



Study on fabrication ion-selective membrane electrodes to improve electrochemical characteristics of electrodes for applied in water analysis

Nghiên cứu chế tạo điện cực màng chọn lọc ion theo định hướng tăng cường tính chất đặc trưng của điện cực ứng dụng trong phân tích nước

Nguyễn Minh Huy^{*1}, Trần Thị Minh Kiên¹, Đoàn Đức Chánh Tín², Nguyễn Đức Thiện¹, Nguyễn Ngọc Minh¹, Nguyễn Thị Liễu¹, Ngô Thanh Hiền¹, Huỳnh Thị Lan Phương¹, Phan Phước Minh Hiệp¹, Nguyễn Thị Vương Hoàn^{*1}

¹Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn, Bình Định

² Phòng PTN Công nghệ nano, Trường ĐHKHTN -ĐHQG TP.HCM

*Email: huynguyen981703@gmail.com; nguyenthivuonghoan@qnu.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 20/09/2022

Accepted: 20/12/2022

Published: 25/01/2023

Keyword:

Điện cực màng chọn lọc ion tiếp xúc rắn (S-ISE); Điện cực ISE amoni; Điện cực ISE nitrat.

ABSTRACT

In this paper, we report the photolithography manufacturing of solid-ion selective membrane electrodes ammonium and nitrate in a cleanroom, using ammonium ionophore I (nonactin) and nitrate ionophore VI as starting materials. The developed probes are utilized with multipurpose electrochemical devices to potentiometrically monitor the concentration of ammonium and nitrate ions.

The research results showed that, S-ISM ammonium and nitrate can be used to measure ammonium and nitrate ions with high selectivity; it is also stable under research circumstances, with hardly any change in the OCP signals over time and a low limit of detection (LOD) of 2.0 ppm for NH_4^+ and 2.5 ppm for NO_3^- .

Giới thiệu chung

Có thể nói, kiểm soát chất lượng môi trường nước nói chung, các nguồn nước trong nuôi thủy sản (NTS) nói riêng là chìa khóa quan trọng để đảm bảo sự thành công trong công tác quản lý và đánh giá tác động môi trường nước.

Chất lượng nước được đánh giá bằng nhiều thông số sinh, hóa, lý khác nhau và cần được kiểm tra liên tục để có thể kịp thời điều chỉnh để bảo vệ con giống hay động vật thủy sản nuôi. Các thông số quan trọng môi trường nước nuôi thủy sản bao gồm: Các thông số môi trường thông thường: nhiệt độ không khí, áp suất khí

quyển, độ ẩm, gió, dòng chảy, lượng mưa; độ đục, chất rắn lơ lửng (TSS), độ mặn, pH, DO, BOD₅, COD, SO_4^{2-} , H_2S ...; Các chất dinh dưỡng: NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ (NH_3), PO_4^{3-} , N tổng số (Nts), P tổng số (Pts), Các kim loại nặng và hóa chất độc hại: Pb, Cd, As, Hg, Cr_3^+ , Cr_6^+ , Ni, Mn; Hóa chất bảo vệ thực vật: nhóm clo hữu cơ, nhóm lân hữu cơ, thuốc trừ cỏ...; Thực vật phù du tổng, các loại tảo độc hại; Vi khuẩn tổng số, Coliforms, Vibrio và các tác nhân gây bệnh ở động vật thủy sản nuôi...; Các chất hữu cơ gây ô nhiễm ... [1-7].

Để đáp ứng yêu cầu ngày càng cao về số lượng và chất lượng của thị trường trong nước cũng như thế giới ở lĩnh vực nuôi trồng thủy sản (NTTS), công tác

giám sát, phân tích, đánh giá và dự báo chất lượng nguồn nước là một trong những khâu quan trọng trong ngành NTS. Trong đó các đối tượng có thành phần phức tạp cần được quan tâm nghiên cứu trong công tác quan trắc và đánh giá tác động đến môi trường nước NTS đó là ion amoni, NH_4^+ và ion nitrat, NO_3^- .

Hiện nay đã phát triển rất nhiều kỹ thuật để phát hiện amoni và nitrat như phương pháp quang phổ phân tử (UV-Vis), phương pháp sắc ký ion và phương pháp điện hóa. Nhìn chung các phương pháp đã và đang triển khai hiện nay đều có độ nhạy cao, giới hạn phát hiện các đối tượng xử lý thấp. Tuy nhiên, phương pháp quang phổ bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố đó là màu sắc, độ đục hay các yếu tố liên quan đến phản ứng tạo màu như độ pH, thời gian phản ứng và độ bền màu của sản phẩm... Phương pháp sắc ký ion là một trong những phương pháp phân tích hiện đại nhưng đòi hỏi phải mất nhiều thời gian các bước thao tác, điều này có thể dẫn đến sự nhiễm bẩn mẫu, làm phức tạp quy trình; thiết bị phức tạp, đắt tiền chỉ thực hiện phân tích trong phòng thí nghiệm; chi phí phân tích cao và người vận hành máy cần được đào tạo ở mức độ chuyên sâu Chính vì vậy để khắc phục những hạn chế nêu trên, trong những năm gần đây các nhà khoa học đã nỗ lực nghiên cứu và phát triển phương pháp phân tích điện hóa. Ưu điểm của phương pháp điện hóa là có độ nhạy cao; thời gian phân tích ngắn; thiết bị vận hành đơn giản, gọn nhẹ và quan trọng là có thể thực hiện phân tích mẫu trực tiếp ngoài hiện trường. Các nghiên cứu tập trung chủ yếu vào việc chế tạo các loại điện cực khác nhau nhằm tăng độ nhạy, độ chọn lọc của phép phân tích. Các điện cực được quan tâm nhiều hiện nay là điện cực chọn lọc ion (ISE).

