

Mẫu hấp thụ thụ động Lanwatsu lấy mẫu trong nhà, ngoài trời và phơi nhiễm



Liên hệ: Phòng Thí nghiệm Hóa lý Ứng dụng, I68, Đại học Khoa học Tự nhiên 227 Nguyễn Văn Cừ, Q.5, Tp. HCM.

Công ty TNHH Sinh hóa Môi trường Bình lan, Vườn ươm Doanh nghiệp Khoa học Công nghệ, Sở Khoa học Công nghệ - Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Q.10, TP. HCM

Email: tnlan@hcmus.edu.vn, binhlanbiochem@gmail.com

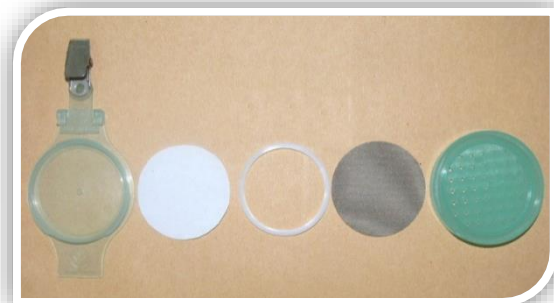
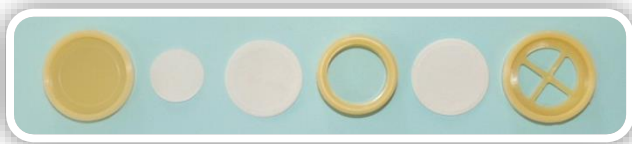
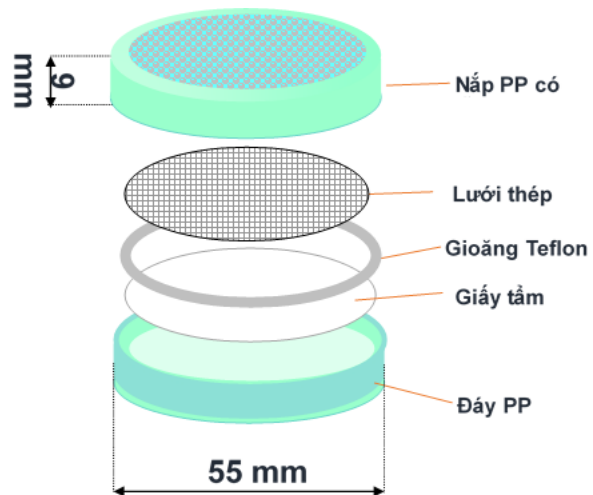
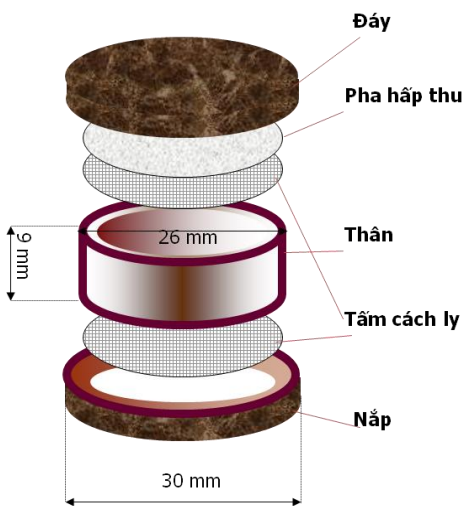
Web: <http://www.binhlan.com>

Tel: 08-3897720, Hotline: 0985714580

Mẫu hấp thụ thụ động khuếch tán là dụng cụ có khả năng lấy mẫu khí hay hơi từ khí quyển với tốc độ lấy mẫu kiểm soát bởi quá trình vật lý như khuếch tán qua lớp không khí tĩnh hay qua lớp vật liệu xốp hay quá trình thấm qua màng mà không có sự chuyển động trực tiếp của không khí qua dụng cụ đó.

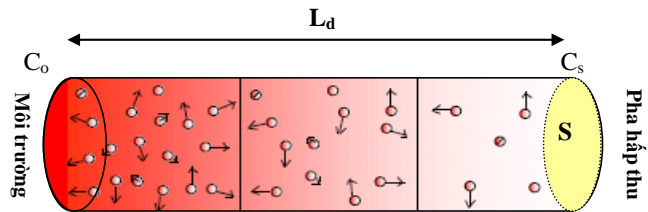
Nguyên tắc hoạt động

Lấy mẫu khí thụ động được đề xuất lần đầu tiên vào năm 1973, được phát triển mạnh trong 15 năm gần đây, và trở thành phương pháp quy chuẩn quan trọng trong quan trắc môi trường khí tại Hoa Kỳ, Nhật Bản và Cộng đồng Châu Âu. Ngày nay hấp thụ thụ động là công cụ cực kỳ quan trọng trong quản lý môi trường ở các quốc gia tiên tiến và là **phương pháp duy nhất đáp ứng yêu cầu quan trắc nồng độ trung bình dài ngày** như phơi nhiễm, hay sự thay đổi chất lượng môi trường. Mẫu hấp thụ thụ động được thương mại hóa từ đầu thế kỷ 21.



Sơ đồ cấu tạo và thành phần mẫu hấp thụ thụ động Lanwatsu. trái: mẫu hấp thụ SO_2 , NO_2 , NH_3 , O_3 ; phải: mẫu hấp thụ HNO_3 , HCl và Acid carboxylic.

