

NGHIÊN CỨU VÀ THIẾT KẾ MÁY TỰ ĐỘNG ĐO ĐỘ KIỀM CỦA NƯỚC

RESEARCHING AND DESIGNING DEVICE FOR MEASURING ALKALINITY OF WATER AUTOMATICALLY

Nguyễn Hữu Phát, Hà Văn Hường

Trường Đại học Bách khoa Hà Nội; phat.nguyennhuu@hust.edu.vn, hahuong2@gmail.com

Tóm tắt - Độ kiềm tổng trong môi trường nuôi tôm là một thông số quan trọng, có ảnh hưởng trực tiếp đến sự phát triển của thủy – hải sản, và là một nhân tố quan trọng cần được theo dõi. Tuy nhiên, việc đo đạc bằng tay sẽ gây tốn nhân công và thời gian của người nuôi. Để giải quyết các vấn đề trên, chúng tôi thực hiện nghiên cứu và thiết kế máy đo kiềm tổng một cách tự động. Việc đo độ kiềm được thực hiện theo phương pháp chuẩn độ, tức là bơm axit vào dung dịch cần đo cho đến khi dung dịch đạt giá trị pH mong muốn. Từ lượng axit đã dùng và thể tích dung dịch ban đầu để tính ra độ kiềm tổng [1], [2]. Kết quả đo đạc của thiết kế được hiển thị lên màn hình LCD với độ chính xác cao. Ưu điểm của máy là sử dụng nguyên liệu giá rẻ có giá thành thấp và rất dễ dàng sử dụng, hứa hẹn sẽ mang lại một giải pháp tốt cho người nuôi trồng thủy – hải sản trong việc theo dõi thông số nước nuôi.

Từ khóa - độ kiềm; độ kiềm tổng; năng lượng tiêu tốn; nồng độ pH; chuẩn độ; dung dịch chuẩn; điện cực pH.

1. Giới thiệu

Trong những năm gần đây, nghề nuôi trồng thủy – hải sản đang ngày càng phát triển ở Việt Nam. Cùng với đó, việc áp dụng các tiến bộ khoa học công nghệ là rất cần thiết để nâng cao chất lượng và số lượng sản phẩm.

Độ kiềm (alkalinity) theo tiêu chuẩn ISO 9963-1 [1] là khả năng định lượng của môi trường nước để phản ứng với các ion hydro. Hay theo một cách dễ hiểu hơn, độ kiềm là số lượng các bazơ trong dung dịch có thể dùng để trung hòa axit trong dung dịch đó. Độ kiềm là thông số rất quan trọng trong việc xác định khả năng trung hòa ô nhiễm axit (axit do mưa, do nước thải, v.v...) của nước.

Nguyên nhân chính gây ra độ kiềm của nước là muối của các axit yếu. Bảng 1 thể hiện các thành phần của độ kiềm.

Bảng 1. Các thành phần của độ kiềm [2]

Thành phần	Mức độ đóng góp
HCO_3^- (bicacbonat)	89,98
CO_3^{2-} (cacbonat)	6,7
$B(OH)_4^-, SiO(OH)_3^-, Mg(OH)^+, HPO_4^-, PO_4^-, OH^-, \dots$ (thành phần khác)	3,4

Do độ kiềm thể hiện khả năng đệm của nước, tức là khả năng chống lại sự thay đổi đột ngột của pH, nên nó là một thông số quan trọng của nước nuôi thủy – hải sản. Trong nuôi trồng thủy – hải sản, độ kiềm thay đổi sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe của vật nuôi. Khi độ kiềm thay đổi đột ngột, tôm, cá có thể bị sốc, yếu hoặc bỏ ăn. Nếu môi trường nước có độ kiềm cao kéo dài, sẽ làm tôm tăng trưởng kém, chậm, và sức đề kháng kém. Ngoài ra, độ kiềm cũng ảnh

Abstract - Total alkalinity is an important parameter monitored since it directly affects the development of marine fisheries. However, manual measurement will cause labor cost and muchtime for farmers. In order to solve the above problems, the authors perform the research and design of a machine that measures the alkaline totalizer automatically. Alkometric measurements are made by titration. With the method, we pump the acid into the test solution until the desired pH value is obtained. Based on the amount of used acid and the volume of the initial solution, we calculate the total alkalinity [1], [2]. The measurement results are shown on the LCD with high accuracy. The advantage of the machine is that it uses cheap materials, has low cost and is easy to use, which promises to bring a good measure for aquaculture.

