

# TÁCH GIỮ KIM LOẠI NẶNG CHÌ, ĐỒNG, NIKEN, CRÔM VÀ THÔRI TỪ DUNG DỊCH MÔI TRƯỜNG AXIT YẾU BẰNG CỘT AXIT HUMIC

Bùi Duy Cam

*Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG Hà Nội*

Phạm Văn Tình

*Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Quốc gia*

## 1. Mở đầu

Việc xử lý các nguồn nước bị nhiễm độc bởi ion kim loại nặng và phóng xạ luôn là vấn đề được quan tâm giải quyết. Vì khả năng tạo phức mạnh với các ion kim loại nên axit humic đã được sử dụng để làm sạch nước. I.V. Aleksandrov đã dùng zeolit có chứa axit humic (từ 0,5-10% về khối lượng) để hấp thụ các ion Cu (II), Pb (II), Hg (II), Co (II), Cd (II) và cho thấy khả năng hấp thụ có thể tăng lên hàng chục lần [1]. Một số tác giả khác cũng đã nghiên cứu khả năng sử dụng axit humic để tách các nguyên tố siêu Uran và một số chất độc hữu cơ khác [2, 3, 4].

Trong các công trình trước [5, 6] chúng tôi đã nghiên cứu khả năng tách giữ một số kim loại nặng bằng axit humic trong điều kiện tĩnh. Nhằm hướng tới áp dụng thực tế, công trình này sẽ trình bày kết quả nghiên cứu khả năng tách các ion kim loại nặng và phóng xạ bằng cột trao đổi có chứa axit humic – một chế phẩm được tách và làm sạch từ than bùn của Việt nam.

## 2. Thực nghiệm

Dung dịch các muối Pb (II), Cu (II), Ni (II), Cr (III) và Th (IV) được pha từ các muối tương ứng là  $Pb(NO_3)_2$ ,  $CuSO_4$ ,  $Ni(NO_3)_2$ ,  $Cr_2(SO_4)_3$  và  $Th(NO_3)_4$ . Trong thí nghiệm, cần chuẩn bị dung dịch gốc các muối trên có nồng độ 1mg  $Me^{n+}/ml$ . Sau đó, xác định lại nồng độ của các dung dịch gốc đã chuẩn bị bằng phương pháp chuẩn độ tạo phức sau đây: Xác định nồng độ dung dịch Cu (II) bằng chuẩn độ nóng với chỉ thị PAN ở pH=5; xác định nồng độ dung dịch Pb (II) và Th (IV) với chỉ thị Xylen da cam ở pH tương ứng là 5 và 3; xác định nồng độ của dung dịch Ni (II) và Cr (III) bằng cách chuẩn độ ngược lượng dư EDTA với dung dịch chuẩn Pb (II) và Th(IV) tương ứng.

Các hoá chất được dùng trong thí nghiệm đều có độ sạch tinh khiết phân tích (PA), trừ axit humic sẽ được nói tới ở phần sau. Axit humic ở đây được tách ra từ than bùn của Việt Nam và được tinh chế cẩn thận để loại các tạp chất, đặc biệt là các ion kim loại nặng. Nồng độ các ion kim loại được xác định trên máy hấp thụ

nguyên tử SHIMADZU AA - 6601F và máy so màu JENWAY 6400. Cột tách ở đây là cột thuỷ tinh có kích thước 50x1,4 cm.

### **1. Tách axit humic từ than bùn**

Than bùn được xử lý nhiều lần với axit, kiềm rồi lại với axit. Cuối cùng rửa sạch chế phẩm thu được nhiều lần bằng nước cất để  $pH \approx 2,0$ . Sau đó hong khô rồi sấy ở nhiệt độ  $\leq 80^{\circ}C$ .

### **2. Chuẩn bị cột axit humic**

Axit humic được nghiền và rây, lấy cỡ hạt 0,5mm. Cho 5g axit humic tách được ở trên vào cột thuỷ tinh có đường kính 1,4cm.

Để nghiên cứu khả năng tách giữ các ion kim loại  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  và  $Th^{4+}$  trên cột axit humic, chúng tôi đã chuẩn bị dung dịch hỗn hợp chứa các ion nói trên có cùng nồng độ là  $10\mu g/ml$ .

