



Nghiên cứu lựa chọn điện cực làm việc trong hệ thiết bị điện hóa ứng dụng xác định hàm lượng ammonium và nitrate trong nước nuôi thủy sản

## Selection of Working Electrodes for the Electrochemical Determination of Ammonium and Nitrate in Aquaculture Water

Nguyễn Thị Liễu<sup>1,\*</sup>, Nguyễn Ngọc Minh<sup>1</sup>, Nguyễn Thị Vương Hoàn<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Trường Đại học Quy Nhơn, 170 An Dương Vương, Quy Nhơn Nam, Gia Lai

\* Email: [nguyenthivuonghoan@qnu.edu.vn](mailto:nguyenthivuonghoan@qnu.edu.vn); [nguyenthilieu@qnu.edu.vn](mailto:nguyenthilieu@qnu.edu.vn)

### ARTICLE INFO

Received: 23/09/2025

Accepted: 28/10/2025

Published: 30/12/2025

#### Keywords:

Sensor Ammonium/ Nitrate;  
 electrochemical method;  
 Water Quality Monitoring

### ABSTRACT

This study presents the selection and evaluation of ammonium and nitrate working electrodes for integration into a multifunctional electrochemical system to determine these parameters effectively. The electrochemical method employing selected ammonium and nitrate electrodes was evaluated based on key analytical parameters, including repeatability and the linear correlation between potential  $U$  (mV) and  $I_{gC}$  (ppm) for both ions. The research results showed that, the calibration curve for  $I_{gC_{NH_4^+}}$  (mg/L) versus potential  $U$  (mV) was described by the equation  $y = 0.6280x + 1.353$ , with a regression coefficient  $R^2 = 0.997$ ; limit of detection (LOD) = 0.2922 mg/L; and limit of quantification (LOQ) = 0.8766 mg/L. The calibration curve for  $I_{gC_{NO_3^-}}$  (mg/L) was  $y = 0.5420x + 2.067$ , with  $R^2 = 0.996$ ; LOD = 0.3495 mg/L; and LOQ = 1.0485 mg/L. The method demonstrated suitable detection and quantification limits for monitoring and providing rapid feedback on parameter fluctuations. Measurement accuracy was further validated through comparison with reference methods. Comparison with reference methods showed no significant differences between analytical approaches. Real-time, on-site electrochemical measurements conducted in aquaculture environments confirmed the suitability of the integrated sensors. All measured parameters were within permissible thresholds for freshwater aquaculture, demonstrating the practical utility and reliability of the system.

### Giới thiệu chung

Kiểm soát chất lượng môi trường nước nói chung, các nguồn nước trong nuôi thủy sản nói riêng là chìa khóa quan trọng để đảm bảo sự thành công trong công tác quan trắc và đánh giá tác động môi trường nước.

Chất lượng nước trong nuôi thủy sản được đánh giá thông qua 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. Theo khoản 4, Điều 9 Thông tư 04/2016/TT BNNPTNT các thông số đó bao gồm: (1) 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, BOD<sub>5</sub>, COD, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S...; (2) Các chất dinh dưỡng: NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,

$\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_3$ ),  $\text{PO}_4^{3-}$ , N tổng số (Nts), P tổng số (Pts), (3) Các kim loại nặng và hóa chất độc hại: Pb, Cd, As, Hg,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ , Ni, Mn; (4) Hóa chất bảo vệ thực vật: nhóm Cl hữu cơ, nhóm lân hữu cơ, thuốc trừ cỏ...; (5) Thực vật phù du tổng, các loại tảo độc hại; (6) Vi khuẩn tổng số, Coliforms, Vibrio và các tác nhân gây bệnh ở động vật thủy sản nuôi...; (7) Các chất hữu cơ gây ô nhiễm...[1-7]. Bên cạnh đó lượng thức ăn dư thừa, phân, sự chuyển hóa dinh dưỡng cũng như hóa chất hay một số chất kháng sinh được sử dụng để kiểm soát môi trường, phòng ngừa dịch bệnh trong nuôi thủy sản cũng là những nguồn gốc chủ yếu của sự ô nhiễm nguồn nước nuôi thủy sản.