Trong nhiều thập kỷ qua, điện cực chọn lọc ion đã trở thành công cụ quan trọng trong lĩnh vực hóa học phân tích, trong việc kiểm soát chất lượng môi trường... [8-10]. Đã có rất nhiều loại điện cực ISE chế tạo thành công, tuy nhiên tùy thuộc vào mục đích và đối tượng cụ thể mà các loại điện cực sẽ được nghiên cứu chế tạo phù hợp. Việc lựa chọn này phải dựa trên cơ sở là những đặc tính của vật liệu, kích thước và cấu hình của điện cực.

Ở Việt Nam, hầu hết các điện cực chọn lọc ion sử dụng trong các thiết bị quan trắc môi trường, phân tích dư thừa phẩm đều nhập ngoại với giá thành cao, mà thời gian sử dụng lại bị hạn chế. Chính vì vậy, việc nghiên cứu chế tạo điện cực chọn lọc ion, mà đặc biệt là điện cực chọn lọc ion tiếp xúc rắn (S-ISM) ứng dụng trong phân tích môi trường nhận được sự quan tâm nhiều của các nhà khoa học.

Trong bài báo này, chúng tôi tiến hành nghiên cứu chế tạo điện cực màng chọn lọc ion amoni và ion nitrat dùng trong thiết bị điện hóa đa năng để phân tích ion amoni, NH_4^+ và ion nitrat, NO_3^- trong nước theo định hướng tăng cường tính chất đặc trưng điện hóa của điện cực.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

Polyme Ionophore (amoni ionophore I (nonactin): 2-nitrophenyloctylether (NPOE), kali tetrakis (4-chlorophenyl) – borat; nitrat ionophore VI (9-Hexadecyl-1,7,11,17-tetraoxa-2,6,12,16-tetraazacyclo-eicosane; Molecular Weight: 516.80), dibutyl phthalate (DBP): Sigma-Aldrich; Poly vinyl clorua – PVC, HNO_3 , Ethanol, Isopropanol, Acetone, H_2SO_4 (98%): Sigma-Aldrich; H_2O_2 (30%) – Aldrich; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , KNO_3 , NaNO_3 , NaCl , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 : Hóa chất tinh khiết, PA. Hexamethyldisilazane (HMDS), THF: Aldrich. Dung dịch hiệu chỉnh lực ion amoni và ion nitrat (Hanna).

Chế tạo điện cực

Điện cực được chế tạo bằng phương pháp quang khắc. Điện cực Pt phủ trên đế Silic có phủ lớp cách điện SiO_2 ở trên (Điện cực platin có phủ lớp mỏng crom nhằm tăng độ bám dính của platin trên đế).

Điện cực màng chọn lọc ion amoni (NH_4^+)

Chuẩn bị dung dịch hỗn hợp polyme ionophore; Dung dịch hỗn hợp polyme ionophore gồm amoni ionophore I (nonactin): 6,9 % trọng lượng; 2-nitrophenyloctylether (NPOE, 92,4% trọng lượng); kali tetrakis (4-chlorophenyl) - borat (0,7% trọng lượng). Sau đó lấy 100 mg hỗn hợp amoni NH_4^+ ionophore chuẩn bị ở trên trộn với 50 mg poly vinyl clorua – PVC đã được hòa tan hoàn toàn trong 500 μL tetrahydrofuran (THF).

Điện cực màng chọn lọc ion NH_4^+ ở dạng rắn (S-ISM)

Màng chọn lọc ion NH_4^+ trạng thái rắn (S-ISM) được chế tạo như sau: Dùng micropipet, lấy 5 μL hỗn hợp polyme ionophore cho vào giữa điện cực làm việc bằng phương pháp nhỏ giọt (drop casting) để tạo thành S-ISM (điện cực CGE đường kính: 3 mm). Sau đó điện cực S-ISM được làm khô hoàn toàn ở nhiệt độ phòng trong 48 giờ.

Điện cực màng chọn lọc ion NH_4^+ ở dạng rắn (S-ISM) thu được ngâm vào dung dịch MgSO_4 1ppm [11-13].

Chế tạo điện cực màng chọn lọc ion nitrat, NO_3^- [14-15]

Chuẩn bị dung dịch hỗn hợp polyme ionophore: Dung dịch hỗn hợp polyme ionophore gồm nitrat ionophore VI: 5,2% trọng lượng; dibutyl phthalate (DBP): 47,1% trọng lượng, tetraoctylamoni clorua (0,6% trọng lượng. Lấy 100 mg nitrat ionophore hòa tan hoàn toàn trong 500 μL THF thu được dung dịch hỗn hợp polyme ionophore.

Chế tạo điện cực màng chọn lọc ion NO_3^- ở dạng rắn (S-ISM): Cách tiến hành tương tự chế tạo điện cực màng chọn lọc ion NH_4^+ ở dạng rắn (S-ISM).

Điện cực màng chọn lọc ion nitrat NO_3^- ở dạng rắn (S-ISM) sau khi chế tạo được ngâm vào dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1ppm.

Phương pháp đặc trưng

Các phương pháp hóa lý được sử dụng để khảo sát hình thái và thành phần cấu trúc cấu tạo của các điện cực là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) - đo trên máy X-ray spectrometry (SEM-EDX mapping, Nova Nano SEM 450) và phổ tia X phân tán năng lượng, EDX (thực hiện trên thiết bị EDAX 9900 gắn với thiết bị SEM).

