

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ỐNG PHÁT HIỆN KHÍ NH₃ PHỤC VỤ QUAN TRẮC, GIÁM SÁT MÔI TRƯỜNG LAO ĐỘNG

Đến tòa soạn 05-03-2021

**Đào Duy Hưng, Hoàng Thanh Thái, Lâm Phước Sơn,
Lê Minh Hiếu, Đỗ Thúy Nga**

Viện Hóa học môi trường quân sự/BTL Hoá học

Trần Thị Thanh Thủy
Đại học Mỏ - Địa chất Hà Nội

SUMMARY

Toxic gas indicator tubes have been studied and applied as an instrument to monitor and assess air quality in many countries (USA, Japan, Germany, China). In Vietnam, a number of national standards have been issued on the use of toxic gas indicator tubes for the purpose of assessing the quality of natural gas. However, at present, the manufacturing of these indicator tubes is very limited. This paper presents the research results and the fabrication of NH₃ gas detection tubes based on the ammonium gas indicator reaction by a pH indicator on a quartz sand substrate. This paper also presents the experimental results of determining single manufacturing component and the factors that affect the ability to measure NH₃ concentration in the field. With the laboratory production conditions, the proposed indicator tubes is capable of quickly detecting toxic gas in the field with an error of about 1 ÷ 9,5%.

Key words: NH₃, indicator tubes.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Amoniac (NH₃) là hợp chất khí độc, không màu, có mùi khai và tan nhiều trong nước. Nếu trong không khí chứa hàm lượng khí này vượt quá ngưỡng cho phép quy định có thể gây ngộ độc cho người và động vật (theo Quyết định 3733/2002/QĐ-BYT, ngưỡng cho phép của amoni trong 1 lần đo là 25 mg/m³).

Tại Việt Nam đặc biệt là tại các tỉnh, thành, khu vực tập trung nhiều khu công nghiệp, đã có một số nhà máy, cơ sở sản xuất từng xảy ra hiện tượng ô nhiễm khí độc bất thường gây hậu quả trực tiếp đến các công nhân đang làm việc (như: bị hôn mê, nôn mửa, ngất lịm, bị tử vong), có một số trường hợp không khí khu vực làm việc không bảo đảm gây ra hiện tượng tích tụ khí độc hại lâu ngày dẫn đến hậu quả lâu dài về các bệnh hô hấp, tim mạch, cao hơn nữa có thể bị ung thư, đột biến gen.... Vấn đề bảo đảm môi trường làm việc thường xuyên,

liên tục vẫn chưa được ý thức cao trong đa số các lãnh đạo công ty, chủ doanh nghiệp. Hiện trạng công tác quan trắc, kiểm tra, đánh giá chất lượng không khí môi trường làm việc mới chỉ mang tính chất thụ động, công tác này được tiến hành định kỳ 6 tháng một lần bởi các cơ quan có chức năng quan trắc môi trường lao động hoặc kiểm tra đột xuất khi có các sự cố môi trường tại các công ty do cơ quan chức năng quản lý môi trường của nhà nước tổ chức tiến hành. Công tác quan trắc, kiểm tra, đánh giá chưa mang tính chất chủ động, thường xuyên trong mỗi công ty, cơ sở sản xuất để từ đó có các biện pháp bảo đảm môi trường tốt cho cán bộ, công nhân làm việc.

Hiện nay có rất nhiều công cụ, phương tiện, phương pháp xác định khí NH₃ trong môi trường lao động như: các thiết bị phân tích online, thiết bị phân tích nhanh tại hiện trường, thiết bị phân tích chuyên sâu trong phòng thí

nghiệm... tuy nhiên các công cụ này có giá thành cao, cách thức sử dụng phức tạp, vận hành tốn kém, rất ít có đơn vị đủ điều kiện trang bị và duy trì thường xuyên hệ thống này để kiểm soát ô nhiễm môi trường do khí NH₃ gây ra trong môi trường lao động. Hiện nay trên thế giới đã nghiên cứu, phát triển và trang bị các loại ống phát hiện nhanh khí NH₃ với nhiều chủng loại, cách thức sử dụng rất đơn giản, có thể phát hiện nhanh, tức thời ngay tại hiện trường khí NH₃ làm cơ sở cho việc bảo đảm môi trường lao động thuận lợi, tránh các hiện tượng ô nhiễm gây mất an toàn ngay tại cơ sở lao động, tuy nhiên các ống nhập ngoại không có sẵn, khi mua phải đặt hàng sản xuất hàng nhiều tháng, giá thành chưa hợp lý. Ở nước ta, vấn đề nghiên cứu ống phát hiện khí NH₃ vẫn chưa được quan tâm, nghiên cứu, do đó vấn đề nghiên cứu chế tạo ống chỉ thị phát hiện khí NH₃ trong môi trường lao động để đáp ứng nhu cầu của thị trường là cần thiết và cấp bách.

