- 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 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 là rất 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.

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Ở nước ta 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. Trong nước thải, nhóm nước thải chứa xianua đặc biệt được quan tâm vì độc tính của nó, vì xianua được xếp vào nhóm chất thải nguy hại. Axit xianhidric và các muối xianua tan là những chất độc rất mạnh, chỉ cần khoảng 50 mg là có thể giết chết một người. Tuy nhiên, các muối của axit xianhidric 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… thường sử dụng muối xianua làm nguyên liệu công nghiệp sản xuất thuốc trừ sâu: xianit canxi để diệt rệp và côn trùng trong nhà ở.

Hiện nay có nhiều phương pháp phân tích xianua như: sắc ký ion, sắc ký điện di mao quản, điện hóa… đã được sử dụng, 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. Phương pháp đo quang chỉ đòi hỏi một máy đo quang nhỏ và thuốc thử không tốn kém. Phương pháp đo quang phổ hấp thụ UV-Vis xác định xianua dựa trên thuốc thử pyridin - pyrazolon và pyridin - barbituric cũng được các tác giả đưa ra những gợi ý, nhưng chưa được nghiên cứu cụ thể.

Chính vì vậy, chúng tôi chọn đề tài "*Nghiên cứu, phân tích xác định hàm lượng và biện pháp xử lý xianua trong nước thải bằng phương pháp hóa học và sinh học*"

2. Mục tiêu của đề tài

- Xây dựng phương pháp xác định xianua:

Đề tài tập trung xây dựng phương pháp đo quang phổ hấp thụ UV-Vis để phân tích hàm lượng xianua trong nước, sử dụng 02 thuốc thử: pyridin – pyrazolon và pyridin – barbituric. Trên cơ sở đó, so sánh, đánh giá và lựa chọn phương pháp thích hợp.

- Xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước:

Vận dụng phương pháp xây dựng được, tiến hành phân tích 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. Nội dung nghiên cứu

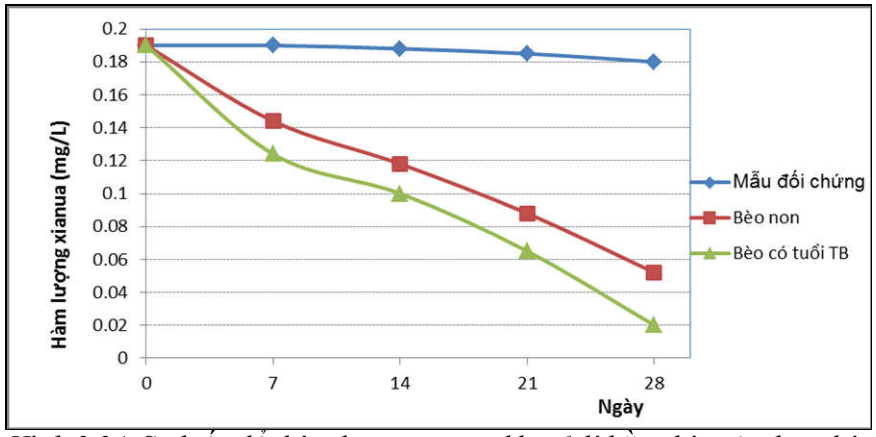
- Khảo sát các điều kiện tối ưu và xây dựng đường chuẩn đo quang để xác định hàm lượng xianua sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon và thuốc thử pyridin – barbituric.
- Đánh giá khả năng chuyển hóa của xianua trong các phức bền bằng hệ thống chưng cất xianua chuyên dụng.
- Lấy mẫu và phân tích có hệ 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 natrimetabisunfit $Na_2S_2O_5$ 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.

4. 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 2 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 gồm146 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.



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:

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.

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 $n_{Cloramin\ T}/n_{CN}$ = $2{,}2.10^{-5}/1{,}9.10^{-7}$ ~ 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

Từ kết quả trên bảng 3.43 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-} = 1,90 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 mg CN^-/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 mg/L).