Key words - alkalinity; total alkalinity; energy consumption; pH; concentration; titration; standard solution; pH electrode.

hưởng đến độ cứng của nước, nồng độ hòa tan các chất dinh dưỡng và thành phần các độc tố, từ đó cũng ảnh hưởng trực tiếp tới sự sinh trưởng, phát triển của thủy sản. Độ kiềm tổng được đo bằng đơn vị mg/L $CaCO_3$ và giá trị thích hợp cho nuôi trồng thủy – hải sản là 75 đến 200 mg/L [3].

2. Đặt vấn đề

Do những tác động trực tiếp và quan trọng của độ kiềm tới các yếu tố lý, sinh, hóa và sức khỏe của thủy – hải sản, nên yêu cầu người nuôi cần phải theo dõi độ kiềm thường xuyên, liên tục để nắm bắt được tình trạng ao nuôi, từ đó đưa ra phương án nuôi cũng như khắc phục các vấn đề xảy ra một cách hiệu quả và kịp thời.

Việc đo độ kiềm tổng có thể được thực hiện bằng tay với các công cụ, máy đo đã được thương mại hóa. Tuy nhiên, đo đạc bằng tay sẽ gây tốn nhân công, thời gian của người nuôi. Thêm vào đó, giá thành các máy đo tự động lại rất cao, khiến người nuôi không dễ dàng đầu tư.

Để giải quyết các vấn đề trên, nhóm tác giả thực hiện nghiên cứu và thiết kế máy đo kiềm tổng một cách tự động. Mục tiêu của thiết kế là kết quả đo đạc có độ chính xác cao, giá thành rẻ và dễ sử dụng.

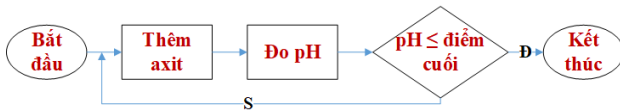
3. Phương pháp thực hiện

Có nhiều phương pháp để xác định độ kiềm tổng của mẫu nước tự nhiên. Phần này sẽ trình bày cũng như so sánh 3 phương pháp thông dụng [4]. Tùy theo mục đích phân tích cũng như đo lường mà người ta lựa chọn phương pháp khác nhau. Trong 3 phương pháp được trình bày, phương pháp chuẩn độ được nhóm tác giả sử dụng cho thiết kế này.

3.1. Phương pháp chuẩn độ [5]

Phương pháp này sử dụng axit mạnh chuẩn cùng với điểm cuối pH (điểm cuối chuẩn độ) để xác định độ kiềm.

Quy trình của phương pháp này được hiểu một cách đơn giản là thêm từ từ axit chuẩn vào một lượng thể tích nước mẫu cho tới khi đạt được điểm cuối pH, từ thể tích axit thêm vào và thể tích mẫu nước, ta tính được độ kiềm tổng như Hình 1. Về lý tưởng, điểm cuối pH tương đương với lượng bazơ trong dung dịch mẫu. Khi số đo kiềm tổng hoàn toàn được cấu thành (bicacbonat và cacbonat) thì điểm cuối pH của quá trình chuẩn độ được xác định bằng cách xem xét lượng CO_2 tại điểm đó. Lượng CO_2 này phụ thuộc vào tổng lượng cacbonat ban đầu và lượng cacbonat mất đi trong quá trình chuẩn độ. Giá trị điểm cuối pH thường được sử dụng là 4,5.



