Tạp chí Khoa học Đại học Huế: Khoa học Tự nhiên
Tập 132, Số 1C, 5–14, 2023

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

PHÁT TRIỂN ĐIỆN CỰC BIẾN TÍNH NANOCOMPOSIT Fe_3O_4@Au CẤU TRÚC XỐP VÀ ỨNG DỤNG XÁC ĐỊNH CHLORAMPHENICOL BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

Hồ Văn Minh Hải[1,2*], Đặng Xuân Tín[1], Lê Thị Hòa[1], Nguyễn Đức Vũ Quyên[1], Bùi Thị Hoàng Diễm[1], Nguyễn Thị Thảo Uyên[1], Võ Thế Kỳ[2] và Nguyễn Văn Cường[2], Nguyễn Ngọc Nghĩa[3]

[1] Khoa Hóa, Đại học Khoa học, Đại học Huế, Huế, Vietnam
[2] Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh, 12 Nguyễn Văn Bảo, Gò Vấp, Thành phố Hồ Chí Minh, Vietnam
[3] Trường Trung Học Phổ Thông A Lưới, Huyện A Lưới, Thừa Thiên Huế, Vietnam

* Tác giả liên hệ Hồ Văn Minh Hải <hvmhai@hueuni.edu.vn>
(*Ngày nhận bài: 15-12-2022; Ngày chấp nhận đăng: 18-05-2023*)

Tóm tắt. Bài báo này trình bày cách tổng hợp vật liệu Fe_3O_4 cấu trúc xốp bằng phương pháp thủy nhiệt. Kết quả cho thấy vật liệu Fe_3O_4 được hình thành từ các hạt nano sơ cấp dạng tấm, đồng thời sở hữu cấu trúc xốp và diện tích bề mặt riêng cao. Hơn nữa, bề mặt vật liệu Fe_3O_4 được pha tạp một cách đồng đều bởi các hạt nano Au với kích thước trung bình khoảng 10 nm tạo thành vật liệu nanocomposite Fe_3O_4@Au cấu trúc xốp. Vật liệu Fe_3O_4@Au tổng hợp thành công được sử dụng để phủ lên bề mặtđiện cực than thủy tinh (Fe_3O_4@Au-GCE). Sử dụng điện cực biến tính này để nghiên cứu cảm biến điện hóa đối với chất kháng sinh chloramphenicol. Kết quả cho thấy điện cực biến tính đề xuất có khả năng xác định chloramphenicol với khoảng tuyến tính, từ 2,00 đến 10,00 μM và giới hạn phát hiện thấp 0.17 μM.

Từ khóa: Fe_3O_4@Au; Porous microstructures; Electrochemical method; Chloramphenicol

Development of nanocomposite Fe_3O_4@Au modified electrode and application for chloramphenicol determination by electrochemical method

Ho Van Minh Hai[1,2*], Dang Xuan Tin[1], Le Thi Hoa[1], Nguyen Duc Vu Quyen[1], Bui Thi Hoang Diem[1], Nguyen Thi Thao Uyen[1], Vo The Ky[2] va Nguyen Van Cuong[2], Nguyen Ngoc Nghia[3]

[1] Department of Chemistry, University of Sciences, Hue University, 77 Nguyen Hue St, Hue city, Vietnam
[2] Industrial university of HCM city, 12 Nguyen Van Bao, Go Vap District, Ho Chi Minh City, Vietnam
[3] A Luoi High School, A Luoi District, Thua Thien Hue province, Vietnam

* Correspondence to Ho Van Minh Hai <hvmhai@hueuni.edu.vn>
(*Received: 15 December 2022; Accepted: 18 May 2023*)

Abstract. In this work, the Fe_3O_4 porous microstructures were synthesized by hydrothermal method. It was found that the Fe_3O_4 porous microstructure exhibited high specific surface area, were achieved by hierachically self-assemble from sheet-like nanoparticle subunits. Moreover, Au nanoparticles with an average size of 10 nm were decorated uniformly on the surface of Fe_3O_4 through simple chemical reduction method. Then the obtained Fe_3O_4@Au porous nanocomposite modified glassy carbon

Accepted paper

electrode were futher investigated electrochemical behavior toward choramphenicol (CAP). Results showed that the proposal sensor exhibited a linear range, from 2,00 to 10,00 μM and a low limit of detection of 0.17 μM.

Keywords: Fe_3O_4@Au; Porous microstructures; Electrochemical method; Chloramphenicol

