

SO SÁNH TÍNH CHẤT CỦA CÁC SENSOR OXY KIỂU CLARK ĐƯỢC CHẾ TẠO TỪ CÁC VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC KHÁC NHAU

VŨ THỊ THU HÀ, ĐẶNG THỊ TÓ NỮ

1. GIỚI THIỆU CHUNG

Như chúng ta đã biết, oxy hòa tan (DO) là một trong những thông số quan trọng trong đánh giá môi trường nước, quá trình trong công nghệ sinh học như lên men trong bể phản ứng sinh học, nuôi trồng thủy sản (tôm cá...), bể xử lý môi trường bằng các quá trình khác nhau (hiếu khí, yếm khí...). Có nhiều phương pháp xác định DO như chuẩn độ bằng phương pháp Winkler, đo bằng sensor điện hóa, đo bằng sensor quang học... Trong số các phương pháp này thì việc sử dụng sensor là phổ biến, trong đó sensor oxy theo kiểu Clark được sử dụng rộng rãi nhất trong các phân tích cơ bản, kiểm tra sự lên men và phát triển biosensor [1]. Trong nhiều năm qua, nhóm nghiên cứu đã tập trung vào lĩnh vực đo đặc môi trường, chế tạo các loại sensor, máy đo, tự động hóa các quá trình đo bằng máy vi tính [2, 3]. Nội dung của bài báo nhằm vào việc chế tạo sensor oxy trên cơ sở các điện cực làm việc làm từ các loại vật liệu khác nhau với các kích thước thay đổi đến cỡ vài chục micromet, so sánh tính chất và độ nhạy, độ lặp lại của chúng trong các đo đặc trong phòng thí nghiệm và trên các mẫu thực tế.

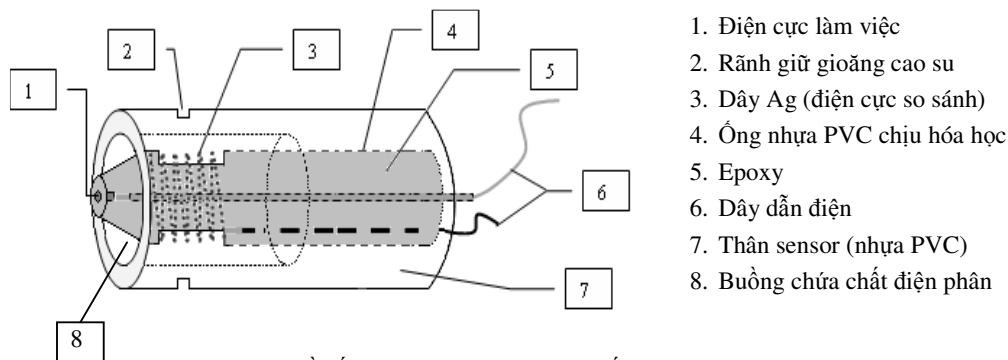
2. THỰC NGHIỆM

Các loại vật liệu được sử dụng để chế tạo điện cực làm việc cho sensor oxy gồm dây platin (đường kính 0,5 mm – **Sensor I**), dây vàng (1,5 mm – **Sensor II**), sợi vàng kích thước micro (25 μm – **Sensor III**) dạng đơn và dạng tổ hợp (**Sensor IV**). Cách chế tạo các vi điện cực vàng của cả hai dạng này được trình bày trong các nghiên cứu khác của cùng nhóm tác giả [4, 5]. Về cơ bản, cấu hình của sensor oxy chế tạo được trình bày trên hình 1. Điểm khác nhau giữa các loại sensor khảo sát chỉ là phần điện cực làm việc, nơi xảy ra phản ứng trao đổi điện tử của oxy.

Để khảo sát tính chất điện hóa của sensor tự chế tạo, tính chất của điện cực làm việc được khảo sát riêng rẽ. Với tất cả các loại vật liệu sử dụng trong nghiên cứu, sau khi điện cực làm việc đã được chế tạo, chúng được đánh bóng cơ học, rửa trong etanol và nước cất, làm khô bằng nitơ trước khi quét thế tuần hoàn (CV) để hoạt hóa điện cực.

Việc hoạt hóa được tiến hành trong bình điện phân ba điện cực: điện cực làm việc, điện cực đối Platin và điện cực so sánh Ag/AgCl với môi trường điện li là H_2SO_4 0,5 M, khoảng quét thế thay đổi tùy theo từng vật liệu. Số các chu kỳ quét được kết thúc khi tín hiệu thu được đạt được giá trị dòng ổn định. Phép đo von-ampe tuần hoàn được sử dụng để kiểm tra tính chất thuận nghịch của điện cực. Tiến hành quét CV với các tốc độ quét 10 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s trong khoảng thế từ 0,05 V đến -0,55 V trong dung dịch $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM với KCl 0,5 M.