Hình 1. Phương pháp chuẩn độ

Giả sử, dùng V_m mililit mẫu nước (thường là 50 ml hoặc 100 ml), và V_a mililit axit HCl có nồng độ là C_n (thường dùng $C_n = 0,1$ N) cho việc chuẩn độ thì độ kiềm tổng cộng được tính như sau [4]:

$$A_T = \frac{C_n \times 1000 \times V_a}{V_m} \times 50 \text{ (mg/L } CaCO_3) \quad (1)$$

3.2. Phương pháp chênh lệch ion

Trong phương pháp này, người ta tính toán sự chênh lệch giữa các cations (ion mang điện tích dương) và các ion anions của axit mạnh (gốc axit mạnh) để xác định độ kiềm. Đối với hầu hết các loại nước tự nhiên, nguồn cations chính là H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} và Ca^{2+} . Trong khi đó, các anion chính là OH^- , HCO_3^- , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} và Cl^- . Phương pháp này dựa theo cơ sở cân bằng nồng độ của các anions và cations. Phương trình biểu diễn sự cân bằng như sau:

$$[H^+] + [Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] = \quad (2)$$

$$[OH^-] + [HCO_3^-] + [NO_3^-] + [F^-] + 2[SO_4^{2-}] + [Cl^-]$$

Sắp xếp lại ta được phương trình như sau:

$$[H^+] + [Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{2+}] + 2[Ca^{2+}] - [NO_3^-] - 2[SO_4^{2-}] - \quad (3)$$

$$[F^-] - [Cl^-] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] - [H^+] = \text{Alkalinity}$$

Từ đây, nếu tính được lượng cations và anions, ta sẽ tính được độ kiềm tổng.

3.3. Phương pháp đo cường độ màu

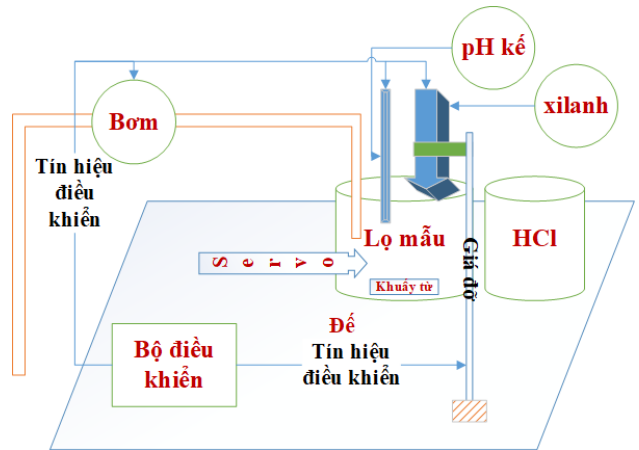
Với phương pháp này, độ kiềm tổng được tính bằng cách xác định sự thay đổi màu sắc của metyl da cam. Tức là, metyl da cam được dùng làm chất chỉ thị màu. Như đã biết, metyl da cam có khả năng đổi màu theo giá trị pH. Trong quá trình đo, khi mẫu nước phản ứng với thuốc thử, pH của dung dịch sẽ thay đổi và metyl sẽ đổi màu. Phương pháp này có dải đo khoảng từ 10 đến 300 mg/L $CaCO_3$. Máy đo độ kiềm HI755 của Công ty Hanna Instruments sử

dụng phương pháp này.

Từ quy trình đo của các phương pháp trên, ta thấy phương pháp chuẩn độ là thích hợp nhất cho việc tự động hóa hoàn toàn. Do vậy, chúng tôi đã quyết định sử dụng phương pháp này cho thiết kế của mình.

