BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

BÙI THỊ THƯ

NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VÀ BIỆN PHÁP XỬ LÍ XIANUA TRONG NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC VÀ SINH HỌC

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

HÀ NỘI - 2016

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM HÀ NỘI

----------ꕥ📖ꕥ----------

BÙI THỊ THƯ

NGHIÊN CỨU PHÂN TÍCH XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG VÀ BIỆN PHÁP XỬ LÍ XIANUA TRONG NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC VÀ SINH HỌC

Chuyên ngành: Hóa phân tích
Mã số: 62.44.01.18

LUẬN ÁN TIẾN SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học:
PGS. TS. Đào Văn Bảy
PGS. TS. Đặng Xuân Thư

HÀ NỘI - 2016

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của PGS. TS Đào Văn Bảy và PGS.TS Đặng Xuân Thư. Các kết quả được viết chung với các đồng nghiệp khác đã được sự đồng ý khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả của luận án là trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ công trình nào khác.

LỜI CẢM ƠN

Luận án này được hoàn thành tại phòng thí nghiệm Hóa Phân tích và phòng thí nghiệm Hóa Môi trường - Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội. Với lòng kính trọng và biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cám ơn PGS.TS Đào Văn Bảy và PGS.TS Đặng Xuân Thư đã trực tiếp tận tình hướng dẫn và giúp đỡ em trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu.

Em xin chân thành cám ơn các thầy cô trong bộ môn Hóa Phân tích, bộ môn Hóa Môi trường cùng các thầy cô trong Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã giúp đỡ, tạo điều kiện tạo thuận lợi cho em trong quá trình học tập và nghiên cứu.

Em xin chân thành cám ơn Ban Giám hiệu, các phòng ban chức năng, ban chủ nhiệm Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội đã giúp đỡ và tạo mọi điều kiện thuận lợi cho em trong suốt quá trình làm luận án.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Giám hiệu và Ban lãnh đạo khoa Môi trường, bạn bè, đồng nghiệp - Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội, đã tạo mọi điều kiện thuận lợi, giúp đỡ tôi trong suốt quá trình học tập và hoàn thành luận án.

Cuối cùng xin gửi lời cảm ơn gia đình và người thân, các anh, chị, bạn bè, đồng nghiệp đã động viên, giúp đỡ về vật chất và tinh thần để tôi có thể hoàn thành tốt luận án này.

Hà Nội, tháng 6 năm 2016

Tác giả

BÙI THỊ THƯ

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU 1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN 5
1.1. XIANUA VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA XIANUA 5
1.1.1. Các hợp chất xianua đơn giản 5
1.1.2. Nguồn gốc gây ô nhiễm xianua 6
1.1.3. Độc tính của xianua 9
1.2. TÍNH CHẤT CỦA CÁC HỢP CHẤT XIANUA 13
1.2.1. Một số tính chất vật lí của các hợp chất xianua 13
1.2.2. Tính chất hóa học của các hợp chất xianua 14
1.3. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH XIANUA 16
1.3.1. Giới thiệu chung về phương pháp phân tích xianua 16
1.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến phương pháp phân tích xianua 17
1.3.3. Một số phương pháp xác định xianua 18
1.3.4. Nghiên cứu xác định hàm lượng xianua trong các loại mẫu khác nhau 21
1.3.5. Xác định xianua bằng phương pháp gián tiếp 22
1.3.6. Một số phương pháp phân tích định tính xianua 23
1.3.7. Tiêu chuẩn của xianua trong môi trường 24
1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ XIANUA 25
1.4.1. Phương pháp oxy hoá 25
1.4.2. Phương pháp điện phân 32
1.4.3. Phương pháp tạo phức kết tủa 33
1.4.4. Phương pháp sinh học 34
1.4.5. Mô hình xử lý nước thải chứa xianua 37
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM 40
2.1. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT 40
2.1.1. Dụng cụ, thiết bị 40
2.1.2. Hóa chất 40
2.2. XÂY DỰNG PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CN^- VỚI THUỐC THỬ PYRIDIN – PYRAZOLON (T1) 43
2.2.1. Khảo sát phổ hấp thụ của hệ màu khi sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1) 43
2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh 43
2.2.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $n_{cloramin\ T}/n_{CN-}$ 43
2.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ thể tích thuốc thử V_{T1}/V_{CN} 44
2.2.5. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của hợp chất màu xanh 44
2.2.6. Đo phổ hấp thụ của hợp chất màu xanh 45
2.2.7. Khảo sát ảnh hưởng của các ion cản trở 45
2.2.8. Xây dựng đường chuẩn xác định CN^- bằng thuốc thử pyridin - pyrazolon 45
2.2.9. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp 46
2.3. XÂY DỰNG PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CN^- VỚI THUỐC THỬ PYRIDIN – BARBITURIC (T2) 50

2.3.1. Khảo sát phổ hấp thụ của hệ màu khi sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric (T2) 50
2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu tím hồng 50
2.3.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $n_{cloramin\ T}/n_{CN}$ 50
2.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ thể tích thuốc thử V_{T2}/V_{CN} 50
2.3.5. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của hợp chất màu tím hồng51
2.3.6. Khảo sát ảnh hưởng của các ion cản 51
2.3.7. Đo phổ hấp thụ của hợp chất màu tím hồng 51
2.3.8. Xây dựng đường chuẩn xác định CN^- bằng thuốc thử pyridin - barbutiric 51
2.3.9. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp 52
2.4. ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CHUYỂN HÓA CÁC PHỨC BỀN CHỨA CN^- 52
2.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian chưng cất 53
2.4.2. Xác định lại nồng độ CN^- trong các dung dịch phức sau chưng cất 55
2.4.3. Xác định độ thu hồi của dung dịch phức chứa CN^- 55
2.5. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TỔNG XIANUA TRONG MẪU NƯỚC THẢI .56
2.5.1. Đối tượng phân tích 56
2.5.2. Vị trí lấy mẫu 57
2.5.3. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu 63
2.5.4. Xử lý và chưng cất mẫu 63
2.5.5. Tạo phản ứng màu và đo quang 64
2.5.6. Công thức tính kết quả 64
2.6. NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ XIANUA 65
2.6.1. Xử lý xinua bằng phương pháp hóa học 65
2.6.2. Xử lý xianua bằng phương pháp sinh học 69
2.6.3. Đề xuất mô hình xử lý nước thải nhiễm xianua 71
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN 72
3.1. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CN^- VỚI THUỐC THỬ PYRIDIN – PYRAZOLON (TT1) 72
3.1.1. Kết quả khảo sát phổ hấp thụ của hệ màu sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1) 72
3.1.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh 73
3.1.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol $n_{cloraminT}/n_{CN}$ đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh 74
3.1.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thể tích V_{T1}/V_{CN} đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh 75
3.1.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của hợp chất màu ..76
3.1.6. Kết quả đo phổ hấp thụ của hợp chất màu xanh 77
3.1.7. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các ion cản đến phương pháp xác định xianua sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1) 78
3.1.8. Kết quả xây dựng đường chuẩn 1 - xác định hàm lượng CN^- sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1) 79

3.1.9. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp xác định hàm lượng xianua sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1) 82
3.2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CN^- VỚI THUỐC THỬ PYRIDIN – BARBITURIC (T2).....85
3.2.1. Kết quả khảo sát phổ hấp thụ của hệ màu sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric (T2) 85
3.2.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu tím hồng.....86
3.2.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol $n_{cloraminT}/n_{CN}$ đến phản ứng tạo hợp chất màu tím hồng.....87
3.2.4. Ảnh hưởng của thể tích V_{T2}/V_{CN} đến phản ứng tạo phức màu tím hồng....88
3.2.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của phức màu tím hồng.....90
3.2.6. Kết quả đo phổ hấp thụ của hợp chất màu tím hồng.....91
3.2.7. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các ion cản đến phương pháp xác định xianua sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric (T2).....92
3.2.8. Kết quả xây dựng đường chuẩn 2 - xác định hàm lượng CN^- bằng thuốc thử pyridin - barbituric 93
3.2.9. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp xác định hàm lượng xianua sử dụng thuốc thử pyridin – barbutiric (T2).....95
3.2.10. Đánh giá hai phương pháp xác định xianua và lựa chọn phương pháp phù hợp để xác định xianua trong mẫu thực tế 98
3.3. KẾT QUẢ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CHUYỂN HÓA CÁC PHỨC BỀN CHỨA CN- 101
3.3.1. Kết quả xác định thời gian chưng cất tối ưu 101
3.3.2. Kết quả xác định nồng độ CN^- trong các dung dịch phức sau khi chưng cất 103
3.3.3. Kết quả xác định độ thu hồi của dung dịch phức chứa xianua 104
3.4. KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TỔNG XIANUA TRONG MẪU NƯỚC THẢI.....105
3.4.1. Kết quả hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Thanh Trì, thành phố Hà Nội 105
3.4.2. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội.....108
3.4.3. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội 109
3.4.4. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Đông Anh, thành phố Hà Nội 111
3.4.5. Đánh giá chung mức độ ô nhiễm xianua tại cơ sở mạ tại TP Hà Nội.....112
3.4.6. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên 115
3.4.7. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên 116

3.4.8. Đánh giá chung mức độ ô nhiễm xianua tại khu vực khai thác vàng ở bãi vàng Ngân Me và Mỹ Hòa, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên 118
3.4.9. Đề xuất quy trình phân tích xác định hàm lượng xianua trong nước bằng phương pháp đo quang 118
3.5. KẾT QUẢ XỬ LÝ XIANUA TRONG NƯỚC THẢI MẠ KIM LOẠI 122
3.5.1. Kết quả xử lý xianua bằng phương pháp hóa học 122
3.5.2. Kết quả xử lý xianua bằng bèo tây 131
3.5.3. Đề xuất mô hình xử lý nước thải nhiễm xianua trong thực tế 135
KẾT LUẬN 137
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ 139
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN 139
TÀI LIỆU THAM KHẢO 140
PHỤ LỤC 1
Phụ lục 1. Một số hình ảnh về hóa chất và thiết bị phân tích 1
Phụ lục 2. Một số hình ảnh lấy mẫu 3
Phụ lục 3. Một số hình ảnh về các dung dịch màu 5
Phụ lục 4: Kết quả khảo sát phổ của các dung dịch phức bằng phần mềm chuyên dụng của Máy UV – VIS Biochrom Libra S60 6
Phụ lục 5: Kết quả xây dựng đường chuẩn bằng phần mềm chuyên dụng của Máy UV – VIS Biochrom Libra S60 9
Phụ lục 6. Hình ảnh cây bèo tây và thí nghiệm về cây bèo tây 12
Phụ lục 7: Kết quả xử lý thống kê số liệu khả năng chuyển hóa của dung dịch phức 13
Phụ lục 8: Kết quả xác định xianua trong các mẫu môi trường 15
Phụ lục 9. Kết quả đo độ hấp thụ quang (Abs) của các dung dịch mẫu môi trường 22
Phụ lục 10. Kết quả xử lý thống kê nồng độ xianua trong dung dịch mẫu 28

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Một số thông số của HCN 5
Bảng 1.2. Các hợp chất của xianua và tính chất của chúng 6
Bảng 1.3. Nồng độ xianua trong các sản phẩm thực phẩm 7
Bảng 1.4. Giá trị các thông số chất lượng nước mặt (Trích QCVN 08: 2008/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt) 24
Bảng 1.5. Giá trị giới hạn các thông số ô nhiễm 24
trong nước thải công nghiệp (Trích QCVN 40:2011/BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp) 24
Bảng 1.6. Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại 25
(Trích QCVN 7: 2009/BTNMT) 25
Bảng 2.1. Độ thu hồi chấp nhận ở các nồng độ khác nhau (theo AOAC) 48
Bảng 2.2. Quy định về độ thu hồi của hội đồng Châu Âu 48
Bảng 2.3. Độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau (theo AOAC) 49
Bảng 2.4. Vị trí lấy mẫu nước thải tại xã Thanh Liệt, huyện Thanh Trì (TT) 57

Bảng 2.5. Vị trí lấy mẫu nước thải tại xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ (PT) 58
Bảng 2.6. Vị trí lấy mẫu nước thải tại làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai (TO) 60
Bảng 2.7. Vị trí lấy mẫu nước thải tại cơ sở mạ tư nhân Z, huyện Đông Anh (ĐA)61
Bảng 2.8. Vị trí lấy mẫu nước thải của bãi khai thác vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến.62
Bảng 2.9. Vị trí lấy mẫu nước thải của bãi khai thác vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị.....62
Bảng 2.10. Thời gian lấy mẫu phân tích xianua 63
Bảng 2.11. Chuẩn bị các mẫu nước thải được từ một số cơ sở mạ kim loại thuộc Làng nghề kim khí Thanh Thùy huyện Thanh Oai, Hà Nội.....67
Bảng 2.12. Chuẩn bị các mẫu nước thải được từ cơ sở mạ tư nhân huyện Đông Anh, thành phố Hà Nội 68
Bảng 3.1. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu xanh ở các giá trị pH khác nhau 73
Bảng 3.2. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu xanh khi thay đổi thể tích cloramin T 74
Bảng 3.3. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch phức màu xanh ở các thể tích thuốc thử khác nhau 75
Bảng 3.4. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của hợp chất màu xanh vào thời gian 76
Bảng 3.5. Ảnh hưởng của các ion cản đến phương pháp xác định CN^- sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (C_{CN-} = 0,1 mg/L).....78
Bảng 3.6. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu xanh.....79
Bảng 3.7. Chuẩn bị các dung dịch màu để xây dựng đường chuẩn xác định hàm lượng xianua (đường chuẩn 1).....80
Bảng 3.8. Kết quả đo độ hấp thụ quang A và tính nồng độ C_{CN}.....82
Bảng 3.9. Kết quả xác định độ chệch Bias (%) của đường chuẩn 1 83
xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – pyrazolon.....83
Bảng 3.10. Kết quả xác định độ thu hồi của phương pháp xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – pyrazolon.....84
Bảng 3.11. Mật độ quang và nồng độ tính toán được của các dung dịch màu có nồng độ xianua khác nhau (thấp, trung bình, cao).....84
Bảng 3.12. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu tím hồng.....86
ở các giá trị pH khác nhau.....86
Bảng 3.13. Kết quả đo độ hấp thụ quang của các dung dịch phức màu tím hồng ở thể tích cloramin T khác nhau 87
Bảng 3.14. Kết quả đo độ hấp thụ quang của các dung dịch màu tím hồng ở các thể tích thuốc thử khác nhau.....89
Bảng 3.15. Độ hấp thụ quang của hợp chất màu tím hồng vào thời gian λ ~ 580 nm 90
Bảng 3.16. Ảnh hưởng của các ion cản đến phương pháp xác định CN^- sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric (C_{CN-} = 0,1 mg/L) 92
Bảng 3.17. Chuẩn bị các dung dịch màu để khảo sát khoảng tuyến tính.....93
Bảng 3.18. Chuẩn bị các dung dịch màu để xây dựng đường chuẩn 2 94
Bảng 3.19. Chuẩn bị 10 dung dịch màu có nồng độ bằng nhau từ 96

dung dịch xianua (2mg/L) và giá trị độ hấp thụ quang A 96
Bảng 3.20. Kết quả xác định độ chệch Bias (%) của đường chuẩn 2 97
xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – barbituric 97
Bảng 3.21. Kết quả xác định độ thu hồi của phương pháp xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – barbituric 97
Bảng 3.22. Độ hấp quang và nồng độ tính toán được của các dung dịch màu có nồng độ xianua khác nhau (thấp, trung bình, cao).....98
Bảng 3.23. Bảng tổng hợp các thông số của hai phương pháp xác định xianua.....100
Bảng 3.24. Kết quả khảo sát thời gian cất phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 101
Bảng 3.25. Kết quả khảo sát thời gian cất phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 102
Bảng 3.26. Kết quả xác định lại nồng độ CN^- trong dung dịch $[Fe(CN)_6]^{4-}$.....103
và dung dịch $[Fe(CN)_6]^{3-}$.....103
Bảng 3.27. Bảng kết quả xác định độ thu hồi dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$.....104
Bảng 3.28. Bảng kết quả xác định độ thu hồi dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$.....104
Bảng 3.29. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại công ty mạ ở Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội năm 2013 105
Bảng 3.30. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại công ty mạ ở Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội năm 2014 106
Bảng 3.31. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại công ty mạ ở Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội năm 2015 107
Bảng 3.32 . Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng xianua trong hai mùa ở Hà Nội 112
Bảng 3.33. Kết quả so sánh phương pháp xác định hàm lượng xianua (CN^-)bằng phương pháp đo quang và phương pháp điện cực chọn lọc 114
Bảng 3.35. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý xianua 122
Bảng 3.36. Ảnh hưởng của nồng độ $Na_2S_2O_5$ đến hiệu suất xử lý xianua.....123
Bảng 3.37. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của xúc tác Cu^{2+} đến hiệu suất xử lý xianua 124
Bảng 3.38. Ảnh hưởng của nồng độ sunfit đến hiệu suất xử lý xianua 126
Bảng 3.39. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{3+} đến hiệu suất xử lý xianua.....127
Bảng 3.40. Ảnh hưởng của nồng độ sunfit đến hiệu suất xử lý xianua 128
Bảng 3.41. Kết quả xử lý xianua trong nước thải mạ kim loại thuộc làng nghề kim khí Thanh Thùy huyện Thanh Oai, Hà Nội 129
Bảng 3.42. Kết quả xử lý xianua trong nước thải được lấy từ cơ sở mạ tư nhân Z thuộc xã Hải Bối, huyện ĐôngAnh, Hà Nội 130
Bảng 3.43. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến sự phát triển của bèo 131
Bảng 3.44. Kết quả nghiên cứu ngưỡng chịu CN^- đến sự phát triển của bèo 132
Bảng 3.45. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nuôi bèo và mẫu đối chứng (ĐC) không nuôi bèo 134

DANH MỤC CÁC HÌNH VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Các dạng tồn tại của xianua trong môi trường.....6
Hình 1.2. Sơ đồ chưng cất làm giàu xianua 18

Hình 1.3. Khay xử lý mẫu xianua 21
Hình 1.4. Phản ứng hóa học để phân hủy sinh học xianua và thioxianat 37
Hình 1.5. Mô hình xử lý nước thải nhiễm xianua 38
Hình 2.1. Quy trình nghiên cứu phương pháp xác định xianua 42
Hình 2.2. Quy trình nghiên cứu khả năng chuyển hóa của phức bền chứa CN^- 52
Hình 2.3. Sơ đồ thiết bị chưng cất xianua 54
Hình 2.4. Quy trình xác định xianua trong các mẫu môi trường 56
Hình 2.5. Hình ảnh vị trí lấy mẫu tại công ty mạ ở xã Thanh Liệt, huyện Thanh Trì 58
Hình 2.6. Hình ảnh vị trí lấy mẫu tại các xưởng mạ thuộc xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội 59
Hình 2.7. Hình ảnh vị trí lấy mẫu tại làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội 59
Hình 2.8a. Hình ảnh vị trí lấy mẫu tại cơ sở mạ tư nhân, huyện Đông Anh 61
Hình 2.8b. Hình ảnh điểm lấy mẫu tại cơ sở mạ tư nhân, huyện Đông Anh 62
Hình 2.9. Sơ đồ xử lý CN^- bằng $Na_2S_2O_5/Cu^{2+}$ 68
Hình 3.1. Phổ hấp thụ của hệ màu (thuốc thử pyridin- pyrazolon và hợp chất màu 1) 72
Hình 3.3. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang A vào thể tích cloramin T ở $\lambda \sim 614$ nm 74
Hình 3.4. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang A vào thể tích T1 ở $\lambda \sim 614$ nm 76
Hình 3.5. Đồ thị sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang A vào thời gian 77
Hình 3.6. Phổ hấp thụ của 03 dung dịch màu xanh ở các nồng độ khác nhau 77
Hình 3.7. Đồ thị khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn 1 79
Hình 3.8 (a). Đường chuẩn 1- xác định hàm lượng CN^- bằng thuốc thử 81
pyridin – pyrazolon (tự động thiết lập) 81
Hình 3.8(b): Đường chuẩn 1- xác định hàm lượng CN^- bằng thuốc thử pyridin – pyrazolon (sử dụng phần mềm Orgin 8.0) 81
Hình 3.9. Phổ hấp thụ của hệ màu (thuốc thử pyridin - barbituric và hợp chất màu 2.85
Hình 3.10. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu 2 ở $\lambda \sim 580$ nm 86
Hình 3.11. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào thể tích cloramin T ở $\lambda \sim 580$ nm 88
Hình 3.12. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang A vào thể tích thuốc thử 2 ở $\lambda \sim 580$ nm 89
Hình 3.13. Đồ thị sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang A vào thời gian ở $\lambda \sim 580$ nm 90
Hình 3.14. Phổ hấp thụ của 03 dung dịch màu ở các nồng độ khác nhau 91
Hình 3.15. Đồ thị khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn 2 93
Hình 3.16(a). Đường chuẩn 2 - xác định hàm lượng xianua (tự động thiết lập) 94
Hình 3.16(b). Đường chuẩn 2 - xác định hàm lượng xianua 95
Hình 3.17. Phổ hấp thụ của 04 hệ màu 99
Hình 3.18. Kết quả khảo sát hiệu suất cất phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ theo thời gian 101
Hình 3.19. Kết quả khảo sát hiệu suất cất phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$ theo thời gian 102

Hình 3.20. Kết quả tổng hợp về hàm lượng xianua ở huyện Thanh Trì, TP Hà Nội 107
Hình 3.21. Kết quả tổng hợp về hàm lượng CN^- ở huyện Phúc Thọ, TP Hà Nội.108
Hình 3.22. Kết quả tổng hợp về hàm lượng xianua ở huyện Thanh Oai, TP Hà Nội 110
Hình 3.23. Kết quả tổng hợp về hàm lượng xianua ở huyện Đông Anh, TP Hà Nội 111
Hình 3.24. Kết quả tổng hợp về hàm lượng CN^- ở bãi vàng Ngân Me, Thái Nguyên 115
Hình 3.25. Kết quả tổng hợp về hàm lượng CN^- ở bãi vàng Mỹ Hòa, Thái Nguyên 117
Hình 3.26. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý xianua 122
Hình 3.27. Ảnh hưởng của nồng độ Natri metabisunfit đến hiệu suất xử lý CN^-...123
Hình 3.28. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cu^{2+} đến hiệu suất xử lý xianua ..125
Kết quả trong bảng 3.37 và hình 3.28 cho thấy: 125
Hình 3.29. Ảnh hưởng của nồng độ sunfit đến hiệu suất phản ứng xử lý xianua...126
Hình 3.30. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{3+} đến hiệu suất xử lý xianua 127
Hình 3.31. Ảnh hưởng của nồng độ cromat đến hiệu suất xử lý xianua.....128
Hình 3.32. Kết quả xử lý xianua trong nước thải mạ tại làng nghề Thanh Thùy ...129
Hình 3.33. Kết quả xử lý xianua trong nước thải mạ tại công ty mạ tư nhân Z 130
Hình 3.34. Sự biến đổi hàm lượng xianua khi xử lí bằng bèo tây theo thời gian ...134
so sánh với mẫu ĐC 134
Hình 3.35. Mô hình xử lý nước thải nhiễm xianua 135

KÝ HIỆU, TỪ VÀ CỤM TỪ VIẾT TẮT

Chữ viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
Abs – A	Absorbance	Độ hấp thụ quang
AOAC	Association of Official Analytical Chemists	Hiệp hội các nhà hoá phân tích chính thống
DO	Dessolved Oxygen	Hàm lượng oxi hòa tan trong nước
LD50	medium letalisdosis	Liều lượng gây chết 50% số lượng cá thể trong thí nghiệm
LOD	Limit of detection	Giới hạn phát hiện
LOQ	Limit of quantitation	Giới hạn định lượng
PA	Pro analyia	Dùng cho phân tích
SD	Standard deviation	Độ lệch chuẩn
SMEWW	Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water	Các phương pháp chuẩn xét nghiệm nước và nước thải.
RSD	Relative standard devition	Độ lệch chuẩn tương đối
R%	Recovery	Độ thu hồi
US EPA	United States Environmental Protection Agency	Cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ
WHO	World Health Organization	Tổ chức Y tế Thế giới
DD		Dung dịch
T1		Thuốc thử pyridin – pyrazolon
T2		Thuốc thử pyridin – barbituric
QT		Quá trình
OXH		Oxy hóa
QCVN		Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia

MỞ ĐẦU

1. Lý do chọn đề tài

Nước là tài nguyên quan trọng đối với sự sống của con người, sinh vật và thiên nhiên. Nước tham gia vào nhiều quá trình sinh hóa trong cơ thể sống. Phần lớn các phản ứng hóa học, sinh học trong cơ thể đều liên quan đến nước. Do vậy nước là yếu tố quan trọng hàng đầu của sự sống trên Trái đất.

Hiện nay ở Việt Nam, mặc dù các cấp, các ngành đã có nhiều cố gắng trong việc thực hiện các chính sách và pháp luật về bảo vệ môi trường, nhưng tình trạng ô nhiễm môi trường và đặc biệt là ô nhiễm nguồn nước là vấn đề rất đáng lo ngại. Vấn đề ô nhiễm các nguồn nước ở nhiều nơi đã ở mức báo động, nhất là tại các thành phố lớn và các khu công nghiệp. Tốc độ công nghiệp hoá và đô thị hoá tăng nhanh cùng với sự gia tăng dân số, đã gây áp lực ngày càng nặng nề đối với xã hội và cộng đồng [99]. Môi trường nước ở nhiều đô thị, khu công nghiệp và làng nghề ngày càng bị ô nhiễm bởi khí thải, nước thải và rác thải rắn. Nhiều cơ sở sản xuất, nước thải không được xử lý hoặc chỉ xử lý sơ bộ rồi thải xả ra môi trường. Ở các thành phố lớn, hàng trăm cơ sở sản xuất công nghiệp đang gây ô nhiễm môi trường nước do không có công trình và thiết bị xử lý chất thải.

Do tình trạng ô nhiễm các nguồn nước, xã hội cần phải có biện pháp quản lý, xử lý nước thải một cách khoa học và có hiệu quả. Nguyên tắc chung là: phải xử lý chất thải ngay từ đầu các nguồn phát thải, nhằm tránh sự ô nhiễm trên diện rộng. Tùy thuộc đặc tính từng loại nước thải mà người ta có những biện pháp xử lý thích hợp. Nước thải sau xử lý phải đạt mức tiêu chuẩn đã quy định mới được thải ra môi trường [20, 21].

Trong các nguồn nước thải, thì nguồn nước thải chứa xianua cần được quan tâm đặc biệt vì độc tính của nó, chất thải xianua được xếp vào nhóm chất thải nguy hại [5]. Axit xianhidric và các muối xianua dễ tan là những chất độc rất mạnh, chỉ cần khoảng 50mg là có thể giết chết một người [2, 25]. Tuy nhiên, các muối xianua lại được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp như: công nghiệp mạ (vàng, bạc, đồng, kẽm…), công nghiệp khai thác vàng, công nghiệp sản xuất bột màu (pigmen) dùng cho ngành sơn, bột vẽ, dệt nhuộm, công nghiệp sản xuất thuốc trừ sâu: xianit canxi để diệt rệp và côn trùng trong nhà ở [4].

Hiện nay, có một số phương pháp phân tích định tính và định lượng xianua như: sắc ký ion, sắc ký điện di mao quản, điện hóa…. Các phương pháp này đều có

độ nhạy, độ chính xác cao, nhưng phải sử dụng thiết bị đắt tiền và thường chỉ được trang bị ở các phòng thí nghiệm lớn. Thực tế, nhiều phòng thí nghiệm ở Việt Nam không có điều kiện sử dụng các phương pháp này. Do đó, việc xây dựng một phương pháp phân tích nhanh, thuận tiện, dễ áp dụng và kinh tế để xác định xianua trong nước là nhu cầu cần thiết. Một trong các lựa chọn đó là phương pháp đo quang dựa trên phản ứng tạo phức màu với các thuốc thử đặc trưng. Phương pháp đo quang chỉ đòi hỏi một máy đo quang và sử dụng một lượng thuốc thử nhỏ không tốn kém [1, 14]. Phương pháp đo quang phổ hấp thụ UV-Vis xác định xianua dựa trên thuốc thử pyridin - pyrazolon và pyridin - barbituric đã được các tác giả [36, 40, 41, 78] đưa ra những gợi ý, nhưng chưa được nghiên cứu đầy đủ.

Theo các báo cáo về chất lượng môi trường [101, 103, 104], nhiều địa phương ở Hà Nội như: Thanh Trì, Thanh Oai, Phúc Thọ và Đông Anh - nơi có nhiều cơ sở, công ty tư nhân mạ kim loại và một số bãi khai thác vàng ở huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên, nguồn nước mặt đang bị ô nhiễm xianua nặng nề. Tại các địa phương này, hầu như nước thải mạ kim loại và nước thải khai thác vàng chứa xianua với hàm lượng lớn đều được thải trực tiếp ra môi trường mà không qua xử lý hoặc chỉ được xử lý sơ sài. Vì vậy việc phân tích xác định hàm lượng và biện pháp xử lý nguồn nước bị ô nhiễm xianua trong nước được coi là công tác cấp bách, quan trọng đảm bảo an toàn cho sức khỏe con người và môi trường.

Vì vậy, chúng tôi chọn vấn đề ***"Nghiên cứu phân tích xác định hàm lượng và biện pháp xử lí Xianua trong nước thải bằng phương pháp hóa học và sinh học"*** làm đề tài cho luận án này.

2. Mục tiêu của đề tài

- Xây dựng được phương pháp xác định xianua:

Đề tài tập trung xây dựng phương pháp đo quang phổ hấp thụ UV-Vis để phân tích xác định hàm lượng xianua trong nước, sử dụng 02 thuốc thử: pyridin – pyrazolon và pyridin – barbituric. Trên các kết quả nghiên cứu cụ thể tiến hành so sánh, đánh giá và lựa chọn phương pháp thích hợp.

- Xác định được hàm lượng xianua trong các mẫu nước:

Vận dụng phương pháp xây dựng được, tiến hành xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải của các cơ sở mạ kim loại (tại 04 huyện thuộc Hà Nội: Thanh Trì, Phúc Thọ, Thanh Oai và Đông Anh) và mẫu nước thải khai thác vàng (tại 02 bãi khai thác vàng Ngân Me và Mỹ Hòa thuộc huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái

Nguyên). Từ bộ số liệu thu được, cho phép đánh giá tổng thể mức độ ô nhiễm xianua ở các khu vực này.

- Nghiên cứu hai phương pháp xử lý xianua ở quy mô phòng thí nghiệm:

- Phương pháp hóa học: sử dụng tác nhân oxi hóa natrimetabisunfit $Na_2S_2O_5$ kết hợp xúc tác Cu^{2+}.
- Phương pháp sinh học: sử dụng cây bèo tây.

3. Đối tượng nghiên cứu

Luận án tập trung vào các đối tượng:

- Quy trình phân tích xianua bằng 02 thuốc thử: pyridin – pyrazolon và pyridin – barbituric.

- Các mẫu nước thải: của các cơ sở mạ tại 04 huyện thuộc thành phố Hà Nội (Thanh Trì, Phúc Thọ, Thanh Oai và Đông Anh) và của 02 bãi khai thác vàng (Ngân Me và Mỹ Hòa) thuộc huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên.

- Tác nhân oxi hóa natrimetabisunfit $Na_2S_2O_5$ kết hợp xúc tác Cu^{2+} và cây bèo tây trong quá trình xử lí nước thải chứa xianua.

4. Nội dung nghiên cứu

- Khảo sát các điều kiện tối ưu và xây dựng đường chuẩn biểu diễn sự phụ thuộc độ hấp thụ quang vào nồng độ để xác định hàm lượng xianua sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon và thuốc thử pyridin – barbituric.

- Đánh giá khả năng chuyển hóa của xianua trong các phức bền bằng hệ thống chưng cất xianua chuyên dụng.

- Lấy mẫu và phân tích có hệ thống hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải. Dựa vào kết quả phân tích trong 03 năm (2013 ÷ 2015) cả mùa khô và mùa mưa để đánh giá toàn diện mức độ ô nhiễm xianua ở các địa phương này.

- Nghiên cứu lựa chọn tác nhân oxi hóa natri metabisunfit $Na_2S_2O_5$ kết hợp xúc tác Cu^{2+} và cây bèo tây để xử lý xianua trong một số mẫu nước điển hình ở quy mô phòng thí nghiệm.

5. Những đóng góp của luận án

- Nghiên cứu một cách có hệ thống các điều kiện tối ưu cho phản ứng tạo hợp chất màu của xianua với 02 thuốc thử: pyridin – pyrazolon và pyridin – barbituric, từ đó tìm được phổ hấp thụ tối ưu và xây dựng đường chuẩn xác định xianua có độ tin cậy cao.

- Nghiên cứu một cách toàn diện để xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp: giới hạn phát hiện LOD, giới hạn định lượng LOQ, độ lặp, độ đúng, từ đó khẳng định độ tin cậy của phương pháp.
- Từ kết quả phân tích chi tiết trong 3 năm (2013 ÷ 2015) đã thu được một bộ số liệu cho phép đánh giá toàn diện hiện trạng ô nhiễm xianua trong nước thải mạ kim loại tại 4 huyện của thành phố Hà Nội (44 vị trí, 1320 mẫu /3 năm) và trong nước thải của 2 bãi khai thác vàng của tỉnh Thái Nguyên (6 vị trí, 180 mẫu/3 năm). Kết quả cho thấy: sự ô nhiễm xianua ở các địa phương này là rất nghiêm trọng.
- Đã sử dụng $Na_2S_2O_5$ kết hợp xúc tác Cu^{2+} và cây bèo tây để xử lý xianua trong các nguồn nước thải, phương pháp có hiệu suất xử lý cao.

6. Bố cục của luận án

Luận án gồm 146 trang, với 63 bảng và 52 hình vẽ, được cấu trúc gồm: Phần mở đầu 04 trang; Chương 1: Tổng quan 36 trang; Chương 2: Thực nghiệm 31 trang; Chương 3: Kết quả và thảo luận 66 trang; Kết luận 02 trang; Danh mục các công trình của tác giả có liên quan đến luận án 01 trang; Tài liệu tham khảo 06 trang; và phần Phụ lục.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. XIANUA VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA XIANUA

Xianua là một anion chứa một nguyên tử cacbon liên kết với một nguyên tử nitơ bằng liên kết ba (C≡N); hợp chất xianua là các chất được hình thành bởi liên bởi hai nguyên tử hay nhiều với nhóm xianua [36]. Xianua hay hợp chất xianua tồn tại tự nhiên trong môi trường và có thể do hoạt động của con người tạo ra.

Axit xianhiđric (HCN) là một chất khí, hay chất lỏng dễ bay hơi và các muối đơn giản của xianua như NaCN, KCN đều là các hợp chất xianua.

1.1.1. Các hợp chất xianua đơn giản

- Axit xianhiđric(HCN)

Các thông số liên quan đến HCN được trình bày trong bảng 1.1 [79].

Bảng 1.1. Một số thông số của HCN

Công thức	HCN
Trạng thái tồn tại	chất khí không màu hay là chất lỏng dễ bay hơi
Độ tan trong nước	Hoàn toàn
Phân tử gam	27,0253 g/mol
Khối lượng riêng	0,678 g/cm^3
pKa	9,21

HCN là chất lỏng không màu, có mùi khó chịu, hàm lượng hơi HCN cho phép trong không khí là 3×10^{-4} mg/L.

Xianua có thể tạo phức với các ion kim loại như vàng, bạc, đồng, thủy ngân, sắt, hay phản ứng với các chất hữu cơ.

Các hợp chất xianua có thể tham gia các phản ứng khác như:

$$CN^- + SO_2 + O_2 + H_2O \xrightarrow{Cu(xuctac)} OCN^- + SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1.1)$$

Phản ứng này được ứng dụng trong xử lý môi trường để loại bỏ xianua [80].

- Các hợp chất xianua và tính chất của chúng

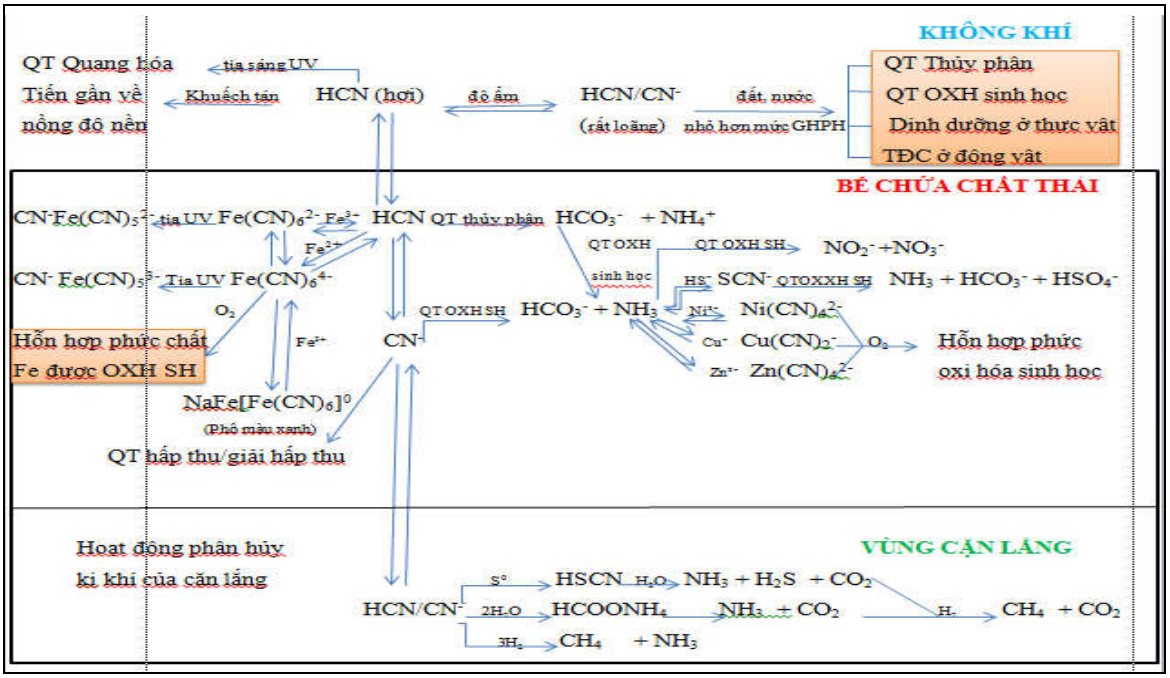
Các hợp chất xianua và tính chất của chúng được trình bày trong bảng 1.2 sau đây [36]:

Bảng 1.2. Các hợp chất của xianua và tính chất của chúng

Công thức	Khối lượng mol (g/mol)	Trạng thái	Độ tan/H_2O	Nhiệt độ nóng chảy	Chất thải độc hại (theoEPA)	Ghi chú
NaCN	49,01	Rắn, màu trắng	48g/100mL	563,7°C	P106, D003	Thải nguy hại
KCN	65,12	Rắn, màu trắng	71,6g/100mL	634,5°C	P098, D003	Thải nguy hại
$Ca(CN)_2$	92,12	Rắn, màu trắng	Tan	>350°C	P021, D003	Thải nguy hại
KAgCN	199,01	Rắn, không màu	250g/l	-	P099; D003; D011	Thải nguy hại
$(CN)_2$	52,04	Khí, không màu	$450cm^3/100cm^3$	-27,9°C	P031; D003	Thải nguy hại
CNCl	61,47	Không màu	27,5 mg/L	-6°C	P033; D003	Thải nguy hại
CuCN	89,56	Trắng	2,7 mg/L	473°C	P029; D003	Thải nguy hại

1.1.2. Nguồn gốc gây ô nhiễm xianua

Các dạng tồn tại của xianua trong môi trường được trình bày như hình 1.1 [64]:



Hình 1.1. Các dạng tồn tại của xianua trong môi trường

Xianua trong môi trường có nguồn gốc tự nhiên và nhân tạo.

Xianua trong tự nhiên có mặt trong hơn 2000 loại thực vật, bao gồm các loại trái cây và rau. Chúng chứa các xianogen glicosit, khi con người ăn nó sẽ thủy phân tạo xianua. Xianogen glycosit được biết đến trong thực vật bao gồm amygdalin, linamarin, prunasin, dhurrin, lotaustralin, và taxiphyllin. Hidro xianua được giải phóng vào bầu khí quyển từ các quá trình chuyển hóa tự nhiên của các loài thực vật bậc cao, vi khuẩn, và nấm mốc [74, 89].

Sắn là loại cây lương thực quen thuộc ở Việt Nam, các vùng đất châu Á, châu Phi và Nam Mỹ. Trong lá và củ sắn tươi có chứa chất xianogen, hóa chất kích thích sự hình thành xianua, một chất độc gây tử vong cho người và gia súc [74,89].

Bảng 1.3. Nồng độ xianua trong các sản phẩm thực phẩm [57,89]

Loại sản phẩm	Nồng độ xianua (mg/kg hoặc mg/L)
Hạt ngũ cốc và các sản phẩm của nó	0,001 - 0,45
Sản phẩm protein đậu nành	0,07 - 0,3
Vỏ đậu tương	1,24
Nước ép trái cây thương mại	
Dâu tây	4,6
Mơ	2,2
Thực phẩm nhiệt đới	
Sắn (cay đắng) / vỏ rễ khô	2360
Sắn (cay đắng) / lá	300
Sắn (cay đắng) / toàn bộ củ	380
Sắn (ngọt) / lá	451
Sắn (ngọt) / toàn bộ củ	445
Bột Gari (Nigeria)	10,6 - 22,1
Tre / măng	7700
Đậu lima của Java (màu)	3000
Đậu lima của Puerto Rico (màu đen)	2900
Đậu lima của Mianma (màu trắng)	2000

Xianua do con người thải ra môi trường dưới nhiều hình thức khác nhau. Xianua thải vào không khí từ các ngành kỹ nghệ gia công và chế biến hóa chất như

là luyện kim, mạ và chiết tách vàng bạc từ quặng. Những dạng khác bao gồm xianua sinh ra từ bãi chất thải và nước thải, từ các lò thiêu chất thải rắn, đốt cháy nhiên liệu hóa thạch (từ xe cộ, máy hun khói, và sản xuất than cốc) [5, 8].

- Nguồn thải chứa xianua từ các cơ sở mạ điện [8, 88]

Các bể mạ chứa xianua bao gồm: mạ kẽm xianua có các chất NaOH, NaCN, $[Zn(CN)_4]^{2-}$; mạ đồng có các chất: NaOH, NaCN, $[Cu(CN)_4]^{2-}$; mạ vàng có các chất NaCN, $Au(CN)_4^{3-}$.

Các khu vực có nhiều bể mạ xianua như: làng nghề kim khí Thanh Thùy, Thanh Oai [100, 101]; xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ [102, 103]; các huyện Thanh Trì và Đông Anh có nhiều công ty mạ kim loại.

Mặc dù hiện nay, người ta đã áp dụng một số công nghệ mạ thay thế cho công nghệ mạ xianua, nhưng nhiều cơ sở mạ vẫn áp dụng công nghệ mạ này, vì nó cho lớp mạ có chất lượng cao, tốt hơn hẳn các công nghệ khác [8].

- Đối với mạ kẽm thường tiến hành theo nguyên lí dương cực tan (bằng dòng điện một chiều) trong dung dịch xianua – kiềm [4, 8].

Trong dung dịch đồng thời tồn tại các tiểu phân: $Zn(CN)_4^{2-}$, ZnO_2^{2-}, CN^-, OH^-, Na^+, H_2O và một lượng rất nhỏ Zn^{2+}. Cân bằng chủ yếu trong dung dịch:

$$Zn(CN)_4^{2-} + 4OH^- \rightleftarrows ZnO_2^{2-} + 4CN^- + 2H_2O \qquad (1.2)$$

- Đối với mạ vàng: Công nghệ mạ vàng phổ biến nhất được tiến hành trong dung dịch xianua, hoặc xianua – kiềm, bởi vì trong các dung dịch này các anion phức xianua của vàng có thế khá âm, tránh được sự kết tủa Au khi dung dịch này tiếp xúc với các kim loại khác. Để tránh tuyệt đối hiện tượng Au kết tủa, người ta thường hỗn hống hóa trước khi mạ, bằng cách nhúng vật cần mạ vào một trong các dung dịch phụ trợ khác nhau sau đây [4]:

- $HgCl_2$ 7,5 g/L + NH_4Cl 4,0 g/L.
- HgO 75 g/L + NaCl 60 g/L.
- $K_2Hg(CN)_4$ 5 ÷ 10 g/L + KCN 10 ÷ 20 g/L.
- $Hg(NO_3)_2$ 4,0 g/L.

- Nguồn thải xianua từ các cơ sở khai thác vàng

Nước ta có trữ lượng vàng (Au) không lớn, lại nằm rải rác trên nhiều địa phương. Nhưng do cách quản lý tổ chức khai thác chưa tốt nên nhiều địa phương để xảy ra sự khai thác, xử lý quặng vàng tự phát, trái phép gây lãng phí tài nguyên, hủy hoại môi trường, làm mất cân bằng sinh thái [4]. Các cơ sở địa phương có các hoạt

động khai thác vàng như ở Cao Bằng, Bắc Cạn, Thái Nguyên, Hòa Bình [104].

Theo khảo sát thực tế, các cơ sở khai thác vàng thường tiến hành theo quy trình: quặng vàng trước tiên được nghiền đập và phân cấp hạt qua sàng 0,1mm, sau đó được đưa sang tuyển trọng lực bằng nước để thu những hạt vàng lớn (nếu có). Tinh quặng thu được trong quá trình tuyển nổi nằm trên máng tuyển được thu lại và chuyển vào hỗn hống với Hg [4].

Quặng tươi ở dạng bột ướt sau khi tuyển trọng lực được đưa vào bể hòa tách xianua trong kiềm (nước vôi) có thiết bị cấp oxy cưỡng bức và thêm các phụ gia cần thiết. Sau thời gian hoà tan thích hợp, dung dịch chứa các phức xianua Au, Ag được chuyển sang cột hoàn nguyên kim loại vàng, bạc bằng Zn kim loại [4]:

$$2Au(CN)_4^- + Zn \rightarrow Zn(CN)_4^{2-} + 2Au\downarrow \quad (1.3)$$

$$2Ag(CN)_2^- + Zn \rightarrow Zn(CN)_4^{2-} + 2Ag\downarrow \quad (1.4)$$

Hỗn hợp thu được đem phân kim để thu vàng tinh khiết và bạc tinh khiết.

Theo quy trình tách vàng bằng xianua trên, ta thấy nếu thực hiện nghiêm chỉnh theo chu trình kín, có xử lý xianua sau khi thu hồi vàng thì không gây ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, thực tế tại các bãi đào vàng những người làm vàng tự do lại không thực hiện khâu xử lý xianua dư thừa sau khi tách vàng ở trong bùn và nước lọc. Do thiếu ý thức trách nhiệm bảo vệ môi trường, do sợ tổn phí thêm khâu xử lý hoặc do thiếu hiểu biết khoa học nên sau khi thu hồi được vàng, người ta đổ bừa chất thải ra môi trường. Vì vậy, lượng xianua thải ra môi trường rất lớn [4].

1.1.3. Độc tính của xianua

1.1.4.1. Độc tính của xianua đối với con người

Axit xianhidric và các muối xianua tan là những chất độc rất mạnh. Xianua là một chất loại cực độc nhưng nó lại được sử dụng phổ biến trong sản xuất. Vì vậy nếu không có những quy chế chặt chẽ trong các khâu nhập khẩu, lưu thông phân phối, bảo quản, sử dụng và kiểm soát ô nhiễm, xianua có thể gây tác hại lớn cho môi trường và sức khỏe con người [4].

Hàng năm, ở nước ta đã xảy ra rất nhiều vụ ngộ độc xianua như: sử dụng xianua đầu độc nhau, do làm việc ở nơi có nồng độ HCN, $(CN)_2$ cao mà không có phương tiện bảo hộ hoặc do không thận trọng. Mặt khác, những vùng khai thác, đào đãi vàng trái phép, các cơ sở mạ thủ công là những nơi thải chất độc xianua vào đất, nước gây ô nhiễm môi trường, hủy diệt các loài sinh vật [4].

Các hợp chất xianua có thể giải phóng thành ion CN^-, là dạng có độc tính

cao. Khi xâm nhập vào cơ thể, xianua ức chế các enzim oxi hoá, ngăn cản giai đoạn trung gian của quá trình sử dụng oxi để tạo ra hợp chất có năng lượng cao trong cơ thể. Ngoài ra, xianua còn tạo phức với các hợp chất hematin khác… [35, 57]. Xianua với nồng độ 10^{-8} M đã làm giảm 50% hoạt tính của enzim. Tuy nhiên, xianua là một chất độc không tích lũy và có thể dễ dàng loại bỏ [33, 35]. Xianua có thể xâm nhập vào cơ thể qua đường hô hấp, hấp thụ qua da hay ăn phải thức ăn có chứa xianua. Khi cơ thể nhiễm một lượng nhỏ xianua, sẽ xuất hiện các triệu chứng: thở nhanh, hoa mắt, chóng mặt, nhức đầu, buồn nôn,… Nếu hấp thụ phải một lượng lớn xianua sẽ ảnh hưởng nguy hại đến sức khỏe xuất hiện các triệu chứng: co giật, tụt huyết áp, tim đập chậm, mất ý thức, không điều khiển được hơi thở,… và có thể tử vong nếu không cấp cứu kịp [4, 19].

Xianua có thể ở dạng tan hoặc không tan, trong nước xianua tồn tại ở dạng axit xianhidric HCN, ion CN^- tự do, và các phức xianua [19, 39]…Tất cả các dạng xianua đều ảnh hưởng trực tiếp đến hầu hết các cá thể sống (thực vật, động vật) trừ một số loại tảo. Do độc tính của xianua, hàm lượng xianua trong nước thải ra môi trường phải rất nhỏ [6].

Axit xianhidric tác dụng lên quá trình hô hấp tế bào bằng cách làm tê liệt các men sắt của xyto erom oxydaza hoặc men đỏ vacbua (Warburg). Do thiếu oxy nên máu trong tĩnh mạch có màu đỏ thẫm và có triệu trứng ngạt [4, 57].

Axit xianhidric gây độc nhanh qua đường hô hấp, với liều lượng 0,3 mg/kg trọng lượng cơ thể đã có thể gây chết ngay. Nồng độ từ 0,12 ÷ 0,15 mg/L gây chết từ 30 phút đến 1 giờ. Qua đường tiêu hoá: liều lượng gây tử vong là 1 mg/kg trọng lượng cơ thể đối với các muối như KCN, NaCN. Axit xianhidric có thể thâm nhập vào cơ thể, gây ngộ độc bằng cách thấm qua các vết thương ngoài da. Nồng độ cho phép tiếp xúc nhiều lần trong không khí là 10 mL/m^3 hoặc 11 mg/m^3 không khí ở 20^oC [4, 33].

Nhiễm một lượng lớn xianua có thể gây chết. Khả năng gây hại có nghiêm trọng hay không còn phụ thuộc vào thành phần hình thành nên xianua. Bị nhiễm một lượng lớn xianua trong một thời gian ngắn rất có hại cho não bộ và tim mạch, và có thể gây nên hôn mê và chết. Khi con người hít vào 546 ppm hidro xianua sẽ chết trong vòng 10 phút. Nếu hít phải khí hidro xianua ở nồng độ 110 ppm trong thời gian 1 giờ sẽ đe dọa đến tính mạng. Những người ăn phải một lớn lượng thực phẩm có chứa xianua trong một thời gian ngắn có thể bị chết [25, 33].

Một vài dấu hiệu đầu tiên để nhận biết khi cơ thể bị nhiễm xianua: thở dốc, sâu và nhanh, tiếp theo là sự co giật và bất tỉnh. Những dấu hiệu này xuất hiện khá nhanh, phụ thuộc vào lượng thức ăn đưa vào cơ thể. Khi tiếp xúc với xianua ở mọi hình thức như ăn, uống, thở hay tiếp xúc trực tiếp với xianua thì mọi ảnh hưởng của nó đến cơ thể là giống nhau. Da khi tiếp xúc với hidro xianua hay những muối của xianua có hiện tượng bị tấy lên hoặc bị đau. Những công nhân hít phải khí hidro xianua ở một liều lượng thấp từ 6 đến 10 ppm trong khoảng thời gian 1 năm sẽ bị khó thở, đau ở vùng tim, nôn mửa, thay đổi máu, đau đầu và làm rộng tuyến giáp [25,89].

Triệu chứng khi hít thở bụi natri xianua (NaCN), kali xianua (KCN): co giật, mơ hồ, hoa mắt, chóng mặt, đau đầu, hơi thở nặng nhọc, thở dốc, buồn nôn,nôn mửa, bất tỉnh, cơ thể yếu, ngạt thở, nhịp tim không bình thường, đau ngực. Natri xianua có thể hấp thụ qua da. Khi ăn phải natri xianua, sẽ có hiện tượng chảy nước miếng, co thắt ở bụng, có cảm giác nóng rát [25,37,89]. Khi ăn phải thực phẩm có chứa kali xianua, sẽ có cảm giác nóng rát, buồn nôn, nôn mửa, tiêu chảy [2,25,33].

Triệu chứng khi hít thở canxi xianua ($Ca(CN)_2$): có cảm giác nóng rát, ho, hoa mắt, chóng mặt, đau đầu, da có màu đỏ, hơi thở nặng nhọc, thở ngắn, buồn nôn, nôn mửa, mơ hồ, bất tỉnh, hôn mê, chết. Canxi xianua có thể hấp thụ qua da, làm da bị nóng, đau, ngứa, nổi lên những nốt sần. Canxi xianua cũng làm tổn thương mắt, giảm thị lực,có thể mất khả năng nhìn tạm thời. Khi ăn phải thức ăn có chứa canxi xianua, con người bị rơi vào trạng thái mơ hồ, cảm giác rát ở miệng, tê và khan cổ, bị co giật và sau đó là tê liệt [33].

Triệu chứng khi hít thở hay ăn phải thực phẩm có chứa iot xianua (CNI): con người có cảm giác mơ hồ, ho, chóng mặt, đau đầu, hơi thở nặng nhọc, buồn nôn, nôn mửa, cơ thể yếu, bất tỉnh. Iot xianua có thể hấp thụ qua da và mắt làm da, mắt bị tấy đỏ [33, 89].

Hiện nay chưa có báo cáo nào cho rằng xianua có thể trực tiếp gây ra những khuyết tật cho thai nhi hay khó khăn trong việc sinh nở ở người. Tuy nhiên, những khuyết tật ở bào thai có thể thấy ở loài chuột ăn rễ cây sắn. Những ảnh hưởng bất lợi cho khả năng sinh sản được tìm thấy ở loài chuột uống nước có chứa natri xianua (NaCN). Những cuộc nghiên cứu về tác động của xianua lên động vật cũng được tiến hành giống như đối với con người [89]. Chưa có báo cáo nào về việc xianua có thể gây ung thư cho người và động vật. EPA cho rằng xianua không thể phân loại được, cũng giống như chất gây ung thư đối với con người [37, 89].

1.1.4.2. Ảnh hưởng của xianua trong môi trường

Đối với động vật thủy sinh: Cá và động vật thuỷ sinh đặc biệt nhạy cảm khi tiếp xúc với xianua. Tùy thuộc vào nồng độ xianua tự do trong nước, có thể gây tác động độc ở mức độ khác nhau. Với nồng độ xianua từ 5,0 ÷ 7,2 µg/L làm giảm hiệu suất bơi và ức chế sinh sản ở nhiều loài cá, với nồng độ từ 20 ÷ 76 µg/L sẽ gây chết ở nhiều loài, khi nồng độ vượt quá 200 µg/L gây độc hại đối với hầu hết các loài cá [57, 89].

Tảo và thực vật vĩ mô: có thể chịu đựng nồng độ xianua tự do trong môi trường cao hơn nhiều so với cá và động vật không xương sống, với nồng độ 160 µg/L trở lên không thể hiện tác dụng phụ. Thực vật thủy sinh không bị ảnh hưởng bởi xianua ở nồng độ có thể gây chết hầu hết các loài cá nước ngọt, cá biển và động vật không xương sống. Tuy nhiên, sự nhạy cảm khác nhau để xianua có thể dẫn đến thay đổi cấu trúc cộng đồng thực vật, với độ phơi nhiễm xianua để lại một cộng đồng thực vật chiếm ưu thế bởi các loài ít nhạy cảm. Độc tính của xianua thủy sinh có thể do hidro xianua đã bị ion hóa, hoặc phân hủy từ các hợp chất chứa xianua. Tác dụng độc hại của ion xianua vào sinh vật dưới nước được cho là không quan trọng. Sự nhạy cảm của sinh vật dưới nước đối với xianua là loài rất cụ thể, và cũng bị ảnh hưởng bởi pH của nước, nhiệt độ và hàm lượng oxi, cũng như các giai đoạn sống và tình trạng của sinh vật [89].

Loài chim: Giá trị LD_{50} của các loài chim khoảng 0,8 mg/kg trọng lượng cơ thể (chim bồ câu đua Mỹ) và 11,1 mg/kg trọng lượng cơ thể (gia cầm). Các triệu chứng bao gồm: thở hổn hển, mắt nhấp nháy, tiết nước bọt và mất nhanh nhẹn trong 30 giây đến 5 phút sau khi nhiễm độc xianua đối với các loài nhạy cảm hơn, và lên đến 10 phút đối với các loài khác [89].

Động vật có vú: ảnh hưởng của xianua đối động vật có vú là tương đối phổ biến do dùng lượng lớn ăn gia súc. Nồng độ xianua trong thức ăn gia súc này thường cao. Giá trị LD_{50} của động vật có vú trong khoảng từ 2,1 mg/kg trọng lượng cơ thể (sói) đến 6,0 ÷ 10,0 mg/kg trọng lượng cơ thể (chuột trắng). Các triệu chứng ngộ độc cấp tính thường xảy ra trong vòng 10 phút sau khi bị nhiễm độc, bao gồm: kích thích ban đầu với các chấn động cơ; tiết nước bọt; chảy nước mắt; đại tiện; đi tiểu; khó thở, tiếp theo là mất phối hợp cơ bắp, thở hổn hển và co giật [57, 89].

1.2. TÍNH CHẤT CỦA CÁC HỢP CHẤT XIANUA

1.2.1. Một số tính chất vật lí của các hợp chất xianua

1.2.1.1. Hidro xianua (HCN)

Hidro xianua (HCN) là một hợp chất cộng hóa trị, phân tử có cấu tạo đường thẳng H - C≡ N:, một dạng phân tử khác đồng phân với nó là hidro izoxianua HNC có cấu tạo: H – N = C: [19].

Trong hợp chất hidro xianua, hai dạng đồng phân trên ở trang thái cân bằng với nhau. Ở điều kiện thường, HCN chiếm 99,5%, khi đun nóng tỉ lệ HNC tăng lên. Hiện nay người ta chưa tách riêng được HNC tinh khiết [19].

Axit xianhidric (hay nitrifocmic) có công thức hóa học HCN, khối lượng mol M = 27. Ở thể khan là chất lỏng rất linh động, tỷ trọng d = 0,696 g/mL. Nhiệt độ sôi ở 20°C, đông đặc ở -14°C, có mùi hạnh nhân, vị rất đắng. Hơi của HCN có tỷ trọng d = 0,968 g/L [4,19].

Hidro xianua tan trong nước, rượu và ete theo bất cứ tỉ lệ nào. Trong dung dịch nước, HCN là một axit (axit xianhidric) rất yếu (K = $1,0.10^{-9,35}$), yếu hơn axit cacbonic. Ở trạng thái khan và trạng thái dung dịch, hidro xianua chỉ bền khi có mặt một lượng nhỏ axit vô cơ làm chất ổn định. Nếu không có chất đó, nó sẽ trùng hợp lại thành những sản phẩm rắn, màu đen và đôi khi có thể gây nổ [19,80].

Ở trạng thái lỏng và trạng thái rắn, có hiện tượng trùng hợp các phân tử HCN nhờ liên kết hidro: …H – C ≡ N : …H – C ≡ N : …H – C ≡ N : …

Hiện tượng trùng hợp đó còn có cả một phần ở trạng thái hơi. Do hiện tượng đó, HCN lỏng có hằng số điện môi rất lớn ~ 120, so với của H_2O là ~ 80. Nên HCN lỏng là một dung môi ion hóa tốt với nhiều chất [19].

1.2.1.2. Một số muối xianua đơn giản

- Các muối xianua kiềm NaCN, KCN đều ở dạng tinh thể trắng, dễ bị phân hủy trong không khí bởi hơi nước, CO_2, SO_2..., tan tốt trong nước, ít tan trong rượu, tan được trong dung dịch nước - rượu. Dung dịch nước của các muối này có tính kiềm mạnh [4].
- KCN có nhiệt độ nóng chảy 634,5^{o}C, độ tan trong nước 41,7% ở 25°C, tan trong rượu và glixerin [97]. NaCN có nhiệt độ nóng chảy 563,7^{o}C, nhiệt độ sôi là 1497, độ tan trong nước 36,8% ở 20°C, kém tan trong cồn.
- Muối xianua của các kim loại kiềm thổ tan nhiều trong nước, xianua của các kim loại khác tan ít hơn [4]. Muối xianua thủy ngân $Hg(CN)_2$ tan trong nước nhưng là chất điện ly yếu.

- Đồng xianua (CuCN) là một chất rắn có màu trắng hoặc ngả sang màu kem, có nhiệt độ nóng chảy 473^oC (trong dòng khí N_2), không tan trong nước, tan trong dung dịch NH_3, kiềm, NH_4Cl, CN^-, …[97].

Trong các muối của xianua, chỉ các muối của kim loại kiềm và kiềm thổ tan tốt trong nước còn các xianua khác đều ít tan. Riêng $Hg(CN)_2$ tan nhiều trong nước và hầu như không bị oxi hóa [19].

Các muối KCN và NaCN được ứng dụng nhiều trong công nghiệp điện hóa để mạ và tách vàng, bạc trong quặng [97].

1.2.1.3. Dixian (xian, hay xianogen): $(CN)_2$

Dixian là chất khí độc không màu, mùi hạnh nhân, tan tốt trong H_2O và rượu, $(CN)_2$ hình thành do nhiệt phân một số muối xianua như $Hg(CN)_2$ hay oxy hoá CuCN bằng $FeCl_3$. $(CN)_2$ kém bền, do bị thuỷ phân [4].

Dixian có nhiệt độ nóng chảy –27,82^oC, nhiệt độ sôi –21,15^oC, tỉ trọng d = 0,9577 g/L, độ tan trong nước 1,03%, tan trong rượu và axit axetic, ít độc hơn HCN [97].

1.2.1.4. Xianclorua (clo xian, xianogen clorua): CNCl

Xianclorua là khí không màu, nhiệt độ nóng chảy –6^oC; nhiệt độ sôi 12,6^oC, độ tan trong nước 5,8%, tan tốt trong ete, rượu, clorofom, benzen, bị thủy phân trong nước thành axit xianic NCOH không bền [34,97].

1.2.1.5. Một số hợp chất phức của xianua

$K_3Fe(CN)_6$ là muối dạng tinh thể có màu đỏ hoặc đỏ xẫm, độ tan trong nước 35,5% ở 20^oC, tan được trong axeton, kém tan trong cồn. Là chất oxi hóa [97].

$K_4Fe(CN)_6$ là muối dạng kết tinh ngậm nước $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$, tinh thể có màu vàng nhạt, độ tan trong nước 22,4% ở 20^oC, không tan trong rượu và ete, được ứng dụng để phát hiện ion Fe^{3+}, Zn^{2+}. Cu^{2+} [97].

Kali bạc xianua $KAg(CN)_2$ có dạng tinh thể màu trắng, rất nhạy với ánh sáng.

1.2.2. Tính chất hóa học của các hợp chất xianua

1.2.2.1. Hidro xianua (HCN)

Trong dung dịch axit HCN bị thủy phân tạo thành amoni focmiat, [4,19,80].

$$HCN + 2H_2O \rightleftarrows HCOONH_4 \quad (1.5)$$

đặc biệt, ở dung dịch loãng (1:5000), HCN bị thủy phân hoàn toàn chỉ sau 5 tháng thành amoni fomiat và axit sunfoxianhidirc theo phản ứng (1.5) và (1.6) [4]:

$$2HCN + 2H_2S + O_2 \rightarrow \underset{(axit\ sunfoxianhidric)}{2HCNS} + 2H_2O \quad (1.6)$$

Khi đốt HCN trong O_2, cho ngọn lửa màu tím [19,80]:

$$4HCN + 5O_2 \rightarrow 2H_2O + 4CO_2 + 2N_2 \quad (1.7)$$

1.2.1.2. Các muối xianua

- Ion xianua bị thủy phân mạnh trong dung dịch nước, khi đun sôi chúng sẽ bị thủy phân hoàn toàn, kèm theo tạo thành amoniac và axit focmic [19]:

$$CN^- + H_2O \rightarrow HCN + OH^- \quad (1.8)$$

$$HCN + 2H_2O \rightarrow NH_3 + HCOOH \quad (1.9)$$

- Các muối NaCN và KCN ở trạng thái rắn, để trong không khí có mùi của HCN vì chúng bị phân hủy chậm bởi khí CO_2 [4,19]:

$$KCN + CO_2 + H_2O \rightarrow HCN + KHCO_3 \quad (1.10)$$

Vì vậy, cần bảo quản các muối này trong thùng kín, ở chỗ mát.

- Axit xianhidric và các xianua đều có tính khử, bị oxy hóa chuyển thành xianat hay dixian [4, 19, 16]:

$$2CN^- + O_2 \rightarrow 2CNO^- \quad (1.11)$$

$$4CN^- + 2Cu^{2+} \rightarrow 2Cu(CN)_2 \rightarrow 2CuCN + (CN)_2 \quad (1.12)$$

- Các muối xianua tan trong nước dễ tạo với các muối xianua ít tan thành các ion phức, ví dụ: $[Ag(CN)_2]^-$, $[Hg(CN)_3]^-$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$, $[Mn(CN)_4]^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$,....[4, 14, 94, 95].

$$CN^- + AgCN \rightarrow Ag(CN)_2^- \quad (1.13)$$

1.2.2.3 Dixian

- Khi để lâu trong nước, dixian bị thủy phân theo hai cơ chế sau:

$$(CN)_2 + H_2O \rightleftarrows HCN + HNCO \quad (1.14)$$

(axit xianic)

Axit này bị thủy phân tiếp tạo thành fomiat amoni và ure [19].

Cơ chế thứ hai là:

$$(CN)_2 + 2H_2O \rightarrow H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \quad (1.15)$$

(Oxamidua)

Sau đó oxamidua bị thủy phân tạo thành amoni oxalat.

- Sự thủy phân của dixian cho thấy sự giống nhau giữa dixian và halogen, nhất là môi trường kiềm.

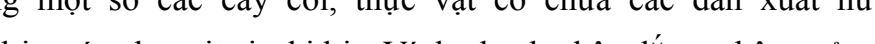
$$(CN)_2 + 2NaOH \rightarrow NaCN + NaOCN + H_2O \quad (1.16)$$

Vì vậy xian còn được gọi là halogen giả. Về tính chất so với halogen, dixian

nằm giữa brom và iot [19].

1.2.2.3. Một số tính chất khác

- Các andehit, đường cũng phá hủy được HCN [4]:

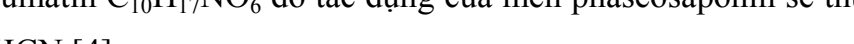


$$C_6H_{12}O_6 + HCN \rightarrow C_7H_{13}O_6N \quad (1.17)$$

- Trong một số các cây cối, thực vật có chứa các dẫn xuất hữu cơ của axit xianhidric, các glucosit xianhidric. Ví dụ: hạnh nhân đắng, nhân quả mận, lá trúc anh đào, rễ sắn, măng tre, nứa, nấm..... Dầu hạnh nhân đắng có chứa amogdalis $C_{20}H_{27}NO_{11}$ do tác dụng của men emulsin hay synaptase sẽ bị thuỷ phân và giải phóng HCN, điều đó lí giải tính độc của các thực phẩm này [4]:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O \rightarrow C_7H_6O + 2C_6H_{12}O_6 + HCN \quad (1.18)$$

Trong dầu hạnh nhân đắng cứ 1,5 g dầu thì có 0,24 g HCN. Lượng HCN chứa trong năm, sáu hạt hạnh nhân đủ giết chết một em bé. Trong hạt đậu có chất phaseolumatin $C_{10}H_{17}NO_6$ do tác dụng của men phaseosaponin sẽ thủy phân và giải phóng HCN [4]:

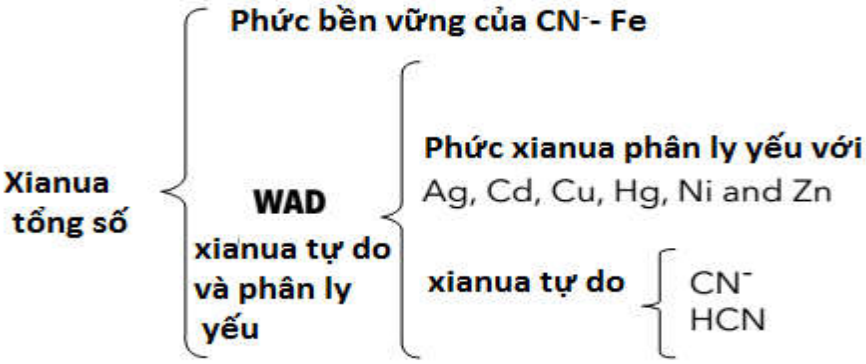


$$C_{10}H_{17}NO_6 + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + CH_3 - CO - CH_3 + HCN \quad (1.19)$$

1.3. PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH XIANUA

1.3.1. Giới thiệu chung về phương pháp phân tích xianua

Như đã trình bày ở phần trên xianua (CN^-) là anion có hóa trị 1 gồm một nguyên tử các bon và một nguyên tử nitơ nối với nhau bằng một liên kết ba cộng hóa trị. Nó là một anion hoạt động hóa học mạnh, sẵn sàng tạo phức với các ion kim loại. Thành phần hóa học của các hợp chất xianua trong môi trường nước bị ảnh hưởng bởi: pH, nhiệt độ, ion kim loại, lưu huỳnh hay các hợp chất của lưu huỳnh. Do đó, hợp chất xianua trong nước tồn tại ở nhiều dạng với độ bền khác nhau. Trong dung dịch, thường tồn tại các dạng xianua như sau [69]:



- Các dạng xianua tự do bao gồm: CN^- và HCN. Axit xianhidric tồn tại ở pH ~7 hoặc thấp hơn, do đó khi phân tích dạng axit này nên thực hiện ở pH ≤ 6 [43].
- Các dạng hợp chất xianua đơn giản gồm: NaCN, KCN, $Ca(CN)_2$, $Hg(CN)_2$ và dạng hợp chất xianua tan tương đối tốt trong nước như $Zn(CN)_2$, CuCN, $Ni(CN)_2$, AgCN chúng tồn tại ở vùng pH từ 4,5 ÷ 6,0 [43].

Để phân tích xác định hàm lượng phức xianua có thể tiến hành bằng cách: xác định tổng xianua, sau đó thực hiện một mẫu khác (đã loại bỏ xianua tự do bằng CaOCl). Hiệu của hai phép đo là xianua trong phức. Phân tích tổng xianua (gồm tất cả các dạng xianua) được thực hiện trong môi trường axit mạnh kết hợp với chưng cất để giải phóng xianua tự do dưới dạng hơi HCN. Khí HCN được hấp thụ trong dung dịch kiềm, cuối cùng xác định CN^- bằng phương pháp đo quang hay các phương pháp thích hợp khác [43].

