



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

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



1-0036575

(51)⁷ G01N 27/26; H01M 4/137; G01R 19/00 (13) B

(21) 1-2015-03324

(22) 10/09/2015

(45) 25/08/2023 425

(43) 27/03/2017 348A

(73) Viện Công nghệ Nano - Đại học quốc gia thành phố Hồ Chí Minh (VN)
Khu phố 6, phường Linh Trung, quận Thủ Đức, thành phố Hồ Chí Minh

(72) Đoàn Đức Chánh Tín (VN); Đặng Mậu Chiến (VN); Nguyễn Vĩnh Sơn Tùng (VN);
Lê Nguyên Ngân (VN).

(54) PHƯƠNG PHÁP ĐO NỒNG ĐỘ OXY HÒA TAN BẰNG CÁCH SỬ DỤNG ĐIỆN CỰC PHỦ MÀNG MỎNG POLYME DẪN ĐIỆN

(57) Sáng chế đề cập phương pháp đo nồng độ oxy hòa tan bằng cách sử dụng điện cực được phủ màng mỏng polyme dẫn điện trong phép đo quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry), cụ thể là điện cực bạch kim được phủ màng mỏng polyme dẫn điện LEB-PANI đóng vai trò là điện cực làm việc và điện thế áp vào 2 điện cực làm việc và điện cực đối (cả 2 điện cực cùng nằm trên 1 chip) thay đổi để làm phân cực 2 điện cực và sinh ra một dòng điện; các phân tử oxy hòa tan trong dung dịch/ mẫu nước bị khử ở cực âm tạo thành điện tích di chuyển từ cực âm đến cực dương; càng nhiều oxy hòa tan trong dung dịch/ mẫu nước thì cường độ dòng điện sinh ra càng lớn; và việc xác định nồng độ oxy hòa tan dựa vào giá trị cường độ dòng điện đỉnh khử ở điện thế -0,03 V trong kết quả đo quét thế vòng tuần hoàn thông qua đường cong hiệu chỉnh.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực công nghệ hóa sinh và vi điện tử, cụ thể là đề cập đến phương pháp đo nồng độ oxy hòa tan bằng cách sử dụng chip điện cực được phủ màng mỏng polyme dẫn điện.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Để đo nồng độ oxy hòa tan, từ trước đến nay người ta đo bằng ba phương pháp: so màu, đo quang và đo điện hóa.

Phương pháp so màu sử dụng bột nhuộm và thuốc thử Rhodazine D. Khi thuốc thử phản ứng oxy hóa và thay đổi màu sắc và phản ứng với oxy, mức độ thay đổi màu sắc sẽ tỉ lệ với nồng độ oxy. Tuy nhiên, phương pháp so màu có độ chính xác không cao, một vài chất có tính oxy hóa cao như Cl_2 , Fe^{3+} , polysunfit (polysulfide), hydroquinon (hydroquinone) / denzenquinon (denzenquinone), bo (B) và oxy già (hydro peroxit) có thể gây nhiễu. Ngoài ra, màu sắc và độ đục mẫu đo cũng có thể ảnh hưởng đến độ chính xác của phép đo;

Phương pháp đo quang dựa vào thời gian sống và cường độ phát quang của chất quang hóa, trên nguyên lý oxy hòa tan làm suy giảm cả thời gian sống và cường độ phát quang của chất phát quang hóa, do đó thời gian sống và cường độ phát quang tỷ lệ nghịch với lượng oxy hòa tan. Phương pháp đo dựa vào cường độ phát quang cần hiệu chuẩn thường xuyên hơn, đặc biệt ở nồng độ oxy bằng 0. Ưu điểm của phương pháp này là dựa vào thời gian sống của chất quang hóa cho tín hiệu ổn định hơn trong thời gian dài, nhưng có hạn chế là sử dụng thiết bị đo phức tạp và đắt tiền;