Trong số đó một số chỉ tiêu luôn biến động liên tục trong ngày như nhiệt độ, pH, DO,  $\text{H}_2\text{S}$ ...; Các chất dinh dưỡng:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_3$ ), ... và khi chúng vượt ngưỡng cho phép sẽ ảnh hưởng đến khả năng sinh trưởng và phát triển cho thủy sản nuôi. Chính vì vậy việc kiểm soát chất lượng môi trường nước nuôi thủy sản và xử lý các tác nhân gây ô nhiễm nguồn nước nuôi thủy sản là một trong những vấn đề cần quan tâm để đảm bảo sự thành công của ngành nuôi thủy sản và góp phần cho sự định hướng phát triển ngành thủy sản bền vững.

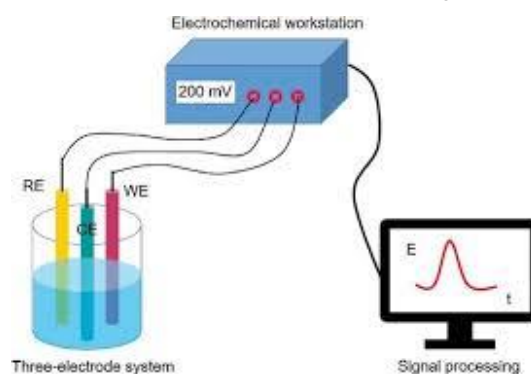
Trong nghiên cứu này chúng tôi tập trung giám sát các thông số  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{NH}_3$ ). Có nhiều phương pháp đã được áp dụng phổ biến hiện nay để xác định các hợp chất chứa nitrogen như phương pháp quang phổ tử ngoại – khả kiến (UV-Vis), phương pháp sắc ký ion và phương pháp điện hóa. Nhìn chung các phương pháp này đều có độ nhạy cao, giới hạn phát hiện các đối tượng xử lý thấp, tuy nhiên cũng có những hạn chế nhất định. Với 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... Phương pháp điện hóa được đánh giá là phương pháp có nhiều ưu điểm và được quan tâm nhất hiện nay bởi có độ phân tích nhanh, độ chọn lọc và độ nhạy cao, giá thành thấp, dễ vận hành, không độc hại với môi trường và điều quan trọng là có thực. Hiệu quả của các phép phân tích điện hóa chịu ảnh hưởng rất lớn bởi điện cực làm việc. Do đó các nghiên cứu tập trung chủ yếu vào việc lựa chọn các loại điện cực làm việc thích hợp tích hợp vào hệ thiết bị điện hóa nhằm giám sát chất lượng nước đảm bảo phép phân tích có độ nhạy và độ chọn lọc cao.

## Thực nghiệm

### Hóa chất, thiết bị

Máy điện hóa đa năng đa kênh MPGS-HH10; Phần mềm điều khiển thiết bị đo điện hóa; Đầu đo ammonium HI4001-00 (Hanna); đầu đo ammonium HI4101 (HANNA) và RMD-ISNH4P1 (HEFEI); và đầu đo ion Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), HI7609829-12 (HANNA) và G-RMD ISNO3P1 (HEFEI); Máy rung siêu âm (Elmasonic S100H – 37kHz); Máy tính (các dây cáp tương ứng)...

