

G I Á O T RÌ N H

THỰC TẬP HÓA MÔI TRƯỜNG



GIÁO TRÌNH
THỰC TẬP HÓA MÔI TRƯỜNG

ĐỖ QUANG TRUNG (Chủ biên)

GIÁO TRÌNH
THỰC TẬP HÓA MÔI TRƯỜNG

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

Tập thể biên soạn:

PGS.TS. Đỗ Quang Trung

PGS.TS. Nguyễn Đình Bảng

PGS.TS. Trần Hồng Côn

TS. Nguyễn Minh Phương

TS. Phương Thảo

TS. Trần Đình Trinh

TS. Hà Minh Ngọc

TS. Nguyễn Minh Việt

TS. Phạm Thanh Đồng

MỤC LỤC

Trang

Lời nói đầu.....	13
Nội quy an toàn Phòng thí nghiệm Hóa môi trường	15
Bài 1. Đánh giá các chỉ tiêu chất lượng môi trường không khí xung quanh - Độ bụi.....	19
Bài 2. Đánh giá các chỉ tiêu chất lượng môi trường không khí xung quanh – Khí NO ₂	33
Bài 3. Đánh giá các chỉ tiêu chất lượng môi trường không khí xung quanh – Khí SO ₂	41
Bài 4. Đánh giá các chỉ tiêu chất lượng môi trường không khí xung quanh – Khí CO	49
Bài 5. Lấy mẫu và bảo quản mẫu nước.....	61
Bài 6. Xác định nhu cầu oxi hóa hóa học (COD) trong nước	73
Bài 7. Xác định nhu cầu oxi hóa sinh học (BOD) trong nước	79
Bài 8. Lấy mẫu và bảo quản mẫu đất.....	85
Bài 9. Xác định pH, hàm lượng Al ³⁺ và H ⁺ trao đổi trong mẫu đất.....	107
Bài 10 Xác định hàm lượng Photpho dễ tiêu trong đất.....	113
Bài 11 Tách, phân loại và đánh giá thành phần chất thải rắn sinh hoạt	119
Bài 12 Đánh giá khả năng phân bố và vận chuyển các chất ô nhiễm giữa các pha trong môi trường.....	127
Bài 13 Xử lý nước ô nhiễm bằng phương pháp keo tụ.....	135

Bài 14. Khảo sát quá trình hấp phụ tinh các chất ô nhiễm trong môi trường nước	141
Bài 15. Khảo sát quá trình hấp phụ động các chất ô nhiễm trong môi trường nước	147
Bài 16. Xử lý nước ô nhiễm bằng quá trình Fenton	153
Bài 17. Xử lý chất ô nhiễm hữu cơ bền trong nước bằng phương pháp quang xúc tác	159
Bài 18. Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học hiếu khí	165
Bài 19. Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học yếm khí	171
Bài 20. Tách kim loại nặng trong đất bằng phương pháp chiết	181

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1	Giá trị giới hạn một số chất ô nhiễm trong môi trường không khí xung quanh ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).....	21
Bảng 2	Chất lượng không khí theo khoảng giá trị AQI.....	23
Bảng 3	Hàm lượng CO tương ứng trong các bình định mức	56
Bảng 4	Hàm lượng CO trong các bình	57
Bảng 5	Phương thức bảo quản mẫu nước theo một số chỉ tiêu phân tích.....	66
Bảng 6	Thời gian tối đa bảo quản mẫu trước phân tích	67
Bảng 7	Thể tích mẫu và lượng chất úc chế quá trình nitrat hóa theo khoảng xác định BOD.....	82
Bảng 8	Áp dụng kỹ thuật đào và kỹ thuật khoan lấy mẫu đất ...	96
Bảng 9	Tính thích hợp của dụng cụ chứa mẫu	100
Bảng 10.	Xây dựng đường chuẩn Photpho	117
Bảng 11.	Các thành phần rác sau phân loại.....	122
Bảng 12.	Tỉ lệ các chất phản ứng cần dùng cho thí nghiệm phân hủy phẩm màu bằng phản ứng Fenton	156

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.	Các ký hiệu trên nhãn hóa chất.....	17
Hình 2.	Cấu tạo máy EPAM 5000 và chức năng hoạt động của các bộ phận	24
Hình 3.	Sơ đồ cấu tạo của thiết bị đo hạt bụi mịn P-Trak 8525	26
Hình 4.	Một số bình hấp thụ phù hợp để lấy mẫu nito dioxit	35
Hình 5.	Sơ đồ lấy mẫu khí xác định khôi lượng NO ₂ trong không khí xung quanh.....	37
Hình 6.	Đồ thị đường chuẩn đặc trưng.....	39
Hình 7.	Bình hấp thụ khí.....	43
Hình 8.	Sơ đồ lấy mẫu khí xác định khôi lượng SO ₂ trong không khí xung quanh.....	45
Hình 9.	Bơm hút khí và bình hấp thụ.....	52
Hình 10.	Sơ đồ lấy mẫu khí xác định khôi lượng CO trong không khí xung quanh.....	55
Hình 11.	Một số bình hấp thụ phù hợp để lấy mẫu khí CO	55
Hình 12.	Hình ảnh một số thiết bị chứa mẫu	63
Hình 13.	Hình ảnh thiết bị bảo quản mẫu hiện trường chuyên dụng (a) và thùng làm lạnh bằng đá (b)	66
Hình 14.	Lò phá mẫu COD	75
Hình 15.	Cấu tạo bình chứa mẫu thiết bị đo BOD.....	79
Hình 16.	Hệ thống đo BOD của máy AL606	81
Hình 17.	Tù út mẫu BOD Aqualytic	81
Hình 18.	Lấy mẫu đất mặt tại hiện trường	93
Hình 19.	Một số dụng cụ lấy mẫu đất	94

Hình 20.	Lựa chọn điểm lấy mẫu.....	102
Hình 21.	Quá trình lấy mẫu đất	103
Hình 22.	Hình ảnh phân loại rác sinh hoạt trên hệ thống sàng 40 mm và 10 mm	120
Hình 23.	Rác sau khi tách và phân loại được cân xác định khối lượng	121
Hình 24.	Sơ đồ thí nghiệm	131
Hình 25.	Thiết bị thử nghiệm Jar	137
Hình 26.	Than hoạt tính	143
Hình 27.	Vùng hấp phụ.....	147
Hình 28.	Sơ đồ thiết bị	150
Hình 29.	Quá trình hấp phụ tới bão hòa và đường breakthrough	150
Hình 30.	Hệ phản ứng quang hoá	161
Hình 31.	Thiết bị xử lý hiếu khí Armfield W11	167
Hình 32.	Sơ đồ thiết bị xử lý hiếu khí Armfield W11.....	167
Hình 33.	Thiết bị xử lý yếm khí Armfield W8	174
Hình 34.	Sơ đồ thiết bị xử lý yếm khí Armfield W8.....	174
Hình 35.	Quy trình thí nghiệm tách kim loại nặng trong nước bằng phương pháp chiết.....	184

LỜI NÓI ĐẦU

Hóa học môi trường là khoa học nghiên cứu về các hiện tượng, sự chuyển hóa, vận chuyển và tác động đến môi trường của vật chất thông qua các quá trình hóa học, sinh hóa và địa hóa trong tự nhiên cùng với sự tương tác lẫn nhau giữa các môi trường khí quyển, thủy quyển, địa quyển, sinh quyển và nhân quyển. Hóa học môi trường là khoa học đa ngành, đa lĩnh vực yêu cầu người học không những cần có kiến thức sâu, rộng mà còn phải có kỹ năng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Do đó, để giúp cho sinh viên và học viên cao học chuyên ngành Hóa môi trường có thêm kiến thức thực tiễn và kỹ năng trong nghiên cứu quan trắc, đánh giá, kiểm soát và bảo vệ môi trường, đáp ứng yêu cầu cho công việc khi ra trường, cuốn sách *Giáo trình thực tập Hóa môi trường* được tập thể cán bộ Phòng thí nghiệm Hóa môi trường biên soạn làm tài liệu chính thức cho học phần “Thực tập Hóa môi trường” trong các chương trình đào tạo của khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.

Cuốn sách được bối cục gồm 2 nhóm chính: Phần 1, gồm 11 bài thực tập từ bài 1 đến bài 11, tập trung giới thiệu về các phương pháp đo, phân tích các thông số chủ yếu trong môi trường đất, nước và không khí, đánh giá mức độ ô nhiễm môi trường... Phần 2, từ bài 12 đến bài 20 là các bài thực tập cơ bản về xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường đất, nước, không khí và xử lý chất thải rắn... Trong phần này, ngoài kiến thức cơ bản, kỹ năng thực hành, người học còn được trang bị các kiến thức thực tế liên quan đến các quá trình xử lý ô nhiễm môi trường nhằm giúp người học nhanh chóng thích nghi với công việc thực tế sau khi ra trường.

Để có được cuốn sách này, chúng tôi xin cảm ơn sự nỗ lực và đóng góp của các thầy cô trong Phòng thí nghiệm Hóa môi trường,

khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên cùng các đồng nghiệp khác trong và ngoài trường. Do lần đầu tiên được xuất bản, các nội dung và phần trình bày của cuốn sách không tránh khỏi có những thiếu sót. Rất mong nhận được sự góp ý của độc giả để cuốn sách ngày càng hoàn thiện hơn.

Trân trọng.

Các tác giả

NỘI QUY AN TOÀN PHÒNG THÍ NGHIỆM HÓA MÔI TRƯỜNG

Khi làm việc trong phòng thí nghiệm phải thường xuyên tiếp xúc với các yếu tố độc hại và nguy hiểm. Vì vậy, an toàn lao động cho người làm việc cần được chú trọng. Mỗi phòng thí nghiệm phải có nội quy đảm bảo an toàn hóa chất, ngăn ngừa rủi ro đối với sức khỏe con người.

1.1. Nội quy làm việc trong phòng thí nghiệm Hóa môi trường

1. Chỉ được làm thí nghiệm khi chuẩn bị kỹ bài thực hành, được giáo viên hướng dẫn kiểm tra và cho phép tiến hành. Trong khi làm thí nghiệm phải giữ gìn trật tự, vệ sinh chung.
2. Phòng thí nghiệm phải ngăn nắp, sạch sẽ và chỉ để các thứ cần thiết cho công việc trong phòng. Cuối mỗi buổi làm việc phải dọn dẹp vệ sinh sạch sẽ khu vực làm thí nghiệm. Hàng ngày phải có người chịu trách nhiệm đảm bảo vệ sinh chung của phòng thí nghiệm.
3. Không tự ý sử dụng các dụng cụ, thiết bị trong phòng thí nghiệm khi không có giảng viên hướng dẫn. Khi cần ra khỏi phòng thí nghiệm phải báo cáo giảng viên hướng dẫn.
4. Phải sử dụng và để dụng cụ, hoá chất theo quy định, không dùng hoá chất trong bình mắt nhăn. Không sử dụng các dụng cụ, hoá chất không liên quan đến bài thực hành.
5. Không được ăn uống, hút thuốc trong phòng thí nghiệm. Không được nếm vị hoá chất hoặc ngửi trực tiếp. Trong trường hợp muốn thử mùi của chất dùng tay phẩy nhẹ mùi của hoá chất ở trên miệng bình vào mũi. Không tự ý sáng tạo các thí nghiệm hoặc tờ mờ thử các thí nghiệm không có trong giáo trình thực tập.

6. Khi dùng các chất độc hại, các chất dễ bay hơi phải có sự hướng dẫn của giáo viên và phải làm trong tủ hút.

7. Trong mọi trường hợp phải chú ý bảo vệ mắt (đặc biệt khi dùng kiềm, axit đặc, amoniac...). Sinh viên phải mặc áo blu khi làm thí nghiệm, cần đeo kính bảo hộ, găng tay và khẩu trang khi cần thiết.

8. Phải đồ dung dịch đã làm thí nghiệm xong, các chất phế thải, dung môi bẩn, giấy lọc... vào đúng chỗ quy định. Sau khi sử dụng các chất thải là thuốc thử hóa học, dung môi hữu cơ, các hóa chất nguy hại khác phải đem đồ vào nơi quy định chứa các chất thải nguy hại để được xử lý một cách đặc biệt.

9. Thực hành tiết kiệm: điện, nước cất, nước máy và hoá chất. Cẩn thận khi sử dụng các dụng cụ thủy tinh. Sinh viên sẽ phải tự bồi thường nếu làm hỏng dụng cụ, thiết bị.

10. Trước khi về phải kiểm tra và trả lại đầy đủ các dụng cụ được cấp phát, vệ sinh chỗ làm việc, vệ sinh chung phòng thí nghiệm; khoá tắt cả các vòi nước, tắt điện.

1.2. An toàn trong phòng thí nghiệm

- Tuân thủ đúng nội quy phòng thí nghiệm.

- Phương tiện bảo đảm an toàn trong phòng thí nghiệm phải tuân theo:

- + Mặc áo choàng (áo blu), đeo kính bảo vệ mắt, đi giày hoặc sandal, tóc, quần áo gọn gàng.

- + Dùng quả bóp cao su để lấy dung dịch vào pipet, nghiêm cấm hút hóa chất bằng miệng.

- Không sử dụng các hóa chất rất độc, các hóa chất khác được dùng theo chỉ dẫn của giáo viên hướng dẫn thí nghiệm.

- Phải biết các ký hiệu cảnh báo về độ độc, tính an toàn và yêu cầu phải tuân theo của các hóa chất khi sử dụng.

- Các ký hiệu cần biết trên nhãn hóa chất



Chất độc (T)
và rất độc (T⁺)



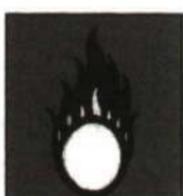
Chất dễ cháy (F)
và rất dễ cháy (F⁺)



Chất dễ bắt lửa (X)
và độc (X_n)



Chất gây nổ (E)



Chất oxi hóa
mạnh



Chất ăn mòn (C)



Chất gây nguy hiểm
với môi trường (N)

Hình 1. Các ký hiệu trên nhãn hóa chất

* Các biện pháp phòng ngừa bong

1. Khi chuyển cốc (chai, lọ,...) chứa chất lỏng nóng cần giữ bằng cả hai tay. Một tay giữ cốc đưa ra xa khỏi người, một tay để dưới cốc có lót khăn. Khi chuyển nhiều cốc cần dùng khay có gờ cao.

2. Lấy các chất lỏng có khả năng gây bong hay dễ bay hơi như axit đặc, amoniic,... vào pipet phải dùng quai bóp, không được hút bằng miệng. Khi rót phải đeo găng tay cao su.

3. Khi pha loãng axit sunfuric phải vừa khuấy vừa rót từng giọt axit đặc vào nước lạnh. Không được rót nước vào axit sunfuric đặc.

4. Chỉ tung hoà axit hoặc kiềm sau khi đã pha loãng.

5. Trước khi đun nóng các dung dịch phải khuấy, lắc đều dung dịch. Vì tỷ trọng của lớp trên và lớp dưới khác nhau có thể gây nóng quá猛, làm sôi đột ngột chất lỏng và bắn chất lỏng ra ngoài cốc.

6. Các lọ chứa Br₂, H₂O₂, HF, H₂SO₄,... cần rất thận trọng để không làm hỏng nút. Khi mở phải hướng miệng lọ ra phía khác, không được hướng vào người.

7. Các chất lỏng dễ bay hơi như ete, axeton, CS₂, C₆H₆,... được bảo quản kín ở chỗ mát và tối.

* Cấp cứu sơ bộ khi bị bỏng

1. Khi bị bỏng axit và brom thì rửa chỗ bỏng bằng nước nhiều lần, sau đó rửa bằng dung dịch NaHCO₃ 5% hoặc dung dịch (NH₄)₂CO₃ 10% rồi lại rửa nước.

2. Khi bị bỏng axit HF thì phải rửa ngay bằng dòng nước vài giờ cho tới khi bề mặt da đã bị trắng phải hồng trở lại. Sau đó đắp bằng huyền phù MgO 20% trong glycerin mới ché.

3. Khi bị bỏng bởi kiềm thì rửa chỗ bỏng bằng nước nhiều lần, sau đó rửa bằng axit boric 2% hoặc CH₃COOH 2% rồi lại rửa bằng nước.

Các chai lọ chứa thuốc thử, hóa chất, dung dịch trong phòng thí nghiệm, kể cả các sản phẩm trung gian đều phải được dán nhãn mác có ghi đầy đủ tên hợp chất, công thức, ngày giờ. Nghiêm cấm việc dùng các hóa chất, thuốc thử không có nhãn mác hoặc không rõ nguồn gốc xuất xứ.

Nghiêm cấm làm thí nghiệm một mình trong phòng thí nghiệm.

Khi bị tràn, đổ vỡ, rơi vãi cần nhanh chóng làm vệ sinh ngay, sử dụng quần áo bảo hộ lao động, các dụng cụ thiết bị khác thích ứng; quy trình thải bỏ.

* Khi xảy ra hỏa hoạn cần nhanh chóng thực hiện các bước sau:

- Nhanh chóng thông báo cho mọi người xung quanh biết và báo cho lực lượng cảnh sát phòng cháy chữa cháy theo số điện thoại 114.

- Tìm cách ngắt cầu dao điện dẫn vào nơi bị cháy.

- Dùng các phương tiện chữa cháy dập tắt đám cháy.

- Hướng dẫn mọi người, nhất là người bị nạn đi ra khu vực an toàn.

- Cách ly đám cháy, di chuyển vật liệu dễ cháy ra cách xa đám cháy.

Bài 1

ĐÁNH GIÁ CÁC CHỈ TIÊU CHẤT LƯỢNG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ XUNG QUANH - ĐỘ BỤI

1. Mục đích

- Nắm được ý nghĩa của độ bụi phân chia theo kích thước khác nhau;
- Hiểu được cách đo độ bụi dựa trên nguyên lý tán xạ ánh sáng;
- Nắm được kỹ năng sử dụng máy đo độ bụi EPAM 5000 và TSI, model P-Track 8525;
- Cung cấp cho sinh viên các kiến thức về đánh giá chất lượng môi trường không khí xung quanh tại một nhiều địa điểm khác nhau.

2. Cơ sở lý thuyết

Bụi là các hạt chất rắn ở thể rời rạc, lơ lửng trong không khí. Nồng độ bụi thường được chia thành hai loại là nồng độ khói và nồng độ số. Nồng độ khói (mg/m^3) của các hạt bụi trong không khí là khối lượng của các hạt bụi có trong một đơn vị thể tích không khí. Để xác định nồng độ bụi trong không khí người ta có thể sử dụng phương pháp trọng lượng (lọc giữ bụi bằng màng lọc rồi cân trực tiếp) hoặc đo gián tiếp qua khả năng tán xạ ánh sáng của các hạt bụi để thu được nồng độ số ($\text{số hạt bụi}/\text{m}^3$), sau đó dùng thuật toán để chuyển thành nồng độ khói lượng bằng việc sử dụng một số giả thuyết. Cần chú ý rằng, nồng độ khói lượng xác định theo phương pháp gián tiếp thông qua nồng độ số thường không được sử dụng trong các tiêu chuẩn về chất lượng không khí của các nước. Tuy nhiên, phương pháp xác định nồng độ số của các hạt bụi lại rất hay được sử dụng trong các nghiên

cứu vì tính chất thuận tiện và liên tục của các phép đo cho phép các nhà nghiên cứu có nhiều thông tin hơn.

Nồng độ khói của các hạt bụi có thể được xác định theo kích cỡ hạt khác nhau như nồng độ tổng (khối lượng tổng các hạt bụi có trong một đơn vị không khí) khi chúng được lọc qua giấy lọc và cân bằng cân phân tích có độ chính xác cao (*microbalance*). Các hạt bụi có kích thước xác định khác như PM₁₀ (đường kính hạt nhỏ hơn 10 µm), PM_{2,5}, PM₁... được thu bằng các thiết bị lấy mẫu chuyên dụng có cấu tạo đầu hút khí chỉ cho phép các hạt bụi có kích thước theo yêu cầu đi vào giấy lọc. Việc xác định nồng độ khói cũng được tiến hành như trên, bằng cách cân lượng bụi thu được trên giấy lọc sau đó chia cho thể tích khí đã đi qua giấy lọc.

Chỉ số chất lượng không khí

Để đánh giá chất lượng không khí người ta thường sử dụng chỉ số chất lượng không khí AQI (*Air Quality Index*), trong đó quy trình tính toán và sử dụng chỉ số chất lượng không khí trong đánh giá chất lượng môi trường không khí xung quanh bao gồm các bước: 1) Thu thập, tập hợp số liệu quan trắc từ trạm quan trắc môi trường không khí tự động cố định liên tục (số liệu đã qua xử lý); 2) Tính toán các chỉ số chất lượng không khí đối với từng thông số theo công thức; 3) Tính toán chỉ số chất lượng không khí theo giờ/theo ngày; 4) So sánh chỉ số chất lượng không khí với bảng xác định mức cảnh báo ô nhiễm môi trường không khí và mức độ ảnh hưởng tới sức khỏe con người.

Các yêu cầu đối với việc tính toán chỉ số chất lượng không khí:

- 1) Chỉ số chất lượng không khí (AQI) được tính toán riêng cho số liệu của từng trạm quan trắc không khí tự động, cố định và liên tục đối với môi trường không khí xung quanh; 2) AQI được tính toán cho từng thông số quan trắc. Mỗi thông số sẽ xác định được một giá trị AQI cụ thể, giá trị AQI cuối cùng là giá trị lớn nhất trong các giá trị AQI của mỗi thông số; 3) Thang đo giá trị AQI được chia thành các khoảng nhất

định. Khi giá trị AQI nằm trong một khoảng nào đó, thì thông điệp cảnh báo cho cộng đồng ứng với khoảng giá trị đó sẽ được đưa ra.

Các thông số thường được áp dụng để đánh giá chất lượng không khí xung quanh theo QCVN 05:2013/BTNMT gồm có: SO₂, CO, NO_x, O₃, PM_{2,5}, PM₁₀, tổng bụi lơ lửng (TSP).

**Bảng 1. Giá trị giới hạn một số chất ô nhiễm
trong môi trường không khí xung quanh ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)**

TT	Thông số	Trung bình	Trung bình	Trung bình	Trung bình
		1 giờ	8 giờ	24 giờ	năm
1	SO ₂	350	-	125	50
2	CO	30000	10000	-	-
3	NO _x	200	-	100	40
4	O ₃	180	120	80	-
5	Tổng bụi lơ lửng (TSP)	300	-	200	100
6	PM ₁₀ (bụi có cỡ hạt $\leq 10 \mu\text{m}$)	-	-	150	50
7	PM _{2,5} (bụi có cỡ hạt $\leq 10 \mu\text{m}$)	-	-	50	25
8	Pb	-	-	1,5	0,5

Ghi chú: dấu “-” là không quy định

Tính toán giá trị AQI theo giờ

Giá trị AQI theo giờ đối với từng chất ô nhiễm (AQI_x^h):

Giá trị AQI theo giờ đối với từng chất ô nhiễm được tính toán theo công thức:

$$AQI_x^h = \frac{TS_x}{QC_x} \cdot 100$$

Trong đó:

TS_x: Giá trị quan trắc trung bình 1 giờ của chất ô nhiễm X ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ hay ppm).

QC_x : Giá trị quy chuẩn trung bình 1 giờ của chất ô nhiễm X ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ hay ppm) theo QCVN 05:2013/BTNMT.

Giá trị AQI_{max} theo giờ của tất cả các chất ô nhiễm:

Sau khi đã có giá trị AQI_x^h theo giờ của mỗi chất ô nhiễm, chọn giá trị AQI lớn nhất của các chất ô nhiễm trong cùng một thời gian (01 giờ) để lấy làm giá trị AQI theo giờ (theo quy chuẩn Việt Nam):

$$AQI^h = \max(AQI_x^h)$$

Tính toán giá trị AQI theo ngày

Giá trị AQI theo ngày đối với từng chất ô nhiễm

AQI trung bình 24 giờ đối với từng chất ô nhiễm theo công thức:

$$AQI_x^{24h} = \frac{TS_x}{QC_x} \cdot 100$$

TS_x : Giá trị quan trắc trung bình 24 giờ đối với chất ô nhiễm X ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ hay ppm).

QC_x : Giá trị quy chuẩn trung bình 24 giờ đối với chất ô nhiễm X ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ hay ppm).

AQI^{24h} : Giá trị AQI^{24h} giờ đối với chất ô nhiễm X.

Giá trị AQI theo ngày (tính đến tất cả các chất ô nhiễm)

Sau khi đã có các giá trị AQI theo ngày đối với tất cả các chất ô nhiễm, giá trị AQI lớn nhất được lấy làm giá AQI theo ngày của điểm quan trắc đó.

$$AQI^{24h} = \max(AQI^{24h}_x).$$

Đánh giá chất lượng không khí

Sau khi có các giá trị về AQI^h (theo giờ) hay AQI^{24h} (theo ngày) đem so sánh với bảng chỉ số AQI (Bảng 2) để có kết luận về chỉ số chất lượng không khí tại điểm nghiên cứu.

Bảng 2. Chất lượng không khí theo khoảng giá trị AQI

Khoảng giá trị AQI	Chất lượng không khí	Màu biểu diễn
0 – 50	Tốt	Xanh
51 – 100	Trung bình	Vàng
101 – 200	Không tốt cho sức khỏe	Đỏ cam

Mục đích của việc thiết lập các khoảng giá trị AQI với màu sắc khác nhau là để mọi công dân có thể hiểu về chất lượng không khí tại khu vực khảo sát cũng như nguy cơ ảnh hưởng đến sức khỏe con người thông qua các thông tin về môi trường được thể hiện một cách đơn giản, dễ hiểu, dễ nhìn. Bên cạnh đó, nó cũng nâng cao nhận thức của cộng đồng về ô nhiễm không khí từ đó có những biện pháp phòng tránh phù hợp.

Các giá trị AQI thường được giới hạn trong khoảng đo từ 0 đến 300 và thường được chia thành các khoảng khác nhau, như 0–50; 51–100; 101 – 200..., tương ứng với chất lượng không khí giảm dần từ tốt đến xấu (Bảng 2). Giá trị AQI càng lớn thì chất lượng không khí càng kém và kèm theo đó là nguy cơ càng lớn về các bệnh liên quan đến đường hô hấp. Ví dụ, nếu giá trị AQI là 50 thì chất lượng không khí tại điểm khảo sát là tốt và ít có nguy cơ ảnh hưởng đến sức khỏe con người, trong khi nếu giá trị AQI lớn hơn 300 có nghĩa là chất lượng không khí rất nguy hại.

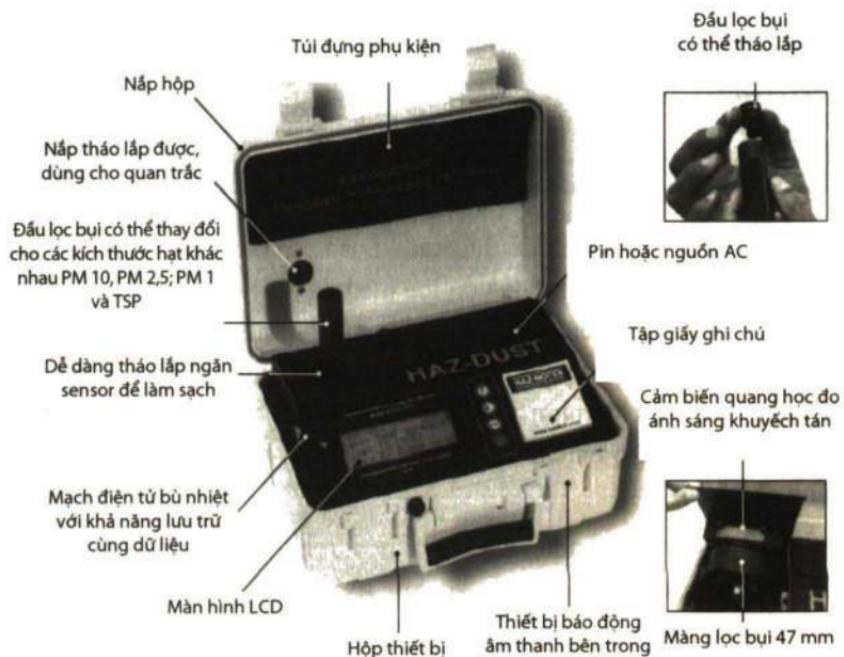
3. Thực nghiệm

3.1. Dụng cụ và thiết bị

Trong bài thực tập này, sinh viên sẽ làm quen và sử dụng 02 thiết bị đo nồng độ bụi với các kích cỡ khác nhau, một cách liên tục trong

không khí, đó là máy đo bụi P-Track 8525 cho phép đo các hạt bụi siêu nhỏ và máy đo bụi EPAM 5000, cho phép đo các hạt bụi tổng, PM_{10} , $PM_{2.5}$, PM_1 .

Cấu tạo và hoạt động của máy đo hạt bụi EPAM 5000



Hình 2. Cấu tạo máy EPAM 5000 và chức năng hoạt động của các bộ phận

Thao tác

Dùng phím ký hiệu lên/xuống ($\uparrow\downarrow$) để chọn Special Functions, nhấn "enter"

Chọn System Options, nhấn "enter"

Màn hình hiển thị chức năng

System Options

Date/Time

Set Alarm

Cancel

Expended Options Manual – Zero

Sample Rate Sensor calibration

Erase Memory Auto Zero

Cancel

Cancel

Thao tác	Màn hình hiển thị chức năng	
Chọn chế độ đo mẫu: Chọn Sample Rate	1 sec (6 hrs)	
	10 sec (60hrs)	
	1 min (15 days)	
	30 min (15 months)	
Chọn 1 sec (6 hrs) và nhấn "enter" để xác nhận.	Run	
	Review Data	
	Special Functions	
	Span Check	
Chọn Special Functions và nhấn "enter"	Trở về menu, chọn System Option	
Chọn đổi tương bụi: Từ menu "System Option" chọn Extended Options, chọn Size Select, nhấn enter màn hình sẽ hiển thị	1,0 μm	- E
	2,5 μm	- S
	10,0 μm	- M
	TSP	- L

Trong bài thực tập chúng ta phải đo tổng bụi lơ lửng (TSP) và bụi PM₁₀, cho nên khi đo TSP ta chọn đầu đo “TSP - L” rồi nhấn enter để xác nhận và tiến hành đo. Khi đo PM₁₀, ta chọn “10,0 $\mu\text{m} - M$ ”, xác nhận rồi tiến hành đo.

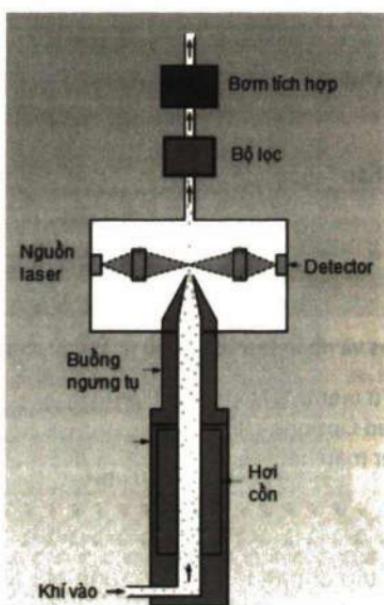
Cấu tạo và hoạt động của máy đo bụi P-Trak 8525

Cấu tạo: Sơ đồ cấu tạo của thiết bị máy đo bụi cầm tay P-Trak được miêu tả như ở hình sau (Hình 3).

Thiết bị này cho độ nhạy cao hơn nhiều so với các thiết bị thông thường đối với các hạt bụi có kích thước nhỏ hơn 100 nm.

Nguyên tắc hoạt động: Các hạt bụi được xác định nhờ bộ đếm hạt P-TRAK sử dụng bơm tích hợp. Sau khi đi vào thiết bị đo, các hạt bụi sẽ đi qua buồng bão hòa (*Saturator*), ở đó chúng được trộn lẫn với hơi cồn. Sau đó, hỗn hợp hạt bụi và hơi cồn sẽ tiếp tục đi đến buồng ngưng tụ, nơi hơi cồn sẽ được ngưng tụ lên các hạt bụi tạo thành các giọt nhỏ để việc tính toán kích thước hạt được thuận lợi hơn. Các giọt này sẽ được dẫn qua chùm tia laser nhằm tạo ra các tia sáng (*flashes of*

light). Các tia sáng này được thu bởi một dectector quang học và nhờ đó có thể xác định được nồng độ của các hạt bụi.



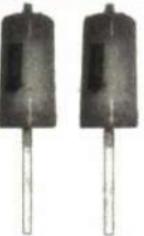
Hình 3. Sơ đồ cấu tạo của thiết bị đo hạt bụi mịn P-Trak 8525

Máy đo bụi cầm tay P-Trak 8525 có ba chế độ đo:

- Chế độ đo Survey mode: Đây là chế độ thông dụng nhất để xác định nồng độ các hạt bụi. Chế độ này cho phép hiển thị nồng độ bụi theo thời gian thực.
- Chế độ đo Sample mode: Chế độ này xác định nồng độ bụi trung bình sau 10 giây.
- Chế độ đo Data Log mode: đây là chế độ xác định nồng độ bụi sau các khoảng thời gian, các kết quả sẽ được lưu trong bộ nhớ và có thể được trích xuất vào máy tính nhờ phần mềm TrakPro.

Nhấn phím ON/OFF (nằm ở đằng sau thiết bị) và giữ trong 2 – 3 giây để khởi động thiết bị P-Trak. Thiết bị sẽ được khởi động (quá trình này diễn ra khoảng 60 giây).

Quy trình kiểm tra hàng ngày và thực hiện phép đo nồng độ hạt bụi:

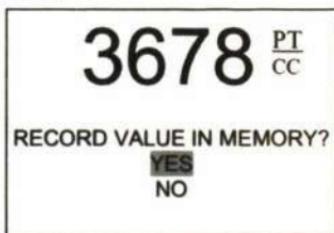
Chức năng	Thao tác thực hiện, ký hiệu
Khởi động thiết bị đo	Nhấn nút Power 1 lần
Lấy ống lấy mẫu (sample tube) khỏi thiết bị	
Gắn bộ lọc zero vào trong thiết bị	
Tháo bộ lọc zero và thay vào đó là ống đo mẫu	
Thiết bị đo khí bây giờ đã sẵn sàng hoạt động	
Màn hình chính:	Ngay sau khi được khởi động, máy sẽ tự động hiển thị chế độ đo Survey mode:
	
	1- Hiển thị nồng độ bụi ($\text{bụi}/\text{cm}^3$)
	2- Chế độ đo Sample mode, sử dụng để xác định từng giá trị
	3- Chế độ điều chỉnh Setup mode, cho phép xem lại kết quả đo và điều chỉnh các thông số của máy

4- Chế độ đo Log mode

5- Các thông báo của màn hình

Chế độ đo Sample Mode

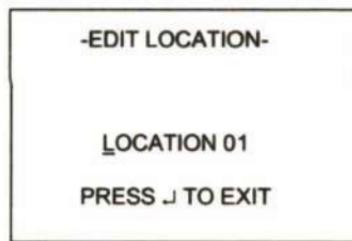
Sau khi lựa chọn chế độ đo này trên màn hình hiển thị, cứ sau 10 giây thì thiết bị đo sẽ hiển thị giá trị trung bình của nồng độ bụi:



Bấm "Yes" để lưu kết quả vào bộ nhớ hay khi bấm "No" để loại bỏ kết quả này

Thiết bị P-Trak hiện thị nồng độ bụi theo cm^3 ($\text{hạt}/\text{cm}^3$). Giới hạn đo của thiết bị là 0 – 500 000 hạt/ cm^3 .

Sau khi lựa chọn lưu lại kết quả vào bộ nhớ, thiết bị sẽ hiển thị màn hình EDIT LOCATION với tên LOCATION 01 (có thể thay đổi).



Sau khi bấm "↵" để lưu lại kết quả, thiết bị sẽ lại chuyển chế độ đo Survey.

Đối với phép đo Log mode, màn hình hiển thị như sau:



Các giá trị thời gian mặc định cho phép đo này là 1 giây, 1 phút, 5 phút, 15 phút và 30 phút. Để thay đổi thời gian mặc định có thể sử dụng các nút lên xuống, trái phải (trong LOG MODE 1).