4. Triển khai thiết kế

Việc đo đạc được thực hiện một cách tự động, các hoạt động của máy có thể liệt kê như sau: lấy nước từ ao nuôi vào lọ mẫu, lấy axit và nhỏ vào lọ mẫu để chuẩn độ dung dịch, đo pH và khuấy dung dịch trong quá trình chuẩn độ. Từ đây, nhóm tác giả đưa ra mô hình của thiết kế như Hình 2.



Hình 2. Mô hình máy đo

Việc lấy nước từ ao nuôi vào lọ mẫu được thực hiện bằng bơm. Axit được lấy vào xi lanh rồi bơm từng giọt vào lọ mẫu để chuẩn độ. Bình chứa axit dự trữ phục vụ đo nhiều lần được thiết kế theo dạng bình thông nhau, đảm bảo hút đầy đủ axit vào xi lanh. Do đó, ta cần có cơ cấu vận chuyển xi lanh giữ vị trí lọ mẫu và bình chứa axit. Trong thiết kế này, nhóm tác giả sử dụng động cơ khí nén. Để bơm và hút axit, nhóm tác giả sử dụng động cơ DC có gắn encoder kết hợp với vít me và một số cơ cấu cơ khí. Từ đó, chỉ cần đếm số xung của động cơ trong quá trình bơm và hút axit, ta sẽ xác định được thể tích axit đã dùng để chuẩn độ dung dịch.

$$V_a = \frac{(Pos_{up} - Pos_{pH=4.5} - Pos_{bu}) \times 6}{(Pos_{up} - Pos_{down} - Pos_{bu})} \quad (4)$$

Trong đó:

V_a : thể tích (ml) axit đã dùng cho chuẩn độ;

Pos_{up} : số xung tương ứng với vị trí trên của pít-tông;

$Pos_{pH=4.5}$: số xung tương ứng với vị trí pH = 4,5;

Pos_{down} : số xung tương ứng với vị trí dưới của pít-tông;

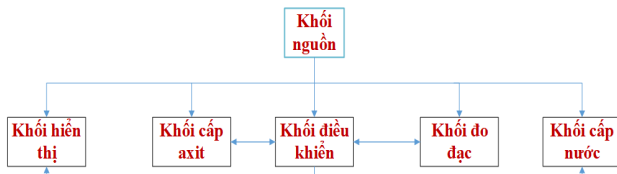
Pos_{bu} : số xung bù sai số = 6.000, xác định từ thực nghiệm;

6: lượng axit hút vào xi lanh là 6 ml.

Giá trị pH trong quá trình chuẩn độ đóng vai trò quan trọng vì nó ảnh hưởng trực tiếp đến kết quả đo độ kiềm. Đo pH của dung dịch sử dụng pH kế và đọc giá trị điện áp đầu ra để xác định giá trị pH. Dung dịch trong quá trình chuẩn độ cần được khuấy để đảm bảo axit nhỏ vào được hòa tan

nhau chóng. Ở đây, nhóm tác giả sử dụng cá khuấy bằng nam châm bọc sứ được bán rộng rãi trên thị trường.

Chúng tôi đã phân chia thiết kế ra một số khối để thuận tiện cho việc triển khai thực hiện như Hình 3.