Mẫu hấp thụ thụ động khuếch tán LanWaTsu dày khoảng 1,3 cm, đường kính 3 cm hay 6 cm. Tấm cách ly làm từ lưới thép hoặc tấm Teflon xốp. Pha hấp thụ là giấy thấm chất hấp thụ hay chất hấp thụ rắn. Tấm cách ly cùng phần thân tạo lớp ngăn có tác dụng cách ly môi trường và pha hấp thụ. Phân tử ô nhiễm khuếch tán từ môi trường qua ngăn cách ly và bị bắt giữ ngay lập tức trên pha hấp thụ nhờ phản ứng hóa học hay hấp phụ, do đó nồng độ chất ô nhiễm trên bề mặt pha hấp thụ bằng zero, tạo chênh lệch nồng độ trong ngăn cách ly, dẫn đến dòng khuếch tán của ô nhiễm đến pha hấp thụ. Nói cách khác, **chất cần phân tích tự đi đến pha hấp thụ và được làm giàu tại đó mà không cần bơm hút.**



Nguyên lý hoạt động của lấy mẫu thụ động.

Theo định luật Fick I, khối lượng ô nhiễm bị bắt giữ m_a tỉ lệ với hệ số khuếch tán D_a , thời gian, và độ biến thiên nồng độ ô nhiễm trong ngăn cách ly (Hình vẽ).

$$m_a = D_a \frac{C_o - C_s}{L_d} \times S \times t = D_a \frac{C_o}{L_d} \times S \times t \quad (1)$$

Hay
$$C_o (\text{ppb}) = K \frac{m_a}{t} \times 60 \quad (2)$$

K được gọi là hệ số chuyển đổi, phụ thuộc vào hình dạng và kích thước của mẫu hấp thụ thụ động và bản chất ô nhiễm, được xác định bằng thực nghiệm. K thường được tính bằng $\text{ppb} \cdot \text{h} / \mu\text{g}$. Thời gian lấy mẫu được tính bằng phút.

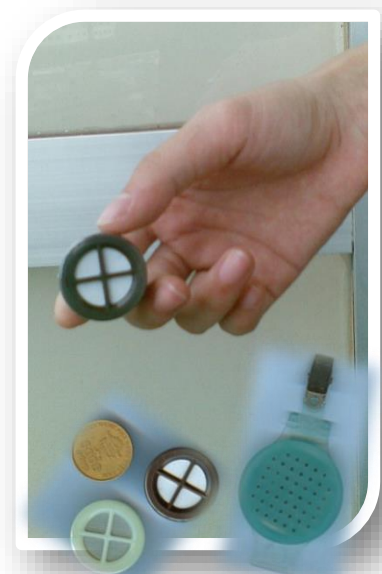
Ngoài ra có thể tính nồng độ ô nhiễm ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nhờ tốc độ lấy mẫu v_a (ml/phút).

$$C_o (\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{m_a}{v_a t} \times 10^6 \quad (3)$$

Ưu điểm

So với các phương pháp lấy mẫu chủ động và phương pháp tự động thì lấy mẫu thụ động có nhiều ưu điểm, nhờ đó mà trở thành phương pháp phổ dụng trong quan trắc môi trường không khí cũng như môi trường nước.

- Chi phí thấp.
- Đơn giản, gọn nhẹ.
- Không điện, không tiếng ồn.
- Không hiệu chỉnh.
- Cho phép quan trắc nhiều nơi, nhiều chất cùng lúc.



- Nồng độ trung bình ngày, tuần, tháng
 - ✓ Chính xác
 - ✓ Ít dao động do thời gian, thời tiết
- Không đòi hỏi kỹ thuật viên có tay nghề.
- Có thể lấy lượng khí lớn mà không cần lo lắng về thể tích thoát.
- Lấy mẫu song song với làm giàu và làm sạch mẫu.

Tuy nhiên mẫu hấp thụ động có nhược điểm là không đo được nồng độ tức thời.



Ứng dụng

Mẫu hấp thụ thụ động LanWaTsu áp dụng để lấy mẫu trong nhà và ngoài trời, và phơi nhiễm. Thời gian lấy mẫu cho SO_2 , NO_2 , NH_3 , HNO_3 , O_3 , HCl và Axit carboxylic là 1 tuần đến 2 tháng, cho BTEX là từ 8 đến 24 giờ. Trong môi trường ô nhiễm cao như môi trường làm việc thì thời gian lấy mẫu rút ngắn lại từ 1h đến 1 tuần.



Mẫu hấp thu kích thước nhỏ cho SO_2 , NO_2 , NO_x , NH_3 , O_3 và BTEX có đường kính 30 mm, phân biệt bởi màu. Xanh: SO_2 , vàng: NO_2 , vàng – nâu: NO_x , trắng: NH_3 , nâu: O_3 , nâu: BTEX. Mẫu lớn đường kính 60 mm dùng cho HNO_3 , HCl và Axit carboxylic no. Các giá treo được thiết kế riêng biệt, phù hợp để lấy mẫu ngoài trời, trong nhà, và phơi nhiễm.

Mẫu hấp thu thụ động LanWaTsu tái sử dụng mãi mãi, chỉ cần thay phần hấp thu.