Khi nhấn phím “ \downarrow ”, thiết bị sẽ lưu giữ lựa chọn và quay lại màn hình chính. Ví dụ: Khi LOG INTERVAL được lựa chọn là 1 phút thì thiết bị sẽ ghi lại giá trị trung bình cứ sau 1 phút.

3.2. Quy trình thực nghiệm

Tiến hành đo mẫu và ghi kết quả khi sử dụng máy đo EPAM 5000

Thông số cần đo

Thao tác

Tổng bụi lơ lửng TSP

Đối với TSP, không cần lắp đầu lọc mà đo trực tiếp, sau đó chọn "Run". Máy bắt đầu đo. Khi đó trên giao diện chính màn hình sẽ hiển thị:

A: Tên mẫu

B: Kích thước hạt bụi đã chọn

C: Kết quả đo

D: Trạng thái nguồn (acquy)

Ghi tên mẫu, kích thước hạt bụi và kết quả đo (mỗi giây sẽ có một kết quả; nhưng cứ sau 1 phút ta lấy một kết quả trung bình). Tiến hành đo một giờ và lấy kết quả trung bình trong 1 giờ.

Đo bụi PM₁₀

Lấy đầu lọc PM₁₀ "10,0 - M" lắp vào cổng đo rồi tiến hành tương tự như đối với đo bụi tổng.

Đo bụi PM_{2,5} hay PM₁

Làm tương tự với các hạt bụi TSP và PM₁₀

Tiến hành đo mẫu và ghi kết quả khi sử dụng máy đo bụi P-Trak 8525

Tiến hành đo liên tục các hạt bụi có kích cỡ nhỏ hơn 100 nm song song với việc đo các mẫu bụi PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁ như đã trình bày ở

trên (đo với thiết bị EPAM 5000) để có số liệu về nồng độ các hạt bụi có kích cỡ khác nhau sau đó đánh giá chất lượng môi trường không khí tại những nơi đo mẫu bụi.

4. Tính toán, đánh giá kết quả thực nghiệm

Song song với việc đo nồng độ bụi trong không khí, sinh viên cần ghi các thông số về thời tiết (mưa, gió, nắng, nhiệt độ ngoài trời) mật độ xe,... và bình luận kết quả theo các hướng sau đây:

- Xử lý thống kê các kết quả thu được;
- Tương quan giữa mật độ giao thông với nồng độ các hạt bụi có kích thước khác nhau;
- Tương quan giữa nồng độ các hạt bụi với các yếu tố thời tiết như nhiệt độ, độ ẩm, hướng gió...
- Tương quan giữa nồng độ các hạt bụi có kích thước khác nhau.

Câu hỏi ôn tập

1. So sánh nguyên lý của các phương pháp xác định nồng độ số và nồng độ khói lượng các hạt bụi trong không khí.
2. Năm được cách tính chỉ số chất lượng không khí (AQI) theo giờ, ngày và năm cho một điểm lấy mẫu và thang đo giá trị AQI.
3. Năm được kiến thức xử lý số liệu thống kê cơ bản như giá trị đặc biệt, sự khác biệt, tương quan có ý nghĩa và không có ý nghĩa...

Tài liệu tham khảo

1. QCVN 05:2013/BTNMT “Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng không khí xung quanh”, 2013: 3 trang.
2. Technical Assistance Document for the Reporting of Daily Air Quality – the Air Quality Index (AQI) - EPA-454/B-09-001, 2009.
3. P-TRAK® Ultrafine Particle counter Model 8525, TSI 2013: 71 trang.

Bài 2

ĐÁNH GIÁ CÁC CHỈ TIÊU CHẤT LƯỢNG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ XUNG QUANH – KHÍ NO₂

1. Mục đích

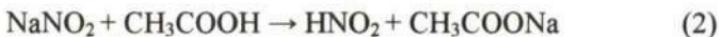
- Giúp sinh viên nắm vững phương pháp lấy mẫu khí áp dụng cho việc phân tích chất ô nhiễm ở trạng thái khí.
- Giúp sinh viên hiểu và thực hiện được quy trình phân tích khí NO₂ bằng phương pháp Griess Saltzman cải biến.
- Cung cấp cho sinh viên các kiến thức về đánh giá chất lượng môi trường không khí xung quanh tại một hay nhiều địa điểm khác nhau.

2. Cơ sở lý thuyết

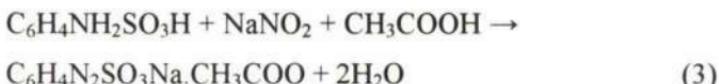
Khí nitơ dioxit khi được hấp thụ vào dung dịch kiềm NaOH sẽ cho ion nitrit theo phương trình dưới đây.

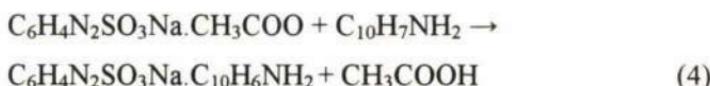


Do chỉ có một nửa lượng NO₂ được hấp thụ hình thành ra nitrit, cho nên khi tính kết quả phân tích mẫu bằng trắc quang sẽ phải nhân kết quả đo được với 2. Axit hóa dung dịch NaOH đã hấp thụ NO₂ bằng axit axetic sẽ giải phóng ra axit nitơra theo phương trình dưới đây.



Axit nitơra này tác dụng với axit sulphanilic và α-naphtylamin sẽ cho một hợp chất azoic màu hồng, bền trong khoảng 15 phút.





Độ hấp thụ quang của dung dịch mẫu sau đó được đo ở bước sóng 540 nm bằng máy quang phổ UV-Vis. Nồng độ khói lượng tương ứng của nitơ dioxit được xác định từ đường chuẩn của độ hấp thụ quang ứng với nồng độ đã được chuẩn bị dùng dung dịch natri nitrit với các nồng độ đã biết.

Phương pháp này được áp dụng để xác định nồng độ khói lượng của nitơ dioxit có mặt trong không khí xung quanh và có giới hạn trong khoảng nồng độ từ 0,003 mg/m³ đến 2 mg/m³ với thời gian lấy mẫu từ 10 phút đến 2 giờ.

Để đánh giá chất lượng không khí người ta thường sử dụng chỉ số chất lượng không khí AQI (*Air Quality Index*) trong đó quy trình tính toán và sử dụng chỉ số chất lượng không khí trong đánh giá chất lượng môi trường không khí xung quanh được trình bày trong Bài 1.

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất

Chú ý: Trong quá trình phân tích, chỉ được dùng thuốc thử có độ tinh khiết phân tích và nước không có nitrit.

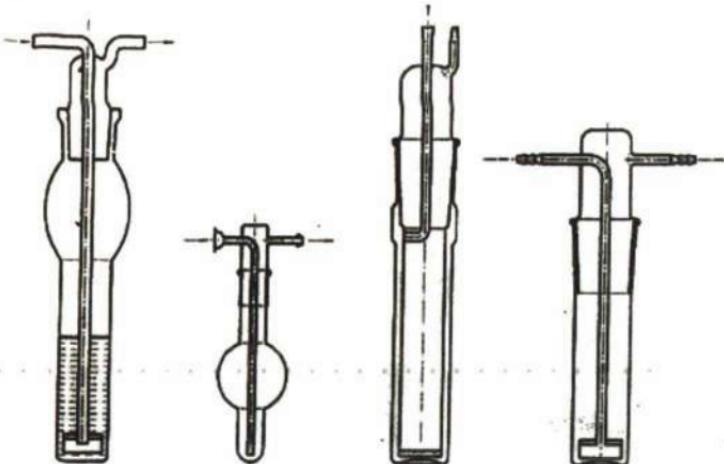
Các hóa chất chuẩn bị pha thuốc thử bao gồm: 1) Nước không chứa nitrit: Nếu sử dụng nước để chuẩn bị các dung dịch hấp thụ và dung dịch chuẩn mà tạo thành màu hồng do sự có mặt của nitrit trong nước, thì chuẩn bị nước không nitrit như sau: Cho kali permanganat tinh thể (KMnO_4) và bari hydroxit tinh thể Ba(OH)_2 vào nước và chưng cất lại nước đó trong bộ chưng cất bằng thủy tinh; 2) N-(1-naphty) - etylendiamin dihydrochlorua ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH(CH}_2)_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$); 3) axit sulfaniilic ($\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{HNH}_2$); axit axetic; khi chuẩn chứa NO_2 nếu có; dung dịch NaNO_2 .

Dụng cụ

Ống thủy tinh bosalicat, thép không gỉ hoặc ống polytetrafluoretylen có đường kính trong khoảng 6 mm và ngắn nhất có thể và không được dài hơn 2 m, với đầu mút mẫu khí quay xuống dưới.

Bộ lọc bông xơ: Ống thủy tinh bosalicat có đường kính trong ít nhất là 15 mm và có chiều dài khoảng 80 mm được nhồi lỏng bằng lớp bông xơ đã tẩy trắng nhưng không trong suốt về mặt quang học. Nó chỉ là một bộ phận của hệ thống lấy mẫu cần thiết để loại ozon ra khỏi không khí trước khi không khí đi vào bình hấp thụ.

Bình hấp thụ: Bình hấp thụ làm bằng thủy tinh bosalicat nối với ống thủy tinh có lỗ xốp đủ mịn cho hiệu quả hấp thụ ít nhất đạt 0,95 mà không gây độ giảm áp suất quá lớn trong sử dụng. Ống thủy tinh xốp có đường kính lỗ giữa 40 µm và 60 µm là phù hợp. Bốn ví dụ về kiểu bình hấp thụ (kiểu A đến kiểu D) rất phù hợp được nêu trong Hình 4.



a) Bình hấp thụ kiểu A; b) Bình hấp thụ kiểu B; c) Bình hấp thụ kiểu C; d) Bình hấp thụ kiểu D.

Hình 4. Một số bình hấp thụ phù hợp để lấy mẫu nitơ dioxit

Beway: Bình nón có dung tích 100 mL nhồi bông thủy tinh.

Màng lọc nhằm loại các hạt chất lỏng có trong không khí đi vào bơm.

Bơm lấy mẫu và hệ thống điều chỉnh, có khả năng hút không khí với tốc độ khoảng 0,4 L/phút đến 0,6 L/phút trong khoảng thời gian lấy mẫu.

Dụng cụ đo không khí: Dùng lưu lượng kế ướt hoặc lưu lượng kế có bề mặt biến đổi được bằng thủy tinh đã được chuẩn, hoặc dùng lưu lượng kế khói lượng hoặc lỗ tối hạn đã được chuẩn trước. Trong tất cả các trường hợp, tốc độ dòng không khí phải là trong khoảng sai số $\pm 5\%$.

Cuvet: Các cuvet phẳng xếp thành cặp, có độ dài truyền quang 10 mm đến 50 mm.

Pipet một vạch: Có dung tích 5 mL; 10 mL; 15 mL; 20 mL; 25 mL và 50 mL.

Thiết bị

Máy quang phổ UV-Vis Aligent, model Cary 100, đo tại bước sóng 540 nm.

3.1. Quy trình thực nghiệm

a. Lấy mẫu

Lắp ráp các dụng cụ lấy mẫu theo Hình 5 với tốc độ bơm mẫu là 0,4 - 0,6 L/phút trong thời gian 1 giờ. Tiếp theo, dùng đầu nối bằng thủy tinh nhám ở trước ống thủy tinh sục khí hoặc bằng thủy tinh nối với nhau bằng ống nối polyvinyl clorua hay polytetrafloetylen.

Dùng các pipet để lấy một thể tích dung dịch hấp thụ phù hợp (10 - 50 mL) vào bình hấp thụ khô. Cụ thể là 25 mL cho bình hấp thụ kiểu A, 20 mL cho bình hấp thụ kiểu B, 50 mL cho bình hấp thụ kiểu C và 10 mL cho bình hấp thụ kiểu D. Nối các bình hấp thụ với hệ thống lấy mẫu.

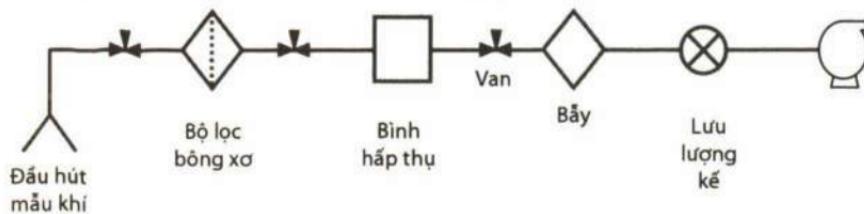
Ghi số đọc trên lưu lượng kế và thời gian, rồi bật bơm lấy mẫu. Điều chỉnh thiết bị điều tiết dòng khí với tốc độ hút khoảng 0,4 L/phút đến 0,6 L/phút.

Khoảng thời gian lấy mẫu cần thiết là khoảng 1 giờ. Cần bảo vệ dung dịch hấp thụ khỏi tác động của ánh sáng trong quá trình lấy mẫu.

Khi kết thúc thời gian lấy mẫu, tắt bơm, ghi số đọc được trên lưu lượng kế và thời gian. Tháo bình hấp thụ ra khỏi hệ thống lấy mẫu. Trộn lẩn thể tích dung dịch mẫu bên ngoài màng thủy tinh với lượng nhỏ dung dịch mẫu bên trong ống sục khí bằng cách hút một phần vừa đủ qua ống thủy tinh của bình sục khí và sau đó thả ra. Lặp đi lặp lại động tác này 3 lần.

Đậy bình hấp thụ cẩn thận và bảo vệ dung dịch mẫu tránh ánh sáng. Để yên dung dịch mẫu khoảng 15 phút.

Do sự hạn chế về độ bền của dung dịch mẫu thay đổi theo thời gian, khoảng thời gian từ lúc kết thúc lấy mẫu đến lúc bắt đầu tiến hành phép đo với dung dịch mẫu không quá 20 giờ.



Hình 5. Sơ đồ lấy mẫu khí xác định khối lượng NO₂ trong không khí xung quanh

b. Chuẩn bị thuốc thử

N-(1-naphthy) - etylendiamin dihydrochlorua, dung dịch gốc 0,5 g/L

Hòa tan 0,5 g N-(1-naphthyl)-etylendiamin dihydrochlorua [C₁₀H₇NH(CH₂)₂NH₂.2HCl] trong 1000 mL nước đã loại bỏ nitrit.

Bảo quản trong lọ thủy tinh màu nâu nút kín ở nhiệt độ dưới 5°C. Dung dịch bền trong vài tháng.

Dung dịch hấp thụ

Hòa tan 5,0 g axit sulfanilic (C₆H₄SO₃HNH₂) trong khoảng 600 mL nước không nitrit và 50 mL axit axetic làm nóng nếu cần, trong bình định mức có dung tích 1000 mL. Làm nguội dung dịch đến nhiệt độ phòng, thêm 100 mL dung dịch N-(1-naphthy)-etylendiamin dihydrochlorua, lắc đều và làm đầy đến vạch mức bằng nước không nitrit.

Bảo quản trong lọ thủy tinh màu nâu nút kín ở nhiệt độ dưới 5°C. Dung dịch bền trong 2 tuần.

Hỗn hợp khí

Chuẩn bị hỗn hợp khí chuẩn được sử dụng để kiểm tra hiệu quả hấp thụ.

Thuốc thử dùng để chuẩn bị đồ thị chuẩn

Dung dịch nitrit, $\rho_{NO_2} = 250 \text{ mg/L}$

Hòa 375 mg natri nitrit ($NaNO_2$) vào nước không nitrit trong bình định mức có dung tích 1000 mL. Làm đầy đến vạch mức bằng nước không nitrit và lắc đều. Bảo quản trong bình nút kín. Dung dịch bền ít nhất trong 3 tháng. 1 mL dung dịch này chứa $250 \mu\text{g } NO_2^-$

Dung dịch nitrit, $\rho_{NO_2} = 2,5 \text{ mg/L}$

Chuyển 10,0 mL dung dịch nitrit vào bình định mức 1000 mL. Thêm nước không nitrit đến vạch mức và lắc kỹ. Chuẩn bị dung dịch này ngay trước khi sử dụng. 1 mL dung dịch này chứa $2,5 \mu\text{g } NO_2^-$.

c. Cách tiến hành đo mẫu.

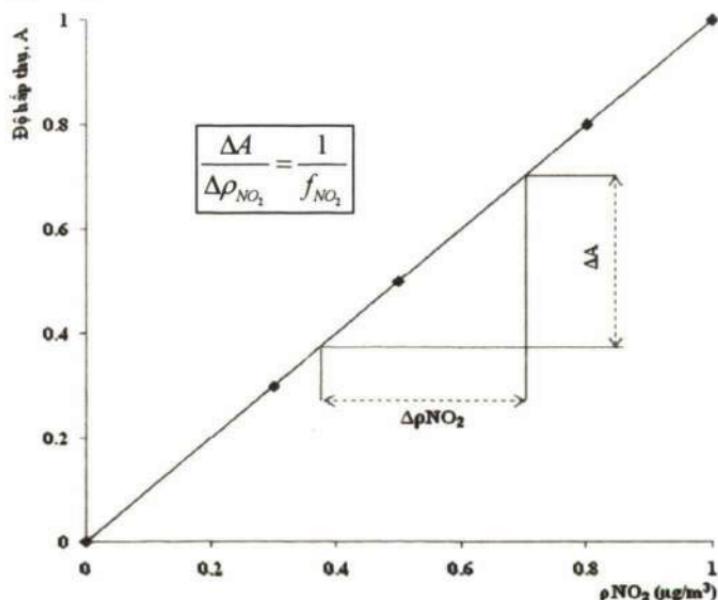
Hiệu chuẩn

Chuẩn bị dãy dung dịch hiệu chuẩn có nồng độ ion nitrit 0,0 $\mu\text{g/mL}$; 0,25 $\mu\text{g/mL}$; 0,5 $\mu\text{g/mL}$; 0,75 $\mu\text{g/mL}$; và 1,0 $\mu\text{g/mL}$ bằng cách hút 0 mL; 5 mL; 10 mL; 15 mL; và 20 mL dung dịch nitrit tương ứng cho vào dãy bình định mức dung tích 50 mL, thêm dung dịch hấp thụ đến vạch mức và lắc đều. Để yên dung dịch này trong 15 phút. Đo độ hấp thụ tại bước sóng 540 nm.

Vẽ đồ thị độ hấp thụ A, của từng dung dịch chuẩn đối với độ hấp thụ của dung dịch hấp thụ, ứng với nồng độ ion nitrit, ρ_{NO_2} , trong dung dịch tương ứng. Lưu ý rằng độ dốc của đồ thị được tính theo công thức:

$$\frac{\Delta A}{\Delta \rho_{NO_2}} = \frac{1}{f_{NO_2}}$$

phải là $(0,992 \pm 0,030)$ mL/ μ g với cuvet 10 mm. Nếu không đạt giá trị như vậy thì phải kiểm tra tất cả thuốc thử.



Hình 6. Đồ thị đường chuẩn đặc trưng

Tính kết quả

Nồng độ của nitơ dioxit ρ_{NO_2} trong mẫu, tính bằng μ g/m³, theo công thức:

$$\rho_{NO_2} = f_{NO_2} \cdot \frac{A_s - A_a}{b} \cdot \frac{V_1}{V_2} \cdot 10$$

Trong đó:

f_{NO_2} : Nghịch đảo của độ dốc của đường chuẩn, tính bằng micromgam trên mililit ứng với cuvet 10 mm;

A_s : Độ hấp thụ quang của dung dịch mẫu.

A_a : Độ hấp thụ quang của dung dịch hấp thụ.

b: Độ dài đường quang của cuvet, tính bằng milimet.

V_1 : Thể tích của dung dịch hấp thụ đưa vào bình hấp thụ, tính bằng mililit.

V_2 : Thể tích của mẫu khí, tính bằng mét khối.

Chú ý: Số vị trí lấy mẫu là 02, với số lượng mẫu lấy tại mỗi vị trí là 02 đến 03 mẫu. Nồng độ cuối cùng tại mỗi vị trí lấy mẫu là trung bình của số mẫu đã lấy.

4. Tính toán, đánh giá kết quả thực nghiệm

Dựa trên các kết quả phân tích thu được, xác định chỉ số chất lượng không khí tại các địa điểm đã lấy mẫu và từ đó đánh giá chất lượng không khí theo chỉ tiêu NO₂ tại các địa điểm này.

Câu hỏi ôn tập

1. Viết các phương trình xác định chỉ số chất lượng không khí và hiểu được bảng giá trị chất lượng không khí.
2. Viết các phương trình phản ứng của NO₂ với thuốc thử để tạo thành phức màu azo bền.
3. Tính toán nồng độ NO₂ từ đồ thị đường chuẩn đo nồng độ nitrit.
4. Tính thể tích khí đã được lấy và nồng độ khí NO₂ trong không khí.
5. Thiết lập phương trình chuyển đổi đơn vị nồng độ ppm sang nồng độ mg/m³ và ngược lại áp dụng cho khí NO₂.

Tài liệu tham khảo

1. QCVN 05:2013/BTNMT “Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng không khí xung quanh”, 2013: 3 trang.
2. Phạm Ngọc Hồ, Đồng Kim Loan, Trịnh Thị Thanh. *Giáo trình Cơ sở Môi trường không khí*. NXB Giáo dục Việt Nam, 2009.
3. TCVN 6137: 2009. Xác định nồng độ khối lượng của nitơ dioxit - phương pháp Griess-Saltzman cải biến.
4. Technical Assistance Document for the Reporting of Daily Air Quality – the Air Quality Index (AQI) - EPA-454/B-09-001, 2009.

Bài 3

ĐÁNH GIÁ CÁC CHỈ TIÊU CHẤT LƯỢNG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ XUNG QUANH – KHÍ SO₂

1. Mục đích

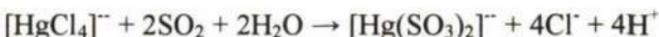
- Giúp sinh viên nắm vững phương pháp lấy mẫu khí áp dụng cho việc phân tích chất ô nhiễm ở trạng thái khí.
- Giúp sinh viên hiểu và thực hiện được quy trình phân tích khí SO₂ bằng phương pháp Tetrachloromercurat (TMC)/pararosanilin.
- Cung cấp cho sinh viên các kiến thức về đánh giá chất lượng môi trường không khí xung quanh tại một hay nhiều địa điểm khác nhau.

2. Cơ sở lý thuyết

Phức chất diclorosunfitomercurat được tạo thành khi cho khí SO₂ hấp thụ vào dung dịch natri tetrachloromercurat (tetrachloromercurat - TCM). Để loại bỏ hết các ion nitrit được sinh ra do phản ứng của các oxit nitơ có trong không khí với dung dịch natri tetrachloromercurat, người ta thường thêm vào dung dịch mẫu axit sulfamic. Tiếp theo, thêm dung dịch pararosanilin hydrochlorua đã axit hóa cùng với dung dịch fomandehit vào hỗn hợp trên, khi đó phức chất diclorosunfitomercurat sẽ được chuyển thành axit pararosanilin-metyl-sulfonic có màu tím thẫm. Dung dịch axit này có cực đại hấp thụ quang tại bước sóng 550 nm. Dùng máy quang phổ từ ngoại - khả kiến (UV-Vis) để đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 550 nm sẽ xác định được hàm lượng SO₂ có trong mẫu. Việc xây dựng đường chuẩn có thể xây dựng từ hỗn hợp khí SO₂ chuẩn bằng cách tạo axit mang màu như đã trình bày ở trên, hoặc sử dụng dung dịch natri sunphit mới pha và đã được chuẩn

lại bằng phương pháp chuẩn độ oxi hóa khử hay chuẩn độ điện thế để xây dựng đường chuẩn.

Phương trình phản ứng tạo phức diclorosunfitomercurat sinh ra do sự trao đổi SO_2 và 2 phổi từ Cl^- được thể hiện như sau:



Phương pháp Pararosanilin được áp dụng đối với việc phân tích hàm lượng SO_2 trong không khí xung quanh. Vùng xác định tốt nhất là từ 20 đến 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ với thời gian lấy mẫu từ 30 đến 60 phút. Nếu nồng độ vượt quá 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ thì cần phải thận trọng khi lấy mẫu; tốt nhất là dùng phương pháp khác, ví dụ như phương pháp Thorin được trình bày ở phần dưới của bài này.

Quy trình tính toán và sử dụng chỉ số chất lượng không khí AQI (*Air Quality Index*) trong đánh giá chất lượng môi trường không khí xung quanh bao gồm các bước: 1) Thu thập, tập hợp số liệu quan trắc từ trạm quan trắc môi trường không khí tự động cố định liên tục (số liệu đã qua xử lý); 2) Tính toán các chỉ số chất lượng không khí đối với từng thông số theo công thức; 3) Tính toán chỉ số chất lượng không khí theo giờ/theo ngày; 4) So sánh chỉ số chất lượng không khí với bảng xác định mức cảnh báo ô nhiễm môi trường không khí và mức độ ảnh hưởng tới sức khỏe con người.

Các yêu cầu đối với việc tính toán chỉ số chất lượng không khí: 1) Chỉ số chất lượng không khí (AQI) được tính toán riêng cho số liệu của từng trạm quan trắc không khí tự động, cố định và liên tục đối với môi trường không khí xung quanh; 2) AQI được tính toán cho từng thông số quan trắc. Mỗi thông số sẽ xác định được một giá trị AQI cụ thể, giá trị AQI cuối cùng là giá trị lớn nhất trong các giá trị AQI của mỗi thông số; 3) Thang đo giá trị AQI được chia thành các khoảng nhất định. Khi giá trị AQI nằm trong một khoảng nào đó, thi thông điệp cảnh báo cho cộng đồng ứng với khoảng giá trị đó sẽ được đưa ra.

Các thông số thường được áp dụng để đánh giá chất lượng không khí xung quanh theo QCVN 05:2013/BTNMT gồm có: SO_2 , CO , NO_x , O_3 , $\text{PM}_{2.5}$, PM_{10} , tổng bụi lơ lửng (TSP) như đã trình bày trong Bài 1.

Đánh giá chất lượng không khí

Sau khi có các giá trị về AQI^h (theo giờ) hay AQI^{24h} (theo ngày) như đã trình bày trong Bài 1, đem so sánh với bảng chỉ số AQI (xem trong Bài 1) để có kết luận về chỉ số chất lượng không khí tại điểm nghiên cứu.

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất

Chú ý: Trong quá trình phân tích, chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích và nước cất 2 lần, hoặc nước đệm ion không chứa chất oxi hóa. Dùng thuốc thử phải phù hợp với các quy tắc y tế và an toàn thích hợp.

Các hóa chất chuẩn bị pha thuốc thử bao gồm: HgCl₂; NaCl; muối dinatrietylendiamintetraacetat dihydrat (Na₂C₁₀H₁₄N₂O₈.2H₂O); pararosanilin hydrochlorua (C₁₉H₁₈N₃Cl) ($d = 1,19$); axit photphoric đặc 85%; fomandehyd 36 - 38%; axit sunfamic rắn; muối Na₂S₂O₅ rắn.

Dụng cụ



Bình Muenke: 4 lỗ xung quanh, 1 lỗ ở đáy Bình Midget-impinger 1 lỗ ở đáy

Hình 7. Bình hấp thụ khí

- Đầu ống lấy mẫu không khí được làm bằng teflon (polytetrafluorethylene) hoặc thủy tinh bosalicat, được rửa bằng axit perchloric sau đó bằng nước cất và làm khô trước khi sử dụng.
- Giấy lọc bụi.
- Bình hấp thụ khí.
- Đồng hồ đo khí.
- Các cuvet có độ dày từ 1 đến 5 cm.
- Các bình đựng 100 mL làm bằng nhựa polyetylen để đựng và vận chuyển mẫu.

Thiết bị

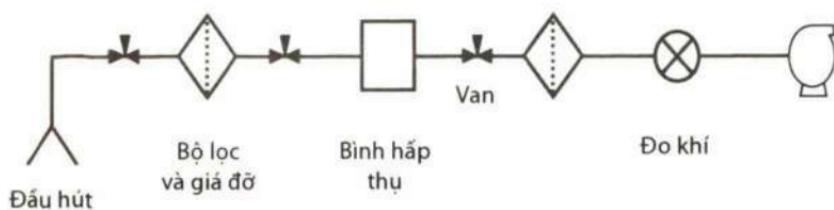
Máy quang phổ UV-Vis Aligent, model Cary 100, đo tại bước sóng 550 nm.

3.2. Quy trình thực nghiệm

a. Lấy mẫu

Lắp ráp các dụng cụ lấy mẫu theo Hình 8. Tiếp theo, cho 10 mL dung dịch TCM vào bình hấp thụ và lắp vào hệ thống lấy mẫu. Lấy mẫu khí với lưu lượng 0,5 L/phút trong thời gian 60 phút. Để có kết quả phân tích chính xác, lượng SO₂ cần thu được trong 1 mL dung dịch hấp thụ là 0,1 µg đến 0,95 µg ở 25°C và 1 atm. Sau khi lấy mẫu xong cần ghi thể tích mẫu thu được.

Chú ý: Mẫu thu được cần đem đi phân tích ngay hoặc phải được bảo quản ở 5°C không quá 24 giờ. Nếu có kết tủa trong dung dịch thì có thể là do Hg (II) bị khử bởi hợp chất của sunphua, cần tiến hành lọc hay li tâm loại bỏ kết tủa trước khi phân tích.



Hình 8. Sơ đồ lấy mẫu khí xác định khối lượng SO₂ trong không khí xung quanh

b. Chuẩn bị thuốc thử

- Dung dịch Natri tetrachloromercurat (TCM) 0,04 M ($\text{Na}_2[\text{HgCl}_3]$ 0,04 M): Hòa tan 10,9 g thùy ngân(II)clorua (HgCl_2) với 4,7 g NaCl, và 0,07 g muối dinatrietylendiamintetra acetat dihydrat [$(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{-COONa})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$] EDTA vào khoảng 250 mL nước cất đựng sẵn trong bình định mức 1000 mL. Lắc kỹ cho tan hết, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều và đậy nút kín bảo quản để dùng.

- Dung dịch Pararosanilin 0,16 g/L: Cân 0,20 g pararosanilin hydrochlorua hòa tan trong 100 mL dung dịch HCl như đã được pha trong mục A dưới đây. Lắc đều cho tan hết. Lấy 20 mL dung dịch này cho vào bình định mức dung tích 250 mL, thêm 25 mL dung dịch axit photphoric đã được pha ở mục B ở dưới; thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều, đậy nút kín và để trong tối. Dung dịch sẽ rất ổn định và có thể sử dụng trong vòng vài tháng.

A. Chuẩn bị dung dịch HCl: Đong chính xác 86 mL axit HCl đặc ($d = 1,19$) cho vào bình định mức dung tích 1000 mL. Thêm nước cất đến vạch mức và lắc đều.

B. Chuẩn bị dung dịch H₃PO₄: Đong chính xác 205 mL axit H₃PO₄ đặc 85% ($d = 1,69$) cho vào bình định mức dung tích 1000 mL. Thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều.

- Dung dịch fomandehit 2 g/L: Dùng pipet lấy 5 mL dung dịch fomandehit 36 - 38% cho vào bình định mức dung tích 1000 mL. Thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều.

- Dung dịch axit sunfamic 6 g/L: Cân 0,6 g axit sunfamic hòa tan trong 100 mL nước cát. Bảo quản dung dịch tại nơi khô ráo, tránh tiếp xúc với không khí sẽ ổn định được trong vòng vài ngày.

- Dung dịch chuẩn sunphit: Cân 0,3 g natri thiophit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) và hòa tan trong 500 mL nước cát sau khi đã đuổi hết khí tan trong đó (có thể đem đun sôi rồi để nguội). Đây là dung dịch không bền và có nồng độ không chính xác nếu tính toán theo lượng $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ đã cân. Vì vậy dung dịch sau khi pha xong phải xác định lại nồng độ chính xác bằng phương pháp chuẩn độ iot - thiosunphat với chi thị là hồ tinh bột. Thông thường 1 mL dung dịch này chứa từ 0,3 đến 0,4 mg SO_2 .

c. Cách tiến hành đo mẫu

- Lập đường chuẩn:

Chuẩn bị 5 bình định mức dung tích 25 mL khô và sạch đánh số từ 1 đến 5. Lần lượt cho vào mỗi bình 0 mL, 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL và 5 mL dung dịch chuẩn SO_2 sau khi đã xác định chính xác nồng độ như trình bày ở phần trên. Lần lượt thêm 1 mL dung dịch axit sunfamic, lắc đều và để cho phản ứng trong 10 phút. Thêm tiếp 2 mL dung dịch fomandehit và 5 mL dung dịch pararosanilin, thêm nước cát đã loại sạch khí đến vạch định mức, lắc đều. Để yên dung dịch khoảng 30 phút sau đó đem đo độ hấp thụ quang ở bước sóng 550 nm và so sánh với mẫu trắng (mẫu có 0 mL dung dịch dithiosunphit).

Trong trường hợp có mẫu khí chuẩn thì lấy những thể tích tương ứng với lượng SO_2 tăng dần và cho hấp thụ vào dung dịch TCM như khi lấy mẫu. Mẫu trắng trong trường hợp này là mẫu khí "không" - không chứa SO_2 . Biểu diễn độ hấp thụ quang (trục tung) theo các giá trị nồng độ SO_2 trên trục hoành để lập đường chuẩn. Đường chuẩn phải là một đường thẳng.

- Phân tích mẫu:

Mẫu sau khi lấy xong, để yên trong khoảng 20 phút để nếu có ozon thì kịp phân hủy hết, tránh được ảnh hưởng của nó tới phép xác

định sau này. Chuyển toàn bộ lượng dung dịch mẫu (thường là 10 mL) vào bình định mức 25 mL; dùng khoảng 5 mL nước cát tráng kỹ để thu nốt lượng mẫu còn dinh ở bình đựng. Lần lượt tiến hành các bước như phần lập đường chuẩn nhưng ở đây chỉ đo độ hấp thụ quang của mẫu để từ đó xác định nồng độ SO₂ dựa trên đường chuẩn đã thiết lập.

Chú ý: Số vị trí lấy mẫu là 02, với số lượng mẫu lấy tại mỗi vị trí là 02 đến 03 mẫu.

4. Tính toán, đánh giá kết quả thực nghiệm

Nồng độ SO₂ trong không khí biểu thị bằng mg/m³ được tính theo công thức:

$$C = \frac{m}{V_1} \cdot 1000 = \frac{m}{w \cdot t} \cdot 1000$$

trong đó m là hàm lượng SO₂ trong mẫu tính theo đường chuẩn, V_1 là thể tích không khí tính theo lít; w là lưu lượng không khí khi lấy mẫu tính bằng lít/phút, t là thời gian lấy mẫu tính theo phút. Công thức này đúng cho điều kiện chuẩn là $T = 298K$; $p = 101,3\text{ kPa}$.

Trong trường hợp khác (không phải điều kiện tiêu chuẩn) thì thể tích không khí V_1 được thay bằng thể tích tính toán lại V_2 theo công thức:

$$V_2 = \frac{298 V_1 \cdot p}{(273 + T) \cdot 10^2}$$

Trong đó p là áp suất khí quyển (kPa), T là nhiệt độ không khí khi lấy mẫu (°C).

Dựa trên các kết quả phân tích thu được, xác định chỉ số chất lượng không khí tại các địa điểm đã lấy mẫu và từ đó đánh giá chất lượng không khí theo chi tiêu SO₂ tại các địa điểm này.

Câu hỏi ôn tập

1. Viết các phương trình xác định chi số chất lượng không khí và hiểu được bảng giá trị chất lượng không khí.
2. Tính thể tích khí đã lấy và nồng độ SO₂ trong các mẫu khí.
3. Thiết lập phương trình chuyển đổi đơn vị nồng độ ppm sang nồng độ mg/m³ và ngược lại áp dụng cho khí SO₂.

Tài liệu tham khảo

1. QCVN 05:2013/BTNMT “Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng không khí xung quanh”, 2013: 3 trang.
2. Phạm Ngọc Hồ, Đồng Kim Loan, Trịnh Thị Thanh. *Giáo trình Cơ sở Môi trường không khí*. NXB Giáo dục Việt Nam, 2009.
3. TCVN 5971: 1995. Không khí xung quanh – Xác định nồng độ khói lượng của lưu huỳnh dioxit – Phương pháp Tetracloromercurat (TCM)/pararo sanilin, 11 trang.
4. Technical Assistance Document for the Reporting of Daily Air Quality – the Air Quality Index (AQI) - EPA-454/B-09-001, 2009.