1.3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến phương pháp phân tích xianua

Khi phân tích xianua bằng phương pháp đo quang cần thực hiện giai đoạn chưng cất, giai đoạn này có một số yếu tố cản trở [83]. Để có kết quả chính xác điều quan trọng là phải lựa chọn được kĩ thuật phân tích và phương pháp loại bỏ các yếu tố cản.

- Loại bỏ sunfua (S^{2-}): Sự có mặt của ion sunfua trong mẫu có thể làm cho kết quả phân tích bị sai số dương hoặc âm.

Kết quả phân tích âm là do trong bình cất xảy ra các phản ứng để tạo thành SCN^-.

$$S^{2-} + H^+ \rightarrow H_2S \qquad (1.20)$$

$$2H_2S + O_2 \rightarrow H_2O + S \qquad (1.21)$$

$$CN^- + S \rightarrow SCN^- \qquad (1.22)$$

Khi chưng cất hợp chất SCN^- không giải phóng xianua tự do, làm cho hàm lượng CN^- bị giảm, gây sai số âm [16,19].

Trường hợp ngược lại ion sunfua có thể bị chưng cất ở dạng khí H_2S, hợp chất này có thể tạo màu với thuốc thử, làm tăng độ hấp thụ quang tại vùng xác định xianua và gây sai số dương [83].

- Loại bỏ thioxianat SCN^-: ion SCN^- trong quá trình chưng cất có thể bị phân hủy thành sunfua, sau đó phản ứng với xianua trong bình hấp thụ, do đó làm giảm kết quả phân tích, gây sai số âm .
- Loại bỏ NO_2^- và NO_3^-: các ion này sẽ phản ứng với các hợp chất hữu cơ tạo ra xianua, do đó làm tăng kết quả phân tích xác định xianua, gây sai số dương .

- Loại bỏ SO_3^{2-}: quá trình chưng cất trong môi trường axit tạo ra H_2SO_3, axit này sẽ phân hủy thành SO_2 và bị chuyển sang bình hấp thụ chứa NaOH, cùng với oxi hòa tan, nó sẽ oxi hóa xianua thành xianat, do đó là giảm kết quả phân tích, gây sai số âm.
- Loại bỏ các tác nhân oxi hóa: sự có mặt của Cl_2, hipoclorit, hay các chất oxi hóa khác sẽ phân hủy phần lớn xianua có mặt trong mẫu phân tích trong quá trình chứng cất. Điều này bắt buộc phải tìm giải pháp loại bỏ các chất oxi hóa trước khi chưng cất. Phương pháp tốt nhất, hiệu quả nhất là sử dụng chất khử như axit ascobic hay $NaAsO_2$ hay $NaBH_4$ [83].

1.3.3. Một số phương pháp xác định xianua

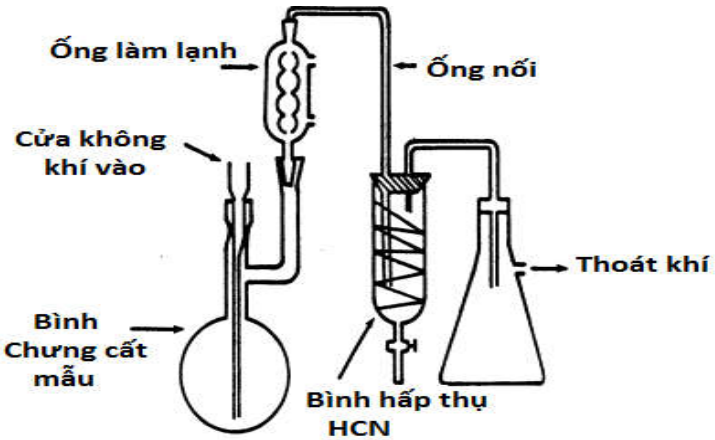
- Xác định xianua tự do trong mẫu nước

Phép xác định xianua tự do được thực hiện bởi phương pháp ASTM Method D 7237-10) [88].

Bản chất của phương pháp là sử dụng test để xác định nhanh xianua tự do trong mẫu nước (sử dụng kỹ thuật Amperometer để định tính các dạng xianua tự do).

- Xác định tổng xianua bằng phương pháp đo quang sử dụng cloramin T và pyridin - pyrozalon [36,39, 86].

Phương pháp này được thực hiện dựa trên sự chưng cất làm giàu xianua dưới dạng khí HCN được hấp thụ trong dung dịch kiềm. Hàm lượng xianua (CN^-) được xác định bằng phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử pyridin-pyrazolon sau khi CN^- được clo hóa bằng cloramin T tạo ra ClCN. Hàm lượng CN^- được xác định bằng đường chuẩn. Tác giả [86] đưa ra sơ đồ thiết bị chưng cất, làm giàu xianua (xem hình 1.2).



Hình 1.2. Sơ đồ chưng cất làm giàu xianua [86]

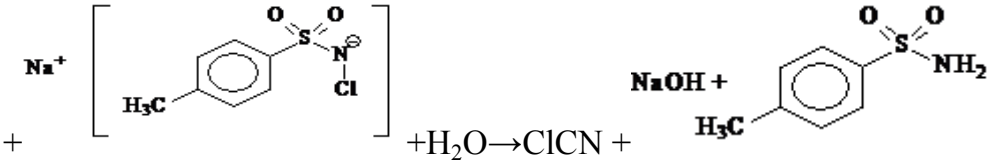
Theo sơ đồ hình 1.2, phương pháp xác định xianua được tiến hành theo 3 bước dự kiến như sau:

- Bước 1. Chưng cất làm giàu xianua, trong bình phản ứng có chứa axit mạnh như H_2SO_4. Ở đây tất cả các dạng xianua kể cả dạng phức bền đều được phá vỡ giải phóng ra khí HCN:

Các dạng xianua + H_2SO_4 → HCN + SO_4^{2-} + sản phẩm khác (1.23)

- Bước 2. Tạo ra hợp chất cloxian ClCN

Khí HCN được hấp phụ trong môi trường kiềm tạo thành KCN cho phản ứng với cloramin T:



(1.24)

- Bước 3. Sản phẩm tạo thành ClCN cho phản ứng với pyridin - pyrazolon để tạo hợp chất màu xanh dùng cho phép đo quang xác định hàm lượng xianua trong mẫu. Thuốc thử pyridin - pyrazolon được chuẩn bị từ hai dung dịch:

Dung dịch 1: Hòa tan mono-pyrazolon trong nước cất ở nhiệt độ 75^0C.

Dung dịch 2: Hòa tan bis-pyrozalon trong pyridin.

Thuốc thử pyridin - pyrazolon được chuẩn bị bằng cách trộn dung dịch 1 và dung dịch 2 theo một tỷ lệ thích hợp.

- Xác định tổng xianua bằng phương pháp đo quang sử dụng cloramin T và pyridin - barbituric [43, 44, 58, 78, 86]

Đây là một phương pháp xác định tổng hàm lượng xiaua trong mẫu nước, về nguyên lý phương pháp được tiến hành giống như phương pháp sử dụng thuốc thử pyridin - pyrazolon, ở đây sử dụng thuốc thử pyridin - barbituric, hợp chất chất thu được có màu đỏ.

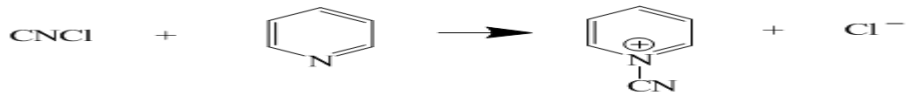
Nguyên tắc: ion CN^- bị oxi hóa bởi cloramin T thành xianogen clorua CNCl ở pH < 8 (để không xảy ra sự thủy phân), sau đó tạo hợp chất màu đỏ với thuốc thử pyridin - barbituric, có cực đại hấp thụ ở bước sóng 578nm.

Các phản ứng xảy ra có thể dự kiến như sau:

-Clo hóa xianua bằng cloramin T:

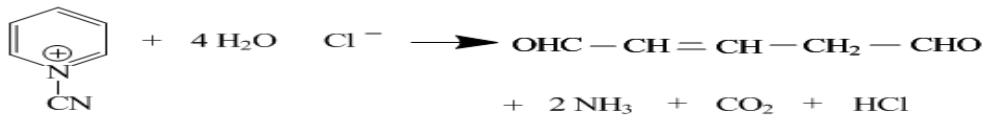
CN^- + Cloramin T → ClCN + sản phẩn khác (1.25)

- Phản ứng CNCl với pyridin:

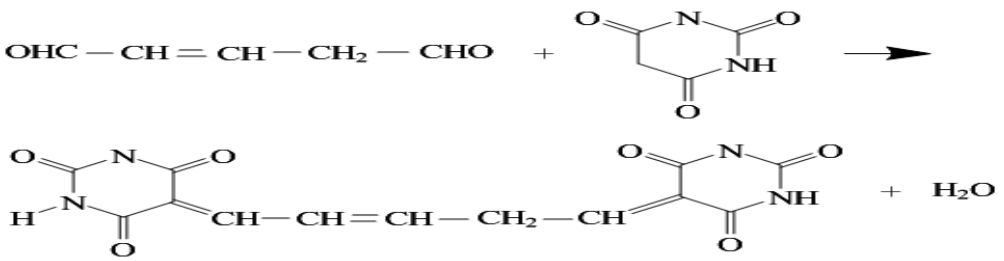


(1.26)

- Các phản ứng tiếp theo tạo hợp chất màu đỏ:



(1.27)



(1.28)

Theo phương pháp này tuy trong một số công trình đã áp dụng [40, 41, 86], song đều nhận thấy phải có những nghiên cứu cần thiết để có kết quả phân tích chính xác. Đó là lựa chọn thiết bị, có các thông số khác nhau sẽ cho kết quả khác nhau; và từ đó lựa chọn nồng độ các hóa chất và thuốc thử cũng phải kiểm định lại cho phù hợp, cũng như thời gian phản ứng cũng cần phải xác định lại.

- Phương pháp đo quang xác định xianua bằng p - nitrobenzaldelhyde and Tetrezolium xanh [90].

Phương pháp này được nhóm tác giả nghiên cứu xác định xianua tự do dựa trên phản ứng xúc tác với p-nitrobenzaldehit. Ion xianua cho phép chuyển hóa p-nitrobenzaldehit thành xinohidrin để tạo ra chất chỉ thị oxi hóa khử cho sự chuyển hóa tetrazolium xanh sang dãn xuất diformazan màu tím, có sóng hấp phụ cực đại tại 520nn. Độ nhạy của phương pháp là 5ppb [90].

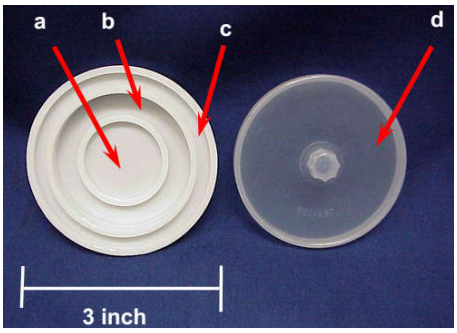
- Xác định xianua bằng phương pháp chưng cất đa lượng [65].

Phương pháp đã nghiên cứu xác định xianua có nồng độ trong khoảng từ 0,005 ÷ 0,500 mgCN^-/L. Đây là phương pháp đo quang, axit HCN được tạo ra từ chưng cất trong môi trường axit sau đó hấp thụ trong dung dịch kiềm NaOH. Xianua hấp thụ được chuyển hóa thành ClCN bằng cloramin T, sau đó cho tác dụng với thuốc thử pyridin - barbituric tạo phức màu đỏ, có bước sóng hấp thụ cực đại tại λ = 570 nm [65].

1.3.4. Nghiên cứu xác định hàm lượng xianua trong các loại mẫu khác nhau

- Xác định xianua tự do trong nước, đất và chất thải rắn bằng kỹ thuật vi khuếch tán (microdiffusion) [67].

Đây là phương pháp đưa ra để xác định xianua tự do trong nước thải, nước mặt nước ngầm. Còn đối với xianua trong đất và chất thải rắn phải qua tiền xử lí bằng chiết tách trong dung môi thích hợp. Xianua tự do trong mẫu được đặt trong một khay chiết nhỏ gồm hai ngăn. Ngăn ngoài chứa mẫu, ngăn trong cùng chứa dung dịch NaOH, (xem hình 1.3).



Hình 1.3. Khay xử lý mẫu xianua

(a) - ngăn chứa dung dịch NaOH. (b, c) - ngăn chứa mẫu nước phân tích.
(d) - rãnh ngoài và nắp đậy.

Theo đây mẫu nước phân tích chứa xianua được hòa tan trong môi trường đệm pH = 6, đặt trong ngăn (b) trong thời gian 6h, trong bóng tối, ở nhiệt độ phòng. Xianua được khuếch tán sang ngăn chứa NaOH, được lấy đi phân tích bằng phương pháp đo quang, sử dụng cloramin T và pyridin – barbituric, đo tại bước sóng từ 578 đến 587 nm. Phương pháp có thể xác định được nồng độ xianua tự do, tới cỡ ppm.

- Xác định xianua trong nước thải bằng phương pháp đo quang [72]

Tại đây tác giả đã cho xianua tác dụng với thuốc thử N-Bromosuccinimide, sau đó phản ứng với thuốc pyridin – barbituric để tạo phức màu, có hấp thụ cực đại tại 580nm. Độ nhạy của phương pháp có thể đạt tới cỡ ppb.

- Xác định tổng xianua trong nước thải bằng phương pháp đo quang [77]

Xianua trong nước thải của nhà máy sản xuất thuốc lá được xác định dựa theo phương pháp clo hóa bằng cloramin T, sau đó xác định bằng phương pháp đo quang với thuốc thử pyridin - axit barbituric tạo hợp chất màu đỏ, có bước sóng hấp thụ tại 578 nm. Phương pháp này cho phép đánh giá nồng độ tổng xianua của nước thải của nhà máy trước và sau xử lý. Độ nhạy của phương pháp đạt tới ppm.

- Xác định xianua trong khí thải từ các nguồn thải tĩnh [87]

Nguyên tắc của phương pháp được thực hiện bằng cách cho dòng khí thải chứa xianua chạy qua dung dịch NaOH, sau đó được xác định dựa vào cloramin T, pyridin - pyrozalon hay pyridin - barbitiric hoặc chuẩn độ bằng dung dịch $AgNO_3$. Đối với phương pháp chuẩn độ có thể xác định được 1 mg/L, phương pháp đo quang là 0,01 mg/L [87].

1.3.5. Xác định xianua bằng phương pháp gián tiếp

Đã có một số phương pháp phân tích gián tiếp xác định xianua tự do trong mẫu nước.

- Phương pháp gián tiếp xác định xianua tự do bằng kĩ thuật Von-Ampe hòa tan trên điện cực thủy ngân giọt treo [42].

Theo mô tả của phương pháp, Cu^{2+} tạo phức với ligan adenine ($C_5H_5N_5$) hấp phụ trên điện cực thủy ngân cho pic hòa tan catot. Khi trong dung dịch có mặt CN^- sẽ có sự cạnh tranh tạo phức giữa Cu^{2+}với adenine trên bề mặt điện cực với CN^- trong dung dịch, do đó làm giảm chiều cao của pic Cu^{2+} adenine.

Phương pháp thực hiện trong môi trường pH = 6,42 (đệm Britton-Robinson) với nồng độ $Cu^{2+} = 1.10^{-4}$M và adenine là 8.10^{-7}M, thời gian tích lũy là 60s. Phương pháp có thể xác định được hàm lượng CN^- khoảng 5.10^{-8}M. Phương pháp có thể áp dụng phân tích xianua trong nước thải nói chung và nước thải bể mạ hay xianua trong mẫu khí.

- Xác định gián tiếp xianua tự do bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử [49]

Theo phương pháp này trong môi trường kiềm, xianua tự do tạo thành một phức bền [Cu(BPTC)(CN)] (BPTC là 2-benzoylpyridin –thiosemicarbazone). Phức này được chiết trong hỗn hợp isobutyl methyl keton-isopentylalcohol (7+1).

Phần dung dịch chiết được dùng để xác định trực tiếp Cu và gián tiếp xianua bằng phương pháp hấp thụ nguyên tử. Phương pháp có thể xác định tới 5,7 µg CN^- /mL.

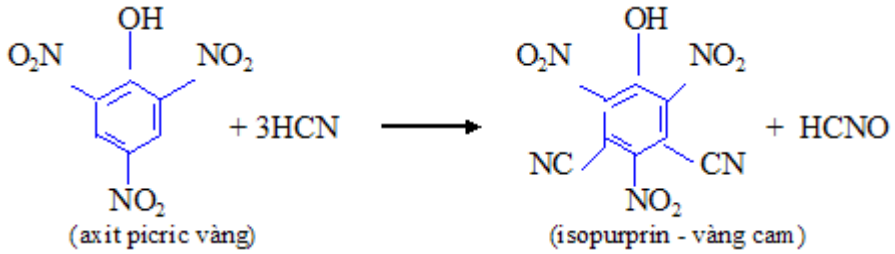
- Xác định gián tiếp xianua bằng phương pháp sắc kí ion [66]

Phương pháp sắc kí ion là một kĩ thuật phân tích thuận lợi đối với các anion. Tuy nhiên CN^- không thể phân tích trực tiếp bằng phương pháp này vì hằng số phân li axit của HCN rất thấp (pK = 9,21). Ở đây phương pháp sắc kí ion đưa ra xác định xianua tự do và phức xianua với ion kim loại sử dụng detector độ dẫn, sau khi các chất này được oxi hóa bằng NaOCl, tạo thành CNO^- có độ phân phân li cao hơn (pK= 3,66). Phương pháp này áp dụng tốt cho phân tích xác định phức kim loại xianua.

1.3.6. Một số phương pháp phân tích định tính xianua

Để phát hiện xianua ta dùng các phản ứng sau [4]:

- Phản ứng Chinha:



(1.29)

Lấy một băng giấy lọc, nhúng vào dung dịch bão hòa axit picric, nhúng tiếp vào dung dịch $Na_2CO_3$10%, ép khô bằng giấy lọc và phơi trong tối (thu được giấy có màu vàng). Khi có mặt HCN, giấy chuyển sang màu vàng cam rõ rệt của isopurprin.

Để tăng độ nhận biết sau khi chuẩn bị giấy thử trên, tiếp tục nhúng một nửa băng giấy vào axit axetic 10% để trung hoà cacbonat (vùng này trở nên có tính axit sẽ không nhạy với HCN). Khi có HCN tác dụng băng giấy có hai màu rõ rệt [4].

Phương pháp này để phát hiện HCN trong không khí, trong kho tàng sau khi phun thuốc chống rệp có còn HCN không [4].

- Phản ứng tạo thành màu xanh beclin [4,16]:

Lấy vào ống nghiệm 1mL dung dịch nghiên cứu có chứa CN^-, tiếp thêm vài giọt NaOH, một vài giọt muối sắt Fe^{2+}, đun nóng hỗn hợp trên bếp cách thủy:

$$Fe^{2+} + 2CN^- \rightarrow Fe(CN)_2 \quad (1.30)$$

$$Fe(CN)_2 + 4CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} \quad (1.31)$$

Sau đó axit hóa hỗn hợp bằng HCl và thêm một vài giọt dung dịch Fe^{3+} :

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow \text{ (xanh Beclin)} \quad (1.32)$$

Phản ứng (1.32) cũng để phát hiện ion Fe^{3+}

- Phản ứng tạo thành sắt thioxianat [19]:

Làm bay hơi trên bếp cách thủy hỗn hợp của vài giọt dung dịch CN^- và dung dịch $(NH_4)_2S_2$ đựng trong chén sứ nhỏ. Để nguội, axit hóa bã khô trong chén sứ bằng 1 – 2 giọt axit HCl, thêm vài giọt dung dịch Fe^{3+}, sẽ xuất hiện màu đỏ đặc trưng của sắt thioxianat:

$$CN^- + S_2^{2-} \rightarrow SCN^- + S^{2-} \quad (1.33)$$

$$Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_3 \text{ (màu đỏ máu)} \quad (1.34)$$

- Phản ứng với đồng sunfua [19]:

  CuS tan hoàn toàn trong dung dịch có chứa ion CN^-:

  $2CuS\downarrow_{\text{nâu đen}} + 10CN^- \leftrightarrow 2Cu(CN)_4^{3-} + (CN)_2\uparrow + 2S^{2-}$ (1.35)

Trên cơ sở đó có thể phát hiện các xianua ngay cả khi có mặt hexaxianoferat (II) và (III), thioxianat và các anion khác.

1.3.7. Tiêu chuẩn của xianua trong môi trường

Dưới đây là các bảng tiêu chuẩn đánh giá xianua theo các quy chuẩn kỹ thuật quốc gia (QCVN).

Bảng 1.4. Giá trị các thông số chất lượng nước mặt (Trích QCVN 08: 2008/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt) [6]

STT	**Thông số**	**Đơn vị**	**Giá trị giới hạn**	
			A	B
1	pH	mg/L	6,00 ÷ 8,50	5,50 ÷ 9,00
2	DO	mg/L	≥ 6	≥ 2
9	**CN^-**	**mg/L**	**0,005**	**0,02**

Trong đó: Mục A áp dụng đối với nước mặt có thể dùng làm nguồn cung cấp nước sinh hoạt (nhưng phải theo quá trình xử lý theo quy định). Mục B áp dụng cho mục đích giao thông thủy và các mục đích khác với yêu cầu nước chất lượng thấp.

Bảng 1.5. Giá trị giới hạn các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp (Trích QCVN 40:2011/BTNMT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp)[7]

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị C	
			A	B
1	Nhiệt độ	oC	40	40
2	Màu	Pt/Co	50	150
4	Sắt	mg/L	1	5
5	**Tổng xianua**	**mg/L**	**0,07**	**0,1**

Trong đó: Cột A quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn nước được dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt. Cột B quy định giá trị C của các thông số ô nhiễm trong nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt.

Bảng 1.6. Quy chuẩn kỹ thuật Quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại (Trích QCVN 7: 2009/BTNMT)[5]

TT	Thành phần nguy hại(1)	Công thức hoá học	Ngưỡng CTNH	
			Hàm lượng tuyệt đối cơ sở, H (ppm)	Nồng độ ngâm chiết, C_{tc} (mg/L)
Các thành phần vô cơ khác				
18	**Xianua hoạt động (Cyanides amenable)(#)**	**CN-**	**30**	
19	**Tổng Xianua (Total cyanides)(4)**	**CN-**	**590**	

Chú thích:

(4) Phải luôn áp dụng giá trị tổng đối với các thành phần này;

(#) Thành phần nguy hại đặc biệt (có tính chất cực độc hoặc có khả năng gây ung thư hay gây đột biến gen rất cao) với ngưỡng hàm lượng tuyệt đối nhỏ hơn hoặc bằng 100 ppm.

1.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ XIANUA

Như đã trình bày ở trên xianua là một hóa chất độc hại đến con người và môi trường sinh thái. Chính vì vậy các nguồn chất thải chứa xianua đều phải được xử lý trước khi đưa vào môi trường.

Các nghiên cứu về phương pháp xử lý xianua tương đối đa dạng như: Nghiên cứu các điều kiện loại bỏ các chất thải từ các nhà máy có chứa xianua [47,52, 68]; nghiên cứu xử lý xianua trong nước bằng phương pháp oxi hóa [46, 70, 84]; xử lý xianua bằng phương pháp điện phân mới để xử lý nước thải chứa vàng, bạc và xianua [54,62]; tác giả Yeddue và cộng sự đã nghiên cứu xử lý xianua bằng hidro peroxit trong than hoạt tính tẩm đồng [92]. Ngoài ra còn có các nghiên cứu xử lý xianua bằng phương pháp sinh học và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý sinh học [53, 55, 63, 74]; xử lý xianua bằng than hoạt tính [59, 81, 85], các nghiên cứu về các điều kiện để xử lý xianua bằng nấm [91]. Việc nghiên cứu loại bỏ xianua trong nước thải quặng vàng bằng thiosunfat ($S_2O_3^{2-}$) cũng được tác giả Simo Keskinen nghiên cứu rất cụ thể [82].

Có nhiều phương pháp xử lý xianua, về cơ bản vẫn bao gồm các phương pháp sau:

1.4.1. Phương pháp oxy hoá

Các hợp chất xianua thường chứa trong nước thải của các ngành công nghiệp: sản xuất thủy tinh hữu cơ, các phân xưởng mạ kẽm, đồng, các nhà máy

cơ khí chế tạo, các nhà máy luyện kim màu, trong nước thải làm sạch khí lò cao… Đặc biệt, những năm gần đây là nước thải của các cơ sở tinh luyện vàng. Nồng độ CN^- cho phép trong nước nguồn không được vượt quá 0,1mg/L ở dạng hexaxianferat $[Fe(CN)_6]^{4-}$ và $[Fe(CN)_6]^{3-}$, đó là không kể đến dạng CN^- trong nước [21].

Để khử các hợp chất xianua trong nước thải, phải xét đến thành phần và tính chất của các hợp chất đó. Các hợp chất xianua được phân thành 5 nhóm sau:

1. Các hợp chất xianua đơn giản, tan và độc đó là các dạng: HCN, và muối NaCN, KCN…

2. Các hợp chất xianua đơn giản, không tan: $Fe(CN)_2$…chúng tồn tại ở dạng cặn, phân tán nhỏ. Không nên coi chúng là dạng không độc, vì khi xâm nhập vào cơ thể, nhờ môi trường axit của dạ dày, chúng có thể chuyển thành dạng tan, đơn giản và gây nhiễm độc cơ thể. Thậm trí các cặn nhỏ này có thể bị hòa tan bởi các yếu tố mưa, nắng, nhiệt độ… và chuyển sang trạng thái tan và độc.

3. Các phức chất xianua tan và độc: $[Cu(CN)_2]^-$, $[Cu(CN)_3]^{2-}$, $[Cu(CN)_4]^{3-}$ $[Zn(CN)_3]^-$, $[Zn(CN)_4]^{2-}$…, trong đó ổn định nhất trong nước là $[Cu(CN)_3]^{2-}$.

4. Các phức chất xianua tan, không độc: Các phức chất feri- và feroxianua $[Fe(CN)_6]^{4-}$ và $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Những chất này thường gặp trong nước thải khi làm sạch khí lò cao, sau khi xử lý bằng sắt sunfat. Cũng tương tự như các hợp chất xianua đơn giản không tan, các phức chất này cũng dễ dàng chuyển thành các chất xianua đơn giản tan và độc.

5. Các phức chất xianua không tan, không độc (trong điều kiện nhất định nào đó) như: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

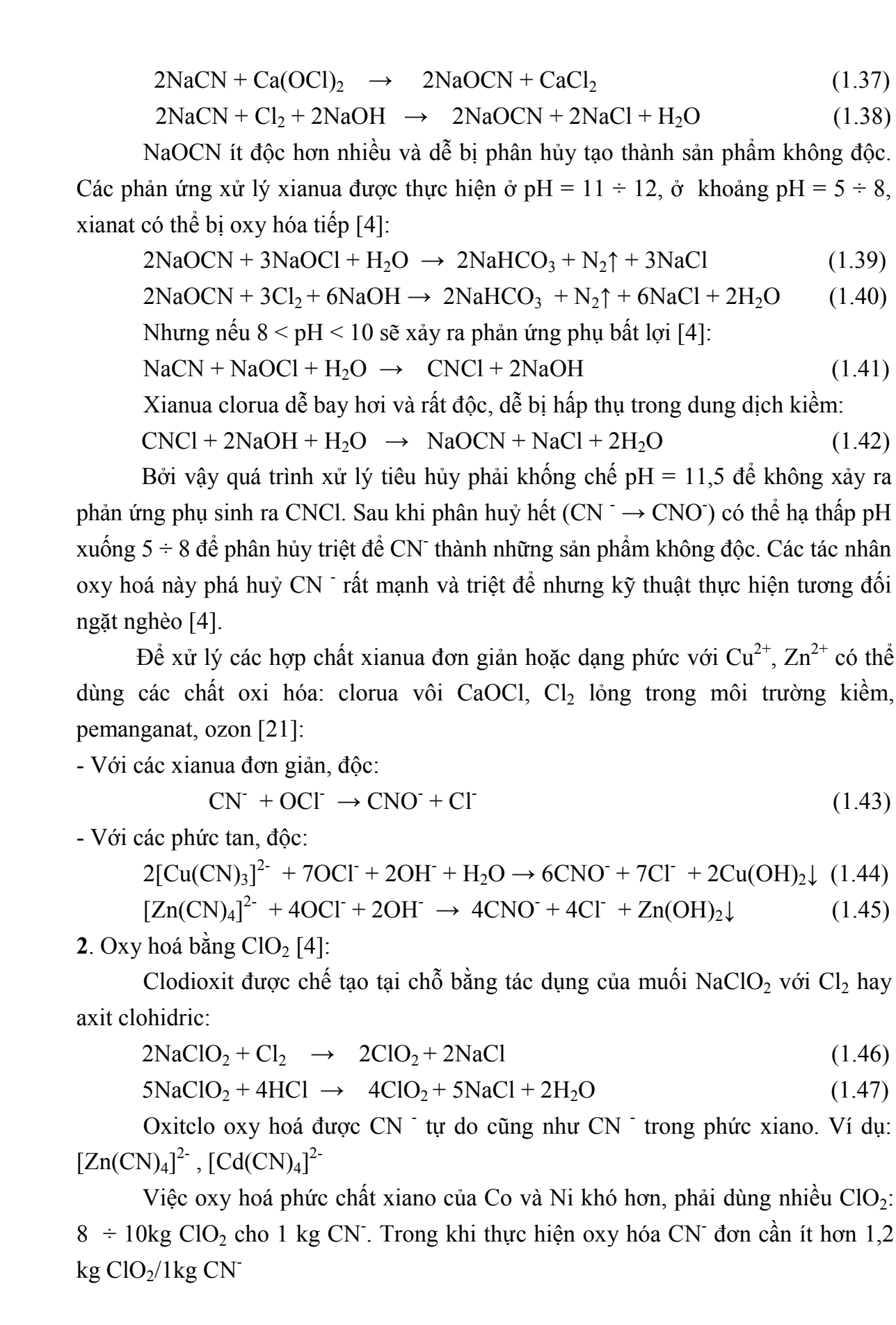
Việc lựa chọn biện pháp xử lý nước thải chứa các hợp chất xianua phải dựa vào tính chất hóa lí của chúng. Biện pháp tốt nhất là: oxi hóa xianua thành xianat không độc, khi đó CN^- bị phân hủy hoàn toàn, không còn các dạng xianua trong nguồn nước sau xử lý [21].

1.4.1.1. Xử lý xianua bằng tác nhân oxi hóa

Xianua dễ bị oxy hoá bởi các chất oxy hóa thông thường như: Cl_2, hydropeoxyt, focmandehyt, permanganat, axit peoximonosunfuric (H_2SO_5), persunfat v.v... [4].

1. Oxy hoá bằng khí Cl_2, nước giaven hay clorua vôi. Tác nhân oxy hóa ở đây chính là ion hipoclorit OCl^- [4,21]:

$$NaCN + NaOCl \rightarrow NaOCN + NaCl \quad (1.36)$$



$$2NaCN + Ca(OCl)_2 \rightarrow 2NaOCN + CaCl_2 \quad (1.37)$$

$$2NaCN + Cl_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaOCN + 2NaCl + H_2O \quad (1.38)$$

NaOCN ít độc hơn nhiều và dễ bị phân hủy tạo thành sản phẩm không độc. Các phản ứng xử lý xianua được thực hiện ở pH = 11 ÷ 12, ở khoảng pH = 5 ÷ 8, xianat có thể bị oxy hóa tiếp [4]:

$$2NaOCN + 3NaOCl + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3 + N_2\uparrow + 3NaCl \quad (1.39)$$

$$2NaOCN + 3Cl_2 + 6NaOH \rightarrow 2NaHCO_3 + N_2\uparrow + 6NaCl + 2H_2O \quad (1.40)$$

Nhưng nếu 8 < pH < 10 sẽ xảy ra phản ứng phụ bất lợi [4]:

$$NaCN + NaOCl + H_2O \rightarrow CNCl + 2NaOH \quad (1.41)$$

Xianua clorua dễ bay hơi và rất độc, dễ bị hấp thụ trong dung dịch kiềm:

$$CNCl + 2NaOH + H_2O \rightarrow NaOCN + NaCl + 2H_2O \quad (1.42)$$

Bởi vậy quá trình xử lý tiêu hủy phải khống chế pH = 11,5 để không xảy ra phản ứng phụ sinh ra CNCl. Sau khi phân huỷ hết ($CN^- \rightarrow CNO^-$) có thể hạ thấp pH xuống 5 ÷ 8 để phân hủy triệt để CN^- thành những sản phẩm không độc. Các tác nhân oxy hoá này phá huỷ CN^- rất mạnh và triệt để nhưng kỹ thuật thực hiện tương đối ngặt nghèo [4].

Để xử lý các hợp chất xianua đơn giản hoặc dạng phức với Cu^{2+}, Zn^{2+} có thể dùng các chất oxi hóa: clorua vôi CaOCl, Cl_2 lỏng trong môi trường kiềm, pemanganat, ozon [21]:

- Với các xianua đơn giản, độc:

$$CN^- + OCl^- \rightarrow CNO^- + Cl^- \quad (1.43)$$

- Với các phức tan, độc:

$$2[Cu(CN)_3]^{2-} + 7OCl^- + 2OH^- + H_2O \rightarrow 6CNO^- + 7Cl^- + 2Cu(OH)_2\downarrow \quad (1.44)$$

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4OCl^- + 2OH^- \rightarrow 4CNO^- + 4Cl^- + Zn(OH)_2\downarrow \quad (1.45)$$

2. Oxy hoá bằng ClO_2 [4]:

Clodioxit được chế tạo tại chỗ bằng tác dụng của muối $NaClO_2$ với Cl_2 hay axit clohidric:

$$2NaClO_2 + Cl_2 \rightarrow 2ClO_2 + 2NaCl \quad (1.46)$$

$$5NaClO_2 + 4HCl \rightarrow 4ClO_2 + 5NaCl + 2H_2O \quad (1.47)$$

Oxitclo oxy hoá được CN^- tự do cũng như CN^- trong phức xiano. Ví dụ: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$

Việc oxy hoá phức chất xiano của Co và Ni khó hơn, phải dùng nhiều ClO_2: 8 ÷ 10kg ClO_2 cho 1 kg CN^-. Trong khi thực hiện oxy hóa CN^- đơn cần ít hơn 1,2 kg ClO_2/1kg CN^-

3. Oxi hóa bằng Cl_2 trong môi trường kiềm [21]

- Với các xianua đơn giản, độc:

$$CN^- + Cl_2 + 2OH^- \rightarrow CNO^- + 2Cl^- + H_2O \quad (1.48)$$

- Với các phức tan, độc:

$$[Cu(CN)_3]^{2-} + 3Cl_2 + 8OH^- + H_2O \rightarrow 3CNO^- + 6Cl^- + 2Cu(OH)_2\downarrow + 3H_2O \quad (1.49)$$

4. Oxy hoá bằng ozon [4]:

Tác nhân này ít độc hại hơn clo, thực hiện đơn giản hơn và oxy hoá CN^- triệt để thành chất không độc.

$$CN^- + O_3 \rightarrow OCN^- + O_2 \quad (1.50)$$

$$6OCN^- + 8O_3 \rightarrow 6CO_2 + 3N_2 + 9O_2 \quad (1.51)$$

Tỷ lệ dùng: 4,6kg O_3 cho 1kg CN^-

5. Oxy hoá bằng hidro peroxit (H_2O_2) [4]

Hidro peroxit cũng là chất oxy hoá mãnh liệt CN^- thành chất không độc, phản ứng cần có xúc tác Cu^{2+} [4,46].

$$CN^- + H_2O_2 \xrightarrow{xt:\ Cu^{2+}} OCN^- + H_2O \quad (1.52)$$

$$OCN^- + 2H_2O_2 \rightarrow CO_2 + NH_3 + OH^- \quad (1.53)$$

Tỷ lệ dùng 3,3 lít H_2O_2 35%/1kg CN^-

Việc dùng H_2O_2 hay O_3 có thể oxy hoá được phức xiano của sắt rất bền và xianua hữu cơ.

- Theo nghiên cứu của nhóm tác giả M.Kitis, A.Akcil, E.Karakaya, N.O Yigit [73] đã sử dụng hidro peroxit để xử lý xianua trong chất thải bùn từ mỏ vàng sunfua, có kết hợp chất xúc tác Cu^{2+}. Nghiên cứu tập trung nghiên cứu vào ảnh hưởng của chất xúc tác (Cu^{2+}) và nồng độ hidro peroxit, nhiệt độ và pH về mức độ và tỷ lệ phân ly của axit yếu. Mức xử lý xianua ban đầu tăng từ 1,2 và 3 lần với việc bổ sung 30 mg Cu^{2+}/L [73].

- Cũng theo nghiên cứu của nhóm tác giả A. Khodadadi, M. Abdolahi, P.Teimoury [38] đã đưa ra các số liệu có tính khả thi và kinh tế cho việc xử lý xianua từ nước thải của các mỏ vàng Muteh ở Isfahan, Iran. Trong nghiên cứu này xianua được xử lý nhờ quá trình oxi hóa CN^- bằng chất oxi hóa H_2O_2. Nghiên cứu cho thấy quá trình xử lý CN^- bằng H_2O_2 ở khoảng pH = 7 ÷ 13 và nhiệt độ từ 12 ÷ 65°C bằng cách sử dụng đồng sulfat là một chất xúc tác. pH tối ưu và nồng độ H_2O_2 để loại bỏ hoàn toàn xianua khi sử dụng 30 mg/L $CuSO_4$ chất xúc tác đã được xác định lần lượt tương ứng là 9,7 và 9,98 g/L.

6. Oxy hoá bằng hydroperoxyt và natrihypoclorit H_2O_2 + NaOCl [4]

$$2CN^- + H_2O_2 + OCl^- \rightarrow 2OCN^- + Cl^- + H_2O \quad (1.54)$$

Ở đây không đòi hỏi pH cao như khi dùng một mình muối hypoclorit, không phải thực hiện chế độ pH nghiêm ngặt để đề phòng sinh ra khí độc. Vì không cần thêm nhiều NaOH để điều chỉnh pH nên tiết kiệm được khoảng 30% chi phí.

- Theo nghiên cứu của Nusara Sinbuathong, Bussarin Kongserri [76]: Loại bỏ xianua (CN^-) từ nước thải phòng thí nghiệm bằng cách sử dụng NaOCl và $Ca(OCl)_2$ đã được thực hiện tại thời gian phản ứng của 30 phút. Các sản phẩm của clo ở pH kiềm 12,3 là CNO^- có thể bị oxy hóa tiếp để tạo thành N_2. Phương pháp được sử dụng để xác định hàm lượng CN^- trước và sau khi khi xử lý là phương pháp so màu. Các tác giả đã nghiên cứu việc loại bỏ 100% các chất gây ô nhiễm có thể đạt được. Các liều lượng tối ưu và chi phí hóa học của NaOCl và Ca $(OCl)_2$ đa dạng tùy thuộc vào nồng độ CN^- ban đầu. Các liều lượng tối ưu của NaOCl và $Ca(OCl)_2$ cho loại bỏ 100% CN^- lần lượt là Y = 17.3X và Y = 3,32.X (trong đó X = nồng độ CN^- ban đầu (mg/L) và Y = liều hóa chất (mg/L)). Các chi phí hóa học của NaOCl và $Ca(OCl)_2$ lần lượt là Y = 0,69.X và Y = 0,50.X (trong đó X = Nồng độ CN^- ban đầu (mg/L) và Y = chi phí, baht/m^3 nước thải). Xét về chi phí và hàm lượng sử dụng $Ca(OCl)_2$ hiệu quả hơn NaOCl [76].

7. Oxy hóa bằng H_2O_2 + HCHO (focmandehit) [4]

- Riêng H_2O_2:

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow OCN^- + H_2O \quad (1.55)$$

- Riêng HCHO:

$$CN^- + H\text{-}CH = O + H_2O \rightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}C \equiv N + OH^- \quad (1.56)$$

(*glucolonitril*)

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4HCHO + 4H_2O \rightarrow 4HO\text{-}CH_2\text{-}C \equiv N + 4OH^- + Zn^{2+} \quad (1.57)$$

- Hỗn hợp H_2O_2 + HCHO:

$$HO\text{-}CH_2\text{-}C \equiv N + H_2O \xrightarrow{Xt:\ OH^-} HO\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH_2 \quad (1.58)$$

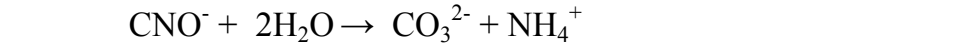
Dưới tác dụng của vi khuẩn, sản phẩm này phân huỷ thành muối gluconat $HO\text{-}CH_2\text{-}COO^-$ không độc hại.

8. Oxy hóa bằng $KMnO_4$ (xúc tác Cu^{2+}) [4,21]

$$3CN^- + 2MnO_4^- + H_2O \xrightarrow{xt:\ Cu^{2+}} 3OCN^- + 2MnO_2 + 2OH^- \quad (1.59)$$

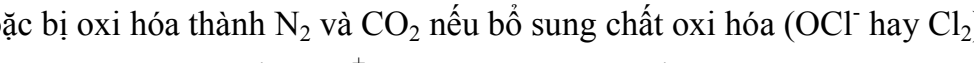
Tỷ lệ dùng cần 4,05 kg $KMnO_4$/1kg CN^-. Như vậy dùng tác nhân oxy hoá này khá đắt và để lại những sản phẩm chưa an toàn cho môi trường.

- Với các xianua đơn giản, độc [21]:



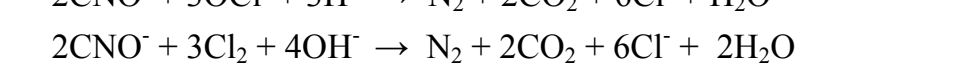
$$3CN^- + 2MnO_4^- + H_2O \rightarrow 3CNO^- + 2MnO_2\downarrow + H_2O + 2OH^- \quad (1.60)$$

- Với các phức tan, độc [21]:



$$3[Cu(CN)_3]^{2-} + 7MnO_4^- + 5H_2O \rightarrow 9CNO^- + 7MnO_2\downarrow + 3Cu(OH)_2\downarrow + 4OH^- \quad (1.61)$$

Ion xianat CNO^- tạo thành sau phản ứng oxi hóa, hoặc dần dần bị phân hủy theo phản ứng:



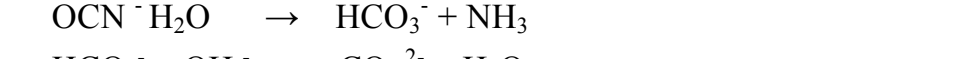
$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + NH_4^+ \quad (1.62)$$

Hoặc bị oxi hóa thành N_2 và CO_2 nếu bổ sung chất oxi hóa (OCl^- hay Cl_2):

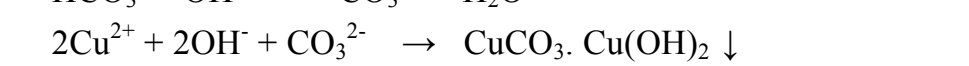
$$2CNO^- + 3OCl^- + 3H^+ \rightarrow N_2 + 2CO_2 + 6Cl^- + H_2O \quad (1.63)$$

$$2CNO^- + 3Cl_2 + 4OH^- \rightarrow N_2 + 2CO_2 + 6Cl^- + 2H_2O \quad (1.64)$$

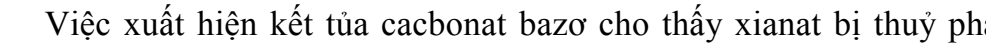
9. Oxy hóa bằng oxy không khí và than hoạt tính khi có $CuSO_4$ làm xúc tác [4]:



$$2CN^- + O_2 \xrightarrow{xt:\ Cu^{2+}} 2OCN^- \quad (1.65)$$



$$OCN^- H_2O \rightarrow HCO_3^- + NH_3 \quad (1.66)$$



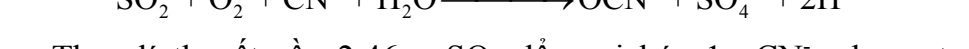
$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad (1.67)$$

$$2Cu^{2+} + 2OH^- + CO_3^{2-} \rightarrow CuCO_3.\ Cu(OH)_2\downarrow \quad (1.68)$$

Việc xuất hiện kết tủa cacbonat bazơ cho thấy xianat bị thuỷ phân; có thể thêm Cu^{2+} để bổ sung chất xúc tác.

10. Oxi hóa bằng SO_2

- Sử dụng SO_2 để xử lý xianua thành xianat OCN^- [46]:

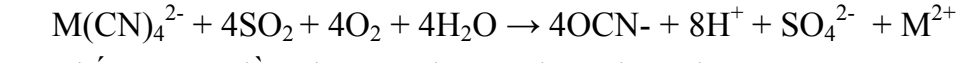


$$SO_2 + O_2 + CN^- + H_2O \xrightarrow{xt:\ Cu^{2+}} OCN^- + SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1.69)$$

Theo lí thuyết cần 2,46 g SO_2 để oxi hóa 1g CN^-, nhưng trong thực tế thường phải sử dụng 3,5 ÷ 4,5 g SO_2. Nguồn cung cấp SO_2 có thể từ SO_2 lỏng hoặc $Na_2S_2O_5$ [46].

Xianua và các phức của xianua với kim loại bị oxi hóa thành xianat bằng SO_2 có xúc tác Cu^{2+} [71].

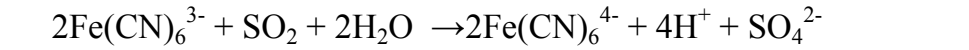
$$CN^- + SO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow OCN^- + SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1.70)$$



$$M(CN)_4^{2-} + 4SO_2 + 4O_2 + 4H_2O \rightarrow 4OCN- + 8H^+ + SO_4^{2-} + M^{2+} \quad (1.71)$$

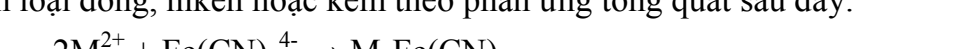
Chất xúc tác đồng hòa tan thường được dùng là $CuSO_4.5H_2O$

Loại bỏ xianua trong phức sắt được bắt đầu bằng cách khử sắt theo phản ứng sau:



$$2Fe(CN)_6^{3-} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(CN)_6^{4-} + 4H^+ + SO_4^{2-} \quad (1.72)$$

Các phức xianua sau đó được loại bỏ thông qua kết tủa với một trong các kim loại đồng, niken hoặc kẽm theo phản ứng tổng quát sau đây:



$$2M^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow M_2Fe(CN)_6 \quad (1.73)$$

Kim loại vết còn lại trong dung dịch sau quá trình oxi hóa của xianua trong phức của kim loại yếu được kết tủa hidroxit theo các phản ứng tổng quát sau đây:

$$M^{+2} + 2OH^- \rightarrow M(OH)_2 \quad (1.74)$$

Các quá trình oxy hóa của thioxianat và thủy phân xianat xảy ra theo phản ứng sau:

$$SCN^- + 4SO_2 + 4O_2 + 5H_2O \rightarrow OCN^- + 10H^+ + 5SO_4^{-2} \quad (1.75)$$

$$OCN^- + H^+ + 2H_2O \rightarrow HCO_3^- + NH_4^+ \quad (1.76)$$

Đối với các nguồn cung cấp chất oxy hóa có thể là natri sunfit (Na_2SO_3), H_2SO_5, hoặc natri metabisunffit ($Na_2S_2O_5$) [46,71].

11. Oxi hóa bằng natri metabisunfit $Na_2S_2O_5$ kết hợp Cu^{2+} làm chất xúc tác.

Pứng hóa học chung của quá trình xảy ra như sau [71]:

$$2CN^- + Na_2S_2O_5 + 2O_2 + H_2O \rightarrow 2CNO^- + 2NaHSO_4 \quad (1.77)$$

Phản ứng xử lý (1.77) được thực hiện ở pH = 8,5 – 9. Sản phẩm của phản ứng tạo thành xyanat CNO^- và $NaHSO_4$, sau đó $NaHSO_4$ bị trung hòa thành natri sunfat Na_2SO_4.

Trong nước thải mạ kim loại thường có nhiều phức của các ion kim loại: Zn, Ni, Fe, Pb…Do đó luôn xảy ra các phản ứng [71]:

$$Cu(CN)_2^- + Na_2S_2O_5 + 2O_2 + H_2O \rightarrow Cu^+ + 2CNO^- + Na_2SO_4 + H_2SO_4 \quad (1.78)$$

$$2NaHSO_4 + NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O \quad (1.79)$$

$Na_2S_2O_5$ dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời bị phân hủy thành Na_2O và SO_2:

$$Na_2S_2O_5 \rightarrow 2Na_2SO_3 + SO_2 \quad (1.80)$$

Ion Cu^+ sẽ phản ứng với SO_2 tạo thành Cu^{2+}:

$$2Cu^+ + SO_2 + O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + SO_4^{2-} \quad (1.81)$$

$$Zn(CN)_2^- + 2Na_2S_2O_5 + 4O_2 + 2H_2O \rightarrow Zn^{2+} + 4CNO^- + 2Na_2SO_4 + 2H_2SO_4 \quad (1.82)$$

$$Ni(CN)_2^- + 2Na_2S_2O_5 + 4O_2 + 2H_2O \rightarrow Ni^{2+} + 4CNO^- + 2Na_2SO_4 + 2H_2SO_4 \quad (1.83)$$

Cuối cùng CNO^- được chuyển hóa thành dạng không độc CO_3^{2-}:

$$CNO^- + OH^- + H_2O \rightarrow NH_3 + CO_3^{2-} \quad (1.84)$$

Quá trình xử lý xianua được thêm xút để duy trì pH = 8,5 ÷ 9,0. Khi đó các cation kim loại bị kết tủa, dễ dàng tách ra xuống đáy của bể xử lý:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow$$

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \downarrow$$

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2 \downarrow$$

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2 \downarrow \quad (1.85)$$

1.4.1.2. Những chú ý khi sử dụng tác nhân oxi hóa để xử lý xianua

- Khi sử dụng hypoclorit

Quá trình oxi hóa xianua thành xianat theo các phản ứng trên diễn ra được là nhờ oxi nguyên tử tách ra từ các chất oxi hóa (hipoclorit), chứ không phải O_2 trong không khí. Vì vậy khi làm thoáng nước thải bằng cách thổi không khí vào thì xianua không thể bị oxi hóa được hoàn toàn mà chỉ một phần bị thổi đi.

- Khi sử dụng Cl_2 lỏng

Có phản ứng tạo axit:

$$Cl_2 + H_2O \leftrightarrow HCl + HOCl \quad (1.86)$$

Như vậy ngoài HOCl còn có HCl, vì vậy khi dùng Cl_2 lỏng để oxi hóa xianua cần phải thường xuyên cho thêm kiềm để trung hòa axit, nếu không đảm bảo điều kiện này có thể tao thành cloxian rất độc:

$$2CN^- + Cl_2 \rightarrow 2ClCN \quad (1.87)$$

Điều kiện tối ưu để thực hiện oxi hóa xianua bằng Cl_2 là pH = 10 – 11. Nếu trong môi trường axit mạnh chỉ tồn tại Cl_2 phân tử, nếu tăng pH sẽ xuất hiện HOCl, pH > 7 sẽ chỉ tồn tại dạng ClO^-.

Khả năng oxi hóa của các chất rất khác nhau. Ví dụ: với Cl_2 khí (E^0 = + 1,359V), với HClO (E^0 = + 1,5V), với OCl^- (E^0 = + 0,9V). Nếu dựa vào thế oxi hóa, ta dễ tưởng quá trình oxi hóa diễn ra mạnh trong môi trường axit yếu (tức dạng HOCl là chủ yếu), nhưng thực ra còn có Cl_2 (dễ dàng phản ứng với CN^- tạo cloxian). Khi pH > 11 ÷ 12 thì dạng tồn tại chủ yếu là OCl^- (có thế oxi hóa thấp nhất trong 3 dạng trên). Như vậy ở giá trị pH = 10 ÷ 11 lượng Cl_2 là ít nhất (tránh được nguy cơ tạo cloxian), đồng thời axit HOCl tồn tại với một lượng vừa đủ mà nó lại có thế oxi hóa lớn.

1.4.2. Phương pháp điện phân

1.4.2.1. Điện phân dung dịch chứa CN^-

Trong môi trường bazơ - kiềm, ở dương cực CN^- bị oxy hoá thành xianat [4]:

$$CN^- + OH^- \rightarrow OCN^- + H_2O + 2e \quad (1.90)$$

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 8OH^- \rightarrow Zn^{2+} + 4OCN^- + 4H_2O + 8e \quad (1.91)$$

Xianat được tạo thành bị phân hủy oxi hoá:

$$2OCN^- + 6OH^- \rightarrow 2HCO_3^- + N_2 + 3H_2O + 8e \quad (1.92)$$

Nếu dung dịch có nồng độ CN^- quá thấp nên dùng H_2SO_5 hay $H_2S_2O_8$ để oxi hoá.

1.4.2.2. Điện phân dung dịch chứa CN^- có thêm NaCl (3-5%)[4]

Thực chất đây là trường hợp oxy hoá CN^- bằng NaOCl vì trong dung dịch khi điện phân thì NaCl → NaOCl, và:

$$CN^- + OCl^- \rightarrow OCN^- + Cl^- \quad (1.93)$$

$$H_2O + 2OCN^- + 3ClO^- \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 3Cl^- + 2OH^- \quad (1.94)$$

1.4.2.3. Oxi hóa điện phân [62]

Oxi hóa điện hóa là một quá trình thay thế để phá hủy các ion CN^- tại anot và thu kim loại nặng từ catot. Ion CN^- tự do, phức xianua và xianua tổng có thể được xử lý bằng quá trình oxy hóa điện hóa.

Ví dụ: phản ứng ở anot và catot với dung dịch có chứa bạc xianua [62].

Anot và ăn mòn điện hóa cho dung dịch bạc xianua

$$CN^- + 2OH^- \rightarrow CNO^- + H_2O + 2e \quad (1.95)$$

$$[Ag(CN)_3]^{2-} + 6OH^- \rightarrow Ag^{2+} + 3CNO^- + 3H_2O + 5e \quad (1.96)$$

Catot:

$$Ag^{2+} + 2e \rightarrow Ag(r) \quad (1.97)$$

Anot:

$$2CNO^- + 4OH^- \rightarrow 2CO_2\,(k) + N_2(k) + 2H_2O + 6e \quad (1.98)$$

1.4.3. Phương pháp tạo phức kết tủa

Đây là phương pháp cổ điển nhưng có ưu điểm là chi phí thấp và dễ thực hiện. Tác nhân tạo phức kết tủa là muối sunfat Fe (II) hoặc hỗn hợp Fe (II) và Fe (III). Các phản ứng diễn tả như sau [4]:

Trong môi trường kiềm $FeSO_4$ tác dụng với CN^-

$$Fe^{2+} + 2CN^- \rightarrow Fe(CN)_2 \quad (1.99)$$

$$Fe(CN)_2 + 4CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} \quad (1.100)$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2Fe^{2+} \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]\downarrow \quad (1.101)$$

Phản ứng tổng cộng:

$$3Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow Fe_2[Fe(CN)_6]\downarrow \quad (1.102)$$

Tỷ lệ dùng: 5,35 kg $FeSO_4$/1 kg CN^-

Thực tế trong dung tích có lẫn Fe^{3+} nên kết tủa có màu xanh prusse hoặc khi dùng thêm muối $Fe_2(SO_4)_3.H_2SO_4$ ta thu được kết tủa xanh prusse [4].

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{3+} \rightarrow Fe[Fe(CN)_6]^-M^+\downarrow \quad (1.103)$$

1.4.4. Phương pháp sinh học

1.4.4.1. Khái quát chung về xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học

Xử lý nước thải bằng các phương pháp sinh học dựa trên hoạt động sống của vi sinh vật, chủ yếu là vi khuẩn dị dưỡng hoại sinh có trong nước thải. Thực chất của phương pháp sinh học là dựa vào hoạt động sinh tồn của vi sinh vật để phân hủy các chất hữu cơ có trong nước thải. Chúng sử dụng nguồn chất hữu cơ và các chất khoáng làm nguồn dinh dưỡng và tạo năng lượng. Trong quá trình dinh dưỡng, chúng nhận được các chất làm vật liệu để xây dựng tế bào, sinh trưởng và sinh sản nên sinh khối được tăng lên. Đối với nước thải có tạp chất vô cơ thì phương pháp này dùng các muối sunfit, muối amoni, nitrat (tức là các chất chưa bị oxi hóa hoàn toàn) [22].

Phương pháp sinh học ngày càng được sử dụng rộng rãi vì phương pháp này có nhiều ưu điểm hơn các phương pháp khác [22]:

- Phân hủy các chất trong nước thải nhanh, triệt để mà không gây ô nhiễm môi trường.
- Tạo ra được một số sản phẩm có ích để sử dụng trong công nghiệp và sinh hoạt (Biogas, etanol…), trong nông nghiệp (phân bón).
- Thiết bị đơn giản, phương pháp dễ làm, chi phí ít tốn kém hơn các phương pháp khác.

Nguyên tắc cơ bản của phương pháp sinh học xử lý nước thải là dùng hệ vi sinh vật để phân hủy các chất có trong nước thải tạo nên các sản phẩm không gây hại cho môi trường. Các sản phẩm của quá trình phân hủy nước thải do vi sinh vật có thể được sử dụng trong nhiều lĩnh vực của đời sống sản xuất như tạo ra Biogas, tạo Protein trong sinh khối của vi sinh vật để làm thức ăn gia súc… Hệ vi sinh vật tham gia trong xử lý nước thải có nhiều loại như nấm men, nấm mốc, xạ khuẩn. Tùy theo hệ vi sinh vật sử dụng mà có phương pháp xử lý thích hợp theo hướng xử lý yếm khí, xử lý hiếu khí hay xử lý tùy tiện.

- Xử lý bằng thực vật thủy sinh:

Thủy sinh thực vật là những loại thực vật sinh trưởng trong môi trường nước, thực tế nó có thể gây nên một số bất lợi cho con người do việc phát triển nhanh và phân bố rộng của chúng. Người ta lợi dụng các loại thực vật thủy sinh để xử lý nước thải, làm phân Compost, thức ăn cho gia súc không những có thể giảm thiểu những bất lợi gây ra bởi chúng mà còn thu thêm được lợi nhuận, có những loại thủy thực vật sau:

- Thủy thực vật sống chìm: Loại thủy thực vật này có rễ và thân ở dưới mặt nước, chi phát triển ở những nới có đủ ánh sáng, độ đục thấp, loại được sử dụng nhiều là tảo.
- Thủy thực vật sống trôi nổi: Rễ của thực vật này không bám vào đất mà lơ lửng trong nước, thân và lá của nó phát triển trên mặt nước. Nó trôi nổi trên mặt nước theo gió và dòng chảy, loài được sử dụng nhiều nhất là bèo tây.
- Thủy thực vật có rễ bám vào đáy, thân trong nước và lá nổi trên mặt nước hoặc chìm trong nước như sen, súng…
- Thủy thực vật có rễ bám vào đáy, than trong nước, lá trên mặt nước như lau, sậy, phát lộc…

1.4.4.2. Một số nghiên cứu về xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học

Biện pháp sinh học để xử lí nước thải, nước mặt bị ô nhiễm đã được một số nước trên thế giới đề cập tới [50, 60].

1. Ở Trung Quốc, đã thực hiện một dự án trị giá 14 triệu USD để xử lí nước thải bằng công nghệ sinh học. Theo công nghệ này người ta bơm nước thải vào một cái đầm lau sậy, rộng 160 ha ở phía đông thành Bắc Kinh, ở đó nước được lọc khá tốt và có thể đưa trở lại sản xuất. Phương pháp này đã thành công bước đầu và được đánh giá là rất hữu hiệu. Về vấn đề xử lý nước thải bằng thực vật, cũng được đề cập đến trong nhiều công trình khoa học khác [50,60].

2. Ở Mỹ, lần đầu tiên vào năm 1985 đã nghiên cứu thử nghiệm hệ thống đầm lầy (wetlands system) để xử lí nước thải, đó là các hệ thống đầm lầy nhân tạo dùng thực vật nước để "cải tạo" nguồn nước thải. Nước thải được bơm, hoặc dẫn vào những cái đầm, tại đó có nuôi trồng các loại thực vật thủy sinh, kết quả là nước được làm sạch. Chi phí cho công nghệ này ước tính chỉ bằng một nửa so với các phương pháp thông thường khác, đặc biệt là hệ thống này ít bị hư hỏng [45].

3. Ở Việt Nam đã có một số công trình của các nhà khoa học nghiên cứu về xử lí nước thải bằng thực vật. Công trình "nghiên cứu khả năng hút thu và tích luỹ chì trong bèo tây và rau muống" [12], công trình "nghiên cứu khả năng tích luỹ kim loại nặng (Cr, Ni, Zn) bằng bèo sen" [28]. "Dự án nghiên cứu sử dụng một số loài thực vật cỡ lớn để làm sạch nước Hồ bảy mẫu" [26]. Công trình "sử dụng bèo cái, bèo ong và tảo để xử lí NH_3 dư trong nước thải tại Liên hiệp xí nghiệp phân đạm Bắc Giang" [31]. Công trình "nghiên cứu nước thải chứa kim loại nặng, một số giải pháp khắc phục về mặt công nghệ xử lý" [51]. Gần đây, có một số tác giả đã nghiên cứu

xử lí DDT trong đất bằng phương pháp sinh học, kết quả bước đầu cho thấy rất khả quan [30].

4. Cũng tại Việt Nam, đã có hồ xử lí chất thải tự nhiên. Đó là một công trình xử lý chất thải tự nhiên đầu tiên ở Việt nam, đã được xây dựng tại thành phố Đà Nẵng nới sự giúp đỡ của vùng Nord-Pas de Calais (Pháp). Người ta cho nước thải chảy theo những kênh ngoằn ngoèo, trong quá trình chảy chúng sẽ được sạch hoá theo cách tự nhiên mà không qua một tác động cơ học hoặc hoá học nào. Dọc theo các kênh, người ta thả các loại cây thủy sinh như bèo Nhật Bản, rau muống, bèo tấm.... Biện pháp sử dụng vi sinh này cần chi phí thấp nhưng lại sử dụng được nước thải ở mức tối đa [24].

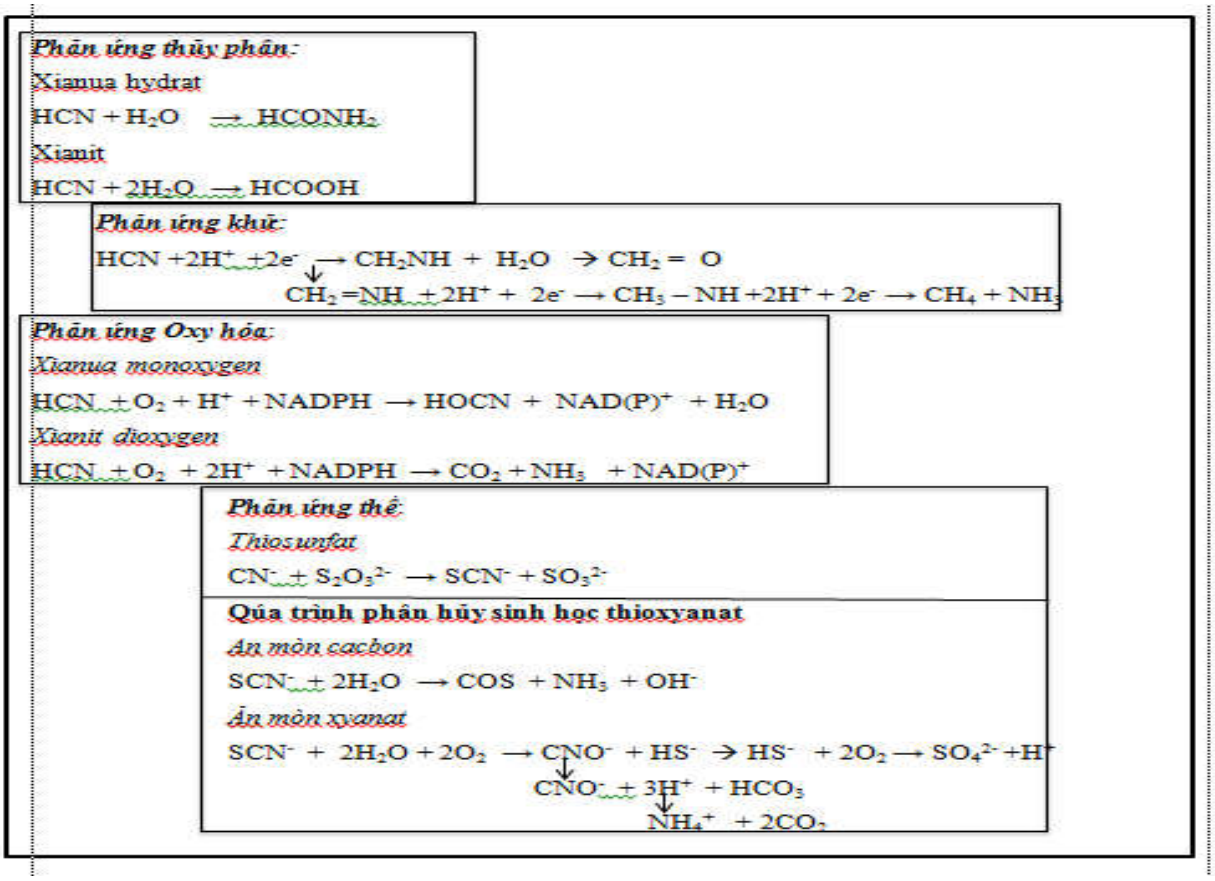
Phương pháp sinh học dùng các thực vật thủy sinh để hấp thụ các ion dinh dưỡng được coi là biện pháp thân thiện với môi trường và đang rất được quan tâm chú ý [60]. Ưu diểm nổi bật của phương pháp này là có thể xử lý đồng thời các chất ô nhiễm chứa N, P cùng các ion dinh dưỡng khác, trên cơ sở quá trình tổng hợp sinh khối và dễ dàng tách ra khỏi nguồn nước.

5. Các phương pháp xử lý xianua mới nhất là phương pháp phân hủy sinh học, đây là một phương pháp xử lý thân thiện với môi trường và khá rẻ tiền. Một số vi sinh vật đã được mô tả để có thể làm suy giảm CN^- ở pH trung tính, nhưng dưới pH này CN^- chuyển thành dạng hơi (HCN). Vì vậy, phương pháp nghiên cứu đã phân lập vi sinh vật cyanotrophic làm việc ở pH cao, trong môi trường kiềm. Nhóm nghiên cứu [74] đã phân lập được một loại vi khuẩn có nguồn gốc *Pseudomonas pseudoalcaligenes CECT 5344* từ sông Guadalquivir tại Córdoba, có khả năng làm suy giảm xianua tự do và cyano-metalic ở phức trong điều kiện kiềm (pH ban đầu là 10). Mục đích của nghiên cứu là để kiểm tra xem *P. pseudoalcaligenes CECT 5344* có khả năng chịu đựng và làm giảm CN^- từ một ngành công nghiệp khai thác mỏ vàng ở Asturias, Tây Ban Nha [74].

6. Các nghiên cứu của Nelson, G.M., Kroeger, E.B., Arps, P.J [75] đã tiến hành ở Alaska để xác định và so sánh mức chi phí khi tiến hành xử lý xianua trong nước thải mỏ bằng phương pháp hóa học và sinh học. Phương pháp hóa học được sử dụng là quá trình INCO Air-SO2, phương pháp sinh học sử dụng vi khuẩn

Pseudomonas pseudoalcaligenes (UA7). Kết quả cho thấy phương pháp sinh học có một chi phí vốn cao, nhưng chi phí vận hành thấp hơn, do đó chi phí hiện tại trị giá thấp hơn đáng kể cho các phương pháp hóa học [75].

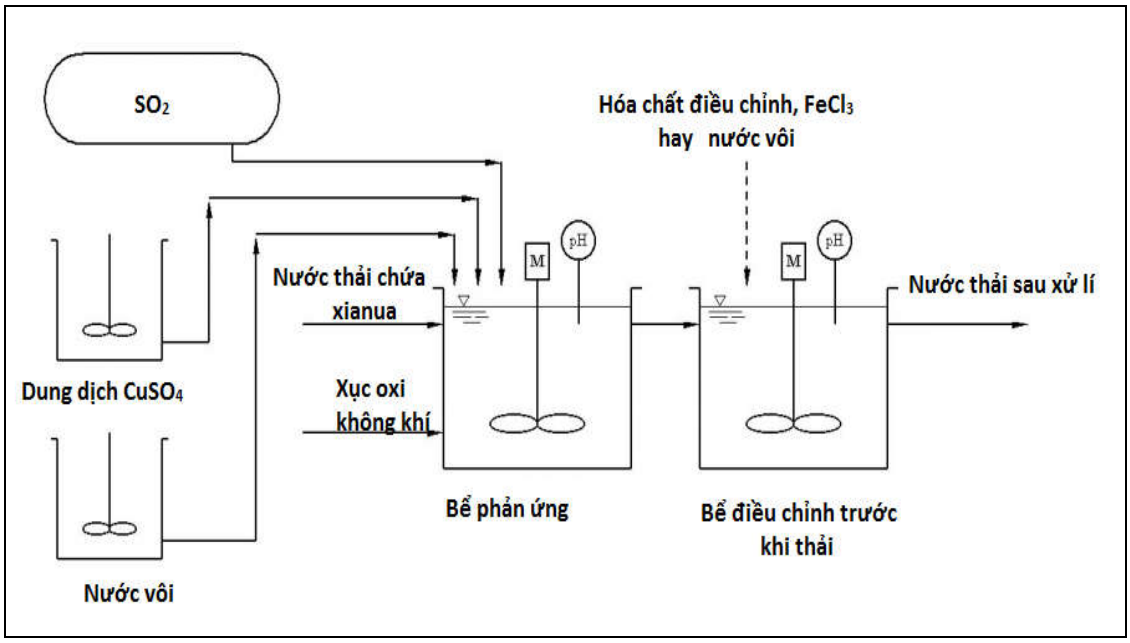
7. Nhóm tác giả [53] đã nghiên cứu xử lý xinua bằng phương pháp sinh học. Nghiên cứu bao gồm các con đường vi sinh vật khác nhau để loại bỏ CN^-. Tính khả thi của khí sinh học đồng thời tạo ra trong khi phân hủy sinh học kỵ khí CN^- đồng thời nghiên cứu đã so sánh hiệu quả của phương pháp sinh học hiếu khí và kỵ khí CN^- dựa trên hiệu suất xử lý.



Hình 1.4. Phản ứng hóa học để phân hủy sinh học xianua và thioxianat [53]

1.4.5. Mô hình xử lý nước thải chứa xianua

Như đã trình bày trong phần xử lý nước thải bị nhiễm xianua, một phương pháp hữu hiệu nhất có thể ứng dụng vào thực tế là sử dụng SO_2 kết hợp với oxi không khí để oxi hóa CN^- thành xianat CNO^- ít độc hơn. Dựa theo nguyên lý này một mô hình xử lý xianua được trình bày trong hình sau [71].



