

Khảo sát và tối ưu hóa quy trình phân tích thủy ngân pha khí trong không khí nhằm áp dụng tại Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Nguyễn Lý Sỹ Phú^{1,2,*}, Phạm Thị Diệu Hương^{1,2}, Trần Ánh Ngân^{1,2}, Tô Thị Hiền^{1,2}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

¹Khoa Môi Trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố HCM, Việt Nam

²Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Liên hệ

Nguyễn Lý Sỹ Phú, Khoa Môi Trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Thành phố HCM, Việt Nam

Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam

Email: nlsphu@hcmus.edu.vn

Lịch sử

- Ngày nhận: 08-12-2022
- Ngày chấp nhận: 24-3-2023
- Ngày đăng: 15-5-2023

DOI:

<https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i1.1256>



Bản quyền

© ĐHQG Tp.HCM. Đây là bài báo công bố mở được phát hành theo các điều khoản của the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



TÓM TẮT

Thủy ngân (Hg) là kim loại độc hại do đặc tính tích lũy sinh học trong môi trường và không khí là môi trường quan trọng trong chu trình sinh địa hóa của Hg. Phương pháp IO-5 (US-EPA) để xác định Hg trong không khí được sử dụng rộng rãi tuy nhiên ít được khảo sát tại khu vực nhiệt đới gió mùa như Thành phố Hồ Chí Minh (TP.HCM). Bài báo này trình bày việc khảo sát và tối ưu hóa phương pháp IO-5 cho thiết bị WA-5F, NIC nhằm áp dụng đo đặc Hg trong không khí tại TP.HCM cũng như khu vực nhiệt đới gió mùa. Các khảo sát bao gồm: nhiệt độ và độ ổn định của bẫy vàng, vận tốc và thời gian lấy mẫu, sử dụng bẫy soda lime, sự ổn định của mẫu blank, và độ lặp lại của phương pháp. Kết quả cho thấy bẫy vàng NIC có độ ổn định cao với hiệu suất thu hồi (H%) > 95% trong khoảng nhiệt độ lấy mẫu từ 30–150°C, do đó bộ gia nhiệt cho bẫy vàng là không cần thiết. Với vận tốc lấy mẫu từ 0,3–2,5 L/phút, H% đều đạt > 95% và vận tốc 0,5 L/phút được khuyến nghị cho lấy mẫu 12–24 giờ. Sử dụng bẫy soda lime là cần thiết nhằm bảo vệ bẫy vàng trong quá trình lấy mẫu. Mẫu blank cho thấy sự nhiễm bẩn thụ động là không đáng kể sau 30 ngày, chứng minh quy trình bảo quản tốt cho những chiến dịch lấy mẫu dài ngày. Ngoài ra, trung bình sai lệch về nồng độ Hg giữa 2 mẫu lấy song song < 10%, phù hợp với tiêu chuẩn từ các mạng lưới quan trắc lớn trên thế giới. Tóm lại, việc áp dụng phương pháp IO-5 trong quan trắc Hg trong không khí tại TP.HCM là phù hợp. Ngoài ra, bài báo cung cấp một phương pháp để thu thập dữ liệu Hg tại Việt Nam và Đông Nam Á, khu vực phát thải Hg vào không khí cao nhưng rất thiếu dữ liệu quan trắc được báo cáo.

Từ khóa: thủy ngân, IO-5, WA-5F, không khí, Thành phố Hồ Chí Minh

GIỚI THIỆU

Thủy ngân (Hg) là một kim loại độc hại do đặc tính tích lũy sinh học trong môi trường, và được chấp nhận rộng rãi như một chất ô nhiễm toàn cầu vì Hg có thể được phân tán toàn cầu thông qua vận chuyển khí quyển tầm xa^{1,2}. Trong không khí, Hg tồn tại ở ba dạng chính là Hg nguyên tố dạng khí (GEM), Hg oxy hóa dạng khí (GOM) và Hg liên kết trong bụi (PBM)³⁻⁷. Tổng 2 dạng GEM và GOM được gọi là tổng Hg dạng khí/hơi (TGM)^{8,9}. Việc đo đạc và khảo sát đặc trưng Hg trong khí quyển là quan trọng từ đó có thể hiểu được đặc trưng về nguồn phát thải cũng như để xuất các biện pháp giảm thiểu ô nhiễm^{1,10,11}. Châu Á là khu vực có nguồn phát thải Hg nhân tạo lớn (chiếm hơn 40% tổng phát thải Hg nhân tạo), và Đông Nam Á là điểm nóng về phát thải Hg vào không khí, tuy nhiên những nghiên cứu về Hg trong không khí tại đây vẫn còn rất hạn chế^{4-7,11}.

Do tính chất toàn cầu của ô nhiễm Hg trong không khí, nhiều mạng lưới quan trắc Hg đã được thành lập như CAPMoN của Canada, AMNet của Mỹ, GMOS trên toàn cầu¹²⁻¹⁶. Ngoài ra, từ năm 2013 mạng lưới Châu Á–Thái Bình Dương (APMMN) giám sát Hg

được thành lập, chú trọng quan trắc Hg trong nước mưa tại Đông Nam Á trong đó có Việt Nam¹⁷. Tất cả các mạng lưới quan trắc thường thống nhất trong phương pháp quan trắc nhằm đảm bảo dữ liệu có thể so sánh với nhau⁴. Cả phương pháp quan trắc liên tục và lấy mẫu thủ công đều được sử dụng tại các mạng lưới, trong đó phương pháp IO-5 do cơ quan bảo vệ môi trường Mỹ (US-EPA) công bố là tiêu chuẩn được áp dụng rộng rãi nhất^{1,16}. Tuy nhiên, các mạng lưới quan trắc lớn thường được thiết lập tại các khu vực ôn đới và hàn đới (Mỹ, Canada, Châu Âu), rất ít các nghiên cứu khảo sát tại khu vực nhiệt đới gió mùa với điều kiện khí hậu hoàn toàn khác biệt¹⁶, điều đó đặt ra câu hỏi về sự phù hợp của phương pháp IO-5 tại những vị trí quan trắc này.