Đánh giá điện cực

Điện cực sau khi chế tạo được kiểm tra, đánh giá một số tính chất như bề dày màng platin và khả năng hoạt động của các điện cực. Bề dày màng được khảo sát bằng thiết bị Stylus Profiler, Dektak 6M (Veeco), kết quả bề dày màng platin đo được xấp xỉ 200 nm. Kiểm tra khả năng hoạt động của các điện cực sử dụng trên thiết bị Keithley 2400.

Các đặc trưng của điện cực được thực hiện trên hệ đo đo 2 điện cực (điện cực so sánh và điện cực màng chọn lọc ion chế tạo). Điện cực so sánh $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ và điện cực $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}/\text{LiAc}$ (hãng nico2000).

Kết quả và thảo luận

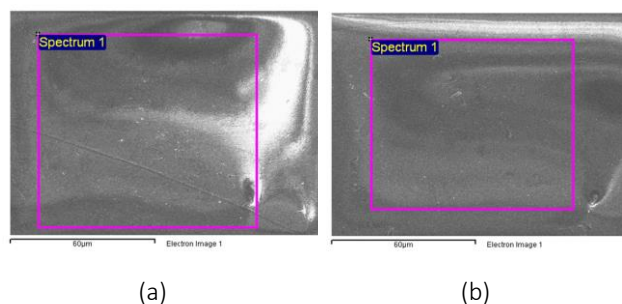
Đặc tính cấu trúc của điện cực chế tạo

Điện cực màng chọn lọc ion amoni NH_4^+

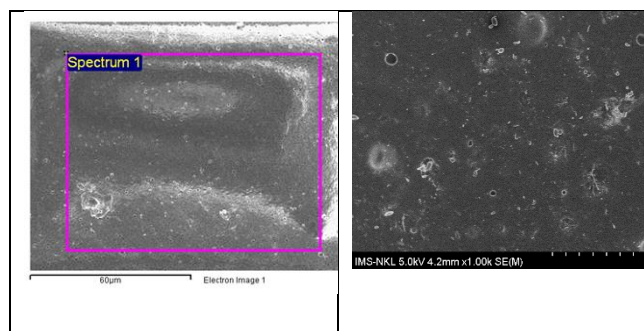
Như đã trình bày ở 2.2.1, chúng tôi tập trung nghiên cứu chế tạo và khảo sát điện cực màng chọn lọc ion NH_4^+ ở dạng rắn bằng phương pháp quang khắc, sử

dụng điện cực platin phủ trên đế Si phủ SiO_2 , sau đó phủ lớp màng chọn lọc ion NH_4^+ lên trên. Các thành phần cấu tạo nên ISM là không cố định, có thể thay đổi hoặc bổ sung các chất phụ gia nhằm tăng giảm độ chọn lọc ion của màng.

Hình 1 và 2, ảnh SEM của màng NH_4^+ (ISM) – ionophore, của NH_4^+ (ISM) - ionophore khi trộn với PVC và của điện cực màng chọn lọc ion NH_4^+ trạng thái rắn (S-ISM).



Hình 1: Ảnh SEM của màng NH_4^+ (ISM) – ionophore (a), có trộn với PVC (b)

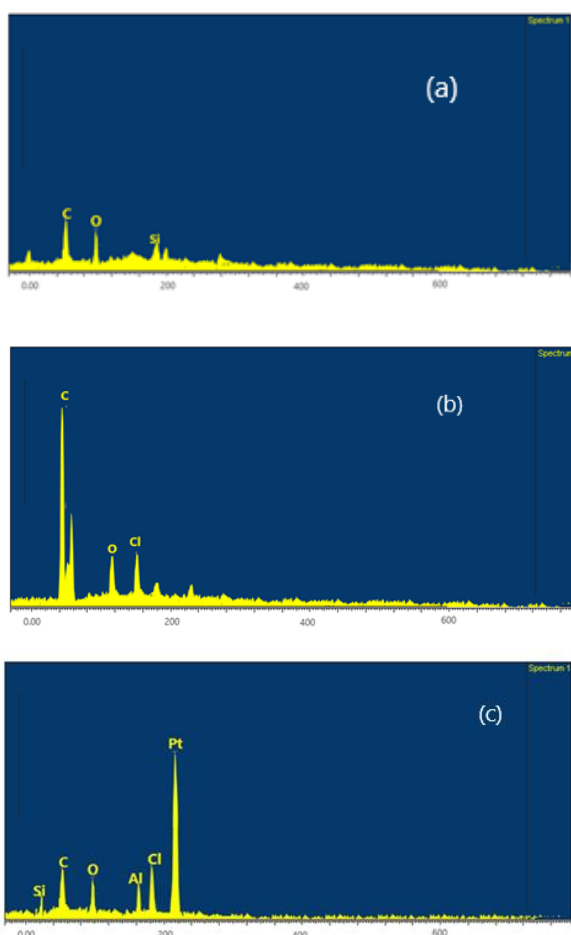


Hình 2: Ảnh SEM của điện cực màng chọn lọc ion NH_4^+ trạng thái rắn (S-ISM) ở các độ phóng đại khác nhau

Quan sát Hình 1 có thể thấy bề mặt của màng polymer chứa amoni ionophore I (nonactin) NH_4^+ (ISM) – ionophore và NH_4^+ (ISM) - ionophore khi trộn với PVC có sự phân bố khá đồng nhất của ionophores và mịn hơn. Việc sử dụng NPOE trong quá trình chế tạo màng nhằm mục đích tăng cường sự phân bố đồng nhất của ionophores trong màng polyme và đồng thời nó cải thiện độ bám dính của polyme trên bề mặt điện cực. Và sự có mặt của PVC (phân tử lượng cao) sẽ làm tăng độ bền của điện cực ISM trong dung dịch nước do nó có độ ổn định cơ học nên khi sử dụng làm chất nền có thể sẽ kéo dài tuổi thọ điện cực [12,13].