1 Mở đầu

Chloramphenicol (CAP, 2,2-dichloro-N-[2-hydroxy-1-hydroxymethyl-2-(4 nitrophenyl)-ethyl]-acetamide) là một trong những chất kháng sinh có khả năng tan tốt trong các dung môi, ví dụ như ethanol và propylen glycol [1]. Chloramphenicol được phân lập ban đầu từ vi khuẩn đất *Streptomyces*. CAP được áp dụng rộng rãi để ngăn ngừa lây nhiễm vi khuẩn cho người và động vật. Bên cạnh đó, CAP cũng được sử dụng để điều trị nhiều bệnh như xơ nang, viêm kết mạc, sốt thương hàn, bệnh dịch hạch và nhiễm trùng tai [2-6]. Mặc dù có một số hiệu quả tích cực trong thuốc kháng khuẩn, nhưng việc sử dụng không đúng cách có thể tác động tiêu cực đến người khỏe mạnh, bao gồm thiếu máu bất sản, bệnh bạch cầu, phản ứng nhiễm độc thần kinh, hội chứng trẻ xám, ức chế tủy xương và trụy tim mạch [7]. Nhiều báo cáo cho thấy chloramphenicol tồn dư được phát hiện trong thực phẩm có nguồn gốc động vật như thịt, hải sản, trứng, sữa, mật ong [8]. Vì những lý do nêu trên, nhiều phương pháp phân tích khác nhau để định lượng CAP đã được phát triển như sắc ký khí, sắc ký lỏng, điện di mao quản, xét nghiệm hấp thụ miễn dịch liên kết với enzym (ELISA), hóa phát quang và xét nghiệm cộng hưởng plasmon bề mặt [9-14]. Tuy nhiên, hạn chế của các phương pháp này là thiết bị đắt tiền, tốn nhiều thời gian và việc xử lý mẫu phức tạp. Gần đây, phương pháp đo voltammetric đơn giản với độ nhạy cao đã thu hút được sự quan tâm đặc biệt. Những ưu điểm đáng kể của phương pháp voltammetric là độ chính xác cao, phạm vi phân tích rộng, chi phí thấp, phản hồi nhanh và xử lý mẫu ít phức tạp hơn, phù hợp để phát hiện chloramphenicol [15]. Trong đó, phát triển điện cực làm việc bằng cách biến tính điện cực than thủy tinh với các vật liệu nanocomposite được xem là hướng đi tiềm năng để phân tích lượng vết không chỉ CAP mà còn các hợp chất khác. Nhiều điện cực biến tính được sử dụng để xác định hàm lượng CAP trong các đối tượng mẫu khác nhau bằng phương pháp von-ampe hay volt-ampere đã được báo cáo như điện cực biến tính vật liệu nanocomposite AuNPs/N–Graphen [15], điện cực biến tính vật liệu nanocomposite AuNPs/Chitosan cấu trúc rỗng xốp [16].

Vật liệu từ tính Fe_3O_4 có cấu trúc xốp với độ bền cao và ít độc hại với môi trường, sức khỏe con người đã được quan tâm nghiên cứu, phát triển và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như hấp phụ, xúc tác, cảm biến khí, dẫn truyền thuốc [17-18]. Đặc biệt, Fe_3O_4 sở hữu khả năng tương thích sinh học cao, dễ dàng chức năng bề mặt bằng các nhóm chức hoạt tính [19]. Đặc tính độc đáo này thuận lợi cho việc phát triển đa dạng các loại điện cực biến tính sử dụng trong điện hóa. AuNPs là một trong những kim loại quý đã thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trong điện hóa học do tính chất độc đáo của nó so với các kim loại khác như tính chất cộng hưởng plasmon, sở hữu các electron tự do với độ dẫn điện cao [20]. Vì vậy, phát triển điện cực biến tính trên cơ sở vật liệu nanocomposite Fe_3O_4@Au sẽ tăng cường khả năng thực hiện cảm biến điện hóa đối với CAP.

Trong bài báo này, Fe_3O_4 cấu trúc xốp sẽ được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Sau đó, bề mặt vật liệu Fe_3O_4 được pha tạp một cách đồng đều bởi các hạt nano Au tạo thành vật liệu nanocomposite Fe_3O_4@Au cấu trúc xốp. Biến tính điện cực GCE bằng phương pháp nhỏ giọt dung dịch huyền phù Fe_3O_4@Au, tạo được điện cực biến tính Fe_3O_4@Au-GCE. Điện cực biến tính được sử

Accepted paper

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

dụng để nghiên cứu xác định chất kháng sinh CAP bằng phương pháp von-ampe vòng và von-ampe xung vi phân.

2 Thực nghiệm

2.1 Thiết bị và hóa chất

Thiết bị

Hình thái Fe_3O_4@Au được nghiên cứu bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM), phân tích thành phần nguyên tố (EDX) sử dụng đế đựng mẫu đo Silic trên thiết bị SEM JMS-5300LV (Nhật Bản) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) với thiết bị JEOL-2100F. Phổ UV-Vis thực hiện trên thiết bị V-630 Jasco. Phổ hồng ngoại Fourier (FT-IR) được ghi với thiết bị Shimadzu IR Prestige-21 (Nhật Bản). Ghi lại nhiễu xạ tia X (XRD) bằng thiết bị D8 Advance – Bruker (Đức) với nhiễu xạ CuK_α (λ = 0.1514 nm). Sử dụng máy cực phổ CPA-HH5 (Việt Nam) để tiến hành thí nghiệm phân tích điện hóa ở điều kiện làm việc nhiệt độ phòng. Hệ thí nghiệm đo gồm có 3 điện cực, điện cực làm việc là điện cực GCE đường kính 2,8 ± 0,1 mm hoặc điện cực GCE biến tính, điện cực so sánh Ag/AgCl/3M KCl và điện cực phụ trợ bằng dây bạch kim.

Hóa chất

Ferrous sulfate heptahydrate ($FeSO_4{\cdot}7H_2O$), sodium borohydride ($NaBH_4$), urea (CH_4N_2O), gold(III) chloride trihydrate ($HAuCl_4{\cdot}3H_2O$), glycerol ($C_3H_5(OH)_3$), và chloramphenicol ($C_{11}H_{12}Cl_2N_2O_5$) được mua từ công ty Merck (Germany). Natri nitrate ($NaNO_3$), ethanol (C_2H_5OH, 99 %), kali hydroxide (KOH) từ công ty Daejung (Hàn Quốc). Dung dịch đệm Britton-Robinson (B-RBS) pH = 3 được pha từ các dung dịch H_3BO_3 0,5 M, H_3PO_4 0,5 M và CH_3COOH 0,5 M. Dùng dung dịch KOH 1 M hoặc H_3PO_4 1 M để điều chỉnh dung dịch đệm đến pH mong muốn.

