

## XÂY DỰNG HỆ THIẾT BỊ TỰ ĐỘNG XÁC ĐỊNH THỜI GIAN ĐÁP ỨNG CỦA MỘT SỐ SENSƠ OXI KIỂU CLARK

Đến Tòa soạn 04-01-2010

VŨ THỊ THU HÀ

Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt nam

### ABSTRACT

*An equipment system consisting of a computer and actuators have been installed in Institute of Chemistry for measurement of response time of home-made Clark oxygen sensors. Working electrodes as cathodic were made from gold and platinum wires with various diameters. Two solution corresponding to saturated oxygen concentration and none oxygen (DO equal to zero) solution were used for response time measurements. Switching between two oxygen level and reading output signals were controlled by the mentioned system with concerning software, which also carried out all treatment of obtained data and calculation of response time. In case of studied Clark oxygen sensors using gold single microelectrode, array gold microelectrode, platinum and conventional gold, their response time were determined as 6s, 10s, 18s and 23s respectively. The results show advantages of the designed system, which can be considered as a helpful tool for investigation of various kind of sensor's characteristics*

### I - GIỚI THIỆU CHUNG

Thời gian đáp ứng theo hệ IUPAC (Hiệp hội Quốc tế về Hóa lý thuyết và Hóa ứng dụng) được định nghĩa như sau [1] “Thời gian đáp ứng  $t^{\alpha}$  là khoảng thời gian cần thiết để dòng của hệ đo đạt được 90% giá trị dòng cân bằng, khi có sự tiếp xúc của điện cực nghiên cứu với dung dịch đo hoặc khi có sự thay đổi nồng độ chất trong dung dịch tiếp xúc với điện cực”.

Thời gian đáp ứng là một chỉ tiêu rất quan trọng đối với mỗi sensor. Thời gian đáp ứng càng ngắn thì tốc độ đáp ứng của tín hiệu đo với sự thay đổi càng nhanh. Thời gian đáp ứng của một sensor phụ thuộc vào bản chất, động học các quá trình tạo thành tín hiệu, cấu trúc của sensor và tính chất của môi trường đo.

Sensor oxi kiểu Clark là loại sensor trong đó cả anot (thường là Ag) và catot (thường là vàng, Pt) đều được nhúng vào dung dịch điện ly chứa

KCl. Hai điện cực được phân cách với mẫu đo bằng màng bán thấm chọn lọc oxi [2]. Phân tử khí oxi khuếch tán qua màng và tham gia phản ứng điện hóa, sinh ra dòng điện. Giá trị dòng điện tỷ lệ thuận trực tiếp với hàm lượng oxi theo định luật Faraday.

*Nguyên tắc của phương pháp đo thời gian đáp ứng:* Khi có sự thay đổi đột ngột của nồng độ oxi trong hai mẫu cố định (DO trong không khí và trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bão hòa) thì tín hiệu dòng đo được sẽ là một hàm số phụ thuộc vào thời gian.

Thời gian đáp ứng phụ thuộc vào tốc độ đạt cân bằng trong quá trình khuếch tán của hệ. Thực chất quá trình khuếch tán là sự trao đổi của oxi trong và ngoài màng thấm thấu.

Khi  $t = 0$  (thời điểm ban đầu) trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  nồng độ DO trên bề mặt màng là  $C_m = C_1$ , còn nồng độ DO trong dung dịch là  $C_s$ ,

=  $C_1$ . Khi đó có sự thẩm thấu DO ngoài vào trong màng.

Khi chuyển điện cực ra khỏi dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  thì xuất hiện sự thay đổi đột ngột của DO trên mặt ngoài của màng từ  $C_1$  đến  $C_{m,t} = C_2$ . Khi đó nồng độ của oxi ở giữa hai mặt trong và ngoài của màng tăng lên từ từ rồi đạt cân bằng sau thời gian  $t$ . Đây là thời gian xuất hiện tín hiệu ổn định.

Như vậy thời gian đáp ứng của điện cực phụ thuộc vào tốc độ đạt cân bằng của quá trình khuếch tán DO trong và ngoài màng, chiều dày và hệ số thẩm thấu của oxi qua màng và các điều kiện thực nghiệm như khả năng thấm ướt của dung dịch lên bề mặt màng điện cực, độ nhớt của mẫu dung dịch, tốc độ dòng chảy...

