

XÁC ĐỊNH VÀ ĐÁNH GIÁ HÀM LƯỢNG CÁC HỢP CHẤT HỮU CƠ DỄ BAY HƠI (VOC) TRONG KHÔNG KHÍ NHÀ XƯỞNG MỘT SỐ CƠ SỞ QUỐC PHÒNG

NGUYỄN KIM THUY⁽¹⁾, TRẦN ĐÌNH PHIÊN⁽¹⁾,
NGUYỄN THỊ THU HẰNG⁽¹⁾, NGUYỄN THỊ NĂNG⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC) là các chất hữu cơ dạng rắn hoặc lỏng có thể bay hơi một cách tự nhiên khi tiếp xúc với áp suất khí quyển tại nhiệt độ thường, có chứa carbon trong công thức phân tử. VOC thường được coi là một trong những chất gây ô nhiễm không khí trong nhà nhiều hơn bởi sự phát thải liên tục của chúng từ nhiều nguồn và đặc tính dễ khuếch tán của chúng. VOC trong không khí trong nhà được sinh ra từ nhiều nguồn: từ các sản phẩm chăm sóc cá nhân như nước hoa, thuốc xịt tóc; các sản phẩm gia dụng, thiết bị văn phòng, sơn trang trí [1-3]. VOC có tác hại đến sức khỏe con người nên rất được quan tâm nghiên cứu. Mặc có nhiều hợp chất VOC khác nhau trong không khí, song nhóm hydrocacbon thơm (benzen, toluen, xylen...) và hydrocacbon halogen hóa có tính đa dạng cao nên được chú trọng hơn [4]. Mặt khác, các phản ứng quang hoá của VOC cũng có thể gây ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp đến biến đổi khí hậu toàn cầu như: hình thành ôzôn quang hóa, mưa axit, tăng cường hiệu ứng khí nhà kính... [3]. Vì vậy, cần tiến hành giám sát hàm lượng VOC một cách thường xuyên nhằm đảm bảo tốt chất lượng môi trường không khí trong nhà và xung quanh.

Nghiên cứu này nhằm mục tiêu tối ưu hóa các điều kiện xác định hàm lượng VOC bằng giải hấp nhiệt kết hợp sắc ký khí khối phổ theo phương pháp US EPA TO-17 [5] đối với các mẫu không khí trong nhà xưởng của một số cơ sở quốc phòng. Đây là cơ sở dữ liệu có ý nghĩa lớn trong việc đánh giá công tác kiểm soát các chất ô nhiễm, đẩy mạnh công tác nghiên cứu, ứng dụng khoa học công nghệ, đề xuất một số giải pháp vào lĩnh vực bảo vệ môi trường.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng, địa điểm và thời gian nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu: Hàm lượng VOC (cyclohexan, cyclohexen, carbon tetrachlorua, n-butyl alcohol, benzen, toluen, ethyl benzen, xylen, naphthalen, styren và heptan) của các mẫu không khí trong nhà của một số cơ sở quốc phòng.

Lấy mẫu đánh giá hiện trạng không khí trong nhà tại 10 cơ sở bảo quản, lưu trữ, sản xuất hàng công nghiệp quốc phòng (vũ khí, thuốc nổ, đạn, đóng tàu, cơ khí, điện tử, hóa chất, cao su, nhựa...). Khí sinh ra trong quá trình sản xuất có lượng lớn là bụi kim loại, bụi khói hàn, bụi sơn và hóa chất, dung môi, xăng, chất hữu cơ dễ bay hơi, sơn keo, hóa chất chống keo, phụ gia làm nhanh bay hơi bề mặt (được tạo ra trong công đoạn đánh bóng bề mặt, phun sơn thân vỏ, nội thất quá trình hoàn thiện, tổng lắp tàu, thuyền, ca nô). Các đơn vị được khảo sát gồm: Nhà máy Z114, Z176, Z131, Z117, Z173, Z121, Z189, Z175, kho K602 và K752.

2.2. Hóa chất, chất chuẩn

Toàn bộ chất chuẩn sử dụng của hãng Chemservice (Mỹ); hóa chất, dung môi của hãng Merck (Đức) đáp ứng nhu cầu phân tích lượng vết trong phân tích sắc ký. Cột phân tích, phụ kiện sắc ký của hãng Agilent (Mỹ).

