

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG PEROVSKITE LaFeO_3 LÀM VẬT LIỆU CHO ĐIỆN CỰC CẢM BIẾN XÁC ĐỊNH DOPAMINE

Đến tòa soạn 21-11-2022

Đỗ Huyền Trang, Minh Thị Thảo

Khoa Công nghệ Hóa học và Môi Trường, Trường Đại học Công nghiệp Việt Trì

SUMMARY

STUDY ON THE APPLICATION OF PEROVSKITE LaFeO_3 TOWARDS SENSING OF DOPAMINE

In this paper, the application of LaFeO_3 to modify the glass carbon electrode (GCE) was studied in determining dopamine in blood. It can be seen that $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ exhibits excellent electrocatalytic activity with diverse oxidation current increase compared with bare GCE. This sensor has a detection limit of 10 nM and two linear modes from 10 μM to 100 μM and 120 μM to 180 μM were inferred. Besides, ascorbic acid, uric acid and other confounding agents do not affect the electrode's effectiveness in determining dopamine

Keywords: perovskite, sensor, dopamine, human blood

1. MỞ ĐẦU

Trong vài năm qua, LaFeO_3 là một perovskite được nghiên cứu rộng rãi ứng dụng trong pin nhiên liệu oxit rắn (SOFC), lưu trữ dữ liệu từ tính, cảm biến khí và các ứng dụng quang điện. Các thuộc tính độc đáo của LaFeO_3 được cho là do năng lượng vùng cấm thấp và sự hiện diện của các vị trí thiếu oxy trong cấu trúc tinh thể [1-4]. Mặc dù có tiềm năng to lớn trong lĩnh vực lưu trữ năng lượng điện hóa, nhưng ứng dụng của nó như một cảm biến điện hóa lại ít được chú ý tới.

Dopamine, là một catecholamine và là chất dẫn truyền thần kinh quan trọng trong cơ thể con người. Nó chịu trách nhiệm về nhiều sinh lý và các chức năng như kiểm soát các chuyển động của cơ, đường tiêu hóa, khả năng vận động và giải phóng hormone tuyến yên. Nó là thành phần quan trọng tham gia vào hệ thống thần kinh trung ương của con người. Bất kỳ bất thường nào về hàm lượng dopamine có thể dẫn đến một số bệnh liên quan đến rối loạn thần kinh như bệnh Parkinson, tâm thần phân liệt và

rối loạn tâm thần [5]. Do đó, điều cần thiết là phát triển một cảm biến có độ nhạy, chọn lọc và đáng tin cậy để xác định của dopamine.

Các phương pháp khác nhau đã được nghiên cứu để ước lượng dopamine như sắc ký, quang điện hóa, quang phổ...[6-8]. Mặc dù vậy thì các phương pháp phát hiện kể trên có những nhược điểm nhất định là tiêu tốn thời gian và đòi hỏi các quy trình xử lý mẫu tốn nhiều công sức. Phương pháp điện hóa có ưu điểm là đơn giản, linh hoạt, dễ sử dụng và phát hiện nhanh, độ ổn định đáng kể. Thường dopamine cùng tồn tại với axit ascorbic (AA) và axit uric (UA) trong mẫu dịch sinh học của con người và là tác nhân gây nhiễu trong việc xác định dopamine [9-12]. Do đó, một cảm biến để phát hiện chọn lọc dopamine là rất cần thiết.

Mục tiêu của đề tài là nghiên cứu hiệu quả của perovskite LaFeO_3 trong việc biến tính chế tạo điện cực cảm biến điện hóa với giới hạn phát hiện thấp và khoảng làm việc phù hợp với nồng độ dopamine trong máu người.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.2.1. Hóa chất

Hóa chất được sử dụng cho nghiên cứu như LaFeO_3 (hình dạng lập phương, mật độ $6,51 \text{ g/cm}^3$, kích thước 30-50 nm, diện tích bề mặt $8,82 \text{ m}^2/\text{g}$) và Dopamine được cung cấp bởi hãng Sigma Aldrich. Các hóa chất khác là các hóa chất tinh khiết (Trung Quốc), được sử dụng ngay không qua tinh chế.

