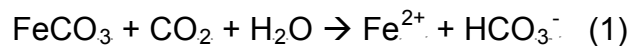


CHƯƠNG 7 SẮT & MANGAN

7.1 GIỚI THIỆU CHUNG

Cả sắt và mangan đều gây ảnh hưởng đáng kể đến việc cấp nước, đặc biệt đối với nguồn nước ngầm. Một số nguồn nước ngầm không chứa sắt và mangan nhưng một số khác lại luôn chứa lượng đáng kể. Điều này chỉ có thể giải thích được trên cơ sở hóa vô cơ.

Fe tồn tại trong đất và khoáng chất chủ yếu dưới dạng oxyt sắt (III) không tan và pyrit sắt (FeS_2). Ở một số nơi, sắt tồn tại dưới dạng FeCO_3 ít tan. Vì nước ngầm thường chứa một lượng đáng kể CO_2 , FeCO_3 có thể bị hòa tan theo phương trình phản ứng sau:



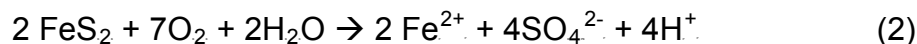
Phản ứng này không xảy ra ngay cả khi hàm lượng CO_2 và FeCO_3 cao nếu có mặt oxy hòa tan. Tuy nhiên, trong điều kiện kỵ khí, Fe^{3+} bị khử thành Fe^{2+} một cách dễ dàng.

Mangan tồn tại trong đất chủ yếu dưới dạng MnO_2 , rất ít tan trong nước có chứa CO_2 . Dưới điều kiện kỵ khí, MnO_2 bị khử thành Mn^{2+}

Sắt và Mangan tồn tại trong nguồn nước do sự thay đổi điều kiện môi trường dưới tác dụng của các phản ứng sinh học xảy ra trong các trường hợp sau:

1. Nước ngầm chứa một lượng đáng kể sắt hoặc mangan hoặc cả sắt & mangan sẽ không chứa oxy hòa tan và có hàm lượng CO_2 cao. Sắt và mangan tồn tại dưới dạng Fe^{2+} và Mn^{2+} . Hàm lượng CO_2 cao chứng tỏ quá trình oxy hóa các chất hữu cơ dưới tác dụng của vi sinh vật đã xảy ra và nồng độ oxy hòa tan bằng không chứng tỏ điều kiện kỵ khí đã hình thành.
2. Giếng nước tốt có hàm lượng sắt và mangan thấp. Nếu sau đó chất lượng nước không tốt, chứng tỏ chất thải hữu cơ thải ra mặt đất ở khu vực gần giếng nước đã tạo ra môi trường kỵ khí trong lớp đất.
3. Trên cơ sở nhiệt động học, Mn (IV) và Fe (III) là trạng thái oxy hóa bền nhất của Fe và Mn trong các nguồn nước chứa oxy. Do đó, chúng có thể bị khử thành Mn (II) và Fe (II) hòa tan chỉ trong môi trường kỵ khí.
4. Những nghiên cứu gần đây cho thấy rằng một số vi sinh vật có khả năng sử dụng Fe (III) và Mn (IV) làm chất nhận điện tử cho quá trình trao đổi chất dưới điều kiện kỵ khí dẫn đến sự hình thành các dạng khử Fe (II) và Mn (II). Như vậy, vi sinh vật không chỉ tạo ra môi trường kỵ khí cần thiết cho quá trình khử mà còn có khả năng khử trực tiếp Fe và Mn.

Quá trình oxy hóa pyrit sắt (FeS_2) không tan cũng là nguyên nhân tạo ra môi trường kỵ khí và sự hình thành sulfat sắt hòa tan:



7.2 Ý NGHĨA MÔI TRƯỜNG CỦA Fe VÀ Mn

Nước chứa sắt và mangan không ảnh hưởng đến sức khỏe của con người. Những nguồn nước này khi tiếp xúc với oxy không khí trở nên đục và tạo cảm quan không tốt đối với người sử dụng do sự oxy hóa sắt và mangan thành Fe (III) và Mn (IV) tồn tại dưới dạng kết tủa keo. Tốc độ oxy hóa chậm và các dạng khử có thể tồn tại trong nước đã sục khí trong một khoảng thời gian nhất định. Điều này đặc biệt đúng khi $\text{pH} < 6$ đối với quá trình oxy hóa sắt và $\text{pH} < 9$ đối với quá trình oxy hóa mangan. Thêm vào đó, sắt và mangan có thể tạo thành phức bền với các hợp chất humic trong nước. Tốc độ oxy hóa gia tăng dưới tác dụng của một số chất xúc tác vô cơ hoặc do hoạt động của các vi sinh vật. Sắt và mangan có mặt trong nước sẽ làm vàng ố quần áo, ảnh hưởng đến hệ thống cấp nước do sự phát triển của vi khuẩn oxy hóa sắt. Sắt cũng gây mùi tanh cho nguồn nước dù nồng độ rất nhỏ. Do đó tiêu chuẩn đối với nước cấp là $< 0,3 \text{ mg Fe/L}$ và $< 0,05 \text{ mg Mn/L}$ (U.S. Environmental Protection Agency).