3.5.2.3. Kết quả xử lí mẫu 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 bèo và mẫu đối chứng (ĐC) không xử lý bằng bèo 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

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. XIANUA VÀ CÁC HỢP CHẤT XIANUA

1.1.2. Nguồn gốc gây ô nhiễm xianua

- Nguồn thải chứa xianua từ các cơ sở mạ điện
- Nguồn thải xianua từ các cơ sở khai thác vàng

1.3. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH XIANUA

1.3.3. Một số phương pháp xác định xianua

- Xác định tổng xianua bằng phương pháp đo quang sử dụng cloramin T và pyridin-pyrazolon

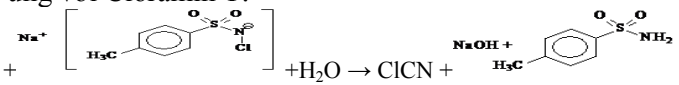
Phương pháp này được thực hiện dựa trên sự chưng cất làm giàu xianua dưới dạng khí HCN được hấp thụ trong dung dich kiềm. Hàm lượng xianua (CN^-) được xác định bằng phương pháp đo quang sử dụng thuốc thử pyridin- pyrazolon sau khi CN^- được clo hóa bằng cloramin T tạo ra ClCN. Hàm lượng CN^- được xác định bằng đường chuẩn. Phương pháp xác định xianua được tiến hành theo 3 bước 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.

- Xác định tổng xianua bằng phương pháp đo quang sử dụng cloramin T và pyridin-barbituric

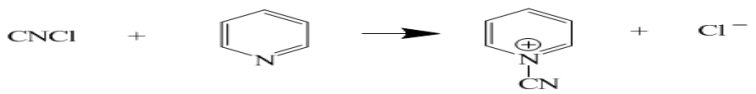
Đây là một phương pháp xác định tổng hàm lượng xiaua trong mẫu nước, về nguyên lý phương pháp được tiến hành giống như phương pháp sử dụng thuốc thử pyridin-pyrazolon, ở đây sử dụng thuốc thử pyridin-barbituric. Ở đây hợp chất thu được có màu đỏ.

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 bằng cloramin T

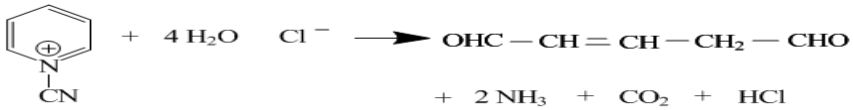
CN^- + Cloramin-T → ClCN + sản phẩm khác (1.25)

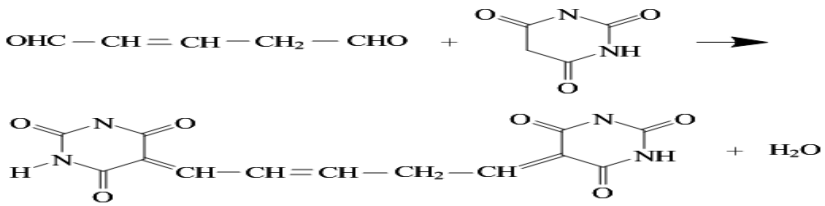
- Phản ứng CNCl với pyridin:



(1.26)

Các phản ứng tiếp theo tạo hợp chất màu đỏ:





Theo phương pháp này tuy trong một số công trình đã áp dụng, 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.

1.4. PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ XIANUA

1.4.1. Phương pháp oxy hóa

1.4.2. Phương pháp điện phân

1.4.3. Phương pháp tạo kết tủa

1.4.4. Phương pháp sinh học

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. DỤNG CỤ, THIẾT BỊ, HÓA CHẤT

2.1.1. Dụng cụ, thiết bị

- Các loại bình định mức: 10, 25, 50, 100, 250, 1000mL 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

2.1.2.1. Các hóa chất dùng cho phương pháp đo quang

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

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 3.43.