Mẫu hấp thu thụ động Lanwatsu đã được áp dụng trong nhiều dự án cụ thể

- Dự án “Lắng đọng acid ở Đông Á”, Cơ quan Hỗ trợ Phát triển Khoa học Nhật bản chủ trì.
- Dự án “Bảo vệ di sản văn hóa ở Đông Á trong điều kiện khí quyển bị acid hóa” do Cơ quan Hỗ trợ Phát triển Khoa học Nhật bản chủ trì.
- Dự án “Ô nhiễm benzene do khí thải của xe máy” do Quỹ Hỗ trợ Phát triển Khoa học Quốc gia Việt nam tài trợ.
- Dự án “Phát triển đô thị thân thiện với môi trường và khí hậu tại Đà Nẵng” do Cơ quan Hợp tác Quốc tế Đức chủ trì.

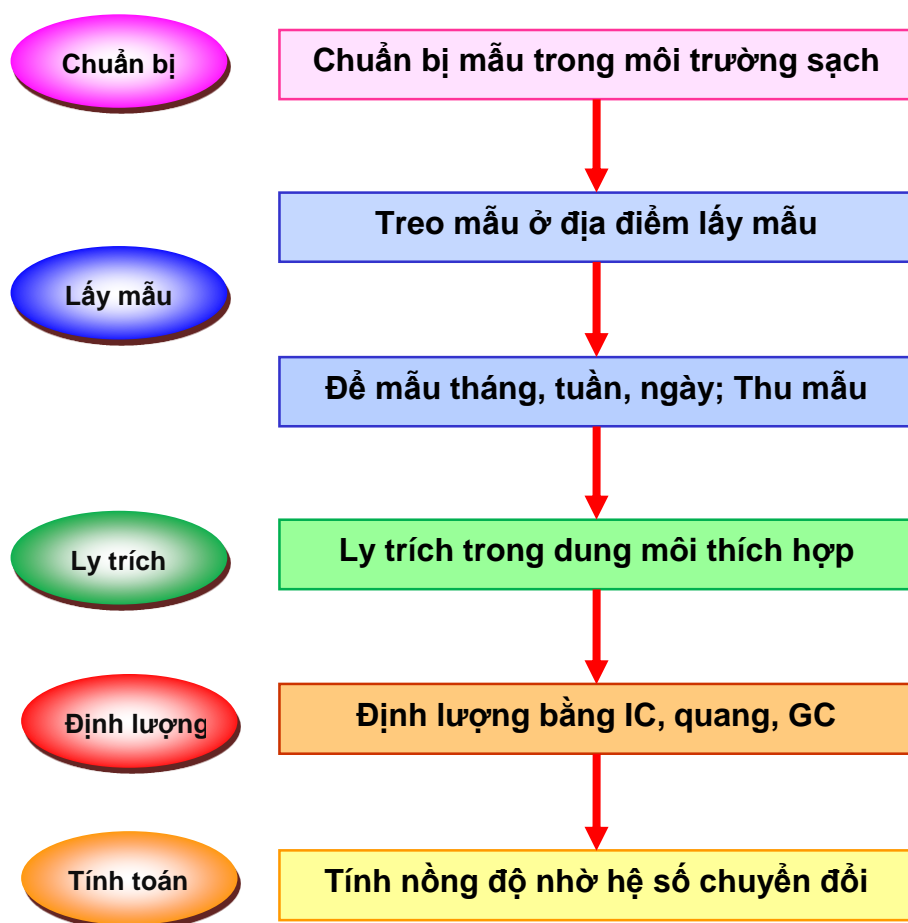


Lấy mẫu ngoài trời: Mẫu hấp thu thụ động được cố định trong hộp che bằng kẹp inox. Hộp che có tác dụng che mưa nắng đồng thời đảm bảo tốc độ gió ổn định. Hộp che được cố định trên cột, cây... bằng vít hay dây rút nhựa.

Lấy mẫu trong nhà và phơi nhiễm: mẫu hấp thu thụ động được gắn lên giá mang có sẵn lỗ, móc treo, miếng dính, kẹp hay kim băng để có thể treo, gắn lên tường, kính, dây, tủ...trong nhà; hay cổ áo, ngực áo, túi áo.



Quy trình quan trắc



Chuẩn bị mẫu

Mẫu hấp thụ Lanwatsu được cung cấp ở hai dạng: 1) đã có pha hấp thụ, bảo quản trong bao nhôm zipper hàn kín; 2) chưa có pha hấp thụ, trước khi lấy mẫu cần nạp pha hấp thụ.

Pha hấp thụ được bảo quản trong lọ thủy tinh nâu, lọ nhựa kín khí, hay trong ống thủy tinh hàn kín; đựng trong bao nhôm zipper, và bảo quản ở nhiệt độ thấp.

Quá trình nạp mẫu phải tiến hành càng nhanh càng tốt, trong môi trường sạch, theo đúng hướng dẫn, để tránh nhiễm bẩn. Mẫu hấp thụ thụ động đã có pha hấp thụ phải được bảo quản trong bao nhôm zipper kín ở nhiệt độ thấp.