Khi quan sát ảnh chụp bề mặt điện cực sau khi phủ màng chọn lọc ion amoni (Hình 2), sự phân bố của ionophores trong màng polyme tập trung thành từng cụm, không đồng đều và bề mặt thô ráp hơn so với bề mặt màng chứa NH_4^+ (ISM) – ionophore và của NH_4^+ (ISM) - ionophore khi trộn với PVC. Kết quả này cho

thấy điện cực màng chọn lọc ion NH_4^+ ở dạng rắn (S-ISM) chế tạo thành công, các vật liệu biến tính trên bề mặt điện cực không bị trôi trong quá trình chế tạo. Qua đó có thể thấy được vai trò của MgSO_4 dùng để ngâm điện cực sau chế tạo. Quá trình này được chứng minh là rất quan trọng đối với điện cực chế tạo, giảm sự trôi chất biến tính trên bề mặt điện cực [12, 13]. Sự phân bố của ionophores trong màng polyme tập trung thành từng cụm, không đồng đều và bề mặt thô ráp hơn so với bề mặt màng chứa NH_4^+ (ISM) – ionophore và của NH_4^+ (ISM) - ionophore khi trộn với PVC, điều này có thể là do phương pháp chế tạo, vì điện cực màng chọn lọc ion NH_4^+ ở dạng rắn (S-ISM) được chế tạo theo phương pháp nhỏ giọt (drop casting), nên khi đó diện tích phủ màng trên điện cực platin không như nhau, dẫn đến màng phủ không đồng đều. Mặc dù khó kiểm soát được độ dày của màng, khó nhỏ trong một diện tích lớn nhưng phương pháp này vẫn được lựa chọn nghiên cứu trong luận văn vì quá trình thực hiện đơn giản, không hao tổn nguyên vật liệu....[14-18].



Hình 3. Phổ EDX của màng NH_4^+ (ISM) – ionophore (a), có trộn với PVC (b) và điện cực màng chọn lọc ion amoni NH_4^+ trạng thái rắn (S-ISM) (c)

Sự có mặt và thành phần của các nguyên tố trong NH_4^+ (ISM) – ionophore; NH_4^+ (ISM) – ionophore và PVC; trong điện cực màng chọn lọc ion amoni NH_4^+ trạng thái rắn (S-ISM) được xác định dựa vào kết quả đo phổ tia X tán xạ năng lượng (EDX), trình bày ở Hình 3 và Bảng 1.

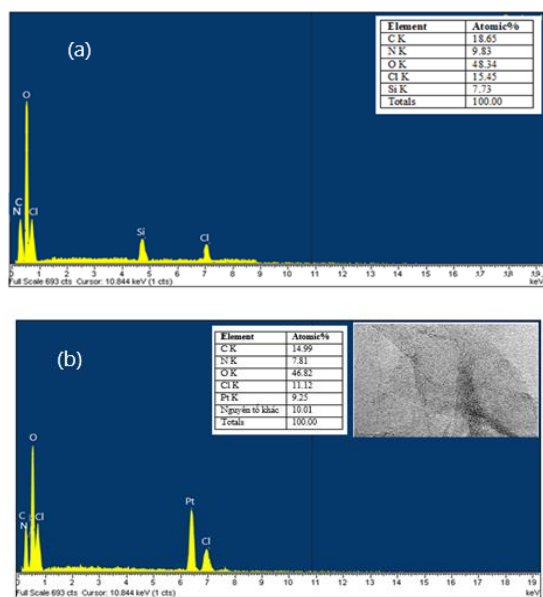
Bảng 1: Thành phần nguyên tử các nguyên tố trong NH_4^+ (ISM) – ionophore; NH_4^+ (ISM) – ionophore trộn với PVC và trong điện cực màng chọn lọc ion amoni NH_4^+ trạng thái rắn (S-ISM)

Phần trăm nguyên tử (%)	Amoni ionophore: NH_4^+ (ISM) – ionophore	Hỗn hợp Amoni ionophore: NH_4^+ (ISM) – ionophore và PVC	Điện cực màng chọn lọc ion amoni NH_4^+ trạng thái rắn (S-ISM)
C	31,78	51,34	28,34
O	20,22	22,89	18,45
Cl	0	16,47	10,36
Pt	0	0	20,34
Thành phần khác	48,0	9,30	22,51
Tổng	100	100	100

Từ các kết quả chỉ ra ở Bảng 1 có thể thấy rằng, thành phần phần trăm nguyên tử của các nguyên tố có mặt trong màng NH_4^+ (ISM) – ionophore; NH_4^+ (ISM) – ionophore có PVC và điện cực màng chọn lọc ion amoni NH_4^+ trạng thái rắn (S-ISM) có sự khác nhau và các kết quả này đã được thảo luận ở trên. Điện cực màng chọn lọc ion S-ISM NH_4^+ sau khi chế tạo được sử dụng trong việc khảo sát một số tính chất đặc trưng của điện cực như độ nhạy, độ ổn định và độ bền.... Những nội dung này được trình bày và thảo luận ở mục 3.2.