Phương pháp IO-5 được thiết lập để phân tích cả 2 pha (pha khí/hơi và pha hạt), trong đó Hg pha khí được phân tích bằng cách tạo hỗn hống Hg với vàng, giải hấp ở nhiệt độ cao và định lượng bằng phương pháp phổ huỳnh quang nguyên tử (AFS). Pha hơi chiếm tỉ lệ cao (> 95%) trong tổng Hg không khí và là mục tiêu khảo sát. Theo hướng dẫn của IO-5, đối với việc lấy mẫu pha khí, yêu cầu vận tốc lấy mẫu đủ thấp để cho

Trích dẫn bài báo này: Phú N L S, Hương P T D, Ngân T A, Hiền T T. **Khảo sát và tối ưu hóa quy trình phân tích thủy ngân pha khí trong không khí nhằm áp dụng tại Thành phố Hồ Chí Minh, Việt Nam.** *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2023, 7(1):2568-2576.

phép Hg được hấp phụ tối ưu trên lớp vật liệu. Vận tốc lấy mẫu được khuyến nghị là từ 0,3–0,5 L/phút ứng với thời gian lấy mẫu từ 12–24 giờ. Nhiệt độ bẫy vàng ổn định ở 50°C trong suốt quá trình lấy mẫu bằng một bộ gia nhiệt. Ngoài ra, tại đầu vào (trước bẫy vàng lấy mẫu) được khuyến nghị đặt dụng cụ để cản bụi và tạp chất trong không khí (filter, bông thủy tinh,...) ¹⁸. Việc tối ưu các thông số về quá trình lấy mẫu là phức tạp và cần có nhiều khảo sát do ảnh hưởng của điều kiện môi trường, do đó không phải lúc nào các việc lấy mẫu cũng thực hiện giống hoàn toàn những thiết lập từ IO-5 ^{19,20}. Ngoài ra, IO-5 được tối ưu hóa dựa trên hệ thống thiết bị phân tích Hg Tekran của Mỹ, khác với hệ thống thiết bị thường được sử dụng tại khu vực Châu Á (như WA-5F, NIC Nhật Bản). Do đó, việc thực hiện các khảo sát nhằm đánh giá sự phù hợp của IO-5 trên hệ thống thiết bị WA-5F là điều cần thiết.

Từ những lý do trên, các thông số vận hành dựa trên IO-5 cho thiết bị WA-5F, nhằm áp dụng để đo đặc Hg trong không khí tại TP.HCM được khảo sát và tối ưu hóa. Khảo sát chú trọng việc tối ưu hóa quy trình lấy mẫu không khí ngoài trời và đưa ra các thông số khuyến cáo để áp dụng cho các mục tiêu lấy mẫu khác nhau. Ngoài ra, khảo sát cũng đồng thời so sánh kết quả giữa phương pháp được tối ưu với chuẩn theo IO-5 nhằm đánh giá độ tin cậy. Kết quả thu được từ khảo sát này cung cấp công cụ quan trọng để thu thập dữ liệu về nồng độ Hg trong không khí tại TP.HCM cũng như khu vực nhiệt đới gió mùa, góp phần nâng cao hiểu biết về chu trình Hg toàn cầu.

PHƯƠNG PHÁP

Vị trí nghiên cứu

Việc khảo sát được thực hiện tại phòng thí nghiệm chuyên sâu về Hg, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc Gia-HCM (10,8756°N–106,7992°E, Hình 1). Các khảo sát được thực hiện với điều kiện môi trường không khí ngoài trời và vị trí lấy mẫu khảo sát được đặt trên tầng thượng dây G của trường (Hình 1a). Phòng thí nghiệm được trang bị hệ thống phân tích Hg WA-5F kèm hệ thống auto sampler (TC-WA) và các thiết bị thí nghiệm khí phù hợp cho việc thực hiện nghiên cứu và thường xuyên được hiệu chuẩn nhằm đảm bảo độ chính xác của phép đo.

Lấy mẫu và phân tích Hg trong không khí xung quanh.

Nghiên cứu thiết kế quy trình chuẩn bị mẫu, lấy mẫu, đường chuẩn dựa theo IO-5 và các tài liệu tham khảo có liên quan đã được áp dụng trên thế giới ^{4,18-21}.

Theo đó Hg trong không khí được thu thập bằng cách bơm hút không khí qua hai bẫy vàng nối tiếp nhau. Bẫy vàng số 1 giữ vai trò chính trong hấp phụ Hg và bẫy vàng số 2 hấp phụ một lượng nhỏ Hg có thể chưa được hấp phụ hết ở bẫy 1. Kết thúc lấy mẫu bẫy vàng được đặt vào ống thủy tinh chuyên dụng, bọc bằng 2 lớp túi zip và đưa về phòng thí nghiệm để phân tích. Mẫu Hg được phân tích bằng thiết bị WA-5F, thiết bị này sử dụng kỹ thuật hấp phụ và giải hấp 2 bước (DSGA) kết hợp với đầu dò AFS (Hình 1c), kỹ thuật DSGA cũng được sử dụng bởi thiết bị Tekran 2600, Mỹ. Khi phân tích, các bẫy vàng (mẫu) được đặt vào bộ chuyển mẫu tự động TC-WA (Hình 1c) theo thứ tự. Khi bắt đầu phân tích, bộ gia nhiệt trong TC-WA gia nhiệt đến 600°C để chuyển toàn bộ Hg đã hấp phụ thành Hg(0) sau đó đưa vào hấp phụ trên bẫy vàng thứ 2 trong thiết bị WA-5F. Tiếp theo, bẫy vàng 2 được gia nhiệt, hơi Hg được giải phóng được chuyển đến đầu dò AFS và Hg được xác định tại bước sóng 253,7 nm. Để định lượng nồng độ Hg, đường chuẩn của Hg(0) được thực hiện trước khi phân tích mẫu sử dụng thiết bị tạo hơi Hg(0) MB-1 NIC với những thể tích khác nhau từ 1–100 µL (7 điểm) ứng với lượng Hg từ 0,02–2,5 ng. Các đường chuẩn đạt giá trị $R^2 > 0,9999$ và độ lệch trung bình của hệ số đáp ứng (response factor; RF=tín hiệu/ng Hg) giữa các điểm < 3% được sử dụng để tính toán giá trị nồng độ mẫu.

