

CHẾ TẠO VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA SENSOR OXY SỬ DỤNG VI ĐIỆN CỰC VÀNG DẠNG TỔ HỢP

VŨ THỊ THU HÀ, ĐẶNG THỊ TÓ NỮ

1. GIỚI THIỆU

Ngày nay cùng với sự phát triển nhanh chóng của đô thị hóa và công nghiệp hóa sự gia tăng dân số đã và đang gây áp lực ngày càng nặng nề đối với môi trường nói chung và tài nguyên nước nói riêng. Môi trường nước ở nhiều đô thị, khu công nghiệp và làng nghề ngày càng bị ô nhiễm bởi nước thải, khí thải và chất thải rắn [1]. Như chúng ta đã biết, nồng độ oxy hoà tan (Dissolved Oxygen – DO) là một chỉ tiêu quan trọng đối với 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...). Đó là một chỉ tiêu để đánh giá chất lượng nước, nó cũng là thước đo mức độ ô nhiễm các chất hữu cơ có thể phân hủy sinh học (BOD). Mặt khác, đo hàm lượng oxy hoà tan còn là cơ sở của phép phân tích xác định nhu cầu oxy sinh hoá; vì vậy, chúng là cơ sở của hầu hết các thí nghiệm phân tích quan trọng được sử dụng để đánh giá nồng độ ô nhiễm của nước thải sinh hoạt và công nghiệp.

Nước ta đã nhập và trang bị một số các thiết bị cho trạm quan trắc về môi trường, trong đó có thiết bị đo oxy hòa tan, tuy nhiên, giá thành rất cao và khó khăn trong việc sửa chữa, bảo hành. Do đó, vấn đề nghiên cứu và chế tạo ra các thiết bị phục vụ cho vấn đề trên là hiện nay cũng được nhà nước quan tâm và hỗ trợ, phục vụ cho quan trắc môi trường và đào tạo.

Trong số các phương pháp xác định oxy hòa tan thì việc sử dụng sensor là phổ biến, trong đó sensor oxy theo kiểu Clark được sử dụng rộng rãi nhất và đã được ứng dụng rộng rãi trong các phân tích cơ bản, kiểm tra sự lên men và phát triển biosensor [2]. Trong nghiên cứu điện hóa và phân tích điện hóa, các điện cực với kích thước micro đã đem lại một số thuận lợi đáng kể hơn so với các điện cực kích thước thông thường (kích thước macro) [3, 4]. Một trong những lý do các vi điện cực thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học là sự chuyển khối hiệu quả, điện dung lớp điện kép nhỏ hơn và sự sụt thế ohm thấp [5]. Phát triển những nghiên cứu thời gian qua của nhóm trong lĩnh vực nghiên cứu [6, 7], chế tạo các sensor phục vụ quan trắc môi trường, nội dung trong bài báo nhằm vào việc chế tạo sensor oxy trên cơ sở điện cực làm việc là sợi vàng kích thước cỡ vài chục μm . Với những sensor kích thước nhỏ này chúng ta có thể ứng dụng để xác định oxy hòa tan trong một thể tích dung dịch nhỏ và ứng dụng trong đo đặc sinh học. Kết quả sử dụng vi điện cực vàng dạng đơn làm sensor oxy dùng cho đo đặc trong môi trường nước đã được nhóm tác giả trình bày trong [8]. Bài báo này trình bày kết quả việc chế tạo và thử nghiệm sensor oxy sử dụng vi điện cực vàng dạng tổ hợp (array) phục vụ cho việc đo oxy hòa tan trong môi trường nghiên cứu.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu, hóa chất và thiết bị