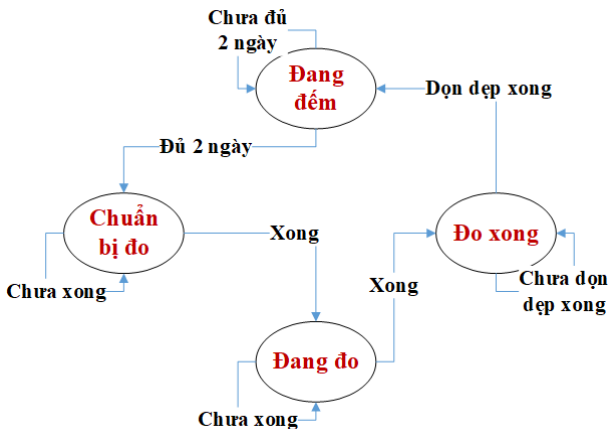


Hình 3. Sơ đồ khối máy đo

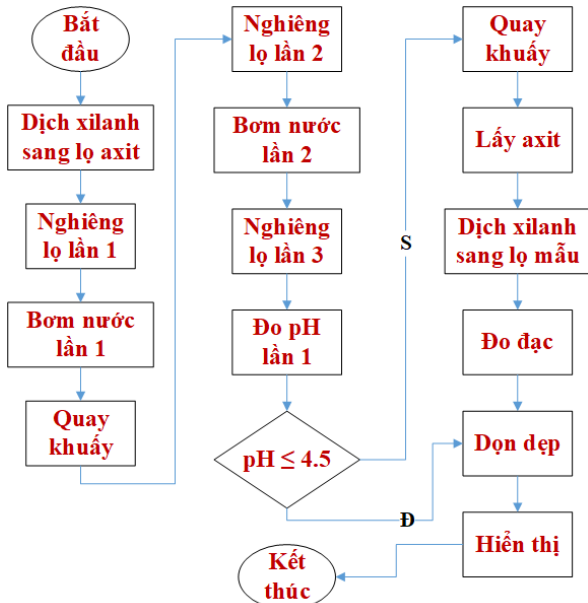
Từ các phần đã trình bày, đến đây, ta đã xác định được các trạng thái cơ bản của máy đo như Hình 4.

Từ các trạng thái cơ bản trong Hình 4, chúng ta xác định hoạt động chi tiết từng bước của máy đo như Hình 5.

Ban đầu, xi lanh axit đặt ở trên lọ mẫu, ta cần dịch xi lanh sang lọ chứa axit. Nghiêng lọ lần 1 để đổ hết dung dịch của lần đo trước trong lọ mẫu. Cho đến sau khi nghiêng lọ lần 2, lọ mẫu đã được tráng bằng nước ao nuôi. Sau khi nghiêng lọ lần 3, lượng nước mẫu còn lại trong lọ là 50 ml.

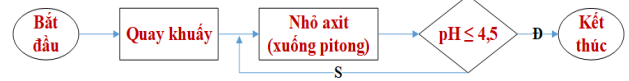


Hình 4. Sơ đồ trạng thái đo

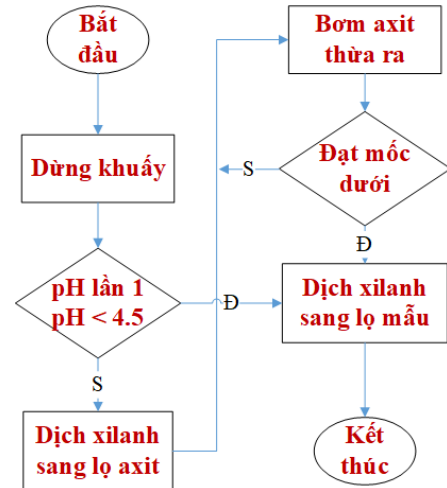


Hình 5. Lưu đồ hoạt động của hệ thống

Do độ kiềm tổng bằng 0 nếu $pH \leq 4.5$ nên sẽ thực hiện đo pH lần 1, nếu $pH \leq 4.5$ thì không cần thực hiện chuẩn độ, nếu không máy sẽ kéo pít-tông lên, lấy axit vào xi lanh. Sau đó, điều khiển động cơ khí nén vận chuyển xi lanh về vị trí lọ mẫu và bắt đầu quá trình đo đặc. Việc đo đặc và dọn dẹp được thể hiện lần lượt ở Hình 6 và Hình 7. Kết quả độ kiềm được hiển thị trên màn hình LCD.