Bảng 3.43. Kết quả nghiên cứu ngưỡng chịu CN^- đến sự phát triển của bèo

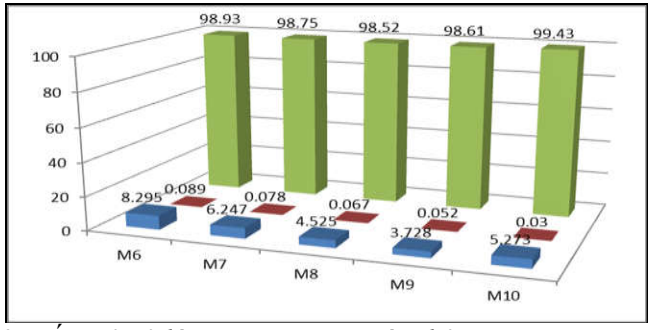
Thùng	Nồng độ ban đầu ($mgCN^-/L$)	Thời gian t (ngày)	Tình trạng của bèo	Khối lượng bèo (kg)	Nồng độ sau thời gian t ngày ($mgCN^-/L$)
1	1,900	0	Tốt	1,00	1,900
		1	Kém	/	/
		2	Kém	/	/
		3	Héo lá	/	/
		5	Chết	/	/
2	0,380 (f=5)	0	Tốt	1,00	0,380
		1	Tốt	/	/
		2	Bình thường	/	/
		5	Bình thường	/	/
		6	Bình 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

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). Mẫu nước thải M1, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,66%. Mẫu M2, hiệu suất xử lý xianua đạt 99,10 %. Mẫu M3, hiệu suất xử lý xianua đạt 99,20 %. Mẫu M4, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,89 %. Mẫu 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 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). Mẫu nước thải M6, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,93%. Mẫu M7, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,75 %. Mẫu M8, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,52 %. Mẫu M9, hiệu suất xử lý xianua đạt 98,61 %. Mẫu M10, hiệu suất xử lý xianua đạt 99,43 %.

1. Dung dịch đệm photphat ($H_2PO_4^-$ - HPO_4^{2-}), được pha trộn bởi dung dịch $H_2PO_4^-$ và dung dịch HPO_4^{2-} theo các tỉ lệ khác nhau để thu được dung dịch có pH thích hợp.
2. Dung dịch cloramin T 1%: Hòa tan 1g 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 pyrazolon: Thêm vào 0,25 gam 3-metyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one, $C_{10}H_9N_2O$, 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 bispyrazolon: Hòa tan 0,01 gam 3,3'- dimetyl-1,1'-diphenyl-[4,4'-bi-2-pyrazolin]-5,5'-dione , $C_{20}H_{18}N_4O_2$, 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 các phần nước lọc đồng nhất. Thuốc thử đồng nhất này (dung dịch pyridin-pyrazolon) có màu hồng nhưng không ảnh hưởng đến màu của phức, nếu được sử dụng trong vòng 24h từ khi chuẩn bị.

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

Cân 15 g axit barbituric $C_4H_4N_2O_3$, cho vào bình định mức 250 mL, sau đó thêm nước cất (khoảng 100 mL) tráng thành bình và làm ướt axit barbituric. Thêm 75 mL pyridin C_5H_5N và 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 ổn định trong khoảng 6 tháng ở điều kiện mát, trong tối.

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 900mL nước cất). Chuẩn hóa bằng dung dịch $AgNO_3$ 0,0192M, với chỉ thị rodamin (Rhodamine).
6. Các dung dịch CN^- chuẩn: 100; 10; 3; 2; 1 mgCN^-/L, đều được pha loãng từ dung dịch gốc 1000 mg CN^-/L.