2. PHẦN THỰC NGHIỆM

2.1. Thiết bị và hóa chất dùng cho nghiên cứu

2.1.1. Thiết bị

Các thiết bị phân tích chính được sử dụng trong nghiên cứu là:

- Máy UV-VIS Jasco V530 (Nhật Bản).
- Máy đo pH có độ chính xác $\pm 0,01$.
- Cân phân tích độ chính xác $\pm 0,1\text{mg}$.
- Bơm tay có thể tích lấy mẫu 100 ml;
- Thiết bị lấy mẫu khí lưu lượng tối đa 1 lít/phút;

2.1.2. Hoá chất

- Silicagel 60 (70-230 mesh), Al₂O₃ trung tính (70 - 230 mesh): Sigma-Aldrich; cát thạch anh trung tính (cùng kích thước hạt 0,2-0,5 mm)
- Bromophenol blue: hãng Sigma;
- H₃PO₄ 85% Merck;
- Etanol 99,9%: Việt Nam;
- Dung dịch Amoniac 25-28%: Macklin (Trung Quốc).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp chuẩn bị đối tượng nghiên cứu

Chuẩn bị vật liệu hấp phụ:

Hoạt hóa Silicagel (kích thước 0,2-0,5 mm): Nung ở 180°C trong ít nhất 1 giờ, để nguội trong bình hút ẩm, sau đó được cân để xác định khối lượng và giữ trong chai thủy tinh sạch có nắp vặn để ngăn ẩm.

Hoạt hóa Al₂O₃ (kích thước 0,2-0,5 mm): Nung nóng tới 130 °C trong ít nhất 12 giờ, để nguội trong bình hút ẩm, cân để xác định khối lượng và giữ trong chai thủy tinh sạch có nắp vặn để ngăn ẩm.

Hoạt hóa cát thạch anh (kích thước 0,2-0,5 mm): Nung ở 180°C trong ít nhất 1 giờ, để nguội trong bình hút ẩm, sau đó được cân để xác định khối lượng và giữ trong chai thủy tinh sạch có nắp vặn để ngăn ẩm.

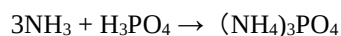
Khối lượng Silicagel cho 01 ống là 2,75 g

Khối lượng Al₂O₃ cho 01 ống là 1 g

Khối lượng cát thạch anh cho 01 ống là 2,8 g

Chuẩn bị chất chỉ thị khí:

Chất chỉ thị được chế tạo dựa trên phản ứng axit – bazơ:



$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{Chất chỉ thị pH} \rightarrow \text{Sản phẩm phản ứng có màu đặc trưng}$

Chuẩn bị ống chỉ thị:

Chuẩn bị ống thủy tinh thông dụng có kích thước như sau: đường kính ngoài 6mm, đường kính trong 4 mm, chiều dài 160mm.

Bông thủy tinh trước khi dùng được rửa sạch bằng cách chiết trong các dung môi ethanol sau đó sấy khô, để nguội trong bình hút ẩm và bọc trong giấy nhôm.

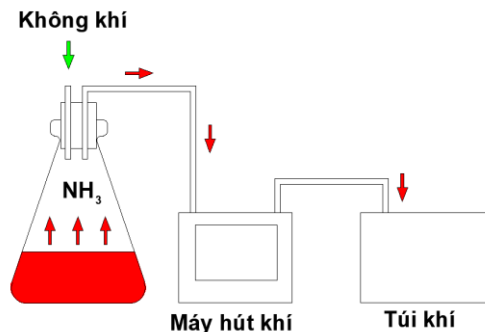
Tiến hành lấy một lượng vừa đủ bông thủy tinh và nạp vào trong ống thủy tinh đã hàn sẵn một đầu. Sau đó từ từ cho chất nền đã tẩm chất chỉ thị chuẩn bị ở trên vào trong ống, dùng lực để cố định chất nền. Chiều dài lớp hấp thụ khí đạt được là 5 cm. Sau khi đã nạp xong lớp hấp thụ, chèn bông thủy tinh vào đầu còn lại.