2.2 Chuẩn bị vật liệu

Chuẩn bị vật liệu Fe_3O_4

Fe_3O_4 có cấu trúc xốp được tổng hợp dựa theo quy trình ở tài liệu tham khảo [21]. Tóm tắt như sau, 5 mL glycerol và 35 mL nước cất một lần được đưa vào cốc tam giác. Hỗn hợp được khuấy từ trong khoảng 15 phút để tạo thành hỗn hợp dung môi rượu-nước. Sau đó, hòa tan 0,12 g $FeSO_4{\cdot}7H_2O$ trong hỗn hợp dung môi trên trong 2 giờ ở nhiệt độ thường. Dung dịch tạo thành được đưa vào bình Teflon, đặt trong autoclave và tiến hành thủy nhiệt trong 24 giờ ở nhiệt độ 120 ^oC. Sau khi thủy nhiệt, lấy bình Teflon ra để nguội đến nhiệt độ phòng, chất rắn màu nâu được lọc, rửa bằng nước cất 3 lần và ethanol 3 lần. Cuối cùng, tiến hành sấy vật liệu ở 60 ^oC trong 24 giờ ta thu được vật liệu Fe_3O_4 có cấu trúc xốp.

Chuẩn bị vật liệu Fe3O4@Au

Hạt nano AuNPs được phân tán trên bề mặt của Fe_3O_4 tạo thành vật liệu nanocomposite Fe_3O_4@Au có cấu trúc xốp. Quá trình tổng hợp được tóm tắt như sau, 0,1 g Fe_3O_4 được phân tán vào 80 mL nước cất. Sau khi siêu âm 30 phút, 5 mL dung dịch $HAuCl_4$ 1 $mg.mL^{-1}$ được đưa vào dung dịch và được khuấy từ trong 30 phút ở nhiệt độ phòng. Sau đó, 10 mL $NaBH_4$ 2 $mg.mL^{-1}$ được thêm vào hỗn hợp để khử Au^{3+} thành AuNPs. Hỗn hợp phản ứng được tiến hành khuấy từ trong vòng 2 giờ ở nhiệt độ phòng. Cuối cùng, ly tâm để tách chất rắn Fe_3O_4@Au, rửa vật liệu 3 lần bằng dung môi ethanol và sấy khô ở nhiệt độ 60 °C trong 24 giờ.

2.3 Chuẩn bị điện cực biến tính

Đầu tiên, bề mặt điện cực GCE được làm sạch bằng ethanol và đánh bóng bằng bột nhôm (0,05 μm). Chuẩn bị dung dịch huyền phù Fe_3O_4@Au 1,0 mg. L^{-1} trong nước bằng cách phân tán 10 mg Fe_3O_4@Au trong 10 mL nước cất rồi tiến hành siêu âm trong 5 giờ. Biến tính điện cực bằng

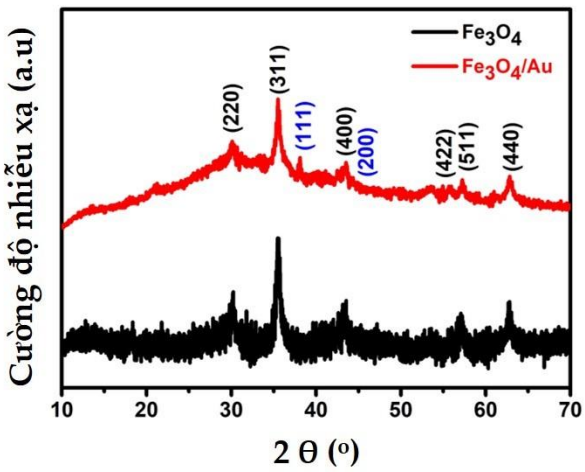
Accepted Paper

cách nhỏ 5,0 μL dung dịch huyền phù Fe_3O_4@Au lên bề mặt điện cực GCE, sau đó sấy khô ở nhiệt độ phòng. Điện cực biến tính Fe_3O_4 được chuẩn bị theo cách tương tự như trên bằng cách thay dung dịch huyền phù Fe_3O_4@Au bằng dung dịch huyền phù Fe_3O_4.

3 Kết quả và thảo luận

3.1 Đặc trưng vật liệu

Giản đồ XRD được sử dụng để xác định cấu trúc tinh thể của vật liệu Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au. Kết quả trình bày ở hình 1 cho thấy những pic nhiễu xạ với cường độ cao được quan sát ở 2θ = 30,2; 35,5; 43,5; 55,8; 57,1 và 62,3° tương ứng với các chỉ số Miller của mặt phẳng tinh thể của Fe_3O_4 là (220), (331), (400), (422), (511) và (440) (JCPDS card No. 85-1436) [22]. Kết quả này chứng minh rằng Fe_3O_4 đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Ngoài ra, quan sát giản đồ XRD của Fe_3O_4@Au cho thấy sự xuất hiện những pic mới ở 2θ = 38,4; 44,5; 64,7; và 77,5° tương ứng với mặt nhiễu xạ (110), (200), (220), và (311) của cấu trúc tinh thể AuNPs (JCPDS no. 04–784) [15]. Điều này chứng tỏ AuNPs đã được pha tạp trên bề mặt của vật liệu Fe_3O_4.



