Xác định các sản phẩm của phản ứng khử điện hóa nitrat trên xúc tác Cu bằng phương pháp quang phổ hấp thụ UV-Vis và sắc ký khí online

Trương Thị Bình Giang[1, 2, 3], Dương Tuấn Hưng[1], Vũ Đức Lợi[4], Hoàng Thị Hương Thảo[1*]

[1]Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam
[2]Khoa Hóa học, Trường Sư phạm, Trường Đại học Vinh, 182 Lê Duẩn, phường Trường Thi, TP Vinh, tỉnh Nghệ An, Việt Nam
[3]Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam, 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam
[4]Viện KH&CN Việt Nam - Hàn Quốc, Khu Công nghệ cao Hòa Lạc, km29 Đại lộ Thăng Long, xã Thạch Hòa, huyện Thạch Thất, Hà Nội, Việt Nam

Ngày nhận bài 31/10/2022; ngày chuyển phản biện 4/11/2022; ngày nhận phản biện 18/11/2022; ngày chấp nhận đăng 22/11/2022

Tóm tắt:

Ô nhiễm nitrat (NO_3^-) trong hệ thống nước thải và nước ngầm đang là một vấn đề cấp thiết cần được giải quyết không chỉ ở Việt Nam mà còn ở nhiều quốc gia khác trên thế giới. Hiện nay, với nền khoa học phát triển có rất nhiều phương pháp xử lý nitrat, trong đó điện hóa để khử nitrat được đánh giá là một phương pháp tiềm năng vì khả năng chọn lọc sản phẩm phản ứng của nó. Tuy nhiên, việc nghiên cứu này hiện còn bị hạn chế bởi sự thiếu hụt các phương pháp phân tích phù hợp để xác định các sản phẩm của phản ứng khử nitrat. Trong nghiên cứu này, hệ điện phân bán liên tục (Semi-flow cell) được thiết kế và sử dụng để khử nitrat, nhờ đó sản phẩm khí của phản ứng khử nitrat được dẫn trực tiếp vào sắc ký khí để phân tích. Sau phản ứng, quang phổ hấp thụ UV-Vis được sử dụng để xác định các sản phẩm NO_2^- và NH_4^+ trong dung dịch chất điện ly. Hoạt tính và các sản phẩm khử nitrat của điện cực Cu đã được khảo sát cho thấy sự phù hợp của thiết kế thí nghiệm cũng như các phép phân tích đối với phương pháp khử nitrat bằng điện hóa.

Từ khóa: **Cu, điện hóa, khử nitrat, quang phổ hấp thụ UV-Vis, sắc ký khí, xúc tác**.

Chỉ số phân loại: **2.4**

1. Đặt vấn đề

Nitơ là một nguyên tố phổ biến trên trái đất, trong tự nhiên nitơ tồn tại và chuyển hóa qua lại dưới nhiều dạng hợp chất khác nhau. Trong đó, nitrat được coi là một chất có hại trong môi trường [1-3]. Ở nồng độ thấp nitrat được coi là chất không độc hại. Tuy nhiên, sự tích tụ của nitrat lại có thể gây hại nghiêm trọng đến môi trường cũng như sức khỏe của con người, đặc biệt là trẻ nhỏ và phụ nữ có thai [3, 4]. Do đó, ô nhiễm nitrat là một vấn đề lớn của toàn cầu, không chỉ ở Việt Nam mà còn được nhiều quốc gia khác quan tâm.

Có rất nhiều phương pháp đã được nghiên cứu và ứng dụng để xử lý ô nhiễm nitrat trong nước, ví dụ như phương pháp trao đổi ion, phương pháp vi sinh, thẩm thấu ngược, phương pháp khử hóa học [1]. Trong đó, phương pháp vi sinh và thẩm thấu ngược là các phương pháp phổ biến nhất tại Việt Nam hiện nay [5]. Mỗi phương pháp kể trên có nhiều ưu điểm cũng như nhược điểm riêng. Tuy nhiên, hầu hết chúng đều đòi hỏi chi phí tương đối lớn, khó bảo trì, nhạy cảm với môi trường phản ứng và có khả năng tạo ra nhiều sản phẩm phụ. Do đó, việc phát triển một phương pháp mới để loại bỏ nitrat vừa tiết kiệm vừa hiệu quả là rất cần thiết. Gần đây, phương pháp khử nitrat bằng điện hóa thu hút nhiều sự đầu tư nghiên cứu vì hiệu quả xử lý cao với bất kỳ loại nước nào, khả năng xử lý diện rộng với mức đầu tư và chi phí bảo trì thấp. Ngoài ra, khử nitrat bằng điện hóa là một kỹ thuật tương đối đơn giản chỉ cần thao tác một bước nhưng vẫn có khả năng kiểm soát tốt các sản phẩm chính và sản phẩm phụ của quá trình xử lý.

