Research: Oceans*, **125**, DOI: 10.1029/2018JC014719.
- [23] J. Li, H. Liu, J. Paul Chen (2018), "Microplastics in freshwater systems: a review on occurrence, environmental effects, and methods for microplastics detection", *Water Research*, **137**, DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.056.
- [24] M. Zobkov, E. Esiukova (2017), "Microplastics in Baltic bottom sediments: quantification procedures and first results", *Marine Pollution Bulletin*, **114**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2016.10.060.
- [25] L. Rivoira, et al. (2020), "Microplastic in marine environment: reworking and optimisation of two analytical protocols for the extraction of microplastics from sediments and oysters", *MethodsX*, **7**, DOI: 10.1016/j.mex.2020.101116.
- [26] <https://aslopubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.4319/lom.2012.10.524>.
- [27] X. Zhu, et al. (2020), "Microplastic pollution in nearshore sediment from the bohai sea coastline", *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, DOI: 10.1007/s00128-020-02866-1.
- [28] S. Mariano, et al. (2021), "Micro and nanoplastics identification: classic methods and innovative detection techniques", *Frontiers in Toxicology*, **3**, DOI: 10.3389/ftox.2021.636640.
- [29] K. Kor, A. Ghazilou, H. Ershadifar (2020), "Microplastic pollution in the littoral sediments of the northern part of the Oman sea", *Marine Pollution Bulletin*, **155**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111166.
- [30] Quynh Anh Tran Nguyen, et al. (2020), "Characteristics of microplastics in shoreline sediments from a tropical and urbanized beach (Da Nang, Vietnam)", *Marine Pollution Bulletin*, **161**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2020.111768.
- [31] J.E. Martinelli Filho, R.C.P. Monteiro (2019), "Widespread microplastics distribution at an Amazon macrotidal sandy beach", *Marine Pollution Bulletin*, **145**, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2019.05.049.
- [32] X. Yu, et al. (2016), "Occurrence of microplastics in the beach sand of the Chinese inner sea: the Bohai sea", *Environ. Pollut.*, **214**, pp.722-730.
- [33] <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/density>.
- [34] A. Scudo, et al. (2017), *Intentionally Added Microplastics in Products*, Final Report of the Study on Behalf of the European Commission.
- [35] J. Wang, et al. (2019), "High levels of microplastic pollution in the sediments and benthic organisms of the South Yellow sea, China", *Sci. Total Environ.*, **651**, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.007.

Nghiên cứu xác định chỉ số COD, TOC theo phương pháp đo quang vùng tử ngoại và ứng dụng theo dõi quá trình phân hủy potassium hydrogen phthalate bằng hệ oxy hóa $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCO}_3^-$

Nguyễn Thị Bích Việt^{1*}, Nguyễn Bích Ngân¹, Trần Thị Thêu¹, Vũ Thị Diệu²

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Khoa Tự nhiên, Trường Cao đẳng Sư phạm Thái Bình

Ngày nhận bài 13/9/2021; ngày chuyển phản biện 17/9/2021; ngày nhận phản biện 15/10/2021; ngày chấp nhận đăng 22/10/2021

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, các chỉ số COD (nhu cầu oxy hóa học) và TOC (tổng carbon hữu cơ) trong hệ oxy hóa $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCO}_3^-$ chứa potassium hydrogen phthalate (KHP) được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ quang ở vùng tử ngoại - UV (260-310 nm) và các yếu tố ảnh hưởng tới độ hấp thụ quang như pH, nồng độ H_2O_2 được khảo sát. Các đường chuẩn xác định COD và TOC thu được lần lượt là: $\text{Abs} = (3,10 \pm 0,04) \times 10^{-3} \times \text{COD} - (0,015 \pm 0,003)$ ($R^2 = 0,9996$) với $\text{LOD} = 5,1 \text{ mg O}_2/\text{l}$ và $\text{LOQ} = 13,6 \text{ mg O}_2/\text{l}$; $\text{Abs} = (0,008 \pm 0,0001) \times \text{TOC} - (0,015 \pm 0,003)$ ($R^2 = 0,9996$) với $\text{LOD} = 1,6 \text{ mg/l}$ và $\text{LOQ} = 5,4 \text{ mg/l}$. Phương pháp này được ứng dụng để theo dõi sự phân hủy KHP bởi tác nhân oxy hóa HCO_4^- hình thành *in-situ* trong hệ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCO}_3^-$. Kết quả cho thấy, hiệu suất xử lý KHP tính theo COD và TOC của hệ oxy hóa này đạt khoảng 85% sau 90 phút chiếu tia UV. Phổ hấp thụ vùng UV và sắc ký đồ HPLC cho thấy, sản phẩm của quá trình phân hủy không còn hợp chất vòng thơm.

Từ khóa: chỉ số COD, hệ oxy hóa $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCO}_3^-$, KHP, phương pháp phổ hấp thụ UV, TOC.

Chỉ số phân loại: 1.5

Đặt vấn đề

Với tình trạng ô nhiễm nguồn nước đang ngày càng gia tăng, việc xử lý và theo dõi chất lượng có ý nghĩa quan trọng trong quản lý và bảo vệ tài nguyên nước. COD và TOC là hai chỉ số quan trọng dùng để đánh giá mức độ ô nhiễm chất hữu cơ trong nước. Các phương pháp tiêu chuẩn dùng để xác định hai chỉ số này thường đòi hỏi thời gian phân tích dài, cần sử dụng các thuốc thử độc hại hoặc có máy móc thiết bị chuyên dụng [1-3]. Ngoài ra, nếu quá trình xử lý chất hữu cơ trong nước thải có sử dụng các chất oxy hóa (như trong các hệ oxy hóa tiên tiến Fenton, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, O_3 ...) thì việc theo dõi 2 chỉ số COD, TOC bằng các phương pháp tiêu chuẩn sẽ bị ảnh hưởng bởi chính các tác nhân oxy hóa khử có trong hệ. Do vậy, việc nghiên cứu và phát triển các phương pháp phân tích đơn giản, thân thiện với môi trường, ít tốn thời gian, đặc biệt là khắc phục được các yếu tố ảnh hưởng đã và đang được quan tâm nghiên cứu. Do hầu hết các hợp chất hữu cơ không mang màu đều có UV nên phương pháp đo UV có thể là một trong những giải pháp thay thế khả thi trong việc xác định COD và TOC. Ưu điểm của phương pháp này là không cần xử lý mẫu bằng hóa chất hay nhiệt độ cao và có thể định lượng liên tục [4, 5]. Tuy nhiên, ngay cả các nghiên cứu sử dụng phương pháp đo quang ở nhiều bước sóng khác nhau trong vùng UV kết hợp thuật toán hồi quy đa biến [5], các yếu tố vô cơ có trong hệ đều có thể ảnh hưởng đến UV đo được. Vì vậy, việc đánh giá tính khả thi

của phương pháp phân tích này cho từng nguồn nước riêng biệt là cần thiết. Cụ thể, trong nghiên cứu này, đối tượng chất hữu cơ được sử dụng để phát triển phương pháp xác định chỉ số COD, TOC bằng phương pháp đo quang vùng UV là KHP, một carboxylic acid thơm hai chức khá bền, đồng thời cũng là chất chuẩn trong các quy trình chuẩn xác định COD, TOC [1, 2].

Bên cạnh đó, một trong những hệ oxy hóa nâng cao thân thiện với môi trường đang được quan tâm nghiên cứu trong xử lý ô nhiễm chất hữu cơ, đặc biệt là các chất màu dệt nhuộm, là sử dụng tác nhân oxy hóa peroxymonocarbonate HCO_4^- hình thành *in-situ* trong hệ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCO}_3^-$ [6]. Việc khoáng hóa các chất màu chứa hệ thơm liên hợp này thường phải đi qua quá trình phân hủy các hợp chất vòng thơm đơn giản như KHP, salicylic acid, phenol... Mục đích của nghiên cứu này là nhằm xây dựng một phương pháp đơn giản để phân tích nồng độ chất hữu cơ (đại diện là hợp chất KHP) thông qua chỉ số COD và TOC mà không cần qua giai đoạn xử lý mẫu hay đòi hỏi thiết bị chuyên dụng như trong các phương pháp tiêu chuẩn để xác định 2 chỉ số này. Vì vậy, nghiên cứu của chúng tôi tập trung vào 2 nhiệm vụ chính: (i) Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng như pH, nồng độ của hỗn hợp $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCO}_3^-$ tới việc xác định nồng độ KHP, chỉ số COD, TOC bằng phương pháp đo quang vùng UV ($\lambda_{\text{max}} = 273 \text{ nm}$); (ii) Áp dụng quy trình phân tích vào việc theo dõi quá trình phân hủy KHP bằng hệ oxy hóa $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCO}_3^-$.

*Tác giả liên hệ: Email: vietntb@hnue.edu.vn

COD, TOC determination using UV spectrophotometry and its application to monitor the potassium hydrogen phthalate degradation by H_2O_2 - HCO_3^- oxidation system

Thi Bích Việt Nguyen^{1*}, Bích Ngan Nguyễn¹,
Thi Thu Trần¹, Thi Diu Vũ²

¹Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education

²Faculty of Science, Thai Binh College of Education and Training

Received 13 September 2021; accepted 22 October 2021

Abstract:

In this study, the COD and TOC in H_2O_2 - HCO_3^- oxidation system containing potassium hydrogen phthalate were determined by UV spectrophotometry (260-310 nm). The pH and H_2O_2 concentrations were investigated as factors influencing the absorbance measurements. The obtained standard curves were $\text{Abs} = (3.10 \pm 0.04) \times 10^{-3} \times \text{COD} - (0.015 \pm 0.003)$ ($R^2 = 0.9996$) with LOD of 5.1 mg O_2/l and LOQ of 13.6 mg O_2/l , and $\text{Abs} = (0.008 \pm 0.0001) \times \text{TOC} - (0.015 \pm 0.003)$ ($R^2 = 0.9996$) with LOD of 1.6 mg/l and LOQ of 5.4 mg/l. The method was applied to monitor the degradation of potassium hydrogen phthalate by the H_2O_2 - HCO_3^- oxidation system. The results revealed that the COD and TOC removal efficiencies reached ~85% after 90 minutes of UVC irradiation. The UV spectra and HPLC chromatographs showed that no aromatic compounds were obtained in the degradation products.

Keywords: COD, H_2O_2 - HCO_3^- oxidation system, KHP, TOC, UV spectrophotometry.

Classification number: 1.5

Đối tượng và phương pháp

Dung dịch nghiên cứu kali hydrophthalate được pha hàng ngày từ dung dịch gốc 2.000 ppm; hỗn hợp chất oxy hoá H_2O_2 1,0 M - HCO_3^- 0,5 M được điều chế 50 phút trước khi sử dụng [6]; các dung dịch ion kim loại Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 50 ppm được pha ngay trước khi làm thí nghiệm từ dung dịch gốc 1.000 ppm. Các dung dịch để xác định giá trị COD đối chứng (theo phương pháp tiêu chuẩn) được chuẩn bị theo hướng dẫn trong TCVN 6491:1999 [1].

Để khảo sát ảnh hưởng của pH tới phổ hấp thụ vùng UV của KHP, pH của dung dịch trong khoảng 4-10 được điều chỉnh bằng máy đo Lab850 (điện cực BlueLine). Phổ hấp thụ được đo bằng máy UV-Vis Biochrom S60. Giá trị

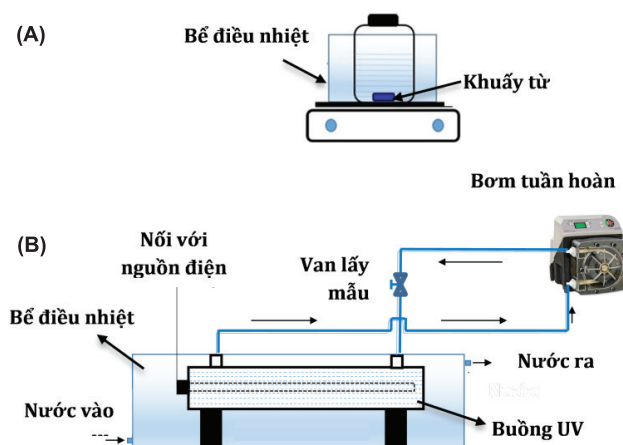
TOC đối chứng (theo phương pháp tiêu chuẩn) được đo trên máy Multi-N/C 2100 TOC analyser (Analytik Jena AG). Các điều kiện đo sắc ký HPLC-SPD M20A (Shimadzu): cột C18 (4,5×150 mm, 5 μm), pha động acetonitrile (ACN): đệm phosphate (PBS) 0,02 M (pH 4,7) là 30:70 (v/v), tốc độ dòng 1 ml/phút, nhiệt độ lò 40°C, thể tích bơm mẫu 20 μl và bước sóng 273 nm.

Đường chuẩn xác định KHP, COD, TOC bằng phương pháp đo quang UV

Khảo sát phổ hấp thụ vùng UV của dung dịch KHP 80 ppm với các thông số ảnh hưởng là pH (pH=4-10), nồng độ H_2O_2 (2-80 ppm). Đường chuẩn xác định KHP, COD, TOC được xây dựng trong khoảng nồng độ KHP từ 15 đến 100 ppm ở pH=8. Độ đúng, độ lặp và tái lặp của đường chuẩn được xác định theo AOAC [7].

Nghiên cứu sự phân hủy KHP bằng hệ H_2O_2 - HCO_3^-

Hệ phản ứng được thiết kế như ở hình 1 và các thí nghiệm được thiết kế theo [6]. Quy trình chung để nghiên cứu sự phân hủy KHP như sau: dung dịch tác nhân oxy hóa (H_2O_2 - HCO_3^-) được chuẩn bị bằng cách trộn H_2O_2 với HCO_3^- (theo tỷ lệ mol 1:2) 40 phút trước khi bắt đầu phản ứng. Sau đó, với thí nghiệm không chiếu bức xạ UV, hỗn hợp phản ứng được chuẩn bị bằng cách trộn dung dịch KHP với dung dịch chất oxy hoá, thêm xúc tác ion kim loại, điều chỉnh pH tới 8 bằng dung dịch NaOH 0,05 M trong bình phản ứng (hình 1A). Còn với thí nghiệm có bức xạ UV, hỗn hợp phản ứng được bơm tuần hoàn qua buồng UV (hình 1B). Nồng độ KHP còn lại theo thời gian được theo dõi bằng cách định kỳ lấy ~2 ml hỗn hợp phản ứng, loại bỏ H_2O_2 dư (do H_2O_2 cũng hấp thụ quang ở vùng 260-310 nm nên có thể gây cản trở việc định lượng KHP), rồi đo quang ở vùng UV (260-310 nm). Việc loại bỏ H_2O_2 dư được thực hiện bằng cách đun ở



Hình 1. Sơ đồ hệ phản ứng không bức xạ UV (A) và hệ phản ứng có bức xạ UV (B).

90°C trong 30 phút [8]. Trong quy trình này, các yếu tố ảnh hưởng đến sự phân hủy KHP đã được khảo sát gồm: xúc tác ion kim loại M^{2+} (lần lượt là Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} và hỗn hợp $Co^{2+}-Cu^{2+}$), nồng độ các chất trong hỗn hợp phản ứng và bức xạ UV.

Điều kiện khảo sát khả năng xúc tác của các ion kim loại: $[KHP]=80$ ppm, $[HCO_3^-]=3$ mM, $[H_2O_2]=6$ mM, pH=9,5, $[M^{2+}]=0,1$ ppm (hoặc hỗn hợp Co^{2+} 0,1 ppm - Cu^{2+} 0,1 ppm).

Điều kiện khảo sát sự phân hủy KHP với nồng độ chất oxy hóa lớn: $[HCO_3^-]=100$ mM, $[H_2O_2]=200$ mM, các điều kiện khác giữ nguyên.

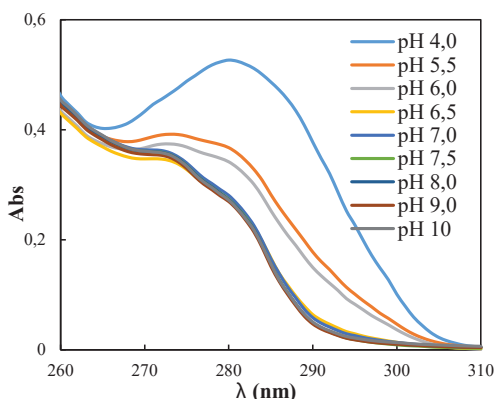
Điều kiện khảo sát ảnh hưởng của bức xạ UV: $[KHP]=80$ ppm, $[HCO_3^-]=3$ mM, $[H_2O_2]=6$ mM, $[Co^{2+}]=0,1$ ppm, pH=8, bức xạ UVC 12W ($\lambda_{max}=254$ nm, chiếu liên tục).

Giá trị COD và TOC của dung dịch KHP trong quá trình phân hủy được xác định bằng phương pháp đường chuẩn UV tại bước sóng tối ưu. Giá trị COD này được so sánh với giá trị xác định theo phương pháp tiêu chuẩn [1]. Giá trị TOC được so sánh với kết quả xác định trên máy đo chuyên dụng Multi-N/C 2100 TOC analyser. Các thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

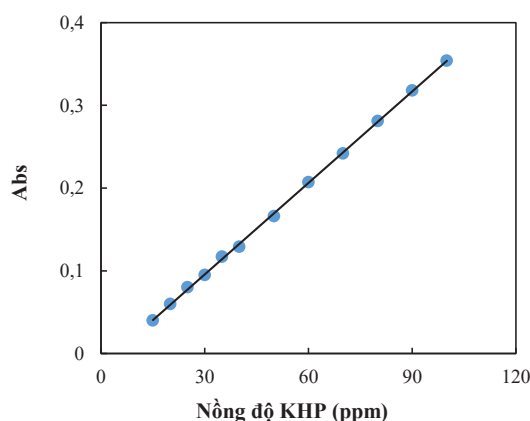
Kết quả và thảo luận

Đường chuẩn xác định nồng độ KHP, COD, TOC bằng phương pháp đo quang vùng UV ($\lambda=273$ nm)

UV của dung dịch KHP với nồng độ 80 ppm được khảo sát trong vùng UV từ 260 đến 310 nm ở các pH khác nhau (pH=4-10). Kết quả hình 2 cho thấy, bước sóng hấp thụ cực đại của KHP tại pH=4 là 280 nm, cực đại này giảm dần và dịch chuyển về phía bước sóng ngắn hơn khi tăng pH. Với các pH từ 5,5 đến 10, bước sóng hấp thụ cực đại duy trì ổn định ở 273 nm. Do vậy, UV ở bước sóng 273 nm được dùng để xây dựng đường chuẩn xác định nồng độ KHP trong môi trường pH=8, kết quả được thể hiện ở hình 3.



Hình 2. Phổ hấp thụ vùng UV của dung dịch KHP (80 ppm) ở các pH khác nhau.



Hình 3. Đường chuẩn xác định KHP.

Trong khoảng nồng độ KHP từ 15 đến 100 ppm, UV phụ thuộc tuyến tính vào KHP. Xử lý số liệu theo phương pháp bình phương tối thiểu (hàm LINEST-Excel) thu được các thông số thống kê của đường chuẩn như sau:

$$Abs = (3,68 \pm 0,05) \times 10^{-3} \times C_{KHP} - (0,015 \pm 0,003) \quad (1)$$

với $R^2=0,9996$. Giá trị LOD và LOQ xác định được tương ứng là 3,5 và 11,6 ppm.

Độ lặp, độ đúng của phương trình đường chuẩn được xác định cho kết quả CV=0,7%, độ tái lặp được xác định cho kết quả CV=2,59% (với độ tin cậy là 95%) là phù hợp với tiêu chuẩn của AOAC.

Trong các tài liệu tham khảo nghiên cứu xác định COD, TOC theo phương pháp đo quang UV sử dụng các thuật toán hồi quy đa biến [5] cho thấy, có thể sử dụng phương pháp đo phổ hấp thụ UV để xác định COD, TOC với độ chính xác và tin cậy cho phép. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, việc phân hủy KHP bằng hệ $H_2O_2-HCO_3^-$ với sự có mặt của H_2O_2 có thể ảnh hưởng đến giá trị UV tại vùng 260-310 nm. Dung dịch KHP 80 ppm khi có mặt H_2O_2 với nồng độ thay đổi từ 2 đến 80 ppm cho thấy, khi nồng độ H_2O_2 nhỏ hơn 20 ppm thì không ảnh hưởng đến UV của KHP ($SD < 3\%$).

Theo [1, 9], COD của dung dịch KHP 850 ppm là 1.000 mg/l, thay $C_{KHP}=850/1000 \times COD$ vào phương trình (1) thu được:

$$Abs = (3,10 \pm 0,04) \times 10^{-3} \times COD - (0,015 \pm 0,003) \quad (2)$$

với $R^2=0,9996$. Giá trị LOD và LOQ xác định được lần lượt là 5,1 và 13,6 mg O_2 /l.

Theo [3, 10], TOC của dung dịch KHP 204,22 ppm là 96 mg/l, thay $C_{KHP}=204,22/96 \times TOC$ vào phương trình (1) thu được:

$$Abs = (0,008 \pm 0,0001) \times TOC - (0,015 \pm 0,003) \quad (3)$$

với $R^2=0,9996$. Giá trị LOD và LOQ xác định được tương ứng 1,6 và 5,4 mg/l.

Tóm lại, có thể tóm tắt quy trình xác định COD và TOC

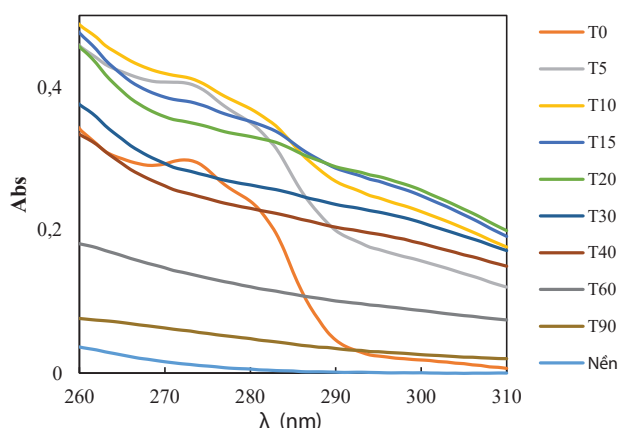
của mẫu phân tích như sau: i) Pha ít nhất 7 dung dịch chuẩn KHP có nồng độ trong khoảng 15-100 ppm bằng nước khử ion; ii) Đo UV (Abs) của các dung dịch này ở bước sóng 273 nm; iii) Thiết lập đường chuẩn sự phụ thuộc Abs = $axC_{KHP} + b$; iv) Quy đổi sang phương trình tính COD: Abs = $ax(850/1000)xCOD + b$; v) Quy đổi sang phương trình tính TOC: Abs = $ax(204,22/96) \times TOC + b$; vi) Đo UV Abs của dung dịch phân tích ở bước sóng 273 nm, thay giá trị Abs này vào phương trình ở bước iv và v thu được giá trị COD, TOC tương ứng.

Nghiên cứu sự phân huỷ KHP bằng hệ $H_2O_2-HCO_3^-$

Ảnh hưởng của xúc tác: theo [5], các ion kim loại có vai trò xúc tác trong quá trình phân huỷ các hợp chất hữu cơ bằng hệ $H_2O_2-HCO_3^-$. Các khảo sát phân huỷ KHP khi có mặt lần lượt các ion kim loại sau 120 phút cho thấy hầu như không có sự giảm nồng độ KHP ($CV < 0,5\%$). Tuy nhiên, các nghiên cứu khác của chúng tôi về khả năng phân huỷ chất màu của hệ $H_2O_2-HCO_3^-$ cho thấy vai trò đáng kể của ion Co^{2+} [6]. Do vậy, các nghiên cứu phân huỷ KHP vẫn được thực hiện khi có mặt Co^{2+} 0,1 ppm.

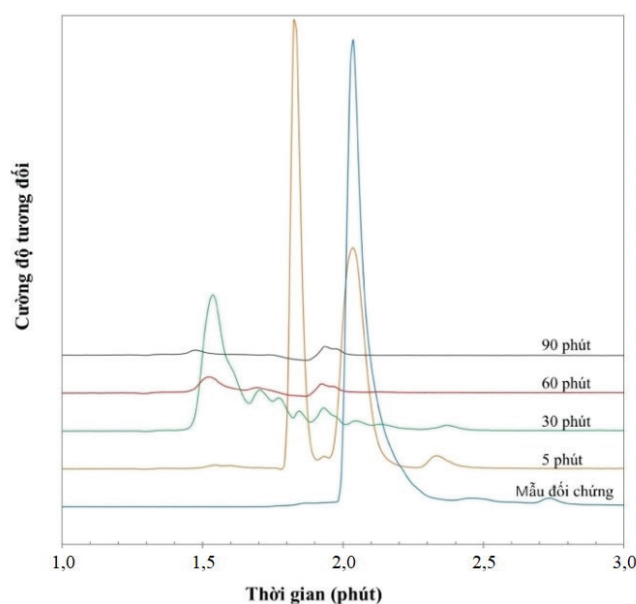
Ảnh hưởng của nồng độ chất oxy hóa: ở một điều kiện phản ứng tương đương với điều kiện phân huỷ chất màu Reactive Blue 19 [6], kết quả cho thấy, sự phân huỷ KHP bằng dung dịch chất oxy hóa ở nồng độ cao (HCO_3^- 100 mM, H_2O_2 200 mM) sau 120 phút là hầu như không đáng kể khi không chiếu bức xạ UV ($CV=3,1\%$).

Ảnh hưởng của bức xạ UV: ở điều kiện có chiếu UVC với sự có mặt của xúc tác Co^{2+} , phổ hấp thụ của hỗn hợp phản ứng phân huỷ KHP theo thời gian chiếu bức xạ được thể hiện ở hình 4. Kết quả cho thấy, sau 5 phút đã có sự phân huỷ KHP thành các hợp chất trung gian, làm cho phổ hấp thụ tại khoảng 260-310 nm tăng lên, nhưng vẫn còn quan sát thấy đỉnh hấp thụ của KHP tại 273 nm (và vai hấp thụ tại 280 nm) cho đến khi thời gian chiếu là 20 phút. Sau đó, các sản phẩm trung gian tiếp tục phân huỷ và phổ hấp thụ giảm dần về giá trị nền.



Hình 4. Phổ hấp thụ vùng UV (260-310 nm) của hệ KHP, $H_2O_2-HCO_3^-$, Co^{2+} ở các thời gian chiếu UV khác nhau (0-90 phút).

Kết quả tương tự cũng được quan sát thấy trong sắc ký đồ HPLC được thể hiện ở hình 5. Hơn nữa, sắc ký đồ của hỗn hợp phản ứng sau 90 phút chiếu UV cho thấy không còn các hợp chất trung gian hấp thụ tại 273 nm, bao gồm cả các hợp chất có vòng thơm.



Hình 5. Sắc ký đồ của hệ KHP, $H_2O_2-HCO_3^-$, Co^{2+} ở thời gian chiếu UV khác nhau.

Từ các kết quả trên cho thấy, việc phân huỷ KHP bởi hệ $H_2O_2-HCO_3^-$ có vai trò đặc biệt của bức xạ UV và cần được nghiên cứu tiếp về ảnh hưởng của cấu trúc, đặc biệt là nhóm chức và vị trí của nhóm chức trên vòng thơm.

Xác định COD và TOC: hỗn hợp phản ứng KHP 80 ppm, H_2O_2 3 mM- HCO_3^- 6 mM, Co^{2+} 0,1 ppm (giá trị lý thuyết: COD=94,1 mg O_2/l , TOC=37,6 mg/l) khi được chiếu bức xạ UV cho thấy, ở giai đoạn trung gian của quá trình phân huỷ, các sản phẩm trung gian cũng hấp thụ trong vùng bước sóng khảo sát. Do vậy, chỉ số COD, TOC được xác định theo đường chuẩn 2 và 3 và theo phương pháp đối chứng chỉ được áp dụng với mẫu KHP sau thời gian chiếu UV 90 phút. Các giá trị này được so sánh với các giá trị COD, TOC tính theo lý thuyết của dung dịch đối chứng khi chưa chiếu UV (bảng 1).

Bảng 1. Giá trị COD, TOC của hỗn hợp phản ứng.

	Hỗn hợp ban đầu	Hỗn hợp phản ứng
COD lý thuyết	94,1	-
COD (theo công thức 2)	-	13,2±0,5
COD đối chứng	-	14,4±0,5
TOC lý thuyết	37,6	-
TOC (theo công thức 3)	-	5,2±0,3
TOC đối chứng	-	7,8±0,4

Từ các kết quả này cho thấy, sự phù hợp của phương pháp xác định COD, TOC theo phương pháp đo quang vùng UV với đối chứng. Lưu ý, chỉ số COD xác định theo [1] với mẫu đã được loại bỏ lượng H_2O_2 dư, nên giá trị xác định COD theo 2 phương pháp là khá phù hợp. Giá trị TOC đối chứng được xác định theo phương pháp oxy hoá nhiệt và được tính bằng hiệu của giá trị TC (tổng carbon) và IC (carbon vô cơ) có giá trị cao hơn so với phương pháp xác định theo đường chuẩn 3. Điều này có thể do lượng dư HCO_3^- còn lại trong hỗn hợp phản ứng. Sự loại bỏ COD, TOC của dung dịch KHP ở điều kiện này đạt ~85%. Tuy nhiên, khi xác định COD, TOC theo phương pháp đo quang vùng UV (đường chuẩn 2 và 3), giới hạn LOQ tương ứng là 13,6 mg O_2/l và 5,4 mg/l, nên giá trị COD, TOC (bảng 1) bị giới hạn bởi các LOQ này và hiệu suất loại COD, TOC chỉ xác định được tối đa là ~85%. Trên thực tế, hiệu suất phân huỷ KHP có thể còn đạt được cao hơn như kết quả HPLC đã chỉ ra.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, đường chuẩn xác định COD, TOC theo phương pháp đo quang vùng UV ($\lambda_{max}=273$ nm) được xây dựng và đánh giá, các đường chuẩn thu được lần lượt là $Abs = (3,10 \pm 0,04) \times 10^{-3} \times COD - (0,015 \pm 0,003)$ và $Abs = (0,008 \pm 0,0001) \times TOC - (0,015 \pm 0,003)$. Phương pháp này được áp dụng để theo dõi và đánh giá quá trình phân huỷ KHP bằng hệ $H_2O_2-HCO_3^-$. Kết quả cho thấy, ở điều kiện có xúc tác ion kim loại (0,1 ppm) và pH=8, sự phân huỷ KHP là gần như không đáng kể khi không chiếu bức xạ UV, kể cả với nồng độ chất oxy hoá cao. Tuy nhiên, khi chiếu bức xạ UV, hiệu suất phân huỷ có thể đạt ~85% sau thời gian 90 phút. Kết quả phân tích sắc ký HPLC cho thấy, sản phẩm của quá trình phân huỷ không còn hợp chất vòng thơm. KHP là một dẫn xuất thơm đơn giản, tuy nhiên với cấu trúc chứa 2 nhóm chức carboxylate ở vị trí *ortho*- có thể là một trong những hợp chất trung gian trong quá trình phân huỷ các chất màu chứa vòng thơm và cần được nghiên cứu thêm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường (1999a), *TCVN 6491:1999 Chất lượng nước - Xác định nhu cầu oxy hoá học (COD)*.
- [2] Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường (1993), *TCVN 6186:1996 Chất lượng nước - Xác định chỉ số pemanganat*.
- [3] Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường (1999b), *TCVN 6634:2000 Chất lượng nước - Xác định carbon hữu cơ tổng số (TOC) và carbon hữu cơ hòa tan (DOC)*.
- [4] C. Kim, T. Ji, J.B. Eom (2018), "Determination of organic compounds in water using ultraviolet LED", *Measurement Science and Technology*, **29**(4), DOI: 10.1088/1361-6501/aaa364.
- [5] Nguyễn Thị Ngọc Anh, Tạ Thị Thảo, Trần Mạnh Đạt (2016), "Xác định đồng thời COD và Nitrat trong nước thải sinh hoạt bằng phương pháp trắc quang kết hợp với thuật toán hồi quy đa biến", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **58**(9), tr.10-14.
- [6] T.B.V. Nguyen, N.N. Bich, N.D. Vu, H.H. Phuong, H.N. Thi (2021), "Degradation of reactive blue 19 (RB19) by a green process based on peroxy-monocarbonate oxidation system", *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, **2021**, DOI: 10.1155/2021/6696600.
- [7] AOAC (2016), *Guidelines for Standard Method Performance Requirements, Official Methods of Analysis Appendix F*.
- [8] C.C. Lin, F.R. Smith, N. Ichikawa, T. Baba, M. Itow (1991), "Decomposition of hydrogen peroxide in aqueous solutions at elevated temperatures", *International Journal of Chemical Kinetics*, **3**(11), pp.971-987.
- [9] US Environmental Protection Agency (1993), *Method 410.4: the Determination of Chemical Oxygen Demand by Semi - Automated Colorimetry*.
- [10] US Environmental Protection Agency (2009), *Method 415.3: Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254 nm in Source Water and Drinking Water*.

Sự phân bố theo không gian của asen trong nước dưới đất ở khu vực tây bắc Hà Nội

Vũ Thị Duyên¹, Trần Thị Mai², Phạm Thị Kim Trang², Vi Mai Lan²,
Đào Mạnh Phú³, Phạm Hùng Việt^{1*}, Dieke Postma⁴

¹Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định môi trường và an toàn thực phẩm (KLATEFOS),

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển bền vững (CETASD), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

³Trung tâm Quan trắc Môi trường, Bộ Tài nguyên và Môi trường

⁴Viện Khảo sát Địa chất Đan Mạch và Greenland (GEUS)

Ngày nhận bài 6/9/2021; ngày chuyển phản biện 10/9/2021; ngày nhận phản biện 12/10/2021; ngày chấp nhận đăng 18/10/2021

Tóm tắt:

Ô nhiễm asen (As) trong nước dưới đất thường được tìm thấy ở các vùng đồng bằng bồi tích thuộc lưu vực các con sông lớn, trong đó vùng Đồng bằng sông Hồng cũng được báo cáo bị ô nhiễm với nồng độ cao của As. Trong nghiên cứu này, nước dưới đất từ 50 giếng nhà dân được thu thập để nghiên cứu sự phân bố theo không gian của As ở khu vực tây bắc Hà Nội. Kết quả chỉ ra rằng, As trong nước dưới đất ở khu vực này nằm trong khoảng <5 đến 334 $\mu\text{g/l}$, trong đó có tới 62% số giếng nghiên cứu vượt quá tiêu chuẩn cho phép của Tổ chức Y tế thế giới (WHO) về nồng độ As trong nước uống (10 $\mu\text{g/l}$). As trong nước dưới đất ở khu vực nghiên cứu phân bố không đều theo không gian, tập trung ở một dải hẹp giữa sông Hồng và sông Đáy. Sự phân bố này của As được xác định có thể liên quan đến tuổi trầm tích, cùng sự xuất hiện xen kẽ các dải trầm tích có niên đại khác nhau, đồng thời cũng liên quan đến hướng dòng chảy nước dưới đất và sự xuất hiện của cửa sổ địa chất thủy văn trong khu vực nghiên cứu. Nguyên nhân cho sự có mặt của As với nồng độ cao trong khu vực nghiên cứu là do quá trình khử hòa tan các khoáng chứa As trong môi trường khử cùng sự có mặt của vật chất hữu cơ.

Từ khóa: nước dưới đất, ô nhiễm asen, phân bố theo không gian, tây bắc Hà Nội.

Chỉ số phân loại: 1.5

Đặt vấn đề

Nước dưới đất bị ô nhiễm bởi As vẫn là vấn đề môi trường được quan tâm dù đã được nghiên cứu trong hơn hai thập kỷ gần đây. As được biết đến như là một chất gây ung thư nổi tiếng, là “vua của các chất độc”, việc phơi nhiễm và hấp thụ As trong thời gian dài (5-10 năm) thông qua thực phẩm và đặc biệt là nước uống có thể dẫn đến nhiễm độc mạn tính và dẫn đến các bệnh như ung thư da, nội tạng (phổi, bàng quang, thận) [1]. Do độc tính của As tới sức khỏe con người kể cả ở liều lượng thấp, nên chất này nằm trong danh sách các nguyên tố cần kiểm tra khi đánh giá chất lượng nước, đặc biệt là nước ăn uống. WHO đã giới hạn nồng độ tiêu chuẩn của As trong nước ăn uống là 10 $\mu\text{g/l}$ [2].

Hiện trạng ô nhiễm As trong nước dưới đất đã được phát hiện và công bố ở khá nhiều nơi trên thế giới như Argentina, Mexico, Chile, Hungary... Trong đó, khu vực Nam Á và Đông Nam Á bao gồm các vùng đồng bằng ở Bangladesh, Ấn Độ (Tây Bengal) và Việt Nam là những khu vực điển hình của vấn đề ô nhiễm As trong nước dưới đất [1, 3, 4].

Trong số các quốc gia phát hiện thấy ô nhiễm As trong nước dưới đất thì vùng châu thổ thuộc Bangladesh và

Tây Bengal, Ấn Độ là có mức độ nghiêm trọng nhất [4]. Khoảng nồng độ As trong nước dưới đất ở những khu vực bị ảnh hưởng được báo cáo cho khu vực này biến đổi trong khoảng rộng từ <0,5 đến 3.200 $\mu\text{g/l}$. Trong đó, phía đông nam Bangladesh là nơi bị ảnh hưởng xấu nhất với một vài huyện có hơn 90% số giếng bị ô nhiễm [3]. Trong một báo cáo được công bố bởi Chowdhury và cs (2000) [5] cho thấy, nước dưới đất ở Tây Bengal, Ấn Độ và Bangladesh bị ô nhiễm As và dân số nằm trong vùng ảnh hưởng của hai khu vực này tương ứng là 42,7 và 79,9 triệu người. Trong đó có 9/18 huyện ở Tây Bengal có nồng độ As vượt quá 50 $\mu\text{g/l}$, còn ở Bangladesh con số này là 42/64 huyện [5].

Ở Việt Nam, nghiên cứu về ô nhiễm As ở vùng thuộc Đồng bằng sông Hồng lần đầu tiên được công bố vào năm 2001 bởi Berg và cs [4]. Nghiên cứu này chỉ ra rằng, các tầng chứa nước ở Đồng bằng sông Hồng bị ô nhiễm bởi As với nồng độ lên tới hơn 3.000 $\mu\text{g/l}$, trong đó nước dưới đất tầng nông ở Hà Nội có nồng độ As trong khoảng 240-320 $\mu\text{g/l}$ [4]. Một loạt các nghiên cứu về As trong nước dưới đất đã được thực hiện ở Hà Nội và toàn khu vực Đồng bằng sông Hồng [6-9]. Một khảo sát trên diện rộng đối với toàn bộ vùng Đồng bằng sông Hồng được công bố vào năm 2011

*Tác giả liên hệ: Email: vietph@vnu.edu.vn

Spatial distribution of arsenic in groundwater in the northwestern Hanoi

Thi Duyen Vu¹, Thi Mai Tran², Thi Kim Trang Pham²,
Mai Lan Vi², Manh Phu Dao³, Hung Viet Pham^{1*},
Dieke Postma⁴

¹Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), University of Science, Vietnam National University, Hanoi

²Research Centre for Environmental Technology and Sustainable Development (CETASD), University of Science, Vietnam National University, Hanoi

³Centre for Environmental Monitoring, Ministry of Natural Resources and Environment

⁴Geological Survey of Denmark and Greenland (GEUS), Denmark

Received 6 September 2021; accepted 18 October 2021

Abstract:

Arsenic contamination in groundwater is commonly found in alluvial plains of major river basins, in which the Red river delta has also been reported to be contaminated with high levels of arsenic. In this study, groundwater from 50 household wells was collected to study the spatial distribution of arsenic in northwestern Hanoi. The results showed that arsenic concentration in groundwater varied in a wide range of less than 5 to 334 $\mu\text{g/l}$, of which up 62% of the wells exceeded the WHO guideline value of 10 $\mu\text{g/l}$ for arsenic content in drinking water. Arsenic groundwater in this area is unevenly distributed throughout the area, high arsenic concentrations are found in a narrow band between Red river and Day river. This pattern of arsenic distribution is strongly related to the sediment age, sedimentary processes, and it is also modified by local groundwater flow parts and the occurrence of hydraulic connection between aquifers, which are observed in the study area. Arsenic is released into the groundwater during the reductive dissolution of arsenic-bearing minerals under the presence of organic matter.

Keywords: arsenic contamination, groundwater, northwestern Hanoi, spatial distribution.

Classification number: 1.5

bởi Winkel và cs [8] cho thấy, khoảng 27% số giếng có nồng độ As vượt quá tiêu chuẩn của WHO. Nghiên cứu này còn chỉ ra các giếng có nồng độ As cao tập trung chủ yếu ở các khu vực đông dân cư dọc theo sông Hồng như Hà Nội, Hà Nam, Nam Định, Hưng Yên, Thái Bình [8]. Không chỉ vùng Đồng bằng sông Hồng, nước dưới đất tại vùng Đồng bằng sông Mê Kông cũng được báo cáo bị ô nhiễm với As. Nghiên cứu của Berg và cs (2007) [10] cho thấy, trong 112 mẫu nước dưới đất ở 2 tỉnh An Giang và Đồng Tháp có nồng độ As trong khoảng <1 đến 845 $\mu\text{g/l}$ [10]. Tuy nhiên, mức độ ô nhiễm ở vùng Đồng bằng sông Hồng là nghiêm trọng hơn.

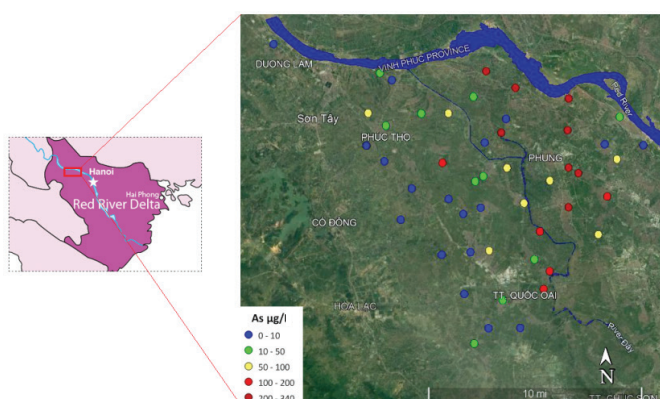
Mặc dù vấn đề ô nhiễm As đã được nghiên cứu trong hơn 2 thập kỷ qua, nhưng vẫn còn nhiều câu hỏi chưa được giải đáp. Các giả thuyết đã được đưa ra về nguyên nhân sự có mặt của As trong nước dưới đất chưa hoàn toàn phù hợp với tất cả các tầng chứa nước bị ô nhiễm As [6, 11]. Ngoài ra, các hoạt động do con người gây ra (khai thác nước, các hoạt động nông nghiệp, công nghiệp, xây dựng, đô thị hóa...) có thể ảnh hưởng và gây ra những tác động nhất định đến sự có mặt, giải phóng và phân bố As trong nước dưới đất vẫn chưa được nghiên cứu kỹ.

Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá hiện trạng ô nhiễm As trong nước dưới đất cũng như sự phân bố của As trong nước dưới đất theo không gian ở khu vực nhỏ thuộc vùng thượng lưu Đồng bằng sông Hồng ở phía tây bắc cách trung tâm Hà Nội khoảng 30 km. Đồng thời, góp phần vào việc tìm hiểu nguyên nhân gây ô nhiễm As ở khu vực này từ mối liên quan giữa As và các thành phần hóa học khác trong nước dưới đất.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Khu vực nghiên cứu

Khu vực nghiên cứu nằm ở thượng nguồn vùng Đồng bằng sông Hồng, phía tây bắc Hà Nội, giữa núi Ba Vì và bờ phải sông Hồng và một phần thượng nguồn sông Đáy (hình 1). Đây là khu vực có địa hình thấp dần từ tây bắc xuống đông nam do tiếp giáp với khu vực có núi cao ở phía đông bắc và tây bắc, đồng thời tiếp giáp với khu vực địa hình bằng phẳng ở phía đông nam. Khu vực nghiên cứu có hệ thống thủy địa hóa khá phức tạp với sự xuất hiện của những dải trầm tích phù sa già bị xói mòn nằm xen kẽ giữa dải trầm tích trẻ bao phủ bởi cát và sét lắng đọng [12, 13]. Ngoài ra, khu vực này có mật độ dân số không quá cao so với khu vực nội thành, đồng thời ít xảy ra các hoạt động khai thác nước dưới đất cho tưới tiêu nông nghiệp và sinh hoạt. Do đó, nước dưới đất ở khu vực này vẫn còn nguyên sơ, ít bị ảnh hưởng bởi các hoạt động của con người dẫn đến sự thay đổi các điều kiện tự nhiên của nước dưới đất và tầng chứa nước.



Hình 1. Địa điểm nghiên cứu và vị trí các giếng lấy mẫu nước dưới đất.

Lấy và bảo quản mẫu

Trong nghiên cứu này, tổng cộng 50 mẫu nước dưới đất từ các giếng nhà dân có độ sâu 12-80 m được thu thập trong tháng 4/2014 trên một vùng tam giác rộng 350 km² thuộc thượng lưu Đồng bằng sông Hồng ở phía tây bắc Hà Nội (gồm các huyện Ba Vì, Phúc Thọ, Thạch Thất, Đan Phượng, Quốc Oai, Hoài Đức), với mật độ 7 km²/mẫu.

Việc lấy và bảo quản mẫu cho các phân tích anion và cation được thực hiện theo [14]. Cần nói thêm rằng, các mẫu cho phân tích anion và cation đều được đựng trong lọ nhựa polypropylene (PP) đã được làm sạch trước đó ở phòng thí nghiệm. Các điện cực dùng trong xác định các thông số hiện trường như nhiệt độ, pH, độ dẫn điện (EC) và nồng độ oxy hòa tan (DO) (HQ40d, Hach và Mettler-Toledo) đều được hiệu chuẩn và kiểm tra độ chính xác với các dung dịch đệm tương ứng trước khi thực hiện lấy mẫu hàng ngày. Các mẫu sau khi lấy được giữ lạnh trực tiếp tại hiện trường và bảo quản trong tủ lạnh ở 4°C trong phòng thí nghiệm cho tới khi phân tích.

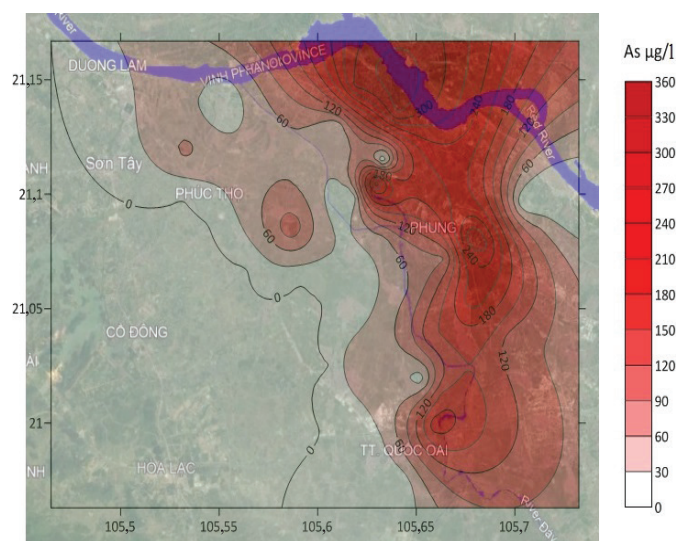
Phân tích mẫu

Các mẫu nước dưới đất sau khi đem về được bảo quản trong tủ lạnh ở phòng thí nghiệm và phân tích các cation như As, Fe, Mn bằng AAS; các anion như SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ bằng sắc ký ion và các ion NH₄⁺ và PO₄³⁻ bằng UV ngay sau đó. Các phương pháp và công cụ phân tích được sử dụng trong nghiên cứu này đã được mô tả chi tiết trong công bố trước đó [14]. Ngoài ra, các mẫu kiểm chứng gồm dung dịch đa anion PIA (Shimadzu), các mẫu kiểm chứng nội bộ ARS (chứng nhận về nồng độ các ion tham chiếu được cung cấp bởi Viện Khoa học Công nghệ nước Thụy Sĩ) luôn được đo kèm trong quá trình phân tích mẫu thật với độ thu hồi của các thông số nằm trong khoảng 90-110% và độ lệch chuẩn tương đối (RSD, %) của 3 lần đo lặp mẫu luôn nhỏ hơn 5%.

Kết quả và thảo luận

Nồng độ As tổng trong nước dưới đất ở khu vực nghiên cứu nằm trong khoảng <5 đến 334 µg/l. Trong đó, có tới

62% số giếng (31/50 giếng) có nồng độ As vượt quá tiêu chuẩn về nồng độ cho phép của As trong nước ăn uống theo tiêu chuẩn của WHO và Bộ Y tế là 10 µg/l. Nếu xét theo tiêu chuẩn của WHO và cả tiêu chuẩn của Bộ Tài nguyên và Môi trường về chất lượng nước dưới đất đối với As là 50 µg/l thì vẫn có tới 42% số giếng (21/50 giếng) vượt quá tiêu chuẩn này [2, 15, 16]. Ngoài tiêu chuẩn về As, nước dưới đất tại khu vực này còn vượt quá tiêu chuẩn cho phép về nồng độ Fe, Mn và ammonium của Bộ Y tế đối với nước uống. Cụ thể, có tới 74% (37/50 giếng), 44% (22/50 giếng) và 48% (24/50 giếng) số giếng vượt quá các tiêu chuẩn này. Do đó, hầu hết nước dưới đất từ các giếng đã được thu thập trong khu vực nghiên cứu là không phù hợp cho mục đích ăn uống.

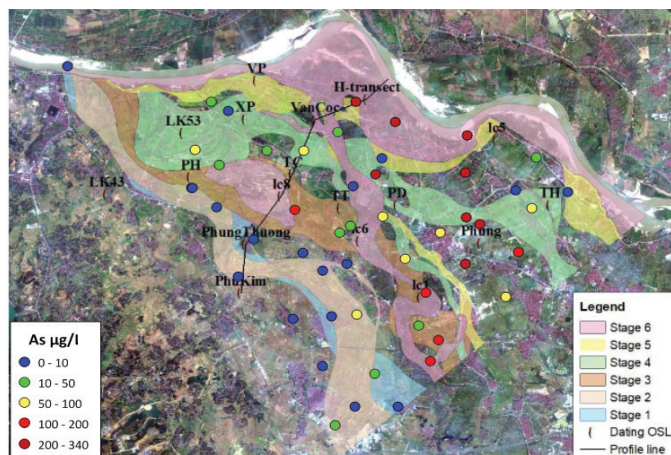


Hình 2. Sự phân bố As trong nước dưới đất tại khu vực nghiên cứu theo không gian.

Về sự phân bố As theo không gian, từ hình 2 có thể thấy As trong nước dưới đất ở khu vực này phân bố chủ yếu theo một dải hẹp ở vùng giữa sông Hồng và sông Đáy, đặc biệt giếng có nồng độ As cao nhất được tìm thấy ở gần khúc quanh của sông Hồng. Mặc dù mẫu nước này được thu thập từ các giếng khoan có độ sâu trong khoảng 12-80 m, nhưng các kết quả tìm được không cho thấy bất cứ một quy luật nào trong mối liên hệ giữa nồng độ As và độ sâu.

Một mô hình tương tự về sự phân bố As trong nước dưới đất theo không gian cũng được báo cáo trong một nghiên cứu của Dao Viet Nga và cs (2017) [11]. Trong công bố này, kết quả nghiên cứu về sự phân bố As theo không gian ở các chùm giếng thuộc 4 điểm khác nhau trong một mặt cắt cũng ở phía tây bắc Hà Nội cho thấy, càng gần sông Hồng thì nồng độ As trong nước dưới đất càng cao và ngược lại những giếng xa sông Hồng thường có nồng độ As thấp hơn. Cũng trong nghiên cứu này, kết quả còn cho thấy ở những điểm gần sông thì nồng độ As tăng theo độ sâu, tức là càng xuống sâu thì nồng độ As càng cao.

Trong công bố năm 2012 của Postma và cs [17] và năm 2018 của Sơ và cs [18], về sự phân bố theo không gian của As trong nước dưới đất dọc theo 4 điểm thuộc một mặt cắt gần khu vực nghiên cứu cho thấy, tuổi của trầm tích là yếu tố quyết định nồng độ As trong nước dưới đất. Cụ thể, theo các nghiên cứu này, nơi nào có trầm tích tuổi càng trẻ thì nồng độ As trong nước dưới đất ở nơi đó càng cao và ngược lại.



Hình 3. Sự xen kẽ các dải trầm tích có tuổi địa chất khác nhau và mối tương quan với nồng độ As trong nước dưới đất (tham khảo và bổ sung từ Dang Tran Trung và cs (2020) [13]).

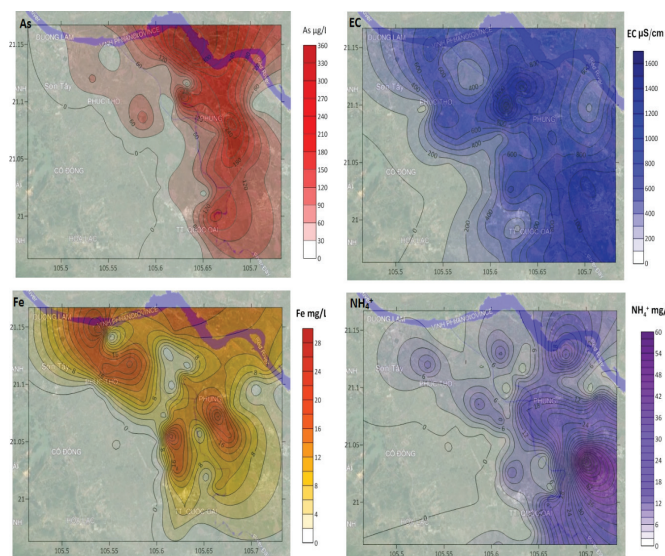
Dựa trên nghiên cứu về sự phát triển địa chất thủy văn vùng Đồng bằng sông Hồng thì ở khu vực nghiên cứu có sự xen kẽ của những dải trầm tích có độ tuổi khác nhau, do quá trình bồi tụ và xói mòn phức tạp (hình 3). Theo đó, trầm tích ở khu vực nghiên cứu được chia thành 6 giai đoạn, trong đó trầm tích thuộc giai đoạn sớm nhất (giai đoạn 1) có độ tuổi khoảng 5.900 năm; trầm tích giai đoạn muộn nhất (giai đoạn 6) trong quá trình hình thành có độ tuổi ít hơn 1.000 năm; trầm tích thuộc các giai đoạn còn lại có niên đại trong khoảng 3.500 năm [12, 13]. Từ các dải trầm tích với niên đại khác nhau này và nồng độ As trong các mẫu đã đo được ở khu vực nghiên cứu có thể thấy một kết quả tương tự như công bố của Postma và cs (2012) [17], đó là những giếng có nồng độ As cao thường được tìm thấy ở nơi có dải trầm tích trẻ (với niên đại nhỏ hơn 1.000 năm), ngược lại, các giếng có nồng độ As thấp thường tập trung ở vùng có dải trầm tích già. Qua đó có thể tái khẳng định rằng, tuổi của trầm tích là một trong những yếu tố quan trọng quyết định sự phân bố, hay nói cách khác là quyết định nồng độ As trong nước dưới đất.

Ngoài sự xen kẽ của các dải trầm tích có niên đại khác nhau, khu vực nghiên cứu còn xuất hiện 2 hệ thống dòng chảy khác nhau, một là từ nước dưới đất tầng nông về phía nước mặt và hướng còn lại là từ nước dưới đất tầng sâu đi vào sông Hồng. Ngoài ra, các cửa sổ địa chất thủy văn cũng xuất hiện ở vùng trung tâm của khu vực nghiên cứu do sự xói mòn trầm tích Pleistocene. Sự xuất hiện cửa sổ địa chất thủy văn này làm cho nước dưới đất tầng nông chảy về tầng chứa nước sâu hơn và sự thay đổi hướng dòng chảy của nước dưới đất tầng nông này thay đổi theo chu kỳ và lưu

lượng nước mưa hàng năm [12]. Điều này có thể giải thích tại sao ngoài các giếng tuân theo quy luật nồng độ As - niên đại trầm tích thì vẫn còn một số ngoại lệ, đó là một số giếng có nồng độ As cao nhưng trầm tích xung quanh lại có niên đại lớn (trầm tích già) và sự phân bố không theo quy luật của As và độ sâu như đã chỉ ra.

As là một nguyên tố thường được tìm thấy có mặt tự nhiên trong lớp vỏ của trái đất, đặc biệt nó thường tồn tại ở dạng hợp chất với nồng độ khá lớn trong các khoáng chất và các loại trầm tích [3]. Ở trạng thái tự nhiên, As là vô hại, tuy nhiên nếu As giải phóng ra nước hoặc đi vào chuỗi thức ăn thì nó có thể gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người. Nguyên nhân về sự có mặt của As trong nước dưới đất được chấp nhận rộng rãi nhất bởi các nhà nghiên cứu đó là As được giải phóng ra từ trầm tích và đi vào nước dưới đất [6]. Trong đó, cơ chế giải phóng As thông qua quá trình khử hòa tan các khoáng chứa As ở điều kiện khử thường được báo cáo trong các nghiên cứu về ô nhiễm As trong nước dưới đất ở các vùng đồng bằng ngập lụt, như ở Việt Nam, Bangladesh, Tây Bengal (Ấn Độ) và một số nơi khác [3]. Qua đó có thể thấy, điều kiện khử của tầng chứa nước là một trong những điều kiện đóng vai trò quan trọng trong quá trình khởi động việc giải phóng As từ trầm tích ra nước dưới đất. Sự có mặt của vật chất hữu cơ thông qua quá trình bồi tụ nhanh chóng và chôn vùi trầm tích ở lưu vực sông lớn với các khúc quanh rộng kèm theo tải lượng trầm tích lớn, sẽ dẫn đến một loạt các phản ứng oxy hóa khử phức tạp xảy ra, làm cho nước dưới đất có tính khử. Điều kiện khử của nước dưới đất thường được thể hiện qua một số thông số như nồng độ thấp của oxy hòa tan (DO), SO_4^{2-} , NO_3^- , Eh kèm theo đó là nồng độ cao của Fe^{2+} , Mn^{2+} , có thể có NH_4^+ , H_2S và CH_4 , các chỉ số này được coi như chỉ thị cho môi trường khử của tầng chứa nước [19].