2.1.2.2. Các hóa chất dùng cho nghiên cứu phân hủy phức bền của xianua

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

13. Dung dịch natrimetabisunfit $Na_2S_2O_5$ 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.

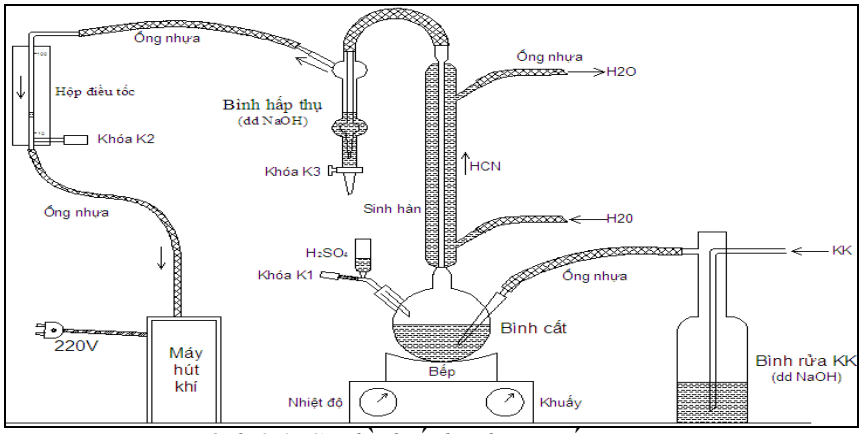
Để xác định hàm lượng xianua bằng phương pháp đo quang có thể sử dụng hai loại thuốc thử để thu được hai loại chất màu:
- Hợp chất màu xanh của xianua với thuốc thử pyridin – pyrazolon.
- Hợp chất màu tím hồng của xianua với thuốc thử pyridin – barbituric.

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 và độ tin cậy tốt hơn.

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

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

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



Hình 2.3. Sơ đồ thiết bị chưng cất xianua

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

2.5.1. Đối tượng phân tích

- 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

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

3.5.1.2. Kết quả xử lý mẫu nước thải thực tế

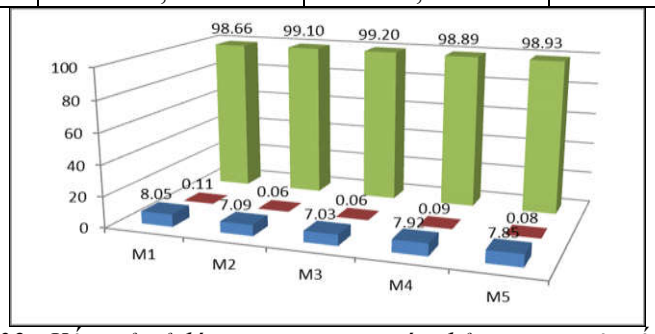
Các mẫu nước thải tại các bể mạ của các cơ sở xi mạ thuộc làng nghề kim khí Thanh Thùy, huyện Thanh Oai và cơ sở mạ tư nhân Z thuộc xã Hải Bối, huyện Đông Anh, Hà Nội được đem xử lý bằng phương pháp oxy hóa với tác nhân Natri metabisunfit và Cu^{2+} sử dụng:

+ $Na_2S_2O_5$ nồng độ 60mg/L, Nồng độ dung dịch Cu^{2+} là 30mg/L
+ pH dung dịch được duy trì từ 9,05 đến 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 ở 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 một số cơ sở xi mạ thuộc 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 bazo thì hiệu suất xử lý xianua cao. Hàm

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		

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

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

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 Hủy, 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.

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.

2.6. NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ XIANUA

2.6.1. Xử lý xianua bằng phương pháp hóa học

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

2.6.2. Xử lý xianua bằng phương pháp sinh học

Trong luận án này, chúng tôi sử dụng cây bèo tây để xử lý xianua trong nước thải.

2.6.2.3. Chuẩn bị mẫu nước thải

Mỗi đợt thí nghiệm chuẩn bị khoảng 12 lít nước thải mạ điện ở làng nghề Thanh Thùy, Thanh Oai, Hà Nội pha loãng 10 lần thành 120 lít, 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).
- 72 lít nước thải để nuôi bèo trong 2 thùng (đã điều chỉnh về pH thích hợp pH = 6,00 ÷ 7,00).
- 36 lít nước thải trong thùng đối chứng (ĐC) ở điều kiện tương tự khi nuôi bèo.

Thùng nuôi bèo được chuẩn bị là các thùng xốp (bằng nhựa PS) hình hộp chữ nhật, dung tích 40 lít.

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

Mỗi đợt thí nghiệm nuôi 3 thùng, để ngoài trời, có che mưa cẩn thận.

Thùng 1 (ĐC): không nuôi bèo.

Thùng 2: nuôi 1kg bèo non.