Dung dịch điều chỉnh cường độ ion (ISA) dùng cho điện cực đo Ammonium HI4001-00 (Hanna); Dung dịch điều chỉnh cường độ ion (ISA) dùng cho điện cực đo nitrate HI 4013-00 (Hanna); PA,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , (Sigma-Aldrich)



Hình 1: Sơ đồ nguyên lý hoạt động của hệ điện hóa (điện cực so sánh (RE) là điện cực Ag/AgCl, điện cực đối (CE) là điện cực Pt, điện cực làm việc là các đầu đo ammonium và nitrate)

### Khảo sát, lựa chọn và tích hợp các điện cực làm việc trong hệ thiết bị điện hóa xác định hàm lượng ammonium và nitrate trong nước nuôi thủy sản

Khảo sát các loại điện cực làm việc thích hợp và đáp ứng tốt cho từng đối tượng nghiên cứu

Đã tiến hành khảo sát 2 đầu đo ammonium và nitrate xác định hàm lượng ammonium và nitrate trong nước nuôi thủy sản, cụ thể: đầu đo ion ammonium HI4101 (HANNA) và RMD-ISNH4P1 (HEFEI); và đầu đo ion Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), HI7609829-12 (HANNA) và G-RMD ISNO3P1 (HEFEI).

Để nghiên cứu lựa chọn đầu đo phù hợp theo dõi các chỉ tiêu ammonium, nitrate trong nước với thiết bị điện hóa MPGS-HH10 thì chúng tôi tiến hành chuẩn bị các dung dịch đo gồm dung dịch chuẩn và các dung dịch phân tích. Đầu tiên chúng tôi lựa chọn từng đầu đo phù hợp với từng chỉ tiêu cần đo rồi lắp vào hệ 3 điện cực sau đó nhúng vào dung dịch đo (điều kiện dung dịch, nhiệt độ, pH như nhau ở các lần đo), tiến hành các thao tác đo (lặp lại 3 lần) trên thiết bị điện hóa, sau đó tính toán, xử lý số liệu và bước đầu lựa chọn từng đầu đo cho từng chỉ tiêu phù hợp.

Lựa chọn và tích hợp các điện cực làm việc trong hệ thiết bị điện hóa xác định hàm lượng ammonium, nitrate trong nước nuôi thủy sản

Dựa trên kết quả phân tích độ lặp lại, độ tái lập, độ chụm và độ nhạy lựa chọn được các đầu đo đáp ứng tốt với hệ thiết bị để xác định hàm lượng ammonium, nitrate trong nước nuôi thủy sản.

Xác định các hàm lượng ammonium, nitrate bằng phương pháp điện hóa

Ứng dụng hệ thiết bị tích hợp cảm biến ammonium, nitrate đo hàm lượng ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) và nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) trong mẫu nước nuôi thủy sản (ở phòng thí nghiệm) và theo dõi hàm lượng ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) và nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) trong mẫu nước nuôi thủy sản theo thời gian thực tại trại nuôi Cá Chình thương phẩm ở xã Đề Gi, tỉnh Gia Lai.

**Đánh giá độ tin cậy của phương pháp và xử lý số liệu thực nghiệm**

Độ tin cậy của phương pháp được đánh giá qua độ lặp lại, độ đúng, khoảng tuyến tính, độ nhạy, giới hạn phát hiện (LOD) [8,9].

Độ lặp lại và độ tái lập được đánh giá qua độ lệch chuẩn tương đối (RSD), theo phương trình Horwitz:

$\text{RSDH} (\%) = 2 \cdot C^{-0,1505}$ . Trong đó, C là nồng độ của chất phân tích trong mẫu thử tính theo phần thập phân.

Độ đúng của phương pháp: là độ gần sát giữa kết quả xác định được x và giá trị thực  $\mu$  của nó.

Khoảng tuyến tính được xác định qua phương trình hồi quy, biểu diễn mối tương quan giữa U (mV) và nồng độ và hệ số tương quan (R).

Giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) của phương pháp phân tích được xác định theo quy tắc "3 $\sigma$ ":  $\text{LOD} = 3 \cdot \text{Sb}/b$  và  $\text{LOQ} = 10 \cdot \text{Sb}/b$  với Sb là độ lệch chuẩn tín hiệu của mẫu trắng và b là hệ số góc của phương trình hồi quy tuyến tính [10].