Bài 4

ĐÁNH GIÁ CÁC CHỈ TIÊU CHẤT LƯỢNG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ XUNG QUANH – KHÍ CO

1. Mục đích

Khí cacbon monoxit (CO) là khí không mùi vị, có độc tính cao với sức khỏe con người và cực kỳ nguy hiểm, do việc hít thở phải một lượng quá lớn CO sẽ dẫn tới thương tổn do giảm oxi trong máu hay tổn thương hệ thần kinh cũng như có thể gây tử vong. Nồng độ chỉ khoảng 0,1% cacbon monoxit trong không khí cũng có thể là nguy hiểm đến tính mạng.

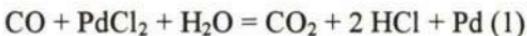
Mục đích của bài thí nghiệm:

- Giúp sinh viên hiểu rõ quá trình lấy mẫu và phân tích mẫu có chứa khí cacbon monoxit (CO) bằng phương pháp hóa học.
- Sau khi lấy mẫu, dung dịch mẫu được phân tích bằng một trong hai phương pháp sau:
 - + Phương pháp A: Xác định CO bằng phương pháp tạo màu với kali iodua (KI) áp dụng trong trường hợp nồng độ CO cao. Giới hạn xác định của phương pháp là 63 mg CO trong 1 m³ không khí.
 - + Phương pháp B: Xác định CO bằng phương pháp tạo màu với thuốc thử Folin – Xiocantơ áp dụng trong trường hợp nồng độ CO thấp. Giới hạn xác định của phương pháp là 30 mg CO trong 1 m³ không khí. Sai số cho phép của phương pháp là ± 5%.

2. Cơ sở lý thuyết

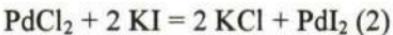
Nguyên tắc chung cho cả 2 phương pháp

CO tác dụng với paladi clorua (PdCl_2) dư tạo thành paladi (Pd) kim loại



Phương pháp A

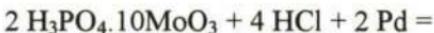
Sau khi khí CO tác dụng với PdCl_2 , tạo thành Pd kim loại, định lượng lượng PdCl_2 dư bằng cách cho tác dụng với KI sẽ tạo thành paladi iodua (PdI_2) có màu đỏ



Xác định nồng độ CO trong không khí bằng cách sử dụng máy đo quang phổ để đo độ hấp thụ của dung dịch màu đỏ ở bước sóng từ 490 nm đến 530 nm.

Phương pháp B

Sau khi CO tác dụng với PdCl_2 , tạo thành Pd kim loại. Thêm thuốc thử folinxiocantơ (dung dịch photphomolipdic), thuốc thử folinxiocantơ sẽ tác dụng với Pd kim loại vừa tạo thành và bị khử, dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu xanh. Phản ứng được thực hiện trong môi trường kiềm (Na_2CO_3)



Xác định nồng độ CO trong không khí bằng cách sử dụng máy đo quang phổ để đo độ hấp thụ của dung dịch màu vàng xanh ở bước sóng từ 650 nm đến 680 nm.

Ghi chú:

+ Các ion phản ứng với ion bạc (như Br^- , I^- , CN^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SCN^-) đều ảnh hưởng việc xác định.

+ Các chất cản trở của phương pháp là anhydrit sunfurơ (SO_2), hydro sunfua (H_2S).

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

3.1.1. Hóa chất

Thuốc thử chung cho cả hai phương pháp:

Dung dịch hấp thụ paladi clorua (PdCl_2 1%, HCl 4%): Sấy khô PdCl_2 tinh khiết ở 105°C trong 1 giờ, để nguội. Cân 0,5 g PdCl_2 đã sấy khô rồi cho vào bình định mức dung tích 500 mL, thêm 200 mL nước, 2 mL axit clohydric đặc (HCl $\rho = 1,18$), lắc cho tan hết. Cuối cùng thêm nước vừa đủ 500 mL.

Từ phương trình (1), 1 mL dung dịch PdCl_2 1% tương đương với 0,157 mg CO.

Dung dịch natri cacbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 20%): Hoà tan 20 g natri cacbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) trong khoảng 30 mL đến 50 mL nước trong bình định mức 100 mL, thêm nước vừa đủ đến vạch và lắc đều.

Thuốc thử cho phương pháp A:

- Dung dịch alumin sunfat [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10%]: Cân 10 g alumin sunfat [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$], hòa tan trong khoảng 30 mL đến 50 mL nước trong bình định mức dung tích 100 mL, thêm nước vừa đủ 100 mL.
- Dung dịch kali iotdua (KI 20%): Cân 20 g KI, hòa tan trong khoảng 30 mL đến 50 mL nước trong bình định mức dung tích 100 mL, thêm nước vừa đủ 100 mL.

Thuốc thử cho phương pháp B:

- Dung dịch folinxiocantơ (dung dịch photphomolipdic): Cho vào một bình định mức 1500 mL 100 g natri tungstat ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 25 g natri molipdat (Na_2MoO_4), lắc cho tan hoàn toàn. Sau đó thêm: 100 mL axit clohydric đặc ($\rho = 1,18$), 50 mL dung dịch axit photphoric 85%.

Lắc đều và đun sôi trong 10 giờ trong một bình cầu có lắp ống sinh hàn ngược (tránh bay hơi). Để nguội đến nhiệt độ phòng, thêm nước vừa đủ 1000 mL. Bảo quản trong chai màu nâu, nút kín.

- Axit fomic đặc (H-COOH).

3.1.2. Dụng cụ, thiết bị

- Bình hấp thụ khí, bơm hút khí, thiết bị đo lưu lượng
- Bộ lọc bụi, để lọc bụi khỏi khí, làm bằng borosilicat hoặc thuỷ tinh thạch anh có các đầu nối nhám hình cầu. Bộ lọc này có thể kết hợp với đầu dò lấy mẫu hoặc sử dụng đơn lẻ.



Hình 9. Bơm hút khí và bình hấp thụ

- Bình lấy mẫu khí (bình hấp thụ), dùng bình dung tích 200 mL, 500 mL hoặc 1000 mL (tuỳ chọn), có hai khoá (Hình 9). Dung tích bình được xác định bằng phương pháp dùng nước để đo thể tích.
- Bình rửa, để loại hơi axit (thí dụ SO₂, HCl) để bảo vệ bơm hút.
- Bình này chỉ dùng khi có nhiều hơi axit trong mẫu khí.
- Ống làm khô, để bảo vệ bơm. Dùng hạt silica gel hoặc canxi clorua làm chất hút ẩm.

- Bơm hút: Bơm này có khả năng hút khí với lưu lượng từ 0,3 L/phút - đến 3 L/phút trong khoảng thời gian lấy mẫu với áp lực từ -10 kPa đến -30 kPa.

- Thiết bị đo áp suất, để đo áp suất trước và sau khi lấy mẫu khí; thiết bị đo áp suất thuỷ ngân hoặc dụng cụ đo áp suất tương đương.

- Ống sinh hàn.

- Bình định mức, dung tích: 1000 mL, 500 mL, 100 mL, 25 mL.

- Van điều chỉnh tốc độ lấy mẫu khí.

- Thiết bị đo lưu lượng không khí: Cần kiểm tra giới hạn sai số hai lần trong một năm bằng một dụng cụ đo dùng bong bóng xà phòng thích hợp. Giới hạn sai số nhỏ hơn 2%.

- Nhiệt kế: Nhiệt kế đo được trong phạm vi từ -5°C đến $+50^{\circ}\text{C}$, sai số của phép đo nhỏ hơn $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

- Áp kế: Áp kế có khả năng đo áp suất khí quyển nơi lấy mẫu, sai số của phép đo nhỏ hơn $\pm 1\%$.

- Đồng hồ bấm giây.

- Vòi lấy mẫu, là một ống thuỷ tinh nhỏ, có đường kính ngoài 6 mm đường kính trong 1 mm, và chiều dài khoảng 60 mm, một đầu được vuốt nhọn.

Đặc điểm của vòi lấy mẫu phải đảm bảo sao cho khi nối với bình lấy mẫu dung tích 1 L, sự tăng áp suất đều đặn sẽ xảy ra trong vòng từ 5 phút đến 12 phút.

- Để thử vòi lấy mẫu, một khoá của bình lấy mẫu nối với dụng cụ đo áp suất, khoá kia nối với vòi lấy mẫu. Khi mở các khoá, áp suất sẽ tăng từ từ.

- Nhiệt kế, để đo nhiệt độ xung quanh khi lấy mẫu khí.

- Máy đo quang phổ (Máy quang phổ UV-Vis Agilent, model Cary 100), có khả năng đo ở các dải bước sóng từ 490 nm đến 530 nm và từ 650 nm đến 680 nm và cuvet có bề dày từ 1,0 cm đến 5,0 cm.

- Chú thích: Để bảo vệ tay khỏi bị tác động của dung dịch kiềm nên dùng găng cao su mỏng. Găng polyvinylclorua không nên dùng vì chúng dễ bám vào bề mặt thuỷ tinh.

- Bơm tiêm: Bơm tiêm dùng để đưa dung dịch hấp thụ vào bình lấy mẫu.

- Máy lắc.

3.2. Quy trình thực nghiệm

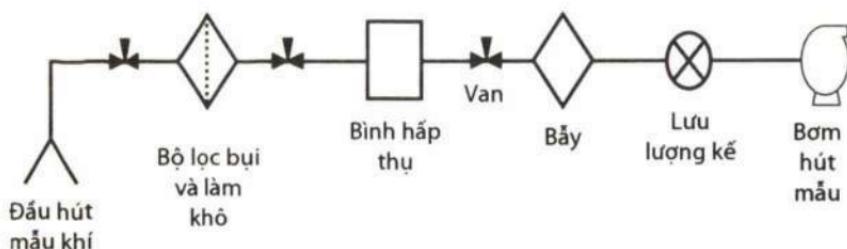
Dùng các pipet để lấy chính xác thể tích dung dịch hấp thụ phù hợp (10 - 50 mL) vào bình hấp thụ khô. Ví dụ 25 mL cho bình hấp thụ kiểu A, 20 mL cho bình hấp thụ kiểu B, 50 mL cho bình hấp thụ kiểu C và 10 mL cho bình hấp thụ kiểu D. Nối các bình hấp thụ với hệ thống lấy mẫu.

Lắp đặt hệ thống thiết bị lấy mẫu theo sơ đồ trình bày ở Hình 10. Phải đảm bảo không có rò rỉ trong hệ thống thiết bị lấy mẫu. Khi lấy mẫu cần tránh không để bụi vào bình lấy mẫu làm hỏng thuốc thử.

Ghi số đọc trên lưu lượng kế và thời gian, rồi bật bơm lấy mẫu. Điều chỉnh thiết bị điều tiết dòng khí với tốc độ hút khoảng 0,4 L/phút đến 0,6 L/phút trong thời gian 1 - 4 giờ. Cần bảo vệ dung dịch hấp thụ khỏi tác động của ánh sáng trong quá trình lấy mẫu.

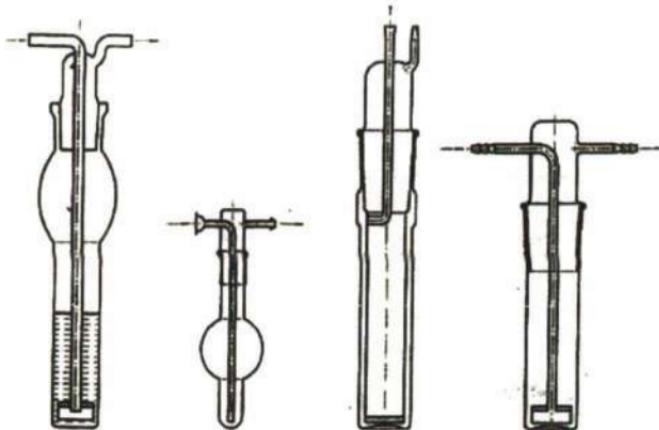
Khi kết thúc thời gian lấy mẫu, tắt bơm lấy mẫu, ghi số đọc được trên lưu lượng kế và thời gian. Tháo bình hấp thụ ra khỏi hệ thống lấy mẫu. Trộn lẫn thể tích dung dịch mẫu bên ngoài màng thủy tinh với lượng nhỏ dung dịch mẫu bên trong ống sục khí bằng cách hút một phần vừa đủ qua ống thủy tinh của bình sục khí và sau đó thả ra. Lặp đi lặp lại động tác này vài lần.

Đậy bình hấp thụ cẩn thận và bảo vệ dung dịch mẫu tránh ánh sáng. Để yên dung dịch mẫu khoảng 15 phút.



Hình 10. Sơ đồ lấy mẫu khí xác định khối lượng CO trong không khí xung quanh

Do dung dịch mẫu có độ bền với thời gian hạn chế, khoảng thời gian từ lúc kết thúc lấy mẫu đến lúc bắt đầu tiến hành phép đo với dung dịch mẫu không quá 20 giờ.



a) Bình hấp thụ kiểu A; b) Bình hấp thụ kiểu B; c) Bình hấp thụ kiểu C; d) Bình hấp thụ kiểu D.

Hình 11. Một số bình hấp thụ phù hợp để lấy mẫu khí CO

3.2.1. Đo mẫu

Phương pháp A: Xác định CO bằng cách tạo màu với KI

a. Phân tích

Sau 4 giờ dung dịch $PdCl_2$ trong chai bị khử hết, dung dịch sẽ không màu và có váng đen trên bề mặt thì cho thêm $PdCl_2$ rồi tiếp tục

để thêm 4 giờ nữa. Nếu dung dịch hấp thụ trong chai có màu vàng thi chứng tỏ còn dư $PdCl_2$, do đó không cần cho thêm.

Chuyển toàn bộ mẫu vào bình định mức dung tích 100 mL, tráng bình lấy mẫu nhiều lần bằng nước rồi nhập nước rửa này vào dung dịch mẫu, thêm dung dịch kali iodua và thêm nước đến vạch, lắc đều. Dung dịch sẽ chuyển thành màu đỏ. Song song làm đồng thời một mẫu trắng.

Sau 15 phút, xác định nồng độ CO trong không khí bằng cách dùng máy đo quang phổ đo độ hấp thụ của dung dịch màu đỏ ở bước sóng ở từ 490 nm đến 530 nm.

b. Xây dựng đường chuẩn cacbon monoxit (CO)

Lấy 5 bình hấp thụ, dung tích 500 mL đã rửa và ngâm bằng dung dịch sunfo cromic, tráng rửa kỹ bằng nước và đánh số từ 0 đến 4. Dùng pipet hút lần lượt 0,0 mL; 0,4 mL; 0,8 mL; 1,2 mL và 1,6 mL dung dịch hấp thụ $PdCl_2$ 1% vào dãy bình trên. Thêm vào mỗi bình 5 mL dung dịch KI và 50 mL nước. Sau 15 phút, sử dụng máy đo quang phổ đo mật độ quang ở bước sóng ở từ 490 nm đến 530 nm.

Bảng 3. Hàm lượng CO tương ứng trong các bình định mức

Thuốc thử (mL)	Bình số 0	1	2	3	4
Dung dịch paladi clorua 1%	0,0	0,4	0,8	1,2	1,6
Hàm lượng CO (mg)	0	0,0628	0,1256	0,1884	0,2512

Phương pháp B: Xác định CO bằng phương pháp tạo màu với thuốc thử Folin - Xiocanto

a. Phân tích

Chuyển toàn bộ mẫu vào bình định mức dung tích 25 mL (thể tích V_1), tráng bình lấy mẫu nhiều lần bằng nước rồi nhập nước rửa

này vào dung dịch mẫu và định mức đến vạch, lắc đều. Song song làm đồng thời một mẫu trắng.

Hút 10 mL dung dịch chuyển vào một bình khác. Thêm 1,5 mL thuốc thử folinxiocant 1%, đun cách thủy 30 phút. Trên miệng bình đặt một phễu nhỏ ($\phi = 5$ cm) giữ cho dung dịch khói bị cạn. Thinh thoảng lắc cho tan kết tủa. Để nguội. Chuyển dung dịch sang bình định mức dung tích 25 mL, tráng bình cách thuỷ bằng nước. Thêm 10 mL dung dịch natri cacbonat (Na_2CO_3) 20% và thêm nước đến vạch, lắc đều.

Sau 15 phút, sử dụng máy đo quang phổ đo mật độ quang ở bước sóng ở từ 650 nm đến 680 nm.

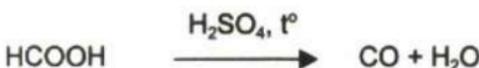
b. Xây dựng đường chuẩn cacbon monoxit (CO)

Lấy 5 bình hấp thụ, dung tích 500 mL đã rửa và ngâm bằng dung dịch sun'o cromic, tráng rửa kỹ bằng nước và đánh số từ 0 đến 4. Cho lần lượt dung dịch $PdCl_2$ 1% vào từng bình theo thứ tự: 0,0 mL; 0,2 mL; 0,6 mL; 0,8 mL và 1,0 mL. Sục một lượng khí CO dư để khử hết lượng $PdCl_2$ trong các bình.

Bảng 4. Hàm lượng CO trong các bình

Thuốc thử (mL)	Bình số 0	1	2	3	4
Dung dịch palladiclorua 1%	0,0	0,2	0,6	0,8	1,0
Hàm lượng CO (mg)	0	0,0314	0,0942	0,1256	0,157

Khi CO được điều chế như sau:



Đậy nút kin, để tiếp xúc ít nhất trong 4 giờ, thinh thoảng lắc, cẩn thận tránh để kết tủa đen dính lên thành bình. Đun cách thuỷ 30 phút.

Bơm không khí sạch để đuổi hết CO dư. Cho thêm lần lượt dung dịch PdCl_2 1% vừa đủ 1 mL (1,0 mL; 0,9 mL; 0,8 mL; 0,7 mL; 0,6 mL; 0,5 mL). Cho tiếp vào mỗi bình 1 mL thuốc thử Folinxiocanto, lắc đều. Đun cách thủy 30 phút, lắc đều. Sau đó chuyển lần lượt các dung dịch trên sang các ống đồng dung tích 25 mL, rửa, tráng bằng nước và định mức đến vạch. Hút 10 mL dung dịch trên chuyển vào bình khác. Thêm 1,5 mL thuốc thử Folinxiocanto 1%, đun cách thủy 30 phút. Trên miệng bình đặt một phễu nhỏ giữ cho dung dịch khỏi bị cạn. Thỉnh thoảng lắc cho tan kết tủa, để nguội. Chuyển dung dịch sang bình định mức dung tích 25 mL, tráng bình cách thủy bằng nước. Thêm 10 mL dung dịch natri cacbonat (Na_2CO_3) 20% và định mức bằng nước đến vạch, lắc đều. Sau 15 phút, đo mật độ quang ở bước sóng ở từ 650 nm đến 680 nm.

3.2.2. Tính kết quả

3.2.2.1. Tính lượng mẫu khí đã lấy

Tính lượng mẫu khí đã lấy, quy về điều kiện nhiệt độ và áp suất tiêu chuẩn (0°C và $101,3 \text{ kPa}$) bằng công thức:

$$V_s = V_a \times \frac{273}{101,3} \times \left(\frac{P_1 - P_{w1}}{273 + t_1} - \frac{P_0}{273 + t_0} \right)$$

trong đó:

V_s là lượng mẫu khí đã lấy (L); V_a là dung tích bình lấy mẫu (L);

p_0 là áp suất trong bình trước khi lấy mẫu (kPa);

p_1 là áp suất trong bình sau khi lấy mẫu (kPa);

t_0 là nhiệt độ trong bình trước khi lấy mẫu ($^\circ\text{C}$);

t_1 là nhiệt độ trong bình sau khi lấy mẫu ($^\circ\text{C}$);

p_{w1} là áp suất hơi nước ở t_1 (bằng 0 nếu khí khô) (kPa).

$t_1 = t_0$ và công thức trên được giản lược thành công thức

$$V_s = V_a \times \frac{273}{101,3} \times \left(\frac{P_1 - P_{w1} - P_0}{273 + t_1} \right)$$

3.2.2.2. Tính nồng độ CO

Tính nồng độ CO trong mẫu khí được tính theo công thức:

$$c = f \times A \times \frac{V_t}{V_s} \times 10^3$$

Trong đó:

c là nồng độ CO trong mẫu khí đã lấy (mg/m^3);

f là hệ số hiệu chuẩn (mg/L);

Chú thích - Giá trị của f phải phù hợp với bể dày cuvet, nếu thay cuvet phải dựng lại đường chuẩn.

A là độ hấp thụ (Abs);

V_t là thể tích của dung dịch mẫu tổng (L);

V_s là thể tích của mẫu khí ở điều kiện tiêu chuẩn (L).

4. Thảo luận kết quả

Trong báo cáo thảo luận kết quả, cần thiết phải có các thông tin sau:

Phương pháp lấy mẫu và xác định nồng độ;

Ngày tháng và thời gian lấy mẫu;

Nhận biết mẫu thử;

Mô tả khu vực, vị trí lấy mẫu;

Nêu ra bất kỳ thao tác nào không được quy định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là thao tác tuỳ ý;

Kết quả phân tích, nhận xét kết quả và đưa ra các chú ý hoặc biện pháp xử lý nếu khu vực lấy mẫu bị ô nhiễm.

Câu hỏi ôn tập

1. Các ảnh hưởng của khí CO đối với môi trường không khí xung quanh?
2. Nêu mục đích, cơ sở phương pháp xác định khí CO?
3. Các chú ý trong quá trình lấy mẫu và phân tích mẫu khí CO?
4. Từ kết quả thu được hãy so sánh với các tiêu chuẩn trong nước và quốc tế hiện có về chỉ tiêu chất lượng môi trường không khí đối với khí CO?

Tài liệu tham khảo

1. TCVN 7242: 2003 - Lò đốt chất thải rắn y tế - Phương pháp xác định nồng độ cacbon monoxit (CO) trong khí thải
2. TCVN 5972: 1995 (ISO 8186: 1989) - Không khí xung quanh - xác định nồng độ khói lượng ra cacbon monoxit (CO) - Phương pháp sắc ký khí.
3. TCVN 7725: 2007 (ISO 4224: 2000) - Không khí xung quanh – Xác định cacbon monoxit – Phương pháp đo phô hồng ngoại không phân tán.

Bài 5

LẤY MẪU VÀ BẢO QUẢN MẪU NƯỚC

1. Mục đích

Lấy mẫu là thu thập một phần vật chất trong một thể tích vừa đủ, xử lý và vận chuyển về phòng thí nghiệm kịp lúc khi chất lượng mẫu chưa thay đổi. Mục đích của việc lấy mẫu nhằm giữ được tỉ lệ tương quan giữa những yếu tố đặc trưng trong mẫu và nguồn. Mẫu sau đó được bảo quản sao cho những thay đổi nếu có cũng không đáng kể trước khi tiến hành thí nghiệm.

2. Cơ sở lý thuyết

Mẫu được lấy phải đáp ứng đúng theo các yêu cầu của chương trình lấy mẫu và được bảo quản, tránh mọi nguồn nhiễm bẩn hoặc sự phân hủy có thể xảy đến trước khi đưa về phòng thí nghiệm. Không có phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu nước nói chung, kỹ thuật lấy mẫu cũng như cách thức bảo quản phụ thuộc vào đối tượng, mục đích lấy mẫu cụ thể. Ngoài việc lấy mẫu cần đại diện đúng cho đối tượng nghiên cứu, không thất thoát, nhiễm bẩn trong quá trình vận chuyển, mẫu cần phù hợp với phương pháp lựa chọn để tiến hành nghiên cứu hoặc phân tích tại phòng thí nghiệm. Do đó cần lập kế hoạch, chương trình lấy mẫu chi tiết, rõ ràng trước khi tiến hành lấy mẫu và bảo quản mẫu nước.

2.1. Các loại mẫu

Mẫu đơn hay mẫu cá biệt: là mẫu được lấy vào một thời điểm và ở một vị trí nhất định, chúng chỉ đại diện cho thành phần của nguồn tại đúng thời điểm lấy mẫu.

Các mẫu đơn được lấy khi có thể đại diện cho nguồn, thường là các nguồn như nước ngầm, nước cấp đã qua xử lý, nước bề mặt khuấy trộn tốt, ít khi đại diện cho các nguồn nước sông, suối, hồ lớn, bờ biển, cửa sông.

Mẫu gộp: Mẫu gộp là mẫu lấy khi cần đại diện cho thành phần không đồng nhất của nguồn, nồng độ các chất cần phân tích có thể thay đổi theo thời gian và không gian ngắn. Các mẫu hỗn hợp có thể thu được bằng cách trộn lẫn nhiều mẫu đơn hoặc được lấy bằng các thiết bị lấy mẫu tự động được thiết kế đặc biệt. Các mẫu hỗn hợp tuần tự theo thời gian được thu thập bằng cách bơm mẫu liên tục hoặc bằng cách trộn các mẫu nước bằng nhau được lấy trong khoảng thời gian đều đặn.

Ưu điểm của các mẫu hỗn hợp là giảm giá thành phân tích một số lượng mẫu lớn, đại diện tốt hơn cho các thành phần hỗn tạp và thể tích mẫu lấy được lớn hơn khi lượng mẫu thí nghiệm bị giới hạn. Tuy nhiên, nhược điểm của mẫu hỗn hợp là làm giảm tính khác biệt của các mẫu đơn, có khả năng pha loãng chất cần phân tích xuống dưới giá trị phát hiện được, tăng các ảnh hưởng cạnh tranh và tăng tương tác của chất phân tích.

Không sử dụng mẫu hỗn hợp để phân tích các thành phần hoặc tính chất có sự thay đổi đáng kể trong quá trình bảo quản. Ví dụ như các khí hòa tan, clo dư, sunfua tan, nhiệt độ, pH cần xác định với các mẫu đơn ngay sau khi được lấy mẫu. Sự thay đổi hàm lượng oxi hòa tan, cacbon dioxit, pH hay nhiệt độ có thể dẫn tới sự thay đổi các thành phần vô cơ như hàm lượng sắt, mangan, độ kiềm, độ cứng hoặc một số chất hữu cơ. Các mẫu hỗn hợp được sử dụng khi các thành phần cần xác định không có sự thay đổi trong quá trình lấy mẫu, bảo quản và lưu trữ.

Mẫu tích hợp: Mẫu tích hợp được sử dụng trong các trường hợp như cần lấy mẫu tích hợp của một dòng sông hoặc suối có thành phần thay đổi theo chiều rộng và chiều sâu. Khi đó, để đánh giá thành phần hoặc tổng lượng trung bình sẽ cần mẫu là hỗn hợp đại diện cho các vị

trí theo chiều sâu và theo dòng chảy. Mẫu tích hợp cũng cần lấy trong trường hợp xử lý kết hợp nhiều dòng nước thải.

Để chuẩn bị mẫu tích hợp thường đòi hỏi thiết bị được thiết kế để thu mẫu nước đồng nhất theo mặt cắt độ sâu. Do đó đòi hỏi kiến thức về thể tích, sự dịch chuyển và thành phần của các mẫu nước phải lấy. Thu thập mẫu tích hợp khá phức tạp và cần quy trình đặc biệt nên cần được miêu tả kỹ lưỡng trong kế hoạch lấy mẫu.

2.2. Thiết bị chứa mẫu

Lựa chọn loại bình chứa mẫu là rất quan trọng và phải tùy đối tượng mẫu. Cần kiểm tra bình chứa mẫu để chắc chắn chúng không chứa chất cần phân tích đặc biệt khi cần lấy mẫu và phân tích ở hàm lượng thấp.



Hình 12. Hình ảnh một số thiết bị chứa mẫu

Bình chứa thường bằng nhựa hoặc thủy tinh nhưng được sử dụng tùy đối tượng mẫu. Ví dụ như silic, natri và bo có thể thối ra từ bình thủy tinh, lượng vết mờ vài thuốc trừ sâu và kim loại có thể hấp thụ lên thành bình thủy tinh. Đối với các mẫu chứa hợp chất hữu cơ không chấp nhận bình chứa bằng nhựa thông thường, ngoại trừ bình nhựa polytetrafluoroetylen (PTFE).

Một số chất phân tích có thể bị hòa tan hoặc hấp thụ lên thành bình nhựa, tương tự như vậy một số thành phần từ bình nhựa cũng có

thể thổi ra mău. Do đó nên tránh bình nhựa vì nhiều nguy cơ nhiễm bẩn từ este phtalat. Cần sử dụng bình chứa bằng thủy tinh khi lấy mău cần phân tích các chất hữu cơ như chất hữu cơ dễ bay hơi, thuốc trừ sâu, PCBs, dầu và mỡ. Một số chất như hợp chất chứa brom, một số thuốc trừ sâu, hợp chất vòng thơm đa nhân cần chứa trong bình thủy tinh tối màu để tránh bị phân hủy bởi ánh sáng.

Việc chuẩn bị bình chứa mău cũng cần lưu ý. Bình chứa mău phân tích hóa học cần rửa kỹ bình, ngâm trong axit HCl hoặc HNO₃ 1M ít nhất 1 ngày, tráng lại bằng nước cát hoặc nước deion. Với các mău xác định photphat, silic, bo và các chất hoạt động bề mặt không được dùng chất tẩy rửa để rửa bình. Bình lấy mău phân tích thuốc trừ sâu, diệt cỏ cần rửa bằng nước và chất tẩy rửa, tráng kỹ bằng nước cát hoặc nước deion, sấy khô trong 2 giờ ở 105°C, để nguội, tráng bằng dung môi chiết sđc dùng để phân tích. Bình lấy mău phân tích vi sinh cần được khử trùng ở 175°C trong 1 giờ, bình chứa không có vết axit, kiềm hoặc chất độc.

2.3. Một số lưu ý khi lấy mău

- Phải xúc rửa ít nhất ba lần bình lấy mău bằng chính nguồn nước trước khi lấy mău, trừ trường hợp bình đã được xử lý bằng hóa chất bảo quản hay các chất khử clo. Hầu hết các trường hợp phân tích các chất hữu cơ, bình phải được lấy đầy tràn, trong khi trường hợp xét nghiệm vi sinh hoặc phân tích các chất vô cơ cần để khoảng trống cho quá trình hòa trộn, sục khí. Khi bình đã chứa chất bảo quản cần tránh lấy mău đầy tràn để chất bảo quản không bị pha loãng hoặc thất thoát. Đối với các mău lấy cho mục đích phân tích hợp chất hữu cơ dễ bay hơi, cần chứa khoảng 1% thể tích bình chứa để cho phép sự giãn nở nhiệt khi vận chuyển.

- Phải ghi chép những chi tiết liên quan đến việc lấy mău, cách tiện nhất là dùng các thẻ, nhãn in sẵn mọi đê mục sau đó đính kèm cho từng bình. Cần ghi chép đầy đủ, rõ ràng số hiệu mău, ngày tháng, thời gian lấy mău, nguồn và loại mău, tiền xử lý và bảo quản mău, tên

người lấy mẫu, nhiệt độ nước và những dữ liệu khác như thời tiết, mực nước, dòng chảy, trạm quan trắc thời điểm gửi mẫu.

- Mẫu khi lấy ở nhiệt độ cao phải được làm nguội trong cùng điều kiện áp suất. Nếu muốn lấy mẫu từ hệ thống phân phôi, nên xả voi chảy tự do trong một thời gian ngắn đảm bảo mẫu thể hiện đúng chất lượng nguồn, vận tốc và lưu lượng xả tùy thuộc vào đường kính và chiều dài ống. Tương tự khi lấy mẫu nước giếng, hãy để giếng hoạt động tự do một thời gian đến khi chắc rằng mẫu đã đại diện được bản chất nguồn.

- Đối với nước sông, nước suối, chất lượng nước thay đổi theo độ sâu, dòng chảy và khoảng cách từ vị trí lấy mẫu đến bờ. Lấy mẫu hỗn hợp theo độ sâu ở mặt cắt đến tận đáy tại vị trí giữa dòng, hoặc dọc theo mặt cắt dòng chảy ở cùng độ sâu trung bình. Cách lấy mẫu hỗn hợp tùy thuộc vào tinh chất, lưu lượng và chế độ thủy lực của dòng chảy. Nếu chỉ cần lấy mẫu bất kỳ nên lấy mẫu ở độ sâu trung bình tại vị trí giữa dòng.

- Đối với mẫu ở các hồ và hầm chứa, khi lấy mẫu phải lưu ý đến tác động của mưa, lượng nước chảy tràn trên bề mặt, gió, yếu tố phân tầng theo mùa... Tất cả đều có thể gây ảnh hưởng đến chất lượng nước. Việc chọn độ sâu, tần số lấy mẫu còn tùy vào điều kiện địa phương và mục đích khảo sát. Chú ý tránh lớp váng bề mặt.

- Thể tích mẫu lấy cho các phân tích vật lý và hóa học thông thường là 1 lít, lượng mẫu được lấy sẽ do phòng thí nghiệm tiến hành phân tích mẫu yêu cầu tùy vào phương pháp phân tích hoặc mục đích nghiên cứu. Không sử dụng mẫu trong cùng một bình chứa cho các đối tượng phân tích khác nhau như chất vô cơ, hữu cơ, chất phóng xạ, vi sinh vì mỗi đối tượng cần phương pháp lấy và bảo quản mẫu khác nhau.

2.4. Phương thức bảo quản mẫu

Để hạn chế sự bay hơi và quá trình phân hủy sinh học từ lúc lấy mẫu tới khi mẫu được phân tích, phương pháp bảo quản mẫu được thực hiện đầu tiên là làm lạnh mẫu (tránh đóng băng). Mẫu cần được

làm lạnh bằng đá hoặc thùng lạnh ở nhiệt độ 4°C và cần phân tích càng sớm càng tốt khi đến phòng thí nghiệm. Hóa chất bảo quản được sử dụng chỉ khi chúng không ảnh hưởng đến phương pháp phân tích. Khi sử dụng cần thêm vào bình chứa mẫu ngay từ đầu để toàn bộ mẫu được bảo quản ngay sau khi lấy mẫu. Do phương pháp bảo quản cho một phép phân tích có thể ảnh hưởng đến phép phân tích khác nên mẫu cần phân tích nhiều chỉ tiêu cần được tách và bảo quản riêng biệt.



Hình 13. Hình ảnh thiết bị bảo quản mẫu hiện trường chuyên dụng (a) và thùng làm lạnh bằng đá (b)

Bảng 5. Phương thức bảo quản mẫu nước theo một số chỉ tiêu phân tích

Chỉ tiêu phân tích	Phương thức bảo quản
Độ axit, độ kiềm	4°C
Độ cứng	4°C
Độ màu	4°C
BOD	4°C
COD	H_2SO_4 , pH < 2, 4°C
Dầu, mỡ	H_2SO_4 , pH < 2, 4°C
Brom, Clo, Flo	Không cần thiết
Kim loại nói chung	Lọc, pH < 2
Amoni, nitrit, nitrat	4°C
Photphat	H_2SO_4 , pH < 2
Sunphat	4°C
Sunphua	4°C, 2 mg/L kèm axetat, NaOH, pH > 9
Xianua	NaOH, pH > 12
Vị khuẩn	Bình tiệt trùng, 4°C

Bảng 6. Thời gian tối đa bảo quản mẫu trước phân tích

Phân tích ngay lập tức	6 - 48 giờ	7 - 28 ngày	6 tháng
pH	Độ màu (48h)	Dầu và mỡ (28 ngày)	Kim loại
Độ mặn	PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ (48h)	Tổng P (28 ngày)	Độ cứng
Cl ₂ , ClO ₂	Chất HDBM (48h)	F, S ²⁻ , SO ₄ ²⁻ (28 ngày)	
CO ₂ , I ₂ , O ₃	Clorophyl (24-48h)	B, Si, Hg (28 ngày)	
DO (đo bằng điện cực)	Độ kiềm/độ axit (24h)	Chất rắn (7 ngày)	
Nhiệt độ	CN ⁻ , Cr ⁶⁺ (24h)	Chất hữu cơ (7 ngày)	
	Độ đục (24h)	Thuốc trừ sâu (7 ngày)	
	DO (Winkler) (8h)	NH ₃ , TKN, COD, TOC (7 ngày)	
	BOD (6h)		
	Mùi (6h)		

Cách bảo quản và thời gian lưu trữ trên Bảng 5 và chỉ có tính hướng dẫn, không có quy tắc tuyệt đối cho việc bảo quản do đó mẫu cần phân tích càng sớm càng tốt. Lưu ý hoạt động của vi sinh vật cũng làm ảnh hưởng nhiều đến tính chất mẫu nước trong thời gian tồn trữ.