2.3. Phương pháp lấy mẫu

Các mẫu không khí được thu thập trong khu vực môi trường làm việc có nguy cơ phát thải bằng phương pháp lấy mẫu không khí chủ động. Mẫu sau khi lấy được bảo quản, vận chuyển về phòng thí nghiệm. Phương pháp lấy mẫu không khí theo US.EPA - TO 17 [5].

Trước khi lấy mẫu, ống hấp phụ được làm sạch bằng thiết bị TC-20 với tốc độ dòng khí N₂ là 100 ml/ phút và chương trình nhiệt độ như sau:

- Duy trì nhiệt độ 100°C trong 60 phút
- Duy trì nhiệt độ 200°C trong 60 phút
- Duy trì nhiệt độ 300°C trong 60 phút
- Duy trì nhiệt độ 330°C trong 60 phút

Đặt tốc độ lấy mẫu trong khoảng 10-200 ml/ phút (thông thường là 100 ml/ phút). Thể tích lấy mẫu khoảng 1 - 4 L.

2.4. Phương pháp phân tích mẫu

Mẫu không khí được phân tích theo phương pháp US.EPA - TO 17 giải hấp nhiệt (Unity - Markes) kết hợp sắc ký khối phổ GC/MS (Agilent 5700).

2.5. Phương pháp tham chiếu, đánh giá, phân tích số liệu

Sử dụng các phần mềm Masshunter, Excel để định lượng, thống kê, xử lý, đánh giá số liệu phân tích. Áp dụng các quy chuẩn/ tiêu chuẩn hiện hành trong và ngoài nước để đánh giá, phân loại những cơ sở có nguy cơ phát thải, vượt tiêu chuẩn cho phép (TCCP) các chất VOC.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tối ưu hóa các điều kiện phân tích

3.1.1. Chất chuẩn

Chuẩn bị dung dịch chuẩn 11 VOC (cyclohexan, cyclohexen, carbon tetrachlorua, n-butyl alcohol, benzen, toluen, ethyl benzen, xylen, naphthalen, styren, heptan) hàm lượng 10 mg/L bằng dung môi metanol (Chem Service, Mỹ).

Chuẩn bị các dung dịch chuẩn hỗn hợp 11 VOC có nồng độ 5, 10, 20, 50 µg/L.

Chuẩn bị các ống chuẩn bằng cách bơm 1µl các dung dịch chuẩn vào ống hấp phụ, sử dụng máy bơm khí N₂ với tốc độ 100 ml/ phút trong 10 phút.

3.1.2. Các điều kiện giải hấp nhiệt

Thiết bị giải hấp nhiệt: TD Unity xr (Markes).

Ống hấp phụ: Tenax.

Trap: Air Toxics Analyser (Markes).

Giai đoạn trước giải hấp: Trap flow: 50 ml/phút.

Giai đoạn giải hấp: Thời gian giải hấp 1: 10 phút.

Nhiệt độ giải hấp 1: 290°C.

Trap flow: 50 ml/phút.

Cài đặt Trap: Purge time: 2 phút.

Trap flow: 50 ml/phút.

Nhiệt độ thấp: 30°C.

Tốc độ tăng nhiệt: 30°C/giây.

Nhiệt độ cao: 290°C.

Thời gian giải hấp Trap: 8 phút.

3.1.3. Các điều kiện sắc ký khí

Khí mang: He.

Cột phân tích: DB-624: 30mx250µmx1,4µm (Agilent).

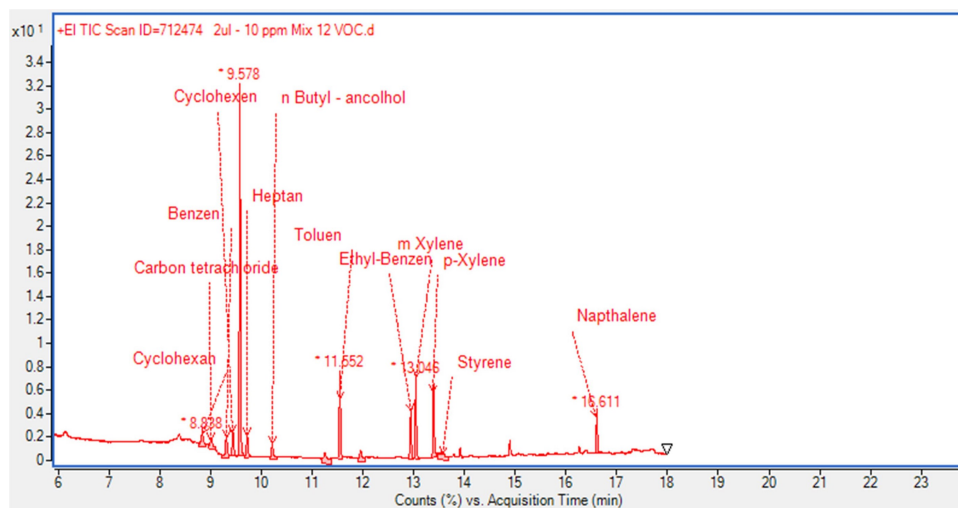
Chương trình nhiệt độ lò: Nhiệt độ 20°C, giữ 2 phút.