Xử lý số liệu thực nghiệm bằng phương pháp thống kê, sử dụng phần mềm Minitab 18, Excel 2021.

## Kết quả và thảo luận

**Kết quả khảo sát các điện cực làm việc trong hệ thiết bị điện hóa xác định hàm lượng ammonium, nitrate trong nước nuôi thủy sản**

Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng hai loại điện cực làm việc trong hệ thiết bị điện hóa nhằm xác định hàm lượng ammonium, nitrate của HANNA và HEFEI. Về cơ chế phản ứng điện hóa không có sự khác biệt giữa hai điện cực, tuy nhiên để đưa ra kết quả lựa chọn cho phù hợp, đáp ứng tín hiệu của hệ điện hóa chúng tôi tiến hành khảo sát các đặc trưng cơ bản của điện

cực như độ tái lập, độ nhạy, độ tương quan tuyến tính của đường chuẩn trong phép đo. Kết quả nghiên cứu được trình bày cụ thể như sau:

**Kết quả khảo sát độ tái lập hàm lượng ammonium, nitrate trong nước nuôi thủy sản**

Để khảo sát độ tái lập hay độ chính xác trung gian, chúng tôi tiến hành ghi đo lặp lại hàm lượng ammonium, nitrate trong nước nuôi thủy sản của cùng một vị trí lấy mẫu và cùng một thời điểm và ghi đo trong 3 ngày khác nhau.

Bảng 1: Giá trị trung bình của các lần đo, RSD;  $\frac{1}{2}$   $\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$  khi xác định độ tái lập sử dụng đầu đo ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) và nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), HANNA

Ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ )				
C (mg/L)	SD	RSD (%)	$\frac{1}{2}$ $\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$	Loại đầu đo
0,396	0,05	11,74	11,5	HANNA
0,349	0,0129	3,69	11,72	HEFEI
Ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ )				
0,587	0,070	11,97	10,84	HANNA
0,547	0,031	5,59	10,95	HEFEI

Theo AOAC [11] để đạt kết quả tốt nhất, giới hạn cho phép đối với độ lặp lại nên nằm trong khoảng  $\frac{1}{2}$  giá trị  $\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$ . Khi sử dụng điện cực làm việc là đầu đo ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) HANNA, độ lặp lại cho kết quả độ lệch chuẩn RSD (%) ( $\approx 11,74 \%$ )  $> \frac{1}{2}$   $\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$  ( $\approx 11,50 \%$ ) nằm ngoài giới hạn chấp nhận. Ngoài ra, đối với thông số RSD độ lặp lại của kết quả đo nồng độ thì theo AOAC (phụ lục F, bảng A4) [11] tốt nhất là  $\text{RSD} \leq 11 \%$  cho các kết quả đo mẫu có nồng độ khoảng 1ppm, nên giá trị RSD của kết quả khảo sát điện cực đo hàm lượng ammonium của HANNA đối với nước nuôi thủy sản đang khảo sát chưa cho phản hồi thích hợp. Còn khi sử dụng điện cực làm việc là đầu đo của HEFEI, độ lặp lại cho kết quả độ lệch chuẩn RSD (%) ( $\approx 3,69 \%$ )  $< \frac{1}{2}$   $\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$  ( $\approx 11,72 \%$ ), nằm trong giới hạn chấp nhận. Ngoài ra, đối với thông số RSD độ lặp lại của kết quả đo tốt nhất là  $\text{RSD} \leq 11 \%$  cho các kết quả đo mẫu có nồng độ khoảng  $10^{-6}$  (1ppm), nên giá trị RSD của kết quả khảo sát điện cực đo hàm lượng ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) của HEFEI đối với nước nuôi thủy sản đang khảo sát cho phản hồi tốt.