Mặc dù trong nghiên cứu này hàm lượng C hữu cơ hòa tan chưa được khảo sát, nhưng giá trị độ dẫn (EC) còn được coi là một chỉ thị gián tiếp cho hàm lượng vật chất hữu cơ trong trầm tích đã được ghi đo. Do nồng độ cao của vật chất hữu cơ sẽ dẫn đến quá trình phân hủy và giải phóng CO_2 vào nước dưới đất, CO_2 được sinh ra sẽ tham gia vào quá trình khử hòa tan các khoáng và do đó làm tăng giá trị EC [19]. Từ kết quả đo được tại hiện trường, giá trị EC của các giếng nghiên cứu nằm trong khoảng 43-1.573 $\mu\text{S}/\text{cm}$ và những giếng ở hai bên bờ sông Hồng và sông Đáy có giá trị EC cao hơn so với các giếng còn lại (hình 4). Qua đó cho thấy, lượng vật chất hữu cơ ở hai bên bờ sông Hồng và sông Đáy có vẻ cao hơn so với nơi khác trong khu vực nghiên cứu. Ngoài giá trị EC liên quan đến vật chất hữu cơ thì các chỉ thị khác, gồm nồng độ thấp của DO, NO_3^- , SO_4^{2-} , nồng độ cao của Fe, Mn, NH_4^+ cũng được thừa nhận ở khu vực nghiên cứu [14]. Cụ thể, DO biến động trong khoảng 0,4-4,3 mg/l, SO_4^{2-} < 0,5 đến 74,6 mg/l, NO_3^- < 0,5 đến 132,9 mg/l, Fe < 0,25 đến 32,2 mg/l, Mn < 0,1 đến 4,5 mg/l và NH_4^+ < 0,2 đến 59 mg/l. Đặc biệt, các giếng có nồng độ cao đối với Fe và NH_4^+ cũng tập trung chủ yếu ở dải giữa sông Hồng và sông Đáy (hình 4). Qua đó có thể thấy, As có mối tương



Hình 4. Bản đồ phân bố As, Fe và NH_4^+ trong nước dưới đất ở khu vực nghiên cứu (tham khảo và bổ sung từ Phạm Hùng Việt và cs [14]).

quan nghịch với SO_4^{2-} và NO_3^- và một phần nào đó tương quan thuận với Fe và NH_4^+ [14]. Từ các chỉ thị cho thấy, nước dưới đất ở khu vực nghiên cứu là có tính khử, kết hợp với mối tương quan thuận của As và Fe, NH_4^+ và EC có thể khẳng định lại rằng, As trong nước dưới đất ở khu vực nghiên cứu được giải phóng từ trầm tích thông qua quá trình khử hòa tan các khoáng chứa As dưới sự có mặt của vật chất hữu cơ. Cơ chế tương tự cũng được báo cáo trong nghiên cứu của Dao Viet Nga và cs (2017) [11], Postma và cs (2012) [17] và Sørensen và cs (2018) [18].

Kết luận

Nồng độ As tổng trong nước dưới đất ở khu vực nghiên cứu biến đổi trong khoảng <5 đến 334 µg/l, hầu hết nước dưới đất từ các giếng này không phù hợp cho mục đích ăn uống do có nồng độ As vượt quá tiêu chuẩn của WHO. Nồng độ cao của As trong nước dưới đất phân bố chủ yếu ở một dải hẹp giữa sông Hồng và Đáy, nơi có những dải trầm tích trẻ ít hơn 1.000 năm, với những dải trầm tích già thì nồng độ As cũng thấp hơn. Tuy nhiên, vẫn còn sự xuất hiện của một số giếng ngoại lệ với nồng độ As cao ở nơi có trầm tích già. Điều này là do sự di chuyển của As từ nơi có nồng độ cao hơn sang nơi thấp hơn do dòng chảy của nước dưới đất cùng với sự xuất hiện của cửa sổ địa chất thủy văn trong khu vực nghiên cứu. Nguyên nhân cho sự xuất hiện As với nồng độ cao trong nước dưới đất ở khu vực nghiên cứu là do quá trình khử hòa tan các khoáng có chứa As với sự có mặt của vật chất hữu cơ.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được thực hiện như một phần của dự án hợp tác quốc tế “Predicting the arsenic content in groundwater of the floodplains in South and Southeast Asia (PREAS)” giữa Viện Khảo sát Địa chất Đan Mạch và Greenland (GEUS), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (VNU-HUS) và Trường Đại học Mỏ địa chất (HUMG) dưới sự tài trợ tài chính của Liên minh châu Âu. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Shankar, U. Shanker, Shikha (2014), “Arsenic contamination of groundwater: a review of sources, prevalence, health risks, and strategies for mitigation”, *The Scientific World Journal*, **2014**, DOI: 10.1155/2014/304524.
- [2] WHO (2017), *Guidelines for Drinking - Water Quality: Fourth Edition Incorporating the First Addendum*.
- [3] P.L. Smedley, D.G. Kinniburgh (2002), “A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters”, *Applied Geochemistry*, **17**, pp.517-568.
- [4] M. Berg, et al. (2001), “Arsenic contamination of groundwater and drinking water in Vietnam: a human health threat”, *Environmental Science & Technology*, **35**(13), pp.2621-2626.
- [5] U.K. Chowdhury, et al. (2000), “Groundwater arsenic contamination in Bangladesh and west Bengal, India”, *Environmental Health Perspectives*, **108**(5), pp.393-397.
- [6] D. Postma, et al. (2007), “Arsenic in groundwater of the Red river floodplain, Vietnam: controlling geochemical processes and reactive transport modeling”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**(21), pp.5054-5071.
- [7] E. Eiche, et al. (2008), “Geochemical processes underlying a sharp contrast in groundwater arsenic concentration in a village on Red river delta, Vietnam”, *Applied Geochemistry*, **23**, pp.3143-3154.
- [8] L.H.E. Winkel, et al. (2011), “Arsenic pollution of groundwater in Vietnam exacerbated by deep aquifer exploitation for more than a century”, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **108**(4), pp.1246-1251.
- [9] A. Van Geen, et al. (2013), “Retardation of arsenic transport through a Pleistocene aquifer”, *Nature*, **501**, pp.204-207.
- [10] M. Berg, et al. (2007), “Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red river deltas - Cambodia and Vietnam”, *Science of the Total Environment*, **372**, pp.413-425.
- [11] Dao Viet Nga, et al. (2017), “Spatial variation of arsenic in groundwater from a transect in the northwestern Hanoi”, *Vietnam Journal of Earth Sciences*, **40**(1), pp.70-77.
- [12] J. Kazmierczak, et al. (2016), “Recent flow regime and sedimentological evolution of a fluvial system as the main factors controlling spatial distribution of arsenic in groundwater (Red river, Vietnam) - Arsenic research and global sustainability”, *Proceedings of the Sixth International Congress on Arsenic in the Environment*, pp.73-75.
- [13] Dang Tran Trung, et al. (2020), “The controlling of paleo-riverbed migration on arsenic mobilization in groundwater in the Red river delta, Vietnam”, *Vietnam Journal of Earth and Sciences*, **42**(2), pp.161-175.
- [14] Phạm Hùng Việt, Trần Thị Mai, Phạm Thị Kim Trang, Vi Thị Mai Lan, Vũ Thị Duyên, Đào Mạnh Phú, Dieke Postma (2016), “Nghiên cứu mối liên hệ giữa thành phần hóa học của nước ngầm và ô nhiễm arsen tại khu vực tây bắc Hà Nội”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **8**(9), tr.5-9.
- [15] Bộ Y tế (2018), *QCVN 01-1:2018/BYT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt*.
- [16] Bộ Tài nguyên và Môi trường (2015), *QCVN 09-MT:2015/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước dưới đất*.
- [17] D. Postma, et al. (2012), “Groundwater arsenic concentrations in Vietnam controlled by sediment age”, *Nature Geoscience*, **5**, pp.656-661.
- [18] H.U. Sørensen, et al. (2018), “Arsenic in Holocene aquifers of the Red river floodplain, Vietnam: effects of sediment - water interactions, sediment burial age and groundwater residence time”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **225**, pp.192-209.
- [19] C.A.J. Appelo, D. Postma (2005), *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, Balkema Publishers.

Mức độ ô nhiễm Bisphenol A trong nước mặt của hệ thống sông hồ thuộc trung tâm thành phố Hà Nội

Nguyễn Thúy Ngọc^{1,2*}, Trương Thị Kim^{1,2}, Phan Thị Lan Anh², Phùng Thị Vĩ²

¹Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển bền vững (CETASD), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định môi trường và an toàn thực phẩm (KLATEFOS), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 6/9/2021; ngày chuyển phân biện 10/9/2021; ngày nhận phân biện 7/10/2021; ngày chấp nhận đăng 13/10/2021

Tóm tắt:

Bisphenol A [4,4'-(propane-2,2-diyl)diphenol, BPA] là tiền chất để tổng hợp nhựa cacbonat và epoxy đang được sử dụng rộng rãi trên thế giới nhờ ứng dụng phổ biến trong cuộc sống. BPA được xếp vào các chất gây rối loạn nội tiết và ảnh hưởng xấu tới sức khỏe con người. Ngoài một lượng nhỏ BPA tồn lưu trong các loại nhựa và chính các sản phẩm đó sau khi sử dụng, thải loại sẽ bị bể gãy phân tử polymer làm cho BPA có khả năng đi vào môi trường sống. Để đánh giá sự có mặt của BPA trong môi trường nước mặt tại Hà Nội, nhóm nghiên cứu đã thu thập và phân tích mẫu nước của một số sông hồ tại trung tâm thành phố. Nồng độ trung bình của BPA trong 45 mẫu nước tại các sông hồ là 76,8 ng/l, nằm trong khoảng 6,6-284 ng/l. BPA ghi nhận với nồng độ cao nhất ở xung quanh Nhà máy xử lý nước thải Yên Sở (177 ng/l), tiếp đến là hồ Yên Sở (86,9 ng/l), các sông Tô Lịch, Nhuệ (~80 ng/l), Lừ, Sét, Kim Ngưu (~60 ng/l) và thấp nhất tại hồ Tây (20,1 ng/l). Nồng độ BPA được ghi nhận thấp hơn nhiều lần khi so sánh với giá trị không gây ảnh hưởng (PNEC) tới sinh vật thủy sinh theo quy định của Ủy ban châu Âu.

Từ khóa: Bisphenol A, Hà Nội, hồ, nước mặt, sông.

Chỉ số phân loại: 1.5

Mở đầu

Nhựa cacbonat và epoxy đang được sử dụng rộng rãi trên thế giới nhờ ứng dụng trong nhiều lĩnh vực. Nhựa cacbonat là loại polymer bền nhiệt, bền tác nhân môi trường và có tính chất cơ lý cao như nhẹ, đàn hồi, dễ lắp ráp, được sử dụng nhiều trong các đồ dùng sinh hoạt như vỏ điện thoại, máy tính, đĩa CD, dụng cụ thể thao, vật liệu cách điện cách nhiệt, chống cháy... [1]. Thêm nữa, nhờ có khả năng cho ánh sáng truyền qua tốt, nên nhựa cacbonat được thay thế kính trong xây dựng, làm tấm lợp lấy sáng, đồ trang trí... Nhựa epoxy được sản xuất trên quy mô công nghiệp từ năm 1947 với ứng dụng quan trọng là keo dán kỹ thuật và tạo màng sơn với ưu điểm có khả năng bám dính cao, độ dai chắc, chịu mài mòn, chịu dung môi hóa chất tốt. BPA là tiền chất được sử dụng để sản xuất hai loại nhựa phổ biến nêu trên [1]. BPA cũng từng được sử dụng trong vật liệu làm lớp lót cho hầu hết các thức ăn và đồ uống đóng hộp (hộp sữa công thức dạng lỏng dành cho trẻ sơ sinh). Lớp lót này có đặc điểm cứng, nhẹ, bền, giữ cho các hộp thức ăn và đồ uống khỏi bị rỉ sét, kéo dài thời hạn sử dụng của các sản phẩm đóng hộp [2, 3].

BPA đã được biết đến là chất có hại cho sức khỏe con

người. Từ năm 2002, Hiệp hội an toàn lương thực châu Âu (EFSA) đã đưa ra các đánh giá đầu tiên về tác hại của BPA trên chuột [3]. Các ảnh hưởng sức khỏe của BPA gây ra những thay đổi trong quá trình phát triển hệ thần kinh, tiền liệt tuyến ở phôi thai, trẻ sơ sinh và trẻ con. Sự tiếp xúc với BPA có thể ảnh hưởng tới thay đổi trong phát triển hành vi, chẳng hạn như tăng động; thêm vào đó nhiều nghiên cứu cho thấy mối liên hệ giữa BPA và bệnh tăng huyết áp, tiểu đường tuýp 2 và bệnh tim mạch [4]. BPA được xếp vào những chất gây rối loạn nội tiết tố [4-6]. BPA đang được thay thế bởi các hợp chất kém độc hơn và bị cấm có trong các chai nhựa, dụng cụ đựng đồ ăn, đồ uống và đặc biệt không được có trong chai đựng sữa của trẻ em [7].

Hai loại nhựa cacbonat và epoxy được sử dụng rộng rãi trong cuộc sống nên một lượng nhỏ BPA sẽ tồn lưu trong các loại nhựa này. Nguy hiểm hơn, chính các sản phẩm đó sau khi sử dụng, thải loại sẽ bị bể gãy phân tử polymer, làm cho BPA có khả năng đi vào môi trường sống, đặc biệt là môi trường nước và nước ngầm [7]. Để đánh giá sự có mặt của BPA trong nước mặt tại Hà Nội, chúng tôi đã thu thập và phân tích mẫu nước của các sông Nhuệ, Tô Lịch, Lừ, Sét, Kim Ngưu đoạn đi qua trung tâm Hà Nội và các hồ Tây, Yên

*Tác giả liên hệ: Email: ngthngoc@yahoo.com

Contamination level of Bisphenol A in surface water from urban rivers and lakes of Hanoi city

Thuy Ngoc Nguyen^{1,2*}, Thi Kim Truong^{1,2},
Thi Lan Anh Phan², Thi Vi Phung²

¹Research Centre for Environmental Technology
and Sustainable Development (CETASD), University of Science,
Vietnam National University, Hanoi

²Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality
and Food Safety Control (KLATEFOS), University of Science,
Vietnam National University, Hanoi

Received 6 September 2021; accepted 13 October 2021

Abstract:

Bisphenol A (BPA) is a precursor chemical to produce polycarbonate plastics and epoxy resins that have been widely used in the world with many essential daily applications. BPA is considered one of the endocrine-disrupting chemicals in animals, which causes harmful effects on health. Besides, BPA originates from resins and consumer products after use has been released into the environment. To assess the contamination level of BPA in surface water, this study collected and analysed water samples from rivers and lakes in the centre of Hanoi. The average concentration of BPA in 45 surface water samples was 76.8 ng/l (6.6–284 ng/l). The highest concentration of BPA was found at the surrounding area of the wastewater treatment plant in Yen So (177 ng/l), followed by the Yen So lake (86.9 ng/l), To Lich and Nhuê rivers (~80 ng/l), Lu, Set, Kim Nguu rivers (~60 ng/l) and the lowest level in West Lake (20.1 ng/l). The BPA levels in surface water were much lower than the predicted no-effect concentration (PNEC) which is used to assess the environmental risk to protect the aquatic organism from the European Union.

Keywords: Bisphenol A, Hanoi, lake, river, surface water.

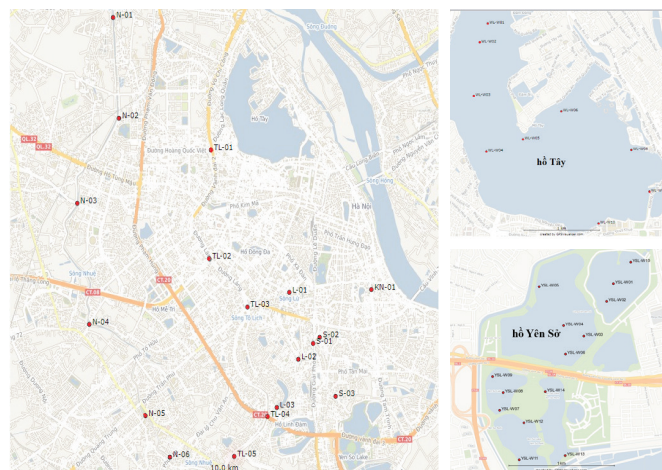
Classification number: 1.5

Sở. BPA trong mẫu nước được chiết pha rắn sử dụng cột pha đảo và phân tích trên thiết bị LC-MSMS. Kết quả phân tích sẽ được sử dụng để đánh giá mức độ ảnh hưởng của BPA tới các sinh vật thủy sinh của các sông, hồ này thông qua nồng độ dự đoán NPEC đối với BPA.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Thu thập mẫu nước

18 mẫu nước mặt được lấy tại các sông Nhuê (đoạn chảy qua trung tâm Hà Nội), Tô Lịch, Lừ, Sét và Kim Ngưu; 9 mẫu nước được lấy tại hồ Tây và 14 mẫu nước tại hồ Yên Sở; cùng với 4 mẫu nước được thu thập xung quanh Nhà máy xử lý nước thải Yên Sở trong năm 2020. Các mẫu nước được lấy bằng gầu lấy mẫu ở độ sâu 0–30 cm. Mẫu nước được bảo quản ở 4°C sau khi lấy mẫu và tại phòng thí nghiệm. Các điểm lấy mẫu được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Vị trí lấy mẫu nước tại các sông, hồ trên địa bàn thành phố Hà Nội.

Hóa chất

Chất chuẩn BPA của hãng TCI (Nhật Bản) được pha trong dung môi metanol loại HPLC của hãng Merck (Đức). Các dung môi etyl axetat, H_2SO_4 , dung dịch NH_4OH tiêu chuẩn phân tích (pa) của hãng Merck (Đức). Cột chiết pha rắn Lichrolut PR-18 với 500 mg chất hấp phụ và thể tích cột 3 ml (Merck, Đức). Màng lọc thủy tinh Whatman GF/F 0,45 μm và màng nylon 0,2 μm của hãng Vertical được sử dụng để lọc mẫu trước khi xử lý và trước khi bơm mẫu vào thiết bị phân tích.

Phân tích

Mẫu nước được xử lý theo quy trình dựa trên công bố của Li và cs (2010) [8] có sự điều chỉnh, được tóm tắt như sau: 500 ml nước được lọc qua màng lọc thủy tinh Whatman GF/F để loại các cặn lơ lửng. Mẫu nước được chỉnh pH về 3 bằng dung dịch H_2SO_4 4 M và thêm 50 ml methanol, sau đó cho qua cột C18 đã được hoạt hóa (với methanol và nước)

với tốc độ khoảng 10 ml/phút. Cột chiết chứa chất phân tích tiếp theo được làm khô bằng bơm hút chân không. Chất phân tích được rửa giải bằng 8 ml etyl axetat. Dung dịch rửa giải được cô về 1 ml và lọc qua màng lọc nylon 0,2 μ m trước khi BPA được phân tích trên thiết bị sắc ký lỏng với 2 lần khối phổ, Nexera LC- MS/MS 8040, Shimadzu. Thiết bị sắc ký lỏng sử dụng cột pha đảo C18 (2,1x150 mm, 2,7 μ m) của Hãng Phenomenex ghép nối với cột bảo vệ C18 (2,1x20 mm, 5 μ m) của Agilent. Các điều kiện vận hành thiết bị cụ thể như sau: nhiệt độ lò cột 40°C; pha động metanol và nước Mili-Q chứa 1% dung dịch đệm NH_4OH được chạy theo chương trình gradient dung môi; chế độ ion hóa phun điện từ ion âm ESI(-) với tốc độ khí phun sương 3 l N_2 /phút và khí làm khô ở tốc độ 15 l N_2 /phút; khí Ar được sử dụng làm khí ion hóa học (CE) phân mảnh ion mẹ (m/z 226,95) thành các ion thứ cấp được cung cấp tại áp suất 230 kPa. Thê và mảnh phổ của ion thứ cấp của BPA được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Các thông số khối phổ phân tích BPA.

Ion mẹ (precursor) (m/z)	Ion con (product ion) (m/z)	Thế Q1 (V)	Thế CE (V)	Thế Q3 (V)
226,95	211,95*	16,0	17,0	19,0
226,95	132,90	16,0	25,0	21,0
226,95	210,95	15,0	29,0	19,0

*: mảnh ion định lượng.

Đường chuẩn BPA được lập trong khoảng nồng độ 1-200 ng/ml, với 7 điểm có hệ số tuyến tính của đường chuẩn $R^2 > 0,995$. Phân tích mẫu trắng và thu hồi luôn được thực hiện cùng một mẻ mẫu. Giới hạn định lượng của BPA trên nền mẫu nước sông là 4 ng/l. Số liệu nồng độ BPA của các sông hồ Hà Nội được phân tích bằng phần mềm thống kê SPSS Statistic, IBM.

Kết quả và thảo luận

Nồng độ BPA trong nước hồ Tây và Yên Sở

Nồng độ trung bình BPA trong nước hồ Tây tìm thấy là $20,1 \pm 10,6$ ng/l (khoảng nồng độ 6,6-38,2 ng/l), còn giá trị trung bình trong nước hồ Yên Sở cao hơn 4 lần là $86,9 \pm 61,2$ ng/l (32,8-272 ng/l) (bảng 2). Kết quả này cho thấy, hồ Yên Sở có tiềm năng ô nhiễm các chất hữu cơ như BPA cao hơn hồ Tây do hồ này nằm ở phía nam thành phố, nơi cuối nguồn của các sông thoát nước trong nội đô Hà Nội (Tô Lịch, Lừ, Sét và Kim Ngưu). Nước của các sông này mang theo nước mưa, nước thải sinh hoạt chưa xử lý, một phần sẽ được dẫn vào Nhà máy xử lý nước thải Yên Sở và một phần sẽ được dẫn trực tiếp vào hồ Yên Sở. Thêm vào đó, nước thải sau xử lý của Nhà máy xử lý nước thải Yên Sở sẽ chảy vào hồ. Nước đã xử lý của Nhà máy được thu thập tại một số điểm xung quanh nhà máy đã phát hiện thấy BPA cao hơn (trung bình 177 ng/l) gấp 2 lần so với BPA trong nước hồ Yên Sở. Như vậy, nước đã xử lý của Nhà máy xử lý nước

thải sinh hoạt là nguồn chứa chất ô nhiễm BPA có thể xuất phát từ nước thải đầu vào hoặc phát sinh chính trong quá trình xử lý.

Bảng 2. Kết quả nồng độ BPA (ng/l) tìm thấy trong các mẫu nước hồ.

Địa điểm	Số mẫu (n)	Trung bình (ng/l)	Độ lệch chuẩn (ng/l)	Giá trị lớn nhất (ng/l)	Giá trị nhỏ nhất (ng/l)
Hồ Tây	9	20,1	10,6	38,2	6,6
Hồ Yên Sở	14	86,9	61,2	272	32,8
Xung quanh Nhà máy xử lý nước thải Yên Sở	4	177	73,9	284	124

Nồng độ BPA trong nước tại hồ Yên Sở và xung quanh hồ gần tương đồng với nồng độ BPA trung bình 157,07 ng/l trong hồ Thái Hồ, Trung Quốc [9]. BPA trong hồ Tây của Việt Nam tương đương với nồng độ PBA trong hồ Tây, Vũ Hán, Trung Quốc [10] nồng độ BPA trong khoảng không phát hiện đến 37,1 ng/l.

Nồng độ BPA trong nước tại một số sông chảy trong thành phố Hà Nội

BPA trong nước mặt của một số sông trong nội đô Hà Nội dao động trong khoảng 40,9-122 ng/l. Nồng độ BPA trong nước sông Lừ, Sét và Kim Ngưu khá tương đồng nhau (60-70 ng/l). Nồng độ BPA cao hơn ở khoảng nồng độ 80 ng/l tại sông Nhuệ và Tô Lịch, hai con sông này rộng hơn nên khả năng chứa nước thải đô thị sẽ nhiều hơn và nhiều nguồn thải đổ vào hơn. BPA tại nước mặt sông Lừ, Sét, Kim Ngưu và Tô lịch không có sự dao động tại các điểm lấy mẫu. Sự dao động nồng độ BPA nhận thấy khá rõ ở điểm đầu (40,9 ng/l) và cuối nguồn (122 ng/l) của sông Nhuệ. Kết quả phân tích phương sai (ANOVA) cho thấy, nồng độ BPA trong nước tại các con sông trong nội đô khá tương đồng ($p > 0,05$) (bảng 3).

Bảng 3. Kết quả nồng độ BPA (ng/l) tìm thấy trong các mẫu nước sông.

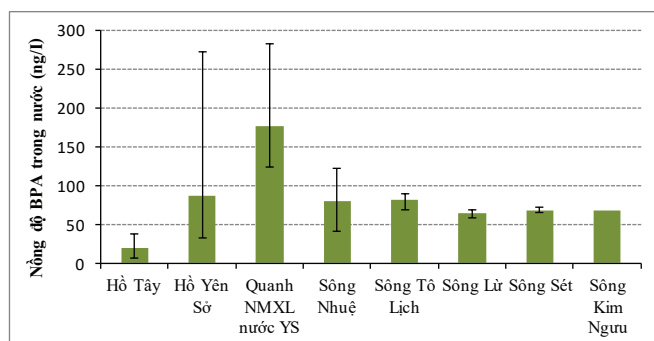
Địa điểm	Số mẫu (n)	Trung bình (ng/l)	Độ lệch chuẩn (ng/l)	Giá trị lớn nhất (ng/l)	Giá trị nhỏ nhất (ng/l)
Sông Nhuệ	6	80,0	31,6	122	40,9
Sông Tô Lịch	5	81,3	7,9	89,3	69,8
Sông Lừ	3	64,3	3,5	69,3	58,5
Sông Sét	3	68,8	5,5	72,4	65,4
Sông Kim Ngưu	1	67,5			

Nghiên cứu của Le Thi Minh Tam và cs (2016) [11] về dư lượng một số hợp chất gây rối loạn nội tiết trong nước mặt tại sông Đồng Nai và Sài Gòn đã ghi nhận nồng độ BPA trong kênh rạch tại trung tâm thành phố là 24,8-66,8 ng/l. Một số sông như Sinos, Brazil có nồng độ BPA từ không

phát hiện tới 517 ng/l; 3 sông ở miền nam Ấn Độ có BPA trong khoảng 2,8-136 ng/l; sông ở Trung Quốc có BPA 27,95-565,40 ng/l [5]. Để so sánh nồng độ BPA trong nước sông của nội đô Hà Nội với các con sông tại các thành phố trên thế giới cần có thêm dữ liệu về các nguồn nước cung cấp cho sông cũng như đặc điểm về lưu lượng, dòng chảy...

So sánh nồng độ BPA trong nước mặt tại sông và hồ Hà Nội

BPA được tìm thấy tại tất cả các mẫu nước của hệ thống sông hồ Hà Nội đã thu thập và phân tích, các số liệu chi tiết được biểu diễn trong hình 2. Trong kết quả này, nồng độ BPA trong nước hồ Tây là thấp nhất. Hồ Tây có diện tích 5,3 km², nằm ở phía tây bắc của Hà Nội, chứa lượng nước không lớn có nhiệm vụ điều hòa không khí của thành phố. Hà Nội với hệ thống sông nội đô gần 70 km, bao gồm các sông Nhuệ, Tô Lịch, Lừ, Sét và Kim Ngưu có nhiệm vụ thoát nước cho thành phố. Lượng nước mưa và nước thải đô thị đang cùng chảy trên các con sông này. Hiện nay, Hà Nội có 7 nhà máy xử lý nước thải nhưng chỉ giải quyết được 22% nước thải đô thị, còn 78% lượng nước thải đang đổ trực tiếp ra môi trường. BPA đã được tìm thấy khá phổ biến và chiếm thành phần nổi trội trong nhóm các chất dẻo hóa có trong nước thải đô thị của nhiều nghiên cứu trên thế giới [4, 12, 13]. Tại những con sông chảy trong nội đô Hà Nội, về cơ bản nồng độ trung bình của BPA là tương đương nhau (phân tích phương sai về sự tương đồng nhận được $p > 0,05$), chứng tỏ nguồn nước thải sinh hoạt là nguồn ô nhiễm chính. Điểm đáng ghi nhận ở đây là nồng độ BPA tại hồ Yên Sở và xung quanh Nhà máy xử lý nước Yên Sở cao hơn trong nước mặt của hồ Tây và các sông thoát nước. Nhà máy xử lý nước thải Yên Sở dường như không có khả năng xử lý chất gây rối loạn nội tiết tố này và còn là nơi tích tụ, phát tán BPA. Một số nghiên cứu đã cho thấy khả năng xử lý hợp chất BPA là tùy thuộc vào công nghệ xử lý nước thải [4], BPA được loại bỏ phần lớn do phân hủy sinh học [12] trong môi trường hiếu khí [4]. Để hiểu rõ hơn khả năng xử lý BPA tại nhà máy xử lý nước thải đô thị Yên Sở cần có những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 2. Nồng độ BPA trong nước mặt sông hồ Hà Nội. NMXL: Nhà máy xử lý; YS: Yên Sở.

Đánh giá mức độ nguy hại đối với hệ sinh thái nước

Việc đánh giá mức độ nguy hại của một chất tới hệ sinh thái môi trường nước được xem xét trên cơ sở chất đó phát thải vào môi trường nước có nằm trong giới hạn an toàn với hệ sinh thái hay không. Thông thường, mức độ nguy hại này là tỷ số khi so sánh nồng độ thực tế của chất quan tâm (MEC) với nồng độ PNEC được dự đoán trước của nó. Đối với BPA, năm 2008, Ủy ban châu Âu đã đưa ra giá trị PNEC là 1.500 ng/l để bảo vệ các sinh vật trong môi trường nước [5]; Bộ Môi trường Nhật Bản đưa ra PNEC là 11 µg/l [14] và nhiều tài liệu đưa ra các giá trị cho từng loài cụ thể như ốc sên, loài giáp xác hay ấu trùng... [5]. Tỷ số MEC/PNEC được gọi là thương số rủi ro (RQ). Nếu $RQ < 0,1$: mỗi nguy hại thấp, nghĩa là có thể chấp nhận; $0,1 < RQ < 1$: mỗi nguy hại trung bình, cần những điều tra thêm; $RQ \geq 1$: mỗi nguy hại cao, cần có những đánh giá chi tiết. Dựa trên giá trị PNEC của châu Âu, kết quả BPA trong nước mặt thuộc hệ thống sông hồ Hà Nội cho giá trị RQ trung bình là $0,050 < 0,1$, tương ứng với BPA hiện tại có mỗi nguy hại thấp đối với sinh vật trong nước mặt của sông hồ. Tuy nhiên, có 1/14 mẫu tại khu vực hồ Yên Sở và 2/4 mẫu xung quanh Nhà máy xử lý nước thải Yên Sở có giá trị $RQ > 0,1$ (0,112-0,189), nhưng không có mẫu nào có giá trị $RQ > 1$. Chiều theo chỉ dẫn tiêu chuẩn môi trường của Canada [15] cho nước mặt (nồng độ BPA là 3.500 ng/l) thì nồng độ BPA trong nước mặt của hệ thống thoát nước sông hồ Hà Nội thấp hơn nhiều. Tuy nhiên, đây chỉ là đánh giá cho một hợp chất đơn lẻ, trên thực tế còn phải tính đến cả nhóm chất Bisphenol với đặc tính tương tự BPA có tồn tại trong môi trường nước.

Kết luận

BPA được tìm thấy trong tất cả các mẫu nước được thu thập tại các sông, hồ thuộc hệ thống thoát nước trong thành phố Hà Nội, nơi tiếp nhận nước mưa, nước thải đô thị của thành phố đã được xử lý và chưa được xử lý. BPA được tìm thấy cao nhất tại nguồn thải từ Nhà máy xử lý nước Yên Sở, tiếp đến là hồ Yên Sở nơi tiếp nhận nguồn nước sau khi xử lý của nhà máy. Các con sông trong nội đô như Tô Lịch, Nhuệ, Lừ, Sét, Kim Ngưu có nồng độ BPA trong nước mặt khá tương đồng nhau. BPA được phát hiện thấy thấp nhất tại hồ Tây của Hà Nội. Nguồn phát thải chính BPA vào nước của các sông, hồ Hà Nội là do nước thải đô thị, gồm nước thải sinh hoạt và sản xuất của thành phố. Nồng độ BPA trong tất cả các mẫu nước thấp hơn nhiều lần giá trị PNEC tới sinh vật thủy sinh của các nước châu Âu. Tuy nhiên, cần có những nghiên cứu mở rộng hơn cho nhiều đối tượng chất thuộc nhóm Bisphenol trong môi trường nước mặt của Hà Nội.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] O. Leena, A. Hassn, E. Abdalla (2016), "Determination of bisphenol A in exposed bottled water samples to direct sun light using multi walled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent", *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, **8(7)**, pp.51-57.
- [2] Ban Sức khỏe công cộng Massachusetts (2015), *Cách bảo vệ trẻ tránh BPA (Bisphenol A)*.
- [3] World Health Organization (2009), *Bisphenol A (BPA) - Current State of Knowledge and Future Actions by WHO and FAO*, Food Agric. Organ. United Nations, International Food Safety Authorities Network, pp.1-6.
- [4] O.E. Ohore, Z. Songhe (2019), "Endocrine disrupting effects of Bisphenol A exposure and recent advances on its removal by water treatment systems - a review", *Scientific African*, **5**, DOI: 10.1016/j.sciaf.2019.e00135.
- [5] G.P. Peteffi, et al. (2019), "Ecotoxicological risk assessment due to the presence of Bisphenol A and caffeine in surface waters in the Sinos river Basin - Rio Grande do Sul - Brazil", *Brazilian Journal of Biology*, **79(4)**, pp.712-721.
- [6] A. Belfroid, M. Van Velzen, B. Van der Horst, D. Vethaak (2002), "Occurrence of Bisphenol A in surface water and uptake in fish: evaluation of field measurements", *Chemosphere*, **49(1)**, pp.97-103.
- [7] H.J. Lehmler, B. Liu, M. Gadogbe, W. Bao (2018), "Exposure to Bisphenol A, Bisphenol F, and Bisphenol S in U.S. adults and children: the national health and nutrition examination survey 2013-2014", *ACS Omega*, **3(6)**, pp.6523-6532.
- [8] X. Li, G.G. Ying, H.C. Su, X.B. Yang, L. Wang (2010), "Simultaneous determination and assessment of 4-nonylphenol, bisphenol A and triclosan in tap water, bottled water and baby bottles", *Environment International*, **36(6)**, pp.557-562.
- [9] D. Liu, et al. (2016), "Occurrence, distribution, and risk assessment of alkylphenols, bisphenol A, and tetrabromobisphenol A in surface water, suspended particulate matter, and sediment in Taihu lake and its tributaries", *Marine Pollution Bulletin*, **112(1-2)**, pp.142-150.
- [10] C. Wu, X. Huang, J. Lin, J. Liu (2015), "Occurrence and fate of selected endocrine-disrupting chemicals in water and sediment from an Urban lake", *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **68(2)**, pp.225-236.
- [11] Le Thi Minh Tam, Nguyen Phuoc Dan, Dinh Quoc Tuc, Ngo Huu Hao, Do Hong Lan Chi (2016), "Presence of e-EDCs in surface water and effluents of pollution sources in Sai Gon and Dong Nai river basin", *Sustainable Environment Research*, **26(1)**, pp.20-27.
- [12] Y. Hu, Q. Zhu, X. Yan, C. Liao, G. Jiang (2019), "Occurrence, fate and risk assessment of BPA and its substituents in wastewater treatment plant: a review", *Environmental Research*, **178**, DOI: 10.1016/j.envres.2019.108732.
- [13] Q. Sun, et al. (2017), "Fate and mass balance of Bisphenol analogues in wastewater treatment plants in Xiamen city, China", *Environmental Pollution*, **225**, pp.542-549.
- [14] H.T.C. Chau, et al. (2018), "Occurrence of 1153 organic micropollutants in the aquatic environment of Vietnam", *Environmental Science and Pollution Research*, **25(8)**, pp.7147-7156.
- [15] Environment and Climate Change Canada (2018), *Canadian Environmental Protection Act, 1999 - Federal Environmental Quality Guidelines - Bisphenol A*.

Phát triển phần mềm tính nồng độ trong hệ đệm hỗ trợ chuẩn bị dung dịch điện ly nền trong phân tích bằng phương pháp điện di mao quản

Nguyễn Thanh Đàm^{1*}, Nguyễn Thị Phúc², Vũ Minh Tuấn¹

¹Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định môi trường và an toàn thực phẩm (KLATEFOS),
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 7/9/2021; ngày chuyển phản biện 13/9/2021; ngày nhận phản biện 13/10/2021; ngày chấp nhận đăng 20/10/2021

Tóm tắt:

Các hệ đệm pH với hai hợp phần axit - bazơ hữu cơ yếu đóng vai trò quan trọng trong phân tích bằng phương pháp điện di mao quản (CE), đặc biệt khi sử dụng detector đo độ dẫn không tiếp xúc (C⁴D). Việc chuẩn bị các hệ đệm với một hợp phần đã biết nồng độ để sử dụng như những dung dịch điện ly nền (BGE) trong CE-C⁴D thường yêu cầu quá trình điều chỉnh pH tới giá trị mong muốn và thao tác này thường cần tính toán gần đúng để ước lượng nồng độ hợp phần thứ hai. Nghiên cứu này phát triển một phần mềm cho phép xác định nồng độ của một hợp phần khi biết nồng độ của một hợp phần còn lại và pH của dung dịch, trong đó có tính tới ảnh hưởng của lực ion. Phần mềm được xây dựng bằng ngôn ngữ C# với giao diện Windows Form trên công cụ Microsoft Visual Studio. Với nồng độ tính từ phần mềm đã phát triển, sự sai khác ($|\Delta pH|$) giữa giá trị pH của các BGE thu được trong thực tế so với giá trị pH mong muốn đều nhỏ hơn 0,07, tương ứng với sai số dưới 2%.

Từ khóa: dung dịch điện ly nền, đệm, nồng độ, pH, phần mềm.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Hệ đệm pH là một dung dịch có pH chỉ thay đổi rất ít khi pha loãng hoặc thêm vào dung dịch một lượng nhỏ axit hay bazơ khác [1]. Các hệ đệm thường được chuẩn bị từ hỗn hợp của một axit yếu (chất cho proton) và bazơ liên hợp của nó (chất nhận proton) hoặc ngược lại. Khi thêm một lượng nhỏ axit khác (mạnh hoặc yếu) vào một hệ đệm, axit này sẽ phản ứng với hợp phần bazơ trong dung dịch đệm. Tương tự, khi một bazơ khác được thêm vào, nó sẽ phản ứng với hợp phần axit của hệ đệm. Tại thời điểm ban đầu khi thêm axit hoặc bazơ, thành phần của hệ đệm có thể thay đổi, tuy nhiên, cân bằng hóa học sau đó sẽ bị dịch chuyển theo nguyên lý của Le Chataelier, do đó, không có sự thay đổi đáng kể nào về giá trị pH đo được của dung dịch [2].

Tầm quan trọng của các hệ đệm pH được nhấn mạnh trong phạm vi của hoá học phân tích nói chung và trong CE nói riêng khi hầu hết các BGE trong CE đều được chuẩn bị dưới dạng một dung dịch đệm hai hợp phần. Thành phần, nồng độ và pH của BGE có ảnh hưởng mạnh tới sự tách chất trong phương pháp CE, đặc biệt là khi sử dụng kết hợp với C⁴D. Thành phần và nồng độ của BGE ảnh hưởng tới tín hiệu phân tích về cả độ lớn và thời gian xuất hiện khi tín hiệu thu được từ C⁴D là sự chênh lệch giữa độ dẫn điện của nền và chất phân tích, còn thời gian di chuyển phụ thuộc vào độ nhớt của dung dịch [3]. Đối với các chất phân tích,

là những axit hay bazơ yếu, giá trị pH của BGE quyết định dạng tồn tại của chất phân tích trong dung dịch. Bên cạnh đó, điều kiện pH cũng là yếu tố tác động trực tiếp đến dòng điện di thẩm thấu (EOF) [4]. Do vậy, việc chọn lựa một BGE với nồng độ và pH thích hợp luôn là bước đầu tiên cần khảo sát khi phát triển một quy trình phân tích mới theo CE-C⁴D.

Quá trình chuẩn bị BGE trong phân tích bằng CE-C⁴D thường được bắt đầu với việc lựa chọn khoảng pH thích hợp cho các đối tượng phân tích, từ đó quyết định thành phần BGE phù hợp với khoảng pH này. Các axit - bazơ hữu cơ theo danh sách của Good (Good's buffer [5]) thường được sử dụng trong CE-C⁴D. Nồng độ của một hợp phần trong BGE thường được cố định, trong khi hợp phần thứ hai được thay đổi nồng độ bằng cách thêm từ từ từng lượng nhỏ của một dung dịch hợp phần thứ hai nồng độ cao cho đến khi đạt được pH mong muốn. Khi đó việc ước lượng nồng độ hợp phần thứ hai rất quan trọng, giúp tiết kiệm thời gian và hóa chất.

Việc tính toán nồng độ của hợp phần thứ hai trong BGE khi đã biết nồng độ của hợp phần thứ nhất và pH của dung dịch thường được thực hiện một cách thủ công bằng tay. Điều này có những hạn chế rõ ràng như tốn nhiều thời gian, dễ mắc sai số. Những nhược điểm này có thể khắc phục một phần bằng cách xây dựng và sử dụng các Excel sheet. Tuy

*Tác giả liên hệ: Email: damnt@vnu.edu.vn

Software development for calculating concentration in a buffer to the preparation of background electrolyte in the analytical method of capillary electrophoresis

Thanh Dam Nguyen^{1*}, Thi Phuc Nguyen²,
Minh Tuan Vu¹

¹Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), University of Science, Vietnam National University, Hanoi

²Faculty of Chemistry, University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Received 7 September 2021; accepted 20 October 2021

Abstract:

pH buffers of weak organic acids and bases are essential in capillary electrophoresis (CE) analyses, primarily when contactless conductivity detectors (C⁴D) are used. However, the preparation of a buffer with a known concentration of one component for use as a background electrolyte (BGE) in CE-C⁴D usually requires a pH adjustment to the desired value and an approximate calculation to estimate the concentration of the second component. This study developed software that allowed determining the concentration of one component when knowing the concentration of another component and the pH of the solution, taking into account the influence of ionic strength. The software was built in C# language with Windows Form interface on Microsoft Visual Studio. With the concentrations calculated from the developed software, the differences ($|\Delta pH|$) between pH values of the obtained BGEs in practice and the desired values were smaller than 0.07, corresponding to the errors of less than 2%.

Keywords: background electrolyte, buffer, concentration, pH, software.

Classification number: 2.4

nhiên, cách làm này cũng thiếu thuận tiện, đặc biệt là khi áp dụng với nhiều hệ BGE có thành phần khác nhau. Bên cạnh đó, mặc dù pH của các dung dịch đệm nói chung và của một BGE nói riêng thường phụ thuộc vào lực ion, ảnh hưởng của yếu tố này thường bị bỏ qua khi chuẩn bị các dung dịch đệm do sự phức tạp trong tính toán.

Để giải quyết những hạn chế nêu trên, việc sử dụng một phần mềm với chức năng tính toán nồng độ của một hợp phần trong BGE khi đã biết nồng độ hợp phần còn lại và pH của dung dịch (có kể đến ảnh hưởng của lực ion) là rất cần thiết. Một trong những phần mềm được sử dụng khá phổ biến trong CE là PeakMaster. Bên cạnh tính năng chính là dự đoán tín hiệu phân tích, phần mềm này cũng cho phép tính toán pH khi biết nồng độ các hợp phần trong BGE [6] và có thể sử dụng để hỗ trợ việc chuẩn bị BGE [7]. Tuy nhiên, để thực hiện việc này vẫn cần ước lượng (bằng tay hoặc Excel sheet) để có một nồng độ ban đầu hợp lý.

Nhu cầu tính toán nồng độ BGE trong khi chưa có một phần mềm đáp ứng được đã đặt ra yêu cầu xây dựng thuật toán và phát triển phần mềm hỗ trợ việc chuẩn bị BGE trong phân tích CE-C⁴D. Đây cũng là mục tiêu của nghiên cứu này.

Cơ sở lý thuyết và thực nghiệm

Cơ sở lý thuyết

Xét một hệ BGE gồm hai hợp phần A1 và A2 với dạng axit cao nhất là $H_{m_1}A1^{(q_1)}$ và $H_{m_2}A2^{(q_2)}$, với m_1, m_2 là số H axit tối đa và q_1, q_2 là điện tích (để đơn giản, không ghi dấu của các điện tích này). Dạng ban đầu (được sử dụng để chuẩn bị BGE) của hai hợp phần lần lượt là $H_{m_1-n_1}A1^{(q_1-n_1)}$ và $H_{m_2-n_2}A2^{(q_2-n_2)}$. Các giá trị hằng số phân ly axit của hai thành phần lần lượt là $K_{a1}^1, K_{a2}^1, K_{a3}^1, K_{a4}^1$ và $K_{a1}^2, K_{a2}^2, K_{a3}^2, K_{a4}^2$.

Phương trình cân bằng proton (điều kiện proton - ĐKP) với mức không gồm $H_{m_1-n_1}A1^{(q_1-n_1)}$, $H_{m_2-n_2}A2^{(q_2-n_2)}$ và H_2O :

$$[H^+] + \sum_{j=1}^{n_1} [H_{m_1-n_1+j}A1^{(q_1-n_1+j)}] + \sum_{j=1}^{n_2} [H_{m_2-n_2+j}A2^{(q_2-n_2+j)}] = [OH^-] + \sum_{k=1}^{m_1-n_1} [H_{m_1-n_1-k}A1^{(q_1-n_1-k)}] + \sum_{k=1}^{m_2-n_2} [H_{m_2-n_2-k}A2^{(q_2-n_2-k)}]$$

Biến đổi phương trình ĐKP và tính nồng độ của hợp phần thứ hai:

$$\begin{aligned} & \Leftrightarrow [H^+] - [OH^-] + \sum_{j=1}^{n_1} [H_{m_1-n_1+j}A1^{(q_1-n_1+j)}] - \sum_{k=1}^{m_1-n_1} [H_{m_1-n_1-k}A1^{(q_1-n_1-k)}] = \sum_{j=1}^{m_2-n_2} [H_{m_2-n_2-j}A2^{(q_2-n_2-j)}] - \sum_{j=1}^{n_2} [H_{m_2-n_2+j}A2^{(q_2-n_2+j)}] \\ & \Leftrightarrow [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} + C_{A1} \left(\sum_{i=1}^{n_1} i \alpha_{H_{m_1-n_1-i}A1^{(q_1-n_1-i)}} - \sum_{k=1}^{m_1-n_1} k \alpha_{H_{m_1-n_1-k}A1^{(q_1-n_1-k)}} \right) = C_{A2} \left(\sum_{i=1}^{m_2-n_2} i \alpha_{H_{m_2-n_2-i}A2^{(q_2-n_2-i)}} - \sum_{j=1}^{n_2} j \alpha_{H_{m_2-n_2+j}A2^{(q_2-n_2+j)}} \right) \\ & \Leftrightarrow C_{A2} = \frac{[H^+] - \frac{K_w}{[H^+]} + C_{A1} \left(\sum_{i=1}^{n_1} i \alpha_{H_{m_1-n_1-i}A1^{(q_1-n_1-i)}} - \sum_{k=1}^{m_1-n_1} k \alpha_{H_{m_1-n_1-k}A1^{(q_1-n_1-k)}} \right)}{\left(\sum_{i=1}^{m_2-n_2} i \alpha_{H_{m_2-n_2-i}A2^{(q_2-n_2-i)}} - \sum_{j=1}^{n_2} j \alpha_{H_{m_2-n_2+j}A2^{(q_2-n_2+j)}} \right)} \quad (1) \end{aligned}$$

Như vậy, khi đã biết pH và nồng độ của một hợp phần, nồng độ của hợp phần thứ hai có thể dễ dàng tính được, trong đó các hệ số phân số nồng độ (α) được xác định theo biểu thức:

$$C_{A1} = \sum_{i=0}^{m_1} [H_{m_1-i} A1^{(q_1-i)}] \Rightarrow \alpha_{H_{m_1-i} A1^{(q_1-i)}} = \frac{[H_{m_1-i} A1^{(q_1-i)}]}{\sum_{i=0}^{m_1} [H_{m_1-i} A1^{(q_1-i)}]} = \frac{[H^+]^{m_1-i} \times \prod_{k=0}^i K_{Ck}^1}{\sum_{i=0}^{m_1} \left([H^+]^{m_1-i} \times \prod_{k=0}^i K_{Ck}^1 \right)} \quad (2)$$

$$C_{A2} = \sum_{j=0}^{m_2} [H_{m_2-j} A2^{(q_2-j)}] \Rightarrow \alpha_{H_{m_2-j} A2^{(q_2-j)}} = \frac{[H_{m_2-j} A2^{(q_2-j)}]}{\sum_{j=0}^{m_2} [H_{m_2-j} A2^{(q_2-j)}]} = \frac{[H^+]^{m_2-j} \times \prod_{k=0}^j K_{Ck}^2}{\sum_{j=0}^{m_2} \left([H^+]^{m_2-j} \times \prod_{k=0}^j K_{Ck}^2 \right)} \quad (3)$$

với K_{Ck} là các hằng số phân ly nấc thứ k và $K_{C0}^1 = K_{C0}^2 = 1$.

Bởi vì các thông tin về giá trị hằng số phân ly của các chất được cho dưới dạng K_a , việc chuyển đổi giữa K_a và K_c là cần thiết và có thể thực hiện theo các phương trình:

$$K_{Ci}^1 = K_{ai}^1 \times \frac{f_{H_{m_1-i+1} A1^{(q_1-i+1)}}}{f_{H^+} f_{H_{m_1-i} A1^{(q_1-i)}}} \quad (4)$$

$$\text{và } K_{Cj}^2 = K_{aj}^2 \times \frac{f_{H_{m_2-j+1} A2^{(q_2-j+1)}}}{f_{H^+} f_{H_{m_2-j} A2^{(q_2-j)}}} \quad (5)$$

Giá trị của các hệ số hoạt độ phụ thuộc vào độ lớn của lực ion (I) và có thể được tính theo phương trình Debye-Huckel khi lực ion nhỏ hơn 0,01 hoặc tính theo phương trình Debye-Huckel mở rộng (phương trình David) khi hoạt độ lớn hơn 0,01:

$$\log f = -0,5z^2 \sqrt{I} \quad \text{với } I < 0,1 \quad (6)$$

$$\text{hoặc } \log f = -0,5z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2I \right) \quad \text{với } I > 0,1 \quad (7)$$

Lực ion phụ thuộc vào nồng độ và điện tích của các dạng tồn tại trong dung dịch:

$$I = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=0}^{m_1} (q_1 - i)^2 [H_{m_1-i} A1^{(q_1-i)}] + \sum_{j=0}^{m_2} (q_2 - j)^2 [H_{m_2-j} A2^{(q_2-j)}] \right) \quad (8)$$

Hoá chất, thiết bị

Các loại hóa chất được sử dụng để chuẩn bị các dung dịch BGE và đều thuộc loại hóa chất phân tích tinh khiết, bao gồm: histidin (His) >99,5%, axit 2-morpholinoethanesulfonic (MES) >99% (Sigma-Aldrich, Đức), axit axetic (Ace) 100% (Merk, Đức).

Thiết bị sử dụng bao gồm: máy đo pH (HACH, Mỹ), cân phân tích 4 số (Shimadzu, Nhật Bản) và máy tạo nước deion Simplicity UV (Milipore, Pháp).

Thiết kế phần mềm

Phần mềm được phát triển với giao diện Windows Form dựa trên ngôn ngữ C#, sử dụng công cụ Microsoft Visual Studio phiên bản Community 2019 (Microsoft, Mỹ). Bên cạnh chức năng tính nồng độ, phần mềm còn cần có chức năng hiển thị các thông tin về các chất thường được sử dụng để chuẩn bị BGE trong CE. Bảng thông tin và thiết kế giao diện dự kiến của phần mềm được thể hiện ở bảng 1 và hình 1.

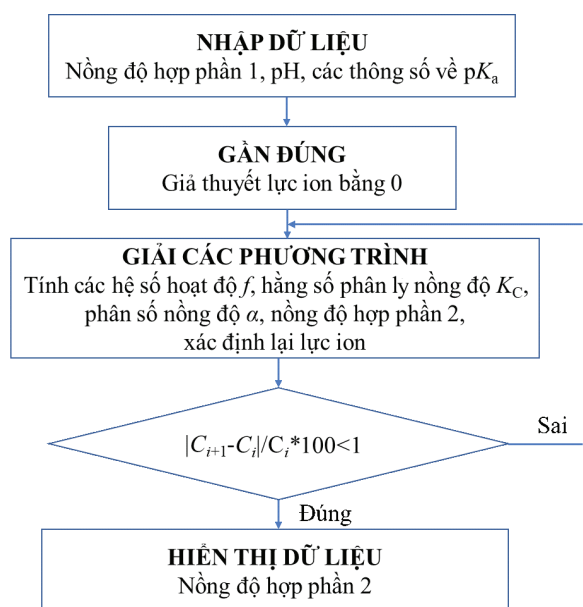
Bảng 1. Các thông tin dự kiến do người dùng và phần mềm cung cấp.

Phần mềm tính nồng độ BGE	
Người dùng cung cấp	
Cơ sở dữ liệu chứa thông tin của các chất	Sử dụng Textbox để truy xuất đường dẫn tới file .csv chứa các thông tin của các chất
Hai thành phần trong BGE	Sử dụng Textbox để nhập dữ liệu (ký hiệu viết tắt của hai chất như trong bảng thông tin DataGridView)
pH của dung dịch, nồng độ của hợp phần thứ hai, thể tích định mức	Sử dụng các Textbox để nhập dữ liệu
Phần mềm cung cấp	
Thông tin (pK_a , dạng tồn tại...) của các chất	Sử dụng DataGridView để lấy và hiển thị dữ liệu từ file .csv
Nồng độ của hợp phần thứ hai, khối lượng và thể tích của hai thành phần	Tính toán bằng bấm Button và sử dụng các Textbox để hiển thị

Hình 1. Thiết kế giao diện dự kiến của phần mềm tính nồng độ BGE.

Xây dựng thuật toán

Thuật toán được thể hiện ở hình 2 gồm các bước: i) Giả thuyết lực ion bằng 0; ii) Tính các hệ số hoạt độ f , hằng số phân ly nồng độ K_c , phân số nồng độ α theo các phương trình (2)-(7); iii) Tính nồng độ hợp phần 2 từ ĐKP theo phương trình (1); iv) Tính lại lực ion theo phương trình (8); v) So sánh 2 giá trị nồng độ hợp phần 2 liên tiếp, nếu sự sai khác nhỏ hơn 1% thì tới bước vi), nếu không, quay lại bước ii); vi) Hiển thị các kết quả tính toán.



Hình 2. Sơ đồ khối thuật toán của phần mềm tính nồng độ BGE.

Kết quả và thảo luận

Kết quả thiết kế phần mềm

Giao diện của phần mềm được thiết kế và minh họa ở hình 2, bao gồm 3 khu vực chính. Khu vực 1 (cơ sở dữ liệu) cung cấp các thông tin về các chất thường được sử dụng để chuẩn bị dung dịch BGE trong phân tích CE-C⁴D. Các thông tin này được lấy từ một file .csv mà người dùng đã khởi tạo trước và hiển thị dưới dạng một DataGridView. Phần mềm truy cập tới file .csv này khi người dùng click chuột vào button “Mở CSDL” và chỉ tới đường dẫn của file (ví dụ, C:\User\TOLUEN\Documents\Buffer Info.csv như trong hình 3). File này chứa các thông tin cần thiết cho việc tính toán nồng độ, gồm: tên (name) và ký hiệu (abb.) của chất, khối lượng mol (M, g/mol), khối lượng riêng (d, g/ml), số H axit tối đa (maxH), điện tích tối đa (maxCharge), số H trong dạng ban đầu (initialH), các giá trị pK_a. Các dữ liệu về khối lượng mol, khối lượng riêng và các giá trị pK_a được lấy theo [8, 9]. Việc bổ sung các chất mới, cập nhật, sửa đổi các thông số của các chất hoàn toàn có thể được thực hiện một cách dễ dàng bởi người dùng, tuy nhiên, thứ tự các thông số cần được giữ cố định theo trật tự như ở hình 3. Ngoài ra, vì các axit - bazơ thông thường được sử dụng làm BGE trong CE-C⁴D có không quá 4 nấc phân ly, các pK_a được cung cấp gồm pK_{a1}-pK_{a4}. Việc giả định các chất đều có 4 giá trị pK_a này cũng để đơn giản hơn trong việc tính toán phía sau.

Khu vực 2 trên phần mềm (thông tin về BGE) thể hiện các thông tin mà người dùng cung cấp, bao gồm hai chất được sử dụng trong BGE (nhập vào dưới dạng ký hiệu viết tắt như trong DataGridView), pH của dung dịch, thể tích của

dung dịch (ml) và nồng độ của hợp phần thứ nhất (C₁, mM). Một button “lưu” cũng được cung cấp để ghi nhớ các thông tin này, đồng thời đưa các thông tin này vào các biến để thực hiện việc tính toán phía sau.

Khu vực 3 trên phần mềm (kết quả tính toán) hiển thị các thông tin mà người dùng cần, bao gồm: nồng độ của hợp phần thứ hai (C₂, mM), khối lượng của hợp phần thứ nhất (m₁, g) và hợp phần thứ hai (m₂, g), thể tích của hợp phần thứ nhất (V₁, μl) và thứ hai (V₂, μl). Lưu ý rằng, đối với các chất được sử dụng dưới dạng rắn, việc tính toán thể tích là không cần thiết và khối lượng riêng của các chất rắn trong file cơ sở dữ liệu được quy ước bằng 0, khi đó, thể tích tính ra được hiển thị với biểu tượng ∞. Các kết quả trong khu vực 3 này sẽ được phần mềm cung cấp khi người dùng click chuột vào button “tính toán”.

ID	Name	Abb	M (g/mol)	d (g/ml)	maxH	maxCharge	initialH	pH
1	L-Histidine	His	155.15	0	3	2	1	1.5
2	Acetic acid	Ace	60.05	1.0446	1	0	1	4.7
3	N-cyclohexyl-3-aminopropanesulfonic acid	CAPS	221.32	0	1	0	1	10
4	2-cyclohexylaminoethanesulfonic acid	CHES	207.29	0	1	0	1	9.3
5	2-N-morpholinoethanesulfonic acid	MES	195.23	0	1	0	1	6.2
6	3-morpholinopropanesulfonic acid	MOPS	209.26	0	1	0	1	7.1
7	Tris(hydroxymethyl)aminomethane	Tris	121.14	0	1	1	0	8.0
8	Formic acid	For	46.03	1.22	1	0	1	3.7
9	Aspartic acid	Asp	133.07	0	3	2	1	1.8
10	Lactic acid	Lac	90.08	1.206	1	0	1	3.8
11	Citric acid	Cit	192.12	1.665	3	0	3	3.1
12	Oxalic acid	Oxa	90.03	1.9	2	0	2	1.2
13	Succinic acid	Suc	118.09	1.572	2	0	2	4.2

Hình 3. Giao diện của phần mềm tính nồng độ BGE.

