

**BƯỚC ĐẦU PHÂN TÍCH VÀ ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG Pb(II), Zn(II), Cu(II)
TRONG NƯỚC THẢI CỦA MỘT SỐ XƯỞNG TUYỂN KHOÁNG Ở
HUYỆN CHỢ ĐỒN, TỈNH BẮC KẠN**

Đến Tòa soạn 10-8-2016

Ngô Thị Mai Việt

Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Thái Nguyên

SUMMARY

**PRELIMINARY ANALYSIS AND EVALUATION OF THE CONCENTRATION OF
Pb(II), Zn(II), Cu(II) IN THE WASTEWATER FROM SOME FLOTATION
MINERAL FACTORIES IN CHO DON DISTRICT, BAC KAN PROVINCE**

This paper focus on the concentration of Pb(II), Zn(II), Cu(II) in the wastewater from some flotation mineral factories in Cho Don district, Bac Kan province. The results showed that the concentration of Pb(II) in the majority of the samples exceeded the allowed limits while the concentration of Zn(II) and Cu(II) are within the limits permitted by National Technical Regulation on Industrial Wastewater. The concentration of each metal ion in the samples was determined as $0.071 \div 0.663\text{ppm}$ for Pb(II); $0.454 \div 1.619\text{ppm}$ for Zn(II); $0.308 \div 0,932\text{ppm}$ for Cu(II), respectively. The concentration of the ions in the samples taken on the dry season are higher than the rainy season.

1. MỞ ĐẦU

Việc phân tích hàm lượng các chất độc hại nói chung, các ion kim loại nặng trong các nguồn đất, nước nói riêng, từ đó đánh giá được mức độ ô nhiễm của chúng đã và đang được nhiều nhà khoa học quan tâm [4-7].

Tỉnh Bắc Kạn nằm ở trung tâm vùng Đông Bắc Việt Nam với trên 90% diện tích

là đồi núi, là tỉnh có thể mạnh về tiềm năng khoáng sản với 273 mỏ và điểm khoáng sản thuộc 24 loại khoáng sản khác nhau. Riêng khoáng sản chì kẽm đã phát hiện được 77 mỏ và điểm mỏ trong đó khu vực huyện Chợ Đồn có 46 mỏ và điểm mỏ [1].

Song song với việc khai thác chế biến loại khoáng sản này, công tác bảo vệ môi trường cần phải hết sức quan tâm vì nước thải của quá trình khai thác và chế biến có chứa các ion kim loại nặng như Pb(II), Zn(II), Cu(II),... Các ion kim loại này thể hiện độc tính cao đối với sức khỏe của con người và động vật khi hàm lượng của chúng vượt quá tiêu chuẩn cho phép [3]. Bài báo trình bày kết quả phân tích và bước đầu đánh giá hàm lượng Pb(II), Zn(II), Cu(II) trong nước thải của một số xưởng tuyển khoáng ở huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

- Dung dịch axit: HNO₃; muối CH₃COONH₄ (Merck).

- Các dung dịch chuẩn nồng độ 1000ppm (Merck): Pb(II), Zn(II), Cu(II).

Các hóa chất chủ yếu có độ tinh khiết PA. Các dung dịch hóa chất đều được pha chế bằng nước cất 2 lần.

2.2. Thiết bị

Máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ContrAA Analytik Jena (Đức); máy cất nước hai lần Aquatron A4000D Bibby (Anh); máy đo pH 2 số Presisa 900 (Thụy Sĩ); cân điện tử số 4 presicsa XT 120A (Thụy Sĩ); tủ lạnh, bếp điện, tủ sấy, tủ hút ẩm,...

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Chúng tôi tiến hành phân tích hàm lượng ion Pb, Zn và Cu trong 04 mẫu nước thải lấy tại các hồ lắng chứa nước thải của các xưởng tuyển khoáng (tuyển nổi) tại khu vực huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn. Các mẫu nước được lấy theo 03 đợt trong thời gian từ tháng 7 năm 2013 đến tháng 01 năm 2014.