Hình 6. Hoạt động đo đặc của hệ thống



Hình 7. Xử lý kết thúc quá trình đo của hệ thống

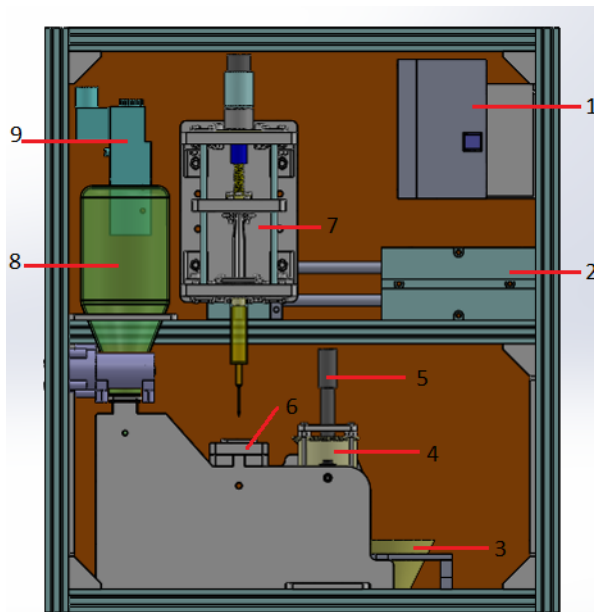
Quá trình đo đặc chỉ đơn giản là chuẩn độ dung dịch đến điểm cuối $pH = 4.5$. Hoạt động dọn dẹp phụ thuộc vào việc đo pH lần 1. Nếu lần đầu đo pH có $pH \leq 4.5$, ta chỉ cần di chuyển xi lanh sang lọ mẫu và hiển thị giá trị kiềm tổng bằng 0. Ngược lại, ta cần dịch xi lanh sang lọ axit, tiến hành bơm axit thừa trong xi lanh ra rồi dịch xi lanh ngược trở lại lọ mẫu và kết thúc quá trình.

Như đã trình bày ở trên, máy có nhiều linh kiện/mô-đun điện tử như kit Arduino, bộ DC-DC, ... nên chúng tôi sử dụng hộp kín để chứa tất cả các bộ phận này, giúp bảo vệ chúng trước tác hại của môi trường, đồng thời cố định vị trí của chúng trong máy đo.

Đối với khung máy, chúng tôi dùng nhôm để đảm bảo đủ chắc chắn và giá thành rẻ. Mica trắng với các ưu điểm khối lượng nhỏ, giá thành thấp mà vẫn đáp ứng đủ độ bền, chắc chắn cho máy đo được dùng cho các bộ phận cơ khí khác.

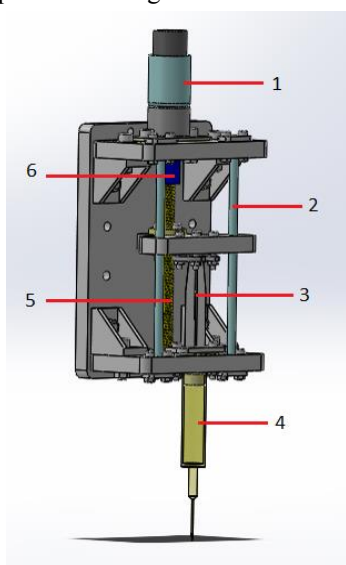
Hình 8 thể hiện toàn bộ các cơ cấu của máy với kích thước $D \times R \times C = 440 \times 205 \times 500$ (mm), trong đó:

- 1 – hộp điện: chứa bộ điều khiển và các mô-đun điện tử;
- 2 – xi lanh khí nén: để vận chuyển cụm xi lanh axit;
- 3 – phễu nước thải;
- 4 – lọ mẫu, có cá khuấy ở bên trong;
- 5 – pH kế;
- 6 – bình thông nhau đựng axit;
- 7 – cụm xi lanh axit;
- 8 – bình chứa axit;
- 9 – van khí nén.



Hình 8. Toàn bộ cơ cấu có khí của hệ thống

Cụm cơ cấu quan trọng nhất là cụm xi lanh axit, gồm nhiều thành phần như trong Hình 9.