Tương tự khi xác định hàm lượng ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) trong mẫu nghiên cứu, các số liệu thu được ở bảng 1 cho thấy trường hợp sử dụng điện cực làm việc là đầu đo ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), HANNA, cho kết quả độ lệch chuẩn RSD (%) ( $\approx 11,97 \%$ )  $> \frac{1}{2}$   $\text{RSD}_{\text{Horwitz}}$  (10,84 %) nên độ tái lập hay độ chính xác trung gian trên đối tượng khảo sát chưa phù hợp. Trường hợp sử dụng điện cực làm việc là đầu đo ion Nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), HEFEI cho kết quả độ lệch

chuẩn RSD (%) ( $\approx 5,59\%$ )  $< \frac{1}{2}$  RSD<sub>Horwitz</sub> (10,95%) nên độ tái lập hay còn gọi là độ chính xác trung gian đáp ứng tốt với đối tượng khảo sát.

*Kết quả khảo sát độ nhạy của điện cực làm việc trong hệ thiết bị điện hóa xác định hàm lượng ammonium, nitrate trong nước nuôi thủy sản tại hiện trường*

Trong nghiên cứu này tiến hành lấy 03 mẫu ở 3 vị trí khác nhau trong cùng 1 bể nuôi, mỗi mẫu đo 3 lần, mỗi lần đo cách nhau 30 phút để đánh giá độ chụm của kết quả đo và độ nhạy của điện cực đối với nước nuôi thủy sản đang khảo sát, cụ thể: Mẫu 1, nước lấy ở trên mặt; Mẫu 2, nước lấy ở tầng đáy gần họng của bơm tuần hoàn; Mẫu 3, nước xả thải.

Kết quả đo hàm lượng ion ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) và nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) của các mẫu lấy tại các vị trí khác nhau cùng một thời điểm trong ao nuôi thủy sản sử dụng các đầu đo khác nhau được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Bảng kết quả đo hàm lượng ion ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) và nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) của các mẫu lấy tại các vị trí khác nhau cùng một thời điểm trong ao nuôi thủy sản sử dụng các đầu đo khác nhau (với mẫu PC0824)

Mẫu đo	Số lần đo	Hàm lượng ammonium (mg/L), HANNA	RSD (%)	Hàm lượng ammonium (mg/L), HEFEI	RSD (%)
Mẫu 1	1	0,55	3,51	0,55	3,95
	2	0,59		0,51	
	3	0,57		0,52	
Mẫu 2	1	0,39	3,95	0,48	3,16
	2	0,37		0,50	
	3	0,40		0,47	
Mẫu 3	1	0,68	3,58	0,69	2,90
	2	0,70		0,67	
	3	0,73		0,71	
Mẫu đo	Số lần đo	Hàm lượng ion nitrate (mg/L), HANNA	RSD (%)	Hàm lượng nitrate (mg/L), HEFEI	RSD (%)
Mẫu 1	1	0,58	2,62	0,60	3,51
	2	0,60		0,61	
	3	0,57		0,57	
Mẫu 2	1	0,52	4,60	0,47	3,27
	2	0,57		0,45	
	3	0,55		0,48	
Mẫu 3	1	0,66	4,97	0,65	2,34
	2	0,61		0,64	
	3	0,67		0,67	

Kết quả khảo sát độ nhạy cho thấy cả 2 điện cực HANNA và HEFEI đều cho phản hồi tốt khi khảo sát

hàm lượng ion ammonium và ion nitrate trong mẫu nghiên cứu. Thật vậy, các điện cực làm việc sử dụng trong nghiên cứu có độ nhạy tốt, có thể xác định sự khác biệt hàm lượng ion ammonium và ion nitrate tại những điểm lấy mẫu khác nhau. Trong 03 vị trí lấy mẫu, hàm lượng ion ammonium hay ion nitrate ở mẫu 2, nước trong bể nuôi được tuần hoàn liên tục nên hàm lượng ammonium và nitrate thấp hơn so với mẫu 1 và mẫu 3 lấy tại thành bể và rốn bể, đáng chú ý ở mẫu 3 nơi lắng đọng chất cặn, thức ăn dư thừa nên hàm lượng các ion ammonium và ion nitrate tăng.