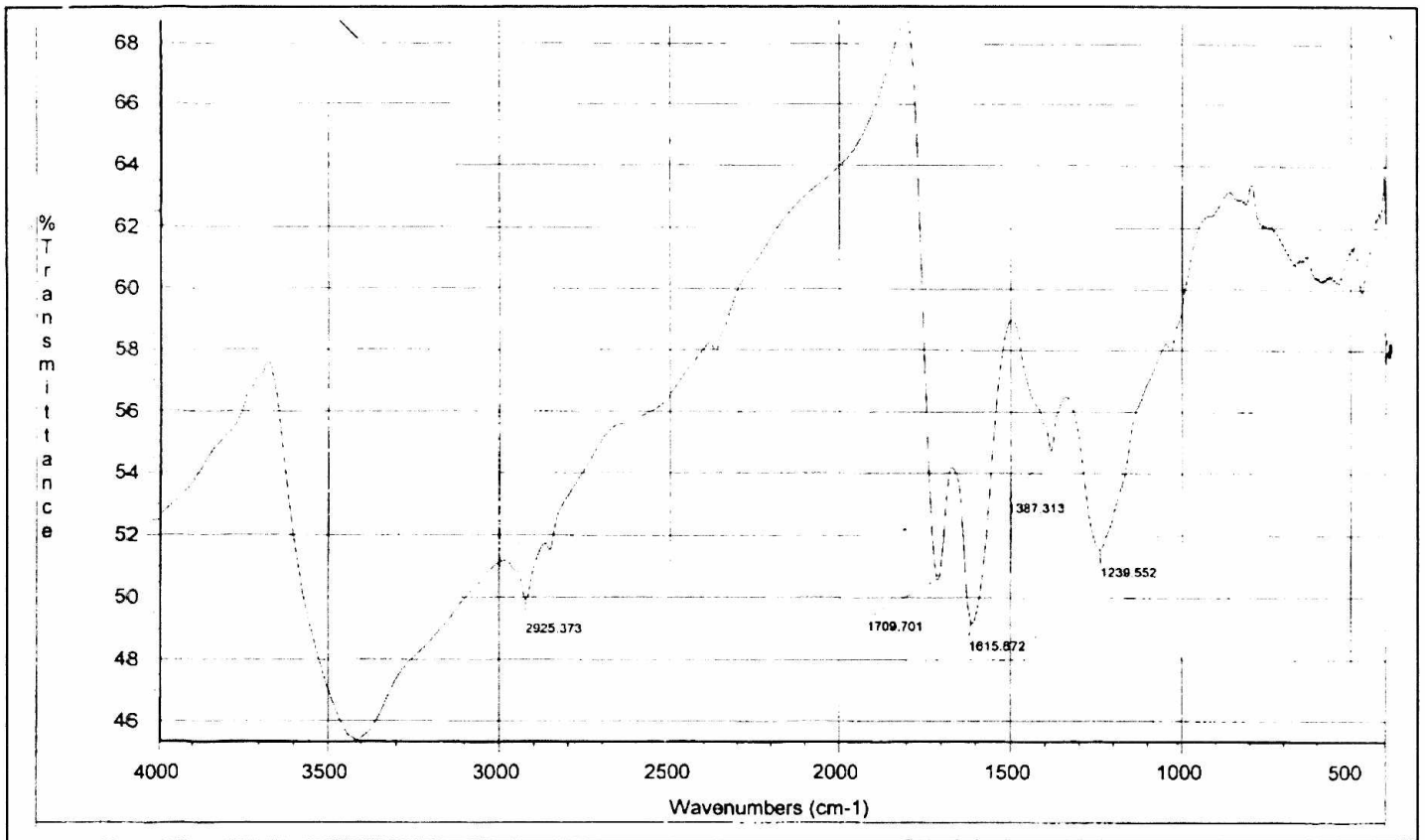
Đội 500ml dung dịch hỗn hợp 5 nguyên tố nói trên qua cột và cho dung dịch chảy ra với tốc độ 1ml/phút. Thu dung dịch chảy ra thành từng phân đoạn, mỗi phân đoạn 100ml. Điều chỉnh pH của dung dịch đội qua cột nhờ đệm axetat và đo giá trị pH trên máy đo pH Denver. Khoảng pH nghiên cứu từ 3÷5.

Nồng độ của các ion Pb (II), Cu (II), Ni (II), Cr (III) được xác định bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử. Nồng độ ion Th (IV) được xác định bằng phương pháp đo màu với thuốc thử Arsenazo (III) trong môi trường axit HCl 4M trên máy JENWAY 6400. Việc xác định ion Th (IV) cơ bản dựa theo [7] nhưng đã được kiểm tra lại với hệ dung dịch hỗn hợp các nguyên tố nghiên cứu (kể cả với mẫu trắng là nước rửa axit).