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất	Dụng cụ	Thiết bị
- Dung dịch axit H ₂ SO ₄ đặc đựng trong chai thủy tinh tối màu, kín, bọc cẩn thận tránh va đập	Găng tay Thùng xốp và đá để bảo quản mẫu	Máy đo pH cầm tay
Dung dịch axit HCl 1:1 đựng trong chai thủy tinh kín, bọc cẩn thận tránh va đập	Giấy dán nhãn, băng dính, bút ghi nhãn, bìa bìa lấy mẫu.	Máy đo DO cầm tay
Giấy chỉ thị pH	Chai nhựa đựng mẫu có thể tích 500 mL, 1000 mL đã rửa sạch, làm khô	Máy đo độ đẫn điện cầm tay
Giấy lọc băng xanh	Bình tiệt trùng 500 mL	Máy đo độ đục cầm tay
Nước cất đựng trong bình cầu tia	Cốc thủy tinh 250 mL, 500 mL	
	Pipet 5 mL hoặc công tơ hút có chia vạch	

3.2. Quy trình thực nghiệm

Sinh viên thực hành lấy 3 loại mẫu nước: nước ngầm, nước mặt và nước thải.

3.2.1. Lấy mẫu và bảo quản mẫu nước ngầm

Mẫu nước ngầm từ giếng khoan dùng cho mục đích sinh hoạt được lấy nhằm đánh giá chất lượng nước thông qua các chỉ tiêu: pH, hàm lượng amoni, nitrit, nitrat, arsen, sắt, mangan.

Mẫu đơn được lấy thông qua hệ thống máy bơm từ giếng khoan. Nước từ vòi bơm từ giếng khoan được xả 10 phút trước khi tiến hành lấy mẫu.

Lấy mẫu xác định pH: Sau khi xả 10 phút, mẫu được lấy vào cốc 250 mL đã tráng cốc 3 lần và tiến hành xác định pH bằng thiết bị đo pH cầm tay.

Lấy mẫu xác định độ amoni, nitrit và nitrat: Mẫu sau khi xả từ vòi bơm được đưa vào bình 1000 mL đã được tráng rửa bằng chính nước mẫu, đóng nắp, dán nhãn và bảo quản lạnh trong thùng xốp. Thời gian bảo quản tối đa 24 giờ trước khi phân tích.

Lấy mẫu xác định arsen, sắt, mangan: Lấy nước vào cốc thuỷ tinh 500 mL đã được tráng. Sử dụng giấy lọc băng xanh, từ từ lọc mẫu từ cốc thuỷ tinh vào đầy bình nhựa 500 mL đã chứa 2 mL dung dịch HCl 1:1. Kiểm tra lại pH < 2 bằng giấy chỉ thị pH. Đậy chặt nắp rồi lắc đều, dán nhãn. Thời gian bảo quản tối đa theo khuyến nghị là 1 tháng trước phân tích.

3.2.2. Lấy mẫu và bảo quản mẫu nước mặt (ao, hồ, sông)

Mẫu nước hồ được yêu cầu lấy là mẫu tổ hợp trộn lẫn các thể tích bằng nhau của các mẫu riêng lẻ được lấy ở độ sâu nhất định tại nhiều địa điểm khác nhau của hồ với mục đích đánh giá các chỉ tiêu gồm: màu, mùi, giá trị pH, DO, độ dẫn, độ đục, TS, COD, BOD₅.

Lấy mẫu xác định các chỉ tiêu phân tích tại chỗ: Sau khi xác định các vị trí lấy mẫu, các mẫu đơn riêng lẻ được lấy bằng dụng cụ lấy mẫu tại các vị trí đã định ở cùng một độ sâu. Sau đó đánh giá cảm quan màu sắc, mùi vị đồ vào cốc thủy tinh 250 mL, tráng cốc 3 lần và tiến hành và đo giá trị pH, DO, độ dẫn, độ đục bằng các thiết bị cầm tay.

Lấy mẫu để phân tích TS, BOD₅: Mẫu riêng lẻ từ các vị trí khác nhau trên hồ được trộn lẫn với cùng thể tích và đồ từ từ vào bình nhựa 1000 mL, tráng 3 lần, sau đó đồ đầy tràn, đóng chặt nắp, dán nhãn và bảo quản lạnh trong thùng xốp. Mẫu có thể giữ tối đa 24 giờ trước phân tích.

Lấy mẫu phân tích COD: Mẫu tổ hợp được đồ từ từ vào bình chứa mẫu 500 mL đã có sẵn 1 mL H₂SO₄ đặc, đầy chặt nắp, lắc đều, kiểm tra lại pH < 2 bằng giấy chỉ thị pH, dán nhãn và bảo quản lạnh. Mẫu bảo quản được 5 - 7 ngày.

3.2.3. Lấy mẫu và bảo quản mẫu nước thải

Mẫu nước thải được lấy từ hệ thống cống thải đổ ra sông. Loại mẫu tiến hành lấy là mẫu đơn nhằm đánh giá các chỉ tiêu màu, mùi, pH, độ đục, TS, COD, BOD₅, Coliform tổng.

Lấy mẫu xác định các chỉ tiêu phân tích tại chỗ: Mẫu được lấy giữa dòng thải và đánh giá cảm quan màu, mùi, xác định chỉ tiêu pH, độ đục ngay tại chỗ. Tiến hành tương tự như với lấy mẫu nước hồ.

Lấy mẫu để phân tích TS, BOD₅: Lấy nước thải giữa dòng vào bình nhựa 1 L. Chú ý khi lấy mẫu phải lấy đầy tràn bình để loại bỏ hết bọt khí trong bình, đầy chặt nắp, dán nhãn, sau đó bảo quản lạnh trong thùng xốp. Mẫu có thể giữ tối đa 24 giờ trước phân tích.

Lấy mẫu phân tích COD: Lấy nước thải giữa dòng vào bình đã chứa 1 mL dung dịch H₂SO₄ đặc. Kiểm tra lại pH < 2 bằng giấy thử pH. Đậy chặt nắp rồi lắc đều, dán nhãn, sau đó bảo quản lạnh trong thùng xốp. Mẫu bảo quản được 5 - 7 ngày.

Lấy mẫu phân tích Coliform tổng: Mẫu được lấy vào bình 500 mL đã tiệt trùng, không có vết axit, kiềm hoặc chất độc, không lấy đầy tràn bình. Đậy nắp, dán nhãn, bảo quản lạnh trong thùng xốp. Mẫu giữ được tối đa 8 giờ trước khi phân tích.

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

- Yêu cầu sinh viên lập báo cáo lấy mẫu gồm các thông tin như sau:

Tên mẫu hoặc ký hiệu mẫu	
Vị trí lấy mẫu	
Toạ độ điểm lấy mẫu	
Ngày, giờ lấy mẫu	
Tên người lấy mẫu	
Đặc điểm thời tiết lúc lấy mẫu	
Thiết bị lấy mẫu	
Phương pháp bảo quản	
Các thông số quan trắc tại hiện trường	
Ghi chú (nếu có)	

Câu hỏi ôn tập

1. Mục đích của việc lấy mẫu và bảo quản mẫu nước là gì?
2. Các yếu tố nào có thể gây ảnh hưởng đến quá trình lấy mẫu và bảo quản mẫu nước?
3. Trình bày những lưu ý khi lấy mẫu và bảo quản mẫu nước ngầm, nước mặt và nước thải.

Tài liệu tham khảo

1. SMWWT 1060: 1999, Collection and preservation of samples.
2. TCVN 6663-1:2011, Chất lượng nước, lấy mẫu – Phần 3: Hướng dẫn bảo quản và lưu giữ mẫu nước.
3. TCVN 6663-11:2011, Chất lượng nước, lấy mẫu - Phần 4: Hướng dẫn lấy mẫu nước hồ tự nhiên và hồ nhân tạo.
4. TCVN 6663-1:2011, Chất lượng nước, lấy mẫu – Phần 10: Hướng dẫn lấy mẫu nước thải.
5. TCVN 6663-11:2011, Chất lượng nước, lấy mẫu – Phần 11: Hướng dẫn lấy mẫu nước ngầm.

Bài 6

XÁC ĐỊNH NHU CẦU OXI HÓA HÓA HỌC (COD) TRONG NƯỚC

1. Mục đích

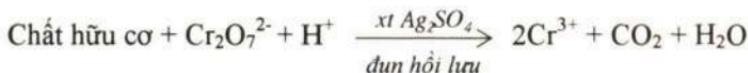
Giúp sinh viên hiểu được ý nghĩa của nhu cầu oxi hóa hóa học (COD).

Xác định chỉ số COD trong môi trường nước.

2. Cơ sở lý thuyết

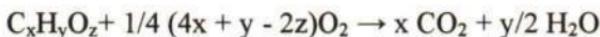
COD là lượng chất oxi hóa cần thiết cho quá trình oxi hóa các chất trong mẫu nước. Lượng chất oxi hóa này được biểu diễn thông qua nồng độ oxi ($\text{mg O}_2/\text{L}$). Cá các chất vô cơ và hữu cơ trong nước đều có thể bị oxi hóa, tuy nhiên trong hầu hết các trường hợp, thành phần các chất hữu cơ được quan tâm nhiều hơn. Trong môi trường chất oxi hóa mạnh, các chất hữu cơ có trong mẫu nước sẽ được oxi hóa thành CO_2 và H_2O . Cùng với BOD₅, chỉ số COD cũng là một thông số để đánh giá hàm lượng chất hữu cơ có trong nước. COD tương đương với hàm lượng chất hữu cơ có thể bị oxi hóa và được xác định bằng việc sử dụng một chất oxi hóa mạnh (như KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Trước đây, KMnO_4 thường được sử dụng làm chất oxi hóa các chất hữu cơ trong quy trình phân tích COD. Tuy nhiên, đối với nước thải ô nhiễm bởi hàm lượng lớn các chất hữu cơ, hiện nay người ta sử dụng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ làm chất oxi hóa vì khả năng oxi hóa mạnh, bền và ít bị ảnh hưởng bởi môi trường phân tích.

Nguyên tắc của phương pháp này là chất hữu cơ trong mẫu được oxi hóa bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong môi trường axit sunfuric đặc, có xúc tác Ag_2SO_4 . Phản ứng diễn ra như sau:



Sau đó lượng Cr^{3+} sinh ra hoặc lượng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ còn dư sẽ được xác định. Trong trường hợp mẫu nước cần xác định bị ô nhiễm với nồng độ cao (trong khoảng từ 100 - 900 mg O₂/L), thì lượng Cr^{3+} được tạo ra lớn còn lượng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ còn dư rất nhỏ, vì vậy ta xác định hàm lượng Cr^{3+} sinh ra bằng phương pháp đo quang tại bước sóng 600 nm. Ngược lại, khi mẫu nước cần xác định có giá trị COD thấp (< 90 mg O₂/L), lượng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ còn dư lớn, lượng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dư này có thể được xác định bằng phương pháp chuẩn độ hoặc đo quang tại bước sóng 420 nm. Trong bài thực tập này, chúng ta sử dụng phương pháp đo quang để xác định lượng Cr^{3+} sinh ra.

Chúng ta có thể tính toán giá trị COD theo lý thuyết dựa trên phương trình phản ứng sau:



Trong phản ứng oxi hóa các chất hữu cơ bằng K₂Cr₂O₇, Ag₂SO₄ được dùng để thúc đẩy quá trình quá trình oxi hóa của các chất hữu cơ phân tử lượng thấp.

Ngoài ra, HgSO₄ được sử dụng để loại trừ ảnh hưởng của ion Cl⁻. Ngoài ảnh hưởng của ion Cl⁻ còn phải kể đến sự ảnh hưởng của một số chất khử như sunfit, Fe(II), nitrit. Tuy nhiên, ở lượng nhỏ thì sự ảnh hưởng của chúng được xem là không đáng kể.

Thông thường, đối với các mẫu nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp, khi phân tích, mẫu nước chưa qua lọc (bao gồm cả các chất rắn lơ lửng) sẽ được trộn đều để đạt được sự đồng nhất, tránh sai số. Tuy nhiên, trong một số trường hợp, người ta có thể xác định các dạng COD khác nhau tùy thuộc vào mục đích nghiên cứu, ví dụ như dạng COD hòa tan (mẫu nước đã được lọc qua giấy lọc 0,45 μm), dạng COD không hòa tan, dạng COD dễ bị phân hủy sinh học, dạng COD không có khả năng phân hủy sinh học...

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất: K₂Cr₂O₇; H₂SO₄; Ag₂SO₄; kalihiđrophtalat (HOOCC₆H₄COOK) loại PA

Hỗn hợp phản ứng: Hòa tan 10,216 g K₂Cr₂O₇ loại PA đã được sấy ở nhiệt độ 105°C sau đó thêm 167 mL dung dịch H₂SO₄ và 33,3 g HgSO₄. Để nguội và định mức đến 1000 mL bằng nước cất.

Hỗn hợp xúc tác: Pha 5,5g Ag₂SO₄ trong 1 kg dung dịch H₂SO₄ đặc ($d = 1,84 \text{ g/mL}$) có thể khuấy hoặc để cho Ag₂SO₄ tan hết mới sử dụng.

Pha dung dịch chuẩn kalihiđrophtalat (HOOCC₆H₄COOK): Sấy sơ bộ một lượng kalihiđrophtalat ở 105°C. Sau đó cân 212,5 mg kalihiđrophtalat pha và định mức vào bình 250 mL (dung dịch này có nồng độ 1 mg O₂/mL).

Dụng cụ: Ống thủy tinh, cốc thủy tinh, bình định mức, pipet...

Thiết bị:

Cân phân tích

Lò phá mẫu Spectroquant TR320, Merck

Máy quang phổ UV-Vis



Hình 14. Lò phá mẫu COD

3.2. Quy trình thực nghiệm

- Lấy mẫu và bảo quản mẫu: Mẫu được lấy vào chai thủy tinh (có thể lấy mẫu vào chai nhựa trong trường hợp chai không bị ô nhiễm chất hữu cơ). Sau đó axit hóa mẫu bằng H_2SO_4 đến $pH < 2$ và giữ mẫu tại $4^{\circ}C$ đến khi phân tích. Mẫu lưu giữ tại điều kiện trên cần được phân tích trong vòng 28 ngày.

- Xây dựng đường chuẩn: Từ dung dịch chuẩn kalihidrophtalat có COD tương đương 1000 mg O₂/L, pha loãng với các tỉ lệ khác nhau để thu được các dung dịch có các giá trị COD là 0, 50, 100, 200, 400, 600, 800 và 1000 mg/L. Lấy 2,5 mL mỗi dung dịch chuẩn ở trên vào ống phá mẫu, sau đó thêm vào 3,5 mL hỗn hợp xúc tác và 1,5 mL hỗn hợp phản ứng. Đặt ống phá mẫu vào lò phá mẫu ở nhiệt độ 148°C trong 2 giờ. Sau đó, lấy ống phá mẫu ra để nguội tới nhiệt độ phòng và đo sự phụ thuộc của giá trị COD vào mật độ quang tại bước sóng 600 nm.

- Mẫu thực: Lấy vào ống phá mẫu 2,5 mL mẫu sau đó thêm 3,5 mL hỗn hợp xúc tác và 1,5 mL hỗn hợp phản ứng, rồi tiến hành phá mẫu như đã thực hiện đối với dung dịch chuẩn.

- Cách sử dụng máy đo quang: Sau khi bật máy, điều chỉnh bước sóng tới giá trị 600 nm. Tiếp đó, chuẩn lại điểm zero của máy bằng nước cất. Chọn chế độ đo độ hấp thụ quang, sau đó tiến hành đo độ hấp thụ quang của các dung dịch chuẩn và mẫu thực.

- Áp giá trị đo mật độ quang của mẫu nước thải vào phương trình đường chuẩn lập được có thể xác định giá trị COD của mẫu nước thực.

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

Sinh viên tự tính toán kết quả. Sau đó, đánh giá và bình luận kết quả thu được dựa trên các tiêu chuẩn môi trường hiện hành.

Câu hỏi ôn tập

1. Ý nghĩa của việc đánh giá thông số COD trong nước?
2. Phạm vi xác định của phương pháp?
3. Nguyên tắc của phương pháp xác định?
4. Các yếu tố ảnh hưởng tới phép đo và các biện pháp hạn chế ảnh hưởng?

Tài liệu tham khảo

1. American Society for Testing and Materials. 1995. Standard test methods for chemical oxygen demand (dichromate oxygen demand) of water.
2. Stanley E. Manathan, Fundamentals of Environment Chemistry, Lewis-London-Tokyo, 1993.

Bài 7

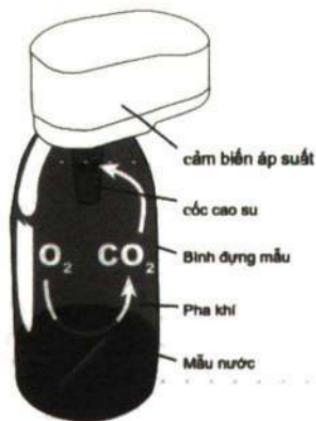
XÁC ĐỊNH NHU CẦU OXI HÓA SINH HỌC (BOD) TRONG NƯỚC

1. Mục đích

BOD là lượng oxi cần thiết cho quá trình oxi hóa các chất hữu cơ trong môi trường nước bởi các vi sinh vật. Như vậy, cùng với COD, chỉ số BOD_5 (nhu cầu oxi hóa sinh học sau 5 ngày) là một tiêu chuẩn để đánh giá mức độ ô nhiễm các chất hữu cơ trong môi trường nước.

2. Cơ sở lý thuyết

2.1. Nguyên lý của phép đo



Hình 15. Cấu tạo bình chứa mẫu thiết bị đo BOD

BOD được tiến hành đo trên thiết bị đo BOD AL606. Thiết bị này là một hệ kín gồm các bình chứa mẫu và các cảm biến áp suất. Trong bình chứa mẫu phía trên bề mặt dung dịch chứa một thể tích không khí xác định. Trong thời gian ủ mẫu vi sinh vật sử dụng oxi hòa tan trong mẫu. Lượng oxi tiêu thụ sẽ được thay thế bằng lượng oxi không

khi có trong bình do vậy mà áp suất trong bình giảm. Cảm biến áp suất đo sự thay đổi áp suất từ đó quy ra giá trị BOD. Tính ưu việt của thiết bị đo bằng cảm biến áp suất này là mẫu không phải pha loãng trước khi đo và không sử dụng cột thủy ngân để đo áp suất khí nên tránh rủi ro không mong muốn khi đồ vỡ.

2.2. Các yếu tố ảnh hưởng

Có 6 yếu tố cơ bản ảnh hưởng đến độ chính xác của phương pháp này:

- Nước nhiễm clo. Để loại trừ ảnh hưởng của clo tự do hoặc clo liên kết có trong mẫu dung dịch Na_2SO_3 được thêm vào.

- Giá trị pH quá cao hoặc quá thấp. Để xác định BOD của mẫu nước thải thì pH phải nằm trong khoảng 6,5 đến 7,5. Nếu nằm ngoài khoảng này cần trung hòa bằng dung dịch axit H_2SO_4 hoặc kiềm NaOH sao cho thể tích các dung dịch dùng để trung hòa không làm pha loãng mẫu quá 0,5% thể tích.

- Nhiệt độ bảo quản. Mẫu phải được bảo quản ở đúng nhiệt độ $20 \pm 1^\circ\text{C}$ để không làm ảnh hưởng đến giá trị đo DO.

- Sự nitrit hóa. Giảm ảnh hưởng của yếu tố này bằng cách thêm chất úc chế allyl thioure.

- Kỹ thuật pha loãng mẫu.

- Mẫu chứa các chất độc (thường có trong mẫu nước thải công nghiệp như kim loại nặng...). Để loại trừ ảnh hưởng của yếu tố này cần có những nghiên cứu và giải pháp cụ thể.

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất:

- Dung dịch chuẩn KOH 45% (chai 50 mL).

- Chất úc chế quá trình nitrat hóa (allyl thioure) (chai 50mL).

Thiết bị:

- Hệ thống đo BOD của máy đo BOD AL606 bao gồm 06 bình đựng mẫu, cảm biến đo, cảm ứng hệ thống khuấy.
- Tủ ủ mẫu Aqualytic ở 20°C .
- Bình định mức chay tràn 157 mL và 428 mL.
- Con khuấy từ.



Hình 16. Hệ thống đo BOD của máy AL606



Hình 17. Tủ ủ mẫu BOD Aqualytic

3.2. Quy trình thực nghiệm

Mẫu nước mặt và mẫu nước thải sinh hoạt được lấy từ bài thực tập số 5. “Lấy mẫu và bảo quản mẫu nước” và tiến hành các bước sau để xác định giá trị BOD_5 :

- Điều chỉnh pH của dung dịch về khoảng $6,5 \div 7,5$ bằng dung dịch axit hoặc bằng kiềm.
- Ước lượng giá trị BOD để lấy một thể tích chính xác mẫu vào bình đo (tham khảo Bảng 7).
- Cho con khuấy từ vào chai chứa mẫu.
- Thêm vào mẫu chất ức chế quá trình nitrat hóa (allyl thioure) theo tỉ lệ ở Bảng 7;
- Cho 3 - 4 giọt KOH 45% vào nắp cao su ở miệng chai.
- Đặt cảm biến áp suất lên miệng nút, vặn chặt.

Bảng 7. Thể tích mẫu và lượng chất ức chế quá trình nitrat hóa theo khoảng xác định BOD

Khoảng đo BOD (mg/L)	Thể tích mẫu (mL)	Số giọt Allyl Thioure
0 - 40	428	10
0 - 80	360	10
0 - 200	244	5
0 - 400	157	5
0 - 800	94	3
0 - 1000	56	3
0 - 4000	21,7	1

Bắt đầu quá trình đo như sau:

- + Án nút **Esc** để bật hệ thống đo.
- + Chọn chai cần đo BOD bằng các phím +/-
- + Đặt các điều kiện đo: án nút **Start** để chọn các điều kiện đo. Khi đó trên màn hình sẽ hiển thị khoảng giá trị BOD và thể tích mẫu tương ứng, để thay đổi ta dùng các phím +/- . Chọn giá trị thích hợp sau đó nhấn **Enter**. Tiếp theo máy tự động chuyển sang chế độ chọn ngày cũng dùng các phím +/- rồi nhấn **Enter**.

- + Tắt máy bằng phím **Esc**.
- + Trong thời gian ủ mẫu, máy sẽ tự động giữ nhiệt độ ổn định là 20°C.

Sau 5 ngày bật máy bằng nút **Esc**, chọn chai cần đo ấn **Enter** kết quả BOD_5 sẽ hiển thị trên màn hình.

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

Sinh viên ghi chép lại kết quả BOD_5 hiển thị sau 5 ngày. Sau đó, đánh giá và bình luận kết quả thu được dựa trên các tiêu chuẩn môi trường hiện hành. Tim hiểu và so sánh với các cách xác định BOD khác.

Câu hỏi ôn tập

1. Nêu định nghĩa và ý nghĩa của việc xác định BOD trong nước.
2. Trình bày nguyên lý của việc xác định BOD trên thiết bị đo BOD AL606 và so sánh với phương pháp SMEWW 5210 B – Phương pháp chuẩn phân tích nước và nước thải – Xác định BOD.
3. So sánh hai thông số đánh giá chất lượng nước COD và BOD.

Tài liệu tham khảo

1. Tài liệu hướng dẫn hệ thống thiết bị đo BOD AL606, Aqualytic.
2. Stanley E. Manahan, Fundamentals of Environment Chemistry, Lewis-London-Tokyo, 1993.

Bài 8

LẤY MẪU VÀ BẢO QUẢN MẪU ĐẤT

1. Mục đích

- Giúp sinh viên hiểu rõ kỹ thuật lấy mẫu và bảo quản mẫu đất phục vụ cho việc cung cấp thông tin, phân tích kiểm tra chất lượng đất.
- Đối tượng mẫu đất trong bài thi nghiệm này phục vụ cho điều tra nghiên cứu mẫu đất bề mặt, đất nông nghiệp và đất bị ô nhiễm, không áp dụng cho mục đích điều tra nghiên cứu địa kỹ thuật và không áp dụng cho lấy mẫu ở địa tầng đất cứng (tầng đá).

Thuật ngữ và định nghĩa

- Mẫu điểm, mẫu đơn: Mẫu được lấy từ một điểm. Mẫu này có thể là mẫu xáo trộn hoặc mẫu nguyên.
- Mẫu khe: Mẫu lấp dọc theo một khe ở một lớp đất và được coi như là đồng nhất. Mẫu này là một mẫu xáo trộn.
- Mẫu tầng: Mẫu gộp của các mẫu điểm từ nhiều lớp đất và được coi như đồng nhất. Mẫu này là một mẫu xáo trộn.
- Mẫu cụm: Mẫu tổ hợp lấy ở nhiều điểm gần nhau. Mẫu này là một mẫu xáo trộn.
- Mẫu diện rộng: Mẫu tổ hợp lấy ở nhiều điểm trên một vùng đất (ví dụ như một cánh đồng).

2. Cơ sở lý thuyết

2.1. Lấy mẫu đất

Mẫu đất được lấy và kiểm tra trước hết nhằm xác định các thông số vật lý, hóa học, sinh học và phóng xạ. Điều này đưa ra những

nguyên tắc chung cần được xem xét khi chọn lựa thiết bị lấy mẫu và cách sử dụng.

Khi xác định về tính chất của một vùng đất, nói chung không cần kiểm tra toàn bộ và do đó cần phải tiến hành lấy mẫu. Mẫu đã được lấy cần phải càng đại diện càng tốt và phải đảm bảo tất cả các mẫu không bị biến đổi trong thời gian từ khi lấy mẫu tới khi phân tích. Nếu cần lấy loại mẫu nguyên, ví dụ dùng cho mục đích điều tra nghiên cứu vi sinh vật hoặc địa kỹ thuật, thì mẫu cần được lấy sao cho dạng hạt đất và cấu trúc lỗ được giữ nguyên như trạng thái ban đầu. Lấy mẫu trong hệ pha như đất chứa nước hoặc khí không giống trạng thái ban đầu (ví dụ do chất thải) thì được xem như trường hợp đặc biệt.

Kỹ thuật lấy mẫu cần được lựa chọn để mẫu khi được kiểm tra, hoặc phân tích trong phòng thí nghiệm sẽ thu được những thông tin cơ bản về thổ nhưỡng, sự phân bố do tự nhiên hay do con người, thành phần hóa học, khoáng học và sinh học cùng tính chất vật lý ở nơi chọn lấy mẫu.

Ngoài ra, sự lựa chọn kỹ thuật lấy mẫu còn phụ thuộc vào độ chính xác yêu cầu của kết quả, mà độ chính xác này lại phụ thuộc vào khoảng nồng độ của các thành phần, phương pháp lấy mẫu và phương pháp phân tích.

Thiết bị lấy mẫu phải được lựa chọn cẩn thận vì liên quan đến các vật liệu khác nhau có thể tồn tại ở đất và trong khi tiến hành các phép phân tích. Cần tránh sự nhiễm bẩn chéo, thất thoát các chất bay hơi, thay đổi thành phần khi tiếp xúc với không khí và những thay đổi khác có thể xảy ra trong thời gian từ lấy mẫu đến khi phân tích.

Mỗi kỹ thuật lấy mẫu đất thường gồm hai bước riêng biệt:

- Tiếp cận đến điểm lấy mẫu (bò vật che phủ, đào hoặc khoan lỗ đến độ sâu mong muốn để lấy mẫu).
- Tiến hành lấy mẫu đất.

Hai bước này phụ thuộc lẫn nhau và cả hai đều phải tuân thủ các yêu cầu của nguyên tắc lấy mẫu.

Lấy mẫu nước: Khi lấy mẫu đánh giá chất lượng đất, nhất là ở những nơi bị nhiễm bẩn, cần phải lấy mẫu nước. Mẫu nước được lấy phải phù hợp với các tiêu chuẩn về lấy mẫu nước mặt hoặc nước ngầm.

Lấy mẫu khí: Khi lấy mẫu đánh giá chất lượng đất có thể gồm cả đánh giá thành phần khí trong đất đối với các thành phần khí điển hình ở bãi san lấp như mêtan (CH_4), cacbon dioxit (CO_2). Đặc biệt ở những nơi bị ô nhiễm dưới dạng dung môi hay nhiên liệu thì cần được lấy mẫu khí để phân tích bổ sung.

2.2. Lựa chọn kỹ thuật lấy mẫu

Lựa chọn kỹ thuật lấy mẫu, thiết bị và phương pháp lấy mẫu phụ thuộc vào mục đích lấy mẫu, tầng đất cần lấy, bản chất sự nhiễm bẩn có thể và kiểm tra hoặc các phân tích cần thực hiện trên mẫu.

Do vậy, cần phải lựa chọn một số thông tin nhất định. Các thông tin này có thể bao gồm:

- Diện tích và địa hình của vùng cần lấy mẫu.
- Bản chất nền đất cần lấy mẫu.
- Một số chỉ dẫn về biến động ngang và dọc của loại đất hoặc tầng đất.
- Địa chất của vị trí và các vùng phụ cận.
- Độ sâu của nước ngầm và hướng chảy.
- Độ sâu cần lấy mẫu, có tính đến việc sử dụng lại của vị trí lấy mẫu kể cả độ sâu của phẫu diện.
- Sử dụng đất hoặc xử lý trước đây của địa điểm lấy mẫu.
- Sự tồn tại của các công trình nhà cửa và vật cản, bể ngầm và những thiết bị ngầm dưới lòng đất (ví dụ điện, công, ống dẫn, các loại dây dẫn).
- Các chỉ dẫn về sự tồn tại các bể ngầm và thiết bị ngầm (ví dụ phòng kiểm tra, nắp đậy, van đường ống).

- Đường bê tông, đường rải đá, đường nhựa.
- Thiết bị bảo vệ người và môi trường.
- Sự phát triển quá mức của rễ cây.
- Sự tồn tại hồ nước hoặc nền đất bão hòa nước.
- Sự tồn tại hàng rào hoặc tường hoặc thiết bị ngăn không cho tiếp cận với vị trí.
- Nơi đồ rác cao hơn nền đất hoặc rác vật liệu xây dựng.
- Vị trí các vùng nước có nguy cơ bị nhiễm bẩn, kê cả nước mặt lẫn nước ngầm.

Một số trường hợp tự nhiên như băng giá, đá ong... yêu cầu những kỹ thuật riêng để lấy mẫu. Điều này cần phải biết trước khi lập chương trình lấy mẫu.

Để thu thập thông tin này, cần nghiên cứu kỹ hoặc thăm dò trước vị trí lấy mẫu. Khi điều tra nghiên cứu đất có nghi ngờ bị nhiễm bẩn, việc khảo sát trước là một phần cơ bản của điều tra nghiên cứu về đất.

Loại mẫu

Để điều tra nghiên cứu đất và các điều kiện bề mặt đất, có hai loại mẫu cơ bản được lấy. Đó là:

- Mẫu xáo trộn: Mẫu lấy từ đất, không cần bất kỳ nỗ lực bảo trì cấu trúc đất, các hạt đất là rời rạc và có thể chuyển động so với nhau.
- Mẫu nguyên: Mẫu đất thu được khi dùng phương pháp lấy mẫu đảm bảo giữ nguyên cấu trúc đất, ví dụ dùng thiết bị lấy mẫu đặc biệt để các hạt đất và khoảng trống không bị thay đổi so với cấu trúc ban đầu trước khi lấy mẫu.

Mẫu xáo trộn thích hợp cho đa số mục đích, ngoại trừ số phép đo vật lý, hình dạng và kiểm tra vi sinh vật yêu cầu lấy mẫu nguyên. Mẫu nguyên thường dùng để kiểm tra sự tồn tại và nồng độ các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi bởi vì sự xáo trộn thường làm mất các chất này vào không khí.

Nếu cần phải lấy mẫu nguyên thì có thể lấy mẫu bằng cách dùng hộp Kubiena hoặc dùng một số ống riêng. Trong mỗi trường hợp, dụng cụ lấy mẫu được ấn sâu vào đất rồi tách mẫu ra sao cho mẫu giữ nguyên dạng vật lý ban đầu.

Nếu mẫu điểm (mẫu đơn) là quá ít thì có thể lấy mẫu khe. Các phương pháp lấy mẫu khác đều cho mẫu tổ hợp (mẫu trung bình, mẫu kết hợp). Mẫu tổ hợp không được dùng để xác định đặc tính của đất vì mẫu bị thay đổi trong quá trình tổ hợp, ví dụ nồng độ các chất dễ bay hơi. Mẫu này cũng không được dùng nếu thấy nồng độ của chất nào đó đạt cực đại hoặc đặc tính của đất bị thay đổi.

Mẫu điểm có thể lấy bằng cách khoan tay hoặc dùng các kỹ thuật lấy mẫu tương tự. Khi cần mẫu nguyên, cần dùng thiết bị riêng để lấy mẫu và giữ nguyên cấu trúc của đất.

Mẫu cụm được lấy bằng máy đào đất, lấy từ nhiều phần đất ở gầu xúc (ví dụ mẫu lấy từ 9 điểm).

Mẫu tổ hợp có thể lấy bằng tay hoặc dùng máy khoan, nhưng cần lưu ý để lấy được những lượng mẫu như nhau.

Cụ thể lựa chọn kỹ thuật lấy mẫu

Do có nhiều mục đích khác nhau nên không hạn chế kỹ thuật lấy mẫu và có nhiều kỹ thuật lấy mẫu phù hợp cho các mục đích tương ứng. Những ví dụ sau đây nêu lên một số quy tắc chính cần phải tuân thủ.

- Đặc tính của đất gắn liền với tầng đất do đó cần lấy mẫu tầng.
- Nếu quan tâm đến sự thay đổi đặc tính của đất thì cần lấy mẫu điểm. Nếu độ chính xác của kết quả không cần cao thì mẫu loại nào cũng được chấp nhận.
 - Nếu mẫu được lấy dùng để xác định sự phân bố và nồng độ của nguyên tố hoặc hợp chất nào đó thì nên lấy mẫu điểm, nếu có thể thì dùng mẫu khe hoặc mẫu cụm.
 - Nếu để đánh giá chất lượng đất hoặc bùn chất đất trong một vùng, ví dụ cho mục đích nông nghiệp, thì lấy mẫu diện rộng.

- Lượng mẫu phải đủ lớn để đảm bảo cho các phép thử và phân tích thực hiện được.
- Lượng mẫu phải đủ lớn để có thể đại diện hết mọi đặc tính của đất cần quan tâm.
- Mẫu không được quá lớn gây khó phân biệt sự khác nhau về các đặc tính của đất cần quan tâm.
- Đặc tính của đất không bị ảnh hưởng bởi quá trình lấy mẫu, vận chuyển và lưu giữ mẫu.
- Lấy mẫu đại diện là lấy mẫu tổ hợp có thành phần thể tích khác nhau tùy theo bản chất khác nhau.
- Tránh nhiễm bẩn chéo cũng như sự phát tán các chất ô nhiễm.

2.3. Nhiễm bẩn chéo

Tính chất hóa học của đất có thể bị thay đổi do quy trình lấy mẫu sau:

- Do sự truyền các chất từ thiết bị lấy mẫu hoặc dụng cụ chứa mẫu vào mẫu;
- Do các hạt đất ở điểm gần kề rơi vào điểm lấy mẫu, đặc biệt là rơi các vật liệu từ tầng cao hơn của lỗ khoan vào mẫu, hoặc trong quá trình khoan hoặc rút mũi khoan;
- Do mất các hợp chất dễ bay hơi, rò rỉ chất lỏng hoặc do tách cơ học;
- Do bị nhiễm bẩn bởi các chất hỗ trợ được dùng giúp cho việc lấy mẫu dễ dàng (nhiên liệu, khí xả, dầu, mỡ, chất bôi trơn, chất dinh và các chất khác);
- Do ô nhiễm bởi các chất bay theo gió, phát tán chất lỏng hoặc chất rắn.

Dù lấy mẫu bằng phương pháp nào, điều quan trọng là hệ thống lấy mẫu và vật liệu chế tạo nên hệ thống đó không được làm bẩn mẫu.