Cũng từ bảng số liệu thu được về độ lệch chuẩn RSD của những thời điểm đo khác nhau khi sử dụng đầu đo ammonium và nitrate cho thấy độ chụm của các kết quả đo là tốt [12], phù hợp cho mục đích sử dụng.

*Kết quả lựa chọn và tích hợp các điện cực làm việc trong hệ thiết bị điện hóa xác định ammonium và nitrate trong nước nuôi thủy sản*

Trên cơ sở đánh giá độ tái lập và độ nhạy của các đầu đo ammonium và nitrate (HANNA, HEFEI) kết hợp thử nghiệm tích hợp đo tại hiện trường xác định hàm lượng ion ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) và ion nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) cho thấy các đầu đo ammonium và nitrate của HEFEI cho kết quả tương thích với hệ thống và độ tin cậy cao đối với mẫu nghiên cứu.

*Đánh giá phương pháp phân tích hàm lượng ammonium và nitrate trong nước nuôi thủy sản*

*Kết quả đánh giá độ tương quan tuyến tính của đường chuẩn trong phép đo*

Phương trình đường chuẩn được thiết lập để chứng tỏ sự phụ thuộc tuyến tính của hiệu điện thế U (mV) vào lgC (mg/L) của ammonium và nitrate. Kết quả xây dựng phương trình đường chuẩn phụ thuộc giữa lgC<sub>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></sub> (mg/L) vào hiệu điện thế U (mV) có dạng  $y = 0,6280x + 1,353$  với hệ số hồi quy  $R^2 = 0,997$ ; LOD = 0,2922 và LOQ = 0,8766. Phương trình đường chuẩn phụ thuộc giữa lgC<sub>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub> (mg/L) vào hiệu điện thế U (mV) có dạng  $y = 0,5420x + 2,067$ , với hệ số hồi quy  $R^2 = 0,996$ ; LOD = 0,3495 mg/L; LOQ = 1,0485 mg/L.

Kết quả đánh giá độ tương quan tuyến tính của đường chuẩn trong quá trình đo hàm lượng ammonium và nitrate cho thấy, phương pháp có giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng phù hợp với mục đích sử dụng để theo dõi và cho phản hồi nhanh đối với những biến đổi bất thường của các chỉ tiêu nghiên cứu.

*Đánh giá độ đúng của phép đo với phương pháp trắc quang và phương pháp đối chứng*

Để đưa ra kết quả lựa chọn các phương pháp đo trong nghiên cứu, theo USFDA độ chênh lệch của các

phương pháp xác định dư lượng phải không được lớn hơn 15 % và không lớn hơn 20 % tại LOQ [8]. Trong nghiên cứu này chúng tôi xác định hàm lượng ammonium và nitrate trong mẫu bằng phương pháp điện hóa và đối chiếu với phương pháp đối chứng, tính độ chệch (bias) ( $\Delta$ ) giữa 2 phương pháp. Từ giá trị chênh lệch của hai phương pháp có thể đưa ra kết luận về sự phù hợp của phương pháp nghiên cứu. Kết quả phân tích được chỉ ra ở bảng 3.