Lấy mẫu

Lấy mẫu mẫu hấp thu ra khỏi bao nhôm ngay tại địa điểm lấy mẫu, lắp lên giá treo. **Ghi nhận ngày giờ treo mẫu.** Thời gian phơi mẫu trong nhà và ngoài trời thường là 1 tuần - 1 tháng, và 1 ca làm việc cho môi trường làm việc để đảm bảo quy chuẩn trong quan trắc môi trường. Lấy mẫu xuống, cho mẫu hấp thu vào bao polyethylene, rồi đưa trở lại bao nhôm và miết zipper cho kín. **Ghi nhận ngày giờ lấy mẫu xuống.**

Mỗi mẫu hấp thu thụ động đi kèm ống nghiệm hay lọ dùng cho ly trích. Có thể chuyển ngay pha hấp thu vào ống hay lọ ly trích, quấn dây Teflon thật kỹ, cho vào bao nhôm zipper, rồi miết kín. Công đoạn này cần được thực hiện nhanh trong môi trường sạch. Bảo quản mẫu trong môi trường sạch, ở nhiệt độ thấp.

Chú ý: Tránh động tay trần vào mẫu hấp thu và pha hấp thu. Nên dùng panh và găng tay trong các thao tác với mẫu hấp thu thụ động.



Định lượng và tính nồng độ

Phân tích cần được tiến hành không quá hai tuần sau lấy mẫu trong phòng thí nghiệm chuyên ngành.

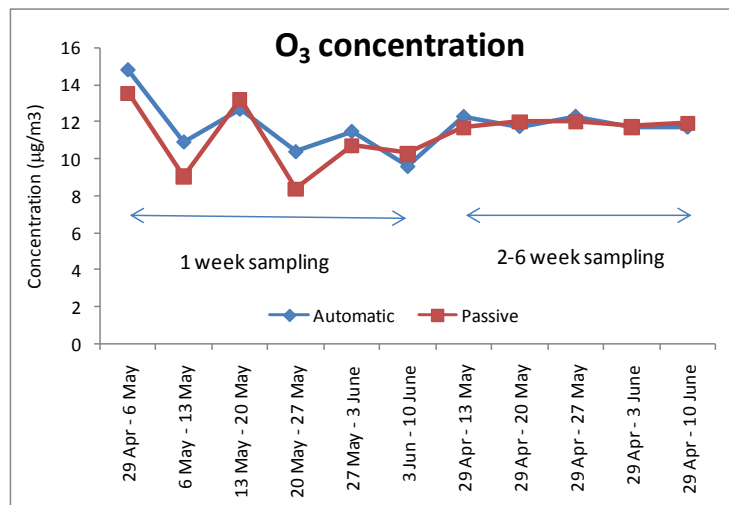
Pha hấp thu được lấy ra và chuyển vào ống hay lọ ly trích, rồi được trích ly bằng các dung môi phù hợp sau đó định lượng bằng trắc quang hay sắc ký iôn để có được lượng ô nhiễm đã bị bắt giữ bởi mẫu hấp thu thụ động.

Nồng độ ô nhiễm trong pha khí được tính từ khối lượng ô nhiễm bị bắt giữ nhờ biểu thức (2) hay (3).

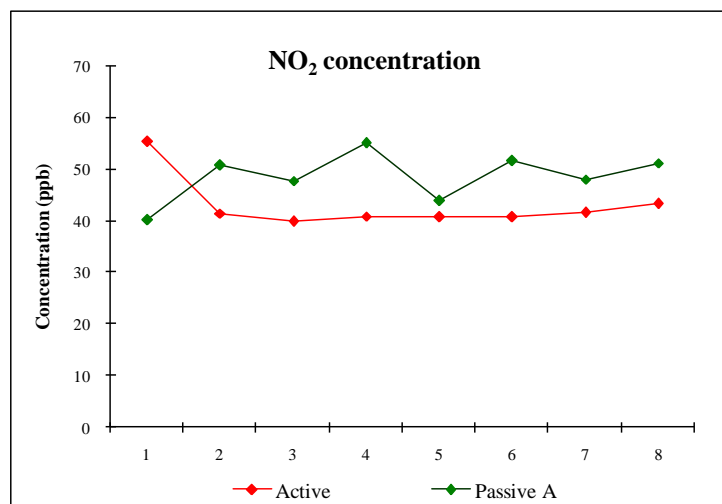
	Pha ly trích	Thể tích/ml	Phương pháp	Chất phân tích
NO₂	Tác chất Saltzman	5	Trắc quang	NO ₂ ⁻
NO_x	Tác chất Saltzman	5	Trắc quang	NO ₂ ⁻
SO₂	Dung dịch H ₂ O ₂ 0,03 %	5	Sắc ký lôn	SO ₄ ²⁻
O₃	Nước	5	Sắc ký lôn	NO ₃ ⁻
NH₃	Nước	5	Sắc ký lôn, trắc quang	NH ₄ ⁺
HCl, HNO₃	Nước	5	Sắc ký lôn	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻
Acid carboxylic	Nước	5	Sắc ký lôn	HCOO ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , C ₂ H ₅ COO ⁻
BTEX	CS ₂	1	Sắc ký khí	BTEX

So sánh lấy mẫu thụ động, tự động và chủ động

Nồng độ ozone từ 29/4/2010 – 10/6/2010 xác định bằng máy quan trắc tự động (số liệu của chi cục bảo vệ môi trường thành phố Hồ Chí Minh) và bằng mẫu hấp thụ thụ động Lanwatsu



Nồng độ NO₂ trong không khí ven đường xác định bằng lấy mẫu chủ động (phương pháp Saltzman) và bằng mẫu hấp thụ thụ động Lanwatsu. Thời gian lấy mẫu từ 1 đến 8 giờ