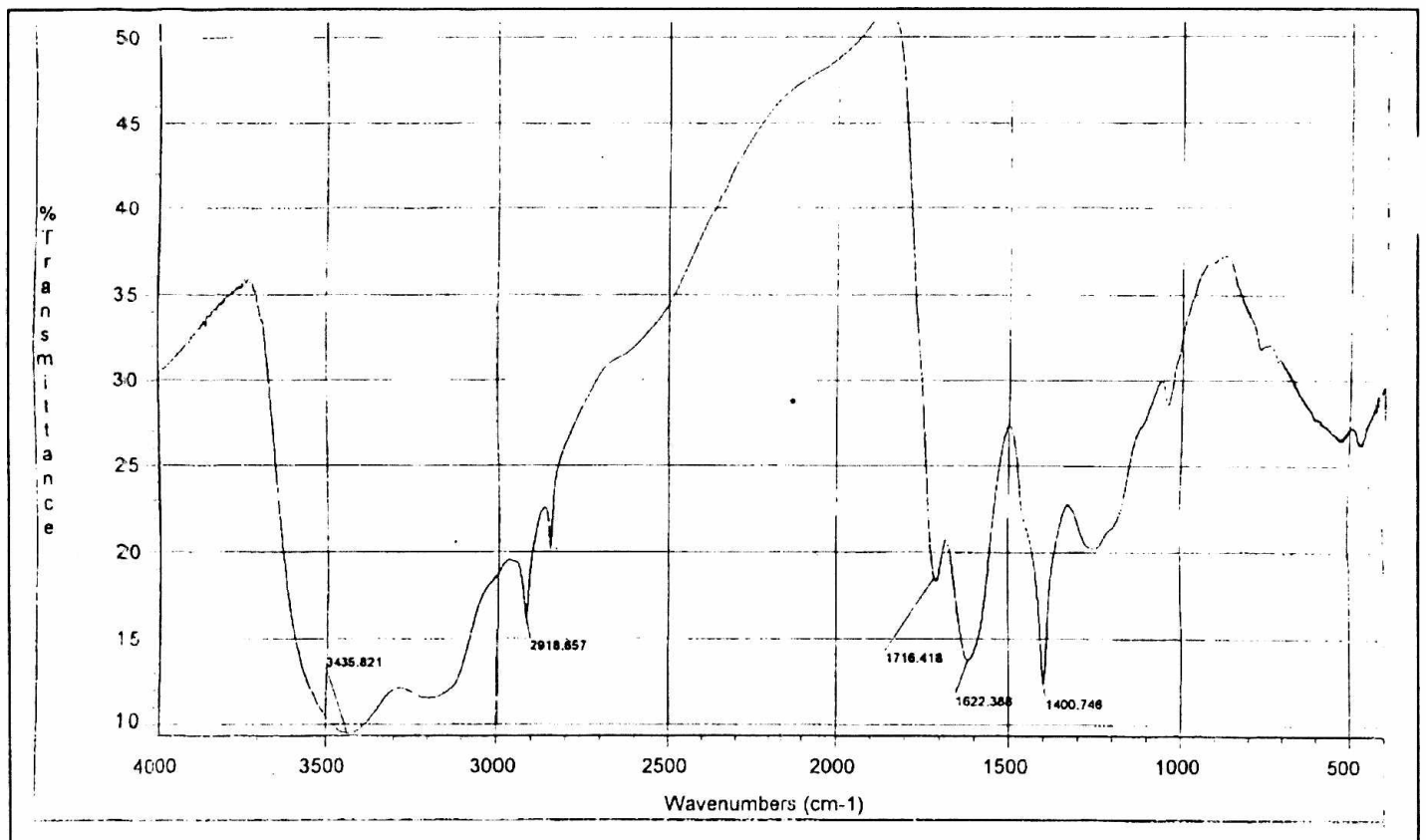
### **3. Kết quả và thảo luận**

Để đánh giá khả năng sử dụng axit humic tách được từ than bùn của Việt Nam vào việc xử lý môi trường, chúng tôi đã tiến hành phân tích nhiệt mẫu sản phẩm thu được. Kết quả cho thấy, trên phổ nhiệt của nó có pic mất nước ẩm 8 ở vùng  $71^{\circ}C$  (trên nữa thì phải đến vùng  $332^{\circ}C$  mới lại có pic phân huỷ tiếp và cuối cùng chỉ còn pic thiêu cháy ở  $555^{\circ}C$ ). Hàm lượng axit trong chế phẩm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ oxy hoá-khử ( $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$ ) và có giá trị đạt đến 95,8%. Mặt khác khi nung thiêu cẩn thận chế phẩm đến  $850^{\circ}C$ , hàm lượng tro còn lại khoảng 4,2% (tro là chất bột màu trắng tựa cao lanh).