Điện cực màng chọn lọc ion nitrat NO_3^-

Hình 4, phổ EDX và ảnh SEM của màng polyme ionophore gồm nitrat ionophore VI và PVC và của điện cực màng chọn lọc ion NO_3^- trạng thái rắn (S-ISM). Có thể thấy rằng thành phần phần trăm nguyên tử của các nguyên tố có mặt trong màng nitrat ionophore VI có PVC và điện cực màng chọn lọc ion nitrat NO_3^- trạng thái rắn (S-ISM) có sự khác nhau tuy không nhiều. Và cũng như đã thảo luận ở trên, do phương pháp chế tạo điện cực đã làm hạn chế diện tích phủ màng trên điện cực dẫn đến thành phần phần trăm nguyên tử của các nguyên tố của điện cực màng chọn lọc ion nitrat NO_3^- trạng thái rắn (S-ISM) có giảm. Ngoài ra còn có thể thấy rằng sự phân bố của ionophores trong màng polyme không đồng đều, có hiện tượng co cụm [12-16].



Hình 4: Phổ EDX và ảnh chụp bề mặt điện cực sau khi phủ màng

Khảo sát đặc trưng điện hóa của điện cực

Kết quả khảo sát đặc trưng điện hóa của điện cực màng chọn lọc ion amoni và ion nitrat

Khảo sát thời gian đáp ứng và sự ổn định của điện cực: Trước khi khảo sát các đặc tính điện hóa của điện cực, chúng tôi tiến hành khảo sát thời gian đáp ứng và sự ổn định của điện cực chế tạo. Kết quả cho thấy sau 300 giây khảo sát, tín hiệu thế OCP đo được khá ổn định. Vì vậy các nghiên cứu tiếp theo chúng tôi để thời gian đáp ứng và sự ổn định của điện cực là 300 giây.

Bảng 2: Điện thế của điện cực và độ lệch chuẩn trong phép đo thế OCP của ion amoni và ion nitrat ở các nồng độ

Nồng độ NH ₄ ⁺ [ppm]	Log[NH ₄ ⁺]	Điện thế, E (mV)	Độ lệch chuẩn (%)
1	0	157,7	3,43
10	1	277,4	2,32
100	2	400,1	0,11
1000	3	530,6	0,22

Nồng độ NO ₃ ⁻ [ppm]	Log[NO ₃ ⁻]	Điện thế, E (mV)	Độ lệch chuẩn (%)
1	0	313,0	0,96
10	1	347,5	0,43
100	2	383,7	0,76
1000	3	424,2	0,20

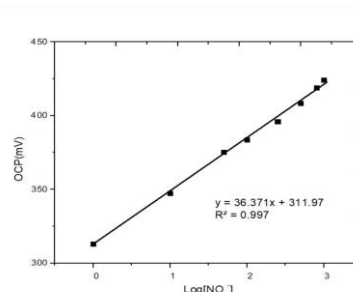
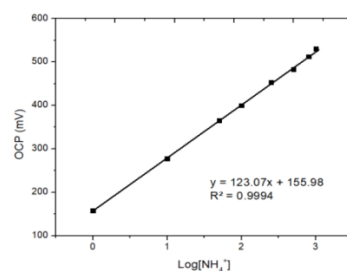
Mối quan hệ giữa nồng độ ion amoni NH₄⁺ và ion nitrat NO₃⁻ và tín hiệu thế: Kết quả nghiên cứu mối quan hệ giữa nồng độ ion NH₄⁺ và NO₃⁻ và tín hiệu

thế được trình bày ở Bảng 2.

Từ các kết quả trình bày ở Bảng 2 cho thấy, khi nồng độ NH₄⁺ tăng, từ 1 ppm - 1000 ppm thì điện thế cũng tăng, từ 357,7 mV - 530,6 mV; đối với ion nitrat, NO₃⁻ điện thế tăng từ 313 mV - 424,2 mV. Kết quả này cho thấy được khả năng chọn lọc ion NH₄⁺ cũng như ion NO₃⁻ của điện cực S-ISM chế tạo trong khoảng nồng độ nghiên cứu.

Xây dựng đường hiệu chuẩn

Phương trình đường chuẩn được xây dựng dựa vào sự thay đổi của thế mạch hở OCP (mV) với nồng độ ion NH₄⁺ hoặc với ion NO₃⁻ (nồng độ các ion biểu diễn dưới dạng Logarit). Ở đây nồng độ các ion biểu diễn dưới dạng Log là vì trong phương trình Nerst tính thế điện cực, điện thế của điện cực là hàm phụ thuộc Logarit nồng độ các ion. Kết quả được thể hiện ở Hình 5.



Hình 5: Đường chuẩn của NH₄⁺ và NO₃⁻ biểu diễn dạng Logarit

Phương trình đường chuẩn có dạng:

$$OCP(NH_4^+) = 123,07x + 155,98.Log[NH_4^+]; R^2 = 0,9994$$

$$OCP(NO_3^-) = 36,371 x + 311,97.Log[NO_3^-]; R^2 = 0,9970$$

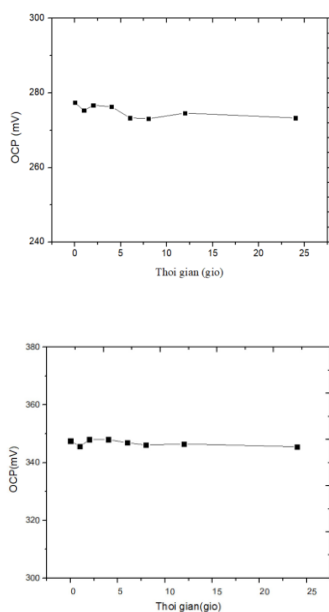
Từ những kết quả thu được, xác định giới hạn phát hiện của phép đo. Đối với điện cực amoni giới hạn phát hiện (LOD) là 2,0 ppm; đối với điện cực nitrat giới hạn phát hiện của phép đo (LOD) là 2,5 ppm.