Hình 1.5. Mô hình xử lý nước thải nhiễm xianua [71]

M: mô tơ khuấy, pH: máy điều chỉnh pH

Theo mô hình này xianua tự do và phức kim loại xianua ($M(CN)_x$) bị oxi hóa trong bể phản ứng cùng với Cu^{2+} làm chất xúc tác, các phản ứng xảy ra gồm:

$$SO_2 + O_2 + CN^- + H_2O \xrightarrow{Xt:\ Cu^{2+}} OCN^- + SO_4^{2-} + 2H^+, \quad (1.104)$$

$$M(CN)_4^{2-} + O_2 + CN^- + H_2O \xrightarrow{Xt:\ Cu^{2+}} OCN^- + SO_4^{2-} + 2H^+ + M^{2+}, \quad (1.105)$$

Các phản ứng này sẽ xảy ra trong vùng pH từ 8 ÷ 9, do đó phải sử dụng axit hoặc nước vôi để điều chỉnh. Nguồn SO_2 có thể lấy từ khí hóa lỏng SO_2 hay từ Na_2SO_3 hoặc $Na_2S_2O_5$. Theo tính toán lí thuyết thì 2,46 g SO_2 sẽ phản ứng được 1g CN^-, thực tế có thể lên đến 3,0 ÷ 5,0 g SO_2/1g CN^-. Trong phương pháp này nếu có mặt xianua trong các phức liên kết mạnh như $Fe(CN)_6^{2-}$ sẽ được loại ra khỏi dung dịch bằng kết tủa theo phản ứng sau:

$$2Fe(CN)_6^{3-} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(CN)_6^{4-} + 4H^+ + SO_4^{2-}, \quad (1.106)$$

Phức sắt này sau đó được loại ra khỏi nước bằng kết tủa với các ion kim loại M^{2+} như Cu^{2+}, Ni^{2+} hay Zn^{2+} theo phản ứng:

$$M^{2+} + Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow M_2Fe(CN)_6 \quad (1.107)$$

Các ion kim loại khác có mặt trong nước sẽ bị kết tủa bằng kiềm, nước vôi trong loại ra khỏi dung dịch:

$$M^{2+} + 2OH^- \rightarrow M(OH)_2 \quad (1.108)$$

Một số nhận xét rút ra từ tổng quan:

Xianua là một hóa chất độc hại đến con người và hệ sinh thái. Có rất nhiều nguồn thải chứa xianua như: nước thải của ngành mạ điện, nước thải khu vực khai thác quặng vàng và các ngành công nghiệp khác. Từ đây cho thấy phân tích và xử lí nguồn nước bị ô nhiễm xianua là vấn đề cần thiết cấp bách, có tính thời sự. Phân tích hàm lượng xianua trong các mẫu môi trường (mẫu nước) là một vấn đề khó, phức tạp. Mặc dù đã có các phương pháp tiêu chuẩn xác định xianua (phương pháp của EPA, SMEWW, AOAC….), song khi áp dụng vào thực tế cho một đối tượng mẫu cụ thể vẫn phải nghiên cứu thử nghiệm tìm các điều kiện tối ưu. Việc nghiên cứu lựa chọn một phương pháp xác định xianua sẽ tùy thuộc vào điều kiện thực tế thiết bị của phòng thí nghiệm. Phân tích xianua bằng phương pháp đo quang dựa vào quá trình clo hóa tạo ClCN với cloramin T và thuốc thử pyridin - pyrazolon hay pyridin - barbituric là những phương pháp có tính khả thi cao cả về độ chính xác và độ đơn giản về thiết bị. Đây là phương pháp mà đề tài đã lựa chọn để nghiên cứu xác định hàm lượng tổng xianua trong các mẫu nước môi trường. Với bộ thiết bị chưng cất xianua nhập ngoại của hãng Behr (Cộng hòa liên bang Đức) của phòng thí nghiệm sẽ cho phép thực hiện tốt khâu quan trọng nhất là chưng cất làm giàu xianua trước khi phân tích. Tuy nhiên, để hoàn chỉnh nội dung nghiên cứu đề tài luận án sẽ phải tiếp tục thử nghiệm để tìm các điều kiện tối ưu và loại bỏ các yếu tố cản trở trước khi áp dụng vào thực tế. Ngoài ra trên cơ sở các số liệu phân tích nguồn nước bị ô nhiễm xianua, luận án sẽ nghiên cứu đưa ra một phương pháp xử lí thích hợp, đảm bảo cho môi trường phát triển bền vững.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ VÀ HÓA CHẤT

2.1.1. Dụng cụ, thiết bị

- Các loại bình định mức: 10, 25, 50, 100, 250, 1000 mL và pipet các loại.
- Bộ chưng cất xianua (KCM) của hãng Behr (Đức) sản xuất.
- Giấy lọc băng xanh 390 (Đức), màng lọc 0,45µm.
- Máy đo pH meter HM - 25R do TOA Nhật Bản sản xuất.
- Cân phân tích Moden GP 150 – 3P, Sartorius Đức, độ chính xác ± 0,1mg.
- Máy nước cất 2 lần của hãng Bibby do Anh sản xuất.
- Máy quang phổ tử ngoại khả kiến UV- Vis Biochrom Libra S60 do Anh sản xuất.

2.1.2. Hóa chất

Đều sử dụng các loại hóa chất PA, nước cất 2 lần hoặc nước đề ion.

2.1.2.1. Các hóa chất dùng cho phương pháp đo quang [39,78]

1. Dung dịch đệm photphat ($H_2PO_4^-$ - HPO_4^{2-}), được pha trộn bởi dung dịch 1 và dung dịch 2 theo các tỉ lệ khác nhau để thu được dung dịch có pH thích hợp.

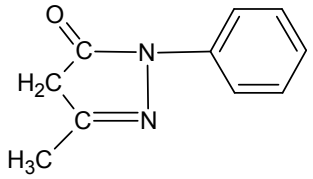
- Dung dịch 1: NaH_2PO_4 1M
- Dung dịch 2: Na_2HPO_4 1M

2. Dung dịch cloramin T 1%: Hòa tan 1 g cloramin T ($C_7H_7ClNNaO_2S.3H_2O$) trong 100 mL nước cất và bảo quản lạnh cho đến lúc sử dụng. Cần phải pha mới hàng ngày.

3. Thuốc thử pyridin-pyrazolon, (T1), được điều chế từ:

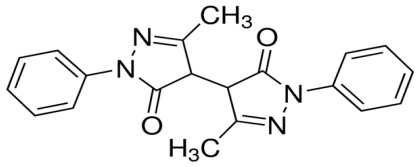
- Dung dịch bão hòa mono - pyrazolon [36,78]: Thêm vào 0,25g 3-metyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one, vào 50 mL nước cất, đun nóng tới 60°C và khuấy đều, làm mát đến nhiệt độ phòng. Lọc thu lấy dung dịch (dung dịch a).

Mono-pyrazolon có CTPT: $C_{10}H_9N_2O$, M = 173,19 công thức cấu tạo như sau [17]:



- Dung dịch bis-pyrazolon: Hòa tan 0,01 gam 3,3′-Dimethyl-1,1′-diphenyl-(4,4′-bi-2-pyrazoline)-5,5′-dione trong 10 mL pyridin, C_5H_5N [78], Lọc thu lấy dung dịch (dung dịch b).

Bispyrazolon có CTPT: $C_{20}H_{18}N_4O_2$, M = 346,38 công thức cấu tạo như sau [17]:

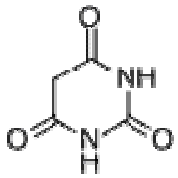


Trộn dung dịch a với dung dịch b và khuấy đều cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Thuốc thử này (dung dịch pyridin-pyrazolon) tồn tại ở trạng thái lỏng, dung dịch có màu hồng nhạt nhưng không ảnh hưởng đến màu của phức, nếu sử dụng trong vòng 24h từ khi chuẩn bị [78].

4. Thuốc thử pyridin - barbituric axit, (T2):

Cân 15 g axit barbituric cho vào bình định mức 250 mL, thêm nước cất (~ 100 mL) tráng thành bình và làm ướt axit barbituric. Thêm 75 mL pyridin C_5H_5N, lắc đều. Thêm tiếp 15 mL HCl đặc, lắc trộn cho tới khi axit barbituric tan hết, dung dịch từ màu trắng đục chuyển sang vàng nhạt rồi thêm nước cất tới 250 mL, lắc đều. Thuốc thử này cũng tồn tại ở trạng thái lỏng, dung dịch ổn định trong khoảng 6 tháng ở điều kiện mát, trong tối.

Axit barbituric có CTPT: $C_4H_4N_2O_3$, M = 128,09 được sử dụng để xác định xianua, có công thức cấu tạo như sau [88, 98]:



5. Dung dịch xianua gốc 1000 mg CN^-/L: Hòa tan 0,1885 g NaCN và 0,2g KOH pha với nước cất và định mức vào bình định mức 100 mL (hoặc hòa tan 2,51g KCN và 2g KOH trong 1000mL nước cất). Dung dịch CN^- chuẩn hóa bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,0192M, với chỉ thị rodamin (Rhodamine).

6. Các dung dịch CN^- chuẩn làm việc có nồng độ 100; 10; 3; 2; 1 mgCN^-/L, đều được pha loãng từ dung dịch gốc 1000 mg CN^-/L.

Chú ý: Các dung dịch xianua có nồng độ nhỏ: 10 mg/L; 1 mg/L; 2 mg/L; 3 mg/L, thường dễ bị biến đổi theo thời gian. Do đó các dung dịch này phải được chuẩn bị mới hàng ngày và bảo quản trong bình thủy tinh có nút.

7. Các dung dịch HCl, NaOH có nồng độ 1M, 0,1M thích hợp để điều chỉnh pH.

2.1.2.2. Các hóa chất dùng cho nghiên cứu phân hủy phức bền của xianua và chưng cất mẫu [78]

8. Dung dịch $K_4Fe(CN)_6$ có nồng độ 2 và 0,5 $mgCN^-/L$

9. Dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ có nồng độ 2 và 0,5 $mgCN^-/L$

10. Dung dịch NaOH 1,25 M

11. Dung dịch H_2SO_4 9M

12. Dung dịch $MgCl_2$: Hòa tan 510 g $MgCl_2.6H_2O$ trong 1000 mL nước cất.

2.1.2.3. Các hóa chất dùng cho xử lý xianua [71]

13. Dung dịch $Na_2S_2O_5$ 100mg/L, pha thành các dung dịch 40 ÷ 70 mg/L.

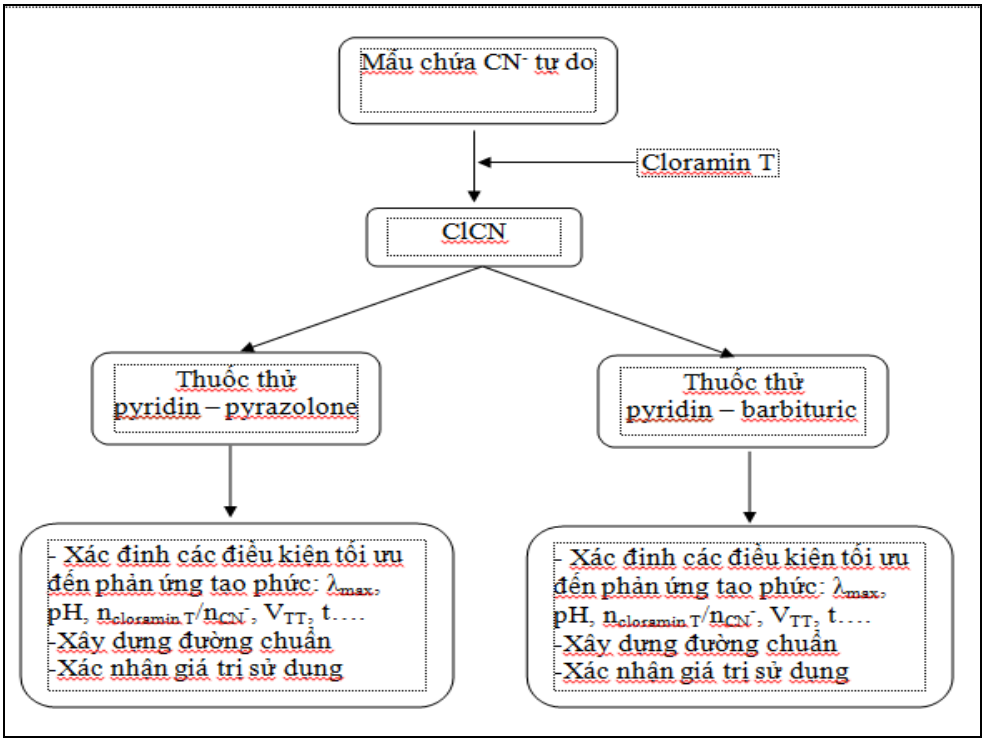
14. Dung dịch $CuSO_4$ có nồng độ: 15 ÷ 45 mg Cu^{2+}/L.

15. Các dung dịch ảnh hưởng đến phản ứng xử lý xianua: dung dịch Na_2SO_3 100 mg/L; $Fe(NO_3)_3$ 200 $mgFe^{3+}/L$; K_2CrO_4 1000 mg/L.

Để xác định hàm lượng xianua bằng phương pháp đo quang có thể sử dụng hai loại thuốc thử để thu được hai loại hợp chất màu:

- Hợp chất màu màu xanh của xianua với thuốc thử pyridin – pyrazolon.
- Hợp chất màu tím hồng của xianua với thuốc thử pyridin – barbituric.

Quy trình nghiên cứu xây dựng phương pháp xác định xianua với các thuốc thử được trình bày trên hình 2.1.



Hình 2.1. Quy trình nghiên cứu phương pháp xác định xianua

Việc khảo sát để lựa chọn phương pháp nào là cần thiết. Trong luận án này chúng tôi tiến hành khảo sát và xây dựng cả hai phương pháp xác định xianua với hai thuốc thử nêu trên. Từ đó đánh giá và lựa chọn phương pháp có độ nhạy, độ tin cậy và hiệu quả kinh tế tốt hơn.

2.2. XÂY DỰNG PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CN^- VỚI THUỐC THỬ PYRIDIN – PYRAZOLON (T1)

2.2.1. Khảo sát phổ hấp thụ của hệ màu khi sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1)

Chuẩn bị 2 dung dịch trong 2 bình định mức 50 mL:

- DD1: Lấy 5 mL nước cất, 1 mL dung dịch cloramin T, lắc đều và 3 mL dung dịch thuốc thử pyridin – pyrazolon, định mức bằng nước cất đến vạch.
- DD2: Lấy 5 mL dung dịch xianua chuẩn (2 mg/L), 1 mL dung dịch cloramin T, lắc kĩ; 5 mL dung dịch đệm photphat và 3 mL dung dịch thuốc thử pyridin – pyrazolon, định mức bằng nước cất đến vạch.

Các bình đều được để yên 20 phút cho màu phát triển ổn định, tiến hành quét phổ của 2 dung dịch trong khoảng bước sóng $\lambda = 400 \div 700$nm, sử dụng dung dịch so sánh là nước cất. Từ kết quả đo được, cho phép khẳng định có sự tạo thành hợp chất trong DD2 và có thể sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon để xác định CN^-.

2.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh

- Chuẩn bị 9 bình định mức dung tích 50 mL, lần lượt cho vào các bình: 2,5 mL dung dịch NaCN 2 mg/L, thêm tiếp 0,5 mL dung dịch cloramin T 1%, lắc kĩ và để yên ~3 phút.
- Điều chỉnh pH của các dung dịch trong các bình thay đổi trong khoảng từ 5,5 ÷ 8,0 bằng các thể tích dung dịch đệm photphat ($H_2PO_4^-$ - HPO_4^{2-}) khác nhau. Đo chính xác pH của các dung 0064ịch bằng máy đo pH meter. Thêm lần lượt vào các bình 5,0 mL thuốc thử pyridin – pyrazolon, lắc đều, định mức đến vạch.
- Đợi màu phát triển ổn định (sau ~ 20 ÷ 30 phút), đo độ hấp thụ quang A của loạt dung dịch màu trên máy quang phổ UV- Vis Biochrom Libra S60 ở bước sóng đã khảo sát sơ bộ ($\lambda \sim 614$ nm). Sử dụng dung dịch so sánh gồm tất cả các thành phần như trên, nhưng không có xianua. Từ kết quả thu được, tìm được khoảng giá trị độ hấp thụ quang A lớn và ổn định ứng với khoảng pH tối ưu, tại đó phản ứng tạo màu tốt nhất. Từ đó chọn được khoảng giá trị pH tối ưu.

2.2.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $n_{cloramin\ T}/n_{CN-}$

- Chuẩn bị 11 bình định mức dung tích 50 mL, lần lượt cho vào các bình: 2,5 mL dung dịch NaCN 2 mg/L.
- Thêm vào mỗi bình các thể tích dung dịch cloramin T khác nhau (từ 0,1 ÷ 2,0 mL), lắc đều, để yên khoảng 3 phút. Điều chỉnh pH trong các bình đến giá trị $pH_{tối\ ưu}$ đã chọn. Thêm tiếp vào mỗi bình 5 mL thuốc thử pyridin – pyrazolon, lắc đều. Định mức tới vạch.
- Đợi màu phát triển ổn định, đo độ hấp thụ quang A của loạt dung dịch màu tại bước sóng sơ bộ đã khảo sát (λ ~ 614 nm). Sử dụng dung dịch so sánh gồm tất cả các thành phần như trên, nhưng không có CN^-. Từ kết quả thu được sẽ tìm được giá trị độ hấp thụ quang A lớn và ổn định ứng với khoảng thể tích cloramin T thích hợp. Từ đó chọn được tỉ lệ thể tích $V_{cloramin\ T}/V_{CN}$ hay tỉ lệ mol $n_{cloramin\ T}/n_{CN}$ tối ưu.

2.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ thể tích thuốc thử V_{T1}/V_{CN}

- Chuẩn bị 11 bình định mức dung tích 50 mL, lần lượt cho vào các bình: 2,5mL dung dịch NaCN 2 mg/L, thêm tiếp 0,3 mL dung dịch cloramin T 1%, lắc đều và để yên khoảng 3 phút. Điều chỉnh pH trong các bình đến giá trị pH tối ưu đã chọn.
- Thêm lần lượt vào mỗi bình các thể tích dung dịch thuốc pyridin – pyrazolon khác nhau (V_{TT1} = 0,5 ÷ 10 mL), lắc đều. Định mức tới vạch.
- Đợi màu phát triển ổn định (sau ~ 20 ÷ 30 phút), đo độ hấp thụ quang A của loạt dung dịch màu tại bước sóng sơ bộ đã khảo sát (λ ~ 614 nm). Sử dụng dung dịch so sánh gồm tất cả các thành phần như trên, nhưng không có CN^-. Từ kết quả thu được sẽ tìm được giá trị độ hấp thụ quang A lớn và ổn định ứng với khoảng thể tích thuốc thử thích hợp. Từ đó chọn được thể tích thuốc thử tối ưu (V_{TT1} tối ưu).

2.2.5. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của hợp chất màu xanh

- Chuẩn bị 01 dung dịch màu trong bình định mức 50 mL gồm: 2,5 mL dung dịch NaCN 2mg/L. Thêm vào mỗi bình 0,3mL dung dịch cloramin T1%, lắc đều, để yên khoảng 3 phút. Điều chỉnh pH trong các bình đến giá trị pH tối ưu đã chọn. Thêm tiếp vào bình 3mL dung dịch thuốc thử pyridin – pyrazolon, lắc đều, định mức đến vạch.
- Đo độ hấp thụ quang A của dung dịch màu trên máy quang phổ UV- Vis Biochrom Libra S60 tại bước sóng đã khảo sát ở các khoảng thời gian khác nhau (từ 5 – 70 phút). Sử dụng dung dịch so sánh gồm tất cả các thành phần như trên, nhưng không có xianua. Từ kết quả thu được, sẽ tìm được giá trị độ hấp thụ quang A ổn định ứng với khoảng thời gian thích hợp. Từ đó chọn được khoảng thời gian tối ưu

ứng với độ bền của hợp chất màu là tốt nhất ($t_{tối\ ưu}$).

2.2.6. Đo phổ hấp thụ của hợp chất màu xanh

- Chuẩn bị 03 dung dịch màu có nồng độ xianua khác nhau (C_{CN-} = 1,0; 2,0; 3,0 mg/L) tương tự như mục 2.2.1. Đo phổ hấp thụ của 03 dung dịch màu xanh (của xianua và thuốc thử pyridin - pyrazolon) trên máy UV - Vis Biochrom Libra S60 trong dải bước sóng $\lambda = 400 \div 700$ nm. Từ đó chọn được giá trị bước sóng tối ưu (λ_{max} tối ưu).

2.2.7. Khảo sát ảnh hưởng của các ion cản trở

- Chuẩn bị 1 dãy các bình định mức dung tích 50 mL, lần lượt cho vào các bình: 2,5 mL dung dịch NaCN 2mg/L; 2,5 mL một trong các dung dịch S^{2-}, SCN^-, SO_3^{2-}, Fe^{3+} có nồng độ thay đổi từ 1 mg/L đến 100 mg/L. Thêm lần lượt thuốc thử pyridin – pyrazolon, điều chỉnh pH, thời gian tạo màu tối ưu.
- Đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch tại bước sóng tối ưu. Sử dụng dung dịch so sánh gồm tất cả các thành phần như trên, nhưng không có xianua. Từ kết quả thu được, sẽ tìm được khoảng nồng độ của các ion ảnh hưởng đến phương pháp (sai số <10%).

2.2.8. Xây dựng đường chuẩn xác định CN^- bằng thuốc thử pyridin - pyrazolon

2.2.8.1. Khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn

- Chuẩn bị 9 bình định mức 50 mL, dùng pipet hút vào mỗi bình các thể tích dung dịch NaCN 5mg/L khác nhau. Thêm vào mỗi bình 0,3 mL dung dịch cloramin T 1%, lắc đều, để yên khoảng 3 phút. Thêm tiếp 3,0 mL dung dịch thuốc thử pyridin – pyrazolon, lắc đều, định mức đến vạch.
- Đợi màu phát triển ổn định trong khoảng 20 ÷ 30 phút. Đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu trên máy UV- Vis Biochrom Libra S60 bằng chương trình fixed tại bước sóng λ_{max} = 614 nm. Dung dịch so sánh được chuẩn bị tương tự nhưng không chứa xianua.
- Từ các kết quả đo độ hấp thụ quang A, vẽ đồ thị sự phụ thuộc $A = f(C_{CN^-})$ bằng phần mềm Excel, trên cơ sở đó xác định khoảng tuyến tính của đường chuẩn.

2.2.8.2. Xây dựng đường chuẩn

- Chuẩn bị 10 bình định mức dung tích 50mL, dùng pipet hút vào các bình các thể tích dung dịch NaCN 2 mg/L khác nhau. Thêm 0,3 mL dung dịch cloramin T, lắc đều, để yên khoảng 3 phút. Thêm tiếp 3,0 mL dung dịch thuốc thử pyridin –

pyrazolon, lắc đều, định mức đến vạch bằng nước cất.

- Đợi màu phát triển ổn định trong khoảng 20 ÷ 30 phút. Đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu tại bước sóng λ_{max} = 614 nm, dung dịch so sánh được chuẩn bị tương tự, nhưng không chứa xianua. Đường chuẩn sự phụ thuộc A = f(C_{CN^-}) sẽ tự động thiết lập.

2.2.8.3. Xử lý thống kê đường chuẩn

Sau khi xây dựng được đường chuẩn cần xử lý thống kê đường chuẩn để thu được phương trình đường chuẩn. Xử lý theo phương pháp thống kê cho độ tin cậy cao, cho phép xác định nồng độ CN^- trong các mẫu có giá trị mật độ quang nằm trong khoảng tuyến tính.

Có nhiều phương pháp để xử lý thống kê như xử lý bằng phương pháp toán học hoặc sử dụng các phần mềm Minitab, Origin [18, 27, 32].Trong luận án chúng tôi xử lý thống kê đường chuẩn bằng phần mềm Origin 8.0.

2.2.9. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp

2.2.9.1. Xác định giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng

- Phương pháp xác định LOD dựa vào đường chuẩn:

Phương pháp này chỉ áp dụng được cho các phương pháp có xây dựng đường chuẩn. Trị số LOD có thể được xác định dựa vào độ dốc của đường chuẩn và độ lệch chuẩn của tín hiệu đo.

$$LOD = \frac{3,3.SD}{b} \qquad (CT.1)$$

Trong đó: SD: Độ lệch chuẩn của tín hiệu

b: Độ dốc của đường chuẩn (slope)

- Phương pháp xác định LOD dựa trên mẫu thử:

Cách tiến hành: Pha các mẫu thử có nồng độ thấp trong khoảng 5 - 7 lần LOD ước lượng rồi tiến hành đo lặp 10 lần ở điều kiện tối ưu đã chọn (phân tích song song).

Tính giá trị trung bình $\overline{X}$, và độ lệch chuẩn SD [23]

$$LOD = 3 . SD \qquad (CT.2)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{(CT.3)}$$

Đánh giá LOD đã tính được: tính R = $\bar{X}$ / LOD [31]

- Nếu 4 < R < 10 thì nồng độ dung dịch thử là phù hợp và LOD tính được là đáng tin cậy.
- Nếu R < 4 thì phải dùng dung dịch thử đậm đặc hơn, hoặc thêm một ít chất chuẩn vào dung dịch thử đã dùng và làm lại thí nghiệm và tính lại R.
- Nếu R > 10 thì phải dùng dung dịch thử loãng hơn, hoặc pha loãng dung thử đã dùng và làm lại thí nghiệm và tính lại R.

Xác định giới hạn định lượng . LOQ = 10.SD (CT.4)

2.2.9.2. Xác định độ đúng

Độ đúng là một khái niệm định tính. Độ đúng thường được diễn tả bằng độ chệch (bias) hoặc độ thu hồi.

- Độ chệch bias được tính theo công thức:

$$\Delta = \frac{X_{tb} - \mu}{\mu}.100 \quad \text{(CT.5)}$$

Trong đó: Δ là độ chệch (bias), %

X_{tb}: Giá trị trung bình của kết quả thử nghiệm

μ: Giá trị thực hoặc giá trị được chấp nhận là đúng

- Phương pháp xác định độ thu hồi [23]:

Thêm một lượng chất chuẩn xác định vào mẫu thử hoặc mẫu trắng, phân tích các mẫu thêm chuẩn đó, làm lặp lại tối thiểu bốn lần bằng phương pháp khảo sát, tính độ thu hồi theo công thức sau đây:

- Đối với mẫu thử:

$$R\% = \frac{C_{m+c} - C_m}{C_c}.100 \quad \text{(CT.6)}$$

- Đối với mẫu trắng:

$$R\% = \frac{C_{tt}}{C_c}.100 \quad \text{(CT.7)}$$

Trong đó: R%: Độ thu hồi, %

C_{m+c}: Nồng độ chất phân tích trong mẫu thêm chuẩn

C_m: Nồng độ chất phân tích trong mẫu thử

C_c: Nồng độ chuẩn thêm

C_{tt}: Nồng độ chất phân tích trong mẫu trắng thêm chuẩn

Sau đó tính độ thu hồi chung là trung bình của độ thu hồi các lần làm lặp lại.

Thêm chất chuẩn ở ba mức nồng độ là mức thấp, trung bình và cao trong khoảng nồng độ làm việc.

Sau khi đánh giá độ thu hồi, so sánh kết quả với các giá trị cho trong bảng 2.1. Độ thu hồi ở các nồng độ khác nhau có kỳ vọng khác nhau. Trong trường hợp phân tích các chất hàm lượng vết có thể tham khảo tiêu chuẩn của hội đồng châu Âu.

Bảng 2.1. Độ thu hồi chấp nhận ở các nồng độ khác nhau (theo AOAC)

TT	**Hàm lượng %**	**Tỷ lệ chất**	**Đơn vị**	**Độ thu hồi (%)**
1	100	1	100%	98-102
2	10	10^{-1}	10%	98-102
3	1	10^{-2}	1%	97-103
4	0,1	10^{-3}	0,1%	95-105
5	0,01	10^{-4}	100ppm	90-107
6	0,001	10^{-5}	10ppm	80-110
7	0,0001	10^{-6}	1ppm	80-110
8	0,00001	10^{-7}	100ppb	80-110
9	0,000001	10^{-8}	10ppb	60-115
10	0,0000001	10^{-9}	1ppb	40-120

Bảng 2.2. Quy định về độ thu hồi của hội đồng Châu Âu

TT	Hàm lượng chất (µg/kg)	Đơn vị	Độ thu hồi (%)
1	≤1	≤1ppb	50- 200%
2	10	1-10ppb	70-110%
3	≥10	≥10ppb	80-110%

2.2.9.3. Xác định độ chụm (độ lặp lại)

- Phương pháp xác định độ lặp lại [23]:

Cách tiến hành: Pha các mẫu thêm chuẩn có nồng độ khác nhau (thấp, trung

bình, cao) rồi tiến hành đo lặp 6 lần trên mỗi mức nồng độ khác nhau ở điều kiện đo đã chọn. Tính độ lệch chuẩn SD và độ lệch chuẩn tương đối RSD hay hệ số biến sai CV theo các công thức sau:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$RSD\ \% = CV\ \% = \frac{SD}{\bar{x}}.100 \qquad \text{(CT.8)}$$

Trong đó: SD là độ lệch chuẩn

n: Số lần thí nghiệm

x_i: Giá trị tính được của lần thử nghiệm thứ "i"

$\bar{x}$: Giá trị trung bình của các lần thử nghiệm

RSD %: Độ lệch chuẩn tương đối

CV %: Hệ số biến thiên

Đối chiếu giá trị tính được với giá trị mong muốn hay giá trị yêu cầu hoặc so với RSD % lặp lại cho trong bảng 2.3 (RSD % tính được không được lớn hơn giá trị trong bảng ở hàm lượng chất tương ứng). Độ chụm thay đổi theo nồng độ chất phân tích. Nồng độ chất càng thấp thì kết quả càng dao động nhiều (không chụm) nghĩa là RSD càng lớn [23].

Bảng 2.3. Độ lặp lại tối đa chấp nhận tại các nồng độ khác nhau (theo AOAC)

TT	Hàm lượng %	Tỷ lệ chất	Đơn vị	RSD%
1	100	1	100%	1,3
2	10	10^{-1}	10%	1,8
3	1	10^{-2}	1%	2,7
4	0,1	10^{-3}	0,1%	3,7
5	0,01	10^{-4}	100ppm	5,3
6	0,001	10^{-5}	10ppm	7,3
7	0,0001	10^{-6}	1ppm	11
8	0,00001	10^{-7}	100ppb	15
9	0,000001	10^{-8}	10ppb	21
10	0,0000001	10^{-9}	1ppb	30

2.3. XÂY DỰNG PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CN^- VỚI THUỐC THỬ PYRIDIN – BARBITURIC (T2)

2.3.1. Khảo sát phổ hấp thụ của hệ màu khi sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric (T2)

Chuẩn bị 2 dung dịch trong 2 bình định mức 50 mL:

- DDA: Hút 5 mL nước cất, 1 mL dung dịch cloramin T, lắc đều và 3 mL dung dịch thuốc thử pyridin – barbituric, định mức đến vạch.
- DDB: Hút 5 mL dung dịch CN^- chuẩn (2 mg/L), 1 mL dung dịch cloramin T, lắc kĩ, điều chỉnh pH ~ 7 và 3 mL dung dịch thuốc thử pyridin – barbituric, định mức đến vạch.

Các bình đều được để yên 20 phút cho màu phát triển ổn định, tiến hành quét phổ của 2 dung dịch trong khoảng bước sóng $\lambda = 400 \div 700$nm, sử dụng dung dịch so sánh là nước cất. Từ kết quả đo được, cho phép khẳng định có sự tạo thành hợp chất trong DDB và có thể sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric để xác định CN^-.

2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu tím hồng

- Chuẩn bị 11 bình định mức dung tích 50 mL, lần lượt cho vào các bình: 2,5 mL dung dịch NaCN 2 mg/L, thêm tiếp 1,0 mL dung dịch cloramin T 1%, lắc đều.
- Điều chỉnh pH của các dung dịch trong các bình thay đổi trong khoảng từ 5,0 ÷ 8,0 bằng các thể tích dung dịch HCl có nồng độ khác nhau. Đo chính xác pH của các dung dịch bằng máy đo pH meter. Thêm lần lượt vào các bình 2,5 mL thuốc thử pyridin – barbituric, lắc đều, định mức đến vạch.
- Tiến hành như mục 2.2.2 ($\lambda \sim 580$ nm). Từ đó chọn được giá trị pH tối ưu.

2.3.3. Ảnh hưởng của tỉ lệ mol $n_{cloramin\ T}/n_{CN}$

- Chuẩn bị 10 bình định mức dung tích 50 mL, lần lượt cho vào các bình: 2,5 mL dung dịch NaCN 2 mg/L. Thêm vào mỗi bình các thể tích dung dịch cloramin T khác nhau (từ 0,2 ÷ 2,5 mL), lắc đều, để yên khoảng 3 phút. Điều chỉnh pH trong các bình đến giá trị $pH_{tối\ ưu}$ đã chọn. Thêm tiếp vào mỗi bình 2,5 mL thuốc thử pyridin – barbituric, lắc đều. Định mức tới vạch.
- Tiến hành như mục 2.2.3 ($\lambda \sim 580$ nm). Từ đó chọn được tỉ lệ thể tích $V_{cloramin\ T}/V_{CN}$ hay tỉ lệ mol $n_{cloramin\ T}/n_{CN}$ tối ưu.

2.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ thể tích thuốc thử V_{T2}/V_{CN}

- Chuẩn bị 11 bình định mức dung tích 50 mL, lần lượt cho vào các bình: 2,5mL dung dịch NaCN 2 mg/L, thêm tiếp 0,5 mL dung dịch cloramin T 1%, lắc đều. Điều chỉnh pH trong các bình đến giá trị pH tối ưu. Thêm lần lượt vào mỗi bình các thể tích dung dịch thuốc thử pyridin – barbituric khác nhau ($V_{T2} = 0,5 \div 5,0$ mL), lắc

đều. Định mức tới vạch.

- Tiến hành như mục 2.2.4 ($\lambda \sim 580$ nm). Từ đó chọn được thể tích thuốc thử tối ưu (V_{T2} tối ưu).

2.3.5. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của hợp chất màu tím hồng

- Chuẩn bị 01 dung dịch phức màu trong bình định mức 50 mL gồm: 2,5 mL dung dịch NaCN 2mg/L. Thêm vào mỗi bình 0,5 mL dung dịch cloramin T1%, lắc đều, để yên khoảng 3 phút. Điều chỉnh pH trong các bình đến giá trị pH tối ưu. Thêm tiếp vào bình 2,5 mL dung dịch thuốc thử pyridin – barbituric, lắc đều, định mức đến vạch.
- Tiến hành như mục 2.2.5 ($\lambda \sim 580$ nm). Từ đó chọn được khoảng thời gian tối ưu ứng với độ bền của hợp chất màu là tốt nhất (t tối ưu).

2.3.6. Khảo sát ảnh hưởng của các ion cản

Tiến hành tương tự mục 2.2.6

2.3.7. Đo phổ hấp thụ của hợp chất màu tím hồng

Chuẩn bị 03 dung dịch màu có nồng độ xianua khác nhau (C_{CN} = 1,0; 2,0; 3,0 mg/L) tương tự như mục 2.3.1. Đo phổ hấp thụ của 03 dung dịch màu tím hồng trên máy UV- Vis Biochrom Libra S60 trong dải bước sóng $\lambda = 400 \div 700$ nm. Từ đó chọn được giá trị bước sóng tối ưu (λ_{max} tối ưu).

2.3.8. Xây dựng đường chuẩn xác định CN^- bằng thuốc thử pyridin - barbutiric

2.3.8.1. Khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn

- Chuẩn bị 9 bình định mức 50mL, dùng pipet hút vào mỗi bình các thể tích dung dịch NaCN 5mg/L khác nhau. Thêm vào mỗi bình 0,5 mL dung dịch cloramin T 1%, lắc đều, để yên khoảng 3 phút. Thêm tiếp 2,5 mL dung dịch thuốc thử pyridin – barbituric, lắc đều, định mức đến vạch.
- Tiến hành như mục 2.2.8.1 (λ_{max} = 580 nm). Từ các kết quả đo A, vẽ đồ thị sự phụ thuộc $A=f(C_{CN^-})$ bằng phần mềm Excel, trên cơ sở đó xác định khoảng tuyến tính của đường chuẩn.

2.3.8.2. Xây dựng đường chuẩn

- Chuẩn bị 10 bình định mức dung tích 50mL, dùng pipet hút vào các bình các thể tích dung dịch NaCN 2 mg/L khác nhau. Thêm 0,5 mL dung dịch cloramin T 1%, lắc đều. Thêm tiếp 2,5 mL dung dịch thuốc thử pyridin – barbituric, lắc đều, định mức đến vạch bằng nước cất.
- Tiến hành như mục 2.2.8.2 (λ_{max} = 580 nm). Đường chuẩn sự phụ thuộc $A=f(C_{CN^-})$ sẽ tự động thiết lập.

2.3.8.3. Xử lý thống kê đường chuẩn

Xử lý thống kê đường chuẩn bằng phần mềm Origin 8.0.

2.3.9. Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp

Thực hiện tương tự mục 2.2.9

2.4. ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CHUYỂN HÓA CÁC PHỨC BỀN CHỨA CN^-

Ion CN^- tạo phức bền với nhiều ion kim loại, ví dụ [95, 96]:

$Fe^{2+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$ $\beta_6 = 10^{36,9}$

$Fe^{3+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$ $\beta_6 = 10^{43,9}$

$Cu^+ + 4CN^- \rightarrow [Cu(CN)_4]^{3-}$ $\beta_4 = 10^{30,3}$

$Zn^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Zn(CN)_4]^{2-}$ $\beta_4 = 10^{19,62}$

$Ag^+ + 4CN^- \rightarrow [Ag(CN)_4]^{3-}$ $\beta_4 = 10^{19,42}$

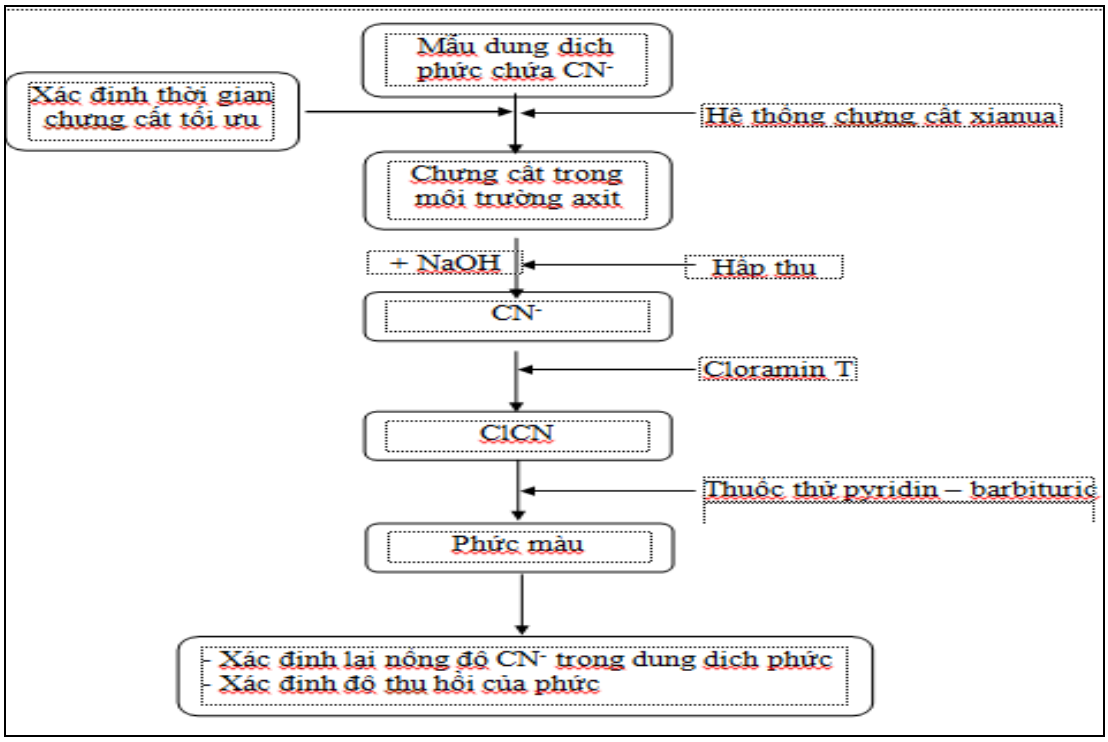
$Au^+ + 2CN^- \rightarrow [Au(CN)_2]^-$ $\beta_2 = 10^{38,3}$

$Au^{3+} + 4CN^- \rightarrow [Au(CN)_4]^-$ $\beta_4 = 10^{56}$

Trên thị trường có một số muối phức: tetranatri hexaxianua ferrat $Na_4Fe(CN)_6.10H_2O$, tetra kali hexaxianua ferrat $K_4Fe(CN)_6.3H_2O$, trinatri hexaxianua ferrat $Na_3Fe(CN)_6.H_2O$, trikali hexaxianua ferrat $K_3Fe(CN)_6$.

Việc xác định xianua trong các dung dịch phức trên bắt buộc phải qua công đoạn chưng cất, nhằm chuyển xianua trong dung dịch phức sang trạng thái tự do.

Quy trình nghiên cứu khả năng chuyển hóa của phức bền chứa xianua được trình bày trên hình 2.2.



Hình 2.2. Quy trình nghiên cứu khả năng chuyển hóa của phức bền chứa CN^-

2.4.1. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian chưng cất

Các ion phức của CN^- với ion kim loại thường khá bền, việc nghiên cứu khả năng phân hủy phức để chuyển thành dạng hơi HCN khi chưng cất là rất quan trọng. Thực nghiệm sau đây tập trung vào hai phức bền của sắt là $[Fe(CN)_6]^{4-}$ và $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

2.4.1.1. Ảnh hưởng của thời gian chưng cất đối với dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

- Giai đoạn chưng cất dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ [78]

- Lấy chính xác V_m = 250 mL mẫu dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (C_{CN-} = 0,5 mg/L), chuyển vào bình cất dung tích 500 mL. Trong bình có chứa m_{lt} = 0,125 mgCN^-.
- Thêm ~ 5 mL dung dịch NaOH 1,25M chuyển vào bình hấp thụ (đảm bảo dư).
- Lắp đặt thiết bị chưng cất như hình 2.3.
- Mở khóa K để thêm rất từ từ 25mL dung dịch H_2SO_4 9M vào bình cất nhằm axit hóa mẫu, giải phóng xianua dưới dạng hơi HCN.
- Đun sôi nhẹ dung dịch trong bình cất, đồng thời mở máy hút không khí (với tốc độ 1,5 lít/phút) cất và hấp thụ hơi HCN vào bình hấp thụ trong các khoảng thời gian khác nhau t = 10 ÷ 90 phút, ở mỗi khoảng thời gian cất sẽ thu được một giá trị khối lượng CN^- (m_{tn}).
- Sau khi chưng cất ở một thời gian (t) xác định, dừng cất, chuyển toàn bộ dung dịch trong bình hấp thụ và nước rửa vào bình định mức V_X = 50mL, thêm nước cất gần đến vạch. Thêm tiếp từng giọt HCl vào để trung hòa xút dư và điều chỉnh pH trong bình đến giá trị pH tối ưu. Cuối cùng định mức đến vạch (thu được DDX). Như vậy, với 07 lần cất ở 07 khoảng thời gian khác nhau sẽ thu được 07 DDX_t (t = 10; 20; 30; 40; 60; 75; 90 (phút)).

- Giai đoạn tạo phản ứng màu và đo độ hấp thụ quang A

- Tạo phản ứng màu cho DDX_t

Hút chính xác v^o = 2,5 mL DDX_t vào bình định mức 50mL, thêm 1mL dung dịch cloramin T lắc đều, để yên khoảng 3 phút, thêm tiếp 2,5 mL dung dịch thuốc thử pyridin - barbituric, lắc kĩ. Định mức tới vạch và để yên 30 phút cho màu phát triển ổn định.

Đo độ hấp thụ quang A của dung dịch màu trên máy quang phổ UV- Vis Biochrom Libra S60 tại bước sóng tối ưu đã chọn ($\lambda_{tối\ ưu}$ = 580nm), dung dịch so sánh được chuẩn bị tương tự, nhưng không chứa CN^-.

Từ các giá trị A đo được, sử dụng phương trình đường chuẩn (PT.2) tính

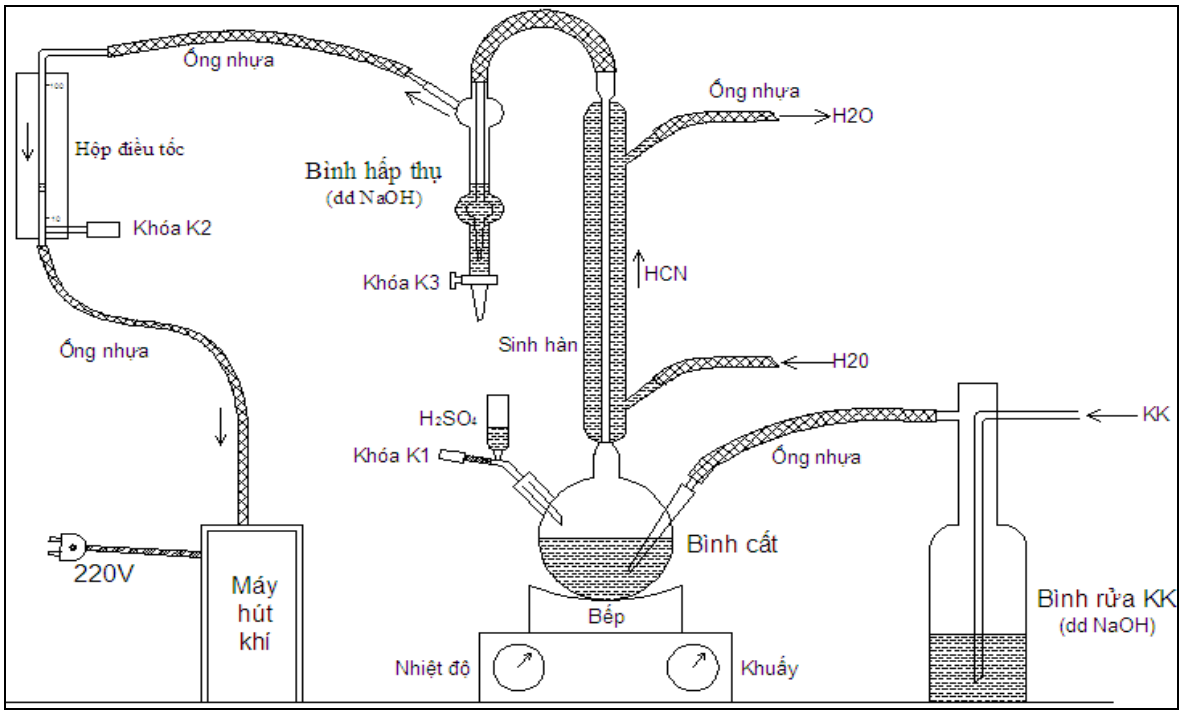
được nồng độ của xianua C_{CN} trong mẫu cất (hay lượng CN^- thực nghiệm đã được cất m_{tn}). Trên cơ sở đó, dựa vào lượng CN^- lí thuyết trong bình cất m_{lt} tính được hiệu suất cất ứng với thời gian cất. Hiệu suất cất (H%) được tính theo công thức sau:

$$H = \frac{m_{tn}}{m_{lt}}.100\% \qquad \text{(CT.9)}$$

Từ kết quả khảo sát hiệu suất cất ở các khoảng thời gian khác nhau, sẽ chọn được thời gian cất hợp lí nhất để thu được hiệu suất H cao nhất.

2.4.1.2. Ảnh hưởng của thời gian cất đối với dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Tiến hành tương tự như mục 2.4.1.1, ta sẽ tìm được khoảng thời gian tối ưu để thu được hiệu suất cao nhất đối với dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$



Hình 2.3. Sơ đồ thiết bị chưng cất xianua

Chú thích:

1. Bếp đun và nút chỉnh nhiệt độ và tốc độ khuấy từ.
2. Bình cất thủy tinh chịu nhiệt dung tích 500mL.
3. Sinh hàn.
4. Phễu chứa dd H_2SO_4.
5. Bình rửa không khí chứa dd NaOH.
6. Bình hấp thụ chứa dd NaOH.
7. Bơm hút chân không.
8. Hộp điều tốc (điều chỉnh tốc độ không khí vào bình cất)

2.4.2. Xác định lại nồng độ CN^- trong các dung dịch phức sau chưng cất

Để đánh giá khả năng chuyển hóa các phức bền của xianua, chúng tôi tiến hành xác định lại nồng độ CN^- trong phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ và $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (đã biết chính xác nồng độ) sau khi chưng cất ở thời gian tối ưu đã chọn (t = 60 phút).

- Đối với phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

- Giai đoạn chưng cất:

Hút chính xác 50 mL dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (0,5 $mgCN^-/L$), chuyển vào bình cất dung tích 500 mL, thêm các dung dịch hóa chất và chưng cất như mục 2.4.1.1. Tiến hành chưng cất trong thời gian 60 phút, toàn bộ hơi HCN được hấp thụ và chuyển vào bình định mức V = 50mL, định mức đến vạch (thu được DDA).

- Giai đoạn tạo màu và đo độ hấp thụ quang A

Chuẩn bị 7 bình định mức dung tích 50 mL, lấy vào mỗi bình v^o = 2,5mL DDA. Tạo phản ứng màu và đo độ hấp thụ quang A của 07 dung dịch màu được tiến hành như mục 2.4.1.1

Từ 07 giá trị A đo được, sử dụng phương trình đường chuẩn (PT.8) tính được 07 giá trị nồng độ xianua. Xử lý thống kê tìm được giá trị nồng độ C_{CN-} (mg/L).

- Đối với phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Được tiến hành tương tự như đối với phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

2.4.3. Xác định độ thu hồi của dung dịch phức chứa CN^-

Đánh giá khả năng chuyển hóa của xianua trong dung dịch phức, chúng tôi tiến hành xác định độ thu hồi của dung dịch phức (tiến hành tương tự như mục 2.2.9.2).

- Đối với phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

- Giai đoạn cất:

Tiến hành tương tự như mục 2.4.2

- Giai đoạn tạo màu và đo độ hấp thụ quang A

Chuẩn bị 3 bình định mức dung tích 50 mL, lấy vào mỗi bình v^o = 2,5mL DDA, thêm lần lượt 0,5; 1; 2 mL dung dịch CN^- chuẩn 2mg/L (tức thêm chuẩn lần lượt 0,01 $mgCN^-/l$; 0,02 $mgCN^-/l$; 0,04$mgCN^-/l$). Tạo phản ứng màu và đo độ hấp thụ quang A của cả 03 dung dịch màu như mục 2.4.1.1 (lặp lại 6 lần).

Từ các giá trị A đo được, tính được các nồng độ, từ đó tính độ thu hồi R%

(theo CT.6).

- Đối với phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Được tiến hành tương tự như đối với phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

2.5. XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TỔNG XIANUA TRONG MẪU NƯỚC THẢI

2.5.1. Đối tượng phân tích

Trong luận án này chúng tôi tiến hành phân tích các mẫu nước thải của:

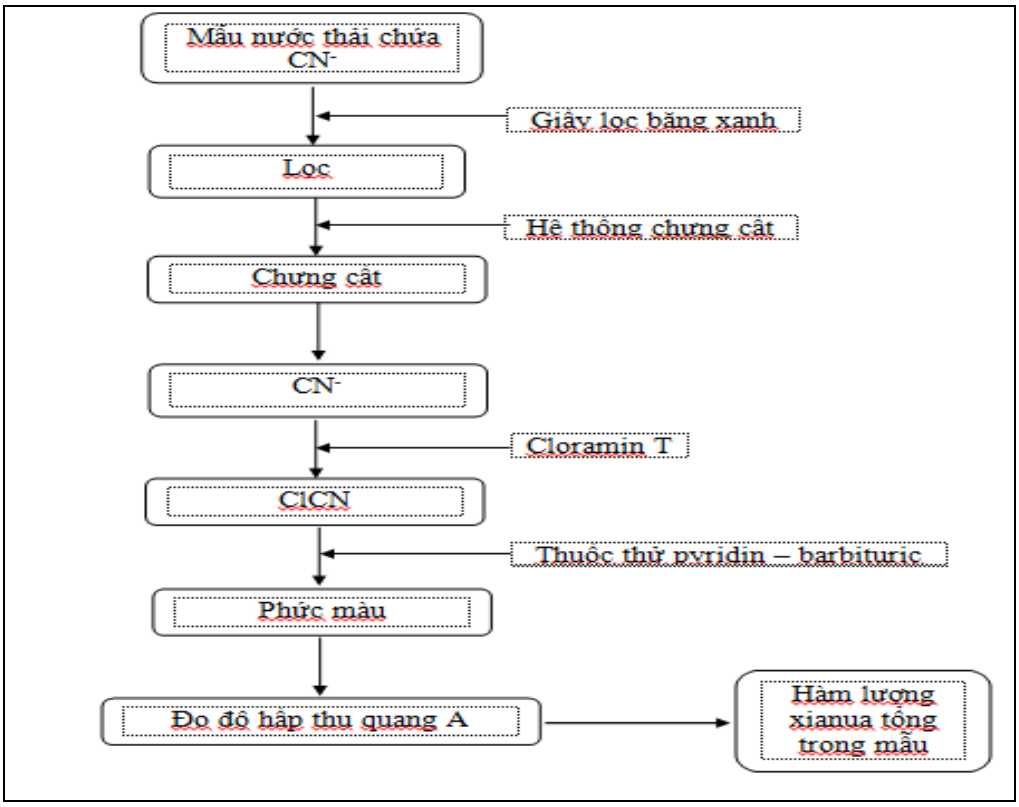
- Các cơ sở mạ kim loại (chủ yếu là mạ kẽm)

- Công ty mạ ở xã Thanh Liệt, huyện Thanh Trì, thành phố Hà Nội;
- Một số xưởng mạ thuộc xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội;
- Một số cơ sở mạ của làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội;
- Một số cơ sở mạ ở huyện Đông Anh, thành phố Hà Nội.

- Các mẫu nước thải của các cơ sở khai thác vàng

- Bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên
- Bãi vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên.

Quy trình phân tích xác định xianua trong các mẫu nước thải được trình bày trên hình 2.4.



Hình 2.4. Quy trình xác định xianua trong các mẫu môi trường

Các mẫu nước thải được lấy mẫu đại diện và khảo sát sơ bộ. Thành phần cơ bản của các mẫu nước thải mạ bao gồm: pH = (8 ÷ 11); CN^- = (1,0 ÷ 50 mg/L); Cu^{2+} = (15÷30 mg/L); Zn^{2+} = (20 ÷30 mg/L); Fe^{3+} = (10 ÷ 100 mg/L); SO_4^{2-}, CrO_4^{2-} cao,… BOD_5, COD thấp.

Để quá trình xác định hàm lượng xianua trong các mẫu môi trường đạt hiệu suất cao nhất, chúng tôi tiến hành loại bỏ các yếu tố cản trở. Cụ thể: Lọc mẫu để loại bỏ các cation kim loại; chưng cất trong môi trường axit để loại bỏ các anion cản trở.

2.5.2. Vị trí lấy mẫu

Các vị trí lấy mẫu được trình bày trong các bảng 2.4 ÷ 2.9.

2.5.2.1. Lấy mẫu tại công ty mạ ở xã Thanh Liệt, huyện Thanh Trì, thành phố Hà Nội (10 vị trí)

Bảng 2.4. Vị trí lấy mẫu nước thải tại xã Thanh Liệt, huyện Thanh Trì (TT)

Kí hiệu mẫu	Vị trí lấy mẫu	Tọa độ
TT1	tại vị trí cửa cống xả nước thải ra môi trường của công ty mạ.	20°57'44.45"N 105°48'51.75"E
TT2	tại vị trí cống xả nước thải ra môi trường của công ty mạ, cách khu mạ khoảng 100m.	20°57'41.69"N 105°48'53.39"E
TT3	tại vị trí trên dòng kênh xả nước thải ra môi trường của công ty mạ, cách khu mạ khoảng 500m.	20°57'32.03"N 105°48'40.71"E
TT4	tại vị trí trên dòng kênh xả nước thải ra môi trường của công ty mạ, cách khu mạ khoảng 1000m.	20°57'17.42"N 105°48'31.56"E
TT5	tại vị trí trên dòng kênh xả nước thải ra môi trường của công ty mạ, cách khu mạ khoảng 1500m.	20°56'59.82"N 105°48'29.11"E
TT6	tại vị trí cửa cống nước thải ra môi trường vào sông Kim Giang, cạnh trường Tiểu học Thanh Liệt.	20°57'41.38"N 105°48'53.51"E
TT7	tại sông Kim Giang, cách cống nước thải cạnh trường Tiểu học Thanh Liệt khoảng 200m.	20°57'44.20"N 105°48'59.78"E
TT8	tại sông Kim Giang, cách cống nước thải cạnh trường Tiểu học Thanh Liệt khoảng 500m	20°57'50.37"N 105°49'8.35"E
TT9	tại sông Kim Giang, cách cống nước thải cạnh trường Tiểu học Thanh Liệt khoảng 1000.	20°58'0.14"N 105°49'21.50"E
TT10	tại sông Kim Giang, đoạn chảy qua đường Nguyễn Xiển.	20°58'13.06"N 105°49'29.21"E

Hình 2.5. Hình ảnh vị trí lấy mẫu tại công ty mạ ở xã Thanh Liệt, huyện Thanh Trì

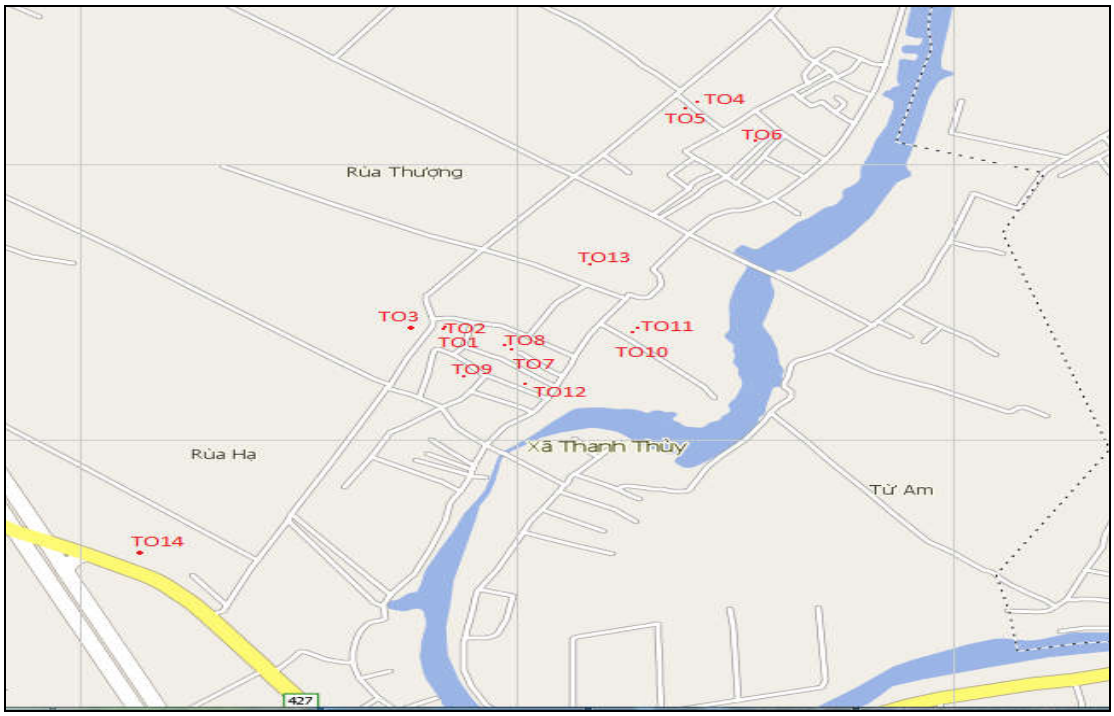
2.5.2.2. Lấy mẫu tại các xưởng mạ thuộc xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội (10 vị trí)

Bảng 2.5. Vị trí lấy mẫu nước thải tại xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ (PT)

KHM	Vị trí lấy mẫu	Tọa độ
PT1	tại vị trí cửa xả nước thải ra môi trường của công ty mạ kẽm tại cụm 10, xã Liên Hiệp.	21° 3'43.40"N 105°38'46.40"E
PT2	tại vị trí trên kênh nước thải ra môi trường của công ty mạ kẽm tại cụm 10, cách khu mạ khoảng 100m.	21° 3'41.53"N 105°38'47.50"E
PT3	tại vị trí trên kênh nước thải ra môi trường của công ty mạ kẽm tại cụm 10, cách khu mạ khoảng 500m.	21° 3'48.65"N 105°38'38.43"E
PT4	tại vị trí cửa xả nước thải ra môi trường của xí nghiệp gia công kim loại.	21° 3'49.12"N 105°38'36.65"E
PT5	tại vị trí cửa xả nước thải ra môi trường của xí nghiệp gia công kim loại, cách khu gia công khoảng 300m.	21° 3'48.65"N 105°38'38.43"E
PT6	tại vị trí cửa xả nước thải ra môi trường của xí nghiệp gia công kim loại, cách khu gia công khoảng 500m.	21° 3'36.90"N 105°38'43.16"E
PT7	tại vị trí cửa xả nước thải ra môi trường của xí nghiệp gia công kim loại, cách khu gia công khoảng 1000m .	21° 3'21.93"N 105°38'55.71"E
PT8	tại vị trí cửa xả nước thải ra môi trường của một xưởng mạ tại Khu Quán Tây.	21° 3'27.46"N 105°38'23.95"E
PT9	tại vị trí trên mương nước thải ra môi trường của một xưởng mạ tại Khu Quán Tây, cách khu gia công khoảng 200m.	21° 3'26.36"N 105°38'25.61"E
PT10	tại vị trí trên mương nước thải ra môi trường của một xưởng mạ tại Khu Quán Tây, cách khu gia công khoảng 500m.	21° 3'30.49"N 105°38'30.12"E

Hình 2.6. Hình ảnh vị trí lấy mẫu tại các xưởng mạ thuộc xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội

2.5.2.3. Lấy mẫu tại làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội (14 vị trí)



Hình 2.7. Hình ảnh vị trí lấy mẫu tại làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội

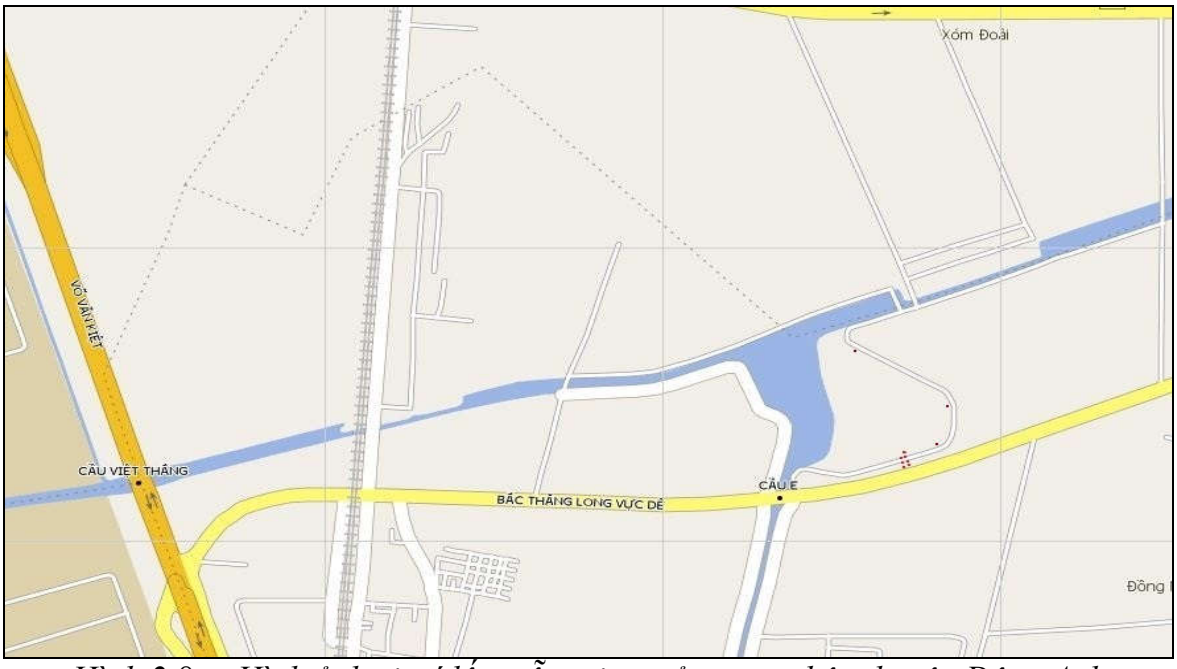
Bảng 2.6. Vị trí lấy mẫu nước thải tại làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai (TO)

KHM	Vị trí lấy mẫu	Tọa độ
TO1	cống thải từ các bể rửa của xưởng mạ kẽm nhà anh Nguyễn Văn Thi, thôn Rùa Hạ	20°52’34,58’’N 105°48'51.75"E
TO2	cửa xả nước thải ra môi trường của xưởng mạ kẽm nhà anh Nguyễn Văn Thi, thôn Rùa Hạ	20°52'34.65"N 105°48'30.48"E
TO3	vị trí cách cống thải của xưởng mạ kẽm nhà anh Nguyễn Văn Thi 500m, thôn Rùa Hạ	20°52'34.58"N 105°48'28.70"E
TO4	cống xả thải của bể mạ điện của xưởng mạ điện nhà ông Đào Văn Luân, thôn Rùa Thượng	20°52'49.39"N 105°48'42.05"E
TO5	cửa xả nước thải ra môi trường của xưởng mạ điện nhà ông Đào Văn Luân, thôn Rùa Thượng	20°52'49.15"N 105°48'41.78"E
TO6	vị trí cách cửa xả nước ra môi trường của xưởng mạ điện nhà ông Đào Văn Luân, cách khu gia công 800m	20°52'46.97"N 105°48'44.35"E
TO7	cống thải từ các bể rửa của phân xưởng mạ nhà anh Nguyễn Văn Giang, đầu làng Rùa Hạ.	20°52'32.85"N 105°48'32.49"E
TO8	cửa xả nước thải ra môi trường của phân xưởng mạ nhà anh Nguyễn Văn Giang, đầu làng Rùa Hạ.	20°52'32.99"N 105°48'32.41"E
TO9	Cống thải gần cầu Rùa Hạ, gần trường học về phía đồng Ao Sen. (Vị trí này tập trung nhiều cơ sở sản xuất cơ khí).	20°52'31.13"N 105°48'31.33"E
TO10	Nước thải từ các bể rửa của phân xưởng mạ tại hộ anh Nguyễn Bá Đạo. Giáp Đồng Bãi.	20°52'34.55"N 105°48'38.71"E
TO11	cửa xả nước thải ra môi trường của phân xưởng mạ tại hộ anh Nguyễn Bá Đạo. Giáp Đồng Bãi.	20°52'34.84"N 105°48'39.10"E
TO12	Cống giữa làng, gần nhà thờ. Vị trí này tập trung nhiều cơ sở sản xuất cơ khí.	20°52'31.10"N 105°48'33.80"E
TO13	Nước thải tại cống ở ngã tư giáp ranh giữa thôn Rùa Thượng và Rùa Hạ, gần đình Rùa Hạ. Vị trí này chủ yếu là nhà dân, ít tham gia sản xuất.	20°52'38.88"N 105°48'37.22"E
TO14	Nước thải tại cống thải của khu công nghiệp đầu làng nghề Thanh Thùy	20°52'19.41"N 105°48'16.25"E

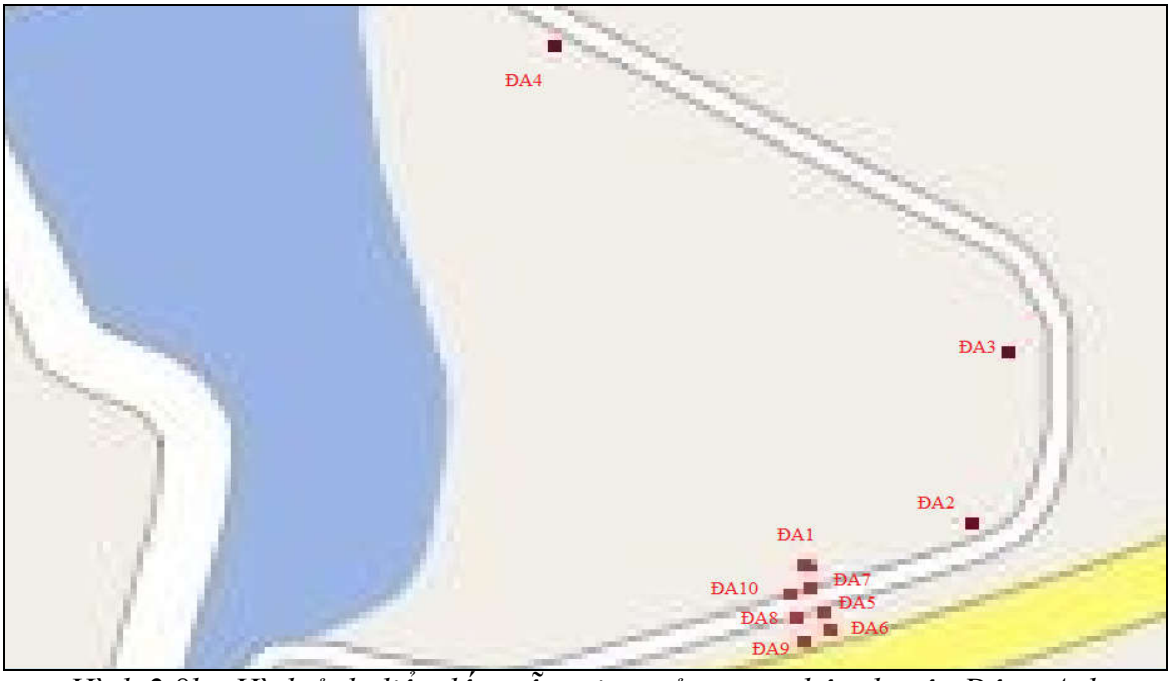
2.5.2.4. Lấy mẫu tại cơ sở mạ tư nhân, huyện Đông Anh, TP Hà Nội (10 vị trí)

Bảng 2.7. Vị trí lấy mẫu nước thải tại cơ sở mạ tư nhân Z, huyện Đông Anh (ĐA)

KHM	Vị trí lấy mẫu	Tọa độ
ĐA1	Tại cửa cống thải của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối, huyện Đông Anh	21° 7'0.38"N 105°47'47.89"E
ĐA2	Tại mương nước thải của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối, huyện Đông Anh	21° 7'1.32"N 105°47'49.30"E
ĐA3	Cách cống thải của cơ sở mạ tư nhân Z 100m, xã Hải Bối, huyện Đông Anh	21° 7'2.82"N 105°47'50.80"E
ĐA4	Cách cống thải của cơ sở mạ tư nhân Z 200m, xã Hải Bối, huyện Đông Anh	21° 7'6.40"N 105°47'45.80"E
ĐA5	Cửa xả của bể mạ kẽm của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối, huyện Đông Anh	21° 6'59.89"N 105°47'47.82"E
ĐA6	Cửa xả của bể rửa của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối, huyện Đông Anh	21° 6'59.71"N 105°47'47.79"E
ĐA7	Cửa xả nước thải của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối, huyện Đông Anh	21° 7'0.07"N 105°47'47.83"E
ĐA8	Cửa xả của bể mạ vàng của cơ sở mạ tư nhân Z , xã Hải Bối, huyện Đông Anh	21° 6'59.85"N 105°47'47.67"E
ĐA9	Cửa xả của bể rửa của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối, huyện Đông Anh	21° 6'59.70"N 105°47'47.64"E
ĐA10	Cửa xả nước thải của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối, huyện Đông Anh	21° 7'0.04"N 105°47'47.63"E



Hình 2.8a. Hình ảnh vị trí lấy mẫu tại cơ sở mạ tư nhân, huyện Đông Anh



Hình 2.8b. Hình ảnh điểm lấy mẫu tại cơ sở mạ tư nhân, huyện Đông Anh

2.5.2.5. Lấy mẫu nước thải của bãi khai thác vàng Ngân Me, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên được thể hiện ở bảng sau:

Bảng 2.8. Vị trí lấy mẫu nước thải của bãi khai thác vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến

KHM	Vị trí lấy mẫu
NM1	tại vị trí cửa xả nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, cách vị trí khai thác khoảng 150m
NM2	tại vị trí cửa xả nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, cách vị trí khai thác khoảng 500m
NM3	tại vị trí cửa xả nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, cách vị trí khai thác khoảng 1500m

2.5.2.6. Lấy mẫu nước thải của bãi khai thác Mỹ Hòa, xã Cây Thị, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên được thể hiện ở bảng sau:

Bảng 2.9. Vị trí lấy mẫu nước thải của bãi khai thác vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị

KHM	Vị trí lấy mẫu
MH1	tại vị trí cửa xả nước thải tại bãi vàng xóm Mỹ Hòa, xã Cây Thị, cách vị trí khai thác khoảng 150m
MH2	tại vị trí cửa xả nước thải tại bãi vàng xóm Mỹ Hòa, xã Cây Thị, cách vị trí khai thác khoảng 500m
MH3	tại vị trí cửa xả nước thải tại bãi vàng xóm Mỹ Hòa, xã Cây Thị, cách vị trí khai thác khoảng 1500m

2.5.3. Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu

2.5.3.1. Lấy mẫu

Tiến hành theo các tiêu chuẩn:

- TCVN 6663-1:2011 (ISO 5667-2: 1991) - Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu.