Giới hạn phát hiện và khoảng tuyến tính của đường chuẩn theo WA-5F

Giới hạn phát hiện của phương pháp được tính toán dựa trên đường chuẩn theo phương trình (1). Đây là giới hạn phát hiện được ước lượng dựa trên LOD của thiết bị WA-5F và thể tích lấy mẫu dự kiến cho 24 giờ, không phải là LOD được xác định trên mẫu nền thật.

$$MDL = \frac{3,3 \times \sigma}{S \times 0,72} \quad (1)$$

Trong đó:

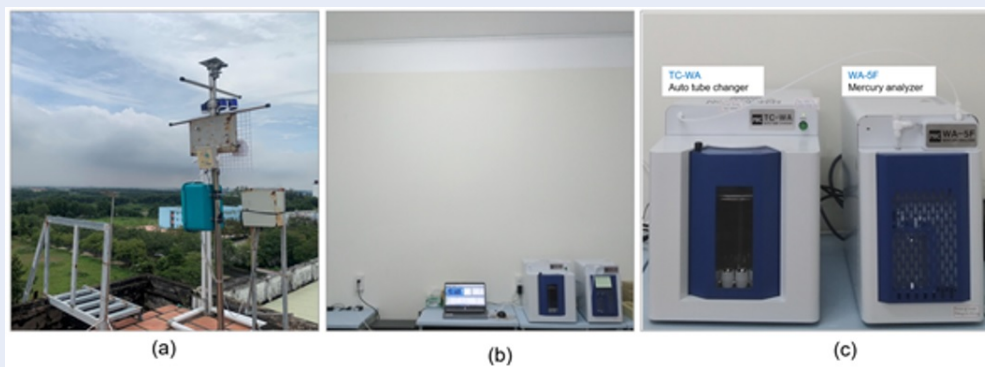
MDL: Giới hạn phát hiện (pg/m³)

σ: Độ lệch chuẩn của giá trị RF

S: Giá trị RF trung bình

0,72: Thể tích (m³) ước lượng ứng với thời gian lấy mẫu 24 giờ

Theo báo cáo của hãng NIC, hệ thống WA-5F có khoảng tuyến tính tốt trong 0–10 ng Hg. Tuy nhiên, việc đưa một lượng lớn (> 6 ng Hg, 60% giới hạn trên (10 ng) của khoảng tuyến tính được báo cáo bởi hãng sản xuất) ¹⁸ vào hệ thống trong thời gian dài, có thể gây hiệu ứng lưu đối với thiết bị, vì vậy việc khảo sát được thực hiện từ 0–5,5 ng Hg.



Hình 1: Vị trí lấy mẫu tại tầng thượng nhà G, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Khu đô thị ĐHQG-HCM (a); phòng thí nghiệm chuyên sâu về Hg (b); hệ thống phân tích Hg WA-5F và hệ thống chuyển mẫu tự động TC-WA (NIC, Nhật Bản) (c).

Khảo sát các thông số trong quá trình lấy và bảo quản mẫu

Dựa vào thiết kế theo IO-5, đã thực hiện các khảo sát liên quan đến lấy và bảo quản mẫu bao gồm (1) nhiệt độ và độ ổn định của bẫy vàng, (2) vận tốc lấy mẫu và biện luận về thời gian lấy mẫu, (3) có/không có bẫy soda lime, (4) nhiễm Hg thụ động của mẫu blank, và (5) độ lặp lại của giá trị nồng độ và so sánh với kết quả từ Tekran 2600.

Nhiệt độ và độ ổn định của bẫy vàng

Nhiệt độ trong quá trình lấy mẫu ảnh hưởng đến hiệu suất hấp phụ (thu hồi) của bẫy vàng và theo IO-5, một bộ gia nhiệt sẽ được lắp đặt để giữ nhiệt độ bẫy vàng ổn định ở 50°C trong suốt quá trình lấy mẫu. Ngoài ra, bẫy vàng của NIC tạo thành từ vàng nano cấu trúc xốp diatomite nên khả năng bắt giữ Hg được cho là vẫn hiệu quả tại nhiệt độ lên đến 200°C. Vì vậy, đã khảo sát hiệu suất thu hồi của bẫy vàng trên những nhiệt độ lấy mẫu khác nhau lần lượt từ 30°C (không khí ngoài trời), 50°C, 100°C, 150°C nhằm đánh giá sự cần thiết của bộ gia nhiệt trong điều kiện tại TP.HCM. Bẫy vàng 1 được gia nhiệt với các nhiệt độ khác nhau, trong khi đó bẫy vàng 2, kiểm tra hiệu suất thu hồi, được để ở nhiệt độ không khí ngoài trời. Tổng số mẫu thu được ở khảo sát này là 12 mẫu (3 mẫu/mức nhiệt độ).

Hiệu suất thu hồi (H%) được tính dựa vào phương trình (2) và cách thức tính toán này được áp dụng cho toàn bộ các khảo sát liên tiếp theo.

$$\text{Hiệu suất thu hồi (\%)} = (\text{mHg}_1 \times 100) / (\text{mHg}_1 + \text{mHg}_2) \quad (2)$$

Trong đó:

mHg₁: Hg (ng) trên bẫy 1

mHg₂: Hg (ng) trên bẫy 2

Vận tốc lấy mẫu và biện luận thời gian lấy mẫu

Vận tốc lấy mẫu là yếu tố quan trọng khi đo đặc Hg trong không khí. Khảo sát này thực hiện với các vận tốc lấy mẫu 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 và 2,5 L/phút, nhằm đánh giá H% để tìm ra vận tốc tối ưu. Mỗi mẫu được lấy liên tục trong vòng 6 giờ. Từ kết quả khảo sát, đưa ra biện luận về thời gian lấy mẫu để đạt kết quả phân tích tin cậy. Khảo sát thực hiện lặp lại 3 lần/vận tốc, tổng số mẫu thu được là 15 mẫu và H% được tính toán theo phương trình (2).