Để tạo thành sensor, điện cực làm việc được lồng vào thân sensor, bơm dung dịch KCl 0,1 M vào buồng chứa và bọc màng chọn lọc oxy. Màng được bọc căng và đồng đều để đảm bảo khả năng thẩm thấu của oxy qua màng đạt tối đa. Dây Ag trần được dùng làm điện cực so sánh dạng Ag/AgCl trong KCl.



Hình 1. Sơ đồ cấu tạo của sensor oxy tự chế tạo

Do đáp ứng đồng theo thời gian của các sensor chế tạo được trong không khí và trong dung dịch không oxy (dung dịch Na_2SO_3 bão hòa) để khảo sát độ lặp và thời gian đáp ứng của chúng. Các hàm lượng DO trong quá trình thực nghiệm được kiểm soát bằng việc thay đổi thời gian sục nitơ trong nước cất bão hòa với các khoảng thời gian khác nhau, sau đó nồng độ oxy hòa tan được chuẩn độ bằng phương pháp Winkler và đồng thời được đo bằng các sensor tự chế tạo để khảo sát độ tuyến tính của chúng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát độ lặp lại, thời gian đáp ứng và độ ổn định

Một tiêu chí quan trọng của sensor khi hoạt động là cần có độ lặp lại cao, tức là sự thay đổi tín hiệu phải như nhau trong các lần đo tại cùng một dung dịch và có độ nhạy cao với chất phân tích.

Sự thay đổi giá trị dòng thu được của sensor theo thời gian trong 10 chu kỳ khi đặt chúng lần lượt trong không khí và trong dung dịch Na_2SO_3 dư với các điện cực làm việc khác nhau đã được trình bày trong [6]. Với cả 4 trường hợp, giá trị dòng i sai khác không đáng kể trong 10 chu kỳ.

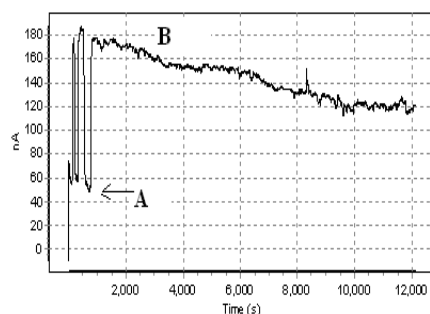
Thời gian đáp ứng là một trong những thông số quan trọng nhất của một sensor. Nó được định nghĩa là *khoảng thời gian cần thiết để dòng của hệ đo đạt được 90% giá trị dòng cân bằng*. Các phép đo để xác định thời gian đáp ứng của sensor oxy cũng được tiến hành. Theo [7], thời gian đáp ứng trung bình đo được cho cả bốn loại sensor khảo sát được xác định và thể hiện trong bảng 1.

Để khảo sát tính năng của sensor DO, tiến trình đo hoàn toàn tự động. Kết quả được thể hiện trên hình 2. Đầu tiên đo dòng dư của các sensor, sau đó đo thời gian đáp ứng bằng cách luân chuyển chu kỳ giữa trạng thái nồng độ oxy bằng 0 và bão hòa, sau đó sensor được đặt liên tục trong môi trường oxy bão hòa theo thời gian dài (14.000 s)

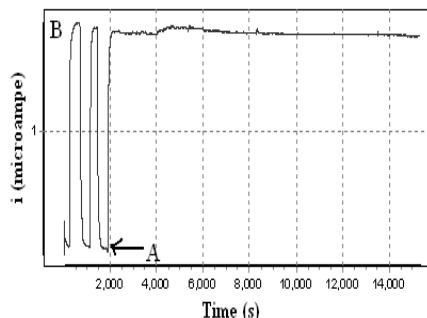
Kiểm tra độ ổn định của sensor trong thời gian dài với điều kiện tĩnh không khuấy ta thấy giá trị dòng thu được giảm mạnh theo thời gian (hình 2, a) đối với sensor có điện cực làm việc là Pt và giảm nhẹ trên điện cực vàng kích thước 1,5 mm (hình 2b) trong khi trên điện cực vàng kích thước micro đơn và dạng array, giá trị dòng hầu như không thay đổi theo thời gian, kể các trong điều kiện không khuấy dung dịch (hình 2c,d). Điều này chứng tỏ lượng oxy ngay tại bề mặt điện cực Pt, Au lớn bị giảm. Các điện cực kích thước thông thường tiêu thụ lượng lớn thể

tích mẫu nên trong điều kiện tĩnh, không khuấy lắc, thì lượng oxy trong không khí khuếch tán đến màng và đi qua màng thấm thấu đến sát bề mặt điện cực bị giảm theo thời gian, do đó giá trị dòng thu được sẽ giảm, trong khi giá trị đo được trên vi điện cực là ổn định (hình 2c,d). Đây chính là ưu điểm của loại vi điện cực này.