Độ ổn định tín hiệu theo thời gian của các điện cực

Điều kiện thực nghiệm: nồng độ của các dung dịch

<https://doi.org/10.51316/jca.2023.020>

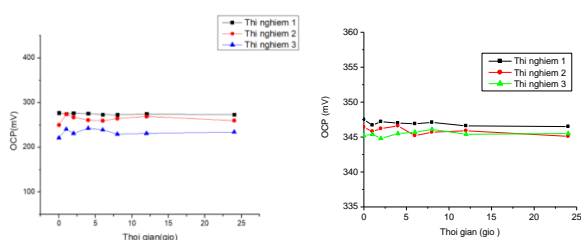
chứa ion amoni và nitrat là 10 ppm; nhiệt độ $28 \pm 1^\circ\text{C}$, thời gian khảo sát liên tục trong vòng 24 giờ. Kết quả được trình bày ở Hình 6.



Hình 6: Sự thay đổi giá trị OCP của điện cực màng chọn lọc ion NH_4^+ và ion NO_3^- theo thời gian

Kết quả tính toán cho thấy, độ lệch của giá trị điện thế OCP ở các mốc thời gian khác nhau có sự thay đổi không đáng kể. Điều này chứng tỏ rằng vật liệu biến tính điện cực phân tán khá đều trên bề mặt điện cực nên thế đo khá ổn định theo thời gian.

Để đánh giá độ ổn định tín hiệu sau một khoảng thời gian sử dụng, các thí nghiệm tương tự được thực hiện sau một và hai tuần. Kết quả được chỉ ra ở Hình 7.

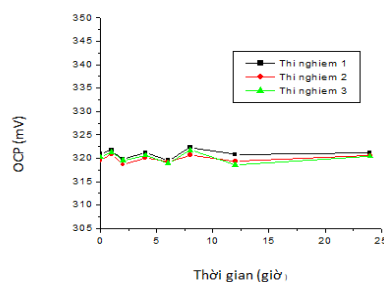


Hình 7: Sự thay đổi giá trị OCP của điện cực màng chọn lọc ion amoni NH_4^+ và nitrat NO_3^- theo thời gian ở các lần thí nghiệm (điện cực so sánh là Ag/AgCl/KCl)

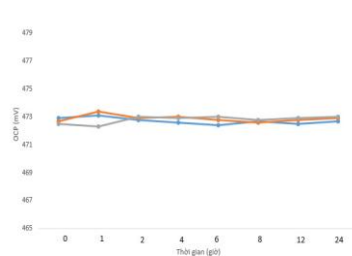
Giá trị OCP của điện cực màng chọn lọc ion amoni NH_4^+ hay nitrat NO_3^- theo thời gian ở các lần thí nghiệm (cùng điều kiện đo) đều có sự sai lệch nhất định mặc dù không nhiều. Tín hiệu thế OCP giảm sau hai tuần, điều đó chứng tỏ độ bền của điện cực giảm dần theo thời gian, làm ảnh hưởng đến kết quả đo. Nguyên nhân gây ra sai số trong phép đo là do tính không ổn định của cường độ thế tiếp xúc xuất hiện

đọc theo lớp biên giữa các dung dịch điện ly có thành phần khác nhau. Mà theo phương trình Nernst, thế điện cực tiêu chuẩn là tổng của tất cả các điện thế tiếp giáp chất lỏng có trong hệ thống, do đó bất kỳ sự thay đổi nào tác động đến giá trị này trong quá trình phân tích đều có thể là nguyên nhân chính gây ra sai số và sai số tiềm ẩn trong phép đo [17]. Bên cạnh đó cũng có thể do quá trình chuẩn bị mẫu, quá trình bảo quản điện cực hay thao tác của người thực hiện... cũng có thể làm ảnh hưởng đến kết quả đo.

Để tăng độ nhạy và độ ổn định giá trị thế OCP của điện cực theo thời gian, chúng tôi tiến hành thay điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl bởi điện cực kép Ag/AgCl/KCl/LiAc và tiến hành thí nghiệm tương tự như trên (làm ba lần thí nghiệm: thí nghiệm 1, trong 24 giờ liên tục; thí nghiệm 2 và 3, sau một và hai tuần. Kết quả được trình bày ở Hình 8.