Đợt 1: Từ ngày 27/7/2013 đến ngày 28/7/2013 (mùa mưa).

Đợt 2: Từ ngày 05/11/2013 đến ngày 06/11/2013 (mùa khô).

Đợt 3: Từ ngày 04/01/2014 đến ngày 05/01/2014 (mùa khô).

Vị trí lấy mẫu nước thải và đặc điểm ban đầu của mẫu nước thải được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1. Vị trí và đặc điểm của các mẫu nước thải

TT	Vị trí lấy mẫu	Ký hiệu	Đặc điểm của mẫu ban đầu			Đặc điểm thời tiết khi lấy mẫu			Hiện trạng sản xuất		
			Đợt 1	Đợt 2	Đợt 3	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 3	Đợt 1	Đợt 2	Đợt 3
1	Mẫu nước thải tại hồ lắng xường tuyển khoáng của Công ty Kim loại màu Bắc Kạn (xã Bản Thi)	NT - 1	Nước trong, có mùi hắc	Nước hơi đục, có mùi hắc	Nước hơi đục, có mùi hắc	Trời râm, có mưa	Trời nắng, không mưa	Trời râm, không mưa	Tạm dừng, sửa chữa máy móc	Đang hoạt động	Đang hoạt động
2	Mẫu nước thải tại hồ lắng xường tuyển khoáng của Công ty TNHH khai khoáng Bắc Kạn (thôn Nà Tùm, thị trấn Bằng Lũng)	NT - 2	Nước hơi đục, có mùi hắc	Nước hơi đục, có mùi hắc	Nước hơi đục, có mùi hắc	Trời râm	Trời nắng, không mưa	Trời râm, không mưa	Tạm dừng, sửa chữa máy móc	Đang hoạt động	Đang hoạt động
3	Mẫu nước thải tại hồ lắng xường tuyển khoáng của Công ty TNHH Việt Trung (Lũng Váng, thị trấn Bằng Lũng)	NT - 3	Nước trong, có mùi hắc	Nước trong, có mùi hắc	Nước trong, có mùi hắc	Trời râm, mưa nhỏ	Trời nắng, không mưa	Trời râm, không mưa	Tạm dừng	Tạm dừng	Tạm dừng
4	Mẫu nước thải tại hồ lắng xường tuyển khoáng của Công ty CP khoáng sản Bắc Kạn (Lũng Váng - thị trấn Bằng Lũng)	NT - 4	Nước trong	Nước trong	Nước trong	Trời râm, không mưa	Trời nắng, không mưa	Trời râm, không mưa	Ngừng hoạt động	Ngừng hoạt động	Ngừng hoạt động

Lấy mẫu: Phương pháp lấy mẫu được thực hiện đúng theo TCVN 5994:1995 (Hướng dẫn lấy mẫu ở ao hồ tự nhiên và nhân tạo).

Bảo quản mẫu: Mẫu nước sau khi lấy, được bảo quản và xử lý đúng theo TCVN 6663-3:2008 (Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu). Các mẫu nước thải sau khi được xử lý và bảo quản cẩn thận được vận chuyển về phòng thí nghiệm.

3.2. Thực nghiệm đo phổ và tính toán kết quả

Nồng độ của chì, kẽm, đồng trong các mẫu được xác định bằng phép đo F-AAS trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử ContrAA 300 theo điều kiện trong bảng 2.

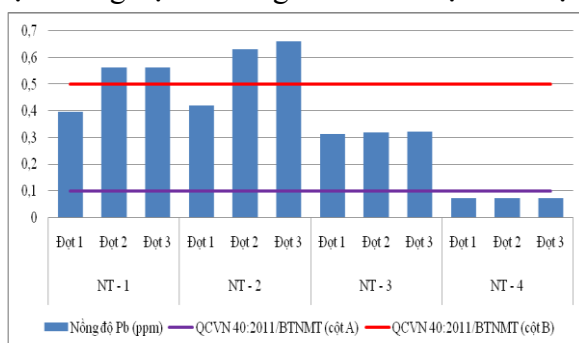
Bảng 2. Các điều kiện xác định Pb, Zn và Cu bằng phép đo F-AAS