Rất nhiều loại vật liệu đã cho thấy hoạt tính tiềm năng trong việc xử lý nitrat bằng điện hóa, ví dụ như kim loại quý Pd [6], Pt [7, 8], kim loại chuyển tiếp Cu [7-9], Ni [7], và cả những hợp kim của chúng như CuPt [10], CuSn [11], CuNi [12], CuPb [12], SnPt [13], SnPd [13, 14]. Phản ứng khử nitrat có thể cho ra rất nhiều sản phẩm với độ chọn lọc khác nhau tùy thuộc vào điều kiện phản ứng, cũng như bản chất của điện cực. Các sản phẩm của quá trình khử nitrat có thể bao gồm tất cả hoặc một vài hóa chất sau: N_2, NH_4^+, NO_2^- và có thể có cả NO, NO_2, N_2O [15-17].

Một trong những nút thắt lớn nhất của việc nghiên cứu phát triển phương pháp này là sự thiếu hụt các phương pháp phù hợp để xác định các sản phẩm của phản ứng khử nitrat, dẫn đến việc khó đánh giá chính xác hiệu quả của các xúc tác phản ứng. Trong đa phần các công bố trước đây, chỉ các thành phần anion hòa tan trong nước, ví dụ như NH_4^+, NO_2^- được phân tích định lượng, còn thành phần khí như N_2 sẽ không được phân tích định lượng trực tiếp mà được ngoại suy từ hàm lượng các anion với giả thuyết rằng các sản phẩm chỉ bao gồm NH_4^+, NO_2^-, N_2 và tổng hiệu suất luôn là 100% [18]. Điều này dẫn đến rất nhiều sai số trong việc xác định hàm lượng, từ đó xác định độ chọn lọc của phương pháp khử nitrat bằng điện hóa.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã ghép nối hệ phân tích sắc ký khí với hệ phản ứng điện hóa để phân tích trực tiếp sản phẩm N_2 của phản ứng khử nitrat ngay khi phản ứng khử vẫn đang tiếp tục diễn ra. Sau đó, quang phổ hấp thụ UV-Vis được sử dụng để phân tích NO_2^- và NH_4^+ sau phản ứng khử.

[*]Tác giả liên hệ: Email: huongthao@ich.vast.vn

Determination of nitrate reduction reaction products on Cu catalyst by UV-Vis spectroscopy and online gas chromatography

Thi Binh Giang Truong[1, 2, 3], Tuan Hung Duong[1], Duc Loi Vu[4], Thi Huong Thao Hoang[1*]

[1]Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet Street, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
[2]College of Education, Vinh University, 182 Le Duan Street, Truong Thi Ward, Vinh City, Nghe An Province, Vietnam
[3]Graduate University of Science and Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 18 Hoang Quoc Viet, Nghia Do Ward, Cau Giay District, Hanoi, Vietnam
[4]Vietnam - Korea Institute of Science and Technology, Hoa Lac Hi-Tech Park, km29 Thang Long Avenue, Thach Hoa Commune, Thach That District, Hanoi, Vietnam

Received 31 October 2022; revised 18 November 2022; accepted 22 November 2022

Abstract:

Nitrate, well-known as a harmful contaminant in waste and groundwater systems, is an issue in Vietnam and many other countries globally. Many techniques have been developed for the treatment of nitrated polluted water, in which the electrochemical reduction of nitrate is attracting many researchers due to its high treatment efficiency with any type of water, scalability with low investment, and maintenance costs. A key challenge to study the electrochemical reduction of nitrate is determining reaction products conveniently and accurately for better evaluation of the yield and efficiency of the main products on each catalyst. In this study, a semi-flow cell was developed and utilized as an electrochemical cell for the reduction of nitrate, allowing the gas to flow directly into the gas chromatography (GC) for N_2 detection during the reaction. Meanwhile, UV-Vis spectroscopy was utilized to detect NO_2^- and NH_4^+ after the reaction. The nitrate reduction on the Cu cathode was tested to prove the suitability of the electrolysis and analysis setup for the nitrate reduction reaction.