- TCVN 6663-3:2008 - Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.

- TCVN 6663-6:2008 (ISO 5667-11: 1992) - Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn lấy mẫu nước ở sông và suối.

- TCVN 5999:1995 - Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn lấy mẫu nước thải.

Ngoài ra, vì xianua thuộc loại chất thải nguy hại (CTNH), cần phải lấy mẫu theo hướng dẫn tại QCVN 10: 2009/BTNMT.

Lấy 5 mẫu ở 1 vị trí xác định, tiến hành nhiều đợt thí nghiệm cho mỗi mẫu. Các mẫu nước thải được lấy trực tiếp từ các vị trí đã chọn, cho vào bình nhựa polietylen dung tích 500mL và 1000mL đã được xử lý sạch bằng axit HNO_3 và HCl, rửa sạch và tráng lại bằng chính nước thải tại vị trí lấy mẫu. Tiến hành đo pH của mẫu nước, điều chỉnh về pH ~ 8 bằng dung dịch NaOH 5M.

Mẫu nước tại 01 vị trí được lấy 06 đợt trong 03 năm 2013 ÷ 2015, thời gian cụ thể như sau:

Bảng 2.10. Thời gian lấy mẫu phân tích xianua

Đợt lấy mẫu	Thời gian lấy mẫu	Kí hiệu mẫu
Đợt 1	ngày 01/4/2013	Đ1 - 2013
Đợt 2	ngày 06/9/2013	Đ2 - 2013
Đợt 3	ngày 15/3/2014	Đ1 - 2014
Đợt 4	ngày 12/6/2014	Đ2 - 2014
Đợt 5	ngày 12/3/2015	Đ1 - 2015
Đợt 6	ngày 12/7/2015	Đ2 - 2015

2.5.3.2. Bảo quản mẫu

Các mẫu lấy về phòng thí nghiệm cần được phân tích ngay trong ngày, đối với các mẫu chưa thể phân tích ngay được bảo quản lạnh ở ~ 5^0C, nhằm hạn chế sự hoạt động của vi sinh vật.

2.5.4. Xử lý và chưng cất mẫu

- Xử lý mẫu:

- Loại bỏ ảnh hưởng của ion sunfua (S^{2-}) bằng một lượng nhỏ $PbCO_3$ ở pH ~ 11. Kết tủa chì sunfua được lọc, tách khỏi mẫu và lặp lại vài lần cho tách hết sunfua.

-Lọc mẫu: Các mẫu nước lấy trực tiếp từ nguồn thải thường bị đục, cần lọc để loại bỏ các huyền phù lơ lửng. Lấy khoảng 1 lít mẫu nước thải, lọc trên giấy lọc băng xanh của Đức (loại 390), hoặc màng lọc 0,45µm.

- Chưng cất mẫu [78]

- Lấy chính xác V_m = 250 mL mẫu nước thải đã qua lọc, chuyển vào bình cầu chịu nhiệt có nhánh dung tích 500 mL (bình cất).
- Lấy chính xác 5 mL dung dịch NaOH 1,25M chuyển vào bình hấp thụ (đảm bảo dư).
- Lắp đặt thiết bị chưng cất như hình 2.3.
- Mở khóa K để thêm rất từ từ 25mL dung dịch H_2SO_4 9M vào bình cất nhằm axit hóa mẫu, giải phóng xianua dưới dạng hơi HCN.
- Đun sôi nhẹ dung dịch trong bình cất, thêm 10 mL $MgCl_2$ qua khóa K.
- Đồng thời mở máy hút không khí (với tốc độ 1,5 lít/phút) cất và hấp thụ hơi HCN vào bình hấp thụ trong thời gian t = 60 phút.
- Dừng cất, chuyển toàn bộ dung dịch trong bình hấp thụ và nước rửa vào bình định mức 50mL, thêm nước cất gần đến vạch. Thêm tiếp từng giọt HCl 0,1M vào để trung hòa xút dư và điều chỉnh pH trong bình đến ~ 6,05. Cuối cùng định mức đến vạch (gọi là dung dịch X).

2.5.5. Tạo phản ứng màu và đo quang

Chuẩn bị 5 bình định mức V = 50 mL, lấy vào mỗi bình v_0 = 5 mL dung dịch X (V_X = 50 mL).

- Thêm lần lượt vào các bình 1mL dung dịch cloramin T lắc kĩ, để yên ~ 3 phút.
- Thêm tiếp vào mỗi bình 2,5 mL dung dịch thuốc thử, lắc kĩ. Định mức tới vạch và để yên 15 ÷ 25 phút cho màu phát triển ổn định.
- Đo độ hấp thụ quang loạt dung dịch màu trên máy quang phổ UV- Vis Biochrom Libra S60 tại bước sóng tối ưu. Dung dịch nền chuẩn bị tương tự nhưng không chứa CN^-. Từ các kết quả thu được, xử lý thống kê tìm được giá trị nồng độ C_{CN^-} (mg/L).

2.5.6. Công thức tính kết quả

Từ giá trị nồng độ xác định được theo đường chuẩn trong bình định mức V là C (mg/L). Ta tính được nồng độ xianua C_{CN^-} (mg/L) trong mẫu phân tích V_m:

$$C_{CN^-} = \frac{C.V.V_X}{v_0.V_m} = \frac{C}{2} \text{ (mg/L)} \qquad \text{(CT.10)}$$

Với: C_{CN-} = nồng độ xianua trong mẫu nước phân tích (V_m = 250 mL), mg/L.

C = nồng độ xianua trong bình tạo màu (V =50mL), mg/L.

V_X = Dung dịch dung dịch hấp thụ được định mức vào bình định mức 50mL.

V = Thể tích dung dịch trong các bình tạo phản ứng màu = 50mL.

v_0 = Thể tích dung dịch X lấy để tạo phản ứng màu = 5mL.

V_m = Thể tích mẫu nước thải đem phân tích, mL.

Trường hợp: C_{CN-} (mg/L) trong bình tạo màu nằm trên khoảng tuyến tính của đường chuẩn, phải pha loãng dung dịch X theo hệ số pha loãng f rồi tiến hành tương tự như trên. Khi đó nồng độ xianua C_{CN-} (mg/L) trong mẫu phân tích tính theo công thức:

$$C_{CN^-} = \frac{C.V.V_X}{v_0.V_m}.f = \frac{C}{2}.f \text{ (mg/L)} \qquad \text{(CT.11)}$$

2.6. NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ XIANUA

Tùy thuộc vào hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải, xianua có thể được xử lý bằng phương pháp hóa học hoặc phương pháp sinh học.

Trong nội dung luận án, xianua được nghiên cứu xử lý bằng cả 2 phương pháp.

2.6.1. Xử lý xinua bằng phương pháp hóa học

Tác nhân oxi hóa là: Natri metabisunfit $Na_2S_2O_5$ kết hợp Cu^{2+} làm chất xúc tác.

2.6.1.1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng oxy hóa xử lý xianua

Thực nghiệm được tiến hành trên mẫu tự tạo (có nồng độ xianua gấp ~100 lần giới hạn cho phép) bao gồm:

- Dung dịch CN^- 10 mg/L.
- Dung dịch $Na_2S_2O_5$ có nồng độ từ 40 ÷ 70mg/L.
- Dung dịch $CuSO_4$ có nồng độ từ 15 ÷ 45mg/L.

Các thí nghiệm được tiến hành theo mẻ, thực hiện trong các cốc thủy tinh dung tích 500 mL, có thiết bị khuấy trộn để cung cấp oxy. Thể tích mẫu thí nghiệm từ 100 ÷ 350 mL có chứa các thành phần CN^-, $Na_2S_2O_5$, Cu^{2+} với các nồng độ khác nhau đã được tính trước.

a. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng oxy hóa xianua

Chuẩn bị 07 dung dịch:

- Lần lượt hút 100 mL dung dịch CN^- 10mg/L cho vào 07 cốc thủy tinh dung tích 500mL, thêm lần lượt 100 mL dung dịch $Na_2S_2O_5$ 60mg/L và 10 mL dung dịch Cu^{2+} 30mg/L vào các cốc. Lắc đều các dung dịch.

- Điều chỉnh pH của các dung dịch thay đổi trong khoảng 8 ÷ 11 bằng dung dịch NaOH 0,01M.

Theo dõi phản ứng oxy hóa xianua ở các khoảng thời gian t = 15 ÷ 60 phút. Sau mỗi thời gian nhất định, xác định lại hàm lượng xianua theo phương pháp đo quang dùng thuốc thử pyridin - barbituric.

Từ kết quả xác định nồng độ CN^- còn lại cho phép tìm được khoảng giá trị pH tốt nhất cho phản ứng xử lý.

b. Khảo sát ảnh hưởng của $Na_2S_2O_5$ đến phản ứng oxy hóa xianua

Chuẩn bị 04 dung dịch:

- Lần lượt hút 100 mL dung dịch CN^- 10mg/L cho vào 04 cốc thủy tinh dung tích 500mL, thêm 50mL dung dịch $Na_2S_2O_5$ (có nồng độ thay đổi từ 40 ÷ 70 mg/L) và 10 mL dung dịch Cu^{2+} 30mg/L vào các cốc. Lắc đều các dung dịch.
- Điều chỉnh pH của các dung dịch trong khoảng tối ưu 9,05 ÷ 9,54 bằng dung dịch NaOH 0,01M.

Theo dõi phản ứng oxy hóa xianua ở các khoảng thời gian t = 15 ÷ 60 phút. Sau mỗi thời gian nhất định, xác định lại hàm lượng xianua theo phương pháp đo quang dùng thuốc thử pyridin-barbituric.

Từ kết quả xác định nồng độ CN^- còn lại cho phép, tính hiệu suất xử lý H%, từ đó tìm được nồng độ $Na_2S_2O_5$ tốt nhất cho phản ứng xử lý.

c. Khảo sát ảnh hưởng của Cu^{2+} đến phản ứng oxy hóa xianua

Chuẩn bị 04 dung dịch:

- Lần lượt hút 100 mL dung dịch CN^- 10mg/L cho vào 04 cốc thủy tinh dung tích 500mL, thêm tiếp 50 mL dung dịch $Na_2S_2O_5$ 60mg/L và 10 mL dung dịch Cu^{2+} (có nồng độ thay đổi từ 0 ÷ 45 mg/L). Lắc đều các dung dịch.
- Điều chỉnh pH của các dung dịch trong khoảng tối ưu 9,05 ÷ 9,54 bằng dung dịch NaOH 0,01M.

Theo dõi phản ứng oxy hóa xử lý xianua ở các khoảng thời gian t = 15 ÷ 60 phút. Sau mỗi thời gian nhất định, xác định lại hàm lượng xianua theo phương pháp đo quang dùng thuốc thử pyridin-barbituric.

Từ kết quả xác định nồng độ CN^- còn lại cho phép, tính hiệu suất xử lý H%, từ đó tìm được nồng độ Cu^{2+} tốt nhất cho phản ứng xử lý.

d. Khảo sát ảnh hưởng của các ion khác đến phản ứng oxy hóa xianua

- Lần lượt hút 100 mL dung dịch CN^- 10mg/L cho vào 04 cốc thủy tinh dung tích 500mL, thêm tiếp 50 mL dung dịch $Na_2S_2O_5$ 60mg/L và 10 mL dung dịch Cu^{2+} (có nồng độ thay đổi từ 0 ÷ 45 mg/L). Hút tiếp 10 mL dung dịch ion ảnh hưởng có các nồng độ thay đổi. Lắc đều các dung dịch.
- Điều chỉnh pH của các dung dịch trong khoảng tối ưu 9,05 ÷ 9,54 bằng dung dịch NaOH 0,01M.

Theo dõi phản ứng oxy hóa xử lý xianua ở các khoảng thời gian t = 15 ÷ 60 phút. Sau mỗi thời gian nhất định, xác định lại hàm lượng xianua theo phương pháp đo quang dùng thuốc thử pyridin-barbituric.

Từ kết quả xác định nồng độ CN^- còn lại cho phép, tính hiệu suất xử lý H%, từ đó tìm được nồng độ các ion lạ tốt nhất cho phản ứng xử lý.

2.6.1.2. Xử lý xianua trong mẫu nước thải môi trường

a. Đối tượng xử lý

Các mẫu nước thải tại các cửa xả bể mạ của các cơ sở mạ thuộc làng nghề kim khí Thanh Thùy huyện Thanh Oai và cơ sở mạ tư nhân thuộc huyện Đông Anh, thành phố Hà Nội (tại đây hàm lượng xianua lớn, chưa bị pha loãng) được lựa chọn để xử lý bằng phương pháp oxy hóa với tác nhân natri metabisunfit và xúc tác Cu^{2+}. Hồ sơ mẫu và cách chuẩn bị được trình bày trên bảng 2.11 và 2.12.

Bảng 2.11. Chuẩn bị các mẫu nước thải được từ một số cơ sở mạ kim loại thuộc Làng nghề kim khí Thanh Thùy huyện Thanh Oai, Hà Nội

STT	Mẫu nước thải	Kí hiệu mẫu
1	tại cửa xả bể mạ xưởng xi mạ cơ khí nhà Ông Phạm Văn Khang, thôn Rùa Hạ	M1
2	tại cửa xả bể mạ xưởng xi mạ và sơn tĩnh điện nhà bà Nguyễn Thị Anh, thôn Rùa Hạ	M2
3	tại cửa xả bể mạ xưởng sản xuất và xi mạ đinh ốc nhà Ông Nguyễn Ngọc Nam, thôn Rùa Thượng	M3
4	tại cửa xả bể mạ xưởng xi mạ cơ khí nhà Ông Lê Minh Hưng, thôn Rùa Thượng	M4
5	tại cửa xả bể mạ xưởng xi mạ cơ khí khu CN vừa và nhỏ	M5

Bảng 2.12. Chuẩn bị các mẫu nước thải được từ cơ sở mạ tư nhân huyện Đông Anh, thành phố Hà Nội

STT	Mẫu nước thải	Kí hiệu mẫu
1	tại cửa xả bể mạ đồng - 1 của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối	M6
2	tại cửa xả bể rửa mạ đồng - 1 của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối	M7
3	tại cửa xả bể mạ vàng của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối	M8
4	tại cửa xả bể mạ đồng - 2 của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối	M9
5	tại cửa xả bể rửa mạ đồng - 2 của cơ sở mạ tư nhân Z, xã Hải Bối	M10

b. Xử lý xianua trong mẫu

Trước khi tiến hành xử lý xianua trong mẫu cần phân tích chính xác hàm lượng xianua ban đầu, được tiến hành như mục 2.5.4 và 2.5.5.

- Chuẩn bị mẫu

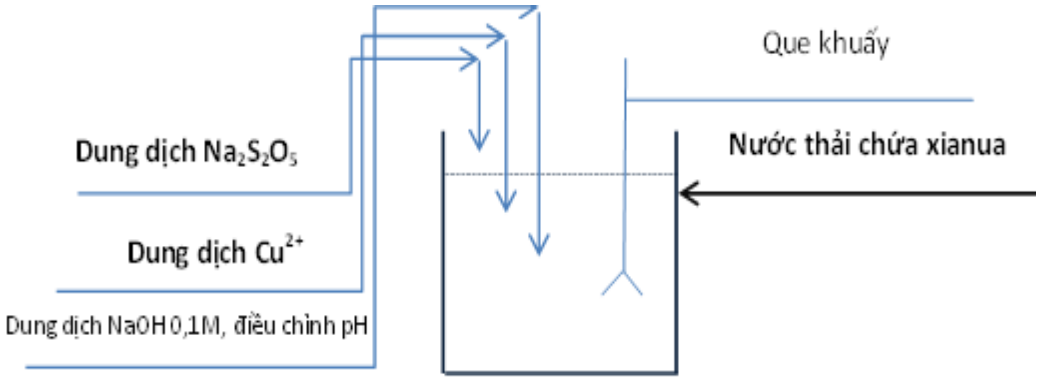
- Lấy 100 mL dung dịch mẫu nước thải chứa CN^- chuyển vào cốc thủy tinh (dung tích 500 mL), thêm 50 mL dung dịch $Na_2S_2O_5$ 60mg/L và 100 mL dung dịch Cu^{2+} 30mg/L.

- Điều chỉnh pH của dung dịch trong cốc ở khoảng pH tối ưu 9,05 ÷ 9,54 bằng dung dịch NaOH 0,01M. Khuấy và theo dõi phản ứng xử lý xianua trong thời gian t = 45 phút.

- Phân tích mẫu

- Dừng khuấy, xác định hàm lượng CN^- còn lại trong cốc bằng phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử pyridin - barbituric.

- Sơ đồ xử lý xianua bằng tác nhân $Na_2S_2O_5/Cu^{2+}$ như sau:



Hình 2.9. Sơ đồ xử lý CN^- bằng $Na_2S_2O_5/Cu^{2+}$

2.6.2. Xử lý xianua bằng phương pháp sinh học

Phương pháp sinh học để xử lý các tác nhân ô nhiễm đã được nhiều nhà khoa học nghiên cứu. Trong luận án này, chúng tôi lựa chọn sử dụng cây bèo tây để xử lý xianua trong nước thải.

2.6.2.1. Bèo tây (Eichornia Crassipes Solms)

Bèo tây thuộc họ lục bình (Pontederiaceae), còn gọi là bèo sen, bèo Nhật Bản, hoặc bèo lục bình. Bèo tây có nguồn gốc ở Nhật Bản được nhập nội vào nước ta từ thế kỷ XX, có tài liệu cho rằng bèo tây có nguồn gốc từ Braxin, vào nước ta từ năm 1902.

Đặc tính thực vật: đây là loại bèo thân cỏ, sống nổi trên mặt nước, sinh trưởng nhanh, sống lâu năm, sản lượng cao thích hợp với khí hậu nhiệt đới. Bèo tây có thể sinh trưởng tốt trong khoảng $t^o = 10 \div 40^oC$, tốt nhất $t^o = 20 \div 30^oC$. Ở miền Bắc Việt Nam, bèo tây sống quanh năm, nhưng phát triển mạnh nhất từ tháng 4 ÷ 10. Như vậy, thời gian sinh trưởng của bèo trong một năm là từ 7 ÷ 8 tháng. Mỗi gốc bèo bình quân phát triển thành trên 140 gốc [14].

Bèo tây là loại bèo dễ tính, ăn phàm sống được ở nhiều ao hồ nhưng phát triển rất mạnh ở các hồ ao nước lặng và nhiều dinh dưỡng. Ở nước ta, trong thực tế đã có những vùng chỉ cần thả một đám bèo nhỏ và chỉ trong một thời gian ngắn, bèo đã phát triển lan rộng khắp các ao, hồ và lấn át các thực vật thủy sinh khác [14,15].

2.6.2.2. Chuẩn bị bèo tây

Bèo được chọn thí nghiệm là loại bèo bánh tẻ hoặc non (khoảng 5 ngày tuổi) và bèo có độ tuổi phát triển trung bình (khoảng 14 ngày tuổi). Bèo được lấy từ hồ, ao đem về phòng thí nghiệm, loại bỏ các lá bị dập, héo, rửa sạch, tránh dập, nát, để ráo nước tự nhiên. Đem nuôi thả trong các thùng nước sạch 3 ngày, sau đó vớt bèo ra để ráo nước tự nhiên. Cân khối lượng bèo ban đầu, đủ thả kín mặt nước của thùng nuôi chứa nước thải, để ngoài trời. Thể tích nước nuôi bèo xác định là 36 lít. Thùng nuôi bèo được chuẩn bị là các thùng xốp (bằng nhựa PS) hình hộp chữ nhật, dung tích 40 lít.

2.6.2.3. Chuẩn bị mẫu nước thải

Mỗi đợt thí nghiệm chuẩn bị khoảng 120 lít nước thải mạ điện ở làng nghề Thanh Thùy, Thanh Oai, Hà Nội pha loãng theo mục đích nghiên cứu, điều chỉnh pH ~ 6,00 ÷ 7,00 và chia ra các phần:

- 2 lít nước thải để xác định các nồng độ tổng xianua ban đầu (sau pha loãng).
- 108 lít nước thải để chia vào 03 thùng thí nghiệm.

2.6.2.4. Nghiên cứu ngưỡng chịu pH của bèo tây

pH có ảnh hưởng rất lớn đến sự sinh trưởng và phát triển của bèo. Vì vậy cần khảo sát khả năng sinh trưởng và phát triển của bèo ở các giá trị pH khác nhau, đặc biệt đối tượng xử lí là nước thải mạ, thường có pH khá cao (pH = 7,5 ÷ 8,5).

Tiến hành 3 thí nghiệm, mỗi thí nghiệm nuôi 1 thùng, các thùng đều chứa 36 lít nước thải mạ có hàm lượng xianua nhỏ và đều được nuôi thả cùng 1,0 kg bèo có độ tuổi trung bình như nhau. Điều chỉnh pH trong các thùng nuôi đến các khoảng giá trị khác nhau:

Thùng 1: điều chỉnh trong khoảng pH = 9,00 ÷ 8,50.

Thùng 2: điều chỉnh trong khoảng pH = 8,50 ÷ 7,00.

Thùng 3: điều chỉnh trong khoảng pH = 7,00 ÷ 6,00.

Theo dõi tình trạng phát triển của bèo (sự thay đổi khối lượng, chiều dài của rễ, màu sắc của lá...) và xác định hàm lượng xianua định kì.

2.6.2.5. Nghiên cứu ngưỡng chịu xianua của bèo tây

Tiến hành 3 thí nghiệm, mỗi thí nghiệm nuôi 1 thùng, các thùng đều chứa 36 lít nước thải mạ và đều được nuôi thả cùng 1,0 kg bèo có độ tuổi trung bình như nhau, điều chỉnh pH trong các thùng nuôi, pH = 7,00 ÷ 6,00. Điều chỉnh hàm lượng xianua trong các thùng (pha loãng nước thải mạ ban đầu với các tỉ lệ khác nhau):

Thùng 1: điều chỉnh hàm lượng xianua C_{CN^-} = 1,900 mg/L

Thùng 2: điều chỉnh hàm lượng xianua C_{CN^-} = 0,380 mg/L.

Thùng 3: điều chỉnh hàm lượng xianua C_{CN^-} = 0,190 mg/L

Theo dõi tình trạng phát triển của bèo (sự thay đổi khối lượng, chiều dài của rễ, màu sắc của lá...) và xác định hàm lượng xianua định kì.

2.6.2.6. Nghiên cứu xử lý xianua trong nước thải bằng cây bèo tây

Tiến hành 3 thí nghiệm, mỗi thí nghiệm nuôi 1 thùng, các thùng đều chứa 36 lít nước thải mạ và đều được nuôi thả cùng 1,0 kg bèo, pH trong các thùng nuôi có pH = 7,00 ÷ 6,00. Các thùng để ngoài trời, có che mưa cẩn thận.

Thùng 1 (ĐC): không nuôi bèo.

Thùng 2: nuôi 1 kg bèo non.

Thùng 3: nuôi 1 kg bèo có độ tuổi trung bình

Sau các khoảng thời gian 7, 14, 21, 28 ngày lấy mẫu xác định các nồng độ xianua. Khi lấy mẫu, cần bổ sung nước cất để đảm bảo thể tích không đổi, mỗi thùng bằng 36 lít.

Hiệu suất xử lý xianua tính theo công thức:

$$H = \frac{(C_0 - C)}{C_0}.100\% \qquad \text{(CT.11)}$$

Trong đó:

H là Hiệu suất xử lý (%).

C: Nồng độ xianua tại thời điểm lấy mẫu phân tích (mg/L).

C_0: Nồng độ xianua trong mẫu trước khi nuôi bèo (ban đầu), (mg/L).

2.6.3. Đề xuất mô hình xử lý nước thải nhiễm xianua

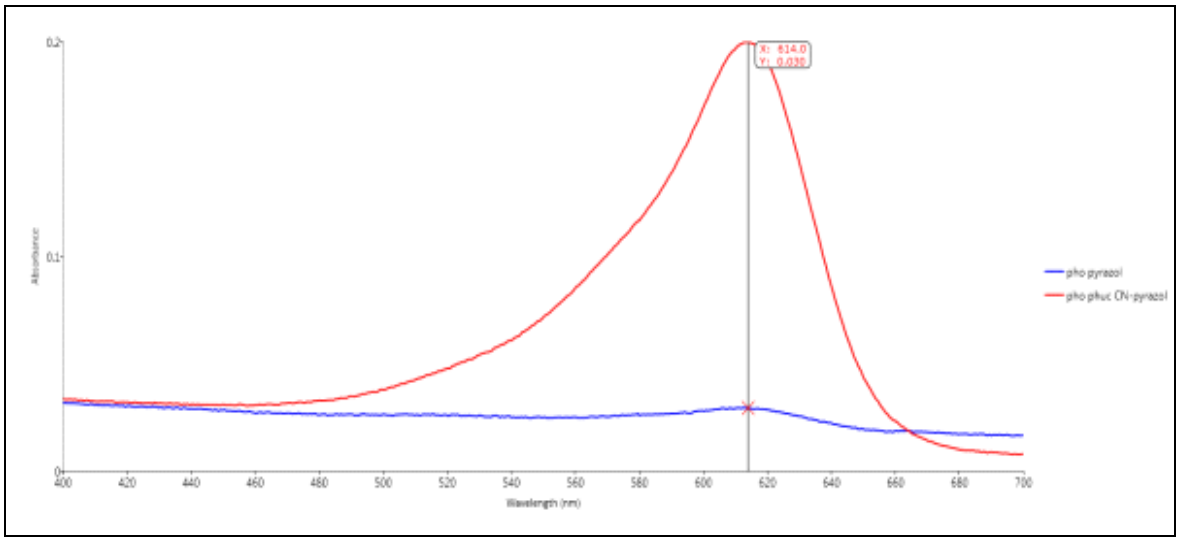
Từ các nghiên cứu trong phòng thí nghiệm về phương pháp xử lý xianua trong nước thải bằng phương pháp hóa học và sinh học, đề xuất mô hình xử lí nước thải nhiễm xianua gắn với thực tế, phục vụ công tác bảo vệ môi trường.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CN^- VỚI THUỐC THỬ PYRIDIN – PYRAZOLON (TT1)

3.1.1. Kết quả khảo sát phổ hấp thụ của hệ màu sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1)

Kết quả quét phổ của hệ màu: gồm dung dịch thuốc thử 1: pyridin- pyrazolon (T1) và hợp chất màu 1 (có C_{CN} = 0,04mg/L) được trình bày trên hình 3.1.

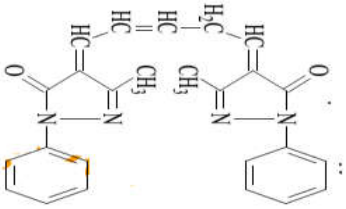


Hình 3.1. Phổ hấp thụ của hệ màu (thuốc thử pyridin- pyrazolon và hợp chất màu 1)

Kết quả trên hình 3.1 cho thấy:

- DD1: chỉ chứa thuốc thử pyridin – pyrazolon không xuất hiện cực đại trong khoảng bước sóng khảo sát (đường màu xanh).
- DD2: chứa xianua, cloramin T và thuốc thử pyridin – pyrazolon: dung dịch có màu xanh và xuất hiện cực đại hấp thụ ở bước sóng λ ~ 614 nm, khác so với bước sóng λ = 620 nm theo tài liệu [36,78]. Điều đó chứng tỏ trong điều kiện thí nghiệm DD2 có sự tạo thành hợp chất màu của cloxian (ClCN) với thuốc thử pyridin – pyrazolon và có hấp thụ cực đại khác so với các nghiên cứu trước đây. Trong các thí nghiệm tiếp theo chúng tôi nghiên cứu quá trình tạo hợp chất màu của CN^- với thuốc thử pyridin – pyrazolon ở λ ~ 614 nm.

Thành phần và công thức của hợp chất màu xanh của ClCN với thuốc thử pyrindin - pyrazolon chưa được xác định rõ. Tài liệu [17] đã đưa ra công thức có dạng sau:

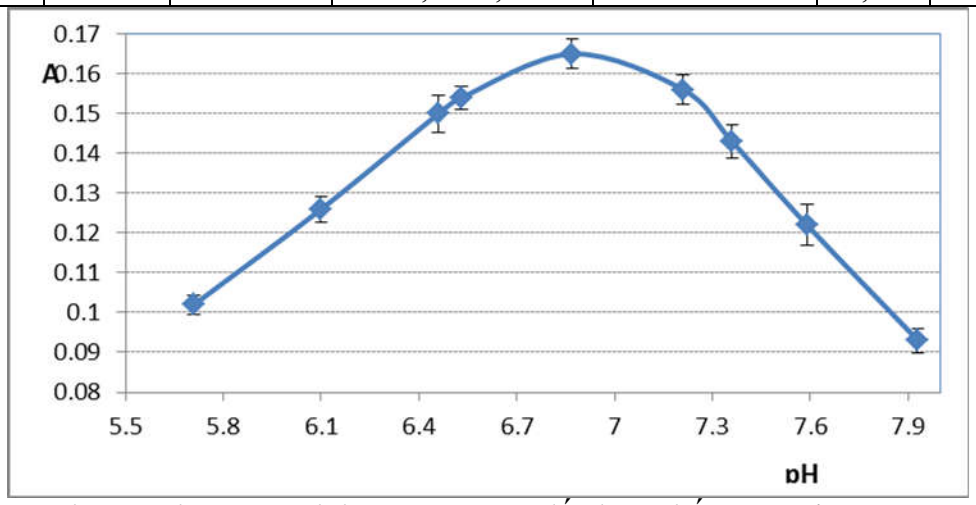


3.1.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh giữa xianua và thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1) được trình bày trên bảng 3.1 và hình 3.2.

Bảng 3.1. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu xanh ở các giá trị pH khác nhau

Dung dịch	V_{CN^-} (mL)	$V_{cloramin\ T}$ (mL)	$V_{H_2PO_4^-} + V_{HPO_4^{2-}}$ (mL)	$V_{T1(pyridin-pyrazolon)}$ (mL)	pH	$\overline{A}$
1	5,0	0,5	0,5 + 4,5	5,0	7,93	0,093
2			1,0 + 4,0		7,59	0,122
3			1,5 + 3,5		7,36	0,143
4			2,0 + 3,0		7,21	0,156
5			2,5 + 2,5		6,87	0,165
6			3,0 + 2,0		6,53	0,154
7			3,5 + 1,5		6,46	0,150
8			4,0 + 1,0		6,10	0,126
9			4,5 + 0,5		5,71	0,102



Hình 3.2. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến hợp chất màu ở λ ~ 614 nm

Kết quả trên hình 3.2 cho thấy:

- Trong khoảng pH = 5,71 ÷ 6,53 độ hấp thụ quang A của hợp chất màu chưa ổn định và tăng dần.
- Trong khoảng pH = 6,53 ÷ 7,36 độ hấp thụ quang A của hợp chất màu ổn định và

lớn nhất. Điều đó cho thấy phản ứng tạo thành hợp chất màu xanh của CN^- và thuốc thử pyridin – pyrazolon thực hiện ở môi trường axit yếu và trung tính.

- Trong khoảng pH = 7,36 ÷ 7,93 độ hấp thụ quang A của hợp chất màu lại giảm dần, do trong môi trường kiềm hợp chất màu tạo thành không bền.

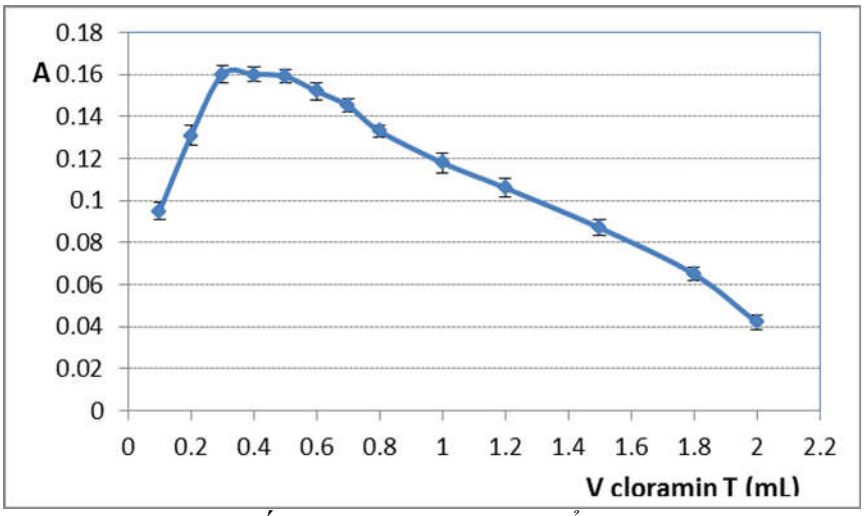
Như vậy, khoảng pH = 6,53 ÷ 7,36 là thích hợp nhất cho phản ứng tạo hợp chất màu, đó chính là khoảng pH tối ưu. Trong các phép đo tiếp theo, chúng tôi chọn giá trị: $pH_{tối\ ưu} = 6,95 \pm 0,41$.

3.1.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol $n_{cloraminT}/n_{CN}$ đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol $n_{cloraminT}/n_{CN-}$ đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh giữa CN^- và thuốc thử pyridin – pyrazolon được trình bày trên bảng 3.2 và hình 3.3.

Bảng 3.2. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu xanh khi thay đổi thể tích cloramin T

Dung dịch	$V_{CN^-\ (2mg/L)}$ (mL)	$V_{cloramin\ T}$ (mL)	$V_{dung\ dịch\ đệm}$ (mL)	V_{TT1} pyridin - pyrazolon (mL)	$\overline{A}$
1	2,5 ($1,9.10^{-7}$mol)	0,1	5,0	5,0	0,095
2		0,2			0,131
3		0,3			0,160
4		0,4			0,160
5		0,5			0,159
6		0,7			0,145
7		0,8			0,133
8		1,0			0,118
9		1,2			0,106
10		1,5			0,087
11		2,0			0,042



Hình 3.3. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang A vào thể tích cloramin T ở λ ~ 614 nm

Kết quả trên hình 3.3 cho thấy, với V_{CN} = 2,5 mL được giữ cố đinh:

- Trong khoảng $V_{cloramin\ T}$ = 0 ÷ 0,2 mL độ hấp thụ quang A của hợp chất màu chưa ổn định và tăng dần;
- Trong khoảng $V_{cloramin\ T}$ = 0,3 ÷ 0,7 mL độ hấp thụ quang A của hợp chất màu ổn định và lớn nhất; Đây là khoảng thể tích cloramin T đảm bảo đủ để clo hóa CN^-, khi đó phản ứng tạo màu xảy ra tối ưu nhất.
- Trong khoảng $V_{cloramin\ T}$ = 0,8 ÷ 2,0 mL độ hấp thụ quang A của hợp chất màu lại giảm dần; Ở thể tích này cloramin T dư, gây ảnh hưởng đến màu sắc của hợp chất tạo thành.

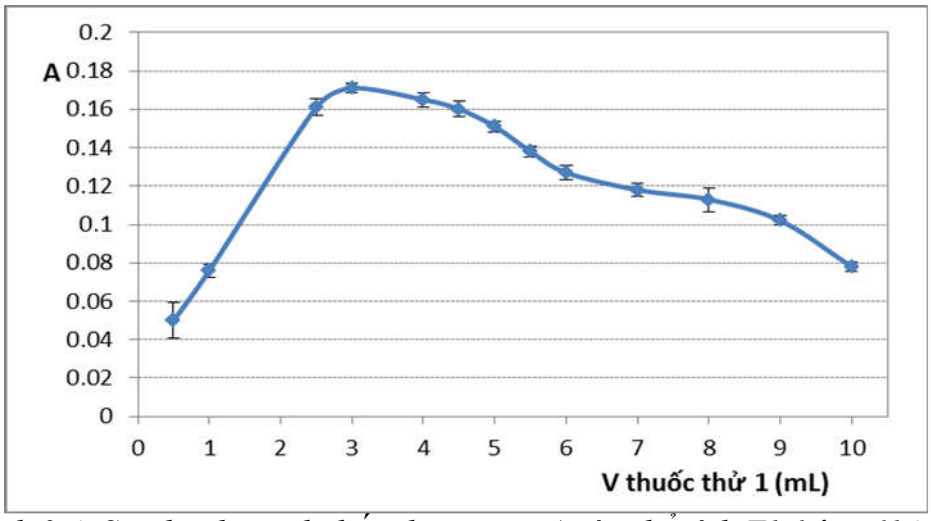
Như vậy, trong khoảng $V_{Cloramin\ T}$ = 0,3 ÷ 0,7 mL thích hợp nhất cho phản ứng tạo phức màu, đó chính là $V_{cloramin\ T}$ tối ưu. Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi chọn $V_{Cloramin\ T}$ = 0,3mL hay tỉ lệ thể tích $V_{Cloramin\ T}/V_{CN}$ = 0,3/2,5 ứng với tỉ lệ mol: $n_{Cloramin\ T}/n_{CN} = 1{,}32.10^{-5}/1{,}9.10^{-7} \sim 69{,}5$.

3.1.4. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thể tích V_{T1}/V_{CN} đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thể tích V_{T1}/V_{CN-} đến phản ứng tạo hợp chất màu xanh giữa CN^- và thuốc thử pyridin - pyrazolon được trình bày trên bảng 3.3 và hình 3.4.

Bảng 3.3. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch phức màu xanh ở các thể tích thuốc thử khác nhau

Dung dịch	$V_{CN^-\ (2mg/L)}$ (mL)	$V_{cloramin\ T}$ (mL)	$V_{dd\ đệm}$ (mL)	V_{TT1} pyridin - pyrazolon (mL)	$\overline{A}$
1	2,5 (const)	0,3	5,0	0,5	0,050
2				1,0	0,076
3				2,5	0,161
4				3,0	0,171
5				4,0	0,165
6				5,0	0,151
7				6,0	0,127
8				7,0	0,118
9				8,0	0,113
10				9,0	0,102
11				10,0	0,078



Hình 3.4. Sự phụ thuộc độ hấp thụ quang A vào thể tích T1 ở λ ~ 614 nm

Kết quả trên hình 3.4 cho thấy:

Trong khoảng V_{T1} = 0 ÷ 2,5 mL độ hấp thụ quang A của hợp chất màu chưa ổn định và tăng dần; Trong khoảng V_{T1} = 2,5 ÷ 5,0 mL độ hấp thụ quang A của hợp chất màu ổn định và lớn nhất; Trong khoảng V_{T1} = 5,0 ÷ 10,0 mL độ hấp thụ quang A của hợp chất màu lại giảm dần và không ổn định.

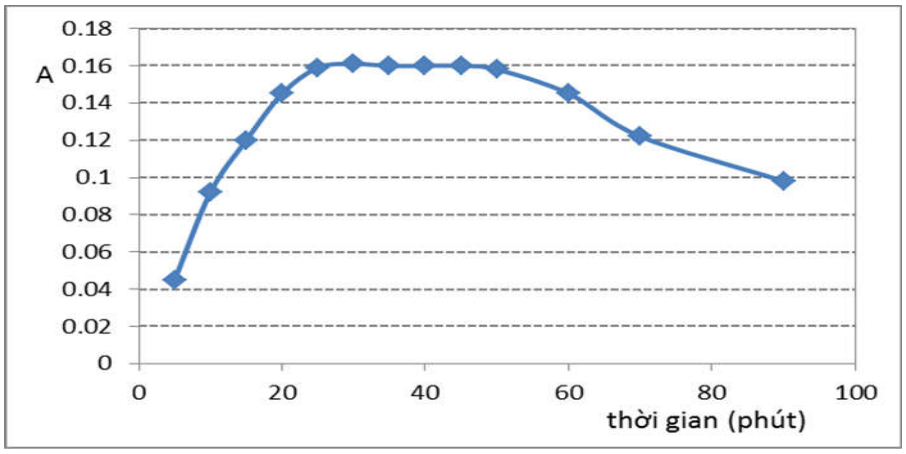
Như vậy trong khoảng V_{T1} = 2,5 ÷ 5,0 mL, là thể tích thích hợp nhất cho phản ứng tạo phức màu, đó chính là V_{T1} tối ưu. Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi chọn V_{T1} = 3,0 mL là giá trị thể tích tối ưu tối ưu hay tỉ lệ V_{T1}/V_{CN} = 3/2,5.

3.1.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của hợp chất màu

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của hợp chất màu xanh giữa CN^- và thuốc thử pyridin – pyrazolon được trình bày trên bảng 3.4 và hình 3.5.

Bảng 3.4. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của hợp chất màu xanh vào thời gian

Dung dịch	$V_{CN^-\ (2mg/L)}$ (mL)	Thể tích dung dịch cho vào bình (mL)	Thời gian (phút)	$\overline{A}$
1	2,5	- 0,3 mL cloramin T, lắc kỹ và để yên khoảng 1-2 phút. - 5 mL dung dịch đệm - 3 mL thuốc thử - Định mức 50 mL	5	0,045
2			10	0,092
3			15	0,120
4			20	0,145
5			25	0,159
6			30	0,161
7			35	0,160
8			40	0,160
9			45	0,160
10			50	0,158
11			70	0,122



Hình 3.5. Đồ thị sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang A vào thời gian

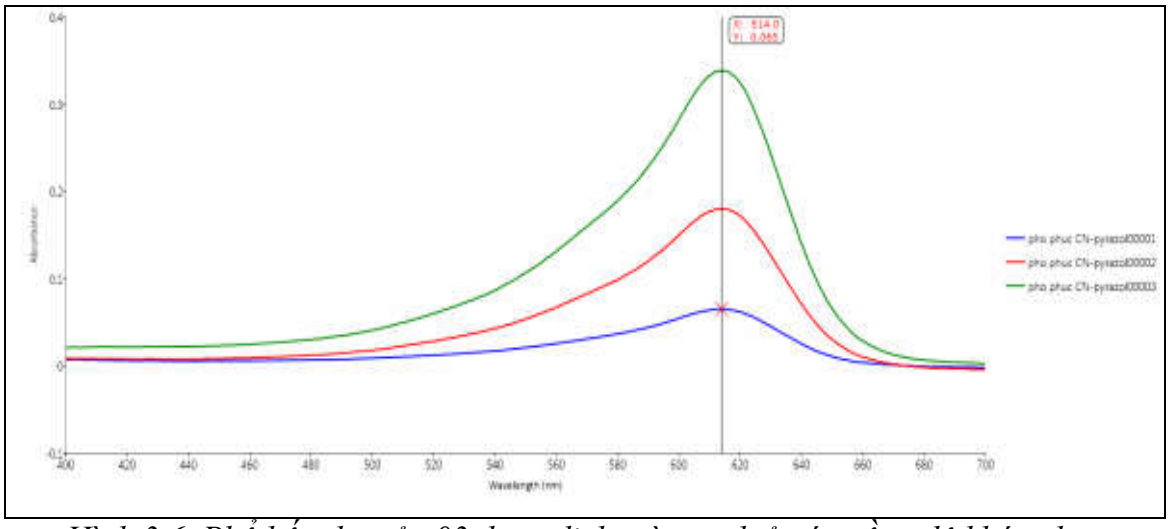
Kết quả trên hình 3.5 cho thấy:

- Trong khoảng thời gian t = 10 ÷ 20 phút, độ hấp thụ quang A chưa ổn định và tăng dần.
- Trong khoảng thời gian t = 25 ÷ 50 phút độ hấp thụ quang A ổn định và lớn nhất.
- Trong khoảng thời gian t= 50 ÷ 70 phút độ hấp thụ quang A lại giảm dần.

Như vậy trong khoảng thời gian t = 25 ÷ 50 phút, là thích hợp nhất cho phản ứng tạo hợp chất màu, đó chính là thời gian tối ưu. Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi chọn $t_{tối\ ưu}$ = 30 phút kể từ khi tạo màu.

3.1.6. Kết quả đo phổ hấp thụ của hợp chất màu xanh

Kết quả đo phổ hấp thụ của 03 dung dịch màu xanh ở các nồng độ C_{CN^-} = 1; 2; 3 mg/L) được trình bày trên hình 3.6.



Hình 3.6. Phổ hấp thụ của 03 dung dịch màu xanh ở các nồng độ khác nhau

Kết quả trên các hình 3.6 cho thấy:

- Các dung dịch CN^- có nồng độ khác nhau thì có độ hấp thụ quang cực đại khác nhau, chiều cao của pic tỉ lệ với nồng độ CN^-;

- Phổ hấp thụ của các dung dịch màu ở các nồng độ CN^- khác nhau, đều có cùng bước sóng hấp thụ cực đại tại λ_{max} = 614 nm. Điều đó chứng tỏ hợp chất màu bền, ổn định và có thành phần các cấu tử trong phản ứng đúng bằng quan hệ tỉ lượng.

Đó là bước sóng thực nghiệm tối ưu, được sử dụng cho các phép đo tiếp. Vì vậy, chúng tôi chọn: $\lambda_{tối\ ưu} = \lambda_{max}$ = 614 nm.

Tóm lại, các điều kiện tối ưu phản ứng tạo hợp chất màu giữa xianua và thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1) là:

- $\lambda_{tối\ ưu}$ = 614 nm.
- Khoảng pH tốt nhất = 6,53 ÷ 7,36, chọn giá trị: $pH_{tối\ ưu} = 6,95 \pm 0,41$
- Khoảng thể tích tối ưu $V_{cloramin\ T}$ = 0,3 ÷ 0,6 mL, chọn $V_{cloramin\ T}/V_{CN}$ = 0,3/2,5 ứng với tỉ lệ mol $n_{Cloramin\ T}/n_{CN} = 1,32.10^{-5}/1,9.10^{-7} \sim 69,5$.
- Khoảng thể tích thuốc thử tối ưu: V_{T1} = 2,5 ÷ 5,0 mL, chọn $V_{tối\ ưu}$ =3,0 mL hay tỉ lệ thể tích: V_{T1}/V_{CN} = 3/2,5.
- Khoảng thời gian bền màu tốt nhất t = 25 ÷ 50 phút, chọn $t_{tối\ ưu}$ = 30 phút.

3.1.7. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các ion cản đến phương pháp xác định xianua sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1)

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các ion S^{2-}, SCN^-, SO_3^{2-}, Fe^{3+} được trình bày trên bảng 3.5:

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của các ion cản đến phương pháp xác định CN^- sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (C_{CN-} = 0,1 mg/L)

Ảnh hưởng ion S^{2-}							
$C_{S^{2-}}$ (mg/L)	0,05	0,10	0,50	**1,00**	5,00	10,00	20,00
C đo	0,100	0,098	0,096	**0,090**	0,078	0,062	0,055
Sai số %	0	-2,0	-4,0	**-10,0**	-22,0	-38,0	-45,0
Ảnh hưởng ion SCN^-							
C_{SCN^-} (mg/L)	0,001	0,005	0,010	**0,050**	0,100	0,500	1,000
C đo	0,099	0,097	0,092	**0,089**	0,072	0,065	0,052
Sai số %	-1,0	-3,0	-8,0	**-11,0**	-28,0	-35,0	-48,0
Ảnh hưởng ion SO_3^{2-}							
$C_{SO_3^{2-}}$ (mg/L)	0,1	0,5	1,0	**1,2**	5,0	10,0	15,0
C đo	0,098	0,096	0,092	**0,090**	0,083	0,052	0,021
Sai số %	-2,0	-4,0	-8,0	**-10,0**	-17,0	-48,0	-79,0
Ảnh hưởng ion Fe^{3+}							
$C_{SO_3^{2-}}$ (mg/L)	0,1	1,0	5,0	**7,0**	10,0	20,0	50,0
C đo	0,102	0,098	0,092	**0,089**	0,085	0,060	0,034
Sai số %	2,0	-2.0	-8,0	**-11,0**	-15,0	-40,0	-66,0

Từ kết quả nghiên cứu trên nếu chấp nhận sai số 10% thì ngưỡng ảnh hưởng của các ion gây cản như sau: $C_{S^{2-}} = 10.C_{CN^-}$; $C_{SO_3^{2-}} = 12.C_{CN^-}$; $C_{Fe^{3+}} = 70.C_{CN^-}$. Ion SCN^- ít ảnh hưởng đến phản ứng tạo màu giữa CN^- và thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1). Trong các ion gây ảnh hưởng thì Fe^{3+} là gây ảnh hưởng mạnh nhất. Các ion khác chỉ gây ảnh hưởng ở nồng độ lớn, điều này rất thuận lợi cho phép định lượng CN^- trong mẫu môi trường. Vì vậy trong các mẫu môi trường, trước khi xác định hàm lượng xianua phải tiến hành loại bỏ các ion cản trở trên.

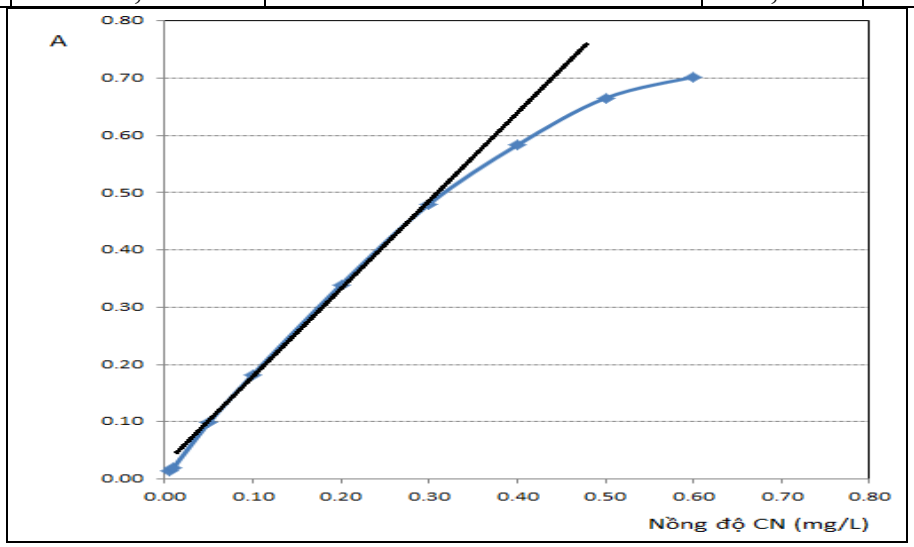
3.1.8. Kết quả xây dựng đường chuẩn 1 - xác định hàm lượng CN^- sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1)

3.1.8.1. Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn 1

Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn 1 được trình bày bảng 3.6 và hình 3.7.

Bảng 3.6. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu xanh

Dung dịch	$V_{CN-\ 5\ mg/L}$ (mL)	Thể tích các dung dịch thêm vào (mL)	C_{CN-} (mg/L)	A
1	0,0	- 0,3 mL cloramin T1% ; - 5,0 mL dung dịch đệm photphat - 3,0 mL thuốc thử pyridin – pyrazolon - Định mức đến 50mL	0,00	0,00
2	0,1		0,01	0,020
3	0,5		0,05	0,098
4	1,0		0,10	0,182
5	2,0		0,20	0,339
6	3,0		0,30	0,480
7	4,0		0,40	0,583
8	5,0		0,50	0,665
9	6,0		0,60	0,702



Hình 3.7. Đồ thị khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn 1

Kết quả trên bảng 3.6 và hình 3.7 cho thấy:

- Trong khoảng nồng độ C_{CN^-} = 0,01 ÷ 0,30 mg/L: nồng độ xianua tăng, độ hấp thụ quang A tăng tuyến tính.
- Trong khoảng nồng độ C_{CN^-} = 0,40 ÷ 0,60 mg/L: nồng độ xianua tăng nhưng độ hấp thụ quang A tăng nhưng không tuyến tính.

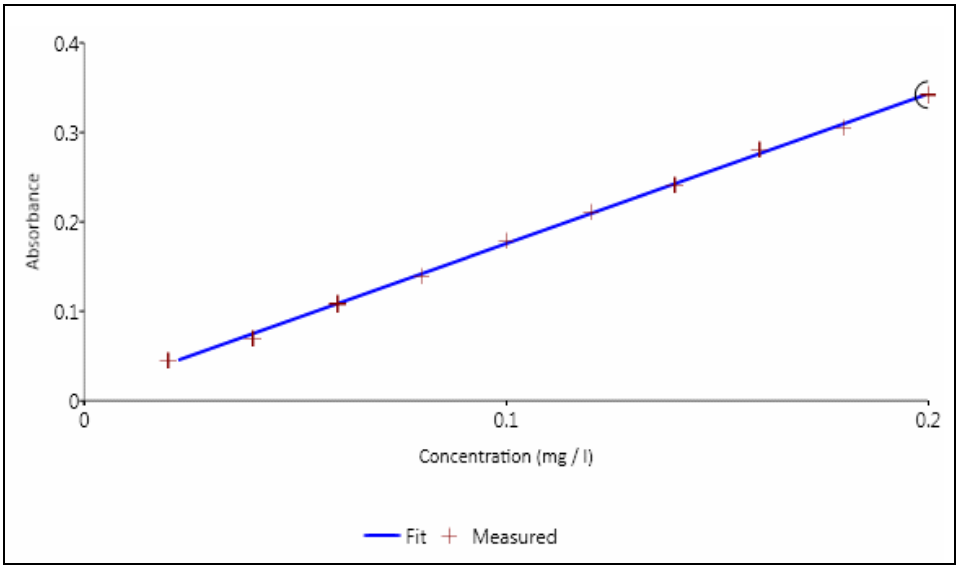
Như vậy khoảng tuyến tính của đường chuẩn xác định nồng độ xianua sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon là 0,01 mg/L ÷ 0,30 mg/L.

3.1.8.2. Xây dựng đường chuẩn 1- xác định hàm lượng xianua sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon

Kết quả xây dựng đường chuẩn 1 – xác định hàm lượng xianua bằng thuốc thử pyridin – pyrazolon (C_{CN^-} = 0,02 ÷ 0,2 mg/L: khoảng nồng độ tuyến tính nhất) được trình bày trên bảng 3.7 và các hình 3.8a và 3.8b

Bảng 3.7. Chuẩn bị các dung dịch màu để xây dựng đường chuẩn xác định hàm lượng xianua (đường chuẩn 1)

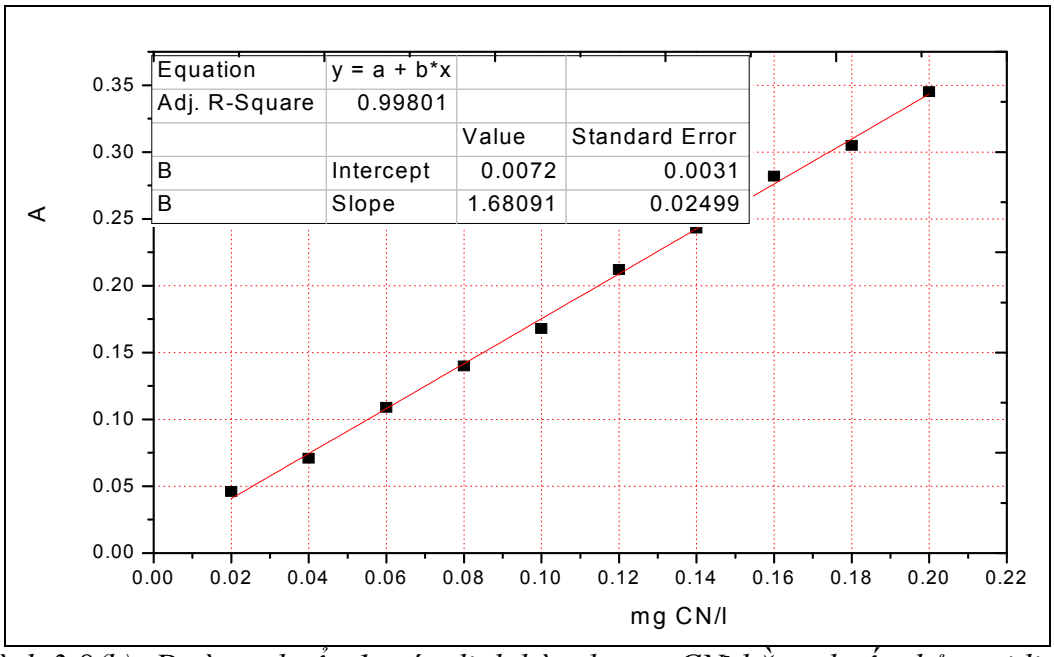
DD	$V_{CN^-\ 5\ mg/L}$ (mL)	Thể tích các dung dịch thêm vào (mL)	C_{CN^-} (mg/L)	A
nền	0,00	- 0,3 mL cloramin T ; - 5,0 mL dung dịch đệm photphat - 3,0 mL thuốc thử pyridin – pyrazolon - Định mức 50 mL	0,00	0,000
1	0,50		0,02	0,046
2	1,00		0,04	0,071
3	1,50		0,06	0,109
4	2,00		0,08	0,140
5	2,50		0,10	0,168
6	3,00		0,12	0,212
7	3,50		0,14	0,243
8	4,00		0,16	0,282
9	4,50		0,18	0,305
10	5,00		0,20	0,345



Hình 3.8 (a). Đường chuẩn 1- xác định hàm lượng CN^- bằng thuốc thử pyridin – pyrazolon (tự động thiết lập)

Đường chuẩn trên hình 3.8a được thiết lập tại các điều kiện tối ưu ($pH_{tối\ ưu}$ = 6,95 ± 0,41, $t_{tối\ ưu}$ = 30 phút, λ_{max} = 614 nm...).

Để thuận lợi trong việc đo A và tính nồng độ C_{CN}, chúng tôi xử lý thống kê đường chuẩn theo phần mềm Orgin 8.0. Kết quả được trình bày trên hình 3.8b



Hình 3.8(b): Đường chuẩn 1- xác định hàm lượng CN^- bằng thuốc thử pyridin – pyrazolon (sử dụng phần mềm Orgin 8.0)

- Khi xử lí thống kê, thông thường thu được phương trình có dạng tổng quát:

$$A = (b \pm \varepsilon_b).C + (a \pm \varepsilon_a)$$

- Từ đồ thị trên hình 3.8b, thu được dạng: $A = (1,68091 \pm \varepsilon_b).C_{CN} + (0,0072 \pm \varepsilon_a)$ với $\varepsilon_a = t.S_a$; $\varepsilon_b = t.S_b$ (tra bảng $t_{n=10}^{\alpha=0,95} = 2,23$)

Thu được phương trình đường chuẩn:

$$A = (1,681 \pm 0,056).C_{CN} + (0,007_2 \pm 0,006_9) \quad \text{(PT.1)}$$

Phương trình đường chuẩn (PT.1) có hệ số tương quan $R^2 = 0,998$, hoàn toàn thỏa mãn tiêu chuẩn $0,99 \le R^2 \le 1$ [23].

3.1.9. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp xác định hàm lượng xianua sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1)

3.1.9.1. Tính giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

- Tính LOD dựa vào thực nghiệm: Kết quả đo độ hấp thụ quang A của 10 dung dịch phức màu được tiến hành song song có cùng nồng độ xianua 0,02 mg/L được trình bày trên bảng 3.8.

Bảng 3.8. Kết quả đo độ hấp thụ quang A và tính nồng độ C_{CN}

DD	$V_{CN-\ 2\ mg/L}$ (mL)	Thể tích các dung dịch thêm vào (mL)	A	C_{CN^-} (mg/L)
nền	0,0	- 0,3 mL cloramin T, lắc kỹ và để yên 3 phút, - 2,5 mL dung dịch $H_2PO_4^-$ và 2,5 mL dung dịch HPO_4^{2-}, - 3 mL thuốc thử pyridin – pyrazolon - định mức 50 mL	0,000	0,000
1	0,5		0,047	0,025
2	0,5		0,039	0,020
3	0,5		0,046	0,024
4	0,5		0,046	0,024
5	0,5		0,044	0,023
6	0,5		0,041	0,021
7	0,5		0,044	0,023
8	0,5		0,048	0,025
9	0,5		0,046	0,024
10	0,5		0,047	0,025

Độ lệch chuẩn: $SD = \sqrt{\dfrac{\sum\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{n-1}} = 0,0017$

Giá trị nồng độ trung bình: $\overline{X} = 0,023$

Giới hạn phát hiện: $LOD = 3.SD = 3.0,0017 = 5,1.10^{-3}$ (mg/L) = 5,1 ppb

Giới hạn định lượng: $LOQ = 10.SD = 10.0,0017 = 0,017$ (mg/L) = 17 ppb

Kiểm tra $R = \frac{\overline{X}}{LOD} = \frac{0,023}{5,1.10^{-3}} = 4,51$;

Giá trị R thỏa mãn: 4 < R < 10 [23], thì nồng độ dung dịch thử nghiệm C_{CN} = 0,02 mg/L là phù hợp và LOD tính được là đáng tin cậy.

Căn cứ vào khoảng tuyến tính đã xây dựng và giá trị LOQ xác định được, đường chuẩn xác định xianua sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (đường chuẩn 1) có ý nghĩa dùng để xác định xianua từ C_{CN-} = 0,017 ÷ 0,200 mg/L.

3.1.9.2. Xác định độ đúng của phương pháp

- Tính độ chệch Bias: Chuẩn bị 03 dung dịch đã biết chính xác nồng độ (0,02; 0,1; 0,2 mgCN^-/L) tạo phản ứng màu, đo độ hấp thụ quang 05 lần, xác định lại nồng độ xianua theo phương trình đường chuẩn 1 (PT.1). Kết quả được trình bày trên bảng 3.9.

Bảng 3.9. Kết quả xác định độ chệch Bias (%) của đường chuẩn 1 xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – pyrazolon

Nồng độ lí thuyết C_{CN} (mg/L)		**0,020**	**0,100**	**0,200**
Nồng độ xác định được C_i (mg/L)	Lần 1	0,016	0,096	0,176
	Lần 2	0,022	0,094	0,193
	Lần 3	0,020	0,108	0,191
	Lần 4	0,018	0,102	0,140
	Lần 5	0,019	0,104	0,188
	Lần 6	0,014	0,089	0,185
	$C_{trung\ bình}$	0,018	0,099	0,182
Độ chệch Bias (Δ%)		**7,9**	**1,0**	**9,1**

Kết quả trên bảng 3.9 cho thấy: độ chệch Δi được tính theo (CT.5 – chương 2) đều < ±15%, nghĩa là có giá trị trong giới hạn chấp nhận được. Điều đó khẳng định độ đúng được đảm bảo. Do đó đường chuẩn xây dựng có độ đúng tin cậy.

- Xác định độ thu hồi (để xác định độ đúng)

  Kết quả xác định độ thu hồi của xianua bằng phương pháp sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon được trình bày trên bảng 3.10.

Bảng 3.10. Kết quả xác định độ thu hồi của phương pháp xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – pyrazolon

Mẫu thí nghiệm		Mẫu trắng thêm chuẩn C_{CN} = 0,02 mg/L		Mẫu trắng thêm chuẩn C_{CN} = 0,1 mg/L		Mẫu trắng thêm chuẩn C_{CN} = 0,2 mg/L	
Nồng độ đo được C_{tt} (mg/L)	Lần đo	Kết quả đo (mg/L)	R%	Kết quả đo (mg/L)	R%	Kết quả đo (mg/L)	R%
	1	0,016	80	0,096	96	0,176	88,0
	2	0,022	110	0,094	94	0,193	96,5
	3	0,020	100	0,108	108	0,191	95,5
	4	0,018	90	0,102	102	0,140	70,0
	5	0,019	95	0,104	104	0,188	94,0
	6	0,014	70	0,089	89	0,185	92.5
Độ thu hồi trung bình			90,8		98,8		89,4

Kết quả trên bảng 3.10 cho thấy: Độ thu hồi (tính theo CT.7 – chương 2) trung bình dao động từ 89,4 ÷ 98,8% đảm bảo (theo AOAC cho phép từ 80 ÷110%) [23]. Điều đó khẳng định độ thu hồi đảm bảo, tức độ đúng đảm bảo.

3.1.9.3. Xác định độ lặp lại của phương pháp (độ lặp)

Kết quả xác định độ lệch chuẩn lặp lại được biểu biễn ở các bảng 3.11

Bảng 3.11. Mật độ quang và nồng độ tính toán được của các dung dịch màu có nồng độ xianua khác nhau (thấp, trung bình, cao)

Nồng độ thực (mg/L)		**0,020**	**0,100**	**0,200**
Nồng độ đo được (mg/L)	Lần 1	0,016	0,096	0,176
	Lần 2	0,022	0,094	0,193
	Lần 3	0,020	0,108	0,191
	Lần 4	0,018	0,102	0,140
	Lần 5	0,019	0,104	0,188
	Lần 6	0,014	0,089	0,185
	Trung bình	0,018	0,099	0,179
SD		0,0028	0,0070	0,0198
RSD (%)		**15,71**	**7,03**	**11,09**
RSD (%) theo AOAC		**15-21**	**<15**	**11 -15**

Kết quả trên bảng 3.11 cho thấy: Độ lệch chuẩn tương đối (tính theo CT.8 – mục 2.2.9.3) đều đảm bảo so với AOAC [23]. Điều đó khẳng định độ lặp đảm bảo, tức độ chụm đảm bảo.

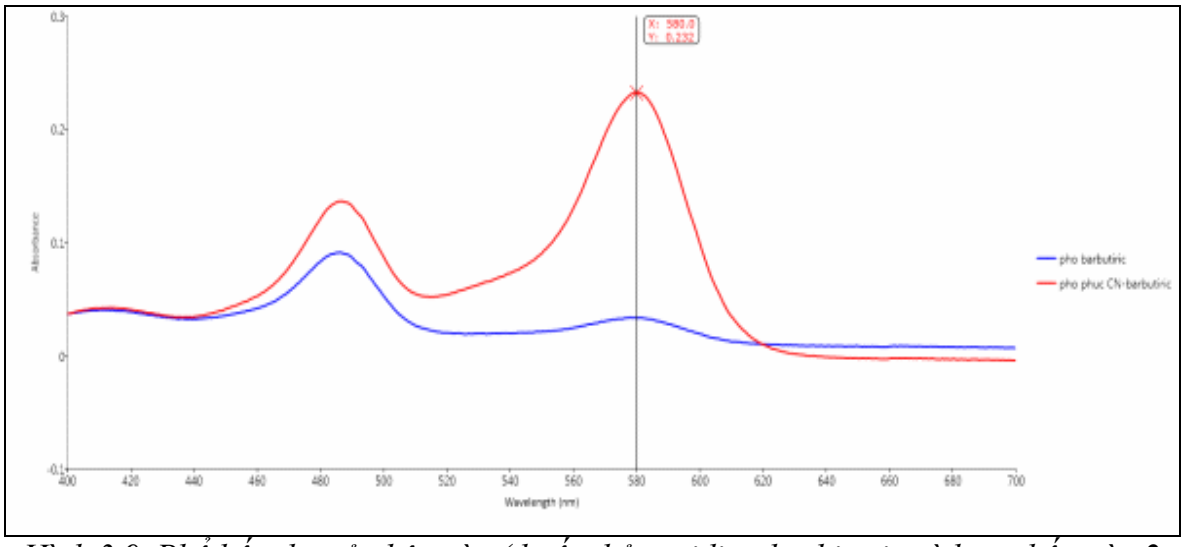
Độ chính xác = độ đúng (đo chệch Bias + độ thu hồi) + độ chụm (độ lặp)

Như vậy phương pháp xác định hàm lượng xianua bằng phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon có độ chính xác đảm bảo, tức phương pháp có độ tin cậy.

3.2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CN^- VỚI THUỐC THỬ PYRIDIN – BARBITURIC (T2)

3.2.1. Kết quả khảo sát phổ hấp thụ của hệ màu sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric (T2)

Kết quả quét phổ của hệ màu khi sử dụng thuốc thử 2 (pyridin- barbituric) và hợp chất màu 2 (có C_{CN} = 0,04mg/L) được trình bày trên hình 3.9.



Hình 3.9. Phổ hấp thụ của hệ màu (thuốc thử pyridin - barbituric và hợp chất màu 2

Kết quả trên hình 3.9 cho thấy:

Trong khoảng bước sóng λ = 400 ÷ 520 nm, hệ màu xuất hiện cực đại ở bước sóng λ ~ 490 nm. Đây là bước sóng hấp thụ cực đại của thuốc thử pyridin – barbituric.

Trong khoảng bước sóng λ = 520 ÷ 700 nm, hệ màu xuất hiện cực đại ở bước sóng λ ~ 580 nm. Trong đó:

- DDA: chỉ chứa thuốc thử pyridin – barbituric không xuất hiện cực đại trong khoảng bước sóng khảo sát (đường màu xanh).

- DDB: chứa xianua, cloramin T và thuốc thử pyridin – barbituric: có màu tím hồng và xuất hiện cực đại hấp thụ ở bước sóng λ ~ 580 nm. Điều đó chứng tỏ

trong DDB có phản ứng giữa cloxian (ClCN) với thuốc thử pyridin – barbituric tức là có sự tạo thành hợp màu của xianua và thuốc thử pyridin – barbituric (hợp chất màu 2).

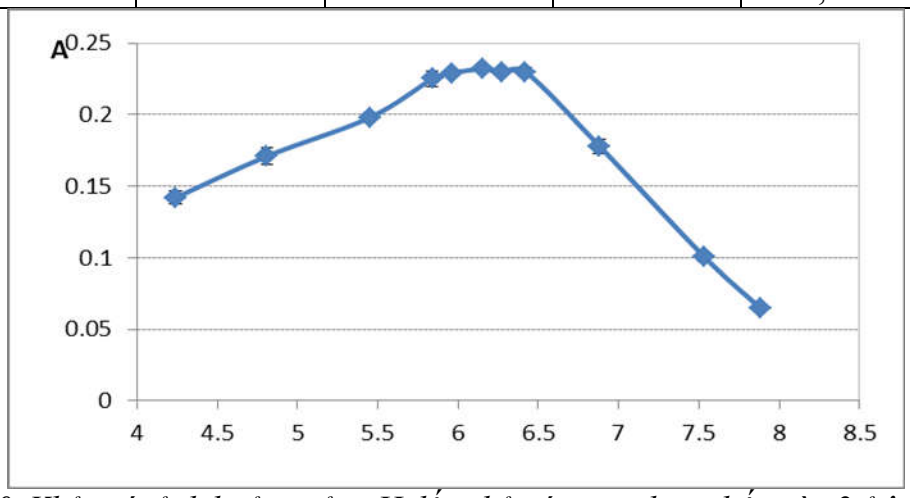
Kết quả trên 3.9 cho phép khẳng định có thể dùng thuốc thử pyridin – barbituric (T2) để xác định xianua tự do, điều này hoàn toàn phù hợp với phương pháp truyền thống [39,78].