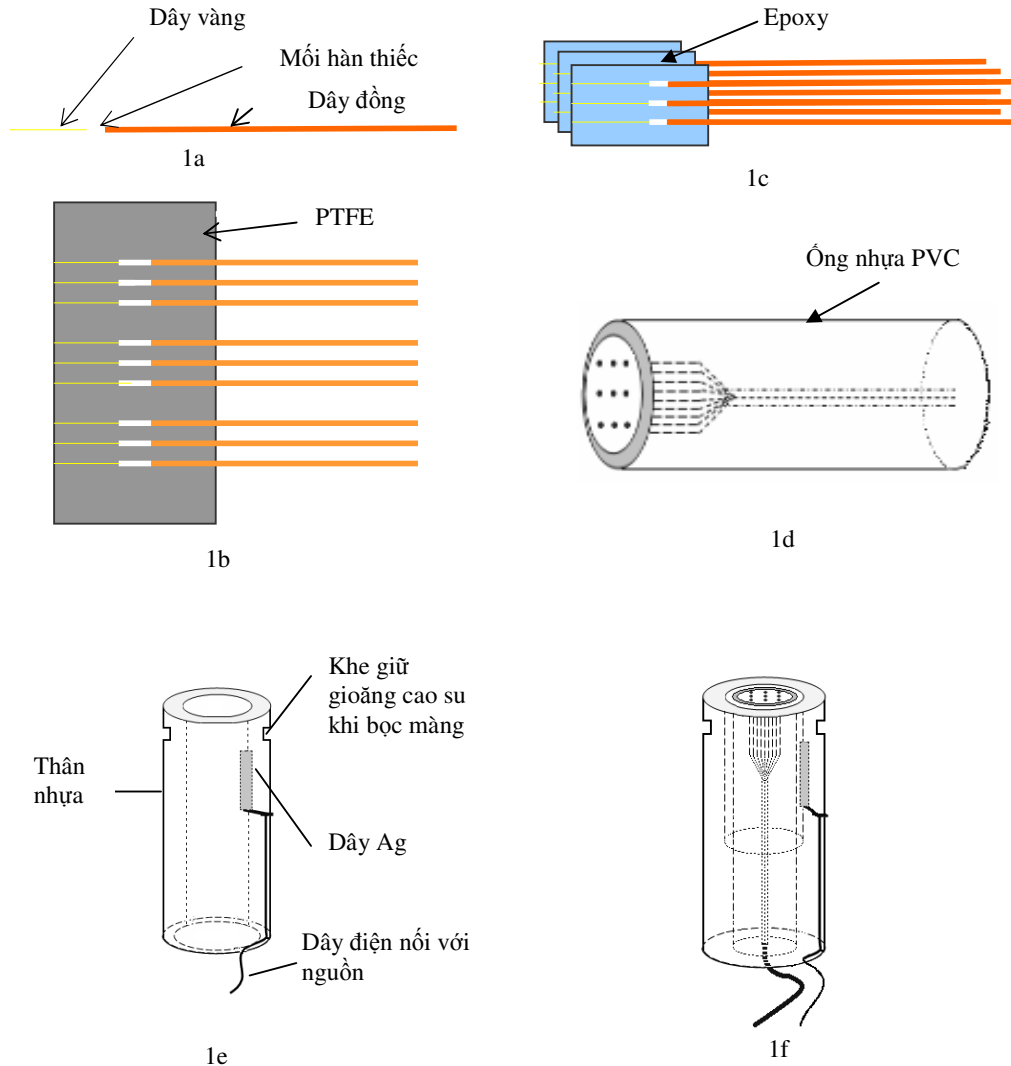
Dây vàng kích thước 25 μm xuất xứ từ Premio[®].

Màng thấm thấu oxy xuất xứ từ Nhật Bản, Epoxy, ống PVC.

Dung dịch H_2SO_4 0,5 M; dung dịch KCl; Na_2SO_3 , dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ được pha bằng nước cất hai lần từ các hóa chất tinh khiết hóa học.

Thiết bị đo điện hóa được chế tạo tại Viện Hóa học.

2.2. Chế tạo sensor oxy dạng array



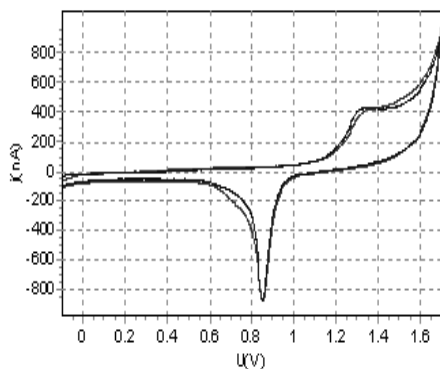
Hình 1. Sơ đồ chế tạo sensor oxy sử dụng vi điện cực vàng dạng array

