

# Hiệu quả loại bỏ ozone của KI-denuder trong lấy mẫu carbonyl

Dương Hữu Huy, Trần Thị Kim Vui, Nguyễn Thanh Chương, Tô Thị Hiền

**Tóm tắt**—Trong lấy mẫu khí carbonyl bằng phương pháp ống hấp thu tấm DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine), việc loại bỏ ozone là rất cần thiết vì ozone phản ứng với dẫn xuất DNPH làm mất mẫu carbonyl. Tuy nhiên, việc sử dụng ozone scrubber thương mại để loại khí O<sub>3</sub> như hiện nay có thể bị ảnh hưởng bởi không khí có độ ẩm cao do carbonyl bị hòa tan một phần trong nước và bị giữ lại trên ozone scrubber. Mục đích của nghiên cứu này là đánh giá khả năng thay thế ozone scrubber bằng KI-denuder trong điều kiện khí hậu ẩm của thành phố Hồ Chí Minh. Các thông số tối ưu của KI-denuder thu được gồm: vận tốc dòng khí nhỏ hơn 1 L/phút, và chiều dài denuder lớn hơn 20 cm. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nồng độ O<sub>3</sub> đầu vào cho thấy, tăng chiều dài denuder là cần thiết khi nồng độ O<sub>3</sub> trong không khí cao. Kết quả so sánh giữa KI-denuder với ozone scrubber khi hai dụng cụ này được ứng dụng trong lấy mẫu carbonyl trong không khí xung quanh cho thấy, KI-denuder hoàn toàn có thể thay thế cho ozone scrubber, đặc biệt khi không khí có độ ẩm cao. KI-denuder thì hiệu quả, đơn giản, dễ dàng chuẩn bị và rẻ hơn so với ozone scrubber, do đó nó được khuyến khích sử dụng để thay thế cho ozone scrubber.

**Từ khóa**—ozone, carbonyl, denuder

## 1. GIỚI THIỆU

Carbonyl là các hợp chất có chứa nhóm chức C=O, bao gồm các hợp chất aldehyde (RCHO) và ketone (R<sub>1</sub>COR<sub>2</sub>). Trong không khí, các hợp chất carbonyl được coi là chất ô nhiễm, có ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người, thậm chí là chất có thể gây ung thư [1]. Bên cạnh đó, carbonyl còn là hợp chất quan trọng trong hóa học khí quyển. Chúng là hợp chất dễ bị quang hóa, và

là tiền thân quan trọng của ozone, và các gốc tự do [2]. Thí dụ, trong không khí formadehyde là sản phẩm quang hóa nhiều thứ 2 chỉ sau khí NO<sub>2</sub> [3].

Hiện nay, phương pháp 2,4-dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) tẩm trên nền silica được sử dụng rộng rãi để xác định các hợp chất carbonyl trong môi trường không khí [4]. Khi mẫu không khí đi qua ống hấp thu tấm 2,4-DNPH, các hợp chất carbonyl phản ứng với 2,4-DNPH để tạo thành các dẫn xuất hydrazone. Các dẫn xuất này có thể phản ứng với khí O<sub>3</sub> có trong mẫu không khí làm cho việc xác định hàm lượng carbonyl không còn chính xác. Do đó trong lấy mẫu carbonyl bằng phương pháp 2,4-DNPH thì việc loại bỏ O<sub>3</sub> có trong mẫu trước khi mẫu không khí đi vào ống hấp thu là hết sức cần thiết. Phương pháp O<sub>3</sub> scrubber (chứa KI tinh thể) là phương pháp loại bỏ O<sub>3</sub> khá phổ biến hiện nay trong lấy mẫu carbonyl. Tuy nhiên trong các nghiên cứu trước đây mà nhóm thực hiện lấy mẫu carbonyl (sử dụng O<sub>3</sub> scrubber) trong không khí ở thành phố Hồ Chí Minh nhận thấy rằng KI tinh thể chứa trong O<sub>3</sub> scrubber bị cháy vữa do hút ẩm không khí. Trong số các hợp chất carbonyl, formaldehyde và acetaldehyde là hai hợp chất phổ biến có hàm lượng cao, đồng thời cũng là hai hợp chất có độ tan trong nước cao. Do đó khi lấy mẫu trong điều kiện môi trường có độ ẩm cao, hoặc trong các ngày mưa thì có khả năng hai hợp chất này bị hòa tan trong O<sub>3</sub> scrubber làm cho 1 lượng mẫu carbonyl bị mất. Để hạn chế hiện tượng mẫu bị mất mẫu do không khí có độ ẩm cao cần sử dụng kỹ thuật khác thay vì sử dụng O<sub>3</sub> scrubber.