Vì vậy, việc nghiên cứu thời gian đáp ứng trong trường hợp sensor oxi là cần thiết và thực chất đây là quá trình nghiên cứu sự thay đổi của tín hiệu đo khi nồng độ thay đổi theo hai bước nhảy (cực đại trong không khí và bằng không trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bão hòa).

Việc nghiên cứu thời gian đáp ứng bằng các phương pháp thông thường gặp nhiều khó khăn và đôi khi không thể thực hiện được, đặc biệt là khi thời gian đáp ứng ngắn. Khi đó để đánh giá nhanh chóng và chính xác thời gian đáp ứng của sensor nghiên cứu, cần ghép nối sensor với máy tính và các bộ biến đổi ADC-DAC đo sự phụ thuộc của tín hiệu dòng vào thời gian để tìm ra thời gian đáp ứng. Bài báo trình bày nhưng kết quả của việc xây dựng hệ thiết bị tự động đánh giá thời gian đáp ứng, một thông số quan trọng của sensor, của các loại sensor oxi chế tạo được.

## II - THỰC NGHIỆM

Điện cực làm việc của các sensor oxi nghiên cứu là gồm các loại: sợi Platin đường kính 0,5 mm, sợi vàng đơn, đường kính 1,5 mm và 25  $\mu\text{m}$  và vàng dạng array, gồm 9 sợi vàng đường kính 25  $\mu\text{m}$ . Cách chế tạo điện cực làm việc và sensor trên cơ sở hai loại vi điện cực này được trình bày trên các công bố của cùng nhóm tác giả [3, 4]. Phần nội dung tiếp theo trình bày kỹ hơn về thiết bị tự động đo thời gian đáp ứng của các đối tượng nghiên cứu.

Hình 1 trình bày nguyên lý của hệ thống đo được chế tạo tại Phòng ứng dụng Tin học trong Nghiên cứu Hóa học, Viện Hóa học. Hệ thống gồm 7 bộ phận như nêu trên hình vẽ.

Ban đầu, khi van số 4 đóng, van số 3 mở, toàn bộ hệ thống ống/bình đo được lấp đầy dung dịch không chứa oxi (dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bão hòa) đi ra từ bình số 2, tín hiệu đo lúc này tương ứng với  $\text{DO} = 0 \text{ mg/l}$  (số 8 trên hình 1). Sau một khoảng thời gian ổn định, đóng van số 3 và mở van số 4. Lúc này, thay cho dung dịch có  $\text{DO} = 0$  là dung dịch bão hòa oxy. Giá trị dòng đo được tăng lên đột ngột, đường số 9 là giá trị DO bão hòa và đạt đến giá trị không thay đổi. Quá trình này lặp đi lặp lại một cách tự động (đóng/mở van 4 và van 3 tương ứng), các tín hiệu đo được thể hiện như trên hình số 1 (số 10 trên hình vẽ).

Quá trình đo đạc và điều khiển trên được tiến hành hoàn toàn tự động nhờ máy tính và các cơ cấu chấp hành. Giao diện phần mềm máy tính điều khiển hệ thống đo được thể hiện trên hình 2. Từ hình 2, có thể thấy rằng, các chế độ đo được thực hiện thông qua phần mềm điều khiển. Các thông số được đưa vào từ bàn phím. Thời gian đáp ứng được tự động tính toán thông qua giá trị 95% giá trị dòng cân bằng.

## III — KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 3 trình bày nguyên lý làm việc của sensor oxi và các phản ứng điện cực xảy ra trên ca tốt và a nốt trong quá trình làm việc. Các sản phẩm chế tạo trong phòng thí nghiệm làm việc theo nguyên lý này.