Ramp 1: 220°C, tốc độ tăng nhiệt: 20°C/phút.

Nhiệt độ tối đa: 240°C.

3.1.4. Phân tích hỗn hợp chất chuẩn

Phân tích mẫu thêm 2µl hỗn hợp dung dịch chuẩn VOC 10 mg/L. Ta thu được sắc đồ phân tích như Hình 1.



Hình 1. Sắc đồ phân tích 11 VOC

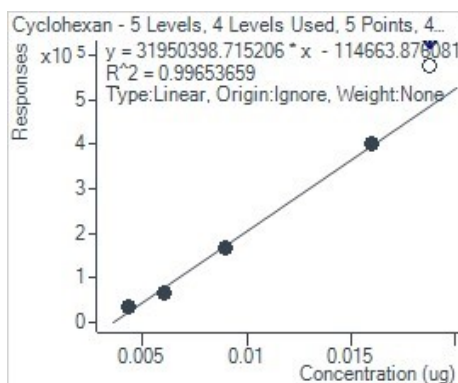
Từ sắc đồ cho thấy, Trap giải hấp có hiệu quả và chương trình nhiệt độ cho độ tách pic và hình dạng pic tốt.

3.1.5. Dựng đường chuẩn

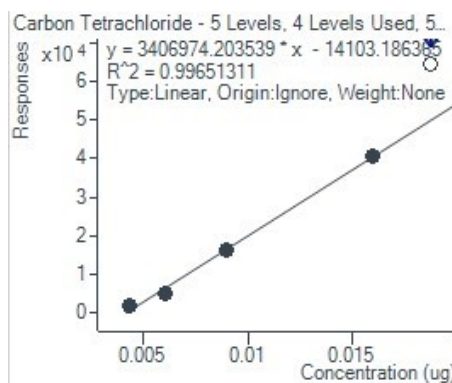
Phân tích các ống chuẩn đã chuẩn bị trên thiết bị GC-MS. Kết quả dựng đường chuẩn của mỗi chất với thời gian lưu và ion định lượng được thể hiện trong Bảng 1 và Hình 2 đến Hình 13 (đối với xylene dựng 2 đường chuẩn của o-xylene, m,p-xylene).

Bảng 1. Kết quả dựng đường chuẩn 11 VOC

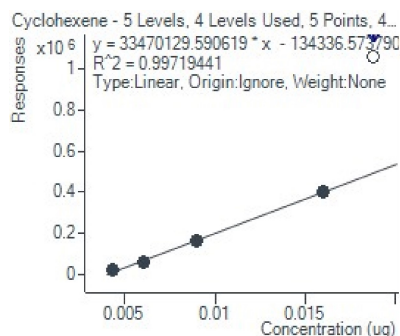
TT	Chất phân tích	Thời gian lưu (phút)	Ion định lượng	R ²
1	Cyclohexan	8,885	56 (41)	0,996
2	Carbon Tetrachlorua	8,876	117	0,996
3	Cyclohexen	9,476	67	0,997
4	Benzen	9,344	78	0,996
5	Heptan	9,606	43	0,997
6	n-Butyl alcohol	10,143	56 (31)	0,996
7	Toluen	11,552	91 (65)	0,997
8	Ethylbenzen	13,040	91 (51)	0,995
9	Styren	13,392	104	0,998
10	Naphthalen	16,607	128	0,998
11	Xylen	13,382	91 (105)	0,994