2.2.2. Phương pháp chuẩn bị và phân tích khí NH₃

Chuẩn bị môi trường khí NH₃ để thử nghiệm:

Đong 10ml dung dịch amoniac vào bình tam giác có nút cao su đã được đục lỗ. Dùng bơm hút khí trên miệng bình tam giác với lưu lượng 1 phút/lít trong khoảng 20 giây vào túi lấy mẫu. Tiến hành hút không khí với lưu lượng

như trên cho tới khi đầy túi lấy mẫu có thể tích 10 lít và đóng chặt nút túi khí. Xác định lại nồng độ thực tế của khí NH_3 trong túi khí bằng phương pháp so màu [6]. Để chia nồng độ khí amoniac dùng thiết bị pha loãng khí amoniac ban đầu với khí trơ (N_2).



Hình 1. Sơ đồ tạo môi trường khí NH_3 để thử nghiệm

Các mẫu khí sau khi chuẩn bị được thử nghiệm với các ống chỉ thị tương tự nhau: dùng bơm tay hút 100 ml khí trong túi đựng (1 lần bơm).

2.2.3. Phương pháp tiến hành khảo sát, lựa chọn chất chỉ thị, chất nền

Nhóm nghiên cứu đã lựa chọn loại chất chỉ thị có khả năng xảy ra phản ứng màu với khí NH_3 để khảo sát đó là: bromphenol blue.

- Phương pháp thử nghiệm lựa chọn chất chỉ thị:

- Phương pháp tiến hành lựa chọn hàm lượng chất chỉ thị:

Tiến hành khảo sát ở các hàm lượng bromphenol blue như sau: 0,01; 0,03; 0,05; 0,08 g pha trong 5 ml etanol 99,9%.

- Phương pháp tiến hành lựa chọn thang chia vạch phát hiện và giới hạn phát hiện trên ống chỉ thị:

Dùng bơm hút khí hút từ túi khí chuẩn có nồng độ 100 mg/m^3 sang các túi khí có thể tích 10 lít được các khí có nồng độ khác nhau. Tiến hành pha loãng các túi khí vừa tạo ra bằng cách hút khí trơ đến thể tích 10 lít. Tiến hành xây dựng khoảng chia vạch mức ở 8 điểm trong khoảng nồng độ amoni từ 5 đến 100 mg/m^3 .

Để khảo sát giới hạn phát hiện của ống chỉ thị khí NH_3 , nhóm đề tài chuẩn bị các túi khí có nồng độ NH_3 nhỏ dần trong khoảng 0,1 - 5

mg/m^3 và dùng ba ống chỉ thị khí NH_3 để phát hiện ở từng nồng độ.

2.2.4. Phương pháp tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến ống chỉ thị

Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng phát hiện khí NH_3 là các hợp chất amin như methylamine, dimethylamine, trimethylamine có nồng độ từ $1\text{-}50 \text{ mg/m}^3$. Nồng độ khí NH_3 để khảo sát khả năng chỉ thị màu của ống phát hiện là $5,0 \text{ mg/m}^3$ trong không khí [1,2,3,4,5].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Lựa chọn loại vật liệu nền

Tiến hành khảo sát lựa chọn loại vật liệu nền ở nồng độ khí NH_3 $100,0 \text{ mg/m}^3$. Thể tích mẫu cần lấy để lớp chất chỉ thị trong ống đổi màu là 100 ml (1 lần bơm) và thu được kết quả thể hiện như bảng 1 và hình 2.

Kết quả khảo sát cho thấy khi sử dụng silicagel làm vật liệu nền, màu của tầng hấp phụ thay đổi rõ rệt từ màu cam sang màu tím, thời gian đổi màu bền. Đối với Al_2O_3 , khi tẩm chất chỉ thị màu của vật liệu nền chuyển từ trắng sang tím, và không có hiện tượng đổi màu khi lấy mẫu NH_3 qua ống chỉ thị.

Khi sử dụng cát thạch anh làm vật liệu nền, lớp chất hấp phụ chuyển từ màu cam sang màu xanh đen, thời gian đổi màu bền. Tuy nhiên khi so sánh trực quan chiều dài khoảng đổi màu của hai vật liệu nền silicagel và cát thạch anh ở cùng kích thước hạt, nhận thấy khi sử dụng cát thạch anh, chiều dài khoảng đổi màu ở nồng độ khí NH_3 100 mg/m^3 lớn hơn, phù hợp với mục tiêu về chiều dài lớp chỉ thị đổi màu của nhóm đề tài. Từ đó nhóm đề tài lựa chọn cát thạch anh làm vật liệu nền cho tầng hấp phụ khí NH_3 .