Các yếu tố		Nguyên tố		
		Pb	Zn	Cu
Thông số máy đo	Vạch phổ hấp thụ (nm)	283,3	213,8	324,7
	Chiều cao của burner (mm)	6	5	6
	Lưu lượng khí C ₂ H ₂ (lít/giờ)	55	50	50
	Tốc độ dẫn không khí nén (lít/giờ)	470	470	470
Tần số phân tích	Nồng độ HNO ₃ (C%)	1	1	1
	Nồng độ CH ₃ COONH ₄ (C%)	1	1	1
Giới hạn phát hiện LOD (ppm)		0,06	0,04	0,07
Giới hạn định lượng LOQ (ppm)		0,19	0,15	0,25
Vùng tuyến tính (ppm)		0,3-11,0	0,1-12,0	0,3-13,0

3.2.1. Kết quả xác định nồng độ chì, kẽm và đồng trong các mẫu theo phương pháp đường chuẩn

* Kết quả xác định chì:

Kết quả xác định nồng độ chì trong các mẫu được thể hiện trong hình 1.



Hình 1. Nồng độ Pb(II) trong các mẫu nước thải

Kết quả phân tích cho thấy nồng độ Pb(II) trong đa số các mẫu cao hơn giới hạn cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT (*Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp*) [2] Nồng độ Pb(II) trong các mẫu NT-1 và NT-2 cao hơn mẫu NT-3 và NT-4. Điều này có thể giải thích là do xưởng tuyển của 2 mẫu NT-1 và NT-2 đang trong hiện trạng sản xuất, còn xưởng tuyển của 2 mẫu NT-3 và NT-4 đang trong hiện trạng ngừng sản xuất. Ngoài ra, các kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, nồng độ ion Pb(II) trong nước thải lấy vào mùa khô (đợt 2 và 3) cao hơn mùa mưa (đợt 1). Cụ thể, nồng độ Pb(II) trong các mẫu nước thải, trong thời gian lấy mẫu từ tháng 7 năm 2013 đến tháng 01 năm 2014 dao động như sau:

- Từ 0,396 đến 0,564ppm trong mẫu NT – 1.
- Từ 0,421 đến 0,663ppm trong mẫu NT – 2.
- Từ 0,312 đến 0,321ppm trong mẫu NT – 3.
- Từ 0,071 đến 0,073ppm trong mẫu NT – 4.

* Kết quả xác định kẽm:

Kết quả xác định nồng độ kẽm trong các mẫu được thể hiện trong hình 2.

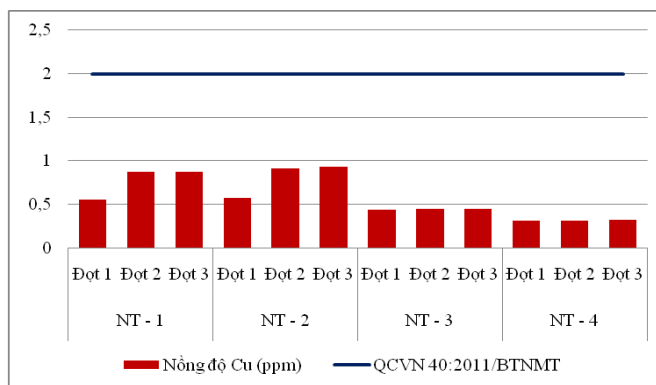
Kết quả phân tích cho thấy nồng độ Zn(II) trong tất cả các mẫu đều nằm trong giới hạn cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT. Tương tự như ion Pb(II), nồng độ ion Zn(II) trong các mẫu nước thải lấy vào mùa khô (đợt 2 và 3) cao hơn mùa mưa (đợt 1).