Bảng 3: Kết quả phân tích ammonium và nitrate trong mẫu nước bằng phương pháp điện hóa và phương pháp đối chứng\* (với mẫu QNU0824)

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng ammonium, mg/L		Độ chệch (bias) giữa 2 phương pháp ( $\Delta$ )
	Phương pháp điện hóa	Phương pháp đối chứng	
M	0,356	0,350	1,71 %
M2	0,162	0,150	17,58 %
M3	0,334	0,300	11,33 %

Ký hiệu mẫu	Hàm lượng nitrate, mg/L		Độ chệch (bias) giữa 2 phương pháp ( $\Delta$ )
	Phương pháp điện hóa	Phương pháp đối chứng	
M1	0,581	0,49	18,57 %
M2	0,533	0,47	13,40 %
M3	0,562	0,55	2,18 %

\*Phương pháp đối chứng được thực hiện tại Trung tâm quan trắc môi trường và bệnh thủy sản Miền Trung

Kết quả thu được có độ chệch (bias) ( $\Delta$ ) giữa 2 phương pháp khi xác định hàm lượng ammonium và nitrate ở các mẫu đều nằm trong giới hạn chấp nhận.

Ngoài ra, kết quả so sánh thống kê (phương pháp so sánh từng cặp hay phương pháp hiệu số) giữa 2 phương pháp điện hóa và phương pháp đối chứng cho thấy: các kết quả về hàm lượng ammonium và nitrate của hai phương pháp không có sự khác nhau có ý nghĩa về mặt thống kê với mức ý nghĩa  $p > 0,05$  ( $t_{\text{tính}} < t_{(p=0,05, f=2)} = 4,303$ ).

#### **Kết quả đo ammonium và nitrate trong môi trường nước nuôi thủy sản bằng phương pháp điện hóa theo thời gian thực**

Sau đã lựa chọn được các điện cực làm việc thích hợp để tích hợp trong hệ thiết bị điện hóa đa năng tiến hành đo hàm lượng ammonium và nitrate trong môi trường nước nuôi thủy sản theo thời gian thực. Kết quả được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4: Kết quả đo hàm lượng ammonium và nitrate bằng phương pháp điện hóa theo thời gian thực (tại nơi triển khai mô hình)\*

TT	Thời gian thực	Hàm lượng ammonium, $\text{NH}_4^+$ (mg/L)	Hàm lượng nitrate, $\text{NO}_3^-$ (mg/L)
1	06:02:34	0,48	0,45
2	06:32:34	0,49	0,45
3	07:02:34	0,49	0,45
4	07:32:34	0,49	0,45
5	08:02:34	0,49	0,46
6	08:32:34	0,49	0,46
7	09:02:34	0,49	0,44
8	09:32:34	0,49	0,43
9	10:02:34	0,49	0,43
10	10:32:34	0,50	0,42
11	11:02:34	0,50	0,42
12	11:32:34	0,51	0,39
13	12:02:34	0,51	0,38
14	12:32:35	0,51	0,39
15	13:02:35	0,51	0,39
16	13:32:35	0,52	0,38
17	14:02:35	0,52	0,39
18	14:32:35	0,52	0,38
19	15:02:35	0,52	0,37
20	15:32:35	0,53	0,39
21	16:02:35	0,53	0,36
22	16:32:35	0,53	0,35
23	17:02:35	0,54	0,34
24	17:32:43	0,30	0,34
25	18:02:43	0,37	0,34
26	18:32:43	0,42	0,33
27	19:02:43	0,44	0,34
28	19:32:43	0,46	0,34
29	20:02:43	0,47	0,33
30	20:32:43	0,48	0,34
31	21:02:44	0,49	0,34
32	21:32:43	0,50	0,34
33	22:02:43	0,50	0,34
34	22:32:43	0,50	0,34
35	23:02:43	0,51	0,35
36	23:32:43	0,52	0,34
37	00:02:43	0,52	0,34
38	00:32:43	0,53	0,35
39	01:02:43	0,53	0,35
40	01:32:43	0,54	0,36
41	02:02:43	0,54	0,36
42	02:32:44	0,55	0,36
43	03:02:44	0,55	0,33
44	03:32:44	0,55	0,33

45	04:02:44	0,56	0,34
46	04:32:44	0,56	0,34
47	05:02:44	0,57	0,34
48	05:32:44	0,57	0,34
49	06:02:44	0,57	0,35