Sử dụng bẫy soda lime

Nhằm loại bỏ các tạp chất gây ảnh hưởng trên, bẫy soda lime (NaOH và CaO, Sigma-Aldrich) nối phía trước đầu vào của hệ thống lấy mẫu được sử dụng (Hình 2). Tuy nhiên, việc đặt soda lime tại đầu vào có khả năng gây sai lệch kết quả đo, vì vậy nghiên cứu tiến hành khảo sát ảnh hưởng của soda lime đến nồng độ Hg thu được. Hai mẫu được tiến hành lấy song song trong đó có một mẫu được gắn soda lime và mẫu còn lại thì không (Hình 2). Mẫu được lấy trong 6 giờ và thí nghiệm được thực hiện 5 lần. Tổng số mẫu được thu trong thí nghiệm là 10 mẫu (5 cặp mẫu).

Nhiễm Hg thụ động theo thời gian

Bẫy vàng sau khi được làm sạch có khả năng bị nhiễm Hg do hấp phụ thụ động Hg trong không khí khi bảo quản. Để đánh giá mức độ nhiễm Hg thụ động của bẫy vàng sau khi được làm sạch (mẫu blank), mẫu blank theo thời gian được khảo sát. Mẫu blank được đặt trong ống thủy tinh chuyên dụng và bọc ngoài với 2 lớp túi zip, bảo quản ở nhiệt độ phòng. Các mẫu này được phân tích hàm lượng Hg sau 3, 7, 10, 15 và 30 ngày. Tổng số mẫu được thực hiện trong khảo sát này

là 10 mẫu (2 mẫu/khoảng thời gian và kết quả blank cao hơn đã được lựa chọn để báo cáo).



Hình 2: Bẫy vàng lấy mẫu không có soda lime (trái) và bẫy vàng có soda lime (phải).

Khảo sát độ lặp và so sánh với kết quả từ thiết bị chuẩn trong IO-5 (Tekran 2600)

Để đánh giá độ lặp lại của phương pháp, khảo sát đã lấy mẫu song song trên 2 hệ thống lấy mẫu trong cùng thời điểm, với thời gian lấy mẫu 12 giờ. Độ lặp trong khảo sát này được đánh giá dựa vào độ sai lệch về nồng độ Hg giữa hai mẫu, nếu < 10% được xem là phù hợp với tiêu chuẩn của các mạng lưới quan trắc Hg lớn hiện nay. Tổng số mẫu được thực hiện trong khảo sát này là 5 cặp mẫu (10 mẫu).

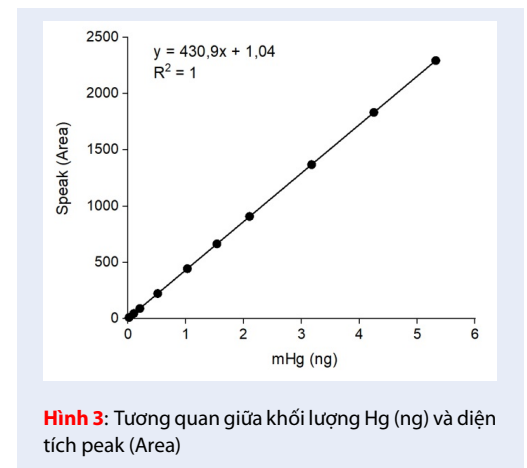
Ngoài ra, cũng đồng thời so sánh kết quả thu được từ quy trình tối ưu hóa cho hệ thống WA-5F với thiết bị chuẩn trong IO-5 (Tekran 2600). Mẫu được lấy trong 24 giờ và 8 cặp mẫu (16 mẫu) được thực hiện. Mẫu thu bằng bẫy vàng NIC được phân tích tại phòng thí nghiệm Trường Đại học Khoa học Tự nhiên. Mẫu thu bằng bẫy vàng Tekran được phân tích tại phòng thí nghiệm Đại học Quốc lập Trung Ương Đài Loan, là phòng thí nghiệm tiêu chuẩn của mạng lưới quan trắc Hg châu Á, Thái Bình Dương (Asia-Pacific Mercury Monitoring Network, <http://apmmn.org/>), có nhiều kinh nghiệm trong phân tích Hg.

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Giới hạn phát hiện và khoảng tuyến tính của thiết bị WA-5F

Kết quả tính ước lượng MDL của phương pháp trên thiết bị WA-5F là khoảng 0,004 ng/m³ (ứng với thể

tích lấy mẫu 0,72 m³). Giới hạn phát hiện này thấp hơn rất nhiều lần so với nồng độ nền của Hg trong không khí ở bắc bán cầu (1,50 ng/m³), chứng minh rằng hệ thống WA-5F là hoàn toàn phù hợp cho phép phân tích Hg trong không khí xung quanh. Bên cạnh đó, kết quả khảo sát cho thấy hệ thống WA-5F tuyến tính tốt ($R^2 = 1$) trong dãy nồng độ 0,02–5,50 ng Hg (Hình 3). Kết quả này chứng minh độ tin cậy của hệ thống của NIC trong phân tích Hg không khí với dãy nồng độ từ pg đến ng, có thể ứng dụng trên nhiều khoảng thời gian lấy mẫu khác nhau từ 30 phút đến 60 giờ tương ứng nồng độ Hg ngoài trời khoảng 2 ng/m³.