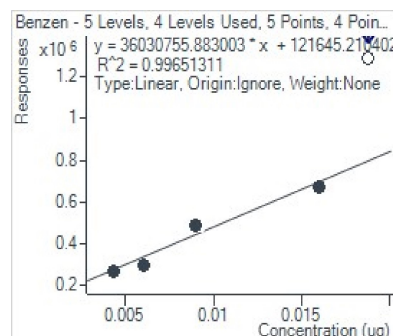
Hình 2. Đường chuẩn Cyclohexan



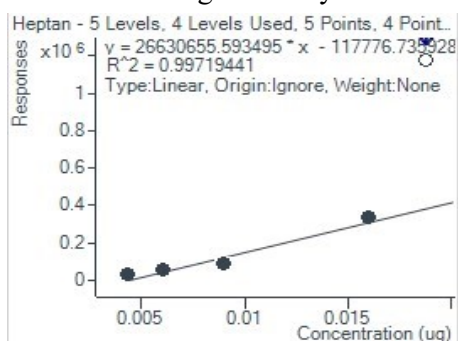
Hình 3. Đường chuẩn Carbon Tetrachlorua



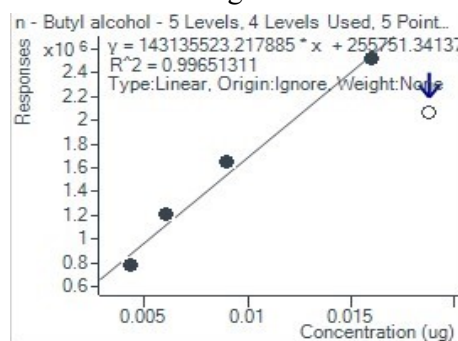
Hình 4. Đường chuẩn Cyclohexen



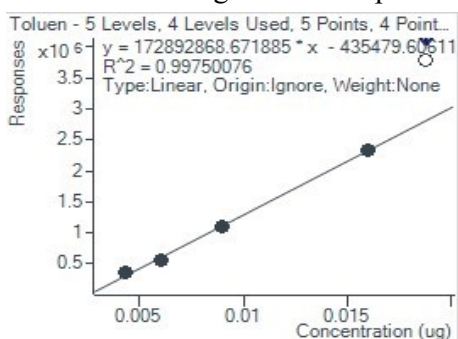
Hình 5. Đường chuẩn Benzen



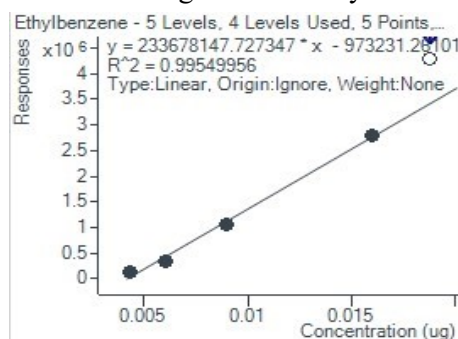
Hình 6. Đường chuẩn n-Heptan



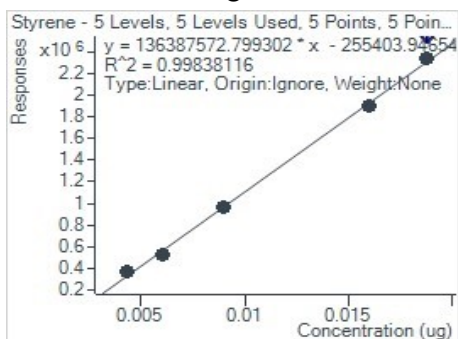
Hình 7. Đường chuẩn n-Butyl alcohol



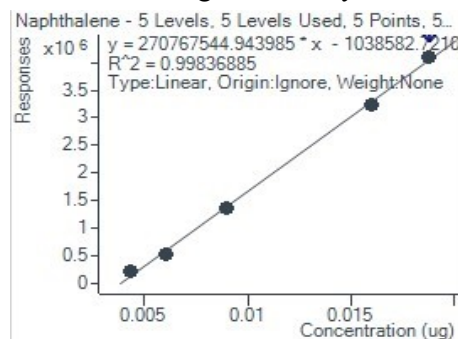
Hình 8. Đường chuẩn Toluen



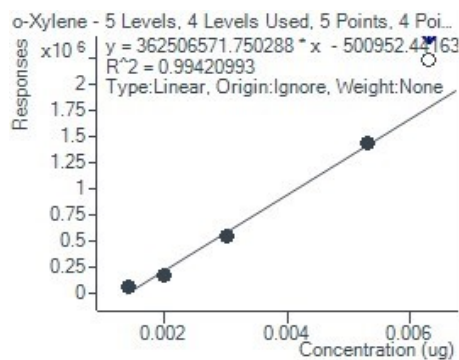
Hình 9. Đường chuẩn Ethylbenzen



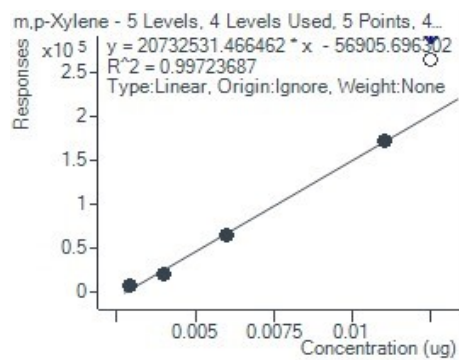
Hình 10. Đường chuẩn Styren



Hình 11. Đường chuẩn Naphthalen



Hình 12. Đường chuẩn o-xylene



Hình 13. Đường chuẩn m,p-xylene

3.1.6. Xác định giới hạn phát hiện của phương pháp (MDL)

Tiến hành xác định giới hạn phát hiện của phương pháp theo US EPA 40 CFR part 136 Appendix B trên mẫu Blank và mẫu thêm chuẩn $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Kết quả thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Kết quả xác định giới hạn phát hiện của 11 VOC

TT	Chất phân tích	Blank (n = 5)		Spike (n = 5)			MDL ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		Trung bình ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Trung bình ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	RSD (%)	
1	Cyclohexan	2,103	0,227	4,531	0,100	2,22	2,783
2	Carbon tetrachlorua	2,026	0,184	4,248	0,070	1,64	2,578
3	Cyclohexen	2,268	0,218	4,214	0,054	1,27	2,921
4	Benzen	2,124	0,224	5,172	0,493	9,53	2,797
5	Heptan	2,013	0,222	4,785	0,160	3,34	2,680
6	n-Butyl alcohol	2,275	0,214	4,732	0,336	7,09	2,917
