



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0031678

(51)⁷ G01J 3/44 (13) B

(21) 1-2019-04932

(22) 09/09/2019

(45) 25/04/2022 409

(43) 25/11/2019 380A

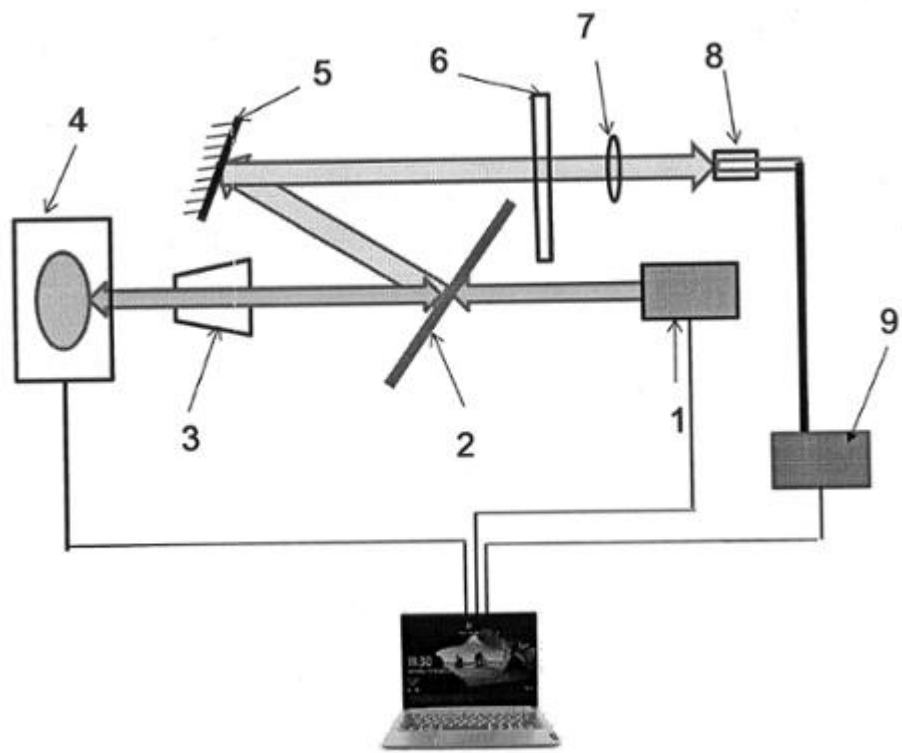
(73) Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)

Nhà 2H, Trung tâm Điện tử Lượng tử, số 18 Hoàng Quốc Việt, phường Nghĩa Đô, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Nghiêm Thị Hà Liên (VN); Nguyễn Minh Huệ (VN); Đỗ Quang Hòa (VN); Nguyễn Trọng Nghĩa (VN).