Hình 3: Tương quan giữa khối lượng Hg (ng) và diện tích peak (Area)

Khảo sát các thông số liên quan quá trình lấy và bảo quản mẫu

Nhiệt độ của bẫy vàng trong quá trình lấy mẫu

Kết quả khảo sát cho thấy hiệu suất thu hồi của bẫy vàng tại tất cả các nhiệt độ khảo sát (từ 30–150°C) đều đạt > 96%, chứng minh bẫy vàng NIC có khoảng nhiệt độ làm việc rộng. Hiệu suất thu hồi giảm nhẹ (96,5%) ở nhiệt độ 150°C so với 99,1% tại 30°C cho thấy phần nào ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng bắt giữ Hg trong dòng không khí. Tuy nhiên, hiệu suất 96,5% vẫn đạt yêu cầu và có độ tin cậy cao đối với phép đo. Bộ gia nhiệt theo IO-5 được trang bị nhằm ổn định nhiệt độ trong quá trình lấy mẫu và trong những trường hợp nhiệt độ có thể thấp hơn 0°C, gây đóng băng hơi nước, tại các quốc gia có khí hậu ôn đới hoặc hàn đới. Đối với TP.HCM, nền nhiệt độ không khí ngoài trời thường trong khoảng 25–35°C và duy trì ổn định quanh năm⁷, do đó với kết quả thu được từ khảo sát này thì hệ lấy mẫu tại TP.HCM không cần lắp bộ gia nhiệt.

Vận tốc lấy mẫu

Kết quả khảo sát tại 5 vận tốc lấy mẫu (0,3–2,5 L/phút) đều cho thấy hàm lượng Hg hấp phụ tại bẫy vàng 2 là rất nhỏ (0,008–0,08 ng/m³) so với Hg được hấp phụ tại bẫy vàng 1 (1,44–3,67 ng/m³). Hiệu suất thu hồi dao động từ 96,9–99,3%, cho thấy rằng bẫy vàng NIC có thể vận hành với hiệu suất thu hồi đạt yêu cầu trong khoảng vận tốc lấy mẫu rộng.

Hiệu suất thu hồi có xu hướng giảm khi vận tốc lấy mẫu tăng (từ 99,3% tại 0,3 L/phút còn 97,3% tại 2,5 L/phút), nhưng sự chênh lệch là không đáng kể, tương tự cho các vận tốc khác. Kết quả khảo sát này giúp nhận định rằng bẫy vàng NIC linh động trong nhiều phương án lấy mẫu khác nhau. Thí dụ, khi lấy mẫu không khí xung quanh theo IO-5 (12 đến 24 giờ), nghiên cứu đề xuất sử dụng vận tốc lấy mẫu 0,5 L/phút. Việc chọn vận tốc này do 2 yếu tố, thứ nhất các loại bơm lấy mẫu thương mại thường để dàng điều chỉnh lưu tốc 0,5 L/phút hơn là 0,3 L/phút, thứ 2 với vận tốc này tổng lượng Hg (ng) hấp phụ trên bẫy vàng thường nằm trong khoảng tuyến tính tốt nhất của đường chuẩn. Không nên lựa chọn vận tốc lấy mẫu vượt quá 2,0 L/phút vì tổng lượng Hg có trong bẫy vàng là >5 ng (ứng với nồng độ không khí 2 ng/m³), có khả năng gây hiệu ứng lưu trong hệ thống phân tích. Ngoài ra, bẫy vàng có đường kính nhỏ (4 mm) và lớp vật liệu tương đối dày (12 mm) việc lấy mẫu với vận tốc cao trong thời gian dài sẽ tạo ra áp lực lớn lên lớp vật liệu diatomite, gây tổn hại đến bẫy vàng. Tuy nhiên trong một số trường hợp, việc lấy mẫu được thiết kế chỉ diễn ra trong thời gian ngắn (vài giờ) thì vận tốc từ 1–1,5 L/phút được khuyến nghị sử dụng nhằm thu được lượng Hg đủ lớn đảm bảo độ tin cậy của phép phân tích.

Sử dụng bẫy soda lime

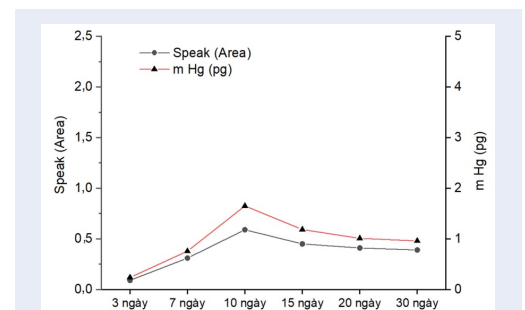
Kết quả khảo sát cho thấy nồng độ Hg của hệ không có và có sử dụng soda lime là $2,48 \pm 0,33$ ng/m³ (n=5) và $2,47 \pm 0,54$ ng/m³ (n=5), chứng minh không có sự khác biệt đáng kể (Wilcoxon, p=0.89) giữa 2 hệ thống. Từ đó kết luận rằng việc sử dụng bẫy soda lime không gây ảnh hưởng đến kết quả Hg trong không khí. Soda lime đã qua xử lý với độ tinh khiết cao được cho là không hấp phụ Hg(0) trong không khí và do đó không gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích, kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu trước đây^{19,20,22,23}.

Nhiệm vụ chính của bẫy soda lime là loại một phần độ ẩm, bụi, các hợp chất halogen và hợp chất dễ bay hơi,... là những tác nhân có thể làm giảm hiệu suất hấp phụ cũng như gây hư hại bẫy vàng. TP.HCM và các khu vực nhiệt đới gió mùa thường có độ ẩm không khí cao quanh năm, ngoài ra các khu vực đô thị lớn

như TP.HCM không khí có chứa nhiều bụi, hợp chất dễ bay hơi^{7,24,25}. Do đó, việc sử dụng soda lime là cần thiết để bảo vệ bẫy vàng trong quá trình lấy mẫu.