Thùng 3: nuôi 1kg 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. Đối với các mẫu đối chứng bảo quản thường cũng được xác định lại nồng độ xianua, để so sánh.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

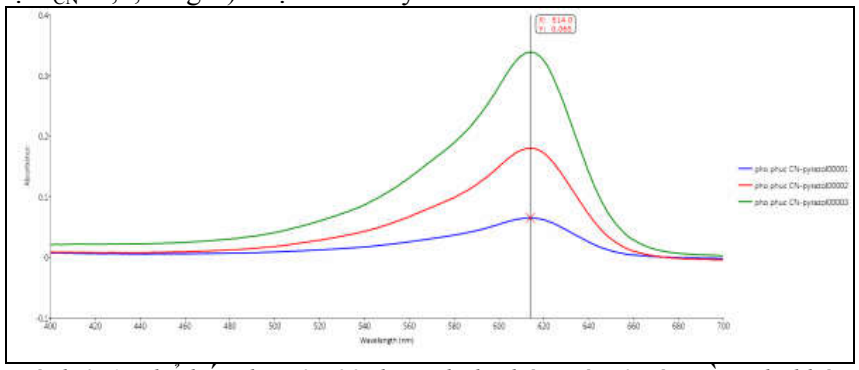
3.1. KẾT QUẢ XÂY DỰNG PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH CN^- VỚI THUỐC THỬ PYRIDIN – PYRAZOLON (T1)

Các điều kiện tối ưu phản ứng tạo hợp chất màu 1 (giữa xianua và thuốc thử pyridin – pyrazolon) là:

- $\lambda_{tối\ ưu}$ = 614 nm
- Khoảng pH tốt nhất = 6,46 ÷ 7,36, chọn giá trị: $pH_{tối\ ưu}$ = 6,95 ± 0,41
- Khoảng thể tích tối ưu $V_{Cloramin\ T}$ = 0,3 ÷ 0,6mL, 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, chọn $t_{tối\ ưu}$ = 30 phút.

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.

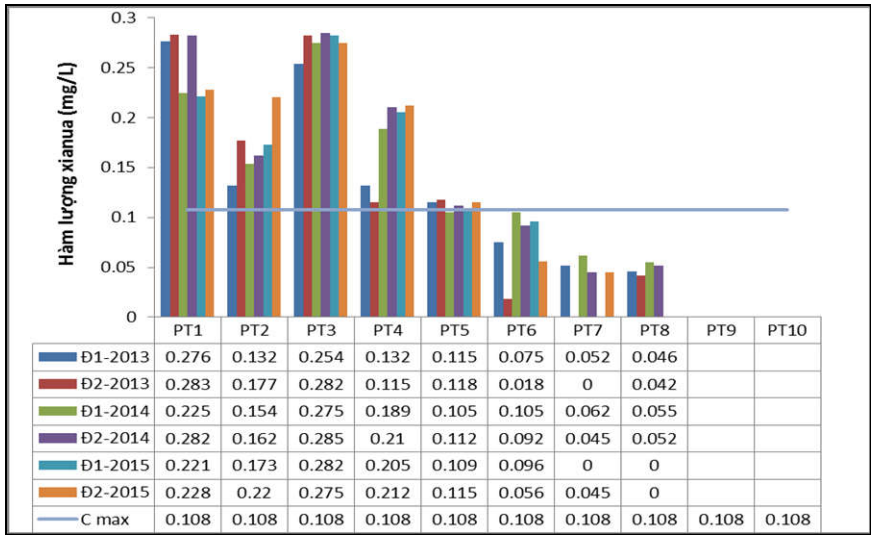


Hình 3.6. Phổ hấp thụ của 03 dung dịch phức màu ở các nồng độ khác nhau

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. Điều này phù hợp với các tài liệu. Vì vậy, chúng tôi chọn: $\lambda_{tối\ ưu} = \lambda_{max}$ = 614 nm.