(54) MÁY ĐO QUANG PHỔ TÁN XẠ RAMAN CÓ BỘ MANG MẪU DỊCH CHUYỂN NGẪU NHIÊN

(57) Sáng chế đề cập đến thiết kế và chế tạo một máy đo quang phổ tán xạ Raman theo phương pháp đồng trục ngược có thiết bị mang mẫu chuyển dịch cơ học theo tần số tùy ý cho phép hạn chế sự phá hủy mẫu đo do nhiệt độ và nâng cao độ hữu ích của phép đo. Sáng chế bao gồm hệ chiếu sáng bằng nguồn laze đơn sắc cao (1) hội tụ vào bề mặt mẫu được cố định trên giá đỡ (4). Giá đỡ (4) bao gồm hai khối (10) và (16) chuyển động vuông góc với nhau được định vị ngẫu nhiên bằng hai mô tơ bước điều khiển theo chương trình. Chùm sáng tán xạ Raman từ mẫu phân tích được thu nhận đồng trục qua gương lọc băng hẹp (2), gương phản xạ toàn phần (5) được hội tụ vào đầu thu (8) đưa vào hệ phân tách phổ (9) kết nối với máy tính. Độ phân giải tín hiệu tán xạ Raman tăng gần gấp 03 lần so với trạng thái tĩnh trong khi mẫu đo không bị phá hủy hoặc cháy nổ.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực cơ khí, điện tử. Cụ thể, sáng chế đề cập đến máy đo quang phổ tán xạ Raman tích hợp có bộ mang mẫu dịch chuyển ngẫu nhiên. Máy đo quang phổ tán xạ Raman cầm tay/ xách tay tuy tiện lợi nhưng do có đầu thu có độ nhạy thấp nên thường phải sử dụng những nguồn laze có cường độ cỡ hàng trăm mW. Nhiệt sinh ra tại điểm hội tụ của laze kích tán xạ Raman này có thể gây phá hủy mẫu, đặc biệt là đối với các vật liệu dễ cháy nổ.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Để xác định được thành phần chất có trong một đối tượng mẫu, người ta cần đến các phương pháp, kỹ thuật khác nhau. Phép đo quang phổ Raman là một trong các kỹ thuật xác định thành phần của mẫu mà không cần tiếp xúc với đối tượng xác định đã được phát minh và ứng dụng từ nhiều năm trước. Mặc dù đây là một phương pháp khá cổ điển, nhưng các sáng chế nhằm phát triển kỹ thuật này vẫn đang được thực hiện. Nguyên lý chung của kỹ thuật là: mẫu phân tích được chiếu sáng bằng một chùm laze. Do tương tác trao đổi năng lượng giữa chùm laze kích thích với các phân tử cần xác định, bước sóng của một phần chùm sáng kích thích bị thay đổi. Chùm sáng hỗn hợp của cả bức xạ laze và bức xạ sau khi tương tác với mẫu được thu gom bằng một thấu kính đưa tới một máy quang phổ. Các bước sóng gần với bước sóng của laze (ví dụ như do tán xạ đàn hồi Rayleigh) sẽ được lọc bằng một tấm lọc băng hẹp để tránh bức xạ laze tới đầu thu máy quang phổ. Một vấn đề cần quan tâm đến khi xây dựng hệ máy là thông lượng bức xạ của tán xạ Raman rất yếu do đó chỉ cần thông lượng nhỏ của bức xạ laze truyền đến đầu thu tín hiệu đã gây nhiễu đáng kể cho phép đo. Mặt khác nữa, để nâng cao độ nhạy và cường độ của tín hiệu Raman, thông thường chùm laze kích thích được hội tụ vào một điểm có kích thước khoảng vài chục micro-mét. Điều đó có thể sẽ dẫn tới hiện tượng phá hủy mẫu hoặc cháy, nổ do sự tăng nhiệt tức thời.

Một hệ đo quang phổ Raman cầm tay theo sáng chế US 7,505,128B2 đã thiết kế một cơ cấu nhỏ gọn tích hợp trên một đế mạch. Với một bộ luân chuyển mẫu trong một chu trình ánh sáng kích thích và ánh sáng tán xạ Raman, thiết bị có thể tăng chiều dài thể tích mẫu được kích thích nhằm mục đích tăng độ nhạy phép đo. Hệ chỉ cho phép đo mẫu lỏng mà không thể sử dụng cho đối tượng mẫu rắn. Với cấu tạo của cơ cấu mang mẫu được đề xuất, hệ đo quang phổ Raman

cầm tay này nói chung là không loại bỏ được vấn đề gây phá hủy mẫu do sự tăng nhiệt tức thời, hoặc nhiệt độ cao khi hội tụ nguồn laze kích thích.

Sáng chế US 2005/0248758 A1 thể hiện một máy quang phổ Raman đầy đủ với bộ phận chiếu sáng kích thích bằng laze và một hệ thu tín hiệu được xây dựng dựa trên cấu tạo của một kính hiển vi quang học. Điểm bảo hộ trong sáng chế này là một hệ đo phổ Raman cầm tay và để bàn có nguyên lý tương tự như hệ đo phổ Raman hiện nay khá phổ biến trên thị trường. Điểm khác biệt trong sáng chế là bố trí một hệ quang bên ngoài như kính hiển vi kèm theo một ống ngắm kiểu hiển ảnh xa hoặc thấu kính của một máy ảnh. Một sự khác biệt nữa của sáng chế này là đưa ra một giải pháp hiệu chỉnh tín hiệu phổ Raman bằng cách loại bỏ phổ huỳnh quang nền của mẫu phân tích. Những thể hiện này nhằm nâng cao đặc tính linh động và độ chính xác của phép phân tích phổ Raman đối với các đối tượng mẫu thông thường mà không đề cập đến giải pháp cho các mẫu dễ cháy, nổ khi chùm laze kích thích có mật độ năng lượng cao.