Phương pháp điện hóa chia thành 2 loại: cực phổ (polarographic) và điện ganvanic (galvanic), có điểm chung là cấu tạo gồm một cực âm (cathode) và một cực dương (anode) được ngăn cách nhau bằng màng lọc thẩm thấu trong dung dịch điện giải; các phân tử oxy hòa tan khuếch tán qua màng lọc đến cảm biến ở

một tốc độ tỷ lệ với độ chênh lệch áp suất qua nó; các phân tử oxy sau đó bị khử ở cực âm tạo thành tín hiệu điện di chuyển từ cực âm đến cực dương. Cảm biến cực phổ cần một điện thế không đổi áp vào cực âm (điện cực âm bằng vàng) và cực dương (điện cực dương bằng bạc) để làm phân cực 2 điện cực và sinh ra một dòng điện; càng nhiều oxy đi vào cảm biến thì cường độ dòng điện sinh ra càng lớn. Ngược lại 2 điện cực của điện ganvanic (điện cực âm bằng vàng hoặc niken, điện cực dương bằng kẽm) sẽ tự phân cực mà không cần 1 điện thế áp vào. Cả 2 cách đo đều phụ thuộc nhiều vào quá trình khuếch tán của oxy qua màng lọc. Cảm biến ganvanic có tuổi thọ khá thấp (khoảng 6 tháng) do điện cực dương liên tục bị tiêu thụ trong suốt quá trình đo ngay cả khi thiết bị đã được tắt. Phương pháp cực phổ có tuổi thọ cao hơn phương pháp ganvanic (khoảng 1 năm) nhưng đối với phương pháp này thì cần phải áp hiệu điện thế ngoài vào và cần thời gian làm nóng dung dịch điện ly.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp đo nồng độ oxy hòa tan trong nước có thể khắc phục được các nhược điểm của các phương pháp đã biết, phương pháp này đặc biệt thích hợp để đo oxy hòa tan trong các đầm, ao nuôi tôm cá.

Để thực hiện mục đích này, sáng chế đề xuất phương pháp đo nồng độ oxy hòa tan bằng cách sử dụng điện cực được phủ màng mỏng polyme dẫn điện, cụ thể là đo điện hóa quét thế vòng tuần hoàn dùng điện cực bạch kim (platin) được phủ polyme dẫn điện nhúng trực tiếp vào nước để đo nồng độ oxy mà không cần màng lọc. Bằng cách này, sáng chế giảm thiểu được thời gian đo và giảm thời gian khuếch tán oxy qua màng lọc. Phương pháp đo này cũng tương tự như phương pháp đo cực phổ, nhưng khác biệt ở chỗ điện cực làm việc được phủ lớp polyme dẫn điện và điện thế áp vào 2 điện cực làm việc và điện cực đối thay đổi để làm phân cực 2 điện cực và sinh ra một dòng điện. Các phân tử oxy hòa tan trong dung dịch điện ly bị khử ở cực âm tạo thành điện tích di chuyển từ cực âm đến cực dương. Càng nhiều oxy hòa tan trong dung dịch thì cường độ dòng điện sinh ra càng lớn. Các bước đo được thực hiện như sau:

Bước 1: Lấy mẫu nước có nồng độ oxy hòa tan cần đo (có thể tích 40 ml) cho vào bình đựng;

Bước 2: Gắn chip gồm 1 điện cực bạch kim được phủ polyme dẫn điện polyanilin đóng vai trò điện cực làm việc (working electrode) và 1 điện cực đối (counter electrode) cũng bằng bạch kim (2 điện cực làm việc và điện cực đối nằm trên cùng 1 chip) và 1 điện cực tham chiếu (reference electrode) bạc/ bạc clorua vào thiết bị đo điện hóa, sau đó nhúng các điện cực vào bình đựng mẫu nước cần đo;

Bước 3: Thiết lập phép đo cho thiết bị đo điện hóa: chọn “Quét thế vòng tuần hoàn” (cyclic voltammetry - CV), nguồn điện một chiều được cấp vào với điện thế quét từ -0,6 V đến 1,1 V và tốc độ quét thế 50 mV/giây, thời gian đo là khoảng 1 phút, nhiệt độ phòng khi đo vào khoảng 28°C - 30°C; trong quá trình quét thế vòng tuần hoàn, thiết bị đo điện hóa sẽ ghi nhận sự thay đổi cường độ dòng điện sinh ra do các phản ứng trên bề mặt điện cực và dung dịch điện ly theo sự biến đổi của điện thế áp lên điện cực;

Bước 4: Từ kết quả đo quét thế vòng tuần hoàn, xác định cường độ dòng điện ở đỉnh khử tương ứng với điện thế -0,03 V. Từ đồ thị tương quan (đường cong hiệu chuẩn) giữa nồng độ oxy và cường độ dòng đỉnh khử của chip điện cực bạch kim được phủ polyme dẫn điện polyanilin, xác định nồng độ oxy hòa tan; khi đo một dung dịch với nồng độ oxy hòa tan bất kỳ trong khoảng từ 1,5 ppm đến 26 ppm, sẽ xác định được nồng độ oxy hòa tan dựa vào giá trị cường độ dòng điện đỉnh khử ở điện thế -0,03 V thông qua đường cong hiệu chuẩn.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1: Quy trình đo nồng độ oxy hòa tan bằng cách sử dụng điện cực phủ màng mỏng polyme dẫn điện.