Keywords: **Cu, electrocatalyst, electrochemical nitrate reduction reaction, electrochemistry, gas chromatography, UV-Vis spectroscopy.**

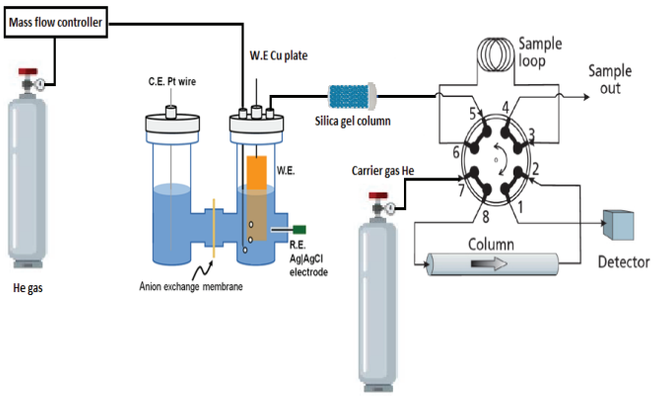
Classification number: **2.4**

2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Thiết bị và hóa chất

Các thiết bị thực hiện nghiên cứu bao gồm: Thiết bị cực phổ đa chức năng 797 VA Computrace (Metrohm, Thụy Sỹ); máy quang phổ UV-Vis (Cintra 4040, Australia); Thiết bị sắc ký khí Agilent 6890N; Detector dẫn nhiệt (TCD); cột MolSieve 13X 45/60 UM (2Ft 1/8 2 mm); thiết bị điện hóa Metrohm 797 VA; lưu lượng kế có kiểm soát (Mass flow controller) Cole-Parmer Gas Mass Flow Controller. Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều thuộc loại tinh khiết phân tích.

Hệ phân tích sắc ký khí ghép nối online



Hình 1. Hệ phân tích sắc ký khí ghép nối online với hệ phản ứng điện hóa.

Trong nghiên cứu này, hệ phản ứng điện hóa ghép nối online với hệ sắc ký khí (EC-GC) được thiết kế và sử dụng như ở hình 1, tương tự như trong các nghiên cứu trước đây của chúng tôi [19, 20]. Hệ phản ứng điện hóa ở đây là hệ điện phân bán liên tục, trong đó khí phản ứng được bơm liên tục vào và sau đó ra khỏi hệ phản ứng, trong khi dung dịch điện ly được giữ không đổi bên trong bình phản ứng trong suốt quá trình. Đường khí vào của bình phản ứng điện hóa được nối với bình khí He thông qua hệ kiểm soát lưu lượng. Đường khí ra của bình phản ứng điện hóa được nối với cột silica gel để loại bỏ hết hơi nước trong khí đi ra trước khi đưa vào GC. Lưu lượng khí He 10 ml/phút đưa vào bình phản ứng để đưa các khí sản phẩm của phản ứng ra khỏi bình phản ứng và theo dòng đi vào hệ phân tích GC. Với thiết kế hệ phản ứng điện hóa ghép nối online với hệ sắc ký khí (EC-GC) này, sản phẩm khí của phản ứng điện hóa được đưa trực tiếp vào GC mà không cần thông qua một bình chứa mẫu trung gian nào. Khí sản phẩm của phản ứng điện hóa được tiến hành phân tích bởi sắc ký khí Agilent 6890N; Detector dẫn nhiệt (TCD); cột MolSieve 13X 45/60 UM (2Ft 1/8 2 mm); nhiệt độ Injector 50°C; nhiệt độ Detector 100°C.

2.2. Phản ứng khử nitrat bằng điện hóa

Hoạt tính khử điện hóa nitrat được đánh giá bằng phương pháp Voltammetry vòng (CV) và phương pháp dòng - thời gian (CA) tại điều kiện nhiệt độ áp suất khí quyển trên thiết bị cực phổ Metrohm 797 VA. Trong đó, điện cực Cu là điện cực làm việc, điện cực lưới Pt là điện cực phụ trợ và điện cực Ag/AgCl là điện cực so sánh. Điện cực so sánh được đặt gần điện cực làm việc để đo thế hoạt động của điện cực này. Thế của điện cực so sánh được hiệu chuẩn hàng ngày trước mỗi thí nghiệm. Hiệu điện thế được báo cáo so với điện cực hydro thuận nghịch (RHE). Điện cực làm việc là tấm Cu tinh khiết (99,99%). Một mặt của tấm Cu này được phủ epoxy để ngăn không cho phản ứng điện hóa xảy ra trên mặt đó và chỉ cho phép phản ứng điện hóa xảy ra trên một mặt của tấm Cu. Dung dịch chất điện ly bao gồm Na_2SO_4 0,5 M + $NaNO_3$ 0,1 M. Điện cực phụ trợ và điện cực làm việc được ngăn cách bởi màng Nafion 117 trong bình phản ứng 2 ngăn hình chữ H (hình 1) để tránh các sản phẩm khử của phản ứng bị ôxy hóa ngược lại tại điện cực phụ trợ.