Nồng độ ion Zn(II) trong các mẫu nước thải dao động như sau:

- Từ 0,760 đến 1,131ppm trong mẫu NT – 1.
- Từ 0,896 đến 1,619ppm trong mẫu NT – 2.
- Từ 0,632 đến 0,719ppm trong mẫu NT – 3.
- Từ 0,454 đến 0,515ppm trong mẫu NT – 4.

** Kết quả xác định đồng:*

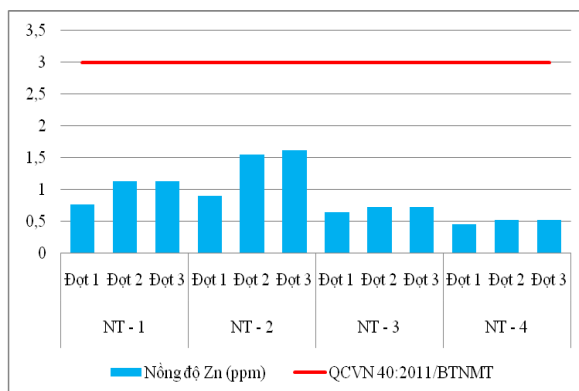
Kết quả xác định nồng độ đồng trong các mẫu được thể hiện trong hình 3.



Hình 3. Nồng độ Cu(II) trong các mẫu nước thải

Cũng giống kết quả phân tích nồng độ Zn(II), nồng độ Cu(II) trong tất cả các mẫu nước thải đều nằm trong giới hạn cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT. Cụ thể như sau:

- Nồng độ Cu(II) của mẫu NT - 1 trong khoảng từ 0,555 đến 0,874ppm.
- Nồng độ Cu(II) của mẫu NT - 2 trong khoảng từ 0,569 đến 0,933ppm.
- Nồng độ Cu(II) của mẫu NT - 3 trong khoảng từ 0,432 đến 0,449ppm.
- Nồng độ Cu(II) của mẫu NT - 4 trong khoảng từ 0,308 đến 0,316ppm.



Hình 2. Nồng độ Zn(II) trong các mẫu nước thải

3.2.2. Kết quả xác định nồng độ chì, kẽm, đồng trong một số mẫu theo phương pháp thêm chuẩn

Phương pháp đường chuẩn là một trong những phương pháp đơn giản, dễ thực hiện và phù hợp cho phân tích hàng loạt. Tuy nhiên, khi gặp một đối tượng phân tích có thành phần phức tạp và không thể chuẩn bị dãy mẫu chuẩn phù hợp về thành phần với mẫu phân tích thì để loại trừ sự ảnh hưởng của nền, người ta dùng phương pháp thêm chuẩn. Để so sánh kết quả phân tích các nguyên tố khi tiến hành bằng phương pháp đường chuẩn, chúng tôi chọn các mẫu NT - 1 (đợt 3) và NT - 2 (đợt 3) để phân tích theo phương pháp thêm chuẩn. Kết quả phân tích được trình bày trong các bảng dưới đây.

Bảng 3. Kết quả phân tích chì

STT	Mẫu	Nồng độ mẫu thu được (ppm)	Nồng độ chuẩn thêm vào (ppm)	Nồng độ thêm vào thu được (ppm)	Hiệu suất thu hồi (%)	Sai số (%)
1	NT - 1	0,564				
	(NT - 1) + t1	1,525	1,0	0,961	96,09	3,91
	(NT - 1) + t2	5,459	5,0	4,895	97,89	2,11
	(NT - 1) + t3	10,198	10,0	9,635	96,35	3,65
2	NT - 2	0,662				
	(NT - 2) + t1	1,638	1,0	0,975	97,54	2,46
	(NT - 2) + t2	5,582	5,0	4,919	98,40	1,60
	(NT - 2) + t3	10,339	10,0	9,677	96,77	3,23