Chuẩn bị các bước chế tạo theo sơ đồ 1a-d, hình 1. Trước tiên, 9 đoạn dây vàng (đường kính 25 μm) dài 1cm được hàn với dây đồng (sơ đồ 1a); xếp song song và dính chặt (bằng băng dính) trên tấm polytetrafluoroethylene (PTFE) phẳng với khoảng cách giữa mỗi dây kề nhau khoảng 800 μm (sơ đồ 1b), lớn hơn khoảng cách cần để giữ cho lớp khuếch tán của những vi điện cực kề bên không xen phủ nhau (để tránh xảy ra sự xen phủ của các lớp khuếch tán của các

vi điện cực kề bên thì khoảng cách của các vi điện cực phải ít nhất bằng 6 lần bán kính của các vi điện cực này [9]). Tiếp theo, epoxy pha trộn theo đúng tỉ lệ được trải ra thành màng đặt giữ các dây vàng vào với một đầu lộ bên ngoài, và để qua đêm. Sau đó, màng epoxy (với dây vàng ở trong) được tách ra từ mặt phẳng PTFE và xếp chồng lên nhau để thu được một thanh (que) (sơ đồ 1c). Sau đó, thanh epoxy này được để qua đêm lần nữa để thu được nhựa cứng. Trong bước này, màng epoxy giữa các lớp có độ dày khoảng 500 đến 600 μm để cho khoảng cách giữa những lớp khác nhau là đủ lớn. Thanh epoxy này được giữ cố định vào trong một ống nhựa PVC sau đó cho đầy epoxy lần nữa (sơ đồ 1d). Đầu mút dây vàng được giữ trong epoxy được đánh bóng để phơi ra ngoài (dạng đĩa nhỏ). Điện cực này sẽ được khảo sát các tính chất điện hóa và sau đó đưa vào ống nhựa PVC có gắn dây Ag (sơ đồ 1e) (dây Ag này sẽ đóng vai trò là điện cực so sánh Ag/AgCl trong KCl) và khoang chứa dung dịch điện phân (tương tự sensor sử dụng vi điện cực đơn trình bày trong [8]) để tạo thành một sensor hoàn chỉnh với cấu hình hai điện cực (sơ đồ 1f).

Để khảo sát tính chất điện hóa của sensor tự chế tạo, tính chất của điện cực làm việc được khảo sát riêng rẽ. Tương tự như các điện cực kích thước thông thường, sau khi chế tạo, vi điện cực được đánh bóng cơ học, rửa trong etanol và nước cất. Tiếp theo điện cực được làm khô bằng nitơ và hoạt hóa trong bình đo ba điện cực, vi điện cực array làm việc, điện cực đối Pt và điện cực so sánh Ag/AgCl. Môi trường điện li là H_2SO_4 0,5 M với khoảng quét thế từ 0 ÷ 1,7 V. Phép đo von-ampe tuần hoàn (CV) 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, 100mV/s trong khoảng thế từ 0,05 V ÷ -0,55 V trong dung dịch $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM chứa KCl 0,5 M. Điện cực làm việc được lồng vào thân sensor, dung dịch KCl 0,1M được đưa vào khoang điện ly và bọc màng chọn lọc oxy. Dây Ag trần ở đây được dùng để tạo ra điện cực so sánh dạng Ag/AgCl trong KCl.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN



Hình 2. Đường CV vi điện cực vàng array trong H_2SO_4 0,5 M trước (1) và sau (2) khi đánh bóng cơ học trong khoảng thế từ -0,1 V đến 1,7 V; tốc độ quét 100 mV/s

3.1. Khảo sát tính chất điện hóa của điện cực làm việc vàng array

Hình 2 biểu diễn các đường CV của vi điện cực Au array 9 sợi trước và sau khi đánh bóng cơ học trong dung dịch H_2SO_4 0,5 M với khoảng quét thế từ -0,1 V đến 1,7 V, tốc độ quét 100 mV/s. Hai đường CV tương tự nhau, chứng tỏ rằng bề mặt của vi điện cực vàng array có thể được làm mới một cách dễ dàng bằng việc đánh bóng cơ học. Như vậy vi điện cực vàng array thể hiện tính chất tương tự như tính chất của các điện cực có kích thước thông thường.