3.2.2. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu tím hồng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu tím hồng giữa CN^- và thuốc thử pyridin – barbituric được trình bày trên bảng 3.12 và hình 3.10.

Bảng 3.12. Kết quả đo độ hấp thụ quang A của các dung dịch màu tím hồng ở các giá trị pH khác nhau

Bình	$V_{CN^-\ (2mg/L)}$ (mL)	$V_{cloramin\ T}$ (mL)	V_{TT} pyridin- barbituric (mL)	Định mức (mL)	pH	$\overline{A}$
1	2,5	2,0	5,0	50	4,24	0,142
2					4,81	0,171
3					5,45	0,198
4					5,84	0,225
5					5,96	0,229
6					6,15	0,232
7					6,27	0,230
8					6,42	0,230
9					6,88	0,178
10					7,53	0,101
11					7,88	0,065



Hình 3.10. Khảo sát ảnh hưởng của pH đến phản ứng tạo hợp chất màu 2 ở λ ~ 580 nm

Kết quả trên hình 3.10 cho thấy:

- Trong khoảng pH = 4,24 ÷ 5,45 độ hấp thụ quang A của hợp chất màu chưa ổn định và tăng dần. Do ở môi trường axit không phù hợp với phản ứng tạo hợp chất màu giữa ClCN và thuốc thử pyridin – barbituric.
- Trong khoảng pH = 5,84 ÷ 6,42 độ hấp thụ quang A ổn định và lớn nhất. Đây là pH mà ở đó phản ứng tạo hợp chất màu giữa ClCN và thuốc thử pyridin – barbituric xảy ra tốt nhất.
- Trong khoảng pH = 6,88 ÷ 7,88 độ hấp thụ quang A lại giảm dần. Do ở pH trong môi trường kiềm, hợp chất trung gian (OHC – CH = CH – CH_2 – CHO) có khả năng bị thủy phân, làm giảm khả năng phản ứng tạo hợp chất màu giữa hợp chất này và thuốc thử pyridin – barbituric (theo phương trình 1.28).

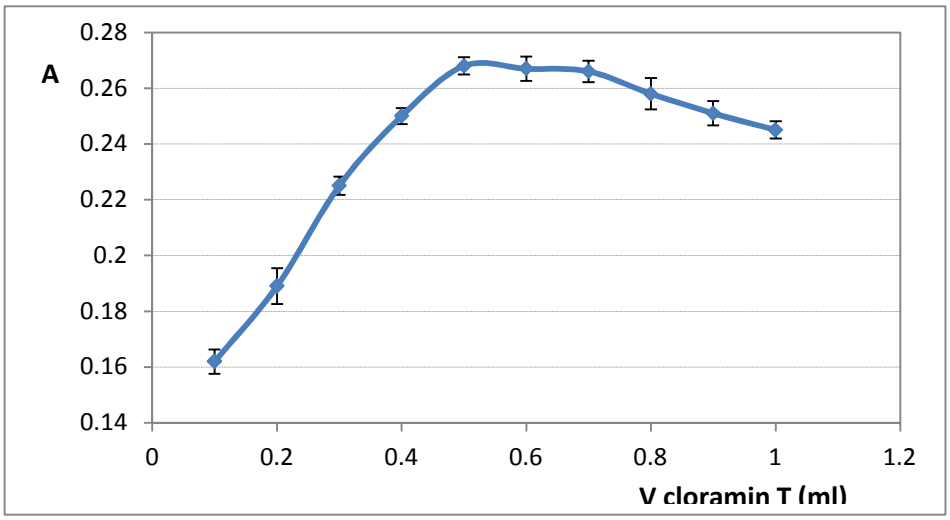
Như vậy khoảng pH = 5,84 ÷ 6,42 là thích hợp nhất cho phản ứng tạo hợp chất màu, đó chính là khoảng pH tối ưu. Trong các phép đo tiếp theo, chúng tôi chọn giá trị: $pH_{\text{tối ưu}}$ = 6,05.

3.2.3. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỉ lệ mol $n_{cloraminT}/n_{CN}$ đến phản ứng tạo hợp chất màu tím hồng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thể tích cloramin T đến phản ứng tạo hợp chất màu giữa CN^- và thuốc thử pyridin - barbituric được trình bày trên bảng 3.13 và hình 3.11.

Bảng 3.13. Kết quả đo độ hấp thụ quang của các dung dịch phức màu tím hồng ở thể tích cloramin T khác nhau

Bình	$V_{CN^-\ (2mg/L)}$ (mL)	$V_{cloramin\ T}$ (mL)	pH	V_{TT} pyridin- barbituric (mL)	Định mức (mL)	$\overline{A}$
1	2,5	0,1	6,05	2,5	50	0,162
2		0,2				0,189
3		0,3				0,225
4		0,4				0,250
5		0,5				0,268
6		0,6				0,267
7		0,7				0,266
8		0,8				0,258
9		0,9				0,251
10		1,0				0,245



Hình 3.11. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang vào thể tích cloramin T ở λ ~ 580 nm

Kết quả trên bảng 3.13 và hình 3.11 cho thấy:

- Trong khoảng $V_{cloramin\ T}$ = 0,1 ÷ 0,3 mL độ hấp thụ quang A của hợp chất màu chưa ổn định và tăng dần.
- Trong khoảng $V_{cloramin\ T}$ = 0,4 ÷ 0,7 mL độ hấp thụ quang A của hợp chất màu ổn định và lớn nhất. Đây là khoảng thể tích cloramin T đảm bảo đủ để clo hóa CN^-, khi đó phản ứng tạo màu xảy ra tối ưu nhất.
- Trong khoảng $V_{cloramin\ T}$ = 0,8 ÷ 1,0 mL độ hấp thụ quang A của hợp chất màu lại giảm dần. Do thể tích cloramin T dư, có thể oxi hóa một số hợp chất trong dung dịch, gây ảnh hưởng đến màu sắc của hợp chất tạo thành.

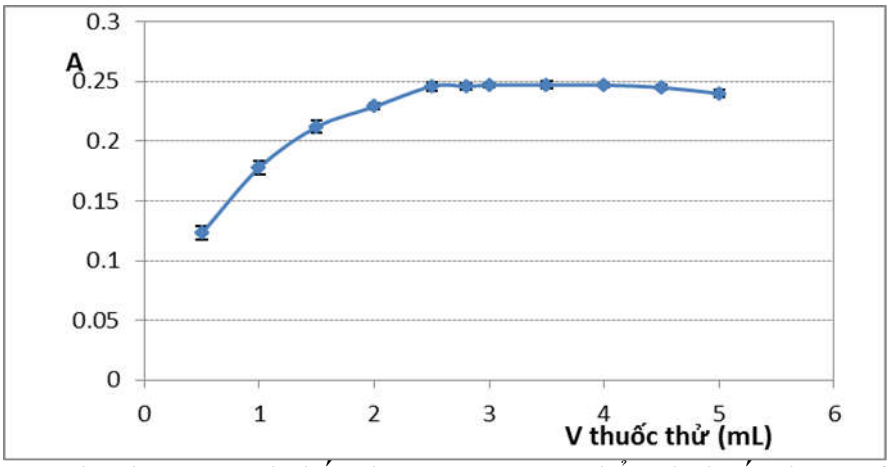
Như vậy trong khoảng $V_{cloramin\ T}$ = 0,4 ÷ 0,7 mL là thích hợp nhất cho phản ứng tạo phức màu, đó chính là $V_{cloramin\ T}$ tối ưu. Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi chọn $V_{cloramin\ T}$ = 0,5 mL hay tỉ lệ thể tích $V_{cloramin\ T}/V_{CN}$ = 0,5/2,5 ứng với tỉ lệ mol: $n_{cloramin\ T}/n_{CN} = 2{,}2.10^{-5}/1{,}9.10^{-7} \sim 115$.

3.2.4. Ảnh hưởng của thể tích V_{T2}/V_{CN} đến phản ứng tạo phức màu tím hồng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thể tích V_{T2}/V_{CN} đến phản ứng tạo phức màu tím hồng giữa CN^- và thuốc thử thuốc thử pyridin – barbituric được trình bày trên bảng 3.14 và hình 3.12.

Bảng 3.14. Kết quả đo độ hấp thụ quang của các dung dịch màu tím hồng ở các thể tích thuốc thử khác nhau

Bình	$V_{CN^-\ (2mg/L)}$ (mL)	$V_{cloramin\ T}$ (mL)	pH	V_{TT} pyridin- barbituric (mL)	Định mức (mL)	$\overline{A}$
1	2,5	2,0	6,05	0,5	50	0,123
2				1,0		0,178
3				1,5		0,212
4				2,0		0,229
5				2,5		0,246
6				2,8		0,246
7				3,0		0,247
8				3,5		0,247
9				4,0		0,247
10				4,5		0,245
11				5,0		0,240



Hình 3.12. Sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang A vào thể tích thuốc thử 2 ở λ ~ 580 nm

Kết quả trên hình 3.12 cho thấy:

- Trong khoảng V_{T2} = 0,5 ÷ 2,0 mL độ hấp thụ quang A chưa ổn định và tăng dần; Ở thể tích này, thuốc thử chưa đủ để phản ứng tạo hợp chất màu xảy ra tối ưu.
- Trong khoảng V_{T2} = 2,5 ÷ 4,5 mL độ hấp thụ quang A ổn định và lớn nhất; Đây là thể tích thuốc thử phù hợp với phản ứng tạo hợp chất màu.
- Trong khoảng V_{T2} = 4,5 ÷ 5,0 mL độ hấp thụ quang A lại giảm dần.

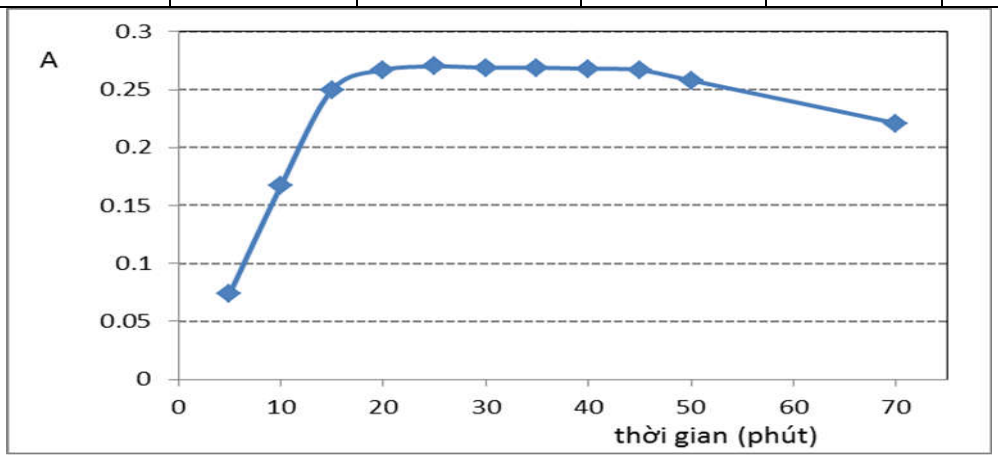
Như vậy trong khoảng V_{T2} = 2,5 ÷ 4,5 mL, là thích hợp nhất cho phản ứng tạo phức màu, đó chính là V_{T2} tối ưu. Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi chọn V_{T2} = 2,5 mL là giá trị thể tích tối ưu tối ưu hay tỉ lệ V_{T2}/V_{CN} = 3/2,5.

3.2.5. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian đến độ bền của phức màu tím hồng

Ảnh hưởng của thời gian tạo phức đến phản ứng tạo hợp chất màu tím hồng giữa CN^- và thuốc thử pyridin – barbituric được trình bày trên bảng 3.15 và hình 3.13.

Bảng 3.15. Độ hấp thụ quang của hợp chất màu tím hồng vào thời gian λ ~ 580 nm

Bình	$V_{CN^-\ (2mg/L)}$ (mL)	$V_{cloramin\ T}$ (mL)	V_{TT} pyridin – barbituric (mL)	Định mức (mL)	Thời gian (phút)	$\overline{A}$
1	2,5	1,0	2,5	50	5	0,074
2					10	0,167
3					15	0,262
4					20	0,270
5					25	0,270
6					30	0,269
7					35	0,269
8					40	0,268
9					45	0,267
10					50	0,258
11					70	0,221



Hình 3.13. Đồ thị sự phụ thuộc của độ hấp thụ quang A vào thời gian ở λ ~ 580 nm

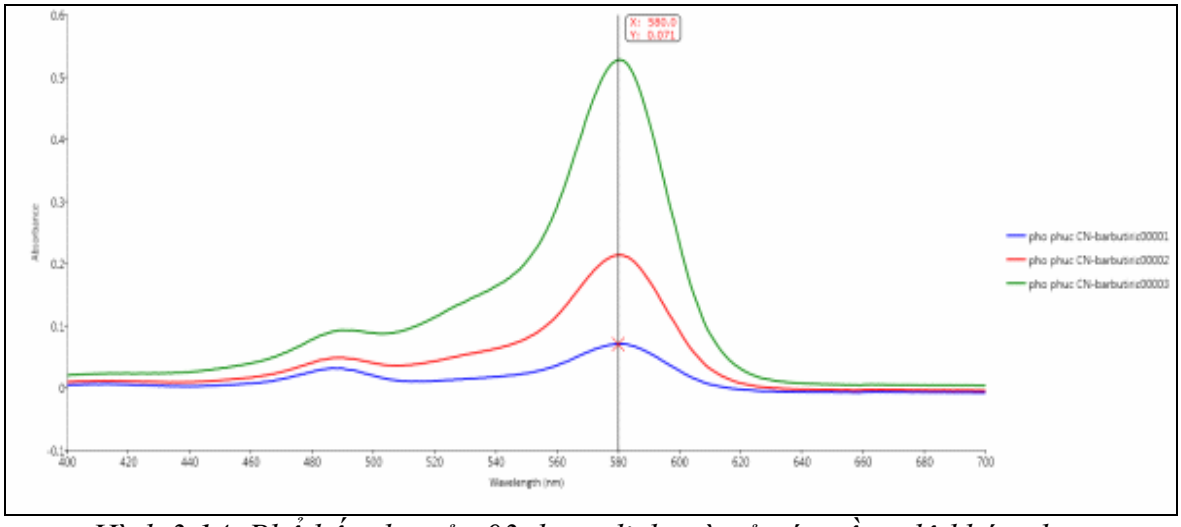
Kết quả trên hình 3.13 cho thấy:

- Trong khoảng thời gian = 5 ÷ 15 phút, độ hấp thụ quang A chưa ổn định và tăng dần.
- Trong khoảng thời gian = 20 ÷ 45 phút độ hấp thụ quang A ổn định và lớn nhất.
- Trong khoảng thời gian = 45 ÷ 70 phút độ hấp thụ quang A lại giảm dần.

Như vậy trong khoảng thời gian = 20 ÷ 45 phút, là thích hợp nhất cho phản ứng tạo hợp chất màu, đó chính là thời gian tối ưu. Trong các thí nghiệm tiếp theo, chúng tôi chọn $t_{tối\ ưu}$ = 30 phút kể từ khi tạo hợp chất màu.

3.2.6. Kết quả đo phổ hấp thụ của hợp chất màu tím hồng

Kết quả đo phổ hấp thụ của 03 dung dịch màu tím hồng ở các nồng độ C_{CN^-} = 1; 2; 3 mg/L) được trình bày trên hình 3.14.



Hình 3.14. Phổ hấp thụ của 03 dung dịch màu ở các nồng độ khác nhau

Kết quả trên các hình 3.14 cho thấy:

- Các dung dịch CN^- có nồng độ khác nhau thì có độ hấp thụ quang cực đại khác nhau, chiều cao của pic tỉ lệ với nồng độ CN^-;
- Phổ hấp thụ của các dung dịch màu ở các nồng độ CN^- khác nhau, đều có cùng bước sóng hấp thụ cực đại tại λ_{max} = 580 nm. Điều đó chứng tỏ hợp chất màu bền, ổn định và có thành phần các cấu tử trong phản ứng đúng bằng quan hệ tỉ lượng.

Đó là bước sóng thực nghiệm tối ưu, được sử dụng cho các phép đo tiếp theo [78]. Vì vậy, chúng tôi chọn: $\lambda_{tối\ ưu} = \lambda_{max}$ = 580 nm.

Tóm lại, các điều kiện tối ưu của phản ứng tạo hợp chất màu 2 (giữa xianua và thuốc thử pyridin – barbituric) là:

- $\lambda_{tối\ ưu}$ = 580 nm.
- Khoảng pH tốt nhất = 5,84 ÷ 6,42, chọn giá trị: $pH_{tối\ ưu}$ = 6,13 ± 0,29
- Khoảng thể tích tối ưu $V_{cloramin\ T}$ = 0,8 ÷ 1,5 mL, chọn $V_{cloramin\ T}$ tối ưu = 0,5 mL ứng với tỉ lệ mol $n_{cloramin\ T}/n_{CN} = 2{,}2.10^{-5}/1{,}9.10^{-7} \sim 115$.
- Khoảng thể tích tối ưu V_{T2} = 2,5 ÷ 4,5 mL, chọn $V_{tối\ ưu}$ =2,5 mL hay tỉ lệ thể tích: V_{T2}/V_{CN} = 3/2,5.
- Khoảng thời gian bền màu tốt nhất t = 20 ÷ 45 phút, chọn $t_{tối\ ưu}$ = 30 phút.

3.2.7. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các ion cản đến phương pháp xác định xianua sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric (T2)

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của các ion S^{2-}, SCN^-, SO_3^{2-}, Fe^{3+} được trình bày trên bảng 3.16:

Bảng 3.16. Ảnh hưởng của các ion cản đến phương pháp xác định CN^- sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric (C_{CN-} = 0,1 mg/L)

Ảnh hưởng ion S^{2-}							
$C_{S^{2-}}$ (mg/L)	0,05	0,10	0,50	0,60	0,70	**0,80**	1,00
C đo	0,099	0,098	0,096	0,095	0,092	**0,090**	0,084
Sai số %	-1,0	-2,0	-4,0	-5,0	-8,0	**-10,0**	-16,0
Ảnh hưởng ion SCN^-							
C_{SCN^-} (mg/L)	0,001	0,005	0,010	0,020	**0,040**	0,050	0,100
C đo	0,099	0,096	0,095	0,093	**0,09**	0,089	0,082
Sai số %	-1,0	-4,0	-5,0	-7,0	**10,0**	-11,0	-18,0
Ảnh hưởng ion SO_3^{2-}							
$C_{SO_3^{2-}}$ (mg/L)	0,1	0,5	1,0	1,2	1,4	**1,5**	2,0
C đo	0,098	0,097	0,095	0,093	0,092	**0,090**	0,083
Sai số %	-2,0	-3,0	-5,0	-7,0	-8,0	**-10,0**	-17,0
Ảnh hưởng ion Fe^{3+}							
$C_{SO_3^{2-}}$ (mg/L)	0,1	1,0	5	7,0	**8,0**	10	20
C đo	0,100	0,099	0,096	0,093	**0,090**	0,085	0,072
Sai số %	2,0	-2.0	-4,0	-7,0	**-10,0**	-15,0	-28,0

Từ kết quả nghiên cứu trên nếu chấp nhận sai số 10% thì ngưỡng ảnh hưởng của các ion gây cản như sau: $C_{S^{2-}} = 8.C_{CN^-}$; $C_{SO_3^{2-}} = 15.C_{CN^-}$; $C_{Fe^{3+}} = 80.C_{CN^-}$. Ion SCN^- ít ảnh hưởng đến sự tạo phức giữa CN^- và thuốc thử pyridin – barbituric (T2). Trong các ion gây ảnh hưởng thì Fe^{3+} là gây ảnh hưởng mạnh nhất, tiếp theo là các anion SO_3^{2-}, S^{2-}. Các ion này chỉ gây ảnh hưởng đến phản ứng tạo hợp chất màu giữa CN^- và thuốc thử pyridin – barbituric ở nồng độ lớn, điều này thuận lợi cho phép định lượng CN^- trong mẫu môi trường.

Trong thực tế các ion cản ảnh hưởng đến phép xác định xianua sẽ được loại bỏ bằng cách tiến hành chưng cất mẫu môi trường trong môi trường axit.

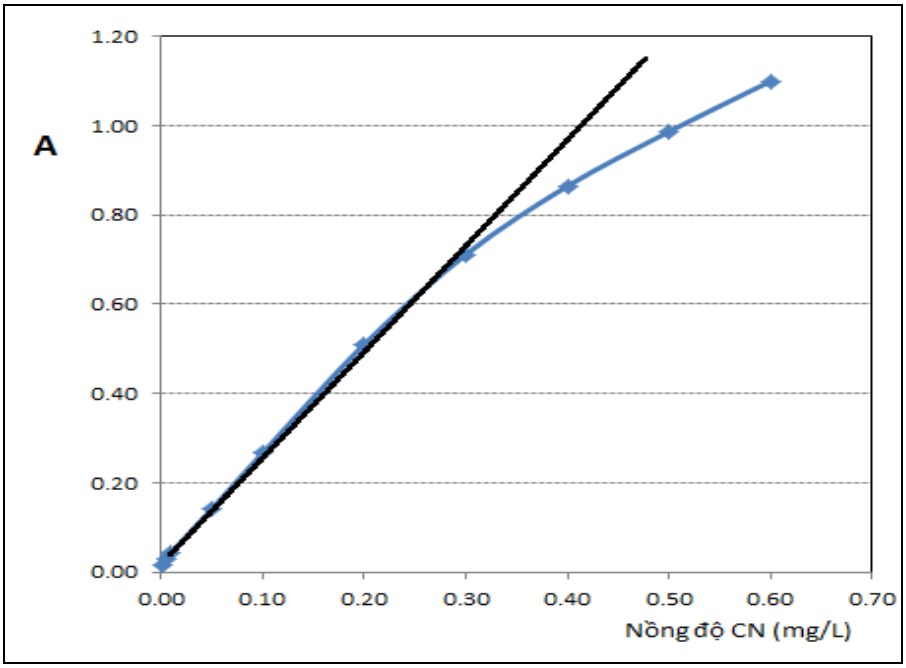
3.2.8. Kết quả xây dựng đường chuẩn 2 - xác định hàm lượng CN^- bằng thuốc thử pyridin - barbituric

3.2.8.1. Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn 2

Kết quả khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn 2 được trình bày bảng 3.17 và hình 3.15.

Bảng 3.17. Chuẩn bị các dung dịch màu để khảo sát khoảng tuyến tính

Bình	V dd CN^- chuẩn (5 mg/L) (mL)	Thể tích các dung dịch thêm vào (mL)	C_{CN^-} (mg/L)	A
1	0,0	- 1,0 mL cloramin T, lắc kỹ và để yên 3 phút. - 2,5 mL thuốc thử pyridin – barbituric. - Điều chỉnh $pH_{tối\ ưu} = 6,13 \pm 0,29$ - Định mức đến 50mL	0,00	0,000
2	0,1		0,01	0,044
3	0,5		0,05	0,142
4	1,0		0,10	0,267
5	2,0		0,20	0,510
6	3,0		0,30	0,712
7	4,0		0,40	0,865
8	5,0		0,50	0,987
9	6,0		0,60	1,100



Hình 3.15. Đồ thị khảo sát khoảng tuyến tính của đường chuẩn 2

Kết quả trên bảng 3.17 và hình 3.15 cho thấy:

- Trong khoảng nồng độ xianua từ 0,01mg/L ÷ 0,30mg/L: nồng độ xianua tăng, độ hấp thụ quang A tăng tuyến tính.

- Trong khoảng nồng độ xianua từ 0,40mg/L ÷ 0,60mg/L: nồng độ xianua tăng nhưng độ hấp thụ quang A tăng không tuyến tính theo đồ thị.

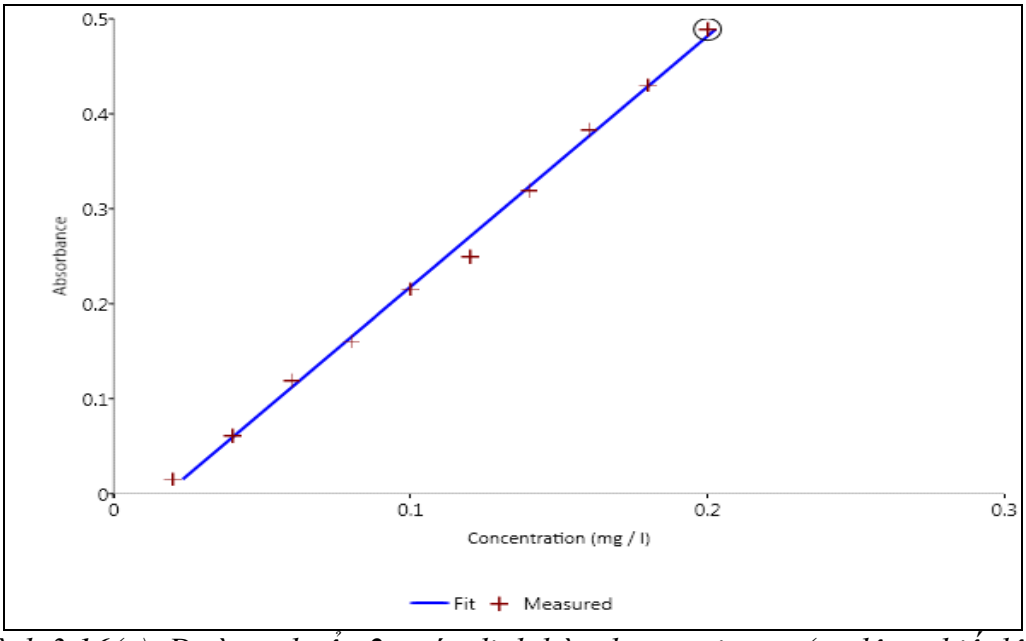
Vậy khoảng tuyến tính của đường chuẩn xác định nồng độ xianua là 0,01 mg/L ÷ 0,30 mg/L.

3.2.8.2. Xây dựng đường chuẩn 2 - xác định hàm lượng xianua sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric

Kết quả xây dựng đường chuẩn 2 – xác định hàm lượng xianua bằng thuốc thử pyridin – barbituric được trình bày ở bảng 3.18 và các hình 3.16a và 3.16b.

Bảng 3.18. Chuẩn bị các dung dịch màu để xây dựng đường chuẩn 2

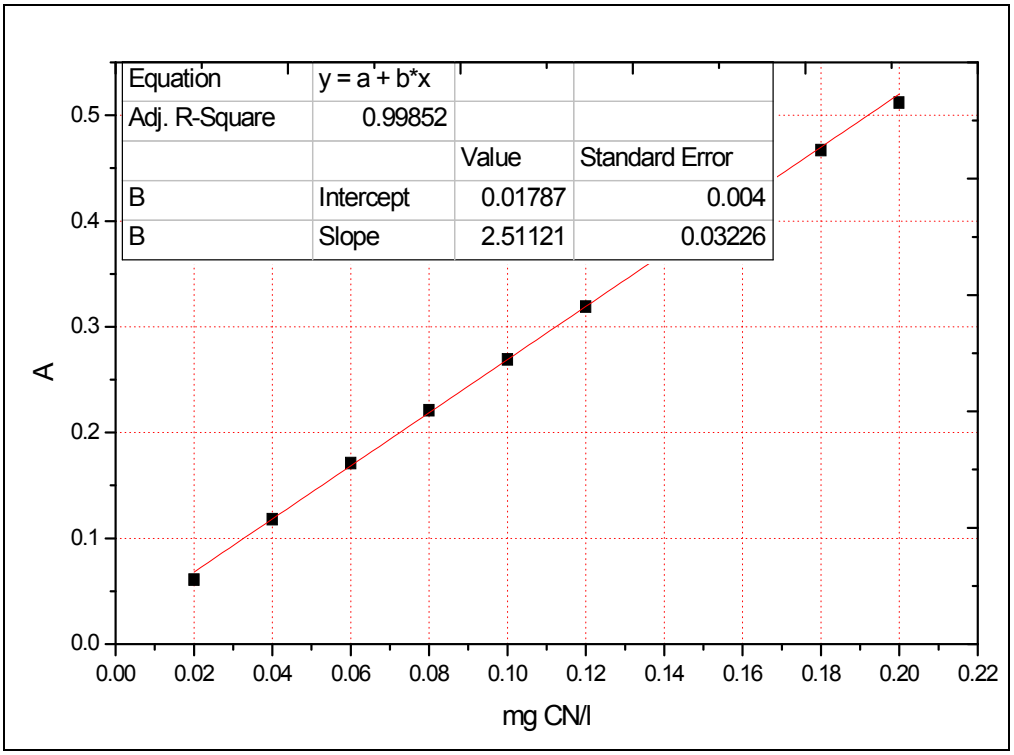
Bình	$V_{CN^-\ (2mg/L)}$ (mL)	Thể tích các dung dịch thêm vào (mL)	C_{CN^-} (mg/L)	A
1	0,00	- 1,0 mL cloramin T, lắc kỹ và để yên 3 phút. - 2,5 mL thuốc thử pyridin – barbituric - Điều chỉnh $pH_{tối\ ưu} = 6,13 \pm 0,29$ - Định mức đến 50mL	0,00	0,000
2	0,50		0,02	0,061
3	1,00		0,04	0,118
4	1,50		0,06	0,171
5	2,00		0,08	0,221
6	2,50		0,10	0,269
7	3,00		0,12	0,319
8	3,50		0,14	0,381
9	4,00		0,16	0,422
10	4,50		0,18	0,467
11	5,00		0,20	0,512



Hình 3.16(a). Đường chuẩn 2 - xác định hàm lượng xianua (tự động thiết lập)

Đường chuẩn trên hình 3.16a được thiết lập tại các điều kiện tối ưu ($pH_{tối\ ưu}$ = 6,13 ± 0,29, t = 15 ÷ 40 phút, λ_{max} = 580 nm, $V_{cloramin\ T\ tối\ ưu}$ = 0,5 mL; $V_{TT\ tối\ ưu}$ = 2,5 mL).

Để thuận lợi trong việc đo A và tính nồng độ C_{CN}, chúng tôi xử lý thống kê đường chuẩn theo phần mềm Orgin 8.0. Kết quả được trình bày trên hình 3.16b



Hình 3.16(b). Đường chuẩn 2 - xác định hàm lượng xianua

Từ đồ thị trên hình 3.16b, thu được phương trình đường chuẩn:

$A = (2,51121 \pm 0,03226).C_{CN} + (0,01787 \pm 0,004)$

với $\varepsilon_b = t.S_a$ ($t_{0,95}$ = 2,23)

nên phương trình đường chuẩn có dạng :

$$Abs = (2,511 \pm 0,072).C_{CN} + (0,018 \pm 0,009) \quad (PT.2)$$

hệ số tương quan R^2 = 0,99852, hoàn toàn thỏa mãn tiêu chuẩn $0,99 \le R^2 \le 1$ [23].

3.2.9. Kết quả xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp xác định hàm lượng xianua sử dụng thuốc thử pyridin – barbutiric (T2)

3.2.9.1. Giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng của phương pháp

- Xác định LOD, LOQ theo thực nghiệm

Kết quả đo độ hấp thụ quang A của 10 dung dịch phức màu được tiến hành song song có cùng nồng độ xianua 0,02 mg/L được trình bày trên bảng 3.19.

Bảng 3.19. Chuẩn bị 10 dung dịch màu có nồng độ bằng nhau từ dung dịch xianua (2mg/L) và giá trị độ hấp thụ quang A

Bình	$V_{CN^-\ (2mg/L)}$ (mL)	Thể tích các dung dịch thêm vào (mL)	A	C_{CN-}
1	0,0	- 1,0 mL cloramin T, lắc kỹ và để yên 3 phút. - 2,5 mL thuốc thử pyridin – barbituric - Điều chỉnh $pH_{tối\ ưu} = 6,13 \pm 0,29$ - Định mức đến 50 mL	0,00	0,000
2	0,5		0,054	0,0144
3	0,5		0,053	0,0140
4	0,5		0,056	0,0152
5	0,5		0,052	0,0136
6	0,5		0,053	0,0140
7	0,5		0,058	0,0160
8	0,5		0,048	0,0120
9	0,5		0,052	0,0136
10	0,5		0,056	0,0152
11	0,5		0,057	0,0156

Độ lệch chuẩn: $SD = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{n-1}} = 0,0012$

Giá trị trung bình: $\overline{X} = 0,014$

Giới hạn phát hiện: LOD = 3.SD = 3. 0,0012 = $3,6.10^{-3}$(mg/L)

Giới hạn định lượng: LOQ = 10.SD = 10.0,0012 = 0,012 (mg/L)

Kiểm tra $R = \frac{\overline{X}}{LOD} = \frac{0,014}{3,6.10^{-3}} = 4,05$

Rõ ràng giá trị R thỏa mãn: 4 < R < 10 [23], thì nồng độ dung dịch thử nghiệm C_{CN} = 0,02 mg/L là phù hợp và LOD tính được là đáng tin cậy.

Căn cứ vào khoảng tuyến tính đã xây dựng và giá trị LOQ xác định được, đường chuẩn xác định xianua sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric (đường chuẩn 2) có ý nghĩa dùng để xác định xianua từ C_{CN-} = 0,012 ÷ 0,200 mg/L.

3.2.9.2. Xác định độ đúng của phương pháp

- Tính độ chệch Bias:

Chuẩn bị 03 dung dịch đã biết chính xác nồng độ (0,02; 0,1; 0,2 mg/L) tạo phản ứng màu, đo độ hấp thụ quang 05 lần. Kết quả được trình bày trên bảng 3.20.

Bảng 3.20. Kết quả xác định độ chệch Bias (%) của đường chuẩn 2 xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – barbituric

Nồng độ thực (mg/L)		**0,020**	**0,100**	**0,200**
Nồng độ đo được (mg/L)	Lần 1	0,017	0,100	0,218
	Lần 2	0,018	0,096	0,198
	Lần 3	0,023	0,097	0,215
	Lần 4	0,024	0,102	0,167
	Lần 5	0,018	0,090	0,178
	Lần 6	0,023	0,088	0,177
	Trung bình	0,021	0,096	0,192
Độ chệch Bias (%)		**2,50**	**4,45**	**3,92**

Kết quả trên bảng 3.19 cho thấy: độ chệch Δi đều < ±15%, nghĩa là có giá trị trong giới hạn chấp nhận được. Điều đó khẳng định độ đúng được đảm bảo. Do đó đường chuẩn xây dựng có độ đúng tin cậy.

- Xác định độ thu hồi

Bảng 3.21. Kết quả xác định độ thu hồi của phương pháp xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – barbituric

Mẫu thí nghiệm		Mẫu thêm chuẩn 0,01 mg/L		Mẫu thêm chuẩn 0,1 mg/L		Mẫu thêm chuẩn 0,2 mg/L	
Nồng độ đo được (mg/L)	Lần Đo	Kết quả đo (mg/L)	R%	Kết quả đo (mg/L)	R%	Kết quả đo (mg/L)	R%
	1	0,017	85	0,100	100	0,218	109
	2	0,018	90	0,096	96	0,198	99
	3	0,023	115	0,097	97	0,215	107,5
	4	0,024	120	0,102	102	0,167	83,5
	5	0,018	90	0,090	90	0,178	89
	6	0,023	115	0,088	88	0,177	88,5
Độ thu hồi TB			**102,5**		**95,5**		**96,1**

Kết quả trên bảng 3.20 (tính theo CT.7) cho thấy: Độ thu hồi trung bình dao động từ 89,4 ÷ 98,8 % đảm bảo (theo AOAC cho phép từ 80 ÷110%) [23]. Điều đó khẳng định độ thu hồi đảm bảo, tức độ đúng đảm bảo.

3.2.9.3. Xác định độ lặp lại của phương pháp (độ lặp)

Độ lặp lại của phương pháp xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – barbituric được trình bày ở bảng 3.22.

Bảng 3.22. Độ hấp quang và nồng độ tính toán được của các dung dịch màu có nồng độ xianua khác nhau (thấp, trung bình, cao)

Nồng độ thực (mg/L)		**0,020**	**0,100**	**0,200**
Nồng độ đo được (mg/L)	Lần 1	0,017	0,100	0,218
	Lần 2	0,018	0,096	0,198
	Lần 3	0,023	0,097	0,215
	Lần 4	0,024	0,102	0,167
	Lần 5	0,018	0,090	0,178
	Lần 6	0,023	0,088	0,177
	Trung bình	0,021	0,096	0,192
SD		0,0031	0,0054	0,0214
RSD (%)		**15,34**	**5,64**	**11,13**
RSD (%) theo AOAC		**15-21**	**<15**	**11 -15**

Nhìn vào kết quả bảng 3.22 cho thấy: ở điều kiện đo đã lựa chọn độ lặp tương đối của phép định lượng xianua bằng phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử pyridin –barbituric ở các nồng độ thấp, trung bình, cao đều đạt mức tin cậy cho phép.

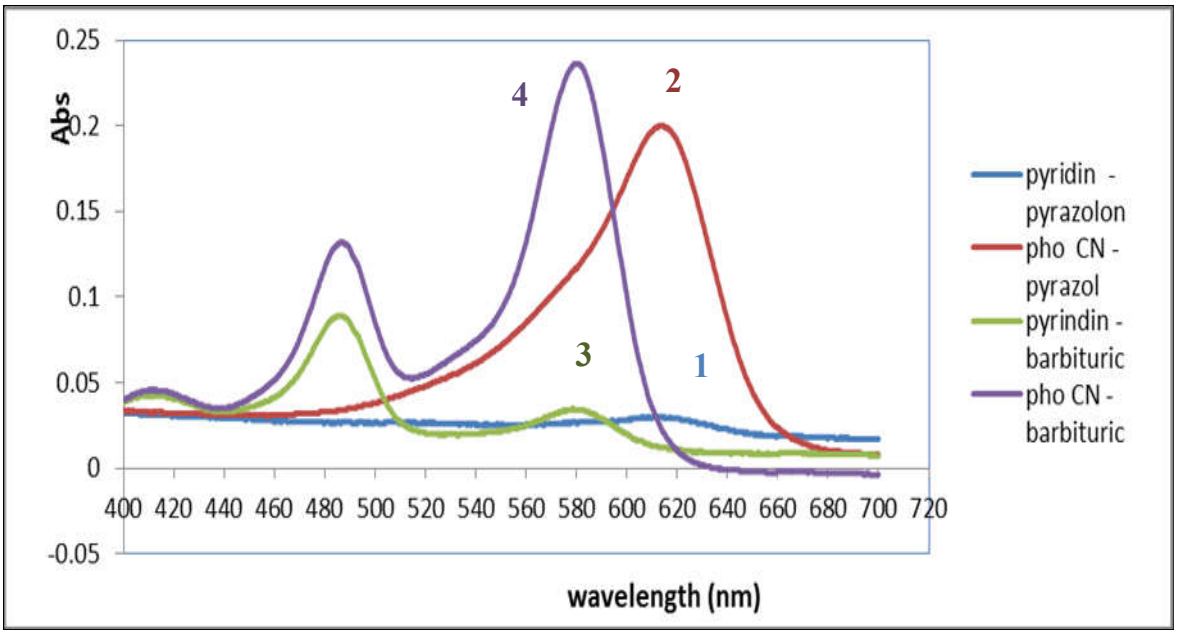
Độ chính xác = độ đúng (đo chệch Bias + độ thu hồi) + độ chụm (độ lặp)

Như vậy phương pháp xác định hàm lượng xianua bằng phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric có độ chính xác đảm bảo, tức có độ tin cậy.

3.2.10. Đánh giá hai phương pháp xác định xianua và lựa chọn phương pháp phù hợp để xác định xianua trong mẫu thực tế

Biểu diễn kết quả chụp phổ hấp thụ của 04 dung dịch màu: thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1); hợp chất màu giữa CN^- và thuốc thử pyridin – pyrazolon; thuốc

thử pyridin – barbituric (T2); hợp chất màu giữa CN^- và thuốc thử pyridin – barbituric trên hình 3.17.



Hình 3.17. Phổ hấp thụ của 04 hệ màu

Chú thích: (1): Phổ hấp thụ của dung dịch thuốc thử pyridin – pyrazolon; (2): Phổ hấp thụ của dung dịch màu giữa xianua và thuốc thử pyridin – pyrazolon; (3): Phổ hấp thụ của dung dịch thuốc thử pyridin – barbituric; (4): Phổ hấp thụ của dung dịch màu giữa xianua và thuốc thử pyridin – barbitutic.

Từ hình 3.17 cho thấy: Trong khoảng bước sóng khảo sát, $\lambda = 400 \div 700$ nm, cả 4 dung dịch màu trên đều có xuất hiện cực đại. Dung dịch (1) và (3) có độ hấp thụ quang nhỏ hơn nhiều dung dịch (2) và (4). Độ hấp thụ quang của dung dịch màu được tạo bởi giữa CN^- và thuốc thử pyridin - pyrazolon (T1); CN^- và thuốc thử pyridin – barbituric (T2) có giá trị gần nhau, chênh lệch nhau không nhiều. Do vậy có thể sử dụng cả 02 thuốc thử để xác định xianua. Tuy nhiên dung dịch màu giữa xianua và thuốc thử pyridin – barbituric có độ hấp thụ quang lớn hơn. Cùng với một số lí do về kinh tế, đây là cơ sở để chọn pyridin – barbituric làm thuốc thử để xác định xianua trong các mẫu môi trường.

Từ các nghiên cứu khảo sát điều kiện tối ưu và độ tin cậy của phương pháp đã nêu trên, so sánh hai phương pháp xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – pyrazolon và thuốc thử pyridin – barbituric kết quả được trình bày ở bảng 3.23.

Bảng 3.23. Bảng tổng hợp các thông số của hai phương pháp xác định xianua

	Phương pháp sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon	Phương pháp sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric
Điều kiện tối ưu	- Bước sóng hấp thụ tối ưu $\lambda_{tối\ ưu} = \lambda_{max}$ = 614nm - $pH_{tối\ ưu}$ = 6,91 ± 0,45 - Tỉ lệ thể tích $V_{Cloramin\ T}/V_{CN}$ = 0,3/2,5 ứng với tỉ lệ mol $n_{cloramin\ T}/n_{CN} = 1,32.10^{-5}/1,9.10^{-7} \sim 69,5$ - Tỉ lệ thể tích V_{T1}/V_{CN} = 3,0/2,5 - Độ bền màu: $t_{tối\ ưu}$ = 15 ÷ 40 phút.	- Bước sóng hấp thụ tối ưu $\lambda_{tối\ ưu} = \lambda_{max}$ = 580nm - $pH_{tối\ ưu}$ = 6,13 ± 0,29 - Tỉ lệ thể tích $V_{Cloramin\ T}/V_{CN}$ = 0,5/2,5 ứng với tỉ lệ mol $n_{cloramin\ T}/n_{CN} = 2,2.10^{-5}/1,9.10^{-7} \sim 115$ - Tỉ lệ thể tích V_{T2}/V_{CN} = 2,5/2,5 - Độ bền màu: $t_{tối\ ưu}$ = 15 ÷ 50phút.
Phương trình đường chuẩn	Phương trình đường chuẩn: Abs = (1,681 ± 0,056).C_{CN} + ($0,007_2$ ± $0,006_9$)	- Phương trình đường chuẩn: Abs = (2,511 ± 0,072).C_{CN} + (0,018 ± 0,009)
Xác nhận giá trị sử dụng của phương pháp	- Khoảng tuyến tính của đường chuẩn: 0,01 ÷ 0,30 mg/L - LOD = $5,1.10^{-3}$ mg/L = 5,1 ppb - LOQ = 0,017 mg/L = 17 ppb	- Khoảng tuyến tính của đường chuẩn: 0,01 ÷ 0,30 mg/L - LOD = $3,6.10^{-3}$ mg/L = 3,6 ppb - LOQ = 0,012 mg/L = 12 ppb

Từ kết quả trên bảng 3.23 cho thấy:

- Cả hai phương pháp trắc quang đều có độ tin cậy, đều có thể sử dụng phân tích các mẫu xianua môi trường.
- Về mặt ưu điểm: phương pháp xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – barbituric sử dụng thể tích cloramin T và thuốc thử ít hơn, phức tạo thành có độ bền màu tốt hơn, độ hấp thụ quang đo được của phức màu cao hơn so với phương pháp xác định xianua bằng thuốc thử pyridin – pyrazolon. Về mặt kinh tế thuốc thử pyridin – barbituric dễ mua và ít tốn kém hơn thuốc thử pyridin – pyrazolon do thuốc thử này phải pha từ 2 hóa chất mono - pyrazolon và bis - pyrazolon. Mặt khác phương pháp đo quang xác định xianua với thuốc thử pyridin – barbituric có giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng nhỏ hơn phương pháp còn lại.

Vì vậy chúng tôi lựa chọn: phương pháp xác định hàm lượng xianua sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric làm phương pháp chủ đạo, được sử dụng trong các nghiên cứu tiếp theo của luận án này.

3.3. KẾT QUẢ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG CHUYỂN HÓA CÁC PHỨC BỀN CHỨA CN-

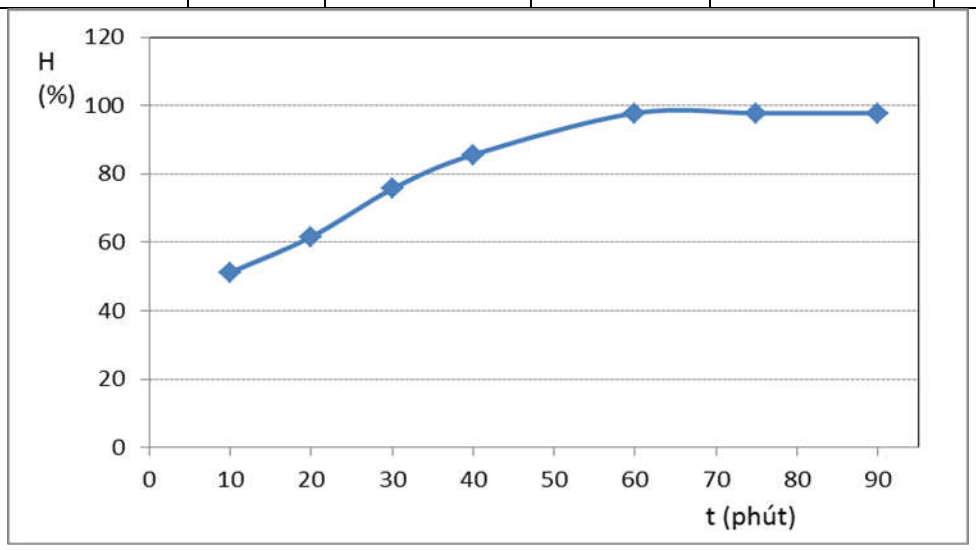
3.3.1. Kết quả xác định thời gian chưng cất tối ưu

- Kết quả khảo sát thời gian chưng cất dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Thời gian chưng cất tối ưu của dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ và hiệu suất chưng cất được trình bày trên bảng 3.24 và hình 3.18.

Bảng 3.24. Kết quả khảo sát thời gian cất phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

STT	m_{lt} khối lượng CN^- trong bình cất (mg)	Thời gian chưng cất (phút)	C_{CN} xác định được trong dung dịch đo màu 50mL (mg/L)	C_{CN} DDX_t 50mL (mg/L)	m_{tn} khối lượng CN^- xác định được (mg)	Hiệu suất (%)
1	0,125	10	0,064	1,28	0,064	51,20
2		20	0,077	1,54	0,077	61,60
3		30	0,095	1,90	0,095	75,60
4		40	0.107	2,14	0.107	85,60
5		60	0,122	2,44	0,122	97,80
6		75	0,122	2,44	0,122	97,80
7		90	0,122	2,44	0,122	97,80



Hình 3.18. Kết quả khảo sát hiệu suất cất phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ theo thời gian

Kết quả trên bảng 3.24 và hình 3.18 cho thấy:

- Trong khoảng thời gian chưng cất, t = 10 ÷ 60 phút, hàm lượng xianua sau khi chưng cất được tăng dần, hiệu suất chưng cất tăng dần.

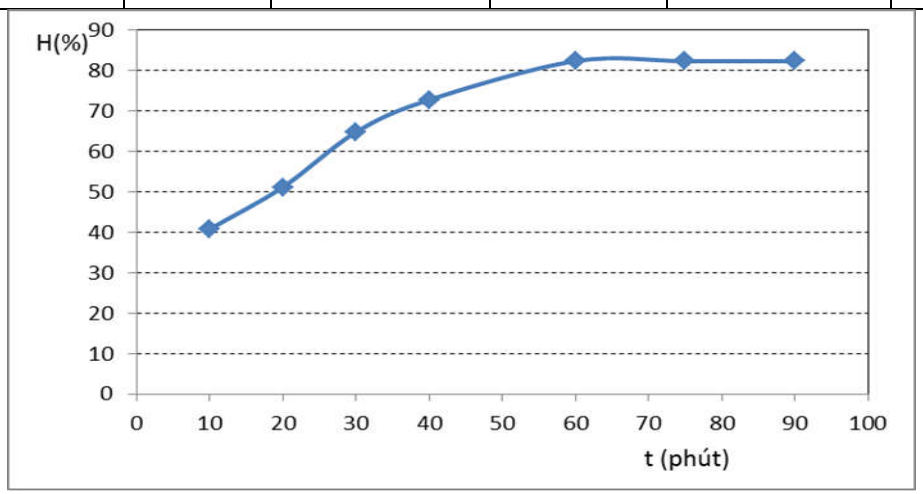
- Trong thời gian chưng cất, t = 60 ÷ 90 phút, lượng xianua sau chưng cất được có giá trị ổn định và lớn nhất, gần như không đổi, đạt hiệu suất ~ 97,8%. Đó là khoảng thời gian tối ưu. Chúng tôi chọn thời gian chưng cất hợp lý là $t_{tối\ ưu}$ = 60 phút.

- Kết quả khảo sát thời gian chưng cất dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Thời gian chưng cất tối ưu của dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$ và hiệu suất chưng cất được trình bày trên bảng 3.25 và hình 3.19.

Bảng 3.25. Kết quả khảo sát thời gian cất phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$

STT	m_{lt} khối lượng CN^- trong bình cất (mg)	Thời gian cất (phút)	C_{CN} xác định được trong bình định mức 50mL (mg/L)	C_{CN} DDX 50mL (mg/L)	m_{tn} khối lượng CN^- xác định được (mg)	Hiệu suất $H = \frac{m_{tn}}{m_{lt}}.100\%$ (%)
1	0,125	10	0,051	1,02	0,051	40,80
2		20	0,064	1,28	0,064	51,20
3		30	0,081	1,62	0,081	64,80
4		40	0,091	1,82	0,091	72,80
5		60	0,103	2,06	0,103	82,40
6		75	0,103	2,06	0,103	82,40
7		90	0,103	2,06	0,103	82,40



Hình 3.19. Kết quả khảo sát hiệu suất cất phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$ theo thời gian

Kết quả trên bảng 3.25 và hình 3.19 cho thấy: Quá trình chưng cất dung dịch $[Fe(CN)_6]^{3-}$ diễn ra gần như tương tự dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

- Trong khoảng thời gian chưng cất, t = 10 ÷ 60 phút, lượng xianua sau chưng cất cũng được tăng dần.

- Trong khoảng thời gian chưng cất, t = 60 ÷ 90 phút, lượng xianua sau chưng cất được có giá trị ổn định và lớn nhất, gần như không đổi, đạt hiệu suất ~ 82,40%. Đây là khoảng thời gian tối ưu. Trong các mẫu phân tích môi trường, chúng tôi chọn thời gian chưng cất hợp lý là $t_{tối\ ưu}$ = 60 phút.

3.3.2. Kết quả xác định nồng độ CN^- trong các dung dịch phức sau khi chưng cất

Kết quả xác định lại nồng độ CN^- trong phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ và $[Fe(CN)_6]^{3-}$ sau khi chưng cất ở thời gian tối ưu (thí nghiệm 7 lần) được trình bày trên bảng 3.26.

Bảng 3.26. Kết quả xác định lại nồng độ CN^- trong dung dịch $[Fe(CN)_6]^{4-}$ và dung dịch $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Dung dịch phức	v^o_{DDX} (mL)	C^o_{CN} ban đầu (mg/L)	C_{CN-} các lần TN (mg/L)	C_{CN-} (mg/L)	Hiệu suất chuyển hóa (%)
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ (0,5mgCN^-/L)	2,50	0,025	0,022	0,025 ± 0,002	100 ± 0,08
			0,027		
			0,024		
			0,028		
			0,025		
			0,026		
			0,023		
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ (0,5mgCN^-/L)	2,50	0,025	0,021	0,021± 0,0005	84 ± 0,02
			0,019		
			0,020		
			0,025		
			0,017		
			0,021		
			0,022		

(xem thêm xử lý thống kê tại phụ lục 7)

Kết quả trên bảng 3.26 cho thấy:

- Đối với dung dịch $[Fe(CN)_6]^{4-}$ nồng độ xianua xác định lại gần đúng như nồng độ ban đầu.
- Đối với dung dịch $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nồng độ xianua xác định lại bằng 0,021 mg/L (chỉ

đạt 84%), điều này có thể do phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$ có hằng số bền $\beta_6 = 10^{43,9}$ > hằng số bền của phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $\beta_6 = 10^{31,9}$.

Kết quả trên cho thấy, sau quá trình chưng cất các dung dịch phức bền chứa xianua, xianua được giải phóng ra dưới dạng xianua tự do và được xác định lại nồng độ có giá trị gần xấp xỉ với nồng độ ban đầu của xianua trong dung dịch phức.

3.3.3. Kết quả xác định độ thu hồi của dung dịch phức chứa xianua

Độ thu hồi của dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ được trình bày ở bảng 3.27.

Bảng 3.27. Bảng kết quả xác định độ thu hồi dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$

	Mẫu phức thêm 0,01mgCN⁻/l	R%	Mẫu phức thêm 0,02mg CN⁻/l	R%	Mẫu phức thêm 0,04mgCN⁻/l	R%
1	0,033	110	0,040	90	0,066	110
2	0,038	110	0,046	95	0,063	90
3	0,034	100	0,046	110	0,061	92,5
4	0,037	90	0,050	110	0,061	82,5
5	0,035	90	0,048	110	0,064	95
6	0,033	80	0,042	85	0,068	107,5
R_{TB}%		**96,7**		**100**		**96,3**

Độ thu hồi của dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$ được trình bày ở bảng 3.28.

Bảng 3.28. Bảng kết quả xác định độ thu hồi dung dịch phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$

	Mẫu phức thêm 0,01mgCN⁻/L	R%	Mẫu phức thêm 0,02mg CN⁻/L	R%	Mẫu phức thêm 0,04mgCN⁻/L	R%
1	0,030	90	0,037	80	0,063	105
2	0,028	90	0,040	105	0,060	102,5
3	0,029	90	0,041	105	0,059	97,5
4	0,033	80	0,042	85	0,061	90
5	0,025	80	0,039	110	0,056	97,5
6	0,032	110	0,042	105	0,055	85
R_{TB}%		**90**		**98,3**		**96,3**

Kết quả trên bảng 3.27 và 3.28 cho thấy: độ thu hồi trung bình (tính theo CT.6) dao động từ 90 ÷ 100% hoàn toàn đảm bảo theo quy định của AOAC (cho

phép từ 80 ÷110%) [23]. Điều đó khẳng định độ thu hồi dung dịch phức chứa xianua là tin cậy, có nghĩa là ion CN^- trong các phức bền sau khi chưng cất được giải phóng gần như hoàn toàn dưới dạng khí HCN.

3.4. KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TỔNG XIANUA TRONG MẪU NƯỚC THẢI

Tiến hành phân tích các mẫu nước thải, các kết quả được so sánh với C_{max} của QCVN 40:2011/BTNMT [7]. Trong đó, giá trị tối đa cho phép của thông số ô nhiễm trong nước thải được tính theo công thức: $C_{max}= C.K_q.K_f= 0.1.\ 0.9.\ 1.2 = 0,108$ (mg/L).

Trong đó:

C: Giá trị của thông số ô nhiễm trong nước thải. $C_{CN(cột\ B)} = 0,1$ mg/L

K_q: Hệ số nguồn tiếp nhận nước thải. Ứng với lưu lượng dòng chảy của sông, suối, kênh, mương, dung tích hồ…. Khi không có số liệu về lưu lượng dòng chảy của sông, kênh, mương thì $K_q = 0,9$.

K_f: Hệ số lưu lượng nguồn thải. Ứng với tổng lưu lượng nước thải của các cơ sở công nghiệp khi xả vào nguồn tiếp nhận nước thải. F <50 m^3/24h thì $K_f = 1,2$.

3.4.1. Kết quả hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Thanh Trì, thành phố Hà Nội

3.4.1.1. Kết quả xác định hàm lượng xianua năm 2013

Kết quả xác định hàm lượng xianua của các mẫu nước thải tại công ty mạ ở Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội năm 2013 được trình bày trên bảng 3.29.

Bảng 3.29. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại công ty mạ ở Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội năm 2013

Vị trí	Đợt 1-2013			Đợt 2-2013		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
TT1	8,29	0,470	0,470±0,013	8,25	0,483	0,483±0,008
TT2	8,16	0,432	0,432±0,031	8,20	0,477	0,477±0,008
TT3	8,32	0,424	0,424±0,008	8,47	0,492	0,492±0,007
TT4	8,12	0,334	0,334±0,014	8,05	0,310	0,310±0,008
TT5	7,92	0,215	0,215±0,014	7,86	0,178	0,178±0,006
TT6	8,72	0,175	0,175±0,016	8,65	0,118	0,118±0,004
TT7	8,12	0,112	0,112±0,001	8,20	0,108	0,108±0,009
TT8	7,48	0,076	0,076±0,007	7,57	0,072	0,072±0,007
TT9	7,98	kph	kph	7,75	0,005	0,005±0,001
TT10	8,04	kph	kph	7,89	kph	kph

Từ kết quả trên bảng 3.29 cho thấy:

- Hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của công ty mạ ở huyện Thanh Trì năm 2013 dao động từ 0,005 ÷ 0,492 mg/L. Có 7/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua vượt quá giới hạn cho phép, chiếm 70%.
- Kết quả phân tích hai đợt năm 2013 tại 10 vị trí cũng cho thấy: hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,280 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,249 mg/L; Trung bình cả năm là 0,265 mg/L.

3.4.1.2. Kết quả xác định hàm lượng xianua năm 2014

Kết quả xác định hàm lượng xianua của các mẫu nước thải tại công ty mạ ở Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội năm 2014 được trình bày trên bảng 3.30.

Bảng 3.30. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại công ty mạ ở Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội năm 2014

Vị trí	Đợt 1-2014			Đợt 2-2014		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
TT1	8,30	0,482	0,482±0,005	8,39	0,325	0,325±0,007
TT2	8,12	0,462	0,462±0,006	8,15	0,452	0,452±0,010
TT3	8,35	0,389	0,389±0,003	8,53	0,375	0,375±0,006
TT4	8,24	0,310	0,310±0,004	8,14	0,298	0,298±0,006
TT5	8,32	0,192	0,192±0,005	8,12	0,182	0,182±0,004
TT6	8,75	0,115	0,115±0,006	8,94	0,102	0,102±0,021
TT7	8,32	0,098	0,098±0,006	8,25	0,105	0,105±0,006
TT8	7,52	0,065	0,065±0,005	7,87	0,082	0,082±0,005
TT9	7,98	0,060	0,060±0,001	7,85	kph	kph
TT10	8,12	kph	kph	8,00	kph	kph

Từ kết quả trên bảng 3.30 cho thấy:

- Hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của công ty mạ ở huyện Thanh Trì năm 2014 dao động từ 0,060 ÷ 0,482 mg/L. Có 6/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua vượt quá giới hạn cho phép, chiếm 60%.
- Kết quả phân tích hai đợt cho thấy: hàm lượng xianua ở mùa khô (đợt 1-2014) cao hơn mùa mưa (đợt 2 -2014), tuy nhiên kết quả phân tích hai đợt không dao động nhiều.

3.4.1.3. Kết quả xác định hàm lượng xianua năm 2015

Kết quả xác định hàm lượng xianua của các mẫu nước thải tại công ty mạ ở Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội năm 2015 được trình bày trên bảng 3.31.

Bảng 3.31. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại công ty mạ ở Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội năm 2015

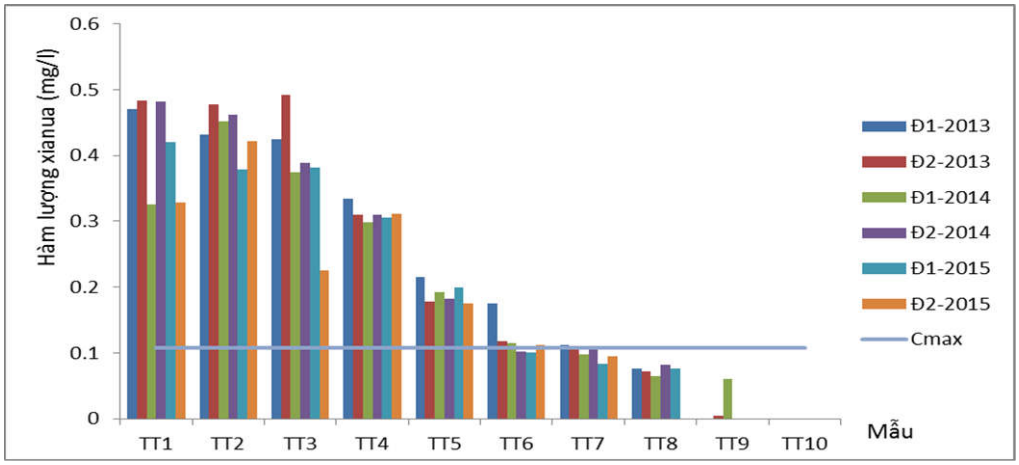
Vị trí	Đợt 1-2015			Đ2-2015		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
TT1	8,15	0,421	0,421±0,001	8,20	0,328	0,328±0,004
TT2	8,22	0,379	0,379±0,001	8,18	0,422	0,422±0,006
TT3	8,27	0,382	0,392±0,003	8,25	0,225	0,225±0,004
TT4	8,25	0,305	0,305±0,003	8,22	0,312	0,312±0,004
TT5	8,25	0,200	0,200±0,006	8,18	0,175	0,175±0,005
TT6	8,47	0,100	0,100±0,003	8,28	0,112	0,112±0,004
TT7	8,15	0,083	0,083±0,004	8,20	0,095	0,095±0,006
TT8	7,68	0,076	0,076±0,003	7,75	kph	kph
TT9	7,92	kph	kph	8,00	kph	kph
TT10	8,10	kph	kph	8,05	kph	kph

Từ kết quả trên bảng 3.31 cho thấy:

- Hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của công ty mạ ở huyện Thanh Trì năm 2015 dao động từ 0,076 ÷ 0,422 mg/L. Có 6/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua vượt quá giới hạn cho phép, chiếm 60%.
- Kết quả phân tích hai đợt năm 2015 tại 10 vị trí cũng cho thấy: hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,243 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,209 mg/L; Trung bình cả năm là 0,226 mg/L.
- Kết quả phân tích năm 2015, hàm lượng xianua thấp hơn năm 2013 và 2014.

3.4.1.4. Đánh giá chung mức độ ô nhiễm xianua trong nước thải của công ty mạ tại Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội

Kết quả đánh giá tổng thể về mức độ ô nhiễm xianua trong nước thải của công ty mạ Thanh Liệt, Thanh Trì trong 03 năm (2013 ÷ 2015) được trình bày trên hình 3.20.



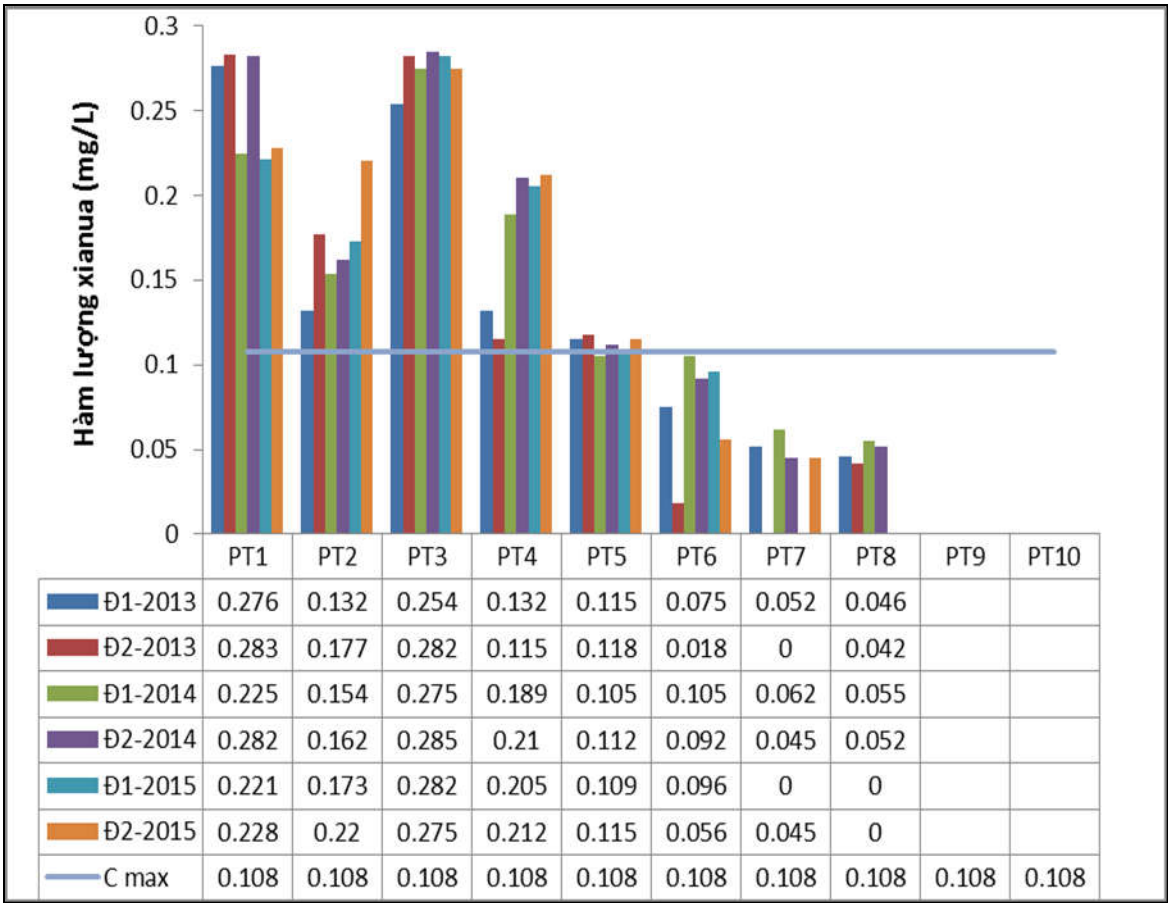
Hình 3.20. Kết quả tổng hợp về hàm lượng xianua ở huyện Thanh Trì, TP Hà Nội

Kết quả hình 3.20 cho thấy:

- Hàm lượng xianua trong mẫu nước ở Thanh Trì trong 03 năm (2013÷ 2015) dao động từ 0,005 ÷ 0,492 mg/L. Có 7/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua (từ 0,110 ÷ 0,492 mg/L) vượt quá giới hạn cho phép từ 1,08 ÷ 4,92 lần.
- Hàm lượng xianua trung bình trong 03 năm là 0,249 mg/L, vượt quá giới hạn cho phép 2,30 lần.
- Hàm lượng xianua trong các mẫu có xu hướng giảm dần từ mẫu TT1 (ở đầu nguồn) đến TT10 (cuối nguồn). Đặc biệt 02 mẫu TT9 và TT10 không phát hiện được xianua, các mẫu càng xa nguồn thì càng được pha loãng nhiều hơn và càng có hàm lượng xianua thấp hơn.

3.4.2. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội

Kết quả đánh giá tổng thể về mức độ ô nhiễm xianua trong nước thải của công ty mạ ở huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội trong 03 năm (2013 ÷ 2015) được trình bày trên hình 3.21 (cụ thể ở phụ lục 8).



	PT1	PT2	PT3	PT4	PT5	PT6	PT7	PT8	PT9	PT10
Đ1-2013	0.276	0.132	0.254	0.132	0.115	0.075	0.052	0.046		
Đ2-2013	0.283	0.177	0.282	0.115	0.118	0.018	0	0.042		
Đ1-2014	0.225	0.154	0.275	0.189	0.105	0.105	0.062	0.055		
Đ2-2014	0.282	0.162	0.285	0.21	0.112	0.092	0.045	0.052		
Đ1-2015	0.221	0.173	0.282	0.205	0.109	0.096	0	0		
Đ2-2015	0.228	0.22	0.275	0.212	0.115	0.056	0.045	0		
C max	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108

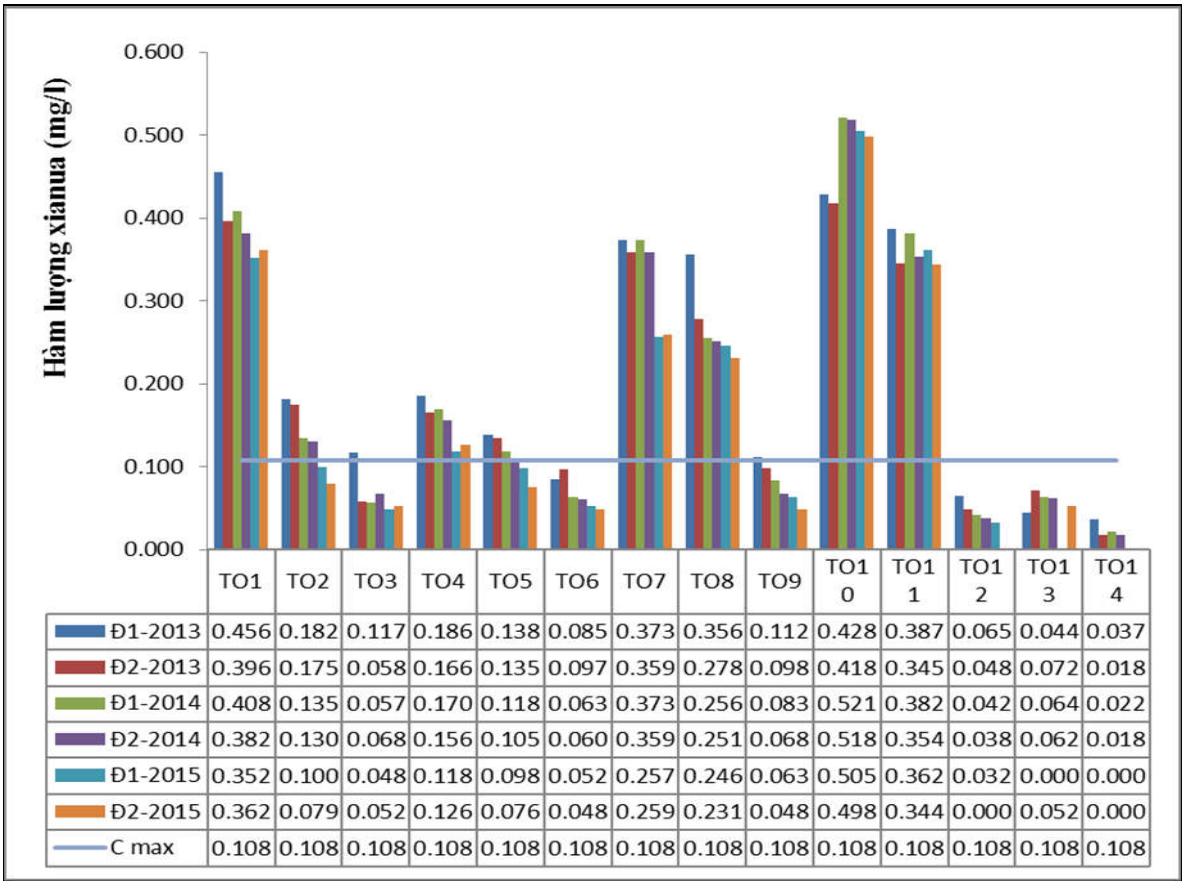
Hình 3.21. Kết quả tổng hợp về hàm lượng CN^- ở huyện Phúc Thọ, TP Hà Nội

Kết quả trên hình 3.21 cho thấy:

- Hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của công ty mạ ở xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội năm 2013 dao động từ 0,018 ÷ 0,282 mg/L. Có 5/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua vượt quá giới hạn cho phép, chiếm 50%. Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,135 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,129 mg/L; Trung bình năm 2013 là 0,132 mg/L.
- Năm 2014, hàm lượng xianua trong mẫu nước thải dao động từ 0,045 ÷ 0,282 mg/L; Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,151 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,142 mg/L; Trung bình cả năm 2014 là 0,151 mg/L. Kết quả phân tích năm 2014 hàm lượng xianua cao hơn năm 2013.
- Năm 2015, hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của công ty mạ ở xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ dao động từ 0,045 ÷ 0,282 mg/L. Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,143 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,136 mg/L; Trung bình cả năm là 0,140 mg/L. Kết quả phân tích năm 2015 hàm lượng xianua cao hơn năm 2013 nhưng lại thấp hơn năm 2014.
- Hàm lượng xianua trong mẫu nước ở huyện Phúc Thọ trong 03 năm (2013÷ 2015) dao động từ 0,042 ÷ 0,283 mg/L. Có 5/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua (từ 0,109 ÷ 0,283 mg/L) vượt quá giới hạn cho phép từ 1,01 ÷ 2,62 lần. Hàm lượng xianua trung bình trong 03 năm là 0,141 mg/L, vượt quá giới hạn cho phép 1,30 lần. Các mẫu được lấy ở các vị trí gần cửa xả nước thải của các cơ sở mạ kẽm có hàm lượng xianua lớn. Hàm lượng xianua giảm dần trong các mẫu được lấy cách xa cửa xả của cống thải, tuy nhiên một số mẫu hàm lượng xianua vẫn vượt quá giới hạn cho phép (PT2, PT3).
- Kết quả phân tích xianua trong 02 mùa (mùa khô - đợt 1; mùa mưa - đợt 2) về cơ bản là khác nhau không nhiều, mùa khô hàm lượng xianua có cao hơn mùa mưa.