Thiết bị lấy mẫu cần giữ sạch sao cho các phần của mẫu trước không chuyển sang mẫu sau, làm gây ra nhiễm bẩn chéo. Ngay cả với mục đích nông nghiệp, khi lấy mẫu đại diện theo đường chéo của một cánh đồng để tạo mẫu tồi hợp thì thiết bị lấy mẫu phải được giữ sạch giữa từng vị trí lấy mẫu.

Khi cần bôi trơn, ví dụ băng nước, để dễ dàng tạo lỗ khoan, chỉ được dùng chất bôi trơn không ảnh hưởng đến quá trình phân tích mẫu sau này.

Chi dùng những dụng cụ, thiết bị có thành phần và chất lượng hóa học ổn định để xử lý mẫu. Ví dụ dùng bay làm băng thép không gỉ khi điều tra nghiên cứu các chất hữu cơ, các dụng cụ chất dẻo không gây cản trở khi nghiên cứu các kim loại nặng. Những dụng cụ tiếp xúc với mẫu không bao giờ được sơn, bôi dầu mỡ hoặc xử lý bề mặt bằng hóa chất.

Thành lỗ khoan cần tránh nhiễm bẩn chéo do các vật liệu rơi từ cao xuống lỗ khoan.

2.4. An toàn và bảo vệ môi trường trong điều tra nghiên cứu mẫu đất

Trong điều tra nghiên cứu mẫu đất đều gặp những cản trở từ nền đất. Trong vùng đất nông nghiệp, rừng cây, cây cối bán tự nhiên, sự cản trở này thường không đáng kể hay không gây nguy hại.

Khi điều tra nghiên cứu ở những nơi bị nhiễm bẩn nặng phải xem xét khi dùng khoan đầu dò, khoan máy hoặc kỹ thuật tương tự hơn là đào để giảm thiểu sự tiếp xúc, cản trở và phân tán ô nhiễm.

Khi bề mặt nơi điều tra nghiên cứu bị nhiễm bẩn hoặc có vấn đề môi trường đối với người và súc vật và có khả năng phân tán bụi ô nhiễm hoặc nước bị nhiễm bẩn, cần thông báo với chủ đất hoặc chính quyền để thực hiện các biện pháp phòng ngừa.

Phải tuân thủ các quy định về quy trình thông tin của quốc gia hoặc địa phương đối với việc đảm bảo an toàn người lấy mẫu, công trình, trang thiết bị và môi trường khi lấy mẫu.

2.5. Lắp phẫu diện

Mỗi quá trình lấy mẫu đất đều tạo ra những lỗ hổng, qua đó mẫu được lấy hoặc tiếp cận với điểm lấy mẫu. Cần phải quan tâm tới những rãnh mới được tạo do những khoảng trống này, đặc biệt ở những nơi đất bị nhiễm bẩn. Những hố lớn và phẫu diện được tạo thành là mối nguy hại cho sinh vật và máy móc, làm cho chúng có thể bị rơi xuống và gây mất ổn định cho những vùng xung quanh. Nếu không dùng để đặt các thiết bị theo dõi thì các phẫu diện cần được san lấp lại.

Khi lắp các lỗ thử bằng các vật liệu đã đào lên, cần lắp các vật liệu này theo hiện trạng ban đầu, đảm bảo các vật liệu ô nhiễm đều được chôn kín. Nếu khi lắp đất vật liệu nhiễm bẩn rơi vãi hoặc lăn vào vùng đất sạch thì nên sử dụng đất sạch để lắp phẫu diện. Cần áp dụng các biện pháp cần thiết để tránh mọi ô nhiễm phát sinh trên bề mặt công trường khi hoàn thành điều tra nghiên cứu. Có thể dùng vật liệu sạch để tạo thành một lớp phủ trên bề mặt phẫu diện khi hoàn thành quá trình lắp đất. Cũng có thể dùng đất sạch từ nơi khác để lắp phẫu diện sau khi đã hoàn thành điều tra nghiên cứu đồng thời đưa đất bị nhiễm bẩn để ở nơi thích hợp.

Phải tuân thủ các quy định của địa phương và quốc gia về việc san lấp khu vực sau khi lấy mẫu.

Khi lắp các lỗ khoan nghỉ ngơi bị nhiễm bẩn, nên ủi lắp lỗ khoan để tránh phát tán chất nhiễm bẩn và đem các vật liệu đã khoan lên đỗ ở nơi thích hợp.

Những vật liệu đào dư thừa cần phải thu gom lại và thải ở nơi an toàn.

3. Thực nghiệm

3.1. Nguyên tắc

Lựa chọn kỹ thuật lấy mẫu:

Lựa chọn kỹ thuật lấy mẫu được hướng dẫn qua những câu hỏi sau:

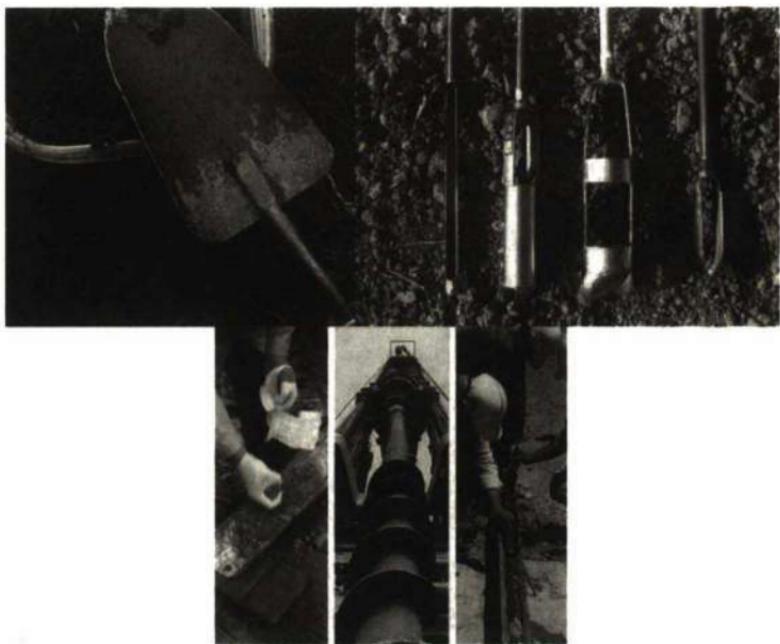
- Cần quan tâm đến đặc tính nào của đất?
- Yêu cầu loại mẫu nào?
- Cần lượng mẫu là bao nhiêu cho kế hoạch điều tra nghiên cứu?
- Độ chính xác của kết quả và phương pháp cần dùng?
- Tiếp cận nơi lấy mẫu bằng cách nào?
- Độ sâu nào phải đạt đến và tính chất, vật lý cơ bản của đất là gì?

Thêm vào đó, chi phí, sự an toàn, năng lực của nhân viên, máy móc dụng cụ, thời gian và các khía cạnh môi trường dẫn đến lựa chọn cuối cùng về kỹ thuật lấy mẫu phù hợp.

Các dụng cụ và kỹ thuật chuyên dùng có thể được yêu cầu để lấy mẫu cho điều tra nghiên cứu vật lý địa chất và vi sinh vật. Phương pháp lấy mẫu này phải được thực hiện dưới sự hướng dẫn của chuyên gia.



Hình 18. Lấy mẫu đất mặt tại hiện trường



Hình 19. Một số dụng cụ lấy mẫu đất

Lựa chọn phương pháp lấy mẫu bao gồm phương pháp thủ công và phương pháp dùng máy. Mẫu có thể lấy gần mặt đất, dưới mặt đất hoặc sâu hơn. Phương pháp để đạt đến độ sâu lấy mẫu mong muốn là cuốc (ví dụ hố thử) hoặc dùng khoan (ví dụ lỗ khoan).

Bảng 8 đưa ra hướng dẫn về lựa chọn kỹ thuật lấy mẫu. Bảng này không đưa ra đầy đủ mọi trường hợp lấy mẫu do vậy cần xem xét kỹ khi xác định phương pháp lấy mẫu thích hợp nhất.

Lựa chọn phương pháp lấy mẫu phải tính đến yêu cầu của điều tra nghiên cứu, kể cả sự phân bố điểm lấy mẫu, lượng mẫu và loại mẫu và bản chất của hiện trường bao gồm mọi vấn đề hiện trường đặt ra đối với quá trình điều tra.

Lấy mẫu từ lỗ khoan cho phép tiến hành điều tra nghiên cứu hóa học, vật lý và địa chất trên tầng đất lựa chọn. Lấy mẫu khí và nước cho những mục đích cụ thể khi cần cung cấp thông tin nhanh chóng, vi

dụ giám sát các lỗ khoan có khí mêtan, cacbon dioxit hoặc các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi và trong trường hợp yêu cầu xác định nhanh thành phần hóa học trong nước ngầm. Khi giám sát dài hạn nước ngầm về các thông số hóa học, thùy địa chất cũng như thành phần đất nên dùng giếng hoặc ống đặt trong các lỗ khoan. Yêu cầu của chiến lược lấy mẫu sẽ xác định việc xây dựng các lỗ khoan trong thiết kế phù hợp với yêu cầu giám sát.

Nhiễm bẩn chéo

Dù dùng phương pháp nào để lấy mẫu, điều quan trọng là hệ thống lấy mẫu và vật liệu tạo nên hệ thống đó không làm nhiễm bẩn mẫu. Cần tránh nhiễm bẩn mẫu do tiếp xúc với thiết bị lấy mẫu hoặc dụng cụ chứa mẫu, đồng thời cũng chú ý để khỏi mất chất gây ô nhiễm do hấp phụ hoặc bay hơi.

Thiết bị lấy mẫu cần phải giữ sạch sẽ sao cho các phần của mẫu trước không lẫn sang mẫu sau gây ra nhiễm bẩn chéo. Đối với mục đích nông nghiệp, khi lấy mẫu đại diện theo đường chéo qua cánh đồng để tạo thành mẫu tổ hợp, thiết bị lấy mẫu cần được làm sạch ở mỗi vị trí lấy mẫu. Khi điều tra nghiên cứu địa chất và ô nhiễm, thiết bị lấy mẫu cần được làm sạch cẩn thận giữa các mẫu.

Cần tránh gây ô nhiễm mẫu do dùng chất bôi trơn để lấy mẫu dễ dàng hoặc do chất bôi trơn dùng cho các thiết bị lấy mẫu như dầu, mỡ. Nếu nhất thiết phải dùng chất bôi trơn ví dụ nước để tạo lỗ khoan được dễ dàng thì chỉ nên dùng các chất không gây hiệu ứng nền hoặc không gây nhiễm bẩn cho phân tích mẫu sau này.

Nên dùng bay bằng thép không rỉ để đưa mẫu vào dụng cụ chứa mẫu. Tuy vậy, cần kiểm tra chất lượng phép không rỉ để tránh nhiễm bẩn chéo và không gây cản trở tới chất lượng số liệu phân tích.

Mẫu xáo trộn được lấy bằng cách khoan hoặc đào. Nếu cần lấy mẫu nguyên thì phải dùng đến những thiết bị riêng và cần chú ý đặc biệt khi lấy loại mẫu này.

Mẫu nguyên

Nếu cần lấy mẫu nguyên có thể dùng các dụng cụ như khung lấy mẫu, dụng cụ hoặc ống lấy mẫu hình trụ. Trong mỗi trường hợp, dụng cụ lấy mẫu được ấn sâu vào đất, sau đó đưa ra và lấy mẫu sao cho mẫu đất giữ nguyên trạng thái vật lý ban đầu.

Bảng 8. Áp dụng kỹ thuật đào và kỹ thuật khoan lấy mẫu đất

Tên	Phương pháp	Phương pháp chiết mẫu	Diện tích/ đường kính danh định	Chi tiết, tiết diện đất, mm	Thích hợp cho loại đất		Thích hợp dưới mực nước	Loại mẫu có thể lấy	Độ sâu lấy mẫu, m	Chú thích
					Không thích hợp cho loại đất	Thích hợp cho loại đất				
Phương pháp thủ công										
Khoan tay	Quay	Băng khoan	50 mm đến 100 mm	50	Sỏi, đá, đá vụn, các vật liệu không dính kết	Sét, bùn, cát dính kết và các nền tương tự	Không	Xáo trộn	0 đến 2,0	Có thể lấy mẫu đến 5,0 m trên nền cát dính kết
Đào bằng tay	Đào	Băng dụng cụ lấy mẫu	1 m x 1 m	10	Bè tông hoặc vật cản tương tự	Các loại	Không	Xáo trộn và nguyên	0 đến 1,5	Cần chống đỡ nếu nền đất không bền
Dùng máy										
Khoan máy	Quay	Băng khoan	50 mm	50	Sỏi, đá, hộc hoặc các vật liệu không dính kết	Sét, bùn, cát dính kết và các nền tương tự	Không	Xáo trộn và nguyên	0,05 đến 2,0	Có thể lấy mẫu đến 5,0 m trên nền cát dính kết
Khoan xung/đầu đòn động	Dùng búa	Băng dụng cụ trên máy khoan	50 mm	25	Sỏi, đá, hộc, các vật liệu	Sét, bùn, cát dính kết và các nền tương tự	Có	Xáo trộn và nguyên	0,5 đến 10	

Tên	Phương pháp	Phương pháp chiết mẫu	Diện tích/ đường kính danh định	Chi tiết, tiết diện đất, mm	Thích hợp cho loại đất		Thích hợp dưới mực nước	Loại mẫu có thể lấy	Độ sâu lấy mẫu, m	Chú thích
					Không thích hợp cho loại đất	Thích hợp cho loại đất				
Khoan đa chức năng	Thủy lực Quay Áp lực	Nhiều cách	>30 mm	150 đến 2500	Không có cản trở tự nhiên	Mọi loại kể cả sét tăng lân và đá	Có	Xáo trộn và nguyên	0 đến 100	Đặc biệt thích hợp cho đất đồng bằng
Cáp nhẹ	Thủy lực	Băng dụng cụ khoan	150 mm đến 250 mm	100	Vật cản ví dụ lớp xe, gỗ, bê tông	Sét, bùn, cát dinh kết và các nền tương tự	Có	Xáo trộn và nguyên	0,5 đến 30	
Khoan quay (lỗ hở)	Quay	Không thể, chở để tạo lỗ	150 mm đến 500 mm	300 đến 500	Vật cản rắn	Các loại đất	Không	Không	1,0 đến 40	Thích hợp để xuyên qua những lớp không quan tâm
Khoan quay (mũi khoan lõi)	Quay	Không thể	150 mm đến 500 mm	300 đến 500	Vật cản rắn	Các loại đất	Không	Không	1,0 đến 20	
Khoan liên tục	Quay	Không thể	150 mm đến 500 mm	300 đến 500	Vật cản rắn	Các loại đất	Không	Không	1,0 đến 20	Thích hợp để xuyên qua những lớp nghiên cứu
Mũi khoan lõm	Quay	Dùng thiết bị lấy mẫu	150 mm đến 500 mm	50	Vật cản rắn	Các loại đất	Có	Xáo trộn và nguyên	1,0 đến 20	Lấy mẫu dưới mũi khoan ngay tại chỗ

Tên	Phương pháp	Phương pháp chiết mẫu	Diện tích/ đường kính danh định	Chi tiết, tiết diện đất, mm	Thích hợp cho loại đất		Thích hợp dưới mực nước	Loại mẫu có thể lấy	Độ sâu lấy mẫu, m	Chú thích
					Không thích hợp cho loại đất	Thích hợp cho loại đất				
Đầu dò	Áp lực	Lấy lõi	30 mm đến 150 mm	10	Vật cản rắn	Các loại đất	Có	Xáo trộn và nguyên	0 đến 30	Thu lõi ngay tại chỗ trong một số trường hợp
Đào bằng máy										
Lỗ thử	Đào	Băng dụng cụ lấy mẫu	3 m đến 4 m x 1 m	10	Vật cản rắn	Các loại đất và vật liệu	Không	Xáo trộn và nguyên	0 đến 6	

Lưu giữ mẫu

Phương pháp lấy và lưu giữ mẫu để kiểm tra đặc tính lý hóa, hóa học, sinh học (gồm cả vi sinh vật) có thể có nhiều biến đổi, do đó việc lưu giữ mẫu gồm phương pháp và tốc độ vận chuyển mẫu đến phòng thử nghiệm cần phải tuân thủ các yêu cầu mục đích điều tra nghiên cứu và độ đúng mong muốn của các kết quả phân tích. Phòng thí nghiệm cần tham khảo trước để đảm bảo quy trình phân tích là phù hợp.

Tốt nhất là bảo quản ở điều kiện lạnh (dưới 5°C) trong suốt quá trình vận chuyển mẫu đến phòng thí nghiệm và tốt hơn là tiến hành phân tích các đặc tính, thành phần của đất ngay sau khi lấy mẫu.

Dụng cụ chứa mẫu

Với mẫu đất không bị nhiễm bẩn, có thể dùng dụng cụ chứa mẫu làm bằng polyetylen (như xô, bình rộng miệng và các túi chắc chắn) vì các thùng này trơ, tương đối rẻ và thuận tiện.

Khi vùng lấy mẫu nghi ngờ bị nhiễm bẩn, dụng cụ chứa mẫu cần được làm bằng vật liệu sao cho mẫu chứa trong đó còn giữ nguyên tính đại diện. Dụng cụ chứa mẫu không được gây nhiễm bẩn mẫu, cũng không có khả năng hấp thụ các thành phần của mẫu, ví dụ dụng cụ chứa mẫu bằng nhựa có thể không thích hợp để đựng các chất ô nhiễm hữu cơ như thuốc trừ sâu, dầu mỡ. Túi polyetylen nói chung không thích hợp để đựng mẫu đất bị nhiễm bẩn.

Dụng cụ chứa mẫu cần được hàn kín tránh bị mất các chất dễ bay hơi ẩm, dung môi trong thời gian từ khi lấy mẫu đến phòng thí nghiệm và để các thành phần của mẫu không bị tách rời.

Cần dùng những dụng cụ chứa mẫu riêng để chứa mẫu có các hợp chất hữu cơ như dung môi. Dùng bình có nút vặn và đóng kín có thể tránh mất chất ô nhiễm.

Với dung môi/chất lỏng khác nước, ví dụ metanol cần giảm thiểu sự bay hơi các hợp chất hữu cơ.

Dụng cụ chứa mẫu phải luôn được lấy đầy và hàn kín để khoảng trống là ít nhất. Nếu dùng túi nhựa cần hàn kín miệng túi và chú ý rằng chỗ hàn là chỗ yếu, dễ bị rách.

Bảng 9. Tính thích hợp của dụng cụ chứa mẫu

Vật liệu làm dụng cụ chứa mẫu	Chất gây ô nhiễm					Yêu cầu phân tích				Ưu điểm	Nhược điểm
	Axit	Kiềm	Dầu và hắc ín	Dung môi	Khí	Vô cơ	Dầu và hắc ín	Dung môi và hợp chất hữu cơ	Hợp chất dễ bay hơi		
Túi nhựa	++	++	-	-	+	+ ^a	-	-	-	Chi phí thấp	Loại bỏ không khí dư. Dễ hỏng
Xô nhựa	++	++	-	-	-	++ ^b	-	-	-	Chi phí thấp	-

Vật liệu làm dụng cụ chứa mẫu	Chất gây ô nhiễm					Yêu cầu phân tích				Ưu điểm	Nhược điểm
	Axit	Kiềm	Dầu và hắc ín	Dung môi	Khí	Võ cơ	Dầu và hắc ín	Dung môi và hợp chất hữu cơ	Hợp chất dễ bay hơi		
Bình rộng miệng c,d (có nắp vặn)	++	-	++	++	-	++	++	-	-	Trơ	Dễ vỡ
Can nhôm (có nắp vặn)	-	-	++	++	-	++	++	+	+	-	Chi phí cao, bị ô nhiễm do nhôm. Bị axit/kiềm ăn mòn
Bình polyme được flo hóa, ví dụ PTFE	++	++	++	++	++	++	++	++	++	Trơ	Chi phí cao
Bình sắt có nắp đậy	-	-	++	++	-	++	++	+	+	-	Gỉ, bị axit ăn mòn

++ Rất thích hợp
 + Có thể thích hợp
 - Không thích hợp

Phòng thí nghiệm cần xem xét các bình chứa có thích hợp không
Không nên dùng cho đất ô nhiễm và mẫu điều tra nghiên cứu;
Không nên dùng cho đất ô nhiễm và mẫu điều tra nghiên cứu nếu cần phân tích chất gây ô nhiễm hữu cơ;
Cho kết quả tối ưu khi có các chất ô nhiễm hữu cơ, nên dùng mẫu nguyên có dung môi như metanol;
Dùng nút PTFE có thể thích hợp.

Ghi nhãn

Khi mẫu đã được lấy cần ghi nhãn rõ ràng và đầy đủ. Cần phải ghi lên nhãn mọi chi tiết quy định trong ISO 10381-1. Mẫu cần được gắn nhãn ví dụ được buộc hoặc dán (miễn là nhãn phải đảm bảo được dính chặt trong mọi điều kiện ngoài hiện trường) hoặc viết trực tiếp lên dụng cụ chứa mẫu hoặc bô vào thùng mà đảm bảo không bị ảnh hưởng do mẫu.

Nhãn được dùng phải bền với các ảnh hưởng ngoài hiện trường (mưa, ô nhiễm) và trong xử lý (ăn mòn, xử lý, hóa chất). Nhãn cần đủ rộng để ghi lên đó mọi thông tin cần thiết về hình thức rõ ràng.

Lưu giữ mẫu

Nên làm lạnh và lưu giữ ở nhiệt độ dưới 5°C để làm chậm mọi sự biến đổi hay phá hỏng mẫu. Để đạt hiệu quả, có thể dùng thùng lạnh ngay tại hiện trường và khi vận chuyển mẫu tới phòng thí nghiệm.

Cần hết sức chú ý nhất là khí hậu nóng và ẩm. Nếu làm lạnh có thể gây động tụ hơi ẩm của đất thì mẫu sẽ bị rửa trôi vì hơi ẩm này.

Nhiệt độ dưới 5°C không đủ ngăn cản các quá trình hydro hóa, oxi hóa, thoái hóa do vi sinh vật và thất thoát các hợp chất hữu cơ. Nên bảo quản mẫu dưới -25°C kể cả khi vận chuyển không xảy ra các tác hại với mẫu. Có thể đạt được nhiệt độ -25°C khi vận chuyển bằng cách dùng đá khô (cacbon dioxit rắn) hoặc nitơ lỏng hoặc hộp lạnh chạy bằng ác quy.

Đối với các mẫu nguyên ngoài việc lưu giữ và làm lạnh mẫu, cần chú ý khi xử lý để cấu trúc sơ bộ ban đầu như sàng lọc kích thước, làm khô,... để thu nhỏ thể tích rồi mới bảo quản lâu dài.

Các mẫu bảo quản này tùy theo yêu cầu sẽ được phân tích các đặc tính hóa - lý - sinh theo các chỉ tiêu cụ thể. Từ việc xác định các thành phần hóa học (pH , cacbon hữu cơ, thành phần kim loại, khoáng chất,...) và tình trạng dinh dưỡng (NPK) của đất, có thể phân loại, đánh giá chất lượng đất.

3.2. Thực hành

Quy trình lấy mẫu đất mặt thông thường:

- Lựa chọn vị trí và đánh dấu các điểm lấy mẫu (ít nhất là 4 điểm).
- Tại mỗi điểm lấy mẫu, dùng thước đo kích thước ô lấy mẫu là 30×30 cm
- Dùng dụng cụ lấy mẫu sạch đào một hố sâu sâu 30 cm.
- Lấy khoảng 250 gam mẫu đất bằng cách cạo đất từ tất cả các bên của hố.
- Lặp lại các bước trên với tất cả các vị trí cần lấy mẫu (ít nhất là lấy tại 4 điểm).
- Trộn kỹ các mẫu đất lấy tại các vị trí lấy mẫu khác nhau.
- Trải đều đất trên một tờ báo.
- Chia mẫu thành bốn phần bằng nhau, bỏ đi hai phần đối diện của mẫu đất và trộn kỹ hai phần còn lại với nhau
- Lặp lại quy trình và lấy 250 gam mẫu đất hỗn hợp.
- Làm khô mẫu đất dưới bóng mát, sau đó đựng vào túi đựng mẫu chuyên dụng theo yêu cầu của mẫu cần phân tích và dán nhãn.
- Nhãn phải ghi đầy đủ tên mẫu, địa điểm, thời gian, vị trí và các thông tin chi tiết khác.
- Ghi lại các thông tin chi tiết của mẫu đất vào sổ ghi chép của bạn.



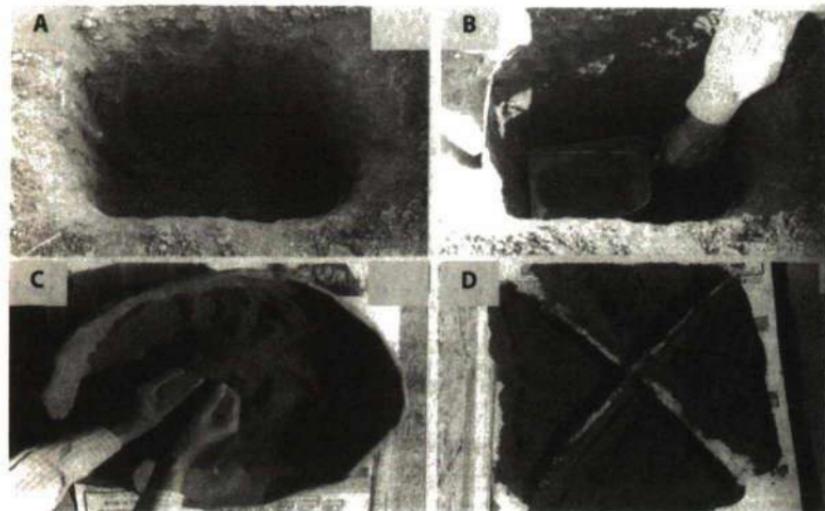
Lấy mẫu đất riêng biệt từ ba khu vực
(A, B và C)



Lấy 15 đến 20 mẫu đất
trong một khu vực lấy mẫu

Hình 20. Lựa chọn điểm lấy mẫu

- Chụp ảnh lại vị trí và các mẫu đã lấy để làm tham khảo cho các công việc tiếp theo.
- Bảo quản mẫu và đưa đến phòng thí nghiệm để phân tích các đặc tính, thành phần của đất.



Hình 21. Quá trình lấy mẫu đất

4. Báo cáo và đánh giá kết quả thực nghiệm

Yêu cầu sinh viên lập báo cáo lấy mẫu đất gồm các thông tin như sau:

Tên mẫu hoặc ký hiệu mẫu	
Vị trí lấy mẫu	
Toạ độ điểm lấy mẫu	
Ngày, giờ lấy mẫu	
Tên người lấy mẫu	
Đặc điểm thời tiết lúc lấy mẫu	
Thiết bị lấy mẫu	

Phương pháp bảo quản	
Các thông số quan trắc tại hiện trường	
Đặc điểm mẫu (màu sắc, độ ẩm,...)	
Ghi chú (Nếu quy trình lấy mẫu khác với phương pháp đã dự kiến thì phải ghi lại kể cả lý do của sự thay đổi đó và các lý do phát sinh trong quá trình lấy mẫu)	

Câu hỏi ôn tập

- Trình bày mục đích của việc lấy mẫu và bảo quản mẫu đất?
- Các yếu tố nào có thể gây ảnh hưởng đến quá trình lấy mẫu và bảo quản mẫu đất?
- Phân loại mẫu đất và phương pháp lấy mẫu tương ứng?
- Tại sao trong một số trường hợp lấy mẫu đất phải lấy kèm mẫu nước, hoặc mẫu khí?

Tài liệu tham khảo

- Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5297:1995 về Chất lượng đất - lấy mẫu - yêu cầu chung.
- TCVN 6857:2000 (ISO 11259) về Chất lượng đất - Phương pháp đơn giản để mô tả đất.
- Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5960:1995 về Chất lượng đất - Lấy mẫu - Hướng dẫn về thu thập, vận chuyển và lưu giữ mẫu đất để đánh giá các quá trình hoạt động của vi sinh vật hiệu khí tại phòng thí nghiệm.
- Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 7538-1:2006 (ISO 10381-1:2002) về Chất lượng đất - Lấy mẫu - Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.

5. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 7538-2:2005 (ISO 10381-2:2002) về Chất lượng đất - Lấy mẫu - Phần 2: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu do Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.
6. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 7538-3:2005 (ISO 10381-3:2001) về Chất lượng đất - Lấy mẫu - Phần 3: Hướng dẫn an toàn do Bộ Khoa học và Công nghệ ban hành.
7. Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 7538-4:2007 (ISO 10381-4:2003) về Chất lượng đất - Lấy mẫu - Phần 4: Hướng dẫn quy trình điều tra các vùng tự nhiên, bán tự nhiên và vùng canh tác.
8. Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 7538-5:2007 (ISO 10381-5: 2005) về Chất lượng đất - Lấy mẫu - Phần 5: Hướng dẫn quy trình điều tra các vùng đô thị và vùng công nghiệp liên quan đến nhiễm bẩn đất.
9. Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 7538-6:2010 (ISO 10381-6:2009) về Chất lượng đất - Lấy mẫu - Phần 6: Hướng dẫn về thu thập, xử lý và bảo quản mẫu đất ở điều kiện hiếu khí để đánh giá các quá trình hoạt động, sinh khôi và tính đa dạng của vi sinh vật trong phòng thí nghiệm.

Bài 9

XÁC ĐỊNH pH, HÀM LƯỢNG Al³⁺ VÀ H⁺ TRAO ĐỔI TRONG MẪU ĐẤT

1. Mục đích

- Hiểu được ý nghĩa của thông số pH trong môi trường đất.
- Nắm được các kỹ năng cơ bản xác định chỉ tiêu pH của mẫu đất.

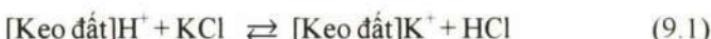
2. Cơ sở lý thuyết

pH của đất là một trong các chỉ số quan trọng có ảnh hưởng rất lớn tới hoạt động của vi sinh vật, khả năng hòa tan của các chất dinh dưỡng hoặc trong một số trường hợp là các chất ô nhiễm khác. Tuỳ thuộc vào giá trị pH của môi trường đất mà người ta phân chia thành đất có tính axit, trung tính hoặc kiềm.

Độ pH của đất được tạo ra bởi ion H⁺ hoạt động trong dịch đất.

pH được tính theo công thức: $pH = -\log[H^+]$. Trong đó nồng độ [H⁺] có đơn vị là mol/L.

Có 2 khái niệm pH, đó là pH hoạt tính và pH trao đổi. Các ion H⁺ tự do được tạo ra do sự phân ly trực tiếp của các nhóm chức axit bị hấp phụ trên bề mặt của hạt keo đất sẽ quyết định độ pH hoạt tính. Còn độ pH trao đổi phụ thuộc vào ion H⁺ và Al³⁺ hấp phụ trên bề mặt của hạt keo đất. Các ion có tính axit này có thể được đẩy vào dịch đất thông qua phản ứng trao đổi với một muối trung tính như KCl, tạo nên tính axit hay còn gọi là độ chua của đất (phương trình 9.1 - 9.3). Vì vậy, pH trao đổi thường thấp hơn pH hoạt tính.



Để xác định pH hoạt tính người ta sử dụng nước làm dung dịch trộn với đất, giá trị này hay được gọi là pH-H₂O. Còn pH trao đổi là giá trị đo được khi sử dụng một dung dịch muối trung tính (phổ biến nhất là KCl) trộn với đất, giá trị này còn được gọi là pH-KCl.

pH của môi trường đất thường nằm trong khoảng từ 3 đến 9. Người ta phân chia các loại đất theo thang đo pH của môi trường đất như sau:

pH	< 5	5,5	6,0	6,5 - 7,5	7,5 - 8,5	> 8,5
Phân loại đất	Có tính axit mạnh	Có tính axit trung bình	Có tính axit nhẹ	Trung tính	Có tính kiềm trung bình	Có tính kiềm mạnh

Bài thực tập này yêu cầu xác định giá trị pH-H₂O và pH-KCl của môi trường đất. Sau đó, tiến hành xác định hàm lượng Al³⁺ và H⁺ trao đổi đối với các mẫu đất có pH < 5,5 sử dụng dung dịch lọc thu được trong thí nghiệm xác định pH-KCl.

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất: KCl, NaOH, HCl, NaF, phenolphthalein, nước cất hai lần.

- Dung dịch KCl 1M: Cân chính xác 7,456 g muối KCl bằng cân phân tích. Dùng nước cất hai lần hòa tan lượng muối đã cân trong cốc thuỷ tinh. Sau đó, chuyển dung dịch trong cốc thuỷ tinh vào bình định mức 100 mL và định mức tới vạch.

- Dung dịch HCl 0,01M: Pha loãng 0,83 mL axit HCl đậm đặc ($d = 1,19 \text{ g/mL}$) trong nước, sau đó pha loãng bằng nước cất tới vạch 1000 mL. Dung dịch này phải được chuẩn hóa bằng borat theo phản ứng sau:



- Dung dịch NaOH 0,01M: Cân chính xác 0,4 g NaOH bằng cân phân tích. Dùng nước cất hai lần hoà tan lượng muối đã cân trong cốc thuỷ tinh. Sau đó, chuyển dung dịch trong cốc thuỷ tinh vào bình định mức 1000 mL và định mức tới vạch. Dung dịch này phải được chuẩn hóa bằng dung dịch HCl 0,01M ở trên. Nồng độ của dung dịch phải được kiểm tra ít nhất hàng tuần.

Dụng cụ:

- Bình định mức dung tích 100 mL, 1000 mL;
- Ống nhựa 50 mL;



- Ống đong 50 mL;
- Bình nón 100 mL;
- Rây kích thước lỗ 2 mm;

Thiết bị:

- Máy đo pH;
- Cân phân tích có độ chính xác $\pm 0,0001$ g;
- Cân kỹ thuật có độ chính xác $\pm 0,01$ g;
- Máy lắc ngang.

3.2. Quy trình thực nghiệm

- Trong khuôn khổ bài thực tập, tiến hành xác định giá trị pH-H₂O và pH-KCl của 7 mẫu đất; bao gồm 4 mẫu đất được lấy từ các nhóm

đất phô biến ở Việt Nam, từ các vùng có đặc điểm địa đới khác nhau: đất feralit đỏ vàng, đất đỏ badan (từ vùng trung du và miền núi), đất phù sa (từ khu vực trầm tích bồi tụ phù sa sông/biển), đất đá vôi (từ khu vực cao nguyên và núi đá vôi) và 4 mẫu được lấy dựa trên phân loại đất theo mục đích sử dụng: đất trồng lúa, đất trồng màu, đất trồng cây lâu năm, đất rừng.

- Chuẩn bị mẫu đất: Mẫu đất cần được loại bỏ các thành phần có kích thước thô như sỏi đá, rễ cây, cành cây..., sau đó đem phơi khô ngoài không khí, trộn đều để đồng nhất mẫu, rây qua rây có kích thước 2 mm, rồi bảo quản trong lọ nhựa.

- Chuẩn bị máy đo pH: Bật máy đo pH, để ổn định trong vòng 30 phút trước khi sử dụng. Sau đó, hiệu chuẩn lại máy bằng dung dịch pH chuẩn có giá trị 6,86 và 4,01.

- Xác định pH-H₂O: Sử dụng cân kỹ thuật, cân 5,00 g đất mỗi loại chuyển vào 8 ống nhựa 50 mL. Dùng ống đong thêm 25 mL nước cất vào mỗi ống chứa mẫu đất, lắc đều trên máy lắc ngang với tốc độ khuấy 120 rpm trong vòng 1 giờ, để yên khoảng 15 phút. Sau đó, đem đo giá trị pH của hỗn hợp nước - đất. Mỗi mẫu đo lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình.

- Xác định pH-KCl: Sử dụng cân kỹ thuật, cân 5,00 g đất mỗi loại chuyển vào 8 ống nhựa 50 mL. Dùng ống đong thêm 25 mL dung dịch KCl 1M vào mỗi ống chứa mẫu đất, lắc đều trên máy lắc ngang với tốc độ khuấy 120 rpm trong vòng 1 giờ, để yên khoảng 15 phút. Sau đó, đem đo giá trị pH của hỗn hợp nước - đất. Mỗi mẫu đo lặp lại 3 lần, lấy kết quả trung bình.