2.3. Phân tích các sản phẩm của phản ứng khử nitrat

Dãy khí chuẩn N_2 trong khoảng nồng độ 0-0,5% được chuẩn bị bằng cách pha loãng khí N_2 siêu tinh khiết (99,999%) với khí He siêu tinh (99,999%) bằng hai bộ lưu lượng kế (mass flow controllers). Sau đó, hỗn hợp khí N_2 và He với nồng độ xác định được đưa vào thiết bị sắc ký khí để phân tích. Dãy dung dịch chuẩn của NO_2^- 0-0,1 mM và NH_3 0-0,048 mM được chuẩn bị bằng cách pha loãng các dung dịch chuẩn tương ứng từ 1000 xuống 10 ppm sau đó xuống nồng độ mong muốn.

Hoạt tính điện hóa của điện cực Cu trong phản ứng khử nitrat được khảo sát ở các thế: -0,4, -0,7, -1,0 V vs. RHE. Dòng khí He với tốc độ dòng 10 ml/phút được đẩy qua hệ thống ống dẫn và bình phản ứng ít nhất 1 giờ trước khi tiến hành phản ứng để loại bỏ tất cả khí có trong hệ thống ống dẫn, trong bình phản ứng, cũng như khí hòa tan trong dung dịch chất điện ly. Sau đó, 3 phép đo GC liên tiếp sẽ được tiến hành để đo mẫu trắng của thí nghiệm trước khi phản ứng. Mẫu trắng trong phép đo GC này là mẫu trước khi phản ứng khử nitrat bằng phương pháp điện hóa diễn ra, do đó trong mẫu trắng chỉ chứa khí đẩy He và lượng vô cùng nhỏ không khí còn trong hệ thống. Phản ứng khử nitrat được tiến hành trong 30 phút với khí He liên tục được thổi qua hệ thống trong suốt quá trình phản ứng. Sau 30 phút phản ứng, 3 phép đo GC liên tiếp sẽ được thực hiện để đo nồng độ của khí N_2. Nồng độ %V của N_2 được tính toán từ diện tích pic GC và đường chuẩn tương quan giữa nồng độ và diện tích pic GC của N_2 (hình 2A). Do tốc độ của dòng khí được kiểm soát cố định, từ đó số mol khí N_2 trong 1 giây được xác định. Sử dụng công thức Faraday ta có thể tính ra cường độ dòng điện được dùng để sinh ra N_2.

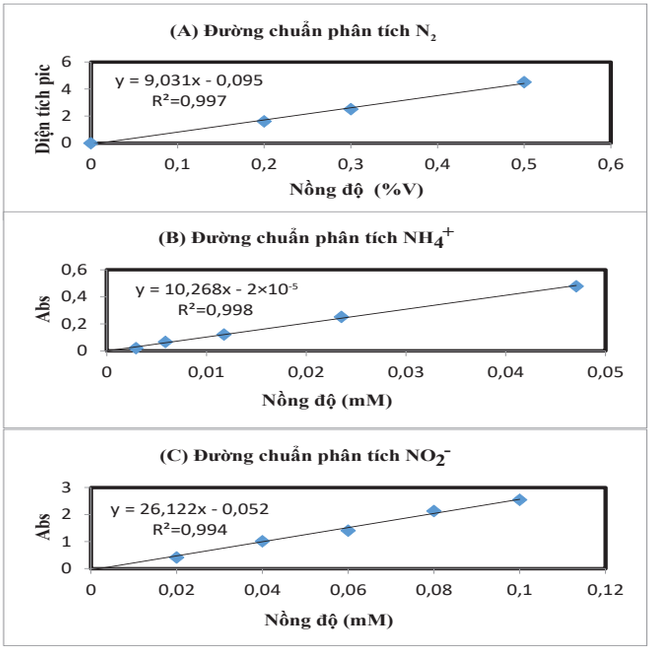
Các sản phẩm trong dung dịch chất điện ly sau 30 phút phản ứng bao gồm NH_4^+ và NO_2^- được phân tích bằng quang phổ hấp thụ UV-Vis (Cintra), sử dụng hai phương pháp lần lượt là indophenol blue để phân tích NH_4^+ tại bước sóng 630 nm và naphthy ethylenediamine để phân tích NO_2^- tại bước sóng 543 nm (hình 2B, 2C) [21]. Nồng độ của NH_4^+ và NO_2^- được tính toán dựa vào đường chuẩn và kết quả độ hấp thụ UV-Vis. Sau đó, cường độ dòng điện dùng để tạo ra NH_4^+ và NO_2^- được tính toán từ nồng độ của chúng sử dụng công thức Faraday. Hiệu suất Faraday (Faradaic efficiency - FE) của các sản phẩm được tính dựa trên cường độ dòng điện tạo ra sản phẩm đó và cường độ dòng điện tổng của các phản ứng khử theo công thức sau:

$$\text{FE (\%)} = \frac{\text{Cường độ dòng điện tạo ra sản phẩm}}{\text{Cường độ dòng điện tổng của các phản ứng khử}} \times 100\%$$