Hình 2. Hình ảnh khảo sát lựa chọn loại chất nền ở nồng độ khí $100,0 \text{ mg/m}^3$

Bảng 1. Kết quả khảo sát loại vật liệu nền

TT	Loại chất nền	Ống chỉ thị	Hiện tượng	
			Chuyển màu	Thời gian hiện màu
1	Silicagel	Ống 1	Cam – tím	> 5'
		Ống 2	Cam – tím	> 5'
		Ống 3	Cam - tím	> 5'
2	Al ₂ O ₃	Ống 4	Không đổi màu	-
		Ống 5	Không đổi màu	-
		Ống 6	Không đổi màu	-
3	Cát thạch anh	Ống 7	Cam – xanh đen	> 5'
		Ống 8	Cam – xanh đen	> 5'
		Ống 9	Cam – xanh đen	> 5'

3.2. Khảo sát lựa chọn hàm lượng chất chỉ thị

Kết quả khảo sát lựa chọn hàm lượng chất chỉ thị được thể hiện trong bảng 2.

Qua khảo sát hàm lượng chất chỉ thị, nhóm đề tài nhận thấy khi hàm lượng bromphenol blue giảm, chiều dài lớp chỉ thị đổi màu tăng lên tương ứng. Để bảo đảm dài đo phát hiện khí NH₃ từ 5 – 100 mg/m³ với chiều dài lớp hấp phụ của ống chỉ thị chế tạo là 50 cm thì hàm lượng chất chỉ thị sử dụng phù hợp là 0,05 g. Như vậy nhóm đề tài lựa chọn lượng chất chỉ thị bromphenol blue ở hàm lượng 0,05 gam để chế tạo ống chỉ thị khí NH₃.

Bảng 2. Ảnh hưởng của hàm lượng chất chỉ thị đến chiều dài lớp chỉ thị đổi màu

TT	Khối lượng chất chỉ thị (gam)	Chiều dài lớp chỉ thị đổi màu (mm)	
		Nồng độ khí 5 mg/m ³	Nồng độ khí 100 mg/m ³
1	0,1	2,2	43,1
2	0,08	3,3	45,6
3	0,05	5,2	49,6
4	0,03	6,9	50 ^(*)
5	0,01	9,2	50 ^(*)

3.4. Khảo sát thang chia vạch khoảng nồng độ của ống phát hiện

Kết quả khảo sát chiều dài ống chỉ thị chế tạo và khoảng chia nồng độ được thể hiện như bảng 3. Từ kết quả này, nhóm đề tài đã đưa ra thang chia vạch để đọc kết quả đo khí amoniac phát hiện tại hiện trường.

Bảng 3. Kết quả khảo sát chia khoảng nồng độ

TT	Nồng độ khí NH ₃ (mg/m ³)	Chiều dài khoảng đổi màu (mm)
1	5,0	7,19
2	10,0	14,38
3	20,0	28,76
4	40,0	57,53
5	60,0	86,29
6	80,0	115,06
8	100,0	143,82

3.5. Khảo sát độ lặp lại, giới hạn phát hiện của ống chỉ thị khí NH₃

Dùng các túi khí có nồng độ khác nhau trong khoảng từ 5,0 – 100,0 mg/m³. Dùng bảy ống chỉ thị khác nhau để định lượng khí NH₃ ở cùng một nồng độ khí, tính toán độ lặp lại qua công thức sau:

$$SD = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (d_i - d_{tb})^2}$$

$$RSD = \frac{SD}{d_{tb}} \times 100 (\%)$$

Trong đó: d_i là chiều dài khoảng đổi màu của ống chỉ thị khi phát hiện khí ở nồng độ C_i mg/m³ (mm);

d_{tb} là chiều dài trung bình khoảng đổi màu của các ống chỉ thị khác nhau phát hiện ở cùng một nồng độ (mm);

SD là độ lệch chuẩn tuyệt đối;

RSD là độ lệch chuẩn tương đối (%).

Kết quả khảo sát độ lặp lại được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4. Kết quả khảo sát độ lặp lại của ống chỉ thị khí NH₃

TT	Nồng độ khí NH ₃ (mg/m ³)	Chiều dài khoảng đổi màu (mm)	Chiều dài trung bình (mm)	SD	RSD (%)
1	5,0	5,1; 4,4; 5,7; 4,7; 4,9; 5,3; 5,6; 6,1; 5,4; 4,8	5,2	0,5	9,5
2	40,0	22,5; 23,2; 22,2; 21,5; 23,7; 21,5; 23,6; 23,0; 22,4; 21,8	22,5	0,8	3,4
3	100,0	49,9; 49,6; 49,8; 49,9; 48,4; 49,9; 49,6; 49,9; 48,8; 49,7	49,6	0,5	1,0

Qua kết quả bảng 4 nhận thấy, ở ngưỡng nồng độ khảo sát 5,0 – 100,0 mg/m³, độ lặp lại của phương pháp sử dụng ống chỉ để định lượng khí NH₃ trong khoảng từ 1,0 - 9,5 %.