Mô tả chi tiết sáng chế

Như đã trình bày ở phần bản chất kỹ thuật, phương pháp đo nồng độ oxy hòa tan bằng cách sử dụng điện cực được phủ màng mỏng polyme dẫn điện, cụ thể là điện cực được phủ lớp polyme dẫn điện đóng vai trò là điện cực làm việc

(working electrode) và điện thế áp vào 2 điện cực làm việc và điện cực đối thay đổi để làm phân cực 2 điện cực này và sinh ra một dòng điện; các phân tử oxy hòa tan trong dung dịch điện ly bị khử ở cực âm tạo thành điện tích di chuyển từ cực âm đến cực dương; càng nhiều oxy hòa tan trong dung dịch thì cường độ dòng điện sinh ra càng lớn và các bước đo được thực hiện như sau:

Bước 1: Lấy mẫu nước có nồng độ oxy hòa tan cần đo (có thể tích 40 ml) từ đầm, ao nuôi tôm cho vào bình đựng bằng thủy tinh hoặc nhựa;

Bước 2: Gắn chip gồm 1 điện cực bạch kim được phủ polyme dẫn điện polyanilin dạng bazơ leuco emeraldin (LEB-PANI: leucoemeraldine base polyaniline) đóng vai trò điện cực làm việc (working electrode) và 1 điện cực đối (counter electrode) cũng bằng bạch kim (cả 2 điện cực làm việc và điện cực đối nằm trên cùng 1 chip) và 1 điện cực tham chiếu (reference electrode) bạc/ bạc clorua vào 3 kẹp điện cực của thiết bị đo điện hóa. Sau đó nhúng các điện cực này vào bình đựng mẫu nước cần đo sao cho phần vật liệu polyme dẫn điện trên điện cực nằm trong dung dịch;

Bước 3: Thiết lập phép đo cho thiết bị đo điện hóa PGSTAT 302N (Metrohm, hãng sản xuất Autolab, Hà Lan) bằng cách chọn trên phần mềm điều khiển “Quét thế vòng tuần hoàn” (cyclic voltammetry - CV), điện thế một chiều quét từ -0,6 V đến 1,1 V với chọn tốc độ quét thế 50 mV/ giây, thời gian đo là khoảng 1 phút, nhiệt độ phòng khi đo vào khoảng 28°C - 30°C. Trong quá trình quét thế vòng tuần hoàn, thiết bị đo điện hóa sẽ đo/ ghi nhận sự thay đổi cường độ dòng điện sinh ra do các phản ứng trên bề mặt điện cực và dung dịch điện ly theo sự biến đổi của điện thế áp lên các điện cực;

Bước 4: Qua kết quả đo quét thế vòng tuần hoàn của thiết bị điện hóa nêu trên có thể thấy rằng khi đạt điện thế -0,03 V thì có sự xuất hiện của đỉnh khử (peak cathode) tương ứng với phản ứng khử oxy. Từ giản đồ đo quét thế vòng tuần hoàn, có thể xác định cường độ dòng điện ở đỉnh khử bằng cách xác định giá trị cường độ dòng điện tại điện thế -0,03 V (đỉnh phía bên tay trái hướng xuống dưới trong giản đồ quét thế vòng tuần hoàn). Từ đồ thị tương quan (đường cong

hiệu chuẩn) giữa nồng độ oxy hòa tan và cường độ dòng đỉnh khử của chip điện cực bạch kim được phủ polyme dẫn điện LEB-PANI, sẽ xác định được nồng độ oxy hòa tan của mẫu nước cần đo dựa vào giá trị cường độ dòng điện đỉnh khử ở điện thế $-0,03\text{ V}$ (đã xác định trong kết quả đo quét thế vòng tuần hoàn);

Khi nồng độ oxy hòa tan tăng lên ($1,48\text{ ppm} - 26\text{ ppm}$) thì cường độ dòng điện cũng tăng theo ($0,023\text{ mA} - 0,118\text{ mA}$). Sự thay đổi của cường độ dòng điện tăng tỷ lệ thuận với nồng độ của oxy có trong dung dịch và tuân theo hàm số “Exponential Decay 1”. Tuy nhiên, cường độ dòng điện sẽ thay đổi rõ rệt nhất trong khoảng nồng độ oxy hòa tan vào khoảng từ $3\text{ ppm} - 17,5\text{ ppm}$. Ở nồng độ 26 ppm tín hiệu của dòng điện thể hiện hiện tượng bão hòa (sự thay đổi không còn nhiều so với các nồng độ trước).