(a)



(b)

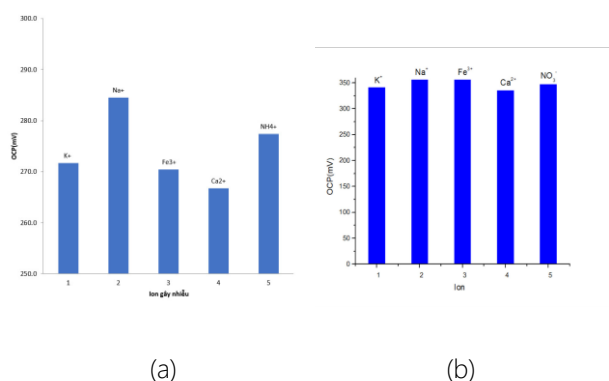
Hình 8: Sự thay đổi giá trị OCP của điện cực S-ISM amini (a) và nitrat (b) theo thời gian ở các lần thí nghiệm (điện cực so sánh là Ag/AgCl/KCl/LiAc) Có thể nhận thấy sự thay đổi giá trị OCP của điện cực theo thời gian ở các lần thí nghiệm khi sử dụng điện cực so sánh kép Ag/AgCl/KCl/LiAc (double junction reference electrode) là hầu như không đáng kể. Vì rằng đối với điện cực Ag/AgCl/KCl/LiAc, trong quá trình chế tạo đã có tính đến độ ổn định điện áp nên cần phải duy trì dòng điện ổn định trong quá trình đo. Trong quá trình chế tạo điện cực này Ag/AgCl/KCl được đưa vào bên trong của tế bào điện hóa và một ống khác bên ngoài đưa vào một chất điện ly khác là

LiAc, sau đó tiếp xúc với dung dịch thử nghiệm bên ngoài qua một lớp xốp thứ hai. Dung dịch làm đầy bên ngoài được cho là tạo thành "cầu nối muối" giữa bên trong và dung dịch thử nghiệm, khi đó dung dịch thử nghiệm không bị nhiễm bẩn với bất kỳ ion nào có thể ảnh hưởng đến phép phân tích. Do đó việc sử dụng điện cực so sánh là điện cực kép Ag/AgCl/KCl/LiCl không những làm tăng độ nhạy của phép đo mà còn làm tăng độ ổn định giá trị thế OCP của điện cực theo thời gian [17].

Ảnh hưởng của một số ion gây nhiễu

Nhằm khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến độ chọn lọc của phép đo trong việc xác định hàm lượng amoni NH_4^+ và ion nitrat NO_3^- trong dung dịch, sự có mặt của các ion gây nhiễu tạp là một trong những thông số được quan tâm nghiên cứu.

Những ion gây nhiễu phổ biến là K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+} , chúng có thể tác động đến sự thay đổi của giá trị OCP. Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của các ion gây nhiễu tạp đến thế OCP được tiến hành bằng cách pha trộn các ion gây nhiễu với nồng độ xác định, K^+ (200ppm), Na^+ (200ppm), Fe^{3+} (100ppm), Ca^{2+} (100ppm) vào dung dịch đo, nồng độ ion amoni và ion nitrat là 10 ppm. Kết quả nghiên cứu được chỉ ra ở Hình 9.



Hình 9: Ảnh hưởng của một số ion gây nhiễu đến giá trị OCP của điện cực chọn lọc ion NH_4^+ (a) và ion NO_3^- (b)

Từ các số liệu thu được cho thấy rằng, các ion gây nhiễu K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+} ảnh hưởng không đáng kể đến tín hiệu điện thế. Độ lệch của tín hiệu tương đối đều thấp, trong mức cho phép (nhỏ hơn 5%), cụ thể đối với điện cực chọn lọc ion NH_4^+ , độ lệch chuẩn lần lượt của các ion gây nhiễu K^+ , Na^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+} lần lượt là 2,13%; 2,00%; 2,37%; 4,07% (Bảng 3); đối với điện cực chọn lọc ion nitrat, lần lượt là 2,21%; 2,21%; 2,52%; 3,22% (Bảng 3).

Bảng 3: Các giá trị hệ số chọn lọc ion NH_4^+ và ion NO_3^- khi có mặt một số ion gây nhiễu

Ion gây nhiễu	Hệ số chọn lọc, Log [NH_4^+]	Hệ số chọn lọc, Log [NO_3^-]
K^+	-2,000	-1,903
Na^+	-1,978	-2,000
Fe^{3+}	-0,365	-0,268
Ca^{2+}	-0,698	-0,602

Từ những nội dung thảo luận ở trên cho thấy, S-ISM amoni và nitrat chế tạo sử dụng hiệu quả trong việc phân tích ion amoni và nitrat với độ chọn lọc ion cao; khá ổn định trong điều kiện khảo sát, ít thay đổi tín hiệu thế OCP theo thời gian và giới hạn phát hiện của phép đo thấp.

Kết quả phân tích hàm lượng amoni và nitrat trong mẫu nước nuôi thủy sản

Trong nghiên cứu này mẫu nước nuôi thủy sản được lấy tại trại nuôi Cá Chình thương phẩm ở Xóm 2, thôn Tân Thắng, xã Cát Hải, huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định.

Nồng độ của các ion nghiên cứu được xác định theo phương pháp đường chuẩn. Kết quả được trình bày trong Bảng 4.

Bảng 4: Nồng độ ion amoni và nitrat trong mẫu nước phân tích

Số lần đo	Nồng độ ion amoni NH_4^+ (ppm)		Nồng độ ion nitrat NO_3^- (ppm)	
	Điện cực S-ISM chế tạo	Điện cực thương mại (Hanna)	Điện cực S-ISM chế tạo	Điện cực thương mại (Hanna)
1	1,3	~ 1,0	85,4	85
2	1,4	1,1	86,9	84,9
3	1,3	1,1	85,8	85,1
Giá trị trung bình	~ 1,3	~ 1,0	~ 86,0	85
Độ lệch (%)	5,77	3,84	0,74	0,09

Kết quả khảo sát điện cực chọn lọc ion amoni và nitrat S-ISM chế tạo được cho độ lặp tốt. So với điện cực thương mại, kết quả phân tích hàm lượng amoni và nitrat trong mẫu nước nghiên cứu có độ sai lệch tương ứng 5,77% đối với điện cực ion amoni NH_4^+ và 0,74% đối với điện cực ion nitrat NO_3^- . Các giá trị đo của các thông số giữa các lần đo của điện cực S-ISM trong cùng một mẫu khác nhau không nhiều, độ hoạt động của điện cực khá ổn định, tín hiệu phản hồi tốt.