Kết quả xây dựng thuật toán

Các thông số về các chất được sử dụng (các hằng số) bao gồm: max H, maxCharge, initialH, các giá trị pK_a được lưu trong một file .csv và được phần mềm truy cập, hiển thị dưới dạng một DataGridView như ở hình 3.

Các thông tin về hai hợp phần trong BGE, nồng độ hợp phần thứ nhất, pH và thể tích định mức được người dùng cung cấp thông qua các Textbox trong phần “thông tin về BGE” trên phần mềm. Dựa vào ký hiệu viết tắt mà người dùng cung cấp, hai hợp phần trong BGE được phần mềm xác định và các thông số về hai hợp phần này được trích xuất từ DataGridView và sau đó lưu trữ bằng hai mảng:

i) Một mảng hai chiều kích thước [2, 5] chứa các thông tin về M, d, maxH, maxCharge, initialH (double[,]) info = new double[2, 5] với chiều thứ nhất của mảng là hai chất A1 và A2 (const int A1=0, A2=1), chiều thứ hai là các thông

số (const int M=0, d=1, maxH=2, maxCharge=3, initalH=4).

ii) Một mảng ba chiều kích thước [2, 2, 5] chứa các thông tin về các giá trị pK_a và K_a (double[, ,] pK_a=new double[2, 2, 5]) với chiều thứ nhất là hai chất, chiều thứ hai là các thông số (const int pK=0, K_a=1) và chiều thứ ba là các giá trị từ 0 tới 4, trong đó $K_a[0]$ và các giá trị vượt qua maxH được gán bằng 0.

Các thông số cần tính toán bao gồm: các giá trị hằng số phân ly nồng độ K_C , hệ số phân số nồng độ (α), logarit các hệ số hoạt độ (logf), các hệ số hoạt độ (f). Các thông số này được tính toán và lưu trong 1 mảng 3 chiều có kích thước [2, 4, 5] (double[, ,] calc=new double[2, 4, 5]) với chiều thứ nhất và ba tương tự như trên, chiều thứ hai là các thông số (const int K_C=0, alpha=1, logf=2, f=3).

Tuỳ thuộc vào độ lớn của lực ion, các giá trị logarit hệ số hoạt độ được xác định theo phương trình Debye-Huckel (6) hoặc David (7). Thuật toán cụ thể như sau:

```
if (Ion <= 0.01)
    eqI = Math.Sqrt(Ion);
else
    eqI = Math.Sqrt(Ion) / (1 + Math.Sqrt(Ion)) - 0.2 * Ion;
fh = Math.Pow(10, (-0.5 * eqI));
ch = h / fh;
for (i = 0; i < 2; i++) {
    for (j = 0; j < 5; j++) {
        calc[i, logf, j] = -0.5 * Math.Pow((info[i, maxCharge] - j), 2) * eqI;
        calc[i, f, j] = Math.Pow(10, calc[i, logf, j]); } }
```

Việc tính các hằng số K_C được thực hiện theo các phương trình (4) và (5):

```
calc[A1, KC, 0] = calc[A2, KC, 0] = 1; //các giá trị KC[0] được gán bằng 1
for (i = 0; i < 2; i++) {
    KK[i, 0] = 1;
    for (j = 1; j < 5; j++) {
        calc[i, KC, j] = pKa[i, Ka, j] * calc[i, f, j-1] / (fh * calc[i, f, j]);
        //tách các KC thành một mảng riêng để đưa vào method tính phân số nồng độ
        KK[i, j] = calc[i, KC, j]; } }
```

Các hệ số phân số nồng độ được tính theo phương trình (2) và (3):

```
double[, ,] alp = calc_alpha(ch, KK); //sử dụng method calc_alpha
for (i = 0; i < 2; i++) {
    for (j = 0; j < 5; j++) {
        calc[i, alpha, j] = alp[i, j]; } }
```

Method calc_alpha được xây dựng với 4 giá trị K_C , do các nấc phân ly ảo (tương ứng với số H>maxH được gán $K_a=0$ nên cũng đưa tới $K_C=0$ và do đó sẽ triệt tiêu trong biểu thức tính α).

```
//method sử dụng biến là nồng độ H+ và các giá trị KC
private static double[, ,] calc_alpha (double hplus, double[, ,] K_C) {
    double[, ,] cal_alpha = new double[2, 5]; //các giá trị alpha
    double[, ,] cal_Kh = new double[2, 5]; //các tử số trong biểu thức tính alpha
    double[, ,] D = new double[2]; //mẫu số trong biểu thức tính alpha
    for (int i = 0; i < 2; i++) {
        D[i] = 0;
        for (int j = 0; j < 5; j++) {
            double product = K_C[i, 0];
            for (int k = 0; k <= j; k++) {
                product *= K_C[i, k]; //tích các KC }
            cal_Kh[i, j] = Math.Pow(hplus, (4-j)) * product;
            D[i] += cal_Kh[i, j]; } }
    for (int i = 0; i < 2; i++) {
        for (int j = 0; j < 5; j++) {
            cal_alpha[i, j] = cal_Kh[i, j] / D[i]; //tính các hệ số alpha } }
    return cal_alpha; }
```

Tính nồng độ của hợp phần thứ hai từ ĐKP theo phương trình (1):

```
//tổng nồng độ các dạng của hai chất theo phương trình cân bằng proton
double[] Aeq = {0, 0};
for (i = 0; i < 2; i++) {
    for (j = 0; j < 5; j++) {
        Aeq[i] += (info[i, maxH] - info[i, initalH] - j) * calc[i, alpha, j]; } }
Conc[A2] = -1000 * (ch - Kw / ch + Conc[A1] * Aeq[A1] / 1000) / Aeq[A2];
```

Sau khi thu được nồng độ của hợp phần thứ hai, lực ion được xác định lại từ nồng độ của H^+ , OH^- và các dạng tồn tại trong dung dịch vừa tính theo phương trình (8).

```
double Iforce = 0;
for (i = 0; i < 2; i++) {
    for (j = 0; j < 5; j++) {
        Iforce += 0.5 * Math.Pow((info[i, maxCharge] - j), 2) * Conc[i] / 1000 *
            calc[i, alpha, j]; //tính với các dạng của A1 và A2 } }
Ion = Iforce + 0.5 * (ch + Kw / ch); //tính tới H+ và OH-
```

Toàn bộ các tính toán trên được đặt trong một vòng lặp do while () và việc tính này được thực hiện tới khi sự sai khác về nồng độ của hợp phần thứ hai giữa 2 lần tính nhỏ hơn hoặc bằng 1%.

```
double bef, ex;
Conc[A2] = 0;
Ion = 0;
do {
    bef = Conc[A2];
    //tính hoạt độ
    //tính KC
    //tính alpha
    //tính nồng độ
    //tính lực ion
    ex = Math.Abs(Conc[A2] - bef) / bef * 100; }
while (ex > 1);
```

Kết quả thử nghiệm phần mềm trong thực tế

Phần mềm sau khi được phát triển đã được thử nghiệm trong thực tế, các kết quả tính toán từ phần mềm được so sánh với kết quả đo bằng máy đo pH và phần mềm

PeakMaster. Các BGE được sử dụng trong thực nghiệm này là các hệ đệm với hợp phần thứ nhất là His và thứ hai là Ace hoặc MES. Đây là các hệ BGE thông dụng trong phân tích CE-C⁴D. BGE với thành phần 12 mM His/Ace pH=4,0 thường được sử dụng để phân tích đồng thời các cation và anion vô cơ cơ bản trong môi trường nước [10], trong khi các hệ BGE (12 mM His/MES pH=6,3 [11] và 1 mM His/Ace pH=2,5-3,5 [12]) còn lại có thể được dùng để phân tích glyphosate, một loại thuốc diệt cỏ đã từng được sử dụng phổ biến nhưng hiện bị cấm tại nhiều quốc gia, trong đó có Việt Nam. Các kết quả tính toán trong nghiên cứu này đã được sử dụng để chuẩn bị các BGE trong [12].

Bảng 2. Kết quả tính toán nồng độ từ phần mềm đã phát triển được so sánh với các giá trị pH thu được trong thực tế và phần mềm PeakMaster.

Điều kiện	Kết quả từ phần mềm trong nghiên cứu này (mM)	Kết quả đo pH trong thực tế	Kết quả pH đối chứng từ phần mềm PeakMaster
12,0 mM His/Ace, pH=4,0	$C_{Ace}=73,69$	pH=4,06	pH=4,005
12,0 mM His/MES, pH=6,3	$C_{MES}=8,68$	pH=6,23	pH=6,208
1,0 mM His/Ace, pH=2,50	$C_{Ace}=761,66$	pH=2,48	pH=2,509
1,0 mM His/Ace, pH=3,50	$C_{Ace}=24,49$	pH=3,52	pH=3,506

Kết quả bảng 2 cho thấy, khi chuẩn bị các BGE với nồng độ của hợp phần thứ hai (Ace hoặc MES) tính toán từ phần mềm, pH của dung dịch thu được trong thực tế rất gần với pH mong muốn ($|\Delta pH| \leq 0,07$, tương ứng với sai số nhỏ hơn 2%). Các kết quả đối chứng cũng cho thấy sự phù hợp giữa 2 phần mềm (sử dụng nồng độ tính được trong phần mềm tự phát triển để đưa vào tính pH trong phần mềm PeakMaster), sai lệch về pH quan sát được cũng tương tự với $|\Delta pH| < 0,06$ và sai số nhỏ hơn 2%. Ngoài sự khác biệt về thuật toán, sự sai khác giữa kết quả tính toán từ 2 phần mềm còn có thể do việc sử dụng các giá trị pK_a khác nhau (từ các tài liệu tham khảo khác nhau). Điều này cho thấy, việc tính toán nồng độ từ phần mềm đã phát triển là chính xác và có thể hỗ trợ tốt cho việc chuẩn bị BGE khi phân tích bằng CE-C⁴D.

Kết luận

Nghiên cứu thiết lập được thuật toán để xác định nồng độ của một hợp phần trong một BGE đã biết pH và nồng độ của hợp phần còn lại, trong đó có tính tới ảnh hưởng của lực ion. Dựa trên thuật toán này, một phần mềm tính toán nồng độ BGE có giao diện đơn giản, dễ sử dụng đã được

phát triển với ngôn ngữ C# trên công cụ Microsoft. Phần mềm cho phép nhập thông tin về các axit, bazơ thường dùng để chuẩn bị BGE trong phân tích CE-C⁴D, tính toán giá trị nồng độ cũng như khối lượng và thể tích của các hợp phần cần sử dụng. Hoạt động của phần mềm trong thực tế cũng đã được kiểm chứng thông qua việc so sánh với kết quả đo pH thực tế và tính toán bằng phần mềm PeakMaster.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Hulanicki, M. Maj-Żurawska, S. Głab (2013), *Buffer Solutions*, Encyclopedia of Analytical Science, pp.339-342.
- [2] D.C. Harris, C.A. Lucy (2020), *Chapter 9: Monoprotic Acid-Base Equilibria*, Quantitative Chemical Analysis.
- [3] E. Fuguet, C. Ràfols, E. Bosch, M. Rosés (2015), *Buffered Background Electrolytes for Capillary Electrophoresis*, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.
- [4] A. Shallan, R. Guijt, M. Breadmore (2013), *Capillary Electrophoresis: Basic Principles*, Elsevier.
- [5] N.E. Good, G.D. Winget, W. Winter, T.N. Connolly, S. Izawa, R.M. Singh (1966), "Hydrogen ion buffers for biological research", *Biochemistry*, **5**(2), pp.467-477.
- [6] P. Kubáň, F. Foret, G. Erny (2019), "Open source capillary electrophoresis", *Electrophoresis*, **40**(1), pp.65-78.
- [7] O.B.D.O. Moreira, L.D.A. Castro, M.A.L.D. Oliveira (2021), "Calculation and preparation of buffer solutions: complete guide using the software PeakMaster®", *Química Nova*, **44**, pp.783-791.
- [8] W.M. Haynes, D.R. Lide, T.J. Bruno (2017), *Physical Constants of Organic Compounds*, CRC Press.
- [9] R.N. Goldberg, N. Kishore, R.M. Lennen (2017), *Thermodynamic Quantities for the Ionization Reactions of Buffers in Water*, CRC Press.
- [10] Thi Thanh Thuy Pham, et al. (2014), "Automated dual capillary electrophoresis system with hydrodynamic injection for the concurrent determination of cations and anions", *Analytica Chimica Acta*, **841**, pp.77-83.
- [11] H.H. See, P.C. Hauser, W.A. Ibrahim, M.M. Sanagi (2010), "Rapid and direct determination of glyphosate, glufosinate, and aminophosphonic acid by online preconcentration CE with contactless conductivity detection", *Electrophoresis*, **31**(3), pp.575-582.
- [12] Nguyễn Mạnh Huy, Trần Thị Hà, Vũ Minh Tuấn, Nguyễn Thanh Đàm, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt (2021), "Nghiên cứu phát triển quy trình xác định dư lượng glyphosat bằng phương pháp điện di mao quản và ứng dụng trong phân tích một số loại đồ uống", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **63**(11), tr.58-64.

Nghiên cứu tổng hợp hệ vật liệu hấp phụ - xúc tác quang $g-C_3N_4$ /diatomit ứng dụng xử lý chất màu hữu cơ Rhodamine B

Nguyễn Minh Tuấn¹, Nguyễn Thị Mơ¹, Phùng Thị Lan¹, Nguyễn Văn Tiến²,
Nguyễn Hoàng Hào³, Lê Minh Cẩm¹, Nguyễn Ngọc Hà^{1*}

¹Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Viện Công nghệ xạ hiểm, Viện Năng lượng Nguyên tử Việt Nam

³Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh

Ngày nhận bài 9/9/2021; ngày chuyển phản biện 14/9/2021; ngày nhận phản biện 13/10/2021; ngày chấp nhận đăng 21/10/2021

Tóm tắt:

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về khả năng hấp phụ - quang xúc tác của graphitic carbon nitride ($g-C_3N_4$) và $g-C_3N_4$ phân tán trên diatomit với hàm lượng 5, 10, 15 và 20%. $g-C_3N_4$ thể hiện hoạt tính quang xúc tác tốt trong phản ứng phân hủy Rhodamine B (RhB) nhưng khả năng hấp phụ hoạt chất yếu. Động học biểu kiến của sự phân hủy quang xúc tác RhB tuân theo mô hình bậc 1/2. Khi $g-C_3N_4$ phân tán trên diatomit, hoạt tính hấp phụ - xúc tác được tăng lên. Vật liệu tiềm năng $g-C_3N_4$ /diatomit có khả năng vừa hấp phụ vừa xúc tác cho quá trình xử lý RhB. Kết quả nghiên cứu cho thấy, trong 4 hàm lượng $g-C_3N_4$ thì 15% $g-C_3N_4$ /diatomit có hiệu quả xử lý RhB tốt nhất.

Từ khóa: diatomit, $g-C_3N_4$, hấp phụ, quang xúc tác, RhB.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Trong việc tìm kiếm các xúc tác quang có hoạt tính trong vùng ánh sáng khả kiến, $g-C_3N_4$ là một chất xúc tác quang tiềm năng của thế hệ tiếp theo do có bandgap thấp, độ bền hóa học cao. Tuy nhiên, $g-C_3N_4$ dễ tái hợp electron và lỗ trống quang sinh, dẫn đến hiệu suất lượng tử thấp nên việc biến tính $g-C_3N_4$ để hạn chế nhược điểm này là cần thiết [1].

Diatomit có cấu trúc xốp, với thành phần chủ yếu là SiO_2 có những đặc tính tốt như độ dẫn điện, dẫn nhiệt thấp, trơ về mặt hóa học, có diện tích bề mặt riêng lớn [2].

Mục đích của nghiên cứu này là tổng hợp hệ vật liệu hấp phụ - xúc tác quang $g-C_3N_4$ phân tán trên diatomit và nghiên cứu khả năng hấp phụ và hoạt tính quang hóa ở vùng ánh sáng nhìn thấy trong sự phân hủy RhB.

Phương pháp nghiên cứu

Diatomit Phú Yên được tinh chế theo quy trình đã nêu trong [3]: trước hết, diatomit được rửa trong nước cất theo tỷ lệ 1:5 về khối lượng để gạn bỏ cặn cát sỏi, sau đó hỗn hợp được đưa về pH 9 bằng dung dịch NaOH, rồi gạn lấy phần huyền phù ở trên; tiếp theo huyền phù được chỉnh pH về 2 bằng dung dịch HCl rồi gạn bỏ phần trên. Lốp bột nhão được lọc rửa đến môi trường trung tính rồi sấy khô ở 60°C, nghiền mịn, thu được khoáng sét tinh chế, ký hiệu là FD.

$g-C_3N_4$ được tổng hợp từ nhiệt phân urê theo quy trình nêu ở [4]: khoảng 200 g urê được nghiền mịn, sau đó được nung trong môi trường chân không ở 500°C trong 4 giờ. Sản phẩm sau nung

được rửa bằng dung dịch HNO_3 0,1 M, sau đó được đưa về pH bằng 7. Cuối cùng, chất rắn được sấy ở 60°C trong 10-12 giờ thu được $g-C_3N_4$.

$g-C_3N_4$ /Dia được tổng hợp bằng phương pháp trạng thái rắn kết hợp siêu âm: một lượng $g-C_3N_4$ và FD theo tỷ lệ nhất định để đảm bảo thu được các hệ vật liệu với hàm lượng $g-C_3N_4$ lần lượt là 5, 10, 15 và 20% (về khối lượng)/FD được nghiền mịn và trộn cơ học trong máy nghiền bi, sau đó được siêu âm trong dung môi ethanol-nước (tỷ lệ 1:2). Cuối cùng, hỗn hợp được sấy khô và nung ở 500°C trong 4 giờ.

Vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý như XRD, SEM, UV-Vis rắn, phổ photoluminescence và FT-IR.

Điểm đẳng điện (PZC) của $g-C_3N_4$ được xác định bằng phương pháp dịch chuyển pH với sự tham khảo quy trình được nêu ở [5]: điều chỉnh pH của dung dịch KNO_3 0,1 M bằng NaOH hoặc HCl tới các giá trị bằng 2, 4, 6, 8, 10 và 12. Tiếp theo, 0,15 g $g-C_3N_4$ được cho lần lượt vào 30 ml của 6 dung dịch có pH_0 ở trên, lắc trong 48 giờ. Xác định lại pH_f của 6 dung dịch sau khi đã lọc tách $g-C_3N_4$. Về đồ thị của $\Delta pH = pH_f - pH_0$ theo pH_0 . Điểm giao nhau của đường cong với trục hoành là PZC của $g-C_3N_4$. Các giá trị pH được xác định bằng máy đo pH để bàn Mettler Toledo S220-Kit (Trung Quốc).

Khả năng xử lý RhB của các hệ vật liệu được thực hiện theo thí nghiệm mẻ. 40 ml dung dịch RhB với nồng độ đầu $C_0 = 20 \text{ mg l}^{-1}$ và 20 mg vật liệu cho mỗi lần thí nghiệm được đưa vào bình phản ứng bằng thủy tinh thạch anh, pH tự sinh. Mỗi thí nghiệm đều được thực hiện qua hai giai đoạn là hấp phụ và quang xúc tác. Về hấp

*Tác giả liên hệ: Email: hann@hnue.edu.vn

Study on the adsorption-photocatalysis properties of g-C₃N₄/diatomite in the treatment of colour organic compound Rhodamine B

Minh Tuan Nguyen¹, Thi Mo Nguyen¹, Thi Lan Phung¹,
Van Tien Nguyen², Hoang Hao Nguyen³,
Minh Cam Le¹, Ngoc Ha Nguyen^{1*}

¹Hanoi National University of Education

²Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements,
Vietnam Atomic Energy Institute

³Institute of Natural Education, Vinh University

Received 9 September 2021; accepted 21 October 2021

Abstract:

This paper reports the results of the study on the adsorption - photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) on graphitic carbon nitride g-C₃N₄ and g-C₃N₄ dispersed on diatomite with 5, 10, 15, and 20% loading (%wt). The bare g-C₃N₄ exhibits good photocatalytic activity for RhB degradation but weak RhB adsorption. The apparent kinetics of RhB photocatalytic degradation is of order 1/2 regard to RhB. Increasing adsorption - catalysis effect is observed as g-C₃N₄ is dispersed on diatomite. This potential bifunctional material is capable of both adsorbing and catalysing RhB treatment. The optimum g-C₃N₄ content on diatomite is 15%.

Keywords: adsorption, diatomite, g-C₃N₄, photocatalysis, Rhodamine B.

Classification number: 2.4

phụ, bình phản ứng chứa dung dịch RhB, vật liệu nghiên cứu được bọc giấy tối màu và đặt vào máy lắc ổn nhiệt ở nhiệt độ phòng trong 90 phút để đảm bảo quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Sau đó, dung dịch RhB được xác định lại nồng độ (nồng độ sau hấp phụ) và giá trị này được coi là nồng độ đầu của giai đoạn quang xúc tác (C1). Giai đoạn quang hóa được thực hiện trong 90 phút. Sau khi kết thúc phản ứng, dung dịch được tách loại chất rắn và xác định lại nồng độ của dung dịch RhB (C2).

Quá trình quang xúc tác được thực hiện trên hệ phản ứng quang hóa được xây dựng trong phòng thí nghiệm. Nguồn sáng là đèn Xenon công suất 250 W, $\lambda > 420$ nm đặt cố định cách bình phản ứng 30 cm. Bình phản ứng có khuấy từ và được đặt trong bể điều nhiệt tuần hoàn nước để tản nhiệt. Không gian quanh bình phản ứng được quạt mát liên tục.

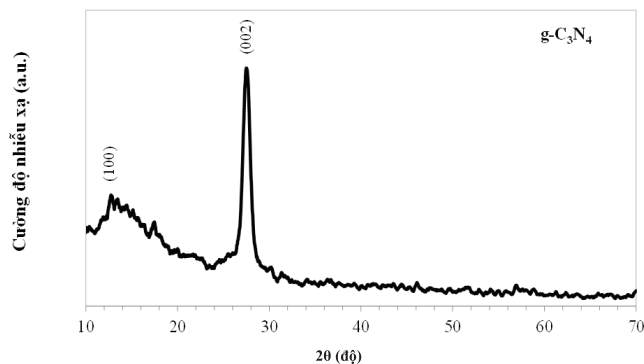
Để nghiên cứu động học của quá trình quang xúc tác RhB trên g-C₃N₄, thí nghiệm được thực hiện với 100 ml dung dịch RhB 20 mg.l⁻¹ và khối lượng xúc tác 50 mg. Cứ sau mỗi khoảng thời gian (15, 30, 45, 60, 90 và 120 phút), khoảng 5 ml hỗn hợp được lấy ra ly tâm và chất lấy 3 ml để xác định nồng độ C_t của RhB. Phần còn lại trong ống ly tâm được trả lại bình phản ứng và được tráng lại bằng 3 ml nước cất. Nồng độ sau hấp phụ C₁ ở thí nghiệm dạng mẻ cũng xác định theo quy trình này. Nồng độ của dung dịch RhB được xác định bằng phổ UV-Vis tại bước sóng cực đại hấp phụ 554,7 nm.

Đường chuẩn sự hấp phụ quang của RhB được xây dựng trong khoảng nồng độ từ 0,1 đến 10 mg.l⁻¹ và có phương trình $D = 0,171C + 0,032$, trong đó D là độ hấp phụ quang và C là nồng độ của dung dịch RhB (mg.l⁻¹).

Kết quả và thảo luận

Hoạt tính hấp phụ - quang xúc tác của g-C₃N₄ trong xử lý RhB

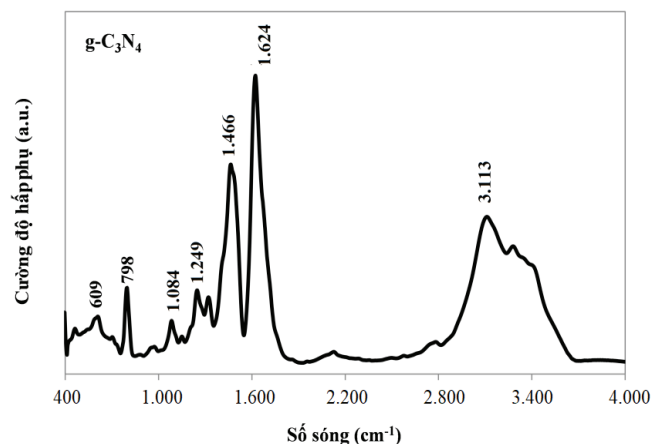
Các đặc trưng cấu trúc của g-C₃N₄:



Hình 1. Giản đồ XRD của g-C₃N₄.

Trên giản đồ XRD của g-C₃N₄ (hình 1) có thể quan sát thấy các pic nhiễu xạ ở $2\theta = 12,6^\circ$ và $27,4^\circ$ đặc trưng cho các mặt (100) và (002), tương ứng với các cấu trúc xếp lớp của các đơn vị heptazine và sự sắp xếp của các đơn vị tris-triazine trong cùng một lớp [6, 7].

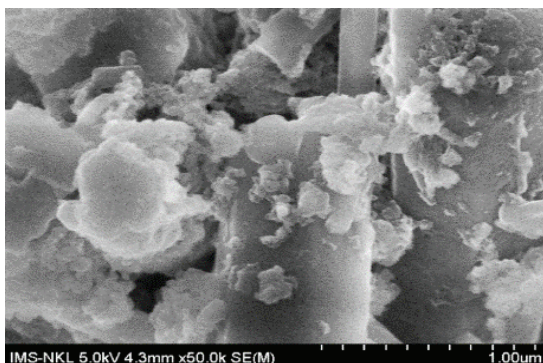
Phổ FTIR của g-C₃N₄ được trình bày ở hình 2.



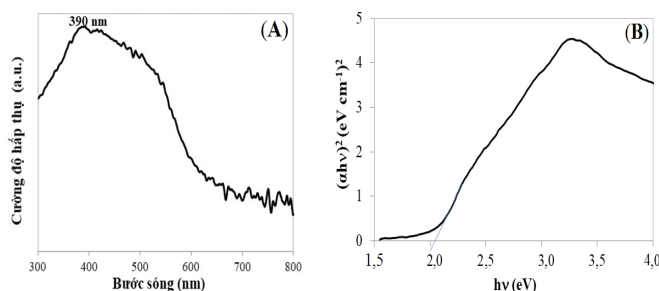
Hình 2. Phổ FTIR của g-C₃N₄.

Có thể quan sát thấy các dải hấp phụ có cường độ mạnh ở vùng 1.200-1.700 cm^{-1} với các đỉnh hấp phụ tại 1.249, 1.466 và 1.624 cm^{-1} . Các dải hấp phụ này đặc trưng cho các dao động hóa trị của các nhóm CN dị vòng trong vật liệu. Dải hấp phụ với đỉnh nhọn tại số sóng 798 cm^{-1} tương ứng với các dao động đặc trưng của vòng triazine trong $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [8, 9].

Ảnh SEM của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ được trình bày ở hình 3 cho thấy, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ tổng hợp có hình thái bề mặt gồm nhiều mảnh kết hợp với nhau nhưng không đồng đều.



Hình 3. Ảnh SEM của $\text{g-C}_3\text{N}_4$.



Hình 4. Phổ UV-Vis rắn của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (A) và đồ thị theo phương pháp Kubelka-Munk xác định khoảng cách vùng cấm của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (B).

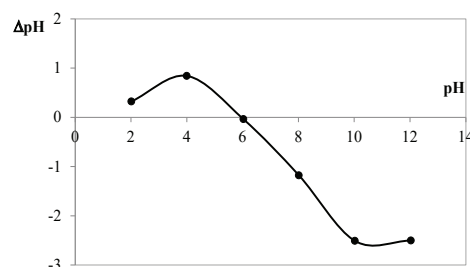
Tính chất quang hóa của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ được khảo sát dựa trên phổ UV-Vis rắn như thể hiện ở trên hình 4A. Kết quả chỉ ra rằng, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ cho pic hấp phụ cực đại ở khoảng 390 nm. Khoảng cách vùng cấm (E_g) = 2,1 eV được xác định theo phương pháp Kubelka-Munk (hình 4B):

$$(\alpha h\nu)^2 = C(h\nu - E_g)$$

trong đó: h là hằng số Planck; C là hằng số; E_g là năng lượng vùng cấm; ν là tần số kích thích. Khi vẽ đồ thị $(\alpha h\nu)^2$ theo $h\nu$ đường thẳng tuyến tính đi qua điểm uốn của đường cong cắt trục hoành. Giá trị hoành độ ở điểm cắt chính bằng năng lượng vùng cấm E_g .

PZC của $\text{g-C}_3\text{N}_4$:

Từ đồ thị sự phụ thuộc của ΔpH theo các pH_0 của dung dịch KNO_3 ban đầu, xác định được PZC của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ bằng 5,8 (hình 5).



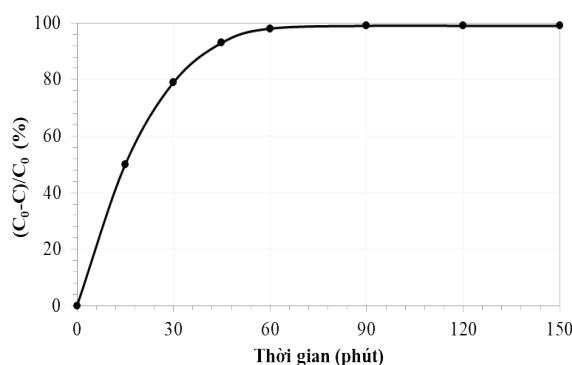
Hình 5. Đồ thị sự phụ thuộc của ΔpH vào pH_0 của các dung dịch KNO_3 0,1 M.

Động học quá trình phân hủy quang xúc tác RhB trên $\text{g-C}_3\text{N}_4$:

Các thí nghiệm khảo sát hấp phụ - quang xúc tác của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ cho thấy $\text{g-C}_3\text{N}_4$ hấp phụ rất yếu RhB. Sau 90 phút hấp phụ, nồng độ RhB chỉ giảm 3%. Vì thế, trong các điều kiện thí nghiệm của nghiên cứu này, một cách gần đúng, có thể bỏ qua ảnh hưởng của hấp phụ đến hoạt tính quang hóa của $\text{g-C}_3\text{N}_4$.

Để kiểm tra RhB có bị chuyển hóa trực tiếp bởi chiếu đèn, một thí nghiệm không có xúc tác được thực hiện song song với thí nghiệm quang hóa có xúc tác và kết quả cho thấy, trong điều kiện thực nghiệm của nghiên cứu này RhB bị phân hủy trực tiếp không xúc tác không đáng kể. Sau 90 phút chiếu sáng chỉ khoảng 2% RhB bị chuyển hóa, vì thế có thể coi ảnh hưởng của phân hủy trực tiếp bởi chiếu sáng cũng có thể bỏ qua.

Tốc độ phân hủy RhB trên $\text{g-C}_3\text{N}_4$ theo thời gian được biểu thị ở hình 6. Có thể dễ dàng nhận thấy, quá trình xảy ra rất nhanh. Sau chỉ 30 phút chiếu sáng dưới đèn enon, 69% RhB đã chuyển hóa và sau 60 phút chiếu sáng, hầu như 100% RhB đã bị phân hủy.



Hình 6. Khả năng phân hủy RhB trên $\text{g-C}_3\text{N}_4$ theo thời gian (C_0 , C tương ứng là nồng độ đầu và nồng độ của RhB trong dung dịch tại thời điểm t).

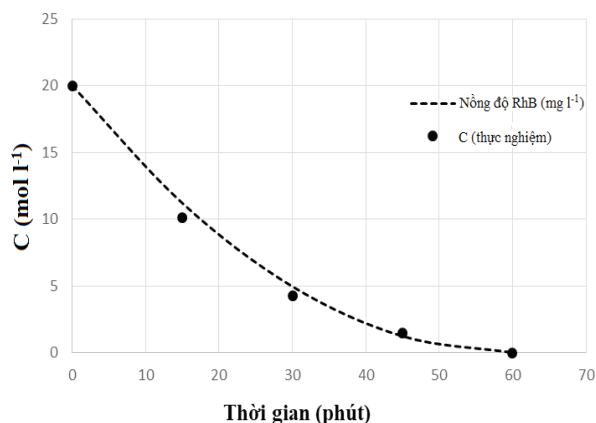
Phương trình động học hình thức cho phản ứng một chiều phụ thuộc bậc n vào nồng độ C của một chất phản ứng duy nhất như sau [10]:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) \quad (1)$$

trong đó: k là hằng số tốc độ của phản ứng.

Biến đổi phương trình này về dạng $C = [(n-1)kt + C_0^{(1-n)}]^{-\frac{1}{(1-n)}}$. Áp dụng hồi quy phi tuyến sử dụng solve với hai tham số hồi quy là

n và k sẽ tìm được $n=0,505$ và $k=0,14801 \text{ mg}^{1/2}\text{l}^{-1/2}\text{phút}^{-1}$ với hệ số hồi quy $R^2=0,9942$ (hình 7).

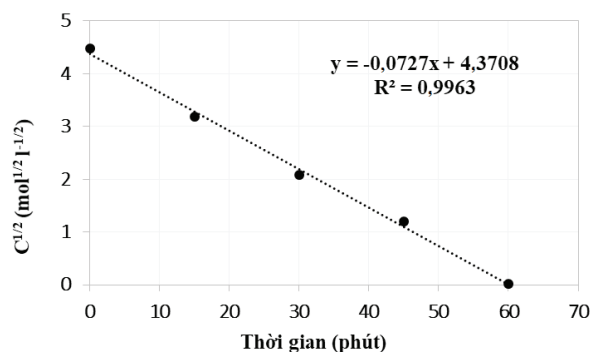


Hình 7. Hồi quy phi tuyến sử dụng solve xác định bậc của phản ứng (n) và hằng số tốc độ phản ứng (k).

Hồi quy tuyến tính cũng được áp dụng bằng cách thay $n=1/2$ vào phương trình (1), ta có:

$$\frac{1}{C^{-1/2}} = C^{1/2} = -\frac{1}{2}kt + \frac{1}{C_0^{-1/2}} = -\frac{1}{2}kt + C_0^{1/2}$$

Nếu phản ứng có bậc 1/2 thì sự phụ thuộc của $C^{1/2}$ vào t sẽ là đường thẳng tuyến tính với hệ số góc là $-k/2$ và cắt trục tung tại điểm $C=C_0^{1/2}$. Kết quả hình 8 cho thấy, sự phụ thuộc tuyến tính của $C^{1/2}$ vào t với $R^2=0,9963$ và xác định $k=2 \times 0,0727=0,1454 \text{ mg}^{1/2}\text{l}^{-1/2}\text{phút}^{-1/2}$.



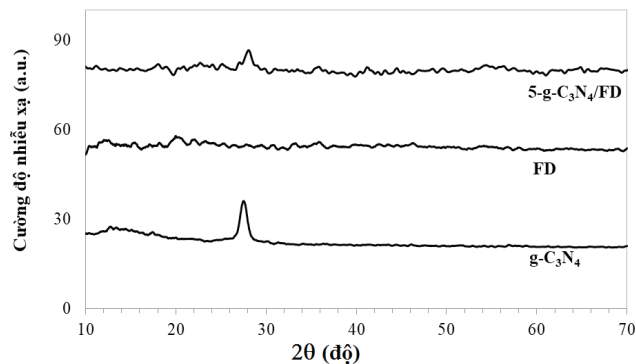
Hình 8. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của $C^{1/2}$ vào thời gian.

Như vậy, có thể xem rằng phản ứng phân hủy quang xúc tác RhB trên $\text{g-C}_3\text{N}_4$ có bậc 1/2 với hằng số tốc độ phản ứng $k=0,1454 \text{ mg}^{1/2}\text{l}^{-1/2}\text{phút}^{-1/2}$.

Nghiên cứu tính chất hấp phụ - quang xúc tác của hệ vật liệu 5% $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FD}$

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ thể hiện hoạt tính xúc tác quang tốt đối với quá trình phân hủy RhB nhưng hầu như không có khả năng hấp phụ RhB trong điều kiện thực nghiệm thiết lập. Để tăng khả năng hấp phụ, 5% $\text{g-C}_3\text{N}_4$ được phân tán trên FD và khảo sát hoạt tính hấp phụ - xúc tác trong quá trình xử lý RhB. Mẫu được ký hiệu là 5- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FD}$.

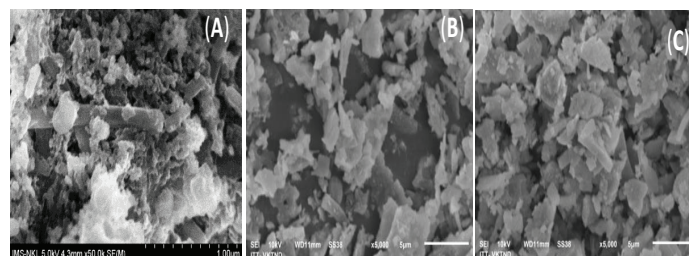
Một số kết quả đặc trưng vật liệu:



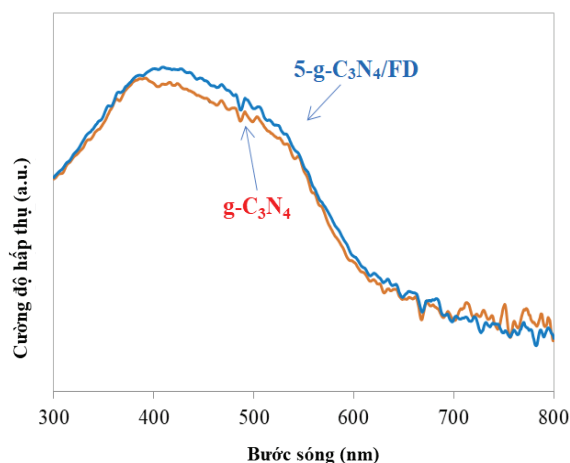
Hình 9. Kết quả XRD của $\text{g-C}_3\text{N}_4$, FD và 5- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FD}$.

Giản đồ XRD trên hình 9 cho thấy, vật liệu FD có cấu trúc vô định hình. Trên giản đồ XRD của $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FD}$ vẫn xuất hiện pic nhiễu xạ đặc trưng cho $\text{g-C}_3\text{N}_4$, minh chứng cho sự thành công của phương pháp tổng hợp.

Ảnh SEM của các mẫu $\text{g-C}_3\text{N}_4$, FD và 5- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FD}$ trên hình 10 cho thấy, vật liệu FD có dạng các mảnh vụn có kích thước khoảng 1-5 μm . Khi đưa 5% $\text{g-C}_3\text{N}_4$ lên FD, hình thái học của vật liệu và kích thước hạt không có sự thay đổi lớn. Trên bề mặt của FD có hình thành các đốm hạt (sáng màu) với kích thước hạt nhỏ hơn, khoảng vài trăm nm.



Hình 10. Ảnh SEM của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (A), FD (B) và 5- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FD}$ (C).

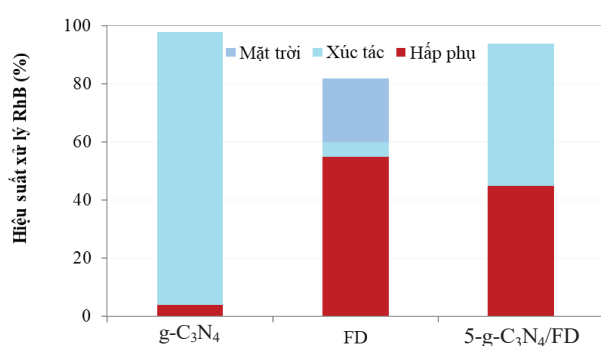


Hình 11. Phổ UV-Vis của $\text{g-C}_3\text{N}_4$ và 5- $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{FD}$.

Phổ UV-Vis rắn của các mẫu $g-C_3N_4$ và $5-g-C_3N_4/FD$ (hình 11) cho thấy, sau khi đưa 5% $g-C_3N_4$ lên FD, sự hấp phụ quang của vật liệu thay đổi không đáng kể, cường độ và vị trí của pic ở khoảng 390 nm. Mặc dù vậy, có thể quan sát được sự dịch chuyển nhẹ của pic hấp phụ về vùng bước sóng dài hơn. Sự dịch chuyển này thể hiện có sự tương tác giữa $g-C_3N_4$ với diatomit.

Hoạt tính hấp phụ - quang xúc tác của vật liệu $5-g-C_3N_4/FD$:

Thí nghiệm hấp phụ - quang xúc tác được thực hiện trên hệ vật liệu $5-g-C_3N_4/FD$ với 90 phút hấp phụ trong tối và sau đó được tiếp tục chiếu đèn trong 90 phút. Kết quả được trình bày ở hình 12 cùng với các kết quả phản ứng trên hệ $g-C_3N_4$ và FD riêng biệt để so sánh.



Hình 12. Kết quả hấp phụ và quang xúc tác của $g-C_3N_4$ và 5% $g-C_3N_4/FD$.

Kết quả thực nghiệm cho thấy khả năng hấp phụ RhB của $g-C_3N_4$ không tốt, chỉ đạt 3% sau 90 phút khuấy trong tối. Ngược lại FD hấp phụ khá tốt RhB. Sau 90 phút khuấy trong tối 54,5% RhB bị hấp phụ trên FD. Tuy nhiên, FD không thể hiện hoạt tính xúc tác quang dưới ánh sáng đèn xenon: sau 90 phút chiếu sáng chỉ khoảng 5% RhB chuyển hóa, trong khi đó gần 100% RhB đã chuyển hóa trên $g-C_3N_4$ bằng quang hóa. Hoạt tính quang hóa của FD có thể giải thích là do trong thành phần hóa học của FD nguyên khai có chứa một hàm lượng nhỏ Fe [3, 11]. Trên hệ vật liệu $5-g-C_3N_4/FD$ 45% RhB được hấp phụ sau 90 phút, đồng thời hiệu quả quang hóa của $5-g-C_3N_4/FD$ phân hủy RhB sau 90 phút chiếu sáng là 49%, nâng tổng hiệu suất xử lý RhB lên 94%, cao hơn đáng kể so với FD (chỉ đạt 59,5%). Việc giảm hiệu suất hấp phụ trên mẫu $5-g-C_3N_4/FD$ so với FD có thể một phần là do một số tâm hấp phụ trên hoạt chất bị che lấp bởi $g-C_3N_4$. Mặc dù khả năng quang xúc tác của $5-g-C_3N_4/FD$ thấp hơn so với $g-C_3N_4$, nhưng lưu ý hàm lượng $g-C_3N_4$ trong $5-g-C_3N_4/FD$ chỉ 5%. Như vậy, với sự kết hợp của hai hợp phần $g-C_3N_4$ và FD, hệ vật liệu $5-g-C_3N_4/FD$ đã khắc phục được nhược điểm của từng hợp phần riêng rẽ: hệ vật liệu vừa có khả năng hấp phụ RhB, vừa có khả năng làm chất xúc

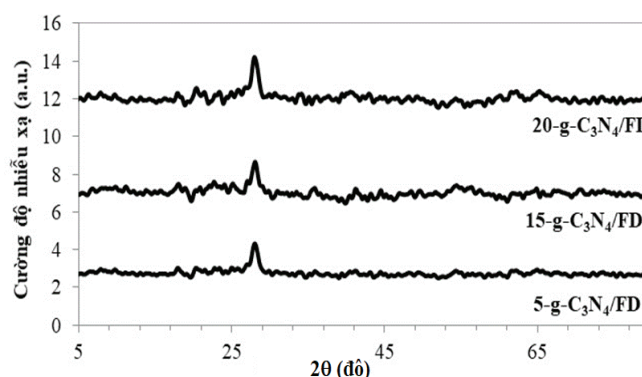
tác quang cho sự phân hủy RhB.

Để kiểm nghiệm khả năng phân hủy RhB của ánh sáng mặt trời, hệ thí nghiệm với FD sau hấp phụ 90 phút, chiếu sáng 90 phút bằng đèn xenon tiếp tục được đưa ra ngoài nắng 60 phút. Kết quả có thêm 22% RhB được chuyển hóa, dẫn đến tổng hiệu suất xử lý RhB trên FD = hấp phụ 90 phút (54,5%) + chiếu đèn 90 phút (5%) và 60 phút dưới ánh nắng mặt trời (22%) = 81,5%. Từ kết quả này có thể nhận định rằng, dưới ánh nắng mặt trời RhB có thể bị phân hủy bởi nhiệt mà không cần xúc tác nhưng hiệu suất không cao.

Nghiên cứu tỷ lệ $g-C_3N_4$ và FD thích hợp nhất để đạt hiệu quả xử lý RhB bằng kỹ thuật hấp phụ - quang xúc tác

Có thể thấy rằng, hấp phụ đã hỗ trợ quá trình quang xúc tác phân hủy RhB của $g-C_3N_4$ rất tốt và ngược lại sự có mặt của $g-C_3N_4$ dù với một lượng nhỏ cũng cải thiện đáng kể khả năng xúc tác quang của FD. Phần cuối cùng của nghiên cứu này đề cập đến hàm lượng giới hạn của $g-C_3N_4$ để hệ vật liệu thể hiện đồng thời khả năng hấp phụ và quang xúc tác hiệu quả nhất.

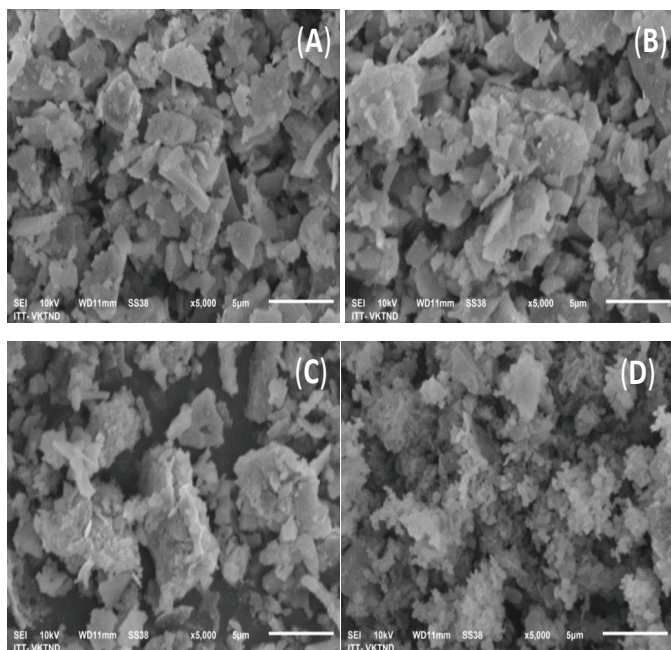
3 hàm lượng nữa của $g-C_3N_4$ được phân tán trên diatomit là 10, 15 và 20% bằng phương pháp như đã tổng hợp $5-g-C_3N_4/FD$. Các mẫu được ký hiệu lần lượt là 10- $g-C_3N_4/FD$, 15- $g-C_3N_4/FD$ và 20- $g-C_3N_4/FD$.



Hình 13. Biểu đồ XRD của $g-C_3N_4/FD$ với hàm lượng $g-C_3N_4$ khác nhau.

Biểu đồ XRD của các mẫu $g-C_3N_4/FD$ được tổng hợp với các hàm lượng $g-C_3N_4$ thay đổi từ 5 đến 20% (hình 13) chỉ ra rằng, khi tăng hàm lượng $g-C_3N_4$ các pic nhiễu xạ đặc trưng cho $g-C_3N_4$ xuất hiện rõ nét hơn. Ngoài ra, không quan sát được sự dịch chuyển nhiều về vị trí của các pic nhiễu xạ, cho thấy không có sự tương tác mạnh nào giữa các thành phần $g-C_3N_4$ và FD mà có thể dẫn tới sự biến dạng cấu trúc của vật liệu.

Ảnh SEM của các mẫu $g-C_3N_4/FD$ với hàm lượng $g-C_3N_4$ khác nhau trên hình 14 cho thấy việc kết hợp $g-C_3N_4$ với FD không làm thay đổi hình thái học của cả $g-C_3N_4$ và FD. $g-C_3N_4$ chủ yếu tạo thành các mảng bám trên bề mặt ngoài của các tấm FD. Khi tăng hàm lượng $g-C_3N_4$ từ 5 đến 15%, mật độ các mảng bám dày hơn và khi hàm lượng $g-C_3N_4$ lên tới 20% có thể quan sát được hiện tượng co cụm xảy ra khá rõ nét.



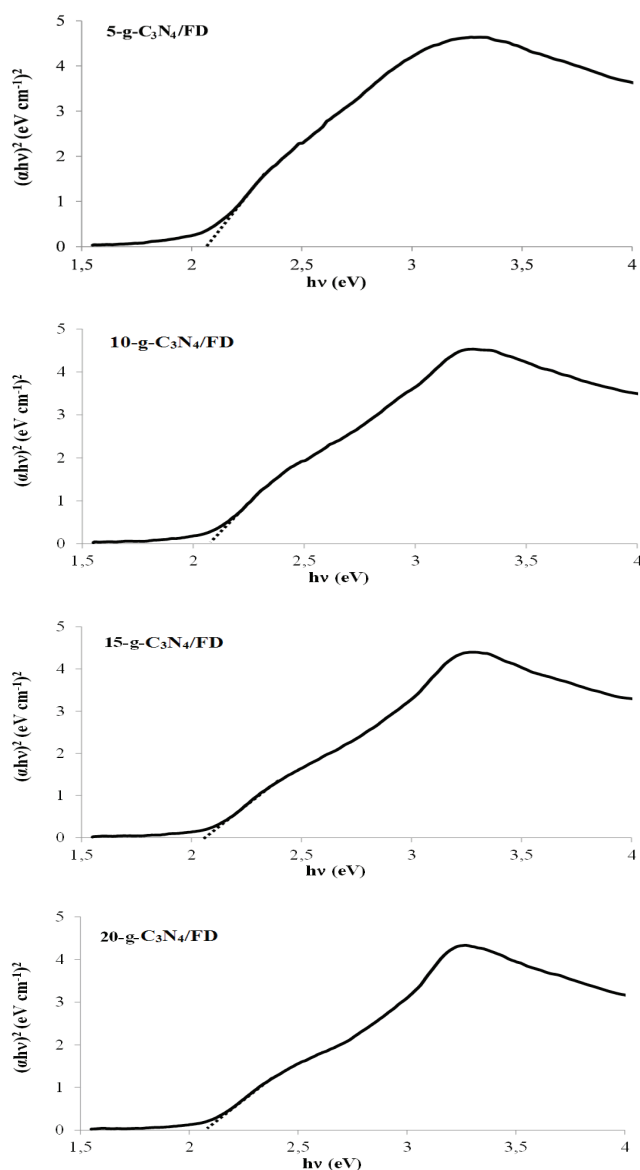
Hình 14. Ảnh SEM của 5-g-C₃N₄/FD (A), 10-g-C₃N₄/FD (B), 15-g-C₃N₄/FD (C) và 20-g-C₃N₄/FD (D).

Phân tích phổ UV-Vis cho thấy, khả năng hấp phụ ánh sáng vùng UV-Vis của vật liệu x-g-C₃N₄/FD thay đổi không đáng kể khi tăng hàm lượng g-C₃N₄ và không khác với E_g của g-C₃N₄ (hình 15). Kết quả xác định năng lượng vùng cấm theo hàm $(\alpha h\nu)^2$ của 4 mẫu tổng hợp đều nằm trong khoảng $2,1 \pm 0,05$ eV. Như vậy có thể nói, sự có mặt của FD hầu như không làm thay đổi tính chất quang của g-C₃N₄ mà chỉ làm tăng khả năng hấp phụ RhB của hệ vật liệu.

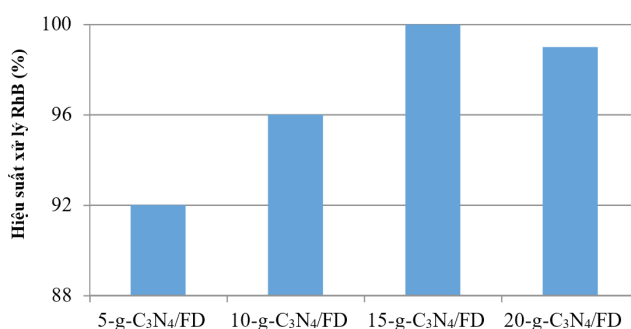
Khả năng xử lý Rhodamine của các mẫu g-C₃N₄/FD với hàm lượng g-C₃N₄ khác nhau được thể hiện ở hình 16.

Có thể nhận thấy, khả năng xử lý RhB sau 90 hấp phụ và tiếp theo 90 phút chiếu sáng tăng từ 92 lên xấp xỉ 100% cùng với sự tăng hàm lượng g-C₃N₄ từ 5 đến 15%. Tuy nhiên, khi tiếp tục tăng hàm lượng g-C₃N₄ lên đến 20%, hiệu suất xử lý RhB giảm nhẹ. Hiện tượng này có thể lý giải như sau: hiệu suất xử lý RhB tăng là do sự hỗ trợ qua lại giữa hai chức năng hấp phụ của FD và quang xúc tác của g-C₃N₄ trong hệ vật liệu. Khi hàm lượng g-C₃N₄ tăng dần từ 5 đến 15% hoạt tính quang xúc tác tăng và không ảnh hưởng nhiều đến dung lượng hấp phụ của FD. Nhưng nếu tiếp tục tăng $\geq 20\%$ thì một phần có thể dẫn đến giảm độ phân tán của g-C₃N₄ trên FD, từ đó làm giảm hoạt tính quang xúc tác, đồng thời g-C₃N₄ che phủ đáng kể các tâm hấp phụ của FD, dẫn đến độ hấp phụ cũng bị giảm theo.

Từ các kết quả thu được trong phạm vi nghiên cứu, 15% g-C₃N₄ là hàm lượng giới hạn để tạo hệ vật liệu g-C₃N₄/diatomit xử lý RhB hiệu quả nhất bằng kỹ thuật hấp phụ - quang xúc tác.



Hình 15. Các đường Kubelka-Munk để xác định năng lượng vùng cấm của 4 mẫu vật liệu.



Hình 16. Khả năng xử lý RhB của các mẫu 5-g-C₃N₄/FD, 10-g-C₃N₄/FD, 15-g-C₃N₄/FD và 20-g-C₃N₄/FD.

Kết luận

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp hệ vật liệu hai chức năng hấp phụ và xúc tác quang trên cơ sở g-C₃N₄ mang trên FD. Kết quả nghiên cứu cho thấy, g-C₃N₄ thể hiện hoạt tính xúc tác quang tốt cho quá trình phân hủy RhB ở pH tự sinh nhưng thể hiện khả năng hấp phụ hoạt chất này yếu. Động học biểu kiến của sự phân hủy quang xúc tác RhB có bậc 1/2 đối với RhB và hằng số tốc độ phản ứng bằng 0,1454 mg^{1/2} l^{1/2} phút^{-1/2}. FD Phú Yên được tinh chế thể hiện khả năng hấp phụ RhB tốt (khoảng 54,5%) nhưng lại không có khả năng xúc tác quang. Việc phân tán g-C₃N₄ trên FD tạo nên hệ vật liệu hai chức năng có khả năng vừa hấp phụ vừa xúc tác quang cho quá trình xử lý RhB. Trong 4 hàm lượng g-C₃N₄ khảo sát (5, 10, 15 và 20%) thì hàm lượng 15% g-C₃N₄ trên FD thể hiện hoạt tính hấp phụ - quang xúc tác tốt nhất. RhB cũng có thể bị phân hủy trực tiếp dưới ánh nắng mặt trời nhưng hiệu suất không cao.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 05/2018/TN. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Fang, (2010), *X-ray in Characterization Techniques*, https://www.science20.com/mei/blog/xray_characterization_techniques.
- [2] Phạm Cẩm Nam, Trần Thanh Tuấn, Lâm Đại Tú, Võ Đình Vũ (2009), “Xác định các đặc tính của nguyên liệu Diatomite Phú Yên bằng FT-IR, XRF, XRD kết hợp với phương pháp tính toán lý thuyết”, *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, **32**, tr.56-62.
- [3] T.T.K. Oanh (2019), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Methylene Blue trên diatomit tinh chế và diatomit được biến tính bởi Fe*, Khóa luận tốt nghiệp, Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
- [4] F. Dong, L. Wu, Y. Sun, M. Fu, Z. Wu, S.C. Lee (2011), “Efficient synthesis of polymeric g-C₃N₄ layered materials as novel efficient visible light driven photocatalysts”, *J. Mater. Chem.*, **21(93)**, pp.15171-15174.
- [5] T. Mahmood, M.T. Saddique, A. Naeem, P. Westerhoff, S. Mustafa, A. Alum (2011), “Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50(17)**, DOI: 10.1021/ie200271d.
- [6] B. Shen, Z. Hong, Y. Chen, B. Lin, B. Gao (2014), “Template-free synthesis of a novel porous g-C₃N₄ with 3D hierarchical structure for enhanced photocatalytic H₂ evolution”, *Mater. Lett.*, **118**, pp.208-211.
- [7] J. Gao, Y. Wang, S. Zhou, D.W. Lin, Y. Kon (2017), “A facile one-step synthesis of Fe-doped g-C₃N₄ nanosheets and their improved visible light photocatalytic performances”, *ChemCatChem*, **9**, DOI: 10.1002/cctc.201700492.
- [8] Y. Wang, X. Liang, H. Shia, C. Wanga, J. Fand, X. Hue, E. Liu (2019), “Enhanced photocatalytic activity of Ag-CsPbBr₃/CN composite for broad spectrum photocatalytic degradation of cephalosporin antibiotics 7-ACA”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **247**, pp.57-69.
- [9] F. Dong, Y. Li, Z. Wang, W. KeiHo (2015), “Enhanced visible light photocatalytic activity and oxidation ability of porous graphene-like g-C₃N₄ nanosheets via thermal exfoliation”, *Applied Surface Science*, **358(A)**, pp.393-403.
- [10] Peter Atkins (2018), *Atkins' Physical Chemistry*, Oxford University Press.
- [11] H. Elden, G. Morsy, M. Bakr (2010), “Diatomite: its characterization, modifications and applications”, *Asian Journal of Materials Science*, **2(3)**, pp.121-136.