	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. Hàm lượng xác định hàm lượng xianua ở huyện Phúc Thọ, thành phố Hà Nội

Kết quả trên hình 3.21 cho thấy:

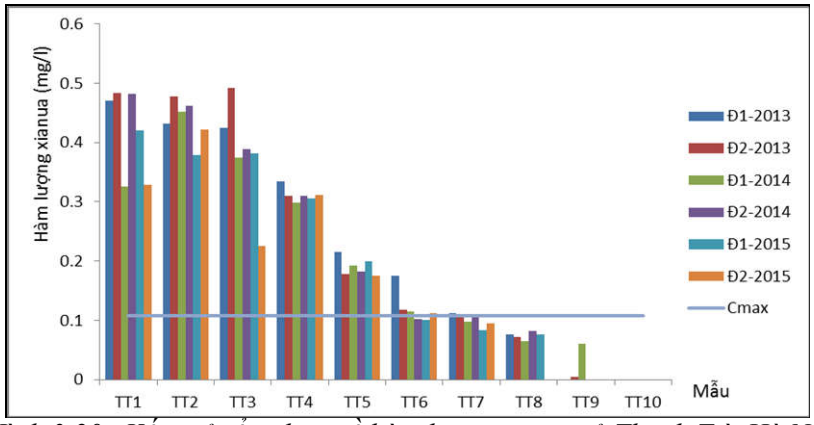
- Hàm lượng xianua trong mẫu nước ở Phúc Thọ trong 03 năm (2013÷ 2015) dao động từ 0,042 ÷ 0,283 mg/L. Có 5/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua (từ 0,109 ÷ 0,283 mg/L) vượt quá giới hạn cho phép từ 1,01 ÷ 2,62 lần.
- Hàm lượng xianua trung bình trong 03 năm là 0,141 mg/L, vượt quá giới hạn cho phép 1,30 lần.
- Kết quả phân tích xianua trong 02 mùa (mùa khô - đợt 1; mùa mưa - đợt 2) về cơ bản là khá giống nhau, nhưng mùa khô mương cạn hơn nên hàm lượng xianua có cao hơn chút ít.

3.4.3. Kết quả phân tích xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Thanh Oai, Thành phố Hà Nội

3.4.4. Kết quả phân tích xác định hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Đông Anh, Thành phố Hà Nội

3.4.5. Đánh giá chung mức độ ô nhiễm xianua tại cơ sở mạ tại thành phố 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: mùa khô và mùa mưa. Kết quả được trình bày ở bảng 3.32



Hình 3.20. Kết quả tổng hợp về hàm lượng xianua ở Thanh Trì, Hà Nội

Kết quả hình 3.20 cho thấy:

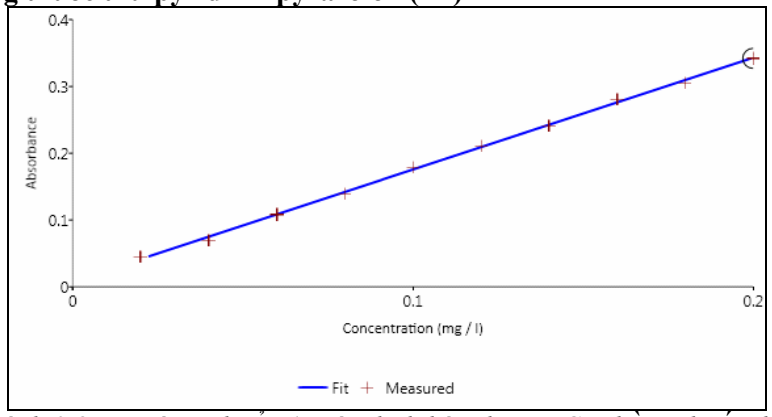
- Hàm lượng xianua trong mẫu nước ở Thanh Trì trong 03 năm (2013÷ 2015) dao động từ 0,005 ÷ 0,492 mg/L. Có 7/10 vị trí lấy mẫu có hàm lượng xianua (từ 0,110 ÷ 0,492 mg/L) vượt quá giới hạn cho phép từ 1,08 ÷ 4,92 lần.
- Hàm lượng xianua trung bình trong 03 năm là 0,249 mg/L, vượt quá giới hạn cho phép 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.
- Kết quả phân tích xianua trong 02 mùa (mùa khô - đợt 1; mùa mưa - đợt 2) về cơ bản là khá giống nhau, nhưng mùa khô mương cạn hơn nên hàm lượng xianua có cao hơn chút ít.