Phổ hồng ngoại của axit humic điều chế bằng phương pháp trên được minh hoạ trên hình 2. Nếu so sánh với phổ cùng loại của mẫu axit humic được chế tách lại từ hoá phẩm Natri humat/axit humic của hãng ALDRICH (hình 1) chúng tôi thấy axit humic được tách từ than bùn của Việt Nam có thành phần nhóm chức khá giống với axit humic của hãng ALDRICH. Trên phổ hồng ngoại của cả 2 loại axit humic đều có một số dải hấp thụ chính đại diện cho các nhóm chức hoặc mối liên kết như trong công trình [3].



Hình 1. Phổ hồng ngoại của axit humic được tách chế lại từ hoá phẩm natri humat/ axit humic của hãng ALDRICH



Hình 2. Phổ hồng ngoại của axit humic (~ 100%) tách từ than bùn Việt Nam (mẫu trộn với KBr)

**Bảng 1.** Những dải hấp thụ hồng ngoại chính dễ thấy nhất của vật liệu humic [3].

Dải tần số ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nhóm chức/ liên kết tương ứng
3400	- OH có liên kết hydro
2900	C – H béo hoá trị
1725	C=O hoá trị
1620	C – C thơm
1400	COO <sup>-</sup>

Để đánh giá hiệu suất tách giữ kim loại ở trên cột, chúng tôi đã tiến hành xác định nồng độ của các ion kim loại có trong các phân đoạn thu được sau khi dung dịch chảy qua cột. Các dung dịch ban đầu được điều chỉnh pH để có các giá trị 3, 4 và 5. Hiệu suất hấp thụ trên cột của các ion trong các dung dịch có độ pH khác nhau được chỉ trên bảng 2.

**Bảng 2.** Khả năng tách giữ các ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  trên cột axit humic

Ion trong dung dịch (10 $\mu\text{g/ml}$ )	PH	Hiệu suất hấp thụ trên cột (%)				
		1	2	3	4	5
$\text{Cu}^{2+}$	3	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
	4	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
	5		98,0			
$\text{Pb}^{2+}$	3	99,9	99,9	99,9	99,9	99,7
	4	99,9	99,8	99,8	99,8	99,4
	5		99,8			
$\text{Ni}^{2+}$	3	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
	4	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
	5		99,9			
$\text{Cr}^{3+}$	3	84,7	91,9	84,1	85,6	83,7
	4	94,4	91,6	93,3	93,1	91,3
	5		92,6			
$\text{Th}^{4+}$	3	99,0	99,0	99,0	95,0	99,0
	4	99,0	99,0	99,0	98,0	92,0
		(Không xác định được)				

Kết quả cho thấy, trong điều kiện nghiên cứu, cả 3 ion kim loại hoá trị 2 là Cu, Pb, Ni đều bị axit humic giữ lại trên cột gần như hoàn toàn ( $\geq 99\%$ ). Thực tế phân tích bằng phương pháp đo phổ hấp thụ nguyên tử thì ở nhiều phân đoạn, độ hấp thụ A (tương ứng với nồng độ kim loại) rất nhỏ và gần như trùng với mẫu trắng là nước

rửa axit humic. Suy rộng ra với các kim loại hoá trị 2 khác cùng nhóm như Zn, Cd, Hg thì khả năng tách cũng sẽ tương tự. Điều này phù hợp với kết quả nghiên cứu của Liu, Aiguo [8]. Giá trị pH và lực ion của dung dịch có ảnh hưởng mạnh đến sự hấp phụ của kim loại lên axit humic. Axit humic có khả năng tạo thành phức mạnh với kim loại mà đặc biệt là với Cu (II) và Pb (II). Lực liên kết của các ion kim loại này trong phức chất với axit humic giảm theo trật tự  $Pb \approx Cu > Cd$ . Khả năng trao đổi của cột axit humic với các kim loại nặng là khá lớn nhưng cũng giảm theo trật tự trên.

Với ion Th (IV) – một đại diện cho các nguyên tố phóng xạ thì hiệu suất thu giữ nó bởi cột axit humic cũng khá tốt, đạt từ 92 – 99%. Riêng với ion Cr (III), khả năng bị giữ lại trên cột có kém hơn so với 4 ion trên. Điều này có lẽ là do tốc độ phản ứng của ion này với axit humic chậm hơn phản ứng của những ion khác. Một vài tác giả cũng đã nhận thấy phản ứng tạo phức của axit humic với các ion kim loại thường có tốc độ rất chậm. Điều đó đã có ảnh hưởng đến khả năng trao đổi của cột. Mặc dù thấp hơn các ion khác nhưng hiệu quả tách giữ Cr (III) trên cột cũng đạt giá trị 84-94%.