Tổng hợp vật liệu lai ghép dạng Z g-C₃N₄/V₂O₅ có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy

Mai Hùng Thanh Tùng^{1*}, Đoàn Thị Hồng Ngọc¹, Nguyễn Ngọc Kim Tuyền¹,
Đỗ Minh Thế², Cao Văn Hoàng², Nguyễn Thị Diệu Cẩm²

¹Khoa Công nghệ hóa học, Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP Hồ Chí Minh

²Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

Ngày nhận bài 9/9/2021; ngày chuyển phản biện 13/9/2021; ngày nhận phản biện 11/10/2021; ngày chấp nhận đăng 15/10/2021

Tóm tắt:

Vật liệu xúc tác quang lai ghép Z graphitic carbon nitride/vanadi pentaoxit (g-C₃N₄/V₂O₅) được tổng hợp bằng phương pháp nhiệt pha rắn có sự hỗ trợ của siêu âm. Các vật liệu tổng hợp được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis-DRS), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ quang phát quang (PL). Quá trình oxy hóa tetracycline hydrochloride (TC) được sử dụng để đánh giá hoạt tính quang xúc tác của vật liệu g-C₃N₄/V₂O₅. Vật liệu này được tổng hợp ở các tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄/V₂O₅ lần lượt là 5, 10, 15 và 20% (CV-x), trong đó CV-15 (tỷ lệ khối lượng g-C₃N₄/V₂O₅ 15%) cho hiệu suất xúc tác quang cao nhất (79,67% sau 2 giờ). Vật liệu lai ghép g-C₃N₄/V₂O₅ có hoạt tính cao hơn so với từng vật liệu g-C₃N₄ và V₂O₅ riêng lẻ có thể là do sự phân tách hiệu quả của cặp điện tử và lỗ trống quang sinh trong vật liệu lai ghép thể hiện trong cơ chế quang xúc tác phân hủy TC của g-C₃N₄/V₂O₅.

Từ khóa: ánh sáng nhìn thấy, g-C₃N₄/V₂O₅, hoạt tính quang xúc tác, tái tổ hợp, tetracycline hydrochloride.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Ô nhiễm môi trường đang ảnh hưởng xấu và ngày càng nghiêm trọng đến đời sống của con người ở mức độ toàn cầu nên việc nghiên cứu xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại khó phân hủy sinh học là mối quan tâm hàng đầu của mỗi quốc gia. Một trong những giải pháp được quan tâm hiện nay là áp dụng phương pháp oxy hóa tiên tiến sử dụng các chất bán dẫn có hoạt tính xúc tác quang để phân hủy chất hữu cơ mang lại hiệu quả cao, sản phẩm cuối cùng là carbon dioxide, nước và các chất khác không/hoặc ít độc hại hơn [1]. Nhiều chất bán dẫn có hoạt tính xúc tác quang đã được nghiên cứu và ứng dụng vào quá trình này. Một trong số những chất bán dẫn đã thu hút nhiều sự chú ý hiện nay là g-C₃N₄ - một dạng chất bán dẫn polyme hữu cơ không kim loại, có cấu trúc lớp như graphen được ứng dụng làm xúc tác quang tách nước tinh khiết, chuyển hóa CO₂, phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm ngay trong vùng ánh sáng khả kiến [2]. Ưu điểm của vật liệu g-C₃N₄ là có năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,7 eV), diện tích bề mặt cao, hình thái độc đáo. Tuy nhiên, nhược điểm của g-C₃N₄ tinh khiết là có tốc độ tái tổ hợp giữa các lỗ trống và điện tử quang sinh khá nhanh, dẫn đến hiệu quả quang xúc tác không cao. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều phương pháp biến tính g-C₃N₄ đã được áp dụng nhằm tăng hoạt tính xúc tác quang của vật liệu này. Chẳng hạn như pha tạp g-C₃N₄ với các nguyên tố phi kim khác (C, Ce, S...) [3, 4], nổi bật lên là phương pháp kết hợp g-C₃N₄ với các vật liệu bán dẫn khác (TiO₂, WO₃, Ag₃PO₄, BiVO₄...) [5-10], hệ vật liệu composite thu được có hoạt tính quang xúc tác vượt trội hơn

nhiều so với các hợp phần riêng lẻ.

Bên cạnh đó, V₂O₅ - một chất bán dẫn oxit kim loại chuyển tiếp quan trọng đã thu hút nhiều sự chú ý trong việc ứng dụng làm chất xúc tác quang phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm dưới ánh sáng khả kiến. V₂O₅ có nhiều ưu điểm như năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,10 eV), khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng trong vùng khả kiến, nhưng khi ở dạng nguyên chất, chất bán dẫn này cũng có nhược điểm cố hữu là tốc độ tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh khá nhanh [11, 12]. Do vậy, tương tự g-C₃N₄, nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu biến tính V₂O₅ bằng nhiều tác nhân biến tính khác nhau [13-16].

Trong nghiên cứu này, để khắc phục nhược điểm của từng vật liệu riêng lẻ, g-C₃N₄ được lai ghép với V₂O₅ bằng phương pháp nhiệt pha rắn có hỗ trợ siêu âm nhằm thu được vật liệu lai ghép có hoạt tính quang xúc tác cao, ứng dụng phân hủy chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước ở vùng ánh sáng nhìn thấy.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu

Vật liệu g-C₃N₄ và V₂O₅ được tổng hợp lần lượt từ tiền chất (NH₂)₂CO và NH₄VO₃ bằng phương pháp nhiệt pha rắn; vật liệu g-C₃N₄/V₂O₅ được tổng hợp từ g-C₃N₄ và V₂O₅ bằng phương pháp nhiệt pha rắn có hỗ trợ siêu âm ở quy mô phòng thí nghiệm.

*Tác giả liên hệ: Email: maihungthanhtung@gmail.com

Synthesis of Z-scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ photocatalyst with high activity under visible light

Hung Thanh Tung Mai^{1*}, Thi Hong Ngoc Doan¹,
Ngoc Kim Tuyen Nguyen¹, Minh The Do²,
Van Hoang Cao², Thi Dieu Cam Nguyen²

¹Faculty of Chemical Engineering,

Ho Chi Minh City University of Food Industry

²Department of Natural Sciences, Quy Nhon University

Received 9 September 2021; accepted 15 October 2021

Abstract:

Direct Z-scheme $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ photocatalysts were prepared through a sonication-assisted calcination method. The obtained samples were characterised by X-ray diffraction (XRD), Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis-DRS), Scanning electron microscope (SEM), and Photoluminescence spectroscopy (PL). Oxidations of tetracycline hydrochloride (TC) were employed to evaluate the photocatalytic activities of the obtained $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ materials. Different weight ratios (5, 10, 15, and 20%) of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ loaded composites were prepared, in which a 15% (CV-15) loaded composite was found to show optimal catalytic performance for the reaction. The degradation conversation of TC has achieved approximately 79.67% in CV-15 after a 2-hour reaction. $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ photocatalyst was more active than the individual $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and V_2O_5 materials, which could be attributed to the efficient separation of photogenerated electron-hole pairs shown in the photocatalytic mechanism of TC degradation.

Keywords: $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$, photocatalytic activity, recombination, tetracycline hydrochloride, visible light.

Classification number: 2.4

Chất kháng sinh tetracycline hydrochloride (TC).

Tổng hợp vật liệu

Vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$: ure được cho vào cối mã não nghiền mịn, sau đó cho vào chén sứ, bọc kín bằng nhiều lớp giấy trắng nhôm (nhằm ngăn cản sự thăng hoa của tiền chất cũng như làm tăng cường sự ngưng tụ tạo thành $g\text{-C}_3\text{N}_4$) rồi đặt vào lò nung. Nung nóng tiền chất ure ở 530°C và giữ nhiệt độ này trong 1 giờ, tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Sau đó để lò nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, nghiền sản phẩm thành bột, thu được vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Vật liệu V_2O_5 : lấy 0,3 g NH_4VO_3 cho vào cối mã não rồi nghiền mịn, đem rung siêu âm trong 15 phút, rồi sấy khô ở 80°C . Sau đó cho vào cốc sứ, nung ở 400°C , tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$, giữ nhiệt độ này trong 2 giờ để quá trình phân hủy

xảy ra. Kết thúc quá trình nung, để nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng, thu được vật liệu V_2O_5 .

Vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$: bột V_2O_5 và $g\text{-C}_3\text{N}_4$ cho vào cốc theo tỷ lệ khối lượng $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ lần lượt là 5, 10, 15 và 20%. Sau đó, phân tán hỗn hợp V_2O_5 và $g\text{-C}_3\text{N}_4$ vào dung môi nước (20 ml). Huyền phù thu được đem siêu âm trong 15 phút để có sự phân tán đồng nhất và khuấy dung dịch trên trong 2 giờ. Tiếp đó, sấy ở 80°C và nung ở 530°C (điều kiện yếm khí), giữ nhiệt độ này trong 1 giờ, tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$, sau đó làm mát tự nhiên đến nhiệt độ phòng. Vật liệu thu được ký hiệu là CV-x, với x là tỷ lệ khối lượng $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ (5, 10, 15 và 20%).

Đặc trưng vật liệu

Thành phần pha được xác định bằng phương pháp XRD (D8-Advance 5005). Khảo sát hình ảnh bề mặt bằng phương pháp SEM (JEOL JSM-6500F). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phương pháp UV-Vis-DRS (máy UV-Vis-NIR Cary-5000 VARIAN, bước sóng 200-800 nm). Đặc tính tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh được xác định bằng phương pháp PL (Fluoromax-4, HORIBA Jobin Yvon).

Thí nghiệm phân hủy TC

Lấy 0,1 g xúc tác cho vào các cốc 500 ml, rồi cho tiếp vào 200 ml dung dịch TC (10 mg/l), dùng giấy bạc bọc kín cốc, rồi khuấy đều cốc trên máy khuấy từ trong 1 giờ (khuấy trong bóng tối với t là thời gian đạt cân bằng hấp phụ) để cho quá trình hấp phụ - giải hấp phụ cân bằng. Gỡ giấy bạc và tiếp tục khuấy đều cốc hồ dưới điều kiện ánh sáng đèn led tốc (220 V, 30 W). Dùng khuấy với thời gian tương ứng $t=30, 60, 90, 120, 150$ và 180 phút, rút khoảng 8 ml mẫu đem ly tâm lấy phần dung dịch trong. Nồng độ TC trong các mẫu dung dịch sau phản ứng thu được ở các thời gian khác nhau được xác định bằng phương pháp đo quang trên máy UV-Vis hiệu CE-2011.

Khảo sát ảnh hưởng của các chất dập tắt gốc

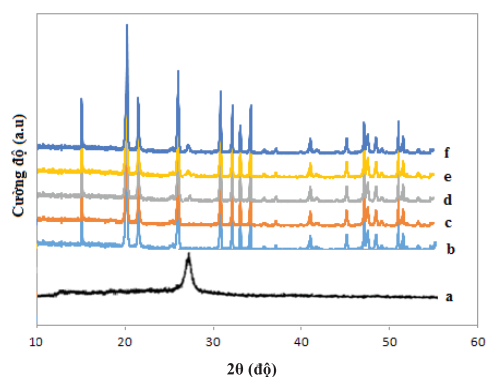
Quá trình xúc tác quang phân hủy TC được tiến hành ở những điều kiện giống nhau về lượng chất xúc tác (CV-15), nồng độ TC, cường độ chiếu sáng, thời gian chiếu sáng nhưng so sánh với 3 loại chất dập tắt gốc khác nhau. Các chất được chọn gồm: 1,4-Benzoquinone (BQ) được sử dụng để bẫy gốc anion $\text{O}_2^{\bullet-}$, tert-butyl ancolol (TBA) bẫy gốc $\text{HO}^\bullet$ và amonium oxalat (AO) bẫy h^+ . Lượng chất dập tắt gấp 50 lần số mol TC được cho vào cùng với 0,1 g các vật liệu tổng hợp tương ứng và 200 ml TC 10 mg/l. Các bước tiếp theo tiến hành tương tự như quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác.

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

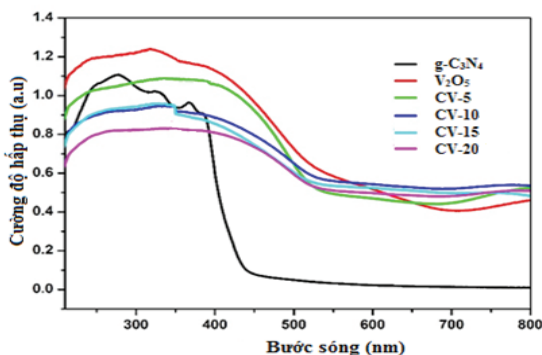
Để xác định các hợp phần trong vật liệu tổng hợp, $g\text{-C}_3\text{N}_4$, V_2O_5 và CV-x được đặc trưng bằng phương pháp XRD, kết quả được trình bày ở hình 1. Kết quả từ giản đồ XRD của $g\text{-C}_3\text{N}_4$, V_2O_5 và composite CV-x ở hình 1 cho thấy, đối với V_2O_5 có các

đỉnh nhiễu xạ ở khoảng 2θ bằng 15,04, 20,02, 26,01 và 31,05°, đặc trưng cho pha orthorhombic của V_2O_5 (theo JCPDS 75-0457) [11, 12, 15]. $g-C_3N_4$ xuất hiện đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh tại vị trí góc 2θ bằng 27,401° là do sự sắp xếp của các hệ thống liên hợp thơm, tương ứng với mặt tinh thể (002), đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp hơn vị trí góc 2θ (13,012°) là do sự sắp xếp tuần hoàn các đơn vị tri-s-triazin, tương ứng với mặt tinh thể (001) đặc trưng cho cấu trúc $g-C_3N_4$ (theo JCPDS 87-1526) [6, 15]. Trong khi đó, trên giản đồ XRD của các vật liệu lai ghép CV-10, CV-15 và CV-20 xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cả 2 hợp phần $g-C_3N_4$ và V_2O_5 , còn CV-5 chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho hợp phần V_2O_5 , điều này có thể do hàm lượng $g-C_3N_4$ nhỏ hoặc phân bố khá đồng đều trong vật liệu lai ghép.

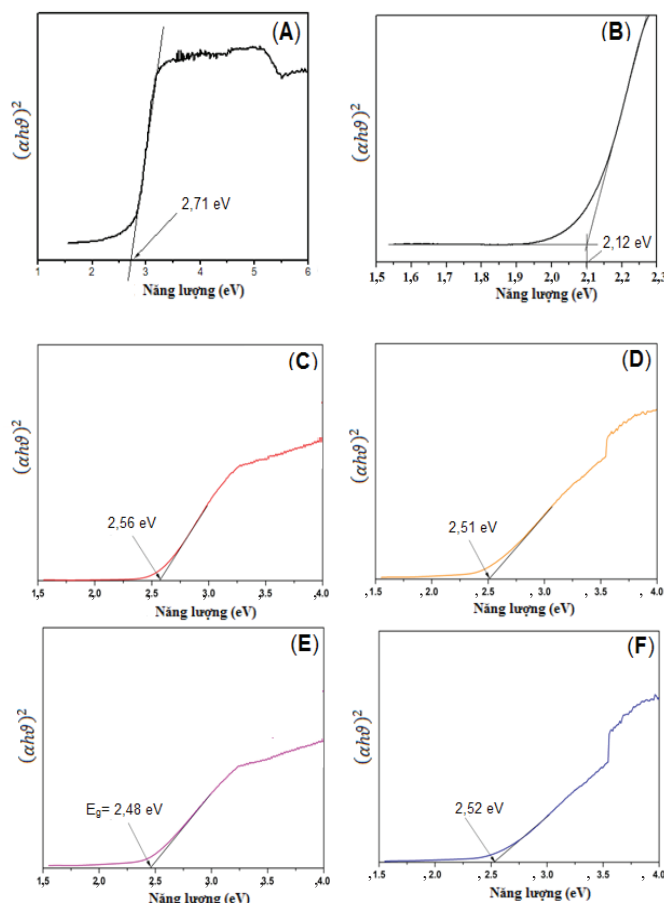


Hình 1. Giản đồ XRD của vật liệu $g-C_3N_4$ (a), V_2O_5 (b), CV-5 (c), CV-10 (d), CV-15 (e) và CV-20 (f).

Để xác định khả năng hấp thụ ánh sáng và giá trị năng lượng vùng cấm của $g-C_3N_4$, V_2O_5 và vật liệu composite, các vật liệu được đặc trưng bằng phương pháp UV-Vis-DRS, kết quả được trình bày ở hình 2. Kết quả thu được cho thấy, $g-C_3N_4$ và V_2O_5 đều có một dải hấp thụ bức xạ bắt đầu từ vùng tử ngoại trải dài sang vùng nhìn thấy, nhưng V_2O_5 có khả năng hấp thụ bức xạ trong vùng 400-800 nm mạnh hơn so với $g-C_3N_4$. Bên cạnh đó, phổ UV-Vis-DRS của các mẫu vật liệu lai ghép tổng hợp ở các tỷ lệ khối lượng $g-C_3N_4/V_2O_5$ khác nhau đều có bờ hấp thụ ánh sáng nhìn thấy mạnh hơn so với $g-C_3N_4$ và gần tương đương với V_2O_5 tinh khiết, nhưng có cường độ hấp thụ bức xạ khác nhau.



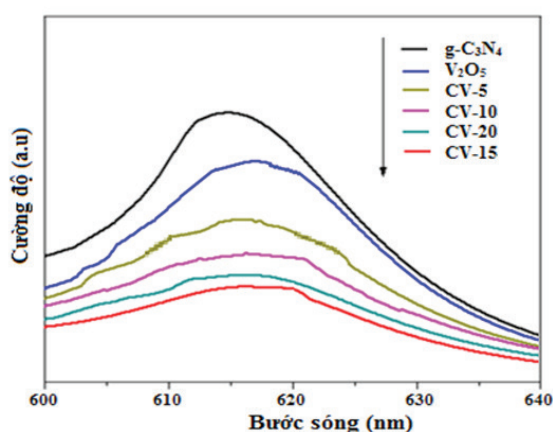
Hình 2. Phổ UV-Vis-DRS của vật liệu $g-C_3N_4$, V_2O_5 và CV-x.



Hình 3. Sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của các vật liệu $g-C_3N_4$ (A); V_2O_5 (B); CV-5-530 (C); CV-10-530 (D); CV-15-530 (E) và CV-20-530 (F).

Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu lai ghép CV-x tổng hợp được giảm so với $g-C_3N_4$. Việc thay đổi giá trị năng lượng vùng cấm cho phép dự đoán vật liệu lai ghép tổng hợp được có hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhờ sự xúc tác hiệp trợ của $g-C_3N_4$ và V_2O_5 (hình 3).

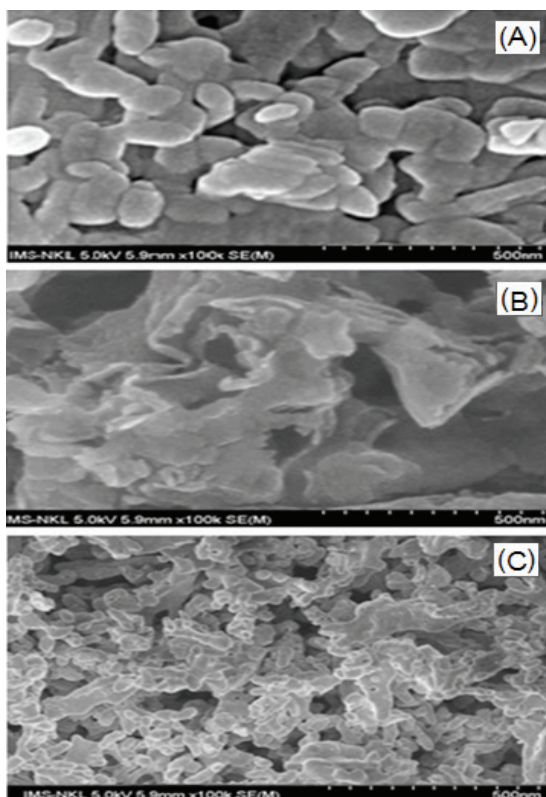
Từ kết quả PL ở hình 4 cho thấy, có sự giảm đáng kể cường độ phát quang từ mẫu vật liệu CV-5 đến CV-20. Khi các vật liệu tổng hợp bị kích thích ở 300 nm, xuất hiện cực đại phát xạ ở khoảng 450-470 nm, trong đó CV-15 có cường độ phát xạ thấp hơn so với các mẫu lai ghép có tỷ lệ khối lượng $g-C_3N_4/V_2O_5$ là 5, 10 và 20%, đồng thời thấp hơn nhiều so với $g-C_3N_4$ và V_2O_5 . Kết quả PL đã chứng minh sự tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh của CV-15 là nhỏ nhất, cụ thể: $V_2O_5 > g-C_3N_4 > CV-5 > CV-20 > CV-10 > CV-15$. Điều này chứng tỏ, CV-15 có sự tái tổ hợp giữa các electron và lỗ trống quang sinh được hạn chế hiệu quả hơn so với các vật liệu lai ghép còn lại trong vùng khảo sát, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình khuếch tán electron ra ngoài bề mặt để tương tác với các chất được hấp phụ trên bề mặt, giúp tăng hiệu quả xử lý



Hình 4. PL của các vật liệu $g-C_3N_4$, V_2O_5 và CV-x.

các chất ô nhiễm. Do đó, điều kiện tổng hợp mẫu vật liệu CV-15 được xem là thích hợp nhất trong vùng khảo sát và dự đoán khả năng hoạt động quang xúc tác của CV-15 cao hơn so với CV-5, CV-10 và CV-20.

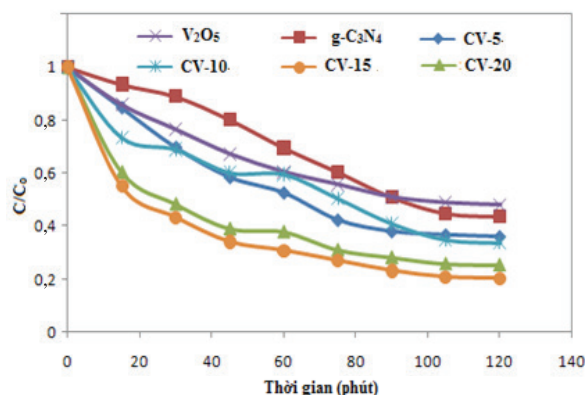
Để kiểm tra hình thái bề mặt ngoài của các mẫu vật liệu, $g-C_3N_4$, V_2O_5 và $g-C_3N_4/V_2O_5$ được xác định bằng SEM, các kết quả được trình bày ở hình 5. Từ ảnh SEM của mẫu vật liệu V_2O_5 , $g-C_3N_4$ và composite CV-15 tổng hợp được cho thấy, $g-C_3N_4$ có dạng cấu trúc lớp, V_2O_5 là những hạt hình bầu dục, còn CV-15 có sự bao phủ một lớp $g-C_3N_4$ trên bề mặt những hạt hình bầu dục V_2O_5 .



Hình 5. Ảnh SEM của các vật liệu $g-C_3N_4$ (A), V_2O_5 (B) và CV-15 (C).

Hoạt tính quang xúc tác

Sau khi khuấy hỗn hợp vật liệu xúc tác và dung dịch TC trong bóng tối 90 phút để quá trình hấp phụ - giải hấp phụ đạt trạng thái cân bằng, quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác của vật liệu CV-x được tiến hành. Kết quả độ chuyển hóa TC sau 120 phút được trình bày ở hình 6.



Hình 6. Sự phụ thuộc C/C_0 của TC theo thời gian chiếu sáng của các vật liệu $g-C_3N_4$, V_2O_5 và CV-x. C_0 : nồng độ TC ban đầu; C: nồng độ TC tại thời gian t.

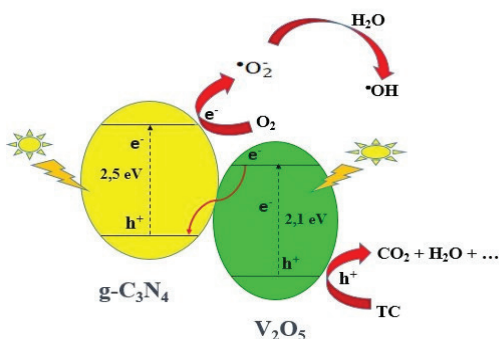
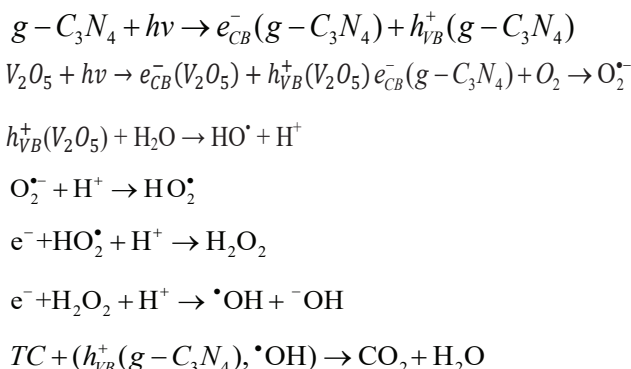
Kết quả ở hình 6 cho thấy, khi so sánh 4 mẫu vật liệu $g-C_3N_4/V_2O_5$ với các mẫu đơn $g-C_3N_4$ và V_2O_5 , thì CV-15 có hoạt tính cao nhất trong vùng khảo sát. Cụ thể, sau 120 phút xử lý, hiệu quả phân hủy TC trên $g-C_3N_4$ và V_2O_5 lần lượt đạt 56,48 và 51,79%. Trong khi đó, CV-15 đạt hiệu suất 79,67%, còn đối với CV-5, CV-10 và CV-20 độ chuyển hóa TC lần lượt đạt 65,60, 68,97 và 74,48%. Điều này cho thấy, tất cả các vật liệu lai ghép $g-C_3N_4/V_2O_5$ thể hiện hoạt tính cao hơn so với $g-C_3N_4$, V_2O_5 riêng lẻ, trong đó vật liệu có hoạt tính quang xúc tác cao nhất với TC là CV-15. Điều này là do sự hình thành $g-C_3N_4$ trên V_2O_5 đã có tác dụng hiệp trợ lẫn nhau, giúp khắc phục nhược điểm tái tổ hợp nhanh của $g-C_3N_4$ và V_2O_5 , dẫn đến vật liệu lai ghép tổng hợp có hiệu quả xúc tác quang cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Cơ chế phân hủy chất hữu cơ trên $g-C_3N_4/V_2O_5$

Kết quả thực nghiệm cho thấy, khi có mặt các chất dập tắt BQ thì hiệu suất phân hủy TC trên CV-15 đạt 42,03%, khi sử dụng TBA thì hiệu suất đạt 13,48%. Trong khi đó, các chất dập tắt EDTA, DMSO có hiệu suất phân hủy TC của CV-15 lần lượt là 59,87 và 64,13%. Điều này chứng tỏ, gốc $HO^\bullet$ và $O_2^{\bullet-}$ đóng một vai trò quan trọng trong quá trình xúc tác quang của $g-C_3N_4/V_2O_5$.

Khi $g-C_3N_4/V_2O_5$ được kích thích bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử sẽ tách khỏi lỗ trống trên vùng hóa trị của $g-C_3N_4$, chuyển từ vùng hóa trị đến vùng dẫn và tham gia phản ứng với O_2 hòa tan trong nước sinh ra $O_2^{\bullet-}$ (tác nhân chính oxy hóa phân tử hữu cơ thông qua các quá trình trung gian ngay

tại vùng dẫn của $g-C_3N_4$, một phần điện tử từ vùng dẫn của $g-C_3N_4$ sẽ di chuyển xuống vùng dẫn của V_2O_5 [13]. Trong khi đó, khi bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử từ vùng hóa trị của V_2O_5 bị tách ra, di chuyển đến vùng dẫn, một phần điện tử từ vùng dẫn của V_2O_5 có thể chuyển sang vùng hóa trị của $g-C_3N_4$ hạn chế sự tái tổ hợp cặp điện tử - lỗ trống theo kiểu hệ Z. Các $h_{VB}^+(V_2O_5)$ có thể oxy hóa trực tiếp H_2O tạo thành $HO^\bullet$ nhờ sự phù hợp về thế oxy ở vùng hóa trị của V_2O_5 (+2,69 V) là dương hơn của cặp $H_2O/HO^\bullet$ (+2,38 V), tác nhân $HO^\bullet$ sẽ oxy hóa các chất hữu cơ ô nhiễm (hình 7). Quá trình quang xúc tác có thể biểu diễn như sau:



Hình 7. Cơ chế đề nghị cho quá trình phân hủy TC trên CV-15.

Kết luận

Vật liệu quang xúc tác $g-C_3N_4/V_2O_5$ tổng hợp có khả năng hấp thụ mạnh ánh sáng khả kiến so với từng hợp phần $g-C_3N_4$ và V_2O_5 riêng lẻ. Kết quả khảo sát sự phân hủy TC trên xúc tác $g-C_3N_4$, V_2O_5 và $g-C_3N_4/V_2O_5$ cho thấy, hiệu quả phân hủy TC trên vật liệu lai ghép $g-C_3N_4/V_2O_5$ đạt 79,67% sau 120 phút chiếu sáng, cao hơn so với $g-C_3N_4$ (56,48%) và V_2O_5 (51,79%) trong vùng ánh sáng khả kiến nhờ hạn chế sự tái tổ hợp nhanh cặp điện tử và lỗ trống quang sinh. Điều này cho thấy, tiềm năng ứng dụng hệ vật liệu lai ghép dạng Z trong xử lý nước chứa các chất hữu cơ ô nhiễm khó phân hủy nói chung và chất kháng sinh nói riêng.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm TP Hồ Chí Minh. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] R. Ameta, S.C. Ameta (2016), *Photocatalysis: Principles and Applications*, CRC Press.
- [2] Wendong Zhang, et al. (2017), "Solvent-assisted synthesis of porous $g-C_3N_4$ with efficient visible-light photocatalytic performance for NO removal", *Chinese Journal of Catalysis*, **38**(2), pp.372-378.
- [3] K. Wu, et al. (2020), "Supramolecular self-assembly synthesis of noble-metal-free (C, Ce) co-doped $g-C_3N_4$ with porous structure for highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants", *Journal of Hazardous Materials*, **382**, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121027.
- [4] Tran Doan An, et al. (2019), "Sulfur-doped $g-C_3N_4$ with enhanced visible-light photocatalytic activity", *Applied Mechanics and Materials*, **889**, pp.43-50.
- [5] L. Kong, et al. (2018), " Ti^{3+} defect mediated $g-C_3N_4/TiO_2$ Z-scheme system for enhanced photocatalytic redox performance", *Applied Surface Science*, **448**, pp.288-296.
- [6] T. Xiao, et al. (2018), "In situ construction of hierarchical $WO_3/g-C_3N_4$ composite hollow microspheres as a Z-Scheme photocatalyst for the degradation of antibiotics", *Applied Catalysis B: Environmental*, **220**, pp.417-428.
- [7] H. Katsumata, et al. (2014), "Highly efficient photocatalytic activity of $g-C_3N_4/Ag_3PO_4$ hybrid photocatalysts through Z-scheme photocatalytic mechanism under visible light", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**(19), pp.8018-8025.
- [8] Z. Zang, et al. (2017), "Synthesis and characterization of a core-shell $BiVO_4@g-C_3N_4$ photo-catalyst with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation", *RSC Advances*, **7**(14), pp.8167-8177.
- [9] H. Li, et al. (2018), "Synthesis of novel and stable $g-C_3N_4-Bi_2WO_6$ hybrid nanocomposites and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation", *Royal Society Open Science*, **5**(3), DOI: 10.1098/rsos.171419.
- [10] S. Martha, et al. (2012), "Facile synthesis of visible light responsive $V_2O_5/N,S-TiO_2$ composite photocatalyst: enhanced hydrogen production and phenol degradation", *Journal of Materials Chemistry*, **22**(21), DOI: 10.1039/C2JM30462G.
- [11] P. ReddyPrasad, E.B. Naidoo (2015), "Ultrasonic synthesis of high fluorescent C-dots and modified with V_2O_5 nanocomposite for effective photocatalytic activity", *Journal of Molecular Structure*, **1098**, pp.146-152.
- [12] P.K. Pandey, et al. (2005), "Spray deposition process of polycrystalline thin films of V_2O_5 and study on its photovoltaic electrochemical properties", *Materials Letters*, **59**(24-25), pp.3149-3155.
- [13] H. Ramezanalizadeh, F. Manteghi (2017), "Design and development of a novel $BiFeO_3/V_2O_5$ heterojunction with enhanced photocatalytic performance for the degradation of organic dyes", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **338**, pp.60-71.
- [14] L. Ma, et al. (2016), "Enhanced photocatalytic activity over a novel $V_2O_5/Cu_{1-x}Zn_xWO_4/ZnWO_4$ hybrid material with sandwiched heterojunction", *Journal of Materials Research*, **31**, pp.1616-1621.
- [15] Y. Hong, et al. (2016), "In-situ synthesis of direct solid-state Z-scheme $V_2O_5/g-C_3N_4$ heterojunctions with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of pollutants", *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**, pp.663-673.
- [16] R. Saravanan, et al. (2014), "Preparation and characterization of V_2O_5/ZnO nanocomposite system for photocatalytic application", *Journal of Molecular Liquids*, **198**, pp.409-412.

Cảm biến huỳnh quang độ nhạy cao để phát hiện ion Al^{3+} dựa trên phức chất $\text{Eu(III)}-\beta\text{-dixeton}$

Đinh Thị Hiền*, Phan Thị Mai Hương, Nguyễn Đức Mạnh, Nguyễn Lưu Tùng Quân

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Ngày nhận bài 10/9/2021; ngày chuyển phản biện 15/9/2021; ngày nhận phản biện 13/10/2021; ngày chấp nhận đăng 19/10/2021

Tóm tắt:

Cấu trúc của các phức chất Eu(III) được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Kết quả cho thấy, các phức chất này tồn tại dưới dạng phức dị nhân $\text{Eu(III)}-\text{Na(I)}$, trong đó, ion Eu^{3+} được phối trí với 8 nguyên tử oxy của 4 phối tử $\beta\text{-dixeton}$. Phức chất Eu-Na monomeric xuất hiện dải phát xạ màu đỏ với hiệu suất lượng tử lên đến 47,5% tại $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Nhóm nghiên cứu đã thiết kế thành công quy trình đưa các anion của phức chất Eu(III) lên nhựa trao đổi ion để tạo thành vật liệu Resin- EuTFNB (RE1) và Resin- EuTFPB (RE2). Các vật liệu tổng hợp được có cường độ phát quang mạnh hơn các phức chất ban đầu nhờ loại bỏ dung môi phối trí trong phức chất. Bước đầu, sử dụng các vật liệu này để phát hiện sự có mặt của ion Al^{3+} tại các nồng độ thấp. RE1 và RE2 đóng vai trò như một cảm biến huỳnh quang dựa trên cơ chế bật - tắt. Trong tương lai, các tác giả hy vọng hệ vật liệu này có thể phát hiện ion Al^{3+} trong hệ sinh học.

Từ khóa: cảm biến huỳnh quang, phổ huỳnh quang, phức chất đất hiếm.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Việc đưa vào cơ thể con người một lượng lớn nhôm có thể gây ra bệnh thiếu máu, chứng nhuyễn xương, sự không dung nạp glucose và ngưng tim. Gần đây, nhôm được xem là nguyên nhân gây ra tình trạng bệnh lý (bệnh não, xương, chứng thiếu máu) có liên quan đến điều trị thâm tách. Ngoài ra, nhôm là một nhân tố góp phần vào việc gây ra các bệnh suy thoái thần kinh, trong đó có bệnh Alzheimer (sa sút trí tuệ ở người cao tuổi). Theo Tổ chức Y tế thế giới, hàm lượng nhôm trung bình nạp vào cơ thể con người chỉ khoảng 3-10 mg/ngày và có thể dung nạp hàng tuần tối đa là 7 mg/kg trọng lượng. Do đó, việc nghiên cứu để tìm ra một phương pháp nhanh, đơn giản, giá thành thấp và hiệu quả trong phát hiện ion Al^{3+} là vô cùng cần thiết [1, 2].

Phương pháp cảm biến huỳnh quang hiện nay là một trong những phương pháp được sử dụng phổ biến để phát hiện các cation, anion và phân tử nhỏ trong cơ thể sống. Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, giá thành thấp, thâm nhập tốt, độ nhạy cao và tín hiệu lớn. Nhiều công trình nhận biết ion Al^{3+} dựa trên các chất hữu cơ có khả năng cảm biến huỳnh quang đã được công bố trên thế giới. Tuy nhiên, loại cảm biến huỳnh quang này có nhược điểm là hiệu suất lượng tử thấp, tổng hợp phức tạp và độ tan trong nước kém, nên không thích hợp để sử dụng trong các tế bào sống. Để khắc phục nhược điểm trên, cảm biến huỳnh quang nhận biết ion Al^{3+} dựa trên vật liệu MOF (khung hữu cơ - kim loại) đã được công bố với ưu điểm vượt trội là có độ nhạy cao (10 nM), độ chọn lọc tốt, thời gian nhận biết nhanh (2 phút). Mặc dù vậy, phương pháp này vẫn còn tồn tại điểm yếu tổng hợp qua nhiều giai đoạn và hiệu suất quang thấp. Phức chất $\beta\text{-dixeton}$ đất hiếm Eu(III) thu hút được

sự quan tâm của nhiều nhà khoa học do có độ bền lớn, hiệu suất lượng tử cao và khi thay đổi các nhóm thế trong phối tử dẫn đến tăng độ tan trong nước. Cảm biến huỳnh quang dựa trên phức chất của Eu(III) được phát triển để có thể ứng dụng phát hiện cation, anion trong cơ thể sống. Hiện nay, trên thế giới có một số công trình công bố về phức chất của Eu(III) nhận biết cation kim loại như Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ... Tuy nhiên, rất ít công trình đề cập đến cảm biến huỳnh quang dựa trên phức chất Eu(III) để phát hiện ion Al^{3+} trong cơ thể sống [3-6]. Đặc biệt, việc đưa phức chất lên vật liệu bền, độ xốp cao là một trong những giải pháp đột phá giúp làm bền phức chất, tăng hiệu suất lượng tử và thuận tiện trong ứng dụng thực tiễn. Vì vậy trong công trình này, chúng tôi tiến hành: “Thiết kế cảm biến phát hiện ion Al^{3+} độ nhạy cao dựa trên phức chất phát quang $\text{Eu(III)}-\beta\text{-dixeton}$ ”.

Thực nghiệm

Tổng hợp phức chất hai nhân kim loại $\text{Eu(III)}-\text{Na(I)}$ với phối tử benzoyltrifloaxeton (HTFPB) và 2-naphthoyltrifloaxeton (HTFNB)

Quy trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp được thực hiện như sau:

Bước 1: hòa tan 1 mmol muối $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào 30 ml CH_3OH (cốc 1).

Bước 2: hòa tan hỗn hợp gồm 5 mmol HTFNB/HTFPB và 5 mmol NaOH trong 20 ml CH_3OH (cốc 2).

Bước 3: đổ từ từ cốc 1 vào cốc 2, vừa đổ vừa khuấy đều dung dịch trên máy khuấy từ.

*Tác giả liên hệ: Email: dth0104@gmail.com

A highly sensitive fluorescent sensor for Al^{3+} detection based on luminescent Eu(III)- β -diketonate complexes

Thi Hien Dinh*, Thi Mai Huong Phan,
Duc Manh Nguyen, Luu Tung Quan Nguyen

Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education

Received 10 September 2021; accepted 19 October 2021

Abstract:

The structure of the Eu(III) complexes were determined by single-crystal X-ray diffraction. The results showed that these complexes exist as a heteronuclear of Eu(III)-Na(I) in which ion Eu^{3+} is coordinated through eight oxygen atoms of four β -diketonate ligands. The authors found that the monomeric europium-sodium complex displays a very strong red emission with a quantum yield up to 47.5% at $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm. The authors have successfully designed a simple process to put the Eu(III) complexes on anion exchange resin to create Resin-EuTFNB and Resin-EuTFPB materials. The products have a luminescent intensity that is stronger than that of the precursor complexes due to the removal of the coordination solvents in these complexes. Initially, using these materials to test the ability to recognise Al^{3+} ion at low concentrations, Resin-EuTFNB and Resin-EuTFPB played a role as a sensing chemosensor based on turn-off mechanism. In the future, they are expected to detect Al^{3+} ion in the biological system.

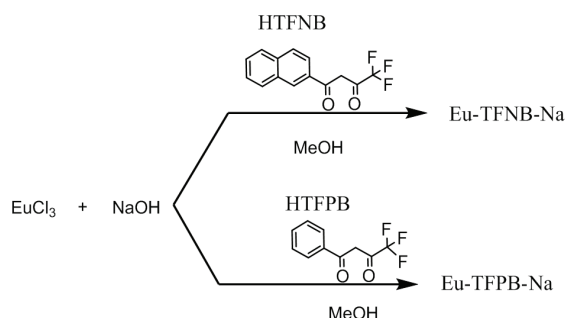
Keywords: chemosensor, photoluminescence spectroscopy, rare earth complex

Classification number: 2.4

Bước 4: khuấy dung dịch thu được trong thời gian 4 giờ. Sau đó, để dung dịch bay hơi chậm ngoài không khí.

Bước 5: tinh thể phức chất Eu-TFNB-Na và Eu-TFPB-Na thu được sau 4-5 ngày. Hiệu suất phản ứng 90%.

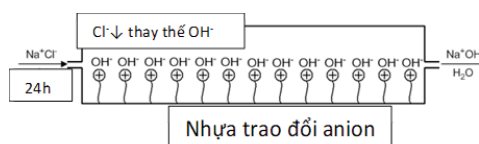
Sơ đồ tổng hợp phức chất:



Thiết kế vật liệu phát quang dựa trên phức chất Eu-TFNB-Na và Eu-TFPB-Na đã tổng hợp được

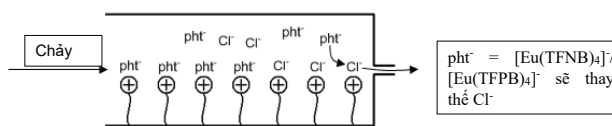
Quy trình tổng hợp vật liệu phát quang như sau:

Bước 1: ngâm 3 g nhựa trao đổi ion Resin trong 30 ml dung dịch muối NaCl 1 M trong 24 giờ. Tiến hành lọc gạn và rửa sạch hạt nhựa thu được nhiều lần bằng nước cất hai lần, sấy khô ở 600°C trong vòng 2 giờ (hình 1).



Hình 1. Sơ đồ điều chế vật liệu RE1 và RE2 (bước 1).

Bước 2: cân 10^{-5} mol phức chất Eu-TFNB-Na/Eu-TFPB-Na hòa tan trong 30 ml hỗn hợp dung môi etanol/nước tỷ lệ 1:1. Sau đó, chuyển toàn bộ lượng nhựa thu được ở bước 1 vào cốc chứa phức chất, ngâm trong thời gian 6 giờ. Tiếp theo, lọc gạn thu toàn bộ hạt nhựa, sản phẩm thu được được rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần và làm khô trong bình hút ẩm, ký hiệu vật liệu thu được lần lượt là RE1 và RE2 (hình 2).



Hình 2. Sơ đồ điều chế vật liệu RE1 và RE2 (bước 2).

Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR 8700, trong vùng $400\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$, theo phương pháp ép viên KBr tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Dữ liệu nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của phức chất được đo trên máy nhiễu xạ tia X (STOE IPDS 2T) ở nhiệt độ 200 K tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Cấu trúc được tính toán và tối ưu hóa bằng phần mềm SHELXS-97.

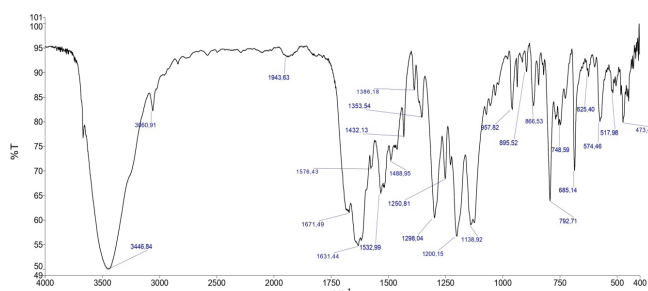
Phổ huỳnh quang (PL) của các dung dịch phức chất Eu(III) có nồng độ 10^{-5} M được đo tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam bằng quang phổ kế Model-SP-2558 của Acton Research trong dung môi metanol.

Kết quả và thảo luận

Phổ hồng ngoại

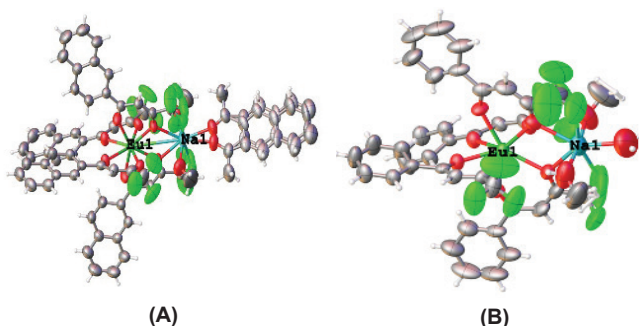
Phổ hồng ngoại của phức chất đại diện Eu-TFNB-Na được thể hiện ở hình 3. Trên phổ hồng ngoại các phức chất xuất hiện các vân hấp thụ từ $1.611\text{--}1.615\text{ cm}^{-1}$ trong các phức chất cho dao động của nhóm $\text{C}=\text{O}$ của phối tử HTFPB và HTFNB. Khi tạo phức với ion đất hiếm, dao động hóa trị của nhóm $\text{C}=\text{O}$ dịch chuyển về vùng có số sóng cao hơn so với phối tử. Nguyên nhân chính là do hiệu ứng liên hợp π trong vòng thơm của nhóm thế phenyl, naphtalen

và dixeton của phối tử HTFNB, HTFPB. Đặc biệt, trên 2 phổ đều xuất hiện vân hấp thụ ở khoảng 3.446 cm^{-1} cường độ mạnh, giả thiết được đưa ra ở đây là trong phức chất có nhóm -OH phối trí.



Hình 3. Phổ IR của phức chất Eu-TFNB-Na.

Nhiễu xạ tia X đơn tinh thể



Hình 4. Cấu trúc tinh thể phức chất Eu-TFNB-Na (A) và Eu-TFPB-Na (B).

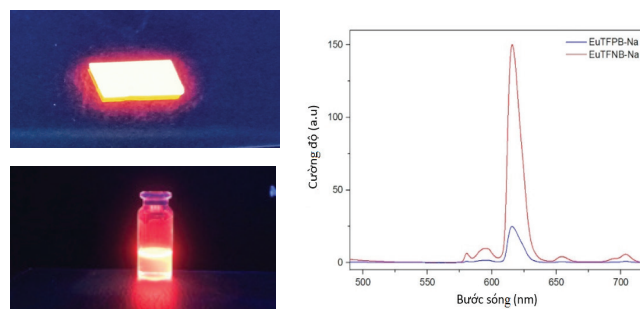
Bảng 1. Một số thông tin về cấu trúc của tinh thể Eu-TFNB-Na và Eu-TFPB-Na.

Chất	Eu-TFNB-Na	Eu-TFPB-Na
Công thức	$C_{70}H_{45}EuF_{12}NaO_{11}$	$C_{42}H_{36}EuF_{12}NaO_{11}$
M (g)	1.467,02	1.119,66
Hệ tinh thể	Orthorhombic	Orthorhombic
a (Å)	12,6863 (5)	11,5622 (7)
b (Å)	22,6585 (7)	25,9122 (13)
c (Å)	22,5121 (8)	15,7206 (9)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
V (Å ³)	6.471,2 (4)	4.709,9 (5)
Nhóm điểm không gian	Pbcn	Pbcn
Số phân tử/ô cơ sở	4	5
R_1/wR_2	0,0483/0,0871	0,0584/0,1173

Phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể là một phương pháp hiện đại, khẳng định chắc chắn cấu trúc các phức chất tổng hợp. Kết quả các phức chất Eu(III) chỉ ra trong hình 4 và bảng 1 cho thấy, các phức chất này tồn tại dạng anion, trong đó ion đất hiếm Eu^{3+} có số phối trí 8 liên kết với 4 phối tử HTFNB/HTFPB thông qua các nguyên tử oxy. Cầu ngoại phức chất có sự xuất hiện của ion Na^+ liên kết với 2 nguyên tử flo của 2 phối tử HTFNB/HTFPB và liên kết với các nguyên tử oxy của dung môi phối trí nhờ lực tương tác tĩnh điện. Đặc biệt, với hai phối tử trong cùng một họ β -dixeton, kết quả nhóm nghiên cứu thu được với hai cấu trúc khác nhau. Trường hợp của Eu-TFNB-Na xảy ra quá trình thủy phân một phối tử trong môi trường kiềm tạo sản phẩm 1-axetylnaphthalen theo cơ chế Retro-Claisen, còn Eu-TFPB thì không. Bên cạnh đó, phức chất Eu-TFNB-Na với sự xuất hiện của 1-axetylnaphthalen thay thế một phân tử nước phối trí với ion Na^+ hứa hẹn sẽ tăng khả năng phát quang cho phức chất.

Phổ huỳnh quang PL

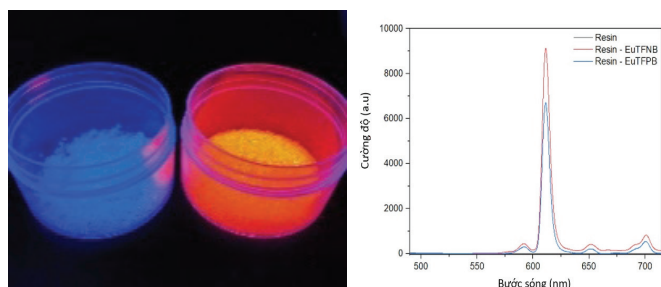
Phổ huỳnh quang phức chất Eu(III)-Na(I): phổ huỳnh quang của hai phức chất Eu-TFPB-Na và Eu-TFNB-Na được đo tại bước sóng kích thích $\lambda=370\text{ nm}$ trong dung môi chloroform, hiệu suất lượng tử quang được xác định thông qua chất chuẩn Rhodamine 640.



Hình 5. Ảnh phát quang và phổ huỳnh quang của phức chất Eu-TFPB-Na và Eu-TFNB-Na.

Kết quả đo cho thấy, phổ huỳnh quang của các phức chất Eu(III) đều xuất hiện dải chuyển có cường độ cao tại $\lambda=612\text{ nm}$, ứng với đỉnh phát xạ màu đỏ của ion Eu^{3+} . Giá trị hiệu suất lượng tử đo được khi so sánh Rhodamine 640 với phức chất Eu-TFNB-Na và Eu-TFPB-Na lần lượt là 0,47 và 0,07. Phức chất Eu-TFNB-Na có hiệu suất lượng tử cao hơn Eu-TFPB-Na và cao hơn 2,4 lần so với các phức chất của Eu(III) đã được công bố [6]. Với các kết quả huỳnh quang thu được mở ra triển vọng ứng dụng các phức chất vào thực tiễn.

Phổ huỳnh quang của vật liệu RE1 và RE2: phổ huỳnh quang của vật liệu khi đưa hai phức chất Eu-TFNB-Na và Eu-TFPB-Na (RE1 và RE2) được đo tại bước sóng kích thích $\lambda=370\text{ nm}$. Kết quả huỳnh quang thu được của mẫu trắng và vật liệu khi đưa các phức chất của Eu(III) được thể hiện ở hình 6.

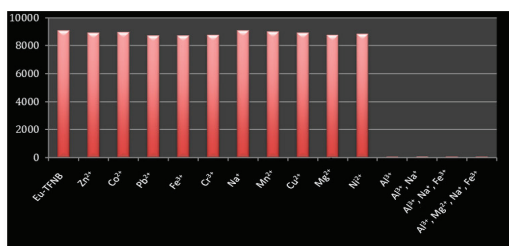


Hình 6. Ảnh và phổ phát quang của RE1 và RE2.

Kết quả phổ huỳnh quang vật liệu chỉ ra mẫu trắng Resin (nhựa trao đổi ion) không phát quang, hai mẫu vật liệu RE1 và RE2 phát quang với cường độ rất mạnh, tương đương với cường độ của phức chất Eu(III) lúc đầu. Trong đó, dải chuyển có cường độ lớn tại $\lambda=612$ nm, ứng đúng đỉnh phát xạ màu đỏ của ion Eu^{3+} , cường độ huỳnh quang của RE1 cao hơn của RE2 khoảng 1,5 lần. So sánh cường độ huỳnh quang của các phức chất đầu và phức chất đưa lên nhựa trao đổi ion cho thấy, cường độ huỳnh quang tăng lên, nhất là đối với trường hợp Resin-EuTFPB. Dữ liệu phổ huỳnh quang thu được là cơ sở chứng minh anion $[\text{Eu}(\text{TFNB}/\text{TFPB})]^-$ đã được đưa lên vật liệu. Khảo sát tính bền chặt của phức chất trên vật liệu bằng cách: rửa vật liệu RE1 và RE2 nhiều lần trong dung môi tan phức chất là etanol. Kiểm tra dung dịch rửa bằng đèn tử ngoại tại bước sóng chiếu $\lambda=365$ nm, kết quả cho thấy dung dịch không phát quang.

Khảo sát khả năng phát hiện ion Al^{3+} của vật liệu RE1 và RE2

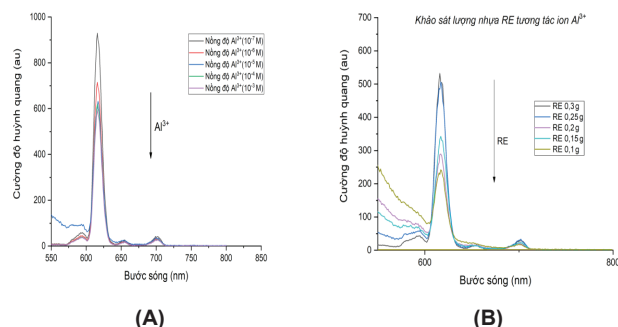
Tiến hành đo cường độ quang của vật liệu RE1/RE2 trong các dung dịch nước chứa lần lượt các ion kim loại nồng độ 10^{-6}M : Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Na^+ , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} và các hỗn hợp ion Al^{3+} , Na^+ , Al^{3+} , Na^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} . Kết quả phát quang dưới đèn tử ngoại bước sóng $\lambda=365$ nm và cường độ huỳnh quang tại bước sóng kích thích $\lambda=370$ nm được thể hiện ở hình 7.



Hình 7. Hình ảnh và cường độ huỳnh quang khi có mặt các ion kim loại của vật liệu RE1/RE2.

So sánh cường độ huỳnh quang của các mẫu vật liệu khi test thử với các ion kim loại khác nhau, kết quả đưa ra chỉ có ion Al^{3+} làm tắt phát quang của vật liệu. Như vậy, vật liệu RE1 và RE2 đều có khả năng cảm biến quang kiểu “bật - tắt” khi có mặt ion Al^{3+} nồng độ 10^{-6}M .

Tiến hành đo cường độ huỳnh quang của các mẫu vật liệu RE1/RE2 theo nồng độ ion Al^{3+} và lượng nhựa. Kết quả được thể hiện ở hình 8.



Hình 8. Cường độ huỳnh quang theo nồng độ Al^{3+} (A) và theo lượng nhựa (B).

Qua khảo sát về độ chọn lọc ion, nồng độ ion Al^{3+} , lượng nhựa tối ưu của vật liệu để phát hiện ion Al^{3+} là 0,1 g, nồng độ phát hiện ion Al^{3+} nhỏ nhất trong các nồng độ cho đáp ứng là 10^{-6}M trong thời gian 1 phút.

Kết luận

Đã tổng hợp và nghiên cứu thành phần cấu trúc hai phức chất Eu(III). Kết quả nghiên cứu huỳnh quang cho thấy, các phức chất phát quang màu đỏ ứng với đỉnh phát xạ tại $\lambda=612$ nm, hiệu suất lượng tử cao so với các phức chất Eu(III) đã được công bố, trong đó phức của Eu-TFNB-Na phát quang mạnh hơn Eu-TFPB-Na.

Thiết kế thành công quy trình đơn giản đưa phức chất Eu(III) lên nhựa trao đổi anion tạo vật liệu Resin-EuTFNB và Resin-EuTFPB, phức chất bền trên vật liệu, cường độ phát quang mạnh hơn nhiều phức chất đầu do loại bỏ dung môi phối trí.

Vật liệu Resin-EuTFNB và Resin-EuTFPB nhận biết nhanh ion Al^{3+} có nồng độ 10^{-6}M theo cơ chế cảm biến quang dạng “bật - tắt”.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hoàn thành trong khuôn khổ đề tài NAFOSTED, mã số: 104.03-2020.12. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.C. Bondy (2010), “The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue”, *NeuroToxicology*, **31**(5), pp.575-581.
- [2] H. Zheng, L.M. Weiner (2005), “Design, synthesis, and evaluation of novel bifunctional iron-chelators as potential agents for neuroprotection in Alzheimer’s, Parkinson’s, and other neurodegenerative diseases”, *Bioorg. Med. Chem.*, **13**(3), pp.773-783.
- [3] Xiaohan Zheng, Li Wang (2020), “Dual-emission Zr-MOF-based composite material as a fluorescence turn-on sensor for the ultrasensitive detection of Al^{3+} ”, *Inorg. Chem.*, **59**, pp.18205-18213.
- [4] Jutika Kumar, Diganta Kumar Das (2015), “New simple Schiff base fluorescent “on” sensor for Al^{3+} and its living cell imaging”, *Dalton's Transaction*, **10**, pp.2-27.
- [5] Zichun Zhou, Yujin Li (2020), “A novel “turn-off” fluorescent sensor for Al^{3+} detection based on quinalinecarboxamide-coumarin”, *Inorganic Chemistry Communications*, **121**, DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108168.
- [6] Thi-Hien Dinh, Hung-Huy Nguyen, Minh-Hai Nguyen (2020), “Synthesis, characterization, and reversible oxygen binding of β -diketonate-Eu(III) complexes bearing anthracene”, *Inorganic Chemistry Communications*, **112**, DOI: 10.1016/j.inoche.2019.107727.

Tối ưu hóa quy trình phân tích đồng thời phenol và một số dẫn xuất clophenol bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector huỳnh quang

Nguyễn Mạnh Huy¹, Dương Hồng Anh^{1,2}, Phạm Hùng Việt^{1*}

¹Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định môi trường và an toàn thực phẩm (KLATEFOS), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển bền vững (CETASD), Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 9/9/2021; ngày chuyển phản biện 13/9/2021; ngày nhận phản biện 11/10/2021; ngày chấp nhận đăng 15/10/2021

Tóm tắt:

Nghiên cứu trình bày các điều kiện tối ưu để phân tích đồng thời phenol và 4 dẫn xuất clophenol bằng phương pháp điện di mao quản (CE) với kỹ thuật đo gián tiếp bằng detector huỳnh quang cảm ứng laser (LIF). Quá trình phân tách diễn ra trong 20 phút với dung dịch điện ly nền (BGE), gồm borax 5 mM (pH 9,75), fluorescein 1 mM, điện thế tách 17 kV và thời gian bơm mẫu 120 giây. Tại các điều kiện tối ưu, giới hạn phát hiện (LOD) thu được đối với các hợp chất phenol nằm trong khoảng 0,08-0,23 mg/l, độ lặp lại và tái lặp nhỏ hơn 8% đối với cả thời gian di chuyển và diện tích pic tín hiệu. Quy trình phân tích đã được áp dụng để xác định đồng thời nồng độ các hợp chất phenol trong một số mẫu nước mặt và nước thải với hiệu suất thu hồi (H%) 59,4-102,5%.