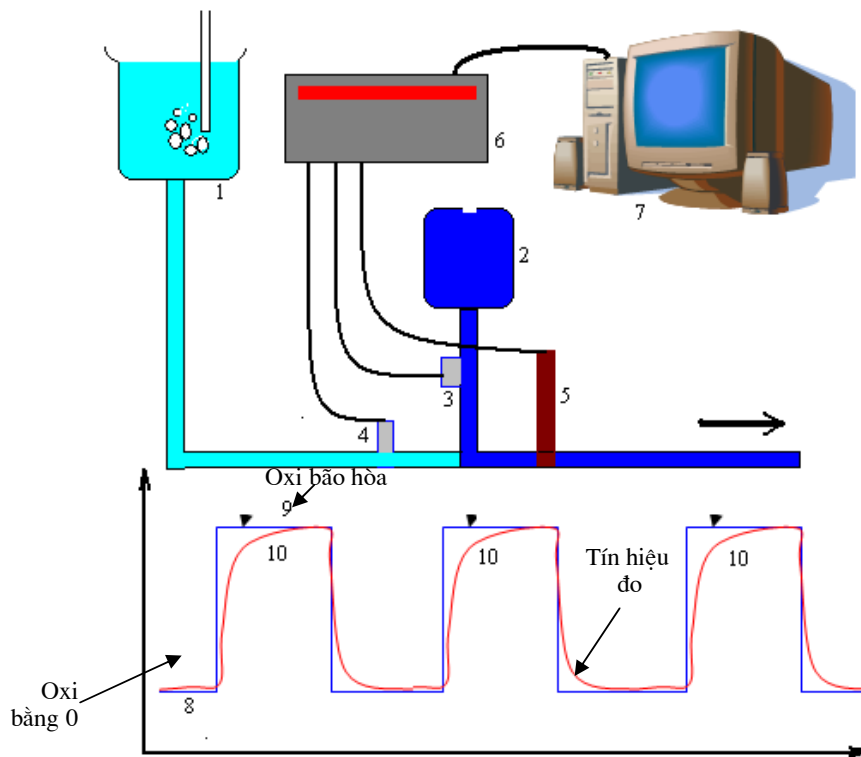
**Khảo sát độ lặp lại, thời gian đáp ứng của các loại sensor sử dụng điện cực catot là vi điện cực Au đơn, vi điện cực vàng array, Au đường kính 1,5 mm và Pt đường kính 0,5 mm**

Dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  với nồng độ DO bằng không được sử dụng để kiểm tra độ ổn định và độ lặp lại. Hai đặc tính này liên quan chặt chẽ với độ ổn định thế của điện cực so sánh [5] của sensor.

Hình 4 (A) thể hiện sự thay đổi dòng của sensor sử dụng vi điện cực vàng đơn trong 10 chu kỳ khi đặt sensor trong không khí và trong

dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bão hòa theo thời gian. Giá trị dòng  $i$  sai khác không đáng kể trong 10 chu kỳ đo. Độ lặp lại trong không khí và trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bão hòa với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của 10 lần đo trong không khí và dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bão hòa là 0,07 và 0,02 tương ứng. Như vậy độ nhạy với oxi của sensor trong các lần đo là như nhau.

Thời gian đáp ứng khi hệ đạt 95% trạng thái dòng ổn định tính được là 6s. Thời gian đáp ứng phụ thuộc vào độ dày của màng thấm thấu oxi và độ nhẵn của bề mặt làm việc của điện cực trần. Giá trị dòng dư của sensor trong dung dịch không oxi không đáng kể.



Hình 1: Nguyên lý quá trình đo tự động thời gian đáp ứng của sensor oxy

- |  |                             |                      |
|--|-----------------------------|----------------------|
| 1. Nước bão hòa oxy  | 3. Van điều khiển bể 2      | 7. Máy tính          |
| 2. Nước không oxi (dung dịch $\text{Na}_2\text{SO}_3$ bão hòa) | 4. Van điều khiển bể 1      | 8. Tín hiệu đo DO=0  |
|  | 5. Sensor oxy               | 9. DO bão hòa        |
|  | 6. Máy đo và điều khiển van | 10. Tín hiệu đo được |

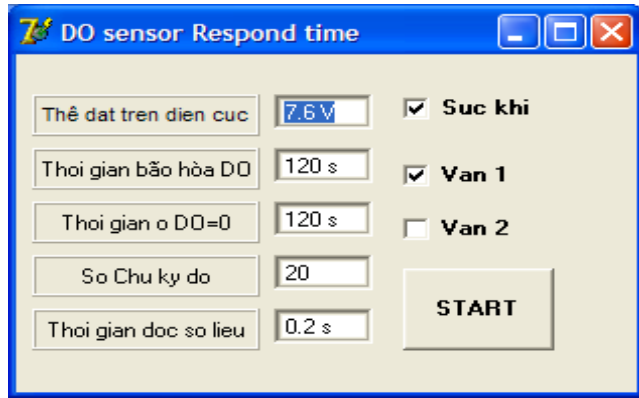
Tương tự như sensor sử dụng sợi vàng đơn, sensor Au array cũng sử dụng dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  với nồng độ DO bằng không để kiểm tra độ ổn định và độ lặp lại.