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Phân tích các sản phẩm của phản ứng khử nitrat

Hình 2A là đường chuẩn phân tích của khí N_2. Các thông số của thiết bị GC, khoảng tuyến tính và xác định giá trị sử dụng của phương pháp đã được khảo sát trong các nghiên cứu trước đây của chúng tôi [19, 20]. Trong đó, khoảng tuyến tính của phép phân tích khí N_2 trên hệ GC này là 0-100% với giới hạn phát hiện (MDL) là 0,020%. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thiết lập đường chuẩn 0-0,5% để phù hợp với khoảng nồng độ tương đối nhỏ của N_2 sinh ra từ phản ứng khử nitrat. Đường chuẩn phân tích N_2 như sau: y = 9,031x - 0,095 với R^2=0,997.



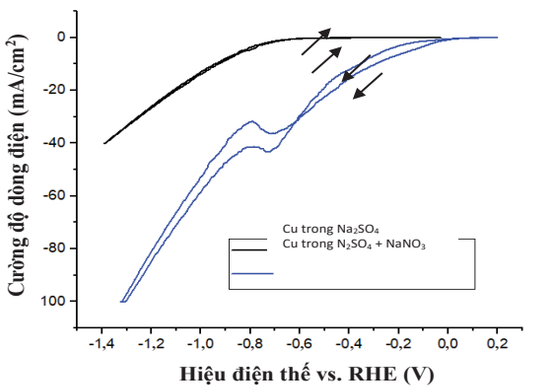
Hình 2. Đường chuẩn phân tích của N_2 (A), NH_4^+ (B) và NO_2^- (C).

Hình 2B và 2C là đường chuẩn phân tích NH_4^+ và NO_2^-. Sau khi tối ưu để độ pha loãng mẫu là nhỏ nhất (≤50 lần), đường chuẩn của NH_4^+ được dựng trong khoảng nồng độ 0-0,048 mM và đường chuẩn của NO_2^- 0-0,1 m. Đường chuẩn phân tích của NH_4^+ thu được là y = 10,268x - 2×10^{-5} với R^2=0,998. Đường chuẩn phân tích của NO_2^- thu được là y = 26,122x - 0,052 với R^2=0,994.

3.2. Hoạt tính điện hóa của điện cực Cu cho phản ứng khử nitrat

Hình 3 là CV của điện cực Cu trong dung dịch chất điện ly chứa Na_2SO_4 0,5 M (đường màu đen) và trong dung dịch chất điện ly chứa Na_2SO_4 0,5 M + $NaNO_3$ 0,1 M (đường màu xanh) với tốc độ quét thế 10 mV/s. Cường độ dòng điện thu được có giá trị nhỏ hơn 0 thể hiện dòng khử của phản ứng khử nitrat và phản ứng khử nước tạo H_2. Thí nghiệm kiểm soát của Cu trong dung dịch chứa Na_2SO_4 nhưng không chứa $NaNO_3$ cho thấy cường độ dòng khử tương đối thấp. Trong khi đó, cường độ dòng khử của Cu trong dung dịch chứa Na_2SO_4 và $NaNO_3$ cho kết quả cao hơn và dòng khử cũng bắt đầu ở thế khử thấp hơn. Cụ thể, dòng khử của Cu trong dung dịch chứa Na_2SO_4 và $NaNO_3$ bắt đầu từ ~ −0,0 V vs. RHE, trong khi trong dung dịch chứa 0,5 M Na_2SO_4 là ~ −0,7 V vs. RHE. Cường độ dòng khử của Cu trong dung dịch có $NaNO_3$ là ~100 mA/cm² tại -1,3 V vs. RHE, cao hơn 3 lần so với dòng khử trong dung dịch không chứa $NaNO_3$ ~33 mA/cm² tại -1,3 V vs RHE. Trong khi phổ CV của Cu trong dung dịch chỉ chứa Na_2SO_4 không chứa $NaNO_3$ không có pic do quá trình khử nước tạo H_2 là