Sáng chế US 2007/0279627 A1 thể hiện một hệ quang phổ Raman sử dụng nguồn laze liên tục công suất cao tại bước sóng ~ 785 nm với một đầu thu được làm lạnh sâu nhằm giảm thiểu nhiễu tối của đầu thu qua đó tăng chất lượng và độ nhạy của thiết bị. Cấu hình của hệ máy sử dụng vật kính hội tụ ánh sáng kích thích lên mẫu và thu nhận ánh sáng tán xạ từ mẫu bằng dây dẫn quang đưa vào máy quang phổ. Hệ thống này được tích hợp dưới dạng một dụng cụ cầm tay gọn nhỏ. Song vấn đề hạn chế sự phá hủy, cháy, nổ mẫu khi hội tụ nguồn sáng năng lượng cao cũng không được đề cập đến trong sáng chế này.

Trong khoảng 10 năm trở lại đây, có rất nhiều sáng chế liên quan đến thiết kế, chế tạo máy quang phổ Raman với các chi tiết phù hợp với các ứng dụng khác nhau như: thiết bị đo Raman trường gần (bằng bảo hộ số CN 101082585A cấp năm 2007); phát triển máy quang phổ Raman cho việc xác định mặt phân cách giữa khí – lỏng (US 6734963B2); máy quang phổ Raman vùng quét rộng để phân tích định lượng vết phân tử hữu cơ (US8111394 năm 2012)... Hầu hết các sáng chế đều nhằm vào mục đích nâng cao độ nhạy và đưa vào những ứng dụng thực tế nhưng một yếu tố quan trọng là đảm bảo tính đại diện của mẫu và chống phá hủy, cháy mẫu cho các đối tượng cụ thể (như phân tích thuốc nổ, các vật liệu dễ cháy) chưa được thể hiện trong các sáng chế này.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Để đạt được mục đích xây dựng một hệ đo phổ Raman có độ nhạy cao và ngăn chặn sự cháy nổ mẫu đo, sáng chế đề xuất đến máy đo quang phổ tán xạ Raman tích hợp có bộ mang mẫu dịch chuyển ngẫu nhiên. Phổ tán xạ Raman

mang thông tin về cách sắp xếp, liên kết của các nguyên tử trong cấu tạo phân tử do đây là một phương pháp xác định phổ dao động của các nguyên tử trong cấu trúc phân tử. Các thông tin này là riêng biệt đối với mỗi loại phân tử khác nhau do đó cho phép ta phân biệt được các loại vật liệu khác nhau. Phổ hồng ngoại (IR/FTIR) cũng là phương pháp phổ dao động và cũng cung cấp cho chúng ta thông tin để phân biệt được các phân tử tuy nhiên phổ hồng ngoại phụ thuộc nhiều hơn vào kích thước mẫu, bản chất bề mặt nên nhiều hơn so với phổ tán xạ Raman. Độ dày của mẫu, độ phản xạ và độ nhám bề mặt mẫu có thể ảnh hưởng tới vị trí, cũng như cường độ của các đỉnh phổ hồng ngoại.

Điểm khác biệt của sáng chế là máy đo Raman được tích hợp bộ mang mẫu 4 có cơ cấu điều khiển vị trí mẫu dịch chuyển liên tục trong quá trình đo quang phổ, tức là thay đổi vị trí điểm hội tụ của chùm laze kích thích trên mẫu hạn chế sự sinh ra nhiệt tích lũy gây phá hủy mẫu.

Mục đích chính của sáng chế là đề xuất một hệ máy quang phổ Raman được xây dựng dựa trên nguyên lý thu phổ đồng trục có bàn mang mẫu được dịch chuyển theo tần số ngẫu nhiên có thể kiểm soát được. Với cơ cấu mang mẫu như sáng chế đề xuất, các hiện tượng phá hủy mẫu do cháy, nổ hoặc làm thay đổi cấu trúc phân tử mẫu sẽ được loại bỏ và diện tích mẫu được phân tích lớn hơn so với các giải pháp mà các sáng chế đã công bố chưa được thể hiện.

Mục đích khác của sáng chế là xây dựng thiết bị xách tay phục vụ công tác nhận biết hóa chất, vật liệu nói chung và vật liệu nổ tại hiện trường.