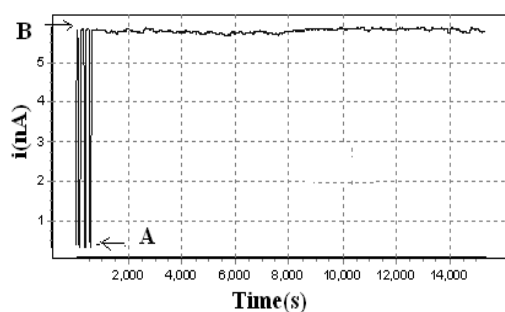
Thời gian đáp ứng của vi điện cực vàng đơn kích thước micro và điện cực vàng array nhanh bởi vì nó tiêu thụ chỉ một lượng rất nhỏ oxy trong vùng gần bề mặt vi điện cực array và những hiệu ứng biên của nó làm tăng cường tốc độ khuếch tán một cách đáng kể. Điều này dẫn tới sự thiết lập nhanh của lớp khuếch tán với hình tựa bán cầu và nhanh đạt tới dòng khuếch tán giới hạn ổn định [8].



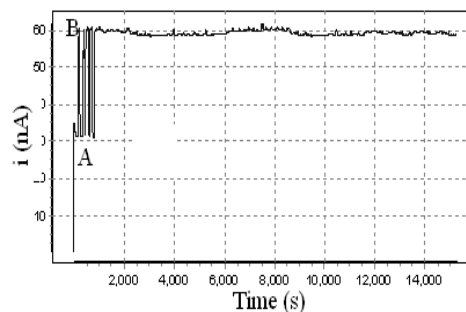
(a) - Sensor I tại thế -0,65V



(b) - Sensor II tại thế -0,75V



(c) - Sensor III tại thế -0,65V



(d) - Sensor IV tại -0,60V

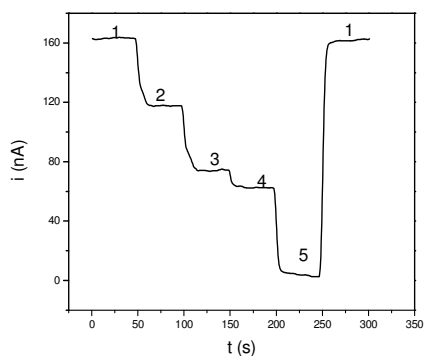
Hình 2. Sự phụ thuộc của dòng (đã đảo dấu) vào thời gian (i-t) của sensor oxy khảo sát trong dung dịch không oxy (A) và trong không khí (B)

Bảng 1. Giá trị độ lặp lại, thời gian đáp ứng và dòng dư của bốn loại sensor khảo sát

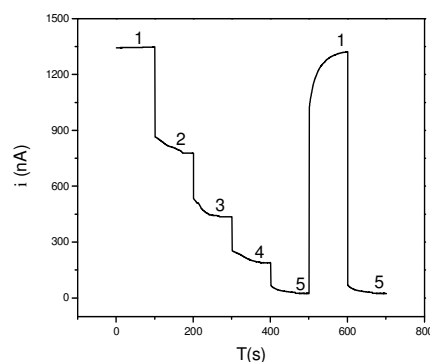
Loại sensor	Độ lặp lại		Thời gian đáp ứng (s)	Giá trị dòng dư (nA)
	Trong không khí	Trong dung dịch DO = 0		
Sensor I	0,08	0,05	18	63
Sensor II	0,04	0,13	23	62
Sensor III	0,07	0,02	6	không đáng kể
Sensor IV	0,14	0,05	10	31

Đòng dư là dòng đo được khi giá trị DO trong dung dịch được coi là bằng 0 (trong Na_2SO_3 dư). Về nguyên tắc, tại giá trị thế đặt vào chỉ xảy ra phản ứng khử oxy thì giá trị dòng đo được phải bằng 0. Tuy nhiên, thực tế, có hai khả năng để dẫn đến việc sinh ra đòng dư. Thứ nhất là trong dung dịch nội của điện cực oxy có thể còn có một số phản ứng điện hóa phụ khi dung dịch hoặc bề mặt điện cực bị nhiễm bẩn bởi các chất điện hoạt có khả năng tham gia phản ứng điện hóa tại giá trị thế đó. Thứ hai là do lượng oxy hòa tan nằm sẵn trong dung dịch đã không bị khử hết, dẫn đến giá trị dòng đo lệch khỏi giá trị 0. Sensor càng tốt khi giá trị dòng dư càng nhỏ. Từ bảng 1, ta thấy, sensor III thể hiện là sensor tốt nhất với dòng dư nhỏ, thời gian đáp ứng nhanh và có độ lặp lại cao.