Hình 9. Cụm xi lanh axit

Trong đó:

- 1 – động cơ DC có encoder;
- 2 – trục trơn dẫn hướng;
- 3 – pittông;
- 4 – thân xi lanh axit, dung tích 6 ml;
- 5 – trục vít me;
- 6 – khớp nối giữa trục động cơ và vít me.

Như vậy, chúng ta đã thiết kế xong toàn bộ máy đo, phần tiếp theo sẽ trình bày kết quả đo đặc cũng như các vấn đề cần thảo luận.

5. Kết quả nghiên cứu

Sau quá trình đo được lặp lại nhiều lần với cùng một loại mẫu nước, nhóm tác giả thu được kết quả như trong Hình 10. Mẫu nước được dùng là nước sạch sinh hoạt có pH = 6,9, độ

kiềm tổng kiểm định của mẫu nước này là 115 mg CaCO_3 / L .

Từ Hình 10, ta thấy sai số của phép đo là $\pm 3,54 \text{ mg/L}$.

Trong trường hợp đầu vào là các mẫu nước khác nhau, kết quả đo đặc được thể hiện trong Bảng 2, với các giá trị độ kiềm tổng có đơn vị đo là mg CaCO_3 / L . Sai số của phép đo là $\pm 2,27 \text{ mg/L}$.



Hình 10. Kết quả đo với đầu vào giống nhau

Bảng 2. Kết quả đo với đầu vào khác nhau

Lần đo	pH đầu	Độ kiềm đo được	Độ kiềm kiểm định
1	7,2	119,43	118
2	7,5	124,12	124
3	6,8	112,03	111
4	8,0	131,95	133
5	8,4	140,15	141
6	8,7	152,36	154
7	6,46	106,94	105
8	7,8	128,56	129
9	8,9	161,73	164
10	7,5	122,87	125

Như vậy, tùy theo loại thủy – hải sản mà ta có thể đưa ra cảnh báo khi giá trị độ kiềm tổng đo được gần vượt ngưỡng. Ví dụ, với tôm thẻ chân trắng, độ kiềm không được thấp hơn 80 mg CaCO_3 / L [6], [7] để đảm bảo cho tôm tăng trưởng và tỉ lệ sống cao, nên ta đưa ra cảnh báo khi độ kiềm đo được $\leq 83 \text{ mg/L}$.

Từ các kết quả này, ta so sánh một số thông số quan trọng với các sản phẩm đã được thương mại hóa trên thế giới, ở đây là máy đo APA6000 – Hach [6] (Bảng 3) và có thể đánh giá sản phẩm như sau:

Bảng 3. So sánh sản phẩm với máy APA6000 – Hach

Thông số	Giá trị	
	Máy APA6000 – Hach	Sản phẩm dự án
Độ chính xác	$\pm 1,0 \text{ mg/L}$	$\pm 3,54 \text{ mg/L}$
Thang đo	1 đến 250 mg/L	Chưa xác định
Kích thước (CxRxĐ)	522 x 627 x 526 mm	440 x 205 x 500 mm
Nguồn điện	90 - 240 V 50/60 Hz	110 - 220 V 50/60Hz
Thời gian đo	Nhỏ hơn 10 phút	Nhỏ hơn 10 phút
Nhiệt độ mẫu	5 đến 50°C	Chưa xác định
Giá	1.880 USD tại Mỹ	7 triệu VND

Về độ chính xác, sai lệch giữa thông số 2 máy không lớn, mà ta lại biết rằng, khoảng độ kiềm tổng thích hợp với thủy – hải sản là $75 \div 200$ mg/L nên sai số $\pm 3,54$ mg/L của sản phẩm hoàn toàn chấp nhận được. Về thời gian phản hồi, cả 2 máy có thông số này tương đương nhau. Với mục đích 2 ngày đo một lần, thời gian đo ≤ 10 phút không có tác động lớn. Về thang đo, nhiệt độ mẫu, sản phẩm của bài báo này vẫn chưa xác định được. Về giá thành, máy đo APA6000 có giá cao hơn hẳn, sản phẩm có giá rất rẻ, đây cũng là một lợi thế và tiêu chí của bài báo. Như vậy, sản phẩm của bài báo hoàn toàn đáp ứng nhu cầu về độ chính xác cho người nuôi trồng. Thêm nữa, với giá tiền và các so sánh trên, sản phẩm này hoàn toàn có sức cạnh tranh khi thương mại hóa.