Từ khóa: clophenol, điện di mao quản, đo gián tiếp, huỳnh quang cảm ứng laser, phenol.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Ngày nay, ô nhiễm môi trường đã trở thành vấn đề toàn cầu, xảy ra không chỉ ở các quốc gia đang phát triển mà ngay tại cả các quốc gia phát triển. Trong đó, phenol là một trong những đối tượng gây ô nhiễm hàng đầu với sản lượng ước tính khoảng 3 triệu tấn/năm trên toàn thế giới [1]. Phenol và các dẫn xuất của chúng còn là sản phẩm phát sinh của nhiều ngành công nghiệp như luyện cốc, dệt nhuộm, sản xuất giấy... [2]. Khi bị thải ra ngoài môi trường, các hợp chất phenol không chỉ được biết đến là các hợp chất tương đối bền, tồn tại lâu dài mà chúng còn là nhóm hợp chất có độc tính cao, gây nguy hiểm đến sinh vật và con người [3, 4].

Quan ngại về sự nguy hại của các hợp chất phenol, Cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (USEPA) đã đưa 11 hợp chất phenol vào danh sách các chất gây ô nhiễm được quan tâm đặc biệt bởi khả năng hình thành trong nước thải công nghiệp và ảnh hưởng của chúng đến hệ sinh thái, sinh quyển. Không chỉ vậy, nhiều quốc gia và tổ chức môi trường trên thế giới đã đưa ra các quy chuẩn nhằm giới hạn hàm lượng các hợp chất phenol, giảm thiểu nguy cơ của chúng tới sức khỏe con người. Trong nước uống, giới hạn hàm lượng phenol của USEPA và Tổ chức Y tế thế giới (WHO) quy định dưới 1 µg/l, Hội đồng châu Âu quy định dưới 0,5 µg/l [1]. Trong nước thải, QCVN 40:2011 đã đưa ra giới hạn hàm lượng phenol trong nước thải không quá 0,5 mg/l [5].

Với mục tiêu phân tích xác định đồng thời các hợp chất phenol, TCVN 7874-2008 [6] khuyến cáo sử dụng phương pháp sắc ký khí GC kết hợp với detector ion hóa ngọn lửa (FID) hoặc detector bắt giữ điện tử (ECD). Đây là phương pháp có ưu điểm nổi bật về độ nhạy nhưng chi phí phân tích tương đối cao và đôi khi cần

tiến hành dẫn xuất hoá mẫu phức tạp [7]. Giải pháp khác khá hiệu quả là áp dụng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao HPLC sử dụng detector quang hoặc khối phổ [8-13], nhưng phương pháp này cũng có chi phí phân tích cao vì thường phải dùng pha động có độ tinh khiết cao như acetonitril.

Ngoài các phương pháp nêu trên, CE cũng được biết đến là phương pháp có các ưu điểm như kỹ thuật tách đơn giản, lượng mẫu nhỏ, chi phí phân tích tiết kiệm và có thể cho kết quả phân tích tương tự các phương pháp tiêu chuẩn [14]. Trong nghiên cứu, đối tượng phân tích là các hợp chất phenol có đặc tính điện (khả năng phân ly trong nước thành các ion phenolat) sẽ thuận lợi khi sử dụng CE như là một phương pháp tách chất. Do đó, đã có nhiều nghiên cứu trên thế giới sử dụng phương pháp này kết hợp với các loại detector như: hóa phát quang [15], UV-Vis [14, 16-18], huỳnh quang [19] hay điện hóa [20] để phân tích các hợp chất phenol. Trong đó, nghiên cứu sử dụng phương pháp CE kết hợp với đo huỳnh quang gián tiếp mang lại những ưu điểm về khả năng phân tích đồng thời các hợp chất phenol với giới hạn phát hiện của các hợp chất phenol trên thiết bị tương đối thấp (0,01-0,75 mg/l) [19]. Mặt khác, cũng có một số nghiên cứu trong nước đã xây dựng quy trình phân tích phenol trong môi trường [14, 21, 22], nhưng chưa có nghiên cứu nào sử dụng phương pháp CE với detector huỳnh quang cũng như chưa thực hiện với đối tượng clophenol. Do vậy, nghiên cứu này đã sử dụng phương pháp CE kết hợp với LIF (CE-LIF) để phân tích các hợp chất phenol, cụ thể là phenol và 4 hợp chất clophenol thuộc nhóm priority phenols: 2-clophenol (2-CP), 2,4-diclophenol (2,4-DCP), 2,4,6-triclophenol (2,4,6-TCP) và 4-clo-3-metylphenol (4-C-3-MP).

*Tác giả liên hệ: Email: vietph@vnu.edu.vn

Optimisation of analytical conditions for simultaneous determination of phenol and chlorophenols by capillary electrophoresis with indirect laser-induced fluorescence detection

Manh Huy Nguyen¹, Hong Anh Duong^{1, 2}, Hung Viet Pham^{1*}

¹Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), University of Science, Vietnam National University, Hanoi

²Research Centre for Environmental Technology and Sustainable Development (CETASD), University of Science, Vietnam National University, Hanoi

Received 9 September 2021; accepted 15 October 2021

Abstract:

This work presented a capillary electrophoresis method with indirect laser-induced fluorescence detection for the simultaneous determination of phenol and four chlorophenol derivatives. The separation was obtained within 20 minutes with a background electrolyte composed of 5 mM borax and 1 mM fluorescein (pH=9.75), 17 kV of applied voltage, and 120 s of hydrostatic injection. At the optimal conditions, the limit of detections for phenolic compounds was in the range of 0.08-0.23 mg/l, and the RSD data of repeatability and reproducibility were less than 8.0% for both migration times and peak areas. This developed method was applied to analyse concentrations of phenolic compounds in surface water and wastewater samples, with the recoveries ranging from 59.4 to 102.5%.

Keywords: capillary electrophoresis, chlorophenol, indirect, laser-induced fluorescence, phenol.

Classification number: 2.4

Thực nghiệm

Thiết bị và hóa chất

Thiết bị: nghiên cứu sử dụng hệ thiết bị CE tự chế tạo, thao tác bằng tay (CE manual) của CETASD, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội [14] với detector LIF Zetalif LED 480 (Adelis, Pháp). Detector có bước sóng kích thích ở 480 nm và phát xạ là 515 nm. Hệ thiết bị sử dụng mao quản silica nóng chảy đường kính trong 75 µm, đường kính ngoài 375 µm, chiều dài tổng 95 cm và độ dài hiệu dụng 80 cm. Trước mỗi ngày phân tích, mao quản được hoạt hóa bằng quy trình rửa tuần tự với các dung dịch HCl 0,1 M, NaOH 0,1 M, nước deion và BGE trong 20 phút tương ứng với mỗi loại.

Các thiết bị phân tích phụ trợ: máy đo pH và độ dẫn điện hiện trường HQ40d (HACH, Mỹ), cân phân tích 4 số AE 200 (Mettler, Thụy Sĩ) và máy rung Vortex G-560^E (Scientific Industries, Mỹ).

Hóa chất: các chất chuẩn phenol, 2-CP, 2,4-DCP, 2,4,6-TCP và 4-C-3-MP có độ tinh khiết >99,5% được mua từ Hãng Merck (Đức) và Sigma-Aldrich (Mỹ). Borax decahydrate 98%, natri hydroxit 97%, axit clohydric đặc 37% (Merck, Đức) được sử dụng để chuẩn bị các BGE và các dung dịch hoạt hóa mao quản. Chất phát huỳnh quang fluorescein được mua từ Shanghai Zhanium Chemical (Trung Quốc). Nước deion được lấy từ máy lọc nước tinh khiết có điện trở 18 MΩ, Milipore - Simplicity UV (Pháp).

Các dung dịch chuẩn gốc là các chuẩn đơn lẻ với nồng độ của phenol, 4-C-3-MP, 2-CP, 2,4-DCP và 2,4,6-TCP lần lượt là 1.925, 1.725, 200, 1.225 và 500 mg/l được chuẩn bị từ các chất rắn tinh khiết tương ứng. Các dung dịch chuẩn hỗn hợp trung gian có nồng độ mỗi hợp chất phenol là 100 mg/l được pha loãng từ dung dịch chuẩn gốc, dung dịch này được sử dụng để chuẩn bị các dung dịch làm việc có nồng độ thấp hơn. Các BGE với thành phần tetraborat được điều chỉnh tới pH mong muốn bằng cách thêm dung dịch NaOH và bổ sung chất phát huỳnh quang fluorescein. Tất cả các dung dịch chuẩn và BGE đều được bảo quản lạnh ở 4°C và tránh ánh sáng.

Phương pháp nghiên cứu

Các điều kiện phân tích của quy trình trên hệ thiết bị CE-LIF được khảo sát và tối ưu theo phương pháp tối ưu lần lượt từng yếu tố - khảo sát bằng cách giữ cố định yếu tố đã lựa chọn để tiếp tục khảo sát yếu tố khác. Trong đó, các điều kiện phân tích được cố định gồm nồng độ chuẩn hỗn hợp phenol, 4-C-3-MP, 2-CP, 2,4-DCP và 2,4,6-TCP là 10 mg/l. Các yếu tố được lần lượt khảo sát bao gồm nồng độ borax, fluorescein, pH BGE, điện thế tách và thời gian bơm mẫu (bảng 1).

Bảng 1. Khoảng khảo sát điều kiện phân tích các hợp chất phenol trên hệ thiết bị CE-LIF.

Điều kiện khảo sát	Đơn vị tính	Khoảng khảo sát
Nồng độ borax	nM	1-20
pH BGE		9,5-10,5
Nồng độ fluorescein	µM	250-1.250
Điện thế tách	kV	15-19
Thời gian bơm mẫu	giây	60-120

Đánh giá phương pháp

Sau khi tối ưu quy trình phân tích, các thông số đánh giá phương pháp được xác định để xác nhận hiệu quả của quy trình như: LOD, giới hạn định lượng (LOQ), khoảng tuyến tính và đường chuẩn, độ chụm (lặp lại, tái lặp lại), độ đúng (H trên các nền mẫu thực).

Lấy mẫu và xử lý mẫu

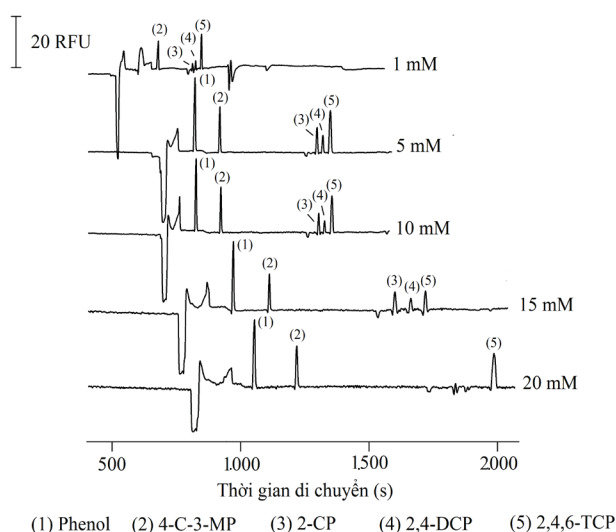
Mẫu thực gồm 3 mẫu nước mặt (NM1, NM2, NM3) được lấy trên địa bàn TP Hà Nội. Trong đó, NM1, NM3 lần lượt là mẫu nước ở hồ An Bình (Bắc Từ Liêm), hồ điều hòa Mai Dịch (Cầu

Giấy), còn NM2 được lấy từ sông Nhuệ (ở vị trí chân cầu Diễn). Các mẫu nước được lấy ở vị trí khoảng 20-30 cm dưới bề mặt và cho vào bình đựng mẫu sạch tối màu và có thể lọc thô nếu mẫu nhiều vẩn đục. Sau khi mang về phòng thí nghiệm, mẫu được bảo quản lạnh ở 4°C, tránh ánh sáng và được lọc qua giấy lọc với màng lọc có đường kính lỗ 0,2 µm trước khi phân tích.

Kết quả và thảo luận

Xây dựng quy trình phân tích các hợp chất phenol trên hệ thiết bị CE-LIF

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ BGE: các BGE với thành phần tetraborat là những BGE thường được sử dụng trong các phân tích bằng phương pháp CE sử dụng detector quang (UV hoặc LIF), bao gồm cả những nghiên cứu xác định các hợp chất phenol [17-19]. Do đó, các BGE từ dung dịch tetraborat tiếp tục được lựa chọn làm dung dịch BGE, trong đó nồng độ borax được khảo sát trong khoảng 1-20 mM với các giá trị lần lượt là 1, 5, 10, 15 và 20. Giá trị pH của các dung dịch này được giữ cố định ở mức 9,75 và bổ sung fluorescein nồng độ 1 mM.

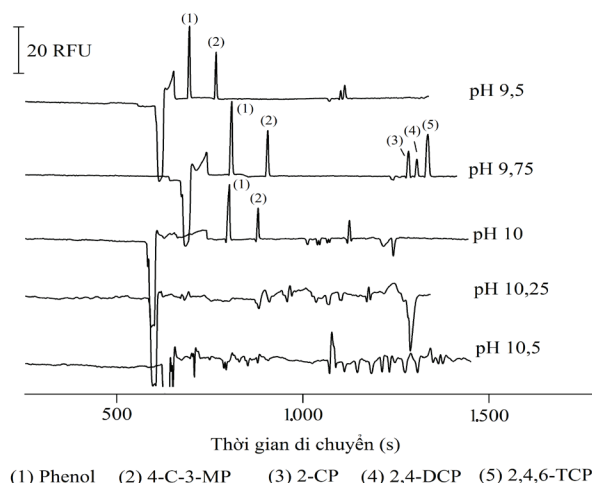


Hình 1. Giản đồ điện di khảo sát ảnh hưởng của nồng độ borax đến tín hiệu phân tích.

Từ giản đồ điện di ở hình 1 cho thấy, khi tăng nồng độ borax thì pic của các hợp chất phenol dần tách ra khỏi nhau do nồng độ borax tăng, dẫn tới tăng độ nhớt của BGE làm cho độ linh động điện di của chất phân tích giảm, các chất di chuyển chậm hơn và dần tách ra khỏi nhau. Tuy nhiên, chỉ các điều kiện borax có nồng độ 5-15 mM cho khả năng tách được đồng thời cả 5 hợp chất phenol. Điều kiện nồng độ borax 5 mM cho diện tích pic của 5 hợp chất phenol lớn nhất và được lựa chọn.

Khảo sát ảnh hưởng của pH: các hợp chất phenol đều là axit yếu nên pH của BGE được lựa chọn khảo sát là các giá trị pH cao ($\geq 9,5$) để không chỉ các hợp chất phenol chuyển hóa về dạng anion phenolat mà còn tận dụng dòng EOF nhằm lôi cuốn các ion phenolat này di chuyển về phía cực âm của mao quản (kỹ thuật

phân cực ngược trong CE). pH của dung dịch BGE được khảo sát trong khoảng 9,5-10,5; điều chỉnh pH bằng cách thêm NaOH vào dung dịch borax 5 mM đến khi đạt được giá trị pH mong muốn và bổ sung fluorescein nồng độ 1 mM. Các giản đồ điện di thu được trong khảo sát này được thể hiện ở hình 2.

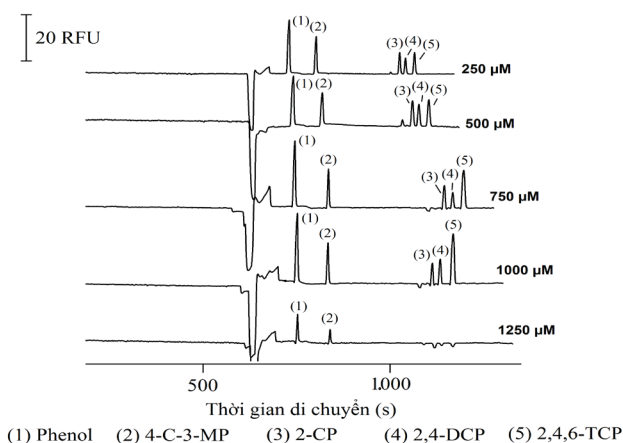


Hình 2. Giản đồ điện di khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch BGE đến tín hiệu chất phân tích.

Các hợp chất phenol trong nghiên cứu (ngoại trừ phenol) đều có giá trị $pK_a < 9,5$ (pK_a phenol=9,95), nên trong các điều kiện khảo sát thì những hợp chất này đều tồn tại ở dạng anion phenolat. Mặt khác, kết quả khảo sát pH (hình 2) cho thấy, khi tăng pH thì thời gian phân tích tăng, độ phân giải của các pic tăng. Nguyên nhân là do sự bổ sung NaOH để tăng giá trị pH, dẫn tới tăng độ nhớt của dung dịch BGE và khiến cho thời gian phân tích dài hơn. Tuy nhiên, chỉ có pH 9,75 là xuất hiện và tách được hoàn toàn 5 hợp chất phenol nên giá trị này được chọn là điều kiện tối ưu.

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ fluorescein: phenol và các dẫn xuất clophenol là những hợp chất có khả năng phát huỳnh quang kém. Do vậy, để có thể phát hiện bằng detector LIF, các hợp chất phenol thường được dẫn xuất hoá để gắn một nhóm phát huỳnh quang mạnh (fluophore) hoặc đơn giản hơn là sử dụng kỹ thuật đo gián tiếp. Trong kỹ thuật đo huỳnh quang gián tiếp, dung dịch BGE được bổ sung một chất có khả năng phát huỳnh quang mạnh như fluorescein, dẫn tới tín hiệu huỳnh quang của nền lớn, khi có mặt chất phân tích là các hợp chất phenol có tính huỳnh quang kém sẽ xuất hiện pic của các hợp chất này dưới dạng âm. Lưu ý rằng, trong nghiên cứu này, các pic tín hiệu âm nêu trên đã được đảo ngược trong quá trình xử lý hình ảnh để thuận tiện cho việc theo dõi và tính diện tích pic bằng phần mềm.

Nồng độ fluorescein trong dung dịch BGE được khảo sát trong khoảng 250-1.250 µM, bao gồm các giá trị: 250, 500, 750, 1.000 và 1.250 µM. Kết quả trên hình 3 cho thấy, khi tăng nồng độ fluorescein thì tín hiệu của các pic phenol tăng lên. Tuy nhiên, khi tăng nồng độ fluorescein tăng đến 1.250 µM thì các tín hiệu này đột ngột giảm, nên điều kiện nồng độ fluorescein là 1.000 µM được lựa chọn.



Hình 3. Giản đồ điện di khảo sát ảnh hưởng của nồng độ fluorescein đến tín hiệu phân tích.

Khảo sát ảnh hưởng của điện thế tách: sau khi đã tối ưu hoá các điều kiện hoá học (nồng độ và pH của dung dịch BGE, nồng độ fluorescein), điện thế tách là thông số tiếp theo được khảo sát, với các giá trị điện thế đặt vào điện cực phía đầu bơm mẫu lần lượt là 15, 16, 17, 18 và 19 kV. Kết quả thu được cho thấy, khi tăng điện thế tách thì thời gian xuất hiện của các pic ngắn hơn, thời gian phân tích giảm. Điều này là do khi tăng điện thế tách thì cường độ điện trường tăng lên, các ion phenolat di chuyển nhanh hơn trong mao quản đến detector, do đó thời gian phân tích ngắn hơn. Tuy nhiên, khi điện thế tách tăng cũng làm độ phân giải giữa các pic giảm đi. Điều kiện điện thế tách 17 kV được lựa chọn do vừa thỏa mãn yêu cầu về thời gian phân tích ngắn, vừa đáp ứng khả năng tách pic tốt.

Khảo sát ảnh hưởng của thời gian bơm mẫu: kỹ thuật bơm mẫu kiểu xiphong được sử dụng trong khảo sát với thời gian bơm mẫu tăng dần từ 60 giây, mỗi giá trị khảo sát tiếp theo tăng lên 20 giây. Khi tăng thời gian bơm mẫu đến 120 giây thì tín hiệu phân tích tăng không đáng kể và không còn tỷ lệ với thời gian bơm mẫu. Nguyên nhân do thời gian bơm mẫu quá dài xuất hiện sự khuếch tán nồng độ và giãn rộng vùng mẫu hoặc lượng mẫu đi vào mao quản đã quá bão hòa làm giảm tín hiệu phân tích. Do đó, điều kiện thời gian bơm mẫu tối ưu được lựa chọn là 100 giây.

Đánh giá phương pháp phân tích

LOD và LOQ: các kết quả được thể hiện ở bảng 2 cho thấy, LOD của các hợp chất phenol trong khoảng 0,08-0,23 mg/l và LOQ là 0,28-0,76 mg/l. Các kết quả này đều nhỏ hơn so với quy định về tổng phenol trong nước thải theo QCVN 40-2011/BTNMT (<0,5 mg/l) [5] cho thấy, quy trình phân tích đã phát triển có thể áp dụng để phân tích đơn lẻ 5 hợp chất phenol này trong nước thải. Ngoài ra, LOD của phương pháp với phenol (0,08 mg/l) thấp hơn so với kết quả trong một nghiên cứu khác mà nhóm tác giả đã thực hiện bằng phương pháp CE-UV ($LOD_{phenol, CE-UV} = 0,33$ mg/l) [14]. Vì thế, nếu áp dụng kỹ thuật xử lý mẫu phù hợp thì CE-LIF hoàn toàn có thể cho kết quả tương đương hoặc tốt hơn phương pháp tiêu chuẩn theo TCVN 7874:40 [6], tương tự như nghiên cứu đã được thực hiện trước đó trên thiết bị CE-UV.

Bảng 2. Thông số LOD, LOQ và độ chụm.

Chất phân tích	LOD (mg/l)	LOQ (mg/l)	RSD _a (%) n=8	RSD _b (%) n=8	RSD _c (%) n=4	RSD _d (%) n=4
Phenol	0,08	0,28	6,6	2,2	2,1	3,7
4-C-3-MP	0,14	0,46	7,3	2,1	2,9	3,9
2-CP	0,23	0,76	6,2	0,8	6,9	5,9
2,4-DCP	0,15	0,49	6,1	0,8	4,5	5,9
2,4,6-TCP	0,10	0,33	7,1	0,6	1,9	5,6

Ghi chú: RSD_a: độ lặp lại theo diện tích pic; RSD_b: độ lặp lại theo thời gian di chuyển; RSD_c: độ tái lặp lại theo diện tích pic; RSD_d: độ tái lặp lại theo thời gian di chuyển.

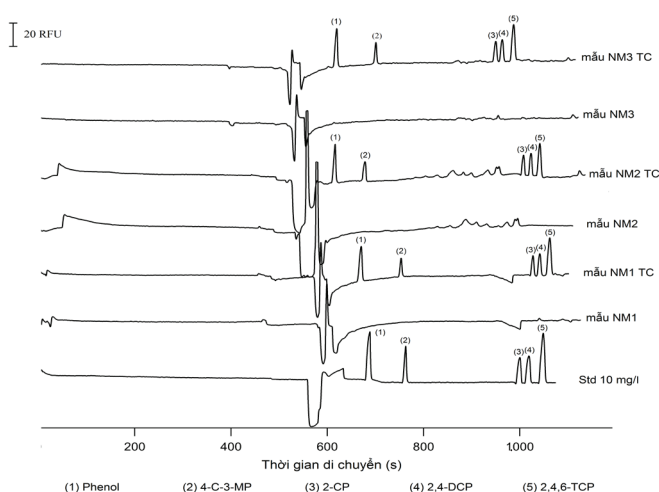
Độ chụm: được xác định thông qua độ lặp lại (8 lần phân tích trong cùng một ngày) và tái lặp lại (trong 4 ngày liên tiếp). Các giá trị độ lệch chuẩn tương đối (RSD %) theo thời gian di chuyển và diện tích pic tín hiệu của các hợp chất phenol ở nồng độ 5 mg/l đều ≤7,3% (bảng 2), đáp ứng được tiêu chuẩn về độ chụm của AOAC (7,3-11%) [23].

Độ đúng: được xác định thông qua H của 5 hợp chất phenol (bảng 3) trên các nền mẫu thực với nồng độ thêm chuẩn là 7 mg/l với mỗi hợp chất. Kết quả thu được cho thấy, H của phenol, 2-CP, 2,4-DCP và 2,4,6-TCP nằm trong khoảng 83,9-102,5%, đáp ứng được tiêu chuẩn AOAC về H (80-110%) [23]. Mặc dù vậy, H của 4-C-3-MP còn khá thấp (59,4-82,0%).

Bảng 3. Thông số khoảng tuyến tính, đường chuẩn và H.

Chất phân tích	Khoảng tuyến tính (mg/l)	Khoảng đường chuẩn (mg/l)	R ²	H (%)		
				NM1	NM2	NM3
Phenol	0,5-20	1-20	0,994	89,4±5,9	91,3±6,0	87,0±5,7
4-C-3-MP	1-20	4-20	0,995	59,4±4,3	82,0±6,0	69,4±5,1
2-CP	1-20	4-20	0,996	83,9±5,2	102,5±6,4	92,8±5,8
2,4-DCP	1-20	2-20	0,998	89,8±5,5	97,3±5,9	90,8±5,5
2,4,6-TCP	0,5-10	0,5-10	0,998	94,0±6,7	88,2±6,3	85,8±6,1

Khoảng tuyến tính, đường chuẩn và phân tích mẫu thực: khoảng tuyến tính của phenol là 0,5-20 mg/l, 2,4,6-TCP 0,5-10 mg/l, các hợp chất còn lại nằm trong khoảng 1-20 mg/l (bảng 3). Dựa trên khoảng tuyến tính, đường chuẩn 7 điểm được thiết lập với các hệ số tương quan tuyến tính $R^2 \geq 0,994$. Sau quá trình tối ưu hoá và xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp, quy trình phân tích đã phát triển được áp dụng trong thực tế để xác định hàm lượng của 5 hợp chất phenol trong một số mẫu nước mặt. Các hợp chất được định tính dựa trên thí nghiệm thêm chuẩn và định lượng bằng phương pháp đường chuẩn. Kết quả phân tích 3 mẫu thực (NM1, NM2, NM3) trên hình 4 đều không phát hiện được các hợp chất phenol. Điều này có thể được giải thích là do các địa điểm lấy mẫu tiếp nhận các nguồn thải chủ yếu là nước thải sinh hoạt vốn có sự phát thải các hợp chất phenol và clophenol không đáng kể.



Hình 4. Giản đồ điện di phân tích 5 hợp chất phenol trong các mẫu thực và mẫu thêm chuẩn (TC).

Kết luận

Nghiên cứu đã khảo sát, tối ưu hóa quy trình phân tích đồng thời 5 hợp chất phenol thuộc nhóm các hợp chất ô nhiễm được quan tâm, đặc biệt là phenol, 4-C-3-MP, 2-CP, 2,4-DCP và 2,4,6-TCP bằng hệ thiết bị CE-LIF với các điều kiện đã tối ưu: dung dịch BGE với nồng độ borax 5 mM, pH 9,75 và nồng độ fluorescein 1 mM, điện thế tách 17 kV và thời gian bơm mẫu 120 giây. Quy trình bước đầu có thể áp dụng để phân tích các hợp chất phenol này trong các mẫu nước thải với LOD 0,08-0,23 mg/l. Nghiên cứu mở ra triển vọng về việc sử dụng hệ thiết bị CE-LIF nếu kết hợp với kỹ thuật xử lý và làm giàu mẫu phù hợp có thể hạ thấp LOD của các hợp chất phenol tới các tiêu chuẩn khắt khe hơn (trong nước mặt, nước uống [1]) và phân tích nhanh, chính xác với chi phí thấp.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được thực hiện trên cơ sở nguồn kinh phí từ nhiệm vụ thường xuyên theo chức năng năm 2021 (mã số TXTCN.21.27) của Đại học Quốc gia Hà Nội cấp cho KLATEFOS. Các tác giả trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.A. Gami, et al. (2014), "Phenol and its toxicity", *Journal of Environmental Microbiology and Toxicology*, **2**(1), pp.11-23.
- [2] L.K. Wang, N.K. Shammam, Y.T. Hung (2009), *Waste Treatment in the Metal Manufacturing, Forming, Coating, and Finishing Industries*, CRC Press, 494p.
- [3] Manfred Weber & Markus Weber (2010), *Phenolic Resins: a Century of Progress*, Springer, pp.9-23.
- [4] USEPA (2002), *Toxicological Review of Phenol (EPA/635/R-02/006)*.
- [5] Bộ Tài nguyên và Môi trường (2011), *QCVN 40-2011/BTNMT, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp*.
- [6] Bộ Khoa học và Công nghệ (2008), *TCVN 7874:2008, Nước - Xác định phenol và dẫn xuất của phenol - Phương pháp sắc ký khí chiết lỏng - lỏng*.
- [7] O.O. Olujimi, O.S. Fatoki, J.P. Odendaal (2011), "Method development for simultaneous determination of phthalate and eleven priority phenols as tert-

butyldimethylsilyl derivatives in grab samples from wastewater treatment plants using GC-MS in Cape Town, South Africa", *Fresenius Environmental Bulletin*, **20**(1), pp.69-77.

[8] T. Boontongto, K. Siri Wong, R. Burakham (2018), "Amine-functionalized metal-organic framework as a new sorbent for vortex-assisted dispersive micro-solid phase extraction of phenol residues in water samples prior to HPLC analysis: experimental and computational studies", *Chromatographia*, **81**(5), pp.735-747.

[9] H.H. Jasim, B.M. Altahir (2015), "Determination of priority pollutant phenols in petroleum refinery wastewater and tigris river water by SPE-HPLC-UV determination of priority pollutant phenols in petroleum refinery wastewater and tigris river water by SPE-HPLC-UV", *European Journal of Scientific Research*, **135**(1), pp.47-60.

[10] C.Y. Lin, S. Da. Huang (2008), "Application of liquid-liquid-liquid microextraction and ion-pair liquid chromatography coupled with photodiode array detection for the determination of chlorophenols in water", *Journal of Chromatography A*, **1193**(1-2), pp.79-84.

[11] G.M. Salcedo, et al. (2019), "Determination of fifteen phenols in wastewater from petroleum refinery samples using a dispersive liquid-liquid microextraction and liquid chromatography with a photodiode array detector", *Microchemical Journal*, **146**, pp.722-728.

[12] R. Tabaraki, E. Heidarizadi (2019), "Spectrophotometric determination of phenol and chlorophenols by salting out assisted liquid-liquid extraction combined with dispersive liquid-liquid microextraction", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **215**, pp.405-409.

[13] L. Jaitz, et al. (2010), "LC-MS/MS analysis of phenols for classification of red wine according to geographic origin, grape variety and vintage", *Food Chemistry*, **122**(1), pp.366-372.

[14] Nguyễn Mạnh Huy, Nguyễn Thanh Đàm, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt (2019), "Phát triển quy trình phân tích phenol trong nước bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector UV/Vis tự chế tạo", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **61**(1), tr.43-49.

[15] K. Tsukagoshi, T. Kameda, M. Yamamoto (2002), "Separation and determination of phenolic compounds by capillary electrophoresis with chemiluminescence detection", *Journal of Chromatography A*, **978**, pp.213-220.

[16] S. Morales, R. Cela (1999), "Capillary electrophoresis and sample stacking in non-aqueous media for the analysis of priority pollutant phenols", *Journal of Chromatography A*, **846**(1-2), pp.401-411.

[17] W. Wei, X.B. Yin, X.W. He (2008), "pH-mediated dual-cloud point extraction as a preconcentration and clean-up technique for capillary electrophoresis determination of phenol and m-nitrophenol", *Journal of Chromatography A*, **1202**(2), pp.212-215.

[18] S. Ma, et al. (2019), "Dispersive liquid-liquid microextraction coupled with pressure-assisted electrokinetic injection for simultaneous enrichment of seven phenolic compounds in water samples followed by determination using capillary electrophoresis", *Journal of Separation Science*, **42**(13), pp.2263-2271.

[19] Y.C. Chao, C.W. Whang (1994), "Capillary zone electrophoresis of eleven priority phenols with indirect fluorescence detection", *Journal of Chromatography A*, **663**(2), pp.229-237.

[20] G.W. Muna, et al. (2005), "Chlorinated phenol analysis using off-line solid-phase extraction and capillary electrophoresis coupled with amperometric detection and a boron-doped diamond microelectrode", *Analytical Chemistry*, **77**(20), pp.6542-6548.

[21] Trần Hải Đăng, E.A. Ktirolilordina, O.B. Rudakov (2014), "Xác định phenol trong dung dịch bằng phương pháp chiết/sắc ký", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **128**(14), tr.65-69.

[22] Nguyễn Thanh Thảo, Lê Trung Việt, Nguyễn Quang Trung (2017), "Phát triển quy trình phân tích một số dẫn xuất chính của phenol trong nước thải cốc trên GC/MS", *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **22**(4), tr.30-36.

[23] http://www.eoma.aoc.org/app_f.pdf.

Nghiên cứu khả năng chuyển pha của hắc ín than đá và sản phẩm cacbon hóa từ chúng dưới tác dụng của nhiệt, ứng dụng trong chế tạo vật liệu cacbon tổ hợp

Đào Thế Nam^{1*}, Vũ Minh Thành¹, Đoàn Tuấn Anh¹, Vũ Thị Thao²

¹Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

²Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

Ngày nhận bài 6/9/2021; ngày chuyển phản biện 10/9/2021; ngày nhận phản biện 11/10/2021; ngày chấp nhận đăng 14/10/2021

Tóm tắt:

Bằng phương pháp phân tích nhiệt quét vi sai (DSC) và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) trong môi trường khí trơ cho thấy hắc ín chảy mềm ở 107,8°C; quá trình phân hủy chất này chia làm 3 giai đoạn chính tương ứng với 3 pha α , β , γ hiệu suất cacbon hóa đạt 47% ở 800°C. Mẫu hắc ín sau cacbon hóa và xử lý lần lượt ở các nhiệt độ 2.200 và 2.700°C được khảo sát sự chuyển đổi cấu trúc tinh thể bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Thay đổi trên giản đồ XRD cho thấy, sự chuyển pha một cách rõ rệt từ trạng thái vô định hình của cacbon sang cấu trúc tinh thể graphite trật tự cao sau khi xử lý ở 2.200 và 2.700°C. Độ sạch của mẫu hắc ín và cấu trúc vật liệu CCC (compozit cacbon-cacbon) sau khi xử lý nhiệt tại 2.700°C được khảo sát bằng phương pháp chụp ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phổ tán xạ năng lượng electron (EDX). Sau xử lý nhiệt, thành phần C của mẫu đạt đến hơn 99,5%, cacbon sau quá trình graphite hóa đã liên kết lại với nhau và liên kết với vải cacbon thành khối vật liệu graphite có sự sắp xếp mạng tinh thể một cách có trật tự.

Từ khóa: cacbon hóa, compozit cacbon - cacbon, graphite hóa, hắc ín than đá.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Trong điều kiện nhu cầu năng lượng, nguyên liệu ngày càng tăng của các ngành công nghiệp, việc tích hợp sử dụng than đá và các chế phẩm từ chúng để tạo ra năng lượng nhiệt, điện, các sản phẩm hóa học cùng các vật liệu có giá trị cao ngày càng được chú ý và trở nên quan trọng, trong đó phải kể đến hắc ín than đá [1]. Hắc ín than đá là hệ phức tạp của các hydrocacbon và hợp chất cacbon dị vòng có tính thơm, thành phần, tính chất và cấu trúc phân tử khác nhau [2, 3]. Hắc ín than đá đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: sản xuất điện cực, hàng không vũ trụ, hạt nhân, hóa học... với vai trò là thành phần kết dính, hay chất điền đầy nhờ những đặc tính ưu việt của nó như: độ cacbon hóa cao, sự kết hợp giữa khả năng tạo cacbon và độ nhớt thấp [4-6].

Trong chế tạo vật liệu cacbon tổ hợp nói chung, vật liệu CCC nói riêng, hắc ín phải trải qua các quá trình xử lý nhiệt phức tạp với các giai đoạn từ thấp đến cao: oxy hóa, cacbon hóa, graphite hóa để thu được cacbon ở dạng tinh thể hoàn thiện cấu trúc cao và đảm bảo độ sạch của vật liệu [7, 8]. Quá trình xử lý nhiệt quyết định đến tính chất của vật liệu như khối lượng riêng, độ xốp, độ đồng nhất, độ cứng [9], từ đó quyết định đến khả năng làm việc trong những điều kiện khắc nghiệt mà những ứng dụng của vật liệu yêu cầu: chịu nhiệt độ cao, chịu sốc nhiệt, chịu mài mòn tốt. Trước đây, do hạn chế của trang thiết bị mà những nghiên cứu đi sâu về các quá trình này còn hạn chế, đặc biệt là sự chính xác ở những vùng nhiệt độ cao. Hiện nay, việc chế tạo được những hệ

thống lò lên đến 3.000°C với độ sai lệch không quá 3°C mở ra cơ hội nghiên cứu đầy đủ hơn về các quá trình này. Nghiên cứu này tập trung đến sự chuyển pha từ mesophase của hắc ín trong các khoảng nhiệt độ tương ứng với những quá trình trong chế tạo CCC (cacbon hóa, graphite hóa), nhằm đưa ra quy trình chế tạo thích hợp và ít tốn kém nhất.

Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Hóa chất sử dụng để tổng hợp vật liệu gồm: hắc ín than đá (Trung Quốc), khối lượng riêng 1,15÷1,25 g/cm³; nhiệt độ chảy mềm 108÷115°C, toluene không hòa tan 28÷32%, hàm lượng cacbon hóa ≥45%, hàm lượng chất dễ bay hơi 45÷52%; axeton, toluen loại PA (Xilong, Trung Quốc), độ tinh khiết >99,8%; etanol (Xilong, Trung Quốc), độ tinh khiết >99,7%.

Vải cacbon mô đun đàn hồi cao Culon-500 (Кулон-500) theo CTO 75969440-007-2009 (Nga); nhựa phenolic dạng novolac (Trung Quốc), độ sạch >99%, độ ẩm ≤1%.

Khảo sát tính chất của vật liệu

Hắc ín trước khi mang đi tiến hành các khảo sát được nghiền nhỏ, hòa tan chọn lọc trong dung môi axeton, phần không tan được thu lại và hòa tan tiếp trong toluen. Lọc lấy phần tan cô cạn và sấy khô, sau đó được oxy hóa ở nhiệt độ 350°C trong điều kiện sục không khí 5h liên tục với lưu lượng 2 lít/phút để làm tăng nhiệt độ

*Tác giả liên hệ: Email: namke@mail.ru

Study of the phase transition ability of coal tar pitch and their coke products under the influence of temperature used to synthesise carbon composite materials

The Nam Dao^{1*}, Minh Thanh Vu¹,
Tuan Anh Doan¹, Thi Thao Vu²

¹Institute of Chemical - Material,
Military Institute of Science and Technology

²University of Engineering and Technology,
Vietnam National University, Hanoi

Received 6 September 2021; accepted 14 October 2021

Abstract:

Using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis showed the marking temperature of coal tar pitch is 107.8°C. The thermal decomposition of the pitch is divided into three main stages, corresponding to three phases α , β , γ , with a coke yield of 47% at 800°C. The change in the XRD diagram showed a clear transition from the amorphous state of carbon to the highly ordered crystalline structure of graphite after treatment at 2,200 and 2,700°C. The purity of the pitch sample and the structure of the CCC carbon-carbon composite material after heat treatment at 2,700°C were studied using scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy methods. The results showed that after heat treatment, the C content in the sample reached more than 99.5%, and the coke residues after graphitization were bound and connected to the carbon fabric into a mass of graphite material.

Keywords: carbonisation, carbon-carbon composite, coal tar, graphitization.

Classification number: 2.4

chảy mềm của hắc ín. Cuối cùng làm nguội tự nhiên, nghiền nhỏ, cân định lượng cho các thí nghiệm tiếp theo.

Mẫu CCC được chế tạo từ vải cacbon và nhựa novolac trải qua các quá trình ép nóng tạo hình, cacbon hóa, sau đó được dùng làm phối trung gian để thẩm hắc ín và tiến hành các bước xử lý nhiệt. Quá trình thẩm hắc ín và xử lý nhiệt được lặp lại không dưới 4 lần.

DSC thực hiện trên máy Setaram (Pháp) tại Viện Khoa học Vật liệu với các điều kiện: chén đựng mẫu platin; mẫu so sánh: oxit nhôm, môi trường nitơ, tốc độ tăng nhiệt 10 K/phút, nhiệt độ khảo sát 25-700°C.

TGA thực hiện trên máy Setaram trong môi trường khí nitơ đến 800°C, tốc độ nâng nhiệt 10 K/phút.

Mẫu hắc ín được xử lý ở nhiệt độ cao (2.200 và 2.700°C) trong 30 phút trên lò graphit hóa chuyên dụng của Hãng Xerion (Đức) với khả năng graphit hóa đến 3.000°C, sai số $\pm 3^\circ\text{C}$ tại Trung tâm Phát triển công nghệ cao, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

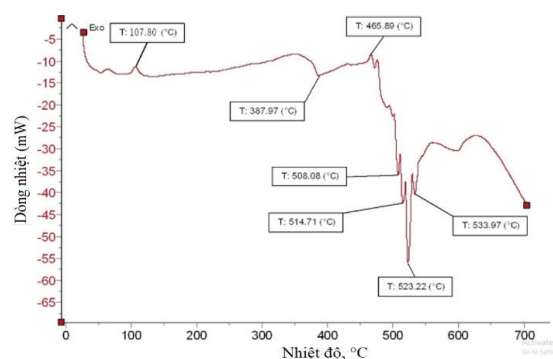
Sự chuyển pha của sản phẩm cacbon hóa thu được từ quá trình cacbon hóa dưới tác dụng của nhiệt độ được nghiên cứu bằng phương pháp XRD chụp trên thiết bị X'Pert (Hà Lan) tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.

Cấu trúc của vật liệu và thành phần nguyên tố được khảo sát bằng phương pháp SEM-EDX trên thiết bị Jeol 6610A (Nhật Bản) tại Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.

Kết quả và thảo luận

Nghiên cứu sự chuyển pha của hắc ín than đá dưới tác dụng nhiệt

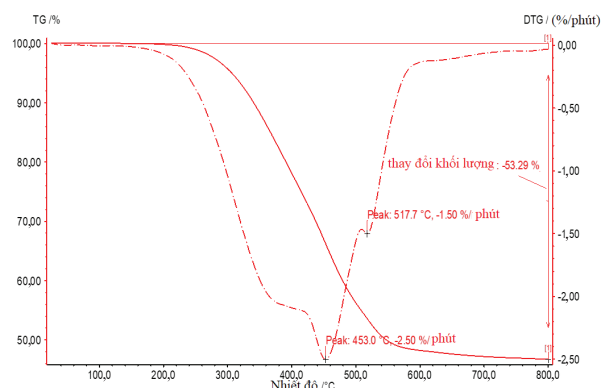
Trong quy trình chế tạo các loại vật liệu tổ hợp với nền hắc ín hay hắc ín với vai trò chất kết dính, việc điều khiển nhiệt độ đóng vai trò vô cùng quan trọng, đặc biệt là trong quá trình thẩm hắc ín lỏng và cacbon hóa. Việc xác định chính xác nhiệt độ chuyển pha của hắc ín cho phép thiết lập chế độ nâng nhiệt trong các quá trình trên để tránh hiện tượng hắc ín bị chảy khỏi khối vật liệu, làm giảm hiệu suất nâng tỷ trọng, đồng thời nâng cao độ sạch của vật liệu. Kết quả khảo sát mẫu hắc ín bằng DSC được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Giản đồ DSC của mẫu hắc ín than đá.

Hiệu suất cacbon hóa của hắc ín đã được khảo sát bằng TGA. Kết quả phân tích nhiệt của mẫu hắc ín đến 800°C, tốc độ nâng nhiệt 20°C/phút trong môi trường khí nitơ được thể hiện ở hình 2.

Quan sát giản đồ DSC nhận thấy, tại 70 và 107,8°C xuất hiện hai peak cực đại, đặc trưng cho quá trình thu nhiệt ở giai đoạn đầu của việc xử lý nhiệt hắc ín, lần lượt tương ứng với nhiệt độ đặc trưng của quá trình thoát hơi nước cùng một số hydrocacbon dễ bay hơi và nhiệt độ bắt đầu xảy ra quá trình chuyển pha của hắc ín từ rắn sang lỏng, hay chính là nhiệt độ chảy mềm của hắc ín. Khi tăng nhiệt độ lên, xuất hiện các peak tại 378,97, 508,08, 514,71, 523,22, 533,97°C xảy ra các quá trình tỏa nhiệt, do các liên kết trong những phân tử lớn của hắc ín bị phá hủy hình thành thành những phân tử nhỏ hơn, đồng thời giải phóng năng lượng, đây cũng là đặc trưng của phản ứng phân hủy nhiệt hắc ín.



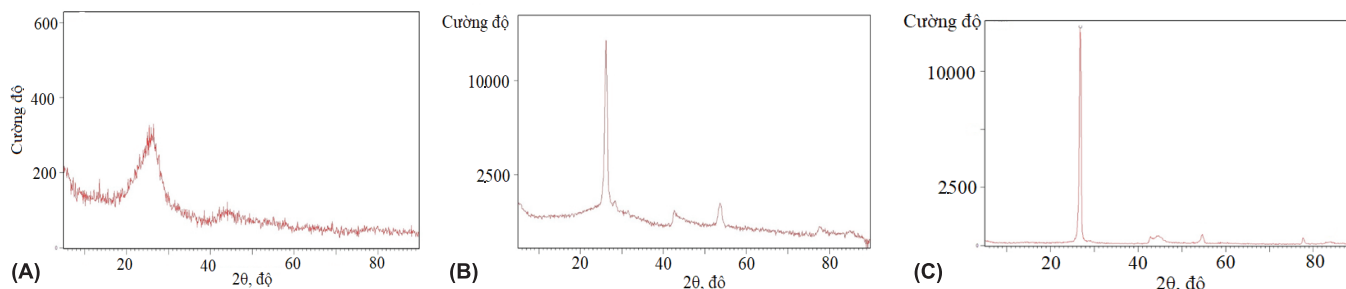
Hình 2. Giản đồ TGA của mẫu hắc ín than đá.

Kết quả hình 2 cho thấy, hiệu suất cacbon hóa của hắc ín tương đối cao (đạt gần 47% ở 800°C). Quá trình phân hủy hắc ín chia làm 3 giai đoạn, khả năng cao tương ứng với sự phân hủy thành phần của chất này theo 3 pha α , β , γ , là thành phần cấu tạo đặc trưng của hắc ín than đá [10]. Sự giảm khối lượng bắt đầu xuất hiện từ khoảng 230°C, tuy nhiên giai đoạn này sự sụt khối còn thấp, chủ yếu là do bay hơi một số thành phần hydrocacbon khối lượng phân tử thấp. Khối lượng mẫu giảm mạnh từ khoảng 260°C và đạt mức cao nhất ở 453°C. Từ 600°C, độ sụt khối của mẫu giảm rõ rệt, khối lượng mẫu gần như không đổi.

Từ kết quả thu được của DSC và TGA cho thấy, hắc ín phân hủy mạnh nhất trong khoảng 350-520°C, vì vậy trong quá trình cacbon hóa cần nâng nhiệt thật chậm ở giai đoạn này để phản ứng phân hủy xảy ra triệt để hơn. Sau 600°C, tốc độ phân hủy giảm rõ rệt, tuy nhiên đây là giai đoạn quan trọng để đạt được vật liệu có hàm lượng cacbon cao (hay độ sạch cao). Do vậy, trong quá trình cacbon hóa cần phải giữ đẳng nhiệt ở giai đoạn nhiệt cao khoảng 800-950°C trong thời gian dài (6-8 giờ) cho các thành phần trong nền hắc ín phân hủy hoàn toàn.

Khảo sát tính chất sản phẩm của quá trình phân hủy nhiệt hắc ín

Mẫu hắc ín sau khi cacbon hóa được tiến hành nghiên cứu cấu trúc và thành phần bằng phương pháp XRD và EDX. Kết quả được thể hiện ở hình 3.



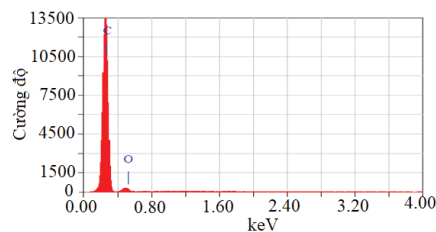
Hình 3. Giản đồ XRD mẫu hắc ín sau khi cacbon hóa ở 950°C (A), 2.200°C (B) và 2.700°C (C).

Kết quả hình 3A cho thấy, peak thu được có dải trùng với dải của cacbon. Tuy nhiên, peak có cường độ thấp, đường peak nhiễu, đỉnh tù và chân peak rộng, chứng tỏ bột cacbon thu được tồn tại ở trạng thái vô định hình, chưa có cấu trúc tinh thể graphit.

Vật liệu composit trên cơ sở graphit và nền cacbon từ hắc ín phải đạt được yêu cầu về cấu trúc có độ trật tự tinh thể cao. Do vậy, bột cacbon sau khi cacbon hóa tiếp tục được trải qua quá trình xử lý nhiệt ở 2.200°C và theo dõi sự thay đổi cấu trúc pha vật liệu (hình 3B). So sánh giản đồ hình 3A và 3B cho thấy, dải peak đặc trưng cho graphit hình thành rõ rệt với cường độ cao, chân peak thu hẹp lại và đỉnh nhọn tương ứng với sự chuyển pha một cách rõ rệt từ trạng thái vô định hình của cacbon sang cấu trúc tinh thể graphit trật tự cao.

Khi tăng nhiệt độ lên 2.700°C, trật tự tinh thể graphit hầu như không thay đổi so với tại 2.200°C, thể hiện ở hình dáng và cường độ peak gần như tương tự (hình 3C). Như vậy, xử lý nhiệt sẽ giúp cho nền cacbon thu được dần đạt đến cấu trúc tinh thể hoàn thiện. Tuy nhiên để chuyển hóa cấu trúc của bột cacbon thu được có thể chỉ cần xử lý nhiệt đến 2.200°C giúp tránh lãng phí năng lượng.

Thành phần của hắc ín sau quá trình graphit hóa cũng được xác định lại bằng phương pháp EDX. Độ sạch của vật liệu đạt được đến mức độ rất cao (99,5% C) và gần như không còn các loại tạp chất, cho thấy quá trình cacbon hóa và graphit hóa đã loại bỏ được một cách hiệu quả các nguyên tố khác ngoài C (hình 4).

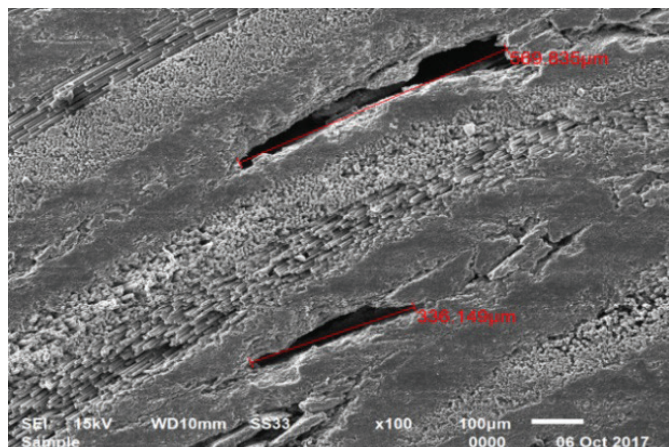


Hình 4. Thành phần mẫu hắc ín sau graphit hóa.

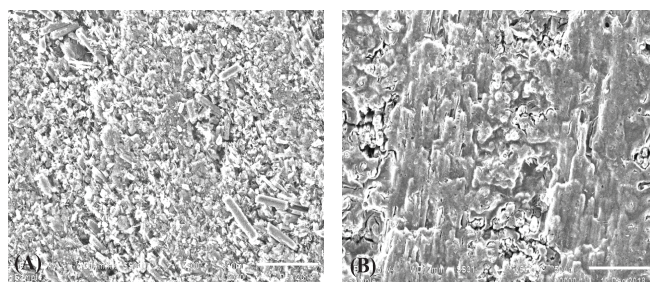
Nghiên cứu, phân tích cấu trúc của vật liệu trước và sau khi xử lý nhiệt

Kết quả phân tích ảnh SEM cấu trúc của các mẫu phôi CCC ban đầu được chế tạo dạng cấu trúc 2D sau quá trình cacbon hóa thể hiện ở hình 5. Ảnh SEM cho thấy, mẫu phôi CCC của dạng cấu trúc 2D có các lỗ xốp lớn, hình thành khi nhựa novolac phân hủy trong quá trình cacbon hóa, độ rộng của các lỗ xốp này dao động từ

300 đến 600 μm . Khối nhựa nền đã bao phủ đều và kín các bó sợi, cho thấy quá trình chế tạo phôi ban đầu đã đạt được cấu trúc 2D ổn định. Cấu trúc mẫu sẽ ảnh hưởng đến khả năng thấm hắc ín và hàm lượng cacbon giữ lại sau cacbon hóa trong khối vật liệu CCC.



Hình 5. Ảnh SEM mẫu phôi CCC vải dạng 2D.



Trước khi xử lý nhiệt

Sau graphit hóa 2.700°C

Hình 6. Ảnh SEM của mẫu composít cacbon-hắc ín qua các giai đoạn.

Kết quả hình 6 cho thấy, mẫu CCC sau các chu kỳ thấm các lỗ xốp hờ đã được điền đầy cacbon từ hắc ín cacbon hóa. Tuy nhiên, với mẫu chưa graphit hóa phần cốt sợi, phần nền chưa có liên kết rõ ràng và vật liệu cũng chưa hình thành kết cấu đồng nhất. Hình 6B cho thấy, cacbon sau quá trình graphit hóa đã liên kết lại với nhau và liên kết với vải cacbon thành khối vật liệu graphit có sự sắp xếp mạng tinh thể một cách có trật tự, vật liệu đã đạt được độ đồng nhất. Phân tích phổ XRD của mẫu hắc ín ở bên trên cũng cho thấy, hắc ín thấm vào vật liệu CCC có khả năng chuyển cấu trúc graphit rất tốt, độ tinh thể graphit cao.

Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho thấy, sự chuyển pha của hắc ín tương ứng với từng giai đoạn nhiệt độ nhất định: quá trình cacbon hóa diễn ra mạnh nhất trong khoảng 350-550°C, hiệu suất đạt 47%, tạo thành sản phẩm cacbon ở trạng thái vô định hình; khi nâng nhiệt độ xử lý đến 2.200 và 2.700°C nhận thấy, sự chuyển pha một cách rõ rệt từ trạng thái vô định hình của cacbon sang cấu trúc tinh thể graphit trật tự cao, đồng thời sản phẩm đạt độ sạch đến trên 99,5%. Nghiên cứu cấu trúc của vật liệu CCC với nền hắc ín cho thấy, hắc ín điền rất tốt vào các lỗ xốp của vật liệu và hình thành liên kết chắc chắn với khung sợi cacbon sau quá trình graphit hóa ở nhiệt độ cao nhờ khả năng chuyển pha cấu trúc sang dạng tinh thể graphit rất tốt. Khả năng chuyển pha linh động như vậy cho thấy tiềm năng ứng dụng cao của hắc ín trong chế tạo vật liệu CCC nói riêng, vật liệu cacbon tổ hợp nói chung.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Granda, et al. (2014), "Chemicals from coal cooking", *Chem. Rev.*, **114**(3), pp.1608-1636.
- [2] V.E. Privalov, M.A. Stepanenko (1981), *Coal Pitch: Production, Processing, and Use*, Metallurgiya.
- [3] M.A. Trofimovich, et al. (2015), "Effect of pressure on carbonization of coal tar pitch of various composition", *Refractories and Industrial Ceramics*, **56**, pp.286-291.
- [4] W. Ciesinska, et al. (2009), "Thermal treatment of pitch-polymer blends", *J. Therm. Anal. Cal.*, **95**, pp.193-196.
- [5] J. Machnikowski, et al. (2002), "Mesophase development in coal-tar pitch modified with various polymers", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **65**, pp.147-160.
- [6] E.I. Andreikov (2016), "Raw materials for carbon materials based on coke-chemical products and thermal dissolution of coal", *Chemistry for Sustainable Development*, **24**, pp.317-323.
- [7] N. Soni, et al. (2013), "A study on the effect of heat treatment temperature on mesophase development in coal tar pitch", *AIP Conference Proceedings*, **1538**, pp.141-145.
- [8] Phiciato, Ika Monika, Arie Hardian (2018), "Heat treatment of pitch obtained from atmospheric fixed-bed coal gasification", *Indonesian Journal of Chemistry*, **18**(3), pp.560-565.
- [9] A. Tolbin, et al. (2012), "Pyrolytic sealing of porous carbon-carbon composite materials", *Inorganic Materials*, **48**(12), pp.1331-1339.
- [10] A.V. Nasibulin, et al. (2017), "Effect of pitch modification on the density of carbon-carbon composite materials", *Refractories and Industrial Ceramics*, **58**, pp.74-77.

Tổng hợp CuFe trên nền điện cực Cu định hướng làm xúc tác có hoạt tính cao cho phản ứng khử nitrat bằng phương pháp điện hóa

Hoàng Thị Hương Thảo^{1*}, Trương Thị Bình Giang^{2,3}, Nguyễn Thị Ngọc Bích¹, Dương Tuấn Hưng¹, Vũ Đức Lợi¹

¹Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Viện Sư phạm Tự nhiên, Trường Đại học Vinh

³Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 4/10/2021; ngày chuyển phản biện 8/10/2021; ngày nhận phản biện 4/11/2021; ngày chấp nhận đăng 8/11/2021

Tóm tắt:

Trong nghiên cứu này, vật liệu xúc tác CuFe trên nền điện cực Cu đã được tổng hợp bằng phương pháp mạ điện đơn giản. Lớp mạ CuFe từ các dung dịch mạ có tỷ lệ Cu, Fe khác nhau đã được tổng hợp bằng phương pháp áp dòng không đổi và đặc trưng tính chất bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), kính hiển vi điện tử quét (SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), mạ Pb ở thế khử thấp (Pb-UPD). Khảo sát hoạt tính khử nitrat (NO_3^-) của các điện cực đã tổng hợp cho thấy, điện cực Cu mạ với CuFe8020 từ dung dịch mạ chứa 80% Cu và 20% Fe cho cường độ dòng khử cao nhất. Điện cực CuFe8020 trên nền Cu này có hiệu suất khử nitrat cao gấp 3 lần và tạo ra ít sản phẩm không mong muốn (như NO_2^- và NH_4^+) hơn so với điện cực Cu truyền thống.