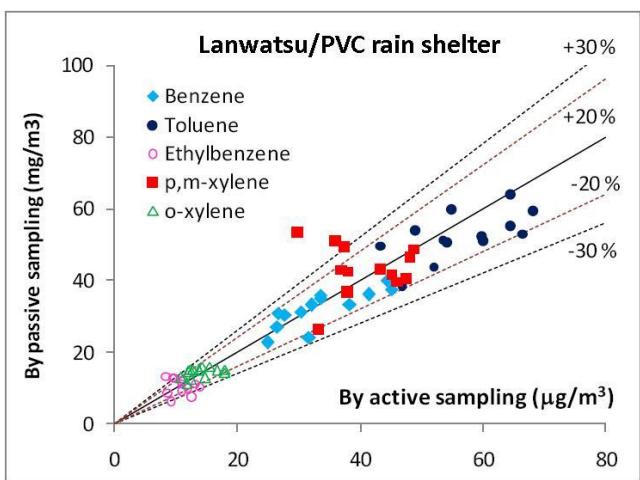


Phương pháp lấy mẫu thụ động được áp dụng để lấy mẫu trung bình thời gian dài. Kiểm tra kết quả lấy mẫu ozone tại thành phố Hồ Chí Minh bằng mẫu hấp thụ thụ động Lanwatsu cho thấy nếu thời gian lấy mẫu từ 1 tuần trở lên thì kết quả chênh lệch dưới 15 % so với máy đo tự động, với chênh lệch trung bình cho 11 lần lấy mẫu ozone là 3,9 %.

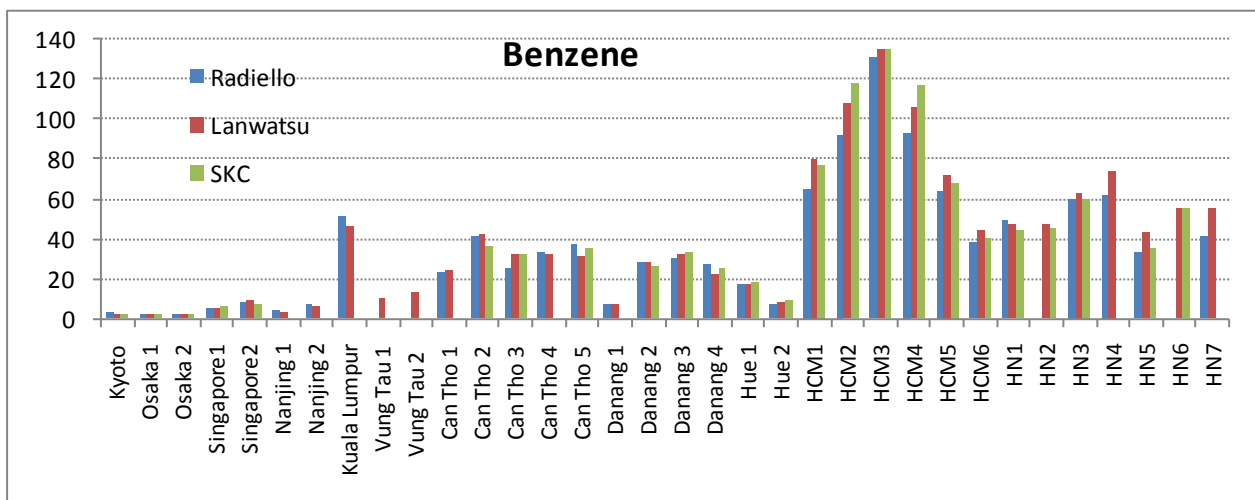
Không khí ven đường tại các con đường đông xe ở thành phố Hồ Chí Minh có nồng độ NO_x cao, do đó có thể dùng mẫu hấp thụ thụ động để lấy mẫu ngắn hạn. Khi thời gian lấy mẫu NO_2 từ 2 đến 8 giờ thì sai số trung bình khoảng 20 % so với lấy mẫu chủ động. Lấy mẫu 1 giờ cho sai lệch khá lớn, nhưng giá trị đo bằng mẫu hấp thụ thụ động cũng chỉ trong khoảng trên dưới 50% so với lấy mẫu chủ động.