Nhiễm Hg thụ động theo thời gian

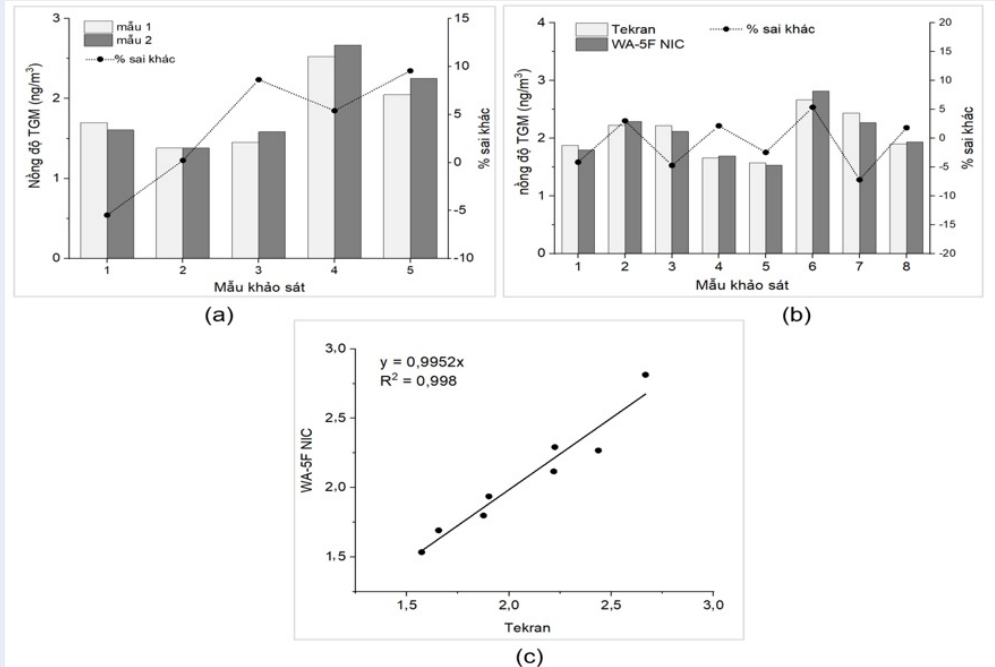
Lượng Hg hấp phụ thụ động trong các mẫu khảo sát tương ứng với khoảng thời gian bảo quản 3–30 ngày là 0,24–1,65 pg (Hình 4). Mặc dù có sự tăng nhẹ về lượng Hg ở các mẫu có thời gian lưu dài hơn 7 ngày nhưng nhìn chung đều thấp hơn đáng kể so với MDL của phương pháp do đó có thể coi như không đáng kể. Hơn thế nữa, diện tích peak trung bình của mẫu khảo sát (0,09–0,59, Hình 4) thấp hơn nhiều lần so với diện tích peak của điểm đầu tiên của đường chuẩn Hg (9,57). Phương pháp bảo quản bẫy vàng trong ống chuyên dụng và bọc bằng 2 lớp túi zip có thể ngăn ngừa được sự nhiễm bẩn thụ động từ môi trường xung quanh. Kết quả này chứng minh rằng sự nhiễm Hg thụ động từ không khí đối với mẫu blank là không đáng kể sau 30 ngày lưu mẫu và kết quả tương tự cũng được rút ra cho mẫu thật vì cách thức bảo quản của 2 loại mẫu này là hoàn toàn giống nhau. Nhìn chung, những kết quả này cho thấy sự phù hợp của quy trình cho những chiến dịch lấy mẫu dài ngày.



Hình 4: Khối lượng Hg (pg) và Speak (Area) mẫu blank khảo sát theo thời gian.

Khảo sát độ lặp lại và so sánh với thiết bị chuẩn trong IO-5 (Tekran 2600)

Hình 5a thể hiện kết quả so sánh nồng độ Hg được lấy song song và phân tích bằng thiết bị WA-5F. Giá trị nồng độ Hg trung bình thu được lần lượt là $1,82 \pm 0,47$ ng/m³ (n=5) và $1,90 \pm 0,54$ ng/m³ (n=5) cho hệ thu mẫu 1 và 2. Mặc dù có sự chênh lệch về nồng độ giữa 2 hệ thống lấy mẫu nhưng không có sự khác biệt về mặt thống kê giữa 2 kết quả trên (Wilcoxon, p= 0,14). Các mẫu khảo sát có độ lệch tuyệt đối từ 0,2–9,6% với giá trị tuyệt đối độ lệch trung bình là 5,9%. Các giá trị độ lệch >10% cho thấy độ lặp lại của phương pháp là



Hình 5: So sánh kết quả phân tích từ hai mẫu lấy song song trên hệ WA-5F (a); So sánh kết quả đo được từ hai hệ thống Tekran và NIC WA-5F (b); Tương quan giữa kết quả phân tích của hệ WA-5F và Tekran (c).

phù hợp với tiêu chuẩn từ các mạng lưới quan trắc lớn trên thế giới¹²⁻¹⁵.

Hơn thế nữa, khảo sát đã thực hiện lấy song song 8 cặp mẫu Hg trong không khí sau đó phân tích so sánh sử dụng hệ thống Tekran 2600 và NIC WA-5F (Hình 5b). Kết quả nồng độ Hg thu được lần lượt là $2,07 \pm 0,38$ ng/m³ (n=8) với hệ Tekran và $2,06 \pm 0,41$ ng/m³ (n=8) với hệ WA-5F và không có sự khác biệt về mặt thống kê (Wilcoxon, p=0,58). Nhìn chung độ lệch tuyệt đối trong khảo sát này là 1,7–7,2%, luôn thấp hơn 10%, phù hợp với các tiêu chuẩn về chất lượng dữ liệu theo các mạng lưới quan trắc. Bên cạnh đó, kết quả đánh giá mối tương quan giữa nồng độ Hg phân tích bởi 2 thiết bị có hệ số góc ~1 và hệ số tương quan ~1 (Hình 5c), chứng minh sự tương quan rất tốt giữa kết quả phân tích trên 2 hệ thống. Tóm lại, từ các kết quả của các khảo sát trong nghiên cứu này đã chứng minh được rằng việc áp dụng phương pháp IO-5 trên thiết bị NIC WA-5F là phù hợp tại khu vực TP.HCM, kết quả đo đạc Hg trong không khí là tin cậy và có thể so sánh với các mạng lưới trên thế giới.