Hiệu quả đạt được của sáng chế

Tín hiệu đo được trong khoảng rộng có thể phát hiện từ vài micro Ampe đến vài trăm micro Ampe. Trong phương pháp đo này, điện cực được nhúng trực tiếp vào dung dịch cần đo nồng độ oxy mà không cần màng lọc nên giảm thiểu được thời gian đo mẫu nhờ giảm thời gian chờ đợi thiết bị ổn định (lắp chip điện cực và có thể đo ngay), giảm thời gian khuếch tán oxy qua màng lọc.

Các chip điện cực được thiết kế nhỏ gọn và tách rời với thiết bị đo vì vậy dễ dàng thay thế chip, không cần phải hiệu chỉnh và thuận lợi cho việc bảo trì thiết bị sau này.

Sáng chế sử dụng các chip điện cực được chế tạo bằng công nghệ màng mỏng và vi chế tạo (micromachining), nhiều chip điện cực được chế tạo trên 1 đế (wafer) nên chip có kích thước nhỏ, số lượng nhiều dẫn đến giá thành gia công thấp.

Màng mỏng polyme dẫn điện một mặt có khả năng nhạy với oxy, mặt khác giúp bảo vệ bề mặt điện cực bạch kim (Pt) và có thể loại bỏ dễ dàng để tái sử dụng chip, điều này giúp làm giảm tiêu hao nguyên liệu trong quá trình chế tạo chip điện cực, mang lại hiệu quả kinh tế cao.

Yêu cầu bảo hộ

1. Phương pháp đo nồng độ oxy hòa tan bằng cách sử dụng điện cực được phủ màng polyme dẫn điện đóng vai trò là điện cực làm việc (working electrode) và điện thế áp vào 2 điện cực làm việc và điện cực đối thay đổi để làm phân cực 2 điện cực và sinh ra một dòng điện; các bước đo được thực hiện như sau:

bước 1: lấy mẫu nước có nồng độ oxy hòa tan cần đo (có thể tích 40 ml) cho vào bình đựng;

bước 2: gắn chip gồm 1 điện cực bạch kim được phủ polyme dẫn điện LEB-PANI (leucoemeraldine base polyaniline) đóng vai trò điện cực làm việc (working electrode) và 1 điện cực đối (counter electrode) cũng bằng bạch kim (cả 2 điện cực làm việc và điện cực đối nằm trên cùng 1 chip) và 1 điện cực tham chiếu (reference electrode) bạc/ bạc clorua vào thiết bị đo điện hóa, sau đó nhúng các điện cực vào bình đựng mẫu nước cần đo;

bước 3: thiết lập phép đo cho thiết bị đo điện hóa là quét thế vòng tuần hoàn (cyclic voltammetry - CV), nguồn điện một chiều được cấp vào với điện thế quét từ -0,6 V đến 1,1 V và tốc độ quét thế 50 mV/ giây, thời gian đo là khoảng 1 phút, nhiệt độ phòng khi đo vào khoảng 28°C - 30°C; trong quá trình quét thế vòng tuần hoàn, thiết bị đo điện hóa sẽ đo sự thay đổi cường độ dòng điện sinh ra do các phản ứng trên bề mặt điện cực và dung dịch điện ly theo sự biến đổi của điện thế áp lên điện cực;

bước 4: từ kết quả đo quét thế vòng tuần hoàn, xác định cường độ dòng điện ở đỉnh khử bằng cách xác định cường độ dòng điện tại điện thế -0,03 V; từ đồ thị tương quan (đường cong hiệu chuẩn) giữa nồng độ oxy hòa tan và cường độ dòng điện đỉnh khử của chip điện cực bạch kim được phủ polyme dẫn điện LEB-PANI, xác định nồng độ oxy hòa tan dựa vào giá trị cường độ dòng điện đỉnh khử ở điện thế -0,03 V đã được xác định trong kết quả đo quét thế vòng tuần hoàn.

Hình 1: Quy trình đo nồng độ oxy hòa tan bằng cách sử dụng điện cực phủ màng mỏng polyme dẫn điện.