Hình 1. Giản đồ XRD của Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au

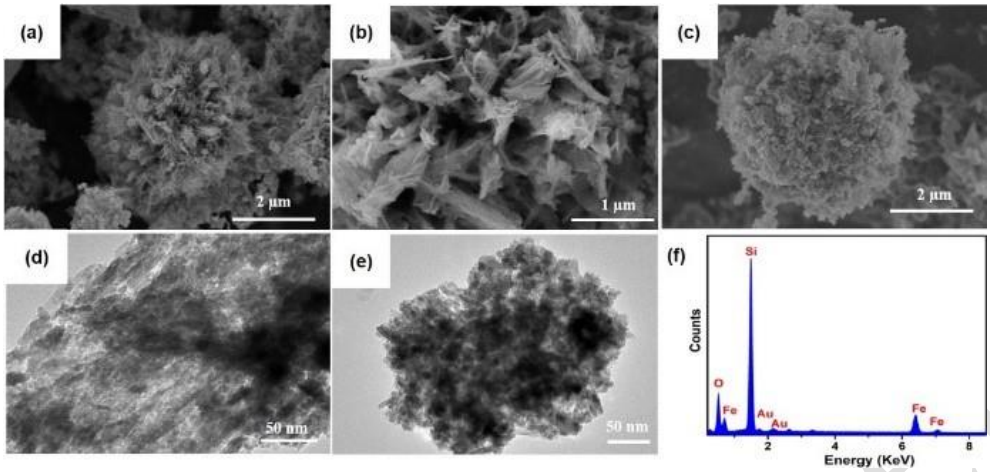
Hình thái của vật liệu Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au được phân tích bởi SEM và TEM (hình 2). Kết quả thu được cho thấy hình thái vật liệu Fe_3O_4 được hình thành từ các hạt nano sơ cấp dạng tấm và các hạt này kết nối, đan xen với nhau tạo thành cấu trúc 3D hình bông hoa với kích thước khoảng 5,0 μm (hình 2a, b). Hình thái bông hoa vẫn được duy trì sau khi pha tạp AuNPs vào bề mặt của vật liệu Fe_3O_4 (hình 2c). Đáng chú ý, quan sát ảnh TEM của Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au đã chứng minh vật liệu có cấu xốp, bao gồm những hạt nano cơ sở dạng tấm đan xen vào nhau tạo thành hình thái bông hoa (hình 2d). Ngoài ra, những hạt AuNPs có kích thước khoảng 10 nm phân tán trên bề mặt nano cơ sở Fe_3O_4 dạng tấm đã được quan sát (hình 2e). Hình 2f trình bày phổ EDX của Fe_3O_4@Au cho thấy có đầy đủ các nguyên tố tạo thành vật liệu nanocomposite. Thành phần phân tích theo EDX bao gồm các nguyên tố Fe, O, Au.

Hình 3 mô tả phổ hấp thụ UV-Vis của của vật liệu Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au. Kết quả cho thấy dãy phổ hấp thụcủa Fe_3O_4 giảm dần trong dãy hấp thụ có số sóng từ 400 nm đến 800 nm. Trong khi đó, quan sát phổ UV-Vis của Fe_3O_4@Au xuất hiện pic hấp thụ có bước sóng cực đại tại số sóng 540 nm. Hiện tượng này được quy cho đặc tính cộng hưởng plasmon ở bề mặt của hạt nano kim loại quý và chứng minh sự hiện diện của AuNPs trên bề mặt của vật liệu Fe_3O_4.

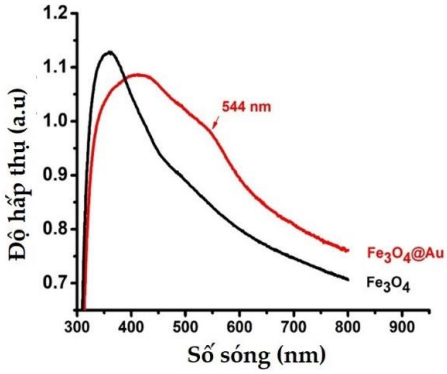
Đường cong từ trễ của Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au được trình bày ở hình 4. Quan sát độ khử từ của hai vật liệu đều rất nhỏ (<5 Oe), vì vậy chúng đều là vật liệu siêu thuận từ ở nhiệt độ phòng [23]. Giá trị độ từ hóa cực đại của vật liệu Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au đạt được lần lượt là 34,7 và 28,8 eum. g^{-1}. Sự giảm giá trị độ từ hóa của Fe_3O_4@Au được giải thích do sự hiện diện của vật liệu không có từ tính AuNPs.

Peer reviewed paper

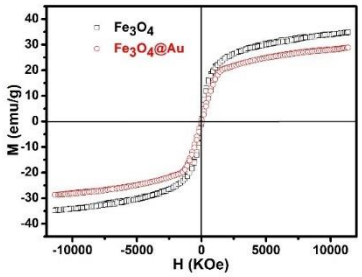
pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678



Hình 2. Ảnh SEM của Fe_3O_4 (a, b) và Fe_3O_4@Au (c), TEM của Fe_3O_4 (d) và Fe_3O_4@Au (e); phổ EDX của Fe_3O_4@Au (f)

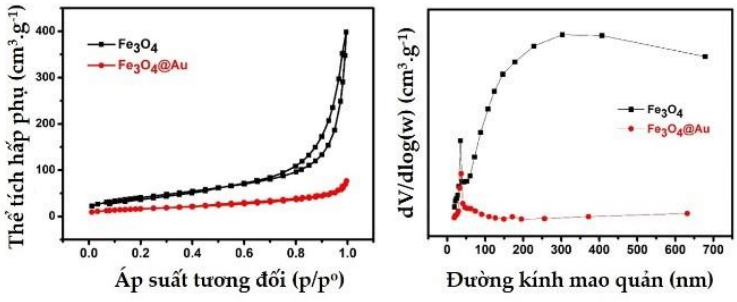


Hình 3. Phổ UV-Vis của Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au



Hình 4. Đường cong từ tính của vật liệu Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au

Hình 5 trình bày đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitrogen của Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au cho thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ theo kiểu IV với đường trễ dạng H3 theo phân loại IUPAC [24]. Ngoài ra, đường vòng trễ quan sát ở áp suất tương đối lớn cho thấy có sự tồn tại của các mao quản có kích thước trung bình bên trong cấu trúc của các vật liệu. Diện tích bề mặt riêng được tính toán theo mô hình BET của vật liệu Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au lần lượt là 145 và 59 $m^2.g^{-1}$. Phân bố kích thước mao quản của Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au đã được mô tả như hình 5b. Kích thước trung bình các mao quản của Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au cũng được tính toán theo mô hình BJH lần lượt là 13,3 nm và 6,3 nm. Kết quả cho thấy kích thước trung bình các mao quản giảm đáng kể khi pha tạp AuNPs vào Fe_3O_4. Điều này được giải thích bởi quá trình hình thành các hạt AuNPs đã che lấp các mao quản của vật liệu Fe_3O_4.