Denuder là một trong những kỹ thuật tách hỗn hợp khí và hạt dựa trên sự khác biệt lớn về hệ số khuếch tán của khí và hạt. Khi dòng khí đi qua denuder, các phân tử khí gần bề mặt denuder sẽ phản ứng với chất phủ làm cho nồng độ ở đó giảm, do có hệ số khuếch tán lớn các phân tử khí trong lòng dòng khí sẽ nhanh chóng khuếch tán

*Ngày nhận bản thảo 13-10-2017; ngày chấp nhận đăng 06-05-2018; ngày đăng 20-11-2018*

*Dương Hữu Huy, Trần Thị Kim Vui, Nguyễn Thanh Chương, Tô Thị Hiền – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM*

*\*Email: tohien@hcmus.edu.vn*

đến gần bề mặt và tiếp tục phản ứng với chất phủ. Trong khi đó do có hệ số khuếch tán rất bé, những dạng hạt và sol khí có xu hướng đi qua denuder. Quá trình loại bỏ  $O_3$  bằng kỹ thuật denuder hoàn toàn dựa trên cơ chế khuếch tán nên tránh được các va chạm trực tiếp của dòng khí với vật liệu hấp thu (KI tinh thể), do đó tránh được một phần hơi nước bị giữ lại như trường hợp của ozone scrubber. Trong khi đó,  $O_3$  sẽ phản ứng với KI phủ trên bề mặt denuder và bị loại bỏ khỏi dòng khí, trước khi đến ống hấp thu DNPH. Ngoài ra do có cùng tính chất với KI (tính khử) nên các hợp chất carbonyl sẽ không phản ứng với bề mặt KI của denuder.

Mục đích của nghiên cứu này là đánh giá khả năng loại bỏ  $O_3$  của denuder phủ KI (từ đây gọi là KI-denuder) trong lấy mẫu carbonyl bằng phương pháp ống hấp thu tẩm DNPH. Hiệu quả loại bỏ  $O_3$  của KI-denuder được đánh giá dựa trên (1) đo nồng độ  $O_3$  đầu vào và đầu ra KI-denuder, (2) so sánh hiệu quả loại bỏ trực tiếp với ozone scrubber, và (3) so sánh hàm lượng carbonyl khi hai thiết bị này được sử dụng trong lấy mẫu không khí xung quanh.



Hình 1. KI-Denuder. Chiều dài 20 cm, đường kính trong 0,5 cm, làm bằng thủy tinh

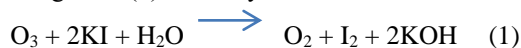
### Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng lên hiệu quả loại bỏ $O_3$

Để tối ưu hóa quá trình loại bỏ  $O_3$  của KI-denuder, các thông số gồm: vận tốc dòng khí qua denuder, chiều dài denuder, nồng độ  $O_3$  đầu vào và dung lượng loại bỏ  $O_3$ , được lần lượt khảo sát trong nghiên cứu này. Ngoài ra, hiệu quả loại bỏ  $O_3$  của KI-denuder cũng được so sánh với ozone scrubber thương mại (Waters Corp., US). Để khảo sát ảnh hưởng của tốc độ dòng khí lên hiệu quả loại bỏ  $O_3$ , tốc độ dòng khí được thay đổi từ 0,5 đến 1,5 L/phút, trong khi đó hàm lượng  $O_3$  (khoảng 30-40 ppb) được đo chính xác ngay tại thời điểm thí nghiệm bằng máy đo  $O_3$  và chiều dài denuder (20 cm) được giữ cố định. Quá trình khảo sát được thực hiện tương tự cho các yếu tố khác,

## 2. PHƯƠNG PHÁP

### Chuẩn bị KI-denuder

Denuder được sử dụng trong nghiên cứu là một ống thủy tinh có chiều dài 20 cm, đường kính trong là 0,5 cm (Hình 1). Bề mặt bên trong của denuder được xử lý nhám bằng cơ học, giúp tăng khả năng bám dính của các chất phủ bề mặt. Trong nghiên cứu này sử dụng chất phủ là potassium iodide (KI). Khi dòng khí có chứa  $O_3$  đi qua denuder có phủ KI thì phản ứng xảy ra như phương trình (1) dưới đây:



Quá trình phủ KI được thực hiện như sau: Denuder được rửa sạch bề mặt và thổi khô bằng khí  $N_2$  sạch, không chứa  $O_3$ . Lấy 3 mL dung dịch KI 5%, dung dịch này được pha trong hỗn hợp dung môi nước/methanol (50/50) có chứa 10% glycerol, cho vào denuder, bịt kín 2 đầu và thực hiện tráng đều toàn bộ bề mặt denuder. Đổ bỏ toàn bộ dung dịch trong denuder và tiếp tục thổi khô denuder bằng khí  $N_2$  sạch thu được denuder phủ KI, từ đây gọi là KI-denuder. Cuối cùng, bịt kín 2 đầu denuder cho đến khi sử dụng.

bằng cách giữ cố định các thông số khác và thay đổi thông số cần khảo sát.