Từ khóa: Cu, CuFe, điện hóa, khử nitrat, xúc tác điện hóa.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Việt Nam là nước có nền nông nghiệp và công nghiệp đang phát triển mạnh. Cùng với sự phát triển đó, các vấn đề ô nhiễm môi trường cũng đang ngày càng trở nên nghiêm trọng hơn. Trong đó, ô nhiễm nguồn nước, đặc biệt là ô nhiễm nitrat là một vấn đề không chỉ ở Việt Nam mà còn được nhiều quốc gia trên thế giới quan tâm. Một trong những nguyên nhân chính gây ra ô nhiễm nitrat trong nước là việc sử dụng nitơ trong phân bón nông nghiệp, các chất thải bề mặt, động vật cũng như từ các ngành công nghiệp [1-3].

Nitrat bản chất là một ion phổ biến trong tự nhiên. Thông thường ở nồng độ thấp, nitrat có thể được coi là chất không độc hại. Tuy nhiên, khi tích tụ trong tự nhiên, đặc biệt là khi bị chuyển hóa thành nitrit, nitrat là một chất thải độc hại, gây ảnh hưởng không tốt đến môi trường, sinh thái và sức khỏe con người, đặc biệt là trẻ nhỏ và phụ nữ có thai [1, 2, 4]. Do đó, nghiên cứu phương pháp xử lý ô nhiễm nitrat là một vấn đề cấp thiết cần được giải quyết.

Hiện nay, có nhiều phương pháp đang được nghiên cứu và sử dụng để xử lý nước thải chứa nitrat như: trao đổi ion [5, 6], vi sinh vật [7, 8], khử hóa học [9], thẩm thấu ngược [10]... Tuy nhiên, hầu hết các phương pháp này đều đòi hỏi chi phí xử lý lớn, thiết bị máy móc phức tạp và đặc biệt là khó khăn trong việc kiểm soát sản phẩm của quá trình xử lý. Do đó, việc nghiên cứu phát triển phương pháp mới để xử lý nitrat vừa tiết kiệm chi phí, vừa cho hiệu quả cao, lại dễ vận hành, bảo trì, bảo dưỡng là rất cần thiết.

Gần đây, khử nitrat bằng điện hóa được các nhà khoa học trong nước cũng như quốc tế đánh giá là một phương pháp tiềm năng, vì khả năng định hướng sản phẩm sau phản ứng của nó. Ngoài ra, đây là phương pháp dễ vận hành, bảo trì, bảo dưỡng, có khả năng xử lý ở quy mô công nghiệp mà không đòi hỏi thiết bị, kỹ thuật cao. Tuy nhiên, các xúc tác điện hóa hiện nay của phản ứng khử nitrat có hiệu suất chuyển hóa nitrat và độ chọn lọc khá thấp, hoặc giá thành khá cao do phụ thuộc nhiều vào các kim loại quý. Do đó, việc nghiên cứu tìm ra xúc tác mới hiệu quả hơn cho phản ứng khử điện hóa nitrat là vô cùng quan trọng.

Nhiều xúc tác (Pd [11], Pt [12, 13], Cu [12-14], Ni [12], CuPt [15], CuSn [16], CuNi [17], CuPb [17], SnPt [18], SnPd [18, 19]...) đã được nghiên cứu, thử nghiệm khử nitrat bằng phương pháp điện hóa. Trong đó, Cu đã được nhiều nghiên cứu chứng minh là một xúc tác hiệu quả cho quá trình khử [12, 14]. Tùy thuộc vào điều kiện phản ứng, cũng như bản chất thành phần, cấu trúc, hình thái học của điện cực mà phản ứng khử nitrat có thể cho ra nhiều sản phẩm với độ chọn lọc khác nhau. Sản phẩm lý tưởng nhất của phản ứng khử nitrat là khí N_2 , bền và không có độc tính. Tuy nhiên, các sản phẩm trong pha lỏng như NO_2^- và NH_4^+ (không được mong đợi vì chúng là các hóa chất độc hại không kém nitrat) vẫn thường chiếm ưu thế trong phản ứng khử nitrat. Ngoài ra, các sản phẩm khác như nitơ oxit (NO , NO_2 , N_2O) hiếm khi được tạo ra, hoặc được tạo ra với hàm lượng nhỏ [20-22].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tổng hợp CuFe trên nền điện cực Cu bằng phương pháp mạ điện đơn giản. Ảnh hưởng

*Tác giả liên hệ: Email: hoanghuongthao@gmail.com

Study on electrodeposited CuFe film on Cu electrode as an efficient catalyst for electrochemical reduction of nitrate

Thi Huong Thao Hoang^{1*}, Thi Binh Giang Truong^{2, 3},
Thi Ngoc Bich Nguyen¹, Tuan Hung Duong¹, Duc Loi Vu¹

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology

²School of Natural Sciences Education, Vinh University

³Graduate University of Science and Technology,
Vietnam Academy of Science and Technology

Received 4 October 2021; accepted 8 November 2021

Abstract:

In this research, a novel CuFe catalyst was fabricated using a simple, single-step electrodeposition method on a traditional Cu electrode. CuFe films from various electrodeposition baths with different Cu and Fe ratios were prepared by chronopotentiometry and characterised by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), Energy dispersive X-ray analysis (EDX), and Pb underpotential deposition (Pb-UPD). The Cu electrode coated with CuFe8020 (from electrodeposition bath containing 80% Cu and 20% Fe) showed the highest reduction current among the film produced. The Cu electrode coated with CuFe8020 exhibited three times higher nitrate reduction efficiency and less undesired products like NO_2^- và NH_4^+ than the traditional Cu.

Keywords: Cu, CuFe, electrocatalyst, electrochemistry, nitrate reduction reaction.

Classification number: 2.4

của thành phần Fe trong dung dịch mạ đến hoạt tính khử nitrat của điện cực cũng như hiệu suất khử nitrat của các điện cực đã được khảo sát để tìm ra điện cực đóng vai trò xúc tác tối ưu trong phản ứng khử nitrat.

Thực nghiệm

Thiết bị và hóa chất

Các thiết bị thực hiện nghiên cứu bao gồm: cực phổ đa chức năng 797 VA Computrace (Metrohm, Thụy Sĩ), máy quang phổ UV-Vis (Cintra 4040, Australia), máy đo nhiễu xạ tia X D8-Advance (Bruker, Đức), SEM S-4800 (Hitachi, Nhật Bản), bể siêu âm (Elma, Đức).

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều thuộc loại tinh khiết do Hãng Merck cung cấp.

Chế tạo điện cực CuFe trên nền Cu bằng phương pháp điện hóa

Điện cực CuFe được chế tạo bằng cách biến tính Cu theo phương pháp mạ điện hóa. Trong đó, điện cực Cu dùng làm nền mạ là các thanh Cu (99,999%) có chiều dài 2 cm, chiều rộng 1 cm. Trước khi mạ, các điện cực được làm sạch bằng cách mài bề mặt điện cực trên các giấy nhám có thông số lần lượt là 200, 400, 800, 1.000, 2.000 và 3.000 grit. Điện cực được mài trên mỗi loại giấy nhám trong thời gian 5 phút, sau đó được rửa sạch bằng nước cất sạch Milli-Q, rồi siêu âm trong vòng 10 phút để làm sạch hoàn toàn trước khi chuyển sang giấy nhám có kích thước mịn hơn.

Các điện cực CuFe được mạ trong bể mạ chứa dung dịch CuSO_4 và FeSO_4 . Nồng độ dung dịch mạ cho mỗi loại điện cực được tổng hợp ở bảng 1. Các dung dịch mạ được đo và điều chỉnh pH về 2 bằng dung dịch H_2SO_4 0,5 M.

Bảng 1. Nồng độ dung dịch mạ điện cực.

Tên điện cực	CuSO_4 (M)	FeSO_4 (M)	pH
CuFe2080	0,02	0,08	2
CuFe4060	0,04	0,06	2
CuFe8020	0,08	0,02	2

Hệ mạ điện cực gồm: Cu là điện cực làm việc, lưới Pt là điện cực phụ trợ và $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ 3 M là điện cực so sánh.

Các điện cực CuFe được mạ bằng phương pháp áp dòng không đổi tại 4 mA/cm² cho đến khi đạt tổng điện tích 2 C/cm², tương đương 500 giây. Sau khi mạ, điện cực được rửa sạch nhiều lần bằng nước Milli-Q (18,2 MΩ.cm), sau đó làm khô tự nhiên trong không khí và sử dụng.

Đặc trưng tính chất vật liệu

Hình thái bề mặt của điện cực được phân tích qua ảnh SEM S-4800 tại Viện Khoa học Vật liệu. Thành phần Cu và Fe của lớp mạ được đo bằng EDX tại Viện Khoa học Vật liệu.

Cấu trúc tinh thể của các điện cực được xác định bằng XRD bằng máy D8-Advance tại Phòng Hóa phân tích, Viện Hóa học, với $\lambda=1,5406$ Å và khoảng quét $2\theta=2-80^\circ$.

Điện cực Cu và CuFe sau khi làm sạch hoặc được mạ sẽ tiến hành đo điện tích hoạt động điện hóa bằng phương pháp Pb-UPD. Các điện cực được quét trong dung dịch mạ Pb chứa 1 mM $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 100$ mM $\text{HClO}_4 + 20$ mM KCl từ 0 đến -0,7 V, tốc độ quét 0,01 V/s. Pic mạ Pb ở Pb-UPD xuất hiện ở khoảng thế -0,25 đến -0,45 V. Từ điện tích pic này tính được lượng Pb được mạ và điện tích hoạt động tương đối của bề mặt.

Phản ứng khử nitrat

Hoạt tính điện hóa của điện cực Cu và CuFe được đánh giá bằng phương pháp quét thế tuyến tính (Linear sweep voltammetry) và áp thế không đổi (Chronoamperometry) tại hiệu điện thế cố định -1,5 V so với Ag/AgCl .

Hệ phản ứng điện hóa gồm điện cực làm việc Cu, so sánh Ag/AgCl/KCl 3 M và phụ lưới Pt. Điện cực phụ trợ và làm việc được ngăn bởi màng Nafion 117. Điện cực so sánh được đặt gần điện cực làm việc để đo thể hoạt động của điện cực này.

Dung dịch khử nitrat chứa NaNO_3 0,5 M + Na_2SO_4 0,5 M pha trong nước cất sạch Milli-Q. Trước mỗi thử nghiệm, hệ phản ứng và dung dịch phản ứng được súc bằng He tinh khiết trong vòng 30 phút để đuổi hết các khí hòa tan trong dung dịch.

Phân tích các sản phẩm khác trong nước của phản ứng khử nitrat

Sau khi dung dịch nitrat được khử bằng phương pháp áp thế không đổi ở -1,5 V so với Ag/AgCl trong 30 phút đối với mỗi loại điện cực/xúc tác Cu và CuFe, dung dịch chứa sản phẩm khử trong khoang điện cực làm việc được lấy ra và phân tích để xác định hàm lượng các chất nitrat, nitrit, amoni. Nitrit được phân tích bằng thuốc thử Diazo ở bước sóng 540 nm. Nitrat được phân tích bằng phương pháp cột khử Cd để chuyển đổi nitrat thành nitrit, sau đó tiến hành phân tích như nitrit. Amoni được phân tích bằng thuốc thử Indol phenol ở bước sóng 640 nm [23].

Hiệu suất Faraday của các sản phẩm được tính toán dựa trên công thức sau [24]:

$$\text{Hiệu suất Faraday của sản phẩm} = \frac{i_{sp}}{i_{tổng}} = \frac{C_{sp} \times V \times z \times F}{t \times i_{tổng}}$$

trong đó: i_{sp} là cường độ dòng điện được sử dụng để tạo ra sản phẩm; $i_{tổng}$ là cường độ dòng điện tổng của cả quá trình; C_{sp} là nồng độ của sản phẩm; V là thể tích của dung dịch điện ly trong bình phản ứng; z là số electron trao đổi của phản ứng tạo ra sản phẩm; F là hằng số Faraday; t là thời gian phản ứng.

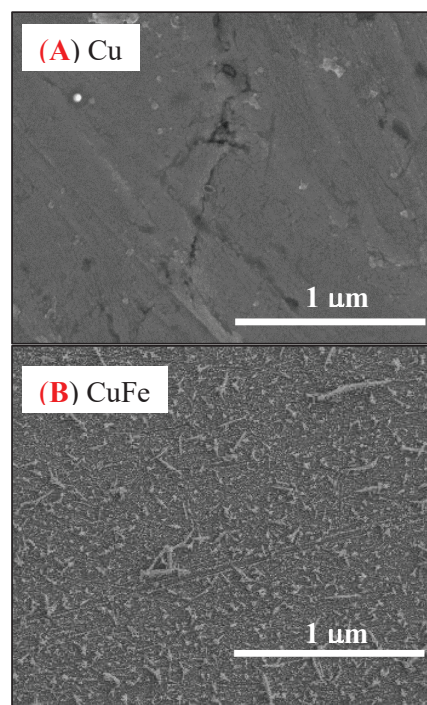
Kết quả và thảo luận

Chế tạo điện cực và đặc trưng tính chất của điện cực

Trong nghiên cứu này, CuFe được mạ bằng phương pháp kiểm soát cường độ dòng mạ, cụ thể là áp dòng không đổi 4 mA/cm² cho đến khi đạt tổng điện tích 2 C/cm². Ở cường độ mạ này cả Cu^{2+} và Fe^{2+} được khử tạo thành Cu và Fe trên bề mặt điện cực. Dựa vào bảng thế khử tiêu chuẩn, Cu có khả năng chiếm ưu thế hơn mạ Fe. Thế khử tiêu chuẩn của các ion Cu^{2+} , H^+ , Fe^{2+} trong dung dịch mạ lần lượt như sau [25]:



Phản ứng khử nước tạo H_2 cũng có thể đồng thời diễn ra và thực tế tạo một vài bọt khí nhìn thấy được trên bề mặt điện cực trong quá trình mạ. Tuy nhiên, quá trình tạo H_2 này không gây ra thay đổi về hình thái học của lớp mạ (hình 1B), hay gây ra hiện tượng bong tróc ảnh hưởng đến độ bền của điện cực. Hình ảnh SEM cho thấy, vật liệu Cu chưa biến tính có bề mặt phẳng nhẵn (hình 1A), còn bề mặt của CuFe xuất hiện một vài tinh thể lớn, tuy nhiên bề mặt vẫn tương đối bằng phẳng (hình 1B).

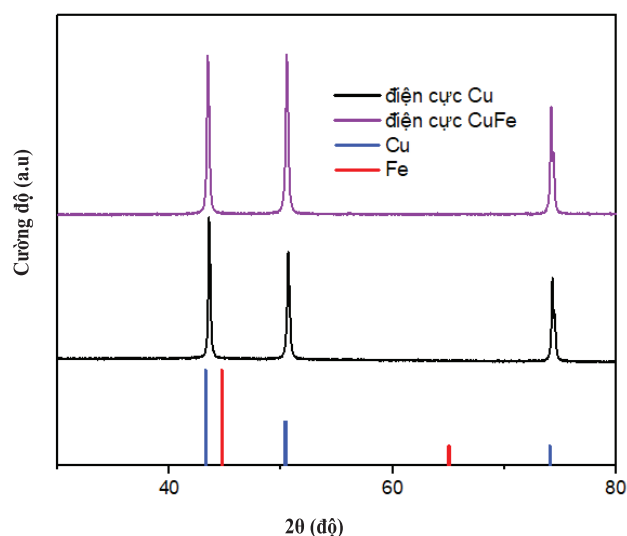


Hình 1. SEM của điện cực Cu chưa biến tính (A) và CuFe (B).

Nồng độ tổng hai ion kim loại Cu^{2+} , $\text{Fe}^{2+} = 0,1 \text{ M}$, là nồng độ rất dư cho quá trình mạ, nhằm đảm bảo sự ổn định về nồng độ cũng như tỷ lệ hai ion kim loại trong suốt quá trình mạ mà không cần dùng đến điện cực đối hòa tan có cùng tỷ lệ kim loại với dung dịch mạ.

pH dung dịch mạ được điều chỉnh tới 2 bằng H_2SO_4 . Trong đó, điều kiện pH thấp giúp tăng độ dẫn của dung dịch mạ, giảm quá thế của quá trình mạ, hạn chế việc tạo thành các oxit và hydroxit của kim loại trên lớp mạ [26, 27]. Tuy nhiên ngược lại, nếu pH quá thấp sẽ làm tăng phản ứng khử nước tạo H_2 cạnh tranh với phản ứng mạ kim loại.

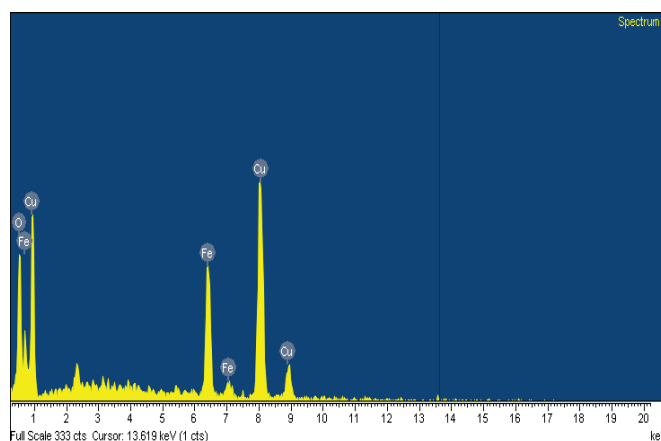
Hình 2 là XRD của điện cực Cu và CuFe. XRD của cả Cu và CuFe đều xuất hiện 3 pic rõ nét của vật liệu Cu lập phương tâm mặt gồm có Cu(111) tại $2\theta = 43,29^\circ$, Cu(200) tại $2\theta = 50,43^\circ$ và Cu(220) tại $2\theta = 74,13^\circ$. Vị trí các pic trùng khớp với vị trí các pic của Cu đa tinh thể chuẩn (theo cơ sở dữ liệu JCPDS số 00-004-0836). Tuy nhiên, ở mẫu CuFe không thấy xuất hiện pic nào của Fe, mà chỉ có sự thay đổi một chút về cường độ pic. Điều này có thể giải thích là do lớp mạ CuFe có độ dày rất mỏng (tính toán lý thuyết độ dày lớp mạ theo Faraday là 737 nm) trên nền là Cu nguyên chất đa tinh thể, vậy nên tín hiệu chủ yếu là của Cu đa tinh thể và không thấy được pic của Fe. Có thể sự có mặt của Fe đã làm thay đổi mật mạng của Cu, trong đó Cu đa tinh thể ưu tiên định hướng (111), còn CuFe ưu tiên định hướng cả (111) và (200). Tuy nhiên, không thể loại trừ khả năng cường độ pic thu được là do định hướng cố định của vật liệu tấm có sai khác và không được đồng đều như vật liệu bột.



Hình 2. XRD của điện cực Cu và CuFe.

Để xác định lượng xúc tác CuFe được mạ trên điện cực Cu, chúng tôi đã tiến hành phân tích nồng độ Cu và Fe trong dung dịch trước và sau khi mạ bằng phổ hấp thụ nguyên tử (AAS). Kết quả phân tích AAS của dung dịch mạ chứa 80% Cu và 20% Fe cho thấy, 0,419 mg Cu và 0,067 mg Fe đã mất đi khỏi dung dịch sau quá trình mạ. Nếu coi thất thoát do dung dịch bám trên bề mặt các dụng cụ là không đáng kể thì lớp mạ CuFe8020 tương ứng chứa 0,419 mg Cu và 0,067 mg Fe. Tổng lượng xúc tác CuFe được mạ lên điện cực Cu là 0,486 mg. Tỷ lệ Fe trong xúc tác CuFe8020 là 15,6% (tính theo số mol). Điều này phù hợp với thế khử tiêu chuẩn của Fe=-0,44V là âm hơn so với Cu=+0,34V, dự đoán rằng mạ Cu chiếm ưu thế hơn mạ Fe, dẫn đến %Fe trên lớp mạ nhỏ hơn %Fe trong dung dịch mạ.

Sự có mặt của Fe trên bề mặt lớp CuFe mạ trên Cu cũng được chứng minh bằng EDX. Kết quả đo mẫu điện cực CuFe cho thấy, trong điện cực chứa các nguyên tố Cu, Fe là chủ yếu, ngoài ra còn có nguyên tố O (hình 3). Sự có mặt của oxy có thể được giải thích do sự hình thành oxit của Cu và Fe trên bề mặt điện cực, do điện cực sau khi mạ xong được giữ trong không khí cho đến khi được tiến hành phân tích, thêm vào đó Cu và Fe là hai nguyên tố rất dễ bị oxy hóa trong không khí. Theo kết quả phân tích EDX của xúc tác cho thấy, tỷ lệ Cu và Fe trên lớp mạ phụ thuộc vào hàm lượng Cu và Fe trong dung dịch mạ. Cụ thể EDX của xúc tác CuFe8020 cho thành phần lớp mạ là 2,2% Fe, 54,5% Cu và 42,8% O. Nếu không tính đến O do lớp vật liệu bề mặt bị oxy hóa trong điều kiện không khí thì tỷ lệ Cu và Fe là 96,1% Cu và 3,9% Fe. Tỷ lệ tính theo EDX này có lượng Cu nhiều hơn và Fe ít hơn tỷ lệ tính theo AAS, nguyên nhân có thể do ảnh hưởng của nền mẫu Cu lên lớp mạ CuFe trong phép đo EDX làm cho tỷ lệ của Cu trên lớp mạ bị tăng lên so với thực tế.

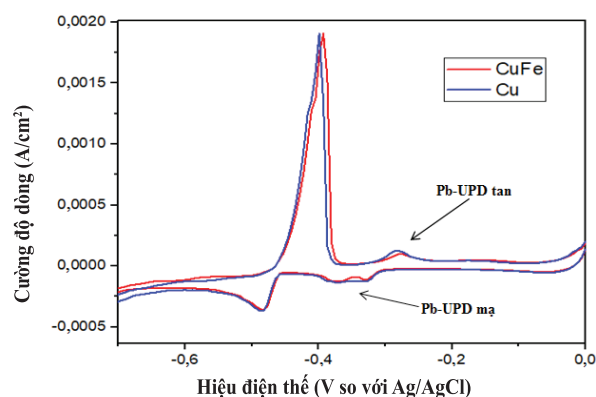


Hình 3. EDX của CuFe.

Pb-UPD được sử dụng để xác định diện tích hoạt động điện hóa “trung đối” của điện cực, thường dùng để so sánh diện tích hoạt động điện hóa của điện cực sau biến tính so với điện cực phổ thông có bề mặt phẳng nhẵn mà có thể coi diện tích hoạt động điện hóa xấp xỉ diện tích hình học của điện cực [28-30]. Phương pháp này dựa trên nguyên lý khi mạ Pb lên bề mặt điện cực kim loại, monolayer đầu tiên của Pb trên bề mặt kim loại đó sẽ xảy ra ở thế khử dương hơn so với thế khử của các lớp tiếp theo [28-30]. Điện tích mạ Pb-UPD sẽ được tính dựa trên công thức:

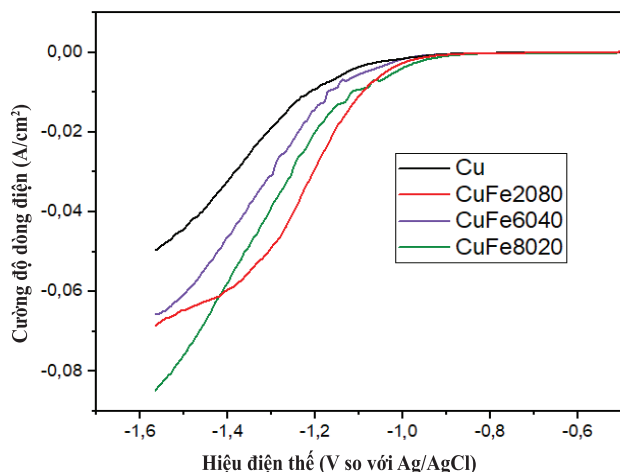
$$\text{Điện tích mạ Pb-UPD (C/cm}^2\text{)} = \text{Điện tích pic Pb-UPD (V.A/cm}^2\text{)} \times \text{tốc độ quét thế (V/s)}.$$

Kết quả mạ Pb-UPD của điện cực Cu và điện cực CuFe cho thấy, điện tích mạ Pb-UPD của Cu và CuFe tương ứng là 412 và 435 $\mu\text{C/cm}^2$. Kết quả này cho thấy, điện tích của CuFe có lớn hơn nhưng không đáng kể (1,06 lần) so với điện cực Cu truyền thống. Điện tích mạ Pb-UPD của Cu là tương đối phù hợp với các nghiên cứu trước đây, trong đó Cu mạ điện hóa trên điện cực Au có điện tích mạ Pb-UPD là 440 $\mu\text{C/cm}^2$ và Cu-beam mạ bằng chùm electron có điện tích mạ Pb-UPD là 376 $\mu\text{C/cm}^2$ [30]. Mặc dù hình ảnh SEM cho thấy sự xuất hiện của một số tinh thể gồ ghề trên bề mặt điện cực CuFe, nhưng chúng không làm thay đổi đáng kể diện tích hoạt động của bề mặt điện cực CuFe so với điện cực Cu chưa biến tính.



Hình 4. Mạ Pb-UPD của các điện cực Cu và CuFe.

Hoạt tính điện hóa của các điện cực



Hình 5. Phổ von-ampe của các điện cực Cu và CuFe với tỷ lệ Fe khác nhau trong dung dịch NaNO_3 0,5 M + Na_2SO_4 0,5 M, tốc độ quét 10 mV/s.

Hình 5 là phổ von-ampe của các điện cực Cu và CuFe với các nồng độ Fe khác nhau trong dung dịch chứa NaNO_3 0,5 M + Na_2SO_4 0,5 M quét từ -0,50 đến -1,55 V với Ag/AgCl ở tốc độ quét 10 mV/s. Kết quả khảo sát cho thấy, khi thay đổi nồng độ Cu và Fe trong dung dịch mạ dẫn đến sự thay đổi nồng độ Cu và Fe trong điện cực, thì hoạt tính khử nitrat của các điện cực này cũng thay đổi. Tại thế khử 1,55 V, thứ tự cường độ dòng khử là $\text{Cu} < \text{CuFe6040} < \text{CuFe2080} < \text{CuFe8020}$. Hiệu điện thế bắt đầu xảy ra phản ứng khử của Cu80Fe20 cũng sớm nhất, sớm hơn ~300 mV so với các điện cực Cu chưa biến tính.

Kết quả phân tích điện tích hoạt động điện hóa của điện cực CuFe8020 so với điện cực Cu cho thấy, hai điện cực có điện tích hoạt động điện hóa tương đương nhau. Điều này gợi ý rằng, hoạt tính khử của CuFe8020 vượt trội hơn Cu không phải là do điện tích hoạt động điện hóa mà có thể do thành phần kim loại của xúc tác, hoặc cấu trúc tinh thể của xúc tác.

Trong một nghiên cứu trước đây, CuFe (80% Cu, 20% Fe) được tổng hợp bằng phương pháp ball milling có khả năng khử nitrat tốt hơn nhiều so với Cu, tuy nhiên cũng chưa có cơ chế xúc tác nào được đưa ra để giải thích [17]. Điều này cho thấy, xúc tác CuFe8020 điều chế bằng mạ điện hóa hay bằng ball milling đều cho hoạt tính khử nitrat tốt hơn vật liệu Cu truyền thống. Ngoài ra, trong một nghiên cứu về hoạt tính khử nitrat của Cu đơn tinh thể, Cu (100) cho thế bắt đầu khử (onset) sớm hơn và cường độ dòng khử cao hơn Cu(111) [31]. Thử ví là vật liệu CuFe8020 được tổng hợp trong nghiên cứu này cũng có cường độ mặt (200) cao hơn so với vật liệu Cu truyền thống. Do đó, không thể phủ nhận sự thay đổi về cấu trúc tinh thể ưu tiên định hướng (200) của xúc tác CuFe8020 cũng là một khả năng lớn tạo ra sự khác biệt về hoạt tính khử nitrat của xúc tác này so với Cu truyền thống.

Xác định hàm lượng các sản phẩm trong pha lỏng của phản ứng khử nitrat

Để nghiên cứu độ bền cũng như xác định sản phẩm của phản ứng khử nitrat đối với mỗi điện cực, phản ứng khử nitrat của các điện cực được tiến hành trong bình điện phân ở thế khử -1,5 V trong 30 phút. Kết quả phân tích hàm lượng nitrat trước và sau phản ứng khử cho thấy, điện cực CuFe sau 30 phút khử được 20,6% nitrat trong dung dịch, gấp gần 3 lần so với điện cực chưa biến tính Cu (chỉ đạt 7,6%) (bảng 2).

Bảng 2. Cường độ dòng, nồng độ nitrat và hiệu suất Faraday của các sản phẩm pha lỏng của phản ứng khử nitrat

Xúc tác	Cường độ dòng điện (mA/cm ²)	Nồng độ nitrat ban đầu (M)	Nồng độ nitrat còn lại sau 30 phút khử tại -1,5 V (M)	% nitrat đã được khử sau 30 phút	Hiệu suất Faraday của các sản phẩm (%)	
					NO_2^-	NH_4^+
Cu	~54,6	0,50	0,46	7,6	34,2	10,5
CuFe8020	~64,5	0,50	0,40	20,6	14,6	3,9

Ngoài ra, nitrit và amoni là 2 sản phẩm thường gặp trong pha lỏng sau phản ứng khử nitrat cũng đã được phân tích [20-22]. Kết quả cho thấy, hiệu suất Faraday của 2 sản phẩm này sau phản ứng khử nitrat trên điện cực Cu chưa biến tính là tương đối lớn. Hiệu suất Faraday tạo NO_2^- trên điện cực Cu là 34,2%, tạo NH_4^+ là 10,5%. Còn phản ứng khử nitrat trên điện cực biến tính CuFe8020 tạo ít NO_2^- (14,6%) và không đáng kể NH_4^+ (3,9%) so với điện cực Cu. Sản phẩm còn lại của phản ứng khử nitrat thường là các sản phẩm khí, trong đó phổ biến là N_2 . Kết quả này cho thấy, điện cực CuFe8020 có hoạt tính khử nitrat tốt hơn và tạo ít sản phẩm không mong muốn hơn so với điện cực Cu thông thường.

Kết luận

Nghiên cứu này đã tổng hợp thành công vật liệu CuFe bằng phương pháp mạ điện hóa trên nền điện cực Cu thông thường. Vật liệu CuFe mới cho thấy, hoạt tính khử nitrat bằng phương pháp điện hóa cao hơn với lượng sản phẩm không mong muốn NO_2^- và NH_4^+ thấp hơn so với điện cực Cu. Tỷ lệ Cu và Fe trong quá trình mạ điện cực CuFe cũng đã được nghiên cứu khảo sát để tối ưu làm xúc tác cho phản ứng khử nitrat, trong đó dung dịch mạ chứa 80% Cu và 20% Fe cho kết quả là điện cực CuFe chứa 84,4% Cu và 15,6% Fe, đây là điện cực khử nitrat tốt nhất trong các điện cực khảo sát.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển KH&CN quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số: 104.05-2018.02. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Kapoor, T. Viraraghavan (1997), "Nitrate removal from drinking water", *Journal of Environmental Engineering*, **123**, pp.371-380.
- [2] Lê Văn Cát (2007), *Xử lý nước thải giàu hợp chất nitơ và photpho*, Nhà xuất bản Khoa học tự nhiên và Công nghệ.
- [3] T. Lê, K.L. Đồng, H.C. Trần (2016), "Đánh giá thực trạng nhiễm các dạng nitơ trong nước sinh hoạt ở một số hình thức lưu trữ nước tại phường Hoàng Liet, Hoàng Mai, Hà Nội", *VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences*, **32**, tr.110-117.
- [4] V. Kessel, et al. (2008), "When does nitrate become a risk for humans", *J. Environ. Qual.*, **37**, pp.291-295.
- [5] D. Clifford, X. Liu (1993), "Ion exchange for nitrate removal", *Journal American Water Works Association*, **85**, pp.135-143.
- [6] S. Samatya, N. Kabay, Ü. Yüksel, M. Arda, M. Yüksel (2006), "Removal of nitrate from aqueous solution by nitrate selective ion exchange resins", *Reactive and Functional Polymers*, **66**, pp.1206-1214.
- [7] F. Rezvani, M.H. Sarrafzadeh, S. Ebrahimi, H.M. Oh (2019), "Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review", *Environmental Science and Pollution Research*, **26**, pp.1124-1141.
- [8] J.Y. Park, Y.J. Yoo (2009), "Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: which electron donor we can choose", *Applied Microbiology and Biotechnology*, **82**, pp.415-429.
- [9] P. Murphy (1991), "Chemical removal of nitrate from water", *Nature*, **350**, pp.223-225.
- [10] J. Schoeman, A. Steyn (2003), "Nitrate removal with reverse osmosis in a rural area in South Africa", *Desalination*, **155**, pp.15-26.
- [11] J.F.E. Gootzen, L. Lefferts, J.A.R. Van Veen (1999), "Electrocatalytic nitrate reduction on palladium based catalysts activated with germanium", *Applied Catalysis a-General*, **188**, pp.127-136.
- [12] K. Bouzek, et al. (2001), "Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, pp.1185-1193.
- [13] G.E. Dima, A.C.A. De Vooy, M.T.M. Koper (2003), "Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **554**, pp.15-23.
- [14] G.E. Badea (2009), "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution", *Electrochimica Acta*, **54**, pp.996-1001.
- [15] S. Kerkeni, E. Lamy-Pitara, J. Barbier (2002), "Copper-platinum catalysts prepared and characterized by electrochemical methods for the reduction of nitrate and nitrite", *Catalysis Today*, **75**, pp.35-42.
- [16] C. Polatides, G. Kyriacou (2005), "Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes-reaction kinetics on bronze cathode", *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**, pp.421-427.
- [17] L. Li, Y.F. Yun, Y.Z. Zhang, Y.X. Huang, Z.H. Xu (2018), "Electrolytic reduction of nitrate on copper and its binary composite electrodes", *Journal of Alloys and Compounds*, **766**, pp.157-160.
- [18] M. Kato, M. Okui, S. Taguchi, I. Yagi (2017), "Electrocatalytic nitrate reduction on well-defined surfaces of tin-modified platinum, palladium and platinum-palladium single crystalline electrodes in acidic and neutral media", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **800**, pp.46-53.
- [19] Y.Y. Birdja, J. Yang, M. Koper (2014), "Electrocatalytic reduction of nitrate on tin-modified palladium electrodes", *Electrochimica Acta*, **140**, pp.518-524.
- [20] K. Ota, G. Kreysa, R. Savinell (2014), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer.
- [21] T. Yoshioka, et al. (2016), "Electrocatalytic reduction of nitrate to nitrous oxide by a copper-modified covalent triazine framework", *The Journal of Physical Chemistry C*, **120(29)**, pp.15729-15734.
- [22] M. Duca, M.T.M. Koper (2012), "Powering denitrification: the perspectives of electrocatalytic nitrate reduction", *Energy & Environmental Science*, **5**, pp.9726-9742.
- [23] American Public Health Association (2017), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- [24] J. Bard, L.R. Faulkner (2001), "Fundamentals and applications", *Electrochemical Methods*, **2**, pp.580-632.
- [25] A.J. Bard (2017), *Standard Potentials in Aqueous Solution*, Routledge.
- [26] B. Beverskog, I. Puigdomenech (1997), "Revised pourbaix diagrams for copper at 25 to 300°C", *Journal of the Electrochemical Society*, **144**, DOI: 10.1149/1.1838036/meta.
- [27] M. Schlesinger, M. Paunovic (2011), *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons.
- [28] G.Y. Wu, et al. (2007), "Pb electrodeposition on polycrystalline Cu in the presence and absence of Cl⁻: a combined oblique incidence reflectivity difference and in situ AFM study", *Surface Science*, **601**, pp.1886-1891.
- [29] L. Yu, R. Akolkar (2016), "Communication-underpotential deposition of lead for investigating the early stages of electroless copper deposition on ruthenium", *Journal of the Electrochemical Society*, **163**, DOI: 10.1149/2.0701606jes/meta.
- [30] T.T. Hoang, S. Ma, J.I. Gold, P.J. Kenis, A.A. Gewirth (2017), "Nanoporous copper films by additive-controlled electrodeposition: CO₂ reduction catalysis", *ACS Catalysis*, **7**, pp.3313-3321.
- [31] E. Pérez-Gallent, M.C. Figueiredo, I. Katsounaros, M.T. Koper (2017), "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper single crystals in acidic and alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, **227**, pp.77-84.

Nghiên cứu ảnh hưởng của các thành phần đến tính chất của hạt nhựa compound chống cháy trên cơ sở polyetylen

Trần Vũ Thắng¹, Hoàng Thị Phương^{1*}, Dương Ngô Vũ², Đào Thị Phương Hồng²

¹Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Công ty TNHH Công nghệ và Dịch vụ Thương mại Lạc Trung

Ngày nhận bài 13/9/2021; ngày chuyển phản biện 17/9/2021; ngày nhận phản biện 14/10/2021; ngày chấp nhận đăng 22/10/2021

Tóm tắt:

Trong bài báo này, ảnh hưởng của sự kết hợp các phụ gia chống cháy ATH/MPP (nhôm hydroxit/melamin polyphosphat) và các chất phụ gia khác như kẽm stearat (ZnSt) lên một số tính chất của hạt nhựa polyetylen (PE) compound chống cháy trên cơ sở hạt nhựa polyetylen tỷ trọng thấp (LDPE) đã được nghiên cứu. Tổng hàm lượng chất chống cháy được sử dụng là 35% về khối lượng. Các đặc tính cơ học (độ bền kéo và giãn dài khi đứt), độ ổn định nhiệt và khả năng chống cháy xác định bằng các phương pháp tương ứng ASTM D638, phân tích nhiệt trọng lượng (TGA), kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thử nghiệm UL-94. Kết quả thu được cho thấy, sử dụng kết hợp ATH/MPP đã làm tăng khả năng chống cháy và độ bền nhiệt của hợp chất PE. Khả năng chống cháy tốt nhất là mẫu CT₇ (15%ATH/20%MPP/2%ZnSt). Giá trị độ bền kéo và giãn dài khi đứt có xu hướng tăng nhẹ khi tăng hàm lượng MPP và đạt cực đại đối với mẫu chỉ chứa MPP. Kết quả chụp SEM cho thấy, việc bổ sung ZnSt đã cải thiện sự phân tán của ATH và MPP trong nền PE. Ảnh hưởng của các phụ gia chống cháy và ZnSt đến giá trị chỉ số nóng chảy của hợp chất PE cũng được khảo sát.

Từ khóa: LDPE, melamin polyphosphat, nhôm hydroxit, phụ gia chống cháy.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

PE là loại nhựa quan trọng được sử dụng phổ biến trong đời sống sinh hoạt cũng như sản xuất. Ngày nay, nhu cầu sử dụng hạt nhựa PE ngày càng tăng trong các thiết bị điện, dây và cáp điện, đường ống xây dựng, tấm lợp..., vì độ bền cơ học, khả năng kháng hóa chất tốt, nhẹ, cách điện tốt và khả năng gia công dễ dàng... Đây đều là những ứng dụng có yêu cầu chống cháy nghiêm ngặt. Tuy nhiên, PE là một trong những vật liệu dễ cháy nhất, khi cháy để lại ít hoặc không để lại than cặn. Hơn nữa, PE nhỏ giọt khi cháy nên dễ dẫn đến cháy lan [1]. Vì vậy, để tăng cường khả năng chống cháy cho vật liệu này, cách phổ biến là sử dụng phụ gia chống cháy. Các phụ gia chống cháy có nhiệm vụ chính là ngăn cản và dập tắt quá trình cháy thông qua cơ chế: tạo lớp bảo vệ trên bề mặt pha rắn và dập tắt gốc tự do hoạt động trên pha khí.

Có nhiều phụ gia chống cháy hiệu quả cho PE như các chất chống cháy chứa halogen, ATH... Trong đó, do vấn đề ô nhiễm môi trường nên ATH là phụ gia chống cháy hiện nay được sử dụng rộng rãi trong polyme nhờ giá rẻ, không độc như chất chống cháy chứa halogen. Trong quá trình phân hủy thu nhiệt của ATH, nó sẽ lấy nhiệt từ môi trường xung quanh, do đó làm chậm quá trình phân hủy của chất nền polyme. Nước cũng được giải phóng và làm loãng các chất bay hơi dễ cháy được tạo ra bởi polyme. Hơn nữa, ATH phân hủy thành Al_2O_3 tích tụ trên bề mặt của

mẫu, tạo thành một lớp ngăn cách nền polyme với nguồn nhiệt. Nói chung, ATH vừa là chất độn, chống cháy và chất phân tán khói trong vật liệu polyme. Tuy nhiên, để đạt được hiệu quả chống cháy phải sử dụng ATH với hàm lượng cao (khoảng 60% trọng lượng). Điều này có ảnh hưởng tiêu cực đến tính chất cơ lý của vật liệu polyme. Những vấn đề này có thể được giảm thiểu bằng cách sử dụng kết hợp ATH với các chất chống cháy khác để giảm tổng hàm lượng phụ gia chống cháy được sử dụng [2].

ATH có thể sử dụng kết hợp với các chất chống cháy trên cơ sở photphat như amoni photphat, MPP... Trong đó, MPP là chất chống cháy không chứa halogen điển hình có chứa các thành phần nitơ và photpho. MPP có ưu điểm là không độc, ít khói, không ăn mòn và có khả năng tạo ra các sản phẩm có màu sáng so với photpho đỏ được sử dụng rộng rãi hiện nay [3]. MPP chủ yếu được sử dụng kết hợp với các chất chống cháy khác, như muối photphat kim loại, hydroxit kim loại và các hợp chất photphat. Nó được đặc trưng bởi tính ổn định nhiệt tốt và ít ảnh hưởng đến nhiệt độ thủy tinh hóa (Tg). Dưới tác dụng của nhiệt, các dẫn xuất melamin bị phân hủy theo cách thu nhiệt (tản nhiệt) và giải phóng các hợp chất khí chứa nitơ tro (ví dụ amoniac) làm loãng oxy và các khí dễ cháy trong đám cháy. Khi phân hủy, axit photphoric cũng được tạo thành và thúc đẩy sự hình thành lớp than cách nhiệt trên bề mặt của polyme [4].

Xu thế hiện nay là sử dụng compound chống cháy trên

*Tác giả liên hệ: Email: hoangphuong15@gmail.com

Influence of ingredients on the properties of the flame retardant compound based on polyethylene

Vu Thang Tran¹, Thi Phuong Hoang^{1*},
Ngo Vu Duong², Thi Phuong Hong Dao²

¹Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology

²Lactrunc Technology and Trading Services Co., Ltd.

Received 13 September 2021; accepted 22 October 2021

Abstract:

In this paper, the effects of a flame retardant system combining ATH/MPP (aluminum hydroxide/melamine phosphate) and the other additives such as zinc stearate (ZnSt) on some properties of flame retardant PE compound based on LDPE were studied. The total flame retardant content was 35% by weight. Mechanical properties (tensile at break, elongation at break), thermal stability, and fire resistance were determined by the respective methods ASTM D638, thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM), and UL-94 test. The obtained results showed that using the combination of ATH/MPP has increased the fire resistance and thermal stability of the PE compound. The sample CT₇ (15%ATH/20%MPP/2%ZnSt) achieved the best fire resistance. The mechanical properties increased slightly when increasing the content of MPP and reached the maximum for samples containing only MPP. The SEM micrographs showed that the addition of zinc stearate improved the dispersion of ATH and MPP in the PE matrix. The effect of flame retardant additives and zinc stearate on the melt index value of the PE compound was also surveyed.

Keywords: aluminum hydroxide, flame retardant additives, LDPE, melamine phosphate.

Classification number: 2.4

cơ sở PE nhờ ưu điểm: sự phân tán phụ gia trong nhựa đồng đều hơn, giảm những công đoạn trộn phức tạp, giảm chi phí vệ sinh thiết bị. Hạt nhựa compound chống cháy được chế tạo từ nhựa nền, phụ gia chống cháy và các phụ gia khác. Trong bài báo này, chúng tôi tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của tổ hợp phụ gia chống cháy ATH/MPP và phụ gia ZnSt đến khả năng chống cháy, tính chất cơ lý, tính chất nhiệt và chỉ số chảy (MI) của hạt nhựa compound này.

Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu

ATH với $D_{50} \approx 1,772 \mu\text{m}$ (Trung Quốc) và MPP với $D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$ (Trung Quốc). LDPE có tỷ trọng 0,92 g/cm³, MI (190°C, 2,16 kg)=3,5 g/10 phút (Malaysia). ZnSt dạng bột,

màu trắng, nhiệt độ nóng chảy 120°C (Việt Nam).

Phương pháp

Phương pháp chuẩn bị mẫu: LDPE và phụ gia được sấy ở 70°C trong 4 giờ. Hàm lượng phụ gia chống cháy được sử dụng là 35% với các tỷ lệ khối lượng ATH/MPP khác nhau: 25/10, 20/15, 15/20. Hàm lượng phụ gia phân tán ZnSt được thêm vào 2% khối lượng. Thành phần PE compound chống cháy cụ thể được đưa ra ở bảng 1. Hạt nhựa PE compound chống cháy được chế tạo bằng phương pháp trộn nóng chảy ở 160°C, tốc độ 50 vòng/phút, thời gian 10 phút trên thiết bị trộn kín Brabender Plasticor (Đức, Viện Hóa học). Sau đó, mẫu được lấy ra và ép thành tấm có kích thước 110x110 mm, độ dày 3,2 mm ở 160°C dưới tải trọng 5 Mpa.

Bảng 1. Thành phần các công thức PE compound chống cháy khảo sát.

STT	Ký hiệu mẫu	Thành phần theo khối lượng (%)			Tổng khối lượng (%)	
		ZnSt	Phụ gia chống cháy			LDPE
			ATH	MPP		
1	CT ₁		35	0	65	100
2	CT ₂		25	10	65	100
3	CT ₃		20	15	65	100
4	CT ₄		15	20	65	100
5	CT ₅		0	35	65	100
6	CT ₆	2	20	15	63	100
7	CT ₇	2	15	20	63	100

Phương pháp phân tích, đánh giá: thử nghiệm khả năng chống cháy được thực hiện trên thiết bị đo độ bền cháy GT-MC35F-2 (Đức) theo tiêu chuẩn UL-94 tại Viện Hóa học. Mẫu thí nghiệm được đốt bởi một ngọn lửa mỗi cháy sau 10 giây và ghi lại thời gian cháy t₁, nếu có sự tự tắt cháy thì tiếp tục mỗi cháy 10 giây và ghi lại thời gian cháy t₂. Sau khi tắt cháy lần 2 có thể mẫu còn tàn than dư, thời gian được ghi là t₃. Theo đó, cả 3 mốc đánh giá kim hãm và chống cháy của polyme là V-0 (khả năng kim hãm và chống cháy tốt), V-1 (khả năng kim hãm và chống cháy tốt nhất) và V-2 (khả năng kim hãm và chống cháy trung bình). Thời gian cháy càng giảm thì khả năng chống cháy càng tốt.

Thử nghiệm cơ lý: được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D 638 trên thiết bị đo cơ lý đa năng AI-7000M (Đức, Viện Hóa học).

Hình thái học bề mặt được quan sát trên SEM - JSM - 6510LV (Joel, Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Bề mặt mẫu được phủ một lớp bạc mỏng bằng phương pháp bốc hơi trong chân không để tăng độ tương phản.

TGA được xác định trên thiết bị TGA 209F1, Netzsch (Đức) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới. Mẫu được đựng trong chén platin, gia nhiệt với tốc độ 10°C/phút trong môi trường không khí từ nhiệt độ phòng đến 900°C.

Thử nghiệm MI: đo ở 190°C với tải trọng 2,16 kg theo tiêu chuẩn ASTM D 1238 bằng thiết bị đo MI BP-8164-A instrument (Trung Quốc) tại Công ty TNHH Công nghệ và Dịch vụ Thương mại Lạc Trung.

Kết quả và thảo luận

Đánh giá khả năng chống cháy của hạt nhựa PE compound chống cháy

Khả năng chống cháy của vật liệu được đánh giá trên các mẫu thông qua thời gian cháy t_1 , t_2 và t_3 sau các lần đốt thử nghiệm theo tiêu chuẩn UL-94. Kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Kết quả thử nghiệm UL-94 của PE compound chứa tỷ lệ ATH/MPP khác nhau.

Ký hiệu mẫu	Thời gian cháy		Xếp loại
	t_1	t_2	
CT ₁	-	-	HB
CT ₂	13,2	12,7	V-2
CT ₃	12,4	11,8	V-2
CT ₄	10,8	10,5	V-1
CT ₅	12,6	11,9	V-2
CT ₆	11,8	11,3	V-2
CT ₇	10,4	10,1	V-1

Ghi chú: HB: mẫu cháy theo ngọn lửa ở vị trí ngang với tốc độ ít hơn 3 inch/mm, có khả năng tự dập lửa nhưng xếp loại thấp nhất trong UL 94; V-2: mẫu cháy trong vòng 60 giây với ngọn lửa ở vị trí dọc, có nhỏ giọt, xếp loại này tốt hơn HB; V-1: mẫu cháy trong vòng 60 giây với ngọn lửa ở vị trí dọc, không nhỏ giọt, xếp loại này tốt hơn V-2.

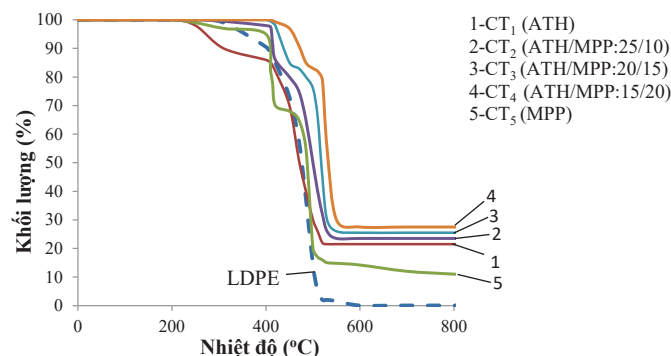
Kết quả cho thấy, mẫu chứa ATH hàm lượng 35% (CT₁) chỉ đạt chống cháy theo phương ngang (HB). Khi kết hợp thêm MPP, khả năng chống cháy của vật liệu có xu hướng tăng lên. Trừ CT₁, các mẫu còn lại đều tự dập tắt sau 2 lần đốt nên t_3 được loại bỏ. Điều này có thể là do ATH và MPP có khả năng thu nhiệt sinh ra từ PE compound cháy ở nhiệt độ cao nên góp phần làm giảm khả năng cháy của PE compound. Khi thay thế toàn bộ ATH bằng MPP (CT₅) thì khả năng chống cháy lại giảm đi so với CT₄ và đạt mức chống cháy V2. Thời gian cháy của các mẫu chứa kết hợp ATH/MPP đều thấp hơn mẫu chỉ chứa ATH hoặc MPP. Như vậy đã có tác dụng hiệp đồng giữa MPP và ATH làm tăng hiệu quả chống cháy là do hình thành $AlPO_4$ hoặc các sản phẩm hữu cơ khác có thể làm loãng các khí dễ cháy và thúc đẩy hình thành lớp cặn than, lớp cặn này tích tụ trên bề mặt polyme tạo thành lớp bảo vệ ngăn cản sự tiếp xúc với oxy không khí [5].

Khi bổ sung 2% ZnSt (CT₆, CT₇) thì thời gian cháy t_1 , t_2 đều giảm so với mẫu tương ứng mà không có ZnSt (CT₃, CT₄). Kết quả này có thể do tác dụng làm tăng khả năng phân tán ATH và MPP vào nền nhựa PE của ZnSt. Sự phân tán tốt hơn giúp cho các hạt chất chống cháy phân bố đồng đều trong nền PE, do đó làm tăng hiệu quả chống cháy của vật liệu này.

Như vậy, qua thử nghiệm chống cháy, mẫu CT₇ có khả năng chống cháy tốt nhất trong các mẫu khảo sát do thời gian cháy thấp nhất và đạt xếp loại V-1 theo tiêu chuẩn UL-94.

TGA

TGA được thực hiện để xác định độ ổn định nhiệt của vật liệu nói chung và vật liệu nhựa chống cháy nói riêng. Kết quả TGA được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Kết quả TGA.

Kết quả hình 1 cho thấy, tổ hợp chỉ chứa ATH (CT₁) bắt đầu phân hủy nhiệt ở khoảng 300°C và có 2 giai đoạn mất khối lượng chính. Điều này là do ở nhiệt độ này nước bắt đầu giải phóng khỏi tinh thể ATH đi vào pha khí, dẫn đến hình thành tại chỗ một lớp khoáng Al_2O_3 [6]. Mẫu PE chỉ chứa MPP bắt đầu phân hủy nhiệt ở gần 400°C, khi đó các nhóm photphat trở nên có tính axit và xúc tác phản ứng ngưng tụ giữa các vị trí hoạt động trên chuỗi polyme trong chất nền, dẫn đến sự hình thành lớp than ở bề mặt khi cháy. Melamine phân hủy đồng thời, giải phóng khí nitơ trơ và làm cho lớp than nở ra. Lớp cặn được hình thành vừa ngăn không cho oxy tiếp cận polyme, vừa giảm thiểu sự thoát ra ngoài của các sản phẩm cháy, giúp dập tắt ngọn lửa một cách hiệu quả [7]. Ở các mẫu có sự kết hợp ATH và MPP, nhiệt độ bắt đầu phân hủy cao hơn 400°C và khối lượng mẫu còn lại lớn hơn khi chỉ chứa ATH hoặc MPP. ATH kết hợp MPP khi phân hủy nhiệt sẽ tạo thành lớp $AlPO_4$ hoặc các sản phẩm hữu cơ khác có thể làm loãng các khí dễ cháy và thúc đẩy hình thành lớp cặn than, lớp cặn này tích tụ trên bề mặt polyme tạo thành lớp bảo vệ ngăn cản sự tiếp xúc với oxy không khí [5]. Lượng chất còn lại lớn hơn có thể là do lớp $AlPO_4$ tăng độ bền với nhiệt của lớp khoáng Al_2O_3 và lớp cặn than. Như vậy, khi kết hợp ATH và MPP đã cải thiện đáng kể độ bền nhiệt của PE compound chống cháy.

Tính chất cơ lý

Tính chất cơ lý của hạt nhựa compound phụ thuộc nhiều vào quá trình phân tán và tương hợp của các thành phần phụ gia trong nhựa nền. Kết quả ở bảng 3 cho thấy, giá trị độ bền kéo và giãn dài khi đứt của các mẫu đều thấp hơn mẫu chỉ chứa MPP (CT₅). Giá trị cơ lý thấp nhất ở mẫu chỉ chứa ATH (CT₁). Khi kết hợp MPP vào thì độ bền kéo và giãn dài khi đứt có xu hướng tăng nhẹ so với mẫu chỉ chứa ATH và đạt cao nhất khi thay thế hoàn toàn ATH bằng MPP. Hiện tượng này có thể là do ATH là chất khoáng vô cơ nên có khả năng tương thích kém với nền nhựa, còn MPP là loại chất chống cháy hữu cơ có khả năng tương thích cao hơn nên lực bám dính mạnh hơn.

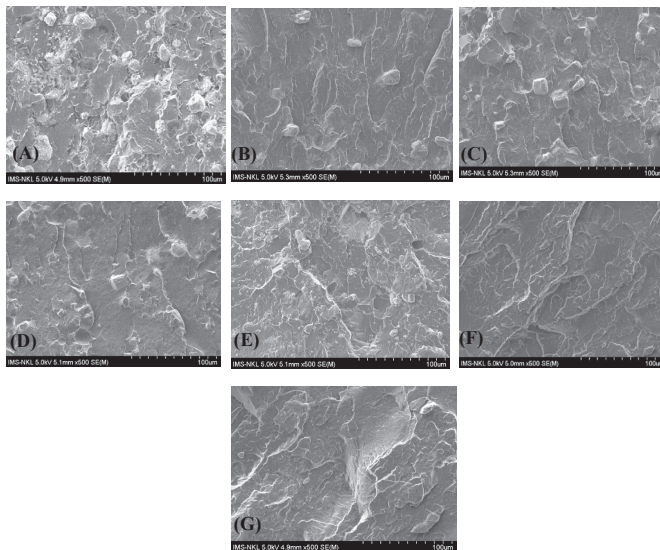
Bảng 3. Kết quả đo độ bền kéo đứt và độ giãn dài khi đứt.

Ký hiệu mẫu	Chỉ tiêu cơ lý	
	Độ bền kéo đứt (Mpa)	Độ giãn dài khi đứt (%)
LDPE	22,6±0,20	186,1±3,5
CT ₁	14,5±0,26	40,2±1,2
CT ₂	15,7±0,25	65,1±1,5
CT ₃	16,8±0,21	78,6±2,1
CT ₄	17,5±0,19	92,3±2,6
CT ₅	18,9±0,28	133,1±3,7
CT ₆	17,8±0,19	80,3±1,6
CT ₇	18,4±0,18	93,5±1,8

Các mẫu CT₃, CT₄ được bổ sung thêm 2% ZnSt tạo thành 2 mẫu mới là CT₆ và CT₇. Kết quả thử nghiệm cho thấy, độ bền kéo và giãn dài khi đứt được cải thiện nhờ bổ sung ZnSt. Điều này có thể là do tác dụng tăng cường sự phân tán của ZnSt, giúp cho các hạt phụ gia chống cháy phân tán vào nền nhựa tốt hơn. Nhờ đó, cấu trúc vật liệu đồng đều hơn nên tính chất cơ lý tốt hơn.

Hình thái học bề mặt

Hình ảnh SEM bề gãy bề mặt của các mẫu được thể hiện ở hình 2. Từ hình ảnh SEM (A) đến (E) cho thấy các hạt MPP và ATH phân tán kém trong nền nhựa. Bề mặt mịn hơn được thể hiện trong ảnh SEM (F) và (G) là các mẫu có chứa 2% ZnSt, đã chứng minh rằng các hạt ATH, MPP phân bố đồng đều hơn khi so sánh với mẫu cùng hàm lượng ATH và MPP. Các pha ATH và MPP xuất hiện không rõ trong (F) và (G) là do ZnSt đã giúp phân tán đều các pha ATH và MPP trong nền nhựa PE.