6. Kết luận

Bài báo đã trình bày tổng quan các lý thuyết về độ kiềm, các lý thuyết liên quan cũng như toàn bộ công việc đã làm trong quá trình triển khai thiết kế, các kết quả đo đạc thực nghiệm, và đánh giá những kết quả đó. Nhìn về mặt kết quả cuối cùng, sản phẩm máy đo kiềm tổng này đã thực hiện được chức năng tự động đo độ kiềm tổng của nước và hiển thị kết quả lên màn hình, đáp ứng các yêu cầu thiết kế về độ chính xác và giá thành đã đặt ra ban đầu. Tuy nhiên, sản phẩm cũng có nhiều thiếu sót như thiết kế mới dừng ở mức thí nghiệm, chưa thể thương mại hóa; hoạt động chưa ổn định; cụm xi lanh axit chỉ đáp ứng được yêu cầu tối thiểu là hút/bơm axit với độ chính xác tương đối; độ bền cơ khí chưa được kiểm tra; đi dây kết nối giữa các linh kiện/mô-đun điện tử còn rất phức tạp và khó sửa chữa khi gặp sự cố;

sản phẩm sử dụng động cơ khí nén để dịch chuyển cụm xi lanh axit, do vậy cần có máy nén khí để hoạt động, dẫn đến kích thước toàn bộ máy rất cồng kềnh và tăng cao giá thành, đây cũng là nhược điểm lớn nhất của thiết kế này. Ngoài ra, sản phẩm cũng cần được thử nghiệm nhiều hơn nữa để tìm ra các vấn đề khác và hoàn thiện tốt nhất.

LỜI CẢM ƠN

Kết quả này nằm trong phạm vi nghiên cứu của nhiệm vụ khoa học và công nghệ “*Thiết kế hệ thống đo độ kiềm ứng dụng giám sát môi trường nước trong nuôi tôm chân trắng*” được ký tại Quyết định số 62/QĐ-SKHCN của Sở Khoa học và Công nghệ tỉnh Quảng Ninh ngày 31/5/2017.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9963:-1:ed-1:v1:en>, truy cập lần cuối ngày 13/5/2017.
- [2] John M. Edmond, “High precision determination of titration alkalinity and total carbon dioxide content of sea water by potentiometric titration”, 12/2/1970
- [3] Nguyễn Duy Hòa (SRAC, contom.com.vn), *Quản lý độ Kiềm và độ Cứng của nước ao nuôi*, <http://kythuatnuoitrong.com/quan-ly-do-kiem-va-do-cung-cua-nuoc-ao-nuoi/>
- [4] J. K. Amacher, M. C. Amacher, *Comparison of Three Methods for Determining Total Alkalinity in Natural Waters*, 2/1995.
- [5] Huỳnh Ngọc Phương Mai, Tài liệu của Công ty Môi trường Tầm Nhìn Xanh, http://www.gree-vn.com/pdf/CHUONG_3_HMT.pdf
- [6] <http://aquanetviet.com/post/123105707340/%C4%91%C3%B4-ki%C3%AA-m-trong-nu%C3%B4i-t%C3%B4m-th%E1%BA%BB-ch%C3%A2n-tr%C4%83-ng>, truy cập lần cuối ngày 16/05/2017.

(BBT nhận bài: 07/8/2017, hoàn tất thủ tục phản biện: 30/8/2017)