Để đánh giá hiệu quả loại bỏ  $O_3$  của KI-denuder (H%), nồng độ  $O_3$  đầu vào ( $C_1$ ) và đầu ra ( $C_2$ ) được đo đồng thời bằng máy đo  $O_3$  (49i, Thermo Scientific, US). Sau đó hiệu quả loại bỏ ( $H\%$ ) được tính theo công thức 1.

$$H = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (\text{Công thức 1})$$

### So sánh hiệu quả của KI-denuder với ozone scrubber

KI-denuder với các thông số tối ưu được ứng dụng trong lấy mẫu carbonyl trong không khí xung quanh bằng ống hấp thu tẩm DNPH (Waters, US). KI-denuder nối trực tiếp với ống hấp thu DNPH. Vận tốc lấy mẫu được thực hiện tại 0,5

L/phút trong vòng 8 giờ bằng bơm khí Hiblow (Blue diamond Inc., Japan). Vận tốc dòng khí được kiểm soát và giữ ổn định bằng mass flow controller (Kofloc, Japan). Thể tích được ghi đo bằng thiết bị đồng hồ khí. Mẫu được lấy vào 2 khoảng thời gian đặc trưng trong ngày. Ban ngày từ 8 giờ sáng đến 16 giờ chiều, đại diện cho hàm lượng O<sub>3</sub> cao, và độ ẩm thấp. Ban đêm từ 10 giờ tối đến 6 giờ sáng hôm sau, đại diện cho hàm lượng O<sub>3</sub> thấp và độ ẩm cao. Phương pháp lấy mẫu sử dụng ozone scrubber thương mại và không loại bỏ O<sub>3</sub> được tiến hành đồng thời với phương pháp lấy mẫu sử dụng KI-denuder, nhằm đánh giá chính xác hiệu quả loại bỏ O<sub>3</sub> của KI-denuder. Các mẫu khí carbonyl sau khi lấy được bịt kín và gói trong giấy nhôm và bảo quản trong tủ lạnh (4 °C) cho đến khi phân tích.

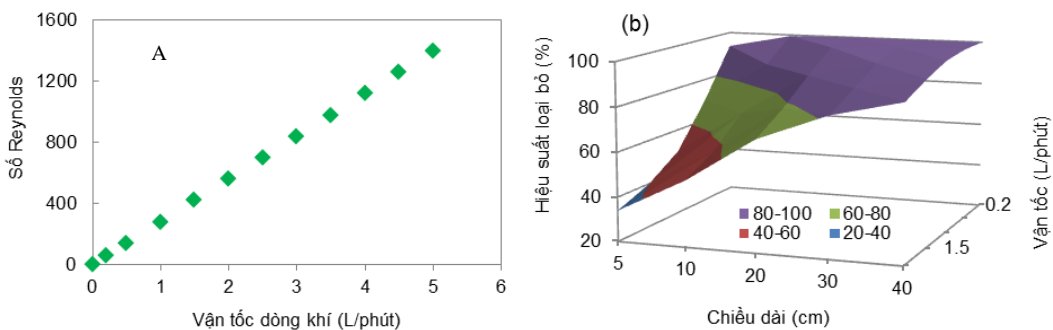
Phương pháp rửa giải và phân tích các hợp chất carbonyl bằng phương pháp HPLC-UV đã được trình bày trong nghiên cứu trước [4-5]. Một cách tóm tắt, trước khi phân tích thành phần carbonyl, các ống mẫu hấp thu được đưa về nhiệt độ phòng. Ống hấp thu được rửa giải bằng 5 mL dung môi acetonitrile. Sau đó, một thể tích mẫu chính xác 20 µL được tiêm vào máy sắc ký lỏng (HPLC). Quá trình tách được thực hiện trên cột pha đảo (C18) với chương trình gradient dung môi (nước,

acetonitrile và tetrahydrofuran). Đầu dò UV được chỉnh tại bước sóng 360 nm. Hàm lượng các hợp chất carbonyl được tính toán từ đường chuẩn 5 điểm (0,06–0,5 µg/mL). Dung dịch chuẩn của 15 hợp chất carbonyl được chuẩn bị từ dung dịch chuẩn gốc 15 µg/mL (Sigma Aldrich, USA).

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### Hiệu quả loại bỏ O<sub>3</sub> lý thuyết của KI-denuder

Khi dòng khí có chứa khí O<sub>3</sub> đi qua KI-denuder, những phân tử O<sub>3</sub> gần bề mặt denuder sẽ tham gia phản ứng với KI làm nồng độ O<sub>3</sub> ở đó giảm. Theo quy luật khuếch tán những phân tử O<sub>3</sub> trong lòng dòng khí sẽ liên tục khuếch tán đến gần bề mặt denuder. Để quá trình khuếch tán diễn ra thuận lợi dòng khí đi qua denuder phải là dòng ổn định (dòng laminar). Hình 2A cho thấy khi dòng khí đi qua denuder tăng thì số Reynolds tăng, và tại vận tốc 5 L/phút thì số Reynolds là 1400 vẫn bé hơn 2300. Hơn nữa, quá trình lấy mẫu carbonyl bằng ống hấp thu tâm DNPH thường không vượt quá 2 L/phút (có Re là 550). Do đó, bảo đảm dòng khí đi qua denuder là dòng laminar và quá trình chính để loại bỏ O<sub>3</sub> khỏi dòng khí là quá trình khuếch tán.