Bảng 4. Kết quả phân tích kẽm

STT	Mẫu	Nồng độ mẫu thu được (ppm)	Nồng độ chuẩn thêm vào (ppm)	Nồng độ thêm vào thu được (ppm)	Hiệu suất thu hồi (%)	Sai số (%)
1	NT - 1	1,131				
	(NT - 1) + t1	1,611	0,50	0,479	95,89	4,11
	(NT - 1) + t2	6,992	6,0	5,861	97,68	2,32
	(NT - 1) + t3	10,582	10,0	9,450	94,50	5,50
2	NT - 2	1,619				
	(NT - 2) + t1	2,097	0,50	0,477	95,49	4,51
	(NT - 2) + t2	7,505	6,0	5,885	98,09	1,91
	(NT - 2) + t3	11,072	10,0	9,452	94,52	5,48

Bảng 5. Kết quả phân tích đồng

STT	Mẫu	Nồng độ mẫu thu được (ppm)	Nồng độ chuẩn thêm vào (ppm)	Nồng độ thêm vào thu được (ppm)	Hiệu suất thu hồi (%)	Sai số (%)
1	NT - 1	0,869				
	(NT - 1) + t1	1,812	1,0	0,943	94,29	5,71
	(NT - 1) + t2	5,682	5,0	4,813	96,47	3,53
	(NT - 1) + t3	10,516	10,0	9,646	96,26	3,74
2	NT - 2	0,933				
	(NT - 2) + t1	1,901	1,0	0,968	96,86	3,14
	(NT - 2) + t2	5,800	5,0	4,867	97,35	2,65
	(NT - 2) + t3	10,562	10,0	9,629	96,30	3,70

Kết quả thu được cho thấy hiệu suất thu hồi ion Pb(II), Zn(II), Cu(II) đều lớn hơn 94% và sai số đều nhỏ hơn 6%. Sai số đối với những mẫu thêm ở đầu đường chuẩn và cuối đường chuẩn lớn hơn sai số đối với mẫu thêm ở giữa đường chuẩn. Như vậy kết quả này hoàn toàn phù hợp với lý thuyết phân bố sai số Gauss.

Kết quả nghiên cứu cho thấy có thể sử dụng một trong hai phương pháp đường chuẩn hoặc thêm chuẩn để xác định nồng độ Pb(II), Zn(II) và Cu(II) trong các mẫu nước thải.

3.2.3. So sánh kết quả xác định hàm lượng chì, kẽm và đồng trong mẫu nước thải bằng phương pháp F-AAS và phương pháp ICP-MS

Để so sánh kết quả phân tích hàm lượng chì, kẽm, đồng trong mẫu nước thải bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa và các phương pháp phân tích khác, chúng tôi chọn mẫu NT - 2 (đợt 3) để phân tích theo phương pháp phổ khối lượng cao tần cảm ứng (ICP-MS). Mẫu được phân tích tại Phòng Phân tích chất lượng môi trường (Chứng nhận Vilas 366) của Viện Công nghệ Môi trường (Địa chỉ: P712, nhà A30, số 18 Hoàng Quốc Việt, Quận Cầu Giấy, TP. Hà Nội).

Kết quả phân tích hàm lượng Pb(II), Zn(II) và Cu(II) trong mẫu NT - 2 (đợt 3) bằng phương pháp F-AAS và phương pháp ICP-MS được trình bày trong bảng 6.

Bảng 6. Kết quả phân tích hàm lượng Pb(II), Zn(II), Cu(II) bằng phương pháp F-AAS và phương pháp ICP-MS

Nguyên tố	Hàm lượng (ppb)		Sai khác tương đối giữa 2 phương pháp (%)
	F-AAS	ICP-MS	
Pb	$0,6626 \cdot 10^3$	$0,6610 \cdot 10^3$	0,24
Zn	$1,6197 \cdot 10^3$	$1,9000 \cdot 10^3$	17,31
Cu	$0,9329 \cdot 10^3$	$1,0300 \cdot 10^3$	10,41

Kết quả phân tích cho thấy, sự sai khác giữa phương pháp F-AAS và phương pháp ICP-MS đối với nguyên tố Pb là 0,24%; với nguyên tố Zn là 17,31%; với nguyên tố Cu

là 10,41%. Như vậy, sự sai khác kết quả phân tích giữa 2 phương pháp nhỏ hơn 25%, chứng tỏ kết quả phân tích chì, kẽm, đồng bằng phương pháp F-AAS là đáng tin cậy.