Kết quả khảo sát giới hạn phát hiện của ống chỉ thị được thể hiện như trong bảng 5.

Bảng 5. Kết quả khảo sát giới hạn phát hiện của ống chỉ thị khí NH₃

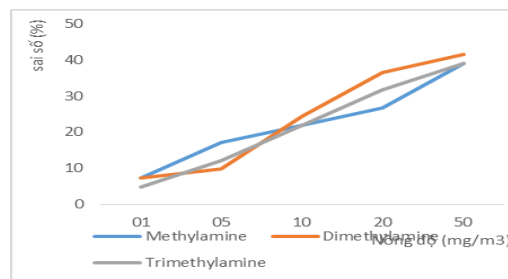
TT	Nồng độ khí NH ₃ (mg/m ³)	Sự chuyển màu	Chiều dài khoảng đổi màu trung bình (mm)
1	5,04	Cam - tím	4,1
2	2,5	Cam - tím	2,7
3	1,0	Cam - tím	1,9
4	0,5	Vàng - tím	1,0
5	0,2	Vàng - tím	0,6
6	0,1	Vàng – tím nhạt	Không hiện thị màu

Dựa vào kết quả khảo sát thể hiện trong bảng 5 nhận thấy ở nồng độ khí NH₃ là 0,2 mg/m³, ống chỉ thị vẫn xảy ra hiện tượng đổi màu tuy nhiên chiều dài khoảng đổi màu của ống chỉ thị rất ngắn và màu sắc khó quan sát. Dưới ngưỡng nồng độ đó, ống chỉ thị không còn khả năng phát hiện sự có mặt của khí NH₃. Do đó có thể kết luận giới hạn phát hiện của ống chỉ thị khí NH₃ là 0,2 mg/m³.

3.6. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng

Kết quả nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến ống chỉ thị NH₃ được thể hiện như trong hình 2.

Qua kết quả nghiên cứu nhận thấy: Hơi của các amin khảo sát đều gây ảnh hưởng tới sự chuyển màu và kết quả chỉ thị khí NH₃ của ống chỉ thị. Nồng độ hơi amin càng cao càng gây sai số lớn cho kết quả chỉ thị khí NH₃. Như vậy khi sử dụng ống chỉ thị phát hiện amoniac trong không khí cần chú ý đến khả năng gây nhiễu của các hợp chất amin.



Hình 2. Đồ thị biểu diễn sự ảnh hưởng của các hơi methylamine, dimethylamine, trimethylamine

4. KẾT LUẬN

Ống chỉ thị phát hiện nhanh khí độc NH₃ được nghiên cứu, chế tạo trên cơ sở chất nền là cát thạch anh và chất chỉ thị là bromphenol blue/etanol, ống chỉ thị có khả năng phát hiện nhanh và ngay tại hiện trường khí độc NH₃ với sai số trong khoảng 1-9,5%, ngưỡng phát hiện khí amoniac trong không khí khoảng 0,2 mg/m³, dải đo từ 5 đến 100 mg/m³.

Quá trình sử dụng ống chỉ thị để phát hiện khí amoniac bị ảnh hưởng bởi các chất khí gây nhiễu là các hợp chất amin trong không khí.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Draeger-Tubes & CMS Handbook (2011).
2. RAE Gas Detection Tubes and Sampling Handbook (2014).
3. Uniphos Gas Detector Tube Handbook (2015).
4. JAMES (2019), Global Gas Detector Tubes Market Research Report 2019 – Sensidyne, Honeywell, Drager, Gastec, Kitagawa, Global Industry Analysis.
5. Drager Safety AG & Co. KGaA, Lübeck Drager (2011), Draeger-Tubes & CMS Handbook.
6. TCVN 5293 : 1995 - Chất lượng không khí - Phương pháp indophenol xác định hàm lượng amoniac.
7. TCVN 9796:2013: Khí thiên nhiên-xác định hydro sulfide bằng ống detector nhuộm màu.
8. TCVN 9798:2013: Khí thiên nhiên-xác định carbon dioxide bằng ống detector nhuộm màu.