Hình 4 (B) thể hiện sự thay đổi dòng của sensor sử dụng điện cực vàng array. Cũng như đối với điện cực vàng đơn, giá trị dòng  $i$  sai khác không đáng kể trong 10 chu kỳ đo. Độ lặp

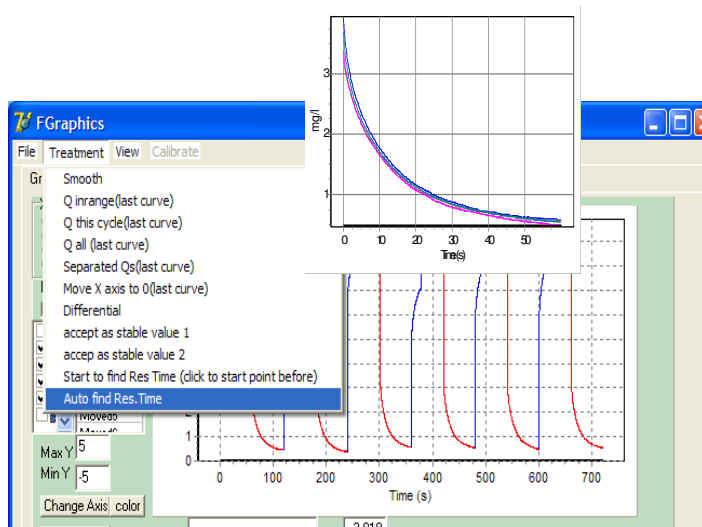
lại trong không khí và trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bão hòa với độ lệch chuẩn tương đối (RSD) của 10 lần đo trong không khí và dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bão hòa là 0,14 và 0,05 tương ứng. Đối với hệ này, thời gian đáp ứng trung bình khi hệ đạt 95% trạng thái dòng ổn định là 10s. Thời gian đáp ứng của vi điện cực array nhanh bởi vì nó tiêu thụ chỉ một lượng rất nhỏ oxi trong vùng

gắn 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 [6].



Giao diện đặt chế độ đo thời gian đáp ứng của điện cực DO



Giao diện xử lý số liệu và tính thời gian đáp ứng của điện cực DO

Hình 2: Giao diện phần mềm điều khiển quá trình đo thời gian đáp ứng

Tương tự như đối với hai loại sensor sử dụng vi điện cực vàng, hai loại sensor oxi sử dụng điện cực có kích thước thông thường làm từ Pt (0,5 mm) và Au (1,5 mm) cũng được chế tạo và khảo sát. Các kết quả đo thời gian đáp ứng của chúng được trình bày trên hình 5 (A,B). Từ các kết quả đo, giá trị RSD của sensor dùng Pt tính được là 0,08 và 0,05 (đo trong không khí và trong dung dịch không oxi tương ứng) và là 0,039 và 0,127 đối với sensor dùng điện cực vàng 1,5 mm.

Thời gian đáp ứng xác định được đối với sensor Pt và Au 1,5 mm là **18s** và **23s** tương ứng. Thời gian đáp ứng của các sensor tự chế tạo được khảo sát cho kết quả tốt, thời gian đáp ứng nhanh hơn so với một số công bố trước đây [6 - 10].