Tính chất thuận nghịch của vi điện cực vàng array 9 sợi

Tính chất điện hóa của vi điện cực array thì phức tạp hơn vi điện cực dạng đơn. Nó phụ thuộc vào cách sắp xếp các vi điện cực đơn trong array hoặc tốc độ quét thực nghiệm, các array giống nhau có thể biểu hiện tính von-ampe tuần hoàn của vi điện cực, giả vi điện cực và điện cực kích thước lớn. Ở tốc độ quét cao khuếch tán thẳng chiếm ưu thế đối với các vi điện cực riêng lẻ và đường CV có dạng pic lớn. Ảnh hưởng tương tự cũng quan sát được khi tốc độ quét rất chậm và thời gian rất dài thì khuếch tán thẳng sẽ phục hồi do sự xen phủ của các lớp khuếch tán của các điện cực riêng lẻ. Ở tốc độ quét chậm thì khuếch tán xuyên tâm chiếm ưu thế và đạt đến trạng thái ổn định với đường CV có dạng xích ma [10].

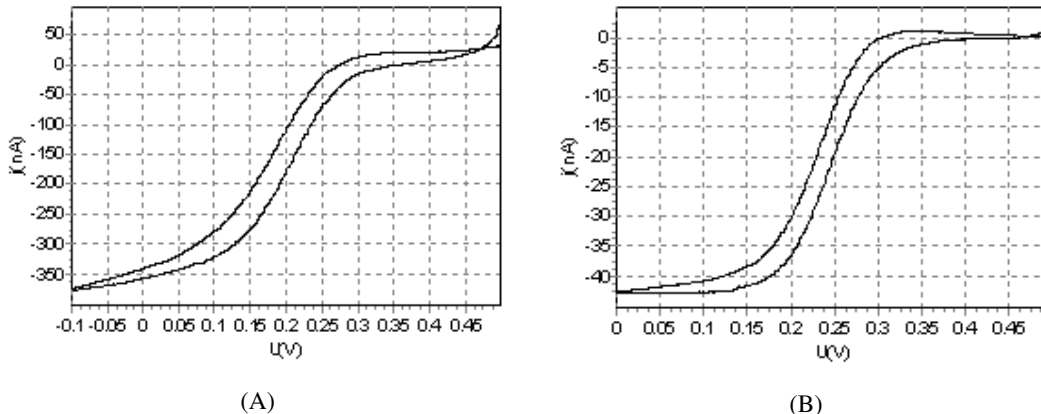
Theo lí tưởng, vi điện cực dạng array gồm N sợi sẽ cho một dòng khuếch đại bằng N lần tín hiệu dòng với một vi điện cực đơn, ở đây N là số lượng vi điện cực trong vi điện cực dạng array

$$I_{dom} = 4 nFDrC \quad (1)$$

$$I_{array} = 4 NnFDrC \quad (2)$$

trong đó I_{dom} là dòng giới hạn (dòng ổn định i_{ss}) của vi điện cực đơn, I_{array} là dòng giới hạn (dòng ổn định) của vi điện cực vàng dạng array, n là số electron trao đổi, F là hằng số Faraday, D là hệ số khuếch tán, C là nồng độ chất điện hoạt và r là bán kính của vi điện cực.

Hình 3 (A và B) trình bày đường CV ổn định của phản ứng oxi hóa-khử của $K_3[Fe(CN)_6]$ 5 mM trên vi điện cực vàng array 9 sợi vàng và vi điện cực vàng đơn tương ứng. Cả hai đường cong đều đúng với hình dạng xích ma (hình chữ S nghiêng) nhưng giá trị dòng đo được là khác nhau, chúng đưa ra một bằng chứng đáng tin cậy cho sự thành công của cách chế tạo. Theo công thức (2), dòng đáp ứng của vi điện cực vàng dạng array tự chế tạo gấp 9 lần dạng đơn, điều này được thể hiện trên hình 3 và chúng tỏ tất cả các sợi trong vi điện cực vàng array điều hoạt động.



Hình 3. Đường CV thu được của điện cực Au array (9 sợi) (A) và sợi đơn (B) trong dung dịch $K_3Fe(CN)_6$ 5mM và KCl 0,5M. Tốc độ quét 10mV/s.