Các kết quả nghiên cứu cho thấy, hàm lượng Pb(II) của hầu hết các mẫu đều cao hơn giới hạn cho phép theo QCVN, do đó cần thiết phải xử lý ion Pb(II) trước khi thải ra môi trường. Hàm lượng Zn(II) và Cu(II) tuy đều thấp hơn giới hạn cho phép theo QCVN nhưng chúng có khả năng lắng đọng ở trầm tích và gây ô nhiễm về sau nên cũng cần thiết phải xử lý chúng trước khi thải ra môi trường.

Trên đây là những kết quả nghiên cứu ban đầu về việc phân tích, đánh giá nồng độ Pb(II), Zn(II) và Cu(II) bằng phương pháp F-AAS trong một số mẫu nước thải của các xưởng tuyển khoáng tại khu vực huyện Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn. Để có kết luận tổng quát và chính xác hơn về hàm lượng của các ion này trong nước thải của các xưởng tuyển cần phải tiến hành lấy mẫu trong nhiều thời điểm và thời gian khác nhau, kết hợp với việc so sánh kết quả phân tích với các phương pháp khác.

4. KẾT LUẬN

Sử dụng phương pháp đường chuẩn đã xác định được nồng độ của các ion Pb(II), Zn(II) và Cu(II) trong nước thải của 04 xưởng tuyển khoáng (với 03 thời điểm lấy mẫu) ở huyện Chợ Đồn tỉnh Bắc Kạn bằng phép đo quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (F-AAS). Các kết quả cho thấy nồng độ chì của hầu hết các mẫu đều cao hơn giới hạn cho phép theo QCVN, trong khi đó nồng độ kẽm và đồng đều nằm dưới giới hạn cho phép theo QCVN. Đã so sánh kết quả phân tích bằng phương pháp thêm chuẩn và phương pháp phổ khối lượng cao tần cảm ứng. Kết quả cho thấy, sử dụng phương pháp đường chuẩn trong phép đo F-AAS để xác định đồng thời các ion Pb(II), Zn(II) và Cu(II) trong các mẫu thực tế có độ chính xác và tin cậy cao.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chi cục Bảo vệ Môi trường tỉnh Bắc Kạn (2012), *Điều tra, thống kê, đánh giá các chỉ tiêu về tài nguyên khoáng sản tỉnh Bắc Kạn*.
2. Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT.
3. Trịnh Thị Thanh (2003), *Độc học môi trường và sức khỏe con người*, NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội.
4. Lê Thị Trinh, Trịnh Thị Thắm, Trịnh Thị Thủy (2015), *Đánh giá hàm lượng của một số thuốc trừ sâu cơ Clo trong nước và trầm tích tại cửa sông Hàn, Đà Nẵng*, Tạp chí Phân tích Hoá, Lí và Sinh học, T-20, số 4, trang 128-134.
5. Nguyễn Đình Trung, Lê Vũ Trâm Anh, Trương Đông Phương, Nguyễn Đức Thuận, Nguyễn Văn Quảng, Nguyễn Minh Trí, Nguyễn Ngọc Tuấn (2015), *Phân tích và đánh giá mức độ ô nhiễm Asen trong nước ngầm tại huyện Cát Tiên thuộc tỉnh Lâm Đồng*, Tạp chí Phân tích Hoá, Lí và Sinh học, T-20, số 4, trang 161-170.
6. Michael Berg et al. (2007), *Magnitude of arsenic pollution in the Mekong and Red River Deltas – Cambodia and Vietnam*, Science of Total Environment 372, pp.413-425.
7. Van Anh Nguyen, Sunbaek Bang, Pham Hung Viet, Kyoung-Woong Kim (2009), *Contamination of groundwater and risk assessment for arsenic exposure in Ha Nam province, Vietnam*, Environment International 35, pp.466-472.