2.2.2. Thiết bị

Một số thiết bị được sử dụng trong nghiên cứu như hệ thống vi sóng Multiwave Pro (Anton-Paar GmbH, Austria), hệ thống phân tích điện hóa CH600E (CH Instruments USA).

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Chế tạo điện cực điện hóa biến tính bằng LaFeO_3

Điện cực cacbon thủy tinh (GCE) có diện tích hình học là $0,07 \text{ cm}^2$ được sử dụng làm điện cực biến tính. Trước khi biến tính, GCE được làm sạch trước bằng nước cất để loại bỏ bất kỳ tạp chất nào bị hấp thụ. Sau đó 1 mg LaFeO_3 được phân tán trong 1 ml etanol. Tiếp theo $10 \mu\text{L}$ dung dịch được nhỏ giọt lên bề mặt điện cực và được làm khô trong không khí. $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ cấu thành điện cực làm việc và được sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

2.2.2. Nghiên cứu tính chất điện hóa của điện cực biến tính

Các nghiên cứu điện hóa như đo vôn theo chu kỳ (CV) và đo vôn xung vi sai (DPV) được thực hiện trên hệ thống cấu hình ba điện cực CH Instruments USA (model: CH600E). Điện cực biến tính $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ được sử dụng làm điện cực làm việc, dây Pt và Ag/AgCl (3M KCl) lần lượt tạo thành điện cực phụ trợ và điện cực so sánh. Tất cả các thí nghiệm điện hóa đều được thực hiện ở nhiệt độ thường.

2.2.3. Nghiên cứu xác định dopamine

Phản ứng điện hóa của dopamine trên $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ được nghiên cứu bằng cách sử dụng CV từ dung dịch muối đệm phosphate $0,1 \text{ M}$ (PBS) ở pH 8 và $0,1 \mu\text{M}$ dopamine ở tốc độ quét $0,1 \text{ V/s}$. Điện thế được quét từ 0 V đến $0,8 \text{ V}$. Độ nhạy của dopamine được thực hiện bằng cách sử dụng DPV từ $0,1 \text{ M}$ PBS (pH 8) trên $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ với chu kỳ xung, biên độ xung và độ rộng xung là $0,5 \text{ s}$, $0,05 \text{ V}$ và $0,05 \text{ s}$ tương ứng. Các nồng độ dopamine khác nhau

được chuẩn bị từ dung dịch gốc dopamine $5 \mu\text{M}$ được thêm vào và các đường cong DPV được ghi lại bằng cách quét điện thế từ 0 V đến $0,8 \text{ V}$. Việc ước lượng dopamine trong các mẫu máu người được thực hiện sử dụng $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ trong $0,1 \text{ M}$ PBS. $100 \mu\text{L}$ mẫu máu được pha loãng 50 lần trong $0,1 \text{ M}$ PBS và ước tính dopamine được thực hiện bằng phương pháp thêm chuẩn.