3.4.3. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội

Kết quả đánh giá tổng thể về mức độ ô nhiễm xianua trong nước thải của làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội trong 03 năm (2013 ÷ 2015), được trình bày trên hình 3.22 (cụ thể ở phụ lục 8).



	TO1	TO2	TO3	TO4	TO5	TO6	TO7	TO8	TO9	TO10	TO11	TO12	TO13	TO14
Đ1-2013	0.456	0.182	0.117	0.186	0.138	0.085	0.373	0.356	0.112	0.428	0.387	0.065	0.044	0.037
Đ2-2013	0.396	0.175	0.058	0.166	0.135	0.097	0.359	0.278	0.098	0.418	0.345	0.048	0.072	0.018
Đ1-2014	0.408	0.135	0.057	0.170	0.118	0.063	0.373	0.256	0.083	0.521	0.382	0.042	0.064	0.022
Đ2-2014	0.382	0.130	0.068	0.156	0.105	0.060	0.359	0.251	0.068	0.518	0.354	0.038	0.062	0.018
Đ1-2015	0.352	0.100	0.048	0.118	0.098	0.052	0.257	0.246	0.063	0.505	0.362	0.032	0.000	0.000
Đ2-2015	0.362	0.079	0.052	0.126	0.076	0.048	0.259	0.231	0.048	0.498	0.344	0.000	0.052	0.000
C max	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108

Hình 3.22. Kết quả tổng hợp về hàm lượng xianua ở huyện Thanh Oai, TP Hà Nội

Kết quả hình 3.22 cho thấy:

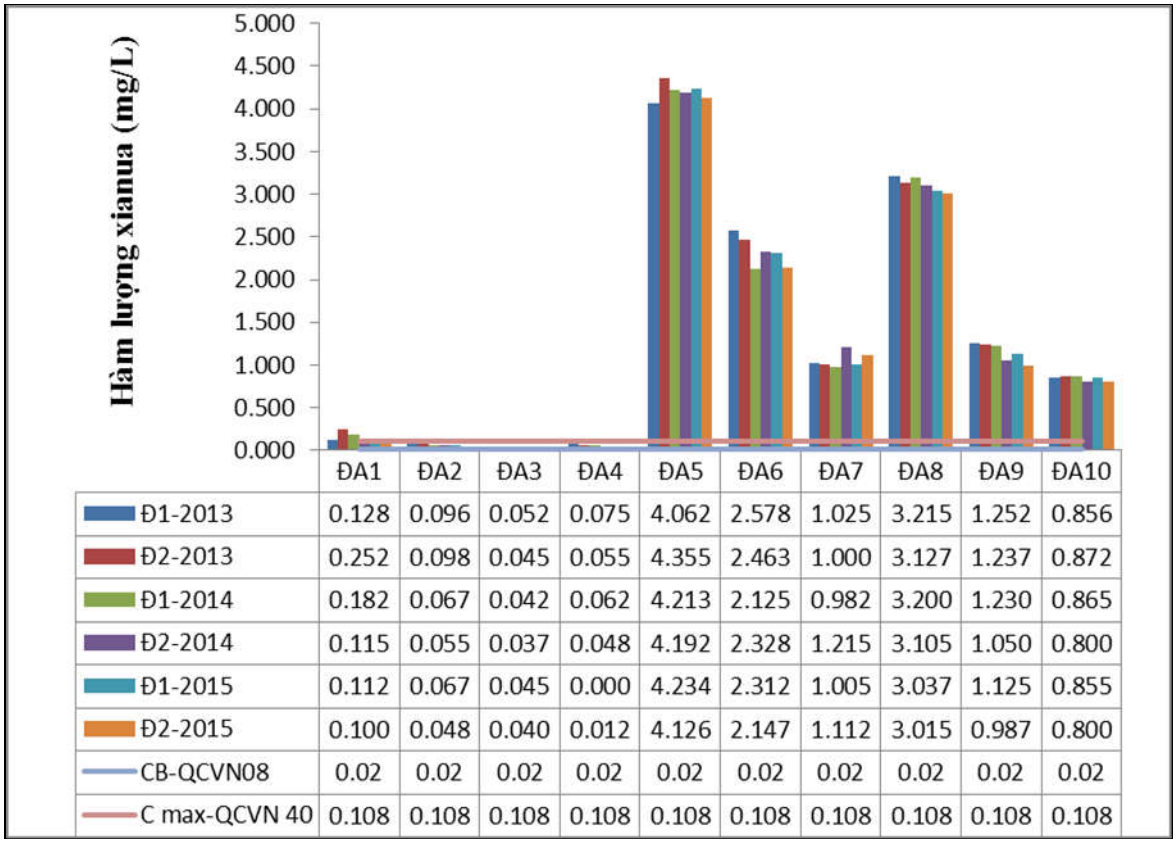
- Hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội năm 2013 dao động từ 0,017 ÷ 0,456 mg/L. Có 10/14 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua vượt quá giới hạn cho phép, chiếm 71,4%; Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,212 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,190 mg/L; Trung bình cả năm 2013 là 0,201 mg/L.
- Năm 2014, hàm lượng xianua trong mẫu nước thải dao động từ 0,018 ÷ 0,408 mg/L; Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,192 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,184 mg/L; Trung bình cả năm 2014 là 0,188 mg/L.
- Năm 2015, hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai dao động từ 0,032 ÷ 0,362 mg/L; Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,160 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,155 mg/L; Trung bình cả năm là 0,157 mg/L. Hàm lượng xianua ở mùa khô (đợt 1-2014) đa số cao hơn mùa mưa (đợt 2 - 2014), tuy nhiên kết quả phân tích hai đợt không dao động không nhiều. Kết quả phân tích năm 2015, hàm lượng xianua giảm so với năm 2013 và 2014.

- Hàm lượng xianua trong mẫu nước ở huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội trong 03 năm (2013÷ 2015) dao động từ 0,018 ÷ 0,456 mg/L. Có 7/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua (từ 0,112 ÷ 0,456 mg/L) vượt quá giới hạn cho phép từ 1,04 ÷ 4,22 lần; Hàm lượng xianua trung bình trong 03 năm là 0,1821 mg/L, vượt quá giới hạn cho phép 1,69 lần.

- Hàm lượng xianua trong các mẫu có xu hướng giảm dần từ mẫu nước thải gần bể mạ và bể rửa của cơ sở mạ (TO1, TO7, TO10, TO11) đến các mẫu lấy ở cống thải. Đặc biệt 02 mẫu TO13 và TO14 hàm lượng xianua rất nhỏ, đây là các mẫu lấy tại các mương nước thải - các mẫu càng xa nguồn thì càng được pha loãng nhiều hơn và càng có hàm lượng xianua thấp hơn.

3.4.4. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Đông Anh, thành phố Hà Nội

Kết quả đánh giá tổng thể về mức độ ô nhiễm xianua trong nước thải của công ty mạ tư nhân ở huyện Đông Anh, thành phố Hà Nội trong 03 năm (2013 ÷ 2015), được trình bày trên hình 3.23 (cụ thể ở phụ lục 8).



	ĐA1	ĐA2	ĐA3	ĐA4	ĐA5	ĐA6	ĐA7	ĐA8	ĐA9	ĐA10
Đ1-2013	0.128	0.096	0.052	0.075	4.062	2.578	1.025	3.215	1.252	0.856
Đ2-2013	0.252	0.098	0.045	0.055	4.355	2.463	1.000	3.127	1.237	0.872
Đ1-2014	0.182	0.067	0.042	0.062	4.213	2.125	0.982	3.200	1.230	0.865
Đ2-2014	0.115	0.055	0.037	0.048	4.192	2.328	1.215	3.105	1.050	0.800
Đ1-2015	0.112	0.067	0.045	0.000	4.234	2.312	1.005	3.037	1.125	0.855
Đ2-2015	0.100	0.048	0.040	0.012	4.126	2.147	1.112	3.015	0.987	0.800
CB-QCVN08	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
C max-QCVN 40	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108	0.108

Hình 3.23. Kết quả tổng hợp về hàm lượng xianua ở huyện Đông Anh, TP Hà Nội

Kết quả hình 3.22 cho thấy:

- Hàm lượng xianua trong mẫu nước thải thải tại công ty mạ tư nhân ở huyện Đông Anh, thành phố Hà Nội năm 2013 dao động từ 0,045 ÷ 4,355 mg/L. Có 8/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua vượt quá giới hạn cho phép, chiếm 80%; Hàm lượng trung bình đợt 1 là 1,334 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 1,350 mg/L; Trung bình cả năm 2013 là 1,342 mg/L.
- Năm 2014, hàm lượng xianua trong mẫu nước thải dao động từ 0,037 ÷ 4,213 mg/L; Hàm lượng trung bình đợt 1 là 1,2968 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 1,2945 mg/L; Trung bình cả năm là 1,2957 mg/L.
- Năm 2015, hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại công ty mạ tư nhân ở huyện Đông Anh, dao động từ 0 ÷ 4,234 mg/L; Hàm lượng trung bình đợt 1 là 1,279 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 1,239 mg/L; Trung bình cả năm 2015 là 1,259 mg/L.
- Kết quả phân tích năm 2015, hàm lượng xianua tại công ty mạ tư nhân ở ở huyện Đông Anh, thành phố Hà Nội có xu hướng giảm so với năm 2013 và 2014.
- Hàm lượng xianua trong mẫu nước ở huyện Đông Anh trong 03 năm (2013÷ 2015) dao động từ 0,0 ÷ 4,355 mg/L. Có 7/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua (từ 0,112 ÷ 4,355 mg/L) vượt quá giới hạn cho phép từ 1,04 ÷ 40,32 lần; Hàm lượng xianua trung bình trong 03 năm là 1,299 mg/L, vượt quá giới hạn cho phép 13,22 lần.
- Hàm lượng xianua trong các mẫu có xu hướng giảm dần từ mẫu nước thải gần bể mạ và bể rửa của cơ sở mạ (ĐA5, ĐA6, ĐA8) đến các mẫu lấy ở cống thải. Đặc biệt 02 mẫu ĐA3, ĐA3, ĐA4 và TO14 hàm lượng xianua nhỏ.
- Kết quả phân tích xianua trong 02 mùa (mùa khô - đợt 1; mùa mưa - đợt 2) về cơ bản là không dao động nhiều.

3.4.5. Đánh giá chung mức độ ô nhiễm xianua tại cơ sở mạ tại TP Hà Nội

Căn cứ vào kết quả quá trình thí nghiệm ta có thể đánh giá mức độ ô nhiễm xianua ở các huyện của thành phố Hà Nội ở cả hai mùa được trình bày ở bảng 3.32.

Bảng 3.32 . Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng xianua trong hai mùa ở Hà Nội

Mùa	Khoảng nồng độ CN^- (mg/L)	Trung bình (mg/L)	Số mẫu vượt QCVN
Mùa khô	0,037 ÷ 4,355	2,196	83/132; 62,9%
Mùa mưa	0,018 ÷ 4,192	2,105	55/132; 41,7%
Trung bình cả năm	2,150		

Kết quả trên bảng 3.32 cho thấy: Hàm lượng xianua trung bình trong các mẫu nước thải ở Hà Nội vào 02 mùa dao động từ 2,105 ÷ 2,196 mgCN^-/L. Trung bình theo năm là 2,150 mgCN^-/L. Hàm lượng xianua trong nước thải trong mùa khô cao hơn hàm lượng xianua trong mùa mưa. So sánh hàm lượng xianua trong nước thải ở thành phố Hà Nội qua cả hai đợt của cùng một năm chúng tôi thấy các mẫu lấy được hầu hết đều xuất hiện xianua. Trong cùng một năm, đợt 2 giảm hơn so với đợt 1 tuy nhiên giảm không đáng kể.

So sánh nồng độ xianua trong mẫu nước thải của một số cơ sở mạ kim loại thấy hàm lượng xianua trong nước thải tương đối lớn, một số mẫu có hàm lượng xianua vượt quá giá trị tối đa cho phép khi xả thải ra môi trường. Các mẫu nước thải của bể mạ kim loại hầu hết đều có hàm lượng xinua vượt quá giới hạn từ 2 đến 4,8 lần. Các mẫu lấy tại các sông hầu như chứa hàm lượng xinua thấp, đều nhỏ hơn 0,108 mg/L. Có từ 55 ÷ 83/132 số mẫu vượt giới hạn cho phép. Hầu hết hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải đều vượt quá giới hạn cho phép đối với nước thải công nghiệp và nước mặt. Đặc biệt nước thải tại cơ sở mạ có hàm lượng xianua vượt quá mức tới 40,8 lần so với nước thải công nghiệp (theo QCVN 40:2011/BTNMT) và vượt quá mức tới 130,3 so với tiêu chuẩn chất lượng nước mặt, loại B (QCVN 08: 2008/BTNMT). Toàn bộ lượng xả thải này được thải trực tiếp ra môi trường mà không qua xử lý sẽ ảnh hưởng đến sức khỏe của người dân, của các loại vật nuôi …Sau đó toàn bộ nguồn nước này sẽ chảy vào sông gây ô nhiễm.

Để kiểm tra phương pháp và độ tin cậy của kết quả phân tích, trong quá trình thực nghiệm chúng tôi đã gửi các mẫu nước thải của làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội đợt 1 năm 2014 phân tích tại Trung tâm nghiên cứu quan trắc và mô hình hóa môi trường (xem phụ lục).

Kết quả xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải bằng phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric được so sánh với phương pháp điện cực chọn lọc (SMEWW method 4500-CN-C:1995) được trình bày ở bảng 3.33.

Bảng 3.33. Kết quả so sánh phương pháp xác định hàm lượng xianua (CN^-)bằng phương pháp đo quang và phương pháp điện cực chọn lọc

STT	Kí hiệu mẫu	Hàm lượng xianua (mg/L)		
		Bằng phương pháp đo quang	**Bằng phương pháp điện cực chọn lọc**	$d_i = C_{1i} - C_{2i}$
1	TO1	0,408	0,400	0,008
2	TO2	0,135	0,135	0,000
3	TO3	0,057	0,048	0,009
4	TO4	0,170	0,170	0,000
5	TO5	0,118	0,110	0,008
6	TO6	0,063	0,030	0,033
7	TO7	0,373	0,400	-0,027
8	TO8	0,256	0,250	0,006
9	TO9	0,083	0,050	0,033
10	TO10	0,521	0,535	-0,014
11	TO11	0,382	0,340	0,042
12	TO12	0,042	0,020	0,022
13	TO13	0,064	0,050	0,014
14	TO14	0,022	0,020	0,002
			$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{N}$	$9,71.10^{-3}$

Kết quả trên bảng 3.33 cho thấy: Cả 2 phương pháp xác định hàm lượng xianua đều chỉ ra có 7/14 các mẫu nước tại làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai, thành phố Hà Nội (đợt 1 – năm 2014) hàm lượng xianua vượt giới hạn cho phép khi so với QCVN 40:2011/BTNMT (cột B).

Phương pháp điện cực cho kết quả phân tích xác định hàm lượng xianua khá tương đồng so với phương pháp đo quang.

- **Đánh giá hai phương pháp bằng chuẩn Student**

Để so sánh hai phương pháp xác định hàm lượng xianua, chúng tôi sử dụng phân bố Student cho trường hợp các tập số liệu liên quan đôi một.

So sánh $\bar{d}$ với 0:

Giả thiết H_0, $\bar{d} \equiv 0$: $\bar{d} \neq 0$ là do nguyên nhân ngẫu nhiên.

H_a, $\bar{d} \neq 0$: $\bar{d} \neq 0$ là do nguyên nhân không ngẫu nhiên.

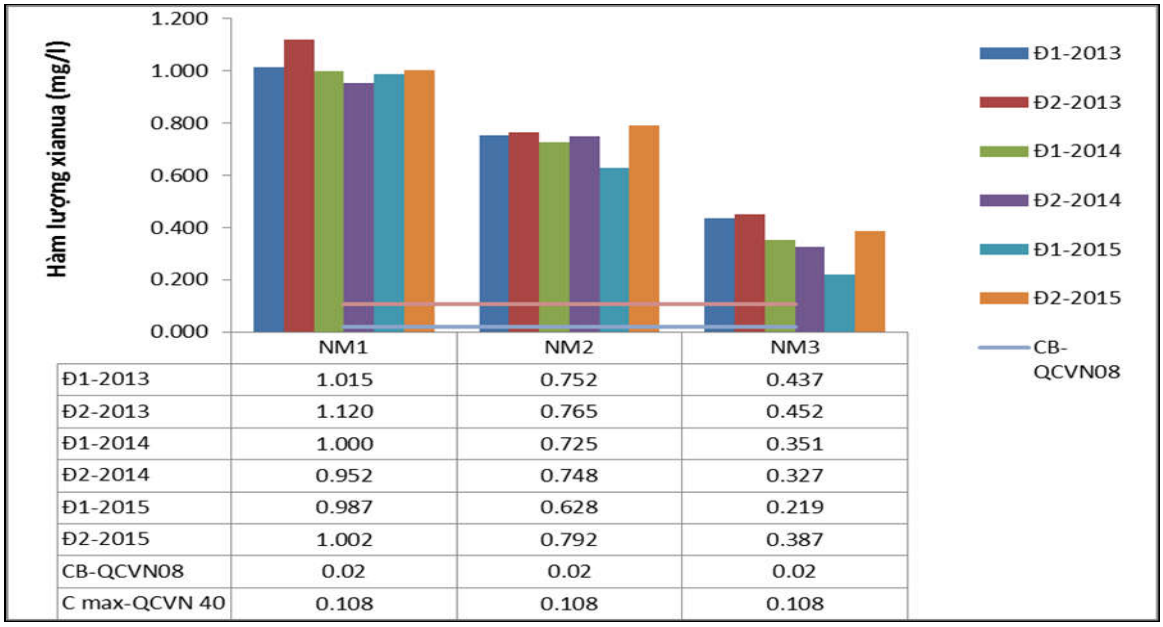
$$t_{tn} = \frac{|\bar{d} - 0|}{s_{\bar{d}}} = \frac{9,71.10^{-3}}{4,96.10^{-3}} = 1,96 < t_{0,95}^{13} = 2,16 .$$

Chấp nhận giả thiết H_0, bác bỏ giả thiết H_a.

Kết luận: Hai phương pháp cho kết quả phù hợp với nhau. Kết quả phân tích bằng phương pháp điện cực chọn lọc cho kết quả tương đồng so với phương pháp đo quang được lựa chọn làm phương pháp xác định xianua của đề tài. Điều đó khẳng định phương pháp mà luận án lựa chọn có độ tin cậy cao.

3.4.6. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên

Kết quả xác định hàm lượng xianua của các mẫu nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên năm 2013 ÷ 2015 được trình bày trên hình 3.24 (cụ thể ở phụ lục 8).



	NM1	NM2	NM3
Đ1-2013	1.015	0.752	0.437
Đ2-2013	1.120	0.765	0.452
Đ1-2014	1.000	0.725	0.351
Đ2-2014	0.952	0.748	0.327
Đ1-2015	0.987	0.628	0.219
Đ2-2015	1.002	0.792	0.387
CB-QCVN08	0.02	0.02	0.02
C max-QCVN 40	0.108	0.108	0.108

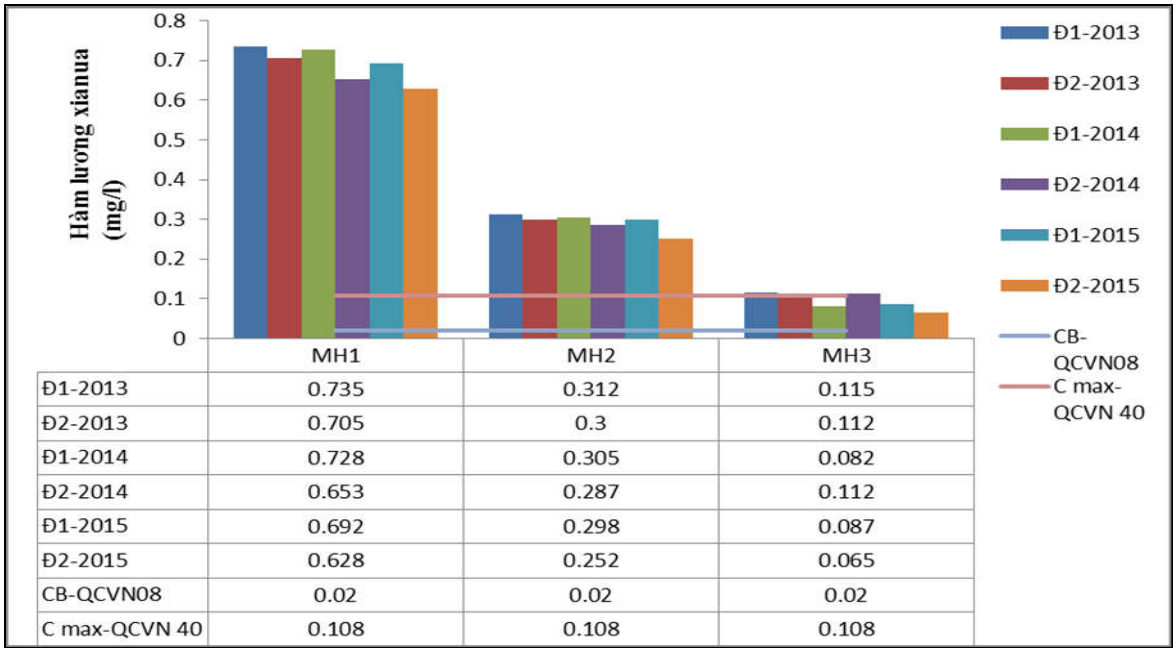
Hình 3.24. Kết quả tổng hợp về hàm lượng CN^- ở bãi vàng Ngân Me, Thái Nguyên

Kết quả trên hình 3.24 cho thấy:

- Hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên năm 2013 dao động từ 0,437 ÷ 1,120 mg/L. Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,779 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,735 mg/L; Trung bình cả năm là 0,757 mg/L.
- Năm 2014, hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Ngân Me, dao động từ 0,327 ÷ 1,0 mg/L. Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,692 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,676 mg/L; Trung bình cả năm là 0,684 mg/L. Kết quả giảm so với năm 2013
- Năm 2015, hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Ngân Me, dao động từ 0,219 ÷ 1,002 mg/L. Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,727 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,611 mg/L; Trung bình cả năm là 0,669 mg/L. Kết quả giảm so với năm 2014.
- Hàm lượng xianua trong mẫu nước từ các bãi khai thác vàng ở bãi vàng Ngân Me, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên trong 03 năm (2013÷ 2015) khá cao, dao động từ 0,219 ÷ 1,120 mg/L. Có 3/3 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua vượt quá giới hạn cho phép từ 2,03 ÷ 10,37 lần. Hàm lượng xianua trung bình trong 03 năm là 0,703 mg/L, vượt quá giới hạn cho phép 6,51 lần.
- Hàm lượng xianua trong các mẫu có xu hướng giảm dần từ mẫu nước thải gần đầu nguồn của bãi khai thác vàng (NM1) đến các mẫu lấy ở xa nguồn thải (NM3). Các mẫu càng xa nguồn thì càng được pha loãng nhiều hơn và càng có hàm lượng xianua thấp hơn.

3.4.7. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên

Kết quả xác định hàm lượng xianua của các mẫu nước thải tại bãi vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên từ năm 2013 ÷ 2015 được trình bày trên hình 3.25 (cụ thể ở phụ lục 8).



	MH1	MH2	MH3
Đ1-2013	0.735	0.312	0.115
Đ2-2013	0.705	0.3	0.112
Đ1-2014	0.728	0.305	0.082
Đ2-2014	0.653	0.287	0.112
Đ1-2015	0.692	0.298	0.087
Đ2-2015	0.628	0.252	0.065
CB-QCVN08	0.02	0.02	0.02
C max-QCVN 40	0.108	0.108	0.108

Hình 3.25. Kết quả tổng hợp về hàm lượng CN⁻ ở bãi vàng Mỹ Hòa, Thái Nguyên

Kết quả trên hình 3.25 cho thấy:

- Hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên năm 2013 dao động từ 0,112 ÷ 0,735 mg/L. Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,387 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,372 mg/L; Trung bình cả năm là 0,379 mg/L.
- Năm 2014, hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Mỹ Hòa, dao động từ 0,082 ÷ 0,728 mg/L. Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,372 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,345 mg/L; Trung bình cả năm là 0,358 mg/L. Kết quả giảm so với năm 2013.
- Năm 2015, hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Mỹ Hòa, dao động từ 0,065 ÷ 0,692 mg/L. Có 2/3 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua vượt quá giới hạn cho phép, chiếm 66,7%. Hàm lượng trung bình đợt 1 là 0,359 mg/L; hàm lượng trung bình đợt 2 là 0,333 mg/L; Trung bình cả năm là 0,346 mg/L. Kết quả giảm so với năm 2013 và 2014.
- Hàm lượng xianua trong mẫu nước từ các bãi khai thác vàng ở bãi vàng Mỹ Hòa, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên trong 03 năm (2013÷ 2015) khá cao, dao động từ 0,065 ÷ 0,735 mg/L. Có 2/3 vị trí lấy mẫu (0,252 ÷ 0,735 mg/L) có hàm lượng xianua vượt quá giới hạn cho phép từ 2,33 ÷ 6,81 lần. Hàm lượng xianua trung bình trong 03 năm là 0,361 mg/L, vượt quá giới hạn cho phép 3,34 lần.
- Hàm lượng xianua trong các mẫu có xu hướng giảm dần từ mẫu nước thải gần đầu nguồn của bãi khai thác vàng (MH1) đến các mẫu lấy ở xa nguồn thải (MH3). Các

mẫu càng xa nguồn thì càng được pha loãng nhiều hơn và càng có hàm lượng xianua thấp hơn.

3.4.8. Đánh giá chung mức độ ô nhiễm xianua tại khu vực khai thác vàng ở bãi vàng Ngân Me và Mỹ Hòa, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên

Căn cứ vào kết quả quá trình thí nghiệm ta có thể đánh giá mức độ ô nhiễm xianua tại 02 bãi khai thác vàng thuộc huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên ở cả hai mùa: mùa khô và mùa mưa. Kết quả được trình bày ở bảng 3.34.

Bảng 3.34. Tổng hợp kết quả phân tích hàm lượng xianua trong hai mùa ở Thái Nguyên

Mùa	Khoảng nồng độ CN^- (mg/L)	Trung bình (mg/L)	Số vị trí vượt QCVN
Mùa khô	0,082 ÷ 1,120	0,601	16/18; 88,9%
Mùa mưa	0,065 ÷ 1,015	0,540	16/18; 88,9%
Trung bình cả năm	0,5705		

Sau khi lấy mẫu và tiến hành phân tích nước thải tại khu vực làm vàng ở bãi vàng Ngân Me và bãi vàng xóm Mỹ Hòa. Chúng tôi nhận thấy hàm lượng xianua ở đây đều vượt quá mức cho phép đối với nước thải công nghiệp và vượt rất nhiều lần cho phép đối với nước mặt. Đặc biệt nước thải tại bãi vàng xóm Mỹ Hòa có hàm lượng xianua vượt quá mức tới 10 lần so với nước thải công nghiệp (theo QCVN 40: 2011/BTNMT) và vượt quá mức tới 27 so với tiêu chuẩn chất lượng nước mặt, loại B (QCVN 08: 2008/BTNMT). Toàn bộ lượng xả thải này được thải trực tiếp ra môi trường mà không qua xử lý sẽ ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe của người dân, của các loại vật nuôi như trâu, bò, vịt…Sau đó toàn bộ nguồn nước này sẽ chảy vào một con suối nhỏ khoảng hơn 20km rồi đổ trực tiếp ra sông Cầu gây ô nhiễm.

3.4.9. Đề xuất quy trình phân tích xác định hàm lượng xianua trong nước bằng phương pháp đo quang

Sau quá trình nghiên cứu khảo sát các điều kiện tối ưu cho quá trình tạo màu giữa xianua và các thuốc thử; quá trình xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải, chúng tôi đề xuất quy trình phân tích xianua (bố cục theo TCVN) như sau:

1. Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn quy định phương pháp xác định hàm lượng xianua trong nước thải từ 0,01 đến 0,30 mgCN^-/L.

2. Các quy định chung

Trong nước thải, hàm lượng xianua được coi là tổng xinua là toàn bộ các hợp chất chứa nhóm CN^-. Xianua bao gồm tất cả các dạng tồn tại của xianua: xianua hữu cơ, xianua trong phức chất, xianua liên kết với kim loại đơn giản và xianua tự do.

Các hóa chất sử dụng là hóa chất đạt tiêu chuẩn tinh khiết hóa học hoặc tinh khiết phân tích. Nước cất hai lần đạt tiêu chuẩn phân tích.

3. Nguyên tắc

Xác định hàm lượng xianua bằng phương pháp trắc quang, dựa trên quá trình: Xianua bị oxi hóa thành xianclorua bằng cloramin T ở pH < 8 (để không xảy ra sự thủy phân).

Xianclorua kết hợp với thuốc thử pyridin- pyrazolon tạo hợp chất màu xanh và có cực đại hấp thụ ở bước sóng 614 nm.

Hoặc: Xianclorua kết hợp với thuốc thử pyridin-barbituric tạo hợp chất màu tím hồng và có cực đại hấp thụ ở bước sóng 578 nm.

Dung dịch mẫu môi trường được hấp thụ từ hệ thống chưng cất chuyên dụng

4. Cản trở

- Các chất oxi hóa: Nếu trong mẫu có chất oxi hóa, cần xử lý ngay khi lấy mẫu. Loại bỏ bằng cách thêm 0,6 g axit ascorbic cho 1000 mL mẫu.
- Sulfua: loại bỏ bằng cách cho thêm bột chì cacbonat.
- Các yếu tố khác: tiến hành chưng cất trước khi xác định xianua.

5. Hóa chất và thiết bị

5.1.Hóa chất và thuốc thử:

- Dung dịch đệm photphat ($H_2PO_4^-$ - HPO_4^{2-}): được pha trộn bởi dung dịch NaH_2PO_4 1M và dung dịch Na_2HPO_4 1M theo các tỉ lệ khác nhau để thu được dung dịch có pH thích hợp.
- Dung dịch cloramin T 1%: Hòa tan 1 g cloramin T ($C_7H_7ClNNaO_2S.3H_2O$) trong 100 mL nước cất và bảo quản lạnh cho đến lúc sử dụng. Cần phải pha mới hàng ngày.
- Thuốc thử pyridin-pyrazolon, được điều chế từ:

Dung dịch bão hòa mono - pyrazolon: Thêm vào 0,25g 3-metyl-1-phenyl-2-pyrazoline-5-one, vào 50 mL nước cất, đun nóng tới 60°C và khuấy đều, làm mát đến nhiệt độ phòng. Lọc thu lấy dung dịch (dung dịch a).

Dung dịch bis - pyrazolon: Hòa tan 0,01 gam 3,3′-Dimethyl-1,1′-diphenyl-(4,4′-bi-2-pyrazoline)-5,5′-dione trong 10 mL pyridin, C_5H_5N, Lọc thu lấy dung dịch (dung dịch b).

Trộn dung dịch a với dung dịch b và khuấy đều cho đến khi thu được dung dịch đồng nhất. Thuốc thử này (dung dịch pyridin-pyrazolon) tồn tại ở trạng thái

lỏng, dung dịch có màu hồng nhạt nhưng không ảnh hưởng đến màu của phức, nếu sử dụng trong vòng 24h từ khi chuẩn bị.

- Thuốc thử pyridin – barbituric: Cân 15 g axit barbituric cho vào bình định mức 250 mL, thêm nước cất (~ 100 mL) tráng thành bình và làm ướt axit barbituric. Thêm 75 mL pyridin C_5H_5N, lắc đều. Thêm tiếp 15 mL HCl đặc, lắc trộn cho tới khi axit barbituric tan hết, dung dịch từ màu trắng đục chuyển sang vàng nhạt rồi thêm nước cất tới 250 mL, lắc đều. Thuốc thử này cũng tồn tại ở trạng thái lỏng, dung dịch ổn định trong khoảng 6 tháng ở điều kiện mát, trong tối.
- Dung dịch xianua gốc 1000 mg CN^-/L: Hòa tan 0,1885 g NaCN và 0,2g KOH pha với nước cất và định mức vào bình định mức 100 mL. Dung dịch CN^- chuẩn hóa bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,0192M, với chỉ thị Rodamin.
- Dung dịch CN^- chuẩn làm việc: 2 mgCN^-/L, đều được pha loãng từ dung dịch gốc 1000 mg CN^-/L.
- Dung dịch NaOH 1,25 M: Hòa tan 50g NaOH trong nước và định mức đến 1000 mL.
- Dung dịch H_2SO_4 9M: Hòa tan 500mL H_2SO_4 đặc trong nước và định mức đến 1000 mL.
- Dung dịch $MgCl_2$: Hòa tan 510g $MgCl_2.6H_2O$ trong nước và định nức đến 1000 mL.

5.2. Thiết bị

- Bộ chưng cất xianua (KCM) của hãng Behr (Đức) sản xuất.
- Máy đo pH meter HM - 25R do TOA Nhật Bản sản xuất.
- Máy nước cất 2 lần của hãng Bibby do Anh sản xuất.
- Máy quang phổ tử ngoại khả kiến UV- Vis Biochrom Libra S60 do Anh sản xuất.

6. Cách tiến hành

6.1. Xây dựng đường chuẩn

- Chuẩn bị 10 bình định mức 50 mL. Dùng hút pipet hút 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 và 5,0 mL dung dịch chuẩn làm việc có nồng độ 2 mgCN^-/L.

- Thêm lần lượt vào các bình định mức: 0,3 mL cloramin T , lắc đều, để yên 3 phút; thêm tiếp 3,0 mL dung dịch thuốc thử pyridin - pyrazolon; điều chỉnh pH từ 6,91 ± 0,45, định mức đến 50 mL. Đợi màu phát triển ổn định (sau ~ 20 ÷ 30 phút), đo độ hấp thụ quang A của loạt dung dịch màu trên máy quang phổ ở bước sóng λ =614 nm.
- Hoặc: 0,5 mL cloramin T, lắc đều, để yên 3 phút; thêm 2,5 mL dung dịch thuốc thử pyridin - barbituric; điều chỉnh pH từ 6,13± 0,29, định mức đến 50 mL. Đợi màu phát triển ổn định (sau ~ 20 ÷ 30 phút), đo độ hấp thụ quang A của loạt dung dịch màu trên máy quang phổ ở bước sóng λ = 580 nm.

- Mẫu trắng gồm tất cả các thành phần như trên nhưng không có xianua.
- Dựng đồ thị của độ hấp thụ quang vào hàm lượng xianua của dung dịch, theo đơn vị $mgCN^-/L$. Mối liên hệ giữa độ hấp thụ quang và nồng độ tuyến tính.

6.2. Xác định xianua mẫu môi trường

- Lấy chính xác V_m = 250 mL mẫu nước thải đã qua lọc, chuyển vào bình cầu chịu nhiệt có nhánh dung tích 500 mL (bình cất) của thiết bị chưng cất chuyên dụng.
- Lấy chính xác 5 mL dung dịch NaOH 1,25M chuyển vào bình hấp thụ (đảm bảo dư).
- Mở khóa K ở bình cất để thêm rất từ từ 25mL dung dịch H_2SO_4 9M vào bình cất nhằm axit hóa mẫu, giải phóng xianua dưới dạng hơi HCN. Đun sôi nhẹ dung dịch trong bình cất, thêm tiếp10 mL $MgCl_2$ qua khóa K. Mở máy hút không khí (với tốc độ 1,5 lít/phút) cất và hấp thụ hơi HCN vào bình hấp thụ trong thời gian t = 60 phút.
- Dừng cất, chuyển toàn bộ dung dịch trong bình hấp thụ và nước rửa vào bình định mức 50mL, thêm nước cất gần đến vạch. Thêm tiếp từng giọt HCl 0,1M vào để trung hòa xút dư và điều chỉnh pH trong bình đến pH tối ưu. Cuối cùng định mức đến vạch (gọi là dung dịch X, V_X = 50mL).
- Chuẩn bị 5 bình định mức V = 50 mL, lấy vào mỗi bình v_0 = 5 mL dung dịch X. Thêm lần lượt các hóa chất như ở bước xây dựng đường chuẩn
- Đo độ hấp thụ quang loạt dung dịch màu trên máy quang phổ tại bước sóng tối ưu. Dung dịch nền chuẩn bị tương tự nhưng không chứa CN^-. Từ các kết quả thu được, xử lý thống kê tìm được giá trị nồng độ C_{CN-} (mg/L).

7. Tính kết quả

Từ giá trị nồng độ xác định được theo đường chuẩn trong bình định mức V là C (mg/L). Nồng độ xianua C_{CN-} (mg/L) trong mẫu phân tích V_m được tính theo công thức sau:

$$C_{CN^-} = \frac{C.V.V_X}{v_0.V_m} \quad (mg/L)$$

Trong đó:

C_{CN-} = nồng độ xianua trong mẫu nước phân tích (V_m = 250 mL), mg/L.

C = nồng độ xianua trong bình tạo màu (V =50mL), mg/L.

V_X = Dung dịch dung dịch hấp thụ được định mức vào bình định mức 50mL.

V = Thể tích dung dịch trong các bình tạo phản ứng màu = 50mL.

v_0 = Thể tích dung dịch X lấy để tạo phản ứng màu = 5mL.

V_m = Thể tích mẫu nước thải đem phân tích, mL.

3.5. KẾT QUẢ XỬ LÝ XIANUA TRONG NƯỚC THẢI MẠ KIM LOẠI

3.5.1. Kết quả xử lý xianua bằng phương pháp hóa học

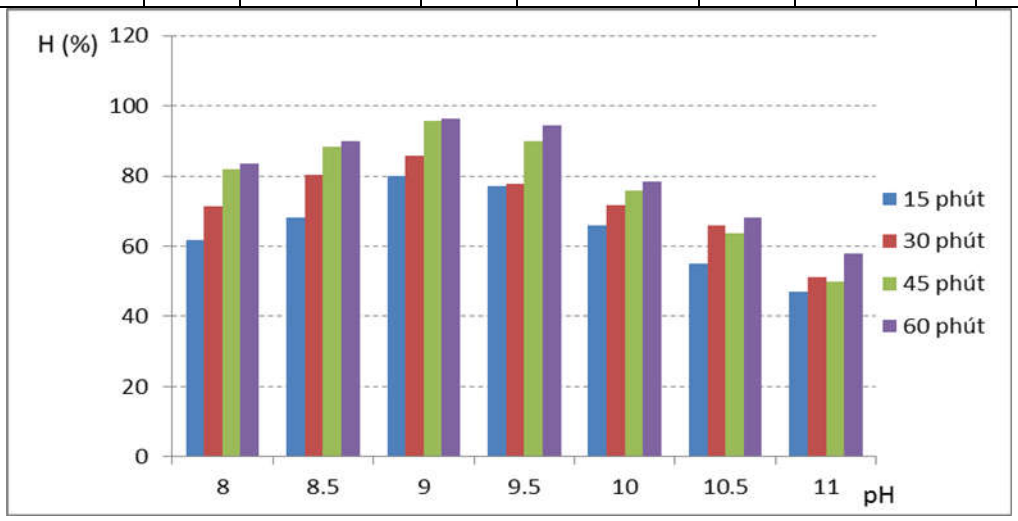
3.5.1.1. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý xianua bằng phương pháp hóa học

a. Ảnh hưởng của pH

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến phản ứng xử lý xianua (dựa vào hiệu suất xử lý H%) được trình bày trên bảng 3.35 và hình 3.26. (Nồng độ dung dịch CN^- ban đầu bằng 10 mg/L).

Bảng 3.35. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý xianua

pH	15 phút		30 phút		45 phút		60 phút	
	C_{CN^-} sau xử lý (mg/L)	H (%)	C_{CN^-} sau xử lý (mg/L)	H (%)	C_{CN^-} sau xử lý (mg/L)	H (%)	C_{CN^-} sau xử lý (mg/L)	H (%)
8,01	3,84	61,6	2,85	71,5	1,80	82,0	1,65	83,5
8,45	3,18	68,2	1,98	80,2	1,17	88,3	1,00	90,0
9,05	1,99	80,1	1,42	85,8	0,44	95,6	0,38	96,2
9,54	2,28	77,2	2,23	77,7	1,00	90,0	0,57	94,3
10,03	3,40	66,0	2,83	71,7	2,43	75,7	2,17	78,3
10,47	4,51	54,9	3,42	65,8	3,63	63,7	3,20	68,0
10,99	5,31	46,9	4,88	51,2	5,00	50,0	4,20	58,0



Hình 3.26. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý xianua

Kết quả trên bảng 3.35 và hình 3.26 cho thấy:

Khi thời gian xử lý thay đổi từ 15 ÷ 60 phút, hiệu suất xử lý xianua tăng lên. Giá trị pH có ảnh hưởng quan trọng đến quá trình xử lý, cụ thể là:

- Trong khoảng pH = 8,01 ÷ 9,05, hiệu suất xử lý tăng lên (H = 61,6 ÷ 96,2%).
- Trong khoảng pH = 9,05 ÷ 9,54, hiệu suất xử lý đạt cao nhất (H = 77,2 ÷ 96,2%).
- Trong khoảng pH = 9,54 ÷ 10,99 thì hiệu suất phản ứng oxy hóa xianua trong nước giảm đi. Điều này là do: khi pH càng tăng, ion Cu^{2+} bị kết tủa dưới dạng $Cu(OH)_2$, do đó vai trò xúc tác của Cu^{2+} giảm, dẫn đến hiệu suất xử lý giảm.

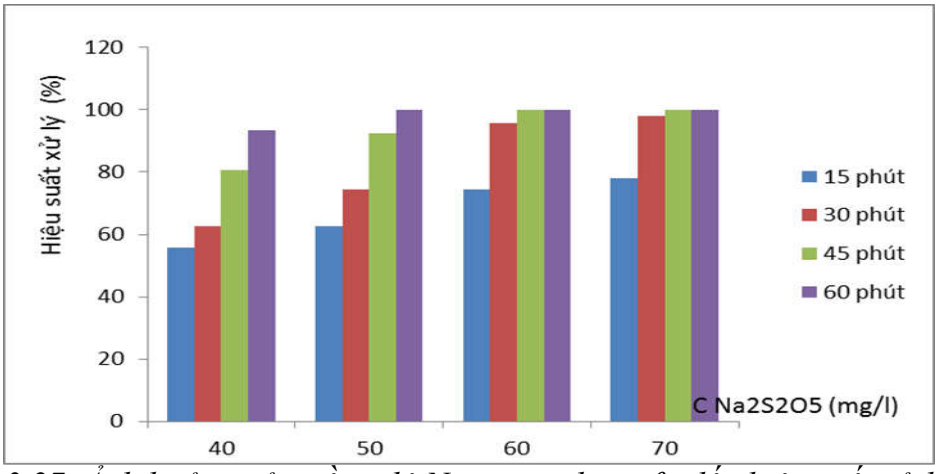
Như vậy, chúng tôi chọn khoảng pH tốt nhất cho quá trình xử lý xianua là 9,05 ÷ 9,54.

b. Ảnh hưởng của nồng độ natri metabisunfit

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ $Na_2S_2O_5$ đến quá trình xử lý xianua được trình bày trong bảng 3.36 và hình 3.27.

Bảng 3.36. Ảnh hưởng của nồng độ $Na_2S_2O_5$ đến hiệu suất xử lý xianua

C_{S2O5} (mg/L)	Tỉ lệ mol $\frac{n_{S_2O_5^{2-}}}{n_{CN^-}}$	15 phút		30 phút		45 phút		60 phút	
		C_{CN^-} sau xử lý (mg/L)	H (%)	C_{CN^-} sau xử lý (mg/L)	H (%)	C_{CN^-} sau xử lý (mg/L)	H (%)	C_{CN^-} sau xử lý (mg/L)	H (%)
40	1,39/3,85 = 0,73/2	4,43	55,7	3,75	62,5	1,92	80,8	0,65	93,5
50	1,74/3,85 = 0,90/2	3,75	62,5	2,57	74,3	0,75	92,5	0,0	100
60	2,08/3,85 = 1,07/2	2,55	74,5	0,44	95,6	0,0	100	0,0	100
70	2,43/3,85 = 1,26/2	2,20	78,0	0,20	98,0	0,0	100	0,0	100



Hình 3.27. Ảnh hưởng của nồng độ Natri metabisunfit đến hiệu suất xử lý CN^-

Kết quả trên bảng 3.36 và hình 3.27 cho thấy:

Khi thời gian xử lý tăng từ 15 ÷ 60 phút, hiệu suất xử lý xianua tăng lên.

- Với dung dịch $Na_2S_2O_5$ 40mg/L: hiệu suất H = 55,7% ÷ 93,5%.
- Với dung dịch $Na_2S_2O_5$ 50mg/: hiệu suất H = 62,5% ÷ 100%.
- Với dung dịch $Na_2S_2O_5$ 60mg/L: hiệu suất H = 74,5% ÷ 100%.
- Với dung dịch $Na_2S_2O_5$ 70mg/L: hiệu suất H = 78,0% ÷ 100%.

Theo dõi phản ứng oxy hóa xianua tại các thời điểm, khi tăng nồng độ natri metabisunfit từ 40 ÷ 70mg/L thì hiệu suất xử lý xianua tăng lên.

- Với thời gian xử lý: t = 15 phút: hiệu suất H = 55,7% ÷ 78,0%.
- Với thời gian xử lý: t = 30 phút: hiệu suất H = 62,5% ÷ 98,0%
- Với thời gian xử lý: t = 45 phút: hiệu suất H = 80,8% ÷ 100%.
- Với thời gian xử lý: t = 60 phút: hiệu suất H = 93,5% ÷ 100%.

Như vậy, khi xử lý 100mL dung dịch CN^- (C_{CN} = 10mg/L), bằng 50mL dung dịch $Na_2S_2O_5$ 60mg/L, ứng với tỉ lệ mol $\frac{n_{S_2O_5^{2-}}}{n_{CN^-}} = \frac{1,07}{2}$ (tỉ lệ lí thuyết là $\frac{1}{2}$ theo phản ứng 1.77), đảm bảo đủ dư $Na_2S_2O_5$. Đặc biệt, với dung dịch $Na_2S_2O_5$ (≥ 60mg/L, chỉ cần xử lý 45 phút đã đạt hiệu suất H = 100%.

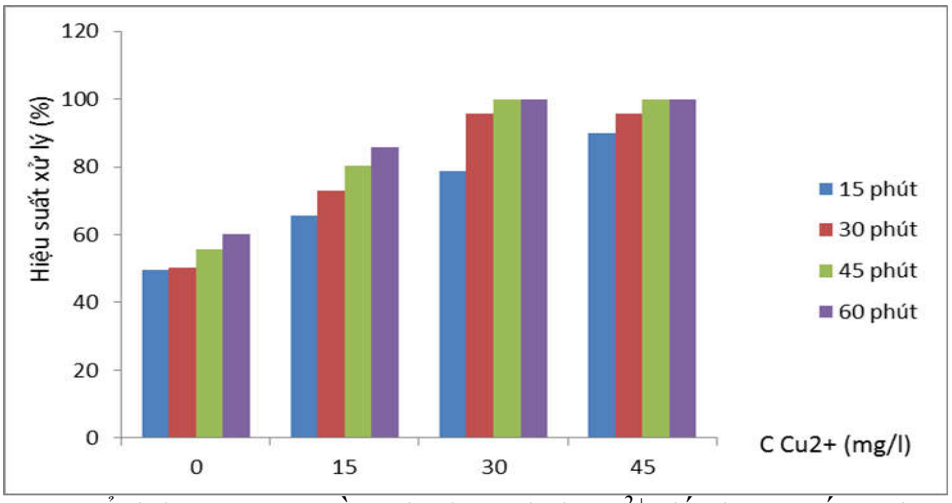
Tóm lại, chúng tôi chọn dung dịch $Na_2S_2O_5$ (60 mg/L) để xử lý xianua và đảm bảo tỉ lệ mol: $\frac{n_{S_2O_5^{2-}}}{n_{CN^-}} = \frac{1,07}{2}$, thời gian xử lý 45 phút.

c. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cu^{2+}

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của xúc tác Cu^{2+} đến quá trình xử lý xianua được trình bày trong bảng 3.37 và hình 3.28:

Bảng 3.37. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của xúc tác Cu^{2+} đến hiệu suất xử lý xianua

C_{Cu2+} (mg/L)	15 phút		30 phút		45 phút		60 phút	
	C_{CN-} sau xử lý (mg/L)	H (%)	C_{CN-} sau xử lý (mg/L)	H (%)	C_{CN-} sau xử lý (mg/L)	H (%)	C_{CN-} sau xử lý (mg/L)	H (%)
0	5,05	49,5	4,98	50,2	4,42	55,8	4,00	60,0
15	3,43	65,7	2,69	73,1	1,98	80,2	1,43	85,7
30	2,14	78,6	0,44	95,6	0,0	100	0,0	100
45	1,00	90,0	0,43	95,7	0,0	100	0,0	100



Hình 3.28. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch Cu^{2+} đến hiệu suất xử lý xianua

Kết quả trong bảng 3.37 và hình 3.28 cho thấy:

Khi tăng thời gian phản ứng từ 15 ÷ 60 phút, hiệu suất xử lý tăng.

- Khi không sử dụng dung dịch Cu^{2+}: chỉ đạt hiệu suất H = 49,5 ÷ 60,0%.
- Khi sử dụng dung dịch Cu^{2+} 10 mg/L: hiệu suất H = 65,7 ÷ 85,7%.
- Khi sử dụng dung dịch Cu^{2+} 30 mg/L: hiệu phản H = 78,6 ÷ 100%.
- Khi sử dụng dung dịch Cu^{2+} 45 mg/L: hiệu suất H = 90,0 ÷ 100%.

Theo dõi phản ứng oxy hóa xianua ở các thời điểm ta thấy khi tăng nồng độ tác nhân Cu^{2+} từ 0 ÷ 45mg/L, hiệu quả xử lý càng tăng.

- Với thời gian xử lý: t = 15 phút: hiệu suất H = 49,5 ÷ 90,0%
- Với thời gian xử lý: t = 30 phút: hiệu suất H = 50,2 ÷ 88,98%
- Với thời gian xử lý: t = 45 phút: hiệu suất H = 55,8 ÷ 100%
- Với thời gian xử lý: t = 60 phút: hiệu suất H = 60,0 ÷ 100%

Như vậy, khi sử dụng nồng độ $Cu^{2+} \geq 30$mg/L, thời gian xử lí t ≥ 45 phút, hiệu suất phản ứng oxy hóa xianua đạt 100%.

Điều này có thể được giải thích: khi sử dụng tác nhân Cu^{2+} làm xúc tác sẽ thúc đẩy phản ứng oxi hóa, Cu^{2+} tạo phức với CN^- trong nước thải tạo phức đồng xianua, sau đó sẽ phản ứng với $Na_2S_2O_5$:

$$[Cu(CN)_2]^- + Na_2S_2O_5 + 2O_2 + H_2O \rightarrow Cu^+ + 2CNO^- + Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

Ion Cu^+ sinh ra sẽ phản ứng với SO_2 tái tạo thành Cu^{2+}.

$$2Cu^+ + SO_2 + O_2 \rightarrow 2Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

Cu^{2+} lại tiếp tục xúc tác cho phản ứng oxy hóa xianua trong nước, tăng tốc độ phản ứng và tăng hiệu suất xử lí xianua. Chúng tôi chọn nồng độ Cu^{2+} tối ưu cho phản ứng xử lý xianua là 30 mg/L.

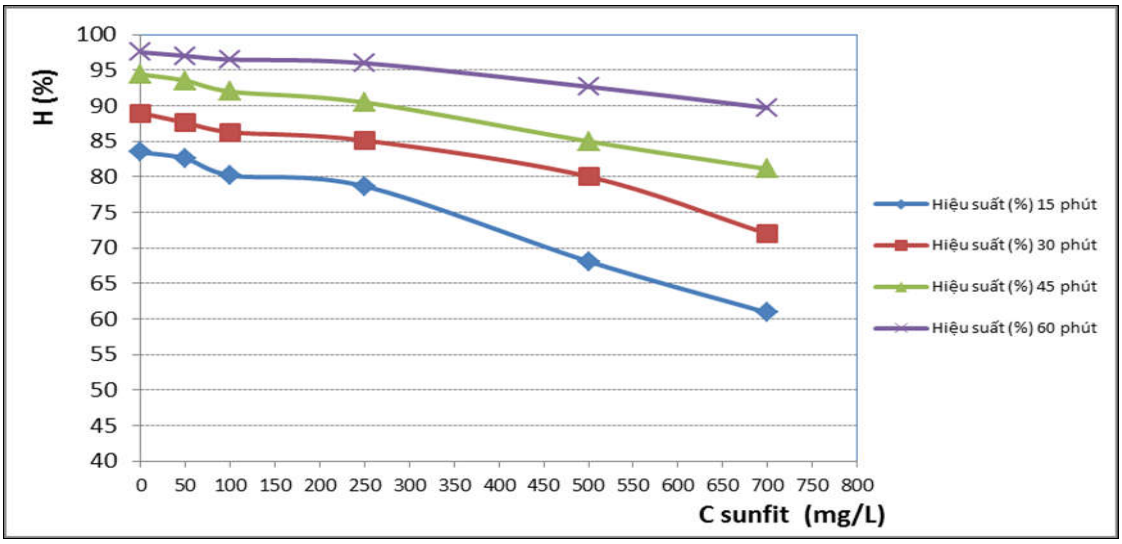
d. Ảnh hưởng của các ion khác đến khả năng xử lý xianua

- *Ảnh hưởng của ion sunfit*

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion sunfit đến hiệu suất xử lý xianua tại các thời điểm khảo sát khác nhau được trình bày trên bảng 3.38 và hình 3.29.

Bảng 3.38. Ảnh hưởng của nồng độ sunfit đến hiệu suất xử lý xianua

$C_{SO_3^{2-}}$ (mg/L)	Hiệu suất (%)			
	15 phút	30 phút	45 phút	60 phút
0	83,47	88,98	94,42	97,54
50	82,59	87,62	93,54	97,02
100	80,21	86,30	92,00	96,52
250	78,68	85,12	90,47	96,00
500	68,12	80,05	85,00	92,68
700	60,89	72,00	81,12	89,72



Hình 3.29. Ảnh hưởng của nồng độ sunfit đến hiệu suất phản ứng xử lý xianua

Kết quả trên bảng 3.38 và hình 3.29 cho thấy:

- Khi thời gian xử lí tăng từ 15 ÷ 60 phút, hiệu suất xử lí xianua tăng.
- Tại thời gian bằng 45 phút, khi nồng độ sunfit thấp: $C_{SO_3^{2-}}$ = 0 ÷ 250 mg/L: hiệu suất xử lí xianua giảm chậm từ : 94,42 ÷ 90,47%.
- Tại thời gian bằng 45 phút, khi nồng độ sunfit $C_{SO_3^{2-}}$ = 500 ÷ 700 mg/L: hiệu suất xử lí xianua giảm mạnh hơn từ: 85,00% ÷ 81,12%.

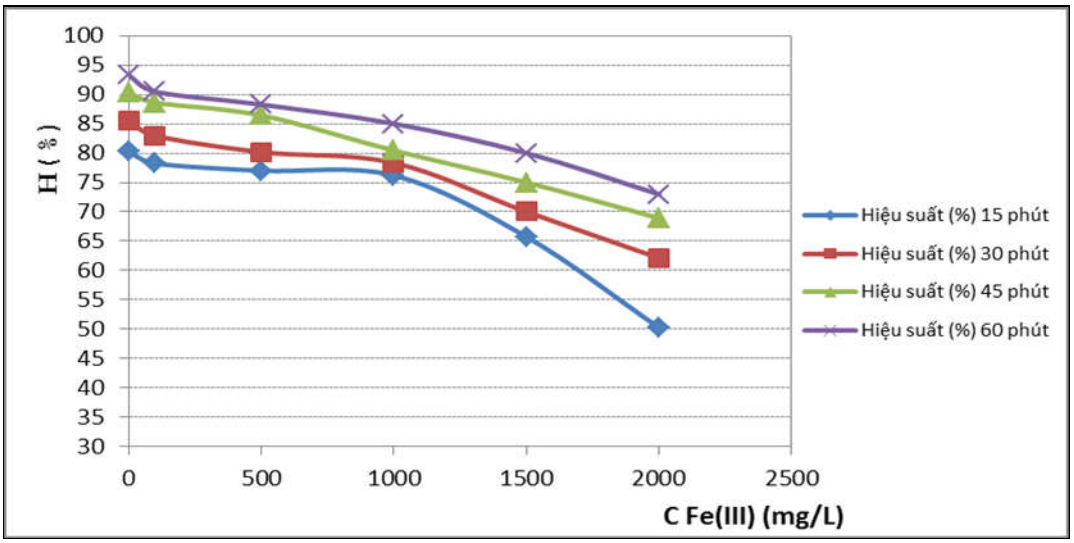
Khi nồng độ $C_{SO_3^{2-}}$ = 250 mg/L, thời gian 45 phút hiệu suất phản ứng xử lí xianua đảm bảo sai số 10%. Chúng tôi chọn $C_{SO_3^{2-}=250\ mg/L}/C_{CN-=10\ mg/L}$ là nồng độ ion sunfit ảnh hưởng đến phản ứng xử lí xianua.

- *Ảnh hưởng của ion Fe^{3+}*

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion Fe^{3+} đến hiệu suất phân hủy xianua tại các thời điểm khảo sát khác nhau được trình bày trên bảng 3.39 và hình 3.30.

Bảng 3.39. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{3+} đến hiệu suất xử lý xianua

$C_{Fe^{3+}}$ (mg/L)	Hiệu suất (%)			
	15 phút	30 phút	45 phút	60 phút
0	80,27	85,47	90,25	93,27
100	78,25	82,95	88,58	90,45
500	77,00	80,16	86,42	88,26
1000	76,20	78,34	80,45	85,00
1500	65,74	70,00	75,00	80,00
2000	50,25	62,12	68,92	72,98



Hình 3.30. Ảnh hưởng của nồng độ Fe^{3+} đến hiệu suất xử lý xianua

Kết quả trên bảng 3.39 và hình 3.30 cho thấy:

- Khi thời gian xử lí tăng từ 15 ÷ 60 phút, hiệu suất xử lí xianua tăng.
- Tại thời gian bằng 45 phút, khi nồng độ Fe^{3+} thấp: $C_{Fe^{3+}}$ = 0 ÷ 500 mg/L: hiệu suất xử lí xianua giảm chậm từ : 90,25 ÷ 86,452%.
- Tại thời gian bằng 45 phút, khi nồng độ Fe^{3+} : $C_{Fe^{3+}}$ = 1000 ÷ 1500 mg/L: hiệu suất xử lí xianua giảm mạnh hơn từ: 80,45% ÷ 68,92%.

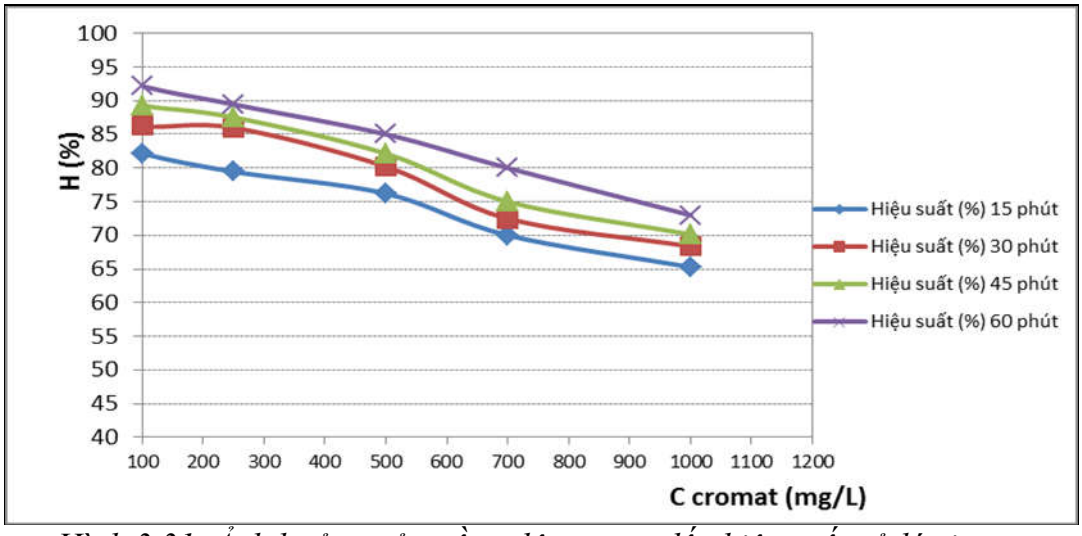
Khi nồng độ $C_{Fe^{3+}}$ = 1000 mg/L, ở thời gian 45 phút hiệu suất phản ứng xử lí xianua vẫn cao, đảm bảo sai số 10%. Chúng tôi chọn $C_{Fe^{3+}}$ = 1000 mg/L/C_{CN^-} =10 mg/L là nồng độ ion Fe^{3+} ảnh hưởng đến phản ứng xử lí xianua.

- *Ảnh hưởng của ion cromat*

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của ion CrO_4^{2-} đến hiệu suất xử lý xianua tại các thời điểm khảo sát khác nhau được trình bày trên bảng 3.40 và hình 3.31.

Bảng 3.40. Ảnh hưởng của nồng độ sunfit đến hiệu suất xử lý xianua

$C_{CrO_4^{2-}}$ (mg/L)	Hiệu suất (%)			
	15 phút	30 phút	45 phút	60 phút
0	85,27	88,74	91,25	95,27
100	82,17	86,24	89,27	92,15
250	79,45	85,98	87,53	89,45
500	76,20	80,21	82,15	85,00
700	70,00	72,47	75,00	80,00
1000	65,27	68,35	70,12	72,98



Hình 3.31. Ảnh hưởng của nồng độ cromat đến hiệu suất xử lý xianua

Kết quả trên bảng 3.40 và hình 3.31 cho thấy:

- Khi thời gian xử lí tăng từ 15 ÷ 60 phút, hiệu suất xử lí xianua tăng.
- Tại thời gian bằng 45 phút, khi nồng độ CrO_4^{2-} thấp: $C_{CrO_4^{2-}}$ = 0 ÷ 250 mg/L: hiệu suất xử lí xianua giảm chậm H = 91,25 ÷ 87,23%.
- Tại thời gian bằng 45 phút, khi nồng độ CrO_4^{2-} : $C_{CrO_4^{2-}}$ = 500 ÷ 1000 mg/L: hiệu suất xử lí xianua giảm mạnh hơn từ: 82,15% ÷ 70,12%.

Khi nồng độ $C_{CrO_4^{2-}}$ = 500 mg/L, ở thời gian 45 phút hiệu suất phản ứng xử lí xianua vẫn cao, đảm bảo sai số 10%. Chúng tôi chọn $C_{CrO_4^{2-}}$ = 500 mg/L/C_{CN-} =10 mg/L là nồng độ ion cromat ảnh hưởng đến phản ứng xử lí xianua.

3.5.1.2. Kết quả xử lý mẫu nước thải thực tế

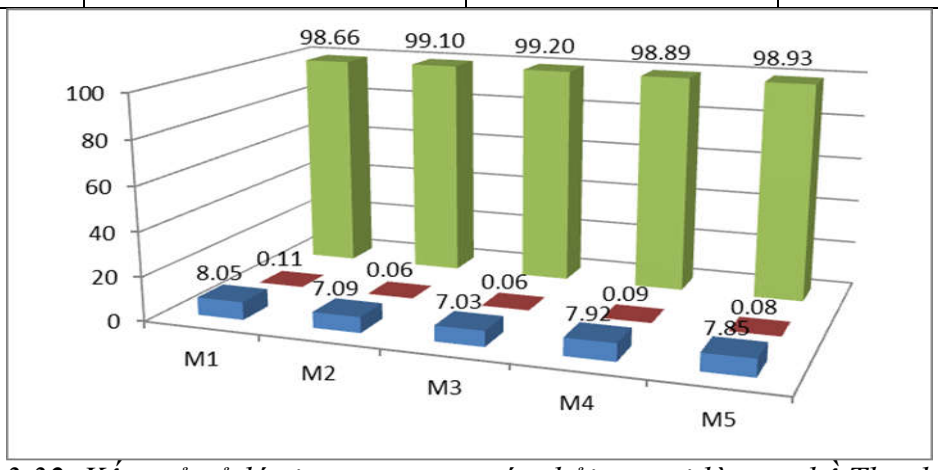
Các mẫu nước thải mạ được lấy mẫu đại diện và khảo sát sơ bộ. Thành phần cơ bản của các mẫu nước thải mạ bao gồm: pH = 8 ÷ 11; CN^- ~ 10 mg/L; Fe^{3+} = 10 ÷ 100 mg/L; SO_3^{2-}, CrO_4^{2-} ~ 100 mg/L,…. Điều đó cho thấy hàm lượng các ion cản nằm trong giới hạn cho phép của phương pháp xử lý xianua bằng tác nhân oxi hóa. Các mẫu nước thải được lọc trước khi xử lý để loại bỏ các cation kim loại.

Các mẫu nước thải tại được xử lý bằng phương pháp oxy hóa với tác nhân Natri metabisunfit và xúc tác Cu^{2+}, cụ thể : nồng độ dung dịch $Na_2S_2O_5$ là 60 mg/L; nồng độ dung dịch Cu^{2+} là 30 mg/L; pH dung dịch được duy trì từ 9,05 ÷ 9,54 bằng NaOH 0,01M; Phản ứng được tiến hành ở nhiệt độ phòng thí nghiệm.

Kết quả xử lý xianua trong nước thải được lấy từ bể mạ một số cơ sở xi mạ kim loại thuộc làng nghề kim khí Thanh Thùy huyện Thanh Oai, Hà Nội được trình bày ở bảng 3.41 và hình 3.32.

Bảng 3.41. Kết quả xử lý xianua trong nước thải mạ kim loại thuộc làng nghề kim khí Thanh Thùy huyện Thanh Oai, Hà Nội

Mẫu môi trường	Nồng độ trước xử lý (mg/L)	Nồng độ sau xử lý (mg/L)	Hiệu suất xử lý (%)
M1	8,05	0,11	98,66
M2	7,09	0,06	99,10
M3	7,03	0,06	99,20
M4	7,92	0,09	98,89
M5	7,85	0,08	98,93



Hình 3.32. Kết quả xử lý xianua trong nước thải mạ tại làng nghề Thanh Thùy

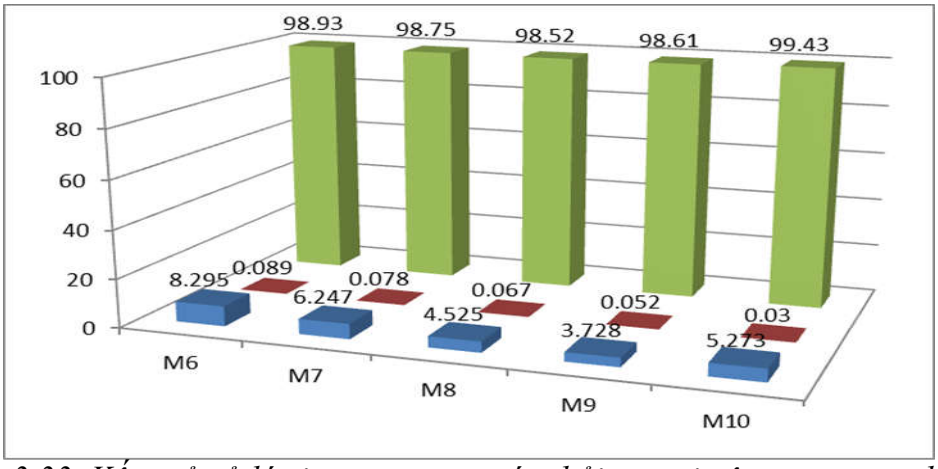
Từ kết quả trên hình 3.32 cho thấy: nước thải tại cửa xả các bể mạ của các cơ sở xi mạ thuộc làng nghề kim khí Thanh Thùy có hàm lượng xianua rất cao nhưng

khi qua phản ứng xử lý với $Na_2S_2O_5$ kết hợp xúc tác Cu^{2+} trong môi trường bazơ thì hiệu suất xử lý xianua cao. Hàm lượng xianua sau xử lý đạt QCVN 40:2011/BTNMT (C_{CN-} = 0,108 mg/L) nhưng vẫn chưa đạt QCVN 08:2008/BTNMT (C_{CN-} = 0,05 mg/L). Cụ thể: Mẫu nước thải M1, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,66%. Mẫu nước thải M2, hiệu suất xử lý xianua đạt 99,10 %. Mẫu nước thải M3, hiệu suất xử lý xianua đạt 99,20 %. Mẫu nước thải M4, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,89 %. Mẫu nước thải M5, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,93 %.

Kết quả xử lý xianua trong nước thải được lấy từ bể mạ cơ sở mạ tư nhân Z thuộc xã Hải Bối, huyện Đông Anh, Hà Nội được trình bày ở bảng 3.42 và hình 3.33.