**Hình 2.** Mối quan hệ giữa (A) số Reynolds và vận tốc dòng khí và (B) hiệu suất loại bỏ với chiều dài denuder và vận tốc dòng khí vào denuder

Như phần mô tả ở trên denuder là ống hình trụ, do đó hiệu quả loại bỏ O<sub>3</sub> lý thuyết có thể được tính theo công thức Gormley and Kennedy (Công thức 2) [6]:

$$\frac{C}{C_0} = 0.819 \exp(-14.6272\Delta) + 0.0976 \exp(-89.22\Delta) + 0.01896 \exp(-212\Delta) \quad (\text{Công thức 2})$$

$$\Delta = \frac{DL}{\gamma Re d} \quad (\text{Công thức 3})$$

Đối với ống hình trụ,  $\Delta$  chỉ phụ thuộc vào chiều dài ống (L) và vận tốc dòng khí đi qua (F) như trình bày trong công thức 4 dưới đây:

$$\Delta = \frac{\pi DL}{4F} \quad (\text{Công thức 4})$$

Trong công thức 2, 3 và 4 ở trên, C là nồng độ O<sub>3</sub> đầu ra (ppb), C<sub>0</sub> là nồng độ O<sub>3</sub> đầu vào (ppb), D là hệ số khuếch tán của khí O<sub>3</sub> (0,1444 cm<sup>2</sup>/s) [7], L là chiều dài của denuder (cm),  $\gamma$  là độ nhớt động học của không khí (1,52x10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s, at 20 °C

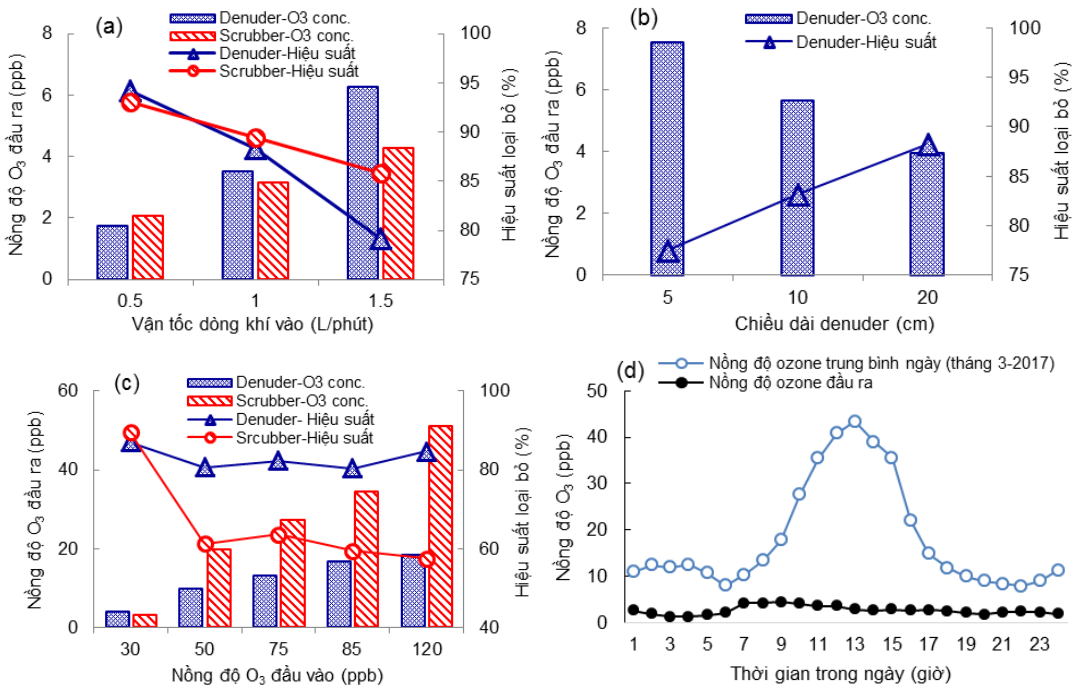
and 1 atm),  $d$  là đường kính trong của denuder (cm), và  $Re$  là số Reynolds.

Hình 2B thể hiện mối quan hệ giữa hiệu quả loại bỏ  $O_3$  với chiều dài denuder và vận tốc dòng khí đi vào denuder. Khi chiều dài denuder tăng thì hiệu quả loại bỏ tăng do tăng thời gian lưu của phân tử  $O_3$  trong denuder. Thí dụ khi vận tốc dòng khí cố định tại 0,5 L/phút, hiệu suất loại bỏ tăng từ 69,7 % tại chiều dài 5 cm đến gần 100% tại chiều dài là 40 cm. Trong khi đó khi tăng vận tốc dòng khí thì hiệu quả loại bỏ giảm do giảm thời gian tiếp xúc giữa khí  $O_3$  với bề mặt denuder. Khi vận tốc dòng khí tăng lên đến 2 L/phút thì hiệu quả loại bỏ lý thuyết luôn nhỏ hơn 90%. Ảnh hưởng của chiều dài denuder và vận tốc dòng khí sẽ được kiểm chứng bằng thực nghiệm như trình bày dưới đây.