Hình 2. Hình thái học bề mặt cắt của các mẫu. (A) CT₁ (PE/ATH-35%), **(B)** CT₂ (PE/MPP-35%), **(C)** CT₃ (PE/ATH-25%/MPP-10%), **(D)** CT₄ (PE/ATH-20%/MPP-15%), **(E)** CT₅ (PE/ATH-15%/MPP-20%), **(F)** CT₆ (PE/ATH-20%/MPP-15%/ZnSt-2%), **(G)** CT₇ (PE/ATH-15%/MPP-20%/ZnSt-2%).

MI

MI đặc trưng cho sự ổn định của polyme trong quá trình trộn nóng chảy. Ảnh hưởng của tỷ lệ ATH/MPP và ZnSt đến chỉ số chảy được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4. Kết quả đo MI.

Ký hiệu mẫu	LDPE	CT ₁	CT ₂	CT ₃	CT ₄	CT ₅	CT ₆	CT ₇
Giá trị MI (g/10 phút)	3,45	1,51	1,92	2,1	2,35	2,5	3,42	3,43

Kết quả cho thấy, phụ gia chống cháy làm giảm đáng kể MI của nhựa PE ban đầu và giá trị MI rất khác nhau ở các tỷ lệ ATH/MPP khác nhau. Nhưng khi bổ sung ZnSt (CT₆, CT₇) thì MI tăng lên và có sự khác nhau không đáng kể khi tỷ lệ ATH/MPP thay đổi. Kết quả này chỉ ra rằng ZnSt giúp ổn định MI của vật liệu.

Kết luận

Sự ảnh hưởng của một số loại phụ gia chống cháy và tỷ lệ thành phần ATH/MPP đến tính chất hạt nhựa PE compound chống cháy đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy, các giá trị cơ lý tăng nhẹ khi hàm lượng MPP tăng và đạt lớn nhất khi mẫu chỉ chứa MPP. Kết hợp ATH/MPP cũng góp phần làm tăng độ ổn định nhiệt và tăng nhẹ khối lượng còn lại sau nung.

Khảo sát ảnh hưởng của phụ gia trợ phân tán ZnSt đến một số tính chất của hạt nhựa PE compound chống cháy. Qua ảnh SEM cho thấy, sự phân tán của ATH, MPP hoặc ATH/MPP trong nền PE chưa tốt. Khi bổ sung 2% ZnSt giúp cải thiện sự phân tán của ATH/MPP nên làm tăng hiệu quả chống cháy, cải thiện độ bền kéo và giãn dài khi đứt, ổn định MI cho PE compound.

Thử nghiệm UL-94 cho thấy, trong các mẫu khảo sát thì mẫu đạt khả năng chống cháy tốt nhất khi chứa tổ hợp phụ gia 15%ATH/20%MPP/2%ZnSt, xếp loại V-1.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A.S. Luyt, et al. (2019), "Halogen-free flame-retardant compounds. thermal decomposition and flammability behavior for alternative polyethylene grades", *Polymers*, **11**(9), DOI: 10.3390/polym11091479.
- [2] W. Wang, Y. Peng, M. Zammarano, W. Zhang, J. Li (2017), "Effect of ammonium polyphosphate to aluminum hydroxide mass ratio on the properties of wood flour/polypropylene composites", *Polymers*, **9**(11), DOI: 10.3390/polym9110615.
- [3] X. Fu, Y. Liu, Q. Wang, Z. Zhang, Z. Wang, J. Zhang (2011), "Novel synthesis method for melamine polyphosphate and its flame retardancy on glass fiber reinforced polyamide 66", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **50**(15), pp.1527-1532.
- [4] M. Rakotomalala, S. Wagner, M. Döring (2010), "Recent developments in halogen free flame retardants for epoxy resins for electrical and electronic applications", *Materials*, **3**(8), pp.4300-4327.
- [5] H. Gao, S. Hu, H. Han, J. Zhang (2011), "Effect of different metallic hydroxides on flame-retardant properties of low density polyethylene/melamine polyphosphate/starch composites", *Journal of Applied Polymer Science*, **122**(5), pp.3263-3269.
- [6] H. Azizi, J. Barzin, J. Morshedani (2007), "Silane crosslinking of polyethylene: the effects of EVA, ATH and Sb₂O₃ on properties of the production in continuous grafting of LDPE", *Express Polymer Letters*, **1**(6), pp.378-384.
- [7] S.Y. Lu, I. Hamerton (2002), "Recent developments in the chemistry of halogen free flame retardant polymers", *Progress in Polymer Science*, **27**(8), pp.1661-1712.

Nghiên cứu phát triển thiết bị đánh giá độ ổn định của phân bón hữu cơ dựa trên phương pháp xác định lượng oxy tiêu thụ theo nguyên tắc đo áp suất

Nguyễn Thanh Đàm¹, Nguyễn Cảnh Việt², Phùng Thị Vĩ¹, Tạ Thị Thảo³,
Dương Hồng Anh^{1,4}, Jean-Luc Vasel⁵, Phạm Hùng Việt^{1*}

¹Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ phân tích phục vụ kiểm định môi trường và an toàn thực phẩm (KLATEFOS),
Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội (VNU, Hanoi)

²Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, VNU, Hanoi

³Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, VNU, Hanoi

⁴Trung tâm Nghiên cứu Công nghệ Môi trường và Phát triển bền vững (CETASD),

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, VNU, Hanoi

⁵Công ty EcoService, Libramont, Vương quốc Bỉ

Ngày nhận bài 8/9/2021; ngày chuyển phân biên 13/9/2021; ngày nhận phân biên 12/10/2021; ngày chấp nhận đăng 18/10/2021

Tóm tắt:

Phân bón hữu cơ hay phân compost/phân ủ là sản phẩm quan trọng trong xu hướng phát triển nông nghiệp công nghệ cao hiện nay. Độ ổn định của loại phân này không chỉ là một thông số chất lượng quan trọng mà còn có thể được sử dụng để theo dõi hiệu quả của quá trình ủ (composting). Nghiên cứu này đã phát triển được một thiết bị đánh giá độ ổn định của phân compost dựa trên phương pháp đo lượng oxy tiêu thụ sử dụng nguyên tắc đo áp suất. Thiết bị tự chế tạo này có thiết kế cải tiến, khắc phục được nhược điểm còn tồn tại trong các thiết bị đo thương mại có cùng nguyên lý hoạt động, trong đó mẫu compost được chứa trong các giá để mẫu đặt giữa bình trong khi khí CO₂ sinh ra được hấp thụ bởi dung dịch KOH ở đáy bình. Thiết bị có khả năng hoạt động độc lập với dữ liệu được ghi trên thẻ nhớ mà không cần kết nối với máy tính. Sau khi chế tạo, thiết bị đã được kiểm tra hoạt động trong phòng thí nghiệm để đánh giá lượng oxy tiêu thụ của 2 mẫu phân compost thực tế. Kết quả cho thấy, 2 mẫu này đều đáp ứng được quy định về độ ổn định của phân compost theo tiêu chuẩn Liên minh châu Âu với lượng oxy tiêu thụ trong 4 ngày (AT4) nhỏ hơn 10,0 mg O₂/g compost.

Từ khóa: AT4, đo áp suất, độ ổn định, oxy tiêu thụ, phân bón hữu cơ.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Phân bón hữu cơ hay phân compost/phân ủ là sản phẩm tạo thành sau quá trình phân hủy sinh học của các chất hữu cơ bởi các tập đoàn vi sinh vật, có bề ngoài giống như mùn, xốp, giàu dinh dưỡng, được sử dụng làm phân bón và cải thiện chất lượng đất [1]. Độ ổn định là một tiêu chí quan trọng để đánh giá chất lượng của phân compost trước khi đưa vào sử dụng. Độ ổn định có thể được định nghĩa là mức độ phân hủy của vật liệu hữu cơ, đặc trưng cho hoạt động của các vi sinh vật trong phân compost [2]. Phân bón hữu cơ chưa ổn định chứa các vi sinh vật đang hoạt động mạnh, quá trình phân hủy vẫn tiếp diễn, có thể tạo ra các mầm bệnh và mùi khó chịu, ảnh hưởng tới sự nảy mầm cũng như sinh trưởng của cây. Không chỉ là một thông số chất lượng quan trọng, độ ổn định còn có thể được sử dụng để theo dõi hiệu quả của quá trình ủ cũng như dùng để so sánh giữa các phương pháp sản xuất phân compost khác nhau [3].

Do quá trình ủ cũng như hoạt động sử dụng trên thực tế đều diễn ra trong điều kiện hiếu khí, nên đo hô hấp là phương pháp phổ biến nhất để đánh giá hoạt động của vi sinh vật trong phân compost, hay nói cách khác là phương pháp thích hợp nhất để xác

định độ ổn định của loại phân này [4]. Trong phương pháp đo hô hấp, có 3 kỹ thuật thông dụng, gồm: phép đo nhiệt độ, lượng CO₂ tạo thành và O₂ tiêu thụ. Trong đó, kỹ thuật đo lượng O₂ tiêu thụ được chấp nhận rộng rãi hơn cả và cho biết chính xác các thông tin về mức độ hoạt động của vi sinh vật trong phân compost. Đây cũng là phương pháp được sử dụng trong các tiêu chuẩn của Mỹ để xác định độ ổn định của phân compost [5].

Giá trị lượng O₂ tiêu thụ được sử dụng để theo dõi hoạt động sinh học trong điều kiện hiếu khí và được áp dụng để đánh giá độ ổn định của phân compost tương tự như phép đo nhu cầu oxy sinh hóa (BOD). Việc đo lượng oxy tiêu thụ có thể được thực hiện theo nguyên tắc đo áp suất hoặc điện hóa. Trong đó, việc đo áp suất có thể thực hiện một cách đơn giản và có chi phí thấp hơn. Lượng oxy tiêu thụ trong trường hợp đo áp suất có thể được tính theo công thức sau:

$$OC = \frac{\Delta m_{O_2}}{m_{compost}} = \frac{M_{O_2} \times \Delta n_{O_2}}{m_{compost}} = \frac{M_{O_2} \times V_g \times \Delta P}{R \times T \times m_{compost}} \quad (1)$$

trong đó: OC: lượng tiêu thụ oxy (mg O₂/g compost khô); $m_{compost}$: khối lượng của mẫu phân compost khô (g); M_{O_2} : khối lượng mol phân tử của oxy = 32.000 mg/mol; Δn_{O_2} : biến thiên về số mol của

*Tác giả liên hệ: Email: vietph@vnu.edu.vn

Study on development of a device for assessment compost stability based on the determination of oxygen consumption using pressure measurement

Thanh Dam Nguyen¹, Canh Viet Nguyen²,
Thi Vi Phung¹, Thi Thao Ta³,
Hong Anh Duong^{1,4}, Jean-Luc Vasel⁵, Hung Viet Pham^{1*}

¹Key Laboratory of Analytical Technology for Environmental Quality and Food Safety Control (KLATEFOS), University of Science, VNU, Hanoi

²Faculty of Physics, University of Science, VNU, Hanoi

³Faculty of Chemistry, University of Science, VNU, Hanoi

⁴Research Centre for Environmental Technology and Sustainable Development (CETASD), University of Science, VNU, Hanoi

⁵EcoService Company, Libramont, Belgium

Received 8 September 2021; accepted 18 October 2021

Abstract:

Organic fertilizer or compost is an essential product in the current trend of high-tech agricultural development. Compost stability is not only an important quality parameter but can also be used to monitor the efficiency of the composting process. This study developed a device to evaluate the stability of compost based on the oxygen consumption method using the principle of pressure measurement. This homemade device has improved design, overcoming existing weaknesses in commercial equipment with the same operating principle. In which, the compost sample is put in the containers placed in the middle of the bottle while the produced CO₂ is absorbed by the KOH solution at the bottom. The device is capable of working independently with the data recorded on the microSD card without connecting to a computer. The device is operationally tested in the laboratory to assess the oxygen consumption of two actual compost samples. The results showed that these samples both meet the EU's regulations on compost stability with oxygen consumption in 4 days (AT4) less than 10.0 mg O₂/g compost.

Keywords: AT4, compost, oxygen consumption, pressure measurement, stability.

Classification number: 2.7

ôxy (mol); V_g : thể tích của pha khí trong bình phản ứng (l); ΔP : biến thiên về áp suất trong bình phản ứng (mbar); R : hằng số khí lý tưởng = 83,14 (mbar.l/mol/K); T : nhiệt độ (K).

Lượng ôxy tiêu thụ thường được tính trong 4 ngày và ký hiệu là AT4 (hoặc RI4, tương tự BOD5). Theo các tiêu chuẩn của Liên minh châu Âu (EU), phân hữu cơ được coi là ổn định khi có giá trị AT4 không vượt quá 10,0 mg O₂/g compost (khô). Giá trị AT4 theo quy định của Đức và Áo là 5,0 mg O₂/g compost [3].

Hiện nay, đã có một số thiết bị thương mại đánh giá độ ổn định của phân compost dựa trên kỹ thuật đo lượng ôxy tiêu thụ, trong đó 2 thiết bị sử dụng hai nguyên lý đo khác nhau được dùng phổ biến nhất là OxiTop (đo áp suất) và Sapromat (điện hóa). Arias và cs (2012) [6] đã sử dụng thiết bị Sapromat để đo độ ổn định của các mẫu phân compost có thành phần bùn kỵ khí trộn lẫn với sậy sau khi ủ 90 ngày. Binner và cs (2012) [7] đã sử dụng đồng thời thiết bị Sapromat và OxiTop để đo AT4 với một lượng lớn mẫu, không chỉ phân compost (28 mẫu) mà còn gồm các mẫu từ nhà máy xử lý chất thải (74 mẫu), bãi chôn lấp rác thải (42 mẫu), sản xuất biogas (6 mẫu), rác thải đô thị (19 mẫu). Kết quả cho thấy, có mối tương quan tuyến tính mạnh giữa hai thiết bị (hệ số tương quan là 0,993).

Trong nước cũng đã có những nghiên cứu đánh giá chất lượng của phân compost [8-11], tuy nhiên hầu hết các nghiên cứu này đều chỉ tập trung vào độ hoại mà chưa quan tâm nhiều tới độ ổn định. Ngoài ra, hiện chưa có nhóm nghiên cứu nào ở Việt Nam phát triển các thiết bị để đánh giá độ ổn định của phân compost. Tiêu chuẩn Việt Nam [12] đưa ra chỉ tiêu dựa trên kỹ thuật đo nhiệt độ và có thể coi là tiêu chuẩn đánh giá về độ ổn định. Tuy nhiên, không có quy định chặt chẽ về khoảng cho phép của biến động nhiệt độ. Lê Thị Kim Oanh và cs (2015) [13] đã sử dụng kỹ thuật đo nhiệt độ nhưng dựa theo Tiêu chuẩn châu Âu với biên độ nhiệt cho phép $\pm 5^\circ\text{C}$ để đánh giá độ ổn định của phân compost tạo ra từ bùn thải nhà máy xử lý nước thải chế biến cá da trơn. Việc sử dụng kỹ thuật đo nhiệt độ mặc dù đơn giản nhưng có thể đưa đến kết quả kém chính xác hơn so với kỹ thuật đo lượng ôxy tiêu thụ.

Tuy đã có các thiết bị thương mại (dựa trên những nguyên tắc khác nhau, tiêu biểu là Sapromat và OxiTop), nhưng chúng đều có hạn chế là giá thành cao. Hoạt động của thiết bị Sapromat diễn ra tự động nhưng phức tạp. Bên cạnh đó, mặc dù dễ sử dụng hơn, nhưng thiết kế của thiết bị OxiTop còn có những nhược điểm cần khắc phục như: mẫu compost được đặt dưới đáy bình và khí CO₂ sinh ra được hấp thụ bởi KOH dạng rắn hoặc dung dịch đặt trong một bộ phận chứa nằm phía trên bình. Thiết kế này có nhiều hạn chế bởi: i) KOH đặt ở phía trên bình khiến cho việc trao đổi khí diễn ra khó khăn hơn do hạn chế về diện tích tiếp xúc và không thể khuấy trộn; ii) Đối với những mẫu compost chưa ổn định, CO₂ sinh ra lớn, lượng KOH sử dụng bị giới hạn bởi bộ phận chứa nhỏ có thể không đủ để hấp thụ triệt để lượng CO₂ sinh ra.

Nghiên cứu này được thực hiện với mục tiêu phát triển một thiết bị đánh giá độ ổn định của phân compost dựa trên phương pháp đo lượng ôxy tiêu thụ theo nguyên tắc đo áp suất (gọi là thiết bị đo compost). Do có nhiều sự tương đồng về nguyên lý hoạt động, thiết bị đo compost được phát triển dựa trên cơ sở thiết

bị BOD tự chế tạo trước đó [14, 15], đồng thời khắc phục những nhược điểm về thiết kế hiện có trên thiết bị thương mại OxiTop.

Thực nghiệm

Thiết bị, dụng cụ và hóa chất

Các linh kiện điện tử được sử dụng để chế tạo thiết bị bao gồm: vi điều khiển AVR2560 (Atmel, Mỹ), cảm biến đo áp suất HSCSAAN160MDAA5 (Honeywell, Mỹ), bộ chuyển đổi tín hiệu tương tự - số (ADC) ADS1256 24 bit (Texas Instrument, Mỹ), cảm biến đo nhiệt độ DS18B20 (Maxim Integrated, Mỹ), chip tạo thời gian thực DS3231 (Maxim Integrated, Mỹ), màn hình hiển thị LCD 16x2 ký tự (Hitachi, Nhật Bản), thẻ nhớ microSD 16 GB (Samsung, Hàn Quốc) và bộ cấp nguồn 12 VDC.

Bình thủy tinh 1 l (Duran, Đức) được sử dụng làm bình phản ứng. Nắp bình được chế tạo từ vật liệu polyoxymethylene (POM) có gắn giá đỡ mẫu làm bằng inox 304.

Hóa chất KOH rắn (98%, Samchun, Hàn Quốc) được sử dụng để hấp thụ CO_2 sinh ra trong các thử nghiệm đánh giá hoạt động của thiết bị trong phòng thí nghiệm. Một số dụng cụ và thiết bị phụ trợ khác bao gồm tủ ủ ổn nhiệt FOC 245E (VELP Scientifica, Ý), cân phân tích 4 số (KERN, Đức), máy lọc nước deion Milli-Q (Merck Millipore, Đức).

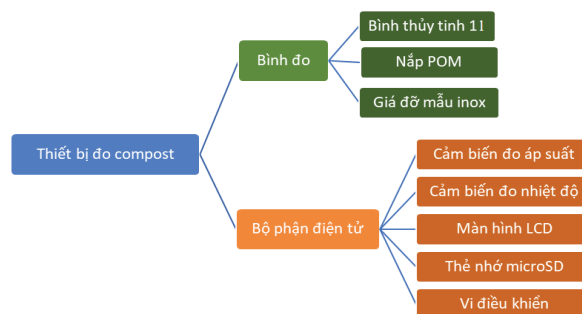
Lấy mẫu

Mẫu phân bón hữu cơ thí nghiệm gồm phân bò ủ hoai và trùn quế nguyên chất xuất xứ Việt Nam; mỗi mẫu có khối lượng 2 kg, được đặt mua từ cửa hàng vật tư phân bón trên địa bàn Hà Nội.

Phát triển thiết bị

Việc phát triển thiết bị được tiến hành theo các bước tương tự như trong các nghiên cứu trước đây [14]. Bên cạnh sự kế thừa (sử dụng cùng bình đo và cảm biến đo áp suất) như trong thiết bị đo BOD-pH [15], một số thay đổi đáng kể trong thiết kế hệ thống mạch điện tử đã được thực hiện nhằm đáp ứng các yêu cầu với đối tượng mới, bao gồm: sử dụng một mạch bộ chuyển đổi tương tự - số (ADC) rời, tích hợp thẻ nhớ microSD để lưu trữ số liệu, thay đổi cảm biến đo nhiệt độ. Ngoài ra, một IC cũng được thêm vào hệ thống nhằm lấy thời gian thực tại thời điểm số liệu được đo. Điện cực đo pH cũng được loại bỏ do mẫu đo là loại rắn. Cảm biến đo áp suất được hiệu chuẩn để chuyển đổi tín hiệu điện thành tín hiệu áp suất. Việc hiệu chuẩn này được thực hiện tại Viện Đo lường Việt Nam, tương tự như nghiên cứu trước đây [14, 15].

Bên cạnh đó, nhằm khắc phục các nhược điểm của thiết bị OxiTop cho compost thương mại, mẫu compost trong thiết bị mới được đặt trong các giá đỡ mẫu nằm ở giữa bình đo và dung dịch KOH sử dụng để hấp thụ CO_2 được bơm vào dưới đáy bình. Giá đỡ mẫu này được chế tạo mới bằng inox, thay thế cho bộ phận hấp thụ CO_2 trong thiết bị BOD-pH. Sơ đồ của thiết bị được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ thiết bị đánh giá độ ổn định của phân compost.

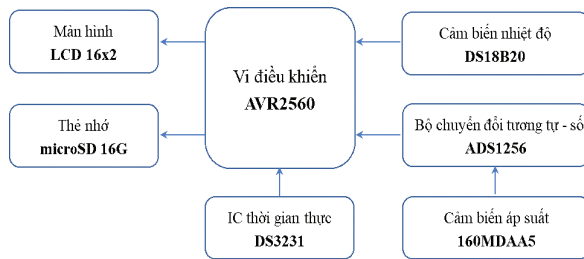
Thử nghiệm hoạt động của thiết bị trong phòng thí nghiệm

Sau khi chế tạo và hiệu chuẩn, thiết bị đo compost được đánh giá hoạt động trong việc xác định độ ổn định của 2 mẫu phân bón hữu cơ trong thực tế. Lượng phân compost sử dụng là 10 g và lượng CO_2 sinh ra được hấp thụ bởi 250 ml dung dịch KOH nồng độ 0,25 M. Toàn bộ thiết bị (bình đo và bộ phận điện tử) được đặt trong tủ ủ BOD và giữ ở nhiệt độ 20°C trong vòng 4 ngày. Từ kết quả chênh lệch áp suất trong bình và nhiệt độ, lượng oxy tiêu thụ được xác định. Các số liệu thực nghiệm và kết quả được tính toán trên phần mềm Microsoft Excel phiên bản 365 (Microsoft, Mỹ).

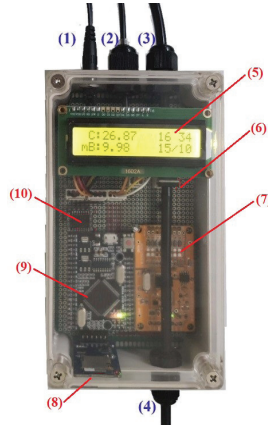
Kết quả và thảo luận

Kết quả phát triển thiết bị

Thiết bị đo độ ổn định của phân bón hữu cơ (thiết bị đo compost) gồm 2 phần chính: bình đo và bộ phận điện tử điều khiển (hình 1). Bộ phận điện tử điều khiển là nơi ghi nhận, xử lý số liệu thu được từ các cảm biến áp suất và nhiệt độ. Như đã trình bày, do sự tương đồng về nguyên tắc đo, cảm biến đo áp suất được sử dụng trong thiết bị đo compost tương tự như trong thiết bị đo BOD-pH tự chế tạo (HSCSAAN160MDAA5 của Honeywell, Mỹ, với khoảng đo từ -160 tới +160 mbar, độ chính xác $\pm 0,25\%$) [15]. Trong thiết kế mới này, thay vì sử dụng bộ ADC nội (10 bit) tích hợp trong vi điều khiển, một bộ chuyển đổi tương tự - số ADC ngoài với độ phân giải cao hơn đã được sử dụng nhằm tăng cường độ nhạy ở vùng áp suất thấp. Bộ chuyển đổi ADC ADS1256 (24 bit) của Texas Instruments đã được lựa chọn. Bên cạnh đó, cảm biến đo nhiệt độ cũng được thay đổi để có thể đặt trong bình đo thay vì đặt trên mạch điện tử. Cảm biến sử dụng trong nghiên cứu này là DS18B20 (Maxim Integrated, Mỹ) có khoảng đo -55 đến 125°C và sai số $\pm 0,5^\circ\text{C}$ khi đo ở dải -10 đến 85°C , hoàn toàn đáp ứng được khoảng làm việc của thiết bị (thường đo ở $20-37^\circ\text{C}$ [6, 7]). Ngoài ra, một IC thời gian, DS3231 (Maxim Integrated, Mỹ) hoạt động với kiểu dao động bù nhiệt độ (TCXO) ở tần số 32,768 kHz cũng được thêm vào nhằm lấy thời gian thực tại thời điểm số liệu được ghi nhận. Một thay đổi quan trọng khác về mặt điện tử là thiết bị có thể vận hành độc lập với kết quả được lưu lại trong thẻ nhớ (microSD Evo plus, Samsung, Hàn Quốc) dung lượng 16 GB gắn trên mạch điện tử thay vì phải kết nối với máy tính như trước. Sơ đồ nguyên lý của bộ phận điều khiển được thể hiện ở hình 2 và hình ảnh thực tế của bộ phận điện tử sau khi hoàn thiện được minh họa ở hình 3.



Hình 2. Sơ đồ nguyên lý của bộ phận điện tử.



Hình 3. Bộ phận điện tử điều khiển của thiết bị đo compost. (1) Nguồn 9 VDC; (2) Cảm biến đo nhiệt độ; (3) Ống dẫn khí nối với đầu đối chiếu của cảm biến đo áp suất; (4) Ống dẫn khí nối đầu đo của cảm biến đo áp suất với bình phản ứng; (5) màn hình LCD; (6) Cảm biến đo áp suất; (7) Bộ ADC ngoài; (8) Thẻ nhớ microSD; (9) Vi điều khiển; (10) Bộ đồng hồ thời gian thực.

Trong các thiết bị đo compost thương mại như OxiTop, mẫu phân bón hữu cơ được đặt dưới đáy bình đo và khí CO_2 sinh ra được hấp thụ bởi dung dịch KOH đặt trong một bộ phận chứa nằm ở giữa bình. Như đã phân tích, việc đặt dung dịch KOH ở phía trên như vậy có thể dẫn đến khả năng hấp thụ CO_2 kém hiệu quả do thiếu sự khuấy trộn và hạn chế về diện tích tiếp xúc. Giải pháp ở đây là thay đổi cách tiến hành thiết kế của bình đo, trong đó mẫu phân bón hữu cơ sẽ được đặt trên một giá đỡ nằm giữa bình, khí CO_2 sinh ra sẽ được hấp thụ bằng dung dịch KOH ở đáy bình. Dung dịch này sẽ được khuấy trộn liên tục bằng một máy khuấy từ để tăng cường khả năng hấp thụ CO_2 , đồng thời tùy thuộc vào tốc độ khuấy mà có thể tạo sự xáo trộn trong pha khí, giúp quá trình trao đổi khí diễn ra hiệu quả hơn.

Giá đỡ mẫu được chế tạo bằng vật liệu inox 304 để hạn chế sự ăn mòn trong môi trường kiềm đặc. Giá này gồm hai khay chứa có hình dạng và kích thước tương đương nhau (đường kính đáy 60 mm, chiều cao thành 10 mm, dày 3 mm) (hình 4A). Điểm khác biệt duy nhất là mặt đáy của khay phía trên được đục các lỗ với đường kính 1 mm. Việc sử dụng mặt đáy với lỗ đục nhằm tăng cường khả năng trao đổi khí của mẫu với không khí trong bình. Khay thứ hai có vai trò hứng dung dịch chảy xuống từ phần chứa mẫu phía trên, tránh làm nhiễm bẩn dung dịch KOH phía dưới, đồng thời cũng có thể sử dụng để chứa thêm mẫu. Với kích thước đã cho, mỗi khay có thể chứa được 10-15 g mẫu.



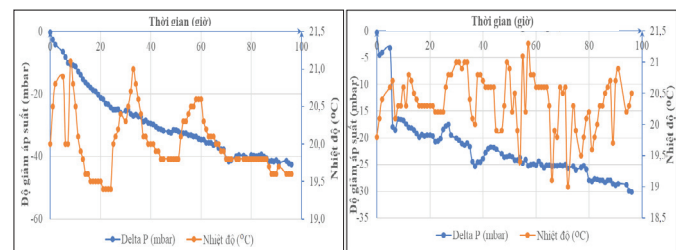
Hình 4. Hình ảnh nắp bình và giá đỡ mẫu trong thiết bị đo compost (A), thiết bị đo compost đã phát triển (B).

Hai khay chứa mẫu được gắn với nắp bình đo nhờ một ống trụ bằng inox 304. Ống trụ này có các vòng ren ở hai đầu, một đầu bắt vào nắp bình, đầu còn lại dùng để gắn khay chứa mẫu nhờ vòng ren và ốc. Các bộ phận của thiết bị sau khi chế tạo được kết nối với nhau để tạo thành thiết bị đo hoàn chỉnh như minh họa ở hình 4B.

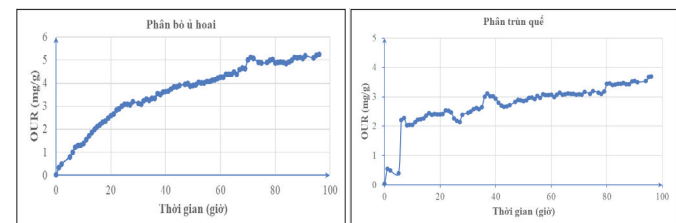
Kết quả thử nghiệm thiết bị

Đầu ra của cảm biến đo áp suất là tín hiệu điện (mV), vì vậy, sau khi lắp đặt, cảm biến đo áp suất được hiệu chuẩn nhằm xây dựng đường chuẩn biểu diễn mối quan hệ giữa tín hiệu điện đầu ra và giá trị áp suất đầu vào. Việc hiệu chuẩn được thực hiện tại Viện Đo lường Việt Nam. Hệ số tương quan tuyến tính $R^2=0,999$ của đường chuẩn thu được $[y = 0,0124x + 2,4666]$ với x là áp suất (mbar) và y là điện thế (V) chứng tỏ giá trị áp suất đặt vào và tín hiệu điện thu được có sự tuyến tính cao.

Sau khi hiệu chuẩn, thiết bị đo compost được ứng dụng để đánh giá độ ổn định của 2 mẫu phân bón hữu cơ trên thị trường thông qua việc đo AT4. Các kết quả được thể hiện ở hình 5 và 6.



Hình 5. Sự thay đổi áp suất và nhiệt độ trong bình trong thử nghiệm đánh giá độ ổn định của mẫu phân bón ủ hoai (A) và trùn quế (B).



Hình 6. AT4 của mẫu phân bón ủ hoai (A) và trùn quế (B).

Dựa vào đồ thị ở hình 5 và 6 có thể thấy rằng, mẫu phân bò ủ hoai có sự tăng đều đặn về lượng oxy tiêu thụ, trong khi mẫu trùn quế có sự tăng mạnh về lượng oxy tiêu thụ trong những giờ đầu, sau đó giảm dần trong các khoảng thời gian tiếp theo. Sự khác biệt có thể tới từ bản chất chất hữu cơ cũng như sự khác nhau về tập đoàn vi sinh vật trong 2 mẫu. Mẫu phân trùn quế có giá trị AT4 nhỏ hơn so với mẫu phân bò ủ hoai, lần lượt là 3,7 và 5,2 mg O₂/g compost. So sánh với các tiêu chuẩn quy định thì cả 2 mẫu này đều đáp ứng được tiêu chuẩn của EU, nhưng chỉ có mẫu phân trùn quế đáp ứng được tiêu chuẩn của Đức. Lưu ý rằng, tại Việt Nam chưa có các quy định cụ thể về độ ổn định (lượng oxy tiêu thụ) cho phân compost, do vậy, trên bao bì của các mẫu phân hữu cơ trên cũng không đề cập tới các giá trị này. Mặc dù vậy, có thể kết luận rằng, cả 2 mẫu phân compost này đều có độ ổn định tốt khi đáp ứng được quy định của EU.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, thiết bị đo lượng oxy tiêu thụ đối với các mẫu phân compost đã được chế tạo thành công dựa trên nguyên tắc đo áp suất. Thiết bị được phát triển trên cơ sở kế thừa, đồng thời cải tiến, khắc phục các hạn chế của các thiết bị đo BOD đã tự phát triển trước đó cũng như các thiết bị đo compost thương mại. Thiết bị sau khi chế tạo và hiệu chuẩn đã được kiểm tra hoạt động trong phòng thí nghiệm thông qua việc đánh giá độ ổn định của 2 mẫu phân bón hữu cơ thực tế. Thiết bị sẽ được tiếp tục phát triển nhằm hoàn thiện về thiết kế cũng như tính năng, bao gồm việc chế tạo mạch in, đưa cảm biến đo nhiệt độ vào trong bình đo để theo dõi trực tiếp nhiệt độ của pha khí và của mẫu phân tích, đồng thời phần mềm cũng sẽ được nâng cấp để có thể hiển thị trực tiếp kết quả về lượng oxy tiêu thụ.

LỜI CẢM ƠN

Các tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ về tài chính của Đại học Quốc gia Hà Nội (đề tài mã số QG.21.14) và Cơ quan Ngoại giao vùng Wallonie-Bruxelles, Bỉ (dự án WBI mã số 2.24). Các tác giả cũng trân trọng cảm ơn sự trợ giúp của Phòng Đo lường áp suất, Viện Đo lường Việt Nam trong việc hiệu chỉnh thiết bị và sự hỗ trợ của cử nhân Nguyễn Thị Thanh Hiền, Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên trong việc thực hiện một số thí nghiệm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Siddiqui, et al. (2020), "Recent advances in assessing the maturity and stability of compost", *Biology of Composts*, **58**, pp.181-202.
- [2] K. Wichuk, D. McCartney (2013), "Compost stability and maturity evaluation - A literature review", *Journal of Environmental Engineering and Science*, **8(5)**, pp.601-620.

- [3] R.B. Gómez, F. Lima, A.S. Ferrer (2006), "The use of respiration indices in the composting process: a review", *Waste Management & Research*, **24(1)**, pp.37-47.

- [4] M.P. Bernal, et al. (2017), "Current approaches and future trends in compost quality criteria for agronomic, environmental, and human health benefits", *Advances in Agronomy*, **144**, pp.143-233.

- [5] ASTM D5975-17 (2017), *Standard Test Method for Determining the Stability of Compost by Measuring Oxygen Consumption*.

- [6] V.S. Arias, F.J. Fernández, L. Rodríguez, J. Villaseñor (2012), "Respiration indices and stability measurements of compost through electrolytic respirometry", *Journal of Environmental Management*, **95**, pp.S134-S138.

- [7] E. Binner, K. Bohm, P. Lechner (2012), "Large scale study on measurement of respiration activity (AT(4)) by SaproMat and OxiTop", *Waste Management*, **32(10)**, pp.1752-1759.

- [8] Ngô Kim Chi, Nguyễn Thị Minh Tâm, Đặng Ngọc Phượng, Phạm Ngọc Khanh (2009), "Phân tích chất lượng phân mùn hữu cơ compost và kiến nghị về tiêu chuẩn kỹ thuật", *Hóa học & Ứng dụng*, **24**, tr.42-46.

- [9] Nguyễn Thanh Bình, Hoàng Thị Quỳnh, Syoko Oshiro, Kazuto Shima (2015), "Đánh giá chất lượng compost sản xuất từ bùn thải thông qua chỉ số hoai mục và năng suất sinh khối cỏ Ý (*Lolium multiflorum* L.)", *Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ*, **18**, tr.52-64.

- [10] Phan Thị Thanh Thuý, Nguyễn Văn Việt (2017), "Nghiên cứu quy trình ủ phân compost từ vỏ lụa hạt điều", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Lâm nghiệp*, **6**, tr.132-140.

- [11] Trần Thị Thu Hiền, Phan Thị Ngọc Hân, Nguyễn Thị Ngọc Huyền, Bùi Thị Thắm, Vũ Thị Liễu, Nguyễn Tiến Hán (2020), "Nghiên cứu quá trình làm phân compost hiếu khí từ bùn của Nhà máy xử lý nước Hà Thanh", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ*, **56(4)**, tr.111-115.

- [12] Bộ Khoa học và Công nghệ (2002), *TCVN 7185:2002 về Phân hữu cơ vi sinh vật*.

- [13] Lê Thị Kim Oanh, Trần Thị Mỹ Diệu (2015), "Nghiên cứu sản xuất compost nhằm tái sử dụng bùn thải từ nhà máy xử lý nước thải chế biến cá da trơn", *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, **18**, tr.99-115.

- [14] Trương Thị Trang, Đỗ Anh Tuấn, Nguyễn Thanh Đàm, Phạm Hùng Việt (2019), "Nghiên cứu chế tạo thiết bị dựa trên nguyên lý đo áp suất để theo dõi liên tục BOD trong thời gian dài nhằm xác định đặc tính nước thải", *Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam*, **61(1)**, tr.58-63.

- [15] Thanh Dam Nguyen, My Linh Hoang, Hong Anh Duong, Hung Viet Pham, Anh Tuan Do, Jean-Luc Vassel (2020), "Development of a device based on the respirometric principle for long-term monitoring of BOD and pH: a novel approach in wastewater characterisation", *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, **62(3)**, pp.10-14.

Tổng hợp vật liệu xúc tác quang $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ ứng dụng xử lý kháng sinh amoxicillin trong môi trường nước

Trần Thị Thu Phương, Đinh Mỹ Ngọc Trâm, Phạm Thị Yến Nhi, Nguyễn Vũ Ngọc Mai, Nguyễn Thị Thanh Bình, Lê Thị Cẩm Nhung, Cao Văn Hoàng, Nguyễn Thị Diệu Cẩm*

Khoa Khoa học tự nhiên, Trường Đại học Quy Nhơn

Ngày nhận bài 13/9/2021; ngày chuyển phản biện 17/9/2021; ngày nhận phản biện 18/10/2021; ngày chấp nhận đăng 22/10/2021

Tóm tắt:

Vật liệu xúc tác quang $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ (WA-x) được tổng hợp ở các tỷ lệ mol lần lượt là 5, 10, 15 và 20%. Phổ phản xạ khuếch tán tử ngoại - khả kiến (UV-Vis-DRS) cho thấy, vật liệu WA-10 (tỷ lệ mol $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{WO}_3$ là 10%) có khả năng hấp thụ bức xạ khả kiến mạnh hơn so với các vật liệu còn lại. Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu WA-x đã được khảo sát thông qua phản ứng phân hủy kháng sinh amoxicillin (AMX) dưới sự chiếu xạ của bức xạ khả kiến. Hiệu suất phân hủy AMX của vật liệu WA-10 đạt 79,86% sau 3 giờ phản ứng. Vật liệu WA-x có hoạt tính quang xúc tác mạnh hơn WO_3 và Ag_3VO_4 nhờ sự phân tách hiệu quả của cặp điện tử và lỗ trống quang sinh.

Từ khóa: amoxicillin, bức xạ khả kiến, phân hủy, vật liệu xúc tác quang, $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$.

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Trong phương pháp oxy hóa tiên tiến, xúc tác quang hóa dễ thể sử dụng các vật liệu xúc tác quang thể hệ mới có nhiều triển vọng phát triển trong việc xử lý nước thải chứa chất hữu cơ ô nhiễm khó sinh hủy [1-3]. Trong những năm gần đây, chất bán dẫn WO_3 đã thu hút nhiều sự chú ý của các nhà khoa học trên thế giới trong lĩnh vực xúc tác quang cho quá trình phân tách nước, chuyển hóa CO_2 và phân hủy chất hữu cơ gây ô nhiễm dưới ánh sáng nhìn thấy nhờ một số ưu điểm như: năng lượng vùng cấm tương đối nhỏ (khoảng 3,0 eV), khả năng sản xuất trong phạm vi rộng, ở quy mô công nghiệp, giá thành rẻ và không độc. Tuy nhiên, WO_3 tinh khiết cũng có tốc độ tái tổ hợp của cặp electron và lỗ trống quang sinh khá cao [4-6]. Để khắc phục nhược điểm này, nhiều công trình đã nghiên cứu cải thiện hoạt tính xúc tác của WO_3 . Một trong những hướng nghiên cứu biến tính vật liệu WO_3 là lai ghép với các chất bán dẫn khác để tạo thành vật liệu composite, vật liệu lai ghép dị thể hoặc liên hợp dạng Z [7-10]. Bên cạnh đó, vật liệu Ag_3VO_4 cũng có năng lượng vùng cấm hẹp (khoảng 2,5 eV), quá trình tổng hợp đơn giản, có thể sản xuất lượng lớn đang được đánh giá là vật liệu xúc tác quang đầy tiềm năng có thể tận dụng tối đa nguồn năng lượng từ ánh sáng mặt trời [11]. Tuy nhiên, việc sử dụng Ag_3VO_4 đơn lẻ để làm vật liệu xúc tác quang cho phản ứng phân hủy chất kháng sinh vẫn gặp nhiều khó khăn do sự tái tổ hợp nhanh của các electron - lỗ trống quang sinh và thường chỉ sử dụng được phản ứng giữa điện tử ở vùng dẫn của Ag_3VO_4 với O_2 tạo ra H_2O_2 (tác nhân trung gian tạo $\text{HO}^\bullet$ để oxy hóa phân hủy các chất hữu cơ độc hại khó sinh hủy) [12-15].

Trong nghiên cứu này, vật liệu WO_3 và Ag_3VO_4 được lai ghép với nhau nhằm tạo ra vật liệu lai ghép liên hợp dạng Z khắc phục được hai nhược điểm chính so với từng hợp phần

WO_3 và Ag_3VO_4 riêng lẻ là: i) Hạn chế sự tái tổ hợp nhanh giữa các electron - lỗ trống quang sinh trong vật liệu; ii) Đồng thời sử dụng được cả quá trình quang oxy hóa ở vùng hóa trị của WO_3 , nhờ thế oxy hóa của lỗ trống ở vùng hóa trị (+3,34 eV) dương hơn $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^\bullet$ (+2,72 eV) và quá trình quang khử ở vùng dẫn của vật liệu Ag_3VO_4 nhờ thế khử của electron ở vùng dẫn (+0,145 eV) ít dương hơn H_2O_2 (+0,695 eV). Điều này cho phép tận dụng đồng thời phản ứng của electron ở vùng dẫn với oxy hòa tan trong nước và của lỗ trống ở vùng hóa trị với nước, tạo ra các tác nhân trung gian như $\text{HO}^\bullet$ có khả năng oxy hóa các chất hữu cơ độc hại thành các chất vô cơ như CO_2 , H_2O ...

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu

Tổng hợp WO_3 : 0,5 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99,5%) và 0,3 g acid citric được hòa tan trong 30 ml nước cất khử ion và khuấy trong 10 phút. Thêm từng giọt dung dịch HCl 6 M vào dung dịch để điều chỉnh giá trị pH=1, thu được kết tủa màu vàng, tiếp tục khuấy mạnh trong 30 phút và chuyển hỗn hợp vào bình Teflon, tiếp theo là xử lý nhiệt ở 120°C trong 12 giờ. Sau khi để nguội tự nhiên, ly tâm tách lấy kết tủa màu vàng và rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH trung tính. Sản phẩm được làm khô ở 60°C trong 24 giờ rồi đem nung trong không khí ở 500°C trong 2 giờ.

Tổng hợp Ag_3VO_4 : lấy 0,174 g AgNO_3 hòa tan trong 150 ml nước cất có nhỏ 1 giọt acid HNO_3 65% và khuấy liên tục trong 60 phút ở nhiệt độ phòng. Thêm từng giọt dung dịch NaOH 5 M vào dung dịch để điều chỉnh giá trị pH=10. Lấy 0,04 g NH_4VO_3 hòa tan trong 20 ml nước cất đưa từ từ vào hỗn hợp trên và tiếp tục khuấy trong 60 phút. Sản phẩm thu được mang ly tâm, tách lấy kết tủa và rửa nhiều lần bằng nước cất đến pH

*Tác giả liên hệ: Email: nguyenthidiuam@qnu.edu.vn

Synthesis of $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ photocatalyst applying for the treatment of amoxicillin antibiotics under visible light

Thi Thu Phuong Tran, My Ngoc Tram Dinh,
Thi Yen Nhi Pham, Vu Ngoc Mai Nguyen,
Thi Thanh Binh Nguyen, Thi Cam Nhung Le,
Van Hoang Cao, Thi Dieu Cam Nguyen*

Department of Natural Sciences, Quy Nhon University

Received 13 September 2021; accepted 22 October 2021

Abstract:

In this paper, $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ photocatalysts were successfully synthesised at various $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{WO}_3$ mole ratios of 5, 10, 15, and 20% (WA-x). Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-Vis-DRS) indicated that the adsorption capacity of WA-10 (10% $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{WO}_3$ mole ratios) under visible light was higher than that of other materials. The photocatalytic properties of obtained materials were investigated by degradation of the antibiotic AMX under visible light irradiation. The degradation conversation of AMX had gotten to about 79.86% in WA-10 after a reaction of three hours. $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ materials were highly active than WO_3 and Ag_3VO_4 with an increase in photocatalytic activity of $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ that can be attributed to the efficient separation of photogenerated electron-hole pairs.

Keywords: amoxicillin, degradation, photocatalytic activity, visible light, $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$.

Classification number: 2.7

trung tính. Sấy khô sản phẩm ở 60°C trong 24 giờ, thu được Ag_3VO_4 .

Tổng hợp vật liệu WA-x [16]: cân một lượng mẫu WO_3 nhất định (2,5, 3,3, 5 và 10 mmol) đem hòa tan trong 50 ml nước cất, thêm vào dung dịch 1,5 mmol AgNO_3 và một giọt HNO_3 , tiếp tục khuấy trong 60 phút. Sau đó thêm từng giọt NaOH 5 M vào dung dịch để điều chỉnh giá trị $\text{pH}=10$. Tiếp theo, thêm từng giọt 50 ml dung dịch NH_4VO_3 0,5 mmol vào dung dịch và tiếp tục khuấy 7 giờ trong bóng tối. Ly tâm thu kết tủa rồi rửa bằng nước cất và cón cho đến pH trung tính. Sấy khô sản phẩm ở 60°C trong 12 giờ, thu được sản phẩm WA-x với x là tỷ lệ mol $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{WO}_3$ tương ứng 5, 10, 15 và 20%.

Đặc trưng vật liệu

Thành phần pha được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (D8-Advance 5005). Khả năng hấp thụ ánh sáng của xúc tác được đặc trưng bằng phương pháp UV-Vis-DRS (thiết bị UV-Vis-NIR Cary-5000 VARIAN bước sóng 200-800 nm). Đặc trưng các liên kết hóa học của vật liệu tổng hợp được xác định bằng phương pháp phổ hồng ngoại (thiết bị FT/IR-4600-A trong vùng $400\text{--}4.000\text{ cm}^{-1}$). Sự có mặt của các nguyên tố trong

các mẫu vật liệu tổng hợp được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X (thiết bị Jeol 5410).

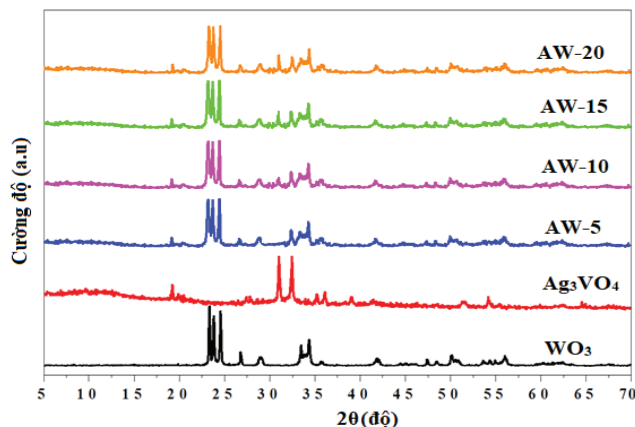
Thí nghiệm phân hủy AMX

Hoạt tính quang xúc tác của vật liệu được đánh giá dựa trên khả năng phân hủy kháng sinh AMX trong dung dịch nước với khối lượng xúc tác (0,5 g/l). Hỗn hợp được khuấy trong bóng tối 150 phút để đạt cân bằng hấp phụ và giải hấp phụ, sau đó được chiếu sáng dưới ánh sáng đèn led 220 V, 30 W trong 180 phút. Nồng độ AMX trong các mẫu dung dịch sau phản ứng thu được ở các thời gian khác nhau được xác định bằng cách cho AMX tạo phức với dung dịch acid benzoic, acid hydrochloric, sodium nitrite, ammonium hydroxide và đo bằng phương pháp trắc quang sử dụng máy UV-Vis (CE-2011).

Kết quả và thảo luận

Đặc trưng vật liệu

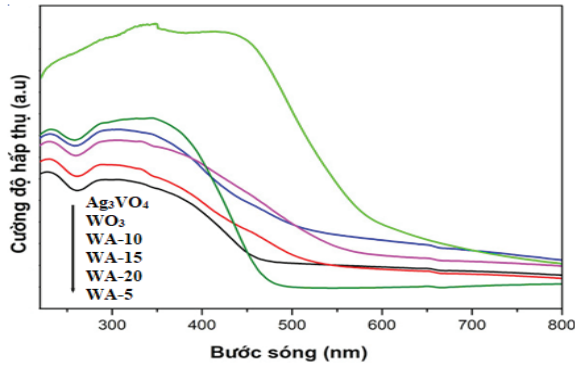
Để xác định các hợp phần trong vật liệu tổng hợp, các vật liệu Ag_3VO_4 , WO_3 và WA-x được đặc trưng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, kết quả được thể hiện ở hình 1.



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu WO_3 , Ag_3VO_4 và WA-x.

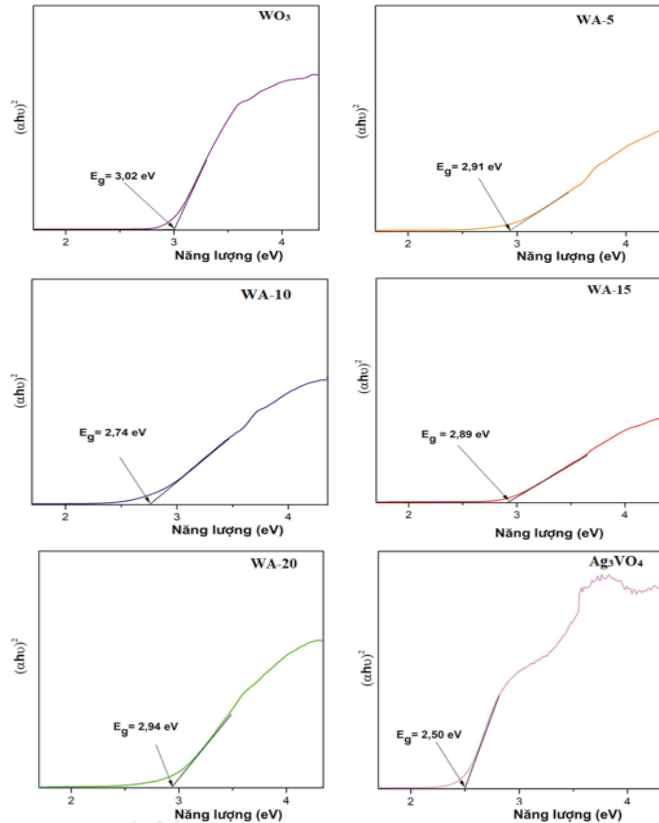
Kết quả giản đồ XRD của các vật liệu WO_3 , Ag_3VO_4 và WA-x ở hình 1 cho thấy, đối với vật liệu WO_3 xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ có cường độ mạnh, sắc nét ở khoảng $22,1^\circ$, $23,4^\circ$ và $24,6^\circ$ lần lượt tương ứng với các mặt tinh thể (002), (020), (200) và đỉnh nhiễu xạ có cường độ thấp tại góc 2θ bằng $34,1^\circ$ tương ứng với mặt tinh thể (202) đặc trưng cho pha tinh thể monoclinic của WO_3 (theo tiêu chuẩn JCPDS: 43-1035) [4]; còn vật liệu Ag_3VO_4 xuất hiện hai đỉnh nhiễu xạ tại vị trí góc 2θ bằng $31,05^\circ$ và $32,47^\circ$, tương ứng với mặt tinh thể (-121) và (121) đặc trưng cho sự tồn tại của Ag_3VO_4 (theo tiêu chuẩn JCPDS 45-0543) [12]. Trong khi đó, trên giản đồ XRD vật liệu WA-5 chỉ xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho hợp phần WO_3 (có thể do hàm lượng Ag_3VO_4 khá nhỏ); còn các vật liệu lai ghép WA-10, WA-15, WA-20 đều xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cả hai hợp phần vật liệu WO_3 và Ag_3VO_4 , điều này cho thấy vật liệu WA-x đã được tổng hợp thành công.

Để xác định khả năng hấp thụ ánh sáng và năng lượng vùng cấm của các vật liệu tổng hợp được, các vật liệu được phân tích bằng phương pháp phổ UV-Vis-DRS, kết quả được thể hiện ở hình 2.



Hình 2. Phổ UV-Vis-DRS của vật liệu Ag_3VO_4 , WO_3 và WA-x.

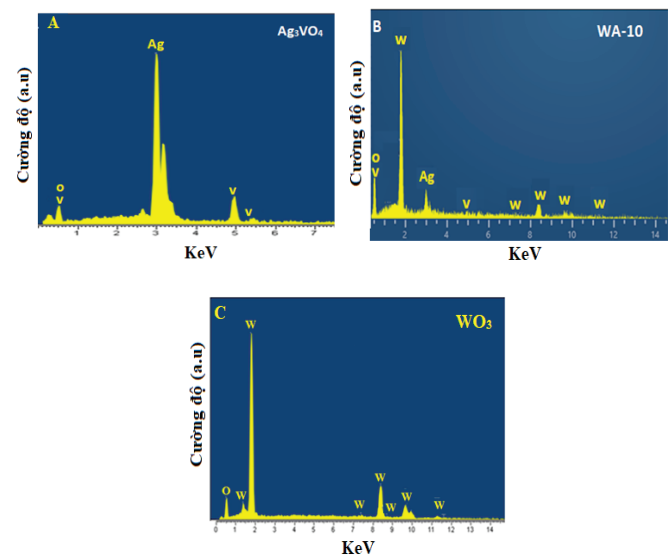
Kết quả hình 2 cho thấy, tất cả các mẫu vật liệu đều có khả năng hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến. Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu tổng hợp được xác định dựa trên kết quả đo UV-Vis-DRS, sự phụ thuộc của $(\alpha E)^2$ theo năng lượng ánh sáng hấp thụ của vật liệu được biểu diễn ở hình 3. Giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu WO_3 , WA-5, WA-10, WA-15, WA-20 và Ag_3VO_4 được xác định lần lượt là 3,02, 2,91, 2,74, 2,89, 2,94 và 2,50 eV.



Hình 3. Sự phụ thuộc hàm Kubelka-Munk theo năng lượng ánh sáng bị hấp thụ của Ag_3VO_4 , WO_3 và WA-x.

So với Ag_3VO_4 và WO_3 , các vật liệu lai ghép WA-x tổng hợp đều có khả năng hấp thụ bức xạ khả kiến mạnh hơn các hợp phần WO_3 nhưng yếu hơn Ag_3VO_4 , đồng thời giá trị năng lượng vùng cấm của các vật liệu lai ghép tổng hợp được gần như giảm so với giá trị năng lượng vùng cấm của WO_3 . Sự thay đổi giá trị năng lượng vùng cấm cho phép dự đoán vật liệu lai ghép tổng hợp được có hoạt tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng nhìn thấy nhờ sự xúc tác hiệp trợ của cả hai hợp phần Ag_3VO_4 và WO_3 .

Sự có mặt của các nguyên tố, mẫu vật liệu WA-10 được phân tích bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X. Kết quả được thể hiện ở hình 4 và bảng 1.



Hình 4. Phổ tán xạ năng lượng tia X của vật liệu Ag_3VO_4 (A), WA-10 (B) và WO_3 (C).

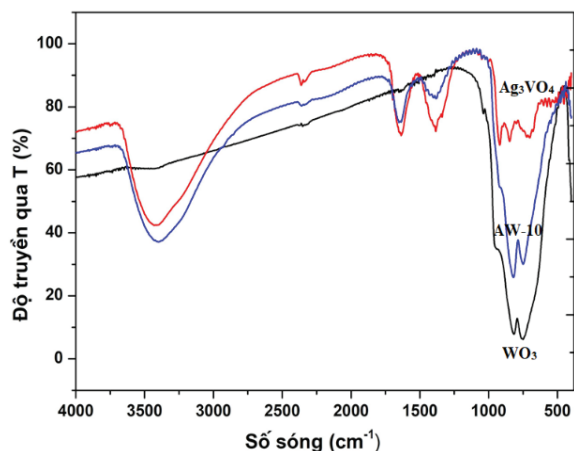
Kết quả phổ tán xạ năng lượng tia X của mẫu WA-10 (hình 4B) cho thấy, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho W lần lượt xuất hiện tại các mức năng lượng 7,43, 8,45 và 9,64 keV (tương tự phổ EDX của WO_3 ở hình 4C) [5]. Các đỉnh phổ đặc trưng cho V lần lượt tại các mức năng lượng 0,45 và 5,42 keV; đối với Ag, các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng xuất hiện tại mức năng lượng 3,1 keV (tương tự phổ EDX của Ag_3VO_4 ở hình 4A) [13]. Đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho O xuất hiện tại mức năng lượng 0,51 keV.

Bảng 1. Thành phần nguyên tố W, V, Ag và O của mẫu WA-10.

Nguyên tố	% khối lượng (EDX)	% khối lượng (tính toán theo lý thuyết)
W	59,27	66,7
V	4,92	1,85
Ag	13,18	11,75
O	22,63	19,7
Tổng	100	100

Kết quả bảng 1 cho thấy, có sự khác biệt giữa phần trăm khối lượng các nguyên tố khi xác định bằng phương pháp EDX và tính toán theo lý thuyết nhưng không đáng kể. Như vậy, bằng phương pháp phổ tán xạ năng lượng tia X cho thấy, vật liệu WA-10 tổng hợp có mặt đầy đủ các nguyên tố thành phần và không xuất hiện nguyên tố lạ.

Các đặc điểm liên kết trong WO_3 , Ag_3VO_4 và vật liệu WA-10 được khảo sát bằng phổ hồng ngoại, kết quả được trình bày ở hình 5.



Hình 5. Phổ hồng ngoại của vật liệu Ag_3VO_4 , WO_3 và WA-10.