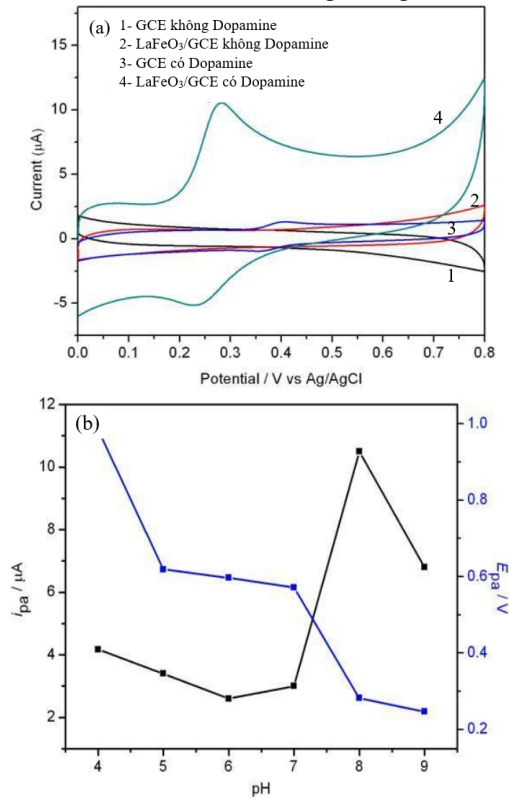
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phản ứng điện xúc tác đối với dopamine được khảo sát bằng cách sử dụng CV từ $0,1 \text{ M}$ PBS ở pH 8 và $0,1 \mu\text{M}$ dopamine trên điện cực GCE trần, và điện cực biến tính $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$. Khi không có dopamine, tất cả các điện cực đều có dòng điện dung. Tuy nhiên khi có mặt của dopamine, các đỉnh oxy hóa khử đã được quan sát thấy cho cả hai điện cực, tuy nhiên điện cực $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ thể hiện hoạt tính xúc tác cao hơn như thể hiện rõ trong Hình 1a. Đỉnh ở $\sim 0,30 \text{ V}$ tương ứng với quá trình oxy hóa dopamine thành dopamine quinone (DQ), trong khi đỉnh $\sim 0,24 \text{ V}$ là do sự khử dopamine quinone thành dopamine. Điện cực GCE trần cho thấy phản ứng yếu đối với dopamine chứng tỏ động học oxy hóa khử chậm. Kết quả cho thấy quá trình oxy hóa điện của dopamine được cải thiện đáng kể khi sử dụng điện cực $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$, với dòng oxy hóa tăng gấp 10 lần so với điện cực GCE trần. Hoạt tính xúc tác tăng cường này có thể là do sự có mặt của Fe trong LaFeO_3 . Quá trình oxy hóa Fe^{III} bằng điện tạo ra phức Fe^{IV} trên bề mặt điện cực, xúc tác quá trình oxy hóa dopamine thành dopamine quinon, sau đó tái sinh phức Fe^{III} trong quá trình quét catốt. Cơ chế tổng quát của quá trình có thể được minh họa như sau [13]:

$$\text{LaFeO}_3\text{-Fe}^{\text{III}} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{LaFeO}_3(\text{OH})\text{-Fe}^{\text{IV}} + \text{e}^-$$
$$\text{LaFeO}_3(\text{OH})\text{-Fe}^{\text{IV}} + \text{dopamine} \leftrightarrow \text{LaFeO}_3\text{-Fe}^{\text{III}} + \text{DQ}$$

Thirumalairajan và cộng sự [14] đã báo cáo trước đó quá trình oxy hóa dopamine với Fe là xúc tác, quá trình diễn ra tương tự như đối với LaFeO_3 được điều chế bằng quy trình thủy nhiệt. Sự phân tách đỉnh catốt và anốt được báo cáo là 260 mV , thấp hơn so với nghiên cứu hiện tại nơi mà sự phân tách đỉnh được tìm thấy là $\sim 110 \text{ mV}$, điều này biểu thị động học truyền điện tử nhanh. Điều này về cơ bản có

thể là do sự giảm kích thước làm tăng diện tích bề mặt của các hạt nano LaFeO_3 . Đồng thời, sự tồn tại của La và Fe ở nhiều hơn một trạng thái oxy hóa có thể là lý do làm cho hoạt tính xúc tác điện của LaFeO_3 được tăng cường.

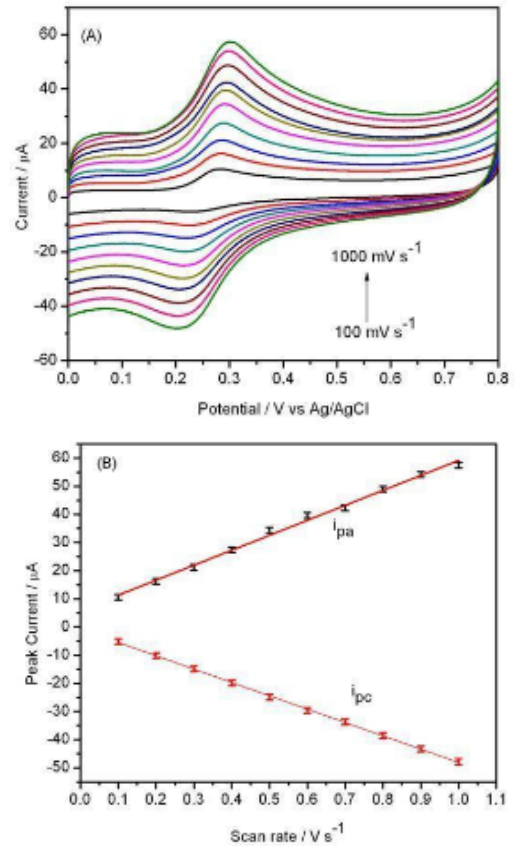


Hình 1. Kết quả đo điện thế tuần hoàn

(a) đối với điện cực GCE trần và $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ từ dung dịch chứa 0,1M PBS (pH 8) và 0,1 μM dopamine ở tốc độ quét 0,1 V/s;