Bảng 3.42. Kết quả xử lý xianua trong nước thải được lấy từ cơ sở mạ tư nhân Z thuộc xã Hải Bối, huyện ĐôngAnh, Hà Nội

Mẫu môi trường	Nồng độ trước xử lý (mg/L)	Nồng độ sau xử lý (mg/L)	Hiệu suất xử lý (%)
M6	8,05	0,11	98,66
M7	7,09	0,06	99,10
M8	7,03	0,06	99,20
M9	7,92	0,09	98,89
M10	7,85	0,08	98,93



Hình 3.33. Kết quả xử lý xianua trong nước thải mạ tại công ty mạ tư nhân Z

Từ kết quả trên hình 3.33 cho thấy: nước thải tại cửa xả các bể mạ của cơ sở mạ tư nhân có hàm lượng xianua rất cao nhưng khi qua phản ứng xử lý với $Na_2S_2O_5$ kết hợp xúc tác Cu^{2+} trong môi trường bazơ thì hiệu suất xử lý xianua cao. Hàm lượng xianua sau xử lý đạt QCVN 40:2011/BTNMT (C_{CN} = 0,108 mg/L), nhưng đa số vẫn chưa đạt QCVN 08:2008/BTNMT (C_{CN} = 0,05 mg/L). Cụ thể: Mẫu nước thải M6, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,93%. Mẫu nước thải M7, hiệu suất xử lý

xianua đạt 98,75 %. Mẫu nước thải M8, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,52 %. Mẫu nước thải M9, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,61 %. Mẫu nước thải M10, hiệu suất xử lý xianua đạt 99,43 %.

Như vậy khi xử lý xianua trong các mẫu nước thải mạ của một số cơ sở mạ bằng tác nhân $Na_2S_2O_5$ kết hợp xúc tác Cu^{2+} trong môi trường bazơ thì hiệu suất xử lý xianua là tương đối cao, từ 98,52% ÷ 99,43%.

3.5.2. Kết quả xử lý xianua bằng bèo tây

3.5.2.1. Kết quả xác định ngưỡng chịu pH của bèo tây

Kết quả xác định sự biến đổi hàm lượng CN^- trung bình của 3 thùng trong mỗi đợt và sự phát triển và sinh khối của cây bèo tây được trình bày trên bảng 3.43:

Bảng 3.43. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến sự phát triển của bèo

Thùng	pH	Ngày	Tình trạng của bèo	Khối lượng bèo (kg)	Nồng độ ($mgCN^-/l$)
1	9,00 ÷ 8,50	0	Tốt	1,00	0,19
		1	Bình thường	/	/
		2	Kém	/	/
		3	Héo lá	/	/
		5	Chết	/	/
2	8,20 ÷ 7,00	0	Tốt	1,00	0,190
		1	Tốt	/	/
		2	Bình thường	/	/
		5	Bình thường	/	/
		6	Bình thường	/	/
		7	Bình thường	/	/
		8	Bình thường	1,05	0,162
3	7,00 ÷ 6,00	0	Tốt	1,00	0,19
		1	Tốt	/	/
		2	Tốt	/	/
		3	Tốt	/	/
		6	Tốt	/	/
		8	Tốt	1,10	0,156
		9	Tốt	/	/
		10	Tốt	/	/
		12	Tốt	1,28	0,124
		13	Bình thường	/	/
		14	Bình thường	1,32	0,104

Từ kết quả trên bảng 3.43 ta có nhận xét:

- Thùng 1 (được nuôi ở pH = 9,00 ÷ 8,50): Đến ngày thứ 2 bèo có hiện tượng bèo kém, cây yếu dần. Từ ngày thứ 3 bèo bắt đầu héo và chết. Như vậy bèo không thích hợp với pH > 8,50.
- Thùng 2 (được nuôi ở pH = 8,20 ÷ 7,00): bèo không bị héo, nhưng phát triển chậm. Sau ngày thứ 8 nồng độ CN^- giảm xuống còn 0,162 mgCN^-/L . Do vậy, sau ngày thứ 8, chúng tôi ngừng không nuôi bèo.
- Thùng 3 (được nuôi ở pH = 7,00 ÷ 6,00): bèo phát triển tốt, không có hiện tượng kém và héo lá. Nồng độ CN^- trong mẫu nuôi giảm dần. Đến ngày thứ 14 còn 0,104 mg CN^-/L. Do vậy chúng tôi ngừng xác định nồng độ CN^- sau 12 ngày.

Tóm lại: pH có ảnh hưởng rất lớn đến sự sinh trưởng và phát triển của cây bèo. Từ kết quả thực nghiệm trên bảng 3.43, chúng tôi nhận thấy bèo tây có khả năng sinh trưởng và phát triển bình thường trong khoảng pH = 6,00 ÷ 8,20, nhưng khoảng thích hợp nhất ứng với pH = 6,00 ÷ 7,00.

3.5.2.2. Xác định ngưỡng chịu xianua của bèo tây

Kết quả xác định ngưỡng chịu xianua của 3 thùng trong mỗi đợt và sự phát triển của bèo được trình bày trên bảng 3.44.

Bảng 3.44. Kết quả nghiên cứu ngưỡng chịu CN^- đến sự phát triển của bèo

Thùng	Nồng độ ban đầu (mgCN^-/L)	Thời gian t (ngày)	Tình trạng của bèo	Khối lượng bèo (kg)	Nồng độ sau thời gian t ngày (mgCN^-/L)
1	1,900	0	Tốt	1,00	1,900
		1	Kém	/	/
		2	Kém	/	/
		3	Héo lá	/	/
		5	Chết	/	/
2	0,380 (f=5)	0	Tốt	1,00	0,380
		1	Tốt	/	/
		2	Bình thường	/	/
		5	Bình thường	/	/
		6	Bình thường	/	/
		7	Kém	/	0,257
		8	Kém	1,05	/
		9	Héo lá	/	/
		10	Chết	/	/

3	0,190 (f=10)	0	Tốt	1,00	0,19
		1	Tốt	/	/
		2	Tốt	/	/
		3	Tốt	/	/
		6	Tốt	/	/
		8	Tốt	1,10	0,156
		9	Tốt	/	/
		10	Tốt	/	/
		12	Tốt	1,28	0,124
		13	Bình thường	/	/
		14	Bình thường	1,32	0,104

Từ kết quả trên bảng 3.44 cho thấy:

- Thùng 1 (C_{CN-} = 1,900 mg/L): Sang đến ngày thứ 2 có hiện tượng bèo kém, cây yếu dần. Từ ngày thứ 3 bèo bắt đầu héo và chết. Như vậy bèo không thích hợp ở C_{CN-} = 1,900 mg/L.
- Thùng 2 (C_{CN-} = 0,380 mg/L - pha loãng 5 lần so với thùng 1): bèo không bị héo, nhưng phát triển chậm. Sau ngày thứ 7 có hiện tượng bèo kém, cây yếu dần. Từ ngày thứ 9 bèo bắt đầu héo và chết, nồng độ CN^- giảm xuống còn 0,257 mgCN^-/L . Sau ngày thứ 10, chúng tôi ngừng không nuôi bèo.
- Thùng 3 (C_{CN-} = 0,190 mg/L - pha loãng 10 lần so với thùng 1): bèo phát triển tốt, không có hiện tượng kém và héo lá. Nồng độ CN^- trong mẫu nuôi giảm dần. Đến ngày thứ 14 còn 0,104 mgCN^-/L. Do vậy chúng tôi ngừng xác định nồng độ CN^- sau 14 ngày.

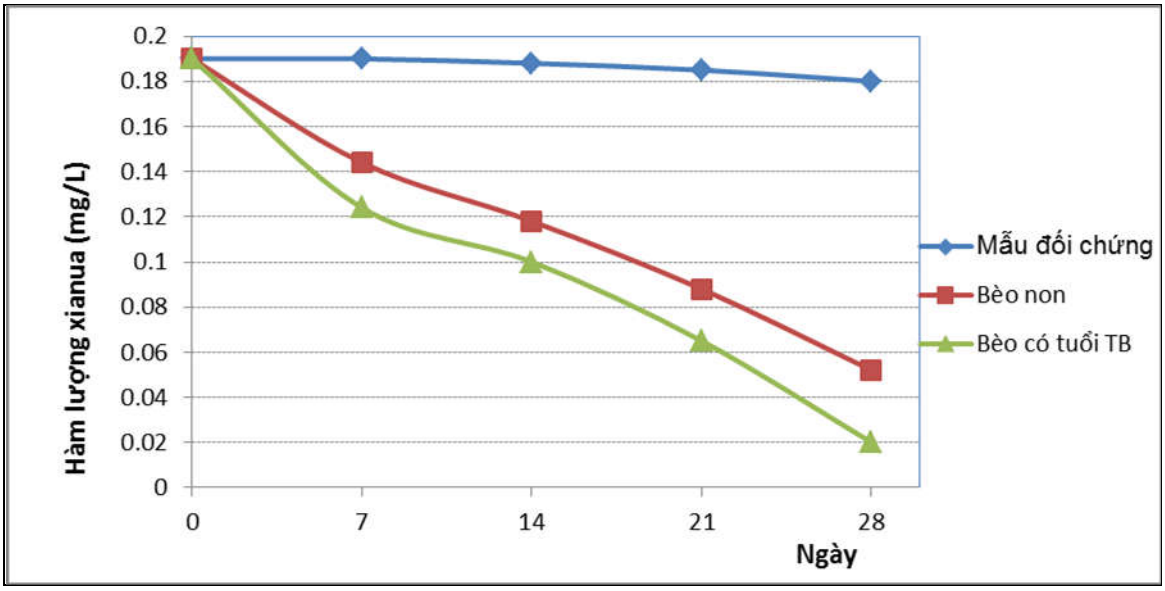
Tóm lại: Nồng độ CN^- ban đầu có ảnh hưởng rất lớn đến sự sinh trưởng và phát triển của bèo. Chúng tôi nhận thấy bèo tây có khả năng sinh trưởng và phát triển bình thường ở khoảng nồng độ xianua thấp (C_{CN-} = 0,190 mgCN^-/L)

3.5.2.3. Kết quả xử lí nước thải mạ tại làng nghề Thanh Thùy, Thanh Oai, Hà Nội

Kết quả xử lý xianua trong nước thải mạ ở làng nghề Thanh Thùy, Thanh Oai, Hà Nội bằng cây bèo tây và mẫu đối chứng (ĐC) không xử lý bằng cây bèo tây được trình bày trên bảng 3.45 và hình 3.34.

Bảng 3.45. Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nuôi bèo và mẫu đối chứng (ĐC) không nuôi bèo

Thời gian (ngày)	Mẫu ĐC (không nuôi bèo) (thùng 1)		Mẫu nuôi bèo			
			Bèo non (thùng 2)		Bèo có độ tuổi trung bình (thùng 3)	
	$C_{mẫu}$ (mg/L)	H %	C_{CN} (mg/L)	H (%)	C_{CN} (mg/L)	H (%)
0	0,190	/	0,190	/	0,190	/
7	0,190	0	0,144	24,02	0,124	34,74
14	0,188	1,05	0,118	37,63	0,102	47,37
21	0,185	2,63	0,088	53,64	0,065	65,26
28	0,180	5,26	0,052	72,63	0,020	89,47



Hình 3.34. Sự biến đổi hàm lượng xianua khi xử lí bằng bèo tây theo thời gian so sánh với mẫu ĐC

Kết quả trong bảng 3.45 và hình 3.34 cho thấy:

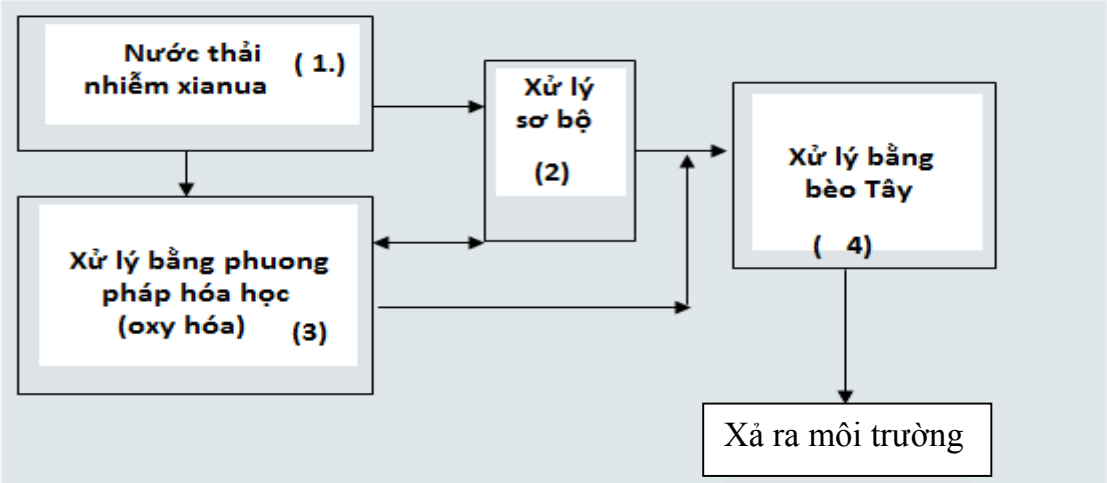
- Mẫu ĐC (không được xử lí bằng bèo): Nồng độ CN^- gần như không thay đổi.
- Khi xử lí 7 ngày bằng bèo non đạt hiệu suất 24,02%, bằng bèo có độ tuổi trung bình đạt hiệu suất 34,74%.

- Khi xử lí 14 ngày bằng bèo non đạt hiệu suất 37,63%, bằng bèo có độ tuổi trung bình đạt hiệu suất 47,37%.
- Khi xử lí 21 ngày bằng bèo non đạt hiệu suất 53,64%, bằng bèo có độ tuổi trung bình đạt hiệu suất 65,26%.
- Khi xử lí 28 ngày bằng bèo non đạt hiệu suất 72,63%, bằng bèo có độ tuổi trung bình đạt hiệu suất 89,47%.

Khi xử lí sau 21 ngày, nồng độ xianua đã đạt mức B của QCVN 40:2011/BTNMT về giới hạn nước thải công nghiệp khi xả vào nguồn nước không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt. Khi xử lí sau 28 ngày, nồng độ xianua đã đạt mức B của QCVN 8:2008/BTNMT về giới hạn nguồn nước mặt không dùng cho mục đích cấp nước sinh hoạt. Điều đó chứng tỏ: cả bèo non và bèo có độ tuổi trung bình đều có khả năng xử lý xianua, nhưng bèo có độ tuổi trung bình có rễ dài hơn, phát triển mạnh hơn và có khả năng xử lí tốt hơn so với bèo non.

3.5.3. Đề xuất mô hình xử lý nước thải nhiễm xianua trong thực tế

Qua các kết quả nghiên cứu trên, chúng tôi đề xuất mô hình xử lý nước thải nhiễm xianua như sau:



Hình 3.35. Mô hình xử lý nước thải nhiễm xianua

1. Bể thu gom. 2. bể xử lý sơ bộ.
3. Xử lý bằng phương pháp hóa học.
4. Xử lý bằng phương pháp sinh học, (cây bèo tây)

Theo sơ đồ trên hình 3.35: Các mẫu nước thải được xử lý sơ bộ (2), tại đây các mẫu môi trường được loại bỏ rác thải, thực vật. Nước thải nhiễm xianua được phân tích đầu vào để xác định hàm lượng tổng xianua trong mẫu.

- Nếu hàm lượng xianua trong mẫu nước thải lớn (> 0,2 $mgCN^-/L$) thì trước tiên nước thải được xử lý bằng phương pháp hóa học: sử dụng tác nhân oxi hóa $Na_2S_2O_5/Cu^{2+}$, điều chỉnh pH = 9,05 ÷ 9,54 (3), nước thải sau khi xử lý bằng phương pháp hóa học có hàm lượng xianua nhỏ (≤ 0,2 $mgCN^-/L$) thì tiếp tục được xử lý bằng phương pháp sinh học: sử dụng cây bèo tây (4) ;
- Nếu hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ban đầu nhỏ (≤ 0,2 $mgCN^-/L$), nước thải được xử lý sơ bộ, sau đó được xử lý trực tiếp bằng phương pháp sinh học, cụ thể có thể lựa chọn cây bèo tây để xử lý (4).
- Tủy thuộc vào hàm lượng xianua ban đầu có thể xử lý riêng rẽ hoặc kết hợp cả hai phương pháp xử lý hóa học và sinh học.

Theo mô hình trên và kết quả xử lý xianua bằng phương pháp sinh học sử dụng cây bèo tây, nước thải sau xử lý đạt mức B (C_{CN-} = 0,02 $mgCN^-/L$) của QCVN 08:2008/BTNMT - Quy chuẩn kĩ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt, mục B áp dụng cho mục đích giao thông thủy và các mục đích khác với yêu cầu nước chất lượng thấp. Như vậy từ nguồn nước thải bị ô nhiễm xianua qua quá trình xử lý, nước thải xả ra môi trường có hàm lượng xianua nhỏ, đạt giới hạn cho phép, ít gây ảnh hưởng đến sức khỏe con người và hệ sinh thái trong môi trường.

KẾT LUẬN

1. Đã khảo sát các điều kiện tối ưu và xây dựng đường chuẩn đo quang để xác định hàm lượng xianua sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon và thuốc thử pyridin - barbituric. Trên cơ sở đó lựa chọn phương pháp đo quang với thuốc thử pyridin - barbituric là phương pháp chủ đạo để xác định hàm lượng xianua trong các mẫu.

- Đường chuẩn được xây dựng ở các điều kiện tối ưu: $\lambda_{tối\ ưu} = \lambda_{max}$ = 580 nm; $pH_{tối\ ưu}$ = 6,13 ± 0,29; $V_{tối\ ưu}$ = 1,0 mL ứng với tỉ lệ mol $n_{Cloramin\ T}/n_{CN} = 2{,}2.10^{-5}/1{,}9.10^{-7} \sim 115$; V_{TT2}/V_{CN} = 3/2,5; $t_{tối\ ưu}$ = 30 phút. Phương trình đường chuẩn có dạng:

$$A = (2{,}511 \pm 0{,}072).C_{CN^-} + (0{,}018 \pm 0{,}009)$$

với hệ số tương quan R^2 = 0,9985. Tuyến tính trong khoảng: 0,01 ÷ 0,30 mg/L.

- Giới hạn phát hiện: LOD = $3{,}6.10^{-3}$ (mg/L) = 3,6 ppb
- Giới hạn định lượng: LOQ = 0,012 (mg/L) = 12 ppb

2. Đã đánh giá khả năng chuyển hóa xianua trong các phức bền (lấy 2 phức của sắt là $[Fe(CN)_6]^{4-}$ và $[Fe(CN)_6]^{3-}$ làm đại diện) bằng hệ thống chưng cất xianua chuyên dụng trong môi trường axit.

- Hiệu suất chuyển hóa đạt 84 ÷ 100 %.
- Độ thu hồi trung bình của 02 phức trên dao động từ 90 ÷ 100% phù hợp với quy định của AOAC.

3. Đã vận dụng phương pháp xây dựng được để phân tích 1320 mẫu nước thải mạ kim loại tại 44 vị trí của 4 huyện thuộc thành phố Hà Nội và 180 mẫu nước thải tại 6 vị trí của 2 bãi khai thác vàng thuộc tỉnh Thái Nguyên ở cả mùa mưa và mùa khô. Kết quả phân tích cho thấy:

- Đối với nước thải mạ kim loại tại thành phố Hà Nội:

- Hàm lượng xianua trung bình của 04 huyện tương đối cao (~2,150 mg/L), vượt mức B của QCVN 40:2011/BTNMT khoảng 20 lần, trong đó có tới 52,3% số mẫu vượt quá QCVN về nước thải công nghiệp.
- Nồng độ xianua trung bình trong các mẫu nước mùa khô cao hơn mùa mưa khoảng 21,2 %, một số mẫu thay đổi không đáng kể.

- Đối với nước thải của bãi khai thác vàng tại tỉnh Thái Nguyên:

- Hàm lượng xianua trung bình trong nước thải của 02 bãi khai thác vàng tương đối cao (0,571 mg/L). So với mức B của QCVN 40:2011/BTNMT vượt quá 5,3 lần, trong đó có 88,9% số mẫu vượt quá QCVN 40:2011/BTNMT. Nếu so với mức B của QCVN 08:2008/BTNMT vượt quá 28,5 lần.

- Nồng độ xianua trung bình trong các mẫu nước mùa khô cao hơn mùa mưa khoảng 10 %.

Như vậy, mức độ ô nhiễm xianua trong nước thải mạ ở 4 huyện của thành phố Hà Nội và trong nước thải của 02 bãi khai thác vàng của tỉnh Thái Nguyên là nghiêm trọng.

4. Đã nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến phản ứng oxy hóa xử lý xianua trong nước thải mạ kim loại bằng tác nhân $Na_2S_2O_5/Cu^{2+}$ ở quy mô phòng thí nghiệm. Kết quả xử lí nước thải tại một số cơ sở mạ thuộc làng nghề kim khí Thanh Thùy và cơ sở mạ thuộc xã Hải Bối, huyện Đông Anh, Hà Nội đều đạt hiệu suất 98,52% ÷ 99,43%.

5. Cùng với phương pháp hóa học, đã nghiên cứu xử lý xianua trong nước thải mạ kim loại bằng cây bèo tây, kết quả cho thấy:

- Chỉ cần 1kg bèo sau 28 ngày, đã xử lý được 36 lít nước thải (có nồng độ 0,190 $mgCN^-/l$) đạt tiêu chuẩn mức B của QCVN 08:2008/BTNMT.
- Bèo có độ tuổi trung bình xử lý tốt hơn bèo non.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN

1. Bùi Thị Thư, Đào Văn Bảy, Đặng Xuân Thư (2013), Nghiên cứu và đánh giá phương pháp xác định hàm lượng xianua bằng phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon. Kỷ yếu hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ VI. Hà nội – ngày 22/11, tr.249-255.
2. Bùi Thị Thư, Trịnh Kim Yến, Đào Văn Bảy và Đặng Xuân Thư (2014), Nghiên cứu phương pháp xác định hàm lượng xianua và đánh giá ô nhiễm một số nguồn nước thải. Tạp chí khoa học, Trường Đại học sư phạm Hà nội. ISSN 0868 – 3719, Volume 59, Number 4, tr.45-53.
3. Bùi Thị Thư, Đào Văn Bảy, Trịnh Kim Yến, Ngô Thị Huê (2014), Nghiên cứu đánh giá hàm lượng xianua trong nước thải của một số cơ sở mạ kim loại ở làng nghề Thanh Thùy, huyện Thanh Oai, Thành phố Hà Nội. Tạp chí Tài nguyên Môi trường. ISSN 0866 – 7608, T4.(tháng 9/2014), tr.18-26.
4. Dao Van Bay, Bui Thi Thu and Dang Xuan Thu (2015). Study on cyanide determination by pyridine – pyrazolone reagent and its application to evaluate some cyanide contaminated wastewater resources in Hanoi. International Journal of Development Research (IJDR), ISSN: 2230-9926; Vol. 05, Issue, 08, pp.5186-5190.
5. Bùi Thị Thư, Đào Văn Bảy, Đặng Xuân Thư (2015), Nghiên cứu khả năng xử lý xianua trong nước thải mạ kim loại bằng chất oxi hóa $Na_2S_2O_5$ kết hợp xúc tác Cu^{2+}.Tạp chí Xúc tác và hấp phụ, ISSN 0866 – 7411, T4. (N°4B), tr.99-103.
6. Bùi Thị Thư, Trịnh Kim Yến, Đào Văn Bảy, Đặng Xuân Thư (2015), Nghiên cứu phân tích xác định hàm lượng xianua trong nước bằng phương pháp điện cực chọn lọc và bước đầu ứng dụng phân tích. Kỷ yếu Hội thảo NCKH gắn kết với đào tạo ĐH và SĐH tại trường Đại học Tài Nguyên và Môi trường, tháng 11/2015, tr.229 – 235.
7. Bui Thi Thu, Dao Van Bay, Dang Xuan Thu and Nguyen Thi Hong Hanh (2016). Study on cyanide treatment in metal plating wastewater of ThanhThuy village, ThanhOai district, Hanoi city by water hyacinth. International Journal of Development Research (IJDR), ISSN: 2230-9926; Vol. 06, Issue, 04, pp.7354-7356, April, 2016.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. A. K. Bapko, A. T. Pilipenko (1975), *Phân tích đo quang – Lý thuyết chung và máy móc dụng cụ*, tập II, Nhà xuất bản Giáo dục.
2. Lê Huy Bá (2006), *Độc học Môi trường*, NXB ĐH Quốc gia TP Hồ Chí Minh
3. Bộ công nghiệp (2000), *Tiêu chuẩn ngành 64 TCN 118-2000*, Quyết định Số : 15/2001/QĐ-BCN, ngày 22 tháng 3 năm 2001
4. Bộ Khoa học CN và MT (1999), *Quy trình công nghệ tiêu hủy hoặc tái sử dụng xianua*, Quyết định Số 1971/1999/QĐ-BKHCNMT ngày 10-11.
5. Bộ Tài nguyên môi trường (2009), *QCVN 7: 2009/BTNMT*, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại.
6. Bộ Tài nguyên môi trường (2008), *QCVN 08: 2008/BTNMT*, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt.
7. Bộ Tài nguyên môi trường (2009), *QCVN 40: 2009/BTNMT*, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.
8. Bộ môn điện hóa và ăn mòn kim loại (1976), *Sổ tay mạ điện*, Tập 1,2. Khoa ĐH Tại chức, Trường ĐHBK Hà nội.
9. Đặng Kim Chi (1998), *Hoá học môi trường*, Tập một, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà nội.
10. Doerffel (1983), *Thống kê trong hóa học phân tích*. NXB ĐH và THCN HN.
11. Nguyễn Tinh Dung (2001), *Hóa Học phân tích, Phần 2, Các phản ứng ion trong dung dịch nước*, NXB Giáo dục, Hà Nội.
12. Lê Đức, Trần Thị Tuyết Thu (2000), *Bước đầu nghiên cứu khả năng hút thu và tích luỹ chì trong bèo tây và rau muống trong nền đất bị ô nhiễm,* Thông báo khoa học của các trường Đại học, Hà Nội.
13. Trần Tứ Hiếu (2003), *Phân tích đo quang phổ hấp thụ UV-Vis*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
14. Phạm Hoàng Hộ (1993), *Cây cỏ Việt nam*, Montereal.
15. Điền Văn Hưng (1964), *Cây thức ăn gia súc miền Bắc Việt nam*, NXB Nông thôn, Hà Nội.
16. Kreskov A. P. (1989), *Cơ sở Hóa học phân tích, Tập 1*, NXB Đại học và giáo dục chuyên nghiệp Hà Nội và NXB Mir, Matxcơva.
17. Lê Thị Mùi (2008), *Bài giảng thuốc thử hữu cơ*, Đại học Sư phạm Đà Nẵng.
18. Lê Đức Ngọc (2000), *Xử lý số liệu và kế hoạch thực nghiệm*, Khoa Hóa học, ĐHKHTN, ĐHQG Hà Nội.
19. Hoàng Nhâm (2000), *Hóa học vô cơ, tập 2* , NXB Giáo dục.

20. Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga (2005), *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, NXB KHKT Hà Nội 2005.
21. Trần Hiếu Nhuệ (1992), *Thoát nước và xử lý nước thải công nghiệp, Tập 1*, NXB KHKT Hà Nội.
22. Lương Đức Phẩm (2002), *Giáo trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội.
23. Trần Cao Sơn (2010), *Thẩm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật,* NXB Khoa học và kĩ thuật.
24. Đặng Thị Sy (1990*), Các biện pháp xử lý nước thải đang được áp dụng và thử nghiệm trên thế giới*, Tóm tắt báo cáo và tham luận tại hội thảo Hoá học và bảo vệ môi trường, Trường Đại học tổng hợp Hà nội.
25. Trịnh Thị Thanh (2003), *Độc học, môi trường và sức khỏe con người*. Nhà xuất bản Đại học Quốc gia Hà Nội.
26. Lê Hiền Thảo (1997), *Nghiên cứu sử dụng một số loài thực vật ở nước cỡ lớn để làm sạch nước Hồ bảy mẫu*, Hội thảo Hiện trạng ô nhiễm kim loại nặng ở Việt nam, Viện môi trường và tài nguyên ĐHQG TP Hồ Chí Minh.
27. Tạ Thị Thảo (2010), *Giáo trình môn học Thống kê trong hóa phân tích*, Đại học Khoa học tự nhiên.
28. Nguyễn Quốc Thông, Đặng Đình Kim, Lê Lan Anh (1999), *Khả năng tích luỹ kim loại nặng Cr, Ni và Zn của bèo sen (Eichhornia crassipes) trong xử lý nước thải công nghiệp*, Báo cáo khoa học, Hà nội
29. Lâm Ngọc Thụ (2000), *Cơ sở hóa học phân tích - Các phương pháp phân tích hóa học*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
30. Lâm Ngọc Thụ, Trần Hồng Côn, Trần Ngọc Nữ (2004), *Nghiên cứu xử lý DDT trong đất bằng phương pháp sinh học*, Tuyển tập các báo cáo khoa học tại Hội nghị khoa học về môi trường lần thứ nhất, Hà nội.
31. Dương Đức Tiến (1990), *Tình hình ô nhiễm do nước thải XNLH phân đạm Hà Bắc gây ra và biện pháp hạn chế ô nhiễm*, Tóm tắt báo cáo và tham luận tại hội thảo Hoá học và bảo vệ môi trường, Hà nội.
32. Huỳnh Văn Trung, Đỗ Quý Sơn (2006), *Xử lý thống kê các số liệu thực nghiệm trong hóa học*, NXB khoa học và KT, Hà nội. 106 tr.
33. Bùi Cách Tuyến, Lê Quốc Tuấn (2013), *Bài giảng Độc chất học môi trường*, Nhà xuất bản nông nghiệp.
34. Từ điển hóa học Nga - Việt (1973), Nhà xuất bản khoa học và kĩ thuật HN.
35. Phạm Hồng Việt, Trần Tứ Hiếu, Nguyễn Văn Nội (1999), *Hóa học môi trường cơ sở,* ĐH Quốc gia Hà Nội.

Tiếng Anh

36. Adapted from Epstein (1947), *Method 8027- Pyridine – Pyrazolonone Method*, Joseph, Anal. Chem. 19(4), 272.
37. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) (2006), *Toxicological Profile for cyanide*, PB2007-100674 U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, pp. 153-159.
38. A. Khodadadi, M. Abdolahi, P.Teimoury (2005), *Detexification of cyanide in gold processing wastewater by hydrogen peroxide*, Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng., 2005, Vol. 2, No. 3, pp. 177-182.
39. APHA- AWWA- AEF (1998) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th edition. Washington, D.C.
40. Approved for NPDES (Issued 1974), *Method 335.1 cyanide*, Amenable To chlorination (tritrimetric; Spectrophotometric), Atoret No: 00722
41. Approved for NPDES (Technical Revision 1980), *Method 335.2 cyanide, Total* (Tritrimetric; Spectrophotometric), Atoret No: 00720.
42. A Safavi, N Maleki , H.R Shahbaazi (2004), *Indirect determination of cyanide ion and hydrogen cyanide by adsorptive stripping voltammetry at a mercury electrode*, Analytica Chimica Acta, Volume 503, Issue 2, 9 February 2004, Pages 213–221.
43. ASTM D6696-05 (2005), *Standard Guide for Understanding Cyanide Species*, ASTM International.
44. ASTM D7237-10 (2010), *Standard Test method for Aquatic free cyanide with flow Injection Analysis (FIA) utilizzing Gas diffusion separation and Amperometric detection*, ASTM international.
45. Becky Gillete (1992), *The Green Revolutionin Wastewater treatment*, Biocycle, p. 44-46.
46. Botz, M.M., (2001), *Overview of Cyanide Treatment Methods, Mining Environmental Management*, Mining Journal Ltd., London, UK, pp. 28-30, May 2001.
47. Brickell, R.H (1982), *The removal of cyanide from mill tailings*, Perprint, 84th Annual General meeting, CIM .
48. Brandl, H.(2005), *The Formation of Water-Soluble Metal cyanide by Cyanogenic Microorganisms*, (last update March 2005, accessed 31 August 2005)
49. Chattaraj S1, Das AK (1991), *Indirect determination of free cyanide in industrial waste effluent by atomic absorption spectrometry*, Analyst. 1991 Jul;116(7):739- 42

50. David E. Salt, Michael Blaylock, Nanda P.B.A Kumar, Viatcheslav Dushenkov, Burt D. Ensley, Ilan Chet and Ilya Raskin (1995), *Phytoremediation : A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plant*, Biotechnology, vol.13, p.468.
51. Dang Dinh Kim and Le Van Cat (2000), *Heavy metal bearing waste water-some solution in respect of treattment technology*, International Workshop Environmental protection commulity health for sustainable development of craft manifacturingsettlement Nam Dinh p. 54-57.
52. Devuyst, E.A., Ettel, V.A., Borbely, G.J., and Conard, B.R. (1982), *A new process for the treatment of wastewaters containing cyanide and related species,* Perprint, 21st Annual Conference of Metallurgists, Toronto.
53. Dwivedi Naveen, Majumder C.B, Modal P. and Dwivedi Shubha, (2011). *Biological treatment of cyanide Containing Wastewater*, Reaserch Journal of Chemical Sciences, Vol.1(7), 15 -21, Oct.
54. Easton, J.K, (1967), *Electrolytic decomposition of concentrated cyanide plating wastes,* Journal Water Pollution Control Federration, 39:1621.
55. Ebbs, S., (2004), *Biological degradation of cyanide compounds*. Biotechnol., 15: 1-6.
56. Ezzi,M.L., Lynch, J.M. (2005), *Biodegradation of cyanide by Trichodermasp and Fusariumsp enzyme microbial*, Technol, 36: 849-854.
57. Food standards Australia Newzealand (2004), *Cyanodenic Glysoside in Cassava and bamboo shoots*, A human Health Risk Assessment, Technical report series No.28, July.
58. Horwitz W, ed. (2003), *Official Methods of Analysis of AOAC*, International 17th ed. CD-ROM, AOAC International, Gaithersburg, MD.
59.. Guy, R., Chakrabarti, C. L., Subramanian, Kunnath S., Ma X., Lu Y., Cheng J., Pickering W.F.(1993), *Sorption of Low Levels of Cyanide by Granular Activated Carbon*. Water Environment Research Vol. 65, No. 5 (Jul. - Aug., 1993), pp. 640-644
60. Ilya Raskin, PBA Nanda Kumar, Slavik Dushenkov and David E. Salt (1994), *Bioconcentration of heavy metals by plants*, Rutgers University, New Jersey, USA, p. 258-290.
61. Ilya Raskin, Robert D. Smith and David E. Salt (1997), *Phytoremediation of metals: Using plants to remove pollutants from the Environment*. Current Opinion in Biotechnology 1997,8: 221-226.
62. Katri Saarela and Toivo Kuokkanen. (2004), *Alternative disposal methods for wastewater containing cyanide: analytical methods for new electrolysis technology developed for total treatment of wastewater containing gold or*

silver cyanide, University of Oulu, Department of Chemistry, P.O.Box 3000, FIN-90014, University of Oulu, Finland

63. Knowles, C.J. (1988), *Cyanide Utilization and Degradation by Microorganisms in Cyanide Compounds In Biology*, D. Evered and S. Harnett, Eds., Ciba Foundation Symposium, 140, John Wiley, Chichester, England.
64. Leading practice sustainable development development program the mining industry (2008), *Cyanide management*, cyanide handbook.
65. Lachat (2008), *Determination of cyanide (Macro Dítillation Method) in water*,Lme,106/20/2008.
66. Makoto. Nonomura (1987), *Indirect determination of cyanide compounds by ion chromatography with conductivity measurement*, Analytical Chemistry - ANAL CHEM , vol. 59, no. 17, pp. 2073-2076.
67. Method 9016, *Free cyanide in water, soils and solid wastes by microdiffusion, Method 9016 - Environmental Protection Agency*

www3.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/pdfs/9016.pdf by ACAS No - 2010

68. Milne (1999), *Equilibria in dulute cyanide waste solutions*, Sewage Ind, Wastes 23:904.
69. Michael Botz (1999), *Overview of cyanide treatment methods*, The Gold Institute, Washington, D.C. (USA) 20036.
70. Mudder, T., Botz, M., (2001), *The cyanide Monograph*, second ed, Minning Journal Books, London, Uk.
71. Mundder, T., Botz, M., Smith, A., (2001), T*he Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*, second edition, Mining Journal Books, London, Uk.
72. Mohammd sarwar, Farhat Jamshaid and Usman Alikhan (1996), *A new spectrophotometric method for the determination of cyanide from waste water*, Jour. Chem. Soc. Pak. Vol.18. N0.1.
73. M.Kitis, A.Akcil, E.Karakaya, N.O Yigit (2005), *Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailing slurries from low bearing sulphidic gold ores*, Minerals Engineering,Volume 18, Issue 3, Pages 353–362
74. Mª Isabel Igeño, Emilio Orovengua, Mª Isabel Guijo, Faustino Merchán, Alberto Quesada and Rafael Blasco* (2007) , *Biodegradation of cyanide-containing wastes by Pseudomonaspseudoalcaligenes CECT5344*, Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology A. Méndez-Vilas (Ed.)
75. Nelson, G.M., Kroeger, E.B., Arps, P.J., (1998) *Chemical and biological destruction of cyanide: comparative costs in a cold climate*, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 19, 217-226.

76. Nusara Sinbuathong, Bussarin Kongserri (2000), *Cyanide Removal from Laboratory Wastewater Using Sodium Hypochlorite and Calcium Hypochlorite*, Kasetsart J, Thailand.
77. Osobamiro, MT (2012), *Determination of Concentration of total Cyanide in Waste water of a Tobacco Company in Southwestern Nigeria*, J App. Sci, Environ. Manage.
78. Perkin Elmer (1995), *Water and Enviromental Analysis* (According to US EPA Regulations).
79. Perrin, D.D. (1982), *Ionisation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution*; 2nd Ed, Pergamon Press; Oxford.
80. Pradyot Patnaik (2002), *Handbook of Inorganic Chemicals*, McGraw-Hill, ISBN 0070494398.
81. Prober, R., and Kindon (1976), *Differential-bed study of cyanide treatment with activated carbon*, Ind. Eng.Chem,15 (1), pp 223–225
82. Simo Keskinen (2013), *Comparison of cyanide and thiosunfate leaching for gold production*, Lappeeranta University of technology, Faculty of Technology Process and Product Development
83. Sharpe, A. G. (1976), *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, London: Academic Press.
84. Smith, A., Mudder, T., (1991), *The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*. Mining Journal Books Ltd., London.
85. Stuart A. Manktelow, John G. Paterson (2002), *Removal of copper and cyanide from solution using activated carbon*, Minerals and the Environmet, Vol. 6, page 5.
86. State Of Connecticut, Department of Environmental Protection, Recommended Reasonable Confidence Protocols (2006), *Quality Assurance and Quality Control Requirements, Determination of Total Cyanide By SW-846 Methods* 9010/9012/9014, Version 2.0.
87. State of Califormia (1987), Air Resources Board, Method 426, Determination of Cyanide Emissions from sationary Sources, Adopted: January 22.
88. USEPA office of Science and Technology(2007), *Solution to Analytical Chemistry Problems wtih Clea Water Act Methods*.
89. World Health Organization Geneva, (2004), *Hydrogen cyanide and cyanides: human health*, Concise International Chemical Assessment Document 61.
90. V. Pitschmann, Z. Kobliha and I. Tasarova (2011*), A simple spectrometic determniation of cyanide by P-nitrobenzaldehyde and Tetraxolium blue*, AIMT (Advances in Military Technology, Vol.6. N0.2.

91. Wang, G.,matthews, D. E., Vanetten, H. D., (1992), *Purification and characterisation of cyanide hydratase from the phytopathogenic fungus Gloeocerospora sorghii*. Arch. Biochem. Biophys., 298: 569-575.
92. Yeddue, A.R., Chergui, S., Cherfui, A., Haret, F., Hamza, A., Nadjemi, B., Ould-Dris, A., Belkouch, J., (2011), *Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon*, Minerals Enginee.

Tiếng Nga

93. Алимарин И.П. и Н. Н. Ушакова (1977), Справочное пособие по аналитической химии, Изд. Московского университета.
94. Крешков А.П. и Ярославцев А. А. (1968), Курс аналитической химии, том 1, Изд. Химия, Москва.
95. И. П. Алимарин, Н.Н. Ушакова (1977), Справочное пособие по аналитической химии, Изд. “Московского университета”.
96. Ю. Ю. Лурье (1971), Справочник по аналитической химии, Изд. “Химия”.
97. И. Л. Кнунянц (1983), Химический энциклопедический словарь, Изд. “Советская энциклопедия”, Москва. 792 стр.
98. И. М. Коренман (1980), Огранический реагенты в неорганическом анализа, Справочник, Изд. “Химия”, Москва.

Tham khảo trang Web

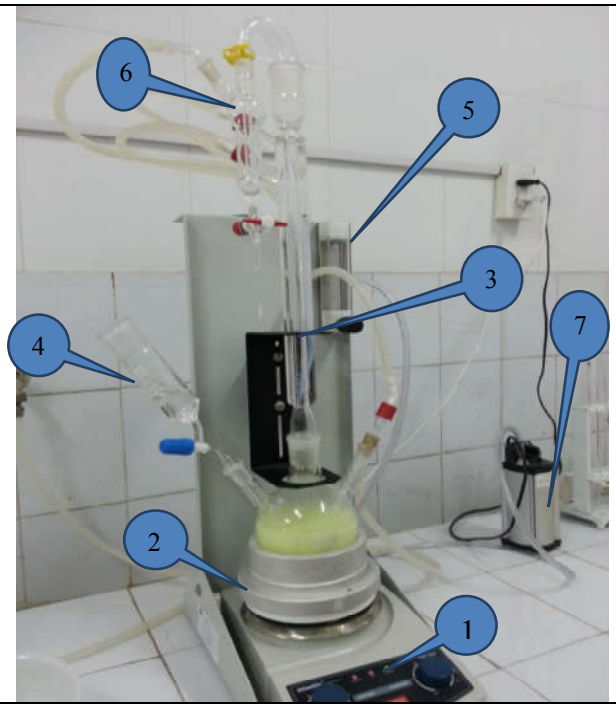
99.http://www.warecod.org.vn/vn/thong-tin/tin-tuc-su-kien/43/234/O-nhiem-nguon-nuoc-van-de-nghiem-trong.aspx
100. http://gxdangian.com/nguoi-xa-que/cac-bai-bao/nguyen-vong-tu-lang-nghe-co-khi-thanh-thuy.aspx
101. http://hanoimoi.com.vn/Tin-tuc/Moi-truong/578333/khac-phuc-o-nhiem-moi-truong-lang-nghe-mo-hinh-5s-o-thanh-thuy
102. http://www.baomoi.com/O-nhiem-moi-truong-tai-xa-Lien-Hiep-huyen-Phuc-Tho-Bao-gio-moi-duoc-giai-quyet/c/4902120.epi
103. http://www.qdnd.vn/qdndsite/vi-vn/61/43/kinh-te-xa-hoi/noi-lo-o-nhiem-tu-15-xuong-ma-kem/207933.htmLawngf
104. http://baotintuc.vn/phap-luat/thai-nguyen-giai-toa-diem-khai-thac-vang-trai-phep-tai-cay-thi-20101203112142845.htm

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Một số hình ảnh về hóa chất và thiết bị phân tích

Pyridin (Mỹ sản xuất)	*Axit barbituric (Mỹ sản xuất)*	*NaCN (Nga sản xuất)*
Pyrazolon (Mỹ sản xuất)	*Bispyrazolon(Mỹ sản xuất)*	*Máy đo pH*

Máy lọc nước đề ion	*Máy đo quang UV – VIS Biochrom Libra S60*

	*Sơ đồ thiết bị chưng cất xianua* Chú thích: 1. Bếp đun. 2. Bình cất thủy tinh chịu nhiệt dung tích 500mL. 3. Sinh hàn. 4. Phễu chứa dung dịch H_2SO_4. 5. Lưu lượng kế. 6. Bình hấp thụ chứa dung dịch NaOH. 7. Bơm chân không MVP200.

Phụ lục 2. Một số hình ảnh lấy mẫu

Lấy mẫu ở KCN Thanh Trì, huyện Thanh Trì, Hà Nội

Một số hình ảnh lấy mẫu ở huyện Thanh Oai, Hà Nội

Hình ảnh lấy mẫu tại nguồn thải của xưởng mạ kim loại, huyện Phúc Thọ

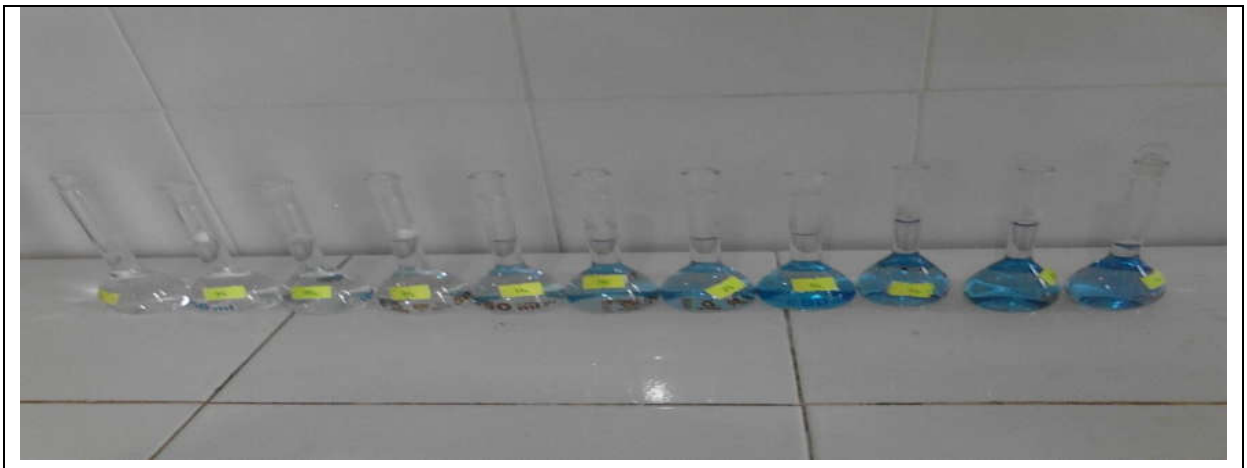
Hình ảnh hệ thống mạ đồng tại cơ sở mạ tư nhân Z thuộc huyện Đông Anh

Hình ảnh khai thác tại bãi vàng Ngân Me

Hình ảnh khai thác tại bãi vàng Mỹ Hoà

Phụ lục 3. Một số hình ảnh về các dung dịch màu

Thuốc thử pyridin – pyrazolon	*Phức màu xianua – thuốc thử pyridin – pyrazolon*	*Thuốc thử pyridin – barbituric*	*Phức màu xianua – thuốc thử pyridin – barbituric*



Các dung dung dịch để thiết lập đường chuẩn sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon

Các dung dung dịch để thiết lập đường chuẩn sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric

Phụ lục 4: Kết quả khảo sát phổ của các dung dịch phức bằng phần mềm chuyên dụng của Máy UV – VIS Biochrom Libra S60

4.1 Phức màu - 1 (sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon)

Method

Application: Wavelength Scan
Location: Built-in
Originator: Biochrom
Created: 21-02-2011

Settings

Low Wavelength	300 nm
High Wavelength	800 nm
Interval	0.2 nm
Speed	Medium
Mode	Absorbance
Integration Time	1000 ms
Bandwidth	2 nm
Cycles	Single cycle
Sample Replicates	1
Check Reference	False
Background Correction	False

Accessories

Cell Changer

Samples

pho pyrazol
pho phuc CN-pyrazol

Results

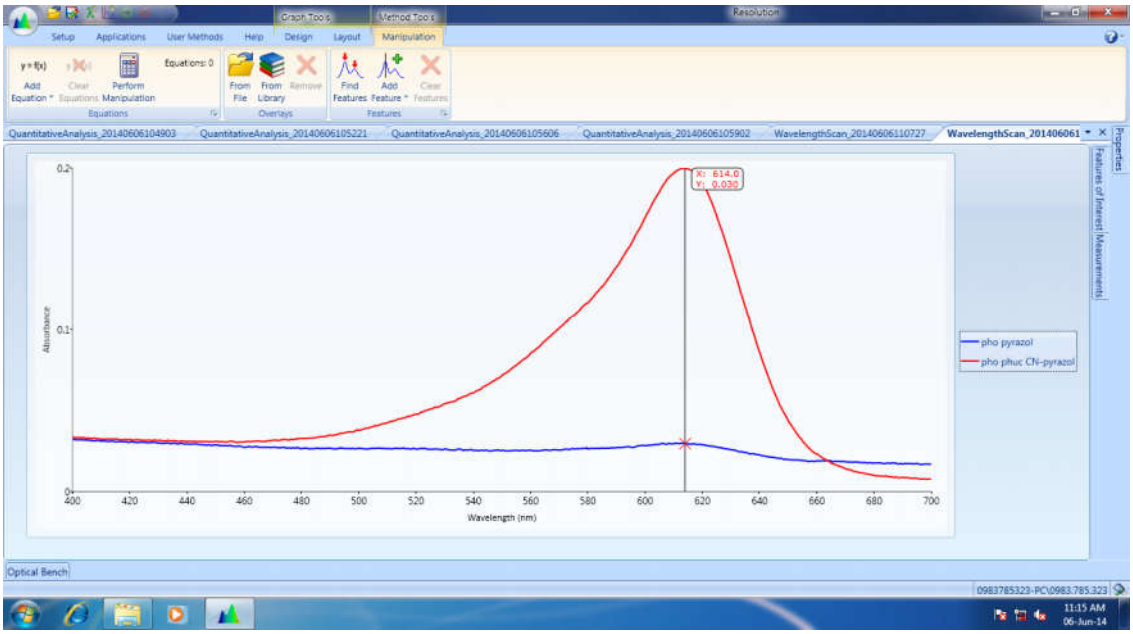
Date and Time	06-06-2013 11:17:24
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	D:\NCS Thu\2013\CN-pyrazol\6.6\WavelengthScan_20140606112214.xmL
Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935
Firmware Version	V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
Last Calibration	06-06-2013 10:19:06
Last Baseline	17-04-2013 15:17:22

Spectrum Times

pho pyrazol	06-06-2013 11:17:24
pho phuc CN-pyrazol	06-06-2013 11:19:15

Wavelength (nm)	pho pyrazol	pho phuc CN-pyrazol
300.0	1.755	0.812
300.2	1.722	0.798
300.4	1.691	0.782
300.6	1.660	0.768
300.8	1.629	0.754
…..		
698.8	0.017	0.008

699.0	0.017	0.008
699.2	0.017	0.008
699.4	0.017	0.008
699.6	0.017	0.008
699.8	0.017	0.008
700.0	0.017	0.008



4.2. Phức màu – 2 (sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric)

Method

Application: Wavelength Scan
Location: Built-in
Originator: Biochrom
Created: 21-02-2011

Settings

Low Wavelength	400 nm
High Wavelength	700 nm
Interval	0.2 nm
Speed	Medium
Mode	Absorbance
Integration Time	1000 ms
Bandwidth	2 nm
Cycles	Single cycle
Sample Replicates	1
Check Reference	False
Background Correction	False

Accessories

Cell Changer

Samples

pho barbutiric

pho phuc CN-barbutiric

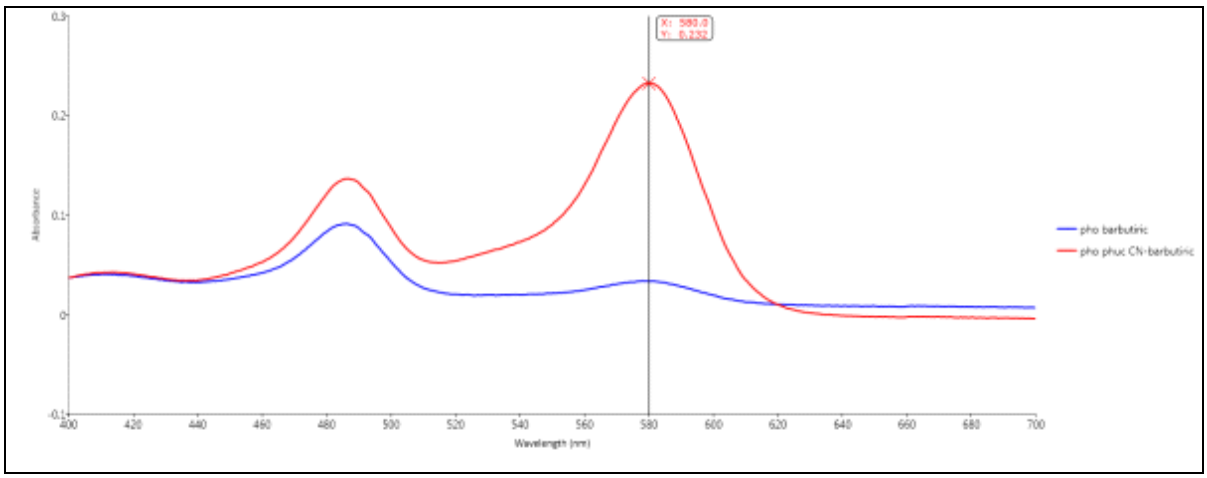
Results

Date and Time	06-06-2013 15:16:40
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	D:\NCS Thu\2013\CN – barbutiric\6.6\WavelengthScan_20140606151933.xmL
Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935
Firmware Version	V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
Last Calibration	06-06-2013 10:19:06
Last Baseline	17-04-2013 15:17:22

Spectrum Times

pho barbutiric	06-06-2013 15:16:40
pho phuc CN-barbutiric	06-06-2013 15:17:48

Wavelength (nm)	pho barbutiric	pho phuc CN-barbutiric
400.0	0.037	0.037
400.2	0.037	0.037
400.4	0.037	0.038
……		
698.8	0.008	-0.004
699.0	0.007	-0.004
699.2	0.007	-0.004
699.4	0.007	-0.004
699.6	0.007	-0.004
699.8	0.007	-0.004
700.0	0.008	-0.003



Phụ lục 5: Kết quả xây dựng đường chuẩn bằng phần mềm chuyên dụng của Máy UV – VIS Biochrom Libra S60

5.1 Đường chuẩn -1 (sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon)

Method

Application: Quantitative Analysis
Location: Built-in
Originator: Biochrom
Created: 21-02-2011

Settings

Wavelengths	617 nm
Units	mg / l
Integration Time	100 ms
Bandwidth	2 nm
Replicates	1
Check Reference	False
Background Correction	False

Standards

Concentrations	0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2 mg / l
Replicates	1
Fit Type	Polynomial Fit
Order	1
Force Through Zero	False
a	-0.004946
b	0.5979
Chi2	4.029E-06
R2	0.9989
Standards Origin	Measured

Accessories

Cell Changer

Standard Data

Concentration (mg / l)	Absorbance	Use
0.02	0.046	Yes
0.04	0.070	Yes
0.06	0.108	Yes
0.08	0.139	Yes
0.1	0.179	Yes
0.12	0.211	Yes
0.14	0.241	Yes
0.16	0.280	Yes
0.18	0.305	Yes
0.2	0.342	Yes

Samples

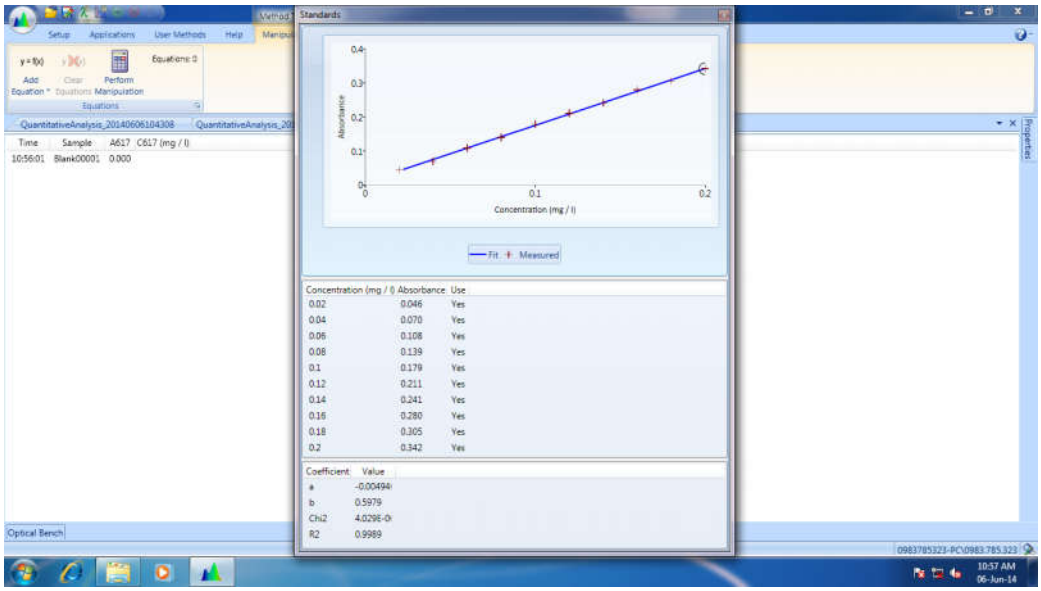
Blank00001

Results

Date and Time	06-06-2013 10:56:02
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	D:\NCS Thu\2013\CN-pyrazol\6.6\QuantitativeAnalysis_20140606105606.xmL

Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935
Firmware Version	V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
Last Calibration	06-06-2013 10:19:06
Last Baseline	17-04-2013 15:17:22

Time	Sample	A617	C617 (mg / l)
10:56:01	Blank00001	0.000	



5.2. Đường chuẩn - 2 (sử dụng thuốc thử pyridin – barbituric)

Method

Application: Quantitative Analysis
Location: Built-in
Originator: Biochrom
Created: 21-02-2011

Settings

Wavelengths	580 nm
Units	mg / l
Integration Time	100 ms
Bandwidth	2 nm
Replicates	1
Check Reference	False
Background Correction	False

Standards

Concentrations	0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16, 0.18, 0.2 mg / l
Replicates	1
Fit Type	Polynomial Fit
Order	1
Force Through Zero	False
A	0.01748
B	0.3791

Chi2	1.151E-05
R2	0.9969
Standards Origin	Measured

Accessories

Cell Changer

Standard Data

Concentration (mg / l)	Absorbance	Use
0.02	0.015	Yes
0.04	0.061	Yes
0.06	0.119	Yes
0.08	0.160	Yes
0.1	0.215	Yes
0.12	0.249	Yes
0.14	0.319	Yes
0.16	0.383	Yes
0.18	0.430	Yes
0.2	0.489	Yes

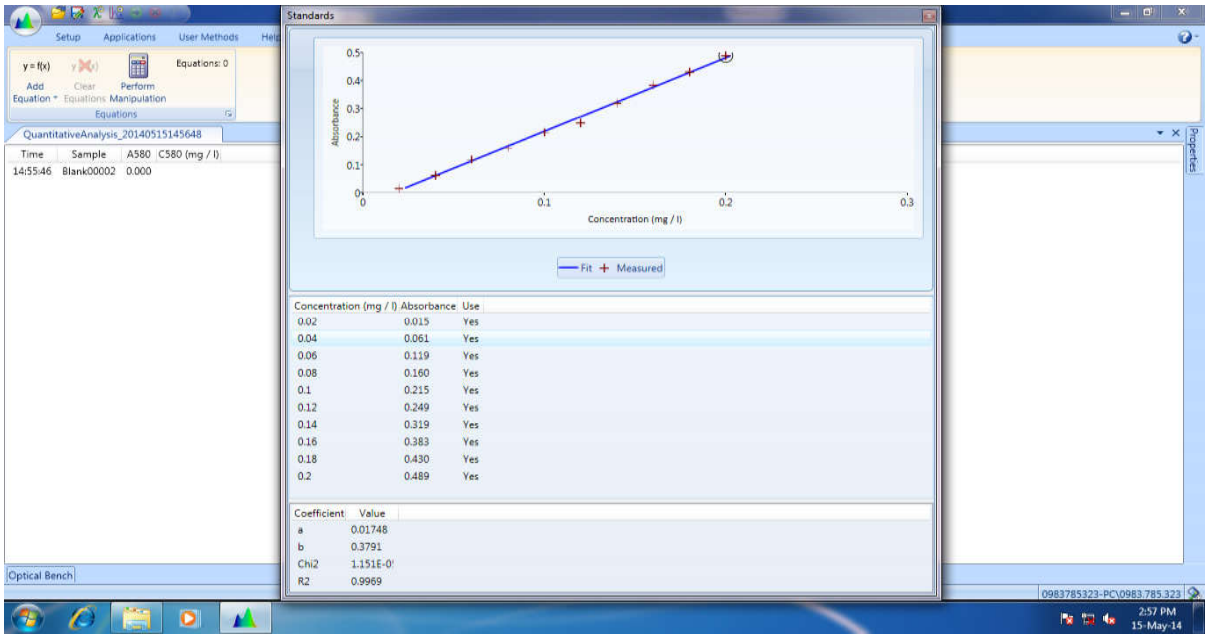
Samples

Blank00002

Results

Date and Time	15-05-2013 14:55:46
Operator	0983785323-PC\0983.785.323
Location	D:\NCS Thu\2013\CN - barbutiric\15.5\QuantitativeAnalysis_20140515145648.xmL
Data Validity	Verified
Optical Bench	LIBRA S60
Optical Bench SN	118935
Firmware Version	V1.0.4 Sep 3 (V1.0.4 Feb 15 2011)
Last Calibration	15-05-2013 09:36:32
Last Baseline	17-04-2013 15:17:22

Time	Sample	A580	C580 (mg / l)
14:55:46	Blank00002	0.000	



Phụ lục 6. Hình ảnh cây bèo tây và thí nghiệm về cây bèo tây

Cây bèo tây non	*Cây bèo tây có độ tuổi trung bình*
Thùng trồng bèo non	*Thùng trồng bèo có độ tuổi trung bình*

Phụ lục 7: Kết quả xử lý thống kê số liệu khả năng chuyển hóa của dung dịch phức

Bảng PL 7-1. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong dung dịch $Na_4Fe(CN)_6$ 0,025 mgCN-/L

STT	Nồng độ X_i	$\overline{C} = a$	$y_i = X_i - X$	$y_i^2 = (X_i - X)^2$
1	0,022	0,025	-0,003	$9,10^{-6}$
2	0,027		0,002	$4,10^{-6}$
3	0,024		-0,001	$1,10^{-6}$
4	0,028		0,003	$9,10^{-6}$
5	0,026		0,001	$1,10^{-6}$
6	0,025		0,000	0,000
7	0,023		0,002	$4,10^{-6}$
			$\sum y_i = 0,004$	$\sum y_i^2 = 2,8.10^{-5}$

Ta có: $X = \overline{C} + \frac{\sum y_i}{n} = 0,025 + \frac{0,004}{7} = 0,0256$

$$\sum x_i^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} = 2,8.10^{-5} - \frac{0,004^2}{7} = 2,57.10^{-5}$$

Phương sai:

$$S_{X^2} = \frac{\sum x_i^2}{n-1} = \frac{2,57.10^{-5}}{7-1} = 4,28.10^{-6}$$

Độ lệch chuẩn:

$$S_X = \sqrt{\frac{S_{X^2}}{n}} = \sqrt{\frac{4,28.10^{-6}}{7}} = 7,82.10^{-4}$$

Giả sử X = 0.0256 $\neq$ a = 0.025 ngẫu nhiên. với $\alpha = 0,95$. ta tính được t:

$$t = \frac{X - a}{S_X} = \frac{0,0256 - 0,025}{7,82.10^{-4}} = 0,7672$$

Bậc tự do k = 7-1 = 6. tra bảng ta được $t_{\alpha=0,95} = \pm 2,447$

Vì t = 0.7672 > ±2.447. Do đó X $\neq$ a không phải do nguyên nhân ngẫu nhiên

Sai số: $q = t.S_X = \pm 2,447.7,82.10^{-4} = \pm 0,002$

Ta biểu diễn kết quả đo dưới dạng $\mu = a \pm t.S_X = 0,025 \pm 0,002$

Sai số tương đối: $q\% = \frac{\pm 0,002.100}{0,025} = \pm 8\%$

Bảng PL 7-2. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong dung dịch $Na_3Fe(CN)_6$ 0,025 mgCN^-/L

STT	Nồng độ X_i	$\overline{C} = a$	$y_i = X_i - X$	$y_i^2 = (X_i - X)^2$
1	0,021	0,021	0	$9,10^{-6}$
2	0,019		-0,002	$4,10^{-6}$
3	0,020		-0,001	$1,10^{-6}$
4	0,025		0,004	$9,10^{-6}$
5	0,017		-0,004	$1,10^{-6}$
6	0,021		0,000	0,000
7	0,022		0,001	$4,10^{-6}$
			$\sum y_i$ = -0,002	$\sum y_i^2 = 38.10^{-6}$

Ta có: $X = \overline{C} + \frac{\sum y_i}{n} = 0,021 + \frac{-0,002}{7} = 0,0207$

$$\sum x_i^2 = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{n} = 3,8.10^{-5} - \frac{0,002^2}{7} = 3,74.10^{-5}$$

Phương sai: $S_{X^2} = \frac{\sum x_i^2}{n-1} = \frac{3,04.10^{-3}}{7-1} = 5,07.10^{-4}$

Độ lệch chuẩn: $S_X = \sqrt{\frac{S_{X^2}}{n}} = \sqrt{\frac{4,28.10^{-6}}{7}} = 1,92.10^{-4}$

Giả sử X = 0.0256 $\neq$ a = 0.025 ngẫu nhiên. với $\alpha = 0,95$. ta tính được t:

= (0,0207-0,021)/$1,92.10^{-4}$ = -1,56

Bậc tự do k = 7-1 = 6. tra bảng ta được t = 2,45 Vì t = -1,56 < 2,5. Do đó X $\neq$ a không phải do nguyên nhân ngẫu nhiên

Sai số: q=2,45.$1,92.10^{-4}$ = 0,0005

Ta biểu diễn kết quả đo dưới dạng μ = 0,021 ± 0,0005

Sai số tương đối:

q% = ±0,0005/0,021.100 = ±2%

Phụ lục 8: Kết quả xác định xianua trong các mẫu môi trường

- **Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của huyện Phúc Thọ, Thành phố Hà Nội**

Bảng PL 8-1. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại xưởng mạ kim loại tại xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội năm 2013

Vị trí	Đ1-2013			Đ2-2013		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
PT1	8,29	0,276	0,276±0,005	8,25	0,283	0,283±0,014
PT2	8,16	0,132	0,132±0,009	8,20	0,177	0,177±0,009
PT3	8,32	0,254	0,254±0,026	8,47	0,282	0,282±0,018
PT4	8,12	0,132	0,132±0,008	8,05	0,115	0,115±0,001
PT5	7,92	0,115	0,115±0,015	7,86	0,118	0,118±0,049
PT6	8,72	0,075	0,075±0,006	8,65	0,018	0,018± 0,007
PT7	8,12	0,052	0,052±0,006	8,20	kph	kph
PT8	7,48	0,046	0,046±0,004	7,57	0,042	0,042±0,006
PT9	7,98	kph	kph	7,75	kph	kph
PT10	8,04	kph	kph	7,89	kph	kph

Bảng PL 8-2. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại xưởng mạ kim loại tại xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội năm 2014

Vị trí	Đ1-2014			Đ2-2014		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
PT1	8,30	0,282	0,282±0,018	8,39	0,225	0,225±0,012
PT2	8,12	0,162	0,162±0,011	8,15	0,154	0,154±0,012
PT3	8,35	0,285	0,285±0,006	8,53	0,275	0,275±0,013
PT4	8,24	0,210	0,210±0,017	8,14	0,189	0,189±0,006
PT5	8,32	0,112	0,112±0,007	8,12	0,105	0,105±0,004
PT6	8,75	0,105	0,105±0,010	8,94	0,092	0,092± 0,011
PT7	8,32	0,062	0,062±0,005	8,25	0,045	0,045±0,004
PT8	7,52	0,055	0,055±0,009	7,87	0,052	0,052±0,005
PT9	7,98	kph	kph	7,85	kph	Kph
PT10	8,12	kph	kph	8,00	kph	Kph

Bảng PL 8-3. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại xưởng mạ kim loại tại xã Liên Hiệp, huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội năm 2015

Vị trí	Đ1-2015			Đ2-2015		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
PT1	8,15	0,228	0,228±0,009	8,20	0,221	0,221±0,006
PT2	8,22	0,220	0,220±0,029	8,18	0,173	0,173±0,072
PT3	8,27	0,275	0,275±0,013	8,25	0,282	0,282±0,011
PT4	8,25	0,212	0,212±0,009	8,22	0,205	0,205±0,005
PT5	8,25	0,115	0,115±0,002	8,18	0,109	0,109±0,007
PT6	8,47	0,096	0,096± 0,007	8,28	0,056	0,056± 0,013
PT7	8,15	kph	kph	8,20	0,045	0,045±0,009
PT8	7,68	kph	kph	7,75	kph	kph
PT9	7,92	kph	kph	8,00	kph	kph
PT10	8,10	kph	kph	8,05	kph	kph

- **Kết quả xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Thanh Oai, Thành phố Hà Nội**

Bảng PL 8-4. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại làng nghề Thanh Thùy, Thanh Oai, thành phố Hà Nội năm 2013

Vị trí	Đ1-2013			Đ2-2013		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
TO1	8,29	0,456	0,456±0,004	8,25	0,396	0,396±0,005
TO2	8,16	0,182	0,182±0,002	8,20	0,175	0,175±0,003
TO3	8,32	0,117	0,117±0,005	8,47	0,058	0,058±0,005
TO4	8,12	0,186	0,186±0,003	8,05	0,166	0,166±0,005
TO5	7,92	0,138	0,138±0,005	7,86	0,135	0,135±0,007
TO6	8,72	0,085	0,085±0,006	8,65	0,097	0,097±0,006
TO7	8,12	0,373	0,373±0,005	8,20	0,359	0,359±0,006
TO8	7,48	0,356	0,356±0,005	7,57	0,278	0,278±0,005
TO9	7,98	0,112	0,112±0,011	7,75	0,098	0,098±0,007

TO10	8,04	0,428	0,428±0,002	7,89	0,418	0,418±0,001
TO11	7,48	0,387	0,387±0,004	7,57	0,345	0,345±0,008
TO12	7,98	0,065	0,065±0,005	7,75	0,048	0,048±0,005
TO13	8,04	0,044	0,044±0,004	7,89	0,072	0,072±0,004
TO14	7,98	0,037	0,037±0,004	7,75	0,017	0,017±0,004

Bảng PL 8-5. Kết quả xác định hàm lượng CN⁻ trong mẫu nước thải tại làng nghề Thanh Thùy, Thanh Oai, thành phố Hà Nội năm 2014

Vị trí	**Đ1-2014**			**Đ2-2014**		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	**pH**	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
TO1	8,30	0,408	0,408±0,005	8,39	0,382	0,382±0,003
TO2	8,12	0,135	0,135±0,003	8,15	0,130	0,130±0,003
TO3	8,35	0,057	0,057±0,002	8,53	0,068	0,068±0,003
TO4	8,24	0,170	0,170±0,004	8,14	0,156	0,156±0,003
TO5	8,32	0,118	0,118±0,003	8,12	0,105	0,105±0,005
TO6	8,75	0,063	0,063±0,004	8,94	0,060	0,060±0,005
TO7	8,32	0,373	0,373±0,005	8,25	0,359	0,359±0,006
TO8	7,52	0,256	0,256±0,004	7,87	0,251	0,251±0,004
TO9	7,98	0,083	0,083±0,004	7,85	0,068	0,068±0,006
TO10	8,12	0,521	0,521±0,004	8,00	0,518	0,518±0,004
TO11	7,52	0,382	0,382±0,005	7,87	0,354	0,354±0,006
TO12	7,98	0,042	0,042±0,006	7,85	0,038	0,038±0,005
TO13	8,12	0,064	0,064±0,004	8,00	0,062	0,062±0,004
TO14	7,98	0,018	0,018±0,004	7,85	0,018	0,018±0,004