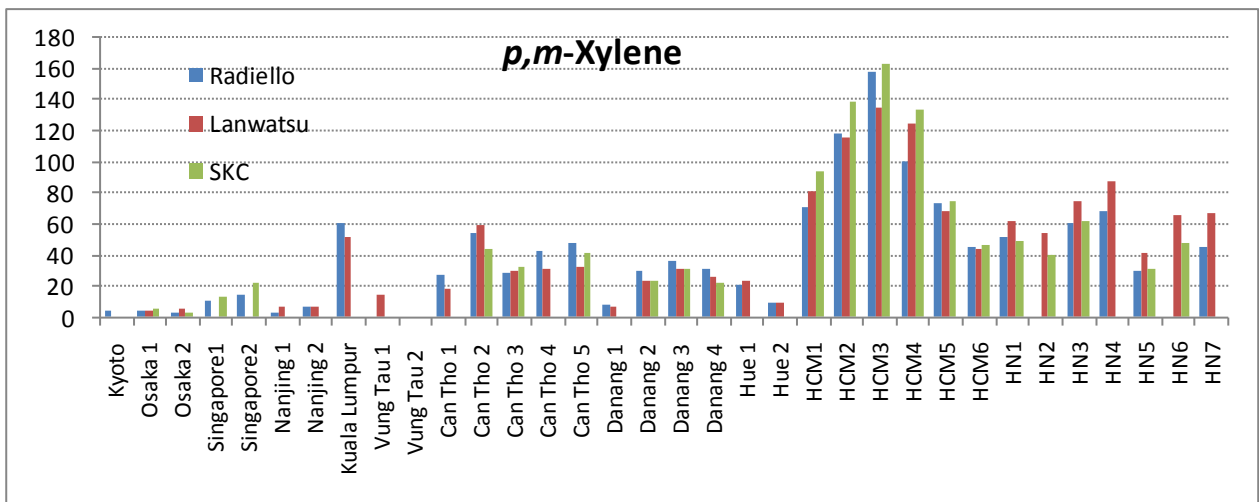
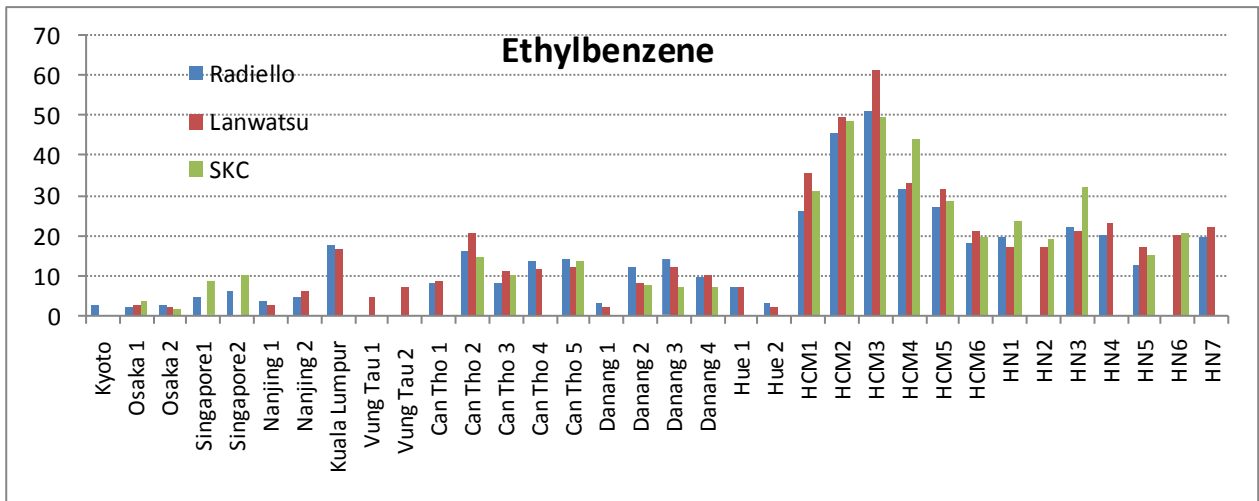
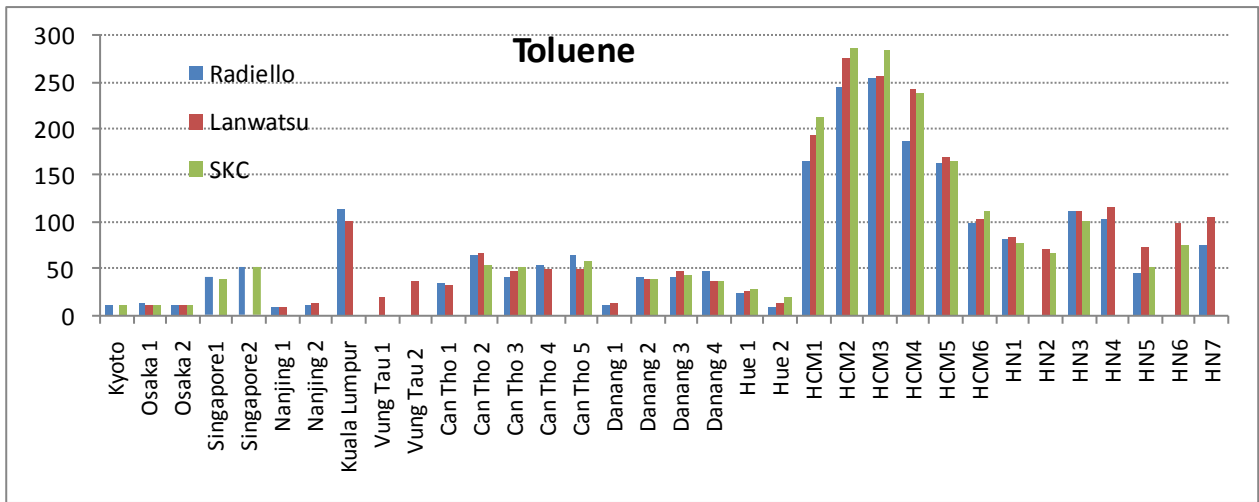
Nếu lấy mẫu trong nhà và ngoài trời các ô nhiễm SO_2 , NO_2 , NO_x , O_3 , NH_3 , HCl và HNO_3 , acid béo C1-C3 từ 1 tuần trở lên thì kết quả lấy mẫu chủ động và thụ động gần như bằng nhau với sai số luôn dưới 20%.