**Ảnh hưởng của vận tốc dòng khí vào**

Hình 3A cho thấy vận tốc lấy mẫu càng tăng thì hiệu quả loại bỏ ozone càng giảm vì khi đó thời gian lưu của  $O_3$  trong denuder ngắn, chưa đủ để

phản ứng giữa  $O_3$  và KI xảy ra hoàn toàn (phương trình 1). Ở vận tốc 1 L/phút và 0,5 L/phút thì hiệu quả loại bỏ ozone giữa denuder và scrubber tương đương nhau với hiệu suất loại bỏ ozone gần 90%. Khi vận tốc tăng lên đến 1,5 L/phút thì hiệu quả loại bỏ ozone của denuder giảm rõ rệt còn 79%, còn hiệu quả loại bỏ ozone của scrubber giảm ít hơn còn 86%. Hiệu quả loại bỏ của denuder giữa giá trị lý thuyết (78,2%) là tương đồng với giá trị thực nghiệm (79%). Về nguyên tắc hoạt động, KI-denuder dựa trên cơ chế khuếch tán của  $O_3$  lên bề mặt nhám phủ KI của denuder, trong khi đó cơ chế loại bỏ ozone của scrubber là sự va chạm giữa tinh thể KI và phân tử  $O_3$ , do đó nếu vận tốc lấy mẫu lớn thì vận tốc của quá trình khuếch tán không đủ để KI và  $O_3$  phản ứng hoàn toàn với nhau. Vì vậy có thể áp dụng vận tốc dòng lấy mẫu tối đa là 1 L/phút đối với KI-denuder trong thực hiện lấy mẫu carbonyl.



**Hình 3.** Ảnh hưởng của (A) vận tốc dòng khí vào, (B) chiều dài denuder, (C) nồng độ  $O_3$  đầu vào, và (D) dung lượng loại bỏ  $O_3$

**Ảnh hưởng của chiều dài denuder**

Hình 3B cho thấy hiệu quả loại bỏ ozone tăng dần khi chiều dài denuder tăng, vì khi đó tăng thời gian và diện tích tiếp xúc của  $O_3$  với bề mặt KI của denuder. Với chiều dài denuder là 20 cm, hiệu quả

loại bỏ ozone (nồng độ ozone đầu ra là 3,6 ppb) đạt hiệu suất loại bỏ gần 90%, trong khi chiều dài denuder là 5 cm thì hiệu quả loại bỏ ozone chỉ còn 77% (nồng độ ozone đầu ra tăng lên đến 7,5 ppb). Vì thế với điều kiện hàm lượng  $O_3$  đầu vào

khoảng 30–40 ppb ở thành phố Hồ Chí Minh, và vận tốc lấy mẫu carbonyl là 1 L/phút thì chiều dài của KI-denuder tối thiểu phải đạt 20 cm, để đảm bảo loại bỏ O<sub>3</sub> xuống dưới 5 ppb.

### Ảnh hưởng của nồng độ O<sub>3</sub> đầu vào

Nồng độ ozone đầu vào được khảo sát ở 2 mức độ khác nhau: nồng độ ozone trung bình và cao có thể tồn tại trong không khí xung quanh ở Tp.HCM nhằm đánh giá tổng quát khả năng loại bỏ ozone tối ưu của KI denuder. Kết quả được thể hiện trong Hình 3C. Khi nồng độ ozone tăng cao, KI-denuder cũng như scrubber không thể loại bỏ O<sub>3</sub> về khoảng nồng độ đầu ra mong muốn (nhỏ hơn 5 ppb). Mặc dù đối với các nồng độ ozone đầu vào cao như 75 ppb, 85 ppb và 120 ppb, nồng độ ozone đầu ra của denuder đều thấp hơn so với ozone scrubber nhưng vẫn quá cao để có thể ứng dụng vào loại bỏ ozone trong lấy mẫu carbonyl. Trong trường hợp này để loại bỏ ozone đạt yêu cầu, sử dụng 2 KI-denuder nối tiếp nhau. Kết quả cho thấy nồng độ ozone đầu ra khi sử dụng 2 KI-denuder đều bé hơn 5 ppb, hiệu suất loại bỏ trên 90%. Vì thế khi nồng độ O<sub>3</sub> trong không khí quá cao (>75 ppb), cần phải tăng chiều dài của denuder. Tuy nhiên, số liệu O<sub>3</sub> từ trạm quan trắc cho thấy nồng độ O<sub>3</sub> đặc trưng trong khoảng 30–50 ppb, do đó việc sử dụng một KI-denuder (20 cm) vẫn có thể đạt yêu cầu.

### Dung lượng loại bỏ O<sub>3</sub>

Do hàm lượng ozone đầu ra liên tục trong một ngày nhằm đánh giá khả năng loại bỏ ozone của KI-denuder trong thời gian dài, với các điều kiện tối ưu của denuder đã được khảo sát ở trên. Kết quả được thể hiện ở Hình 3D. Hình 3D cho thấy, hàm lượng ozone đầu ra sau KI-denuder trong vòng một ngày đều nhỏ hơn 5 ppb, dao động từ 1,3 ppb đến 4,4 ppb. Đặc biệt, vào thời gian từ 8h sáng đến 16h chiều, hàm lượng ozone tăng cao ở

mức từ 20–45 ppb, nhưng hiệu quả loại bỏ ozone của KI denuder vẫn đạt yêu cầu (đầu ra < 5ppb). Với kết quả như trên, chứng tỏ khả năng loại bỏ ozone của KI-denuder có thể lên tới ít nhất 24 giờ. Việc kéo dài thời gian khảo sát hơn không được thực hiện do yêu cầu lấy mẫu carbonyl bằng ống hấp thu DNPH thường chỉ kéo dài đến 24 giờ, không kéo dài hơn vì dẫn xuất DNPH có thể bị phân hủy.