Máy đo phổ tán xạ Raman có tích hợp thêm thiết bị mang mẫu dịch chuyển cơ học theo tần số ngẫu nhiên cho phép hạn chế sự phá hủy mẫu này, đồng thời giúp nâng cao chất lượng tín hiệu phổ tán xạ Raman các chất dễ cháy nổ bởi chong chấp tín hiệu trung bình trên diện tích mẫu lớn (2x2 mm) thay vì chỉ tại một điểm hội tụ nhỏ (~50 um) của tia laze, và tăng độ phân giải phổ qua đó nâng cao độ nhạy và độ chính xác của phép đo.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Hình 1 là hình vẽ thể hiện cấu hình nguyên lý của máy đo quang phổ tán xạ Raman sử dụng nguồn sáng kích thích là laze bán dẫn

Hình 2 là hình vẽ thể hiện cấu tạo và hoạt động của bàn mang mẫu

Hình 3 là hình vẽ thể hiện mặt sau của bàn mang mẫu với cơ cấu điều chỉnh vị trí lấy mẫu đo

Hình 4 là hình vẽ thể hiện kết quả đo một số mẫu cho hai trường hợp: khi bàn mang mẫu đứng yên và khi bàn dịch chuyển ngẫu nhiên cho mẫu thuốc nổ đen (hình 4a) và chất màu Rh6G (hình 4b).

Mô tả chi tiết sáng chế

Cấu trúc của hệ máy đo Raman như được trình bày trên hình 1.

Chùm sáng laze 1 đi qua gương lọc phổ băng hẹp 2 cho bước sóng của laze truyền qua gần như hoàn toàn và phản xạ các bước sóng khác bước sóng laze. Sau đó chùm sáng laze được hội tụ trên mặt mẫu được đặt trên bàn mang mẫu 4. Chùm tán xạ Raman được thu về theo hướng ngược lại với chùm ánh sáng kích thích chuẩn trực thành một chùm song song do điểm kích thích và điểm đo cùng trên mặt phẳng tiêu của thấu kính vật kính 3. Sau khi phản xạ qua gương lọc quang phổ băng dài 2, chùm sáng tán xạ Raman được hội tụ vào đầu dây dẫn quang bằng thấu kính 7 và được dẫn đến thiết bị phân tích phổ 9. Thiết bị phân tích phổ 9 và vị trí mẫu phân tích trên bàn 4 được kết nối với máy tính thông qua các cổng giao tiếp được điều khiển bằng một chương trình số hóa. Gương 5 và tấm lọc phổ 6 được đặt trên đường truyền của chùm ánh sáng do tán xạ Raman để chuyển hướng và lọc sạch bước sóng kích thích còn trộn lẫn trong chùm sáng thu nhận.

Giá mang mẫu 4 di động có điều khiển theo hai chiều được trình bày trong hình 2. Bộ giá mang mẫu 4 vừa có tác dụng xác định phổ Raman tại vị trí ngẫu nhiên cho giá trị đo có độ chính xác cao đồng thời vừa có tác dụng loại trừ sự tích tụ nhiệt vượt quá ngưỡng gây cháy, nổ.

Mẫu cần đo chứa trong ống đo (đối với mẫu lỏng) hoặc trải trên các tấm đế (đối với mẫu rắn) được đặt trong hốc 11 có kích thước 1 x 1 cm với các chi tiết kẹp giữ để cố định trên giá mang mẫu 10 đặt bên trong giá đỡ 16. Giá mang mẫu 10 và 16 được đặt trên hai cặp thanh trượt 17 và 18 có độ bóng cao (tam giác 10) có thể trượt trên hai cặp ổ đỡ 19 và 20. Hệ mang mẫu được dịch chuyển một cách tùy ý do điều khiển bằng hai mô tơ bước 12 (theo hướng trục X) và 13 (theo hướng trục Y). Đầu trục mô tơ bước được tạo thành ren có bước tiến 15 micro-mét/1 vòng đẩy hai vòng đỡ 14.1 và 14.2 di chuyển bàn mang mẫu. Để đảm bảo không có sai lệch về vị trí trong quá trình lắc mẫu, chốt đẩy tỳ lên hai vòng đỡ 14.1 và 14.2 liên tục chạm vào giá dịch chuyển được kéo giữ bằng một lò xo kéo 21 và 22. Cơ cấu này đảm bảo chuyển dịch mẫu tức thời và chính xác tới vị trí mong muốn. Mô tơ bước 12 và 13 được điều khiển bằng phần mềm nhúng trong bộ vi xử lý hoặc kết nối với máy tính đồng bộ với quá trình ghi nhận tín hiệu phổ Raman. Chương trình điều khiển được viết trên mã nguồn mở