phản ứng một bước - một electron và không bị giới hạn bởi khuếch tán của nước tới bề mặt điện cực. Còn phổ CV của Cu trong dung dịch chứa cả Na_2SO_4 và $NaNO_3$ xuất hiện pic ở khoảng thế từ -0,7 V đến -0,8 V vs. RHE trong cả đường quét anot và cathot do quá trình khử nhiều bước - nhiều electron và tạo ra các sản phẩm khử khác nhau. Cũng vì lý do này, nên đường quét anot và cathot của Cu trong dung dịch Na_2SO_4 (màu đen) gần như hoàn toàn trùng khớp nhau, trong khi đường quét anot và cathot của Cu trong dung dịch Na_2SO_4 và $NaNO_3$ không trùng nhau do sự hình thành của các sản phẩm khử trong quá trình quét. Những sự khác biệt trên của CV trong hai trường hợp cho thấy nitrat đã được khử trên điện cực Cu khi dung dịch chất điện ly có chứa nitrat. Để xác định một cách định lượng hiệu suất của phản ứng khử nitrat cũng như hiệu suất riêng của từng sản phẩm khử, chúng tôi đã sử dụng GC và UV-Vis để phân tích các sản phẩm khí và lỏng của phản ứng khử nitrat.



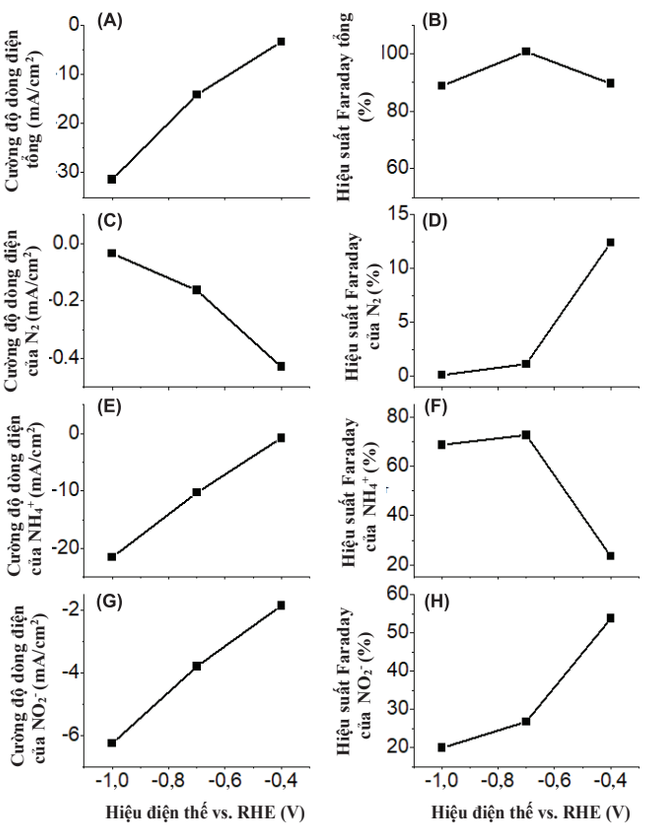
Hình 3. Phổ CV của điện cực Cu trong dung dịch chất điện ly chứa Na_2SO_4 0,5 M (đường màu đen) và trong dung dịch chất điện ly chứa Na_2SO_4 0,5 M + $NaNO_3$ 0,1 M (đường màu xanh) với tốc độ quét thế 10 mV/s.

3.3. Các sản phẩm của quá trình khử nitrat trên điện cực

Hình 4 thể hiện cường độ dòng điện và hiệu suất Faraday của tổng phản ứng khử nitrat và các sản phẩm chính của phản ứng này (N_2, NH_4^+ và NO_2^-) tại các thế khử khác nhau. Tổng cường độ dòng khử tăng lên khi thế khử tăng lên (âm hơn), và đạt -30 mA/cm^2 tại -1,0 V vs. RHE. Cường độ dòng khử của điện cực Cu trong nghiên cứu này là tương đối cao so với các nghiên cứu đã được báo cáo trước đây [11]. Điều này có thể là do việc sục He trong suốt quá trình phản ứng đã giúp việc khuếch tán trong dung dịch được tốt hơn dẫn đến dòng khử cao hơn. Gần đây, các thí nghiệm trong hệ phản ứng liên tục (flow cell) với dòng chất điện ly chảy liên tục qua bề mặt điện cực cũng đã cho thấy hiệu quả đáng kể trong việc tăng khuếch tán của chất phản ứng đến bề mặt điện cực, giúp tăng hoạt tính điện hóa của điện cực lên nhiều lần [22]. Tuy thiết kế bán liên tục trong nghiên cứu này không cho phép chất điện ly chảy liên tục nhưng hoạt tính của phản ứng vẫn có được lợi thế như trong bình phản ứng liên tục. Hình 4B cho thấy, tổng hiệu suất Faraday của các sản phẩm chính là 88-100%. Điều này cho thấy, thiết kế của hệ thí nghiệm này là phù hợp với mục tiêu phân tích các sản phẩm chính của quá trình khử nitrat.