Kết luận

Nghiên cứu chế tạo thành công điện cực màng chọn lọc ion tiếp xúc rắn S-ISM amoni và nitrat bằng phương pháp quang khắc. Các đầu đo chế tạo được dùng để đo nồng độ các ion amoni và nitrat dựa vào phương pháp quét thế (potentiometry) bằng thiết bị điện hóa đa năng.

Đã khảo sát và đánh giá một số đặc trưng điện hóa của điện cực chế tạo. Các kết quả thu được cho thấy, S-ISM amoni và nitrat sử dụng hiệu quả để xác định ion amoni và ion nitrat với độ chọn lọc ion cao; khá ổn định trong điều kiện khảo sát, ít thay đổi tín hiệu thế OCP theo thời gian và giới hạn phát hiện của phép đo (LOD) thấp, LOD (NH_4^+) là 2,0 ppm và LOD (NO_3^-) là 2,5 ppm.

Bước đầu sử dụng các đầu đo chế tạo được để phân tích hàm lượng amoni và nitrat trong mẫu nước nuôi Cá Chình thương phẩm ở xã Cát Hải, huyện Phù Cát, tỉnh Bình Định. Các giá trị đo của các thông số giữa các lần đo của điện cực S-ISM trong cùng một mẫu khác nhau không nhiều, độ hoạt động của điện cực khá ổn định, tín hiệu phản hồi tốt so với điện cực thương mại sử dụng trong nghiên cứu làm đối chứng.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu được hoàn thành với sự tài trợ của Bộ Khoa học & Công nghệ trong đề tài mã số ĐTĐLCN.44/22.

Tài liệu tham khảo

- Bộ NN&PTNT, Thông tư 04/2016/TT-BNN&PTNT ngày 10/5/2016 quy định phòng chống dịch bệnh động vật thủy sản
- Thủ tướng Chính phủ, Quyết định 339/QĐ-TTg ngày 11 tháng 03 năm 2021 của Thủ tướng Chính phủ phê duyệt Chiến lược phát triển thủy sản Việt Nam đến năm 2030, tầm nhìn đến năm 2045
- Luật bảo vệ môi trường trong nuôi trồng thủy sản năm 2014. Quốc Hội nước Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam, 55/2014/QH13
- Xây dựng hệ thống thu thập lưu trữ và xử lý số liệu đo một số thông số môi trường nước nuôi trồng thủy hải sản, Ngô Q. M. (2005). Luận văn thạc sỹ, Đại học Quốc gia Hà Nội, Việt Nam
- Behzad Rezaei, Sajjad Damiri, *Electroanalysis* (2009) 21 14 (2009) 1577 – 1586.
<https://doi.org/10.1002/elan.200804571>
- Naader Alizadeh, Samaneh Nabavi, *Sensors and Actuators B: Chemical* (2014),
<https://dx.doi.org/doi:10.1016/j.snb.2014.08.063>
- Jingwei Zhu, Yu Qin, Yunhong Zhang, *Electrochemistry Communications* 11 (2009) 1684–1687.
<https://10.1016/j.elecom.2009.06.025>
- W.H. Mahmoud, *Analytica Chemical Acta* 436 (2001) 199-206.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)00892-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)00892-3)
- R. Stefan G. Baiulescu, Y.A. Hassan, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 27 (4) (1997) 307-321.
<https://doi.org/10.1080/10408349708050589>
- T.R. Yu, Ion- selective electrodes *Rev.* 7 165-202.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034150-7.50008-5>
- Wroblewski, W.; Wojciechowski, K.; Dybko, A.; Brzozka, Z.; Egberink, R. J.; Snellink-Ruel, B. H.; Reinhoudt, D. N., *Sens. Actuators* 68 (1-3) (2000) 313–318.
[https://10.1016/S0925-4005\(00\)00450-0](https://10.1016/S0925-4005(00)00450-0)
- Zahran, E. M.; New, A.; Gavalas, V.; Bachas, L. G. *Analyst* 139 (4) (2014) 757–763,
<https://doi.org/10.1039/C3AN01963B>
- Ahmadzadeh, S.; Rezayi, M.; Faghih-Mirzaei, E.; Yoosefian, M.; Kassim, *Electrochim. Acta* 178 (2015) 580–589.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.014>
- Do Phuc Quan, Chu Xuan Quang, Le The Duan and Pham Hung Việt, *Proc. of the 3rd International Symposium on Advanced Environmental Monitoring, Korea.* 2000. pp. 52-55
- Davies O.G, G. J. Moody, J. D. R. Thomas, *Analyst* March, 113 (1988) 497-500.
<https://doi.org/10.1039/AN9881300497>
- Jimenez. C, Bartroli. J, *Proc. of the 3rd International Symposium on Advanced Environmental Monito, Electroanalysis* 9 4 (1997) 316 – 319.
- P. H. Viet, D. P. Quan, P. T. Linh, *Proc. Of 13th Australian Sym-posium on Analytical Chemistry,* (1995) AS52_1-AS52_7
- Takayo M., S. Nakazawa, M. Ota, M. Nishihira, H. Hayash, Y. Shibutan, T. Shono, *Analytical Sciences,* 14 (1998) 1065-1068
- <http://www.nico2000.net/Book/Guide6.html>