

**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC**

NGUYỄN THỊ ÁNH TUYẾT

**PHÂN TÍCH DẠNG HÓA HỌC CỦA CADMI (Cd)
TRONG ĐẤT THUỘC KHU VỰC KHAI THÁC
QUẶNG Pb/Zn LÀNG HÍCH, HUYỆN ĐỒNG HỖ,
TỈNH THÁI NGUYÊN**

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

THÁI NGUYÊN - 2020

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC

NGUYỄN THỊ ÁNH TUYẾT

**PHÂN TÍCH DẠNG HÓA HỌC CỦA CADMI (Cd)
TRONG ĐẤT THUỘC KHU VỰC KHAI THÁC
QUẶNG Pb/Zn LÀNG HÍCH, HUYỆN ĐỒNG HỖ,
TỈNH THÁI NGUYÊN**

Chuyên ngành: Hóa Phân tích

Mã số: 8.44.01.18

LUẬN VĂN THẠC SĨ HÓA HỌC

Người hướng dẫn khoa học: TS. Vương Trường Xuân

PGS.TS. Yang Guangming

THÁI NGUYÊN - 2020

LỜI CẢM ƠN

Em xin chân thành cảm ơn TS. Vương Trường Xuân và PGS.TS. Yang Guangming đã hướng dẫn, giúp đỡ tận tình và chỉ bảo, động viên em thực hiện thành công luận văn này.

Em xin chân thành cảm ơn trường Đại học Khoa Học - Đại học Thái Nguyên, Khoa Hóa học và các thầy cô đã động viên, chia sẻ và tạo điều kiện giúp đỡ em hoàn thành luận văn này.

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo Dục và Đào Tạo trong đề tài mã số **B2020 - TNA - 15**

Cuối cùng, em xin gửi lời cảm ơn chân thành những tình cảm quý giá của người thân và bạn bè, đã luôn bên em động viên khích lệ tinh thần và ủng hộ cho em hoàn thành luận văn này.

Thái Nguyên, ngày tháng năm 2020

Học viên

NGUYỄN THỊ ÁNH TUYẾT

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN.....	4
1.1. Kim loại nặng và tác hại của chúng.....	4
1.1.1. Các nguồn gây ô nhiễm kim loại	4
1.1.2. Tính chất và tác hại của Cd.....	5
1.2. Đất và sự tích lũy kim loại Cd trong đất	6
1.3. Dạng kim loại và các phương pháp chiết dạng kim loại trong đất	7
1.3.1. Khái niệm về phân tích dạng	7
1.3.2. Các dạng liên kết của kim loại trong đất	8
1.3.3. Các phương pháp chiết.....	8
1.4. Các phương pháp xác định vết kim loại.....	11
1.4.1. Các phương pháp quang phổ	11
1.4.2. Phương pháp điện hóa.....	13
1.4.3. Phương pháp phổ khối plasma cảm ứng (ICP –MS).....	15
1.5. Tình hình nghiên cứu phân tích kim loại Cd trong đất và trầm tích ở các khu vực khai thác quặng ở trong và ngoài nước	17
1.5.1. Ở Việt Nam	17
1.5.2. Tình hình nghiên cứu trên thế giới.....	18
1.6. Một số tiêu chuẩn đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại Cd trong đất.....	19
1.6.1. Tiêu chuẩn đánh giá đất ô nhiễm kim loại nặng của một số nước trên thế giới.....	19
1.6.2. Tiêu chuẩn đánh giá đất ô nhiễm kim loại nặng của Việt Nam.....	20
1.7. Khu vực nghiên cứu.....	21
Mỏ kẽm chì Làng Hích, huyện Đông Hỷ, tỉnh Thái Nguyên	21
1.7.1. Điều kiện tự nhiên.....	21
1.7.2. Điều kiện kinh tế - xã hội.....	22
CHƯƠNG 2 ĐIỀU KIỆN VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM	23
2.1. Thiết bị, hóa chất, dụng cụ.....	23
2.1.1. Thiết bị	23
2.1.2. Dụng cụ	23