(b) Sự biến đổi của i_{pa} và E_{pa} đối với quá trình oxy hóa điện dopamine trên $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ từ 0,1 μM dopamine và 0,1M PBS ở pH trong khoảng từ 4 đến 9

Giá trị pH của chất điện phân có ảnh hưởng đáng kể đến quá trình oxy hóa dopamine dẫn đến sự thay đổi của cả điện thế đỉnh và dòng điện đỉnh. Hình 1b cho thấy sự thay đổi dòng điện đỉnh và điện thế đỉnh của anốt trong quá trình oxy hóa dopamine với các giá trị pH khác nhau từ 4 đến 9. Điện thế đỉnh thể hiện sự thay đổi âm khi tăng giá trị pH và dòng điện đạt cực đại ở pH 8. Biết rằng LaFeO_3 ổn định trong môi trường kiềm và vì dòng điện cực đại đạt được ở pH 8, tất cả các thí nghiệm tiếp theo được thực hiện trong cùng một điều kiện.



Hình 2. Kết quả đo điện thế tuần hoàn

(a) đối với điện cực $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ từ dung dịch chứa 0,1M PBS (pH 8) và 0,1 μM dopamine ở tốc độ quét khác nhau;

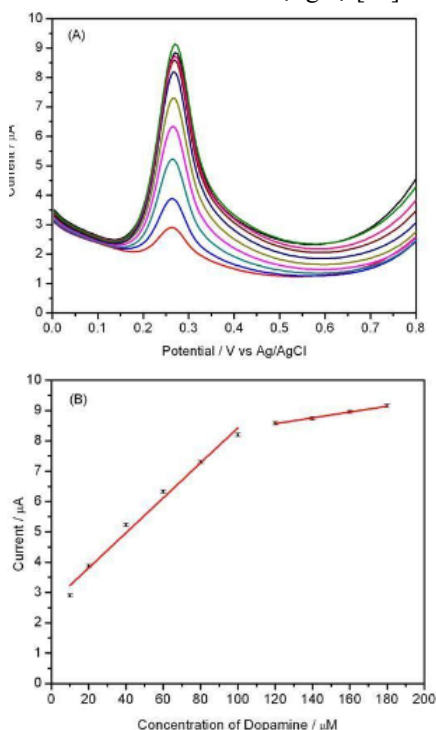
(b) đồ thị tương ứng cho dòng điện đỉnh so với tốc độ quét

Động học truyền điện tử của quá trình oxy hóa dopamine trên $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ từ 0,1 M PBS và 0,1 μM dopamine có thể được hiểu rõ nhất bằng cách thay đổi tốc độ quét. Hình 2a mô tả các đường cong CV được ghi lại ở các tốc độ quét khác nhau từ 0,1 V/s đến 1 V/s. Dòng điện đỉnh tăng tuyến tính khi tốc độ quét tăng như trong Hình 2b. Điều này cho thấy rằng quá trình oxy hóa dopamine tuân theo một phản ứng điện hóa gần như thuận nghịch.

Việc cảm nhận dopamine được thực hiện bằng DPV sử dụng $\text{LaFeO}_3/\text{GCE}$ từ dung dịch 0,1 M PBS ở pH 8. Hình 3a mô tả các đường cong DPV được ghi lại ở các nồng độ dopamine khác nhau từ 10 μM đến 180 μM . Điện thế được quét anốt từ 0 đến 0,8 V. Dòng điện đỉnh tăng khi nồng độ dopamine tăng lên và đồ thị hiệu chuẩn được xây dựng từ dòng điện đỉnh của mỗi đường cong DPV (Hình 3b). Giới hạn phát hiện (LOD) được ước tính là 10 nM. LOD