Khi tăng tốc độ quét, các đường CV của vi điện cực Au array có dạng pic nhẹ và giá trị dòng đo được tăng lên (không biểu diễn đồ thị ở đây). Điều này cho thấy khuếch tán xuyên tâm dần chuyển sang khuếch tán thẳng, nhưng không thu được đường CV dạng pic đặc trưng như đối với điện cực có kích thước thông thường, vì khuếch tán xuyên tâm vẫn còn chiếm ưu thế hơn [10].

Như vậy vi điện cực Au array tự chế tạo thể hiện tính chất của vi điện cực array, điều này chứng tỏ vi điện cực chế tạo được hoạt động phù hợp.

3.2. Khảo sát tính chất của sensor oxy sử dụng vi điện cực vàng dạng array

3.2.1. Khảo sát khoảng áp thế và khả năng đáp ứng của sensor với sự thay đổi DO

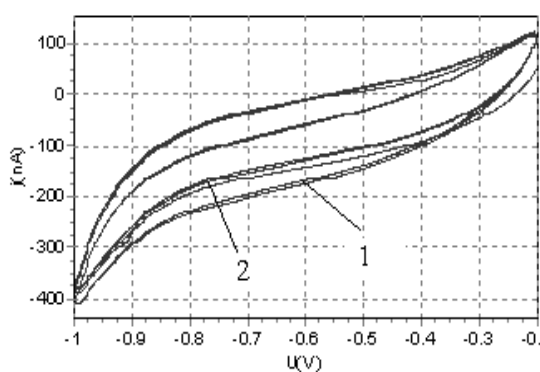
Hình 4 biểu diễn đường CV quét liên tiếp 6 vòng trong một lần đo. Đầu tiên sensor được đặt trong không khí sau đó nhúng nhanh vào dung dịch không có oxy. Các đường CV trong dung dịch không có oxy là trùng nhau, chứng tỏ sensor đáp ứng nhanh với sự thay đổi nồng độ oxy. Dòng giới hạn của quá trình khử oxy quan sát được nằm trong vùng thế từ $-0,5 \text{ V} \div -0,85 \text{ V}$; điều này cho thấy rằng dòng khử oxy đo được trong vùng thế này có thể sử dụng được để đánh giá nồng độ oxy trong môi trường cần khảo sát.

Khi thế dịch dần về phía âm hơn, quá trình thoát khí hydro bắt đầu xảy ra. Như vậy khoảng thế chọn để khảo sát sự phụ thuộc của dòng theo thời gian nằm trong vùng từ $-0,5 \text{ V} \div -0,85 \text{ V}$.

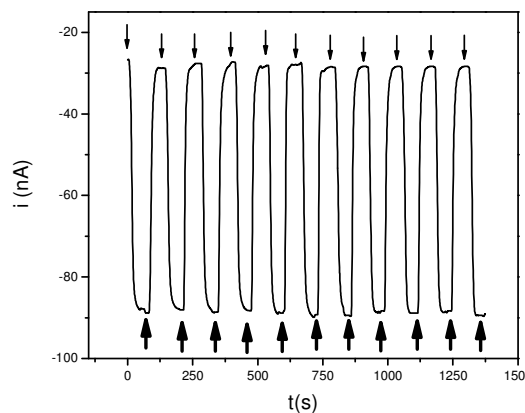
3.2.2. Khảo sát độ lặp lại, thời gian đáp ứng và độ ổn định của sensor

Dung dịch Na_2SO_3 có nồng độ DO bằng không được sử dụng để kiểm tra độ ổn định và độ lặp lại của sensor oxy Au array.

Hình 5 thể hiện sự thay đổi dòng của sensor trong 10 chu kì khi đặt sensor trong không khí và trong dung dịch Na_2SO_3 bão hòa theo thời gian. Giá trị dòng i sai khác không đáng kể trong 10 chu kì. Độ lặp lại trong không khí và trong dung dịch Na_2SO_3 bão hòa với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của 10 lần đo trong không khí và dung dịch Na_2SO_3 bão hòa là 0,14 và 0,05 tương ứng. Từ đó cho thấy độ nhạy với oxy của sensor trong các lần đo là như nhau.