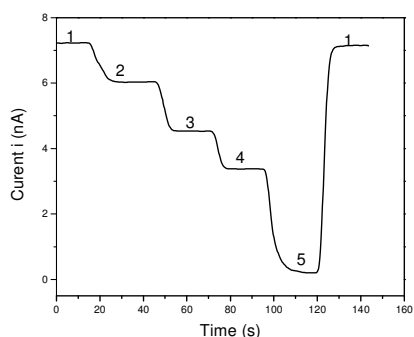
3.2. Độ tuyến tính



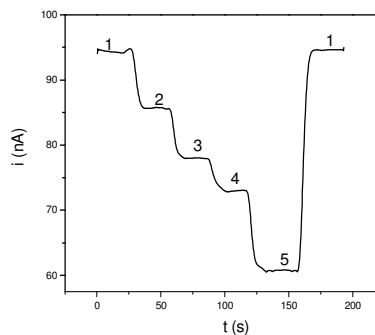
(a)- Sensor I



(b) - Sensor II



(c) - Sensor III



(d) - Sensor VI

Hình 3. Đáp ứng dòng theo thời gian (i-t) với các nồng độ DO khác nhau của bốn loại sensor khảo sát : (1) sensor đo trong không khí; (2) trong nước cất sục oxy bão hòa; (3) sục nitơ 5 phút, (4) sục nitơ 10 phút vào mẫu nước cất này và (5) trong dung dịch có nồng độ oxy bằng 0

Độ tuyến tính của sensor được kiểm tra bằng cách đo đáp ứng dòng theo thời gian khi nhúng sensor vào các dung dịch có giá trị DO khác nhau. Như đã đề cập ở trên, nồng độ DO được thay đổi bằng cách sục nitơ vào dung dịch khảo sát với các khoảng thời gian khác nhau. Để đối chứng, giá trị DO trong các mẫu này cũng được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Winkler. Hình 3 chỉ ra mối quan hệ $i - t$ của các sensor oxy nghiên cứu trong các dung dịch có DO khác nhau. Từ các đồ thị, có thể tính được các thông số liên quan đến độ tuyến tính của sensor và các kết quả này được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Các giá trị tính toán cho độ tuyến tính của tín hiệu đo (Y) với nồng độ oxy hòa tan (X) đối với các sensor khảo sát.

Loại sensor	Phương trình hồi quy	Hệ số tương quan (R^2)	Tỉ lệ tín hiệu/nhiều (S)
Sensor I	$Y = 2,27987 + 16,89646 X$	0,99942	$0,19/0,04 = 4,75$
Sensor II	$Y = 7,28419 + 82,58281 X$	0,99822	$0,14/0,05 = 2,72$
Sensor III	$Y = 0,12657 + 0,88401 X$	0,99779	$0,31/0,05 = 6,2$
Sensor IV	$Y = 60,8326 + 3,71764 X$	0,99856	$0,27/0,03 = 9,0$

3.3. Kết quả đối chứng

Từ những kết quả khảo sát về độ lặp lại, độ nhạy và giới hạn phát hiện của các sensor tự chế tạo ở trên cho thấy các sensor này có khả năng đo với các mẫu nước thật. Mẫu được lấy từ hồ khi nhiệt độ môi trường khoảng 31°C và mẫu nước máy trong phòng thí nghiệm. Khi tiến hành đo DO các mẫu thật (bảng 3) các sensor tự chế tạo đưa ra kết quả tốt, phù hợp với kết quả thu được theo phương pháp chuẩn độ Winkler. Sai số lớn nhất nhỏ hơn 0,2 mg/L. Tất cả các thí nghiệm đều thực hiện ở nhiệt độ phòng.