2.1.3. Hoá chất	23
2.2. Thực nghiệm lấy mẫu phân tích	24
2.2.1. Vị trí lấy mẫu, phương pháp lấy mẫu và bảo quản.....	24
2.2.2. Quy trình phân tích hàm lượng tổng và các dạng kim loại.....	27
2.2.3. Phương pháp xác định hàm lượng kim loại Cd trong các mẫu đất....	30
2.2.4. Xây dựng đường chuẩn	30
2.2.5. Đánh giá độ thu hồi của phương pháp phân tích hàm lượng Cd tổng	31
2.3. Xử lý số liệu thực nghiệm	31
2.4. Một số tiêu chí đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong đất	32
2.4.1. Chỉ số tích lũy địa chất (Geoaccumulation Index: I_{geo})	32
2.4.2. Nhân tố gây ô nhiễm cá nhân (ICF).....	33
2.4.3. Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro RAC (Risk Assessment Code).....	34
CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	35
3.1. Xây dựng đường chuẩn, xác định LOD và LOQ của Cadmi trong phép đo ICP-MS	35
3.1.1. Đường chuẩn cho phép đo xác định hàm lượng Cd bằng phương pháp ICP-MS	35
3.1.2. Đánh giá độ thu hồi, xác định LOD và LOQ của Cd trong phép đo ICP-MS	36
3.2. Kết quả phân tích hàm lượng dạng hóa học và tổng của kim loại Cd trong mẫu đất.....	39
3.3. Đánh giá mức độ ô nhiễm của các kim loại nặng	46
3.3.1. Chỉ số tích lũy địa chất (Geoaccumulation Index : I_{geo})	46
3.3.2. Nhân tố gây ô nhiễm cá nhân (ICF).....	47
3.3.3. Chỉ số đánh giá mức độ rủi ro RAC (Risk Assessment Code)	49
3.3.4. Một số tiêu chuẩn đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại trong đất	50
KẾT LUẬN.....	53
TÀI LIỆU THAM KHẢO	54

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

STT	Ký hiệu viết tắt	Tiếng Việt	Tiếng Anh
1	ICF	Nhân tố gây ô nhiễm cá nhân	Individual Contamination factor
2	ICP-MS	Khối phổ plasma cảm ứng	Inductively coupled plasma - Mass spectrometry
3	I _{geo}	Chỉ số tích lũy địa chất	Geoaccumulation Index
4	KLN	Kim loại nặng	
5	LOD	Giới hạn phát hiện	Limit of Detection
6	LOQ	Giới hạn định lượng	Limit Of Quantity
7	ppm	Một phần triệu	Part per million
8	ppb	Một phần tỉ	Part per billion
9	RAC	Chỉ số đánh giá rủi ro	Risk Assessment Code
10	SD	Độ lệch chuẩn	Standard deviation

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Quy trình chiết tuần tự của Tessier [16].....	9
Bảng 1.2. Quy trình chiết tuần tự của BCR [18,19]	200
Bảng 1.3. Đánh giá mức độ ô nhiễm kim loại nặng trong đất ở Hà Lan [35] ..	199
Bảng 1.4. Hàm lượng tối đa cho phép của các kim loại Cd được xem là độc đối với thực vật trong đất nông nghiệp [35].....	20
Bảng 1.5. Đánh giá mức độ ô nhiễm đất mặt bởi Cd ở Ba Lan [36].	20
Bảng 1.6. Giới hạn hàm lượng tổng số của kim loại Cd trong một số loại đất [37]	211
Bảng 2.1. Vị trí lấy các mẫu đất gần mỏ kẽm-chì làng Hích, huyện Đông Hỷ, tỉnh Thái Nguyên.....	266
Bảng 2.2. Chế độ lò vi sóng phá mẫu	277
Bảng 2.3. Các điều kiện đo phổ ICP_MS của Cd.....	300
Bảng 2.4. Cách pha các dung dịch chuẩn Cd(II) với các nồng độ khác nhau ..	311
Bảng 2.5. Phân loại mức độ ô nhiễm dựa vào I_{geo} [39].....	333
Bảng 2.6. Phân loại mức độ ô nhiễm [39]	333
Bảng 2.7. Tiêu chuẩn đánh giá mức độ rủi ro theo chỉ số RAC	344
Bảng 3.1. Sự phụ thuộc của cường độ pic vào nồng độ chất chuẩn	355
Bảng 3.2. Các giá trị Cd trong 5 lần đo lặp lại mẫu trắng	377
Bảng 3.3. Độ thu hồi hàm lượng của Cd so với mẫu chuẩn MESS_4.....	388
Bảng 3.4. Hàm lượng các dạng và tổng của Cd trong mẫu đất khu vực mỏ kẽm-chì làng Hích, huyện Đông Hỷ, Thái Nguyên	40
Bảng 3.5. Hàm lượng Cd trong các mẫu đất nông nghiệp so với giới hạn trong đất nông nghiệp theo tiêu chuẩn của các nước	50
Bảng 3.6. Hàm lượng Cd trong các mẫu đất bãi thải và trầm tích so với giới hạn trong đất công nghiệp theo tiêu chuẩn của các nước	51

DANH MỤC HÌNH

Hình 2.1. Các địa điểm lấy mẫu đất gần mỏ kẽm-chì làng Hích, Đồng Hỷ, Thái Nguyên	25
Hình 2.2. Sơ đồ chiết các dạng kim loại nặng trong đất.....	29
của Tessier đã cải tiến	29
Hình 3.1. Đường chuẩn xác định Cd bằng phương pháp ICP-MS	35
Hình 3.2. Sự phân bố hàm lượng % các dạng của Cd	43
trong các mẫu phân tích	43
Hình 3.3. Chỉ số Igeo của các mẫu đất phân tích đối với hàm lượng Cd	46
Hình 3.4. Giá trị ICF của Cd trong các mẫu phân tích	48
Hình 3.5. Giá trị RAC của Cd trong các mẫu phân tích	49