có thể chọn chế độ phù hợp với yêu cầu đo như chọn vị trí ngẫu nhiên hoặc chọn vị trí đã định. Điểm khác biệt này cho phép ghi nhận tín hiệu Raman trung bình trên bề mặt mẫu. Một ưu điểm khác là hạn chế được hiện tượng cháy, nổ, phá hủy mẫu trong quá trình đo. Điều này được giải thích như sau: khi một laze đơn mode (có độ đơn sắc cao) được sử dụng làm nguồn kích thích phổ tán xạ Raman, mật độ năng lượng tại điểm đo tăng lên tỷ lệ nghịch với hàm mũ của diện tích chiếu sáng dẫn đến quá trình đốt nóng mẫu đo tức thời tại vị trí chiếu sáng. Các thí nghiệm cho thấy tốc độ tăng nhiệt đạt giá trị $280^{\circ}\text{C}/\text{ms}$. Bằng cách dịch chuyển liên tục bàn mang mẫu, các vị trí đo trước đó có đủ thời gian phân tán nhiệt độ do năng lượng quang – nhiệt khi bị chiếu sáng được phân tán làm giảm nguy cơ cháy, nổ và phá hủy mẫu.

Kết quả đo trên hình 4 thể hiện hiệu quả của sáng chế. Hình 4a là phổ Raman của thuốc nổ đen thu được khi có dịch mẫu ngẫu nhiên (đường liền nét) và khi không dịch mẫu thuốc nổ đen bị cháy đồng thời phổ Raman không xuất hiện các đỉnh phổ đặc trưng (đường đứt nét). Hình 4b biểu diễn phổ Raman của phân tử Rh6G khi không dịch mẫu, độ rộng vạch phổ lớn dẫn tới độ phân giải phổ kém do nhiệt độ cao tại điểm hội tụ laze (đường liền nét) trong khi phổ Raman là các vạch phổ tách biệt rõ nét trong điều kiện dịch mẫu ngẫu nhiên (đường đứt nét).

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Máy đo quang phổ tán xạ Raman có bộ mang mẫu dịch chuyển ngẫu nhiên được điều khiển bằng phần mềm nhúng hoặc kết nối máy tính bao gồm:

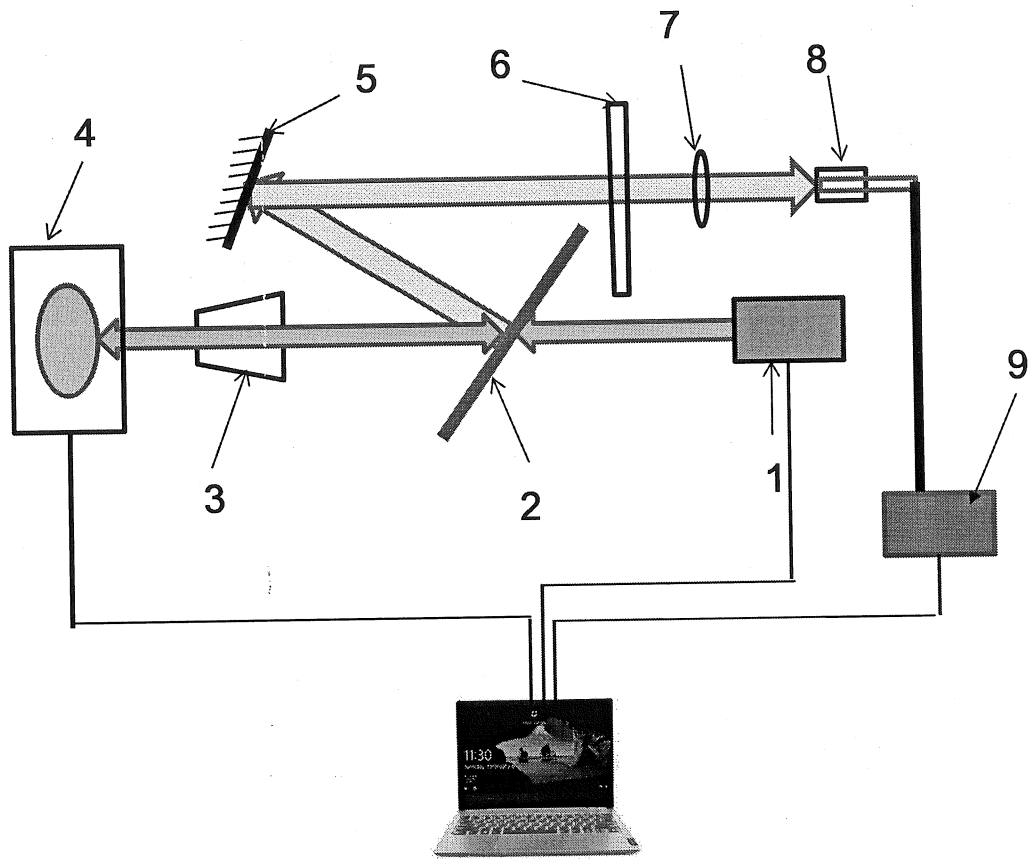
một laze bán dẫn có độ đơn sắc cao (1) đi qua một tấm lọc sáng băng hẹp mạ điện môi một mặt (2) chỉ cho bước sóng ánh sáng laze đi qua và phản xạ toàn bộ các bước sóng khác được hội tụ bằng vật kính (3) lên bề mặt mẫu đo đặt trên bàn mang mẫu (4);