\* Trích xuất quá trình theo dõi các thông số ammonium và nitrate trong nước nuôi thủy sản tại hiện trường trong 24 giờ

Các số liệu thu được trong quá trình theo dõi các thông số ammonium và nitrate trong nước nuôi thủy sản theo thời gian thực (trong 24 giờ) tại hiện trường nơi triển khai mô hình cho thấy, các giá trị đo dao động xung quanh với kết quả đo đối chứng như đã thảo luận ở mục 3.1.2 và 3.3.2 và các giá trị này nằm trong ngưỡng cho phép trong nuôi thủy sản nước ngọt. Kết quả nghiên cứu cho thấy các đầu đo tích hợp trong hệ thiết bị điện hóa đa năng phù hợp và phép đo đạt yêu cầu.

## Kết luận

- Bước đầu nghiên cứu lựa chọn đầu đo ammonium, nitrate phù hợp với mục đích sử dụng dùng trong hệ thiết bị điện hóa ứng dụng xác định hàm lượng ammonium, nitrate trong nước nuôi thủy sản.

- Đã đánh giá phương pháp phân tích xác định hàm lượng ammonium, nitrate trong nước nuôi thủy sản bằng các đầu đo ammonium, nitrate vừa chọn bằng phương pháp điện hóa thông qua các thông số: độ lặp lại, độ tái lập; độ tương quan tuyến tính; giới hạn phát hiện, giới hạn định lượng. Các kết quả phân tích có sự sai khác không đáng kể so với các kết quả đo đối chứng bằng phương pháp khác.

- Đã tiến hành đo hàm lượng ammonium và nitrate trong môi trường nước nuôi thủy sản bằng phương pháp điện hóa theo thời gian thực tại hiện trường, nơi triển khai mô hình. Kết quả cho thấy các đầu đo tích hợp trong hệ thiết bị điện hóa đa năng phù hợp và phép đo đạt yêu cầu.

## Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Khoa học & Công nghệ trong đề tài mã số ĐTĐLCN.44/22.

## Tài liệu tham khảo

1. Bộ NN&PTNT, Thông tư 04/2016/TT-BNN&PTNT ngày 10/5/2016 quy định phòng chống dịch bệnh động vật thủy sản, 2016.
2. Thủ tướng Chính phủ, Quyết định 339/QĐ-TTg ngày 11/3/2021 phê duyệt Chiến lược phát triển thủy sản Việt Nam đến năm 2030, tầm nhìn 2045.
3. Quốc hội nước CHXHCN Việt Nam, Luật số 55/2014/QH13, 2014.
4. Ngô Q.M., 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, Luận văn thạc sĩ, Đại học Quốc gia Hà Nội, 2005.
5. B. Rezaei, S. Damiri, *Electroanalysis*, 21(14) (2009) 1577–1586. <https://doi.org/10.1002/elan.200804571>
6. N. Alizadeh, S. Nabavi, *Sens. Actuat. B: Chem.*, 205(1) (2014) 127–135. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.08.063>
7. J. Zhu, Y. Qin, Y. Zhang, *Electrochem. Commun.*, 11(10) (2009) 1684–1687. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.030>
8. T. Crosby, J.A. Day, *Quality in the Analytical Chemistry Laboratory*, John Wiley & Sons, Great Britain, 1995, pp. 12–29, 92–115.
9. I. Taverniers, M. De Loose, E. Van Bockstaele, *TrAC – Trends Anal. Chem.*, 23(8) (2004) 535–552. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.04.001>
10. Tạ Thị Thảo, Giáo trình Thống kê trong hóa phân tích, Trường ĐH Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội, 2012.
11. AOAC, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements, Annex A, Table A4.
12. Viện Kiểm nghiệm An toàn vệ sinh thực phẩm Quốc gia, Thẩm định phương pháp trong phân tích hóa học và vi sinh vật, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, tr. 30–31.