### Hiệu quả loại bỏ ozone trong lấy mẫu carbonyl

Để đánh giá hiệu quả việc loại bỏ O<sub>3</sub> bằng KI-denuder trong ứng dụng một cách chính xác, nghiên cứu này sử dụng KI-denuder trong lấy mẫu các hợp chất carbonyl trong điều kiện không khí xung quanh ở thành phố Hồ Chí Minh. KI-denuder được nối vào phía trước với ống hấp thu silica tẩm DNPH tương tự như trường hợp của ozone scrubber thương mại. Ngoài ra, để so sánh hiệu quả giữa KI-denuder với ozone scrubber thương mại, cũng như là việc không có loại bỏ O<sub>3</sub> trong lấy mẫu carbonyl, nghiên cứu này thực hiện lấy mẫu đồng thời giữa ba phương pháp này. Mẫu được lấy vào hai thời điểm trong ngày, từ 8 h sáng đến 16 h chiều (ban ngày) và từ 22 h tối đến 6 h sáng hôm sau (ban đêm). Trong đó điều kiện ban ngày có hàm lượng O<sub>3</sub> trong không khí cao và độ ẩm thấp, còn điều kiện ban đêm thì ngược lại có hàm lượng O<sub>3</sub> thấp và độ ẩm cao. Bảng 1 trình bày điều kiện nhiệt độ, độ ẩm và nồng độ O<sub>3</sub> trong khoảng thời gian lấy mẫu không khí thực tế. Mẫu sau khi lấy được tiến hành rửa giải và phân tích bằng phương pháp HPLC-UV như mô tả trong phần thực nghiệm. Kết quả so sánh giữa tổng hàm lượng các hợp chất carbonyl, cũng như là hàm lượng formaldehyde giữa mẫu sử dụng ozone scrubber với KI-denuder và không có loại bỏ ozone được trình bày trong Hình 4 và 5.

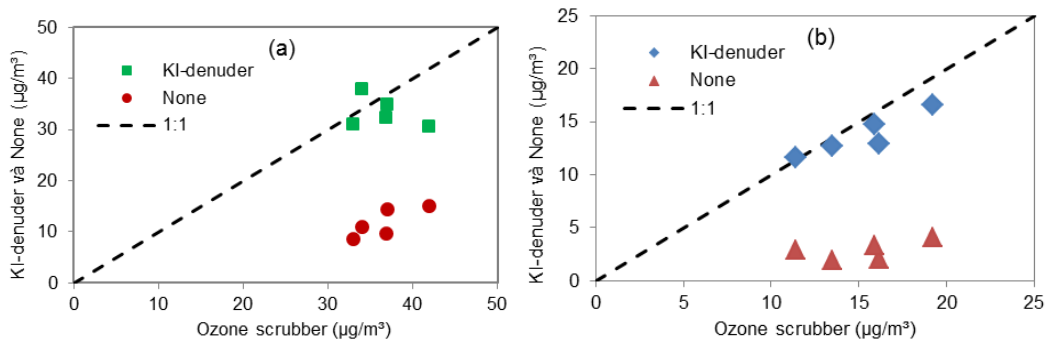
**Bảng 1.** Điều kiện nhiệt độ, độ ẩm và nồng độ khí O<sub>3</sub> trong khoảng thời gian lấy mẫu carbonyl so sánh giữa KI-denuder và O<sub>3</sub>-scrubber.

Thời gian Thông số	11/5/2017		12/5/2017		15/5/2017		16/5/2017		17/5/2017	
	Sáng <sup>1</sup>	Chiều <sup>2</sup>	Sáng	Chiều	Sáng	Chiều	Sáng	Chiều	Sáng	Chiều
Nhiệt độ, °C	31,2 (1,4) <sup>3</sup>	27,9 (0,8)	33,1 (1,3)	28,6 (0,4)	29,6 (2,6)	26,7 (0,2)	30,0 (1,4)	26,8 (0,5)	31,9 (1,5)	28,3 (0,4)
Độ ẩm, %	69,2 (5,1)	83,1 (3,2)	60,5 (4,9)	83,2 (1,3)	78,4 (11,6)	91,6 (0,6)	76,6 (5,0)	90,4 (2,9)	65,6 (7,0)	86,7 (1,9)
Nồng độ O <sub>3</sub> , Ppb	35,7 (12,7)	6,3 (3,5)	33,9 (9,4)	6,2 (2,7)	20,8 (11,4)	3,4 (2,1)	34,0 (25,3)	4,0 (2,8)	28,8 (6,0)	5,9 (2,6)

Ghi chú: <sup>1</sup> Mẫu lấy từ 8 giờ sáng đến 16 giờ chiều cùng ngày; <sup>2</sup> Mẫu lấy từ 10 tối ngày hôm nay đến 6 giờ sáng ngày hôm sau; <sup>3</sup> độ lệch chuẩn.