Sau khi đã qua cột, pH của dung dịch giảm rõ rệt. Thực nghiệm cho thấy dù cột axit humic đã được rửa bằng nước nhiều lần đến khi nước rửa có pH=3,6–3,8 nhưng khi cho các dung dịch hỗn hợp kim loại có pH=4 chảy qua cột thì các dung dịch thu được sau khi qua cột đều có pH=2,8–3,0. Điều này chắc hẳn là do phản ứng tạo phức mà ion kim loại đã thay thế ion hydro ở các nhóm –OH và –COOH của axit humic.

So sánh khả năng hấp thụ của cột với các dung dịch có giá trị pH khác nhau chúng ta thấy rằng ở pH=4, khả năng hấp thụ tốt hơn ở pH=3 và pH=5.

## 1. Kết luận

Axit humic được tách từ than bùn của Việt Nam có thành phần như mọi axit humic điển hình khác. Đây là loại vật liệu có khả năng tách rất tốt các kim loại từ dung dịch loãng có môi trường axit yếu (pH=3 ÷ 4). Khi cho dung dịch chứa các kim loại nặng chảy qua cột axit humic thì có khoảng 99% ion Pb(II) , Cu(II);92-98% ion Th (IV) và 84-94% ion Cr(III) bị tách giữ lại trên cột. Kết quả nghiên cứu đã mở ra khả năng sử dụng axit humic từ than bùn của nước ta để làm sạch các nguồn nước bị ô nhiễm kim loại nặng và phóng xạ. Phương pháp này thuận tiện cho việc xử lý các nguồn nước thải có môi trường axit và có nồng độ kim loại không quá lớn.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. I.V. Aleksandrov, G.I. Kandelaki, Zeolite-humic sorbents for effluent purification, *Khimiya Trerdogo Toplica Rossiiskaya Akademiya Nauk*, Vol 28. No 4-5(1994), pp. 136-141.

2. Robert A. Bulman et al., Investigations of the uptake of transuranic radionuclides by humic and furic acids chemically immobilized on silicagel and their competitive release by complexing agents, *Waste management*, Vol 17 No 4(1997) pp .191-199.
3. B.K. Afghan, A.S.Y Chan, *Analysis of organic trace in the aquatic environment*. C.R.S. Press, Boca Raton, Florida. Chapter 9, 1989, pp.326-327.
4. Yates, Leland M. III., Von Wandruszka, Ray, Decontamination of polluted water by treatment with a crude humic acid blend, *Environmental science and Technology*, Volum 33, issue 12(1999), pp 2076-2080.
5. Phạm Văn Tinh, Lưu Minh Đại, Kết tủa các ion Th(IV) và Pb(II) bằng axit humic, *Tạp chí Hoá học*, T35, Số 2(1997), tr. 66-69.
6. Bùi Duy Cam, Phạm Văn Tinh, Khả năng tách các ion Co(II), Mn(II) và U(VI) từ dung dịch nước bằng axit humic, *Tạp chí Khoa học, ĐHQG HN*, T.14, Số 4(1998), tr. 8-13.
7. А.И.Бусев, в.Г.Тицова, в.М.Иъанов. Руководство по аналитической химии редких Элементов. "Химия"—Москва. Стр 108-112(1978).
8. Liu, Aiguo, Gonzaler, Richard D, Modeling adsorption of Copper (II), Cadmium (II) and Lead (II) on purified humic acid, *Langmuir*, Vol 16, Issue 8(2000) pp. 3902 –3090.

VNU. JOURNAL OF SCIENCE, Nat., Sci., & Tech., T.XVIII, N<sub>0</sub>4, 2002

## SIMULTANEOUS REMOVAL OF HEAVY METAL IONS, LEAD, COPPER, NICKEN, CHROME AND THORIUM BY HUMIC ACID PACKED COLUMN

**Bui Duy Cam**

*College of Science, VNU*

**Pham Van Tinh**

*Institue of Chemistry, NCST*

Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  from aqueous solution by humic acid was investigated. The results show that, 99% ions Pb(II) and Cu(II), 92-98% ions Th(IV) and 84-94% Ions Cr (III) were removed by the humic acid packed column from their dilute solution with optimum pH = 4.