7	Toluen	2,403	0,190	5,008	0,780	15,58	2,972
8	Ethylbenzen	1,634	0,231	4,312	0,058	1,35	2,326
9	Styren	2,017	0,229	4,423	0,408	9,23	2,704
10	Naphthalen	1,932	0,243	4,159	0,063	1,52	2,660
11	Xylen	1,620	0,279	5,380	0,351	6,52	2,458

3.2. Kết quả phân tích mẫu không khí trong nhà xưởng tại một số cơ sở quốc phòng

Kết quả phân tích nồng độ các chất hữu cơ trong không khí của 10 cơ sở với 26 mẫu đã lấy và phân tích được xử lý thống kê và tổng hợp trong Bảng 3.

Bảng 3. Nồng độ các VOC trong không khí tại các cơ sở

TT	Chất phân tích	Số mẫu	Min	Max	SD	Trung bình	Trung vị	TCCP (mg/m ³)
1	Benzen (µg/m ³)	26	9,6	5390	1042	289,0	73,4	5,0
2	Toluen (µg/m ³)	26	12,3	3250	629,8	280,4	90,4	100
3	Xylen (µg/m ³)	26	11,2	885,6	225,5	155,4	81,6	100
4	Carbon tetrachlorua (µg/m ³)	26	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	-
5	Cyclohexan (µg/m ³)	26	8,2	332,9	71,3	83,8	55,8	-
6	Styren (µg/m ³)	26	32,9	524,8	100,6	101,1	68,1	-
7	Cyclohexen (µg/m ³)	26	KPH	KPH	KPH	KPH	KPH	-
8	Clobenzen (µg/m ³)	26	14,6	167,0	36,3	75,7	70,3	-
9	n-Butyl alcohol (µg/m ³)	26	11,2	382,9	108,8	108,0	67,0	-
10	Naphtalen (µg/m ³)	26	9,8	457,2	115,6	103,4	65,7	-
11	Ethylbenzen (µg/m ³)	26	8,0	155,4	37,5	53,9	43,8	-

Đối với Benzen: nồng độ trong 26 mẫu dao động từ 9,6 đến 5390,4 µg/m³. Có 25/26 mẫu không khí đều nhỏ hơn TCCP về ngưỡng tối đa hít phải trong môi trường lao động theo QCVN 03:2019/BYT [6]. Duy nhất 1 mẫu không khí trong nhà xưởng cơ khí có nồng độ cao hơn TCCP 1,078 lần.

Đối với Toluen: nồng độ trong 26 mẫu không khí của nhóm 4 dao động từ 12,3 đến 3.250 µg/m³. Tất cả 26/26 mẫu không khí đều nhỏ hơn TCCP về ngưỡng tối đa hít phải trong môi trường lao động theo QCVN 03:2019/BYT [6].