ánh sáng tán xạ Raman từ mẫu đặt trên bàn mang mẫu (4) có cơ cấu điều khiển vị trí và tốc độ được thu nhận đồng trục với chùm sáng kích thích sau khi lọc loại bỏ bước sóng kích thích lần thứ hai bằng tấm lọc phản xạ bước sóng kích thích (7) sẽ được hội tụ vào đầu dây cáp quang (8) và dẫn vào hệ đo quang phổ (9);

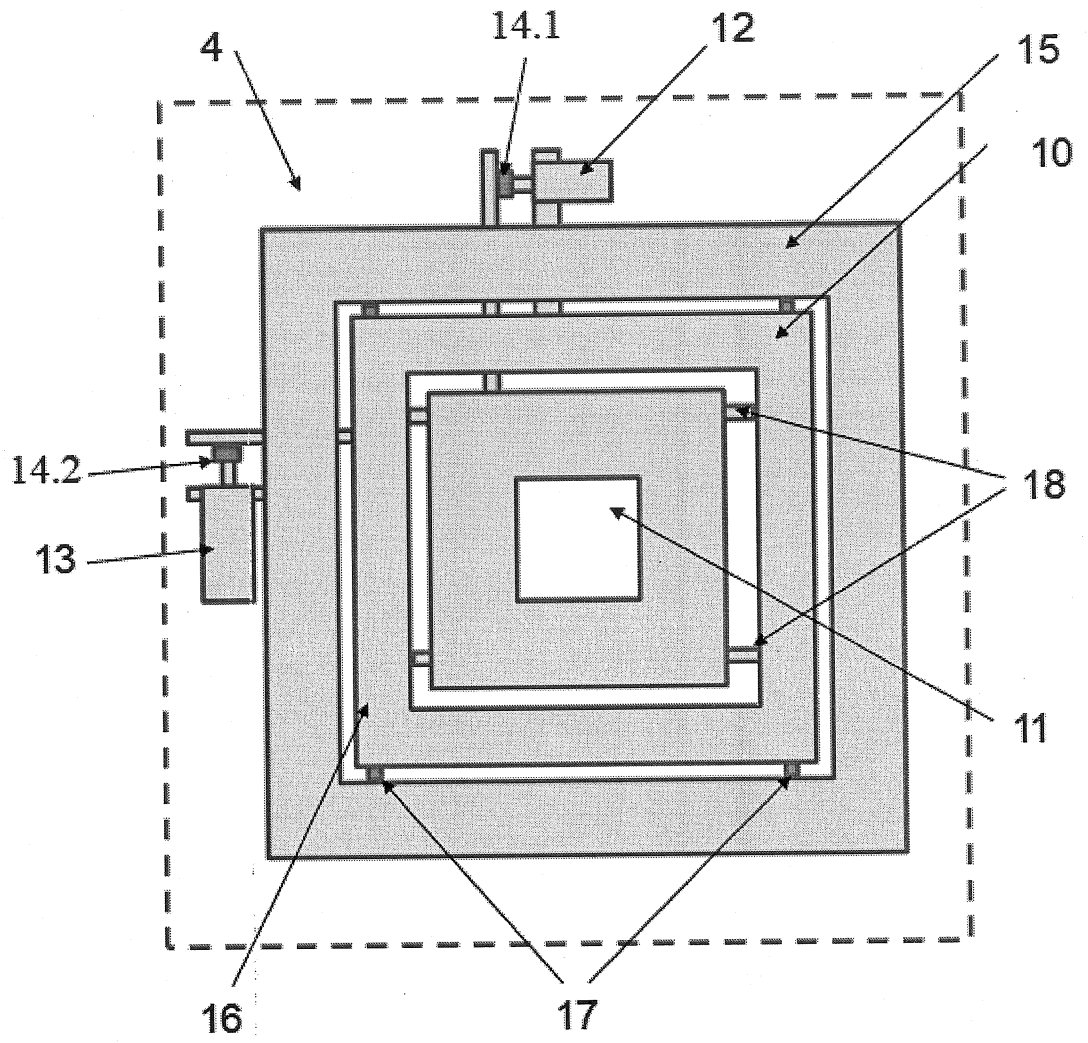
bàn mang mẫu (4) nêu trên được cấu tạo bởi hai khối chuyển động (10) và (16) theo hai phương vuông góc được điều khiển bằng hai mô tơ bước (12) và (13) theo chương trình của phần mềm điều khiển để khiến cho vị trí mẫu dịch chuyển liên tục và theo tần số ngẫu nhiên để cho phép lấy kết quả đo trung bình trên toàn mặt mẫu hoặc diện tích mẫu cần đo;