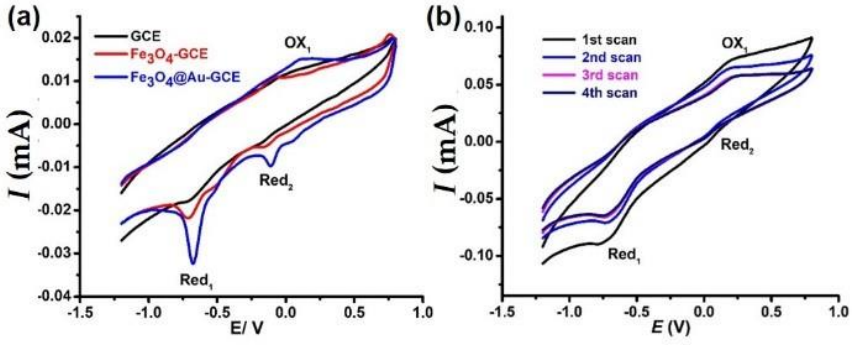
Hình 5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ nitrogen của vật liệu Fe_3O_4 và Fe_3O_4@Au

3.2 Xác định CAP bằng phương pháp Von-Ampe von-ampe với điện cực biến tính Fe_3O_4@Au

Tính chất Von-Ampe von-ampe vòng của CAP với điện cực Fe3O4@Au

Nghiên cứu đặc tính điện hóa của các điện cực GCE, Fe_3O_4-GCE và Fe_3O_4@Au-GCE trong sự hiện diện của chất phân tích chloramphenicol đã được thực hiện. Hình 6a trình bày các đường CV và cường độ dòng đỉnh tương ứng của các pic đạt được ở các điện cực khác nhau. Quan sát các đường CV cho thấy cường độ dòng pic khử rất nhỏ trên đường CV của điện cực GCE, chứng tỏ khả năng thực hiện cảm biến điện hóa rất thấp đối với chloramphenicol. Trong khi đó, đường CV của điện cực Fe_3O_4-GCE cho thấy, một pic anot ở 0,025 V và 2 pic catot ở -0,74, -0,08 V. Đáng chú ý, pic catot ở -0,74 V có cường độ cao hơn so với điện cực GCE. Khả năng cảm biến điện hóa đối với CAP ở điện cực Fe_3O_4-GCE có thể gán cho sự hiện diện của ion Fe^{2+} và ion Fe^{3+} trong vật liệu Fe_3O_4. Những ion này đóng vai trò ý nghĩa trong cảm biến điện hóa, bởi vì hình thành các điện tử tự do từ cặp oxi hóa-khử Fe^{2+}/ Fe^{3+} trong mạng lưới tinh thể Fe_3O_4. Các điện tử di chuyển linh động trên bề mặt điện cực, giúp tăng cường khả năng thực hiện cảm biến điện hóa đối với CAP. Phân tích đặc tính điện hóa ở điện cực Fe_3O_4@Au-GCE cho thấy tín hiệu dòng đỉnh hòa tan cao và ổn định nhất so với các điện cực khác. Khả năng này được gán cho sự phân tán AuNPs trên bề mặt vật liệu Fe_3O_4. Hiệu ứng đồng vận của Fe_3O_4 sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn và độ dẫn điện cao của AuNPs giúp tăng cường khả năng thực hiện điện hóa đối với CAP ở điện cực Fe_3O_4@Au-GCE.

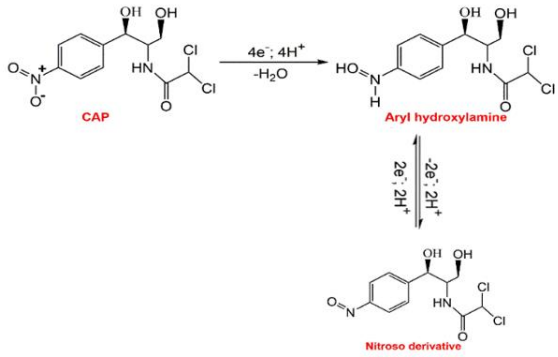
Cơ chế quá trình oxi hóa khử CAP trên bề mặt điện cực Fe_3O_4@Au-GCE đã được nghiên cứu, sử dụng phương pháp von-ampe hòa tan vòng (CV). Hình 6b trình bày những đường CV với sự hiện diện CAP trong 4 vòng quét liên tục. Trong vòng đầu tiên, khi đường CV được quét từ hiệu điện thế âm đến dương, một pic oxi hóa đầu tiên (OX_1) đạt được ở hiệu điện thế 0,025 V và một pic khử ở -0,74 V (Red_1) trong hướng ngược lại. Pic khử đầu tiên (Red_1) được gán cho quá trình khử của nhóm nitro (-NO_2) tạo thành nhóm hydrolamin (-NHOH). Quá trình khử điện hóa này xảy ra theo cơ chế chuyển hóa 4 e và 4 H^+ để tạo thành nhóm hydrolamin (-NHOH). Ở vòng quét thứ hai, pic khử (Red_2) ở -0,08 V đã được quan sát, đồng thời có sự giảm đáng kể tín hiệu dòng đỉnh hòa tan của pic khử (Red_1) và tăng nhẹ đối với pic oxi hóa (OX_1). Pic oxi hóa ở 0,025 V (OX_1) và pic khử ở -0,08 V (Red_2) được gán cho quá trình phản ứng thuận nghịch của nhóm hydrolamin (-NHOH) và nhóm nitroso (-NO). Cơ chế quá trình thuận nghịch được thực hiện bởi quá trình chuyển 2 e và 2 H^+. Đáng chú ý, cường độ tín hiệu dòng đỉnh hòa tan của các pic không thay đổi trong các vòng quét CV tiếp theo. Cơ chế thực hiện phản ứng oxi hóa khử CAP xảy ra trên bề mặt điện cực Fe_3O_4@Au-GCE được trình bày ở sơ đồ 1 [25].