#### IV - KẾT LUẬN

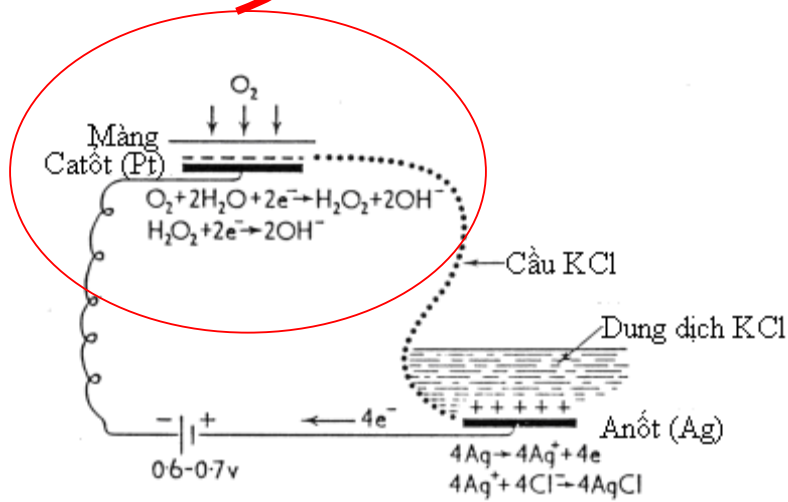
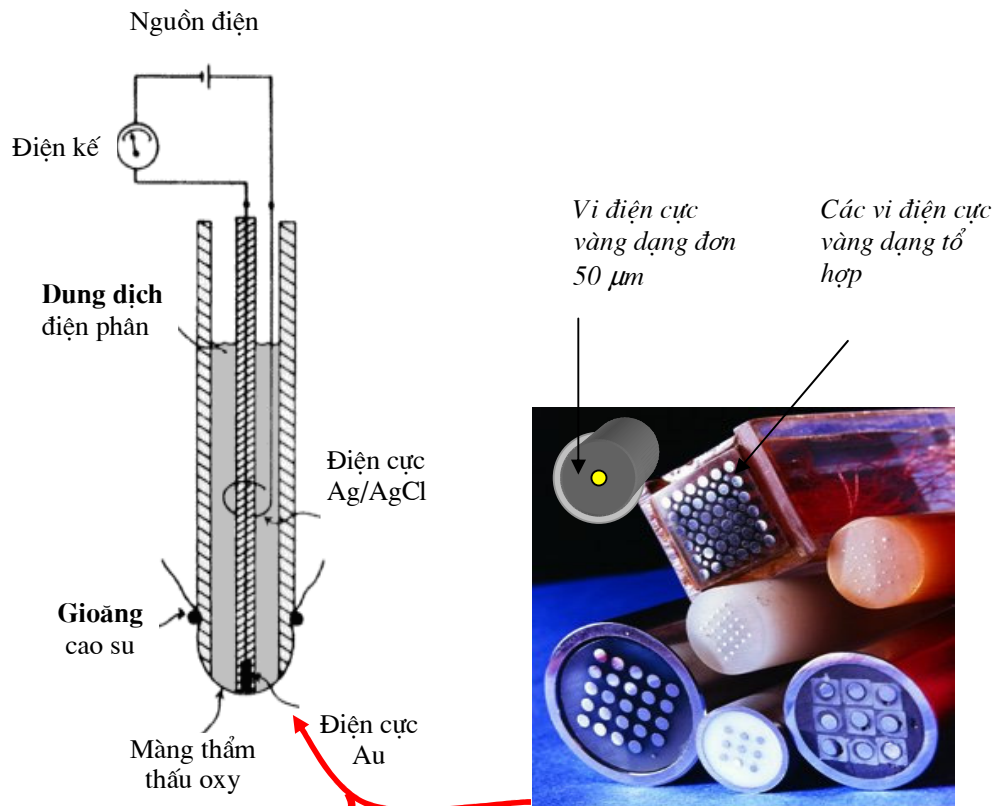
Đã xây dựng hệ thống đo thời gian đáp ứng của các sensor oxi tự chế tạo từ các loại vật liệu điện cực khác nhau. Các kết quả đo được thực

hiện một cách tự động. Các kết quả đo cho thấy với sensor oxi có điện cực làm việc là vi điện cực, thời gian đáp ứng của chúng ngắn hơn so với thời gian đáp ứng của sensor có điện cực làm việc kích thước thông thường.

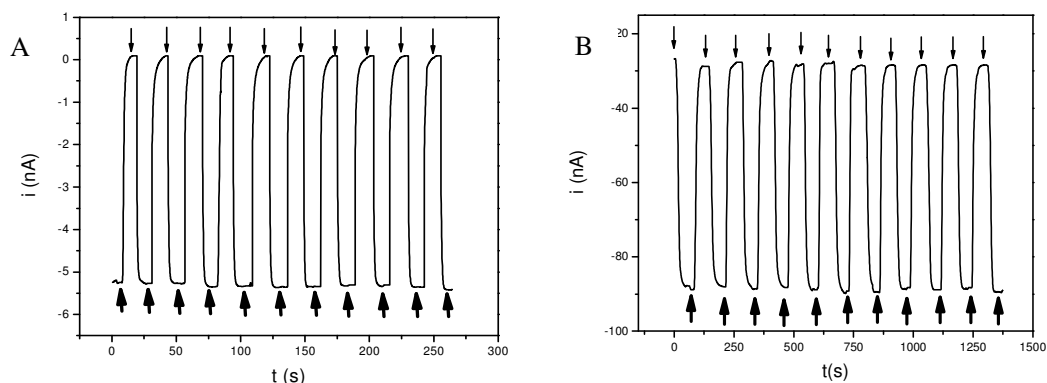
Việc sử dụng hệ thống đo tự động đảm bảo cho việc đo thời gian đáp ứng của các loại sensor khác nhau một cách nhanh chóng, chính xác, thuận tiện và chắc chắn sẽ là một công cụ hữu ích cho việc nghiên cứu đặc tính của các

loại sensor khác nhau.