Hình 4G và 4H cho thấy, ở hiệu điện thế thấp (-0,4 V vs RHE), phản ứng khử chủ yếu sinh ra NO_2^- (cường độ dòng điện dùng để tạo NO_2^- ~ -2mA/cm^2 và hiệu suất Fadaray tạo NO_2^- ~54%). Ở hiệu điện thế cao hơn, cường độ dòng điện tạo NO_2^- có xu hướng tăng nhẹ cùng với sự tăng lên của tổng cường độ dòng điện, tuy nhiên hiệu suất Faraday của NO_2^- lại có xu hướng giảm đi khi hiệu điện thế âm hơn. Hình 4C và hình 4D cho thấy, cường độ dòng điện và hiệu suất Faraday của N_2 tương đối thấp ở hiệu điện thế thấp và có xu hướng giảm về ~0 khi hiệu điện thế âm hơn.

Hình 4E và 4F cho thấy, ở hiệu điện thế thấp, cường độ dòng điện và hiệu suất Faraday của NH_4^+ tương đối nhỏ so với NO_2^-. Tuy nhiên, cường độ dòng điện và hiệu suất Faraday của NH_4^+ lại tăng lên đáng kể khi hiệu điện thế âm hơn. Hiệu suất Faraday của NH_4^+ đạt giá trị cao nhất ~70% ở -0,7 V vs. RHE và duy trì ở mức này ở -1 V vs. RHE. Kết quả này tương đồng với báo cáo trước đây cho thấy, Cu tạo ra sản phẩm chính là NH_3 ở hiệu điện thế âm lớn [11]. Trong nghiên cứu này không thu được tín hiệu của H_2 và NO_x trên phổ GC.



Hình 4. Cường độ dòng điện và hiệu suất Faraday tương ứng của tổng phản ứng khử nitrat (A, B), N_2 (C, D), NH_4^+ (E, F) và NO_2^- (G, H) trong dung dịch chất điện ly chứa Na_2SO_4 0,5 M + $NaNO_3$ 0,1 M.

Các số liệu trên cho thấy, tại thế khử thấp NO_2^- là sản phẩm chính của phản ứng khử với FE lên đến 54%, còn tại thế khử cao (thế khử âm lớn) NH_4^+ là sản phẩm chính của phản ứng khử với FE lên đến 70%. Hiện tượng này phù hợp với kết quả của các nghiên

cứu trước đây đã chứng minh rằng, trên điện cực Cu thì NO_3^- đầu tiên sẽ được khử tạo ra NO_2^- thông qua quá trình chuyển hóa một electron, sau đó NO_2^- sẽ bị khử tiếp thông qua quá trình chuyển hóa nhiều electron để tạo ra chuỗi sản phẩm tiếp theo với số ôxy hóa thấp hơn [9, 11].

4. Kết luận

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã thiết kế và sử dụng hệ phản ứng bán liên tục kết hợp online với hệ sắc ký (EC-GC) để xác định trực tiếp và ngay tức thời sản phẩm khí N_2 ngay khi nó được sinh ra do phản ứng khử nitrat trong khi phản ứng vẫn đang tiếp tục diễn ra. Quang phổ UV-Vis cũng đã được sử dụng để xác định NO_2^- và NH_4^+ trong dung dịch chất điện ly sau khi phản ứng khử nitrat diễn ra. Hoạt tính điện hóa khử nitrat của điện cực Cu đã được tiến hành khảo sát bằng phương pháp CV và phương pháp dòng - thời gian. Các sản phẩm của quá trình khử này đã được tiến hành và cho thấy tổng hiệu suất các sản phẩm ~100%, chứng minh rằng thiết kế thí nghiệm điện hóa và phân tích trong nghiên cứu này là phù hợp cho nghiên cứu phản ứng khử điện hóa nitrat.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số 104.05-2018.02. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] A. Kapoor, T. Viraraghavan (1997), "Nitrate removal from drinkingwater - Review", J. Environ. Eng. - ASCE, 123(4), pp.371-380, DOI: 10.1061/ (ASCE)0733-9372(1997)123:4(371).

[2] D.S. Powlson, T.M. Addiscott, N. Benjamin, et al. (2008) "When does nitrate become a risk for humans?". *J Environ. Qual.*, **37(2)**, pp.291-295, DOI: 10.2134/jeq2007.0177.

[3] I.U. Haque, M. Tariq (2010), "Electrochemical reduction of nitrate: A review", *J. Chem. Soc. Pakistan*, **32(3)**, pp.396-418.