- Xác định hàm lượng H⁺ và Al³⁺ trao đổi: Sau khi xác định xong giá trị pH-KCl, đối với những mẫu đất có pH < 5,5 ta tiếp tục tiến hành xác định hàm lượng H⁺ và Al³⁺ trao đổi. Dịch đất thu được sau khi lắc với dung dịch KCl 1M trong thí nghiệm xác định pH-KCl ở trên được li tâm tại 1000 rpm trong vòng 10 phút, lọc qua giấy lọc băng xanh và được sử dụng xác định hàm lượng H⁺ và Al³⁺ trao đổi.

Dùng pipet hút 10 mL dịch lọc ở trên vào bình nón 100 mL, thêm 3 giọt chỉ thị phenolphalein, chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,01M cho đến khi dung dịch chuyển từ không màu sang màu hồng. Khi đó, trong bình đã xảy ra phản ứng:



Ghi lại thể tích NaOH 0,01M đã sử dụng (V_1). Tiếp tục thêm vào bình nón 5 mL dung dịch NaF 4%. Khi đó, trong bình xảy ra phản ứng sau:



Sau đó, hỗn hợp được chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0,01M cho đến khi màu hồng của dung dịch biến mất. Khi đó, NaOH tạo ra trong phản ứng (9.6) sẽ được trung hoà bởi dung dịch HCl theo phản ứng (9.7). Ghi lại thể tích dung dịch HCl 0,01 M đã sử dụng (V_2).



4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

Hàm lượng Al³⁺ và H⁺ trao đổi được tính theo công thức sau:

$$\text{Al (cmol(+)/kg)} = \frac{0,01 \times V_2 \times 25 \times 10^2}{10 \times 5} \quad (9.8)$$

$$\text{H (cmol(+)/kg)} = \frac{0,01 \times (V_1 - V_2) \times 25 \times 10^2}{10 \times 5} \quad (9.9)$$

Sinh viên tính toán giá trị pH-H₂O và pH-KCl, lấy giá trị trung bình sau 3 lần đo lặp lại. Tính toán hàm lượng Al³⁺ và H⁺ trao đổi. Sau đó, đưa ra đánh giá, nhận xét kết quả thu được.

Câu hỏi ôn tập

1. Khái niệm độ pH, phân biệt khái niệm pH hoạt tính và pH trao đổi?
2. Ý nghĩa của việc đánh giá thông số pH, hàm lượng Al^{3+} và H^+ trao đổi của mẫu đất?
3. Nguyên tắc của phương pháp xác định?
4. Phân loại đất dựa trên giá trị pH của mẫu đất?

Tài liệu tham khảo

1. Lê Văn Khoa, Nguyễn Xuân Cự, Lê Đức, Trần Khắc Hiệp, Trần Cầm Vân. *Đất và Môi trường*, NXB Giáo dục Việt Nam, 2003.
2. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5979:1995 về Chất lượng đất – xác định pH.
3. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6647:2007 về Chất lượng đất - xử lý sơ bộ để phân tích lý - hoá.
4. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 8886:2011 về Chất lượng đất – xác định độ chua trao đổi trong phần chiết Bari Clorua.

Bài 10

XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG PHOTPHO DỄ TIÊU TRONG ĐẤT

1. Mục đích

- Hiểu được ý nghĩa của nguyên tố đa lượng photpho và thành phần photpho dễ tiêu trong môi trường đất.
- Nắm được nguyên lý và các kỹ năng cơ bản xác định hàm lượng photpho dễ tiêu của mẫu đất.

2. Cơ sở lý thuyết

Photpho là nguyên tố đa lượng quan trọng trong môi trường đất, cần thiết cho sự sinh trưởng và phát triển của cây trồng. Hàm lượng photpho tổng số của đất phụ thuộc vào nhiều yếu tố, trước hết là đá mẹ. Các loại đất khác nhau có hàm lượng photpho tổng số khác nhau: đất đồng bằng hàm lượng này dao động từ 0,02 - 0,12%; đất miền núi, trung du dao động từ 0,05 - 0,06%. Tuy nhiên, khác với nitơ, photpho trong đất thường tồn tại ở dạng cố định (trong liên kết với mạng lưới tinh thể, các khoáng vật của Fe, Al, Ca, các chất hữu cơ). Một lượng rất nhỏ photpho, chiếm tỷ lệ 1 - 2% lượng tổng số là ở dạng linh động hay còn gọi là photpho dễ tiêu. Hàm lượng photpho dễ tiêu trong môi trường đất là phần photpho trong đất mà cây trồng có thể hấp thu được. Lượng photpho dễ tiêu bao gồm dạng trao đổi và dạng hòa tan.

Để tách chiết photpho dễ tiêu từ đất, có rất nhiều loại dung dịch chiết khác nhau có thể được sử dụng. Tuỳ thuộc vào mục đích nghiên cứu và đặc tính của đất mà ta lựa chọn loại dung dịch chiết phù hợp. Chúng ta có thể sử dụng nước làm dung dịch chiết để xác định hàm lượng photpho hòa tan trong nước. Đối với các loại đất đá vôi, đất có

tính kiềm hoặc đất trung tính có chứa canxi photphat, thì ta áp dụng phương pháp Olsen với dung dịch chiết là dung dịch natri hydrocacbonat (NaHCO_3) tại pH 8,5.

Theo phương pháp Olsen, dung dịch natri hydrocacbonat 0,5 mol/l (pH = 8,5) được sử dụng để chiết thành phần ortho-photphat ($\text{PO}_4\text{-P}$), là hàm lượng photpho dễ tiêu trong đất ra dung dịch. Khi dung dịch có chứa photphat được cho tác dụng với một lượng dư dung dịch amoni molipdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$), thì các ion photphat sẽ kết hợp với các ion molipdat trong môi trường axit tạo thành axit photpho molipdic. Dung dịch axit photpho molipdic sau đó sẽ bị khử bởi chất khử là axit ascorbic tạo thành dung dịch Molipden màu xanh. Cường độ màu xanh của dung dịch sẽ tỉ lệ với nồng độ photphat trong dung dịch. Xác định hàm lượng photpho trong dịch chiết bằng phương pháp đo màu.

3. Thực nghiệm

3.1. *Hoá chất, dụng cụ và thiết bị*

Hoá chất: Natri hydrocacbonat (NaHCO_3); axit clohydric (HCl) 37%; axit sunfuric (H_2SO_4 , d = 1,84); Amoni molipdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); Kali antimoan tactrat ($\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$); Axit ascorbic ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$); Kali dihydrophosphat (KH_2PO_4); Natri hydroxyt (NaOH); methyl da cam.

- Dung dịch natri hydroxyt (NaOH) 1M: Hòa tan 4,0 g natri hydroxyt trong nước, lắc đều, để nguội và thêm nước đến vạch mức 100 mL.

- Dung dịch natri hydrocacbonat (NaHCO_3) 0,5 M (pH = 8,5): Hòa tan 42 g natri hydrocacbonat trong khoảng 900 mL nước vào bình định mức dung tích 1000 mL. Điều chỉnh độ pH của dung dịch đến 8,5 bằng cách thêm dung dịch NaOH 1 M, sau đó thêm nước đến 1000 mL, lắc đều. Dung dịch cần phải có nồng độ NaHCO_3 nằm trong khoảng từ 0,45 mol/L đến 0,55 mol/L.

- Dung dịch axit sunfuric (H_2SO_4) 4 M: Thêm từ từ 56 mL axit sunfuric vào khoảng 150 mL nước cất trong bình định mức dung

tích 250 mL và lắc đều. Sau khi để nguội, thêm nước đến 250 mL rồi lắc đều.

- Dung dịch amoni molipdat 4%: Hòa tan 4 g amoni molipdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) vào nước trong bình định mức dung tích 100 mL. Thêm nước đến 100 mL và lắc đều.

- Dung dịch kali antimoan tactrat ($\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) 0,275%: Hòa tan 0,275 g kali antimoan tactrat vào nước trong bình định mức dung tích 100 mL. Thêm nước đến 100 mL và lắc đều.

- Dung dịch axit ascorbic 1,75%: Hòa tan 1,75 g axit ascorbic trong nước và thêm nước đến vạch mức 100 mL.

- Hỗn hợp tạo màu: Cho vào bình nhựa dung tích 500 mL, lắc đều sau mỗi lần thêm:

- ✓ 50 mL dung dịch axit sunfuric 4 M
- ✓ 15 mL dung dịch amoni molipdat 4%
- ✓ 30 mL dung dịch axit ascorbic 1,75%
- ✓ 5 mL dung dịch kali antimoan tactrat 0,275%
- ✓ 200 mL nước

Chuẩn bị dung dịch dùng trong ngày.

- Dung dịch photphat 1000 mg P/L: Cân chính xác 4,3936 g kali dihydro photphat KH_2PO_4 đã sấy khô trong tủ sấy ở 105°C trong 2 giờ, hòa tan vào 500 mL nước. Thêm 25 mL dung dịch axit sunfuric 4 M và thêm nước đến vạch định mức 1000 mL. Lắc đều dung dịch.

- Dung dịch photphat 100 mg P/L pha từ dung dịch photphat 1000 mg P/L: Lấy 100 mL dung dịch photphat 1000 mg P/L cho vào bình định mức dung tích 1000 mL. Thêm nước đến vạch mức 1000 mL và lắc đều.

- Dung dịch photphat chuẩn 10 mg P/L: Lấy 5 mL dung dịch photphat 100 mg P/L cho vào bình định mức 500 mL. Định mức bằng dung dịch natri hydrocacbonat 0,5 M ($\text{pH} = 8,5$).

- Dung dịch methyl da cam 0,05%: Hòa tan 0,05 g methyl da cam trong khoảng 70 mL nước. Thêm nước đến 100 mL và lắc đều.

Dụng cụ:

- Bình tam giác dung tích 100 mL, 250 mL;
- Bình định mức dung tích 25 mL, 50 mL, 100 mL, 1000 mL;
- Phễu lọc có đường kính từ 6 cm đến 10 cm;
- Pipet dung tích 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL;
- Cốc chịu nhiệt dung tích 500 mL, 1000 mL;
- Giấy lọc băng xanh.

Thiết bị:

- Cân phân tích có độ chính xác đến $\pm 0,0001$ g;
- Cân kỹ thuật có độ chính xác đến $\pm 0,01$ g;
- Máy lắc;
- Máy quang phổ UV-Vis.

3.2. Quy trình thực nghiệm

- Chuẩn bị mẫu đất: Mẫu đất cần được loại bỏ các thành phần có kích thước thô như sỏi đá, rễ cây, cành cây..., sau đó đem phơi khô ngoài không khí, rây qua rây có kích thước 2 mm, trộn đều để đồng nhất mẫu, rồi bảo quản trong lọ nhựa.

- Chuẩn bị dãy chuẩn: Chuẩn bị 7 bình định mức dung tích 50 mL có đánh số thứ tự từ 0 đến 6. Dùng pipet lần lượt hút dung dịch photphat chuẩn 10 mg P/L vào các bình theo thể tích ghi trong bảng sau, sau đó định mức bằng dung dịch NaHCO₃ 0,5 M (pH = 8,5).

Bảng 10. Xây dựng đường chuẩn Photpho

Số thứ tự	0	1	2	3	4	5	6
Thể tích dung dịch Photpho 10 mg/L (mL)	0	1	2	4	6	8	10
Nồng độ P (mg/L)	0	0,20	0,40	0,80	1,20	1,60	2,00

- Quy trình chiết mẫu: Dùng cân kỹ thuật cân 5,0 g mẫu đất, cho vào bình tam giác có dung tích 250 mL. Thêm 100 mL dung dịch NaHCO_3 0,5M ($\text{pH} = 8,5$). Lắc trong 30 phút và lọc qua giấy lọc vào cốc sạch, khô. Nếu dịch lọc đục thì thêm vào khoảng 0,5 g than hoạt tính, lắc trong 30 phút, lọc đến khi thu được dịch lọc trong.

- Tạo màu Dùng pipet hút 10 mL dịch lọc ở trên, dãy chuẩn và mẫu trắng cho vào các bình định mức dung tích 25 mL. Thêm 3 giọt chỉ thị methyl đacam. Dùng axit sunfuric 4 M để điều chỉnh môi trường đến pH khoảng 4 (khi màu dung dịch chuyển sang màu đỏ da cam). Thêm từ từ 4 mL hỗn hợp tạo màu và lắc tròn. Để yên trong 1 giờ cho màu phát triển tối đa. Đo màu của dung dịch trên máy so màu tại bước sóng 882 nm.

- Lập đường chuẩn: Trục hoành biểu diễn nồng độ của các dung dịch trong dãy chuẩn (mg/L), trục tung biểu diễn mật độ quang tương ứng đo được. Xác định tọa độ từng mẫu chuẩn và vẽ đường chuẩn.

4. Tính toán và định giá kết quả thực nghiệm

Hàm lượng photpho dễ tiêu (tính theo mg P/kg) trong đất được tính theo công thức sau:

$$\text{P (mg/kg)} = \frac{(a-b) \times V \times f \times k}{m}$$

Trong đó

a là nồng độ photpho trong dung dịch xác định, tính bằng miligam trên lít (mg/L);

b là nồng độ photpho trong dung dịch mẫu trắng, tính bằng miligam trên lít (mg/L);

V là toàn bộ thể tích dung dịch chiết mẫu, tính bằng mililit (mL);

f là hệ số pia loāng của dung dịch mẫu;

m là khối lượng mẫu, tính bằng gam (g);

k là hệ số chuyển thành đất khô tuyệt đối.

Câu hỏi ôn tập

1. Khái niệm và ý nghĩa của nguyên tố đa lượng photpho; thành phần photpho dễ tiêu trong môi trường đất?
2. Nguyên tắc của phương pháp Olsen xác định hàm lượng photpho dễ tiêu trong đất? Phạm vi áp dụng của phương pháp này?
3. Một số loại dung dịch chiết sử dụng để xác định hàm lượng photpho dễ tiêu? Cách lựa chọn loại dung dịch chiết phù hợp?

Tài liệu tham khảo

1. Lê Văn Khoa, Nguyễn Xuân Cự, Lê Đức, Trần Khắc Hiệp, Trần Cầm Vân. *Đất và Môi trường*, NXB Giáo dục Việt Nam, 2003.
2. Olsen, S. R., C. V. Cole, F. S. Watanabe and L. A. Dean. 1954. Estimation of Available Phosphorus in Soils by Extraction with Sodium Bicarbonate. Circular, Vol 939, p19. Washington, DC: US Department of Agriculture.
3. Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6647:2007 về chất lượng đất - xử lý sơ bộ để phân tích lý - hoá.

Bài 11

TÁCH, PHÂN LOẠI VÀ ĐÁNH GIÁ THÀNH PHẦN CHẤT THẢI RẮN SINH HOẠT

1. Mục đích

Sinh viên nhận biết và phân biệt được thành phần và đặc điểm của chất thải rắn sinh hoạt từ đó thực hành và nâng cao kỹ năng phân loại cũng như biết cách đánh giá tiềm năng, rủi ro và các đặc điểm kinh tế xã hội liên quan đến chất thải rắn sinh hoạt.

2. Cơ sở lý thuyết

Việc tách và phân loại chất thải rắn sinh hoạt dựa trên sự khác nhau về tính chất của các thành phần trong chất thải rắn sinh hoạt như: kích cỡ, trọng lượng, độ ẩm, hình dạng, màu sắc, từ tính v.v. Các thành phần này là liên tục biến động, tùy thuộc nhiều yếu tố ví dụ sự phát triển dân số, sự tăng trưởng kinh tế và chất lượng cuộc sống, sự thay đổi về thời tiết, khí hậu, địa điểm và thời điểm lấy mẫu v.v. [2]. Việc đánh giá đặc điểm, thành phần chất thải rắn sinh hoạt cho phép định hướng phương án quản lý và xử lý hợp lý.

3. Thực nghiệm

3.1. Dụng cụ, thiết bị

- 2 bộ thiết bị sàng rác bằng kim loại không rỉ có đường kính 40 mm và 10 mm, kích thước mỗi loại 1m x 2m;
- Cân số loại 100 kg, 10 kg, và 1 kg; 15 xô chứa rác loại 10 L, 1 xeng xúc rác bằng kim loại và 2 hót rác bằng nhựa;

- Tủ sấy để xác định hàm lượng nước ở nhiệt độ 105°C. Lò đốt xác định hàm lượng chất rắn thải thoát ở 550°C. Khay to và bát sứ chịu nhiệt đến nhiệt độ 700°C;
- Bình hút âm chân không;
- Găng tay cao su dày, khẩu trang dùng 1 lần; dung dịch tiệt trùng;
- Sinh viên tự trang bị áo bảo hộ và giày kín chân.

3.2. Quy trình thực nghiệm

3.2.1. Chuẩn bị mẫu rác

Mẫu thí nghiệm là hỗn hợp chất thải rắn sinh hoạt, có thể tích 1 – 2 m³, tùy theo diện tích địa lý khu vực thu gom và mục tiêu nghiên cứu. Sinh viên có thể tự chuẩn bị mẫu rác, quan sát và mô tả về khu vực lấy mẫu rác.

3.2.2. Quy trình phân loại rác

Rác sẽ được phân loại qua hệ thống sàng có đường kính mắt sàng loại 40 mm và 10 mm kết hợp với phân loại bằng tay.



Hình 22. Hình ảnh phân loại rác sinh hoạt trên hệ thống sàng 40 mm và 10 mm

Thực hiện tách hỗn hợp chất thải rắn bằng cách đưa rác lên hệ thống sàng rác. Cầm 4 góc sàng rung nhẹ hoặc lấy que gẩy rác để những rác có kích thước nhỏ hơn 40 mm lọt qua mặt sàng. Sau khi phân loại qua hệ thống sàng này, ta thu được 3 loại rác có kích thước như sau: loại rác có kích thước lớn hơn 40 mm, loại rác có kích thước từ 10 mm – 40 mm, loại rác có kích thước nhỏ hơn 10 mm.



Hình 23. Rác sau khi tách và phân loại được cân xác định khối lượng

Những loại rác còn lại trên mặt sàng có đường kính mặt sàng 40 mm là thành phần rác có kích thước lớn hơn 40 mm. Tiến hành phân loại bằng tay thành các loại rác khác nhau như thống kê ở Bảng 11.

Thực hiện động tác sàng rác tương tự đối với loại rác lọt xuống sàng có đường kính mặt sàng 10 mm. Loại rác còn lại sau khi sàng là thành phần rác có kích thước từ 10 mm đến 40 mm thì tiến hành tiếp tục phân loại bằng tay thành rác hữu cơ dễ phân hủy và rác vô cơ.

Loại rác lọt qua sàng có đường kính mặt sàng 10 mm là thành phần rác có kích thước nhỏ hơn 10 mm thì không cần phân loại vì đa số là thành phần hữu cơ.

Sau khi sàng rác và phân loại bằng tay, mỗi thành phần rác được đặt vào 1 xô ghi rõ tên và kích thước rác. Cân các thành phần rác và thống kê như ghi ở Bảng 11.

Chú ý: Trừ trọng lượng của xô chứa rác.

Bảng 11. Các thành phần rác sau phân loại

Chất thải rắn sinh hoạt	Trọng lượng	Phần trăm	Hàm lượng nước	Hàm lượng chất rắn dễ bay hơi
	kg	%	%	%
Lớn hơn 40 mm				
Hữu cơ dễ phân hủy				
Nhựa	Giấy, túi bóng			
	Loại khác			
Giấy và bìa				
Giấy lau chùi & băng vệ sinh				
Thủy tinh				
Vải, giẻ				
Composite				
Gỗ				
Rác điện tử				
Kim loại				
Loại rác khác				
Từ 10 – 40 mm				
Hữu cơ dễ phân hủy				
Vô cơ				
Nhỏ hơn 10 mm				
Tổng				

3.2.3. Xác định hàm lượng nước và hàm lượng chất rắn dễ bay hơi

Hàm lượng nước và hàm lượng chất rắn dễ bay hơi được xác định cho tất cả các mẫu rác hữu cơ dễ phân hủy và mẫu giấy có kích thước lớn hơn 40 mm.

- **Chuẩn bị mẫu:** Mẫu cần phải được đồng nhất trước khi xác định bằng cách trộn đều mẫu và lấy mẫu theo phương pháp chia 4: Tiến hành san bằng mẫu thành hình vuông, chia mẫu theo 2 đường chéo để được 4 phần bằng nhau. Lấy 2 phần đối diện và trộn đều. Làm lại thao tác chia 4 cho đến khi thu được lượng vừa đủ để dùng trong thực nghiệm.

- Xác định hàm lượng nước

Sấy khay nhôm chứa mẫu tại nhiệt độ 105°C trong 1 giờ, sau đó để nguội và bảo quản trong bình hút ẩm. Cân mẫu trong dụng cụ chứa mẫu trước khi cho vào tủ sấy. Đặt mẫu vào tủ sấy tại nhiệt độ 105°C cho đến khi khối lượng không đổi (thường trong 24 giờ). Sau đó, lấy mẫu ra, để nguội và bảo quản trong bình hút ẩm. Sau đó tiến hành cân mẫu đã sấy.

Hàm lượng nước (WC %) được xác định theo công thức sau:

$$WC (\%) = \frac{B - C}{B - A} * 100$$

Trong đó:

WC: Hàm lượng nước [%];

A: Khối lượng của dụng cụ chứa mẫu [g];

B: Khối lượng của mẫu có rác trước khi sấy [g];

C: Khối lượng của mẫu có rác sau khi sấy [g].

Ghi chú: WC là viết tắt của “Water content” là Hàm lượng nước.

- Xác định hàm lượng chất rắn dễ bay hơi [1]

Nung chén sứ tại nhiệt độ 550°C trong 1 giờ, để nguội và bảo quản trong bình hút ẩm. Sau đó tiến hành nung mẫu sau khi xác định hàm lượng nước tại nhiệt độ 550°C trong 1 giờ bằng lò nung. Sau đó, để nguội và bảo quản mẫu trong bình hút ẩm.

Cân mẫu và xác định hàm lượng chất rắn dễ bay hơi (% chất khô) theo công thức sau:

$$VS (\%) = \frac{C - D}{C - A} * 100$$

Trong đó:

VS: Hàm lượng chất rắn dễ bay hơi (% chất khô tại nhiệt độ 105°C);

A: Khối lượng của dụng cụ chứa mẫu [g];

C: Khối lượng của mẫu có rác trước khi nung [g];

D: Khối lượng của mẫu có rác sau khi nung [g].

Chú ý: VS là viết tắt của “Volatile Solids” là Hàm lượng chất rắn dễ bay hơi.

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

Từ kết quả tính toán thành phần rác sau khi phân loại, hãy đánh giá đặc điểm của mẫu rác thải sinh hoạt đã thu gom. Nêu các yếu tố ảnh hưởng đến thành phần rác thải, đề xuất phương án xử lý với đối tượng rác thải tiền hành thực nghiệm.

Câu hỏi ôn tập

1. Tại sao cần tách và phân loại chất thải rắn sinh hoạt? Hãy đánh giá tinh hình tách và phân loại chất thải rắn sinh hoạt tại Việt Nam?
2. Đặc điểm chất thải rắn sinh hoạt được đánh giá qua các thông số nào? Nêu ý nghĩa của việc đánh giá đặc điểm chất thải rắn sinh hoạt qua các thông số đó.
3. Tùy thuộc vào đặc điểm chất thải rắn sinh hoạt, các phương pháp xử lý nào được áp dụng?

Tài liệu tham khảo

1. APHA 2540 G (23rd edition): Total, Fixed, and Volatile Solids in Solid and Semisolid Samples.
2. Bernd Bilitewski - Georg Hardtle and Klaus Marek, Waste Management, Springer, 1994.
3. Tài liệu thực tập phân loại rác thải của Khóa cao học 1 (2005 – 2007): “Quản lý chất thải và Xử lý vùng ô nhiễm” giữa Trường Đại học Khoa học Tự nhiên và Trường Đại học Kỹ thuật Dresden.

Bài 12

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG PHÂN BỐ VÀ VẬN CHUYỂN CÁC CHẤT Ô NHIỄM GIỮA CÁC PHA TRONG MÔI TRƯỜNG

1. Mục đích

Nhiều chất ô nhiễm bị phân tán vào môi trường thông qua quá trình chuyển khói. Ví dụ xăng dầu từ bể chứa ngầm có thể đi vào trong hệ thống nước ngầm ở xung quanh. Các hợp chất có trong xăng sẽ bị hòa tan vào nước ngầm và có khả năng gây ô nhiễm nguồn nước ngầm. Độ hòa tan của xăng dầu cùng với mức độ hấp thụ lên các bề mặt khoáng chất sẽ quyết định các biện pháp cần thiết để làm sạch [1].

Mục tiêu của thí nghiệm này là: a) Cung cấp các khái niệm phân bố pha và khả năng vận chuyển của chúng trong nước và b) Định lượng ảnh hưởng của quá trình hấp thụ đối với tốc độ di chuyển. Ba chất loại chất lỏng không tan trong nước (nonaqueous phase liquid - NAPL) với các đặc tính kỳ nước khác nhau sẽ được trộn với nước và sau đó nước bị ô nhiễm sẽ được đưa qua cát để quan sát khả năng phân bố. Sự phân bố được quan sát và được sử dụng để đánh giá sự khác nhau giữa cấu trúc phân tử của ba pha hữu cơ (NAPLs).

2. Cơ sở lý thuyết

Ô nhiễm nước ngầm ở Hoa Kỳ là kết quả của việc ô nhiễm các chất hữu cơ trong đất. Các pha hữu cơ, thường được xem là "không tan" trong nước [2]. Việc phân tách các chất gây ô nhiễm từ pha hữu cơ trong nước ngầm và đất là một vấn đề thu hút nhiều sự quan tâm.

Cân bằng hòa tan của dung môi NAPL và sự phân tách của dung dịch với cát được xem xét trong môi trường phòng thí nghiệm. Đối

với nhiều loại pha hữu cơ, cân bằng giữa phân tách của chất tan trong môi trường có thể được biểu thị bởi các mối quan hệ tuyến tính theo nồng độ của thành phần trong từng pha [2]:

$$\text{Hệ NPAL - nước: } C = C \cdot X \quad (1)$$

$$\text{Hệ đất - nước: } q = K_d C \quad (2)$$

trong đó C là nồng độ (mg/L) của một chất trong pha nước, C^* là độ tan của dung dịch tinh khiết trong nước (mg/L), X là nồng độ phân mol của hợp chất này trong NAPL, q là nồng độ hấp thụ trong đất (mg/kg), và K_d là hệ số phân tán đất/nước (L/kg). Phương trình (1) là định luật Raoult về cân bằng cho chất lỏng - chất lỏng và đã được chứng minh là khá chính xác cho hỗn hợp phức tạp của các pha hữu cơ và thậm chí bao gồm các chất có độ tan thấp [2].

Cả C^* và K_d là các hệ số phân tán mô tả mối quan hệ cân bằng tuyến tính giữa nồng độ các pha. Giá trị của chúng phụ thuộc rất lớn vào cấu trúc phân tử của các hợp chất [3, 4]. Các chất hữu cơ không phân cực là những chất kỵ nước biểu hiện xu hướng giảm độ tan và tăng hệ số phân bố đất - nước khi nguyên tử khỏi tăng lên. Sự xuất hiện của các nhóm chức phân cực, đặc biệt là những nhóm có O, N hoặc S, làm giảm hệ số hoạt động của pha nước, do đó làm tăng đáng kể độ tan trong dung dịch và làm giảm hệ số phân bố đất - nước của các hợp chất hữu cơ.

Sau khi phân tách các hợp chất hữu cơ từ pha hữu cơ sang pha nước, các phân tử gây ô nhiễm này được đưa vào nước ngầm, và gây ô nhiễm các nguồn nước dưới lưu. Sự di chuyển và phân tán là những cơ chế vận chuyển chủ yếu, mặc dù sự hấp thụ các chất hòa tan vào đất đã làm giảm tốc độ vận chuyển. Giả sử ở trạng thái cân bằng giữa các pha rắn và pha lỏng, phương trình vận chuyển chuẩn với đường hấp phụ tuyến tính thể hiện bởi [3]:

$$\frac{dC}{dt} = D_l \frac{d^2C}{dx^2} - V_x \frac{dC}{dx} - \frac{Pb}{n} \cdot K_d \cdot \frac{dC}{dt} \quad [1a]$$

hay $\frac{dC}{dt} = \frac{D_l d^2 C}{R dx^2} - \frac{V_x dC}{R dx}$ [1b]

Trong đó D_l là hệ số tán xạ thủy động theo hướng dọc, v_x là vận tốc trung gian tuyến tính trung bình của pha nước, R là hệ số trễ (*retardation coefficient*) ($R = 1 + \rho_b K_d/n$), n và ρ_b là độ rỗng và mật độ của môi trường xốp, tương ứng. Hệ số chậm R cũng có thể được mô tả như là hệ số giữa vận tốc trung bình của nước (v_x) với vận tốc trung bình của chất tan ($v_{x_{sol}}$):

$$R = \frac{v_x}{v_{x_{sol}}} \quad (3)$$

Chất tan với hệ số trễ ($R \sim 1$) sẽ di động trong nước, có khả năng dẫn đến mức phơi nhiễm cao.

Phản 1: Phân bố pha

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Mỗi nhóm 3 sinh viên (các pha hữu cơ được dùng chung cho 2 nhóm):

- 3 ống nghiệm đựng nước;
- 2 ống nghiệm để không;
- 1 lồng lọc nhỏ chứa thạch anh, cát sạch;
- 1 cốc 50 mL;
- 1 pipet.

3.2. Quy trình thực nghiệm

3.2.1. Độ tan trong nước

Với các NAPLs (benzen, toluen, xylen, gasolin,...)

1) Trên khoảng 2 giọt pha hữu cơ cho một trong các ống nghiệm chứa nước (lặp lại cho hai loại pha hữu cơ khác);

- 2) Đậy nắp và lắc đều trong vài giây;
- 3) Sau khi các pha được phân tách, nhận xét về sự phân bố giữa các pha. Xem xét về thay đổi màu sắc và thể tích của pha hữu cơ đã được thêm vào;

3.2.2. Hấp thụ trong đất

(Chỉ hoàn thành các bước thí nghiệm này cho các chất tan có tách pha đáng kể trong dung dịch nước (tức là giai đoạn dung dịch nước thay đổi màu)).

- 1) Đổ đầy 1/3 bộ lọc bằng cát.
- 2) Chuyển bộ lọc qua ống nghiệm trống nhỏ hơn.
- 3) Dùng pipet để chuyển pha nước từ các ống nghiệm đã được chuẩn bị ở thí nghiệm A vào bộ lọc. Hãy cẩn thận để tránh pha hữu cơ lọt vào trong pipet.
- 4) Tiếp tục đưa dung dịch qua cát vào ống nghiệm để so sánh màu sắc với lúc ban đầu.
- 5) Ghi lại quan sát về những gì đã xảy ra. Xem xét sự thay đổi màu sắc của cả cát lẫn pha nước.
- 6) "Cát đã qua sử dụng" của bộ lọc có thể đổ vào thùng chứa; chất lỏng trong ống nghiệm có thể được xả xuống bồn rửa để bộ lọc và ống nghiệm có thể được tái sử dụng. Trong trường hợp không có bồn rửa trong lớp học, dùng ống nghiệm trống để cho các chất có màu.

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

Chuẩn bị báo cáo tóm tắt kết quả thực nghiệm và trả lời cho các câu hỏi đã đặt ra. Để có được đánh giá cuối cùng về các thí nghiệm đã tiến hành, hãy trả lời các câu hỏi sau:

- 1) So sánh các hiện tượng trong cả hai phần của thí nghiệm. Chúng có phù hợp với từng loại chất tan không?

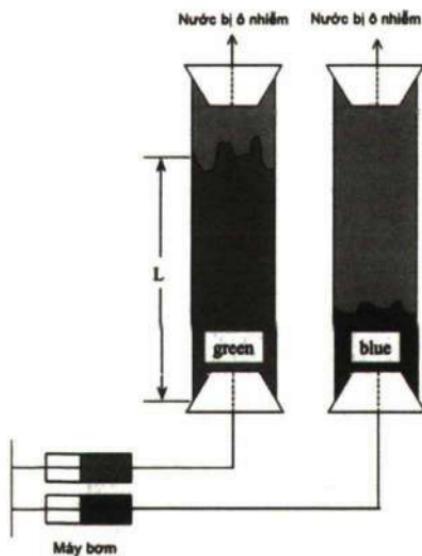
- 2) Mô tả quá trình di động của mỗi pha hữu cơ trong môi trường sau khi đổ.
 - 3) Bình luận về ý nghĩa của thí nghiệm này.

Phần 2: Đánh giá hiệu quả hấp phụ của các chất ô nhiễm khi vân chuyển

5. Thực nghiệm

5.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Sơ đồ thí nghiệm được chuẩn bị như Hình 24.



Hình 24. Sơ đồ thí nghiệm

Các dụng cụ cần có bao gồm:

- Bơm tiêm, hai ống tiêm dung tích 100 mL, hoạt động với tốc độ 0,1 mL/phút.
 - Hai cột Plexiglas (đường kính 3,8 cm x 25 cm chiều dài) được nhồi cát (30 - 40 mesh, $d_{50} = 0,5$ mm). Trước khi bắt đầu thí nghiệm, một lượng nước sạch được bơm qua mỗi cột để loại bỏ không khí.

- Ông nối với bể chứa chất thải.
- Nước ngâm bị ô nhiễm được đánh dấu là "green" và "blue"- mỗi loại thể tích 400 mL.
(Chuẩn bị 400 mL nước có chứa các pha hữu cơ kết hợp với phẩm nhuộm Sudan IV)
- 1 bút đánh dấu màu đen.

5.2. Quy trình thực nghiệm

Tại thời điểm $t = 0$, bơm các dung dịch "ô nhiễm" qua các cột. Tại các khoảng thời gian đã chọn trước, tương tác giữa nước sạch và nước có màu sẽ được đánh dấu trên mỗi cột.

Ghi lại quãng đường di chuyển, L_i , tại các thời điểm, t_i . Thực hiện ít nhất bốn phép đo để nắm bắt được sự di chuyển của chất tan trong môi trường.

Việc ghi chép lại sẽ dừng lại ngay khi một trong các chất tan sẽ đến cuối cột.

6. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

1. Chuẩn bị báo cáo tóm tắt kết quả thực nghiệm dựa trên các câu hỏi.

2. Lập biểu đồ quãng đường di chuyển theo thời gian cho mỗi chất tan.

Xác định hệ số trễ cho các chất tan dựa trên vận tốc nước $v_x = \frac{Q}{A_n}$ đã biết và vị trí đo đã được tô màu. Giả thiết rằng sự di chuyển tuân theo cơ chế vận chuyển, vị trí của nước có màu theo thời gian sẽ được sử dụng để ước lượng vận tốc chất tan. Như vậy, hệ số chậm (phương trình (3)) có thể được xác định lại như sau:

$$R = \frac{v_x}{\frac{L_i}{t_i}} \quad (4)$$

Trong đó: Q là lưu lượng dòng chảy của nước, A là diện tích mặt cắt ngang của cột, và n là độ rỗng. Bằng cách này, hệ số trễ có thể được xác định từ phương trình hồi quy tuyến tính của L_i với t_i , với độ dốc xác định là $\frac{Q}{A.n.R}$.

3. Đánh giá hai chất có khả năng hấp thụ trong đất và thảo luận xem các hiệu ứng hấp thụ sẽ làm thay đổi khả năng di chuyển như thế nào.

4. Trong nhiều trường hợp, dung môi di chuyển với các vận tốc khác nhau ở các vùng khác nhau của cột. Giải thích hiện tượng này.

5. So sánh các kết quả quan sát thấy trong thí nghiệm này với các quan sát của các thí nghiệm trước đó?

Câu hỏi ôn tập

- Phân loại các loại chất lỏng không tan trong nước? Hãy kể tên những loại chất lỏng không tan trong nước phổ biến ở Việt Nam?
- Nguyên tắc của phương pháp đánh giá hiệu quả hấp phụ của các chất lỏng không tan trong nước? Phạm vi áp dụng của phương pháp này?
- Hãy trình bày các phương pháp thường được sử dụng để loại bỏ các chất lỏng không tan trong nước?