Đối với Xylen: nồng độ trong 26 mẫu không khí của nhóm 4 dao động từ 11,2 đến 885,6 µg/m³. Tất cả 26/26 mẫu không khí đều nhỏ hơn TCCP về ngưỡng tối đa hít phải trong môi trường lao động theo QCVN 03:2019/BYT [6].

Đối với Cyclohexan: nồng độ trung bình trong 26 mẫu không khí của nhóm 4 là 83,8 ± 71,3 µg/m³. Hiện ở Việt Nam chưa có TCCP trong môi trường lao động nên có thể tham khảo ngưỡng cho phép trong không khí xung quanh theo Tiêu chuẩn kiểm soát ô nhiễm các bang ở Mỹ thì cả 26/26 mẫu không khí đều nhỏ hơn rất nhiều.

Đối với Styren: nồng độ dao động từ 32,9 đến 524,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Hiện ở Việt Nam chưa có TCCP trong môi trường lao động nên có thể tham khảo ngưỡng cho phép trong không khí xung quanh theo Tiêu chuẩn kiểm soát ô nhiễm các bang ở Mỹ thì các mẫu không khí đều nhỏ hơn rất nhiều.

Đối với Naphtalen: nồng độ trong 26 mẫu không khí dao động từ 9,8 đến 457,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Đối với Ethylbenzen: nồng độ trung bình trong 26 mẫu không khí là $53,9 \pm 37,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Hiện ở Việt Nam chưa có TCCP trong môi trường lao động nên có thể tham khảo ngưỡng cho phép trong không khí xung quanh theo Tiêu chuẩn kiểm soát ô nhiễm các bang ở Mỹ thì cả 24/24 mẫu không khí đều nhỏ hơn rất nhiều.

Từ kết quả phân tích mẫu không khí có thể thấy nồng độ trung bình của 11 nhóm chất đều không vượt quá TCCP nhưng duy nhất có 1/26 mẫu có nồng độ benzen vượt TCCP của BYT; có thể nhận thấy độ lệch giữa giá trị trung bình và trung vị của 11 nhóm chất là tương đối lớn, có thể lý giải 11 nhóm chất phát hiện trong mẫu khí phát tán từ các nguồn khác nhau về thành phần các hóa chất trong quá trình sản xuất tại các nhà máy. Điều này cũng hoàn toàn hợp lý do đặc thù các nhà máy sản xuất quốc phòng hoạt động các lĩnh vực khác nhau với quy trình, đặc tính kỹ thuật riêng theo sản phẩm ngành.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã tối ưu hóa được các điều kiện xác định hàm lượng VOC bằng phương pháp giải hấp nhiệt kết hợp sắc ký khí khối phổ theo phương pháp US EPA TO-17 cho 11 chất thuộc nhóm VOC (cyclohexan, cyclohexen, carbon tetrachlorua, n-butyl alcohol, benzen, toluen, ethyl benzen, xylen, naphthalen, styren, heptan) với giới hạn phát hiện của mỗi cấu tử MDL = 3,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nghiên cứu cũng đã ứng dụng phương pháp để xác định hàm lượng VOC trong 26 mẫu không khí trong nhà xưởng của 10 cơ sở sản xuất quốc phòng. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng các VOC đa số đều không vượt quá TCCP, chỉ có 1/26 mẫu có nồng độ benzen vượt TCCP của BYT.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bolden A. L., Kwiatkowski C. F. and Colborn T., *New look at BTEX: Are ambient levels a problem?* Environ Sci Technol., 2015, **49**(9):5261-76.
2. Evuti A. M. A., *Synopsis on biogenic and anthropogenic volatile organic compounds emissions: Hazards and control*, Int. J. Eng. Sci., 2013, **2**:145-53.
3. United States Environmental Protection Agency, *Air emissions inventories*, Accessed July 2017.
4. International Agency for Research on Cancer, *List of agents classified by the IARC monographs International Agency for Research on Cancer*, IARC, Lyon, France, p. 1-105.

5. US.EPA Method TO-17, *Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes*, January, 1999.
6. QCVN03: 2019/BYT - *Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia giá trị giới hạn tiếp xúc cho phép của 50 yếu tố hóa học tại nơi làm việc*.

Nhận bài ngày 12 tháng 8 năm 2022

Phản biện xong ngày 07 tháng 11 năm 2022

Hoàn thiện ngày 10 tháng 11 năm 2022

⁽¹⁾ Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Liên hệ: Nguyễn Kim Thùy

Phân viện Hóa - Môi trường, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga

Số 63 Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

Điện thoại: 0976865910; Email: nguyenkimthuy174@gmail.com