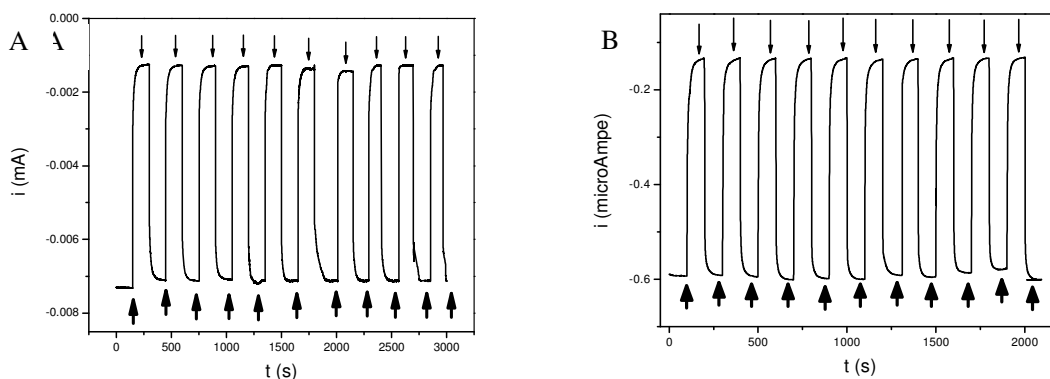
**Lời cảm ơn:** *Tác giả xin chân thành cảm ơn GS. Lê Quốc Hùng, Viện Hóa học vì những góp ý quý báu trong khi thực hiện nghiên cứu này.*



Hình 3: Sơ đồ cấu trúc và các phản ứng điện cực của sensor oxy



Hình 4: Sự phụ thuộc dòng - thời gian (i-t) của sensor sử dụng vi điện cực Au đơn (A) và Au array (B) trong dung dịch không oxy (↓) và trong không khí (↑) ở thế áp vào -0,65 V và -0,6 V tương ứng



Hình 5: Sự phụ thuộc dòng - thời gian (i-t) của sensor Au kích thước 1,5 mm (A) và Pt 0,5 mm (B) trong dung dịch không oxy (↓) và trong không khí (↑) ở thế áp vào -0,75 V và -0,65 V tương ứng

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. E. Lindner, Klara Toth and E. Pungor. Pure & Appl. Chem., Vol. 58(3), 469 - 479 (1986).
2. Christopher M.A. Brett, Ana Maria Oliveira Brett. Electrochemistry: Principles, Methods and Application, 1993
3. Đặng Thị Tố Nữ, Vũ Thị Thu Hà, Vũ Phúc Hoàng, Phan Thị Ngọc Mai, Lê Quốc Hùng. Tạp chí Hóa học, Vol. 47(5A), 247 - 252 (2009).
4. Vũ Thị Thu Hà, Đặng Thị Tố Nữ (2010). 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 (chờ in).
5. Ching-Chou Wu, Tomoyuki Yasukawa, Hitoshi Shiku, Tomokazu Matsue. Sensors and Actuators B, 110, 342 - 349 (2005).
6. M. Sosna, G. Denuault, R. W. Pascal, R. D. Prien, M. Mowlem. Sens. Actuators B, Chem., 123, 344 (2007).
7. H. Suzuki, H. Ozawa, S. Sasaki, I. Karube. Sens. Actuators B, 54, 140 - 146 (1998).
8. H. Suzuki, T. Hirakawa, S. Sasaki, I. Karube. Anal. Chim. Acta, 405, 57 - 65 (2000).
9. H. Suzuki, H. Arakawa, I. Karube. Biosens. Bioelectron., 16, 725 - 733 (2001).
10. H. Suzuki, T. Hirakawa, I. Watanabe, Y. Kikuchi. Anal. Chim. Acta, 431, 249 - 259 (2001).