[4] Archna, S.K. Sharma, R.C. Sobti (2012), "Nitrate removal from ground water: A review". *J. of Chem.*, **9(4)**, pp.1667-1675, DOI: 10.1155/2012/154616.

[5] L.V. Cat (2007), Treatment of wastewater rich in nitrogen and phosphorus compounds, Vietnam Natural Science and Technology publication, 605pp (Vietnamese).

[6] J.F.E. Gootzen, L. Lefferts, J.A.R.V. Veen (1999), "Electrocatalytic nitrate reduction on palladium based catalysts activated with germanium", *Appl. Catal. A: Gen.*, **188(1-2)**, pp.127-136, DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00221-5.

[7] K. Bouzek, M. Paidar, A. Sadilkova, et al. (2001), "Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solutions", *J. Appl. Electrochem.*, **31**, pp.1185-1193, DOI: 10.1023/A:1012755222981.

[8] G.E. Dima, A.C.A.D. Vooys, M.T.M Koper (2003), "Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions", *J. Electroanal. Chem.*, **554-555**, pp.15-23, DOI: 10.1016/S0022-0728(02)01443-2.

[9] G.E. Badea (2009), "Electrocatalytic reduction of nitrate on copper electrode in alkaline solution", *Electrochim. Acta*, **54(3)**, pp.996-1001, DOI: 10.1016/j.electacta.2008.08.003.

[10] S. Kerkeni, E.L. Pitara, J. Barbier (2002), "Copper-platinum catalysts prepared and characterized by electrochemical methods for the reduction of nitrate and nitrite", *Catal. Today*, **75(1-4)**, pp.35-42, DOI: 10.1016/S09205861(02)00041-X.

[11] C. Polatides, G. Kyriacou (2005), "Electrochemical reduction of nitrate ion on various cathodes-reaction kinetics on bronze cathode", *J. Appl. Electrochem.*, **35**, pp.421-427, DOI: 10.1007/s10800-004-8349-z.

[12] L. Li, Y. Yun, Y.Z. Zhang, et al. (2018), "Electrolytic reduction of nitrate on copper and its binary composite electrodes", *J. Alloy. Compd.*, **766**, pp.157-160, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.07.004.

[13] M. Kato, M. Okui, S. Taguchi, et al. (2017), "Electrocatalytic nitrate reduction on well-defined surfaces of tin-modified platinum, palladium and platinum-palladium single crystalline electrodes in acidic and neutral media", *J. Electroanal. Chem.*, **800**, pp.46-53, DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.01.020.

[14] Y.Y. Birdja, J. Yang, M.T.M. Koper (2014), "Electrocatalytic reduction of nitrate on tin-modified palladium electrodes", *Electrochim. Acta*, **140**, pp.518-524, DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.011.

[15] G. Kreysa, K.I. Ota, R.F. Savinell (2014), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry,* Springer, 115pp.

[16] T. Yoshioka, K. Iwase, S. Nakanishi, et al. (2016), "Electrocatalytic reduction of nitrate to nitrous oxide by a copper-modified covalent triazine framework", *The Journal of Physical Chemistry C*, **120(29)**, pp.15729-15734, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10962.

[17] M. Duca, M.T.M. Koper (2012), "Powering denitrification: The perspectives of electrocatalytic nitrate reduction", *Energ. Environ. Sci.*, **12**, pp.9726-9742, DOI: 10.1039/C2EE23062C.

[18] G. Mendow, N.S. Veizaga, C.A. Querini, et al. (2019), "A continuous process for the catalytic reduction of water nitrate", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7(1)**, DOI : 10.1016/j.jece.2018.11.052.

[19] T.T.B. Giang, D.T. Hung, V.D. Loi, et al. (2021), "Online determination of N_2 and H_2 products of nitrate electrochemical reduction reaction using TCD thermal detector gas chromatography", *Journal of Analysis of Physical Chemistry and Biology*, **3**, pp.61-66 (Vietnamese).

[20] H.T.H. Thao, N.T.N. Bich, D.T. Hung, et al. (2020), "Online determination of CO, CO_2, H_2 gases using chromatographygas thermal conductivity detector TCD", *Journal of Analysis of Physical Chemistry and Biology*, **3**, pp.21-26 (Vietnamese).

[21] R.B. Baird, A.D. Eaton, E.W. Rice (2017), *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*, 23rd Edition, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 1504pp.

[22] T. Noel, Y.R. Cao, G. Laudadio (2019), "The fundamentals behind the use of flow reactors in electrochemistry", *Acc. Chem. Res.*, **52(10)**, pp.2858-2869, DOI: 10.1021/acs.accounts.9b00412.