Hình 6. Các đường CV của dung dịch CAP 10^{-4} M (đệm BR-BS 0,1 M ở pH 5) (a), Các đường CV của dung dịch CAP 1×10^{-4} M (đệm B– BRS0.1 M ở pH 5) ở các vòng quét khác nhau (b)

Accepted paper

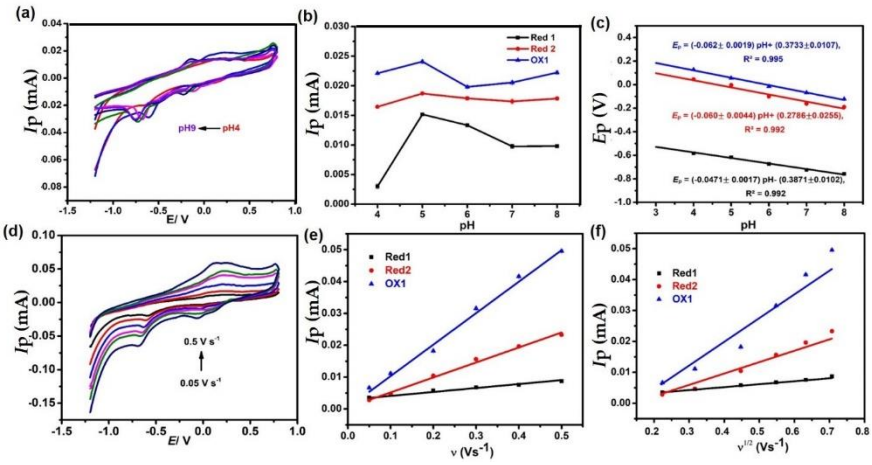
pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678



Sơ đồ 1. Cơ chế oxi hóa CAP ở điện cực Fe_3O_4@Au-GCE

Giá trị pH là một trong những thông số ảnh hưởng trực tiếp đến đặc tính điện hóa đối với chất phân tích CAP ở điện cực Fe_3O_4@Au-GCE. Hình 7a-c trình bày các đường cong CV, cường độ dòng đỉnh tương ứng và các đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa I_P và pH trong khoảng pH từ 4 đến 8. Có thể thấy rằng cường độ dòng đỉnh hòa tan những pic oxi hóa khử ở - 0,74 V (Red_1), -0,08 V (Red_2), 0,025 V (OX_1) tăng mạnh khi pH tăng từ 4 đến 5. Tuy nhiên, khi pH tiếp tục tăng đến 8 thì cường độ dòng đỉnh giảm. Vì vậy, pH= 5 được lựa chọn để thực hiện các nghiên cứu tiếp theo. Những phương trình tương quan tuyến tính giữa thế đỉnh oxi hóa khử E_P và giá trị pH có hệ số tương quan cao. Hơn nữa, từ những phương trình trên, độ dốc thế đỉnh oxi hóa khử E_P so với pH lần lượt là 0,047; -0,060; -0,062 pH. So sánh với phương trình Nest [26], giá trị độ dốc thế đỉnh của quá trình khử Red_2 và quá trình oxi hóa OX_1 gần bằng với giá trị lý thuyết 0,059 V/pH, tương ứng với sự cân bằng số electron và proton trong phản ứng oxi hóa khử thuận nghịch của nhóm hydrolamin (-NHOH) và nhóm nitroso (-NO). Đối với quá trình khử Red_1, giá trị độ dốc 0.047 pH^{-1} chênh lệch đáng kể so với giá trị lý thuyết, cho thấy rằng quá trình xảy ra trên bề mặt điện cực phức tạp và không tuân theo phương trình Nest.

Tốc độ quét thế ảnh hưởng lớn đến tín hiệu hòa tan của chất phân tích CAP ở điện cực Fe_3O_4@Au-GCE. Kết quả của khảo sát tốc độ quét được trình bày ở hình 7d-f. Kết quả cho thấy, khi tốc độ quét tăng thì dòng đỉnh hòa tan của các pic oxi hóa khử cũng tăng, thế đỉnh của pic oxi hóa (OX_1) dịch chuyển về phía dương hơn, và các pic khử cũng dịch chuyển về phía âm hơn (hình 7d). Hình 7e cho thấy tín hiệu hòa tan của các pic tăng tuyến tính với tốc độ quét. Các phương trình hồi quy tuyến tính giữa cường độ dòng đỉnh đỉnh các pic và tốc độ quét được mô tả như sau: $I_{p(Red1)}$(mA) = (0,0119 ± 0,0004) v + (0,0021 ± 0,0002), r = 0.992 (1); $I_{p(Red2)}$(mA) = (0,0476 ± 0,0023) v + (0,0004 ± 0,0005), r = 0,993 (2); $I_{p(OX1)}$(mA) = (0,0978 ± 0,0034) v + (0,0039 ± 0,0006), r = 0,995 (3).