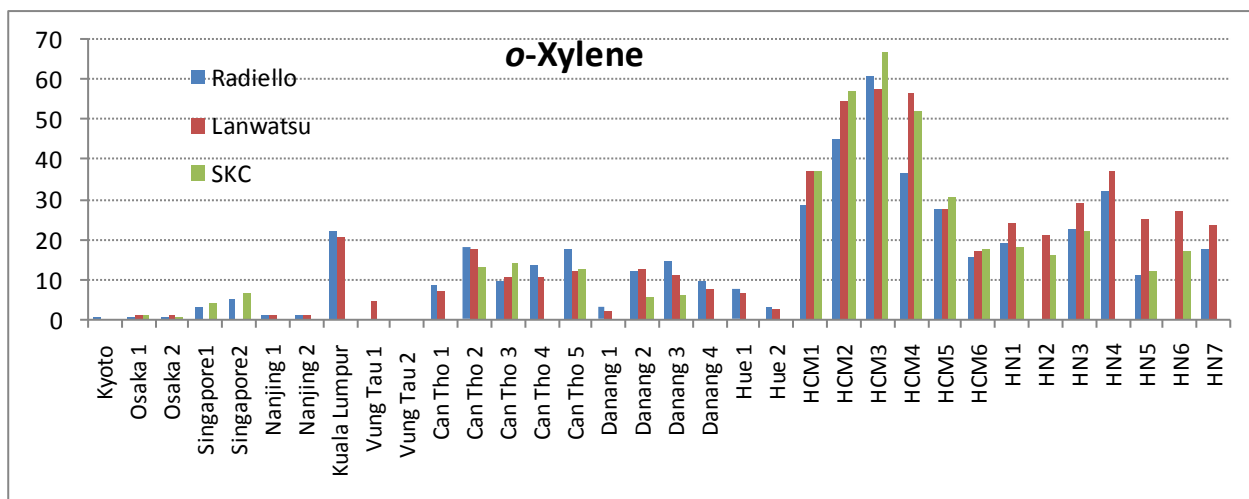
Kết quả lấy mẫu BTEX 24 giờ tại không khí ven đường trước Sở Khoa học và Công nghệ TP Hồ Chí Minh bằng lấy mẫu chủ động theo phwowng phaps NIOSH 1501 và thụ động bằng mẫu Lanwatsu, Radiello (Ý), SKC (Mỹ) cho thấy trong 13 mẫu BTEX được lấy bằng mẫu hấp thụ thụ động Lanwatsu thì toàn bộ mẫu benzene và toluene có sai số dưới 20% so với lấy mẫu chủ động. Với xylene và ethylbenzene thì phần lớn các mẫu có sai số dưới 20%; chỉ có 23 % số mẫu xylene, 15% số mẫu ethylbenzene có sai số trên 20% nhưng sai số cũng chỉ dưới 40 % so với lấy mẫu chủ động. Sai số này cũng tương đương với sai số của các mẫu hấp thụ thụ động nổi tiếng đã được thương mại hóa toàn cầu là mẫu Radiello và SKC. Nồng độ benzene lấy mẫu bằng bằng mẫu hấp thụ thụ động Lanwatsu, Radiello và SKC cũng gần bằng nhau cho thấy mẫu hấp thụ thụ động Lanwatsu hoàn toàn ngang bằng với các mẫu hấp thụ của nước ngoài.



So sánh nồng độ BTEX ven đường lấy mẫu bằng phương pháp chủ động và thụ động bằng mẫu hấp thụ thụ động Lanwatsu







Nồng độ BTEX tại Đông Á lấy mẫu bằng bằng mẫu hấp thụ động Lanwatsu, Radiello và SKC.

Tóm lại, mẫu hấp thụ thụ động là dụng cụ để lấy mẫu trong nhà và ngoài trời với thời gian dài từ 1 tuần trở lên đến 2 tháng, hay 1 ca làm việc trong môi trường làm việc. Riêng mẫu hấp thụ BTEX được áp dụng để lấy mẫu 8 giờ và 1 ngày.

Bài báo đã công bố

1. Atmospheric Concentrations of Sulfur Dioxide, Nitrogen Oxides, Ammonia, Hydrogen Chloride, Nitric Acid, Formic and Acetic Acids in the South of Vietnam Measured by the Passive Sampling Method. Tran Thi Ngoc Lan, Rokuro Nishimura, Yoshio Tsujino, Kiyoshi Imamura, Munehiro Warashina, Nguyen Thai Hoang, and Yasuaki Maeda. *Analytical Sciences*, 20(1), 2004, p. 213-217.
2. Development and Application of Diffusion Passive Samplers for Analysis of Hazardous Air-Pollutant Gases. Munehiro Warashina. *SEIKATSU EISEI (Journal of Urban Living and Health Association)*, Vol. 49 (2005) , No. 2, p. 89.
3. Atmospheric concentration of sulfur dioxide and nitrogen dioxide in Korea and China measured by improve passive sampling method. M. Warashina, M. Tanaka, Y. Tsujino, T. Mizoguchi, S. Hatakeyama, and Y.Maeda. *Water, Air, Soil Pollut.* (2001), 130, 1505-1510.
4. Tran Thi Ngoc Lan, Do Thi Yen. Diffusive passive sampler for nitrogen dioxide monitoring. Abstract: Proceedings of Analytica Vietnam 2009, Hanoi-Vietnam, March 18-20, 2009, p. 35. Full text: *Journal of Analytical Sciences*, T-14, N2, 2009, P 122-129. ISSN: 0868-3224.
5. Diffusive passive sampler for ozone. Tran Thi Ngoc Lan, Le Thi Minh Uyen. Hội nghị Hóa học toàn quốc 2010.
6. Diffusive passive sampler for BTEX. Tran Thi Ngoc Lan, Le Van Nghiem. Hội nghị Hóa học toàn quốc 2010.
7. Tran Thi Ngoc Lan, Le Thi Minh Uyen. Diffusive passive sampler for ozone in ambient air. Abstract: The 5th Vietnam National Conference on Chemistry. Hanoi, November 2010. Full text: *Journal of Analytical Sciences*, 2010, 48(4C), 324-328. ISSN: 0868-3224.
8. Tran Thi Ngoc Lan, Le Thi Minh Uyen. Ozone concentration in HoChiMinh City measured by a homemade and Ogawa passive sampler. Abstract: The 5th Vietnam National Conference on Chemistry. Hanoi, November 2010. Full text: *Journal of Analytical Sciences*, 2010, 48 (4C), 335-340. ISSN: 0868-3224.