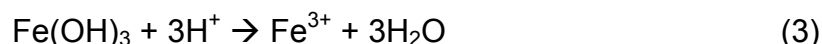
7.3 PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH

Có nhiều phương pháp xác định sắt đã được áp dụng. Phương pháp kết tủa được sử dụng khi lượng sắt có trong mẫu khá cao, ví dụ trong trường hợp nước thải công nghiệp. Tuy nhiên, trong nước cấp hàm lượng sắt nhỏ nên phương pháp so màu thích hợp hơn. Ưu điểm chính của phương pháp so màu là rất đặc trưng cho ion cần xác định và ít phải xử lý sơ bộ mẫu. Ngoài ra, cũng có thể xác định sắt bằng phương pháp hấp phụ quang phổ nguyên tử.

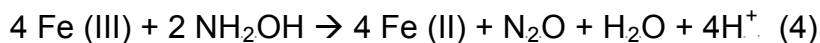
Phương pháp Phenanthroline

Phương pháp Phenanthroline là phương pháp tiêu chuẩn thích hợp để xác định lượng sắt có trong nước trừ khi mẫu có chứa phosphat và kim loại nặng. Phương pháp này dựa trên đặc tính của 1, 10-phenanthroline có khả năng kết hợp với Fe^{2+} tạo thành phức có màu đỏ cam. Màu tạo thành được đo bằng quang phổ kế.

Thường màu phân tích tiếp xúc với không khí nên một phần Fe (II) bị oxy hóa thành Fe (III) và kết tủa dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Trong thí nghiệm này nhất thiết toàn bộ sắt có trong mẫu phải ở dạng hòa tan. Do đó, lượng HCl đậm đặc cho vào mẫu nhằm hòa tan $\text{Fe}(\text{OH})_3$



Vì 1, 10-phenanthroline chỉ tạo phức với Fe (II), tất cả sắt ở dạng Fe (III) phải được khử thành Fe (II). Hydroxylamine được dùng làm tác nhân khử, phương trình phản ứng xảy ra như sau:



3 phân tử 1, 10 - phenanthroline sẽ kết hợp với 1 phân tử Fe^{2+} để tạo phức theo phương trình phản ứng sau:

Để loại trừ ảnh hưởng của phosphat và kim loại nặng, acid hóa mẫu bằng HCl và trích Fe vào diisopropyl-ether trước khi cho chỉ thị phenanthroline.

Phương pháp xác định Mangan

Trong thực tế kỹ thuật môi trường, mangan chủ yếu liên quan đến nguồn cấp nước. Nồng độ mangan ít khi vượt quá vài mg/L, do đó phương pháp so màu là phương pháp thích hợp nhất. Phương pháp so màu theo “standard Methods” phụ thuộc vào sự oxy hóa Mangan ở trạng thái oxy hóa thấp thành Mn^{7+} , khi đó sẽ hình thành màu rất rõ của ion permanganate. Màu tạo ra tỷ lệ thuận với nồng độ của mangan trong một khoảng dao động cho phép thích hợp với định luật Beer và đo bằng quang phổ kế. Clorua sẽ ảnh hưởng đến kết quả thí nghiệm do tính khử của Cl^- trong môi trường acid. Ngoài ra, cũng có thể xác định Mn bằng phương pháp quang phổ hấp phụ nguyên tử.

Phương pháp Persulfate

Phương pháp Persulfate là phương pháp thích hợp dùng trong phân tích chỉ tiêu Mn vì không cần phải xử lý mẫu trước để khắc phục ảnh hưởng của Cl^- . Ammonium sulfate thường dùng làm tác nhân oxy hóa. Vì ammonium persulfate bị giảm chất lượng trong quá trình trữ nên cần phải làm lại chuẩn đối với mỗi loạt mẫu đo.

Ảnh hưởng của Cl^- có thể khắc phục bằng cách thêm Hg^{2+} để tạo phức HgCl_2 . Vì hằng số bền của HgCl_2 $\beta = 1.7 \times 10^{13}$, nồng độ của Cl^- giảm đến mức độ thấp nên không thể khử ion permanganate.

Sự oxy hóa mangan ở trạng thái oxy hóa thấp hơn thành permanganate dưới tác dụng của persulfate đòi hỏi có mặt chất xúc tác Ag^+ . Phản ứng xảy ra theo phương trình sau:



Màu do ion permanganate tạo ra bền trong vài giờ với điều kiện nước cất có chất lượng tốt và mẫu được bảo quản không bị nhiễm bụi từ không khí.

7.4 ỨNG DỤNG CỦA SỐ LIỆU Fe VÀ Mn

Khi khảo sát nguồn nước mới, đặc biệt là nước ngầm, việc xác định sắt và mangan có ý nghĩa quan trọng. Tỷ lệ sắt và mangan là thông số xác định phương pháp xử lý cũng như lượng chất hữu cơ có trong nước. Hiệu quả của từng đơn vị xử lý được đánh giá dựa trên kết quả phân tích Fe và Mn. Chỉ tiêu này cũng giúp giải quyết các vấn đề về hệ thống phân phối khí vi khuẩn oxy hóa sắt tồn tại trong đường ống.



Quá trình ăn mòn đường ống bằng sắt và thép là nguyên nhân tạo ra “nước đỏ” trong hệ thống phân phối. Do đó, phân tích chỉ tiêu sắt giúp đánh giá mức độ ăn mòn và tìm phương pháp khắc phục.