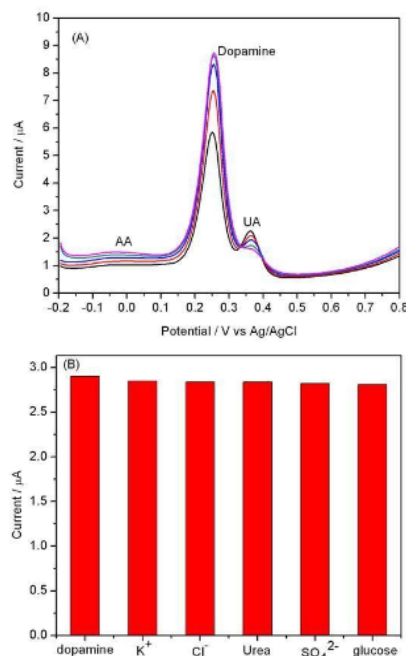
được xác định từ công thức $LOD = 3 s/m$, trong đó s là độ lệch chuẩn của mẫu trắng ($0,0002 \mu A$) và m là độ dốc của đường chuẩn ($0,0577 \mu A/\mu M$). Giới hạn phát hiện thu được ở đây nằm trong giới hạn mức sinh lý bình thường của dopamine trong cơ thể người ($10^{-8} M$ đến $10^{-6} M$). Giới hạn phát hiện thu được trong nghiên cứu này cao hơn vì cầu $LaFeO_3$ được báo cáo bởi Thirumalairajan và cộng sự [14], trong đó giới hạn phát hiện được báo cáo là $59 nM$. Giới hạn phát hiện thấp cho thấy tính khả thi của cảm biến để phát hiện dopamine trong các mẫu sinh học.

Từ Hình 3b, có thể nhận thấy rằng hai dãy tuyến tính khác nhau thu được là từ $10 \mu M$ đến $100 \mu M$ và $120 \mu M$ đến $180 \mu M$. Hai dải tuyến tính khác nhau này là phổ biến cho phản ứng điện hóa có kiểm soát vì dòng điện phụ thuộc vào lượng chất phân tích bị hấp phụ trên điện cực. Ở nồng độ thấp hơn, các phân tử được hấp phụ trực tiếp trên bề mặt điện cực, trong khi ở nồng độ cao hơn, nó tạo thành nhiều lớp do đó dẫn đến sự phá vỡ khoảng tuyến tính. Hai phạm vi tuyến tính khác nhau như vậy cũng đã được quan sát thấy đối với điện cực dựa trên WO_3 theo báo cáo của Anithaa và cộng sự [15].



Hình 3. Kết quả (a) DPV đối với oxy hóa điện dopamine trên $LaFeO_3/GCE$ từ 0,1 M PBS (pH 8) và (b) đồ thị hiệu chuẩn tương ứng từ 10 mM đến 180 mM

Như đã biết, AA và UA cùng tồn tại với dopamine trong các mẫu sinh học. Do đó, điều cần thiết là phải nghiên cứu tính chọn lọc của cảm biến được nghiên cứu với sự hiện diện của AA và UA. Hình 4a mô tả các đường cong DPV được ghi lại đối với dopamine ở các khoảng nồng độ khác nhau ($100 \mu M$ đến $180 \mu M$) khi có mặt $200 \mu M$ AA và $20 \mu M$ UA đối với $LaFeO_3/GCE$ trong PBS (pH 8). Đường cong DPV thể hiện các đỉnh oxy hóa phân biệt ở $-0,05 V$, $0,25 V$ và $0,38 V$ đối với AA, dopamine và UA tương ứng. Sự khác biệt về điện thế đỉnh oxy hóa đối với AA-dopamine và dopamine-UA được tìm thấy lần lượt là $0,20 V$ và $0,13 V$. Vì vậy, các phân tử AA và UA không có sự ảnh hưởng rõ rệt nào đối với dopamine được quan sát thấy. Các điện tích âm trên bề mặt của $LaFeO_3$ (phát sinh do các vị trí trống oxy và sự hiện diện của các ion oxyt) hút dopamine tích điện dương và đẩy AA và UA tích điện âm. Ngoài ra, không có sự thay đổi đáng kể nào về đường cong DPV đối với dopamine được quan sát thấy khi có mặt của K^+ , Cl^- , urê, SO_4^{2-} và glucose (Hình 4b). Giới hạn phát hiện thấp với độ nhạy và độ chọn lọc cao là những ưu điểm của cảm biến được nghiên cứu.