Bảng 3. Kết quả so sánh DO thu được từ các sensor khác nhau và chuẩn độ Winkler

Mẫu thật	Sensor I (mg/L)	Sensor II (mg/L)	Sensor III (mg/L)	Sensor IV (mg/L)	DO Chuẩn độ Winkler mg/L
Nước cất bão hòa oxy	6,22	6,31	6,23	6,29	6,34
Nước cất sục 5 phút nitơ	5,02	4,98	5,05	4,92	5,07
Nước cất sục 10 phút nitơ	3,26	3,32	3,41	3,43	3,38
Nước máy	6,12	6,07	5,86	5,89	5,95
Nước hồ Viện Hóa học	2,58	2,83	2,67	2,65	2,71

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo sensor oxy có kích thước thông thường từ các vật liệu điện cực khác nhau và sensor trên cơ sở vi điện cực vàng dạng đơn và dạng array.

Đã khảo sát tính chất điện hóa của sensor oxy chế tạo được. Khoảng thế xảy ra sự khử oxy trên các sensor tự chế tạo trên các vật liệu điện cực khác nhau là từ -0,5 V đến -0,85 V.

Đã khảo sát thời gian đáp ứng của sensor oxy khác nhau trong các điều kiện làm việc trong phòng thí nghiệm. Thời gian đáp ứng của sensor là 18, 23, 6 và 10 giây đối với sensor điện cực Platin kích thước 0,5 mm, điện cực Au kích thước 1,5 mm, vi điện cực Au dạng đơn và vi điện cực Au dạng array tương ứng

Đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của cấu trúc hình học của các sensor đến tín hiệu dòng của chúng. Các thông số khác như: độ lặp lại, độ ổn định, độ tuyến tính, giới hạn phát hiện của sensor đã được khảo sát.

Các kết quả đo cho thấy độ chính xác và độ lặp lại của sensor oxy đã chế tạo đáp ứng với yêu cầu đo đạc thực tế, nó mở ra một khả năng trong việc chế tạo các sensor trong nước, đặc biệt là loại có kích thước nhỏ có thể đo trực tiếp trong các đối tượng môi trường và đo đặc sinh học mà không cần lấy mẫu ra ngoài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Wilson G. S. - Bioelectrochemistry, Wiley, New York, 2002, pp. 40–46.
2. Nguyễn Kiên Cường - Nghiên cứu chế tạo sensor đo ôxy hòa tan và đo độ dẫn, ứng dụng phân tích môi trường nước, Luận án phó tiến sĩ khoa học hóa học, Trung tâm Khoa học Tự nhiên và Công nghệ Việt Nam, 1996.
3. Lê Thị Vinh Hạnh - Mô phỏng quá trình suy giảm oxy trong môi trường nước, Luận văn thạc sĩ, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 2006.
4. Đặng Thị Tố Nữ, Vũ Thị Thu Hà, Vũ Phúc Hoàng, Phan Thị Ngọc Mai, Lê Quốc Hùng - Nghiên cứu chế tạo sensor sử dụng vi điện cực vàng xác định oxy hòa tan trong môi trường nước, Tạp chí Hóa học **47** (5A) (2009) 247-252.
5. Vũ Thị Thu Hà, Đặng Thị Tố Nữ - Chế tạo và nghiên cứu tính chất của sensor oxy sử dụng vi điện cực vàng dạng tổ hợp, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 2010 (chờ in).
6. Vũ Thị Thu Hà - Xây dựng hệ thiết bị tự động xác định thời gian đáp ứng của một số sensor oxy kiểu Clark, Tạp chí Hóa học 2010 (chờ in).
7. E. Lindner, Klara Toth and E. Pungor - Definition and Determination of Response Time of Ion Selective Electrodes, Pure & Appl Chem. **58** (3) (1986) 469-79.
8. Sosna M., Denuault G., Pascal R. W., Prien R. D., Mowlem M. - Sens. Actuators B, Chem. **123** (2007) 344.

SUMMARY

CHARACTERISTIC COMPARISON OF CLARK OXYGEN SENSORS MADE FROM DIFFERENT ELECTRODE MATERIALS

Clark oxygen sensors made from different materials for cathodic electrode have been fabricated successfully. Their behaviors in terms of response time, reproducibility, stability were investigated. The obtained results indicated that studied Clark oxygen sensors using gold single microelectrode, array gold microelectrode, platinum and conventional gold, provide response time: 6s, 10s, 18s and 23s with their residual currents: negligible, 31nA, 63nA and 62nA respectively. There is a good agreement between DO values measured by studied sensors and Winkler titration. The investigation also showed that among studied sensors, the sensor made of gold microelectrode behaves as the best sensor for further application.

Địa chỉ:

Nhận bài ngày 12 tháng 8 năm 2008

Vũ Thị Thu Hà,

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Đặng Thị Tố Nữ,

Trường Đại học Quy Nhơn, Thành phố Quy Nhơn, Bình Định.