Hình 4A cho thấy tổng nồng độ carbonyl giữa mẫu KI-denuder và mẫu ozone scrubber tương đương nhau (cả hai đều gần đường 1:1). Tổng nồng độ carbonyl trung bình của KI-denuder là  $33,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  so với tổng nồng độ carbonyl trung bình của ozone scrubber là  $36,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , chênh lệch

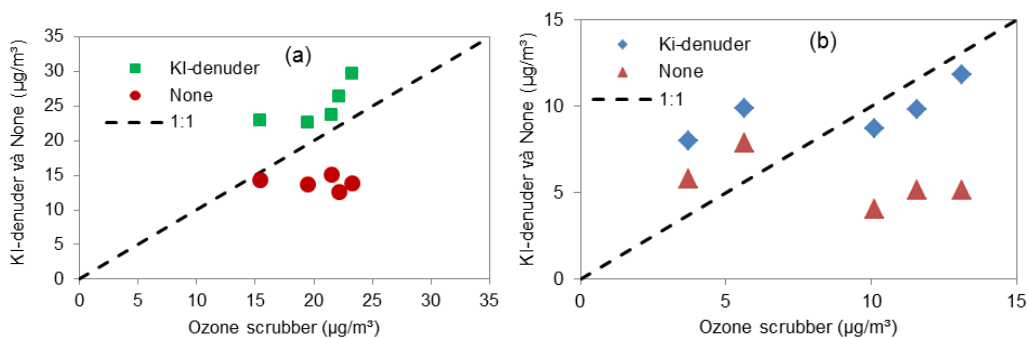
khoảng 9%. Trong khi đó nồng độ carbonyl thu được ở mẫu không loại bỏ ozone thấp hơn đáng kể, với tổng nồng độ là  $11,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , chênh lệch khoảng 68% so với tổng nồng độ carbonyl của mẫu ozone scrubber.



**Hình 4.** Hiệu quả loại bỏ  $\text{O}_3$  của KI-denuder so với ozone scrubber và không có loại  $\text{O}_3$  vào thời điểm ban ngày. (A) Tổng nồng độ các hợp chất carbonyl, (B) nồng độ formaldehyde

Đối với carbonyl quan trọng là formaldehyde, điều kiện lấy mẫu vào ban ngày với nồng độ ozone cao, độ ẩm tương đối trong không khí thấp, sự chênh lệch giữa mẫu KI-denuder và mẫu ozone scrubber là không đáng kể, được thể hiện rõ ở Hình 4B. Cụ thể, đối với KI-denuder, hàm lượng

formaldehyde là  $13,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , còn đối với ozone scrubber là  $15,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Từ các kết quả này cho thấy ảnh hưởng của ozone đã được loại bỏ bằng KI-denuder là tương đương với ozone scrubber thương mại.



**Hình 5.** Hiệu quả loại bỏ  $\text{O}_3$  của KI-denuder so với ozone scrubber và không có loại  $\text{O}_3$  vào thời điểm ban đêm

Tiến hành lấy mẫu tương tự như ban ngày, song kết quả thu được vào ban đêm diễn ra theo xu hướng khá khác biệt. Cụ thể, tổng nồng độ carbonyl trung bình của KI-denuder là  $25,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  lớn hơn so với tổng nồng độ carbonyl trung bình của ozone scrubber là  $20,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , chênh lệch tới 19%. Tất cả các điểm đều trên đường 1:1 cho thấy sự khác biệt này mang tính hệ thống (Hình 5A). Trong khi đó nồng độ carbonyl trong không khí thu được ở mẫu không loại bỏ ozone thấp hơn

đáng kể với tổng nồng độ là  $14,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , thấp hơn 44% so với tổng nồng độ carbonyl của mẫu KI-denuder. Kết quả này cho thấy, vào ban đêm mặc dù hàm lượng  $\text{O}_3$  thấp (khoảng 10 ppb) nhưng vẫn ảnh hưởng rất mạnh nếu không có phương án loại  $\text{O}_3$  thích hợp.

Trong trường hợp của formaldehyde, nồng độ trung bình giữa mẫu KI-denuder và ozone scrubber là gần bằng nhau. Tuy nhiên có thể thấy 2 trong 5 mẫu của KI-denuder có hàm lượng

formaldehyde cao hơn khá nhiều so với mẫu của ozone scrubber. Quan sát nhận thấy rằng độ ẩm của không khí khá cao trong thời gian lấy mẫu của các mẫu này (mẫu đêm ngày 16/05/2017: RH=90,4% và đêm 17/05/2017: RH = 86,7%). Kết quả trên tương đồng với kết quả của Ho và cộng sự (2013) khi khảo sát ảnh hưởng của độ ẩm đến quá trình lấy mẫu carbonyl, nồng độ của các hợp chất carbonyl thu được khi độ ẩm nhỏ hơn 10% đều cao hơn khi độ ẩm trên 75%, ngay cả khi có ozone hoặc không có ozone [8].

Nhìn chung, kết quả của nghiên cứu này cho thấy hiệu quả loại bỏ  $O_3$  của KI-denuder tương đương với ozone scrubber thương mại, và đặc biệt hiệu quả khi độ ẩm trong không khí cao. KI-denuder có thể làm giảm sai số lấy mẫu so với ozone scrubber do tránh được một phần carbonyl hòa tan trong nước.