KẾT LUẬN

Bài báo là nghiên cứu đầu tiên trình bày kết quả khảo sát các thông số liên quan đến phương pháp lấy mẫu và phân tích mẫu Hg trong không khí trên thiết bị WA-5F, NIC Nhật Bản tại siêu đô thị, ở trong khu vực

nhật đới gió mùa ở Đông Nam Á (TP.HCM). Từ các khảo sát, nghiên cứu cung cấp thông tin quan trọng về tính phù hợp và đề xuất một số thay đổi nhằm áp dụng phương pháp IO-5 trong quan trắc Hg không khí tại TP.HCM cũng như các khu vực nhiệt đới gió mùa khác. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng bộ gia nhiệt cho bẫy vàng trong quá trình lấy mẫu là không cần thiết tại TP.HCM, vận tốc lấy mẫu 0,5 L/phút được khuyến nghị và việc sử dụng bẫy soda lime là cần thiết. Ngoài ra, việc bảo quản bẫy vàng bằng ống chuyên dụng cho thấy không có sự nhiễm Hg thụ động đáng kể sau 30 ngày. Kết quả này cung cấp thông tin quan trọng để thu thập dữ liệu về nồng độ Hg tại Việt Nam cũng như khu vực Đông Nam Á, nơi dữ liệu Hg trong không khí vẫn còn khan hiếm.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Sở Khoa học và Công nghệ Thành phố Hồ Chí Minh theo hợp đồng số 39/2021/HĐ-QKHCN.

DANH MỤC CÁC TỪ VIẾT TẮT

AFS: Atomic Fluorescence Spectrometry
 AMNet: The Atmospheric Mercury Network
 APMMN: Asia-Pacific Mercury Monitoring Network
 CAPMoN: Canadian Air and Precipitation Monitoring Network

DSGA: Dual State Gold Amalgamation
 GEM: Gaseous Elemental Mercury
 GMOS: Global Mercury Observation System
 GOM: Gaseous Oxidized Mercury
 MDL: Method Detection Limit
 NIC WA-5F: Ultra-Sensitive Gaseous Mercury Analyzer (Nippon Instruments Corporation, Japan)
 NIER: National Institute of Environmental Research, Republic of Korea
 NIMD: National Institute for Minamata Disease
 PBM: Particle-Bound Mercury
 TGM: Total Gaseous Mercury
 TPHCM: Thành phố Hồ Chí Minh
 UNEP: United Nations Environment Programme
 US-EPA: United States Environmental Protection Agency

XUNG ĐỘT LỢI ÍCH

Nhóm tác giả xin cam đoan rằng không có bất kỳ xung đột lợi ích nào trong công bố bài báo.

ĐÓNG GÓP CỦA TÁC GIẢ

Tác giả Nguyễn Lý Sỹ Phú thiết kế và giám sát các thí nghiệm, viết bản thảo đầu tiên.

Tác giả Phạm Thị Diệu Hương thực hiện các thí nghiệm, góp ý bản thảo.

Tác giả Trần Ánh Ngân góp ý và hoàn thiện nội dung cho bản thảo.

Tác giả Tô Thị Hiền góp ý và hoàn thiện nội dung cho bản thảo.

Tất cả các tác giả đã đồng thuận bản thảo cuối cùng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- UN Environment. Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva, Switzerland. 2019; Available from: <http://www.unep.org/gc/gc22/Document/UNEP-GC22-INF3pdf>.
- Nguyen LSP, Nguyen KT, Griffith SM, Sheu GR, Yen MC, Chang SCI. Multiscale temporal variations of atmospheric mercury distinguished by the Hilbert-Huang transform analysis reveals multiple El Nino-Southern oscillation Links. *Environ. Sci. Technol.* 2022;56(2):1423-32; PMID: 34961321. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03819>.
- Driscoll CT, Mason RP, Chan HM, Jacob DJ, Pirrone N. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects. *Environ. Sci. Technol.* 2013;47(10):4967-83; PMID: 23590191. Available from: <https://doi.org/10.1021/es305071v>.
- UNEP, 2013. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland; Available from: <https://www.unep.org/resources/report/global-mercury-assessment-2013-sources-emissions-releases-and-environmental>.
- Nguyen LSP, Sheu GR, Lin DW, Lin NH. Temporal changes in atmospheric mercury concentrations at a background mountain site downwind of the East Asia continent in 2006-2016. *Sci. Total Environ.* 2019;686:1049-56; PMID: 31200303. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.425>.
- Nguyen LSP, Zhang L, Lin DW, Lin NH, Sheu GR. Eight-year dry deposition of atmospheric mercury to a tropical high mountain background site downwind of the East Asian continent.

- Environ Pollut.* 2019;255:113128; PMID: 31521990. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113128>.
- Nguyen LSP, Hien TT, Truong MT, Chi NDT, Sheu GR. Atmospheric particulate-bound mercury (PBM10) in a Southeast Asia megacity: Sources and health risk assessment. *Chemosphere.* 2022;307(Pt 1):135707; PMID: 35842046. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135707>.
- Mason RP, Sheu GR. Role of the ocean in the global mercury cycle. 2002;16(4):40-1-14; Available from: <https://doi.org/10.1029/2001GB001440>.
- Nguyen LSP. Characterizations of atmospheric mercury concentration and deposition at a tropical mountain background site in East Asia: insight into potential driving mechanisms: National Central University; 2020;.
- Obrist D, Kirk JL, Zhang L, Sunderland EM, Jiskra M, Selin NE. A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use. *Ambio.* 2018;47(2):116-40; PMID: 29388126. Available from: <https://doi.org/10.1007/s13280-017-1004-9>.
- Nguyen LSP, Sheu G-R, Fu X, Feng X, Lin N-H. Isotopic composition of total gaseous mercury at a high-altitude tropical forest site influenced by air masses from the East Asia continent and the Pacific Ocean. *Atmos. Environ.* 2021;246:118110; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118110>.
- Cole A, Steffen A, Eckley C, Narayan J, Pilote M, Tordon R. A survey of mercury in air and precipitation across Canada: Patterns and trends. *Atmosphere.* 2014;5(3):635-68; Available from: <https://doi.org/10.3390/atmos5030635>.
- Gay DA, Schmeltz D, Prestbo E, Olson M, Sharac T, Tordon R. The Atmospheric Mercury Network: measurement and initial examination of an ongoing atmospheric mercury record across North America. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 2013;13(22):11339-49; Available from: <https://doi.org/10.5194/acp-13-11339-2013>.
- Weiss-Penzias PS, Gay DA, Brigham ME, Parsons MT, Gustin MS, Ter Schure A. Trends in mercury wet deposition and mercury air concentrations across the U.S. and Canada. *Sci. Total Environ.* 2016;568:546-56; PMID: 26803218. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.061>.
- Sprovieri F, Pirrone N, Bencardino M, D'Amore F, Angot H, Barbante C, et al. Five-year records of mercury wet deposition flux at GMOS sites in the Northern and Southern hemispheres. *Atmospheric Chemistry and Physics.* 2017;17(4):2689-708; PMID: 26803218. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.061>.
- UNEP. Global review of Mercury Monitoring Networks. 2016; Available from: <https://www.unep.org/resources/publication/global-review-mercury-monitoring-networks>.
- Sheu G-R, Gay DA, Schmeltz D, Olson M, Chang SC, Lin DW, et al. A New Monitoring Effort for Asia: The Asia Pacific Mercury Monitoring Network (APMMN). *Atmosphere (Basel).* 2019;10(9):481; PMID: 33005443. Available from: <https://doi.org/10.3390/atmos10090481>.
- U.S. EPA. "IO Compendium Method IO-5: Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air: Sampling and Analysis for Vapor and Particle Phase Mercury in Ambient Air Utilizing Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry (CVAFS)." 1999 EPA/625/R-96/010a. Cincinnati, OH;.
- Sheu G-R, Lin N-H, Lee C-T, Wang J-L, Chuang M-T, Wang S-H, et al. Distribution of atmospheric mercury in northern Southeast Asia and South China Sea during Dongsha Experiment. *Atmospheric Environment.* 2013;78:174-83; Available from: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.002>.
- Yu B, Wang X, Lin CJ, Fu X, Zhang H, Shang L. Characteristics and potential sources of atmospheric mercury at a subtropical near-coastal site in East China. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere.* 2015;120(16):8563-74; Available from: <https://doi.org/10.1002/2015JD023425>.
- Nippon Instruments Corporation. Mercury Analyzer WA-5F Instruction Manual NIC-600-2246-06. Copy 2022;.

22. MacSween K, Stupple G, Aas W, Kyllonen K, Pfaffhuber KA, Skov H, et al. Updated trends for atmospheric mercury in the Arctic: 1995-2018. *Sci. Total Environ.* 2022;837:155802;PMID: 35550896. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155802>.
23. Gustin MS, Dunham-Cheatham SM, Huang J, Lindberg S, Lyman SN. Development of an Understanding of Reactive Mercury in Ambient Air: A Review. *Atmosphere.* 2021;12(1);Available from: <https://doi.org/10.3390/atmos12010073>.
24. Duong HH, Nguyen CDT, Nguyen PLS, To HTJS, Sciences TDJ-N. Fine particulate matter (PM2.5) in Ho Chi Minh City: Analysis of the status and the temporal variation based on the continuous data from 2013-2017. 2018;2(5):130-7;Available from: <https://doi.org/10.32508/stdjns.v2i5.788>.
25. Hien TT, Huy DH, Dominutti PA, Thien Chi ND, Hopkins JR, Shaw M., Comprehensive volatile organic compound measurements and their implications for ground-level ozone formation in the two main urban areas of Vietnam. *Atmos. Environ.* 2022;269;Available from: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118872>.

Investigating and optimizing a method to determine atmospheric mercury for application in Ho Chi Minh City, Vietnam

Ly Sy Phu Nguyen^{1,2,*}, Thi Dieu Huong Pham^{1,2}, Anh Ngan Tran^{1,2}, To Thi Hien^{1,2}



Use your smartphone to scan this QR code and download this article

ABSTRACT

Mercury (Hg) is a toxic of global concern due to its bioaccumulation in the environment and the atmosphere which is an important environment in the biogeochemical cycle of Hg. IO-5 method (US-EPA) is the most common analysis method to measure the concentration of atmospheric Hg. However, few studies have been done in tropical monsoonal areas such as Ho Chi Minh City (HCMC). This paper reported the investigation and optimization of the IO-5 method for WA-5F, NIC with the purpose of measuring the atmospheric Hg in Ho Chi Minh City as well as other tropical monsoon regions. The sampling temperature of gold trap, sampling flow rate and time, use of soda lime, passive Hg infection over time, and concentration repeatability were investigated. The results showed that the NIC gold trap was in good stability with recoveries (H%) always higher than 95% for temperatures of 30–150°C. Because of the tropical climatology in HCM City, a heater for the gold trap was not necessary. The recoveries were > 95% for sampling rates of 0,3–2,5 L/min. A sampling rate of 0,5 L/min for 12–24 hours sampling periods as well as a soda lime trap to protect the gold trap during sampling were recommended. Testing the gold traps blank showed a negligible passive contamination after 30 days of storage, demonstrating the suitability of the procedure for long-term sampling campaigns. In addition, the average difference in the Hg concentration between two parallel samples was less than 10%, consistent with standards from the professional monitoring networks worldwide. In general, applying the IO-5 method in monitoring the atmospheric Hg in HCM City was suitable. Moreover, the obtained result offered a suitable method to collect the atmospheric Hg data in Vietnam as well as in Southeast Asia where the anthropogenic Hg monitoring data were limited.

Key words: mercury, IO-5, WA-5F, atmosphere, Ho Chi Minh City

¹Faculty of Environment, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

²Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Correspondence

Ly Sy Phu Nguyen, Faculty of Environment, University of Science, Ho Chi Minh City, Vietnam

Vietnam National University Ho Chi Minh City, Vietnam

Email: nlsphu@hcmus.edu.vn

History

- Received: 08-12-2022
- Accepted: 24-3-2023
- Published: 15-5-2023

DOI : <https://doi.org/10.32508/stdjns.v7i1.1256>



Copyright

© VNUHCM Press. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International license.



Cite this article : Nguyen L S P, Pham T D H, Tran A N, Hien T T. Investigating and optimizing a method to determine atmospheric mercury for application in Ho Chi Minh City, Vietnam. *Sci. Tech. Dev. J. - Nat. Sci.*; 2023, 7(1):2568-2576.