Tài liệu tham khảo

- H. Hemond, E. Fechner, Chemical Fate and Transport in the Environment, 3rd Edition, Academic Press, Waltham, MA, 2014
- R.M.Cohen, J.W. Mercer, and J. Matthews, DNAPL Site Evaluation, C.L. Smoley, Boca Raton, 1993.
- L.J. Thibodeaux, Environmental Chemodynamics: Movement of Chemicals in Air, Water, and Soil, 2nd ed., John Wiley, New York, 1996.
- K.Verschueren, Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1983.

Bài 13

XỬ LÝ NƯỚC Ô NHIỄM BẰNG PHƯƠNG PHÁP KEO TỰ

1. Mục đích

- Giúp sinh viên hiểu rõ quá trình xử lý các chất ô nhiễm trong môi trường nước bằng phương pháp keo tự.
- Tính toán liều lượng tối ưu của chất keo tự cho việc loại bỏ các chất lơ lửng hoặc chất màu.
- Đánh giá tốc độ hình thành các bông keo và lắng đọng.

2. Cơ sở lý thuyết

Quá trình keo tụ và tạo bông là một phần quan trọng trong hệ thống công nghệ xử lý nước và nước thải. Các dạng hạt nhỏ, keo lơ lửng trong nước kết tụ lại bằng các quá trình vật lý và hóa học dẫn đến sự hình thành một cấu trúc lớn hơn có khả năng lắng xuống thông qua các cầu nối.

Đây là những quá trình đầu tiên trong một chuỗi xử lý nước để loại bỏ chất lơ lửng hoặc chất màu. Quá trình hấp phụ dạng ion cũng xảy ra với mức độ khác nhau tùy thuộc vào loại ion có liên quan vào sự có mặt của các chất có thành phần hóa học khác trong nước hoặc nước thải.

Các thí nghiệm đồng tụ hay keo tụ trong phòng thí nghiệm có ý nghĩa quan trọng trong quá trình thiết kế hệ thống xử lý nước hoặc nước thải. Các chất keo tụ như muối nhôm và sắt có thể được sử dụng để tạo kết tủa keo tụ các hạt có thể lắng xuống gồm các kết tủa oxit kim loại ngậm nước và tạp chất. Những thí nghiệm này, được gọi là bình kiểm tra (*Jast test*), được sử dụng rộng rãi để kiểm soát hoạt động

của các nhà xử lý nước và nước thải. Các thí nghiệm keo tụ và tạo bông dùng để xác định liều lượng hóa chất tối ưu cho việc loại bỏ các chất bẩn và chất màu, bao gồm cả khía cạnh như điều chỉnh độ pH, và sự cần thiết bổ sung than hoạt tính hay không?

Thí nghiệm keo tụ và tạo bông cũng có thể được sử dụng kết hợp với các thí nghiệm khác để nghiên cứu quá trình cơ bản như: động học của phản ứng, loại bỏ các lượng vết chất ô nhiễm từ dung dịch nước.

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

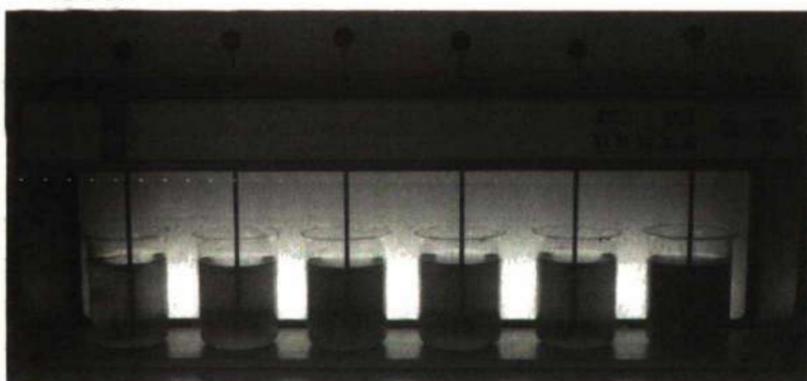
Hóa chất

1. Dung dịch nhôm sunfat, 10 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3/\text{mL}$, 1 lit. Dung dịch sắt sulfat, 10 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{mL}$, 1 lit;
2. H_2SO_4 0,05 M và 0,01 M, mỗi loại 2 lit;
3. NaOH 0,1 M, 1 lit;
4. Natri cacbonat 0,5 M và 0,05 M, mỗi loại 1 lit;
5. Chất chỉ thị: methyl da cam, phenolphthalein;
6. Dung dịch huyền phù bentonite 1000 mg/L, được làm từ nước máy, 100 lit;
7. Mẫu nước có màu nhân tạo (từ trà, cà phê...), pha loãng thành 100 lit;
8. Dung dịch đệm chuẩn;
9. Giấy lọc Whatman;
10. Nước cất.

Thiết bị và dụng cụ

1. Thiết bị khuấy 6 vị trí (thiết bị thử nghiệm Jar test - Hình 25);
2. Sáu cốc loại một lít;
3. Khuấy từ;

4. Máy quang phổ hoặc thiết bị so màu;
 5. Máy đo độ đục (*Turbidimeter*);
 6. Máy đo pH;
 7. Pipet các loại (1, 5, 10 mL) và pipet thể tích 50 mL;
 8. Buret 50 mL;
 9. Ống thủy tinh hoặc ống nhựa;
 10. Đũa khuấy;
 11. Kính hiển vi và các phụ kiện;
 12. Thùng chứa nước (2 thùng) thể tích 100 lít có van nối;
 13. Các cốc nhựa để bô sung chất kết tủa, 10 mL;
 14. 3 chai nhựa có thể tích từ 5 đến 10 lít;
- Cốc các loại kích cỡ lớn nhỏ.**



Hình 25. Thiết bị thử nghiệm Jar

3.2. Quy trình thực nghiệm

A. Xác định nồng độ thích hợp cho keo tự

- Lấy 20 đến 50 lít nước mặt tự nhiên. Phân tích các chỉ số pH, độ đục, độ màu sau khi lọc và độ kiềm. Nhiệt độ nước và nhiệt độ không khí xung quanh. Nếu nước thô là trong suốt và không màu, có thể

thêm cao lanh, montmorillonite, hoặc đất sét, bentonit và chất màu. Độ đục có thể được tăng lên đến khoảng 40 đơn vị độ đục và độ màu cho khoảng 80 đơn vị độ màu.

- Tính lượng kiềm cần thiết để phản ứng với liều lượng tối đa của nhôm hoặc sắt sulfate. Nếu cần làm tăng thêm độ kiềm tự nhiên của các mẫu nước bằng việc bổ sung các Na_2CO_3 0,1N như vậy kiềm sẽ có ít nhất 0,5 meq/l (25 mg/L tương đương như CaCO_3) nếu phản ứng là hoàn toàn. Đo pH.

- Cho khoảng 1 lít vào các cốc trong thiết bị thử nghiệm jar và kiểm tra hoạt động khuấy. Quan sát dung dịch bên trong của cốc. Chuẩn bị dung dịch nhôm hoặc sắt sulfat khi thêm vào mẫu nước sẽ có 10 đến 50 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hoặc FeSO_4 (Cách khác, lọ nhựa vuông 2 lit, 11,5 cm x 11,5 cm x sâu 21 cm, có thể được sử dụng thay cho cốc tròn)

- Bắt đầu khuấy trộn nhanh trong 1 phút tại 100 vòng/phút, thêm các dung dịch keo tụ vào 5 cốc thử nghiệm, để lại một cốc làm mẫu trắng (mẫu trắng không thêm dung dịch keo tụ).

- Ghi lại thời gian khi bắt đầu xuất hiện sự keo tụ. Khi keo tụ hình thành lớn, giảm tốc độ khuấy. Chú ý kích thước và hình dáng của kết tủa keo tụ hình thành.

- Đo độ đục và độ màu của các dung dịch nước trong mỗi lọ bằng cách lấy mẫu ở phía trên hai phút 1 lần, cẩn thận để không bị ảnh hưởng tới sự lắng đọng trong mẫu. Tiếp tục lấy mẫu cho đến khi sự lắng xuống hoàn toàn và xác định mối tương quan của độ đục, hoặc độ màu theo thời gian. Đo độ pH của nước trên bề mặt và độ sâu của bùn.

B. Xác định pH tối ưu

- Lặp lại các thí nghiệm trong bình thí nghiệm (Phần A) sử dụng nồng độ tối ưu tiền hành của sắt sulfat nhưng điều chỉnh mẫu pH đến 6, 7, 8 và 9 với NaOH hoặc axit sulfuric trước khi thêm chất kết tụ.

- Đo pH cuối cùng, độ đục và độ màu của các chất nồi ở mỗi mẫu. Kiểm tra chiều cao của bùn trong cốc thủy tinh.

- Vẽ đồ thị biểu diễn độ đục và độ màu theo pH ban đầu và pH lúc cuối. Chọn pH ban đầu tối ưu dựa trên việc sử dụng các chất kết tủa ở liều lượng tối ưu được xác định trong Phần A.

C. Ảnh hưởng của thời gian và cường độ khuấy trộn

- Chuẩn bị liều lượng (tối ưu) của chất kết tủa giống hệt nhau cho tất cả sáu cốc.
- Khuấy trộn ở tốc độ 30 vòng/phút nhưng thay đổi thời gian: 5, 10, 15, 20, 30 và 45 phút cho sáu cốc tương ứng. Kết thúc khuấy trộn bằng cách cẩn thận nâng cánh khuấy ra khỏi cốc thủy tinh tại thời điểm thích hợp.
- Để lắng 30 phút.
- Đo độ màu, độ đục và pH của dịch trong mỗi cốc.

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

- Sinh viên tự tính toán kết quả. Sau đó, đánh giá và bình luận kết quả thu được dựa trên các tiêu chuẩn môi trường hiện hành
- Chuẩn bị bảng để tạo điều kiện so sánh liều lượng chất kết tủa với kiềm, pH, màu sắc, độ đục và quan sát các thay đổi khác.
- Nhận xét về sự khác biệt giữa đồng tụ với muối sắt và muối nhôm. Xác định pH của mỗi muối dẫn đến sự đồng tụ hiệu quả.

Câu hỏi ôn tập

1. Trình bày nguyên tắc và ứng dụng của quá trình keo tụ trong xử lý nước.
2. Phân tích các yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình keo tụ xử lý các chất ô nhiễm trong nước và nước thải.
3. So sánh ưu nhược điểm của phương pháp keo tụ với các phương pháp hấp phụ, oxi hóa tăng cường và vi sinh trong xử lý nước và nước thải.

Tài liệu tham khảo

1. Susan E. Powers, AEEPS *Environmental Engineering Processes Laboratory Manual*, AEEPS, 2001
2. Frank R. Spellman. *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*, CRC Press LLC, 2003
3. Amirtharajah and Kirk M. Mills, Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation, *Journal (American Water Works Association)*, Vol. 74, No. 4, (1982), pp. 210-216

Bài 14

KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ TĨNH CÁC CHẤT Ô NHIỄM TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

1. Mục đích

- Giúp sinh viên hiểu rõ quá trình hấp phụ các chất ô nhiễm trong môi trường nước trên vật liệu hấp phụ.
- Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ, dung lượng hấp phụ cực đại.

2. Cơ sở lý thuyết

Hấp phụ là quá trình lưu giữ các chất trên bề mặt phân chia giữa hai pha: pha rắn (chất hấp phụ) và pha lỏng hoặc pha khí (chứa chất bị hấp phụ). Chất hấp phụ thường là chất có diện tích bề mặt lớn, trên đó có các trung tâm hoạt động có khả năng giữ các phân tử của chất bị hấp phụ. Chất bị hấp phụ là chất có trong pha lỏng hoặc pha khí có khả năng bị giữ trên bề mặt của chất hấp phụ. Hấp phụ có thể xảy ra theo hai cơ chế: hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

- Hấp phụ vật lý: quá trình hấp phụ xảy ra do lực tương tác giữa các phân tử (lực Van der Waals).

- Hấp phụ hóa học: quá trình hấp phụ xảy ra do sự tạo thành liên kết hóa học giữa các phân tử trên bề mặt chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Khả năng hấp phụ của một chất hấp phụ đối với một chất bị hấp phụ nào đó phụ thuộc vào nhiều yếu tố như bản chất, cấu tạo của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, pH, nồng độ của chất bị hấp phụ trong dung dịch... Để đánh giá khả năng hấp phụ của một chất hấp phụ đối

với một chất bị hấp phụ người ta thường sử dụng các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt.

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

$$q = q_{\max}(bC / 1 + bC)$$

hoặc:

$$\frac{C}{q} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{C}{q_{\max}}$$

Trong đó:

q: Lượng chất bị hấp phụ tại thời điểm cân bằng (mg/g);

q_{\max} : Dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g);

C: Nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch (mg/L);

b: Hằng số đặc trưng cho quá trình hấp phụ;

Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa $\frac{C}{q}$ và C, từ đó tìm được

q_{\max} và b.

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freadlich:

$$q = KC^{1/n}$$

Trong đó:

K: Hằng số biểu thị dung lượng hấp phụ;

1/n: Hằng số biểu thị cường độ hấp phụ;

C: Nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ trong dung dịch (ng/L);

q: Lượng chất bị hấp phụ ứng với nồng độ cân bằng C (mg/g).

Trong thí nghiệm này chất hấp phụ được sử dụng là than hoạt tính, chất bị hấp phụ là xanh metylen. Sinh viên sẽ khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của than hoạt tính đối với xanh metylen bằng phương pháp tĩnh như thời gian đạt cân bằng hấp phụ, nồng độ chất bị hấp phụ, xác định dung lượng hấp phụ cực đại.

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất

- Than hoạt tính kích thước hạt 0,5 – 1,18 mm
- Xanh metylen



Hình 26. Than hoạt tính

Dụng cụ, thiết bị

- Máy lắc
- Máy quang phổ hoặc thiết bị so màu
- Bình nón 250 mL
- Pipet các loại
- Cốc các loại kích cỡ lớn nhỏ

3.2. Quy trình thực nghiệm

- Xây dựng đường chuẩn xác định xanh metylen:

+ Pha dung dịch xanh metylen có nồng độ 100 mg/L

+ Từ dung dịch xanh metylen trên pha thành các dung dịch có nồng độ lần lượt là: 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 mg/L. Đo mật độ quang của các dung dịch trên ở bước sóng $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$. Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của mật độ quang (D) vào nồng độ (C) của xanh metylen.

- Khảo sát thời gian đạt cân bằng hấp phụ:

+ Cho vào bình nón 0,2 g than hoạt tính và 50 mL dung dịch có nồng độ xanh metylen là 50 mg/L. Lắc đều dung dịch, sau các khoảng thời gian 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 phút, lấy 10 mL dung dịch ra xác định nồng độ xanh metylen còn lại trong dung dịch.

+ Vẽ đồ thị sự phụ thuộc giữa lượng chất bị hấp phụ vào thời gian. Xác định thời gian đạt cân bằng hấp phụ t_{cb} .

Khảo sát dung lượng hấp phụ của than hoạt tính đối với xanh metylen theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:

+ Lấy 7 bình nón, cho vào mỗi bình 0,2 g than hoạt tính và 50 mL dung dịch có nồng độ xanh metylen ban đầu C_i khác nhau từ 0, 2, 5, 10, 20, 50 mg/L. Lắc dung dịch trong khoảng thời gian t_{cb} .

+ Lấy 10 mL dung dịch, xác định nồng độ cân bằng của xanh metylen.

+ Vẽ đồ thị sự phụ thuộc giữa $\frac{C}{q}$ và C, từ đó tính được q_{max} và b.

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

- Từ các kết quả thu được tính t_{cb} , q_{max} ,

- Đánh giá khả năng hấp phụ của than hoạt tính đối với xanh metylen.

Câu hỏi ôn tập

1. Trình bày cơ sở lý thuyết và ứng dụng của quá trình hấp phụ tĩnh các chất ô nhiễm trong môi trường nước.
2. Phân tích các yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ tĩnh các chất ô nhiễm trong môi trường nước và nước thải.
3. Đánh giá so sánh ưu nhược điểm của một số chất hấp phụ chủ yếu được sử dụng trong xử lý nước và nước thải.

Tài liệu tham khảo

1. Susan E. Powers, AEEPS Environmental Engineering Processes Laboratory Manual, AEEPS, 2001.
2. Lê Văn Cát, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, NXB Thông kê, 2002.

Bài 15

KHẢO SÁT QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ ĐỘNG CÁC CHẤT Ô NHIỄM TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

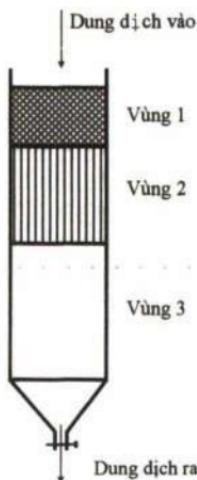
1. Mục đích

- Nắm được lý thuyết về quá trình dịch chuyển của chất bị hấp phụ thông qua quá trình chuyển động của vùng trao đổi chất.

Hiểu được ý nghĩa của đường cong hấp phụ động và điểm “đánh thủng” – điểm chất bị hấp phụ bắt đầu xuất hiện ở cuối cột.

- Dựng được đường cong hấp phụ động của một hợp chất hữu cơ với cột hấp phụ sử dụng than hoạt tính.

2. Cơ sở lý thuyết



Hình 27. Vùng hấp phụ

- Hấp phụ động là quá trình hấp phụ xảy ra khi cho dung dịch chứa chất bị hấp phụ chảy qua cột chứa chất hấp phụ (cột hấp phụ). Khi đó trên cột hấp phụ sẽ hình thành 3 vùng như trên hình.

Mô hình cột hấp phụ

+ Vùng 1: Vùng bão hòa chất bị hấp phụ (ứng với đầu vào của cột hấp phụ) tại đây chất hấp phụ đã hấp phụ bão hòa chất bị hấp phụ. Nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch bằng nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch ở lối vào.

+ Vùng 2: Vùng chuyển tiếp (vùng trao đổi chất). Tại đây nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch thay đổi từ nồng độ ban đầu đến 0.

+ Vùng 3: Vùng chưa xảy ra sự hấp phụ (ứng với đầu ra của cột hấp phụ). Tại đây sự hấp phụ chưa xảy ra, nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch bằng 0.

Khi thời gian thực hiện quá trình hấp phụ động trên cột hấp phụ tăng lên thì vùng hấp phụ sẽ dịch chuyển dần theo chiều dài của cột hấp phụ. Khi đỉnh của vùng chuyển tiếp chạm đến đáy của cột hấp phụ thì bắt đầu xuất hiện chất bị hấp phụ ở lối ra. Tới thời điểm này cần dừng quá trình hấp phụ để nồng độ chất bị hấp phụ ở lối ra không vượt quá giới hạn cho phép. Cột hấp phụ sau đó cần được giải hấp để thực hiện lại quá trình hấp phụ tiếp theo. Nếu tiếp tục cho dung dịch chứa chất bị hấp phụ đi qua cột thì nồng độ chất bị hấp phụ trong dung dịch ở lối ra sẽ tăng dần cho đến khi đạt nồng độ ở lối vào.

- Chiều dài của vùng chuyển tiếp là một yếu tố quan trọng trong việc nghiên cứu quá trình hấp phụ động trên cột. Tỷ lệ giữa chiều dài của cột hấp phụ và chiều dài của vùng chuyển tiếp càng cao thì khả năng hấp phụ của cột hấp phụ càng cao và ngược lại.

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Cột chứa chất hấp phụ bằng thủy tinh đường kính 10 mm có màng xốp chặn dưới đáy và có khóa để điều chỉnh tốc độ dòng chảy (xem Hình 27).

- Than hoạt tính dạng hạt kích thước 0,5 – 1,18 mm
- Bình chứa dung dịch dung tích khoảng 2 L
- Cốc hứng dung dịch 100 mL
- Ống đong 100 mL
- Bình định mức 25 mL hay ống định mức 10 mL (10 cái)
- Ống PE φ 4 – 6 mm nối từ bình chứa xuống cột hấp phụ
- Máy đo quang 722N, China
- Dung dịch xanh metylen 100 mg/L

Chuẩn bị thí nghiệm

1. Chuẩn bị đường chuẩn xác định xanh metylen: Từ dung dịch gốc pha một dãy dung dịch có nồng độ lần lượt là 0; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 mg/L. Dụng đường chuẩn với trực tung là độ hấp thụ quang (A) và trực hoành là nồng độ xanh metylen (C). Phương trình đường chuẩn có $R^2 \geq 0,99$ là được.

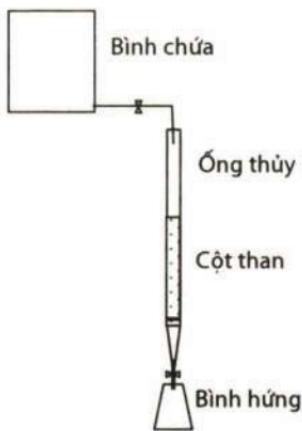
2. Chuẩn bị cột hấp phụ: Cột thủy tinh đã được rửa sạch và sấy khô được cô định trên giá bằng noa và kẹp. Cân 2,0 g than hoạt tính trên cân kỹ thuật. Dùng phễu và đồ than vào cột từ phía đầu cột. Khi than đồ hết, dùng que nhựa gõ nhẹ vào thân cột vài lần cho than xếp sắp khít lại và đồng đều. Cho khoảng 5 batch volume (5 lần thể tích chất hấp phụ trong cột) nước cất đi qua. Xong, khóa cột lại.

3. Chuẩn bị dung dịch chất đem hấp phụ: Đong 1000 mL dung dịch xanh metylen 20 mg/L cho vào bình chứa.

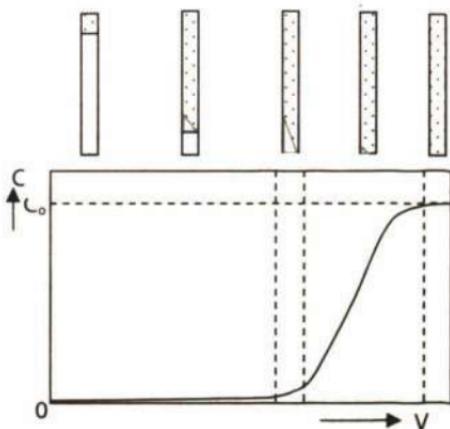
3.2. Quy trình thực nghiệm

1. Nối cột hấp phụ với bình chứa chất bị hấp phụ và mở khóa bình cho dung dịch chảy vào cột. Mở khóa cột và bắt đầu hứng dung dịch chảy ra từ cuối cột. Tốc độ dòng chảy là $3,0 \text{ mL/cm}^2/\text{phút}$. Cứ hứng được 50 mL thì lấy mẫu đi đo hấp thụ quang một lần. Khi nào

nồng độ chất màu đi ra từ cuối cột có nồng độ xấp xỉ bằng nồng độ đầu vào thì dừng thí nghiệm.



Hình 28. Sơ đồ thiết bị



Hình 29. Quá trình hấp phụ tới bão hòa và đường breakthrough

2. Ghi số thể tích dung dịch thu được từ cuối cột tương ứng với các giá trị hấp thụ quang đo được trên máy.

Xây dựng đường cong hấp phụ động

Từ các giá trị độ hấp thụ quang đo được tính các giá trị nồng độ xanh metylen tương ứng.

1. Dựng đồ thị với trục tung là nồng độ xanh metylen và trục hoành là thể tích dung dịch tương ứng thu được ở cuối cột.

2. Xác định điểm “đánh thủng cột” (breakthrough point) – tại thể tích mà xanh metylen bắt đầu xuất hiện ở cuối cột.

3. Ghi chú: Đường cong hấp phụ động có thể hiện bằng đồ thị với trục tung vẫn là nồng độ chất bị hấp phụ nhưng trục hoành là thời gian. Vì tốc độ dòng đã biết cho nên thể tích dung dịch và thời gian có thể thay thế nhau cho phù hợp với từng trường hợp các nghiên cứu yêu cầu.

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

- Tính dung lượng hấp phụ động của than trên cột (mg xanh metylen/g than).
- Từ tải trọng hấp phụ cực đại của than tính thu được từ quá trình hấp phụ tĩnh (Bài 14), bình luận giữa hai giá trị này.
- Khả năng ứng dụng của loại hình hấp phụ này trong nghiên cứu khoa học và trong thực tế.

Câu hỏi ôn tập

1. Trình bày cơ sở lý thuyết và ứng dụng của quá trình hấp phụ động các chất ô nhiễm trong môi trường nước.
2. Phân tích các yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ động các chất ô nhiễm trong môi trường nước và nước thải.
3. Đánh giá so sánh ưu nhược điểm của một số chất hấp phụ chủ yếu được sử dụng trong xử lý nước và nước thải.

Tài liệu tham khảo

1. Susan E. Powers, AEEPS Environmental Engineering Processes Laboratory Manual, AEEPS, 2001.
2. Lê Văn Cát, *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*, NXB Thông kê, 2002.

Bài 16

XỬ LÝ NƯỚC Ô NHIỄM BẰNG QUÁ TRÌNH FENTON

1. Mục đích

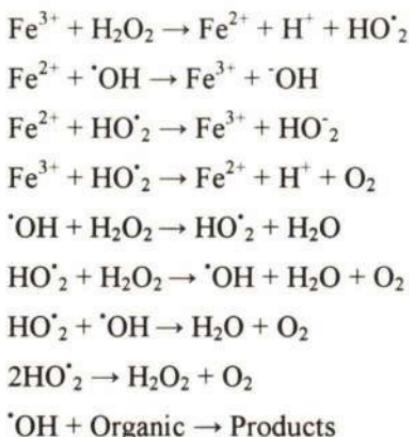
- Nâng được khái niệm về quá trình oxi hóa tăng cường, phản ứng Fenton.
- Đánh giá hiệu quả của phản ứng Fenton cho quá trình phân hủy phẩm màu hữu cơ (DB 71).
- Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả của phản ứng Fenton.

2. Cơ sở lý thuyết

Có nhiều phương pháp khác nhau được sử dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước gồm phương pháp xử lý hóa học, hóa lý và sinh học... Trong đó, phương pháp hóa học sử dụng phản ứng oxi hóa để phân hủy các chất hữu cơ độc hại là một trong những phương pháp hiệu quả nhất.

Quá trình oxi hóa tăng cường là quá trình sử dụng các chất oxi hóa mạnh (ví dụ ozon hoặc hydro peroxit) để tạo ra gốc hydroxyl tự do ($\cdot\text{OH}$). Gốc hydroxyl tự do này có thể oxi cao, và do đó, có khả năng phân hủy nhiều chất hữu cơ ô nhiễm. Từ đầu những năm 70, người ta đã đưa ra một quy trình để xử lý các chất ô nhiễm hữu cơ trong nước mà ở đó hydro peroxit phản ứng với sắt (II) (phản ứng Fenton) để sinh ra các gốc hydroxyl tự do. Các phản ứng chính diễn ra như sau:





Phản ứng Fenton thường được sử dụng để xử lý nhiều chất hữu cơ ô nhiễm trong nước bao gồm clorophenol, nitrophenol, amin thơm, và các loại thuốc nhuộm công nghiệp. Bên cạnh đó, phản ứng này cũng được sử dụng để loại bỏ các chất ô nhiễm trong đất như các hydrocarbon thơm đa vòng (PAHs) và thuốc trừ sâu.

Phản ứng Fenton có hiệu quả cao nhất trong khoảng pH = 2 đến pH = 4. Ở điều kiện tối ưu, phản ứng Fenton có thể sinh ra một lượng lớn gốc hydroxyl để phân hủy hoàn toàn các chất hữu cơ thành CO₂ và nước.

3. Thực nghiệm

3.1. Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

Hóa chất:

- 200 mL dung dịch Fe²⁺ (5000 ppm) từ muối FeSO₄.7H₂O
- 100 mL dung dịch H₂O₂ (3%);
- 2 L dung dịch phẩm nhuộm DB71 (200 ppm) và 100 mL dung dịch phẩm nhuộm (300 ppm);

Chú ý, dung dịch sắt và phẩm nhuộm cần được pha ở pH = 2.

Dụng cụ:

- Cốc 500 mL;

- Bình định mức từ 10 đến 1000 mL;
- Phễu lọc + giấy lọc 0,45 µm.

Thiết bị:

- Cân điện tử;
- Máy khuấy tay;
- Máy đo UV-VIS.

3.2. Quy trình thực nghiệm

Xây dựng đường chuẩn:

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn của phẩm màu (10 mL) ở các nồng độ: 1, 10, 20, 50, 100, 200 và 300 ppm.

Tiến hành xác định độ hấp thụ quang và cực đại hấp thụ của các dung dịch chuẩn.

Xây dựng đường chuẩn biểu diễn mối liên hệ giữa nồng độ phẩm màu và độ hấp thụ quang (ở bước sóng có độ hấp thụ cực đại).

Phản ứng Fenton phản hủy phẩm màu:

- Chuẩn bị các dung dịch phẩm màu (200 ppm) với thể tích lần lượt là 200 và 300 mL. Các dung dịch này được chứa trong cốc thủy tinh (bình phản ứng) có thể tích 500 mL và được đặt trên máy khuấy tay.

- Lần lượt cho dung dịch Fe^{2+} và H_2O_2 vào các dung dịch phẩm màu đã chuẩn bị ở trên, tỉ lệ Fe^{2+} và H_2O_2 được thêm vào dung dịch phẩm màu được liệt kê ở Bảng 12.

- Lấy khoảng 10 mL dung dịch sau các khoảng thời gian phản ứng là 1, 5 và 15 phút để tiến hành đo pH và độ hấp thụ quang. Chú ý, lấy dung dịch ở khoảng nửa dưới của cốc thủy tinh và dung dịch cần được lọc qua giấy lọc để loại bỏ sắt trước khi đo độ hấp thụ quang.

- Trong toàn bộ quá trình phản ứng, cốc thủy tinh cần để thoáng để cho khí sinh ra (CO_2) có thể thoát ra ngoài một cách dễ dàng.

Bảng 12. Tỉ lệ các chất phản ứng cần dùng cho thí nghiệm phân hủy phẩm màu bằng phản ứng Fenton

Thí nghiệm	Thể tích dung dịch phẩm màu (mL)	Tỉ lệ mol phẩm màu: Fe^{2+} : H_2O_2
1	300	1: 6: 2
2	300	1: 1000: 2
3	300	3: 2: 2
4	100	0: 100: 1
5	100	1: 0: 1

Ghi chú: Sinh viên tính toán thể tích dung dịch Fe^{2+} và H_2O_2 cần cho vào dung dịch phẩm màu theo tỉ lệ mol

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

- Quan sát và nhận xét về sự thay đổi màu sắc của dung dịch theo thời gian.

- Dựa vào độ hấp thụ quang để tính toán nồng độ phẩm màu còn lại trong dung dịch ở các thí nghiệm và các khoảng thời gian phản ứng khác nhau. Giải thích sự thay đổi nồng độ của phẩm màu theo thời gian.

- Tính toán hiệu suất phản ứng Fenton
- Kết luận về vai trò của Fe^{2+} và H_2O_2

Câu hỏi ôn tập

1. Trình bày cơ sở lý thuyết và ứng dụng của quá trình Fenton trong phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ bền trong môi trường nước.
2. Phân tích các yếu tố chính ảnh hưởng đến quá trình Fenton phân hủy các chất ô nhiễm hữu cơ bền trong môi trường nước và nước thải.
3. Đánh giá ưu nhược điểm của quá trình Fenton với một số quá trình khác (hấp phụ, quang xúc tác, vi sinh hiếu khí và kị khí) khi xử lý chất ô nhiễm hữu cơ bền trong nước thải.

Tài liệu tham khảo

1. Kuo, W. G. (1992). "Decolorizing dye wastewater with Fenton's Reagent." *Water Research*, 26(7), 881-886.
2. Casero, I., Sicilia, D., Rubio, S., and Perez-Bendito, D. (1997). "Chemical Degradation of Aromatic Amines by Fenton's Reagent." *Water Research*, 31(8), 1985-1995.
3. Tang, W., and Tassos, S. (1997). "Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent." *Water Research*, 31(5), 1117-1125.
4. Zang, W., and Huang, C. P. (1996). "Effect of chlorine content of chlorinated phenols on their oxidation kinetics by Fenton's reagent." *Chemosphere*, 33(8), 1621-1635.

Bài 17

XỬ LÝ CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ BỀN TRONG NƯỚC BẰNG PHƯƠNG PHÁP QUANG XÚC TÁC

1. Mục đích

- Hiểu được cơ chế hoạt động của vật liệu xúc tác quang hoà.
- Nắm được các kỹ năng cơ bản sử dụng vật liệu xúc tác quang hoà để xử lý chất ô nhiễm trong nước.

2. Cơ sở lý thuyết

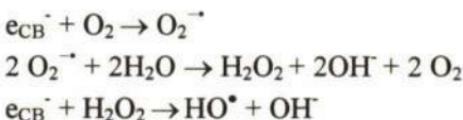
Quá trình quang xúc tác của chất bán dẫn là một trong những quá trình oxi hóa nâng cao nhờ tác nhân ánh sáng.

Theo lý thuyết vùng, cấu trúc điện tử của kim loại có một vùng gồm những obitan phân tử liên kết được xếp đủ electron, được gọi là vùng hóa trị và một vùng gồm những obitan phân tử phản liên kết còn trống electron, được gọi là vùng dẫn hay miền dẫn. Hai vùng này được ngăn cách bởi một hố năng lượng ngăn cách nhất định gọi là vùng cấm. Theo giá trị vùng cấm, người ta chia thành các chất cách điện ($E_{bg} > 3,5$ eV), chất bán dẫn ($E_{bg} < 3,5$ eV). Chất dẫn điện kim loại có $E_{bg} \approx 0$.

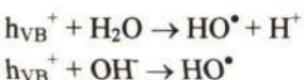
Khi chất bán dẫn bị kích thích bởi các photon ánh sáng có năng lượng lớn hơn năng lượng vùng cấm E_{bg} , các electron trên vùng hóa trị của chất bán dẫn sẽ nhảy lên vùng dẫn. Kết quả là trên vùng dẫn sẽ có các electron mang điện tích âm do quá trình bức xạ photon tạo ra gọi là electron quang sinh và trên vùng hóa trị sẽ có các lỗ trống mang điện tích dương h^+ được gọi là các lỗ trống quang sinh. Electron quang sinh và lỗ trống quang sinh chính là nguyên nhân dẫn đến các quá

trình hoá học xảy ra, bao gồm quá trình oxi hoá đổi với lỗ trống quang sinh và quá trình khử đổi với electron quang sinh. Khả năng khử và khả năng oxi hoá của các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh là rất cao so với các tác nhân oxi hoá khử. Các electron quang sinh có thể khử từ +0,5 đến -1,5 V; các lỗ trống quang sinh có thể khử từ +1,0 đến +3,5 V.

Các electron quang sinh và lỗ trống quang sinh có thể di chuyển ra bề mặt hạt xúc tác và tác dụng trực tiếp hay gián tiếp với các chất hấp phụ trên bề mặt. Các electron quang sinh trên bề mặt chất xúc tác có khả năng khử mạnh. Nếu có mặt O₂ hấp phụ lên bề mặt xúc tác sẽ xảy ra phản ứng tạo O₂⁻ (ion super oxit) trên bề mặt và tiếp sau đó xảy ra phản ứng với H₂O như sau:



- Các lỗ trống có tính oxi hoá mạnh và có khả năng oxi hoá nước thành HO[•].



Các gốc tự do HO[•], O₂⁻, ... đóng vai trò quan trọng trong cơ chế quang phân huỷ hợp chất ô nhiễm. Trong đó gốc tự do HO[•] là một tác nhân oxi hoá rất mạnh, không chọn lọc và có khả năng oxi hoá nhanh chóng hầu hết các chất hữu cơ.

Một số chất bán dẫn có vùng cấm rộng như các oxit TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, ... và các sunfua kim loại CdS, ZnS, MoS₂, ... đều có thể sử dụng làm chất quang xúc tác trong quá trình xúc tác dị thể.

Trong khuôn khổ bài thực tập này, chúng ta nghiên cứu khả năng xử lý chất màu hữu cơ xanh metylen bằng vật liệu xúc tác quang hoá TiO₂ biến tính. TiO₂ ở dạng anatas có mức năng lượng vùng cấm khoảng 3,2 eV, tương ứng với bước sóng của tia tử ngoại ($\lambda < 388$ nm), chỉ có hoạt tính xúc tác cao trong vùng ánh sáng UV. Trong khi đó, ánh sáng Mặt trời có hàm lượng tia tử ngoại chỉ chiếm 3 - 5% nên khả

năng ứng dụng của TiO₂ dưới tác dụng của bức xạ Mặt trời bị hạn chế. Vì vậy, vật liệu quang xúc tác TiO₂ được sử dụng trong bài thí nghiệm đã được biến tính bằng cách pha tạp thêm Fe. Việc pha tạp nhằm giảm sự tái kết hợp của electron và lỗ trống và giảm năng lượng vùng cấm, từ đó mở rộng vùng hoạt động của xúc tác về vùng khà kiềm.