Hình 4. Đường CV quét 6 lần của sensor Au array 9 sợi trong không khí (1) và trong dung dịch không oxy (2) với tốc độ quét 100 mV/s

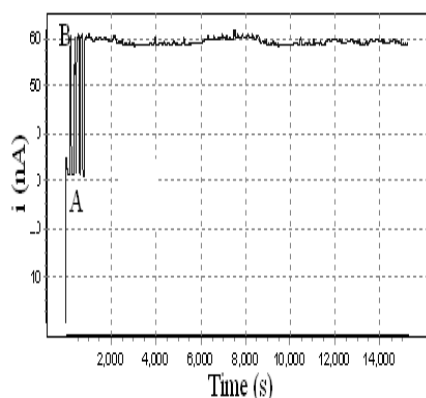


Hình 5. Sự phụ thuộc dòng-thời gian ($i-t$) của sensor vi điện Au array trong dung dịch không oxy (\downarrow) và trong không khí (\clubsuit) ở thế áp vào là $-0,6 \text{ V}$

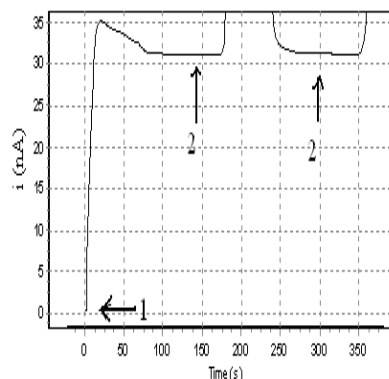
Thời gian đáp ứng trung bình khi hệ đạt 95% trạng thái dòng ổn định là 10 giây. Thời gian đáp ứng của vi điện cực array nhanh bởi vì nó tiêu thụ chỉ một lượng rất nhỏ oxy trong vùng gần bề mặt vi điện cực array và những hiệu ứng biên của nó làm tăng cường tốc độ khuếch tán một cách đáng kể. Điều này do sự thiết lập nhanh của lớp khuếch tán với hình tựa bán cầu và nhanh đạt tới dòng khuếch tán giới hạn ổn định [11].

Độ ổn định của sensor khi đặt sensor trong không khí thời gian 15000 giây thể hiện trên hình 6, từ đó có thể thấy sensor làm việc ổn định trong thời gian khảo sát. Từ hình 7, ta thấy giá trị dòng dư trong dung dịch không oxy của sensor khoảng 31 nA. Giá trị dòng dư lớn có thể do bề mặt sensor chưa thật đảm bảo. Dòng dư cũng được tìm thấy trong các nghiên cứu khác [10, 11, 12]. Điều này có thể do oxy còn thừa trong quá trình khử oxy [10] hoặc sự khử chất bẩn, nhưng chủ yếu là do sự khuếch tán oxy đến điện cực [12].

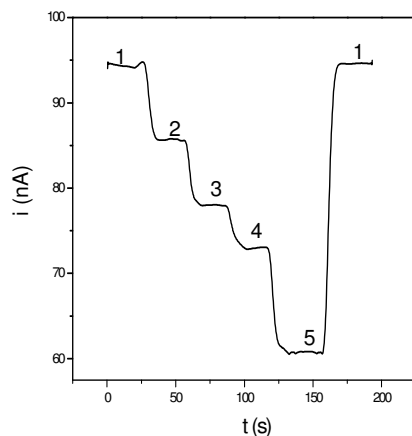
Độ tuyến tính của sensor được kiểm tra bằng cách đo đáp ứng dòng theo thời gian khi nhúng sensor vào các dung dịch có các nồng độ DO khác nhau, đồng thời nồng độ DO trong các mẫu này xác định kiểm chứng bằng phương pháp chuẩn độ Winkler cổ điển. Các kết quả đo được thể hiện trên hình 8 và 9.



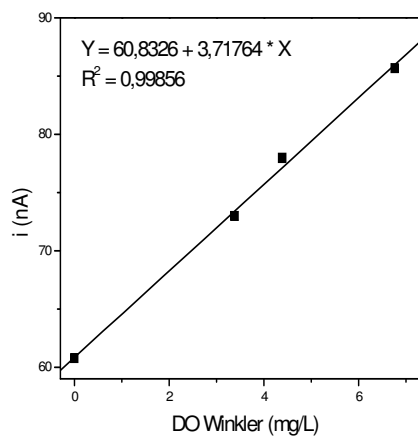
Hình 6. Các đường đo (đã đảo dấu) sự phụ thuộc dòng - thời gian (i-t) của sensor sử dụng vi điện cực Au array 9 sợi trong dung dịch không oxy (A) và trong không khí (B) ở thế áp vào là -0,65 V trong 15000 giây