hai mô tơ bước (12) và (13) là các micrô-mô tơ đầu trục được ren mịn có bước ren 15 micrô-mét/1 vòng đầy hai vòng đỡ (14.1) và (14.2) luôn luôn áp sát vào bàn di chuyển (16) và (10) tương ứng;

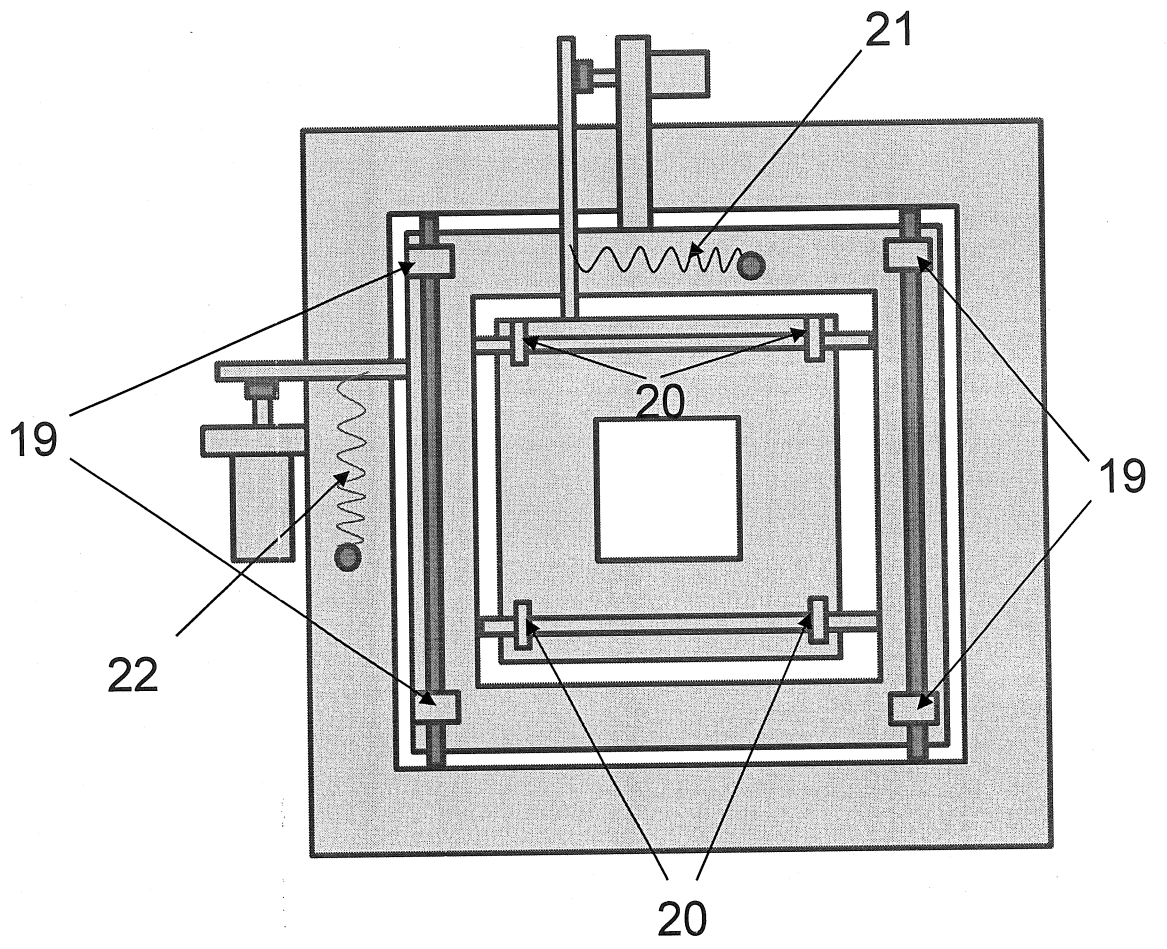
phần mềm điều khiển mô tơ bước được viết bằng ngôn ngữ mở có thể lựa chọn các thông số kích thước vùng đo và bề mặt mẫu được chiếu sáng ngẫu nhiên.