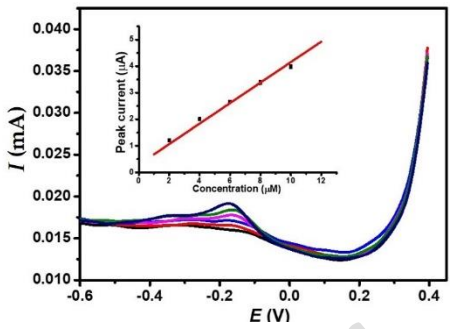


Hình 7. Các đường CV (a), cường độ dòng đỉnh tương ứng (b) và các đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa I_P và pH (c) ở các pH khác nhau của Fe_3O_4@Au-GCE được ghi ở nồng độ CAP 10^{-4} M; các đường CV ở các tốc độ quét khác nhau của Fe_3O_4@Au-GCE được ghi ở nồng độ CAP 10^{-4} M (d), Các đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa I_P và v (e), I_P và $v^{1/2}$(f)

Accepted Paper

Kết quả đạt được chứng minh rằng quá trình oxi hóa khử của chất phân tích CAP xảy ra ở điện cực Fe_3O_4@Au-GCE được điều khiển bởi quá trình hấp phụ. Để chứng minh rõ ràng hơn phản ứng oxy hóa điện hóa là quá trình hấp phụ hay là khuếch tán, đồ thị tuyến tính giữa Ip với $v^{1/2}$ đã được xây dựng (Hình 7f). Nếu đồ thị giữa Ip với $v^{1/2}$ đi qua gốc tọa độ, thì đó là quá trình khuếch tán, ngược lại, đó là quá trình hấp phụ [27]. Phương trình hồi quy tuyến tính biểu thị mối tương quan giữa Ip và $v^{1/2}$ được trình bày như sau: $I_{p(Red1)}$(mA) = (0,0089 ± 0,0002) $v^{1/2}$ + (0,0012 ± 0,0003), r = 0,991 (4); $I_{p(Red2)}$(mA) = (0,037 ± 0,0023) $v^{1/2}$ - (0,0049 ± 0,0023), r = 0,973 (5) ; $I_{p(OX1)}$(mA) = (0,077 ± 0,0069) $v^{1/2}$ - (0,011 ± 0,0031), r= 0,968 (6) ; Từ những phương trình trên cho thấy khoảng giao của đường thẳng tuyến tính với trục trung không đi qua gốc tọa độ. Vì vậy, quá trình oxi hóa khử của chất phân tích CAP xảy ra ở điện cực Fe_3O_4@Au-GCE được điều khiển bởi quá trình hấp phụ.

Hình 8 trình bày các đường DP-ASV khi thêm CAP với các nồng độ khác nhau và đường hồi quy tuyến tính biểu diễn mối tương quan giữa I_P và nồng độ của CAP. Kết quả cho thấy, cường độ dòng đỉnh Ip và nồng độ CAP có tương quan tuyến tính rất cao trong khoảng nồng độ CAP 2.0-10 μM (I_P (μA)= (0,391 ± 0,012)C_{CAP} + (2,73 ± 0,113), r = 0,995). Giới hạn phát hiện LOD của CAP được tính toán là 0,17 μM. Giá trị LOD của phương pháp DP-ASV dùng điện cực Fe_3O_4@Au-GCE đối với CAP cho phép khi so sánh với các điện cực biến tính với các vật liệu khác, ví dụ như những điện cực biến tính 3D-RGO-GCE Self-assembled [28], Z-800/RGO/GCE [29], 3DCNTs@CuNPs@MIP [30]có giá trị LOD lần lượt là 0,15; 0,59; 10,00 μM. Điều này có thể khẳng định là phương pháp có thể xác định hiệu quả CAP trong một số mẫu sinh học.



Hình 8. ác đường DP-ASV và đường hồi quy tuyến tính giữa I_P và nồng độ của CAP ở các nồng độ thêm chuẩn từ 2,00 đến 10,00 μM.

4 Kết luận

Điện cực biến tính than thủy tinh để xác định CAP trên cơ sở vật liệu nanocompisit Fe_3O_4@Au cấu trúc xốp đã được phát triển thành công. Hiệu ứng đồng vận của Fe_3O_4 sở hữu diện tích bề mặt riêng lớn và độ dẫn điện cao của AuNPs giúp tăng cường khả năng thực hiện điện hóa đối với CAP. Kết quả cho thấy, điện cực Fe_3O_4@Au-GCE có khoảng tuyến tính cho phép và giới hạn phát hiện LOD thấp khi xác định CAP, có khả năng ứng dụng để xác định CAP trong các mẫu thực tế.

Lời cảm ơn

Công trình này được hỗ trợ bởi Đại học Huế, Mã số: DHH2022-01-199. Tác giả chính được tài trợ bởi Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), mã số [VINIF.2022.TS034].

Tài liệu tham khảo

1. Yunis AA. Chloramphenicol: Relation of structure to activity and toxicity. Annu Rev Pharmacol Toxicol. 1988;28:83-100.
2. Lloyd AVC, Grimes G, Khaw KT, Shwachman H. Chloramphenicol for Long-Term Therapy of Cystic Fibrosis. JAMA J Am Med Assoc. 1963;184(13):1001-1006.
3. Rose PW, Harnden A, Brueggemann AB, Perera R, Sheikh A, Crook D, et al. Chloramphenicol

Accepted Paper

pISSN 1859-1388
eISSN 2615-9678

treatment for acute infective conjunctivitis in children in primary care: A randomised double-blind placebo-controlled trial. Lancet. 2005;366 (9479):37-43.