9. Tran Thi Ngoc Lan. Passive Samplers - the Advantage and the Importance in Environmental Management and Research on Climate Change in Vietnam. Scientific Conference of Vietnam National University – HoChiMinh City, University of Science. 26 November 2010.
10. Le Van Nghiem, Le Thi Minh Uyen, Tran Thi Ngoc Lan Development of Passive Samplers for Benzene and application in the survey of Benzene concentration in the road-side air in HoChiMinh City. Scientific Conference of Vietnam National University – HoChiMinh City, University of Science. 26 November 2010.
11. Tran Thi Ngoc Lan, Duong Nguyen Quyet, Nguyen Thuy Mai Anh. BTEX concentration in HCMC - Performance of SKC and Radiello Passive samplers. Analytica Vietnam 2011. Hochiminh City, Vietnam, April 7th – 9th 2011.
12. Tran Thi Ngoc Lan, Duong Nguyen Quyet, Nguyen Thuy Mai Anh. BTEX concentration in HCMC by Lanwatsu Passive Samplers. Analytica Vietnam 2011. Hochiminh City, Vietnam, April 7th – 9th 2011.
13. Le Van Nghiem, Le Thi Minh Uyen, Tran Thi Ngoc Lan. Daily benzene concentration in the road-side air in Hochiminh City measured by Lanwatsu passive samplers. ICAS2011, IUPAC International congress for analytical sciences. Kyoto, Japan. May 23-26, 2011.
14. Le Thi Minh Uyen, Tran Thi Ngoc Lan. Development of new diffusive passive samplers for ambient air ozone and ozone concentration in Hochiminh City. ICAS2011, IUPAC International congress for analytical sciences. Kyoto, Japan. May 23-26, 2011.
15. Trần Thị Ngọc Lan Tổng quan về các phương pháp quan trắc VOC trong không khí. Khuyến cáo về những thiếu sót trong quan trắc voc ở việt nam hiện nay. *Overview on the methods for voc monitoring. Common mistakes in voc monitoring in vietnam today.* The 8th Scientific Conference of Vietnam National University – HoChiMinh City, University of Science. HCMC 9 November 2012.
16. Tran Thi Ngoc Lan, Ngo Quang Liem, Nguyen Thi Thanh Binh. Personal exposure to benzene of selected population groups and impact of commuting modes in Ho Chi Minh, Vietnam. *Environmental Pollution, Volume 175, April 2013, 56-63.* ISSN: 0269-7491
17. Tran Thi Ngoc Lan, Nguyen Thi Thanh Binh. Daily roadside BTEX concentrations in East Asia measured by the Lanwatsu, Radiello and Ultra I SKS passive samplers. *Science of The Total Environment, Volume 441, 15 December 2012, 248-257.* ISSN: 0048-9697
18. Chu Minh Hai, Nguyen Huynh Nhat Minh, Phạm Anh Minh, Tran Thi Ngoc Lan. Characterization of BTEX levels and sources in Hochiminh city using homemade passive samplers. Analytica Vietnam 2013, HoChiMinh -Vietnam, April 17-18 2013.
19. Tran Thi Ngoc Lan, Ngo Quang Liem, Nguyen Thi Thanh Binh. Personal exposure to benzene and impact of commuting modes in Ho Chi Minh, Vietnam. Analytica Vietnam 2013, HoChiMinh -Vietnam, April 17-18 2013.

Tài liệu tham khảo thêm

1. http://www.airquality.co.uk/reports/cat05/0810141025_NO2_review.pdf
2. <http://www.cgrer.uiowa.edu/people/nthongbo/Passive/passmain.html>
3. <http://www.eanet.cc/event/stm/stm09.pdf>
4. <http://www.environmental-expert.com/companies.aspx?word=passive+diffusion&idkeyword=4941>
5. <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/passive/patm-houston-phase5.pdf>
6. http://www.futmon.org/documents_results/Report_PassiveSampler_RingTest_2009.pdf
7. http://www.nilu.no/AQM/1a_passive_sampl.htm

8. <http://www.ogawausa.com/passive.html>
9. <http://www.skinc.com/prod/590-100.asp>
10. <http://www.skinc.com/prod/590-100.asp>