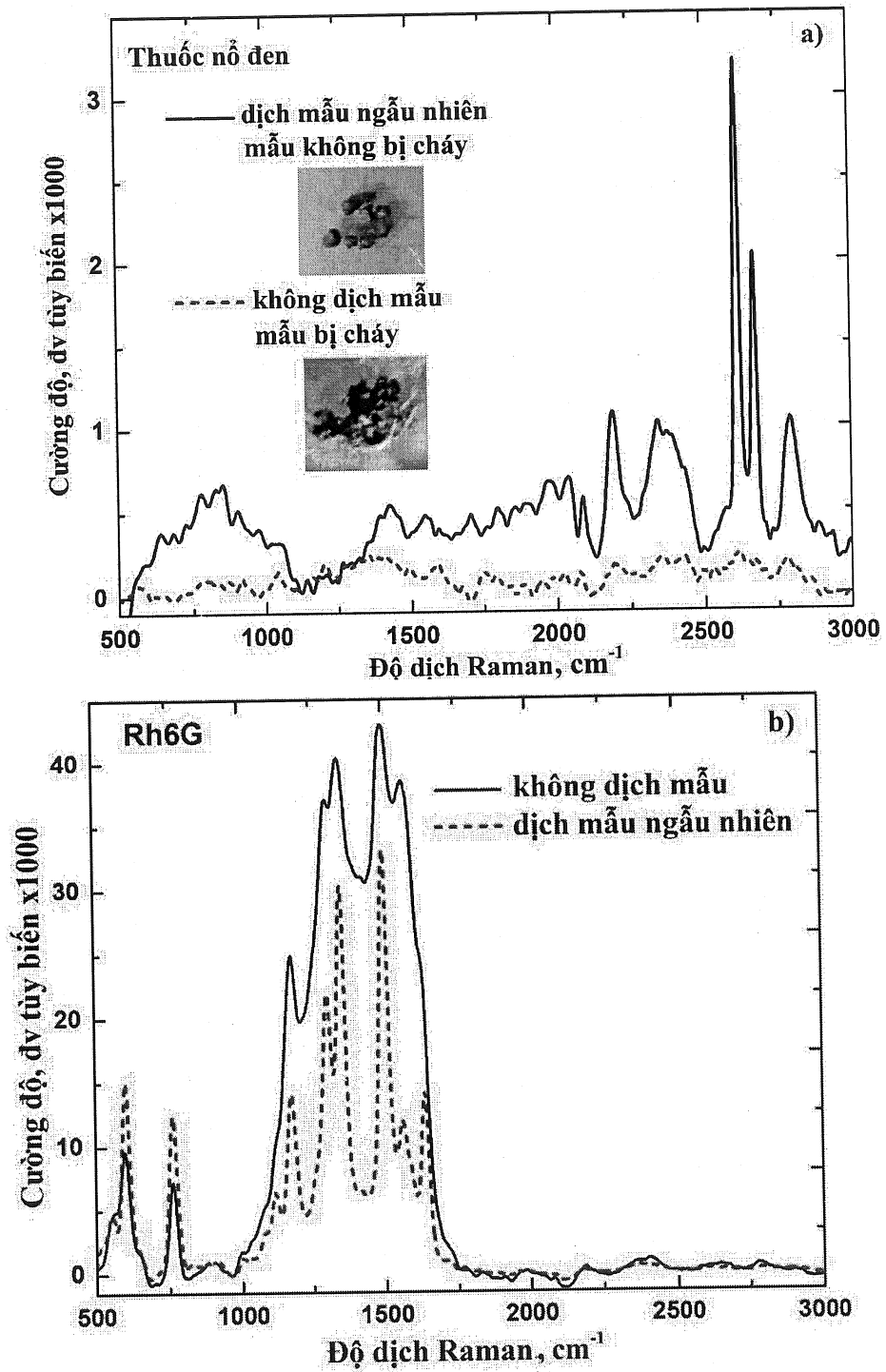
Hình 1.



Hình 2.



Hình 3



Hình 4