3.4.2. Kết quả phân tích xác định hàm lượng xianua trong mẫu nước thải của huyện Phúc Thọ, Thành phố Hà Nội

3.4.2.4. Đánh giá chung mức độ ô nhiễm xianua trong nước thải của công ty mạ tại Liên Hiệp, Phúc Thọ, Hà Nội

Để đánh giá tổng thể về mức độ ô nhiễm xianua trong nước thải của công ty mạ Phúc Thọ, Hà Nội trong 03 năm (2013 ÷ 2015), chúng tôi biểu thị các kết quả phân tích trên hình 3.21.

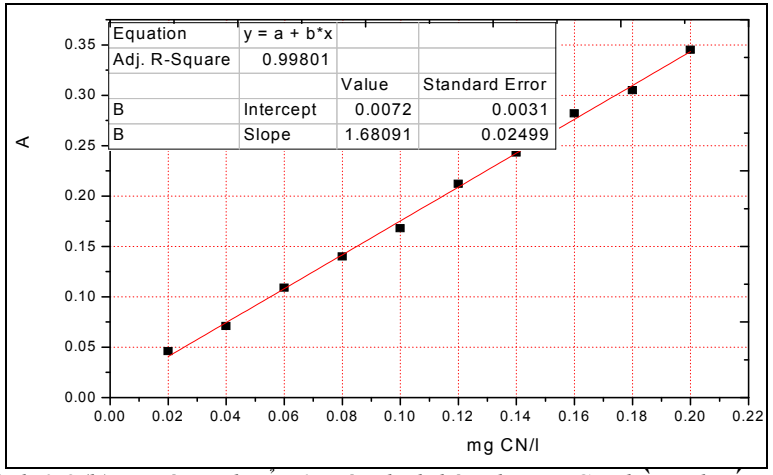
3.1.8. Kết quả xây dựng đường chuẩn 1- xác định hàm lượng CN^- sử dụng thuốc thử pyridin – pyrazolon (T1)



Hình 3.8a. 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)

Thu được phương trình đường chuẩn:

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

Phương trình đường chuẩn có hệ số tương quan $R^2 = 0,99801$, hoàn toàn thỏa mãn tiêu chuẩn $0,99 \le R^2 \le 1$.

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)

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 chuẩn thêm vào (mL)	Định mức đến (mL)	A	C_{CN^-} (mg/L)
nền	0,0	- 0,3 mL cloramin T, lắc kỹ và để yên 3 phút, - 2,5mL dung dịch $H_2PO_4^-$ và 2,5mL dung dịch HPO_4^{2-}, - 3mL thuốc thử pyridin – pyrazolon	50	0,00	0,000
1	0,5		50	0,047	0,025
2	0,5		50	0,039	0,020
3	0,5		50	0,046	0,024
4	0,5		50	0,046	0,024
5	0,5		50	0,044	0,023
6	0,5		50	0,041	0,021
7	0,5		50	0,044	0,023
8	0,5		50	0,048	0,025
9	0,5		50	0,046	0,024
10	0,5		50	0,047	0,025

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

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

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 $R = \dfrac{\overline{C}}{LOD} = \dfrac{0,023}{5,1.10^{-3}} = 4,51$

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

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

3.4. KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG TỔNG XIANUA TRONG MẪU NƯỚC

3.4.1. Kết quả phân tích hàm lượng xianua trong các mẫu nước thải ở huyện Thanh Trì, Thành phố Hà Nội

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 Thanh Trì năm 2013 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

Để đánh giá tổng thể về mức độ ô nhiễm xianua trong nước thải của công ty mạ Thanh Liệt, Thanh Trì, Hà Nội trong 03 năm (2013 ÷ 2015), chúng tôi biểu thị các kết quả phân tích trên hình 3.20.