Bảng PL 8-6. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại làng nghề Thanh Thùy, Thanh Oai, thành phố Hà Nội năm 2015

Vị trí	Đ1-2015			Đ2-2015		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
TO1	8,15	0,362	0,362±0,006	8,20	0,352	0,352±0,004
TO2	8,22	0,100	0,100±0,008	8,18	0,079	0,079±0,005
TO3	8,27	0,048	0,048±0,004	8,25	0,052	0,052±0,004
TO4	8,25	0,118	0,118±0,003	8,22	0,126	0,126±0,004
TO5	8,25	0,098	0,098±0,006	8,18	0,076	0,076±0,004
TO6	8,47	0,052	0,052±0,004	8,28	0,048	0,048±0,003
TO7	8,15	0,257	0,257±0,004	8,20	0,259	0,259±0,006
TO8	7,68	0,246	0,246±0,005	7,75	0,231	0,231±0,005
TO9	7,92	0,063	0,063±0,005	8,00	0,048	0,048±0,003
TO10	8,10	0,505	0,505±0,001	8,05	0,498	0,498±0,003
TO11	7,68	0,362	0,362±0,006	7,75	0,344	0,344±0,006
TO12	7,92	0,032	0,032±0,005	8,00	kph	kph
TO13	8,10	kph	kph	8,05	0,052	0,052±0,005
TO14	7,92	kph	kph	8,00	kph	kph

- **Kết quả xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Đông Anh, Thành phố Hà Nội**

Bảng PL 8 -7. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải tại Đông Anh, thành phố Hà Nội năm 2013

Vị trí	Đ1-2013			Đ2-2013		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
ĐA1	8,29	0,128	0,128±0,003	8,25	0,252	0,252±0,009
ĐA2	8,16	0,096	0,096±0,007	8,20	0,098	0,098±0,005
ĐA3	8,32	0,052	0,052±0,005	8,47	0,045	0,045±0,003
ĐA4	8,12	0,075	0,075±0,004	8,05	0,055	0,055±0,003
ĐA5	7,92	4,062	4,062±0,006	7,86	4,355	4,355±0,006
ĐA6	8,72	2,578	2,578± 0,008	8,65	2,463	2,463± 0,006
ĐA7	8,12	1,025	1,025±0,003	8,20	1,000	1,000±0,003
ĐA8	7,48	3,215	3,215±0,013	7,57	3,127	3,127±0,013
ĐA9	7,98	1,252	1,252±0,014	7,75	1,237	1,237±0,014
ĐA10	8,04	0,856	0,856±0,007	7,89	0,872	0,872±0,007

Bảng PL 8 -8. Kết quả xác định hàm lượng CN⁻ trong mẫu nước thải tại Đông Anh, TP Hà Nội năm 2014

Vị trí	Đ1-2014			Đ2-2014		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
ĐA1	8,30	0,182	0,182±0,004	8,39	0,115	0,115±0,002
ĐA2	8,12	0,067	0,067±0,004	8,15	0,055	0,055±0,003
ĐA3	8,35	0,042	0,042±0,004	8,53	0,037	0,037±0,003
ĐA4	8,24	0,062	0,062±0,004	8,14	0,048	0,048±0,004
ĐA5	8,32	4,231	4,231±0,007	8,12	4,192	4,192±0,004
ĐA6	8,75	2,125	2,125± 0,005	8,94	2,328	2,728± 0,005
ĐA7	8,32	0,982	0,982±0,004	8,25	1,215	1,215±0,004
ĐA8	7,52	3,200	3,200±0,002	7,87	3,105	3,105±0,004
ĐA9	7,98	1,230	1,230±0,001	7,85	1,050	1,050±0,007
ĐA10	8,12	0,865	0,865±0,005	8,00	0,800	0,800±0,007

Bảng PL 8 -9. Kết quả xác định hàm lượng CN⁻ trong mẫu nước thải tại Đông Anh, thành phố Hà Nội năm 2015

Vị trí	Đ1-2015			Đ2-2015		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
ĐA1	8,15	0,112	0,112±0,005	8,20	0,100	0,100±0,009
ĐA2	8,22	0,067	0,067±0,004	8,18	0,048	0,048±0,004
ĐA3	8,27	0,045	0,045±0,002	8,25	0,040	0,040±0,004
ĐA4	8,25	0,023	0,023±0,003	8,22	0,012	0,012±0,003
ĐA5	8,25	4,234	4,234±0,004	8,18	4,126	4,126±0,004
ĐA6	8,47	2,312	2,312± 0,008	8,28	2,147	2,147± 0,007
ĐA7	8,15	1,005	1,005±0,002	8,20	1,112	1,112±0,005
ĐA8	7,68	3,037	3,037±0,004	7,75	3,015	3,015±0,005
ĐA9	7,92	1,125	1,125±0,004	8,00	0,987	0,987±0,021
ĐA10	8,10	0,855	0,855±0,007	8,05	0,800	0,800±0,009

- **Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên**

Bảng PL 8-10. Kết quả xác định hàm lượng CN⁻ trong mẫu nước thải nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên năm 2013

Vị trí	Đ1-2013			Đ2-2013		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
NM1	8,16	1,120	1,120±0,004	8,20	1,015	1,015±0,025
NM2	8,32	0,765	0,765±0,001	8,47	0,752	0,752±0,007
NM3	8,12	0,452	0,452±0,007	8,05	0,437	0,437±0,004

Bảng PL 8-11. Kết quả xác định hàm lượng CN- trong mẫu nước thải nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên năm 2014

Vị trí	Đ1-2014			Đ2-2014		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
NM1	8,12	1,000	1,000±0,015	8,15	0,952	0,952,±0,004
NM2	8,35	0,725	0,725±0,003	8,53	0,748	0,748±0,004
NM3	8,24	0,351	0,351±0,005	8,14	0,327	0,327±0,004

Bảng PL 8 -12. Kết quả xác định hàm lượng CN⁻ trong mẫu nước thải nước thải tại bãi vàng Ngân Me, xã Hợp Tiến, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên năm 2015

Vị trí	Đ1-2015			Đ2-2015		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
NM1		1,002	1,002±0,008		0,987	0,987±0,003
NM2		0,792	0,792±0,006		0,628	0,628±0,003
NM3		0,387	0,387±0,003		0,219	0,219±0,002

- **Kết quả xác định hàm lượng xianua trong mẫu nước thải tại bãi vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên**

Bảng PL 8 -13. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải nước thải tại bãi vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên năm 2013

Vị trí	Đ1-2013			Đ2-2013		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
MH1	8,20	0,735	0,735±0,023	8,16	0,705	0,705±0,006
MH2	8,47	0,312	0,312±0,011	8,32	0,300	0,300±0,009
MH3	8,05	0,115	0,115±0,002	8,12	0,112	0,112±0,005

Bảng PL 8-14. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải nước thải tại bãi vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên năm 2014

Vị trí	Đ1-2014			Đ2-2014		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
MH1	8,15	0,728	0,728±0,007	8,12	0,635	0,635±0,011
MH2	8,53	0,305	0,305±0,004	8,35	0,287	0,287±0,020
MH3	8,14	0,082	0,082±0,004	8,24	0,112	0,112±0,003

Bảng PL 8-15. Kết quả xác định hàm lượng CN^- trong mẫu nước thải nước thải tại bãi vàng Mỹ Hòa, xã Cây Thị, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên năm 2015

Vị trí	Đ1-2015			Đ2-2015		
	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)	pH	C_{CNtb} (mg/L)	$C_{TB\ thống\ kê}$ (mg/L)
MH1	8,22	0,692	0,692±0,012	8,18	0,628	0,628±0,005
MH2	8,27	0,298	0,298±0,011	8,25	0,252	0,252±0,007
MH3	8,25	0,087	0,087±0,008	8,22	0,065	0,065±0,006

Phụ lục 9. Kết quả đo độ hấp thụ quang (Abs) của các dung dịch mẫu môi trường Thanh Trì

Vị trí	Đ1-2013		Đ2-2013		Đ1-2014		Đ2-2014		Đ1-2015		Đ2-2015	
	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$
TT1 (f=10)	0,261	0,097	0,266	0,099	0,186	0,067	0,261	0,097	0,230	0,085	0,180	0,065
	0,245	0,091	0,256	0,095	0,182	0,065	0,265	0,098	0,229	0,084	0,185	0,066
	0,260	0,096	0,265	0,098	0,178	0,064	0,260	0,096	0,229	0,084	0,181	0,065
	0,248	0,091	0,257	0,095	0,177	0,063	0,258	0,096	0,228	0,084	0,183	0,066
	0,257	0,095	0,261	0,097	0,183	0,066	0,258	0,095	0,229	0,084	0,184	0,066
TT2 (f=10)	0,230	0,084	0,260	0,096	0,241	0,089	0,251	0,093	0,209	0,076	0,225	0,082
	0,253	0,093	0,253	0,093	0,253	0,093	0,252	0,093	0,208	0,076	0,230	0,085
	0,245	0,090	0,254	0,094	0,247	0,091	0,245	0,090	0,209	0,076	0,228	0,084
	0,240	0,088	0,258	0,095	0,244	0,090	0,254	0,094	0,208	0,076	0,234	0,086
	0,208	0,076	0,264	0,098	0,238	0,088	0,250	0,092	0,208	0,076	0,231	0,085
TT3 (f=10)	0,233	0,086	0,264	0,098	0,208	0,076	0,212	0,077	0,211	0,077	0,133	0,046
	0,237	0,087	0,268	0,099	0,202	0,073	0,216	0,079	0,210	0,077	0,134	0,046
	0,228	0,084	0,259	0,096	0,211	0,077	0,210	0,077	0,208	0,076	0,128	0,044
	0,224	0,082	0,265	0,098	0,207	0,075	0,213	0,078	0,211	0,077	0,130	0,045
	0,231	0,085	0,271	0,101	0,203	0,074	0,214	0,078	0,208	0,076	0,132	0,045
TT4 (f=10)	0,191	0,069	0,784	0,061	0,171	0,061	0,176	0,063	0,173	0,062	0,176	0,063
	0,187	0,067	0,824	0,064	0,164	0,058	0,172	0,061	0,172	0,061	0,177	0,063
	0,194	0,070	0,764	0,059	0,168	0,060	0,174	0,062	0,169	0,060	0,173	0,062
	0,175	0,062	0,801	0,062	0,171	0,061	0,175	0,062	0,172	0,061	0,175	0,062
	0,181	0,065	0,809	0,063	0,164	0,058	0,171	0,061	0,171	0,061	0,172	0,061
TT5 (f=5)	0,244	0,090	0,188	0,068	0,215	0,078	0,111	0,037	0,214	0,078	0,198	0,072
	0,227	0,083	0,194	0,070	0,214	0,078	0,109	0,036	0,227	0,083	0,199	0,072
	0,252	0,093	0,202	0,073	0,205	0,074	0,112	0,038	0,223	0,082	0,197	0,071
	0,211	0,077	0,206	0,075	0,206	0,075	0,108	0,036	0,211	0,077	0,188	0,068
	0,237	0,087	0,197	0,071	0,217	0,079	0,106	0,035	0,220	0,080	0,189	0,068
TT6 (f=5)	0,192	0,069	0,134	0,046	0,127	0,044	0,070	0,021	0,120	0,041	0,134	0,046
	0,183	0,066	0,143	0,050	0,142	0,049	0,069	0,020	0,119	0,040	0,127	0,044
	0,174	0,062	0,137	0,047	0,137	0,047	0,071	0,021	0,117	0,040	0,131	0,045
	0,202	0,073	0,140	0,048	0,136	0,047	0,070	0,021	0,114	0,038	0,136	0,047
	0,221	0,081	0,131	0,045	0,127	0,044	0,068	0,020	0,122	0,042	0,126	0,043
TT7 (f=5)	0,149	0,052	0,134	0,046	0,124	0,042	0,073	0,022	0,107	0,036	0,118	0,040
	0,125	0,043	0,122	0,042	0,122	0,042	0,072	0,021	0,100	0,033	0,120	0,041
	0,111	0,037	0,137	0,047	0,113	0,038	0,065	0,019	0,097	0,032	0,115	0,039
	0,140	0,048	0,111	0,037	0,111	0,037	0,072	0,022	0,103	0,034	0,106	0,035
	0,129	0,044	0,127	0,043	0,108	0,036	0,073	0,022	0,096	0,031	0,107	0,036
TT8 (f=1)	0.415	0.158	0.375	0.142	0.3545	0.134	0.415	0.158	0.405	0.154		
	0.380	0.144	0.380	0.144	0.3746	0.142	0.430	0.164	0.390	0.148		
	0.359	0.136	0.359	0.136	0.3595	0.136	0.460	0.176	0.375	0.142		
	0.455	0.174	0.435	0.166	0.3143	0.118	0.455	0.174	0.420	0.16		
	0.400	0.152	0.344	0.130	0.3243	0.122	0.400	0.152	0.400	0.152		
TT9			0.033	0.006	0.3093	0.116						
			0.043	0.010	0.3193	0.120						
			0.033	0.006	0.3344	0.126						
			0.048	0.012	0.3243	0.122						
			0.048	0.012	0.3193	0.12						

Phúc Thọ

Vị trí	Đ1-2013		Đ2-2013		Đ1-2014		Đ2-2014		Đ1-2015		Đ2-2015	
	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$
PT1 (f=5)	0,302	0,113	0,304	0,114	0,085	0,027	0,115	0,039	0,248	0,092	0,248	0,092
	0,299	0,112	0,299	0,112	0,083	0,026	0,116	0,039	0,242	0,089	0,240	0,088
	0,290	0,108	0,290	0,108	0,082	0,026	0,114	0,038	0,238	0,088	0,238	0,088
	0,292	0,109	0,292	0,109	0,081	0,025	0,114	0,038	0,242	0,089	0,260	0,096
	0,294	0,110	0,327	0,123	0,084	0,026	0,113	0,038	0,231	0,085	0,251	0,093
PT2 (f=5)	0,164	0,058	0,188	0,068	0,107	0,036	0,111	0,037	0,184	0,066	0,264	0,098
	0,157	0,055	0,201	0,073	0,111	0,037	0,111	0,037	0,187	0,067	0,249	0,092
	0,152	0,053	0,200	0,072	0,109	0,036	0,108	0,036	0,188	0,068	0,187	0,067
	0,145	0,050	0,184	0,066	0,108	0,036	0,112	0,038	0,197	0,071	0,255	0,094
	0,140	0,048	0,208	0,076	0,106	0,035	0,110	0,037	0,202	0,073	0,239	0,088
PT3 (f=5)	0,272	0,101	0,272	0,101	0,094	0,030	0,095	0,031	0,304	0,114	0,304	0,114
	0,262	0,097	0,316	0,119	0,091	0,029	0,097	0,032	0,283	0,106	0,283	0,106
	0,280	0,104	0,310	0,116	0,095	0,031	0,095	0,031	0,301	0,113	0,280	0,104
	0,240	0,088	0,295	0,110	0,093	0,030	0,096	0,031	0,306	0,115	0,292	0,109
	0,313	0,118	0,314	0,118	0,092	0,030	0,096	0,031	0,313	0,118	0,313	0,118
PT4 (f=5)	0,141	0,049	0,130	0,045	0,079	0,024	0,081	0,025	0,141	0,049	0,216	0,079
	0,164	0,058	0,144	0,050	0,076	0,023	0,079	0,024	0,252	0,093	0,240	0,088
	0,156	0,055	0,154	0,054	0,078	0,024	0,080	0,025	0,250	0,092	0,238	0,088
	0,148	0,052	0,129	0,044	0,079	0,024	0,080	0,025	0,244	0,090	0,233	0,086
	0,148	0,052	0,112	0,038	0,076	0,023	0,079	0,024	0,234	0,086	0,229	0,084
PT5 (f=5)	0,130	0,045	0,136	0,047	0,122	0,042	0,140	0,048	0,122	0,042	0,134	0,046
	0,144	0,050	0,141	0,049	0,130	0,045	0,130	0,045	0,130	0,045	0,130	0,045
	0,154	0,054	0,133	0,046	0,125	0,043	0,130	0,045	0,125	0,043	0,137	0,047
	0,129	0,044	0,143	0,050	0,119	0,040	0,134	0,046	0,140	0,048	0,135	0,046
	0,112	0,038	0,130	0,045	0,120	0,041	0,120	0,041	0,120	0,041	0,135	0,046
PT6	0,430	0,164	0,088	0,028	0,606	0,234	0,485	0,186	0,107	0,036	0,244	0,090
	0,349	0,132	0,159	0,056	0,525	0,202	0,505	0,194	0,123	0,042	0,359	0,136
	0,420	0,160	0,128	0,044	0,470	0,180	0,485	0,186	0,108	0,036	0,385	0,146
	0,405	0,154	0,088	0,028	0,585	0,226	0,450	0,172	0,114	0,038	0,284	0,106
	0,375	0,142	0,073	0,022	0,530	0,204	0,470	0,180	0,120	0,041	0,229	0,084
PT7	0,244	0,090			0,329	0,124	0,274	0,102			0,209	0,076
	0,319	0,120			0,365	0,138	0,244	0,090			0,189	0,068
	0,264	0,098			0,344	0,130	0,254	0,094			0,244	0,090
	0,269	0,100			0,314	0,118	0,224	0,082			0,294	0,110
	0,309	0,116			0,299	0,112	0,229	0,084			0,279	0,104
PT8	0,264	0,098	0,239	0,088	0,365	0,138	0,299	0,112				
	0,279	0,104	0,259	0,096	0,279	0,104	0,279	0,104				
	0,224	0,082	0,179	0,064	0,309	0,116	0,309	0,116				
	0,244	0,090	0,249	0,092	0,274	0,102	0,274	0,102				
	0,239	0,088	0,224	0,082	0,239	0,088	0,239	0,088				

Thanh Oai

Vị trí	Đ1-2013		Đ2-2013		Đ1-2014		Đ2-2014		Đ1-2015		Đ2-2015	
	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$
TO1 (f=5)	0,478	0,183	0,423	0,161	0,424	0,162	0,404	0,154	0,376	0,142	0,390	0,148
	0,473	0,181	0,415	0,158	0,430	0,164	0,406	0,154	0,378	0,143	0,385	0,146
	0,482	0,185	0,413	0,157	0,435	0,166	0,401	0,152	0,369	0,140	0,374	0,142
	0,476	0,182	0,420	0,160	0,428	0,163	0,398	0,151	0,367	0,139	0,383	0,145
	0,470	0,180	0,410	0,156	0,421	0,160	0,400	0,152	0,371	0,140	0,377	0,143
TO2 (f=5)	0,200	0,072	0,189	0,068	0,152	0,053	0,147	0,051	0,111	0,037	0,103	0,034
	0,197	0,071	0,196	0,071	0,153	0,054	0,145	0,050	0,109	0,036	0,097	0,032
	0,205	0,074	0,192	0,069	0,159	0,056	0,152	0,053	0,124	0,042	0,100	0,033
	0,202	0,073	0,198	0,072	0,157	0,055	0,154	0,054	0,117	0,040	0,089	0,028
	0,199	0,072	0,197	0,071	0,150	0,052	0,148	0,052	0,130	0,045	0,094	0,030
TO3 (f=5)	0,142	0,049	0,069	0,020	0,078	0,024	0,091	0,029	0,071	0,021	0,076	0,023
	0,127	0,044	0,072	0,022	0,076	0,023	0,088	0,028	0,064	0,018	0,074	0,022
	0,139	0,048	0,083	0,026	0,071	0,021	0,083	0,026	0,060	0,017	0,070	0,021
	0,138	0,048	0,079	0,024	0,077	0,024	0,082	0,026	0,065	0,019	0,064	0,018
	0,134	0,046	0,075	0,023	0,074	0,022	0,087	0,028	0,069	0,020	0,068	0,020
TO4 (f=5)	0,204	0,074	0,188	0,068	0,187	0,067	0,174	0,062	0,142	0,049	0,143	0,050
	0,205	0,074	0,185	0,066	0,182	0,065	0,179	0,064	0,138	0,048	0,139	0,048
	0,209	0,076	0,178	0,064	0,191	0,069	0,178	0,064	0,139	0,048	0,148	0,052
	0,200	0,072	0,183	0,066	0,189	0,068	0,174	0,062	0,134	0,046	0,146	0,051
	0,206	0,075	0,192	0,069	0,194	0,070	0,400	0,152	0,133	0,046	0,149	0,052
TO5 (f=2)	0,344	0,130	0,332	0,125	0,304	0,114	0,299	0,112	0,287	0,107	0,211	0,077
	0,382	0,145	0,367	0,139	0,319	0,120	0,272	0,101	0,264	0,098	0,221	0,081
	0,375	0,142	0,362	0,137	0,314	0,118	0,264	0,098	0,257	0,095	0,219	0,080
	0,357	0,135	0,377	0,143	0,312	0,117	0,294	0,110	0,274	0,102	0,204	0,074
	0,367	0,139	0,342	0,129	0,327	0,123	0,284	0,106	0,244	0,090	0,194	0,070
TO6 (f=2)	0,252	0,093	0,269	0,100	0,181	0,065	0,174	0,062	0,156	0,055	0,144	0,050
	0,211	0,077	0,287	0,107	0,171	0,061	0,161	0,057	0,166	0,059	0,126	0,043
	0,244	0,090	0,252	0,093	0,191	0,069	0,166	0,059	0,144	0,050	0,146	0,051
	0,226	0,083	0,247	0,091	0,164	0,058	0,186	0,067	0,136	0,047	0,139	0,048
	0,219	0,080	0,259	0,096	0,179	0,064	0,151	0,053	0,146	0,051	0,136	0,047
TO7 (f=5)	0,389	0,148	0,382	0,145	0,396	0,150	0,376	0,142	0,279	0,104	0,288	0,108
	0,397	0,151	0,387	0,147	0,400	0,152	0,382	0,145	0,281	0,105	0,281	0,105
	0,401	0,152	0,378	0,143	0,391	0,148	0,378	0,143	0,272	0,101	0,275	0,102
	0,388	0,147	0,377	0,143	0,387	0,147	0,371	0,140	0,271	0,101	0,270	0,100
	0,392	0,149	0,369	0,140	0,392	0,149	0,387	0,147	0,276	0,103	0,277	0,103
TO8 (f=5)	0,379	0,144	0,300	0,112	0,270	0,100	0,266	0,099	0,271	0,101	0,254	0,094
	0,382	0,145	0,296	0,111	0,277	0,103	0,270	0,100	0,257	0,095	0,256	0,095
	0,378	0,143	0,298	0,112	0,279	0,104	0,268	0,100	0,266	0,099	0,247	0,091
	0,369	0,140	0,302	0,113	0,272	0,101	0,273	0,102	0,263	0,098	0,243	0,090
	0,371	0,140	0,289	0,108	0,276	0,103	0,275	0,102	0,267	0,099	0,248	0,092
TO9 (f=5)	0,139	0,048	0,120	0,041	0,107	0,036	0,079	0,024	0,079	0,024	0,068	0,020
	0,117	0,040	0,112	0,038	0,103	0,034	0,085	0,027	0,084	0,026	0,064	0,018
	0,124	0,042	0,115	0,039	0,100	0,033	0,082	0,026	0,088	0,028	0,070	0,021
	0,138	0,048	0,107	0,036	0,095	0,031	0,090	0,029	0,081	0,025	0,061	0,017
	0,136	0,047	0,125	0,043	0,098	0,032	0,093	0,030	0,075	0,023	0,065	0,019
TO10 (f=5)	0,451	0,172	0,439	0,168	0,540	0,208	0,546	0,210	0,531	0,204	0,528	0,203
	0,447	0,171	0,444	0,170	0,539	0,208	0,534	0,206	0,523	0,201	0,509	0,196
	0,441	0,168	0,438	0,167	0,543	0,209	0,539	0,208	0,527	0,203	0,513	0,197
	0,446	0,170	0,431	0,164	0,535	0,206	0,522	0,201	0,519	0,200	0,530	0,204

	0,453	0,173	0,436	0,166	0,550	0,212	0,548	0,211	0,526	0,202	0,511	0,196
TO11 (f=5)	0,408	0,155	0,363	0,137	0,406	0,154	0,383	0,145	0,389	0,148	0,364	0,138
	0,407	0,155	0,353	0,134	0,403	0,153	0,376	0,142	0,375	0,142	0,367	0,139
	0,401	0,152	0,361	0,136	0,409	0,156	0,372	0,141	0,387	0,147	0,371	0,140
	0,414	0,158	0,371	0,140	0,398	0,151	0,371	0,140	0,378	0,143	0,359	0,136
	0,406	0,154	0,376	0,142	0,396	0,150	0,367	0,139	0,380	0,144	0,355	0,134
TO12	0,370	0,140	0,274	0,102	0,264	0,098	0,244	0,090	0,199	0,072		
	0,349	0,132	0,254	0,094	0,249	0,092	0,199	0,072	0,209	0,076		
	0,319	0,120	0,224	0,082	0,204	0,074	0,204	0,074	0,184	0,066		
	0,314	0,118	0,284	0,106	0,224	0,082	0,179	0,064	0,144	0,050		
	0,365	0,138	0,249	0,092	0,194	0,070	0,214	0,078	0,164	0,058		
TO13	0,234	0,086	0,370	0,140	0,349	0,132	0,344	0,130			0,264	0,098
	0,274	0,102	0,415	0,158	0,370	0,140	0,354	0,134			0,294	0,110
	0,234	0,086	0,380	0,144	0,324	0,122	0,309	0,116			0,309	0,116
	0,214	0,078	0,359	0,136	0,334	0,126	0,299	0,112			0,284	0,106
	0,249	0,092	0,365	0,138	0,309	0,116	0,329	0,124			0,249	0,092
TO14	0,219	0,080	0,123	0,042	0,118	0,040	0,134	0,046				
	0,204	0,074	0,103	0,034	0,103	0,034	0,113	0,038				
	0,184	0,066	0,073	0,022	0,113	0,038	0,118	0,040				
	0,229	0,084	0,108	0,036	0,134	0,046	0,103	0,034				
	0,194	0,070	0,113	0,038	0,078	0,024	0,083	0,026				

Đông Anh

Vị trí	Đ1-2013		Đ2-2013		Đ1-2014		Đ2-2014		Đ1-2015		Đ2-2015	
	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$
ĐA1 (f=5)	0,151	0,053	0,287	0,107	0,206	0,075	0,137	0,047	0,138	0,048	0,116	0,039
	0,150	0,052	0,265	0,098	0,204	0,074	0,130	0,045	0,131	0,045	0,104	0,034
	0,142	0,049	0,275	0,102	0,198	0,072	0,134	0,046	0,126	0,043	0,125	0,043
	0,146	0,051	0,264	0,098	0,197	0,071	0,133	0,046	0,125	0,043	0,127	0,044
	0,148	0,052	0,265	0,098	0,199	0,072	0,136	0,047	0,133	0,046	0,119	0,040
ĐA2 (f=5)	0,107	0,036	0,116	0,039	0,088	0,028	0,074	0,022	0,086	0,027	0,069	0,020
	0,120	0,041	0,120	0,041	0,089	0,028	0,072	0,022	0,080	0,025	0,064	0,018
	0,123	0,042	0,123	0,042	0,087	0,028	0,075	0,023	0,082	0,026	0,070	0,021
	0,110	0,037	0,111	0,037	0,083	0,026	0,077	0,024	0,090	0,029	0,061	0,017
	0,111	0,037	0,111	0,037	0,080	0,025	0,069	0,020	0,089	0,028	0,067	0,020
ĐA3 (f=5)	0,074	0,022	0,062	0,018	0,064	0,018	0,057	0,016	0,065	0,019	0,063	0,018
	0,069	0,020	0,061	0,017	0,060	0,017	0,053	0,014	0,063	0,018	0,059	0,016
	0,066	0,019	0,060	0,017	0,057	0,016	0,056	0,015	0,066	0,019	0,057	0,016
	0,064	0,018	0,064	0,018	0,064	0,018	0,059	0,016	0,062	0,018	0,053	0,014
	0,075	0,023	0,069	0,020	0,056	0,015	0,052	0,014	0,060	0,017	0,056	0,015
ĐA4 (f=5)	0,097	0,032	0,077	0,024	0,078	0,024	0,070	0,021	0,039	0,008	0,028	0,004
	0,091	0,029	0,071	0,021	0,081	0,025	0,067	0,020	0,043	0,010	0,025	0,003
	0,087	0,028	0,071	0,021	0,087	0,028	0,069	0,020	0,038	0,008	0,033	0,006
	0,098	0,032	0,076	0,023	0,077	0,024	0,065	0,019	0,046	0,011	0,026	0,003
	0,091	0,029	0,072	0,022	0,079	0,024	0,060	0,017	0,040	0,009	0,030	0,005
ĐA5 (f=50)	0,427	0,163	0,456	0,174	0,443	0,169	0,439	0,168	0,444	0,169	0,433	0,165
	0,426	0,163	0,455	0,174	0,442	0,169	0,440	0,168	0,444	0,170	0,432	0,165
	0,425	0,162	0,455	0,174	0,443	0,169	0,439	0,167	0,443	0,169	0,432	0,165
	0,426	0,162	0,454	0,174	0,443	0,169	0,439	0,168	0,443	0,169	0,433	0,165
	0,426	0,163	0,456	0,174	0,443	0,169	0,439	0,168	0,443	0,169	0,432	0,165
ĐA6 (f=50)	0,278	0,103	0,266	0,099	0,232	0,085	0,252	0,093	0,251	0,093	0,234	0,086
	0,276	0,103	0,266	0,099	0,232	0,085	0,252	0,093	0,251	0,093	0,233	0,086
	0,276	0,103	0,265	0,098	0,231	0,085	0,352	0,133	0,249	0,092	0,233	0,086
	0,277	0,103	0,265	0,098	0,231	0,085	0,353	0,133	0,250	0,092	0,235	0,086
	0,278	0,103	0,265	0,098	0,232	0,085	0,251	0,093	0,251	0,093	0,234	0,086
ĐA7 (f=25)	0,224	0,082	0,216	0,079	0,216	0,079	0,263	0,097	0,220	0,081	0,243	0,089
	0,225	0,082	0,221	0,081	0,215	0,078	0,261	0,097	0,220	0,080	0,242	0,089
	0,224	0,082	0,215	0,079	0,215	0,078	0,262	0,097	0,220	0,080	0,242	0,089
	0,223	0,082	0,221	0,081	0,214	0,078	0,263	0,098	0,220	0,081	0,240	0,089
	0,225	0,082	0,221	0,081	0,216	0,079	0,262	0,097	0,219	0,080	0,241	0,089
ĐA8 (f=40)	0,422	0,161	0,411	0,157	0,420	0,160	0,407	0,155	0,400	0,152	0,397	0,151
	0,422	0,161	0,410	0,156	0,420	0,160	0,409	0,156	0,400	0,152	0,396	0,150
	0,424	0,162	0,412	0,157	0,420	0,160	0,407	0,155	0,399	0,152	0,396	0,151
	0,420	0,160	0,411	0,157	0,420	0,160	0,408	0,155	0,399	0,152	0,397	0,151
	0,421	0,160	0,409	0,156	0,420	0,160	0,408	0,155	0,399	0,152	0,396	0,151
ĐA9 (f=25)	0,266	0,099	0,266	0,099	0,266	0,099	0,231	0,085	0,245	0,090	0,217	0,079
	0,268	0,100	0,268	0,100	0,264	0,098	0,229	0,084	0,244	0,090	0,219	0,080
	0,272	0,101	0,265	0,099	0,266	0,099	0,230	0,084	0,245	0,090	0,214	0,078
	0,273	0,102	0,267	0,099	0,265	0,098	0,227	0,083	0,244	0,090	0,221	0,081
	0,268	0,100	0,265	0,098	0,264	0,098	0,228	0,084	0,243	0,090	0,210	0,076
ĐA10 (f=25)	0,191	0,069	0,191	0,069	0,193	0,070	0,176	0,063	0,191	0,069	0,179	0,064
	0,192	0,069	0,191	0,069	0,192	0,069	0,178	0,064	0,192	0,069	0,181	0,065
	0,189	0,068	0,194	0,070	0,190	0,069	0,179	0,064	0,189	0,068	0,178	0,064
	0,188	0,068	0,194	0,070	0,192	0,069	0,180	0,064	0,188	0,068	0,176	0,063
	0,190	0,068	0,195	0,070	0,192	0,069	0,180	0,064	0,190	0,068	0,180	0,065

Ngân Me

Vị trí	Đ1-2013		Đ2-2013		Đ1-2014		Đ2-2014		Đ1-2015		Đ2-2015	
	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$
NM1 (f=15)	0,357	0,135	0,391	0,149	0,349	0,132	0,335	0,126	0,350	0,132	0,354	0,134
	0,359	0,136	0,394	0,150	0,345	0,130	0,337	0,127	0,348	0,131	0,354	0,134
	0,357	0,135	0,392	0,149	0,355	0,134	0,339	0,128	0,348	0,131	0,352	0,133
	0,357	0,135	0,393	0,149	0,357	0,135	0,336	0,127	0,348	0,131	0,349	0,132
	0,358	0,136	0,395	0,150	0,358	0,135	0,336	0,127	0,349	0,132	0,357	0,135
NM2 (f=10)	0,402	0,153	0,411	0,156	0,383	0,145	0,396	0,151	0,335	0,126	0,417	0,159
	0,397	0,151	0,404	0,154	0,382	0,145	0,395	0,150	0,331	0,125	0,420	0,160
	0,392	0,149	0,398	0,151	0,380	0,144	0,391	0,149	0,334	0,126	0,416	0,158
	0,394	0,150	0,397	0,151	0,384	0,146	0,393	0,149	0,335	0,126	0,413	0,157
	0,395	0,150	0,401	0,153	0,383	0,145	0,394	0,150	0,332	0,125	0,413	0,157
NM3 (f=10)	0,239	0,088	0,252	0,093	0,197	0,071	0,185	0,066	0,129	0,044	0,215	0,079
	0,240	0,088	0,241	0,089	0,193	0,070	0,181	0,065	0,127	0,044	0,212	0,077
	0,236	0,087	0,244	0,090	0,190	0,068	0,183	0,066	0,127	0,043	0,211	0,077
	0,235	0,086	0,243	0,090	0,195	0,070	0,181	0,065	0,129	0,044	0,213	0,078
	0,237	0,087	0,245	0,090	0,196	0,071	0,180	0,065	0,128	0,044	0,211	0,077

Mỹ Hòa

Vị trí	Đ1-2013		Đ2-2013		Đ1-2014		Đ2-2014		Đ1-2015		Đ2-2015	
	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$	Abs	$C_{đo}$
MH1 (f=10)	0,404	0,154	0,376	0,142	0,378	0,143	0,338	0,128	0,362	0,137	0,331	0,125
	0,390	0,148	0,369	0,140	0,386	0,146	0,336	0,127	0,377	0,143	0,336	0,127
	0,386	0,147	0,373	0,141	0,384	0,146	0,334	0,126	0,363	0,137	0,334	0,126
	0,387	0,147	0,374	0,142	0,387	0,147	0,330	0,124	0,366	0,138	0,330	0,124
	0,370	0,140	0,370	0,140	0,386	0,146	0,345	0,130	0,362	0,137	0,336	0,127
MH2 (f=10)	0,174	0,062	0,162	0,057	0,174	0,062	0,171	0,061	0,171	0,061	0,141	0,049
	0,179	0,064	0,170	0,060	0,170	0,060	0,148	0,052	0,162	0,057	0,143	0,050
	0,182	0,065	0,166	0,059	0,171	0,061	0,174	0,062	0,176	0,063	0,144	0,050
	0,168	0,060	0,175	0,062	0,173	0,062	0,158	0,056	0,162	0,057	0,146	0,051
	0,172	0,061	0,172	0,061	0,169	0,060	0,161	0,057	0,167	0,059	0,151	0,053
MH3 (f=10)	0,074	0,022	0,076	0,023	0,058	0,016	0,076	0,023	0,058	0,016	0,056	0,015
	0,076	0,023	0,073	0,022	0,059	0,016	0,072	0,022	0,067	0,020	0,052	0,014
	0,077	0,023	0,071	0,021	0,063	0,018	0,073	0,022	0,061	0,017	0,048	0,012
	0,075	0,023	0,075	0,023	0,059	0,016	0,075	0,023	0,058	0,016	0,049	0,012
	0,076	0,023	0,076	0,023	0,059	0,016	0,076	0,023	0,066	0,019	0,050	0,013

Phụ lục 10. Kết quả xử lý thống kê nồng độ xianua trong dung dịch mẫu Thanh Trì

Đợt 1- 2013

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X	$\sum x_i^2$	S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
TT1	1	0,483	0,470	0,013	0,000169	0,4702	0,0008	0,00020	0,00635	0,031489	0,01280	0,470±0,01280	2,72
	2	0,453		-0,017	0,000289								
	3	0,482		0,012	0,000144								
	4	0,457		-0,013	0,000169								
	5	0,476		0,006	3,6E-05								
			Tổng	**0,001**	**0,000807**								
TT2	1	0,422	0,432	-0,010	0,0001	0,4330	0,0046	0,00116	0,01522	0,065701	0,03067	0,432±0,03067	7,10
	2	0,467		0,035	0,001225								
	3	0,452		0,020	0,0004								
	4	0,442		0,010	0,0001								
	5	0,379		-0,053	0,002809								
			Tổng	**0,002**	**0,004634**								
TT3	1	0,429	0,424	0,005	0,000025	0,4238	0,0004	0,00010	0,00416	-0,048108	0,00838	0,424±0,00838	1,98
	2	0,437		0,013	0,000169								
	3	0,419		-0,005	0,000025								
	4	0,410		-0,014	0,000196								
	5	0,424		0,000	0								
			Tổng	**-0,001**	**0,000415**								
TT4	1	0,345	0,334	0,011	0,000121	0,3338	0,0010	0,00024	0,007	-0,028589	0,01410	0,334±0,01410	4,22
	2	0,336		0,002	4E-06								
	3	0,351		0,017	0,000289								
	4	0,312		-0,022	0,000484								
	5	0,325		-0,009	8,1E-05								
			Tổng	**-0,001**	**0,000979**								
TT5	1	0,225	0,215	0,010	0,0001	0,2152	0,0010	0,00025	0,00711	0,028133	0,01432	0,215±0,01432	6,66
	2	0,208		-0,007	4,9E-05								
	3	0,233		0,018	0,000324								
	4	0,192		-0,023	0,000529								
	5	0,218		0,003	9E-06								
			Tổng	**0,001**	**0,001011**								
TT6	1	0,173	0,175	-0,002	4E-06	0,1754	0,0013	0,00033	0,00812	0,049289	0,01635	0,175±0,01635	9,34
	2	0,164		-0,011	0,000121								
	3	0,155		-0,020	0,0004								
	4	0,183		0,008	6,4E-05								
	5	0,202		0,027	0,000729								
			Tổng	**0,002**	**0,001318**								
TT7	1	0,130	0,112	0,018	0,000324	0,1124	0,0008	0,00020	0,00629	0,063596	0,01267	0,112±0,001267	11,32
	2	0,107		-0,005	0,000025								

	3	0,093		-0,019	0,000361								
	4	0,121		0,009	8,1E-05								
	5	0,111		-0,001	0,000001								
			Tổng	**0,002**	**0,000792**								
TT8	1	0,079	0,076	0,003	9E-06	0,0764	0,0002	0,00005	0,00323	0,123679	0,00689	0,076±0,00689	9,07
	2	0,072		-0,004	0,000016								
	3	0,068		-0,008	6,4E-05								
	4	0,087		0,011	0,000121								
	5	0,076		0,000	0								
			Tổng	**0,002**	**0,000210**								

Đợt 2-2015

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X	$\sum x_i^2$	S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
TT1	1	0,323	0,328	-0,005	0,000025	0,3278	0,0001	0,00001	0,00171	-0,116642	0,00346	0,328±0,00346	1,05
	2	0,332		0,004	0,000016								
	3	0,325		-0,003	9E-06								
	4	0,328		0,000	0								
	5	0,331		0,003	9E-06								
			Tổng	**-0,001**	**0,000059**								
TT2	1	0,412	0,422	-0,010	0,0001	0,4226	0,0002	0,00005	0,00302	0,198462	0,00609	0,422±0,00609	1,44
	2	0,423		0,001	0,000001								
	3	0,419		-0,003	9E-06								
	4	0,430		0,008	6,4E-05								
	5	0,425		0,003	9E-06								
			Tổng	**-0,001**	**0,000183**								
TT3	1	0,228	0,225	0,003	9E-06	0,2254	0,0001	0,00002	0,00179	0,223027	0,00361	0,225±0,00361	1,61
	2	0,230		0,005	0,000025								
	3	0,219		-0,006	3,6E-05								
	4	0,223		-0,002	4E-06								
	5	0,227		0,002	4E-06								
			Tổng	**0,002**	**0,000078**								
TT4	1	0,315	0,312	0,003	9E-06	0,3118	0,0001	0,00001	0,00171	-0,116642	0,00346	0,312±0,00346	1,11
	2	0,316		0,004	0,000016								
	3	0,309		-0,003	9E-06								
	4	0,312		0,000	0								
	5	0,307		-0,005	0,000025								
			Tổng	**-0,001**	**0,000059**								
TT5	1	0,179	0,175	0,004	0,000016	0,1752	0,0001	0,00003	0,00235	0,084972	0,00474	0,175±0,00474	2,71
	2	0,180		0,005	0,000025								
	3	0,178		0,003	9E-06								
	4	0,169		-0,006	3,6E-05								
	5	0,170		-0,005	2,5E-05								
			Tổng	**0,001**	**0,000111**								

TT6	1	0,115	0,112	0,003	9E-06	0,1124	0,0001	0,00001	0,00172	0,232495	0,00347	0,112±0,00347	3,10
	2	0,109		-0,003	9E-06								
	3	0,113		0,001	0,000001								
	4	0,117		0,005	0,000025								
	5	0,108		-0,004	0,000016								
			Tổng	**0,002**	**0,000060**								
TT7	1	0,100	0,095	0,005	0,000025	0,0952	0,0002	0,00004	0,00285	0,070100	0,00575	0,095±0,00575	6,05
	2	0,102		0,007	4,9E-05								
	3	0,097		0,002	4E-06								
	4	0,088		-0,007	4,9E-05								
	5	0,089		-0,006	3,6E-05								
			Tổng	**0,001**	**0,000163**								

Phúc Thọ

Đợt 1-2013

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X	$\sum x_i^2$	S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
PT1	1	0,283	0,276	0,007	4,9E-05	0,2764	0,0001	0,00002	0,00223	0,179605	0,00475	0,276±0,00475	1,72
	2	0,280		0,004	0,000016								
	3	0,271		-0,005	0,000025								
	4	0,273		-0,003	9E-06								
	5	0,275		-0,001	1E-06								
			Tổng	**0,002**	**0,000100**								
PT2	1	0,145	0,132	0,013	0,000169	0,1326	0,0004	0,00009	0,00425	0,141186	0,00906	0,132±0,00906	6,86
	2	0,138		0,006	3,6E-05								
	3	0,133		0,001	0,000001								
	4	0,126		-0,006	3,6E-05								
	5	0,121		-0,011	0,000121								
			Tổng	**0,003**	**0,000363**								
PT3	1	0,253	0,254	-0,001	0,000001	0,2544	0,0029	0,00071	0,01196	0,033454	0,02549	0,254±0,02549	10,04
	2	0,243		-0,011	0,000121								
	3	0,261		0,007	4,9E-05								
	4	0,221		-0,033	0,001089								
	5	0,294		0,040	0,0016								
			Tổng	**0,002**	**0,002860**								
PT4	1	0,122	0,132	-0,010	0,0001	0,1324	0,0003	0,00008	0,00394	0,101404	0,00841	0,132±0,00841	6,37
	2	0,145		0,013	0,000169								
	3	0,137		0,005	0,000025								
	4	0,129		-0,003	9E-06								
	5	0,129		-0,003	9E-06								
			Tổng	**0,002**	**0,000312**								
PT5	1	0,112	0,115	-0,003	9E-06	0,1154	0,0010	0,00024	0,00695	0,057579	0,01481	0,115±0,01481	12,88
	2	0,125		0,010	1E-04								

	3	0,135		0,020	0,0004								
	4	0,111		-0,004	0,000016								
	5	0,094		-0,021	0,000441								
			Tổng	**0,002**	**0,000966**								
PT6	1	0,082	0,075	0,007	4,9E-05	0,0752	0,0002	0,00004	0,00296	0,067651	0,00630	0,075± 0,00630	8,40
	2	0,066		-0,009	8,1E-05								
	3	0,080		0,005	0,000025								
	4	0,077		0,002	4E-06								
	5	0,071		-0,004	0,000016								
			Tổng	**0,001**	**0,000175**								
PT7	1	0,045	0,052	-0,007	0,000049	0,0524	0,0002	0,00004	0,00284	0,140894	0,00605	0,052±0,00605	11,64
	2	0,060		0,008	0,000064								
	3	0,049		-0,003	9E-06								
	4	0,050		-0,002	4E-06								
	5	0,058		0,006	3,6E-05								
			Tổng	**0,002**	**0,000162**								
PT8	1	0,049	0,046	0,003	9E-06	0,0462	0,0001	0,00002	0,00193	0,103418	0,00412	0,046±0,00412	8,96
	2	0,052		0,006	0,000036								
	3	0,041		-0,005	0,000025								
	4	0,045		-0,001	0,000001								
	5	0,044		-0,002	4E-06								
			Tổng	**0,001**	**0,000075**								

Đợt 2- 2015

Vị trí	**STT**	**C_m**	**C_{tb}**	**$y_i = X_i - C_{tb}$**	**$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$**	**X**	$\sum x_i^2$	**S_{X^2}**	**S_X**	**t**	**q(±)**	**μ**	**q%**
PT1	1	0,229	0,228	0,001	0,000001	0,2284	0,0003	0,00008	0,00397	0,100759	0,00846	0,228±0,00846	3,71
	2	0,221		-0,007	4,9E-05								
	3	0,219		-0,009	8,1E-05								
	4	0,241		0,013	0,000169								
	5	0,232		0,004	2E-05								
			Tổng	**0,002**	**0,000316**								
PT2	1	0,245	0,220	0,025	0,000625	0,2198	0,0037	0,00092	0,01357	-0,014735	0,02894	0,220±0,02894	13,15
	2	0,230		0,010	0,0001								
	3	0,168		-0,052	0,002704								
	4	0,236		0,016	0,000256								
	5	0,220		0,000	0								
			Tổng	**-0,001**	**0,003685**								
PT3	1	0,285	0,275	0,010	1E-04	0,2754	0,0008	0,00020	0,00625	0,064002	0,01332	0,275±0,01332	4,84
	2	0,264		-0,011	0,000121								
	3	0,261		-0,014	0,000196								

	4	0,273		-0,002	4E-06								
	5	0,294		0,019	0,000361								
			Tổng	**0,002**	**0,000782**								
PT4	1	0,197	0,212	-0,015	0,000225	0,2122	0,0004	0,00009	0,00426	0,046958	0,00908	0,212±0,00908	4,28
	2	0,221		0,009	8,1E-05								
	3	0,219		0,007	4,9E-05								
	4	0,214		0,002	4E-06								
	5	0,210		-0,002	4E-06								
			Tổng	**0,001**	**0,000363**								
PT5	1	0,115	0,115	0,000	0	0,1154	0,0000	0,00000	0,00098	0,408248	0,00209	0,115±0,00209	1,82
	2	0,112		-0,003	9E-06								
	3	0,118		0,003	9E-06								
	4	0,116		0,001	0,000001								
	5	0,116		0,001	0,000001								
			Tổng	**0,002**	**0,000020**								
PT6	1	0,045	0,056	-0,011	0,000121	0,0562	0,0008	0,00019	0,00616	0,032470	0,01313	0,056± 0,01313	23,45
	2	0,068		0,012	0,000144								
	3	0,073		0,017	0,000289								
	4	0,053		-0,003	9E-06								
	5	0,042		-0,014	0,000196								
			Tổng	**0,001**	**0,000759**								
PT7	1	0,038	0,045	-0,007	0,000049	0,0448	0,0003	0,00008	0,00399	-0,050094	0,00851	0,045±0,00851	18,91
	2	0,034		-0,011	0,000121								
	3	0,045		0,000	0								
	4	0,055		0,010	0,0001								
	5	0,052		0,007	0,000049								
			Tổng	**-0,001**	**0,000319**								

Thanh Oai

Đợt 1- 2013

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X	$\sum x_i^2$	S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
TO1	1	0,458	0,456	0,002	4E-06	0,4558	0,0001	0,00002	0,00206	-0,097129	0,00415	0,456±0,00415	0,9
	2	0,453		-0,003	9E-06								
	3	0,462		0,006	3,6E-05								
	4	0,456		0,000	0								
	5	0,450		-0,006	3,6E-05								
			Tổng	**-0,001**	**0,000085**								
TO2	1	0,181	0,182	-0,001	0,000001	0,1832	0,0000	0,00001	0,0013638	0,879883	0,00275	0,182±0,00275	1,5
	2	0,178		-0,004	0,000016								
	3	0,186		0,004	0,000016								
	4	0,183		0,001	0,000001								
	5	0,180		-0,002	4E-06								
			Tổng	**-0,002**	**0,000038**								

TO3	1	0,123	0,117	0,006	3,6E-05	0,1172	0,0001	0,00003	0,0022061	0,090660	0,00445	0,117±0,00445	3,8
	2	0,109		-0,008	6,4E-05								
	3	0,120		0,003	9E-06								
	4	0,119		0,002	4E-06								
	5	0,115		-0,002	4E-06								
			Tổng	**0,001**	**0,000117**								
TO4	1	0,185	0,186	-0,001	0,000001	0,1858	0,0000	0,00001	0,0014629	-0,136717	0,00295	0,186±0,00295	1,6
	2	0,186		0,000	0								
	3	0,190		0,004	0,000016								
	4	0,181		-0,005	0,000025								
	5	0,187		0,001	0,000001								
			Tổng	**-0,001**	**0,000043**								
TO5	1	0,130	0,138	-0,008	6,4E-05	0,1382	0,0001	0,00003	0,0026344	0,075919	0,00531	0,138±0,00531	3,8
	2	0,145		0,007	4,9E-05								
	3	0,142		0,004	1,6E-05								
	4	0,135		-0,003	9E-06								
	5	0,139		0,001	0,000001								
			Tổng	**0,001**	**0,000139**								
TO6	1	0,093	0,085	0,008	6,4E-05	0,0846	0,0002	0,00005	0,00301	-0,132891	0,00607	0,085±0,00607	7,1
	2	0,077		-0,008	6,4E-05								
	3	0,090		0,005	2,5E-05								
	4	0,083		-0,002	4E-06								
	5	0,080		-0,005	0,000025								
			Tổng	**-0,002**	**0,000182**								
TO7	1	0,369	0,373	-0,004	0,000016	0,3734	0,0001	0,00003	0,0024617	0,162489	0,00496	0,373±0,00496	1,3
	2	0,377		0,004	0,000016								
	3	0,381		0,008	6,4E-05								
	4	0,368		-0,005	0,000025								
	5	0,372		-0,001	0,000001								
			Tổng	**0,002**	**0,000122**								
TO8	1	0,359	0,356	0,003	9E-06	0,3558	0,0001	0,00003	0,0024779	-0,080713	0,00528	0,356±0,00528	1,5
	2	0,362		0,006	3,6E-05								
	3	0,358		0,002	4E-06								
	4	0,349		-0,007	4,9E-05								
	5	0,351		-0,005	0,000025								
			Tổng	**-0,001**	**0,000123**								
TO9	1	0,120	0,112	0,008	0,013	0,1122	0,0546	0,01366	0,0522641	0,003827	0,11142	0,112±0,11142	99,5
	2	0,099		-0,013	0,008								
	3	0,106		-0,006	0,010								
	4	0,119		0,007	0,012								
	5	0,117		0,005	0,012								
			Tổng	**0,001**	**0,054631**								
TO10	1	0,431	0,428	0,003	0,000	0,4276	0,0000	0,00001	0,0010000	-0,400000	0,00213	0,428±0,00213	0,5
	2	0,427		-0,001	0,000								

	3	0,421		-0,007	0,000								
	4	0,426		-0,002	0,000								
	5	0,433		0,005	0,000								
			Tổng	**-0,002**	**0,000088**								
TO11	1	0,388	0,387	0,001	0,000001	0,3872	0,0001	0,00002	0,0020833	0,096003	0,00444	0,387±0,00444	1,1
	2	0,387		0,000	0								
	3	0,381		-0,006	3,6E-05								
	4	0,394		0,007	4,9E-05								
	5	0,386		-0,001	0,000001								
			Tổng	**0,001**	**0,000087**								
TO12	1	0,070	0,065	0,005	0,000025	0,0648	0,0001	0,00003	0,0022672	-0,088216	0,00483	0,065±0,00483	7,4
	2	0,066		0,001	0,000001								
	3	0,060		-0,005	0,000025								
	4	0,059		-0,006	3,6E-05								
	5	0,069		0,004	0,000016								
			Tổng	**-0,001**	**0,000103**								
TO13	1	0,043	0,044	-0,001	0,000001	0,0444	0,0001	0,00002	0,0019900	0,201008	0,00424	0,044±0,00424	9,6
	2	0,051		0,007	0,000049								
	3	0,043		-0,001	0,000001								
	4	0,039		-0,005	0,000025								
	5	0,046		0,002	4E-06								
			Tổng	**0,002**	**0,000080**								
TO14	1	0,040	0,037	0,003	9E-06	0,0374	0,0001	0,00001	0,0016310	0,245256	0,00348	0,037±0,00348	9,4
	2	0,037		0	0								
	3	0,033		-0,004	0,000016								
	4	0,042		0,005	0,000025								
	5	0,035		-0,002	4E-06								
			Tổng	**0,002**	**0,000054**								

Đợt 2- 2015

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X	$\sum x_i^2$	S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
TO1	1	0,370	0,362	0,008	6,4E-05	0,3618	0,0002	0,00004	0,00285	-0,07010	0,00575	0,362±0,00575	1,6
	2	0,365		0,003	9E-06								
	3	0,354		-0,008	6,4E-05								
	4	0,363		0,001	0,000001								
	5	0,357		-0,005	0,000025								
			Tổng	**-0,001**	**0,000163**								
TO2	1	0,085	0,079	0,006	3,6E-05	0,0802	0,0001	0,00003	0,0024207	0,49572	0,00488	0,079±0,00488	6,2
	2	0,079		0,000	0								
	3	0,082		0,003	9E-06								
	4	0,071		-0,008	6,4E-05								
	5	0,076		-0,003	9E-06								
			Tổng	**-0,002**	**0,000118**								

TO3	1	0,058	0,052	0,006	3,6E-05	0,0524	0,0001	0,00002	0,0019494	0,20520	0,00393	0,052±0,00393	7,6
	2	0,056		0,004	0,000016								
	3	0,052		0,000	0								
	4	0,046		-0,006	0,000036								
	5	0,050		-0,002	4E-06								
			Tổng	**0,002**	**0,000092**								
TO4	1	0,124	0,126	-0,002	4E-06	0,1260	0,0001	0,00002	0,0018166	0,00000	0,00366	0,126±0,00366	2,9
	2	0,120		-0,006	3,6E-05								
	3	0,129		0,003	9E-06								
	4	0,127		0,001	0,000001								
	5	0,130		0,004	0,000016								
			Tổng	**0,000**	**0,000066**								
TO5	1	0,077	0,076	0,001	0,000001	0,0764	0,0001	0,00002	0,0020149	0,19852	0,00406	0,076±0,00406	5,3
	2	0,081		0,005	0,000025								
	3	0,080		0,004	0,000016								
	4	0,074		-0,002	4E-06								
	5	0,070		-0,006	3,6E-05								
			Tổng	**0,002**	**0,000082**								
TO6	1	0,050	0,048	0,002	4E-06	0,0478	0,0000	0,00001	0,0013928	-0,14359	0,00281	0,048±0,00281	5,8
	2	0,043		-0,005	0,000025								
	3	0,051		0,003	9E-06								
	4	0,048		0,000	0								
	5	0,047		-0,001	0,000001								
			Tổng	**-0,001**	**0,000039**								
TO7	1	0,269	0,259	0,010	0,0001	0,2592	0,0002	0,00005	0,0030232	0,06615	0,00609	0,259±0,00609	2,4
	2	0.262		0.003	9E-06								
	3	0.256		-0.003	9E-06								
	4	0.251		-0.008	6.4E-05								
	5	0,258		-0,001	0,000001								
			Tổng	**0,001**	**0,000183**								
TO8	1	0,235	0,231	0,004	1,6E-05	0,2306	0,0001	0,00003	0,0023791	-0,16813	0,00507	0,231±0,00507	2,2
	2	0,237		0,006	3,6E-05								
	3	0,228		-0,003	9E-06								
	4	0,224		-0,007	4,9E-05								
	5	0,229		-0,002	4E-06								
			Tổng	**-0,002**	**0,000114**								
TO9	1	0,050	0,048	0,002	0,000	0,0476	0,0000	0,00001	0,0015684	-0,25503	0,00334	0,048±0,00334	7,0
	2	0,046		-0,002	0,000								
	3	0,052		0,004	0,000								
	4	0,043		-0,005	0,000								
	5	0,047		-0,001	0,000								
			Tổng	**-0,002**	**0,000050**								
TO10	1	0,508	0,498	0,010	0,000	0,4982	0,0000	0,00001	0,0014000	0,14286	0,00298	0,498±0,00298	0,6
	2	0,489		-0,009	0,000								

	3	0,493		-0,005	0,000								
	4	0,510		0,012	0,000								
	5	0,491		-0,007	0,000								
			Tổng	**0,001**	**0,000399**								
TO11	1	0,344	0,344	0,000	0	0,3436	0,0001	0,00003	0,0026192	-0,15272	0,00558	0,344±0,00558	1,6
	2	0,347		0,003	9E-06								
	3	0,351		0,007	4,9E-05								
	4	0,340		-0,004	1,6E-05								
	5	0,336		-0,008	6,4E-05								
			Tổng	**-0,002**	**0,000138**								
TO12	1	----		----	----	----	----	----	----	----	----	----	----
	2	----		----	----								
	3	----		----	----								
	4	----		----	----								
	5	----		----	----								
TO13	1	0,049	0,052	-0,003	9E-06	0,0522	0,0001	0,00002	0,0021307	0,09386	0,00454	0,052±0,00454	8,7
	2	0,055		0,003	9E-06								
	3	0,058		0,006	3,6E-05								
	4	0,053		0,001	0,000001								
	5	0,046		-0,006	0,000036								
			Tổng	**0,001**	**0,000091**								

Đông Anh

Đợt 1- 2013

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X	$\sum x_i^2$	S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
ĐA1	1	0,132	0,128	0,004	0,000016	0,1284	0,0001	0,00001	0,00160	0,250000	0,00341	0,128±0,00341	2,66
	2	0,131		0,003	9E-06								
	3	0,123		-0,005	0,000025								
	4	0,127		-0,001	0,000001								
	5	0,129		0,001	1E-06								
			Tổng	**0,002**	**0,000052**								
ĐA2	1	0,089	0,096	-0,007	4,9E-05	0,0962	0,0002	0,00005	0,003089	0,064752	0,00658	0,096±0,00658	6,86
	2	0,102		0,006	3,6E-05								
	3	0,105		0,009	8,1E-05								
	4	0,092		-0,004	0,000016								
	5	0,093		-0,003	9E-06								
			Tổng	**0,001**	**0,000191**								
ĐA3	1	0,056	0,052	0,004	0,000016	0,0516	0,0001	0,00002	0,002159	-0,185296	0,00460	0,052±0,00460	8,85
	2	0,051		-0,001	0,000001								
	3	0,048		-0,004	0,000016								
	4	0,046		-0,006	0,000036								
	5	0,057		0,005	0,000025								
			Tổng	**-0,002**	**0,000094**								
ĐA4	1	0,079	0,075	0,004	0,000016	0,0748	0,0001	0,00002	0,002059	-0,097129	0,00439	0,075±0,00439	5,85
	2	0,073		-0,002	4E-06								
	3	0,069		-0,006	3,6E-05								
	4	0,080		0,005	0,000025								
	5	0,073		-0,002	4E-06								
			Tổng	**-0,001**	**0,000085**								
ĐA5	1	4,068	4,062	0,006	3,6E-05	4,0624	0,0001	0,00004	0,002731	0,146450	0,00582	4,062±0,00582	0,14
	2	4,065		0,003	9E-06								
	3	4,054		-0,008	6,4E-05								
	4	4,058		-0,004	1,6E-05								
	5	4,067		0,005	2,5E-05								
			Tổng	**0,002**	**0,000150**								
ĐA6	1	2,586	2,578	0,008	6,4E-05	2,5784	0,0003	0,00008	0,003919	0,102062	0,00835	2,578± 0,00835	0,32
	2	2,567		-0,011	0,000121								
	3	2,571		-0,007	4,9E-05								
	4	2,583		0,005	2,5E-05								
	5	2,585		0,007	4,9E-05								
			Tổng	**0,002**	**0,000308**								

ĐA7	1	1,026	1,025	0,001	1E-06	1,0254	0,0000	0,00001	0,001503	0,266076	0,00320	1,025±0,00320	0,31
	2	1,029		0,004	0,000016								
	3	1,023		-0,002	4E-06								
	4	1,021		-0,004	0,000016								
	5	1,028		0,003	9E-06								
			Tổng	**0,002**	**0,000046**								
ĐA8	1	3,218	3,215	0,003	0,00001	3,2148	0,0007	0,0002	0,0061	-0,032730	0,01303	3,215±0,01303	0,4052
	2	3,215		0,000	0,00000								
	3	3,235		0,020	0,00040								
	4	3,198		-0,017	0,00029								
	5	3,208		-0,007	0,00005								
			Tổng	**-0,001**	**0,000747**								
ĐA9	1	1,236	1,252	-0,016	0,00026	1,2524	0,0008	0,0002	0,0064	0,062807	0,01358	1,252±0,01358	1,0844
	2	1,245		-0,007	0,00005								
	3	1,263		0,011	0,00012								
	4	1,271		0,019	0,00036								
	5	1,247		-0,005	0,00002								
			Tổng	**0,002**	**0,001**								
ĐA10	1	0,862	0,856	0,006	0,000036	0,8558	0,0002	0,0001	0,0034	-0,059391	0,00718	0,856±0,00718	0,8386
	2	0,865		0,009	0,000081								
	3	0,851		-0,005	0,000025								
	4	0,847		-0,009	0,000081								
	5	0,854		-0,002	0,000004								
			Tổng	**-0,001**	**0,000227**								

Đợt 2- 2015

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X		S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
ĐA1	1	0,098	0,100	-0,002	4E-06	0,1002	0,0003	0,00008	0,00407	0,049177	0,00867	0,100±0,00867	8,67
	2	0,086		-0,014	0,000196								
	3	0,107		0,007	4,9E-05								
	4	0,109		0,009	8,1E-05								
	5	0,101		0,001	1E-06								
			Tổng	**0,001**	**0,000331**								
ĐA2	1	0,051	0,048	0,003	9E-06	0,0482	0,0001	0,00001	0,00166	0,120824	0,00353	0,048±0,00353	7,35
	2	0,046		-0,002	4E-06								
	3	0,052		0,004	0,000016								
	4	0,043		-0,005	0,000025								
	5	0,049		0,001	0,000001								
			Tổng	**0,001**	**0,000055**								

ĐA3	1	0,045	0,040	0,005	0,000025	0,0396	0,0001	0,00001	0,00166	-0,240772	0,00354	0,040±0,00354	8,85
	2	0,041		0,001	0,000001								
	3	0,039		-0,001	0,000001								
	4	0,035		-0,005	0,000025								
	5	0,038		-0,002	4E-06								
			Tổng	**-0,002**	**0,000056**								
ĐA4	1	0,010	0,012	-0,002	0,000004	0,0104	0,0000	0,00001	0,00144	-1,114773	0,00306	0,012±0,00306	25,50
	2	0,007		-0,005	0,000025								
	3	0,015		0,003	0,000009								
	4	0,008		-0,004	0,000016								
	5	0,012		0,000	0								
			Tổng	**-0,008**	**0,000054**								
ĐA5	1	4,132	4,126	0,006	3,6E-05	4,1258	0,0001	0,00002	0,00203	-0,098295	0,00434	4,126±0,00434	0,11
	2	4,121		-0,005	2,5E-05								
	3	4,124		-0,002	4E-06								
	4	4,129		0,003	9E-06								
	5	4,123		-0,003	9E-06								
			Tổng	**-0,001**	**0,000083**								
ĐA6	1	2,149	2,147	0,002	4E-06	2,1472	0,0002	0,00005	0,00325	0,061604	0,00692	2,147± 0,00692	0,32
	2	2,145		-0,002	4E-06								
	3	2,138		-0,009	8,1E-05								
	4	2,158		0,011	0,000121								
	5	2,146		-0,001	1E-06								
			Tổng	**0,001**	**0,000211**								
ĐA7	1	1,118	1,112	0,006	3,6E-05	1,1124	0,0001	0,00002	0,00211	0,189405	0,00450	1,112±0,00450	0,40
	2	1,115		0,003	9E-06								
	3	1,114		0,002	4E-06								
	4	1,107		-0,005	2,5E-05								
	5	1,108		-0,004	0,000016								
			Tổng	**0,002**	**0,000090**								
ĐA8	1	3,021	3,015	0,006	0,00004	3,0146	0,0001	0,0000	0,0023	-0,176090	0,00484	3,015±0,00484	0,1606
	2	3,008		-0,007	0,00005								
	3	3,012		-0,003	0,00001								
	4	3,018		0,003	0,00001								
	5	3,014		-0,001	0,00000								
			Tổng	**-0,002**	**0,000104**								
ĐA9	1	0,989	0,987	0,002	0,00000	0,9868	0,0020	0,0005	0,0100	-0,020006	0,02131	0,987±0,02131	2,1592
	2	1,002		0,015	0,00023								
	3	0,976		-0,011	0,00012								
	4	1,012		0,025	0,00063								

	5	0,955		-0,032	0,00102								
			Tổng	**-0,001**	**0,002**								
ĐA10	1	0,801	0,800	0,001	0,000001	0,8004	0,0003	0,0001	0,0042	0,096281	0,00886	0,800±0,00886	1,1071
	2	0,809		0,009	0,000081								
	3	0,798		-0,002	0,000004								
	4	0,786		-0,014	0,000196								
	5	0,808		0,008	0,000064								
			Tổng	**0,002**	**0,000346**								

Ngân Me

Đợt 1- 2013

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X	$\sum x_i^2$	S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
NM1	1	1,013	1,015	-0,002	4E-06	1,0148	0,0000	0,00001	0,00116	-0,172774	0,00247	1,015±0,0247	0,24
	2	1,018		0,003	9E-06								
	3	1,012		-0,003	9E-06								
	4	1,014		-0,001	1E-06								
	5	1,017		0,002	4E-06								
			Tổng	**-0,001**	**0,000027**								
NM2	1	0,765	0,752	0,013	0,000169	0,7524	0,0002	0,00006	0,00347	0,115182	0,00740	0,752±0,00740	0,98
	2	0,754		0,002	4E-06								
	3	0,745		-0,007	4,9E-05								
	4	0,748		-0,004	0,000016								
	5	0,750		-0,002	4E-06								
			Tổng	**0,002**	**0,000242**								
NM3	1	0,441	0,437	0,004	0,000016	0,4372	0,0001	0,00002	0,00188	0,106299	0,00401	0,437±0,00401	0,92
	2	0,442		0,005	0,000025								
	3	0,435		-0,002	4E-06								
	4	0,432		-0,005	0,000025								
	5	0,436		-0,001	0,000001								
			Tổng	**0,001**	**0,000071**								

Đợt 2- 2015

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X	$\sum x_i^2$	S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
NM1	1	1,005	1,002	0,003	9E-06	1,0016	0,0003	0,00007	0,00385	-0,103765	0,00822	1,002±0,00822	0,82
	2	1,004		0,002	4E-06								
	3	0,998		-0,004	0,000016								
	4	0,989		-0,013	0,000169								
	5	1,012		0,010	1E-04								
			Tổng	**-0,002**	**0,000298**								

NM2	1	0,795	0,792	0,003	9E-06	0,7922	0,0002	0,00004	0,00275	0,072836	0,00585	0,792±0,00585	0,74
	2	0,801		0,009	8,1E-05								
	3	0,792		0,000	0								
	4	0,787		-0,005	0,000025								
	5	0,786		-0,006	3,6E-05								
			Tổng	**0,001**	**0,000151**								
NM3	1	0,393	0,387	0,006	3,6E-05	0,3874	0,0000	0,00001	0,0015	0,266076	0,00320	0,387±0,00320	0,83
	2	0,386		-0,001	0,000001								
	3	0,385		-0,002	4E-06								
	4	0,388		0,001	0,000001								
	5	0,385		-0,002	4E-06								
			Tổng	**0,002**	**0,000046**								

Mỹ Hòa

Đợt 1- 2013

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X	$\sum x_i^2$	S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
MH1	1	0,769	0,735	0,034	0,001156	0,7352	0,0024	0,00060	0,01098	0,018216	0,02341	0,735±0,02341	3,18
	2	0,740		0,005	0,000025								
	3	0,733		-0,002	4E-06								
	4	0,734		-0,001	0,000001								
	5	0,700		-0,035	1E-03								
			Tổng	**0,001**	**0,002411**								
MH2	1	0,310	0,312	-0,002	4E-06	0,3124	0,0005	0,00014	0,0052	0,076895	0,01109	0,312±0,01109	3,55
	2	0,321		0,009	8,1E-05								
	3	0,327		0,015	0,000225								
	4	0,298		-0,014	0,000196								
	5	0,306		-0,006	3,6E-05								
			Tổng	**0,002**	**0,000542**								
MH3	1	0,112	0,115	-0,003	9E-06	0,1146	0,0000	0,00000	0,00093	-0,431331	0,00198	0,115±0,00198	1,72
	2	0,115		0,000	0								
	3	0,117		0,002	4E-06								
	4	0,113		-0,002	4E-06								
	5	0,116		0,001	0,000001								
			Tổng	**-0,002**	**0,000018**								

Đợt 2- 2015

Vị trí	STT	C_m	C_{tb}	$y_i = X_i - C_{tb}$	$y_i^2 = (X_i - C_{tb})^2$	X	$\sum x_i^2$	S_{X^2}	S_X	t	q(±)	μ	q%
MH1	1	0,624	0,628	-0,004	0,000016	0,6282	0,0001	0,00003	0,00252	0,079430	0,00537	0,628±0,00537	0,85
	2	0,634		0,006	3,6E-05								
	3	0,629		0,001	0,000001								
	4	0,621		-0,007	4,9E-05								

	5	0,633		0,005	3E-05								
			Tổng	**0,001**	**0,000127**								
MH2	1	0,244	0,252	-0,008	6,4E-05	0,2522	0,0002	0,00006	0,00338	0,059131	0,00721	0,252±0,00721	2,86
	2	0,248		-0,004	0,000016								
	3	0,251		-0,001	0,000001								
	4	0,254		0,002	4E-06								
	5	0,264		0,012	0,000144								
			Tổng	**0,001**	**0,000229**								
MH3	1	0,075	0,065	0,010	1E-04	0,0652	0,0002	0,00004	0,00287	0,069673	0,00612	0,065±0,00612	9,41
	2	0,068		0,003	9E-06								
	3	0,059		-0,006	3,6E-05								
	4	0,061		-0,004	0,000016								
	5	0,063		-0,002	4E-06								
			Tổng	**0,001**	**0,000165**								