#### 4. KẾT LUẬN

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ  $O_3$  của KI-denuder đã được khảo sát và tối ưu nhằm đạt hiệu quả tốt nhất. Kết quả cho thấy các thông số tối ưu của KI-denuder gồm: chiều dài lớn hơn 20 cm, vận tốc dòng khí bé hơn 1 L/phút. Thời gian sử dụng của KI-denuder có thể lên đến ít nhất 24 giờ. Khi nồng độ  $O_3$  trong không khí cao (> 75 ppb) thì tăng chiều dài của denuder là cần thiết để đảm bảo nồng độ  $O_3$  đầu ra không ảnh hưởng đến quá trình lấy mẫu carbonyl bằng ống hấp thu DNPH. Ngoài ra, tổng nồng độ carbonyl thu được giữa mẫu sử dụng KI-denuder và mẫu ozone scrubber vào ban ngày chênh lệch không đáng kể. Tuy nhiên, vào những ngày có mưa hoặc thời gian lấy mẫu vào ban đêm, sự chênh lệch nhiều hơn. Với kết quả thu được cho thấy KI-denuder có thể thay thế ozone scrubber thương mại để loại bỏ ozone trong lấy mẫu carbonyl, nhằm cải thiện các hạn chế của ozone scrubber trong điều kiện lấy mẫu có độ ẩm cao. Ngoài ra KI-denuder tương đối đơn giản và rẻ hơn nhiều so với ozone scrubber

nên được khuyến khích sử dụng để giảm chi phí trong lấy mẫu carbonyl.

**Lời cảm ơn:** Tác giả xin chân thành cảm ơn Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM đã tạo mọi điều kiện thuận lợi để thực hiện nghiên cứu này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M. Hauptmann, J.H. Lubin, P.A. Stewart, R.B. Hayes, A. Blair, "Mortality from solid cancers among workers in formaldehyde industries", *American Journal of Epidemiology*, vol. 159, pp. 1117–1130, 2004.
- [2] D. Grosjean, E.L. Williams, E. Grosjean, "Peroxyacyl nitrates at southern California mountain forest locations", *Environmental Science & Technology*, vol. 27, pp. 110–121, 1993.
- [3] P. Carlier, H. Hannachi, G. Mouvier, "The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere—A review", *Atmospheric Environment (1967)*, vol. 20, pp. 2079–2099, 1986.
- [4] U.E.P. Agency, 1999, US EPA, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development Cincinnati, OH: Compendium Method TO-11A. Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC).
- [5] D.H. Huy, Đ.H.M. Thu, T.T. Hiền, "Phân bố hàm lượng của các hợp chất carbonyl giữa không khí trong nhà và ngoài trời tại khu dân cư ở Quận 5, Thành phố Hồ Chí Minh", *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, vol. 19, pp. 94–106, 2016.
- [6] P. Gormley, M. Kennedy, "Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube", in *Proceedings of the Royal Irish Academy. Section A: Mathematical and Physical Sciences*. 1948: JSTOR.
- [7] W.J. Massman, "A review of the molecular diffusivities of  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $O_3$ ,  $SO_2$ ,  $NH_3$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ , and  $NO_2$  in air,  $O_2$  and  $N_2$  near STP", *Atmospheric Environment*, vol. 32, pp. 1111–1127, 1998.
- [8] S. Sai Hang Ho, H. Ip, K.F. Ho, W.T. Dai, J. Cao, L. Pan Ting Ng, "Technical Note: concerns on the use of ozone scrubbers for gaseous carbonyl measurement by DNPH-coated silica gel cartridge", vol. 13, pp. 1151–1160, 2013.

# Ozone removal efficiency of the KI-denuder in the carbonyl sampling

Duong Huu Huy, Tran Thi Kim Vui, Nguyen Thanh Chuong, To Thi Hien

University of Science, VNU-HCM  
Corresponding author: [tohien@hcmus.edu.vn](mailto:tohien@hcmus.edu.vn)

Received 13-10-2017; Accepted 06-05-2018; Published 20-11-2018

**Abstract**—In the carbonyl sampling of 2, 4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) impregnated cartridge, the ozone removal was necessary because ozone reacted with the DNPH derivatives. A commercial ozone scrubber was usually used to remove O<sub>3</sub>. However, high humidity led to carbonyl compounds being trapped on the ozone scrubber before passing through the DNPH cartridge. The purpose of this study was to assess the ozone removal by KI-denuder under the climatic conditions of Ho Chi Minh City. Several parameters including air sampling flow rate and denuder length were optimized to achieve the highest removal efficiency. The optimum parameters of the KI denuder were the sampling flow rate of less than 1

L/min, and the denuder length of 20 cm. The effect of the initial O<sub>3</sub> concentration on the removal efficiency was also investigated. Finally, the ozone removal efficiency of KI-denuder was compared to that of ozone scrubber when two devices were applied for the carbonyl sampling during field measurement. The results show that KI-denuder could be used to replace the ozone scrubber with high removal efficiency, particularly in high humidity condition. In conclusion, KI-denuder was effective, simple, easy to use and cheap. Therefore, it was encouraged to use in carbonyl sampling.

**Keywords**—Ozone, carbonyl compounds, denuder