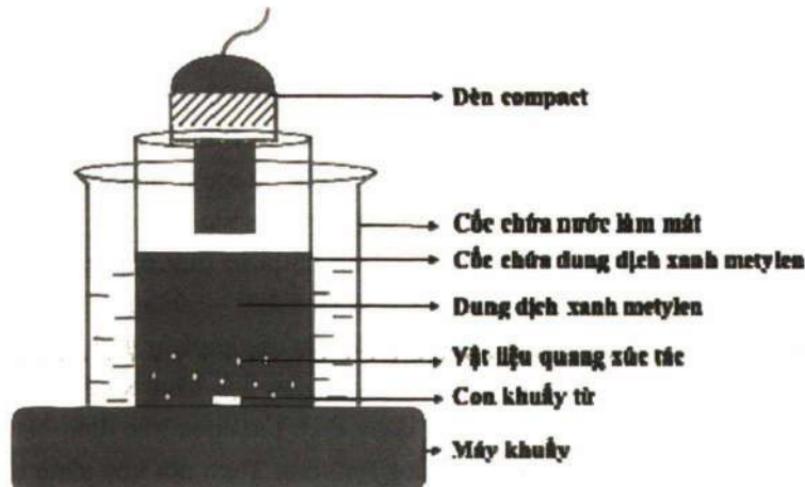
3. Thực nghiệm

3.1. *Hoá chất, dụng cụ và thiết bị*

Hóa chất: Vật liệu TiO₂ biến tính với Fe (do PTN chuẩn bị sẵn), xanh metylen, nước cất hai lần

- Dung dịch xanh metylen nồng độ 100 mg/L: cân 50 mg xanh metylen, hòa tan vào nước, chuyển vào bình định mức 500 mL và định mức tới vạch bằng nước cất.

Dụng cụ: Cốc thuỷ tinh, bình định mức, pipet, phễu, đèn compact 36W, con khuấy



Hình 30. Hệ phản ứng quang hóa

Thiết bị:

Cân phân tích có độ chính xác ± 0,0001 g;

Bài 18

XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC HIẾU KHÍ

1. Mục đích

Sinh viên hiểu được quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học hiếu khí.

2. Cơ sở lý thuyết

2.1. Nguyên tắc

Xử lý nước thải theo phương pháp sinh học dựa trên cơ sở hoạt động sống của vi sinh vật (bao gồm quá trình sinh trưởng và phát triển của các vi sinh vật) để phân hủy các hợp chất hữu cơ có trong nước thải.

Tùy thuộc vào cơ chế của quá trình phân hủy người ta chia phương pháp xử lý sinh học thành hai loại: xử lý sinh học hiếu khí (có sự tham gia của oxi không khí) và xử lý sinh học kị khí (không có oxi không khí).

Trong quá trình xử lý sinh học hiếu khí, với sự có mặt của oxi và các vi sinh vật hiếu khí, các hợp chất hữu cơ sẽ bị oxi hóa tạo thành các sản phẩm trung gian, sau đó bị oxi hóa tiếp thành sản phẩm cuối cùng là CO_2 , H_2O và các sản phẩm khác ở mức oxi hóa cao như NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ..., đồng thời sinh ra năng lượng.

Ngoài quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ, các vi sinh vật còn sử dụng các hợp chất hữu cơ để sinh trưởng và phát triển tạo thành các tập hợp lớn các vi sinh vật nên được gọi là quá trình sinh khói. Lượng các vi sinh vật trong quá trình phát triển sẽ tăng dần, được tích tụ lại tạo thành khói “bùn hoạt tính”. Do đó, hệ thống xử lý nước thải bao gồm các sinh khói ở dạng huyền phù, tồn tại lơ lửng và chuyển động cùng nước thải còn được gọi là phương pháp bùn hoạt tính.

Bài 18

XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC HIẾU KHÍ

1. Mục đích

Sinh viên hiểu được quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học hiếu khí.

2. Cơ sở lý thuyết

2.1. Nguyên tắc

Xử lý nước thải theo phương pháp sinh học dựa trên cơ sở hoạt động sống của vi sinh vật (bao gồm quá trình sinh trưởng và phát triển của các vi sinh vật) để phân hủy các hợp chất hữu cơ có trong nước thải.

Tùy thuộc vào cơ chế của quá trình phân hủy người ta chia phương pháp xử lý sinh học thành hai loại: xử lý sinh học hiếu khí (có sự tham gia của oxi không khí) và xử lý sinh học kị khí (không có oxi không khí).

Trong quá trình xử lý sinh học hiếu khí, với sự có mặt của oxi và các vi sinh vật hiếu khí, các hợp chất hữu cơ sẽ bị oxi hóa tạo thành các sản phẩm trung gian, sau đó bị oxi hóa tiếp thành sản phẩm cuối cùng là CO_2 , H_2O và các sản phẩm khác ở mức oxi hóa cao như NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ..., đồng thời sinh ra năng lượng.

Ngoài quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ, các vi sinh vật còn sử dụng các hợp chất hữu cơ để sinh trưởng và phát triển tạo thành các tập hợp lớn các vi sinh vật nên được gọi là quá trình sinh khói. Lượng các vi sinh vật trong quá trình phát triển sẽ tăng dần, được tích tụ lại tạo thành khói “bùn hoạt tính”. Do đó, hệ thống xử lý nước thải bao gồm các sinh khói ở dạng huyền phù, tồn tại lơ lửng và chuyển động cùng nước thải còn được gọi là phương pháp bùn hoạt tính.

2.2. Điều kiện, các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý sinh học hiệu khí

Bảo đảm cung cấp liên tục, đủ oxi sao cho lượng oxi hòa tan trong nước (DO) không nhỏ hơn 2 mg/L.

Bảo đảm đủ các chất dinh dưỡng để vi sinh vật phát triển. Đối với nước thải có hàm lượng N, P thấp cần bổ sung một lượng tương ứng các muối amoni và photphat theo tỉ lệ BOD: N: P = 100: 5: 1.

Nồng độ các chất độc hại như kim loại nặng và một số chất độc hại khác cần không chê dưới mức quy định.

Giá trị pH của nước thải từ 6,5 ÷ 8,5 là giá trị tối ưu cho sự phát triển của vi sinh vật.

Nhiệt độ không được dưới 6°C và không vượt quá 40 - 50°C. Nồng độ muối vô cơ không quá 10 g/L.

Nồng độ của các hợp chất hữu cơ trong nước thải không được quá cao, đặc biệt là các chất độc hại có thể phá hủy tế bào của vi sinh vật. Nếu nước thải có hàm lượng các chất hữu cơ cao (thường giá trị COD hoặc BOD > 5000 mg/L) và tồn tại cả ở dạng tan và ít tan thì cần phải tiến hành xử lý kị khí trước khi xử lý hiệu khí.

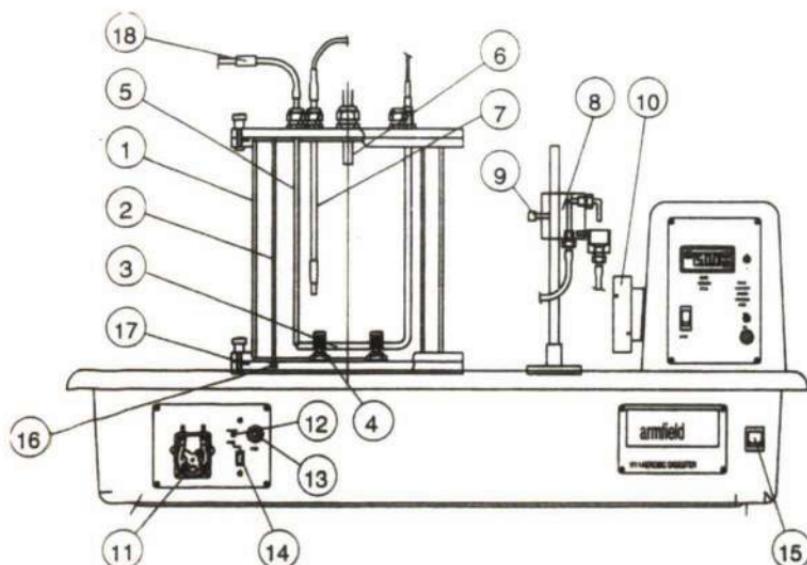
3. Thực nghiệm

3.1. Mô tả thiết bị

Sơ đồ thiết bị được thể hiện trên Hình 31.



Hình 31. Thiết bị xử lý hiệu khí Armfield W11



Hình 32. Sơ đồ thiết bị xử lý hiếu khí Armfield W11

Bể phản ứng hiếu khí (1) có tổng thể tích là 12,5 lít khi làm việc ở mức độ tối đa. Dụng cụ điều chỉnh thể tích làm việc (8) cho phép thay đổi thể tích nước thải trong bể phản ứng. Thể tích làm việc thực của bể phản ứng được bao bọc bởi một tấm màng hình trụ, có chức năng giữ lại sinh khối và chỉ cho nước thải qua rồi thoát ra ngoài.

Nước thải được bơm vào bể phản ứng bằng bơm nhu động (11) qua van một chiều (18) và ống dẫn (5). Van một chiều đảm bảo nếu ống bị rách, nước thải không bị chảy ngược ra ngoài theo nguyên tắc bơm xyphông. Nút điều chỉnh 10 bậc (13) cho phép điều chỉnh tốc độ bơm. Cổng (14) được dùng để nối với máy tính.

Hai ống đun 100 W (3) được đặt ở đáy bể phản ứng ở phần được bao bọc bằng màng, được dùng để giữ nhiệt độ trên nhiệt độ phòng khi cần thiết.

Đầu cảm ứng nhiệt (7) truyền thông tin nhiệt độ của bể phản ứng về bộ điều khiển trung tâm, bộ điều khiển sẽ điều chỉnh dòng điện đốt nóng để đảm bảo nhiệt độ đã định.

Không khí được cấp bằng bơm sục khí (9) đặt ở cạnh bộ điều khiển trung tâm. Lưu lượng kế (10) có thể dùng để điều chỉnh lưu lượng dòng khí vào bể phản ứng. Khí được đưa vào bể phản ứng từ đáy bình, qua bốn thiết bị khuyếch tán (4), đảm bảo cho các bọt khí nhỏ đều nhau ở trong toàn bộ thể tích bể phản ứng.

Oxi hòa tan được xác định bằng điện cực (6) và pH được theo dõi bằng điện cực (7).

3.2. Quy trình thực nghiệm

3.2.1. Chuẩn bị mẫu thực nghiệm

Chuẩn bị sinh khối (phòng thí nghiệm chuẩn bị):

- Lấy một ít bùn hoạt tính từ hệ thống cống thoát nước thải sinh hoạt, pha loãng 10 lần với nước máy, sục khí từ 1 đến 2 ngày. Trong quá trình sục khí kiểm tra nồng độ DO và phải đảm bảo nồng độ oxi hòa tan trong nước lớn hơn 2 mg/L. Sau thời gian sục khí, lắng bùn, lọc và điều chỉnh nồng độ sinh khối lơ lửng xuống khoảng 4000 mg/L. Bùn hoạt tính được cho vào bể phản ứng, điều chỉnh nhiệt độ về 30°C và sục khí trong 12 giờ.

- Sinh khối được thích nghi với nước thải bằng cách tăng dần dần nồng độ nước thải đi qua bể phản ứng.

Chuẩn bị nước thải nhân tạo:

- Chuẩn bị 7,5 lít nước thải nhân tạo từ m gam Glucozơ để có giá trị COD tính theo lý thuyết từ 400 – 1000 mg/L.

- Bổ sung vi lượng với tỷ lệ khoảng 10 mg vi lượng/1 lít nước thải.

- Thành phần vi lượng gồm: Nitơ tổng: 20%, Photpho: 20%, Kali: 20%, Sắt: 0,1%, Kẽm: 0,05%, Đồng: 0,05%, Mangan: 0,05%, Magie: 0,05%, Bo: 0,02%, Molypden: 0,0005%, Coban: 0,0005%.

3.2.2. Vận hành thiết bị xử lý hiếu khí

- Lấy nước thải nhân tạo đã chuẩn bị, trộn với bùn hoạt tính theo tỷ lệ 10% thể tích (thể tích bùn hoạt tính là thể tích sau lắng).

- Điều chỉnh nhiệt độ 30°C ;
- Bật công tắc bơm sục khí và điều chỉnh lưu lượng dòng khí 2 - 3 L/phút (để đảm bảo DO làm việc từ 1,5 – 2 mg/L);
- Lấy mẫu và phân tích giá trị COD^(*) của nước thải trong bể phản ứng ở thời điểm 0, 30, 60, 90, 120 phút.

^(*): giá trị COD được xác định theo quy trình phân tích trong bài “Xác định nhu cầu oxi hóa hóa học (COD) trong nước”.

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

- Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của COD vào thời gian.
- Đánh giá hiệu quả xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học hiếu khí.

Câu hỏi ôn tập

1. Trình bày cơ sở lý thuyết của quá trình phân hủy sinh học tiêu khí các chất ô nhiễm hữu cơ?
2. Phân tích các yếu tố ảnh hưởng quá trình phân hủy sinh học tiêu khí các chất ô nhiễm hữu cơ?
3. So sánh phương pháp sinh học yêm khí với phương pháp sinh học tiêu khí.

Tài liệu tham khảo

1. Armfield, Instruction Manual of Aerobic Digester W11, issue 8, 2006.
2. Lương Đức Phẩm, Công nghệ xử lý nước thải bằng biện pháp sinh học, NXB Giáo dục Việt Nam, 2009.
3. Susan E. Powers, AEEPS Environmental Engineering Processes Laboratory Manual, AEEPS, 2001.

Bài 19

XỬ LÝ NƯỚC THẢI BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC YẾM KHÍ

1. Mục đích

Sinh viên tìm hiểu các giai đoạn chính xảy ra trong quá trình phân hủy yếm khí, đánh giá hiệu quả phương pháp sinh học yếm khí trong xử lý nước thải.

2. Cơ sở lý thuyết

Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học yếm khí là một trong những phương pháp sinh học xử lý hiệu quả nước thải giàu chất hữu cơ đồng thời thu khí biogas. Quá trình này thích hợp với các loại nước thải có chất hữu cơ từ 3000 mg/L đến 10000 mg/L, có thể đến 20 000 mg/L như nước thải một số ngành thủy sản, ngành sản xuất rượu bia, nước thải ngành giấy,...

2.1. Nguyên tắc và cơ chế của quá trình phân hủy yếm khí tạo biogas

Nguyên tắc của quá trình này là sử dụng vi sinh vật yếm khí và tùy tiện để phân hủy các hợp chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học và sản sinh ra khí biogas.

Cơ chế của quá trình phân hủy yếm khí các chất hữu cơ gồm 3 giai đoạn.

Giai đoạn 1: Giai đoạn thủy phân

Dưới tác dụng của các enzym thủy phân (Hydrolyza) của vi sinh vật, các hợp chất hữu cơ phức tạp như: glucit, lipit và protein... được phân giải thành các chất hữu cơ đơn giản như: đường, peptit, glycerin, axit hữu cơ, axit amin...

Giai đoạn 2: Giai đoạn lên men axit hữu cơ

Các sản phẩm thủy phân sẽ được phân hủy yếm khí tạo thành các axit hữu cơ có phân tử lượng nhỏ hơn như axit butyric, axit propionic, axit axetic, axit foocmic. Trong quá trình lên men axit hữu cơ, một số axit béo phân tử lượng lớn được chuyển hóa tạo axit axetic dưới dạng của các vi khuẩn axetogen.

Ngoài ra, sự lên men cũng tạo thành các chất trung tính như: rượu, andehyt, axeton, các chất khí CO_2 , H_2 , NH_3 , H_2S và một lượng nhỏ khí Indol, scatol...

Trong giai đoạn này BOD và COD giảm không đáng kể do đây chỉ là giai đoạn phân cắt các chất phức tạp thành các chất đơn giản hơn và chỉ có rất nhỏ một phần chuyển thành CO_2 và NH_3 , đặc biệt độ pH của môi trường có thể giảm.

Giai đoạn 3: Giai đoạn tạo khí mêtan

Đây là giai đoạn quan trọng nhất của quá trình. Dưới tác dụng của các vi khuẩn mêtan hóa, các axit hữu cơ, các chất trung tính... bị phân giải tạo thành khí mêtan.

Sự hình thành khí mêtan có thể theo hai cơ chế do decacboxyl hóa các axit hữu cơ hoặc do khử CO_2 trong đó chất nhường điện tử là H_2 hoặc các chất mang H^+ trung gian.

2.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy yếm khí

a. Nhiệt độ

Nhiệt độ thích hợp đối với vi sinh vật ưu ám là $35 - 37^\circ\text{C}$, còn đối với vi sinh vật ưa nóng là $55 - 60^\circ\text{C}$. Khi nhiệt độ tăng thì vận tốc phản ứng của quá trình tăng nhưng quá trình đối lưu khí trong bể tăng nên khí CO_2 và H_2 dễ thoát ra ngoài do đó dễ mất 30% CH_4 tạo ra nhờ khử CO_2 và làm giảm hiệu quả thu khí biogas.

b. Giá trị pH

Ở giai đoạn 1 và 2 thì pH ảnh hưởng không nhiều đến vi sinh vật vì các vi sinh vật của giai đoạn này có thể thích ứng được với môi trường axit.

Ở giai đoạn 3, vi khuẩn metan rất nhạy cảm với pH. pH phù hợp là 6,5 – 7,5 nhưng tốt nhất là 6,8 – 7,2 hay 7,3 – 7,8 tùy thuộc vào từng chủng vi khuẩn mêtan khác nhau. Nhưng nhìn chung pH khoảng $pH \geq 7$.

Nếu $pH < 6,2$ hiệu quả thu metan giảm 30%.

Nếu $pH < 6$ kéo dài trong 1 tuần thì vi khuẩn metan có thể chết.

c. Tỷ lệ C/N

Tỷ số C/N = 30/1 là tỷ số thích hợp.

C/N > 30: Hàm lượng N thấp do đó dinh dưỡng không đủ để vi sinh vật tổng hợp tế bào vì vậy kéo dài thời gian xử lý.

So sánh với bể aeroten (C/N = 20/1) thì nhu cầu N của xử lý yếm khí thấp hơn vì hệ số tạo sinh khối đối với biện pháp hiếu khí là khoảng 0,25 lớn hơn nhiều so với phương pháp yếm khí chỉ khoảng 0,05 – 0,136.

d. Các chất kim hâm

Các chất kim hâm đối với vi sinh vật của quá trình này là:

+ Các dạng khí: NH_3 , H_2S

+ Kim loại nặng như: Fe, Mn, As, Cr, Al...

+ Ngoài ra còn một số các chất hữu cơ dạng mạch vòng, dung môi hữu cơ, chất tẩy rửa, thuốc trừ sâu, thuốc bảo vệ thực vật...

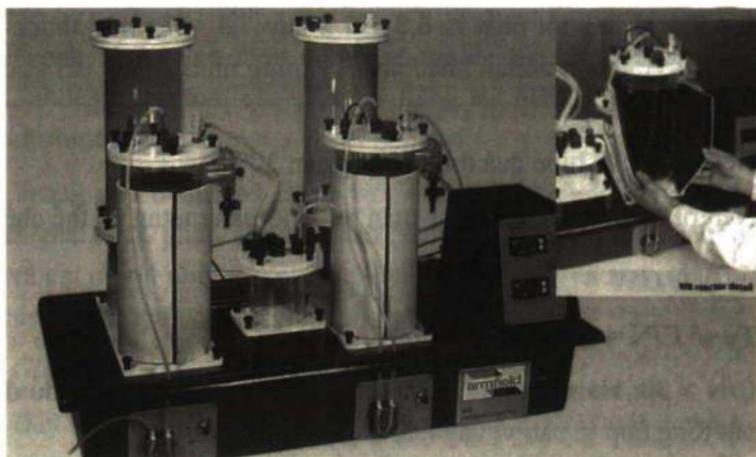
e. Thời gian lưu

Thời gian lưu phụ thuộc vào bản chất của COD và BOD và tải lượng của dòng thải.

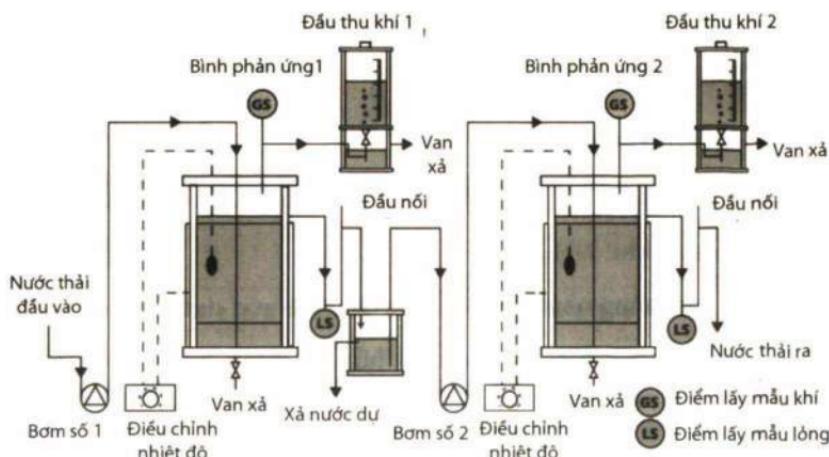
3. Thực nghiệm

3.1. Mô tả thiết bị

Thí nghiệm quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp yếm khí được tiến hành trên thiết bị phân hủy yếm khí Armfield W8 với hình ảnh và sơ đồ như Hình 33 và Hình 34.



Hình 33. Thiết bị xử lý yếm khí Armfield W8



Hình 34. Sơ đồ thiết bị xử lý yếm khí Armfield W8

Thiết bị phân hủy yếm khí gồm 2 bình phản ứng, mỗi bình có thể tích 5,0 lít với đường kính 150 mm, chiều cao 250 mm, bên trong gồm các quả cầu gai làm giá đỡ cho Thiết bị phân hủy yếm khí gồm 2 bình phản ứng, mỗi bình có thể tích 5,0 lít với đường kính 150 mm, chiều cao 250 mm, bên trong gồm các quả cầu gai làm giá đỡ cho sinh khối phát triển, bên ngoài được bọc tấm điều nhiệt. Thiết bị điều khiển được nhiệt độ và tốc độ dòng, cho phép vận hành theo mè hoặc liên tục kéo dài nhiều ngày với thể tích nước xử lý lên đến 7 lit nước mỗi ngày.

Hai bình phản ứng có thể vận hành nối tiếp hoặc song song. Giữa hai bình phản ứng được thiết kế bình đệm cho phép xả nước dư sau bình phản ứng số 1 khi bình phản ứng thứ 2 chạy nối tiếp mà có tốc độ dòng thấp hơn.

Tốc độ dòng đến các bình được điều chỉnh và kiểm soát bằng bơm nhu động, điều chỉnh được từ 0,2 đến 5,8 lít/ngày. Nhiệt độ trong mỗi bình phản ứng được kiểm soát bằng tẩm vải bọc xung quanh thành ngoài bình phản ứng gia nhiệt bằng dòng điện. Nhiệt độ trong mỗi bình có thể duy trì với sai số $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ và có thể điều chỉnh riêng biệt ở các bình phản ứng với giá trị lên đến 55°C .

Khi sinh ra từ mỗi bình phản ứng được đưa vào bình thu 5 lít có vạch chia thể tích và đo bằng lượng nước bị chiếm chỗ. Trong suốt quá trình vận hành thiết bị, áp suất khí trong bình phản ứng được giữ không đổi.

Các điểm lấy mẫu khí và lỏng được bố trí xung quanh bình phản ứng. Van một chiều và đầu xi phông của toàn bộ hệ thống ống dẫn được đảm bảo mỗi bình phản ứng vận hành ở một thể tích không đổi khi đầu nối xi phông có vấn đề và không có sự xâm nhập của không khí bên ngoài.

3.2. Quy trình thực nghiệm

a. Chuẩn bị mẫu thực nghiệm

Chuẩn bị bùn yếm khí (phòng thí nghiệm chuẩn bị)

Chuẩn bị nước thải nhân tạo:

- Chuẩn bị nước thải nhân tạo từ Glucozơ để có giá trị COD tính theo lý thuyết từ 2000 - 12000 mg/L. Thành phần mẫu nước thải được chuẩn bị theo bảng sau:

Hóa chất	COD (mg/L)					
	2000	4000	6000	8000	10000	12000
Glucozơ (g/L)	2	4	6	8	10	12
NH ₄ HCO ₃ (g/L)	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60
KH ₂ PO ₄ (g/L)	0,15	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60
NaHCO ₃ (g/L)	0,5	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3
Dung dịch A* (mL)	1	1	1	1	1	1
Dung dịch B* (mL)	1	1	1	1	1	1

(*) Dung dịch A: Dung dịch MgSO₄.7H₂O nồng độ 5,0 g/L. Dung dịch B có thành phần gồm:

FeCl ₃	5,0 g/L
CaCl ₂	5,0 g/L
KCl	5,0 g/L
CoCl ₂	1,0 g/L
NiCl	1,0 g/L

Chuẩn bị dung dịch trong bình thu khí: Pha nước muối với nồng độ NaCl trong dung dịch là bão hòa.

b. Vận hành thiết bị xử lý yếm khí

- Bùn yếm khí được đưa vào bình phản ứng 1 với hàm lượng chất rắn khoảng 10 g/L. Nhiệt độ bình phản ứng 1 được điều chỉnh đến nhiệt độ 35 - 37°C, vi sinh vật cần ít nhất 12 giờ để làm quen. Nước thải từ bể chứa được đưa vào bình phản ứng 1 với tốc độ 2,5 - 3,5 lít/ngày, pH được điều chỉnh bằng HCl đến 5,8.

- Mở van dẫn nước thải từ bình phản ứng 1 sang bình phản ứng 2 với tốc độ 1,0 - 1,5 lit/ngày, điều chỉnh nhiệt độ 35 - 37°C và không cần điều chỉnh pH.
- Thi nghiệm kéo dài 5 ngày.

3.3. Các thông số đánh giá trong quá trình thí nghiệm

a. Giá trị pH và nhiệt độ là hai yếu tố quan trọng hàng đầu ảnh hưởng đến quá trình xử lý vì vậy hai thông số trên phải được theo dõi chặt chẽ để vận hành hệ thống tốt nhất. Giá trị pH và nhiệt độ được đo hàng ngày tại hai bình phản ứng 1 và 2.

b. Giá trị COD hoặc BOD_5 được tiến hành lấy mẫu hàng ngày với điểm lấy mẫu là đầu ra theo van xả ở phía dưới đáy bình phản ứng 1 và 2. Giá trị COD hoặc BOD_5 được xác định theo quy trình phân tích trong các bài “Xác định nhu cầu oxi hóa hóa học (COD) trong nước” và “Xác định nhu cầu oxi hóa sinh học (BOD) trong nước”.

c. Thể tích khí sinh ra từ hai bình phản ứng theo từng ngày: Khi khí sinh ra sẽ đầy mực nước muối ở bể thu khí xuống, nước được đẩy ra bên ngoài theo hệ thống van thoát nước, lượng nước thoát ra được thu lại và đo thể tích cụ thể hàng ngày, lúc này thể tích nước thoát ra tương ứng thể tích khí tạo ra.

d. Xác định thành phần khí: Trong thành phần của khí biogas tạo thành có khoảng: 60 - 70% CH_4 , 20 - 30% CO_2 , còn lại 1% là các khí khác. Bằng cách xác định khí CO_2 có thể ước tính lượng CH_4 tạo ra.

Nguyên tắc xác định CO_2 : CO_2 được hấp thụ bằng dung dịch baryt sẽ phản ứng với bary hydroxit tạo thành kết tủa bary cacbonat, sau đó chuẩn độ lượng dư của dung dịch hấp thụ bằng axit oxalic và tính ra nồng độ CO_2 .

Chuẩn bị dung dịch phân tích:

- Phenolphthalein 0,1%: 0,1 g/100 mL cồn 90 độ.

- Axit oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$: cân 5,632 g axit oxalic hòa tan trong 1000 mL nước cất
- Dung dịch baryt: 1,4 g $Ba(OH)_2 \cdot 2H_2O$, 0,08 g $BaCl_2$ hòa tan trong 1 lít nước cất.

Tiến hành:

Lấy mẫu khí từ các điểm lấy mẫu khí vào túi lấy mẫu có thể tích 2 lít. Hấp thụ mẫu khí vào bình tam giác thể tích 250 mL có chứa sẵn 100 mL dung dịch baryt nhờ bơm hút chân không, để trong thời gian 4 giờ thường xuyên lắc. Dung dịch sau khi đã hấp thụ khí CO_2 , lấy 10 mL đem đi chuẩn độ bằng axit oxalic với chỉ thị phenolphthalein. Mẫu trắng là 10 mL dung dịch baryt không hấp thụ khí CO_2 cũng được chuẩn độ tương tự.

Nồng độ CO_2 trong mẫu khí được tính theo công thức:

$$C(\%) = \frac{(N - n) \cdot 0,1 \cdot v \cdot 1000}{a(V - v)}$$

Trong đó: N là thể tích dung dịch axit chuẩn độ cho mẫu trắng (mL); n là thể tích dung dịch axit chuẩn độ cho mẫu hấp thụ CO_2 (mL); V là thể tích bình tam giác = 250 mL; v là thể tích dung dịch baryt cho vào bình tam giác (mL); a là thể tích dung dịch baryt đã hấp thụ CO_2 đem đi chuẩn độ (mL).

4. Tính toán và đánh giá kết quả thực nghiệm

Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của COD hoặc BOD_5 theo thời gian tiến hành thực nghiệm và nhận xét.

Vẽ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc tổng lượng khí và thành phần khí sinh ra theo thời gian tiến hành thực nghiệm và nhận xét kết quả thu được.

Đánh giá hiệu quả xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học yếm khí. So sánh phương pháp sinh học yếm khí với phương pháp sinh học hiếu khí.

Câu hỏi ôn tập

1. Các giai đoạn chính của quá trình phân hủy yếm khí là gì?
2. Phương pháp xử lý nước thải bằng quá trình phân hủy sinh học yếm khí được áp dụng trong trường hợp nào?
3. Nêu ưu, nhược điểm của phương pháp sinh học yếm khí?
4. So sánh phương pháp sinh học yếm khí với phương pháp sinh học hiếu khí.

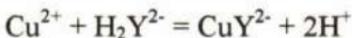
Tài liệu tham khảo

1. Armfield, Instruction Manual of Anaerobic Digester W8, issue 8, 2006.
2. Lương Đức Phẩm, *Công nghệ xử lý nước thải bằng biện pháp sinh học*, NXB Giáo dục Việt Nam, 2009.
3. Susan E. Powers, AEEPS Environmental Engineering Processes Laboratory Manual, AEEPS, 2001.

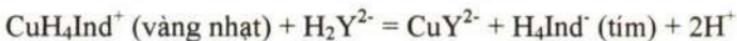
phương pháp chiết hóa học, phương pháp phân tách sinh học (*bioleaching*), phương pháp electrokinetic (xử lý bằng điện động học) và phương pháp siêu chiết. Trong đó, phương pháp hóa học tách chiết các kim loại nặng trong đất đã nhận được sự chú ý rộng rãi do hiệu quả tách chiết kim loại nặng cao và quy trình thực hiện đơn giản. Phương pháp này sử dụng các axit vô cơ (HNO_3 , HCl và H_2SO_4), axit hữu cơ (oxalic, axetic, citric, lactic), các chất tạo phức (NTA và EDTA) để chiết xuất và làm giảm đáng kể hàm lượng kim loại nặng trong đất, bùn thải hay trầm tích [1, 2].

Kim loại nặng sau khi tách chiết được chuyển vào trong dung dịch. Tiến hành chuẩn độ nồng độ kim loại trong dung dịch bằng dung dịch EDTA.

Cơ chế xác định nồng độ của Cu^{2+} dựa trên phản ứng tạo phức bền của Cu^{2+} với EDTA với sự có mặt của chỉ thị murexit ở pH = 8 [3, 4]



Với chỉ thị murexit 1% trong NaCl tại pH = 8



3. Thực nghiệm

3.1. Dụng cụ, thiết bị và hóa chất

- 10 g mẫu đất sạch;
- Muối axetat của đồng, dung dịch EDTA, chỉ thị murexit, axit HNO_3 ;
- Ống nghiệm, bình nón, phễu lọc, giấy lọc.

3.2. Thí nghiệm

Chuẩn bị mẫu đất

Chuẩn bị 100 mL dung dịch muối axetat của Cu^{2+} nồng độ 100 mg/L.

Dung dịch Cu^{2+} được đưa vào trong mẫu đất với tỷ lệ 100 mL/10 g (dung dịch/đất) trong ống nghiệm.

Mẫu đất sau đó được đặt vào máy lắc và lắc với tốc độ 180 vòng/phút nhiệt độ phòng ($25^{\circ}C$) trong 48 giờ.

Mẫu đất sau đó chứa kim loại nặng được sử dụng để làm thí nghiệm tách chiết.

Tiến hành tách chiết và xác định nồng độ kim loại bằng phương pháp trắc quang

Chuẩn bị 1 L dung dịch EDTA 1 M, 1 L dung dịch HNO_3 1 M

Tiến hành chiết Cu^{2+} bằng dung dịch HNO_3 (tỷ lệ 10 g đất/100 mL axit). Hòa tan mẫu đất với 100 mL dung dịch axit HNO_3 ở trên

Tiến hành lắc với tốc độ 180 vòng/phút tại nhiệt độ phòng trong 1 giờ.

Mẫu được để lắng trong 15 phút trước khi lọc, rửa với giấy lọc đường kính 0,45 μm .

Dịch lọc được chứa trong bình nón, thể tích của dung dịch (V) được xác định (V_1).

Mẫu đất lại được tiếp tục hòa tan với dung dịch axit HNO_3 .

Tiến hành lắc với tốc độ 180 vòng/phút tại nhiệt độ phòng trong 1 giờ.

Mẫu được để lắng trong 15 phút trước khi lọc, rửa với giấy lọc đường kính 0,45 μm .

Dịch lọc được chứa trong bình nón, thể tích của dung dịch ($V_{Cu^{2+}}$) được xác định (V_2).

Mẫu đất lại được tiếp tục hòa tan với dung dịch axit HNO_3 .

Tiến hành lắc với tốc độ 180 vòng/phút tại nhiệt độ phòng trong 1 giờ.

NHÀ XUẤT BẢN

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

16 Hàng Chuối – Hai Bà Trưng Hà Nội

Giám đốc - Tổng Biên tập: (024) 39715011

Quản lý xuất bản: (024) 39728806; Fax: (024) 39724736

Biên tập: (024) 39714896

Kỹ thuật xuất bản: (024) 39715013

Chịu trách nhiệm xuất bản: Giám đốc - Tổng Biên tập: TS. PHẠM THỊ TRÂM

Chịu trách nhiệm nội dung: Trưởng ĐHKHTN - ĐHQGHN

Người nhận xét: PGS.TS. ĐỖ KHẮC UẨN

PGS.TS. TÙ BÌNH MINH

Biên tập xuất bản: TRỊNH THỊ THU HÀ

Biên tập chuyên ngành: TRỊNH THỊ THU HÀ

Chế bản: NGUYỄN SỸ DƯƠNG

Trình bày bìa: NGUYỄN NGỌC ANH

GIÁO TRÌNH THỰC TẬP HÓA MÔI TRƯỜNG

Mã số: 1K - 19 ĐH2018

In 300 cuốn, khổ 16x24 cm tại Công ty TNHH in Thanh Bình

Số 432, Đường K2, Cầu Diễn, Nam Từ Liêm, Hà Nội

Số xuất bản: 1706 - 2018/CXBIPH/01 - 180/ĐHQGHN, ngày 21/05/2018

Quyết định xuất bản số: 19 Kế - TN/QĐ - NXBĐHQGHN, ngày 01/8/2018

In xong và nộp lưu chiểu năm 2018