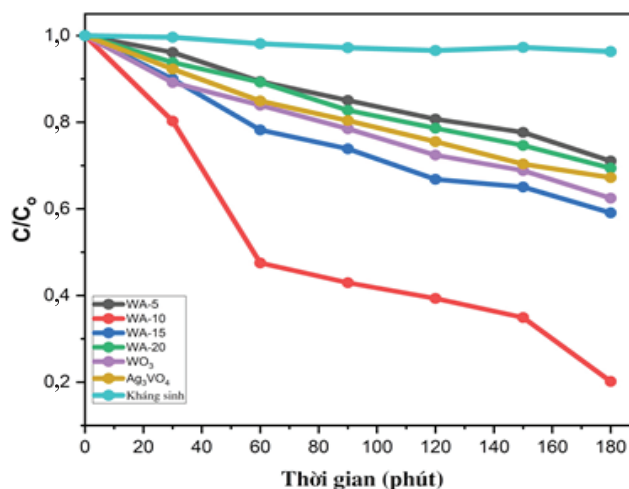
Kết quả phổ hồng ngoại ở hình 5 của vật liệu WA-10 cho thấy, các liên kết đặc trưng WO_3 và Ag_3VO_4 đều xuất hiện đầy đủ trong phổ hồng ngoại của vật liệu WA-10. Cụ thể, kết quả phổ hồng ngoại của vật liệu Ag_3VO_4 cho thấy, các đỉnh phổ ứng với số sóng 745 và 868 cm^{-1} lần lượt tương ứng đặc trưng cho liên kết Ag-V và V-O của nhóm VO_4^{3-} trong vật liệu Ag_3VO_4 [13]. Trong khi đó, phổ IR của WO_3 xuất hiện đỉnh phổ tại 870 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của liên kết W=O và đỉnh phổ tại 686 cm^{-1} được cho là dao động của liên kết O-W [5]. Kết quả này cho thấy vật liệu WA-x đã được tổng hợp thành công.

Hoạt tính quang xúc tác

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy, sự hấp phụ dung dịch AMX của các mẫu vật liệu WO_3 , Ag_3VO_4 và WA-x tại pH=7,5 đều đạt cân bằng sau 150 phút. Từ kết quả này, chúng tôi xác định thời gian khuấy trong bóng tối để đạt cân bằng hấp phụ là 150 phút đối với tất cả các mẫu. Sau khi khuấy, hỗn hợp vật liệu xúc tác và dung dịch AMX được để trong bóng tối 150 phút để quá trình hấp phụ - giải hấp phụ đạt trạng thái cân bằng, quá trình khảo sát hoạt tính xúc tác quang của vật liệu WO_3 , Ag_3VO_4 và vật liệu lai ghép WA-x tổng hợp được tiến hành. Kết quả độ chuyển hóa AMX sau 180 phút được thể hiện ở hình 6.

Kết quả hình 6 cho thấy, khi so sánh 4 mẫu vật liệu WA-x với WO_3 và Ag_3VO_4 , vật liệu WA-10 có hoạt tính cao nhất trong vùng khảo sát. Cụ thể, sau 180 phút xử lý thì hiệu quả phân hủy

AMX trên vật liệu WO_3 và Ag_3VO_4 đạt lần lượt là 34,52 và 32,78%. Trong khi đó, WA-10 đạt hiệu suất 79,86%, WA-5, WA-15, WA-20 có độ chuyển hóa AMX lần lượt đạt 28,95, 40,92 và 30,60%. Kết quả này cho thấy, vật liệu WA-10 thể hiện hoạt tính quang xúc tác cao hơn so với WO_3 và Ag_3VO_4 riêng lẻ. Điều này được giải thích là dưới sự chiếu xạ của bức xạ khả kiến, vật liệu WA-x bị kích thích, khi đó các điện tử sẽ tách khỏi lỗ trống trên vùng hóa trị của Ag_3VO_4 , di chuyển đến vùng dẫn của Ag_3VO_4 , tham gia phản ứng với O_2 hòa tan hấp phụ trên bề mặt vật liệu tạo thành H_2O_2 (tác nhân trung gian tạo $HO^{\bullet}$). Đồng thời, khi bị kích hoạt bởi ánh sáng nhìn thấy, điện tử từ vùng hóa trị của WO_3 bị tách ra, di chuyển đến vùng dẫn và sau đó chuyển xuống vùng hóa trị của Ag_3VO_4 ; lỗ trống ở vùng hóa trị của WO_3 phản ứng với H_2O tạo ra gốc $HO^{\bullet}$ dẫn đến quá trình tái tổ hợp giữa điện tử và lỗ trống quang sinh được hạn chế tối đa do quá trình di chuyển của các điện tử quang sinh giữa hai vật liệu lai ghép Ag_3VO_4 và WO_3 . Các gốc tự do $HO^{\bullet}$ sinh ra sẽ tham gia vào quá trình oxy hóa phân hủy AMX. Kết quả của quá trình phân hủy AMX có thể là các sản phẩm hữu cơ trung gian, CO_2 , H_2O cũng như các sản phẩm vô cơ khác.



Hình 6. Sự phụ thuộc giá trị C/C_0 vào thời gian chiếu sáng (phút) của các vật liệu WO_3 , Ag_3VO_4 và WA-x. C/C_0 là nồng độ AMX ở thời điểm t/nồng độ AMX ở thời điểm ban đầu.

Kết luận

Vật liệu WA-x đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp siêu âm kết hợp nhiệt pha rắn. Vật liệu này có khả năng hấp thụ mạnh bức xạ vùng khả kiến so với từng hợp phần WO_3 và Ag_3VO_4 riêng lẻ. Kết quả khảo sát sự phân hủy AMX trên xúc tác Ag_3VO_4 , WO_3 và WA-x dưới tác dụng của bức xạ khả kiến cho thấy, vật liệu WA-x (với tỷ lệ mol 10%) có hoạt tính quang xúc tác phân hủy AMX cao hơn so với Ag_3VO_4 và WO_3 riêng lẻ. Kết quả này cho thấy triển vọng ứng dụng của WA-x trong việc xử lý các chất kháng sinh ô nhiễm trong môi trường nước.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Q. Wang, et al. (2019), “Kinetics and mechanism insights into the photodegradation of tetracycline hydrochloride and ofloxacin mixed antibiotics with the flower-like BiOCl/TiO₂ heterojunction”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **378**, pp.114-124.
- [2] L. Ren, et al. (2019), “Defects-engineering of magnetic γ -Fe₂O₃ ultrathin nanosheets/mesoporous black TiO₂ hollow sphere heterojunctions for efficient charge separation and the solar-driven photocatalytic mechanism of tetracycline degradation”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **240**, pp.319-328.
- [3] H.M. Lwin, W. Zhan, S. Song, F. Jia, J. Zhou (2019), “Visible-light photocatalytic degradation pathway of tetracycline hydrochloride with cubic structured ZnO/SnO₂ heterojunction nanocatalyst”, *Chemical Physics Letters*, **736**, DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136806.
- [4] M.B. Tahir, G. Nabi, M. Rafique, N.R. Khalid (2017), “Nanostructured-based WO₃ photocatalysts: recent development, activity enhancement, perspectives and applications for wastewater treatment”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **14**, pp.2519-2542.
- [5] P.S. Kolhe, P.S. Shirke, N. Maiti, M.A. More, K.M. Sonawane (2018), “Facile hydrothermal synthesis of WO₃ nanoconifer thin film: multifunctional behavior for gas sensing and field emission applications”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, **29**, pp.41-48.
- [6] X. Liu, et al. (2017), “WO₃-based photocatalysts: morphology control, activity enhancement and multifunctional applications”, *Environ. Sci.: Nano*, **4**, pp.539-557.
- [7] M.K. Arfanis, I. Ibrahim, P. Falaras (2019), “Bifunctional g-C₃N₄/WO₃ thin films for photocatalytic water purification maria antoniadou”, *Water*, **11**, pp.2439-2448.
- [8] L. Gao, W. Gan, Z. Qiu, X. Zhan, T. Qiang, J. Li (2017), “Preparation of heterostructured WO₃/TiO₂ catalysts from wood fibers and its versatile photodegradation abilities”, *Scientific Reports*, **7**(1), pp.1-13.
- [9] K. Chaudhary, et al. (2020), “Binary WO₃-ZnO nanostructures supported rGO ternary nanocomposite for visible light driven photocatalytic degradation of methylene blue”, *Synthetic Metals*, **269**, pp.116526-116537.
- [10] Y. Wang, D. Chen, Y. Hu, L. Qin, J. Liang, X. Sun, Y. Huang (2020), “An artificially constructed direct Z-scheme heterojunction: WO₃ nanoparticle decorated ZnIn₂S₄ for efficient photocatalytic hydrogen production”, *Sustainable Energy Fuels*, **4**, pp.1681-1692.
- [11] X. Hu, C. Hu (2007), “Preparation and visible-light photocatalytic activity of Ag₃VO₄ powders”, *Journal of Solid State Chemistry*, **180**(2), pp.725-732.
- [12] T. Zhu, Y. Song, H. Ji, Y. Xu, Y. Song, J. Xia, H. Li (2015), “Synthesis of g-C₃N₄/Ag₃VO₄ composites with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation”, *Chemical Engineering Journal*, **271**, pp.96-105.
- [13] K. Polat, M. Yurdakoc (2018), “Solar decolorization of methylene blue by magnetic MgFe₂O₄-MWCNT/Ag₃VO₄ visible active photocatalyst”, *Water, Air, and Soil Pollution*, **10**, pp.229-331.
- [14] W. Zhao, et al. (2019), “A novel Z-scheme Ag₃VO₄/BiVO₄ heterojunction photocatalyst: study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **245**, pp.448-458.
- [15] V.G. Deonikar, P.V. Rathod, A.M. Pornea, H. Kim (2020), “Superior decontamination of toxic organic pollutants under solar light by reduced graphene oxide incorporated tetrapods-like Ag₃PO₄/MnFe₂O₄ hierarchical composites”, *Journal of Environmental Management*, **256**, pp.109930-109941.
- [16] M. Yan, Y. Wu, F. Zhu, Y. Hua, W. Shi (2016), “The fabrication of a novel Ag₃VO₄/WO₃ heterojunction with enhanced visible light efficiency in the photocatalytic”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**, pp.3308-3315.

Chế tạo composit xốp trên cơ sở alginate để cải thiện khả năng hấp phụ Ni(II)

Vũ Xuân Minh*, Phạm Thị Lan, Lê Thị Mỹ Hạnh, Nguyễn Tuấn Dung

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 9/9/2021; ngày chuyển phản biện 14/9/2021; ngày nhận phản biện 15/10/2021; ngày chấp nhận đăng 22/10/2021

Tóm tắt:

Canxi alginate bead (CAB) là một chất hấp phụ tốt các ion kim loại nặng, tuy nhiên CAB có hạn chế là diện tích bề mặt riêng nhỏ nên khó ứng dụng trong thực tế. Trong nghiên cứu này, alginate được biến tính với carbon hoạt tính và chất hoạt động bề mặt nhằm tăng độ xốp của vật liệu, cải thiện dung lượng hấp phụ ion Ni(II). CAB chưa biến tính gần như không có lỗ xốp, diện tích bề mặt riêng rất nhỏ ($\sim 0,04 \text{ m}^2/\text{g}$). Sau khi biến tính, composit xốp (P-CAB) chế tạo từ alginate kết hợp với carbon hoạt tính và chất hoạt động bề mặt có diện tích bề mặt riêng $\sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$, tăng 4.000 lần so với CAB. Kết quả nghiên cứu hấp phụ ion Ni(II) cũng cho thấy, dung lượng hấp phụ cực đại của P-CAB được cải thiện đáng kể, $q_{\max} = 53,76 \text{ mg/g}$, tăng 8,3 lần so với dung lượng hấp phụ của CAB ($6,48 \text{ mg/g}$).

Từ khóa: alginate, alginate xốp, chất hấp phụ tự nhiên, hấp phụ Ni(II).

Chỉ số phân loại: 2.7

Đặt vấn đề

Alginate là một polysaccharit tự nhiên, đã được ứng dụng nhiều trong các lĩnh vực thực phẩm, y sinh, dược phẩm... Alginate được chiết xuất chủ yếu từ rong nâu - loài rong được phân bố dọc bờ biển Việt Nam từ bắc vào nam, tập trung nhiều ở miền Trung, với hơn 120 loài có giá trị kinh tế cao và trữ lượng lớn [1].

Gần đây, hướng nghiên cứu ứng dụng alginate làm vật liệu xử lý môi trường đã được các nhà khoa học quan tâm nhờ ưu điểm không độc hại, có khả năng tương tác và phân hủy sinh học, có chứa các nhóm chức carboxyl và hydroxyl trong cấu trúc và có nguồn nguyên liệu dồi dào. Khả năng tách loại các chất ô nhiễm của alginate đã được công bố, đặc biệt là khả năng xử lý các cation [2-6]. Tuy nhiên, hiệu quả xử lý chưa thực sự cao, dung lượng hấp phụ của alginate đối với các cation kim loại nặng ở khoảng 10-40 mg/g. Đây là dung lượng đối với hạt CAB ướt, tuy nhiên, hạt CAB này khó bảo quản, dễ mất nước. Đối với hạt đã sấy khô, có độ bền và cứng cao, nhưng hiệu quả hấp phụ còn kém, nguyên nhân có thể là do tính chất của CAB khi khô là vật liệu không hút nước, diện tích bề mặt riêng của nó chỉ khoảng $0,6\div 32 \text{ m}^2/\text{g}$ [3, 7-13].

Để tăng khả năng xử lý nước và có thể áp dụng vào thực tế, cần phải biến tính và tạo độ xốp cho vật liệu này. Các phương pháp cải tiến thường được áp dụng là chế tạo composit kết hợp với các chất có khả năng hấp phụ khác hoặc tăng độ xốp của vật liệu. Các chất thường được nghiên cứu chế tạo composit cùng với alginate như carbon hoạt tính [14], than sinh học [9], ống nano carbon [15], graphene oxit [16]... Những chất này vừa tăng độ xốp của composit, vừa bổ sung thêm tác nhân hấp phụ vào vật liệu. Bên cạnh đó, một hướng nghiên cứu khác là làm tăng diện tích bề mặt riêng của bản thân alginate qua các phương pháp chế tạo khác nhau. Có thể kết hợp với các hóa chất tạo bọt khí trong quá trình

chế tạo như NaHCO_3 [17], Natri Lauryl Sulfat (SLS) [18], hoặc sử dụng phương pháp sấy thăng hoa [19].

Niken là một trong những kim loại nặng độc hại, có nguy cơ đe dọa lớn đối với sức khỏe con người. Ở nồng độ nhỏ, niken là một nguyên tố vi lượng có lợi trong quá trình trao đổi chất. Tuy nhiên, ở nồng độ vượt quá ngưỡng cho phép, nó có thể là tác nhân gây ức chế hoạt động của enzyme, gây tổn thương phổi, làm đau ngực, khó thở, phù thận, rối loạn tiêu hóa, viêm da dị ứng... [20]. Niken có nhiều tính năng đặc biệt nên được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác nhau như: luyện kim, hóa chất, mạ điện, sản xuất pin, gốm sứ, chế biến khoáng sản... Việc sử dụng rộng rãi niken trong công nghiệp cũng như cuộc sống hàng ngày là nguy cơ gây phát thải niken vào môi trường, nhất là nguồn nước. Trong quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT đã giới hạn hàm lượng niken thải ra ở nồng độ nhỏ hơn 0,2 mg/l đối với nước thải công nghiệp loại A và 0,5 mg/l đối với nước thải công nghiệp loại B.

Trong nghiên cứu trước [21] của chúng tôi đã sử dụng hạt CAB để hấp phụ Ni(II), dung lượng hấp phụ cực đại đạt 6,8 mg/g. Trong nghiên cứu này, chúng tôi chế tạo composit trên cơ sở alginate biến tính kết hợp giữa carbon hoạt tính và chất hoạt động bề mặt SLS nhằm tăng diện tích bề mặt riêng của vật liệu, cải thiện khả năng hấp phụ Ni(II).

Thực nghiệm

Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này gồm: natri alginate (Alg) được chiết tách từ rong nâu ở vùng biển Nha Trang được cung cấp bởi Viện Nghiên cứu Ứng dụng và Công nghệ Nha Trang; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ loại tinh khiết ($\geq 99\%$), SLS, HCl 36%

*Tác giả liên hệ: Email: vxminh@itt.vast.vn

Fabrication of porous composites based on alginate to improve the adsorption capacity of Ni(II)

Xuan Minh Vu*, Thi Lan Pham, Thi My Hanh Le,
Tuan Dung Nguyen

Institute for Tropical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology

Received 9 September 2021; accepted 22 October 2021

Abstract:

Calcium alginate bead (CAB) is a good adsorbent of heavy metal ions; however, CAB has a small specific surface area, limiting its applications in the removal of heavy metals in water treatment. In this study, alginate is denatured with activated carbon and surfactants to increase the porosity of the material and improve the adsorption capacity of the Ni(II) ion. Initial undenatured calcium alginate bead is almost no pores and a very small specific surface area ($\sim 0.04 \text{ m}^2/\text{g}$). After modification, the porous composite made from alginate combined with active carbon and surfactant (P-CAB) has a large specific surface area $\sim 160 \text{ m}^2/\text{g}$, 4,000 times higher than CAB. The results of the Ni(II) ion adsorption study also showed that the maximum adsorption capacity of porous composite ($q_{\max}$ of 53.76 mg/g) significantly improved by 8.3 times than the adsorption capacity of CAB (6.48 mg/g).

Keywords: alginate, natural adsorbent, Ni(II) adsorption, porous alginate bead.

Classification number: 2.7

và NaOH tinh khiết được cung cấp bởi Xilong Scientific (Trung Quốc); than hoạt tính (AC) dạng bột được cung cấp bởi Công ty Cổ phần Trà Bắc; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, amonipiesunfat, thuốc thử hiện màu dimetylglyoxim đều là các hóa chất tinh khiết dùng trong phân tích của Hãng Merck (Đức).

Chế tạo hạt P-CAB trên cơ sở alginate

Hạt P-CAB trên cơ sở alginate được tạo thành bằng phương pháp tạo gel ion trong dung dịch có chứa ion Ca(II) . Dung dịch Alg được chuẩn bị bằng cách cân 1 g Alg cho vào 100 ml nước cất (1% khối lượng), khuấy mạnh bằng máy ở tốc độ 800 vòng/phút đến tan hoàn toàn. Cân một lượng 0,5 g AC (tỷ lệ Alg/AC=1/0,5) cho vào dung dịch Alg vừa pha. Khuấy đều bằng máy ở tốc độ 800 vòng/phút trong vòng 30 phút để AC phân tán đều trong dung dịch Alg. Tiếp tục cho 0,1 g SLS (tỷ lệ Alg/SLS=1/0,1) vào hỗn hợp trên và khuấy 30 phút để SLS tan hết, đồng thời tạo bọt xốp. Sau khi thu được dung dịch đồng nhất các thành phần, hỗn hợp trên được nhỏ

từng giọt vào 200 ml $\text{Ca(NO}_3)_2$ 0,3 M đã pha sẵn bằng buret ở độ cao 5 cm. Hạt P-CAB dạng hình cầu được hình thành ngay khi tiếp xúc với dung dịch Ca(II) . Để hạt P-CAB ổn định trong 24 giờ, sau đó lọc rửa bằng nước cất 3 lần để loại bỏ ion Ca(II) còn dư. Sấy khô sản phẩm ở 60°C trong 6 giờ thu được hạt P-CAB có kích thước trung bình $2,5 \pm 0,5 \text{ mm}$, được ký hiệu là P-CAB. Diện tích bề mặt riêng S_{BET} và đường kính lỗ xốp của vật liệu được phân tích bằng phương pháp hấp phụ - giải hấp N_2 lỏng trên thiết bị TriStar II 3020 của Hãng Micromeritics tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Thực nghiệm hấp phụ Ni(II)

Sau khi phân tích đặc trưng hình thái cấu trúc, hạt P-CAB được sử dụng để nghiên cứu khả năng hấp phụ các ion kim loại Ni(II) bằng phương pháp hấp phụ tĩnh. Thí nghiệm hấp phụ tĩnh được tiến hành tại nhiệt độ phòng, lượng chất hấp phụ là 2 g/l, tốc độ lắc 150 vòng/phút. Điều kiện pH tốt nhất để hấp phụ ion Ni(II) trên hạt CAB đã được xác định trong nghiên cứu trước (pH 3-7,5) [21]. Trong nghiên cứu này, pH 7 được lựa chọn để tiến hành các thí nghiệm hấp phụ Ni(II). Giá trị pH của dung dịch hấp phụ được xác định bằng máy HI 2211 pH/ORP meter, Hanna Instruments, được điều chỉnh bằng các dung dịch HCl 0,1 M và NaOH 0,1 M. Hiệu suất H (%) và dung lượng hấp phụ q (mg/g) được tính theo công thức sau:

$$H = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0} (\%) \quad (1)$$

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V \cdot 10^{-3}}{m} (\text{mg/g}) \quad (2)$$

trong đó: C_0 : nồng độ ion kim loại ban đầu (mg/l); C_e : nồng độ ion kim loại tại thời điểm hấp phụ đạt cân bằng (mg/l); V: thể tích dung dịch ion kim loại (ml); m: khối lượng vật liệu hấp phụ (g).

So sánh hiệu suất hấp phụ Ni(II) của CAB, AC và P-CAB ở cùng điều kiện pH 7, nồng độ ion Ni(II) ban đầu là 100 mg/l, thời gian tiếp xúc là 120 phút. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc và nồng độ ion kim loại ban đầu đến hiệu suất hấp phụ H (%) và dung lượng q (mg/g) hấp phụ. Từ kết quả thu được, xác định điều kiện hấp phụ tốt nhất, xây dựng mô hình động học và đẳng nhiệt hấp phụ phù hợp, đồng thời xác định dung lượng hấp phụ cực đại $q_{\max}$. Nồng độ các ion Ni(II) trước và sau khi tách loại được xác định bằng cách tạo phức màu với thuốc thử dimetylglyoxim và đo độ hấp thụ quang trên thiết bị CINTRA 40, GBC của Mỹ tại bước sóng 470 nm. Động học hấp phụ được tính toán theo mô hình động học biểu kiến bậc 1 (3) và 2 (4). Mô hình đẳng nhiệt được tính toán dựa trên mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (5) và Freundlich (6).

Mô hình động học hấp phụ bậc 1 dạng tuyến tính như sau:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 \cdot t \quad (3)$$

trong đó: k_1 : hằng số tốc độ phản ứng theo mô hình động học bậc 1 (t^{-1}); q_e , q_t : dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg/g).

Mô hình động học hấp phụ bậc 2 dạng tuyến tính như sau:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

trong đó: k_2 : hằng số tốc độ phản ứng theo mô hình giả động học bậc 2 (g/mg.t); q_e , q_i : dung lượng hấp phụ tại thời điểm cân bằng và thời điểm t (mg/g).

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir:

$$q = q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{hoặc} \quad \frac{C_e}{q} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (5)$$

trong đó: $q_{\max}$: dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g); K_L : hằng số hấp phụ Langmuir (l/mg).

Mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich:

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad \text{hoặc} \quad \lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (6)$$

trong đó: K_F : hằng số hấp phụ Freundlich (l/mg); n: tham số thực nghiệm.

Kết quả và thảo luận

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu

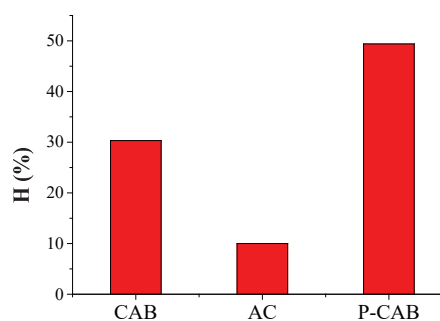
Diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản và đường kính lỗ xốp của P-CAB được trình bày ở bảng 1 và được so sánh với carbon hoạt tính AC và CAB trước khi biến tính. Kết quả cho thấy, diện tích bề mặt riêng của P-CAB nhỏ hơn AC nhưng lớn hơn rất nhiều CAB. CAB đã chiếm chỗ một phần các mao quản của than hoạt tính làm giảm thể tích mao quản trung bình, dẫn tới diện tích bề mặt riêng P-CAB giảm so với AC. Tuy nhiên, so với CAB (~0,04 m²/g), diện tích bề mặt riêng của P-CAB (~160 m²/g) tăng hơn 4.000 lần. Diện tích các lỗ xốp nhỏ và trung bình của P-CAB tính bởi phương trình BJH là 112,32 m²/g, chiếm khoảng 70% tổng diện tích bề mặt riêng của hạt. Điều này cho thấy, mao quản nhỏ và trung bình chiếm đa số trong cấu trúc của P-CAB. Các mao quản nhỏ cỡ nm trong P-CAB (~2,78 nm) được hình thành là do trong thành phần có chứa than hoạt tính có sẵn các mao quản nhỏ (~2,14 nm).

Bảng 1. Diện tích bề mặt riêng và kích thước lỗ xốp của CAB, AC và P-CAB.

	CAB	AC	P-CAB
Diện tích bề mặt riêng BET (m ² /g)	0,04	872,67	160,19
Diện tích bề mặt riêng tính theo phương pháp BJH (m ² /g)	0,01	391,69	112,32
Đường kính lỗ xốp mao quản trung bình (nm)	10,99	2,14	2,78
Tổng thể tích mao quản trung bình (cm ³ /g)	0,00003	0,2097	0,0781

Kết quả hấp phụ ion Ni(II)

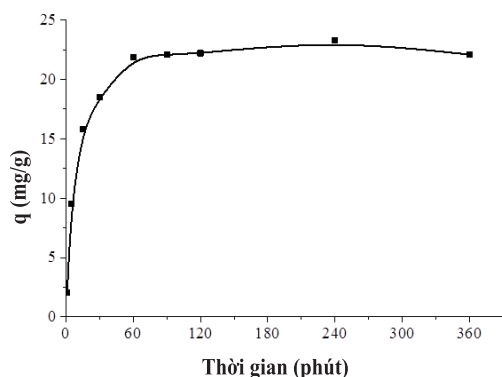
So sánh hiệu suất hấp phụ Ni(II) của các vật liệu CAB, AC và P-CAB: tiến hành so sánh hiệu suất hấp phụ của các vật liệu CAB, AC và P-CAB ở điều kiện nồng độ Ni(II) 100 mg/l, lượng chất hấp phụ 2 g/l, thời gian tiếp xúc 120 phút. Phân tích nồng độ Ni(II) sau khi hấp phụ, tính toán hiệu suất hấp phụ theo công thức (1). Hiệu suất hấp phụ Ni(II) của các vật liệu được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Hiệu suất hấp phụ Ni(II) trên các vật liệu khác nhau.

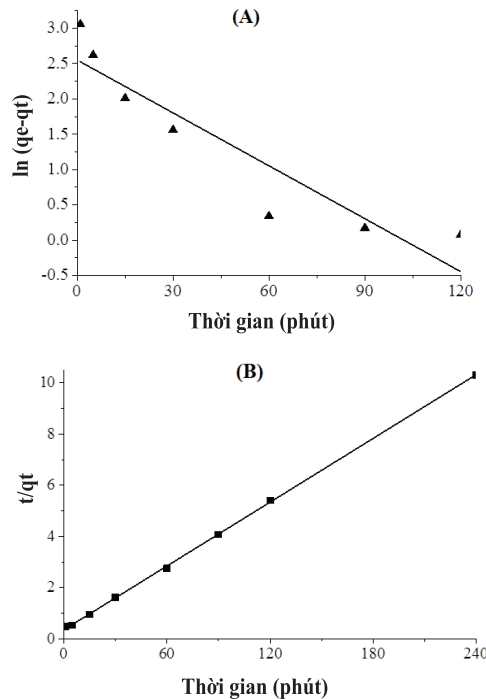
Kết quả cho thấy, P-CAB có hiệu suất hấp phụ cao nhất ~50%, AC có hiệu suất hấp phụ thấp nhất ~10%, CAB có hiệu suất hấp phụ ~30%. Như vậy, việc tạo độ xốp cho vật liệu đã cải thiện đáng kể hiệu suất hấp phụ Ni(II), mặc dù vật liệu kết hợp là AC có hiệu suất hấp phụ kim loại nặng kém. Tác nhân hấp phụ Ni(II) chủ yếu vẫn là các nhóm chức có trên bề mặt của alginate. Hiệu suất hấp phụ tăng cao có thể được giải thích là khi vật liệu có độ xốp cao đã giúp cho ion Ni(II) tiếp xúc nhanh và khuếch tán sâu vào trong cấu trúc của vật liệu, giúp việc bắt giữ ion Ni(II) vào trong vật liệu hiệu quả hơn.

Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ và động học hấp phụ: dung lượng hấp phụ ion Ni(II) được khảo sát tại pH 7, hàm lượng P-CAB là 2 g/l, nồng độ Ni(II) ban đầu là 100 mg/l, kết quả được trình bày ở hình 2.



Hình 2. Dung lượng hấp phụ Ni(II) trên P-CAB theo thời gian tiếp xúc.

Kết quả ở hình 2 cho thấy, dung lượng hấp phụ tăng nhanh trong khoảng thời gian từ 1 đến 60 phút, từ 2 lên 21 mg/g. Sau 60 phút, dung lượng hấp phụ gần như không tăng nữa, quá trình hấp phụ đạt cân bằng. Các dữ liệu thực nghiệm được phân tích theo 2 mô hình động học hấp phụ biểu kiến bậc 1 (3) và 2 (4). Đồ thị và các tham số của phương trình động học được biểu diễn ở hình 3 và bảng 2. Kết quả cho thấy phương trình động học biểu kiến bậc 2 phù hợp hơn để mô tả quá trình hấp phụ ion Ni(II) trên P-CAB bởi hệ số tương quan $R^2 \sim 1$ và dung lượng hấp phụ cân bằng $q_e \sim q_i$. Điều này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu trước của chúng tôi [21].

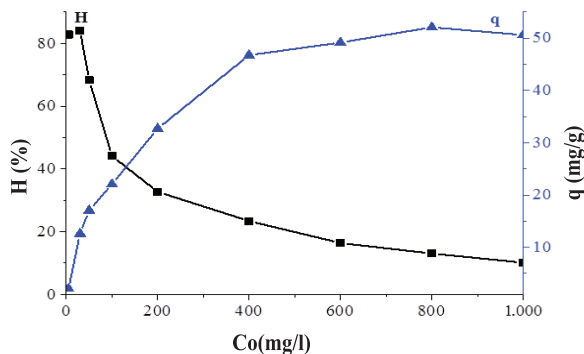


Hình 3. Động học hấp phụ Ni(II) bậc 1 (A) và 2 (B) trên P-CAB.

Bảng 2. Các tham số phương trình động học hấp phụ Ni(II) trên P-CAB.

q_{in} (mg/g)	Động học bậc nhất				Động học bậc 2		
	$k \times 10^2$ (phút ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2		$k \times 10^2$ (g/mg.phút)	q_e (mg/g)	R^2
23,28	2,49	12,81	0,8665		0,49	24,10	0,9997

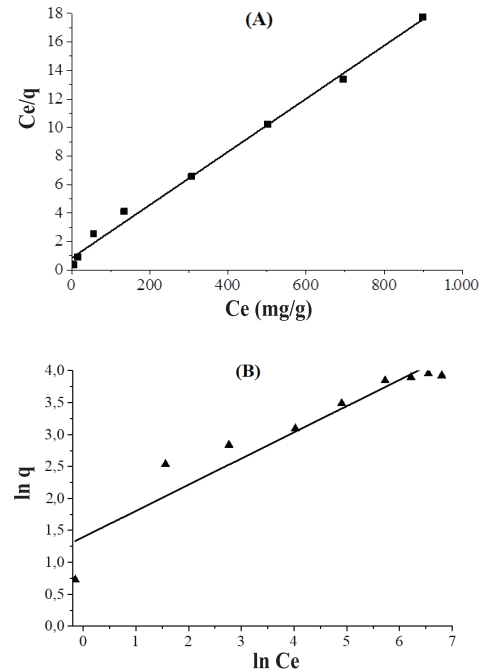
Ảnh hưởng của nồng độ Ni(II) ban đầu đến đẳng nhiệt hấp phụ: thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Ni(II) ban đầu đến hiệu suất và dung lượng hấp phụ được thực hiện với lượng chất hấp phụ là 2 g/l và pH 7. Nồng độ dung dịch Ni(II) ban đầu thay đổi từ 5 đến 1.000 mg/l. Kết quả biến thiên hiệu suất hấp phụ H và dung lượng hấp phụ q theo nồng độ Ni(II) được trình bày ở hình 4.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ Ni(II) ban đầu đến khả năng hấp phụ.

Kết quả thực nghiệm cho thấy, hiệu suất hấp phụ H giảm dần, dung lượng hấp phụ q tăng dần khi nồng độ Ni(II) ban đầu tăng. Khi nồng độ Ni(II) lớn hơn 400 mg/l thì q đạt cân bằng. Dữ liệu

thực nghiệm trên được sử dụng để phân tích theo 2 mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (5) và Freundlich (6). Dạng tuyến tính của 2 đường đẳng nhiệt hấp phụ được biểu diễn ở hình 5.



Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (A) và Freundlich (B).

Từ các đồ thị ở hình 5 có thể xác định được hệ số tương quan của phương trình hồi quy (R^2) và các thông số khác. Kết quả được trình bày ở bảng 3. Từ hằng số cân bằng hấp phụ K_L trong phương trình Langmuir có thể tính tham số R_L đối với mỗi nồng độ ban đầu C_0 của Ni(II). R_L phản ánh ái lực giữa ion Ni(II) với bề mặt của vật liệu, đặc trưng cho năng lượng của các tâm hấp phụ và liên quan đến nhiệt hấp phụ. Mô hình đẳng nhiệt không phù hợp khi $R_L > 1$; tuyến tính khi $R_L = 1$; phù hợp khi $0 < R_L < 1$ và không thuận nghịch khi $R_L = 0$.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Bảng 3. Các thông số của mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir và Freundlich.

Đẳng nhiệt Freundlich			Đẳng nhiệt Langmuir			
n	K_F	R^2	q_{max} (mg/g)	K_L	R_L	R^2
2,44	4,0346	0,9064	53,76	0,0222	0,90-0,04	0,9943

Kết quả bảng 3 cho thấy, quá trình hấp phụ Ni(II) của P-CAB phù hợp với mô hình đẳng nhiệt Langmuir (hệ số $R^2 > 0,99$). Dung lượng hấp phụ cực đại tính theo mô hình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir đạt 53,76 mg/g. Trong khoảng nồng độ khảo sát, R_L dao động trong khoảng 0-1, chứng tỏ quá trình hấp phụ diễn ra thuận lợi. So sánh với kết quả đã công bố trước của CAB [21], ta có thể thấy, dung lượng hấp phụ Ni(II) của P-CAB đã tăng gấp 8,3 lần (từ 6,48 lên 53,76 mg/g). Như vậy, việc tạo độ xốp cho alginate bằng cách kết hợp carbon hoạt tính và chất hoạt động bề mặt đã giúp cải thiện đáng kể dung lượng hấp phụ Ni(II). Đồng thời, việc ứng dụng P-CAB vào thực tế cũng dễ dàng hơn bởi có thể áp dụng mô hình xử lý dạng cột.

Kết luận

Đã chế tạo thành công hạt P-CAB trên cơ sở alginate kết hợp với carbon hoạt tính và chất hoạt động bề mặt SLS với diện tích bề mặt riêng đạt 160 m²/g, độ rộng mao quản là 2,78 nm. Quá trình hấp phụ Ni(II) bằng phương pháp hấp phụ tĩnh cho thấy, dữ liệu thực nghiệm tuân theo mô hình động học hấp phụ bậc 2 và đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir. Dung lượng hấp phụ cực đại đạt 53,76 mg/g tăng 8,3 lần so với hạt CAB không biến tính (6,48 mg/g).

LỜI CẢM ƠN

Công trình này được thực hiện trên cơ sở kinh phí từ đề tài khoa học và công nghệ cấp Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (mã số VAST.03.05/21-22). Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D.A. Duy, D.V. Khuong (2013), "The status of species diversity of seaweeds in surveyed islands in Vietnam sea", *Vietnam Journal of Marine Science and Technology*, **13**(2), pp.105-115.
- [2] F. Veglio, A. Esposito, A.P. Reverberi (2002), "Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models", *Hydrometallurgy*, **65**, pp.43-57.
- [3] Tae Young Kim, Hyung Ju Jin, Seung Sik Park, Seung Jai Kim, Sung Young Cho (2008), "Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate-activated carbon bead", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14**, pp.714-719.
- [4] F.A. Abu Al-Rub, M.H. El-Naas, F. Benyahia, I. Ashour (2004), "Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells", *Process Biochemistry*, **39**, pp.1767-1773.
- [5] T.W. Tzu, T. Tsuritani, K. Sato (2013), "Sorption of Pb(II), Cd(II), and Ni(II) toxic metal ions by alginate-bentonite", *Journal of Environmental Protection*, **4**, pp.51-55.
- [6] N. Mohammadi, H. Khani, V.K. Gupta, E. Amereh, S. Agarwal (2011), "Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material - kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Colloid and Interface Science*, **362**, pp.457-462.
- [7] M.F. Nasr, S.M.A. El-Ola, A. Ramadan, A. Hashem (2006), "A comparative study between the adsorption behavior of activated carbon fiber and modified alginate - Basic dyes adsorption", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **45**, pp.335-340.
- [8] L. Liu, Y. Wan, Y. Xie, R. Zhai, B. Zhanga, J. Liu (2012), "The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads", *Chemical Engineering Journal*, **187**, pp.210-216.
- [9] A.F. Hassana, A.M. Abdel-Mohsen, Moustafa M.G. Fouda (2014), "Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption", *Carbohydrate Polymers*, **102**, pp.192-198.
- [10] A.F. Hassana, A.M. Abdel-Mohsen, H. Elhadidy (2014), "Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads", *International Journal of Biological Macromolecules*, **68**, pp.125-130.
- [11] M.A. Khan, W. Jung, O.H. Kwon, Y.M. Jung, K.J. Paeng, S.Y. Cho, B.H. Jeon (2014), "Sorption studies of manganese and cobalt from aqueous phase onto alginate beads and nano-graphite encapsulated alginate beads", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**(6), pp.4353-4362.
- [12] Y. Ge, X. Cui, C. Liao, Z. Li (2017), "Facile fabrication of green geopolymer/alginate hybrid spheres for efficient removal of Cu(II) in water: batch and column studies", *Chemical Engineering Journal*, **311**, pp.126-134.
- [13] P. Parekh, A. Parmar, S. Chavda, P. Bahadur (2011), "Modified calcium alginate beads with sodium dodecyl sulfate and clay as adsorbent for removal of methylene blue", *Journal of Dispersion Science and Technology*, **32**, pp.1377-1387.
- [14] T.Y. Kim, H.J. Jin, S.S. Park, S.J. Kim, S.Y. Cho (2008), "Adsorption equilibrium of copper ion and phenol by powdered activated carbon, alginate bead and alginate-activated carbon bead", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **14**(6), pp.714-719.
- [15] B. Wang, B. Gao, A. Zimmerman, X. Lee (2018), "Impregnation of multiwall carbon nanotubes in alginate beads dramatically enhances their adsorptive ability to aqueous methylene blue", *Chemical Engineering Research and Design*, **133**, pp.235-242.
- [16] X. Lv, Y. Zhang, W. Fu, J. Cao, J. Zhang, H. Ma, G. Jiang (2017), "Zero-valent iron nanoparticles embedded into reduced graphene oxide-alginate beads for efficient chromium (VI) removal", *Journal of Colloid and Interface Science*, **506**, pp.633-643.
- [17] I. Nită, M. Iorgulescu, M.F. Spiroiu, M. Ghiurea, C. Petuc, O. Cintează (2007), "The adsorption of heavy ions on porous calcium alginate microparticles", *Analele Universității din București - Chimie, Anul XVI (serie nouă)*, **1**, pp.59-67.
- [18] S. Peretz, M.F. Spiroiu, D.F. Anghel, D. Bala, C. Stoian, G. Zgherea (2014), "Preparation of porous calcium alginate beads and their use for adsorption of O-nitrophenol from aqueous solutions", *Series in Micro and Nanoengineering*, **22**, pp.123-136.
- [19] R.R. Mallepally, I. Bernard, M.A. Marin, K.R. Ward, M.A. McHugh (2013), "Superabsorbent alginate aerogels", *J. of Supercritical Fluids*, **79**, pp.202-208.
- [20] N.P. Raval, P.U. Shah, N.K. Shah (2016), "Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: a review", *J. Environ. Manage.*, **179**, pp.1-20.
- [21] V.X. Minh, K.T.T. Dung, P.T. Lan, L.T.M. Hanh, N.T. Dung (2020), "Study on Ni(II) adsorption by calcium alginate beads", *Vietnam J. Chem.*, **58**(3), pp.358-363.

QUY ĐỊNH VỀ BÀI VIẾT ĐĂNG TẢI TRÊN TẠP CHÍ

Yêu cầu chung

Bài viết gửi đăng trên Tạp chí phải là bài viết nguyên thủy (chưa được công bố trước đó). Tác giả không được gửi đăng bài viết trên các tạp chí khác cho đến khi có quyết định xét duyệt của Ban Biên tập.

Bài báo dài không quá 10 trang (bao gồm cả bảng biểu, ghi chú, tài liệu tham khảo và phụ lục); font chữ: Times New Roman; cỡ chữ 13; khổ giấy A4, lề trên 2 cm, lề dưới 2 cm, lề trái 3 cm, lề phải 2 cm.

Bài viết gửi về Tòa soạn dưới dạng file mềm và bản in; có thể gửi trực tiếp đến Tạp chí (Phòng 507, số 113 Trần Duy Hưng, Cầu Giấy, Hà Nội) hoặc qua hòm thư điện tử, địa chỉ: khcnvn@most.gov.vn.

Tên bài báo

- Tên bài báo được viết bằng tiếng Việt và tiếng Anh, trên trang đầu của bài báo, không gạch chân hay viết nghiêng.

- Tên bài báo phải ngắn gọn, rõ ràng và phù hợp với nội dung bài báo.

- Phía dưới tên bài báo là tên tác giả không viết chức danh và học hàm, học vị. Nếu có nhiều tác giả làm việc ở các cơ quan khác nhau thì tên tác giả được đánh số (^{1,2,...}) ở phía trên. Dấu hoa thị (*) chỉ tác giả liên hệ, được viết ở cuối trang đầu tiên của bài báo.

Tóm tắt

Tóm tắt bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Nêu được mục đích, phương pháp nghiên cứu chính, kết quả nghiên cứu và kết luận chủ yếu. Từ khoá bằng cả tiếng Việt và tiếng Anh theo thứ tự alphabet. Chỉ số phân loại (theo hướng dẫn).

Dẫn nhập/đặt vấn đề

Định nghĩa vấn đề, tóm lược vấn đề nghiên cứu đã được công bố trong và ngoài nước, nêu mục tiêu nghiên cứu và giải thích sự lựa chọn đề tài và mục tiêu nghiên cứu để thấy được tính thời sự, tính khoa học và sự cần thiết của vấn đề nghiên cứu.

Đối tượng và phương pháp

Đối tượng nghiên cứu cần trình bày tiêu chuẩn lựa chọn, đặc điểm đối tượng nghiên cứu.

Phương pháp nghiên cứu cần nêu rõ cách tiếp cận nghiên cứu, loại hình nghiên cứu, phương pháp đo lường, công thức tính cỡ mẫu, phương pháp xử lý số liệu, mô tả kỹ các kỹ thuật tiến hành trong nghiên cứu; các quan điểm, lập luận, ý kiến tranh luận, các dẫn chứng...

Kết quả

Trình bày đầy đủ, khách quan các kết quả thu được sau nghiên cứu, các kết quả này phải phục vụ cho mục tiêu nghiên cứu. Các số liệu phải chính xác và khớp với nhau.

Phần kết quả nghiên cứu chỉ trình bày các kết quả nghiên cứu của đề tài, không giải thích, so sánh và bàn luận.

Bàn luận

Chủ yếu bàn luận các vấn đề liên quan đến mục tiêu đề tài.

Nhận xét, đánh giá một cách khách quan các kết quả nghiên cứu, có so sánh với các tác giả khác để khẳng định hoặc phủ định những hiểu biết đã có, qua đó nêu được những điểm mới và đóng góp của đề tài.

Dự báo hướng nghiên cứu tiếp và khả năng ứng dụng các kết quả nghiên cứu vào thực tiễn.

Kết luận

Nêu kết quả nghiên cứu chủ yếu của đề tài có tính khái quát liên quan đến mục tiêu nghiên cứu, đề xuất các vấn đề tiếp tục nghiên cứu.

Chú thích và tài liệu tham khảo

Chú thích được đánh số theo thứ tự xuất hiện (^{1,2,3...}) và được trình bày ngay ở cuối trang viết (footnote).

Các tài liệu tham khảo được đánh số theo thứ tự xuất hiện để chỉ dẫn chúng được trích dẫn ở đâu trong bài báo. Số thứ tự được đánh trong ngoặc vuông, ví dụ: [3] với 1 hoặc [2, 5, 7-9] với nhiều số chỉ dẫn.

Tác giả (Năm xuất bản), "Tên tài liệu được trích dẫn", *Tên nguồn*, **tập (số)**, pp<trang đầu-trang cuối>

Tác giả: là tác giả/các tác giả của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Năm xuất bản: năm xuất bản của tài liệu được tham khảo, trích dẫn.

Tên tài liệu được trích dẫn: là tên bài báo, chương/phần sách...

Tên nguồn có thể là tên tạp chí, tên sách, hay tên tài liệu gốc của tài liệu được trích dẫn (phần này được in nghiêng).

Tập (số): dành cho nguồn trích là tạp chí, sách hoặc các xuất bản phẩm khác (phần này **in đậm**).

Trang đầu-trang cuối là số thứ tự các trang phản ánh nơi cư trú của tài liệu được trích dẫn trong tài liệu nguồn.

Chú ý: nếu có ≥ 2 tài liệu tham khảo do cùng 1 tác giả/nhóm tác giả, cùng năm công bố, thì các tài liệu tham khảo này cần được đánh dấu a, b... sau năm xuất bản (ví dụ: 1986a).

Nếu có một số tài liệu tham khảo trong cùng 1 bài báo được trích dẫn có số trang khác nhau thì cần trích dẫn thêm số trang, ví dụ: Kitchen (1982, p 39).

Các yêu cầu khác

- Bài viết không đạt yêu cầu, Tòa soạn không trả lại bản thảo.

- Bài viết chỉ được đăng khi phản biện nhận xét về chất lượng bài báo đồng ý cho đăng.

- Bản quyền: tác giả đồng ý trao bản quyền bài viết (bao gồm cả phần tóm tắt) cho Ban Biên tập Tạp chí.

PHÂN LOẠI LĨNH VỰC KHOA HỌC

1. Khoa học tự nhiên

- 1.1. Toán học và thống kê
- 1.2. Khoa học máy tính và thông tin
- 1.3. Vật lý
- 1.4. Hóa học
- 1.5. Khoa học trái đất và môi trường
- 1.6. Khoa học sự sống
- 1.7. Khoa học nano
- 1.8. Khoa học tính toán
- 1.9. Các lĩnh vực khác của khoa học tự nhiên

2. Khoa học kỹ thuật và công nghệ

- 2.1. Kỹ thuật dân dụng; kỹ thuật kiến trúc; kỹ thuật xây dựng; kỹ thuật kết cấu và đô thị; kỹ thuật giao thông vận tải; kỹ thuật thủy lợi; kỹ thuật địa chất công trình
- 2.2. Kỹ thuật điện, kỹ thuật điện tử, kỹ thuật thông tin
- 2.3. Kỹ thuật cơ khí, chế tạo máy
- 2.4. Kỹ thuật hóa học
- 2.5. Kỹ thuật vật liệu và luyện kim
- 2.6. Kỹ thuật y học
- 2.7. Kỹ thuật môi trường
- 2.8. Công nghệ sinh học công nghiệp
- 2.9. Công nghệ nano
- 2.10. Kỹ thuật thực phẩm và đồ uống
- 2.11. Các lĩnh vực khác của khoa học kỹ thuật và công nghệ

3. Khoa học y - dược

- 3.1. Y học cơ sở
- 3.2. Y học lâm sàng
- 3.3. Y học dự phòng
- 3.4. Dược học
- 3.5. Các lĩnh vực khác của Y - dược học

4. Khoa học nông nghiệp

- 4.1. Trồng trọt
- 4.2. Chăn nuôi
- 4.3. Thú y
- 4.4. Lâm nghiệp
- 4.5. Thủy sản
- 4.6. Công nghệ sinh học trong nông nghiệp, thủy sản
- 4.7. Các lĩnh vực khác của khoa học nông nghiệp

5. Khoa học xã hội và nhân văn

- 5.1. Tâm lý học
- 5.2. Kinh tế và kinh doanh
- 5.3. Khoa học giáo dục
- 5.4. Xã hội học
- 5.5. Pháp luật
- 5.6. Khoa học chính trị
- 5.7. Địa lý kinh tế và xã hội
- 5.8. Thông tin đại chúng và truyền thông
- 5.9. Lịch sử và khảo cổ học
- 5.10. Ngôn ngữ học và văn học
- 5.11. Triết học, đạo đức và tôn giáo
- 5.12. Nghiên cứu về khu vực và quốc tế
- 5.13. Các lĩnh vực khác của khoa học xã hội và nhân văn

TẠP CHÍ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Vietnam Journal of Science and Technology - MOST

Volume 63 - Number 11DB - November 2021

Lời nói đầu.

Nghiên cứu lý thuyết khả năng hấp phụ 2,4-dichlorophenoxyacetic acid trên carbon hoạt tính biến tính bởi Fe và Ag.

Nguyễn Thủy Hằng, Phạm Thị Bé, Nguyễn Thị Kim Giang, Nguyễn Hoàng Hào, Nguyễn Hồng Anh, Nguyễn Thị Thu Hà

Phân tích đặc tính của rác thải vi nhựa trong trầm tích bãi biển vùng duyên hải Việt Nam: Nghiên cứu ban đầu tại Đà Nẵng.

Đỗ Văn Mạnh, Đặng Thị Thom, Lê Xuân Thanh Thảo, Nguyễn Duy Thành, Huỳnh Đức Long, Nguyễn Thị Linh, Đoàn Thị Thùy Linh, Vũ Đình Ngo, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt

Nghiên cứu xác định chỉ số COD, TOC theo phương pháp đo quang vùng tử ngoại và ứng dụng theo dõi quá trình phân hủy potassium hydrogen phthalate bằng hệ oxy hoá $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCO}_3^-$.

Nguyễn Thị Bích Việt, Nguyễn Bích Ngân, Trần Thị Thêu, Vũ Thị Dịu

Sự phân bố theo không gian của asen trong nước dưới đất ở khu vực tây bắc Hà Nội.
Vũ Thị Duyên, Trần Thị Mai, Phạm Thị Kim Trang, Vi Mai Lan, Đào Mạnh Phú, Phạm Hùng Việt, Dieke Postma

Mức độ ô nhiễm Bisphenol A trong nước mặt của hệ thống sông hồ thuộc trung tâm thành phố Hà Nội.

Nguyễn Thúy Ngọc, Trương Thị Kim, Phan Thị Lan Anh, Phùng Thị Vi

Phát triển phần mềm tính nồng độ trong hệ đệm hỗ trợ chuẩn bị dung dịch điện ly nền trong phân tích bằng phương pháp điện di mao quản.

Nguyễn Thanh Đàm, Nguyễn Thị Phúc, Vũ Minh Tuấn

Nghiên cứu tổng hợp hệ vật liệu hấp phụ - xúc tác quang $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /diatomit ứng dụng xử lý chất màu hữu cơ Rhodamine B.

Nguyễn Minh Tuấn, Nguyễn Thị Mơ, Phùng Thị Lan, Nguyễn Văn Tiến, Nguyễn Hoàng Hào, Lê Minh Cẩm, Nguyễn Ngọc Hà

Tổng hợp vật liệu lai ghép dạng $\text{Z g-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ có hoạt tính quang xúc tác cao trong vùng ánh sáng nhìn thấy.

Mai Hùng Thanh Tùng, Đoàn Thị Hồng Ngọc, Nguyễn Ngọc Kim Tuyền, Đỗ Minh Thế, Cao Văn Hoàng, Nguyễn Thị Diệu Cẩm

Cảm biến huỳnh quang độ nhạy cao để phát hiện ion Al^{3+} dựa trên phức chất Eu(III)- β -diketon.

Đinh Thị Hiền, Phan Thị Mai Hương, Nguyễn Đức Mạnh, Nguyễn Lưu Tùng Quân

Tổu ưu hóa quy trình phân tích đồng thời phenol và một số dẫn xuất clophenol bằng phương pháp điện di mao quản sử dụng detector huỳnh quang.

Nguyễn Mạnh Huy, Dương Hồng Anh, Phạm Hùng Việt

Nghiên cứu khả năng chuyển pha của hắc ín than đá và sản phẩm cacbon hóa từ chúng dưới tác dụng của nhiệt, ứng dụng trong chế tạo vật liệu cacbon tổ hợp.

Đào Thế Nam, Vũ Minh Thành, Đoàn Tuấn Anh, Vũ Thị Thao

Tổng hợp CuFe trên nền điện cực Cu định hướng làm xúc tác có hoạt tính cao cho phản ứng khử nitrat bằng phương pháp điện hóa.

Hoàng Thị Hương Thảo, Trương Thị Bình Giang, Nguyễn Thị Ngọc Bích, Dương Tuấn Hưng, Vũ Đức Lợi

Nghiên cứu ảnh hưởng của các thành phần đến tính chất của hạt nhựa compound chống cháy trên cơ sở polyetylen.

Trần Vũ Thắng, Hoàng Thị Phương, Dương Ngô Vù, Đào Thị Phương Hồng

Nghiên cứu phát triển thiết bị đánh giá độ ổn định của phân bón hữu cơ dựa trên phương pháp xác định lượng oxy tiêu thụ theo nguyên tắc đo áp suất.

Nguyễn Thanh Đàm, Nguyễn Cảnh Việt, Phùng Thị Vi, Tạ Thị Thảo, Dương Hồng Anh, Jean-Luc Vassel, Phạm Hùng Việt

Tổng hợp vật liệu xúc tác quang $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ ứng dụng xử lý kháng sinh amoxicillin trong môi trường nước.

Trần Thị Thu Phương, Đinh Mỹ Ngọc Trâm, Phạm Thị Yến Nhi, Nguyễn Vũ Ngọc Mai, Nguyễn Thị Thanh Bình, Lê Thị Cẩm Nhung, Cao Văn Hoàng, Nguyễn Thị Diệu Cẩm

Chế tạo composit xốp trên cơ sở alginate để cải thiện khả năng hấp phụ Ni(II).
Vũ Xuân Minh, Phạm Thị Lan, Lê Thị Mỹ Hạnh, Nguyễn Tuấn Dung

1 Preface.

2 Fe and Ag supported on activated carbon as an effective adsorbent for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid treatment: a theoretical study.

Thuy Hang Nguyen, Thi Be Pham, Thi Kim Giang Nguyen, Hoang Hao Nguyen, Hong Anh Nguyen, Thi Thu Ha Nguyen

7 Characterisation of microplastic debris in beach sediment of the coastal zone in Vietnam: a preliminary study in Da Nang.

Van Manh Do, Thi Thom Dang, Xuan Thanh Thao Le, Duy Thanh Nguyen, Duc Long Huynh, Thi Linh Nguyen, Thi Thuy Linh Doan, Dinh Ngo Vu, Hong Anh Duong, Hung Viet Pham

14 COD, TOC determination using UV spectrophotometry and its application to monitor the potassium hydrogen phthalate degradation by $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HCO}_3^-$ oxidation system.

Thi Bich Viet Nguyen, Bich Ngan Nguyen, Thi Theu Tran, Thi Diu Vu

19 Spatial distribution of arsenic in groundwater in the northwestern Hanoi.

Thi Duyen Vu, Thi Mai Tran, Thi Kim Trang Pham, Mai Lan Vi, Manh Phu Dao, Hung Viet Pham, Dieke Postma

24 Contamination level of Bisphenol A in surface water from urban rivers and lakes of Hanoi city.

Thuy Ngoc Nguyen, Thi Kim Truong, Thi Lan Anh Phan, Thi Vi Phung

29 Software development for calculating concentration in a buffer to the preparation of background electrolyte in the analytical method of capillary electrophoresis.

Thanh Dam Nguyen, Thi Phuc Nguyen, Minh Tuan Vu

35 Study on the adsorption-photocatalysis properties of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /diatomite in the treatment of colour organic compound Rhodamine B.

Minh Tuan Nguyen, Thi Mo Nguyen, Thi Lan Phung, Van Tien Nguyen, Hoang Hao Nguyen, Minh Cam Le, Ngoc Ha Nguyen

42 Synthesis of Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{V}_2\text{O}_5$ photocatalyst with high activity under visible light.

Hung Thanh Tung Mai, Thi Hong Ngoc Doan, Ngoc Kim Tuyen Nguyen, Minh The Do, Van Hoang Cao, Thi Dieu Cam Nguyen

47 A highly sensitive fluorescent sensor for Al^{3+} detection based on luminescent Eu(III)- β -diketonate complexes.

Thi Hien Dinh, Thi Mai Huong Phan, Duc Manh Nguyen, Luu Tung Quan Nguyen

51 Optimisation of analytical conditions for simultaneous determination of phenol and chlorophenols by capillary electrophoresis with indirect laser-induced fluorescence detection.

Manh Huy Nguyen, Hong Anh Duong, Hung Viet Pham

56 Study of the phase transition ability of coal tar pitch and their coke products under the influence of temperature used to synthesise carbon composite materials.

The Nam Dao, Minh Thanh Vu, Tuan Anh Doan, Thi Thao Vu

60 Study on electrodeposited CuFe film on Cu electrode as an efficient catalyst for electrochemical reduction of nitrate.

Thi Huong Thao Hoang, Thi Binh Giang Truong, Thi Ngoc Bich Nguyen, Tuan Hung Duong, Duc Loi Vu

66 Influence of ingredients on the properties of the flame retardant compound based on polyethylene.

Vu Thang Tran, Thi Phuong Hoang, Ngo Vu Duong, Thi Phuong Hong Dao

70 Study on development of a device for assessment compost stability based on the determination of oxygen consumption using pressure measurement.

Thanh Dam Nguyen, Canh Viet Nguyen, Thi Vi Phung, Thi Thao Ta, Hong Anh Duong, Jean-Luc Vassel, Hung Viet Pham

75 Synthesis of $\text{WO}_3/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ photocatalyst applying for the treatment of amoxicillin antibiotics under visible light.

Thi Thu Phuong Tran, My Ngoc Tram Dinh, Thi Yen Nhi Pham, Vu Ngoc Mai Nguyen, Thi Thanh Binh Nguyen, Thi Cam Nhung Le, Van Hoang Cao, Thi Dieu Cam Nguyen

80 Fabrication of porous composites based on alginate to improve the adsorption capacity of Ni(II).

Xuan Minh Vu, Thi Lan Pham, Thi My Hanh Le, Tuan Dung Nguyen