Hình 7. (Thu được từ hình 6) Biểu diễn giá trị dòng dư thu được của sensor sử dụng vi điện cực Au array trong dung dịch không oxy (1)- điểm 0 thật sự; (2) giá trị dòng trong dung dịch không oxy



Hình 8. Đáp ứng dòng theo thời gian (i-t) của sensor với các nồng độ DO khác nhau. (1) 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 DO = 0



Hình 9. Đường chuẩn thu được của sensor sử dụng vi điện cực Au array với các giá trị dòng thu được tương ứng trong các dung dịch (2), (3), (4), (5) từ hình 8 và nồng độ oxy hòa tan tương ứng xác định bằng chuẩn độ Winkler.

Phương trình tuyến tính $y = 60,8326 + 3,71764 x$ với hệ số tương quan $R^2 = 0,99856$. Giới hạn phát hiện 0,24 mg/L với tỉ lệ tín hiệu trên nhiễu đo được là 9.

4. KẾT LUẬN

Đã chế tạo sensor oxy trên cơ sở dùng vi điện cực vàng dạng array. Khoảng thế xảy ra sự khử oxy trên các sensor tự chế tạo đo được là từ -0,5 V ÷ -0,85 V.

Thời gian đáp ứng của sensor chế tạo được làm việc trong phòng thí nghiệm là 10 giây. Ảnh hưởng đồng nền đến hiệu quả khử oxy trên sensor vi điện cực và các thông số khác như: độ lặp lại, độ ổn định, độ tuyến tính, giới hạn phát hiện đã được khảo sát.

Các kết quả đo cho thấy độ chính xác và độ lặp lại của sensor oxy sử dụng vi điện cực đã chế tạo. Điều này là quan trọng do nó mở ra một khả năng chế tạo các sensor 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. Lê Trình, Lê Quốc Hùng - Môi trường lưu vực sông Đồng Nai – Sài Gòn, NXB KH&KT, 2004.
2. Wilson G. S. - Bioelectrochemistry, Wiley, New York, 2002, pp. 40-46.
3. Koudelka M. - Performance characteristics of a planar Clark-type oxygen electrode, Sens. Actuators **9** (1986) 249–259.
4. Karel Stulík, Christian Amatore, Karel Holub, Vladimír Marecek, and Wlodzimerz Kutner - Microelectrodes, Definitions, Characterization and Applications, Pure Appl. Chem. **72** (8) (2000) 1483-1492.
5. A. M. Bond - Past, Present and Future Contributions of Microelectrodes to Analytical Studies Employing Voltammetric Detection - A Review, Analyst **119** (1994) R1–R21.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Caudill W. L., Howell J. O., Wightman R. M. - Anal. Chem. **54** (1982) 2532.
10. Xudong Xie - Assessment of an Ultramicroelectrode Array (UMEA) Sensor for the Determination of Trace Concentrations of Heavy Metals in Water, Universitätsverlag Karlsruhe, 2005.
11. Sosna M., Denuault G., Pascal R. W., Prien R. D., Mowlem M. - Sens. Actuators B, Chem. **123** (2007) 344.

12. Xiaolong Xu, Changyu Liu, Jianbo Jia, Baifeng Liu, Xiurong Yang, Shaojun Dong - A Simple and Inexpensive Method for Fabrication of Ultramicroelectrode Array and Its Application for the Detection of Dissolved Oxygen, *Electroanalysis* **20** (2008) 797-802.

SUMMARY

FABRICATION AND INVESTIGATION OF OXYGEN SENSOR USED GOLD ARRAY MICROELECTRODE

This paper presents the most recent results in manufacturing of oxygen sensor based on gold array microelectrode. Steps of sensor preparation were clearly shown. The electrochemical behavior of home-made gold array microelectrodes in $K_3Fe(CN)_6$ medium with support electrolyte using cyclic voltammetry has been investigated. Several experimental parameters were conducted, such as investigation of sensor's reproducibility, stability and linearity. RSD calculated after 10 measurements are 0.14 and 0.05 in the atmosphere and in oxygen free solution respectively. There is an agreement between data received by home-made micro oxygen sensor and that by traditional Winkler titration.

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.