Hình 4. Kết quả (a) DPV đối với $LaFeO_3/GCE$ trong sự hiện diện của $20 \mu M$ UA và $200 \mu M$ AA ở các nồng độ dopamine lần lượt là $100 \mu M$, $125 \mu M$, $150 \mu M$, $175 \mu M$ và $180 \mu M$; (b) tính chọn lọc của cảm biến khi có các tác nhân gây nhiễu

Độ tái lập của LaFeO₃/GCE đối với phát hiện dopamine được khảo sát trong năm phép đo liên tiếp ở các nồng độ dopamine khác nhau, kết quả đạt được là khả quan với độ lệch chuẩn ~ 3,5%. Tính ổn định lâu dài được nghiên cứu bằng cách theo dõi dòng điện cực đại của quá trình oxy hóa dopamine ở nồng độ 100 µM trên cùng một điện cực. Điện cực biến tính được bảo quản trong dung dịch PBS. Điện cực vẫn giữ được 85% giá trị ban đầu sau 10 ngày. Điều này cho thấy rằng cảm biến được chế tạo có độ ổn định và khả năng tái lập đạt yêu cầu.

4. KẾT LUẬN

Đã tiến hành chế tạo điện cực LaFeO₃/GCE bằng cách phủ vật liệu LaFeO₃ lên điện cực GCE trần. Ứng dụng điện cực được chế tạo vào việc xác định dopamine, kết quả cho thấy, điện cực được chế tạo có giới hạn phát hiện thấp (10 nM), độ nhạy và độ chọn lọc cao cùng với tính ổn định và khả năng tái lập tuyệt vời.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin gửi lời chân thành cảm ơn đến trường Đại học Công nghiệp Việt Trì đã cấp kinh phí để thực hiện đề tài.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] T. S. Shin, S. Ida, T. Ishihara, (2011). *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 19399–19407.
 [2] W. Eerenstein, N. D. Mathur, (2006). *J. F. Scott, Nature*, **442**, 759–765.
 [3] S. Thirumalairajan, K. Girija, V. R. Mastelaro, N. Ponpandian, (2014). *ACS Appl Mater. Interfaces*, **6**, 13917–13927.
 [4] S. Y. Smolin, M. D. Scafetta, A. K. Choquette, M. Y. Sfeir, J. B. Baxter, (2016). *S. J. May, Chem. Mater.*, **28**, 97–105.

[5] J. W. Dalley, J. P. Roiser, (2012). *Neuroscience*, **215**, 42–58.
 [6] C. L. Guan, J. Ouyang, Q. L. Li, B. H. Liu, W. R. G. Baeyens, (2000). *Talanta*, **50**, 1197–1203.
 [7] L. L. Li, H. Y. Liu, Y. Y. Shen, J. R. Zhang, J. J. Zhu, (2011). *Anal. Chem.*, **83**, 661–665.
 [8] H. P. Wu, T. L. Cheng, W. L. Tseng, (2007). *Langmuir*, **23**, 7880–7885.
 [9] Y. Zhang, Y. Ji, Z. Wang, S. Liu, T. Zhang, (2015). *RSC Adv*, **5**, 106307–106314.
 [10] B. Yu, D. Kuang, S. Liu, T. Zhang, Sens, (2014). *Actuators B*, **205**, 120–126.
 [11] S. Pruneanu, A. R. Biris, F. Pogacean, C. Socaci, M. Coros, M. C. Rosu, F. Watanabe, A. S. Biris, (2015). *Electrochim. Acta*, **154**, 197–204.
 [12] C. Rajkumar, B. Thirumalaraj, S. Chen, H. Chen, (2017). *J. Colloid Interface Sci.*, **487**, 149–155.
 [13] S. Thirumalairajan, K. Girija, V. Ganesh, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, N. Ponpandian, Cryst, (2013). *Growth Des*, **13**, 291–302.
 [14] S. Thirumalairajan, K. Girija, V. Ganesh, D. Mangalaraj, C. Viswanathan, N. Ponpandian, (2014). *RSC Advances*, **4**, 25957–25962.
 [15] A. C. Anithaa, N. Lavanya, K. Asokan, C. Sekar, (2015). *Electrochim. Acta*, **167**, 294–302.