MỞ ĐẦU

Những năm gần đây, do nhu cầu phát triển kinh tế - xã hội của đất nước và trong điều kiện mở cửa của kinh tế thị trường, các hoạt động khai thác khoáng sản đang diễn ra với quy mô ngày càng lớn. Công nghiệp khai thác khoáng sản đã có nhiều đóng góp quan trọng cho phát triển kinh tế - xã hội, góp phần tích cực vào sự nghiệp công nghiệp hoá, hiện đại hoá đất nước.

Tuy nhiên, bên cạnh những mặt tích cực đạt được, trong quá trình khai thác khoáng sản, con người đã làm biến đổi môi trường xung quanh. Các hoạt động khai thác than, quặng, phi quặng và vật liệu xây dựng như: tiến hành xây dựng mỏ, khai thác thu hồi khoáng sản, đổ thải, thoát nước mỏ... đã phá vỡ cân bằng sinh thái được hình thành từ hàng chục triệu năm, gây ô nhiễm nặng đối với môi trường đất và ngày càng trở thành vấn đề cấp bách mang tính chất xã hội và chính trị của cộng đồng.

Thái Nguyên hiện có nhiều đơn vị hoạt động khai thác khoáng sản. Trong quá trình khai thác, các đơn vị đã thải ra một khối lượng lớn đất đá thải, làm thu hẹp và suy giảm diện tích đất canh tác, điển hình là các bãi thải tại mỏ sắt Trại Cau, mỏ than Khánh Hòa, mỏ than Phấn Mễ... Nhiều mẫu đất tại các khu vực khai khoáng đều có biểu hiện ô nhiễm kim loại nặng, đặc biệt một số mẫu gần khu sinh sống của dân cư cũng đang bị ô nhiễm. Cụ thể, hàm lượng asen tại mỏ sắt Trại Cau và mỏ thiếc Đại Từ vượt chuẩn 12 mg/kg; hàm lượng sắt trong tất cả các mẫu ở Trại Cau, Phấn Mễ, Hà Thượng đều ở mức cao; hàm lượng kẽm, Cd tại một số khu vực cũng vượt chuẩn cho phép. Tại mỏ Pb/Zn Làng Hích, hàm lượng As có mẫu vượt QCVN đến 78 lần, Cd có mẫu vượt đến 185 lần, Cu có mẫu vượt đến 96,6 lần và Zn vượt đến 48 lần [1].

Để đánh giá mức độ ô nhiễm môi trường của các kim loại, người ta thường đánh giá hàm lượng tổng số của các kim loại nặng. Tuy nhiên, để có được các thông tin đầy đủ và chính xác hơn để đánh giá mức độ ô nhiễm của

các kim loại trong đất cần phải đi vào phân tích dạng hóa học của các kim loại trong đất [2]–[4].

Đã có nhiều công trình khoa học đánh giá mức độ ô nhiễm của các kim loại trong đất nói chung và đất ở các khu vực khai thác quặng nói riêng thông qua phân tích dạng hóa học của các kim loại dựa trên các phương pháp chiết khác nhau [5]–[10].

Vì vậy, để phân tích đánh giá mức độ ô nhiễm của kim loại Cd trong các mẫu đất ở khu vực khai thác quặng ở Thái Nguyên, chúng tôi chọn đề tài: ***“Phân tích dạng hóa học của Cadmi (Cd) trong đất thuộc khu vực khai thác quặng Pb-Zn làng Hích, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên”***

Mục tiêu nghiên cứu:

- Nghiên cứu áp dụng quy trình chiết phù hợp để xác định hàm lượng tổng và hàm lượng các dạng liên kết Cd trong các mẫu đất thuộc khu vực bãi thải, mẫu trầm tích của mỏ Pb/Zn, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên và trong các mẫu đất nông nghiệp gần khu vực bãi thải, để đánh giá mức độ ô nhiễm của kim loại Cd trong đất cũng như tìm ra các dạng liên kết chủ yếu của Cd trong các mẫu đất nghiên cứu.

- Đánh giá xu hướng phân bố hàm lượng tổng, hàm lượng dạng liên kết của kim loại Cd theo vị trí lấy mẫu đất ở khu vực bãi thải, mẫu trầm tích và các mẫu đất nông nghiệp ở khu vực gần bãi thải của mỏ Pb/Zn, huyện Đồng Hỷ, tỉnh Thái Nguyên.

- Đánh giá mức độ ô nhiễm của kim loại Cd trong đất theo một số chỉ số và tiêu chuẩn chất lượng đất.

Nội dung nghiên cứu: