

TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH THỦY NGÂN TRONG KHÔNG KHÍ

Phạm Thị Vương Linh^{1,2}, Nghiêm Trung Dũng^{1*}

¹*Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường – Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội,*

²*Tổng cục Môi trường – Bộ Tài nguyên và Môi trường*

TÓM TẮT

Hiện nay, vấn đề thủy ngân trong không khí đang được quan tâm trên phạm vi toàn cầu. Bởi lẽ, thủy ngân có độc tính cao, có thể tồn tại rất lâu trong khí quyển, và vì thế, dễ dàng phát tán rất xa từ nguồn thải. Tuy nhiên, việc quan trắc thủy ngân trong không khí ở các nước đang phát triển, trong đó có Việt Nam, vẫn còn rất hạn chế do nồng độ của thủy ngân trong không khí rất thấp, nên đòi hỏi kỹ thuật đo đạc có độ chính xác cao, dẫn tới chi phí thực hiện lớn.

Bài báo này đề cập đến các dạng tồn tại của thủy ngân trong không khí và phương pháp quan trắc thủy ngân đang thực hiện trên thế giới, có thể áp dụng tại Việt Nam. Các phương pháp quan trắc bao gồm đo trực tiếp thủy ngân và lấy mẫu thủy ngân.

Từ khóa: *Quan trắc thủy ngân; không khí ngoài trời; bẫy vàng; hơi thủy ngân*

Ngày nhận bài: 09/8/2019; **Ngày hoàn thiện:** 08/10/2019; **Ngày đăng:** 22/10/2019

A REVIEW OF METHODS FOR THE DETERMINATION OF MERCURY IN AMBIENT AIR

Phạm Thị Vương Linh^{1,2}, Nghiêm Trung Dũng^{1*}

¹*School of Environmental Science and Technology, Hanoi University of Science and Technology,*

²*Vietnam Environment Administration - Ministry of Natural Resources and Environment*

ABSTRACT

Currently, the problem of mercury in the ambient air is being concerned on a global scale. Because mercury is highly toxic, it can exist very long time in the atmosphere, and therefore, is easily dispersed very far from emission sources. However, the monitoring of mercury in the ambient air in developing countries, including Vietnam, is still very limited because of its low concentration in the air, so it requires precision measurement techniques, leading to large implementation costs.

This paper deals with the forms of airborne mercury and the monitoring methods being used in the world, which can be applied in Vietnam. Monitoring methods include direct measurement of mercury and mercury sampling.

Keywords: *Mercury monitoring; ambient air; gold trap; mercury vapor*

Received: 09/8/2019; **Revised:** 08/10/2019; **Published:** 22/10/2019

* Corresponding author. Email: dung.nghiemtrung@hust.edu.vn

1. Mở đầu

Thủy ngân (Hg) được coi là rất đặc biệt vì là kim loại duy nhất tồn tại ở trạng thái lỏng tại nhiệt độ thường. Mặc dù chỉ chiếm một tỉ lệ rất nhỏ trong vỏ trái đất, song thủy ngân được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau trong cuộc sống (điện tử, y học, công nghiệp...). Thủy ngân được giải phóng ra môi trường từ các nguồn tự nhiên và từ nguồn nhân tạo. Nguồn nhân tạo phát thải thủy ngân chiếm khoảng 30% tổng lượng ngân phát thải vào khí quyển mỗi năm. Trong lĩnh vực công nghiệp, nguồn phát thải thủy ngân chính là đốt than đá, khai thác, hoạt động công nghiệp chế biến quặng để sản xuất các kim loại khác nhau hoặc xử lý các nguyên liệu thô khác để sản xuất xi măng. Trong các hoạt động này, thủy ngân được phát ra vì nó có mặt như một tạp chất trong nhiên liệu và nguyên liệu thô. Trong những trường hợp này, phát thải thủy ngân đôi khi được gọi là phát thải sản phẩm phụ không cố ý. Một loại nguồn thứ hai bao gồm các lĩnh vực mà thủy ngân được sử dụng có chủ ý, trong đó khai thác vàng thủ công, quy mô nhỏ, cố ý sử dụng thủy ngân để chiết xuất vàng từ đá, đất và trầm tích là lớn nhất [1].

Hiện nay, thủy ngân là một chất ô nhiễm được quan tâm trên phạm vi toàn cầu. Trong môi trường, nó có thể chuyển hóa giữa các dạng tồn tại và không thể bị phá hủy [2]. Nó có thể lan truyền với khoảng cách rất xa trong khí quyển và lắng đọng trong các hệ sinh thái [3]. Thủy ngân được Tổ chức Y tế thế giới (WHO) coi là một trong mười hóa chất hoặc nhóm hóa chất cần được quan tâm hàng đầu trên góc độ sức khỏe cộng đồng [2].

Trong không khí, thủy ngân tồn tại dưới các dạng: thủy ngân nguyên tố ở pha khí (GEM, Hg^0), thủy ngân dạng oxy hóa ở pha khí (GOM) và thủy ngân trên pha bụi (PBM) [3, 4]. Nồng độ trung bình của hai dạng thủy ngân ở pha khí ($TGM = GEM + GOM$) thường cao hơn ở khu vực thành thị và gần các nguồn thải [3]. GEM có áp suất hơi tương đối cao và tính trơ đối với quá trình oxy hóa trong khí

quyển, dẫn đến thời gian tồn tại trong khí quyển dài, có thể lên tới một năm. GOM và PBM có thời gian tồn tại trong khí quyển ngắn hơn nhiều và thường lắng đọng ở gần vị trí nguồn thải [3]. Do đó, GEM thường là dạng chiếm ưu thế của thủy ngân trong không khí trên phạm vi toàn cầu, và cũng chính thể nên phương pháp đáng tin cậy để xác định nồng độ của GEM trong không khí rất quan trọng.

Bài báo tổng quan một cách cô đọng các phương pháp chính đang được sử dụng để quan trắc các dạng khác nhau của thủy ngân trong không khí.

2. Phương pháp xác định thủy ngân

Hiện nay, có hai phương pháp chính thường được sử dụng để quan trắc thủy ngân trong không khí: đo trực tiếp thủy ngân và lấy mẫu thủy ngân. Phương pháp lấy mẫu lại được chia thành nhánh nhỏ: lấy mẫu thụ động và lấy mẫu chủ động, trong đó, phương pháp lấy mẫu chủ động - cưỡng bức dòng khí đi qua vật liệu hấp phụ thủy ngân, được sử dụng rộng rãi và phổ biến.

2.1. Phương pháp đo trực tiếp thủy ngân

Phương pháp này cho phép quan trắc thủy ngân một cách tự động, liên tục trong thời gian dài. Trên thế giới hiện nay có nhiều hãng thiết bị đã phát triển công nghệ quan trắc thủy ngân tự động như Tekran, Opsis, Lumex, Environment S.A.

2.1.1. Thiết bị lấy và phân tích thủy ngân tự động, liên tục của một số hãng như Tekran [5], Environment S.A (dạng modul)

Nguyên lý: phát hiện và định lượng thủy ngân bằng kỹ thuật hóa hơi lạnh kết hợp với phương pháp quang phổ huỳnh quang nguyên tử (CV-AFS).

Đặc điểm:

- Thiết bị dạng modul và kết nối với đầu hút mẫu khí được làm nóng liên tục, với tốc độ hút từ 1-1,5 lít/phút [5].
- Có thể xác định được cả thủy ngân GOM, GEM và PBM, có khả năng quan trắc thủy

ngân liên tục 24h/7 ngày, trả kết quả 5 phút/lần [5].

- Lấy mẫu và phân tích nhanh liên tục, tích hợp với màn hình hiển thị kết quả.

2.1.2. Thiết bị đo thủy ngân của hãng OPSIS

Nguyên lý: theo công nghệ quang phổ hấp thụ vi sai, dựa trên sự hấp thụ của thủy ngân nguyên tử ở bước sóng 253,7 nm.

Thiết bị có thể đo nồng độ thủy ngân trong khoảng từ 0,01 đến 3000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Thiết bị quan trắc thủy ngân tự động, liên tục có một số ưu và nhược điểm như sau:

- Ưu điểm: tự động vận hành, cho kết quả quan trắc liên tục trong khoảng thời gian dài; chia các dải đo phù hợp với các dải nồng độ thủy ngân trong môi trường không khí ngoài trời; giới hạn phát hiện của thiết bị thấp (0,1 ng/m^3), độ nhạy cao và có thể tự động hiệu chỉnh ở điểm không và điểm span.

- Nhược điểm: chi phí đầu tư thiết bị, thay thế vật tư tiêu hao lớn, cán bộ vận hành cần có kinh nghiệm và được đào tạo bài bản; cần kết nối nguồn điện để duy trì hoạt động của thiết bị.

2.1.3. Thiết bị đo trực tiếp thủy ngân dạng hơi trong không khí

Nguyên lý: dựa vào sự hấp thụ tia cực tím, nồng độ thủy ngân thường được đo trong một tế bào quang học. Bơm được sử dụng để liên tục đưa không khí cần đo vào tế bào đo, tại đó sẽ đo độ suy giảm của tia UV. Bước sóng phân tích được sử dụng là 253,7nm. Phương pháp đo này được gọi là quang phổ hấp thụ nguyên tử hóa hơi lạnh (CV-AAS), cực kỳ nhạy để xác định thủy ngân.

Thiết bị đo trực tiếp thủy ngân có thể có nhiều loại dải đo khác nhau, như 0 - 100; 0 - 1000; 0 - 2000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Ưu điểm của thiết bị: nhỏ gọn, dễ dàng vận chuyển, sử dụng được ở mọi địa hình, chống va đập, có thể chạy bằng pin; cho kết quả tức thời và liên tục, có thể hiển thị trực tiếp trên màn hình.

Nhược điểm: tuổi thọ thấp hơn các thiết bị phân tích dạng modul; dung lượng pin bị giới

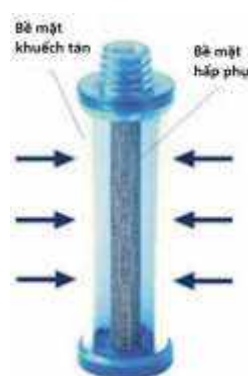
hạn, không thể đo liên tục trong khoảng thời gian dài.

2.2. Phương pháp lấy mẫu thủy ngân thụ động [3]

Phương pháp lấy mẫu thủy ngân thụ động là phương pháp lấy mẫu mà không khí chứa thủy ngân được khuếch tán tự nhiên trong môi trường đến vật liệu hấp phụ dạng rắn, không có sự cưỡng bức như minh họa trên Hình 1.

Các thiết bị lấy mẫu thủy ngân thụ động được thiết kế đơn giản, rẻ tiền để vận hành và hoạt động mà không cần điện. Một thiết bị lấy mẫu thụ động hiệu quả đòi hỏi khả năng hấp phụ lớn, ổn định và đi kèm với kỹ thuật phân tích có độ nhạy cao. Tốc độ lấy mẫu thay đổi phụ thuộc vào yếu tố khí tượng, sự xáo trộn của dòng khí và khả năng hấp phụ và ổn định của chất hấp phụ được sử dụng.

Do thủy ngân có thể phát tán tới cả những khu vực rất xa nguồn ô nhiễm, ở những nơi bị hạn chế về nguồn điện, nên việc phát triển và sử dụng các phương pháp thụ động cũng rất cần thiết.



Hình 1.
Thiết bị lấy mẫu thủy ngân thụ động của Hãng Tekran



Ưu điểm của phương pháp: không sử dụng năng lượng để chạy thiết bị, do đó giảm chi phí vận hành; có thể dễ dàng thực hiện nhiều điểm lấy mẫu cùng một lúc; kích thước nhỏ

gọn, cần ít nhân công cho quá trình lấy mẫu; khả năng ứng dụng trong nhiều điều kiện linh hoạt [3].

Nhược điểm: Thời gian lấy mẫu dài; thiết bị chưa được phát triển rộng rãi. Phương pháp phân tích cần có nhạy cao. Bên cạnh đó các bộ dụng cụ, vật liệu hấp phụ cần phải được tính toán, thiết kế phù hợp với mức thủy ngân tại khu vực quan trắc mà có thể được xác định thông qua các nghiên cứu, thử nghiệm có sử dụng các thiết bị lấy mẫu chủ động.

Do còn nhiều điểm hạn chế nên hiện nay phương pháp này chưa được ứng dụng rộng rãi, chủ yếu được thực hiện trong một số nghiên cứu, hoặc lắp ở các khu vực vùng sâu, vùng xa, và lắp đặt để đo phơi nhiễm cá nhân [5].

2.3. Phương pháp lấy mẫu thủy ngân chủ động

Như đã đề cập ở trên, thủy ngân nguyên tố ở pha khí GEM thường là dạng chiếm ưu thế của thủy ngân trong khí quyển trên toàn cầu. Đây là dạng thủy ngân nguyên tố tồn tại ở dạng hơi, chiếm trên 95%, thậm chí 98-99% ở hầu hết các địa điểm lấy mẫu [3]. Do đó, phương pháp lấy mẫu phải đảm bảo lấy được Hg^0 trong pha hơi.

Phương pháp quan trắc thủy ngân trong pha hơi đã được phát triển ở nhiều nước, nguyên lý chung là sử dụng bẫy vàng để hấp phụ hơi thủy ngân trong không khí. Trong khuôn khổ bài báo này sẽ đề cập đến phương pháp quan trắc của Mỹ và Nhật Bản.

2.3.1. Phương pháp lấy mẫu thủy ngân ở pha hơi và pha bụi của Cơ quan Bảo vệ môi trường Mỹ, chương IO-5-US EPA [6]

Trước đây, phương pháp được sử dụng để thu mẫu thủy ngân pha hơi dựa vào việc tạo hỗn hống giữa thủy ngân và vàng hoặc bạc và trong một số trường hợp là dựa vào sự hấp phụ của thủy ngân lên than hoạt tính. Thủy ngân sau đó được định lượng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử hoặc phân tích kích hoạt neutron. Các phương pháp này thường yêu cầu thời gian lấy mẫu dài do giới hạn phát hiện của phương pháp cao. Việc thu

mẫu thủy ngân pha hơi đã được cải thiện nhờ sử dụng lớp vàng mỏng mạ lên cát và được đặt trong bẫy hấp phụ để tối đa hóa diện tích bề mặt cho việc hấp phụ thủy ngân [6]. Sau này đã có sự cải tiến về giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích bằng cách sử dụng phương pháp quang phổ huỳnh quang nguyên tử hơi lạnh.

Hiện nay, việc thu mẫu thủy ngân pha hơi được thực hiện bằng cách sử dụng các bẫy hạt phủ vàng (xem Hình 2) và các giấy lọc sợi thủy tinh. Bẫy hạt phủ vàng là các hạt thủy tinh borosilicate (đường kính 1 mm) được phủ một lớp vàng thể plasma với độ dày cỡ vài trăm angstrom.

Để lấy mẫu, không khí chứa thủy ngân được hấp phụ lên bề mặt vàng ở tốc độ lấy mẫu đủ nhỏ. Đối với thủy ngân trên pha bụi thì cần tốc độ lấy mẫu cao hơn để có thể thu được đủ lượng mẫu cần thiết cho việc phân tích. Do đó, việc lấy mẫu thủy ngân pha hơi và pha bụi được tách riêng biệt, và việc xác định tốc độ lấy mẫu chính xác sẽ ảnh hưởng rất lớn đến kết quả nồng độ của thủy ngân.

Khi lắp hệ thống thu mẫu pha hơi, một bộ lọc sợi thủy tinh được đặt trước các bẫy hạt thủy tinh phủ vàng để loại bỏ bụi khỏi không khí được lấy. Không khí được đưa qua hệ thống lấy mẫu pha hơi bằng bơm chân không với tốc độ dòng là 0,3 lít/phút.

Giấy lọc sợi thủy tinh được sử dụng để thu mẫu thủy ngân trong pha bụi. Không khí được đưa qua hệ thống lấy mẫu pha bụi bằng bơm chân không với tốc độ dòng là 30 lít/phút.

Việc phân tích thủy ngân pha hơi và pha bụi trong không khí ngoài trời được thực hiện bằng phương pháp phổ huỳnh quang nguyên tử hơi lạnh (CV-AFS). Lượng thủy ngân pha hơi thu được trên bẫy hạt thủy tinh phủ vàng được xác định trực tiếp bởi CV-AFS. Bẫy lấy mẫu được làm nóng để giải phóng thủy ngân thu được. Thủy ngân vừa giải phóng được

mang đi bởi dòng khí trơ (He hoặc Ar) đến bẫy hạt phủ vàng thứ hai, là bẫy phân tích. Thủy ngân thu được trên bẫy phân tích sau đó được giải hấp nhiệt và đưa vào máy phân tích CV-AFS.

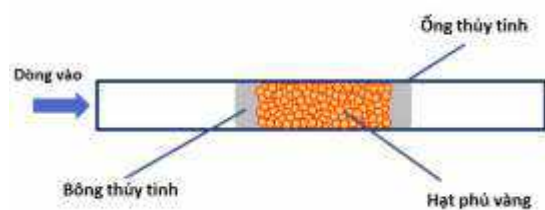
Việc xác định thủy ngân trong pha bụi đòi hỏi phải chiết giấy lọc sợi thủy tinh đã được lấy mẫu bằng axit trước khi phân tích.

Giới hạn phát hiện đạt được bằng phương pháp IO-5-US EPA là 30 pg/m^3 đối với thủy ngân trong pha bụi và 45 pg/m^3 đối với hơi thủy ngân.

2.3.2. Phương pháp chính thức của Nhật Bản trong “Hướng dẫn sử dụng phương pháp đo lường chất gây ô nhiễm không khí độc hại” (tháng 3 năm 2011, Bộ Môi trường Nhật Bản) [7]

Theo phương pháp này, do phần lớn thủy ngân tồn tại dưới dạng thủy ngân nguyên tố ở pha khí nên giá trị đo xác định bằng phương pháp này được coi là giá trị đo của nồng độ thủy ngân trong không khí ngoài trời.

Phương pháp của Nhật Bản cũng sử dụng bẫy vàng để hấp phụ hơi thủy ngân trong không khí, dựa vào việc tạo hỗn hống giữa thủy ngân và vàng. Khi lấy mẫu, ở phía trước bẫy vàng có một bẫy nhỏ chứa đầy đá vôi xút (soda lime) để giảm thiểu ảnh hưởng của các yếu tố gây nhiễu (chủ yếu là do độ ẩm) và có bông lọc để loại bỏ bụi. Thời gian quan trắc thường là 24 giờ; tốc độ của bơm lấy mẫu là 0,1-0,5 lít/phút. Tất cả các phần (như hạt của bộ bẫy vàng) phải được nung nóng để đảm bảo loại bỏ thủy ngân trước khi đưa vào lấy mẫu.



Hình 2. Bộ bẫy hạt phủ vàng để hấp phụ thủy ngân

Tương tự như phương pháp của Cơ quan Bảo vệ môi trường Mỹ, phương pháp phân tích hơi thủy ngân ứng dụng phổ huỳnh quang

nguyên tử hơi lạnh. Bẫy thủy ngân được gia nhiệt để giải phóng thủy ngân và loại bỏ ảnh hưởng của các khí gây nhiễu. Thủy ngân được giải hấp sẽ được khí mang đưa tới ống phân tích (cũng là 1 bẫy hấp phụ có bọc vàng). Thủy ngân thu được trên ống phân tích lại được giải hấp nhờ nhiệt và đưa tới thiết bị phân tích.

Với một số phòng thí nghiệm của Nhật Bản đang thực hiện theo phương pháp này thì giới hạn phát hiện của phương pháp phân tích này là 75 pg/m^3 .

Đối với phương pháp lấy mẫu chủ động, ưu điểm là phương pháp tiên tiến, được sử dụng rộng rãi. Các bẫy vàng có thể tái sử dụng sau khi được làm sạch.

Bên cạnh đó, phương pháp cũng có một số điểm cần lưu ý:

- Thủy ngân là nguyên tố dạng vết, do đó tất cả các vật liệu chuẩn bị cho việc lấy mẫu phải đảm bảo được làm sạch để giảm thiểu khả năng nhiễm bẩn. Tất cả các vật liệu tiếp xúc trực tiếp với vật liệu hấp phụ phải được làm sạch bằng axit theo quy trình hướng dẫn. Vật liệu để sản xuất bẫy phủ vàng để hấp phụ thủy ngân và các giấy lọc để phục vụ cho việc lấy mẫu thủy ngân đều được nung tới nhiệt độ nhất định để làm bay hơi thủy ngân.
- Thời gian lấy mẫu thường được thực hiện trong 24 giờ, do đó cũng đòi hỏi đáp ứng về năng lượng và nhân công vận hành.
- Các bẫy vàng phải tương thích với thiết bị phân tích về kích thước.
- Một yêu cầu quan trọng trong quan trắc và phân tích thủy ngân là cần nhân lực vận hành được đào tạo bài bản, có tay nghề.

3. Kết luận

Như vậy có thể thấy, các phương pháp quan trắc thủy ngân hiện nay rất đa dạng. Mỗi phương pháp đều có những ưu, nhược điểm khác nhau, tùy thuộc vào yêu cầu và điều kiện thực tế để lựa chọn phương pháp và các thiết bị quan trắc phù hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. United Nations Environment Programme (UNEP), “Global Mercury Assessment 2013 Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport”, <http://wedocs.unep.org/handle/20.500.11822/7984> 2013, truy cập 8/2019.
- [2]. World Health Organization, “Mercury and Health”, <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>, 31/3/2017, truy cập 8/2019
- [3]. David S. McLagan, Maxwell E. E. Mazur, Carl P. J. Mitchell, and Frank Wania, “Passive air sampling of gaseous elemental mercury: a critical review”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, T. 16, S. 5, tr. 3061-3076, 2016.
- [4]. Jiaoyan Huang, Seth N. Lyman, Jelena Stamenkovic Hartman and Mae Sexauer Gustin, “A review of passive sampling systems for ambient air mercury measurements”, *Environmental Science Processes & Impacts*, Vol. 3, pp. 374-392, 2013.
- [5]. David S. McLagan, Carl P.J. Mitchell, Guey-Rong Sheu, “Global evaluation and calibration of a passive air sampler for gaseous mercury”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 18, No. 8, pp. 5905-5919, 2018.
- [6]. US EPA, *Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air - Chapter IO-5 Sampling and analysis for atmospheric mercury*, 1999.
- [7]. Ministry of the Environment, Japan, *Manual of Measurement Method of Hazardous Air Pollutants*, Air Environment Division, Environment Management Bureau of Water & Air Environment Fields, Ministry of Environment Japan, 2011.