Kết quả trên bảng 3.26 cho thấy:

- Đối với dung dịch $[Fe(CN)_6]^{4-}$ nồng độ xác định lại gần đúng như nồng độ ban đầu.
- Đối với dung dịch $[Fe(CN)_6]^{3-}$ nồng độ 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 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $\beta_6 = 10^{31,9}$.

3.3.3. Kết quả xác định độ thu hồi của dung dịch phức chứa xianua

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**

Kết quả xác định 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 dao động từ 90 ÷ 100% hoàn toàn đảm bảo theo quy định của AOAC (cho phép từ 80 ÷110%). Điều đó khẳng định độ thu hồi dung dịch màu chứa xianua là tin cậy, có nghĩa là ion CN^- trong các phức bền sau khi cất được giải phóng gần như hoàn toàn dưới dạng khí HCN.

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} = 0,10 mg/L		Mẫu trắng thêm chuẩn C_{CN} = 0,20 mg/L	
	Lần đo	Kết quả đo (mg/L)	R%	Kết quả đo (mg/L)	R%	Kết quả đo (mg/L)	R%
Nồng độ đo được C_{tt} (mg/L)	1	0,016	80	0,096	96	0,176	88
	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
	5	0,019	95	0,104	104	0,188	94
	6	0,014	70	0,089	89	0,185	92.5
Độ thu hồi TB			90,8		98,8		89,4

Kết quả trên bảng 3.10 (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.

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

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

Nồng độ thực (mg/L)		**0,02**	**0,10**	**0,20**
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	0,178
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 đều đảm bảo so với AOAC. Điều đó khẳng định độ lặp đảm bảo, tức độ chụm đảm bảo.

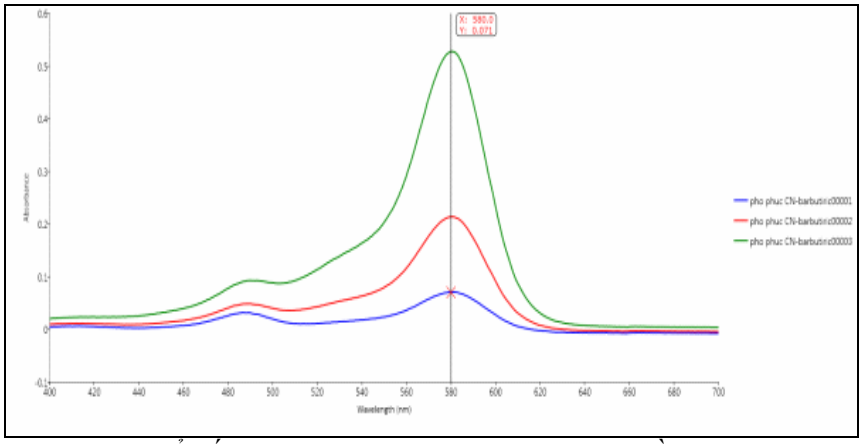
Độ chính xác = độ đúng (đo chệch Bias + độ thu hồi) + độ chụm (độ lặp).

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 có độ tin cậy.

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

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.

3.2.10. Đánh giá hai phương pháp xác định hàm lượng xianua và lựa chọn phương pháp phù hợp để xác định xianua trong các mẫu thực tế

Bảng 3.23. Bảng tổng hợp các thông số của hai phương pháp xác định CN-

	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 $n_{Cloramin\ T}/n_{CN} = 1,32.10^{-5}/1,9.10^{-7}$ ~ 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 $n_{Cloramin\ T}/n_{CN} = 2,2.10^{-5}/1,9.10^{-7}$ ~ 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

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

3.3.2. Kết quả xác định nồng độ CN- trong các dung dịch phức sau khi cất

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 (mg/L)	C_{CN^-} (mg/L)	H (%)
$[Fe(CN)_6]^{4-}$ (0,5mg/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		
$[Fe(CN)_6]^{3-}$ (0,5mg/L)	2,50	0,025	0,021	0,021 ± 0,001	84 ± 0,02
			0,019		
			0,020		
			0,025		
			0,017		
			0,021		
			0,022		