4. Butler T, Arnold K, Linh NN, Pollack M. Chloramphenicol-Resistant Typhoid Fever in Vietnam Associated With R Factor. Lancet. 1973;302(7836):983-5.
5. McCrumb FR, Mercier S, Robic J, Bouillat M, Smadel JE, Woodward TE, et al. Chloramphenicol and terramycin in the treatment of pneumonic plague. Am J Med. 1953;14(3):284-93.
6. Sando I, Orita Y, Hirsch BE. Pathology and pathophysiology of Meniere's disease. Otolaryngol Clin North Am. 2002;35(3):517-28.
7. Suarez CR, Ow EP. Pediatric Cardiology Chloramphenicoi Toxicity Associated with Severe Cardiac Dysfunction. Pediatr Cardiol. 1992;13:48-51.
8. Karthik R, Govindasamy M, Chen SM, Mani V, Lou BS, Devasenathipathy R, et al. Green synthesized gold nanoparticles decorated graphene oxide for sensitive determination of chloramphenicol in milk, powdered milk, honey and eye drops. J Colloid Interface Sci. 2016;475:46-56.
9. Cerkvenik-Flajs V. Performance characteristics of an analytical procedure for determining chloramphenicol residues in muscle tissue by gas chromatography-electron capture detection. Biomed Chromatogr. 2006;20(10):985-92.
10. Han J, Wang Y, Yu CL, Yan YS, Xie XQ. Extraction and determination of chloramphenicol in feed water, milk, and honey samples using an ionic liquid/sodium citrate aqueous two-phase system coupled with high-performance liquid chromatography. Anal Bioanal Chem. 2011;399(3): 1295-304.
11. Jin W, Ye X, Yu D, Dong Q. Measurement of chloramphenicol by capillary zone electrophoresis following end-column amperometric detection at a carbon fiber micro-disk array electrode. J Chromatogr B Biomed Sci Appl. 2000;741(2):155-62.
12. Impens S, Reybroeck W, Vercammen J, Courtheyn D, Ooghe S, De Wasch K, et al. Screening and confirmation of chloramphenicol in shrimp tissue using ELISA in combination with GC-MS2 and LC-MS2. Anal Chim Acta. 2003;483(-2):153-63.
13. Shan M, Yu S, Yan H, Guo S, Xiao W, Wang Z, et al. A review on the phytochemistry, pharmacology, pharmacokinetics and toxicology of geniposide, a natural product. Molecules. 2017;22(10):1-29.
14. Yuan J, Addo J, Aguilar MI, Wu Y. Surface plasmon resonance assay for chloramphenicol without surface regeneration. Anal Biochem. 2009;390(1):97-99.
15. Borowiec J, Wang R, Zhu L, Zhang J. Synthesis of nitrogen-doped graphene nanosheets decorated with gold nanoparticles as an improved sensor for electrochemical determination of chloramphenicol. Electrochim Acta. 2013;99:138-44.
16. Zhang N, Xiao F, Bai J, Lai Y, Hou J, Xian Y, et al. Label-free immunoassay for chloramphenicol based on hollow gold nanospheres/chitosan composite. Talanta. 2011;87(1):100-5.
17. Zhang H, Yang Z, Ju Y, Chu X, Ding Y, Huang X, et al. Galvanic Displacement Synthesis of Monodisperse Janus- and Satellite-Like Plasmonic–Magnetic Ag–Fe@Fe_3O_4 Heterostructures with Reduced Cytotoxicity. Adv Sci. 2018;5(8):1-9.
18. Zhang C, Wang C, Xiao R, Tang L, Huang J, Wu D, et al. Sensitive and specific detection of clinical bacteria: Via vancomycin-modified Fe_3O_4@Au nanoparticles and aptamer-functionalized SERS tags. J Mater Chem B. 2018; 6(22):3751-61.
19. Yari A, Derki S. New MWCNT-Fe_3O_4@PDA-Ag nanocomposite as a novel sensing element of an electrochemical sensor for determination of guanine and adenine contents of DNA. Sensors Actuators, B Chem. 2016;227:456-66.
20. Codognoto L, Winter E, Doretto KM, Monteiro GB, Rath S. Electroanalytical performance of self-assembled monolayer gold electrode for chloramphenicol determination. Microchim Acta. 2010;169(3):345-51.
21. Wang B, Chen JS, Wu H Bin, Wang Z, Lou XW. Quasiemulsion-templated formation of α-Fe 2O 3 hollow spheres with enhanced lithium storage properties. J Am Chem Soc. 2011;133(43):17146-8.
22. Zhang H, Zhao J, Ou X. Facile synthesis of Fe_3O_4 nanowires at low temperature (80 °C) without autoclaves and their electromagnetic performance. Mater Lett. 2017;209:48-51.
23. Mahmoudi-Badiki T, Alipour E, Hamishehkar H, Golabi SM. A performance evaluation of Fe_3O_4/Au and γ-Fe_2O_3/Au core/shell magnetic nanoparticles in an electrochemical DNA bioassay. J Electroanal Chem. 2017;788:210-6.
24. Wang G, Li F, Li L, Zhao J, Ruan X, Ding W, et al. In Situ Synthesis of Ag-Fe_3O_4 Nanoparticles Immobilized on Pure Cellulose Microspheres as

Accepted Paper

Recyclable and Biodegradable Catalysts. ACS Omega. 2020;5(15):8839-46.

25. Feng M, Long D, Fang Y. Parallel incident spectroelectrochemistry study of chloramphenicol. Anal Chim Acta. 1998;363(1):67-73.
26. Maier SA. Fundamentals and Applications Plasmonics : Fundamentals and Applications. Vol. 677, Physics; 2004. 10 p.
27. Soleymani J, Hasanzadeh M, Shadjou N, Khoubnasab Jafari M, Gharamaleki JV, Yadollahi M, et al. A new kinetic-mechanistic approach to elucidate electrooxidation of doxorubicin hydrochloride in unprocessed human fluids using magnetic graphene based nanocomposite modified glassy carbon electrode. Mater Sci Eng C. 2016;61: 638-50.
28. Zhang X, Zhang YC, Zhang JW. A highly selective electrochemical sensor for chloramphenicol based on three-dimensional reduced graphene oxide architectures. Talanta. 2016;161:567-73.
29. Yuan Y, Xu X, Xia J, Zhang F, Wang Z, Liu Q. A hybrid material composed of reduced graphene oxide and porous carbon prepared by carbonization of a zeolitic imidazolate framework (type ZIF-8) for voltammetric determination of chloramphenicol. Microchim Acta. 2019;186(3):2-9.
30. Munawar A, Tahir MA, Shaheen A, Lieberzeit PA, Khan WS, Bajwa SZ. Investigating nanohybrid material based on 3D CNTs@Cu nanoparticle composite and imprinted polymer for highly selective detection of chloramphenicol. J Hazard Mater. 2018;342:96-106.

Accepted paper